

## 第七章 結果與討論

### 7.1 PPV 奈米複合薄膜之研究

#### 7.1.1 薄膜型態分析

在開始奈米複合材料的光電量測前，我們先檢驗所摻混的奈米顆粒能否均勻分散在聚合物基材 (Polymer matrix) 中。Figure 7-1 顯示 PPV 奈米複合薄膜的 SEM 照片。由圖中可見粒徑較大  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒，其堆疊程度較大，分散程度較差；粒徑較小的  $\text{SiO}_2$  與  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒，其分散程度較為均勻。奈米顆粒不同的分佈型態，可能會影響其光學或電氣性質。

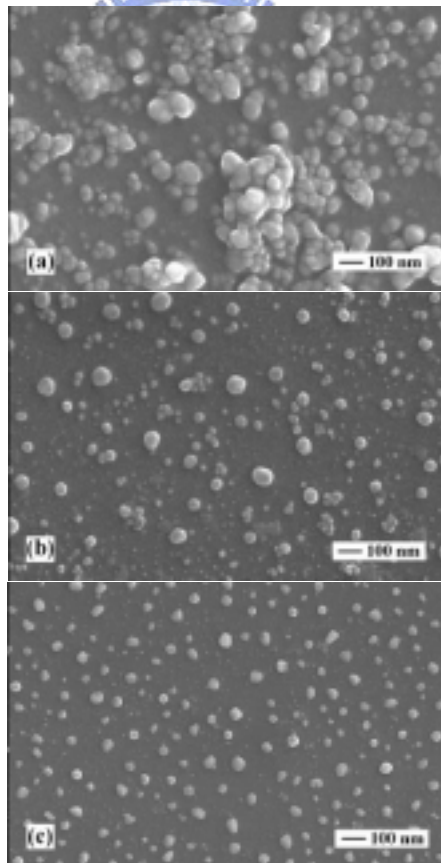


Figure 7-1 SEM images of: (a) PPV/ $\text{SiO}_2$ -B; (b) PPV/ $\text{SiO}_2$ -F; (c) PPV/ $\text{TiO}_2$ -B.

### 7.1.2 紫外-可見吸收光譜分析

Figure 7-2 顯示純 PPV 與其奈米複合薄膜的紫外-可見吸收光譜。純 PPV 的最大吸收峰位於 433 nm。在 PPV/SiO<sub>2</sub> (粒徑 100 nm) 奈米複合薄膜方面，隨著 SiO<sub>2</sub> 的比例增加，最大吸收峰值從 430 nm 降至 419 nm。在 SiO<sub>2</sub> 粒徑 20 nm 系列中，吸收峰值則從 426 nm 降至 403 nm。此實驗結果顯示 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒能阻斷 PPV 高分子鏈的共軛長度，吸收峰的藍位移 (Blue-shift) 現象均隨著 SiO<sub>2</sub> 的濃度增加而變得更明顯。比較兩種不同粒徑的 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒，可發現粒徑較小的 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒造成較大程度的 Blue-shift。這個現象可以解釋成較小的顆粒比較容易插入高分子鏈中，造成較大的立體阻礙，因此減少了共軛長度。

在 PPV/TiO<sub>2</sub> (粒徑 20 nm) 奈米複合薄膜方面，吸收峰值從 429 nm 降至 426 nm，藍位移的現象不甚明顯。此結果顯示 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒的存在對 PPV 高分子鏈共軛長度的影響很小。本實驗結果和 Zhang 等人的結果相符 [47]，他們發現即使將 TiO<sub>2</sub> 的含量提高到 50%，PPV 的吸收峰值也不受太大的影響。所有的高分子複合薄膜之成份比例與紫外-可見吸收峰值列於下頁 Table 3 中。

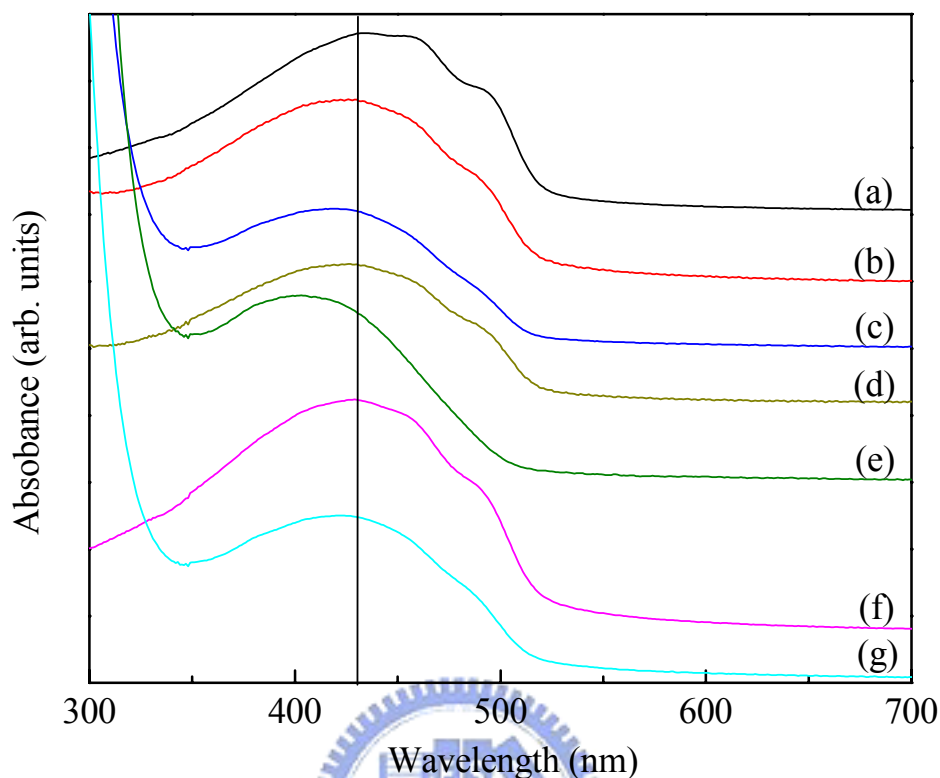


Figure 7-2 UV-vis absorption spectra of PPV and nanocomposites: (a) PPV; (b) PPV/SiO<sub>2</sub>-A; (c) PPV/SiO<sub>2</sub>-D; (d) PPV/SiO<sub>2</sub>-E; (e) PPV/SiO<sub>2</sub>-H; (f) PPV/TiO<sub>2</sub>-A; (g) PPV/TiO<sub>2</sub>-D.

Table 3 PPV 奈米複合物之組成及紫外吸收峰值

Sample	Nanoparticle size (nm)	Nanoparticle ratio (wt%)	UV $\lambda_{max}$ (nm)
PPV	X	0	433
PPV/SiO <sub>2</sub> -A	100	1	430
PPV/SiO <sub>2</sub> -B	100	2	430
PPV/SiO <sub>2</sub> -C	100	4	422
PPV/SiO <sub>2</sub> -D	100	8	419
PPV/SiO <sub>2</sub> -E	20	1	426
PPV/SiO <sub>2</sub> -F	20	2	415
PPV/SiO <sub>2</sub> -G	20	4	403
PPV/SiO <sub>2</sub> -H	20	8	402
PPV/TiO <sub>2</sub> -A	20	1	429
PPV/TiO <sub>2</sub> -B	20	2	427
PPV/TiO <sub>2</sub> -C	20	4	427
PPV/TiO <sub>2</sub> -D	20	8	426

### 7.1.3 紅外線光譜分析

Figure 7-3 顯示純 PPV 與其奈米複合材料之紅外線吸收光譜。所有的光譜均顯示出 PPV 的特徵峰：3023  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching of benzene rings), 1517  $\text{cm}^{-1}$  (C-C ring stretching), 962  $\text{cm}^{-1}$  (trans-vinylene C-H out-of-plane bending), 836  $\text{cm}^{-1}$  (*p*-phenylene C-H out-of plane bending)。在 PPV/SiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，SiO<sub>2</sub> 的特徵峰有：3450  $\text{cm}^{-1}$  (O-H stretching of Si-OH), 1107  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si asymmetric vibration), 794  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si symmetric vibration) [58]。

在 PPV/TiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，觀察到兩個額外的吸收峰，分別位於 3445  $\text{cm}^{-1}$  (O-H stretching of Ti-OH) 及 1107  $\text{cm}^{-1}$  (此吸收峰強度很弱)。在過去的文獻報導中，Zhang 等人針對 PPV/TiO<sub>2</sub> 複合材料發現兩個額外的吸收峰，分別位於 1623  $\text{cm}^{-1}$  與 1105  $\text{cm}^{-1}$ ，代表 Ti-O 與 Ti-O-C stretching band 的吸收模式 [47]。他們推論 TiO<sub>2</sub> 會與高分子起反應，形成含 Ti 之有機金屬化合物，並導致 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒延著高分子主鏈成長並排列。我們雖然也觀察到一個小吸收峰位於 1107  $\text{cm}^{-1}$ ，但並不是很明顯，對於是否會形成 Ti-O-C bonding 持保留態度。

另外在加入 SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒後，我們觀察到 1693  $\text{cm}^{-1}$  此吸收峰有減弱的趨勢。此峰乃是 C=O 基團特有的吸收峰，在進行熱轉化過程中不可避免地會產生此化學基團，其原因是因為在真空爐管中仍存有極少量的

氧氣，在高溫下進行氧化作用，將某些烯鍵氧化。此 C=O 基團的存在會降低元件的效率與穩定性 [59]。我們發現到該吸收峰強度的減弱，表示奈米顆粒能抑制高分子主鏈的氧化現象，對於將來製作元件時有正面的助益。其中又以 TiO<sub>2</sub> 的抑制效果最為明顯。

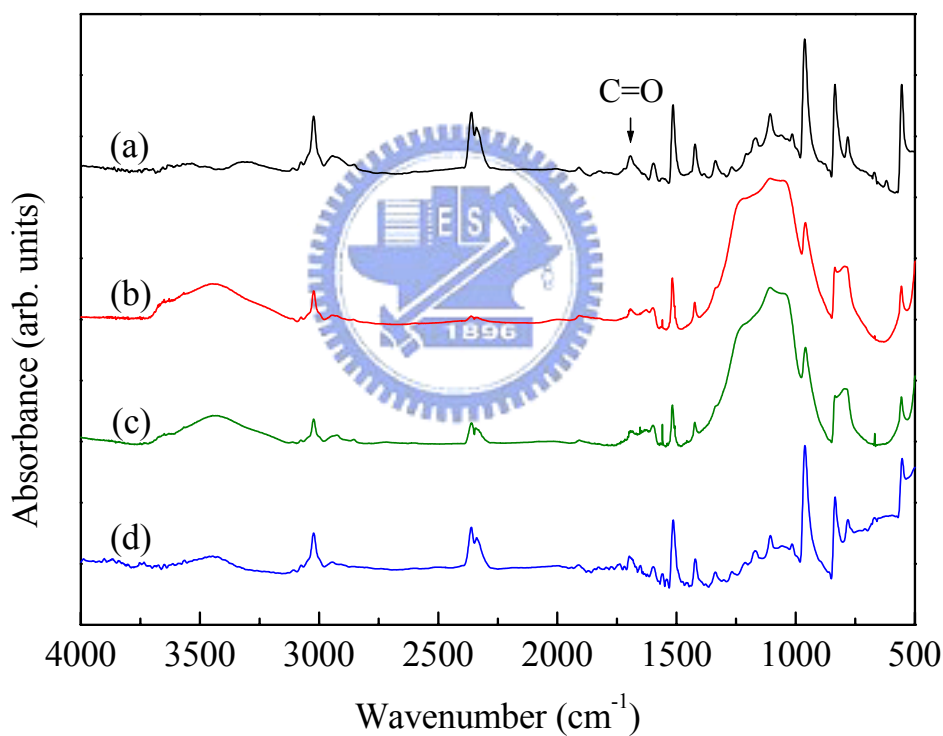


Figure 7-3 FT-IR spectra of PPV and nanocomposites: (a) PPV; (b) PPV/SiO<sub>2</sub>-B; (c) PPV/SiO<sub>2</sub>-F; (d) PPV/TiO<sub>2</sub>-B.

#### 7.1.4 拉曼光譜分析

Figure 7-4 顯示純 PPV 與其奈米複合薄膜之拉曼光譜。所有的光譜均顯示出 PPV 的特徵峰：1171  $\text{cm}^{-1}$  (mixtures of the C-C stretching and C-H in-plane-bending vibration)，1327  $\text{cm}^{-1}$  (C=C double bond vibration of benzene ring)，1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C double bond vibration of vinyl group)，1547  $\text{cm}^{-1}$  與 1583  $\text{cm}^{-1}$  (ring modes in the Wilson notation) [60]。PPV/SiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜的拉曼光譜和純 PPV 薄膜相當類似，除了 1600  $\text{cm}^{-1}$  附近的三重峰比例有所改變，左峰 (1547  $\text{cm}^{-1}$ ) 的強度小於右峰 (1625  $\text{cm}^{-1}$ ) 的強度，與 PPV 相反。

根據以往的文獻報導，該三重峰強度的消長和 PPV 共軛長度有一定的關係：當共軛長度增加，右峰的強度會降低，而左峰的強度會增加，直到全共軛 PPV 時左峰強度超越右峰 [61]。在摻混了 SiO<sub>2</sub> 後，左峰的強度再度小於右峰，表示減少了共軛長度，此結果與紫外-可見光譜的結果相符。

在 PPV/TiO<sub>2</sub> 系列之奈米複合薄膜中，該三重峰中左峰 (1547  $\text{cm}^{-1}$ ) 的強度大於右峰 (1625  $\text{cm}^{-1}$ ) 的強度，與 PPV 相同。因此可推論出當 PPV 摻混 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒並不會減少共軛長度，此實驗結果亦與紫外-可見光譜的結果相符。

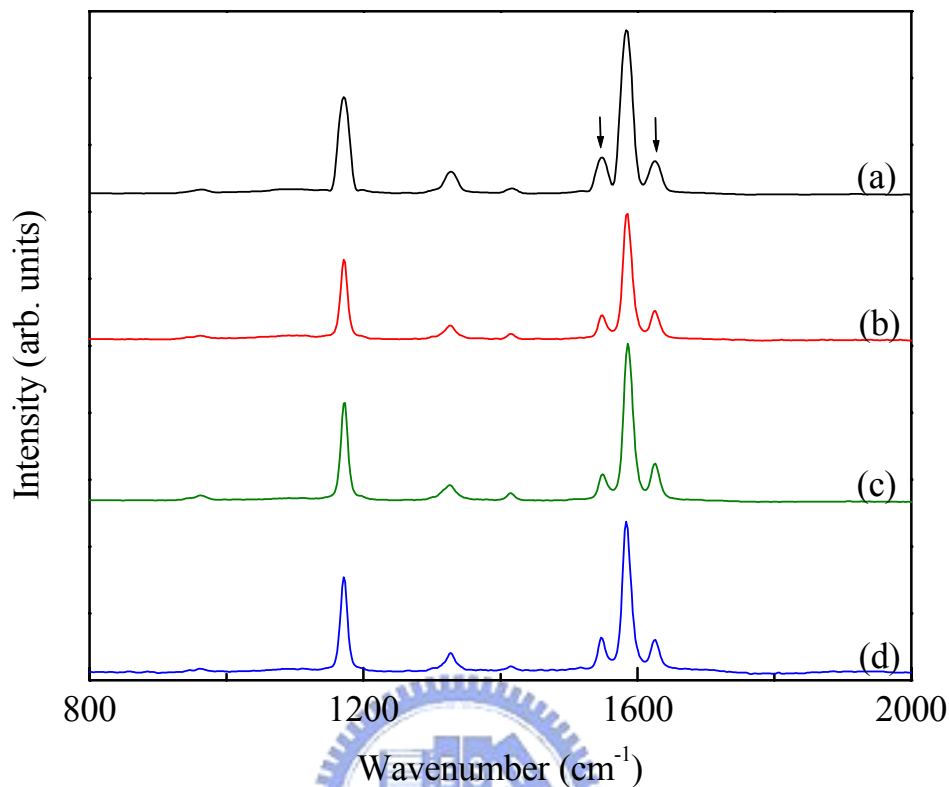


Figure 7-4 Raman spectra of PPV and nanocomposites: (a) PPV; (b) PPV/SiO<sub>2</sub>-B; (c) PPV/SiO<sub>2</sub>-F; (d) PPV/TiO<sub>2</sub>-B.

若分別測得  $1547\text{ cm}^{-1}$  與  $1625\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的高度，計算兩峰高的比值與奈米顆粒含量的關係，可得到如下頁 Figure 7-5 的曲線圖。由圖中很明顯的看出，當 SiO<sub>2</sub> 的含量增加時，峰高比值有下降的趨勢，且粒徑較小的 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒，其下降的幅度較大。摻混 TiO<sub>2</sub> 的 PPV 奈米複合薄膜，其峰高比值變動不大。

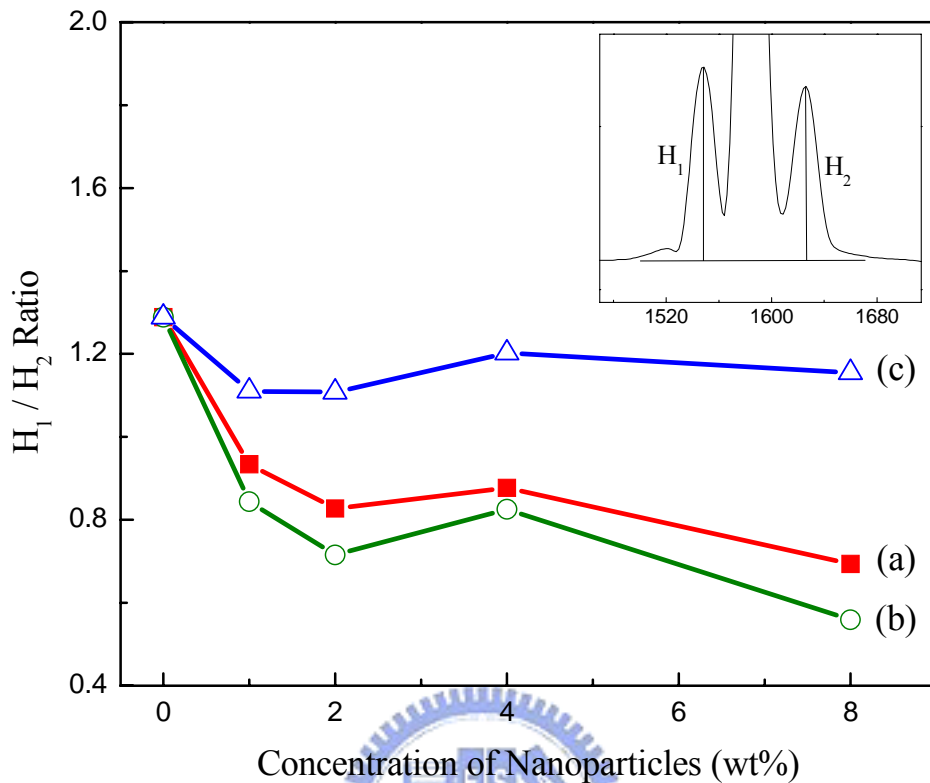


Figure 7-5 Variation of the peak 1 ( $1547\text{ cm}^{-1}$ ) / peak 2 ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) ratio as a function of the nanoparticle concentration: (a) PPV/SiO<sub>2</sub> (100 nm); (b) PPV/SiO<sub>2</sub> (20 nm); (c) PPV/TiO<sub>2</sub> (20 nm).

### 7.1.5 螢光光譜分析

Figure 7-6、7-7、7-8 顯示純 PPV 與其奈米複合薄膜之螢光光譜。PPV 之螢光放射光譜有三個特徵峰，主放射峰位於 551 nm，左肩峰位於 515 nm，右肩峰位於 596 nm，在可見光譜中是屬於黃綠色光。在 PPV/SiO<sub>2</sub> (粒徑 100 nm) 奈米複合薄膜方面，隨著 SiO<sub>2</sub> 比例的增加，主放射峰值從 544 nm 降至 538 nm (見下頁 Figure 7-6)。在 SiO<sub>2</sub> 粒徑 20 nm 系列中，吸收峰值則從 533 nm 降至 527 nm (見下頁 Figure 7-7)。光譜峰值藍位移的趨勢和



紫外-可見吸收光譜的結果類似，均是奈米顆粒比例增加，藍位移程度越大；且摻混粒徑較小的 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒，造成的藍位移效果較明顯。此外我們亦觀察到位於 515 nm 的左肩峰強度會隨著 SiO<sub>2</sub> 的比例增加而增強。此現象 R. H. Friend [47] 及 T. P. Nguyen [48] 等人均曾觀察到並發表過文獻。關於此現象的形成原因有二：其一是此肩峰代表聚合物共軛長度較短的部份，當聚合物的共軛長度被阻礙而減少時，短共軛鏈的比例就增加，於是增強此肩峰的強度。從紫外-可見光吸收及螢光光譜的藍位移，以及拉曼光譜 1600 cm<sup>-1</sup> 附近三重峰的變化，均可得知 PPV/SiO<sub>2</sub> 奈米複合材料的共軛長度被減短，因此該肩峰的增強是合理的。另一個形成原因是 PPV 薄膜的厚度降低，亦會增強該肩峰強度。此推論是在 1996 年由 V. Cimrova 及 D. Neher 所提出，他們製備一系列相同材料但厚度不同的 PPV 薄膜並測量螢光光譜，雖然 PPV 的共軛長度沒有改變，仍可觀察到該肩峰增強的現象。在本研究中加入了奈米材料，會佔據原本屬於 PPV 的位置，高分子的厚度隨著奈米材料增加而減少亦是合理的結果。以上兩種解釋皆是造成該肩峰強度增加的可能原因，並沒有相互衝突。我們認為在 PPV/SiO<sub>2</sub> 奈米複合材料中，兩種現象均存在並影響了最後的螢光光譜。若進一步檢驗螢光光譜，可發現大粒徑的 SiO<sub>2</sub> 比例達 8% 時，左肩峰會變成主放射峰，小粒徑的 SiO<sub>2</sub> 效應更明顯，當其比例達 2% 時即可形成主放射峰。此一觀察現象再次證明小粒徑的 SiO<sub>2</sub> 具有較佳阻斷 PPV 共軛之能力。

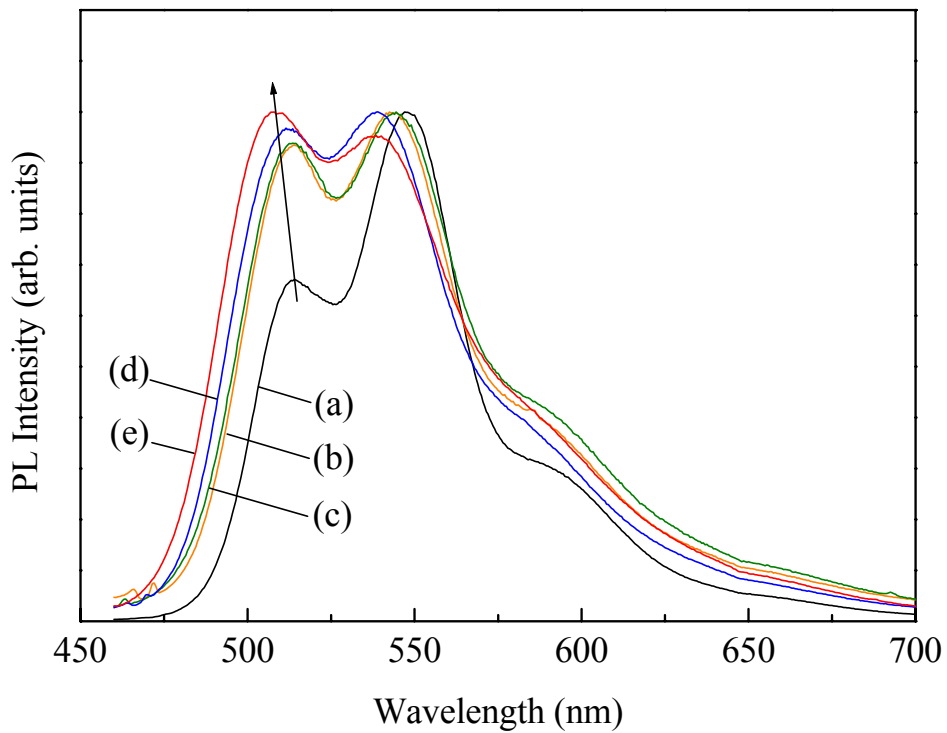


Figure 7-6 PL spectra of PPV/(100 nm SiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%; (e) 8%.

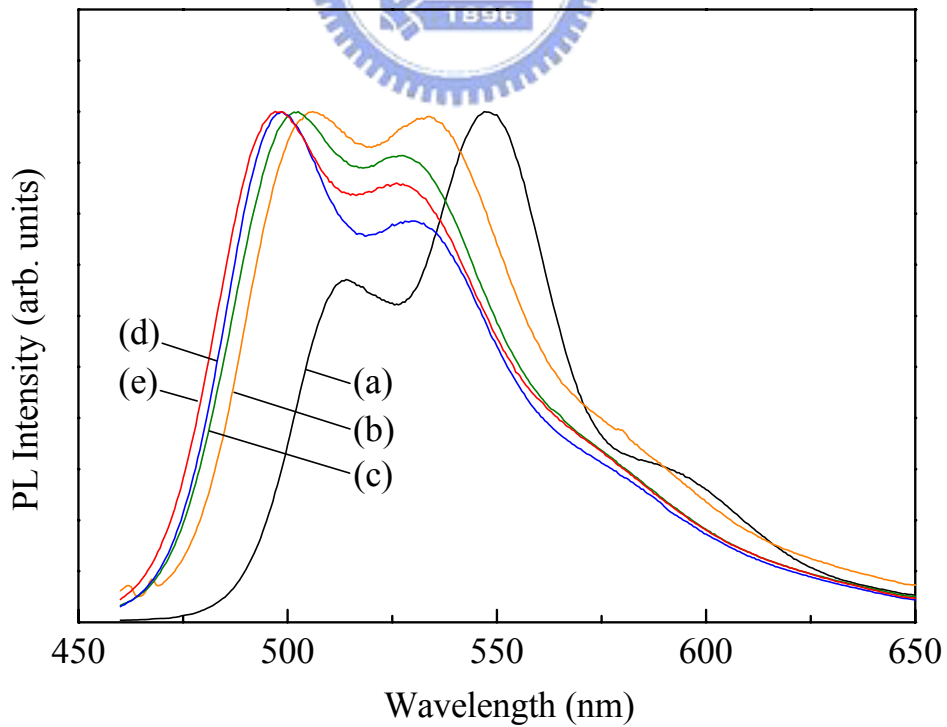


Figure 7-7 PL spectra of PPV/(20 nm SiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%; (e) 8%.

在 PPV/TiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，隨著 TiO<sub>2</sub> 摻混量的不同，主放射峰值由 550 nm 降至 548 nm，變動幅度不大；左肩峰亦無明顯的位移，仍位於 515 nm（見下頁 Figure 7-8）。由之前的紫外-可見光吸收光譜，以及拉曼光譜 1600 cm<sup>-1</sup> 附近三重峰的變化，已得知 PPV/TiO<sub>2</sub> 奈米複合材料的共軛長度不受影響，是以螢光光譜亦無位移產生，但是左肩峰的強度仍隨著 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而增強。在此我們歸納其形成原因如前所述，高分子厚度隨著奈米材料的加入而減少，造成此肩峰強度增強，但其效應不若 SiO<sub>2</sub> 強。

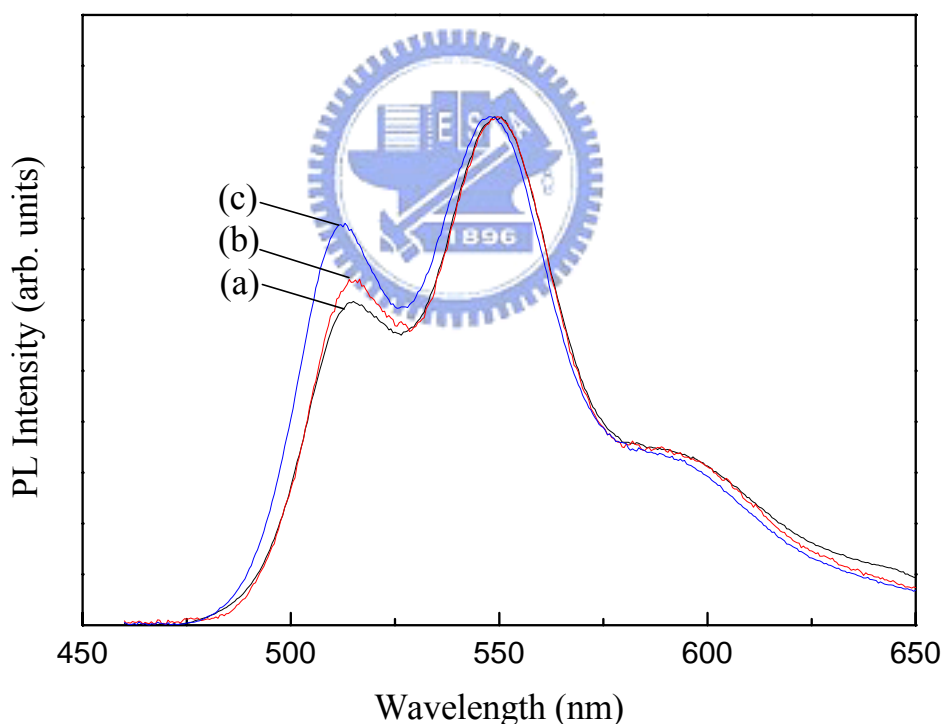


Figure 7-8 Photoluminescence spectra of PPV / (20 nm TiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 2%; (c) 4%. The spectra of samples with 1% and 8 % TiO<sub>2</sub> concentration are very close to curves (b) and (c) respectively and are not shown for clarity.

### 7.1.6 電流-電壓曲線

Figure 7-9、7-10、7-11 顯示利用純 PPV 與其奈米複合薄膜製作之單層元件 (ITO-PPV composite-MgAg) 之電流-電壓特徵曲線。對於摻混不同粒徑大小  $\text{SiO}_2$  的複合材料，我們觀察到不同的特徵曲線。當使用大粒徑 (100 nm) 的  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒時，材料之導電度較純 PPV 為高，且隨著  $\text{SiO}_2$  濃度增加，導電度越高；當使用小粒徑 (20 nm) 的  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒時，元件導電度較純 PPV 材料為小，且隨著  $\text{SiO}_2$  濃度增加，導電度越低。這樣的結果和 R. H. Friend 等人所得的結果類似 [45]，當時他們所使用的  $\text{SiO}_2$  粒徑為 5 nm，摻入後會防礙 PPV 主鏈的共軛，影響載子在分子鏈間的遷移，且摻入量越大，影響程度越嚴重。

然而對於大粒徑的  $\text{SiO}_2$ ，我們觀察到不一樣的現象，在光譜分析上，PPV 的共軛被部份阻斷，然而電流密度反而較純 PPV 為大。1998 年 P. W. M. Blom 等人也曾得到過類似增強電流密度的效果 [62]，當時他們所使用的材料是 PPV 的衍生物，Poly(dialkoxy-*p*-phenylene vinylene)，摻混 7 nm 的  $\text{SiO}_2$  奈米顆粒，平均膜厚為 200 nm。他們並未報導複合材料的光學性質，僅就電氣性質做探討，實驗結果說明有效膜厚為實際膜厚的一半，亦即電流在複合薄膜中的傳導會因為  $\text{SiO}_2$  的摻入而增強，電荷可沿著奈米顆粒表面傳導，比在單純 200 nm 厚的純高分子薄膜中要容易遷移。同時他們也主張奈米顆粒的存在可以修飾電極與有機層之間的介面，使之較為平整。在本研

究系統中，大粒徑的 SiO<sub>2</sub> 直徑為 100 nm，複合薄膜厚度為 100-500 nm，因此在 PPV 共軛未被阻斷太多的前提下，電荷傳輸因為 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒的存在而增強，也就是產生額外的傳導路徑 (Conducting pathways) 是有可能的。摻混無機奈米顆粒，究竟是阻斷高分子主鏈的共軛，或是增加額外的傳導路徑，也需視不同的高分子材料，不同的粒徑大小和濃度而有不同的影響，是彼此競爭的因素。

在 PPV/TiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，導電性隨著 TiO<sub>2</sub> 的增加而增強，和相同粒徑大小的 SiO<sub>2</sub> 又是不同的結果。類似添加 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒而增加導電性的文獻亦曾被報導過 [42, 63]。在這些實驗結果中，高分子鏈的共軛長度均被保持，不因 TiO<sub>2</sub> 的加入而減短，載子在主鏈上的傳輸並不受影響。因此在 PPV/TiO<sub>2</sub> 複合薄膜中 TiO<sub>2</sub> 就扮演額外傳導路徑的角色，電荷可沿其表面傳輸。

進一步比較，可發現 TiO<sub>2</sub> 增強導電性的效果優於 SiO<sub>2</sub>，亦即電荷的傳導，和奈米顆粒的固有性質有關。文獻上報導 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 表面具有許多 OH groups，其路易士酸度 (Lewis acidity) 以 TiO<sub>2</sub> 為強 [63]，亦即 TiO<sub>2</sub> 表面較容易吸引電子，有助於電荷的傳導。此外在配製溶液的過程中，我們觀察到相同粒徑的奈米顆粒，以 TiO<sub>2</sub> 較容易沉澱下來 (TiO<sub>2</sub> 的密度為 4.2 g/cm<sup>3</sup> 而 SiO<sub>2</sub> 為 2.6 g/cm<sup>3</sup>)，則製備複合薄膜時，TiO<sub>2</sub> 或許較容易沉積在底部 (靠近 ITO 電極)，有助於修飾電極和有機層的介面，幫助電荷注入。

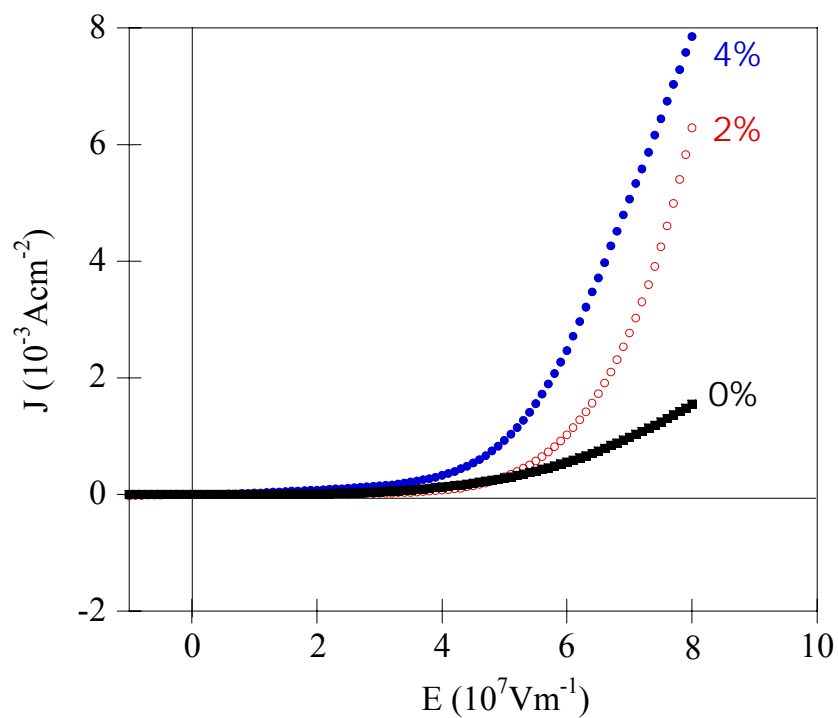


Figure 7-9 Current density vs applied field in ITO-PPV/SiO<sub>2</sub> (100 nm)-MgAg diodes with different nanoparticle concentrations.

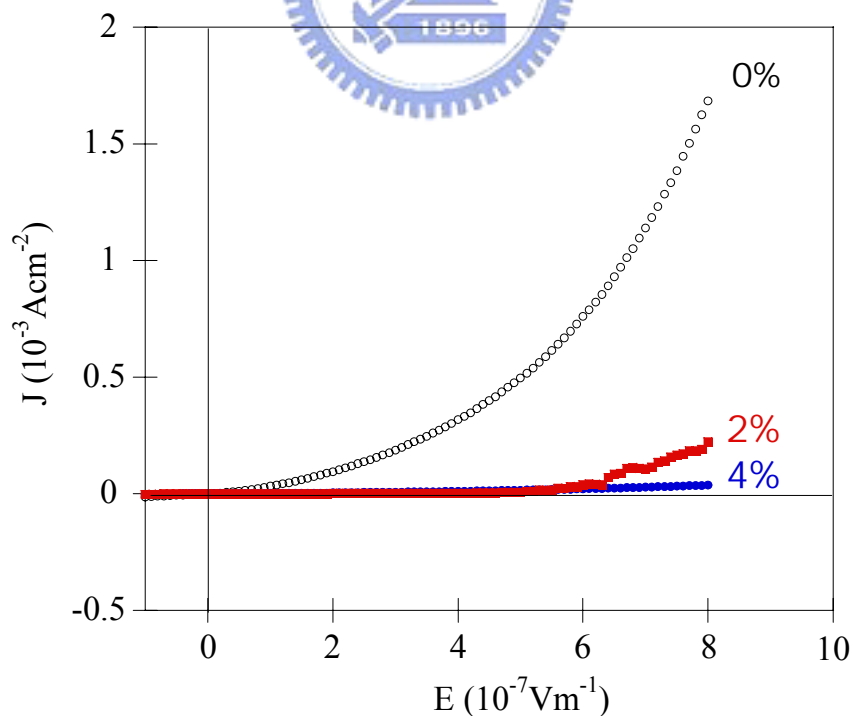


Figure 7-10 Current density vs applied field in ITO-PPV/SiO<sub>2</sub> (20 nm)-MgAg diodes with different nanoparticle concentrations.

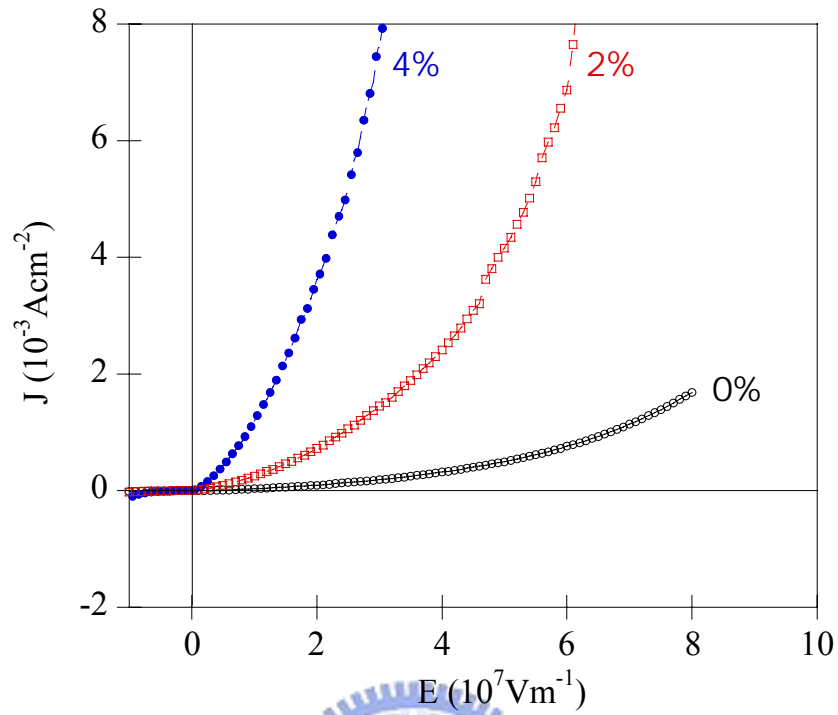
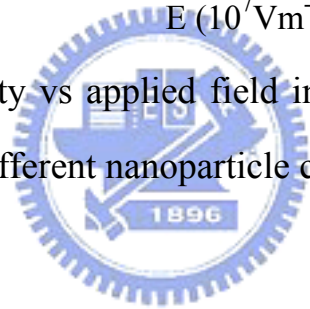


Figure 7-11 Current density vs applied field in ITO-PPV/TiO<sub>2</sub> (20 nm)-MgAg diodes with different nanoparticle concentrations.



## 7.2 MEH-PPV/氧化物奈米複合材料

### 7.2.1 掃描式電子顯微鏡分析

Figure 7-12 顯示 MEH-PPV 奈米複合薄膜的 SEM 照片。由圖中可見三種複合薄膜均有顆粒堆疊的現象，不若 PPV 複合薄膜來的分散。其原因是  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  能均勻分散在乙二醇或水中（其表面具有 OH 基團），但在 MEH-PPV 這個系統中我們使用有機溶劑 *p*-Xylene，分散效果很差，只能靠超音波震盪或磁石持續攪拌的方式來製備溶液。其中又以  $\text{TiO}_2$  的分散程度最差。

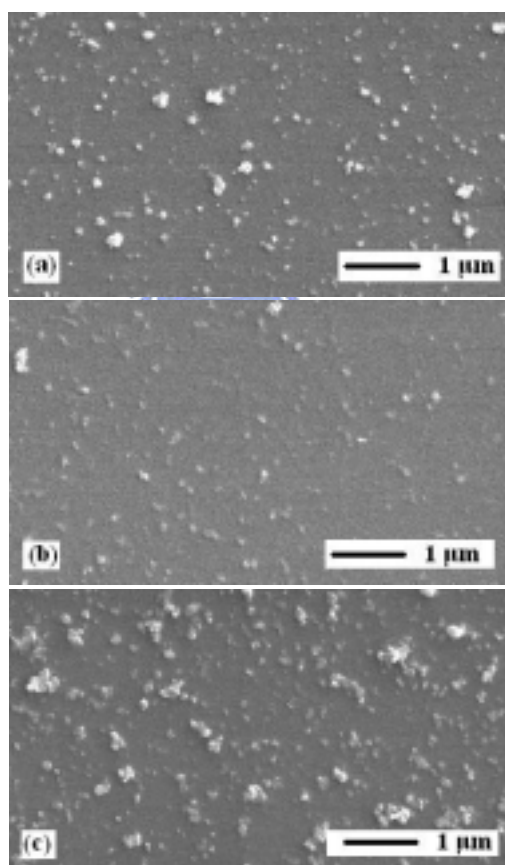



Figure 7-12 SEM images of: (a) MEH/ $\text{SiO}_2$ -A; (b) MEH/ $\text{SiO}_2$ -E; (c) PPV/ $\text{TiO}_2$ -A.



## 7.2.2 紫外-可見吸收光譜

Figure 7-13 顯示純 MEH-PPV 與其奈米複合薄膜的紫外-可見吸收光譜。純 MEH-PPV 的最大吸收峰位於 503 nm。其餘複合薄膜的最大吸收峰位於 508 nm 附近，和純 MEH-PPV 薄膜相比呈現些許紅位移 (Red-shift)。關於其形成原因，我們的解釋如下：為了能使奈米顆粒分散均勻，在每次製備薄膜前均處以超音波震盪一小時。然而經過超音波處理後，溶液溫度均會升高，間接改變(些微增加)MEH-PPV 主鏈的共軛長度。選用 *p*-Xylene 做為溶劑，也是著眼於溶液溫度會升高，避免因溶劑揮發而導致濃度改變的缺點。



在這個系統中，加入無機奈米顆粒並不會減少 MEH-PPV 的共軛長度，和 7.1 節中 PPV 複合材料的結果不同。這是因為 MEH-PPV 為可溶性共軛高分子材料，其共軛長度在合成時就已決定；PPV 的合成必需先製備前驅物高分子薄膜，再進行熱轉化程序，而加入無機奈米顆粒後，由於已經插入高分子鏈中，在脫去小分子形成共軛結構時，就會受到插入的位置影響。

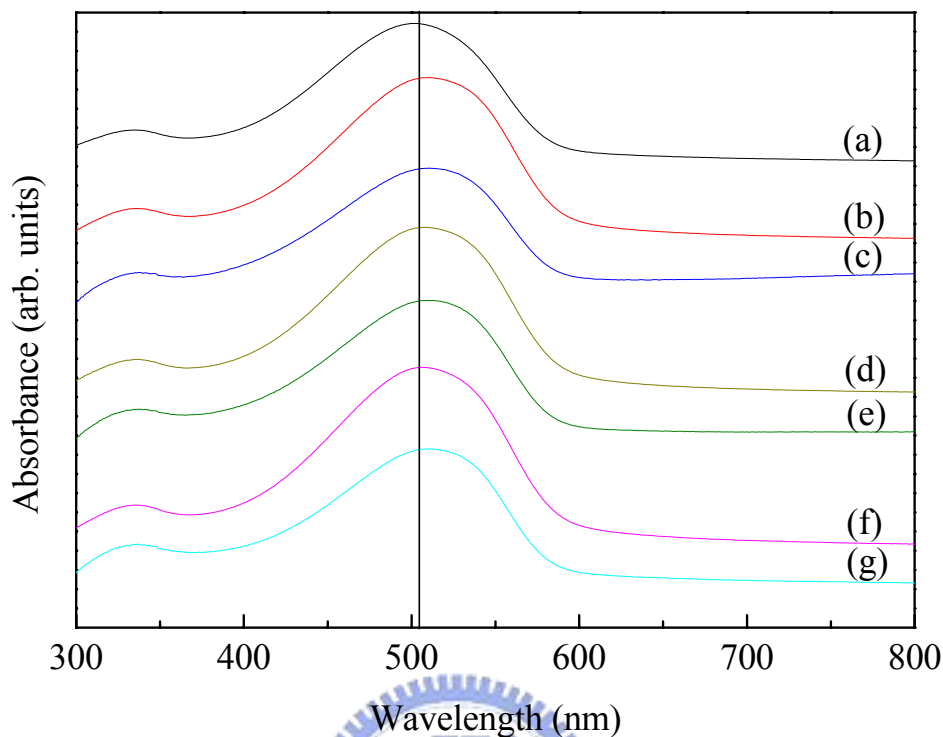


Figure 7-13 UV-vis absorption spectra of MEH-PPV and nanocomposites: (a) MEH-PPV; (b) MEH/SiO<sub>2</sub>-A; (c) MEH/SiO<sub>2</sub>-D; (d) MEH/SiO<sub>2</sub>-E; (e) MEH/SiO<sub>2</sub>-H; (f) MEH/TiO<sub>2</sub>-A; (g) MEH/TiO<sub>2</sub>-D.

### 7.2.3 紅外線光譜

Figure 7-13 顯示純 MEH-PPV 與其奈米複合材料之紅外線吸收光譜。所有的光譜均顯示出 MEH-PPV 的特徵峰：3059 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching of benzene rings), 2957 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching of methoxy groups), 2926 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching of alkyl groups), 2871 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching of CH<sub>2</sub> groups), 1596, 1505, 1413 cm<sup>-1</sup> (C-C ring modes), 1462 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> scissoring), 1380 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> rocking), 1352, 1257, 1203, 1042 cm<sup>-1</sup> (C-O-C ether linkages), 968 cm<sup>-1</sup>

(trans-vinylene C-H out-of-plane bending),  $856\text{ cm}^{-1}$  (*p*-phenylene C-H out-of-plane bending) [65]。

在奈米複合薄膜方面， $\text{SiO}_2$  的特徵峰有： $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching of Si-OH)， $1108\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si asymmetric vibration)， $806\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si symmetric vibration) [66]。  $\text{TiO}_2$  的特徵峰有： $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching of Ti-OH) 及  $807\text{ cm}^{-1}$  (Ti-O stretching vibration) [46]。基本上 MEH-PPV 的紅外線光譜亦不因  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒的加入而有明顯的變化。

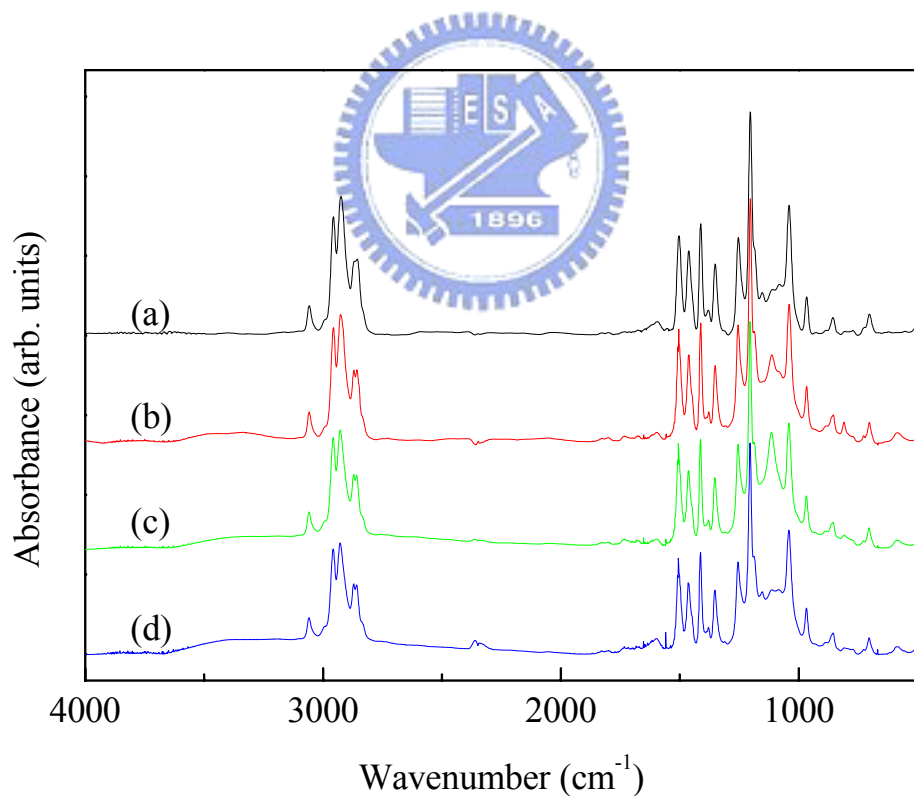


Figure 7-14 FT-IR spectra of MEH-PPV and nanocomposites: (a) MEH-PPV; (b) MEH/ $\text{SiO}_2$ -A; (c) MEH/ $\text{SiO}_2$ -E; (d) MEH/ $\text{TiO}_2$ -A.

## 7.2.4 拉曼光譜

Figure 7-15 顯示純 MEH-PPV 與其奈米複合薄膜之拉曼光譜。所有的光譜均顯示出 MEH-PPV 的特徵峰： $1112\text{ cm}^{-1}$  (mixtures of the C-C stretching and C-H in-plane-bending vibration)， $1282\text{ cm}^{-1}$  (C=C double bond vibration of benzene ring)， $1623\text{ cm}^{-1}$  (C=C double bond vibration of vinyl group)， $1582\text{ cm}^{-1}$  (ring modes in the Wilson notation)。原本在 PPV 位於  $1547\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰和位於  $1582\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰融合在一起，無法分辨。奈米複合薄膜的拉曼光譜和純 MEH-PPV 薄膜亦相當類似。

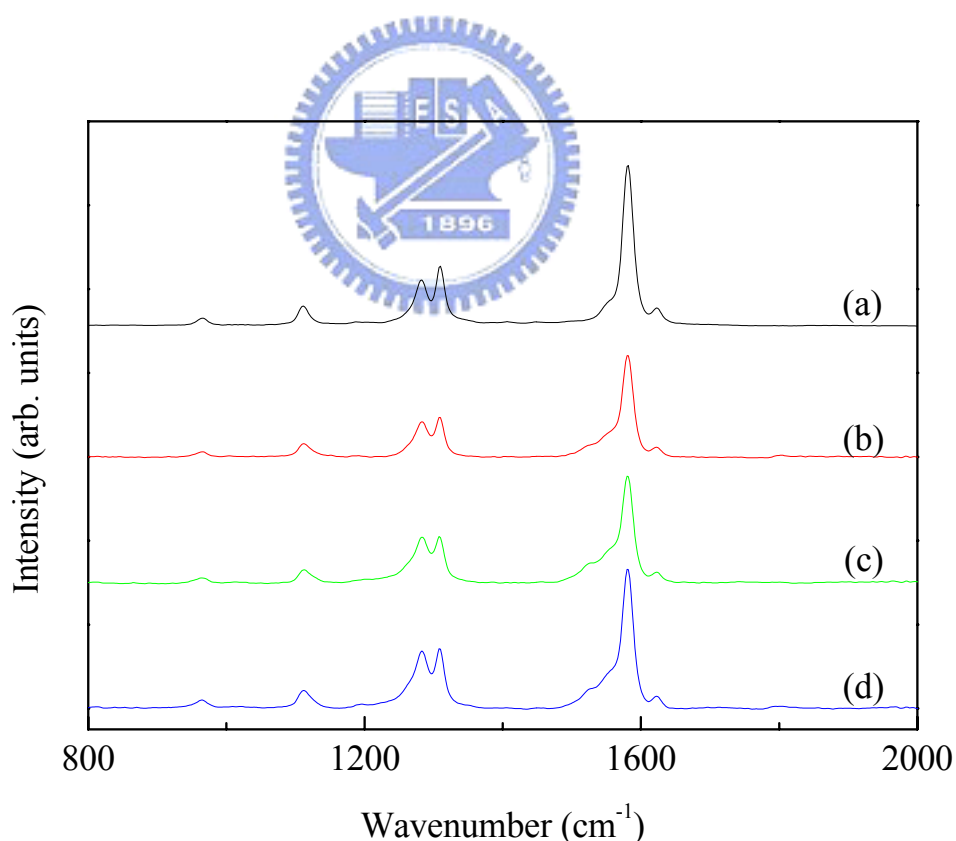


Figure 7-15 Raman spectra of MEH-PPV and nanocomposites: (a) MEH-PPV; (b) MEH/SiO<sub>2</sub>-A; (c) MEH/SiO<sub>2</sub>-E; (d) MEH/TiO<sub>2</sub>-A.

## 7.2.5 螢光光譜

Figure 7-16、7-17、7-18 顯示純 MEH-PPV 與其奈米複合薄膜之螢光光譜。MEH-PPV 之螢光放射光譜有二個特徵峰，主放射峰位於 592 nm，右肩峰位於 640 nm，在可見光譜中是屬於橘紅色光。在 MEH-PPV/SiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，隨著 SiO<sub>2</sub> 的比例增加，其螢光光譜和純 MEH-PPV 薄膜相比有些許紅位移，但圖譜相似；至 8% SiO<sub>2</sub> 時，最大放射波長位移至 607 nm，圖譜也產生差異。在 7.2.2 節中提到 MEH-PPV 複合材料的吸收光譜有紅位移的現象，因此螢光光譜產生紅位移是可以理解的，然而 SiO<sub>2</sub> 比例達 8% 時其螢光光譜產生變異的原因不明，必須做進一步研究。

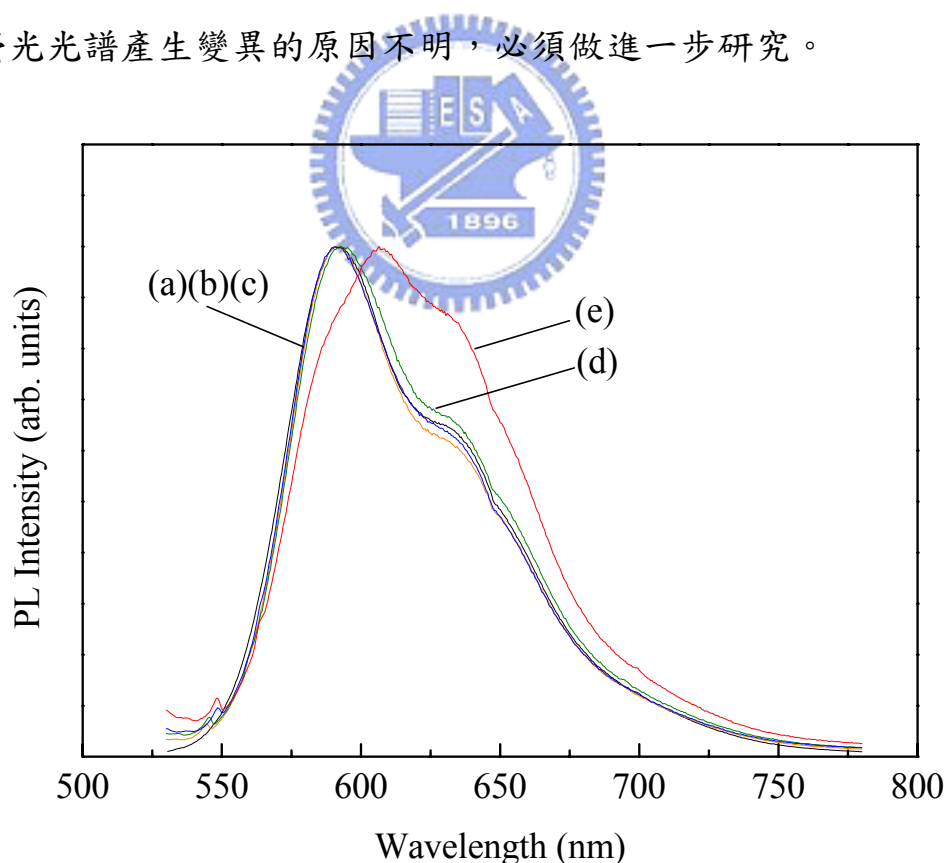


Figure 7-16 PL spectra of MEH-PPV/(20 nm SiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%; (e) 8%.

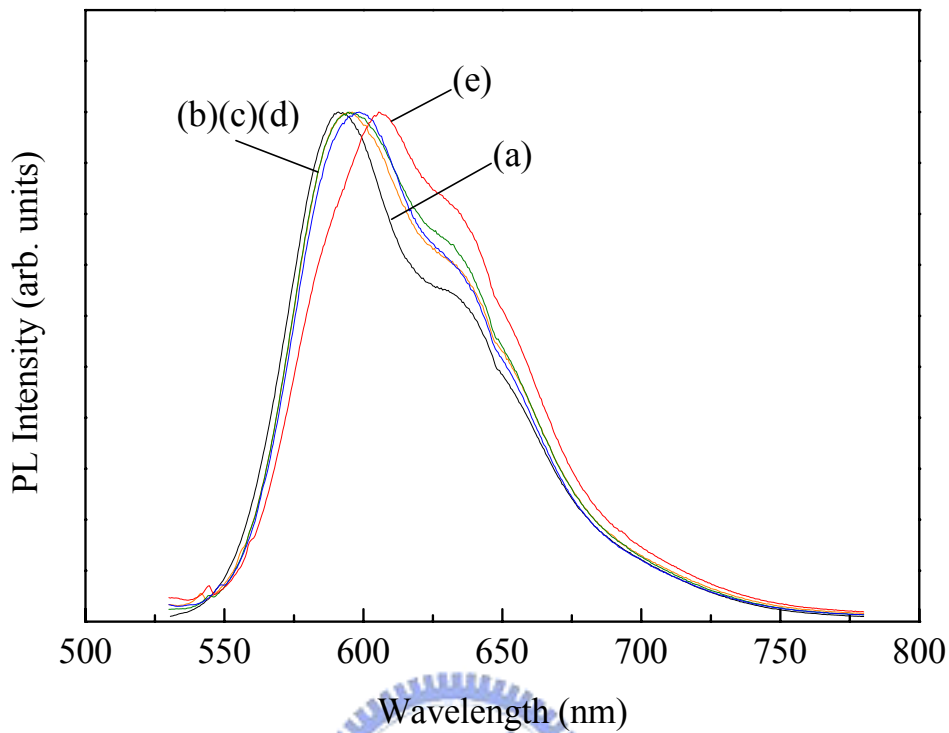


Figure 7-17 PL spectra of MEH-PPV/(100 nm SiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%; (e) 8%.

在 MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> 奈米複合薄膜方面，隨著 TiO<sub>2</sub> 的比例增加，其螢光光譜和純 MEH-PPV 薄膜相比有些許紅位移，但圖譜相似（見下頁 Figure 7-18）。MEH-PPV 的螢光光譜不因 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒的加入而產生明顯的改變。

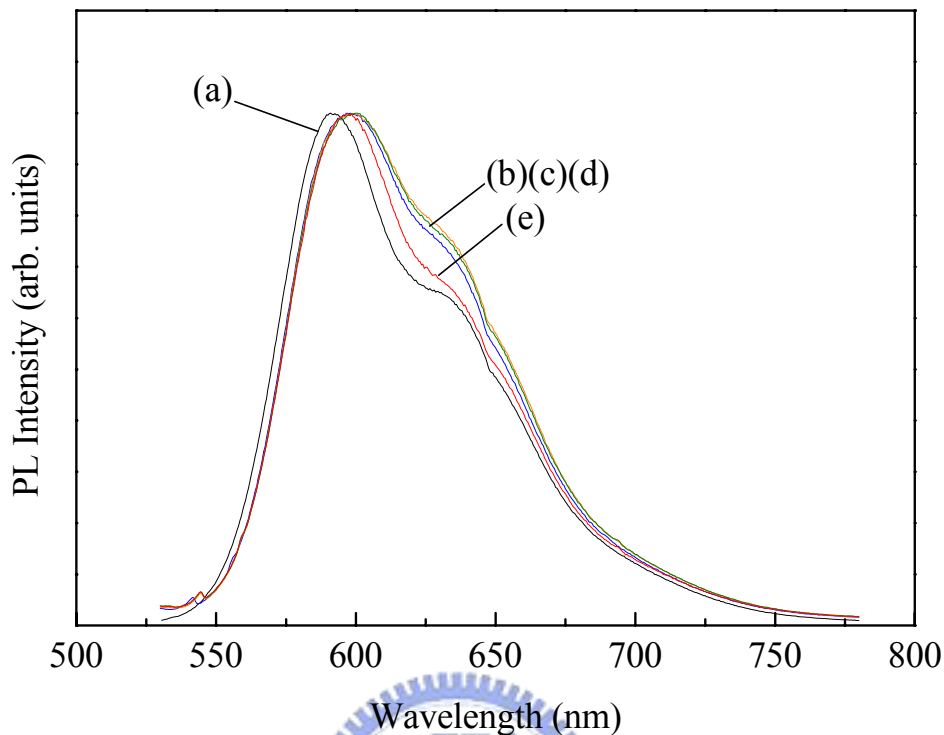


Figure 7-18 PL spectra of MEH-PPV/(20 nm TiO<sub>2</sub>) composite thin films with different particle concentrations: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%; (e) 8%.

### 7.2.6 老化過程

MEH-PPV 會光氧化而降低共軛，顏色亦會變淡，從橘紅色慢慢變成橘色，這是 MEH-PPV 本身固有缺點 [67]。2002 年 Y. T. Lim 等人發現 PPV 摻混 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒（粒徑 400 nm）後可降低光氧化性（Photo-oxidation），提昇材料的穩定性 [68-69]。因此我們對 MEH-PPV 及其複合薄量測螢光光譜，在常溫常壓的空氣狀態下，進行為期四週的老化（Degradation）實驗，藉以評估摻混 SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 以防止螢光衰退的效果。

Figure 7-19、7-20、7-21、7-22 顯示 MEH-PPV 及其奈米複合薄膜製備初始及歷經四週的螢光光譜。經過四周後，MEH-PPV 的螢光強度均降低，尤以經過第一週後的衰退最為明顯，之後慢慢趨緩。比較螢光下降的幅度，可發現以純 MEH-PPV 薄膜下降的幅度最大，摻混 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒後下降的幅度變慢，可見摻混 SiO<sub>2</sub> 具有穩定發光材料的能力。摻混 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒的效果並不明顯。

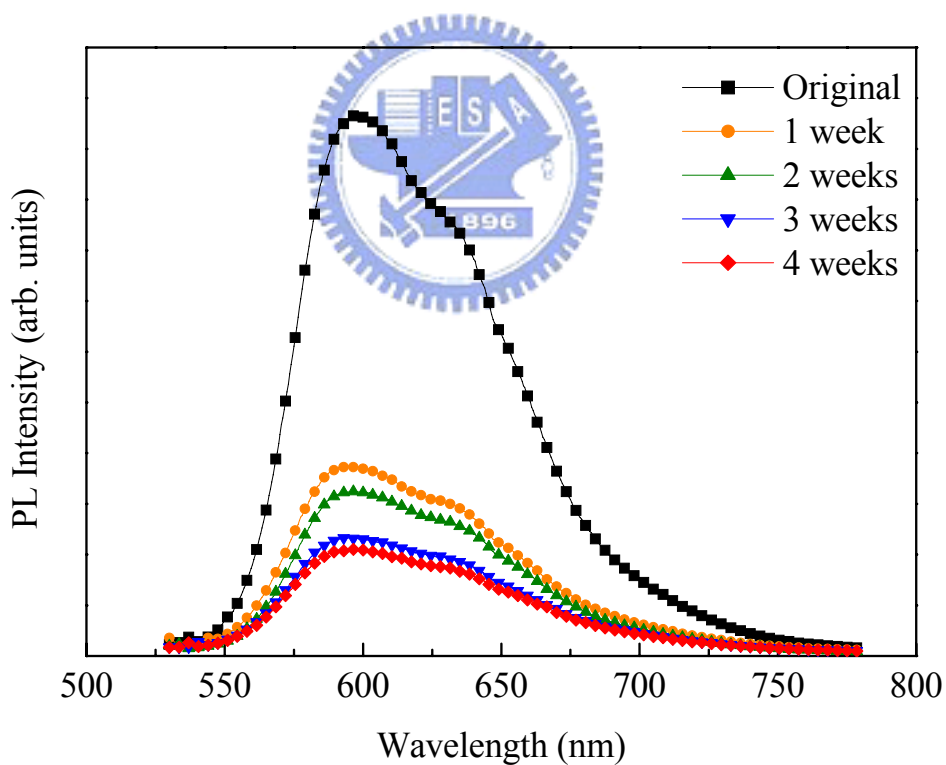


Figure 7-19 PL spectra of MEH-PPV thin film during 4 weeks.



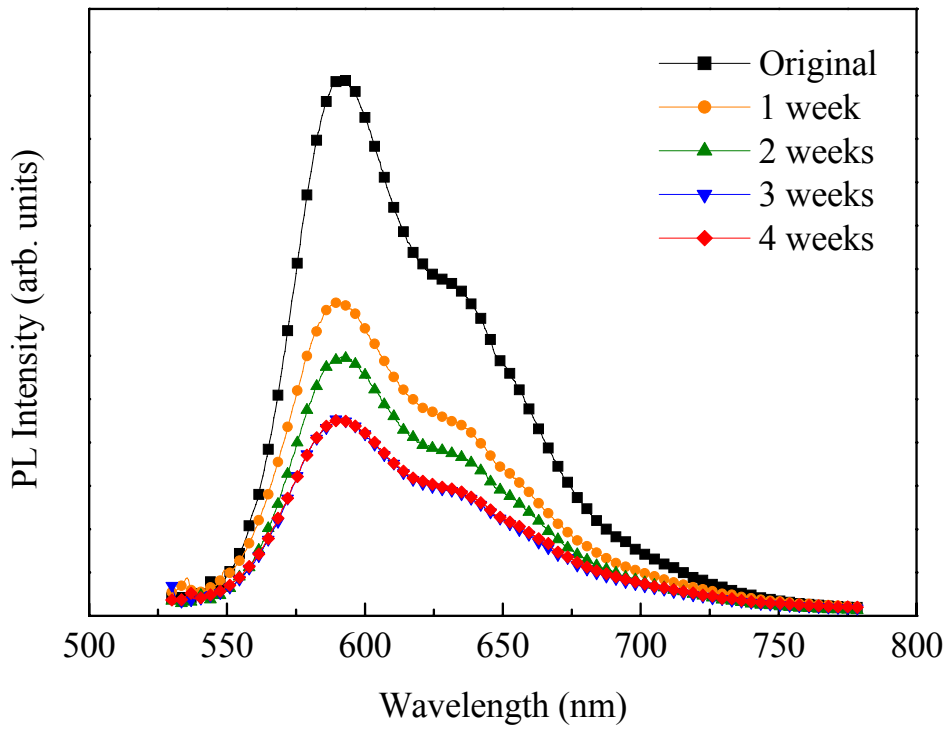


Figure 7-20 PL spectra of MEH-PPV/SiO<sub>2</sub> (20 nm, 1%) during 4 weeks.

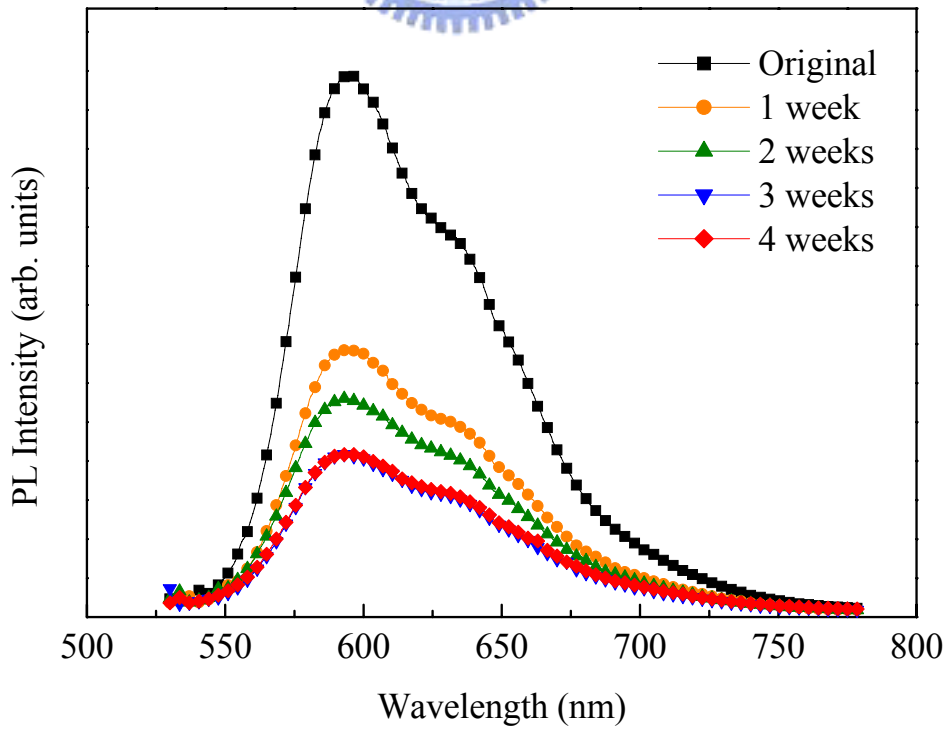


Figure 7-21 PL spectra of MEH-PPV/SiO<sub>2</sub> (100 nm, 1%) during 4 weeks.

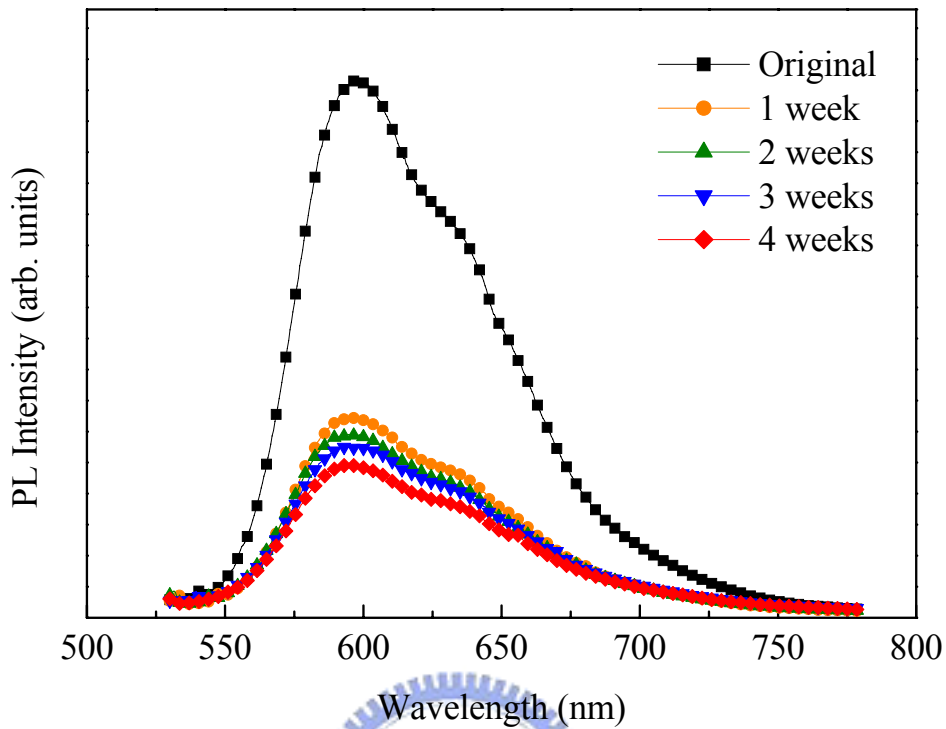


Figure 7-22 PL spectra of MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> (20 nm, 1%) during 4 weeks.

若分別測得各初始薄膜的發光強度  $L_0$ ，以及歷經四週的發光強度  $L$ ，計算  $L/L_0$  與時間變遷的關係，可得到如下頁 Figure 7-23 的曲線圖。圖中顯示純 MEH-PPV 的螢光下降幅度最大，四週後發光強度僅為初始強度的 20%。摻混 8% 的 100 nm SiO<sub>2</sub> 的奈米複合薄膜其下降幅度最小，四週後仍保有 46% 亮度。比較不同種類的奈米顆粒，以摻混 SiO<sub>2</sub> 的效果較佳。

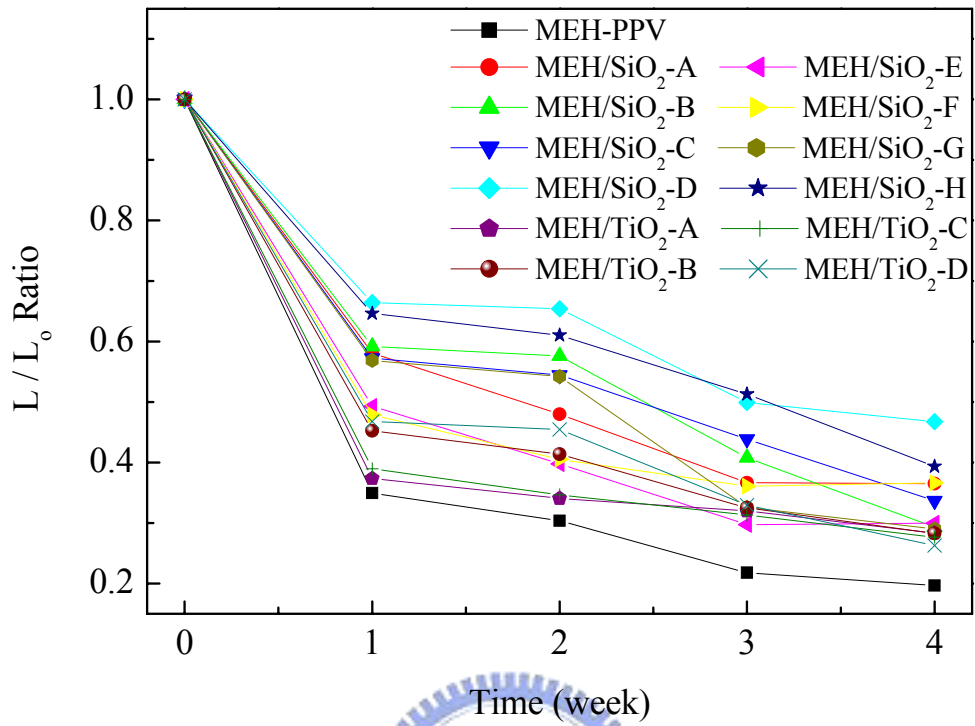
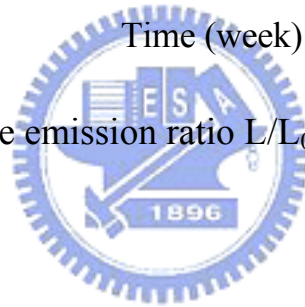


Figure 7-23 Variation of the emission ratio  $L/L_0$  as a function of the nanoparticle concentration.



## 7.3 MEH-PPV 塗佈於奈米孔洞之光學性質

### 7.3.1 溶劑對 MEH-PPV 薄膜光學性質之探討

Figure 7-24 顯示利用不同的溶劑所製備的 MEH-PPV 薄膜(成膜於一般潔淨玻璃基板上)之拉曼光譜。三個光譜相當類似，顯示 MEH-PPV 的結構並不會因為使用溶劑的不同而有所影響。Figure 7-25 顯示三種薄膜的螢光光譜，三個螢光光譜的形狀相當類似，最大放射波長亦相當接近(在 2 nm 以內)，可見不同的溶劑對所形成的薄膜光學性質影響不大。這是因為我們利用相同的塗佈製程，三種溶液的濃度也相同。進一步檢驗光譜，發現以  $\text{CHCl}_3$  做為溶劑所製備出來的薄膜，相對於另外兩種溶劑(Toluene 和 *p*-Xylene)顯示出些許藍位移。三種溶劑的極性大小為  $\text{CHCl}_3 > \text{Toluene} > p\text{-Xylene}$ ，在製備溶液時亦觀察到 MEH-PPV 對三者的溶解度以  $\text{CHCl}_3$  最佳，Toluene 次之，*p*-Xylene 最差。然而三者最終均能將 MEH-PPV 完全溶解，溶液的黏度以 MEH/C 中最小，MEH/X 中最大；顏色上 MEH/C 為橘紅色，MEH/T 和 MEH/X 為紅色。這些不同點或許是造成薄膜在強度及放射波長不同的因素。

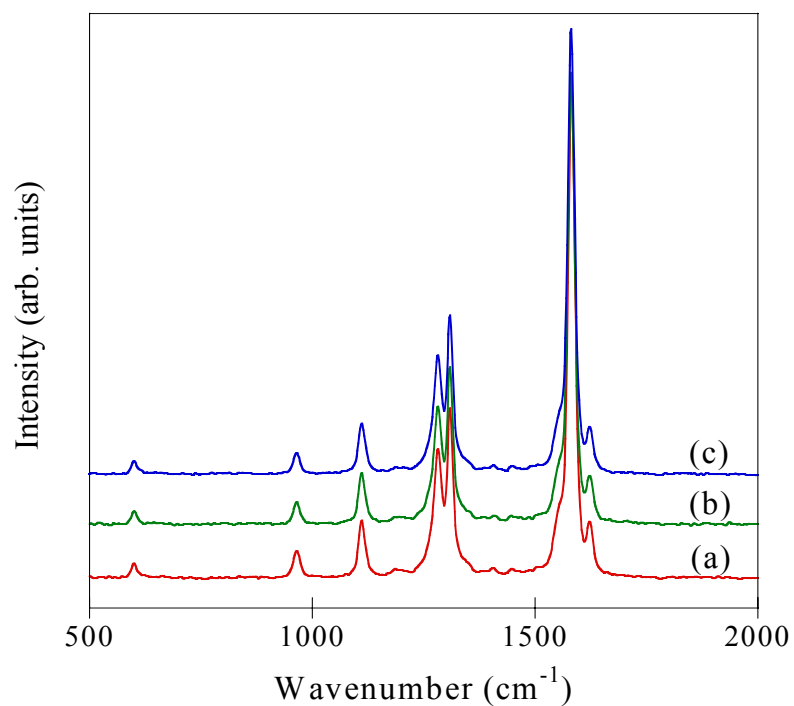


Figure 7-24 Raman spectra of MEH-PPV thin films spin-coated from solutions:

(a) MEH/C; (b) MEH/T; (c) MEH/X.

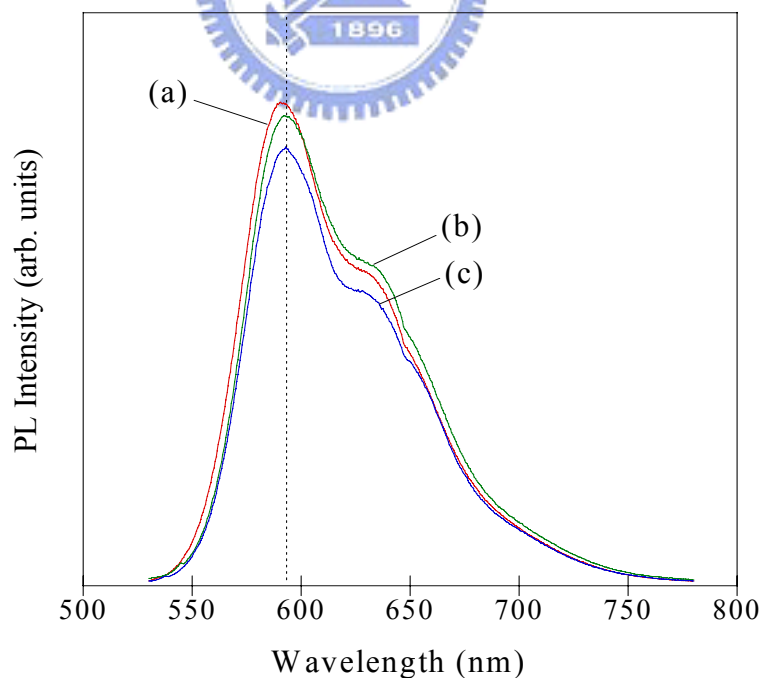


Figure 7-25 PL spectra of MEH-PPV thin films spin-coated from solutions: (a)

MEH/C; (b) MEH/T; (c) MEH/X.

### 7.3.2 孔洞尺寸對 MEH-PPV 光學性質之探討

Figure 7-26 顯示具奈米孔洞的氧化鋁基板的 SEM 照片。孔洞大小從 118 nm 至 18 nm 不等。我們依照相同的 Spin-coating 參數將不同的 MEH-PPV 溶液塗佈成膜於此氧化鋁基板上。Figure 7-27 顯示來自溶液 MEH/C 之拉曼光譜。圖中顯示 MEH-PPV 特徵峰均存在，不因導入奈米孔洞中而有所改變，僅強度有變小的趨勢。這是因為當孔洞的直徑變小，孔洞內體積也跟著變少，可以引入的 MEH-PPV 量變少，導至拉曼光譜的強度變小；然而基本上 MEH-PPV 導入奈米孔洞後，其結構並未產生太大變化。

Figure 7-28 顯示來自溶液 MEH/C 之螢光光譜。由圖譜可知，當 MEH-PPV 導入奈米孔洞後，其螢光光譜產生數點變化：首先最大放射波長產生藍位移，從一般薄膜狀態下的 590 nm，最大可位移至 581 nm；導入孔洞後的螢光放射強度均大於一般薄膜狀態；若將各光譜歸一化 (Normalize) 後可發現導入孔洞後的 MEH-PPV 光譜較窄。這些現象的成因乃是因為高分子鏈被導入不同的奈米孔洞，此時的光學性質接近單一或數條高分子鏈聚集的狀態，原本因主鏈互相靠近而導致能量轉移的現象減少，是以波長產生藍位移且發光強度增加；且孔洞越小，藍位移的幅度越明顯，亦即所謂的奈米尺度效應 (Nano-meter effect)。而主鏈間的能量轉移減少，使得右肩峰強度減弱，也是可預期的結果，因此螢光光譜變窄。

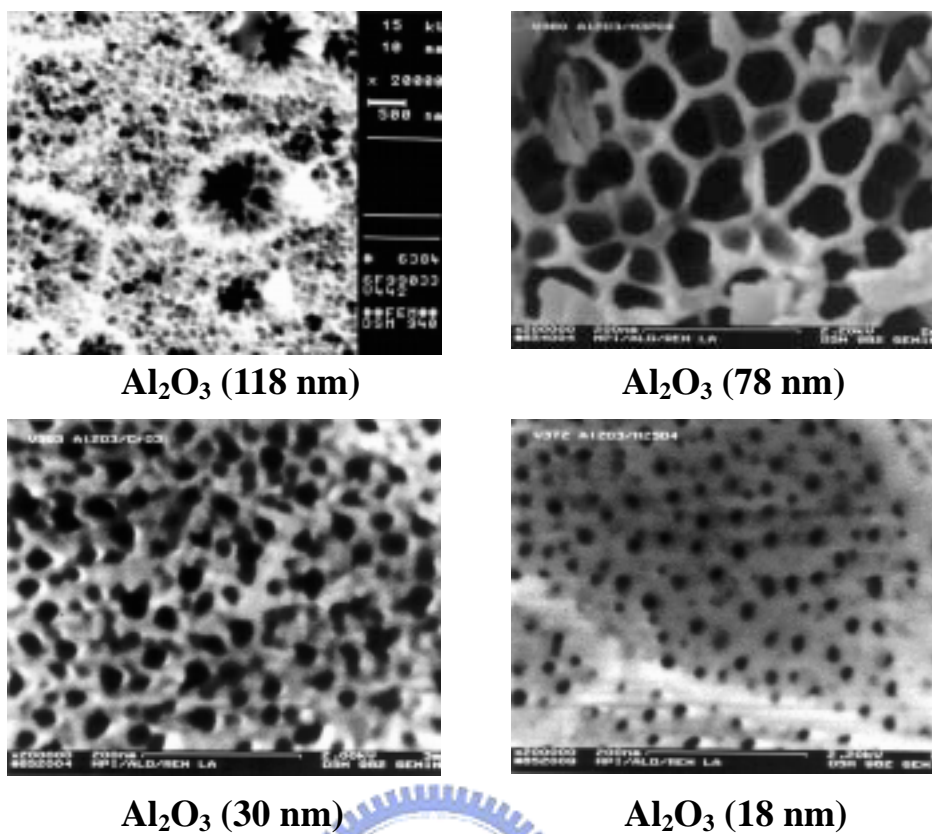


Figure 7-26 SEM images of porous alumina substrates

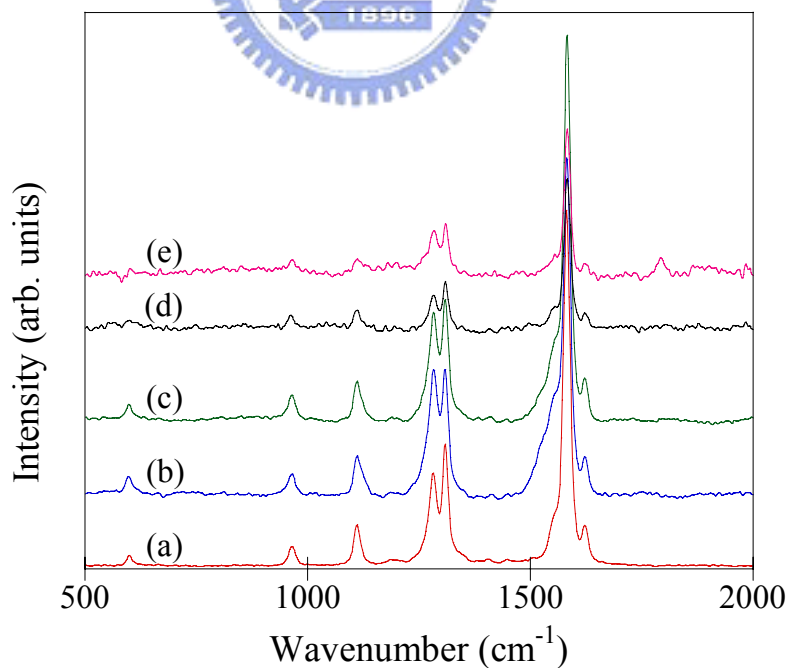


Figure 7-27 Raman spectra of MEH-PPV thin films on (a) glass plate and porous alumina substrates: (b) 118 nm; (c) 78 nm; (d) 30 nm; (e) 18 nm.

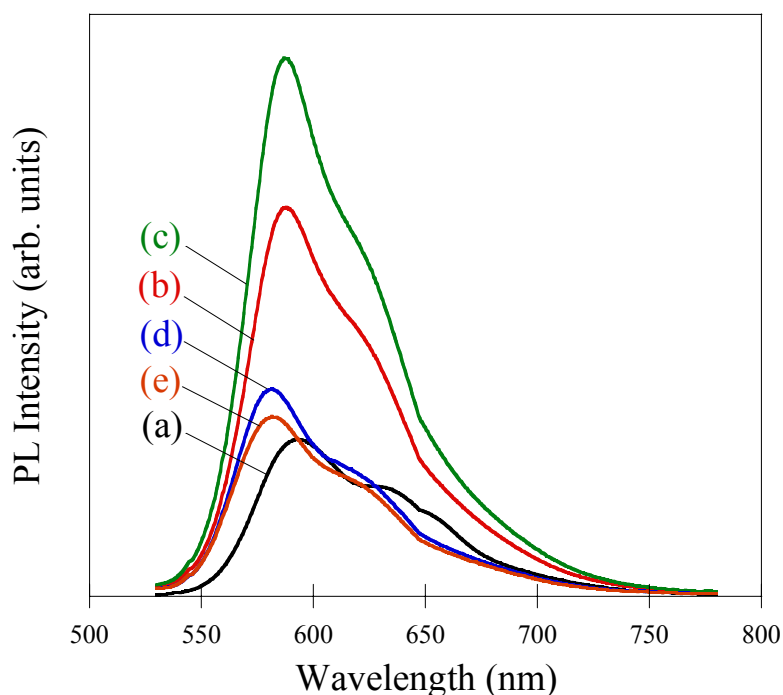
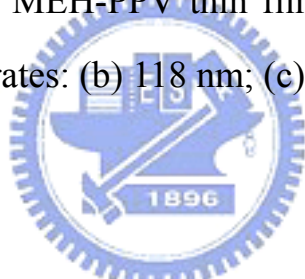


Figure 7-28 PL spectra of MEH-PPV thin films on (a) glass plate and porous alumina substrates: (b) 118 nm; (c) 78 nm; (d) 30 nm; (e) 18 nm.



進一步探討發光波長和孔洞尺寸的關係，我們計算在不同尺寸孔洞中的 MEH-PPV 最大放射波長的藍位移程度，可得到如下頁 Figure 7-29 的曲線圖。圖中顯示三種溶液均有填入孔洞越小，藍位移越大的趨勢。位移的幅度以 MEH/C 最大，MEH/T 次之，MEH/X 最小。可見溶液進入奈米孔洞的過程和溶劑種類有關。前面已提到  $\text{CHCl}_3$  的極性最大，MEH-PPV 在  $\text{CHCl}_3$  中的溶解度最佳，黏度最小，最容易進入奈米孔洞中。進入孔洞的比例越多，能量轉移與損失越少，才會造成較大的藍位移。反之 Toluene 或 *p*-Xylene 屬於極性較小的溶劑，高分子鏈在此類溶液中較易靠近堆疊，鏈移動力



(Chain mobility) 較低 [70]，因此較難進入奈米孔洞中。

Figure 7-30 顯示螢光放射主峰的強度與孔洞尺寸的關係圖。圖中顯示三種溶液填入孔洞後的 MEH-PPV 螢光強度變化有相同趨勢，即螢光強度隨著孔洞尺寸增加而增強，當孔洞大小為 78 nm 時達到最大值，然後再降低。這樣的結果和預期有所出入：原本預期填入越小的孔洞，高分子鏈隔開的效果越明顯，能量轉移及損失越少，應有螢光變強的趨勢。對於這樣的實驗結果，截至目前為止我們並無法提出完美的解釋，然而有幾點可能的原因如下：依據本實驗製程，高分子或許並沒有完全進入奈米孔洞中，有部份殘留在孔洞外，量測到的螢光光譜實際上是孔洞內外兩部份均有貢獻，本實驗得到的位移值不若以往文獻報導的多 [55-57]，可支持此項假設；小於 78 nm 的奈米孔洞可能因為尺寸太小，表面張力 (Surface tension) 太大而不容易將溶液導入 [57]；高分子鏈和孔洞內壁可能產生能量轉移等。

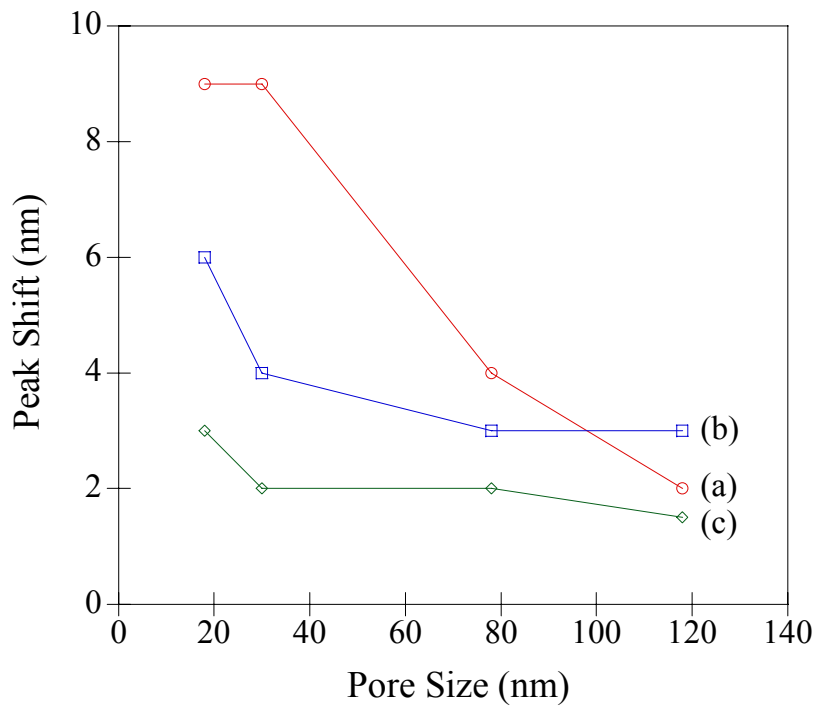


Figure 7-29 Shift of the main PL peak in MEH-PPV/alumina composites as a function of the pore size.

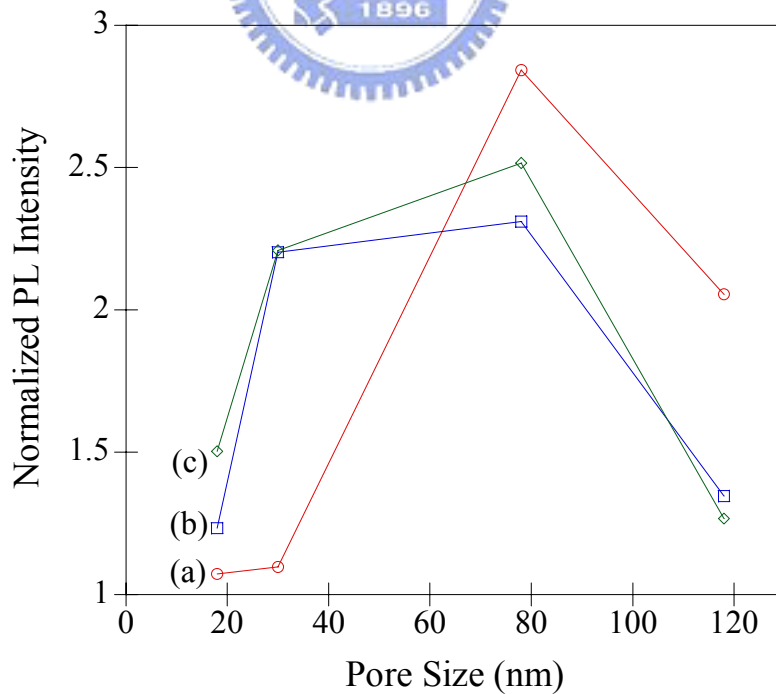


Figure 7-30 Relative intensity variation of the main PL peak in MEH-PPV/alumina composites as a function of the pore size.