

## 4.8 星狀分子之奈米結構探討

文獻<sup>55</sup>中指出，籠狀結構的矽氧烷( $\text{RSiO}_{1.5}$ )<sub>8</sub>(T<sub>8</sub>)本身具有高結晶性(crystalline)，可以形成大小約為 1.5 nm 的六方體系結晶體<sup>56</sup>(hexagonal crystal structure，又可視為rhombohedral菱形)，內部Si-Si原子間的直徑約為 0.54 nm。一般取代基為烷基(alkyl)的矽氧烷(T<sub>8</sub>)，中心的籠狀結構可視為一個球體，八個角落上的取代基環繞著球體中心，並使得POSS分子分散在六方平面上形成六方體系結晶體(Fig. 4.51)。

基於 POSS 結構即具有奈米尺寸的特性，本章節將進一步地利用廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)，來分析星狀發光材料 POSS 1 ~ POSS 3 之結晶形態及粒子大小。

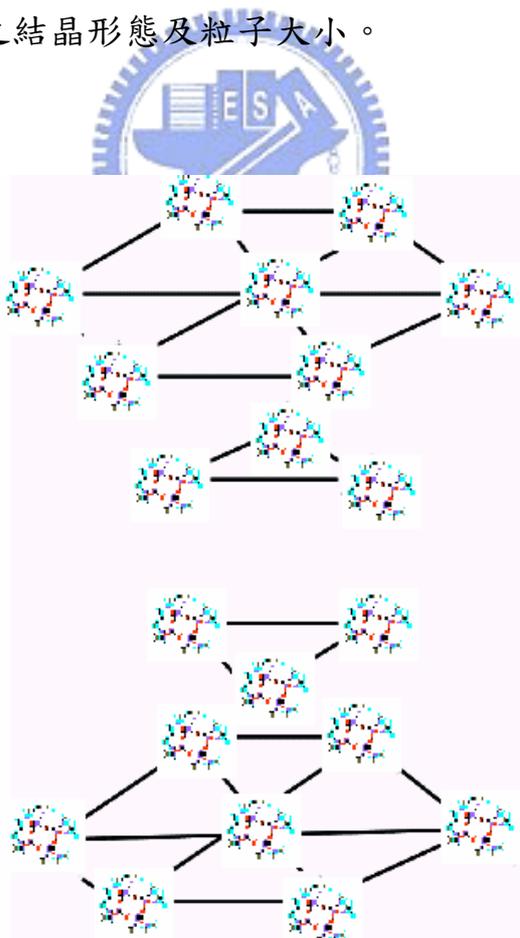


Fig . 4.51 Schematic of hexagonally packed POSS molecules

### 4.8.1 廣角 X 光繞射儀

#### (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)

當 X-ray( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )經過結晶性的分子時，對於分子中有規則排列的晶格平面會產生繞射的現象。經由繞射角( $2\theta$ )的大小與強度，可以分析其晶格的種類及大小。WAXD 的理論基礎為布拉格(Bragg)定律，公式如下：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中：

$2\theta$ ：繞射角

$d$ ：繞射晶格平面間距

$\lambda$ ：X-ray 波長(1.54  $\text{\AA}$ )

本研究所採用的POSS其角落上 8 個取代基皆為 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。由 Fig. 4.52 WAXD的  $2\theta$  可以算出POSS的結晶形態，並將數據整理於 Table 4.13 中。

Table 4.13 POSS之六方體系結晶體<sup>49</sup>

$2\theta$ (deg)	$d$ -spacing( $\text{\AA}$ )	$Hkl$	Intensity*
8.0	11.04	101	VS
10.7	8.25	110	M
18.7	4.74	113	M
24.2	43.68	312	M

\* VS,very strong;M,middle

所求出的面距( $d$ -spacing)代入六方晶體之面距公式(式 1)，即可求出 POSS 六方晶體結構之  $a = 16.5 \text{ \AA}$ ， $c = 17.4 \text{ \AA}$ 。

Hexagonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{----- (1)}$$

進一步地，我們將接上發光單體的星狀發光材料 POSS 1~POSS 3 與單純的 POSS 做比較(Fig. 4.52 及 Fig. 4.53)。結果發現，接上有機發光單體後，其 WAXD 圖譜只有於 7.3 deg 附近有繞射峰，其餘的繞射峰因有機發光分子的導入而趨向非晶相(amorphous)狀態。此外，星狀發光材料其第一個繞射峰角度(7.3 deg)明顯較單純 POSS 的繞射峰(8.0 deg)來得小，根據布拉格定律( $2d\sin\theta = n\lambda$ )可以推知，因為引入發光基團於 POSS 上，使得 POSS 的結晶面距變大(Table 4.14)。

Table 4.14 星狀分子與POSS之*d*-spacing比較

	$2\theta$ (deg)	<i>d</i> -spacing(Å)	<i>hkl</i>
POSS	8.0	11.04	101
POSS 1	7.35	12.01	101
POSS 2	7.30	12.09	101
POSS 3	7.30	12.09	101

除了往小角度位移外，繞射峰也有變寬(broader)的跡象，且基準線(baseline)也變得較不平整，這些都是晶格結構大小改變的佐証。另外，晶格排列的紊亂性(disorder)增加或分子結構中取代基結構的不對稱(anisotropic)，都是造成繞射峰變寬的因素之一。

即使因引入發光單體而使得中心核 POSS 之晶格結構有些改變，我們還是可以由 WAXD 看出星狀發光材料因有 POSS 的存在而具有奈米尺寸的晶格結構。

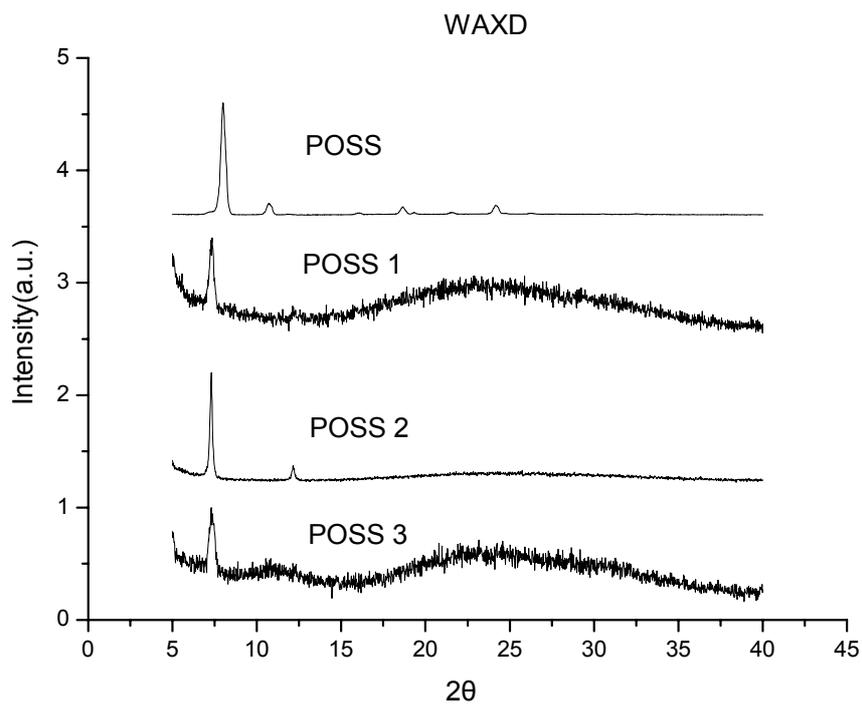


Fig . 4.52 WAXD of POSS and POSS 1 ~ POSS 3

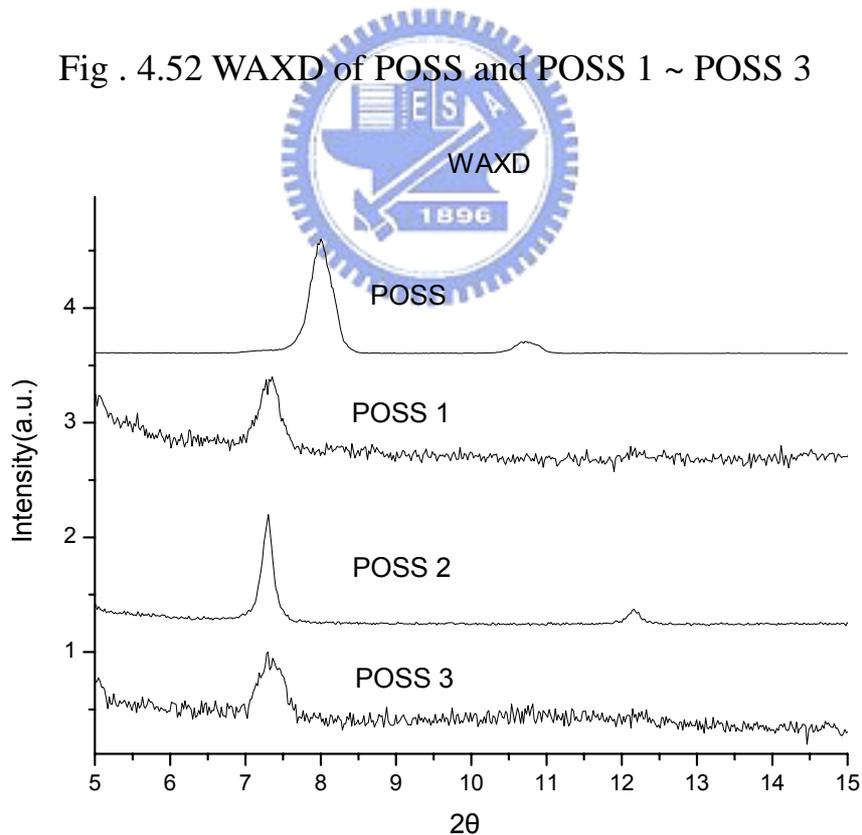


Fig . 4.53 WAXD from 5 deg to 15 deg

## 4.8.2 掃描式電子顯微鏡

### (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是觀察粒子大小、形狀與分佈情形的直接方式。Fig. 4.54 ~ Fig. 4.56 為星狀發光材料之 SEM 圖。圖中顯示 POSS 1 ~ POSS 3 為直徑大小約 20 nm 的圓形粒子，且具有均一性的分佈。

由 SEM 得知，星狀發光分子 POSS 1 ~ POSS 3 的確為具發光特性的有機奈米材料。

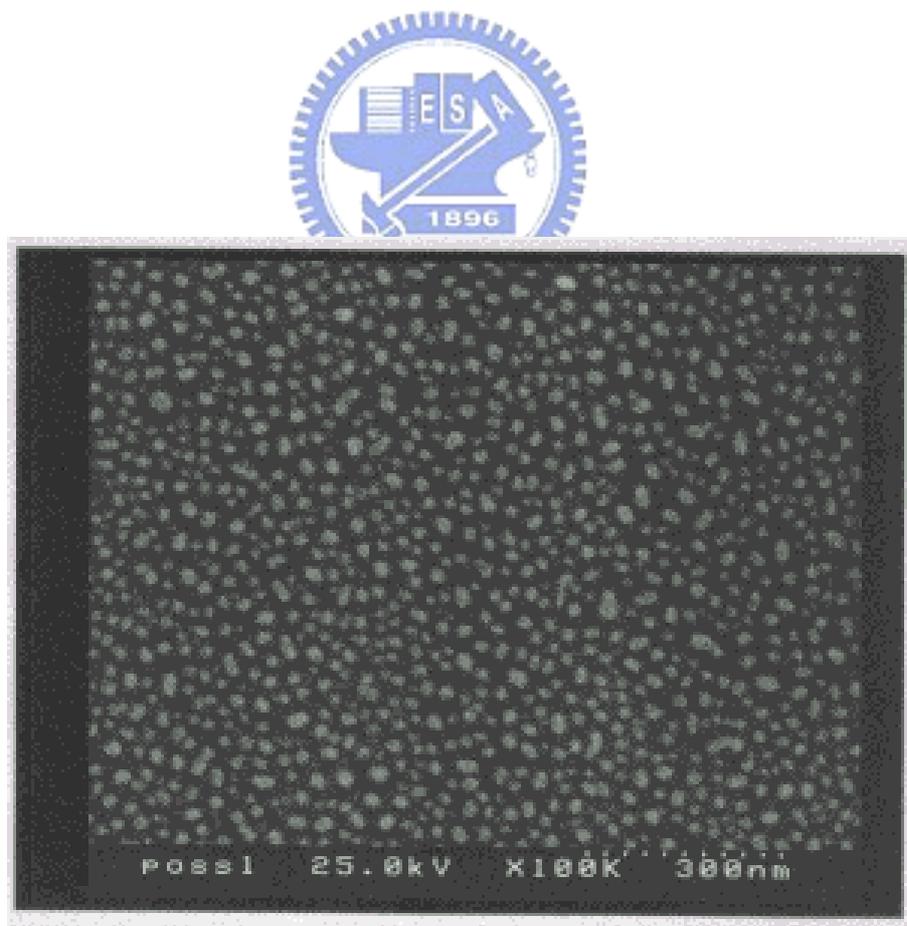


Fig . 4.54 SEM of POSS 1

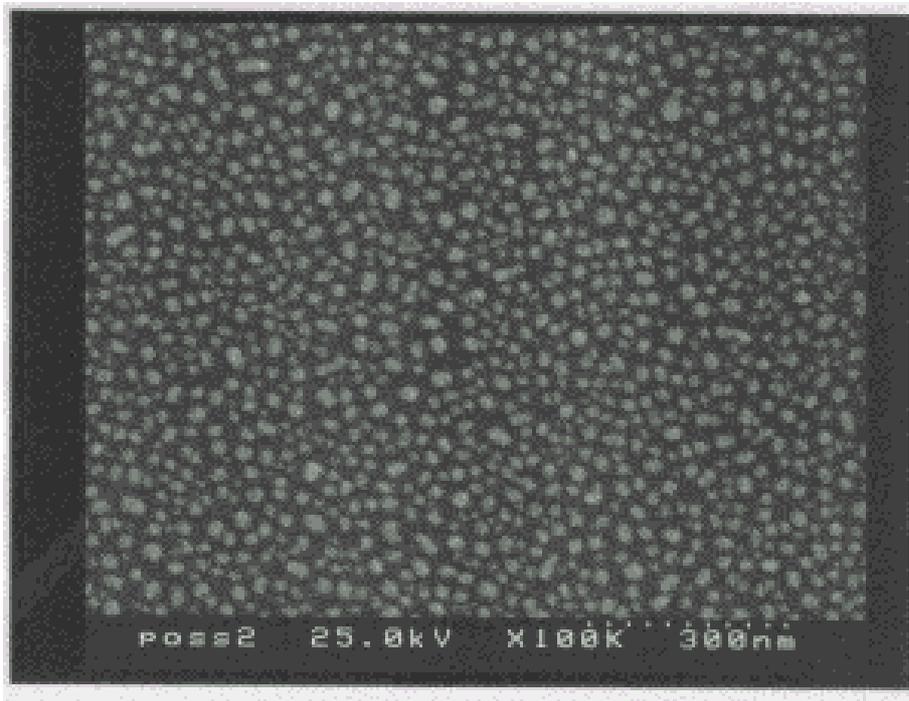


Fig . 4.55 SEM of POSS 2

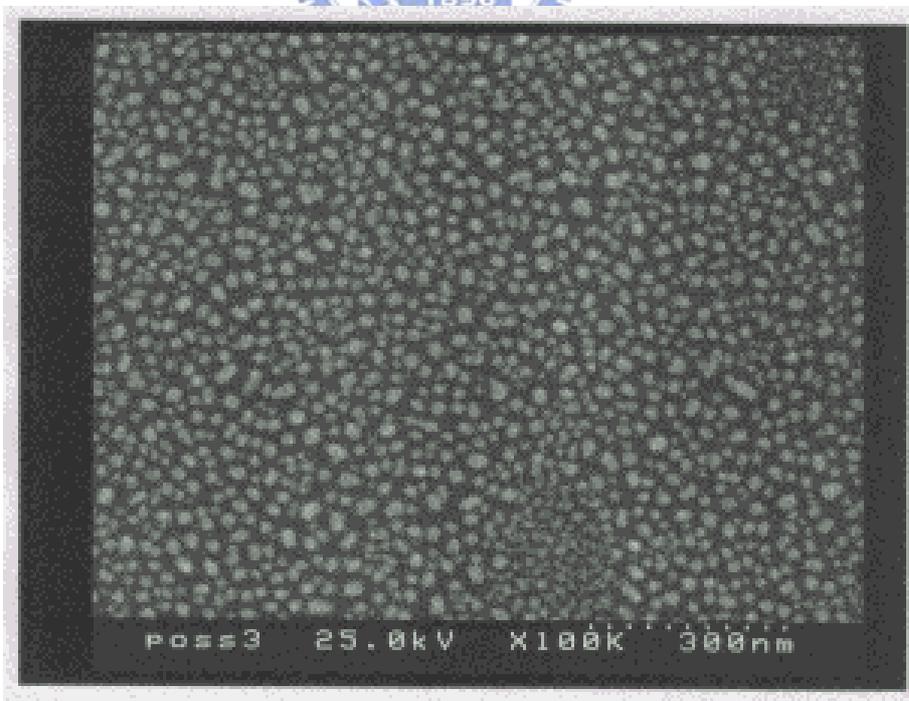


Fig . 4.56 SEM of POSS 3