

3.4 聚合物 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 之光譜特性分析

材料的光電特性主要表現在 UV-visible 吸收光譜、光激發光光譜 (photoluminescence, PL) 以及電激發光 (electroluminescence, EL) 中，此外，為了要計算 HOMO-LUMO 等能帶的相互關係，本實驗也進行了循環電位伏安儀 (cyclic voltage) 的量測，以下各節茲將逐一分析所得數據。

3.4.1 UV-Visible 吸收光譜分析

首先就吸收光譜來討論，高分子 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 有兩種狀態，一為溶液狀態，分別溶於 THF 及 toluene 中，另一是薄膜狀態，其 UV-Visible 光譜分別見 Fig. 3-16~Fig. 3-21，這六個材料無論溶於 THF 或 toluene 中，其吸收位置皆沒有明顯的改變，顯示溶劑極性的不同並不改變這系列材料的光學性質。

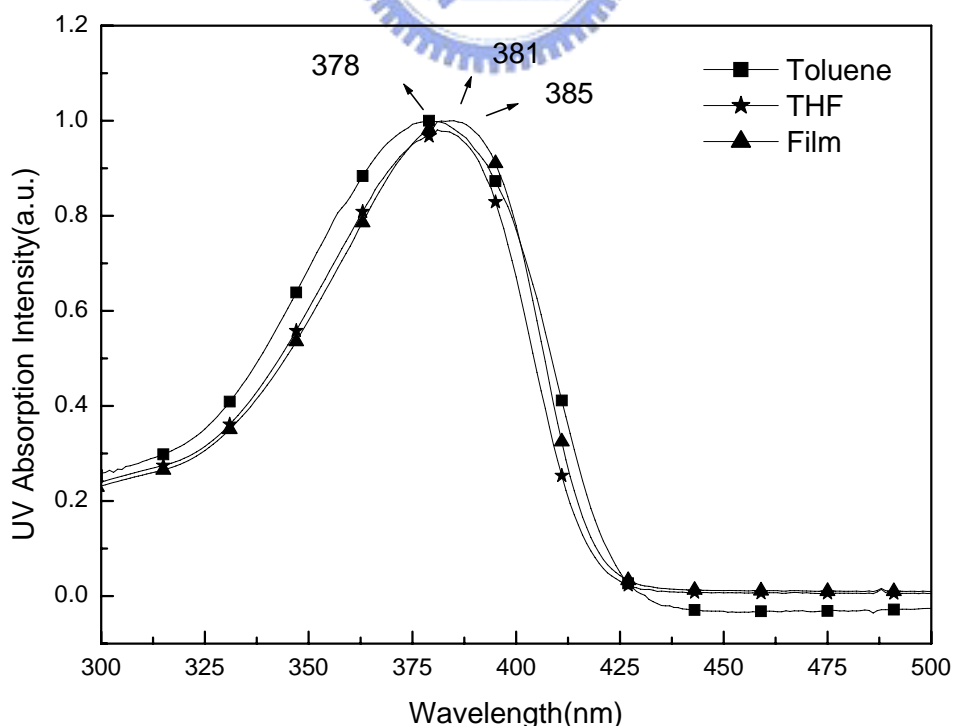


Fig. 3-16 UV-visible absorption spectrum of P1

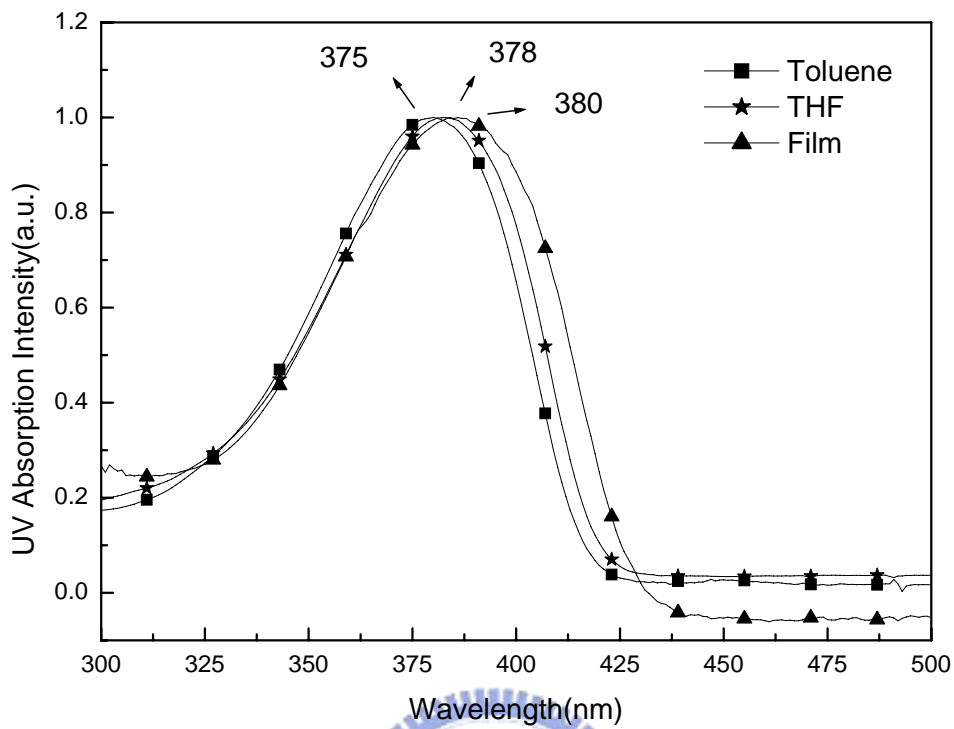


Fig. 3-17 UV-visible absorption spectrum of POSS-P1

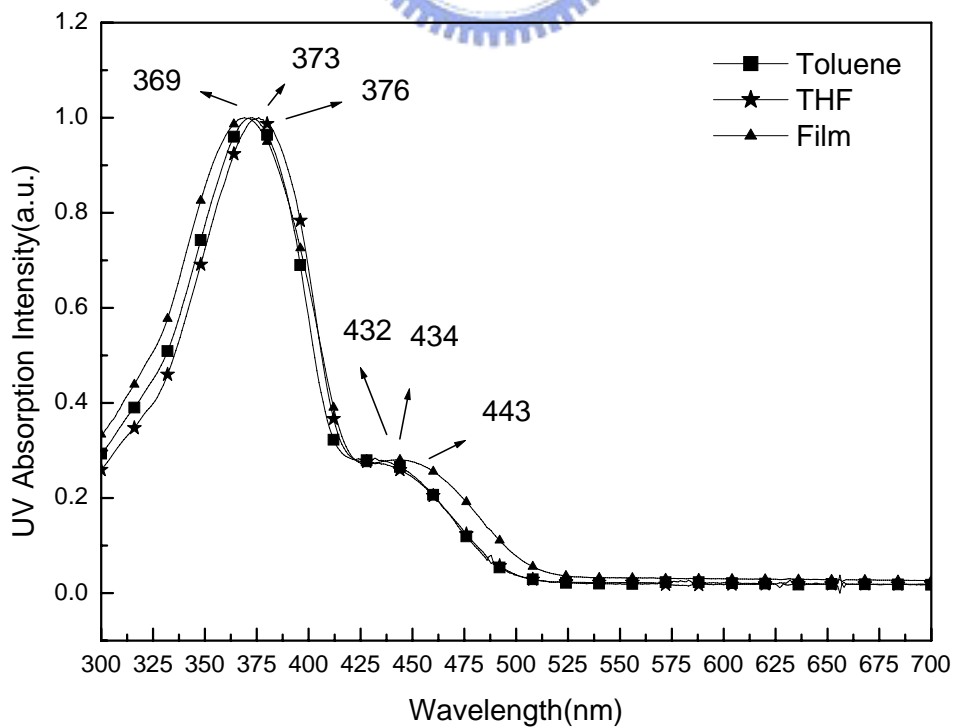


Fig. 3-18 UV-visible absorption spectrum of P2

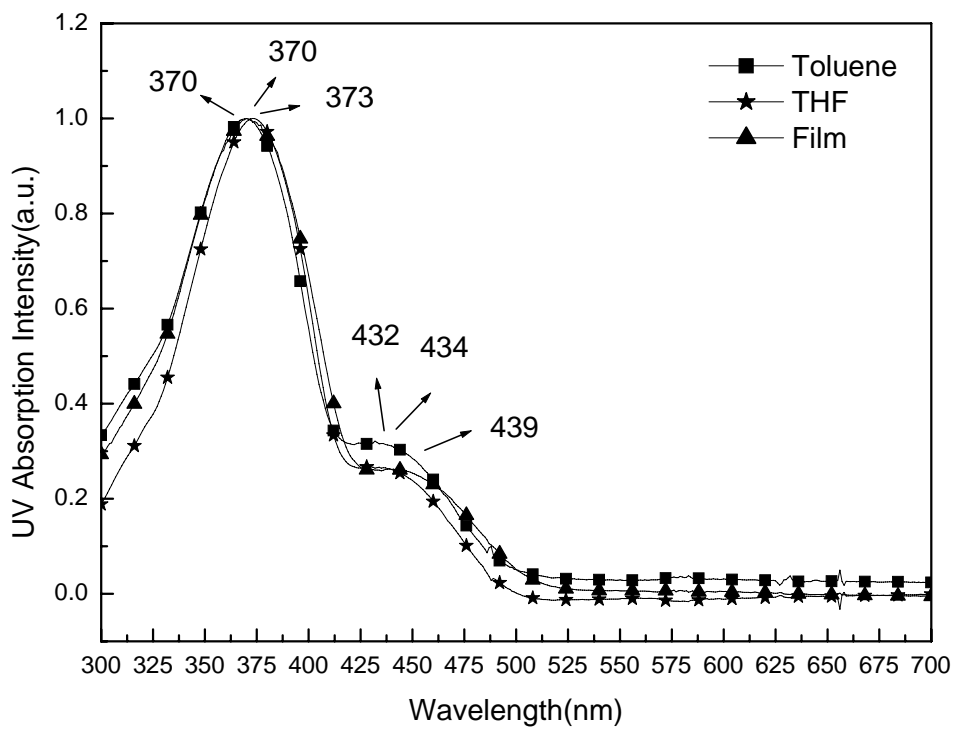


Fig. 3-19 UV-visible absorption spectrum of POSS-P2

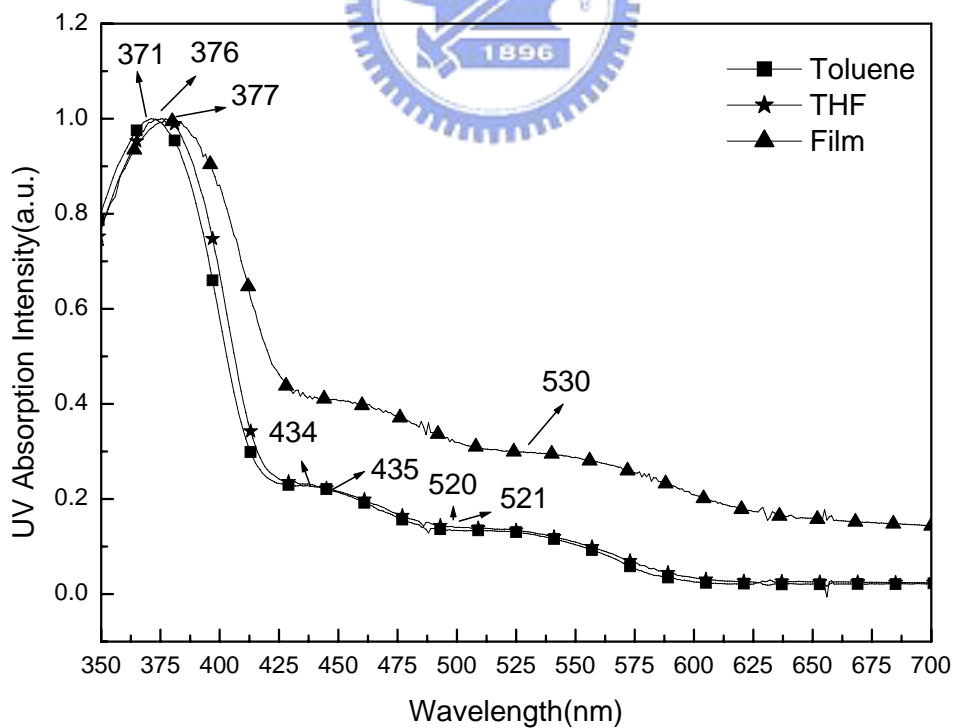


Fig. 3-20 UV-visible absorption spectrum of P3

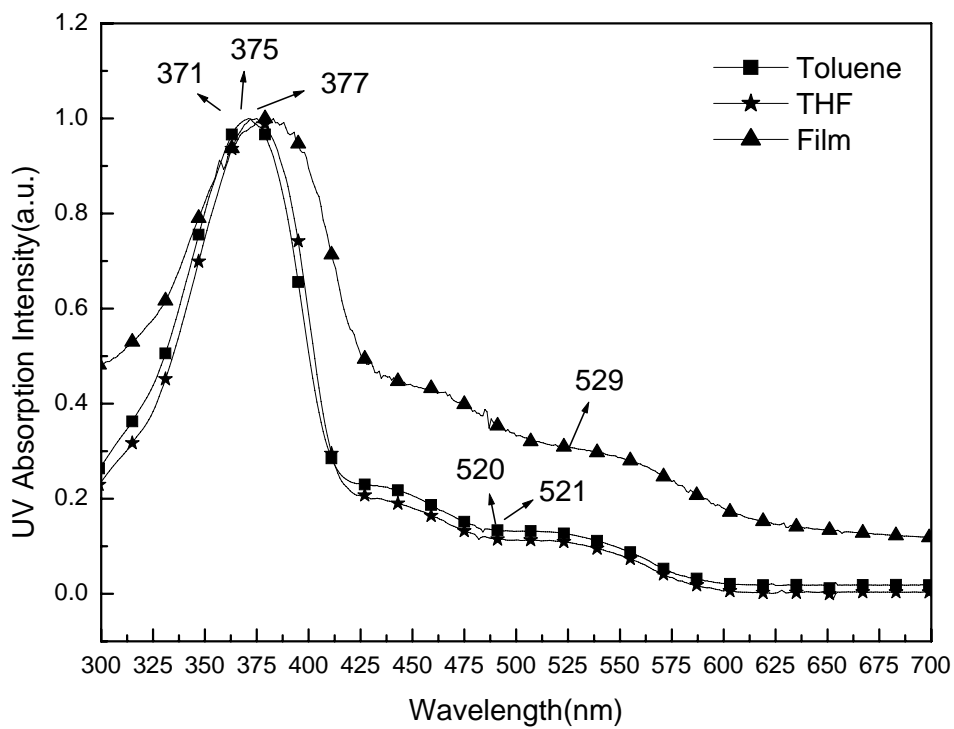


Fig. 3-21 UV-visible absorption spectrum of POSS-P3



3.4.2 螢光(Fluorescence)光譜分析

本研究以螢光儀來量測各材料的螢光性質，實驗時以個別材料之 UV -Visible 吸收光譜中的最大吸收波峰波長為激發波長，分別量測各材料之薄膜及其分別溶在 THF 及 toluene 中的螢光放射光譜 (Photoluminescence, PL) 見 Fig.3-22~Fig.3-27。P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 這六個材料所處的溶液狀態有兩種分別為 THF 及 toluene，而這兩種溶劑其極性以 THF 明顯較 toluene 為高，故在 Fig. 3-22~Fig. 3-27 中顯示，P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 這六個材料，THF 溶液的螢光放射光譜皆會較 toluene 溶液產生紅位移。這是因為就一般的情況下，當增加溶劑的極性時溶劑與材料在激發態的 dipole-dipole interaction 會增強，以致於使放射光譜產生紅位移。

一般來說，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移，這是因為一般高分子在薄膜狀態時其分子鏈堆積較緊密，這通常會造成 interchain 或 intrachain interaction 的增加故會導致有紅位移的現象產生。而本實驗所合成出來的這六個材料中，P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 的 PL 性質表都符合以上所說的現象，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移。至於 P1 雖然其在薄膜狀態的 PL 似乎是較 THF 溶液狀態 PL 產生藍位移，但觀察 P1 在薄膜狀態的 PL 光譜可以發現在波長較長的區域以上都有明顯肩帶(shoulder)產生，這亦可以說是一種紅位移的表現。

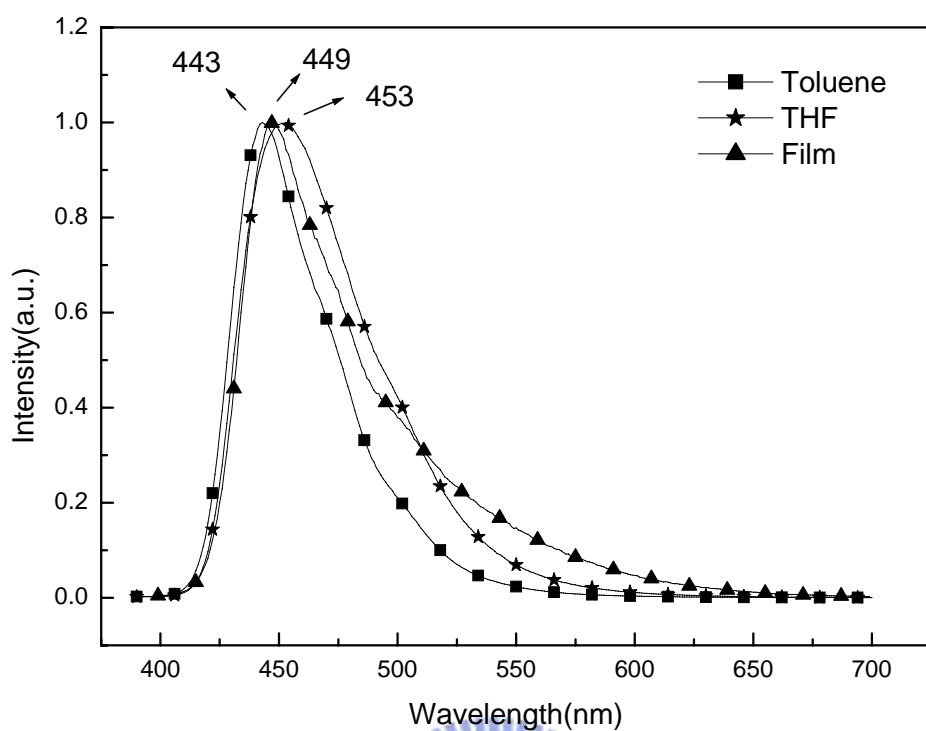


Fig. 3-22 PL spectrum of P1

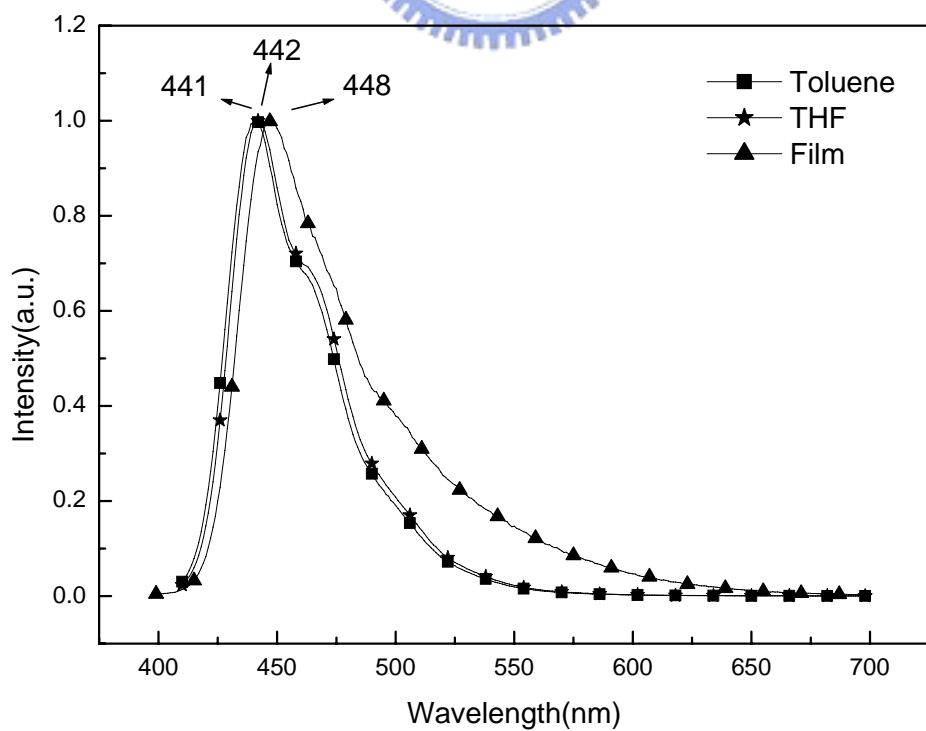
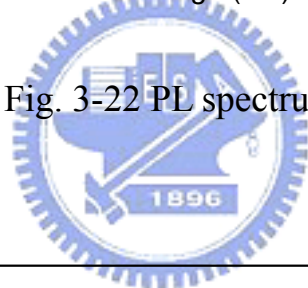


Fig. 3-23 PL spectrum of POSS-P1

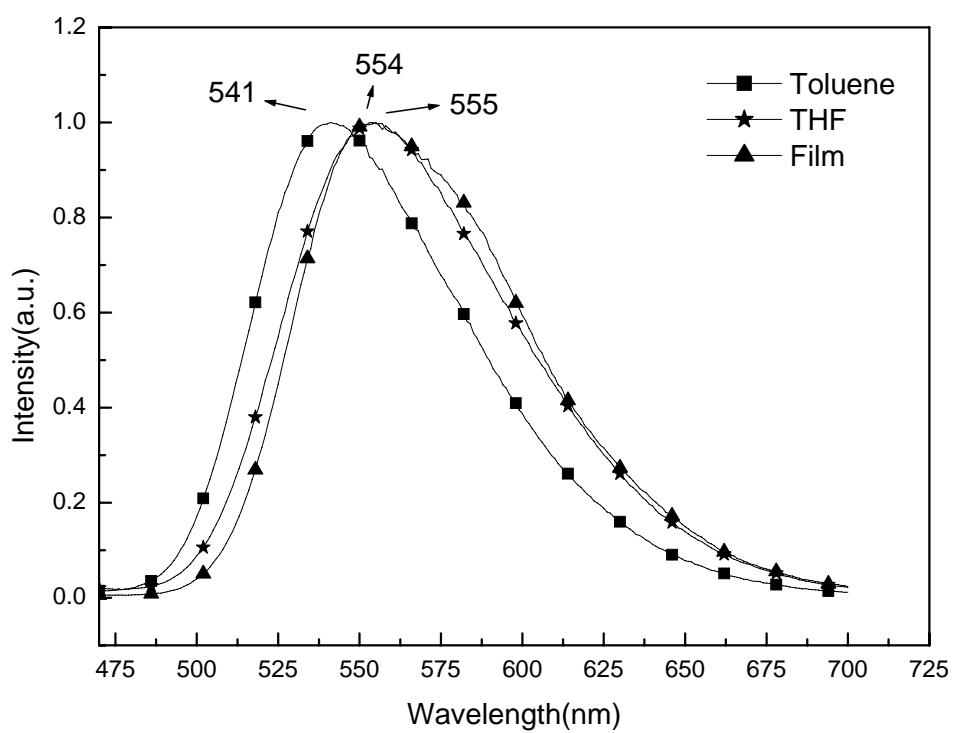


Fig. 3-24 PL spectrum of P2

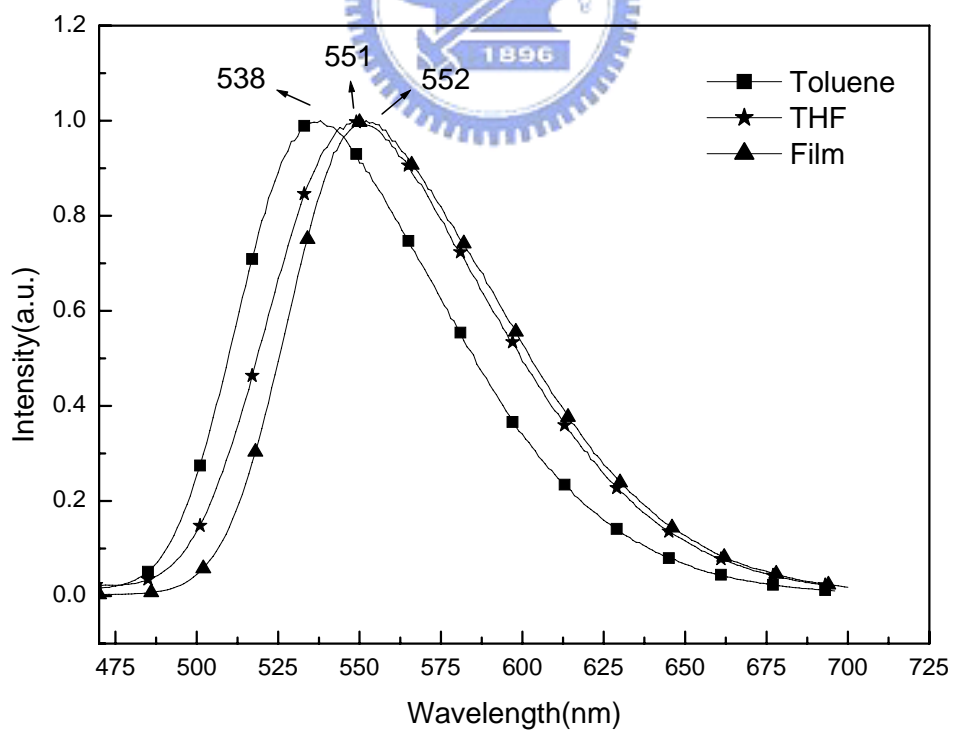


Fig. 3-25 PL spectrum of POSS-P2

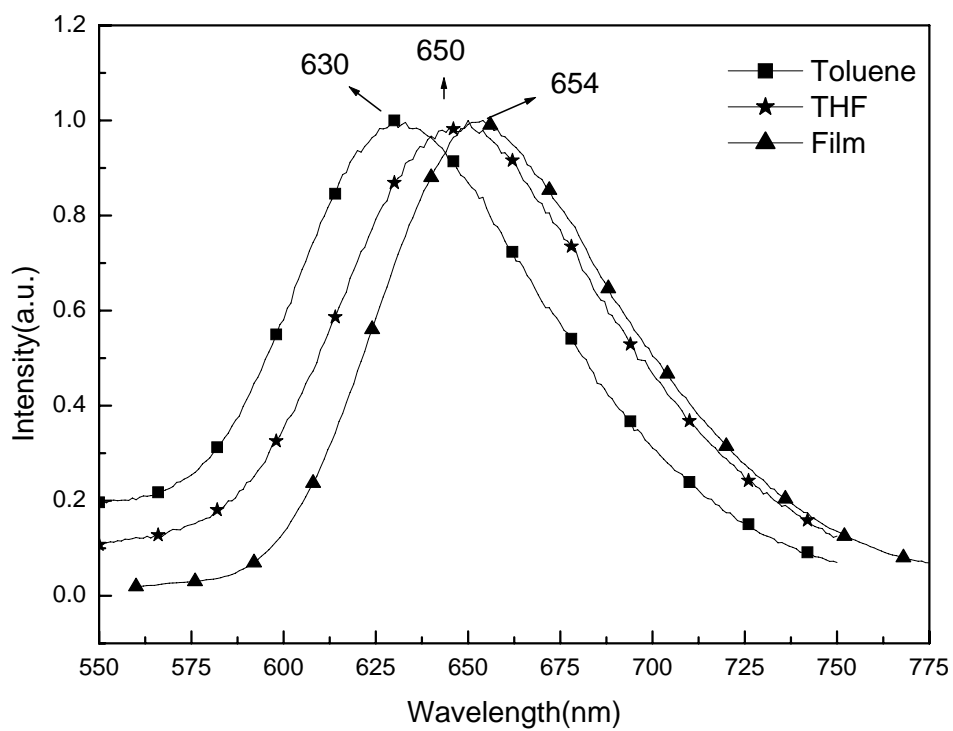


Fig. 3-26 PL spectrum of P3

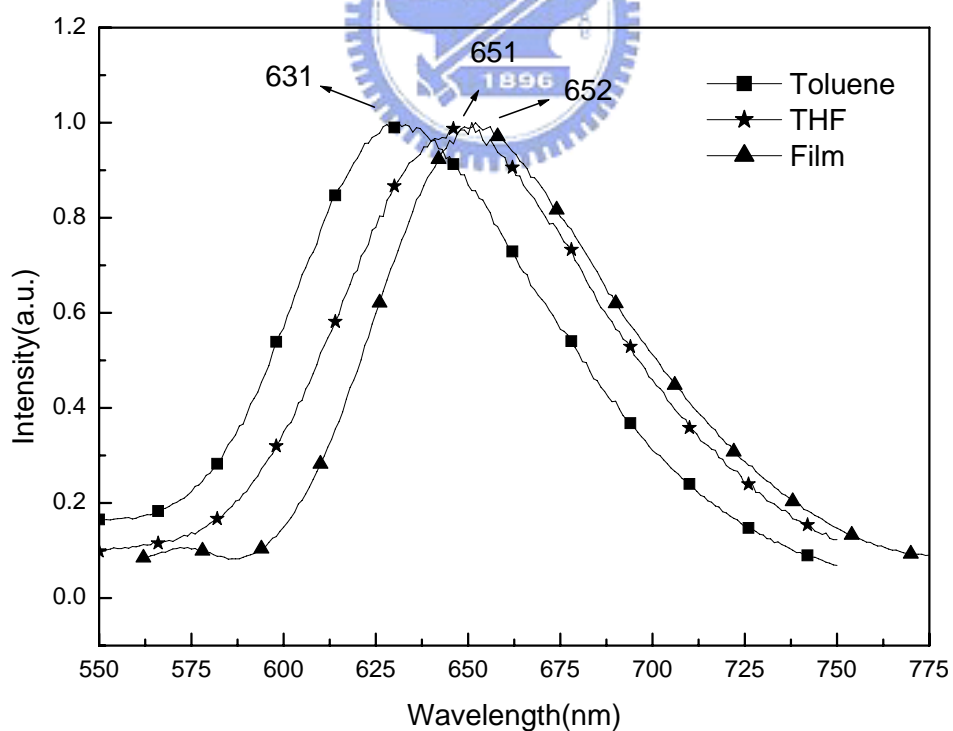


Fig. 3-27 PL spectrum of POSS-P3

以下 Table. 3-3 為高分子 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 分別在 Film、THF、toluene 下之 UV-visible 吸收光譜與光激發光光譜 (photoluminescence, PL)數據。

Table.3-3 UV and PL peaks of polymers P1~P3,and POSS-P1~POSS-P3

| polymer | UV(λ_{\max} (nm)) | | | PL(λ_{\max} (nm)) | | |
|---------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|---------|------|
| | THF | Toluene | Film | THF | Toluene | Film |
| P1 | 378 | 381 | 385 | 443 | 453 | 449 |
| POSS-P1 | 375 | 378 | 380 | 441 | 442 | 449 |
| P2 | 369(432) | 373(434) | 376(443) | 541 | 554 | 555 |
| POSS-P2 | 370(432) | 370(434) | 373(439) | 538 | 551 | 552 |
| P3 | 371(520) | 376(521) | 377(530) | 630 | 650 | 654 |
| POSS-P3 | 371(520) | 375(521) | 377(529) | 631 | 651 | 652 |

3.4.3 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

為了瞭解發光材料於光激發光或電激發光過程中HOMO及LUMO等能帶的高低關係，本實驗對高分子P1~P3 和POSS-P1~POSS-P3 進行了循環伏安計量分析，實驗時以濃度 0.1M之(n-Bu)₄NBF₄的acetonitrile溶液為電解質，高分子部分以塗覆在Pt電極上量測，量測時以 50 mV/sec的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

發光材料之能帶結構會直接影響其PL及EL的光色，故這一方面的數據亦是評估發光材料的一項重要指標。對於發光材料之電子游離能(Ionization potential, IP)與電子親和力(Electronic affinity, EA)數據的取得，最簡單的方法就是以CV數據配合UV-visible光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料IP、EA及能隙(Energy gap, E_g)的標準表示法如下：

$$IP = 4.4 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$EA = 4.4 + E_{\text{red,onset}}$$

$$E_g = IP - EA$$



由於高分子材料在量測CV所表現出的還原曲線會因為有水或其它物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到EA值，故對於高分子能隙的取得一般藉由UV-visible光譜中的最長波長吸收峰的起始波長(λ_{onset})來計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ_{onset} 單位為nm，而所得E_g的單位為eV

Fig. 3-28~Fig. 3-33 列出高分子 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 的 CV 圖及計算後的能帶圖。

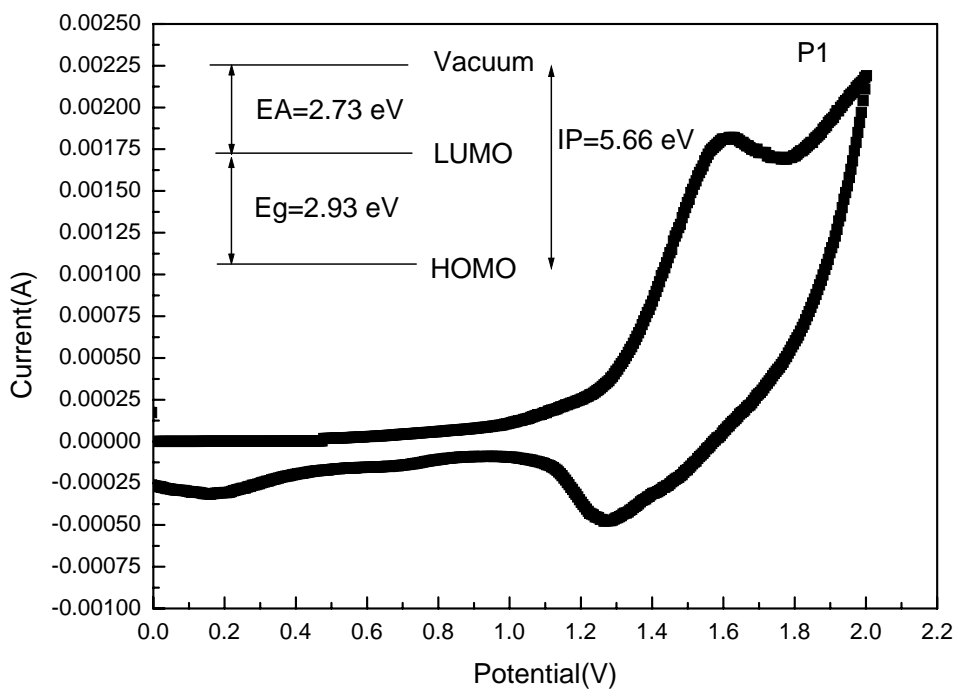


Fig. 3-28 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P1

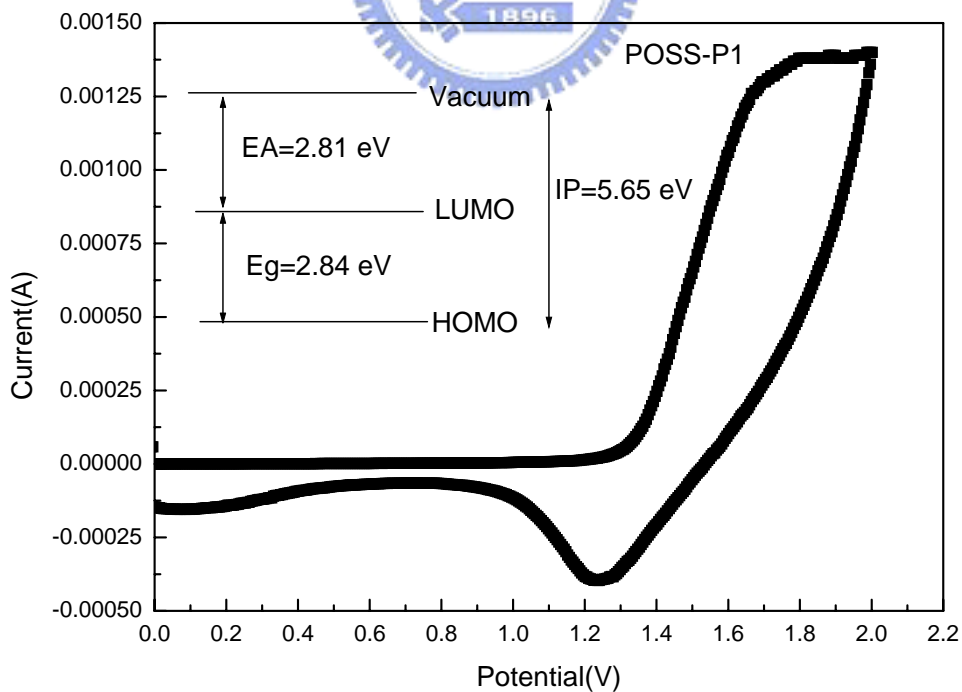


Fig. 3-29 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of POSS-P1

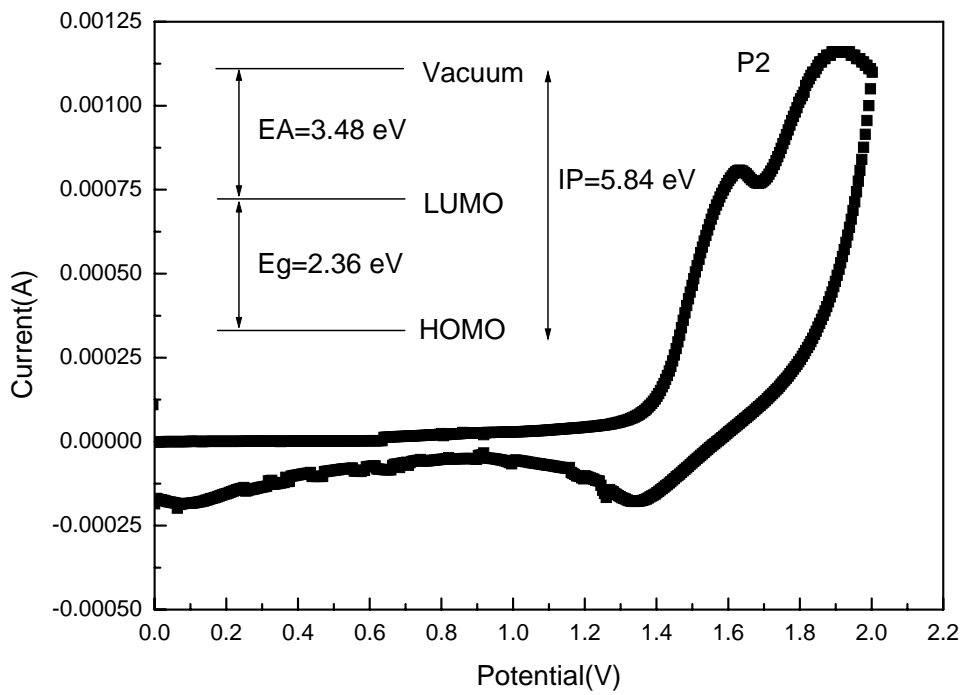


Fig. 3-30 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P2

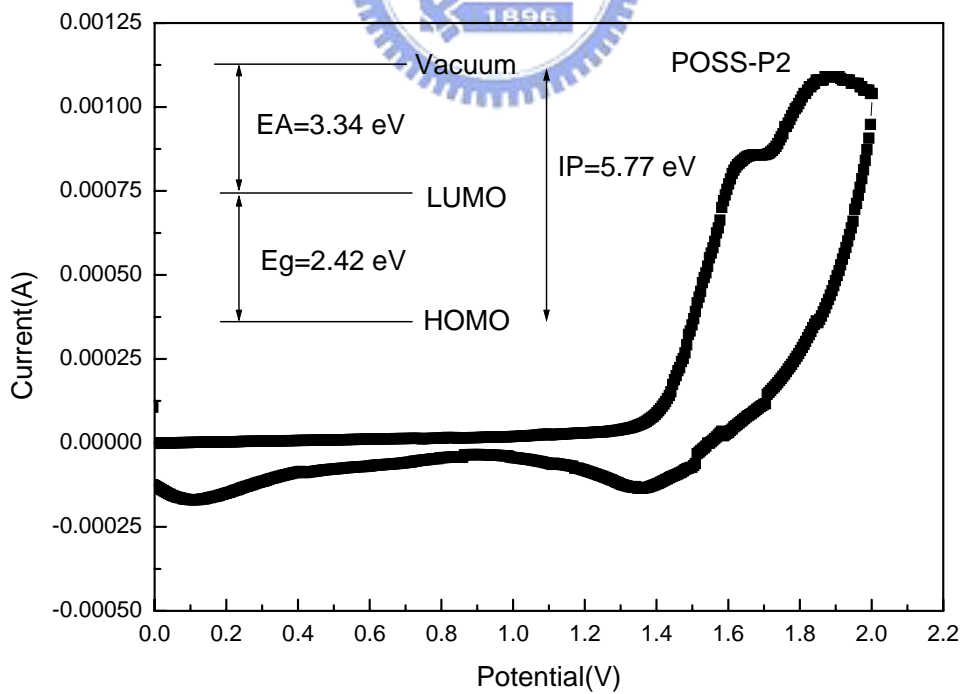


Fig. 3-31 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of POSS-P2

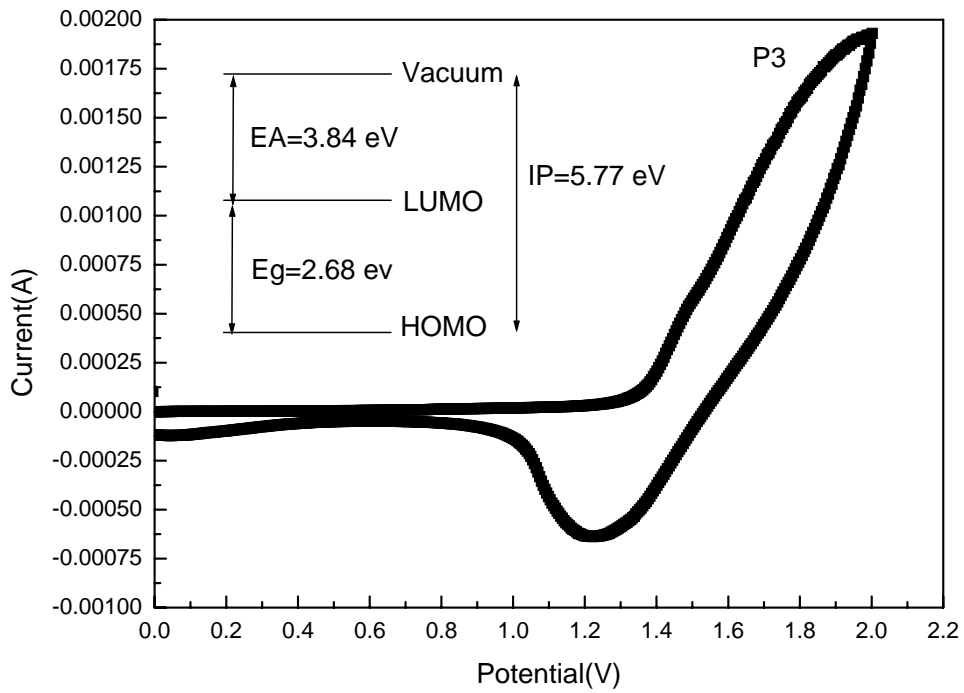


Fig. 3-32 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P3

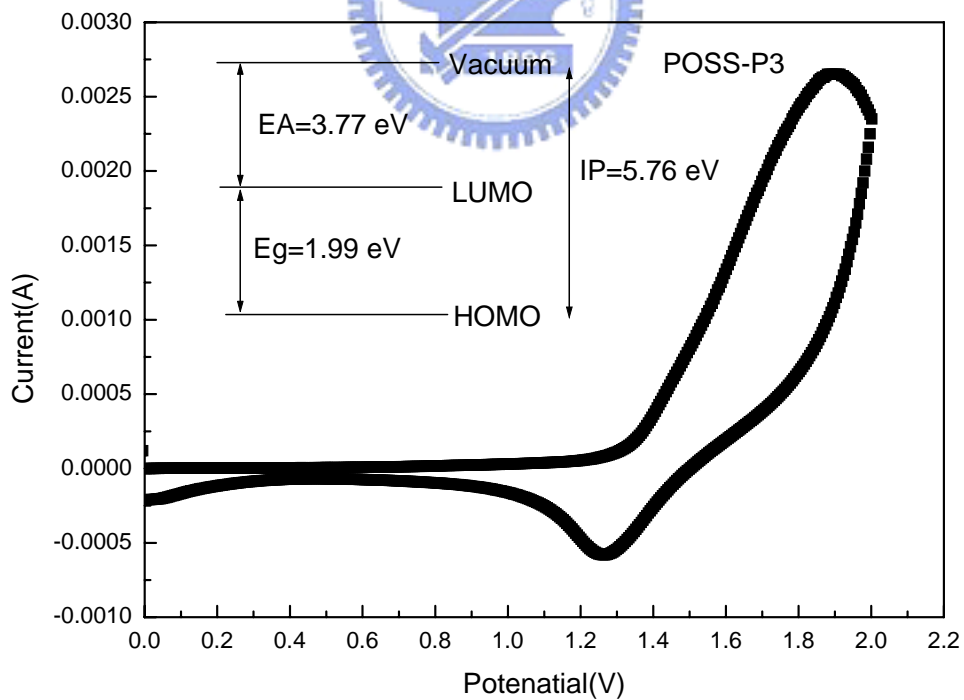


Fig. 3-33 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of POSS-P3

Table. 3-4 列出高分子P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 的氧化電位 ($E_{\text{ox,onset}}$)、能階差 (Energy gap, E_g)、與HOMO、LUMO電位的數據。

Table. 3-4 Energy level of polymers P1~P3, and POSS-P1~POSS-P3

| polymer | E_g (eV) | $E_{\text{ox,onset}}$ (eV) | HOMO(eV) | LUMO(eV) |
|---------|------------|----------------------------|----------|----------|
| P1 | 2.93 | 1.26 | 5.66 | 2.73 |
| POSS-P1 | 2.84 | 1.25 | 5.65 | 2.81 |
| P2 | 2.36 | 1.44 | 5.84 | 3.48 |
| POSS-P2 | 2.42 | 1.37 | 5.77 | 3.34 |
| P3 | 1.92 | 1.37 | 5.77 | 3.84 |
| POSS-P3 | 1.99 | 1.36 | 5.76 | 3.77 |

