


國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

有機發光二極體用高分子奈米複合材料之光電
性質研究

Study on the optical and electrical properties of
polymer nanocomposites for organic light emitting
diodes



研究生：李智文 Chih-Wen Lee

指導教授：許千樹 博士 Dr. Chain-Shu Hsu

阮善法 博士 Dr. Thien-Phap Nguyen

中華民國九十七年七月

有機發光二極體用高分子奈米複合材料之光電性質研究

Study on the optical and electrical properties of polymer
nanocomposites for organic light emitting diodes

學生：李智文

Student : Chih-Wen Lee

指導教授：許千樹 博士

Advisers : Dr. Chain-Shu Hsu

阮善法 博士

Dr. Thien-Phap Nguyen



博士論文

A Thesis Submitted to Insitute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree of Ph.D.

in

Applied Chemistry

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

有機發光二極體用高分子奈米複合材料之光電性質研究

學生：李智文

指導教授：許千樹 博士

阮善法 博士

國立交通大學 應用化學研究所 博士班

摘要

本研究內容主要利用雙苯環取代的 PPV 聚合物(DP-PPV)衍生物和 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點光電性質研究和元件陷域能階的探討。此外我們也合成新的磷光 Pt 金屬錯合物，並探討其光電性質與陷域能階的研究。

本研究的第一部分，我們利用兩種不同雙苯環取代的PPV聚合物(DP-PPV)的衍生物，分別是一個苯環取代，另一個為fluorene取代基團取代的高分子，將兩種不同比例共聚的高分子(分別為P1 和P2)和CdSe/ZnS量子點摻混，其元件的結果可以獲得大幅的提升。在P1 中，元件的最大亮度為 697 cd/m²在，最大效率則為 0.23 cd/A，在摻混CdSe/ZnS量子點後，元件的亮度可以提升到 2794 cd/m²，效率也提升為 0.9 cd/A。而在P2 的系統中，亮度從 3949 cd/m²提升到 8192

cd/m²，效率則從 0.23 cd/A 提高至 1.27 cd/A。從 hole-only 和 electron-only 元件可以發現，CdSe/ZnS 量子點在元件中扮演電洞阻擋的功能，藉由平衡電子和電洞的速率，進而增加再結合的機率，以提高元件的效能。

在本研究的第二部分，利用 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點的有機發光二極體元件中，元件的提昇現象也是可以被觀察到。最大亮度可以從 65 cd/m² 增加到 155 cd/m²，最大效率則從 0.005 cd/A 提高至 0.03 cd/A。利用電荷深層能階瞬間光譜儀(Q-DLTS)儀器來研究 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點元件中的陷域能階和參數。從 Q-DLTS 圖譜的結果中發現，CdSe/ZnS 量子點的添加不但可以產生一個新的陷域，也可以讓原本 MEH-PPV 高分子元件中的陷域密度降低，進而降低電子電洞在元件中被陷域補抓的機會而增加再結合的機率，提高元件的表現。

最後我們合成含 Pt 金屬的磷光錯合物，將此材料製作成有機發光元件，元件的驅動電壓為 15 V，最大亮度為 607 cd/m²，最高效率則為 0.28 cd/A。從 Q-DLTS 圖譜得知在 PVK+PBD 的系統中，主要有三個不同的陷域型態，活化能分別為 $E_{T1} = 0.33$ eV、 $E_{T2} = 0.4$ eV 和 $E_{T3} = 0.51$ eV。而在摻混 Pt 錯合物之後，有兩個陷域依然存在 (Peak I and Peak III)，另一個陷域則消失了 (Peak II)，另外還產生了新的兩個陷域 (Peak IV and Peak V)，活化能分別是 $E_{T4} = 0.25$ eV 和 $E_{T5} = 0.18$ eV。我

們認為消失的陷域可能扮演載子的淬滅中心，而新生成的陷域可能有利於電子和電洞的平衡，進一步提升元件的表現。



Study on the optical and electrical properties of polymer nanocomposites for organic light emitting diodes

Student : Chih-Wen Lee

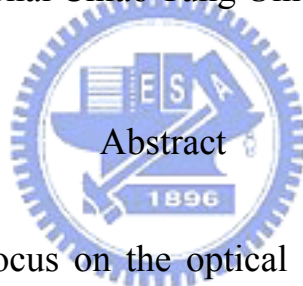
Advisers : Dr. Chain-Shu Hsu

Dr. Thien-Phap

Nguyen

Department (Institute) of Applied Chemistry

National Chiao Tung Univeristy



This study mainly focus on the optical and electrical properties of nanocomposites formed by blending diphenyl substituted DP-PPV derivatives and MEH-PPV polymers with CdSe/ZnS quantum dots. Furthermore, we synthesize a new Pt-contained phosphorescence material. It's electro-optical properties and trap behavior are also investigated.

In the first part of this study, we reported the investigation of two different poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) (DP-PPV) derivatives polymers (named P1 and P2) with one phenyl and one fluorenyl substituents are used. The performance of organic light emitting devices can be improved by incorporating CdSe/ZnS quantum dots into the polymer films. The device brightness of P1 polymer can be increased from 697 cd/m² to 2794 cd/m². The efficiency can also be improved from

0.23 cd/A to 0.9 cd/A at 10V when CdSe/ZnS quantum dots are included. From the results of hole-only and electron-only devices, it seems that CdSe/ZnS quantum dots can act as a hole blocking layer. The balance of hole and electron mobilities results in increasing the exciton recombination.

In the second part of this study, organic light emitting diodes (OLEDs) were fabricated by using a nano-composite made by mixing MEH-PPV with CdSe/ZnS quantum-dots (QDs). The luminance and efficiency of the nano-composite devices were found to be improved. Incorporation of QDs to the polymer enhances the device luminance from 65 cd/m² to 180 cd/m² and the yield from 0.005 cd/A to 0.03 cd/A. The charge-based Deep Level Transient Spectroscopy (Q-DLTS) technique were used to investigate the effect of QDs on the electrical transport by determining the trap states. The trap measurements revealed that a new trap level is detected for the nano-composite devices, the result is attributed to defects of the nanoparticles. Furthermore, the density of the existing traps of the polymer decreased. We suggest that the dispersed QDs can inhibit the trapping centers, which are responsible for the quenching of luminescence.

Finally, we synthesize a new Pt phosphorescent complex. The devices based on Pt phosphorescent complex has the turn-on voltage of 15V and emit an orange light with a brightness of 607 cd/m² and an external quantum efficiency of 0.28 cd/A. We also use the charge based deep level transient spectroscopy (Q-DLTS) to study the trap properties and to compare the different behavior of traps with and without Pt complex. The Q-DLTS spectra reveals three different trap states in the device without Pt complex. The activation energy for each traps are $E_{T1} =$

0.33 eV , $E_{T2} = 0.4 \text{ eV}$ and $E_{T3} = 0.51 \text{ eV}$. Incorporating Pt complex to the device, there are two new peaks arising (peak IV and V) and two peaks (peak I and III) remain existing . Futhermore, one peak (peak II) is disappear. We suggest that vanish trap (peak II) maybe acts as a quenching center and new peaks (peak IV and V) could balance the mobility of hole and electron to improve the device performance.



謝 誌

轉眼，博士的求學即將告一個段落。回想這段歲月，有歡笑、有淚水、有挫折、有喜悅，我會把這些難得的感受，帶往我下個人生旅程。

博士就讀期間，首先要感謝我的指導教授許千樹老師，許老師對於研究上的要求與執著，確實讓我獲益良多。更感謝老師在我博四那年，讓我到法國南特大學進行兩年的研究機會，這兩年的時間，確實讓我獲得許多寶貴的人生經驗。同時感謝阮善法教授在我停留法國期間，對我研究和生活上的幫忙與照顧，讓我能夠順利的完成在法國的學業。也感謝口試委員孟心飛教授、陳信龍教授、陳文章教授和 S. Lefrant 教授對我論文的提問和指正。

實驗室就像個大家庭，實驗能夠順利的完成，實驗室的每個成員都給了最大的幫忙。首先感謝勝雄、小百、永鑫和晉彥學長經驗的傳承與指導，再來感謝一起打拼奮鬥的軍浩、robby、大楠、興銓、阿慶、永明，大家彼此間的鼓勵與支持，讓這一路的苦悶的求學過程，有了最溫暖的相伴。最後感謝學弟妹建宏、敏碩、小施、小毛、弘益、建凱、月評、建呈、杰修、信嵐、大 pay、小 pay、又加、韋伯、迪迪、小 P、彧群、林芳、鈺婷，實驗室有了你們的加入，變得更有活力與朝氣。還有感謝實驗室助理小燕和欣怡的幫忙，讓許多瑣碎的行

政工作得以順利。

最後感謝我親愛的家人，有了你們默默的支持與鼓勵，得以讓我在無後顧之憂的情況下順利的完成我的博士學業。



目 錄

中文摘要	I
英文摘要	IV
謝誌	VII
目錄	IX
表目錄	XI
圖目錄	XII
第一章	緒論.....	
1.1	有機電激發光簡介.....	1
1.2	有機電激發光機制.....	5
1.3	聚對苯乙烯於發光元件上之應用.....	9
1.4	奈米材料之簡介.....	11
1.5	量子侷限效應.....	12
1.6	奈米材料在有機發光二極體元件上的應用.....	14
1.7	有機半導體缺陷簡介.....	16
1.8	有機半導體缺陷的研究.....	17
1.9	磷光元件之發展.....	19
1.10	研究動機.....	22
第二章	實驗部份.....	
2.1	測試儀器.....	24
2.2	聚合物和磷光材料的合成.....	28
2.3	奈米顆粒 CdSe/ZnS 合成.....	28
第三章	結果與討論.....	
3.1	高分子 P1 和 P2 與 CdSe/ZnS 量子點的特性分析.....	32
3.1.1	GPC 量測.....	32
3.1.2	紫外可見光譜與螢光光譜之分析.....	32

3.1.3	循環伏安計量分析·····	34
3.2	高分子 P1 和 P2 摻混 CdSe/ZnS 量子點發光二極體元 件製作與光電性質分析·····	37
3.2.1	發光元件的結構與製作·····	37
3.2.2	元件光電性質之量測·····	38
3.3	Hole only 與 electron only 元件的製作及結構·····	43
3.3.1	Hole only 與 electron only 元件之結果與討論·····	43
3.4	MEH-PPV 高分子材料和 CdSe/ZnS 量子點·····	47
3.5	MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點元件的製作···	47
3.6	測試儀器·····	47
3.7	高分子 MEH-PPV 摻混 CdSe/ZnS 量子點光學性質和 元件特性鑑定·····	48
3.7.1	CdSe/ZnS 量子點紫外可見光吸收與螢光發光光譜···	48
3.7.2	MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點紫外可見光吸 收與螢光發光光譜·····	48
3.7.3	MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點電子顯微鏡	50
3.7.4	元件光電性質的量測·····	53
3.8	電荷深層能階瞬間光譜儀(Q-DLTS)研究·····	57
3.9	磷光材料 Pt 錯合物的結構鑑定與光學性質研究·····	68
3.9.1	Pt 磷光錯合物的結構鑑定·····	68
3.9.2	Pt 磷光錯合物的紫外可見光光譜與螢光光譜之分析	68
3.10	有機發光二極體光電性質與缺陷研究·····	70
3.10.1	元件的結構與製作·····	70
3.10.2	元件光電性質之量測·····	70
3.10.3	電荷深層能階瞬間光譜儀(Q-DLTS)研究·····	72
第四章	結論·····	82
第五章	參考文獻·····	84
	學術著作·····	89

List of Tables

Table 2-1.	Glass-cleaning process.....	26
Table 3-1.	Molecular weights and molecular weight distributions of polymers P1 and P2.....	32
Table 3-2.	Optical properties of P1 and P2.....	34
Table 3-3.	Band gap and energy level values of P1 and P2 polymers.....	37
Table 3-4.	Device performances using pristine polymers and their nanocomposites as the active layer.....	42
Table 3-5.	The devices performances for MEH-PPV and MEH-PPV +CdSe/ZnS composites	56
Table 3-6.	Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT/ MEH- PPV+ (CdSe/ZnS) / Al devices.....	67
Table 3-7.	Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT/ PVK+ PBD/Al devices	77
Table 3-8.	Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT /PVK + PBD+Pt complex/Al devices.....	81

List of Figures

Fig. 1-1.	Small molecular OEL device prepared by Tang <i>et al.</i>	2
Fig. 1-2.	Structures of some common small molecules.....	3
Fig. 1-3.	PPV 元件結構.....	4
Fig. 1-4.	Structures of some common polymer materials.....	5
Fig. 1-5.	Structure of a single layer OLED device.....	6
Fig. 1-6.	激發態電子的緩解機制.....	8
Fig. 1-7.	多層元件結構.....	9
Fig. 1-8.	The synthetic route of precursor approach in PPV.....	10
Fig. 1-9.	DP-PPV 和其衍生物.....	11
Fig. 1-10.	表面原子數與內部原子數的比值關係圖.....	12
Fig. 1-11.	金屬與半導體之塊材及奈米材料的能帶結構圖.....	13
Fig. 1-12.	奈米材料量子井示意圖.....	14
Fig. 1-13.	奈米材料的尺寸與發光波長變化圖。由左而右分別代表 InAs、InP、CdSe 奈米晶粒，粒徑尺寸愈小發光波長愈短.....	15
Fig. 1-14.	PPV 能階圖和陷域分布情形.....	18
Fig. 1-15.	螢光與磷光的放光機制 OLED 元件放光機制.....	19
Fig. 1-16.	PtOEP 化學結構.....	20
Fig. 1-17.	The structure of Iridium complex materials.....	20
Fig. 1-18.	不同重金屬磷光材料之能量轉移.....	21
Fig. 2-1.	Principle of Q-DLTS instrument.....	28
Fig. 2-2.	Chemical structure of polymer P1 and P2.....	30
Fig. 2-3.	Chemical structure of MEH-PPV polymer.....	31

Fig. 2-4.	Synthesis of Pt-Fluorene comple.....	31
Fig. 3-1.	UV-vis absorption and PL spectra of P1 in solution and thin film state.....	33
Fig. 3-2.	UV-vis absorption and PL spectra of P2 in solution and thin film state.....	33
Fig. 3-3.	UV-vis absorption and PL spectra of CdSe/ZnS quantum dot.....	34
Fig. 3-4.	Cyclic voltammograms of P1.....	36
Fig. 3-5.	Cyclic voltammograms of P2.....	36
Fig. 3-6.	PEDOT/PSS structure.....	37
Fig. 3-7.	L-V curves for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.....	39
Fig. 3-8.	Y-V curves for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.....	40
Fig. 3-9.	EL spectra for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.....	40
Fig. 3-10.	L-V curves for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.....	41
Fig. 3-11.	Y-V curves for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.....	41
Fig. 3-12.	EL spectra for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.....	42
Fig. 3-13.	Current density versus voltage for P1 and P1+QDs.....	45
Fig. 3-14.	Current density versus voltage for P2 and P2+QDs.....	45
Fig. 3-15.	log μ versus electric field for P1 and P1+QDs.....	46
Fig. 3-16.	log μ versus electric field for P2 and P2+QDs.....	46
Fig. 3-17.	Energy diagram of P1 、 P2 and QD.....	47
Fig. 3-18.	UV-Vis absorption and PL emission spectra of CdSe/ZnS.....	48
Fig. 3-19.	UV-Vis absorption and PL emission spectra of MEH-PPV and CdSe /ZnS.....	49
Fig. 3-20.	UV-Vis absorption and PL emission spectra of MEH - PPV + CdSe / ZnS composites in film state.....	50

Fig. 3-21.	SEM images of (a) CdSe/ZnS.....	51
Fig. 3-21.	SEM images of (b) MEH-PPV+ CdSe /ZnS.....	51
Fig. 3-21.	TEM images of (c) CdSe/ZnS.....	52
Fig. 3-21.	TEM images of (d) MEH-PPV+ CdSe /ZnS.....	52
Fig. 3-22.	EL spectra of MEH-PPV and MEH-PPV+CdSe/ZnS composites devices.....	54
Fig. 3-23.	Current density-voltage curves of MEH-PPV and MEH- PPV+ CdSe /ZnS composites devices.....	54
Fig. 3-24.	Luminance-voltage curves of MEH-PPV and MEH- PPV+CdSe/ZnS composites devices.....	55
Fig. 3-25.	Yield-voltage curves of MEH-PPV and MEH-PPV + CdSe/ZnS composites devices.....	55
Fig. 3-26.	Energy level diagram of device structure ITO/PEDOT/ MEH-PPV + (CdSe/ZnS)/Al.....	56
Fig. 3-27.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV/ Al device using an offset $V_0 =$ $0V$, a charging voltage $\Delta V = + 1V$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300 K$	58
Fig. 3-28.	Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1 s$ and a charging voltage $\Delta V = + 1 V$	59
Fig. 3-29.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 1V$ and charge time $t_c = 1 s$ for different temperature from $T=270-320 K$	59
Fig. 3-30.	Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging	

	time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1$ V.....	60
Fig. 3-31.	Peak II obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO /PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1$ V.....	60
Fig. 3-32.	Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO /PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1$ V.....	61
Fig. 3-33.	Arrhenius curve for Peak I of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.....	61
Fig. 3-34.	Arrhenius curve for Peak II of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.....	62
Fig. 3-35.	Arrhenius curve for Peak III of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.....	62
Fig. 3-36.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.2 % QD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 1$ V and charge time $t_c = 1$ s for different temperature from $T=270-320$ K.....	63
Fig. 3-37.	Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV+0.2% QD diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = + 1$ V.....	63
Fig. 3-38.	Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO / PEDOT:PSS/MEH-PPV+0.2%QD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1$ V....	64
Fig. 3-39.	Arrhenius curve for Peak V of the	

	ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.2 %QD/Al device.....	64
Fig. 3-40.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.4 % QD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 1V$ and charge time $t_c = 1$ s for different temperature from $T=270-320$ K.....	65
Fig. 3-41.	Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV+0.4% QD diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = +$ 1V.....	65
Fig. 3-42.	Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/MEH-PPV+0.4%QD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1V$.	66
Fig. 3-43.	Arrhenius curve for Peak V of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.4 %QD/Al device.....	66
Fig. 3-44.	Comparision of Q-DLTS spectra recorded in pure MEH-PPV and adding 0.2% and 0.4% QD diodes at 300 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: ΔV $= + 1V$	67
Fig. 3-45.	Molecular structure of Pt complex.....	68
Fig. 3-46.	Molecular packing diagram of π stacking for Pt complex.	69
Fig. 3-47.	UV-vis absorption and PL spectra of Pt complex in toluene.....	69
Fig. 3-48.	Luminance-yield-voltage curves for the devices of Pt complex.....	70

Fig. 3-49.	Current-voltage curve for the devices of Pt-Fluorene complex.....	71
Fig. 3-50.	EL spectrum for the devices of Pt-Fluorene complex.....	71
Fig. 3-51.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300$ K.....	73
Fig. 3-52.	Resolved Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/ PVK+PBD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for charging time 1 s at $T=300$ K.....	74
Fig. 3-53.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al device in using a charging time $\tau_c = 1s$ and a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different temperatures in the range 270-330 K.....	74
Fig. 3-54.	Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.....	75
Fig. 3-55.	Peak II obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.....	75
Fig. 3-56.	Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.....	76
Fig. 3-57.	Arrhenius plots for Peak I to III obtained from the	

	Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$	76
Fig. 3-58.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt complex/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6\text{V}$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300 \text{ K}$	77
Fig. 3-59.	Resolved Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/ PVK +PBD+Pt complex/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6\text{V}$ for charging time 1 s at $T=300 \text{ K}$	78
Fig. 3-60.	Q-DLTS spectra measured on a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt-complex/Al device in using a charging time $\tau_c = 1\text{s}$ and a charging voltage $\Delta V = +$ 6V for different temperatures in the range 270-330 K.....	78
Fig. 3-61.	Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1 \text{ s}$, a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$	79
Fig. 3-62.	Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1 \text{ s}$, a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$	79
Fig. 3-63.	Peak IV obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1 \text{ s}$,	

a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$ 80

Fig. 3-64. Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1 \text{ s}$, a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$ 80

Fig. 3-65. Arrhenius plots for Peaks obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt complex/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging voltage: $\Delta V = + 6 \text{ V}$ 81



第一章 緒論

1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，1953 年 Bernanose 等人對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象 [1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 或 II-VI 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (Thin film electroluminescence panel)，例如硫化鋅 (ZnS)。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏特以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低 [2]。至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有 AlCl_3 -Anthracene (陰極) 和 Na-Anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的發光元件 [3-4]，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但受限於當時的設備與製作方法，製備出來的單晶層厚度較厚，一般仍需要超過 100 伏特的電壓才能將其驅動發光，無法成為優良的 EL 元件，所以其後十數年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件，並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 Anthracene 衍生物的元件 [5]，利用重複多次的單層分子成膜，大幅降低有機發光層的厚度，連帶地使驅動電壓下降，才使得有機電激發光研究開始步入實用化的階段。

1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 利用真空蒸鍍非晶系 (Amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質介面 (Hetero-junction) 多層有機薄膜之元件結構 [6] (如 Fig. 1-1 所示)，以氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極及陰極，芳香烴胺類 (Aromatic diamine) 作為電洞傳輸層 (Hole transport layer)，8-Hydroxyquinoline aluminum (Alq_3)

當作發光層 (Emission layer)，發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件。他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (操作電壓 < 10 Volt，量子效率 > 1%) 及穩定性，成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件，也因此激起了世人對 OEL 的興趣，並廣泛積極地投入研究。

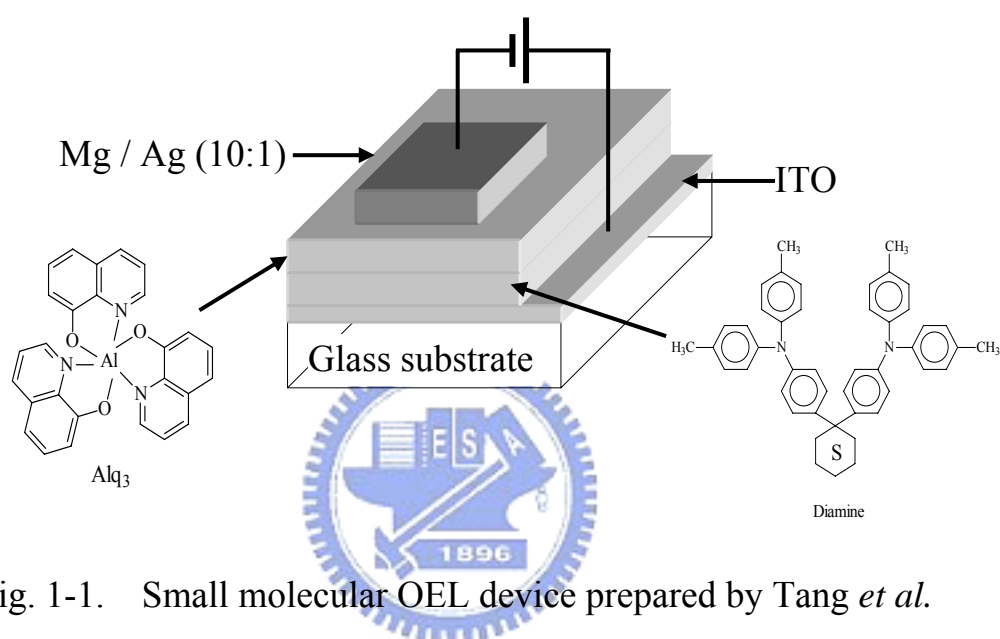


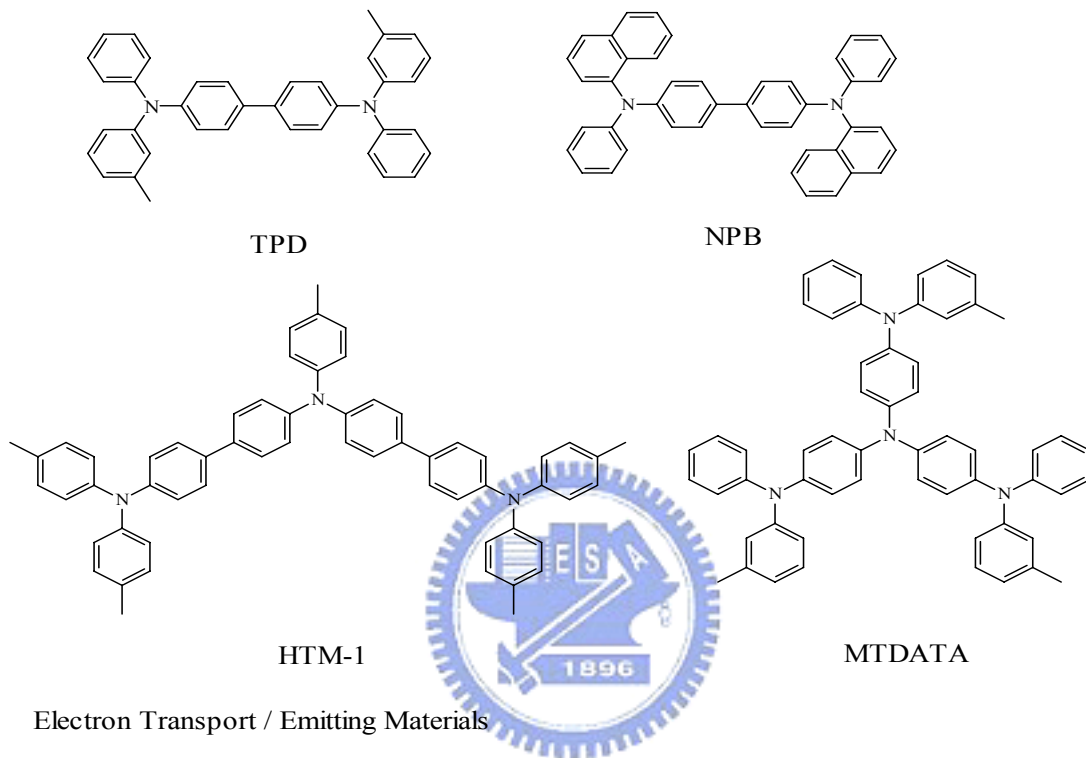
Fig. 1-1. Small molecular OEL device prepared by Tang *et al.*

該元件的特徵是採用具有孤電子對 (Lone electron pair) 的芳香胺類做為電洞傳輸層，增加電洞的傳輸效果，另採用能吸引電子的鋁錯合物 Alq₃ 做為電子傳輸層 (Electron transport layer) 兼發光層，將載子封閉在有機層中，使再結合 (Recombination) 效率大幅提昇，而且有機層膜厚只有 1000 Å，才得以實現以 10 Volt 低電壓驅動，得到 1000 cd/m² 以上的劃時代亮度。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料以有機小分子為主 (見 Fig. 1-2)。

在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等人已利用旋轉塗佈方式 (Spin-coating) 製作出第一個高分子的 OEL 元件 [7]，當時所利用的材料是 Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓

有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 所發表，利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件[8]，結構如 Fig. 1-3 所示。

Hole Transport Materials



Electron Transport / Emitting Materials

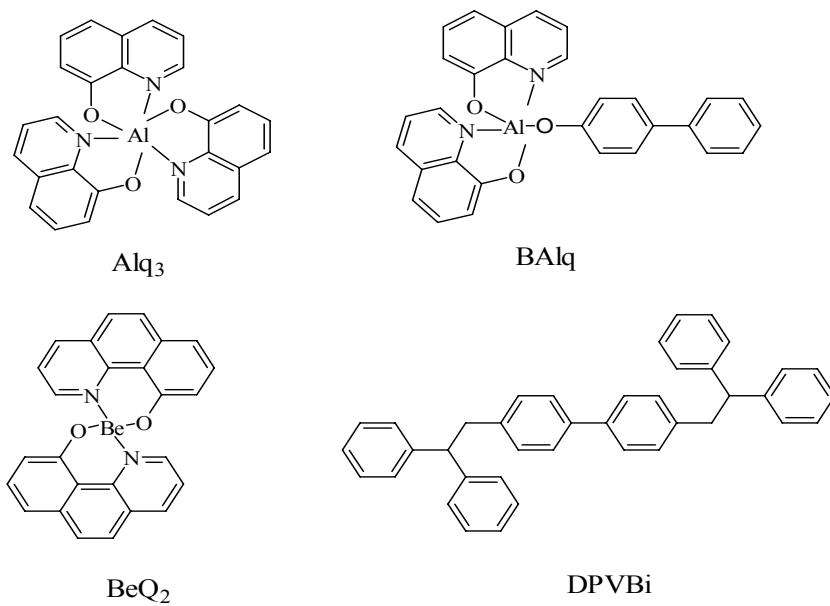


Fig. 1-2. Structures of some common small molecules

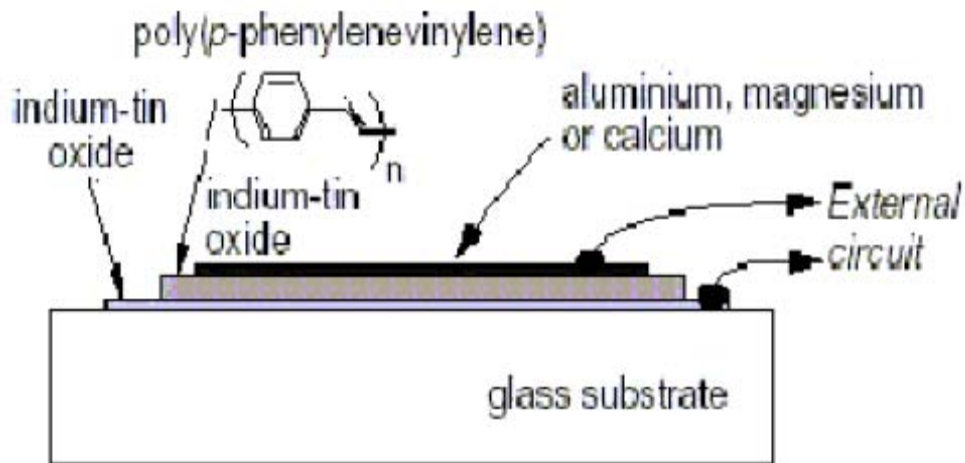


Fig. 1-3. PPV 元件結構

他們利用前驅物法 (Precursor route) 將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製作出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。該元件之驅動電壓為 14 V，量子效率為 0.05%。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子發光材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Fig. 1-4 所示。

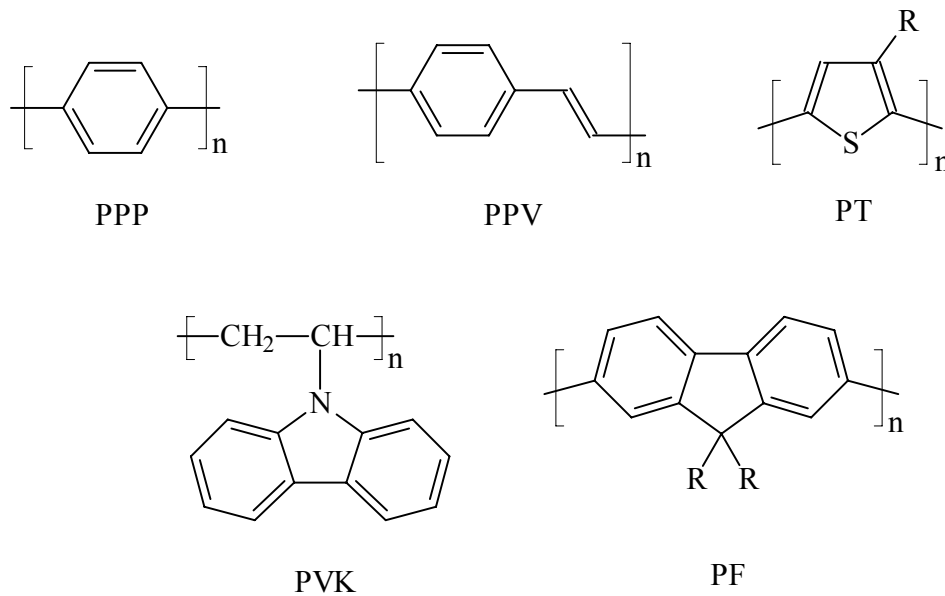


Fig. 1-4. Structures of some common polymer materials.

1.2 有機電激發光機制

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統的發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (Delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV (見 Fig. 1-4) 系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於金屬陰極和陽極之間 (見下頁 Fig. 1-5)，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET (塑膠基板) 上 [9]，透明陽極通常是由 ITO (摻雜錫之氧化銦) 所構成，陰極則選用功函數 (Work function) 較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽

極和陰極注入有機半導體之最高填滿分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 與最低未填滿分子軌域 (Lowest un-occupied molecular orbital, LUMO), 二者在有機薄膜中傳導而相遇, 經由再結合形成高能態的激子 (Excitation)。當激子由激發態降回基態時, 伴隨輻射性衰變 (Radiative decay) 的方式而產生光子 (Photon), 透過透明基板而發光。

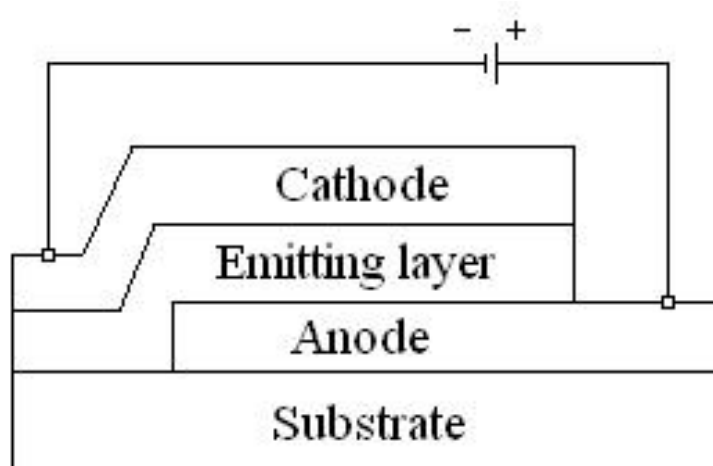


Fig. 1-5. Structure of a single layer OLED device.

激子緩解 (Relaxation) 的過程如 Fig. 1-6 所示, 大概可分成下列幾種過程:

(1) 振動鬆弛(vibrational energy relaxation):

分子被激發至電子激發能(S_1)的某一振動激發態上, 緊接著由於分子間或與溶劑分子的相互碰撞而以熱的方式耗散其部份能量, 從振動激發態鬆弛到 S_1 的最低振動態上, 此一過程即為振動鬆弛。振動鬆弛發生的時間大約在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ s 的量級, 小於螢光輻射躍遷的壽命 (10^{-8}), 所以螢光輻射躍遷的始態幾乎都是 S_1 的最低振動態。

(2) 內轉換(internal conversion, IC)

激發態分子經過非輻射躍遷耗散能量而落回相同自旋度低能態的過程稱之為內轉換。與振動鬆弛不同的是, 其為一種”能態間”的過

程。內轉換發生的速率為 10^{-12} s 左右，由於它的存在，我們很難觀察到由 S_2 以上的激發單重態至基態的螢光輻射躍遷，絕大多數的螢光躍遷是 $S_1 \rightarrow S_0$ 。此外，螢光和內轉換是相互競爭的，一個分子的螢光性能好壞，不但決定於螢光發射速率常數 (k_f)，還受到內轉換速率常數 (k_{ic}) 所控制。

(3) 外轉換(external conversion)

指激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其它分子間相互作用而進行能量轉移，此時能量轉移以熱或其他型式釋出。

(4) 系統間跨越(intersystem crossing, ISC)

若 S_1 與 T_1 能階交疊或有很好的耦合，電子則可能改變其自旋方向進入 T_1 ，此過程即為系統間跨越。於 T_1 的電子以輻射方式回到基態的過程即為磷光(phosphorescence)。如果兩能階的耦合較小，則大部份激發分子仍將在 S_1 態內鬆弛，最終以螢光(fluorescence)或內轉換的方式回至基態。

單重態激子經輻射性衰變回到基態而放出螢光，三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，不會放出螢光。然而形成單線態激子的機率為四分之一，形成三重態激子的機率為四分之三，因此理論上 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 最大值為 25%。

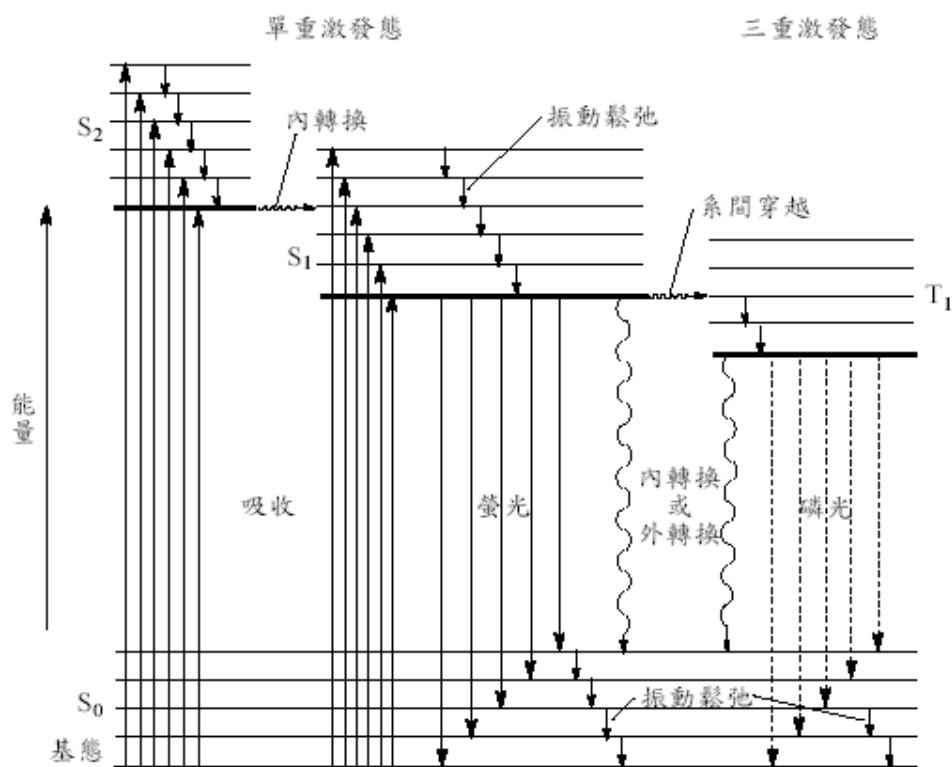


Fig. 1-6. 激發態電子的緩解機制

OEL 材料其電子和電洞的遷移率(mobility)並不相同，當電子和電洞注入後，電子和電洞再結合的區域會比較靠近某一個電極，當在結合區離電極太近，電荷容易被金屬面驟熄(quenching)，因而大幅降低發光效率，故元件的設計上會採用多層膜的設計使再結合區遠離電極。這種多層結構的優點是能夠藉由其他傳輸層來平衡電子和電洞的遷移率，以修正再結合的區域。此外，由於傳輸層之間的介面能障(energy barrier)，在適當的電場下，電子和電洞會停留在這個介面之間，使得再結合機會增加，而提高 EL 效率。

為使電子和電洞躍遷時所跨越之能障最小，製作元件時會考量介面之間能階的匹配，而進行多層結構的蒸鍍，如 Fig. 1-7 所示。

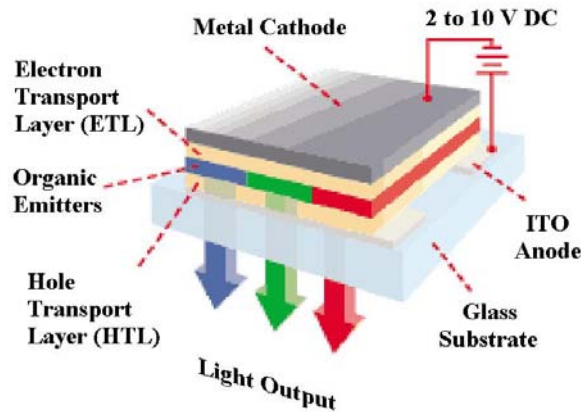


Fig. 1-7. 多層元件結構

1.3 聚對苯乙烯(poly(*p*-phenylene vinylene))於發光元件上之應用

近十年來，高分子有機發光二極體在材料的研發上有相當多的研究，其中PPV由於成膜性佳及具有高螢光的特性，因此目前有相當多以PPV作為發光層的文獻報導。PPV 能階差(band gap)大約是2.5 eV，最大放射波長為551 nm，是屬於一個黃綠光的螢光材料。由於其為一不可溶之材料，故一般製備方法為使用Wessling method前驅物法[10]。其方式為先將可溶性的前驅物高分子(precursor polymer)旋轉塗佈於基材上，再進行加熱脫去反應而形成所需的共軛高分子，如Fig. 1.8所示。由於前驅物轉換成PPV的熱處理過程中，若有氧氣的存在，則會產生化學缺陷，使PPV的發光效率變差[11]。為增加其應用性，美國加州大學的Heeger等人合成雙邊烷氧基團取代之MEH-PPV[12]，此類聚合物可溶於一般有機溶劑，大量的簡化其

製程步驟。其電激發光最長波長為 610 nm，為橘紅光，能隙為2.1eV，也因柔軟碳鏈的導入，使得玻璃轉移溫度(T_g)較PPV低，量子效率可達2%。原因是因為MEH-PPV 側鏈烷氧基上的氧原子上孤對電子具推電子效應，可以使其主鏈上共軛性增加，導致PPV 高分子共軛主鏈上的電子密度增加，即可增加PPV高分子主鏈上共軛系統之電子共軛性，而降低PPV之最高階填滿分子軌域(HOMO)與最低階未填滿分子軌域(LUMO)之間能隙，使發光波長紅位移至橘紅光到紅光波長範圍[13]。

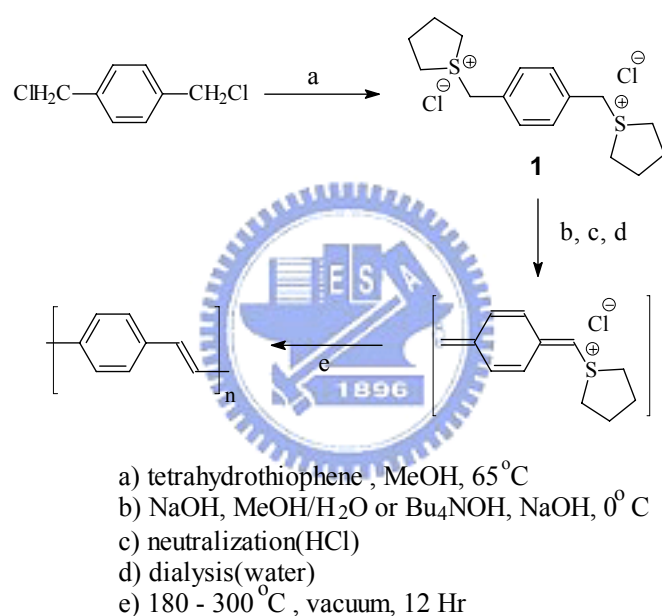


Fig. 1-8. The synthetic route of precursor approach in PPV

另外，以芳香族取代基為側鏈導入PPV，不僅可降低共軛長度，具可溶性，同樣也避免主鏈間堆疊而降低發光效率。Hsieh於1998年發表2,3-diphenyl為側取代的PPV衍生物(如Fig.1-9)，此高分子在製成薄膜後的光學量子效率高達65% [14]。這顯示芳香族的立體效應可避免PPV主鏈的堆疊，也降低因堆疊而產生的self-quenching。

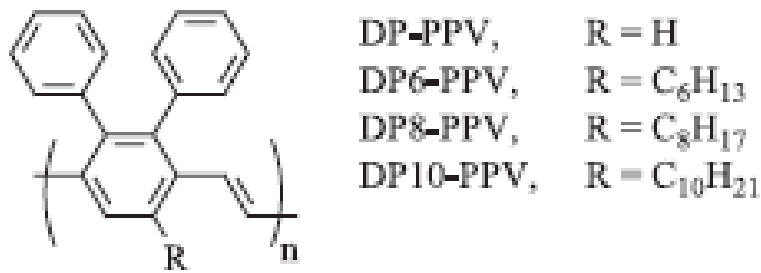


Fig. 1-9. DP-PPV 和其衍生物

1.4 奈米材料之簡介

所謂的奈米(Nanometer)，即表示億分之一米，為介於原子、分子與巨觀尺度之間，一般定義為直徑小於100 nm的粒子。而所謂的奈米科技，就是將各式元件之基本構造縮小至奈米的程度。奈米有多小，舉例來說，人髮的直徑大約是八萬奈米。由於奈米粒子體積非常小，造成表面積與體積的比例大增，即粒子越小，裡面的原子數越少，暴露在表面上的原子所占的比率就越高。由Fig. 1-10. 所示，隨奈米晶粒變小其暴露於表面原子數與粒子總原子數的比率隨之增大[15]，改變了晶體自由能與其熱力學上特性，如相變能量的提升、熔點下降、純矽半導體的能隙為1.12電子伏特，但矽奈米晶體能隙卻大於1.12電子伏特等。

因此，當顆粒的直徑減少時，會引起他的表面原子數、表面積和表面活性的大幅增加。同時，表面原子具有高的表面能，且不穩定，很容易與外來的原子吸附鍵結，形成穩定的結構。因此，表面原子與內部原子相比，具有更大的化學活性和提供大面積的表面活性原子。對外界環境如溫度、光、濕度、氣體等十分敏感，對於環境些微的改變，能迅速引起材料表面離子的價電子態和電子傳輸明顯的變化。例如光的吸收明顯增加使得金奈米粒子呈現黑色，二氧化鈦奈米粒子(光觸媒)的表面光化學反應分解有機物質等[16]。

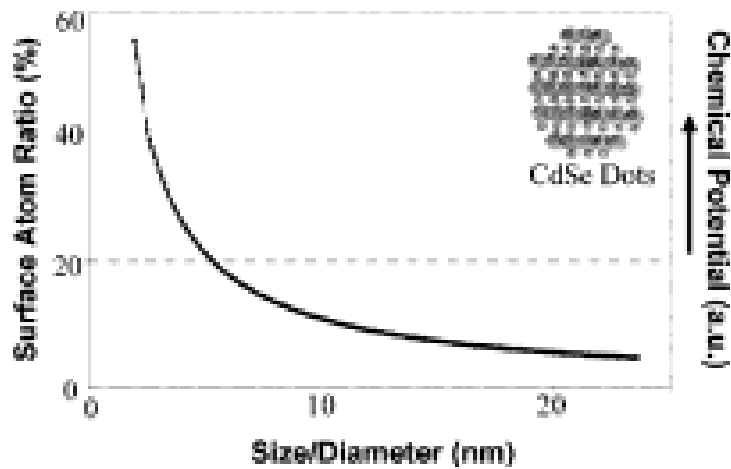


Fig. 1-10. 表面原子數與內部原子數的比值關係圖

1.5 量子侷限效應(Quantum confinement effect)

對單一原子而言，最高電子佔據軌域(HOMO)和最低電子未佔據軌域(LUMO)之間的能量差即為原子的能隙。對塊材而言，能隙則是指價帶與傳帶之間的能量差。就混成軌域的觀念來看，當原子的數目由一個逐漸增多時，由於能階的數目也隨之增加，故能帶與價帶之間的能量差會逐漸減小，也就是其能隙會不斷地改變，直到原子數目增加到某一數目之後，晶體的能階就不會再改變。而奈米晶體能隙隨著晶體縮小而產生藍位移(blue shift)的現象，就稱做量子侷限效應，如 Fig. 1-11.所示[17]。

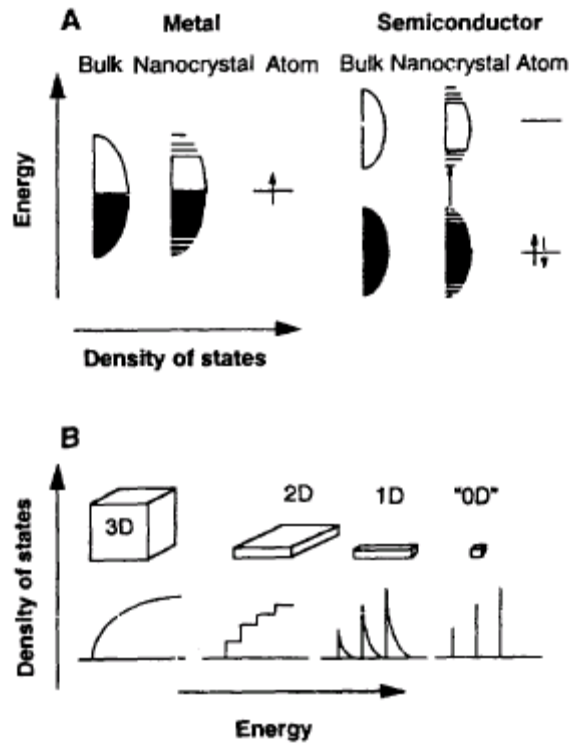


Fig. 1-11. 金屬與半導體之塊材及奈米材料的能帶結構圖

由於電子本身具有波粒二重性，當電子的波長和奈米粒子的尺寸可比較時，就會有量子效應產生，此時電子可視為一波動，我們可將奈米粒子假想成一個量子井(如Fig. 1-12.)，而電子被限制在其中無法脫離，按照電子之波動方程式及恰當之邊界條件，我們可解出在此量子井中的電子能階公式：

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2 \quad (1)$$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)h^2 / 8mL^2 \quad (2)$$

ΔE 為電子能階能量差(在半導體中當 $n=1$ 時則視為能隙)，其中 L 則可視為粒徑大小。當粒徑變小時，預期能階能量差將會變大(在半導體中可視為能隙增大)，故就半導體而言，隨粒子粒徑變小，其吸收與放光譜帶會漸往短波長偏移，而此即限量化效應在光學上所造成的影響[18,19]。

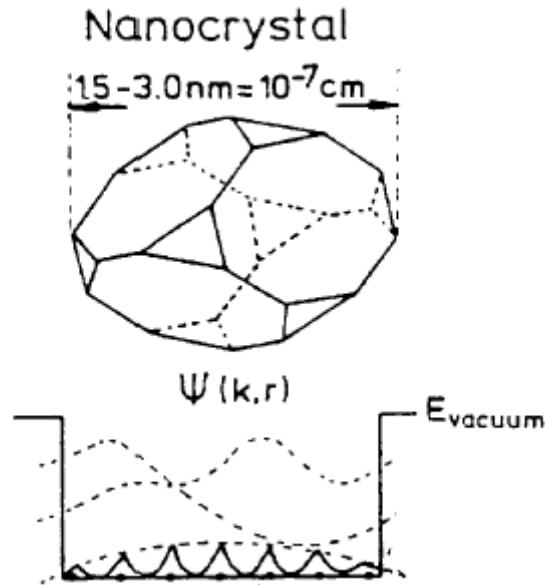


Fig. 1-12. 奈米材料量子井示意圖

1.6 奈米材料在有機發光二極體元件上的應用

量子點(quantum dots)為在光學上具有特殊性質的奈米材料。有些半導體量子點只要改變其粒徑大小就可以改變其發光光色[20,21]，發光的光色幾乎可以涵蓋整個可見光光譜(如 Fig. 1-13 所示)，量子點的粒徑變化從 2 nm 到 6 nm，發光光色可以從藍光變化到紅光。也因為此種特性，使的量子點在發光二極體中有很大的應用性，其中又以 II-VI 核殼(core-shell)結構的 CdSe/ZnS 最受到矚目，此材料的發光效率可達到 50% 以上[22,23]。

Colvin 於 1994 年將 CdSe 混入 PPV 中，在不同的電壓驅動下，可以分別得到 PPV 或者 CdSe 的發光[24]，然而此元件的效率非常低。2002 年，Coe 等人利用旋轉塗佈摻混 CdSe 和 TPD 有機材料而得到效率大於 1% 的量子點發光元件[25,26]，類似的元件結構也被用來製作白光的發光二極體元件[27-29]。

在 1997 年，Carter 等人利用奈米化之 TiO₂ 及 SiO₂ 混入 MEH-PPV 中，而提升了 MEH-PPV 元件的發光強度和效率[30]，元件效能的提升現象在之後的研究也陸續被觀察到[31,32]。

奈米粒子在有機發光二極體元件中所扮演之角色及功能，至目前為止並無較明確之結論。有些研究發現奈米粒子對於元件的電荷傳遞並無影響[33]，有些研究則觀察到奈米粒子對於元件中電荷的傳遞會有顯著的改變[25,30,32]，亦有文獻認為奈米粒子能減緩發光分子之光氧化反應[34]，進而增進其效率。因此，將奈米粒子和有機發光二極體成結合成為具潛力之研究方向。

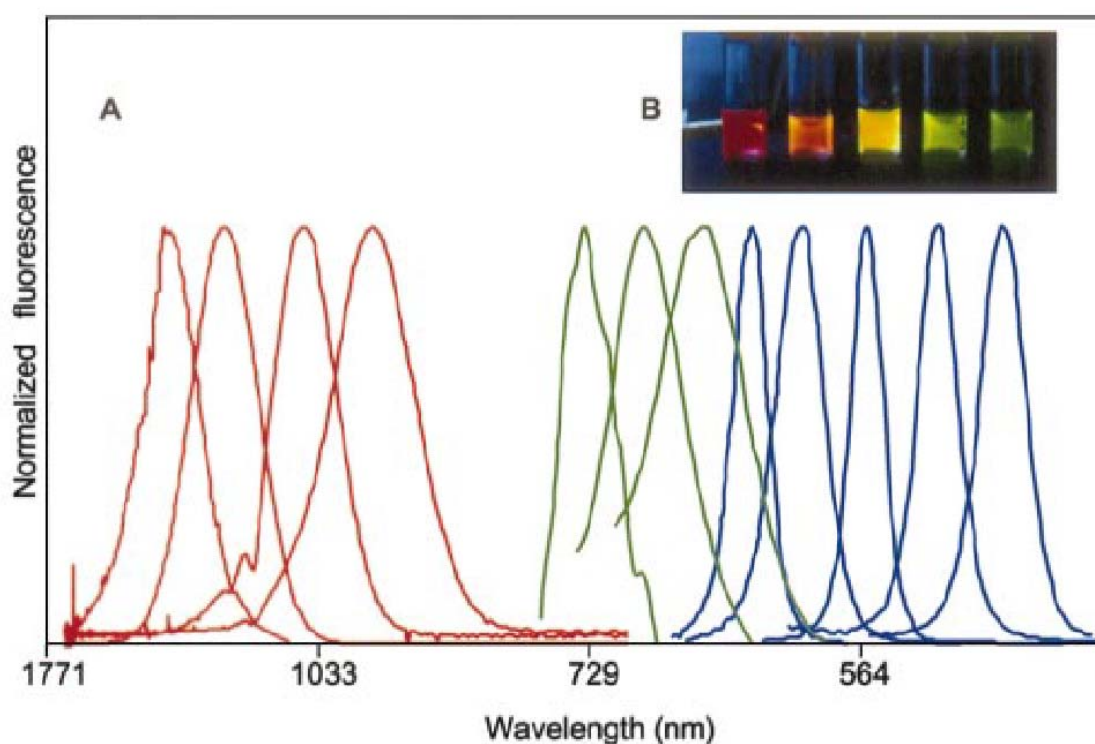


Fig. 1-13. 奈米材料的尺寸與發光波長變化圖。由左而右分別代表 InAs、InP、CdSe 奈米晶粒，粒徑尺寸愈小發光波長愈短。

1.7 有機半導體缺陷簡介

幾十年來共軛高分子在有機發光二極體上的應用一直被廣泛地研究。電荷的移動率和電荷的補抓在共軛高分子的元件電性上扮演重要的角色。電子和電洞的移動率以及電子電洞再結合的區域對發光元件的結果有很大的影響。其中，陷域(trap)的存在會導致電荷移動率的降低或者扮演電子電洞再結合(recombination)或淬滅(quenching)的中心[35]。因此對於陷域的研究與了解，在發光二極體元件有莫大的幫助。

陷域(trap)可以定義為自由電荷的補獲中心，陷域的產生跟材料的缺陷(defect)有關。缺陷的形成可能有兩個原因，第一：材料的化學結構改變，主要原因是因為材料結構發生其他反應，如：氧化、還原、分子鏈斷裂...。第二：在有機材料的合成或有機薄膜成膜時化學不純物(impurities)的導入或者因為分子間彼此的反應所產生。如：堆疊(aggregate)或激發雙體(excimer)，對於這樣的情況，缺陷的形成是很難控制，但卻也不能夠被忽略。

陷域往往會形成一個新的能階介於半導體能隙(energy gap)之間或者形成於金屬和有機層的介面。如果新的能階位於導帶(conduction band)下方，則可以補抓電子。反之，位於價帶(valence band)上方的則是補抓電洞。由於在有機半導體材料中能帶的寬度非常的窄，因此我們常用最低未填滿分子軌域(LUMO)和最高填滿分子軌域(HOMO)來分別取代導帶和價帶。特別在非晶態的有機薄膜中，軌域的分布類似高斯曲線。

存在有機半導體能帶中有兩類的陷域：一為淺層陷域(shallow traps)，其主要抓住電荷的時間會小於傳輸時間(t_t)，二為深層陷域(deep traps)，其主要抓住電荷的時間會大於傳輸時間(t_t)。因此，當電荷被陷域在深層陷域時，則電荷將無法對傳輸的過程有所貢獻。

陷域大致可用下列兩種方法研究

(a) 光學研究

發光光譜是一種典型用來鑑定陷域存在有機材料中的儀器。控制不同的條件下合成相同的材料,透過光譜的比較,進而觀察陷域的存在 [36,37]。

(b) 電性研究

光學的研究可以提供陷域存在的證據,但是對於陷域的特性卻無法清楚的描述。唯有透過電性的研究才能將陷域的參數,例如:活化能,俘獲交錯區域,陷域密度等。陷域型態(電子或電洞陷域)也可以進一步被鑑定出來。一般常用的儀器如下:如電流-電壓特性 (current-voltage characteristics) [38]、阻抗光譜儀 (impedance spectroscopy) [39]、飛行時間式電荷傳輸特性量測 (time of flight measurement) [40]、熱促進電流 (thermally stimulated currents, TSC) [41] 以及深層能階瞬間光譜儀 (deep level transient spectroscopy, DLTS) [42]。這些儀器的基本原理為量測被陷域捕獲而釋放的電荷,利用施加正、負電壓,更可以進一步定義為主要陷域或者次要陷域。

1.8 有機半導體缺陷的研究

電荷的補獲在元件中對於電荷的傳遞具有重要的影響。Schwoerer 等人利用熱促進電流 (thermally stimulated currents, TSC) 研究不同元件結構中高分子 PPV 的陷域分布 [43]。Campbell 等人在 2000 年則利用深層能階瞬間光譜儀 (deep level transient spectroscopy, DLTS) 研究 PPV 高分子中的陷域 [44]。同年, R. H. Friend 團隊研究元件結構為 Si / MEH-PPV / Au 的 I-V 特性而定義出 MEH-PPV 高分子中具有五種不同的陷域 [45]。至此,許多文獻發表了利用 TSC 和 DLTS 儀器來研究有機分子的陷域情形 [46-48]。

如利用電荷-深層能階瞬間光譜儀 (charge-based deep level transient spectroscopy, Q-DLTS) 研究 PPV 材料的陷域性質 [49], 可以

量測到PPV材料的活化能(activation energies)、俘獲交錯區域(capture cross section)和陷域濃度(traps concentrations)。在某些情況下,可以被分辨出介於多數和少數兩者間的電荷陷域。主要元件結構為ITO/PPV/MgAg 的發光二極體,有兩類的電荷陷域可以被發現。元件為ITO/PPV/MgAg的能階圖如Fig. 1-14 所示,第一類的活化能(E_I)在 0.49-0.53 eV範圍以及俘獲交錯區域在 10^{-16} - 10^{-18} cm^2 級數間,此能階可以被視為接受型的多數電荷陷域(如:電洞)。第二類的活化能(E_{II})在 0.40-0.42 eV範圍以及俘獲交錯區域在 10^{-19} 級數間,此能階可以被視為少數電荷陷域(如:電子)。因此,第二類的陷域形式在正向電壓下會限制了少數電荷(指電子)注入PPV發光層,而降低電激發光效率。

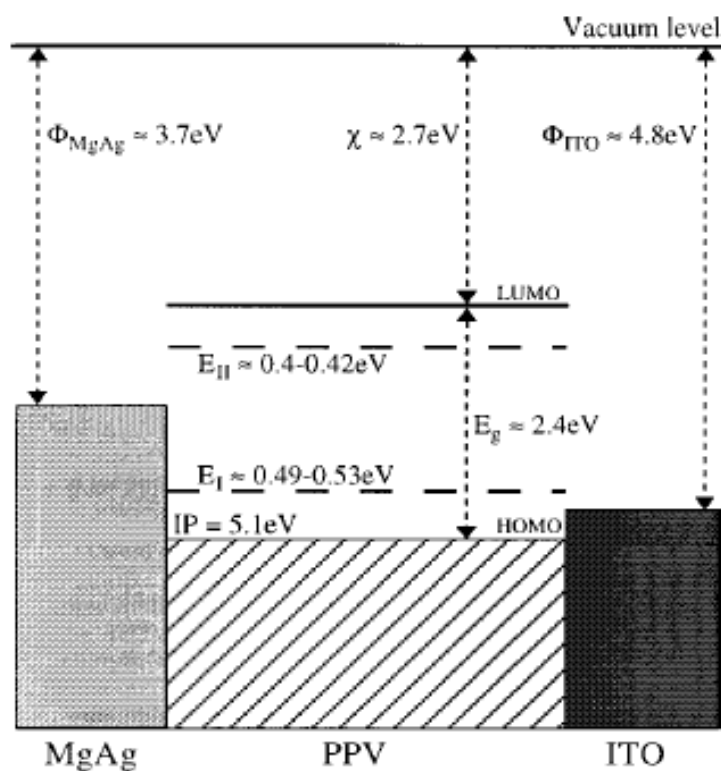


Fig. 1-14. PPV 能階圖和陷域分布情形

1.9 磷光元件之發展

當電子、電洞在有機分子中再結合時，會因電子自旋對稱方式不同，產生兩種不同的激發狀態，一種是非自旋對稱(anti-symmetry)的單重激發態，是以螢光的方式回到基態。另外一種則是自旋對稱(spinn-symmetry)的三重激發態，是以磷光的形式放光回到基態。

電子由單重激發態回到基態的過程是被允許的，所以一般較容易觀察到分子產生螢光。但從三重激發態回到基態的過程，會在基態產生一對自旋方向相同的電子，因此違反了鮑利不相容原理(pauli exclusion principle)，所以在常溫下是很難觀察到磷光，螢光和磷光分別的緩解過程如 Fig. 1-15 所示。

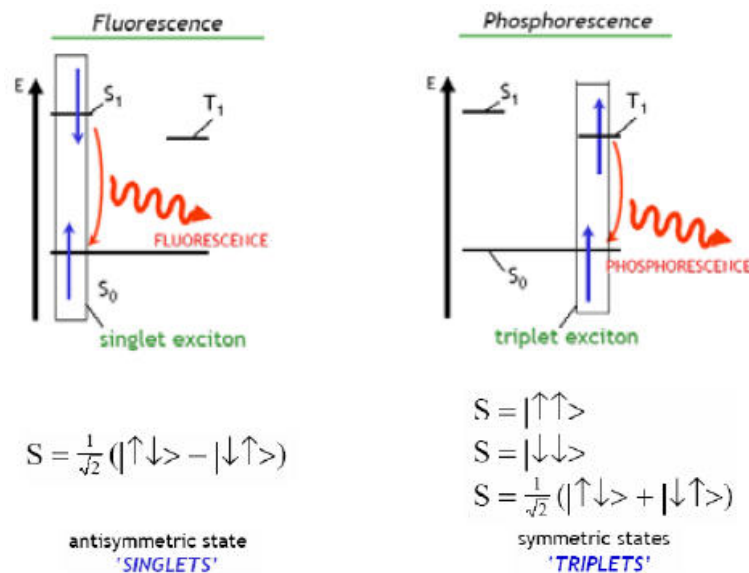


Fig. 1-15. 螢光與磷光的放光機制 OLED 元件放光機制

在 1998 年，美國普林斯頓大學(Princeton) Forrest 小組於「Nature」[50]所發表的成果指出，將高效率的磷光材料(PtOEP) (如Fig. 1-16 所示)摻雜在主體材料中，能量從主體傳遞到磷光材料中發光，可以將外部量子效率提高到 4%，從此開啟了磷光發光材料的熱潮。具有高效率的磷光摻雜物(dopant)多是含重原子的材料，這是由於重原子可

使得電子自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)作用增強，有效地混合單重態與三重態，增加 $S_1 \rightarrow T_1$ 系統間穿越的機率，此現象即為”重原子效應(heavy atom effect)。除此之外，重原子的加入也可以減低三重態的放光生命期。

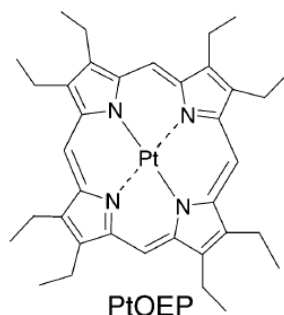


Fig. 1-16. PtOEP 化學結構

1994 年Forrest and Thompson[51]發表利用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 做出綠色的磷光材料。並且利用選則不同之芽基(ligand)，可發射出紅、綠、藍三原色光[52,53]，如Fig. 1-17. 中所示。

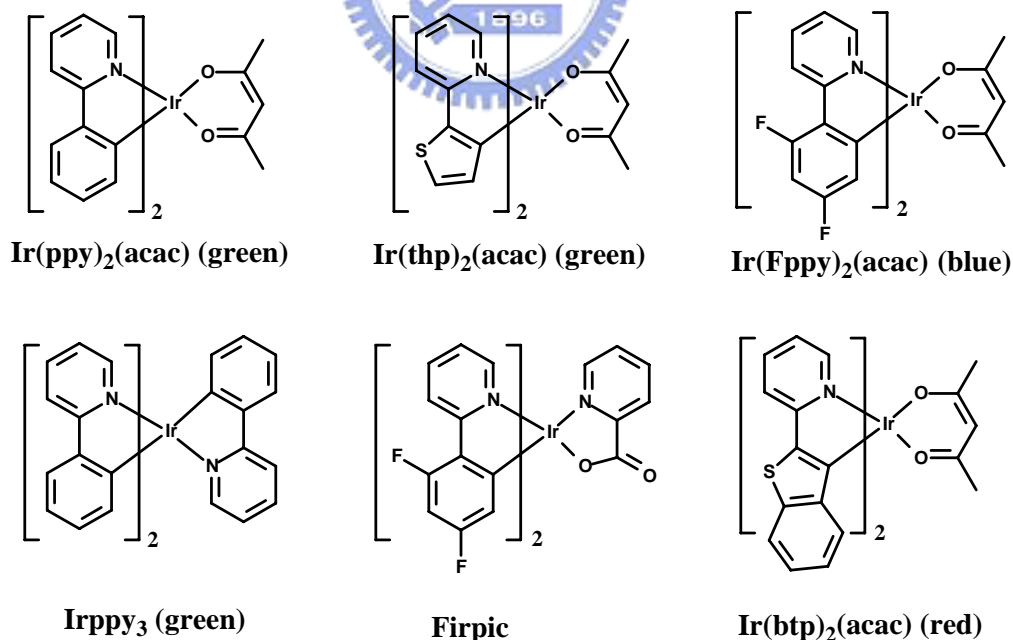


Fig. 1-17. The structure of Iridium complex materials

並非重金屬原子都可以帶來高的元件效益，如果激子產生在 ligand 上(如PtOEP結構)，自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)效應便不顯著而造成磷光激子半生期高達 100 μs ，因此在高電流密度下，造成三重態-三重態的驟熄(T-T annihilation)以及熱形式衰退的能量損失都會降低元件的效益。反之在Ir(ppy)₃材料中，激子產生在重金屬和 ligand 上，自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)效應明顯而使得的半生期縮短至 1 μs ，大幅減少因非光形式所造成的能量損失，因此可提高元件的外部量子效率，如Fig. 1-18 所示。

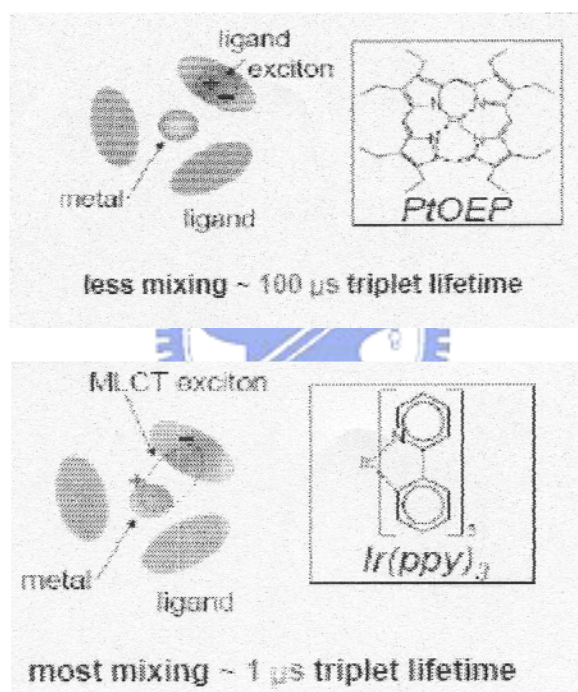


Fig. 1-18. 不同重金屬磷光材料之能量轉移

磷光有機電激發光元件的結構包括電洞傳輸層、摻雜磷光材料的發光層、抑止激發子擴散的電洞阻擋層和電子傳輸層 (HTL/EML/HBL/ETL)。由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子具有較長的生命期，所以在元件中的擴散範圍較單重態電子大上許多，可達 1000 \AA ，相較於單重態激子在元件中的擴散距離約為數十

到 100 Å。因此為了提高元件效率，必須將三重態激子限制在發光層中，如此才能有效地將能量從主體傳遞到客體，因此需要有電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)的存在[54]。作為 HBL 的材料具有極大的游離能，可以阻擋激子的擴散，尤其當主體與客體軌道重疊弱時，此層的功用更是重要。

磷光材料結構大多由過渡金屬及配位基組成，此類過渡金屬錯合物常見的有三價銻錯合物和二價鉑錯合物。之所以選用此類過渡金屬錯合物是因為這些金屬擁有 d^6 電子組態、具較強的鍵結、long-lived 激發態和較高發光效率等特性[55]，得以加強發光強度和減少非輻射衰退。對於原子序 $Z=75\sim 77$ 的重金屬離子而言，因為擁有較強的自旋軌域耦合(spin-orbit coupling)，增加系統間跨越能力，使得單重態激發態跳躍至三重態激發態的機率增高，進而增加磷光放光效率。

1.10 研究動機

有機發光二極體近年來廣為學術界、工業界所廣泛研究。在共軛高分子有機材料的部分主要以聚對苯乙烯 poly(*p*-phenylene vinylene) 系列衍生物為主。而半導體奈米粒子本身的尺寸效應或光電特殊特性，其導入共軛發光高分子之中來達到奈米粒子本身發光或者改善原本主體高分子的發光特性已被廣泛的研究，然而奈米粒子本身扮演的角色及功能未被清楚的解釋。

因此，本研究利用新合成的雙苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙烯)(DP-PPV)衍生物以及 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點，來探討量子點在提昇元件表現上的貢獻。並且利用不同的元件結構，來觀察量子點對不同電荷的影響。為了更進一步探討量子點在元件中所扮演的角色和功能，將 MEH-PPV 高分子摻混不同濃度的 CdSe/ZnS 量子點，接著利用電荷-深層能階瞬間光譜儀(charge-based deep level transient spectroscopy, Q-DLTS)來比較摻混 CdSe/ZnS 量子

點前後的光譜差異，藉以清楚的分析 CdSe/ZnS 量子點在元件中的影響和行為。

高效能的無機磷光錯合物應用於有機電激發光元件(OLED)在近幾年來引起廣泛的討論及研究。相對於螢光系統來說，磷光系統可同時利用單重態及三重態激子，理論上可達到內部 100 % 的量子效率。

所以本研究的另一部份為合成新的磷光材料鉑金屬(Pt)錯合物，並將其製作成有機發光元件來探討其元件特性，接著同樣利用電荷-深層能階瞬間光譜儀(charge-based deep level transient spectroscopy, Q-DLTS)來研究此元件材料的陷域行為，以期對磷光材料的陷域情形做更深入的了解。



第二章 實驗部份

2.1 測試儀器

為了鑑定或測試所得的聚合物及相關材料的特性，採用下列測試儀器：

2.1.1 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography , GPC)

使用 Series III Pump 型高效能管柱層析幫浦。偵測器為 Viscotek T50A Differential Viscometer 和 Viscotek LR125 Laser Refractometer，管柱為 American Polymer Standards Corporation 所生產。樣品濃度取 2.0 mg/mL，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製作分子量校正曲線沖提液為 THF，流速為 1.0 mL/min，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.1.2 紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

分別使用 HP 8453 型和 CARY 5G UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。

2.1.3 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

分別使用 ARC SpectraPro-150 和 Fluorolog HORIBA 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。

2.1.4 循環伏安計(Cyclic voltammetry , CV)

使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極 (standard calomel electrode, SCE) 當作參考電極 (reference electrode)，鉑 (Pt) 當作工作電極及對應電極 (counter electrode)，以 0.1 M 的 $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4$ / acetonitrile 為電解質液，以 50

mV/sec的速度進行掃描。

2.1.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy)

使用 Hitachi H-9000-NAR 電子顯微鏡，操作電壓為 300 kV.

2.1.6 LED 元件性質的量測

在元件加以通電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

2.1.7 ITO 玻璃 pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為Merck Display Tecnology公司之阻值為 20 Ω /square 的indium-tin oxide (ITO)玻璃，使用時並切割為 30 ×30 mm²之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化(pattern)，故必須有以下之步驟：



- (1)上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2)曝 光：依照所需 pattern 在 300 ~ 400 nm 波長紫外光曝光 55 秒。
- (3)顯 影：以 1% ~ 2% 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4)蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 30 秒。
- (5)去光阻：以 1 % ~ 3 % 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過 Table 2-1 的清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基材。

Table 2-1. Glass-cleaning process.

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H ₂ O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

2.1.8 電荷深層能階瞬間光譜儀 (Charge-based Deep Level Transient Spectroscopy Q-DLTS)

本儀器測量配合由 InOmTech 公司所提供的 AS--MEC-02 自動化系統來進行量測，其量測環境在真空下。

為了計算出在元件中的電荷陷域，我們利用此技術來量測。這項技術是相似傳統的DLTS，但是利用量測釋放電荷變化(released charge variation)來取代量測電容(capacitance)。其原理可經由Fig. 2-1 簡單的表現,主要為在一個很短的時間內(charging time, t_c)，提供一個充電電壓(charging voltage, ΔV)，目的是要去充滿材料中的陷域。然後，將偏壓設定為零，則陷域捕獲的電荷會因熱力學因素而慢慢釋放。瞬間釋放電荷在兩個連續的時間內 (t_1, t_2)被記錄下來，則可以定義此視窗速率 τ (rate window)為：

$$\tau = (t_2 - t_1) / \ln(t_2 / t_1) \quad (1)$$

Q-DLTS圖譜則是以電荷差($\Delta Q = Q(t_1) - Q(t_2)$)和視窗速率(τ)的函數繪圖。假設瞬間電流是時間和所提供 t_1/t_2 比例定值為指數函數，則在所測量的溫度 T 下電荷變化值(ΔQ)會在釋放時間(τ_m)出現最大值，從不連續的陷域能階上因熱力釋放電荷，沒有再陷域效應發生(re-trapping)，可以被寫成：

$$Q(t) = Q_0[1 - \exp(e_{n(p)}t)] \quad (2)$$

這裡 Q_0 是在充滿過程的起始陷域電荷， $e_{n(p)}$ 是電子(電洞)放光速率等於 $1/\tau$ ，也可被寫成：

$$e_{n(p)} = \sigma \Gamma_{n(p)} T^2 \exp(-E_A/kT) \quad (3)$$

σ 是俘獲交錯區域(capture cross section)， E_A 是活化能(activation energy)，和 $\Gamma_{n(p)}$ 是載子的有效質量為一個定值。

當視窗速率(τ^{-1})達到陷域放光(trap emission)時， $\Delta Q(\tau)$ 圖譜會出現最大值，因此，從公式(3)可以得到以溫度的函數圖形Q-DLTS圖譜為溫度的函數圖形，並且可以計算得到 σ 和 E_A 值。再則，陷域密度 N_T 也可以從Q-DLTS訊號的最大值 ΔQ_M 被計算得到。

利用此測量技術，測量在不同溫度下的Q-DLTS圖，可以得到一系列的釋放時間(τ_m)。 E_A 和 σ 也可以從 $-\ln(\tau T^2)$ v.s. $1/KT$ 圖譜的斜率和截距得知，而陷域密度也可以從Q-DLTS圖譜中的最大值得到。

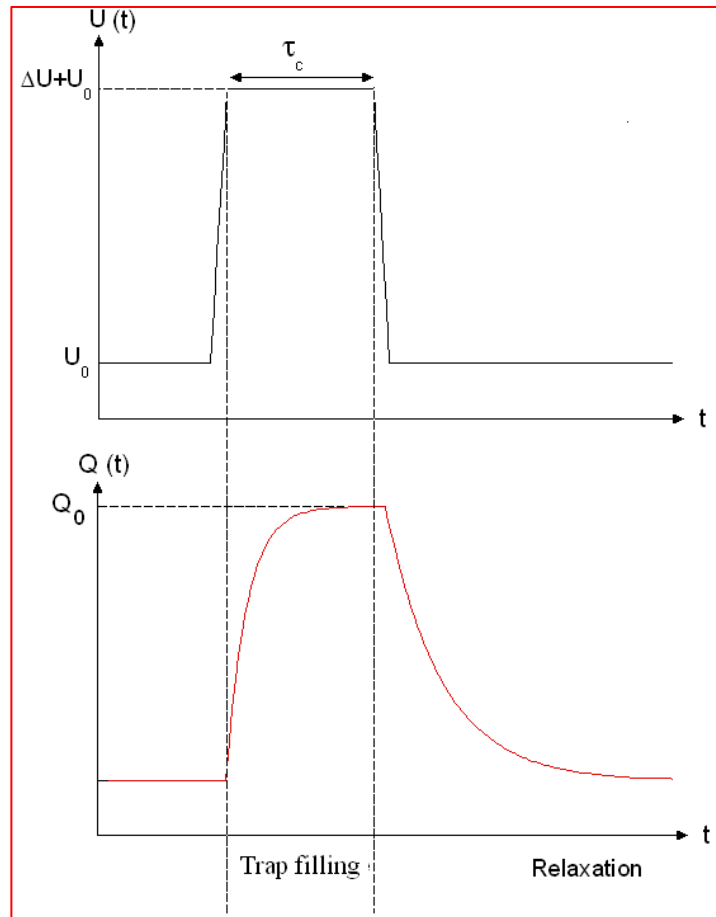


Fig. 2-1. Principle of Q-DLTS instrument.

2.2 聚合物和磷光材料的合成

本次實驗所使用的聚合物 P1、P2 和 poly[2-methoxy-5(2'-ethyl hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) 的合成步驟如本實驗室之前的論文所述[56]。其結構分別如 Fig. 2-2 和 Fig. 2-3 所示。

磷光材料Pt錯合物的合成步驟如Fig. 2-4 所示。以CuI為催化劑將化合物 1 和化合物 2 混合在 CH_2Cl_2 溶劑中，並以triethylamine (C_2H_5)₃N為acid quencher，即可成功合成出Pt 錯合物。

2.3 奈米顆粒 CdSe/ZnS 合成

硒化鎘/硫化鋅量子點製備以0.0386 g 氧化鎘(CdO)與 5.88 g HDA，5.88 g TOPO，在氣體置換後於氫氣下加熱2-3小時至320 °C 以形成無色CdO-

HDA錯合物，而後將反應液降溫並維持在270 °C 時，藉由快速打入0.25 g Se (in 5 ml TBP)，隨反應時間不同而得到不同大小的CdSe。

等溫度自然降溫至180 °C 後，將0.316 g Zinc stearate / 0.016 g S/ TBP 前驅液(5 ml) 緩慢注入，反應1小時，最後將反應溫度降回室溫後，加入適量的氯仿並離心後，將不溶解的固體移除。CdSe/ZnS 奈米晶體最後由甲醇將其沈澱出來，經過離心之後可得到CdSe/ZnS奈米晶體。



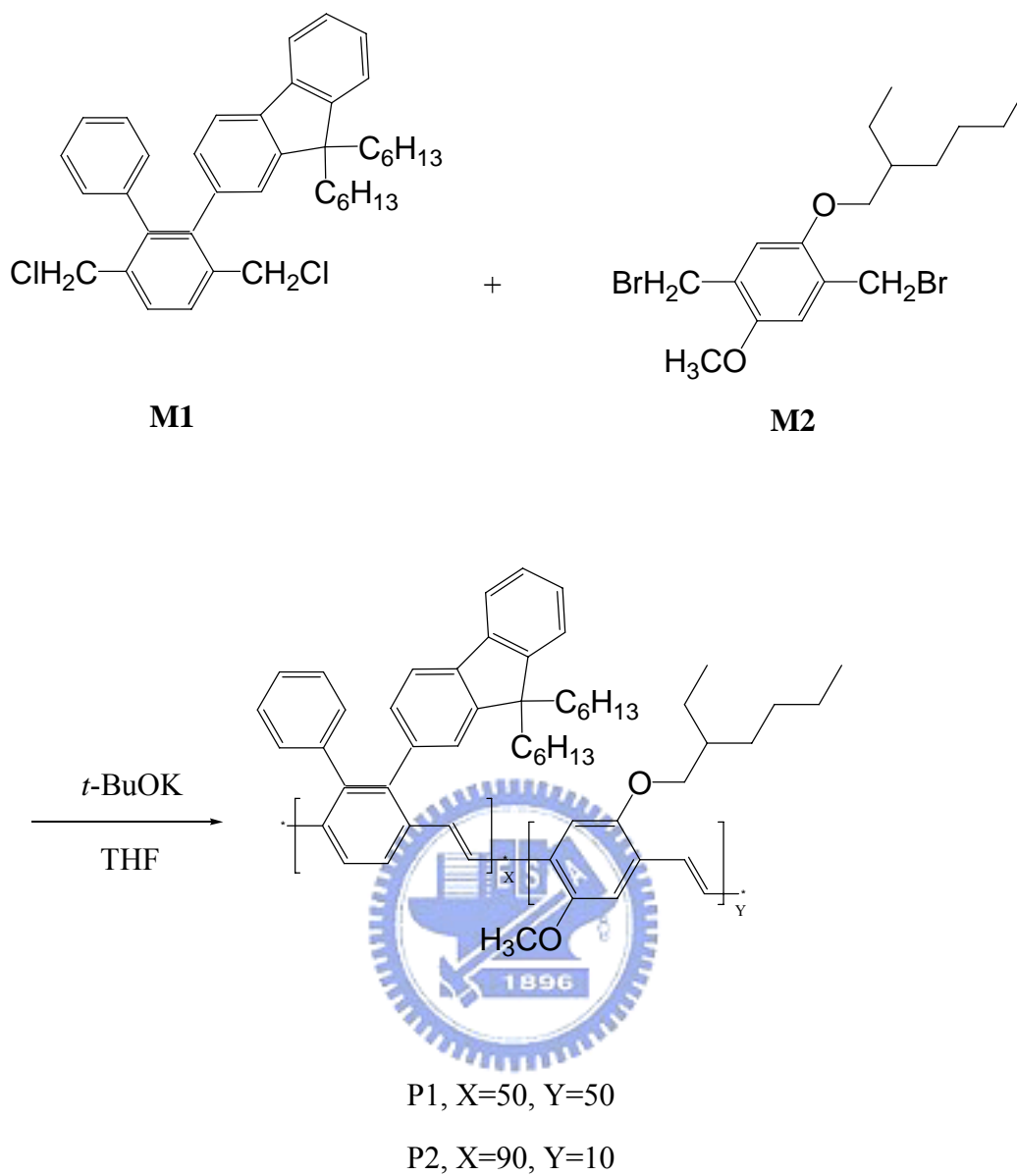


Fig. 2-2. Chemical structure of polymer P1 and P2

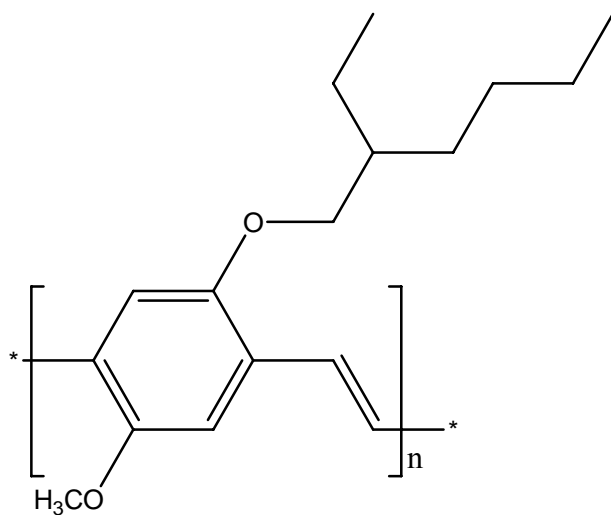


Fig. 2-3. Chemical structure of MEH-PPV polymer

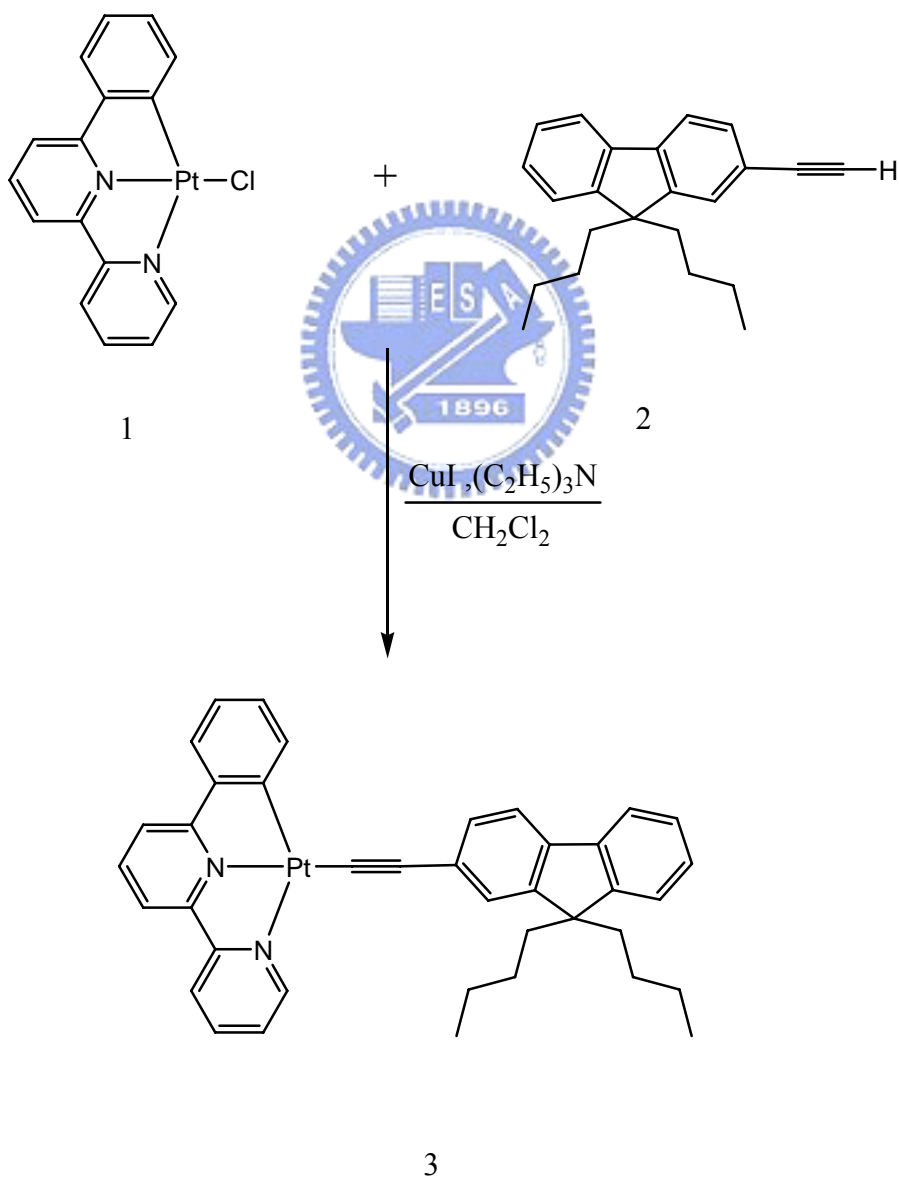


Fig. 2-4. Synthesis of Pt-Fluorene complex.

第三章 結果與討論

3.1 高分子 P1、P2 與 CdSe/ZnS 量子點的特性分析

3.1.1 GPC 量測

P1 和 P2 是以單體 M1 為主體，配合不同比例的 M2 做共聚合反應。Table 3-1 列出其 GPC 的數據，從 PDI 值可以看出半透膜透析可以達到好的高分子純化的效果。因為 M1 的分子立體阻礙比 M2 大，而 P1 所含 M1 的比例較少，因此 P1 的分子量略大於 P2。

Table 3-1. Molecular weights and molecular weight distributions of polymers P1 and P2

Polymer	\overline{M}_w^a	\overline{M}_n^b	PDI ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)
P1	762900	713000	1.07
P2	709200	611020	1.18

a: 重量平均分子量

b: 數目平均分子量

PDI(polydispersity): M_w/M_n ，表示分子量分佈大小

3.1.2 紫外可見光譜與螢光光譜之分析

Fig. 3-1 和 3-2 分別為 P1 和 P2 的 UV 吸收和 PL 放射光譜圖。隨著 M2 的導入的比率增加，P1 最大放射有紅位移的情況也增加不少，明顯的可以看出，因為 M2 的烷氧基之推電子效應以及 M2 的聚合產物本身是橘紅光的材料，因此我們所得的 P1 最大放射峰都會較 P2 往長波長區域移動。

薄膜的吸收或放射位置和溶液態相比皆有紅位移的現象，是因為當分子在薄膜狀態時，其分子與分子之間的距離較溶液態來的靠近，其堆疊 (aggregation) 造成高分子鏈的能階形成簡併態 (degeneracy)，因此薄膜時最大放射光譜會有紅位移的現象。

Fig. 3-3 顯示 CdSe/ZnS 量子點的 UV 吸收和 PL 放射光譜圖，本次實驗所選用的量子點為一個發橘光的材料。

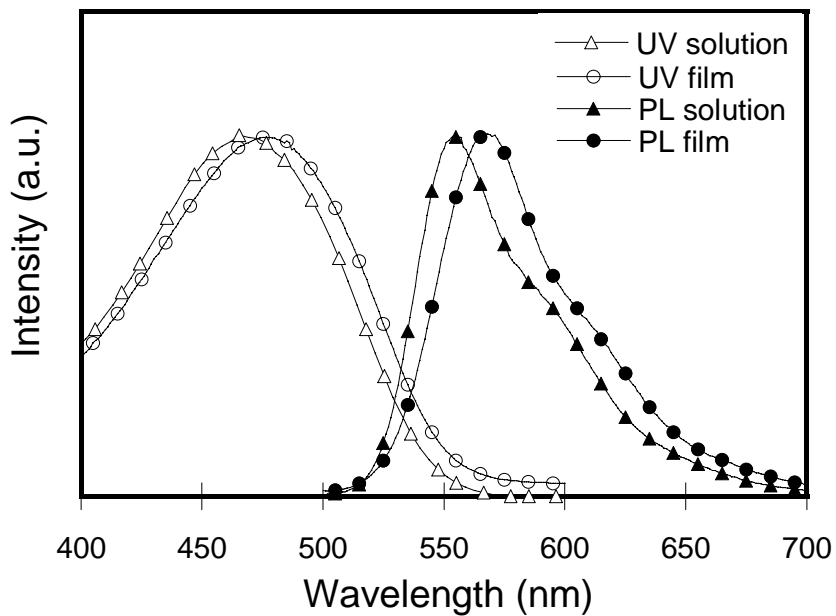


Fig. 3-1. UV-vis absorption and PL spectra of P1 in solution and thin film state.

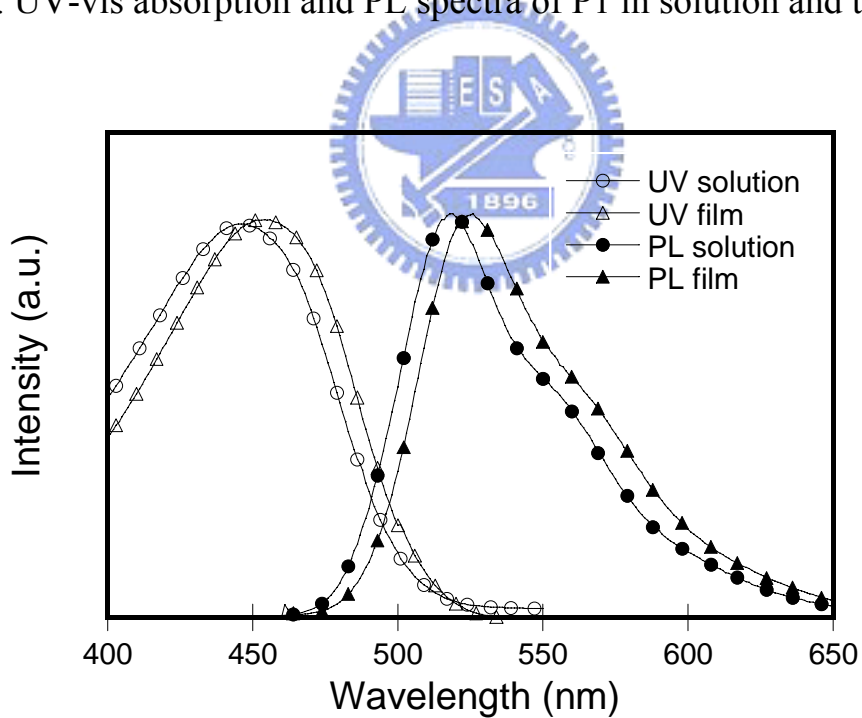


Fig. 3-2. UV-vis absorption and PL spectra of P2 in solution and thin film state.

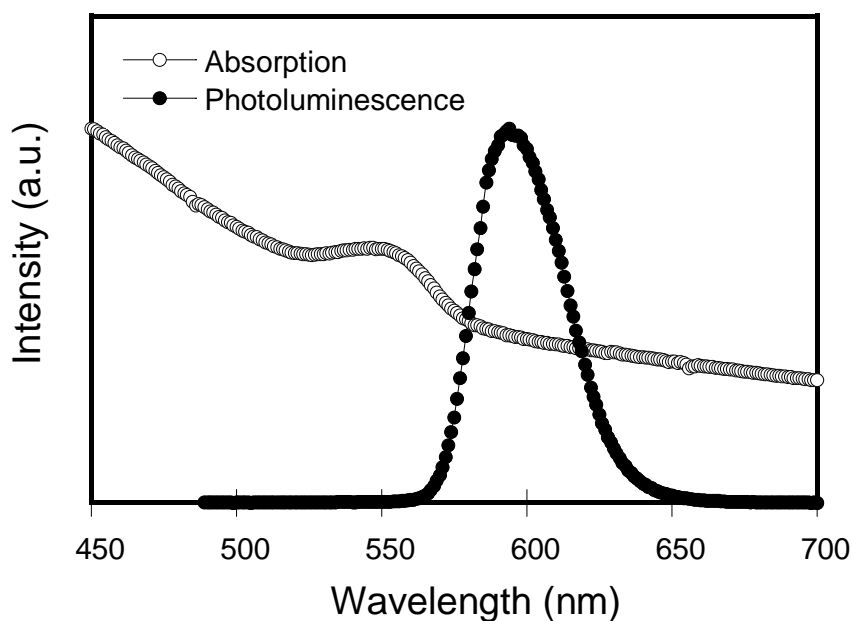


Fig. 3-3. UV-vis absorption and PL spectra of CdSe/ZnS quantum dot.



Table 3-2. Optical properties of P1 and P2.

Polymer	UV-Vis (nm)		P L (nm)	
	Film	Solution	Film	Solution
P1	477	468	567	553
P2	454	449	526	519

3.1.3 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，我們對高分子P1 和P2 進行了循環伏安計量分析。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：

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

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

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他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，再利用 $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ 關係式解得LUMO能帶值。Fig. 3-4 和 3-5 表示高分子P1 和P2 在氧化方面的CV圖，而Table 3-3 則列出計算之後的結果。

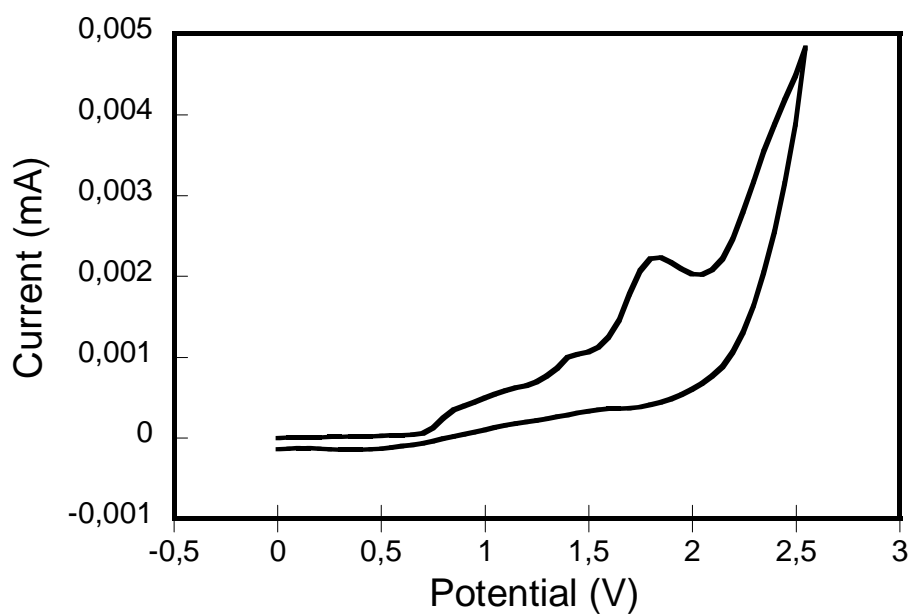


Fig. 3-4. Cyclic voltammograms of P1.

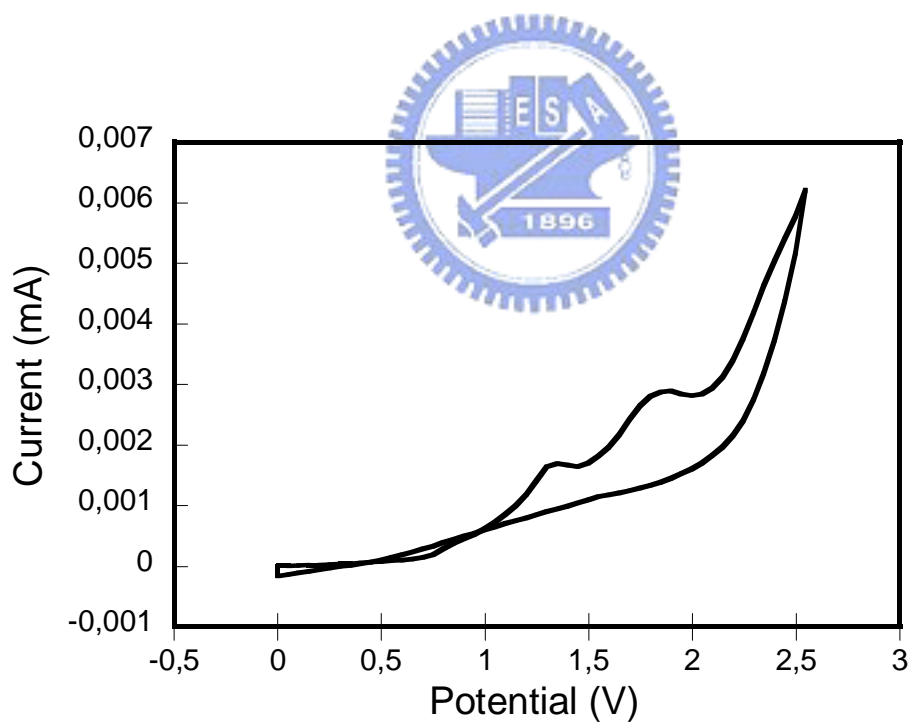


Fig. 3-5. Cyclic voltammograms of P2.

Table 3-3. Band gap and energy level values of P1 and P2 polymers

	band gap	HOMO	LUMO
polymer	(eV)	(eV)	(eV)
P1	2.42	5.42	3.00
P2	2.22	5.61	3.39

3.2 高分子 P1 和 P2 摻混 CdSe/ZnS 量子點發光二極體元件製作與光電性質的量測

3.2.1 發光元件的結構與製作

為探討本研究所合成出高分子 P1 和 P2 摻混 CdSe/ZnS 量子點的電激發光性質，因此我們製作了高分子發光二極體元件，在元件方面，其結構為 ITO/PEDOT/polymer+QD/Ca/Al，作元件時多加一層 poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT)作為電洞傳輸層，PEDOT 具有高導電度及很好的熱穩定性，其結構如 Fig. 3-6 所示。由於其為水溶性，因此不會有與有機發光層互溶的問題，藉由此層之加入，能增加元件的發光效率。

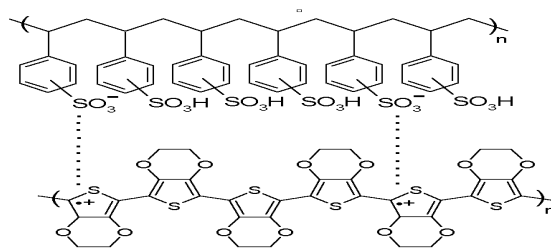


Fig. 3-6. PEDOT/PSS structure.

在元件的製作上，首先是ITO玻璃的選擇，我們採用 20 Ω /square的ITO玻璃，經過裁切為 3 cm x 3 cm大小，再經適當的清洗程序(如Table 3-4所示)後使用。高分子溶液的配置則是將高分子P1 和P2 溶解在toluene中，以超音波震盪溶解後，與溶解在toluene的量子點依比例混合。PEDOT與發光層均是經由旋轉塗佈成膜，在PEDOT的旋轉塗佈方面，我們以 6500 rpm旋轉 40 秒，塗佈完成後於 150°C下烘烤 1 小時，發光層則是 1500 rpm旋轉 40 秒，塗佈完成後於 80°C下烘烤 1 小時。

至於陰極則是使用功函數較低的鈣，使電子更容易地注入發光材料的LUMO軌域。但因鈣陰極氧化的程度會嚴重影響元件的效率，為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，於是我們另外蒸鍍了一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。於真空度 9×10^{-7} torr下，分別蒸鍍上 35/100 nm的Ca/Al金屬。

3.2.2 元件光電性質之量測

Fig. 3-7 和 3-8 分別為高分子P1 和P1 摻混CdSe/ZnS之亮度對電壓圖與效率對電壓圖。在純高分子P1 中，最大亮度在電壓 10V時，其值為 697 cd/m^2 ，最大效率則為 0.23 cd/A ，而高分子P1 摻混CdSe/ZnS之元件中，亮度可以提升到在電壓 10V時的 2794 cd/m^2 ，最大效率也提升為 0.9 cd/A 。Fig. 3-9 為P1 和P1 摻混CdSe/ZnS的電激發光光譜圖，兩個圖譜的形狀大致相同，皆屬於高分子P1 的放射，並未觀察到量子點CdSe/ZnS的放射，因此量子點的放射在本實驗中應該是可以被忽略的。同樣的，在高分子P2 的系統中，Fig. 3-10 和 3-11 分別為高分子P2 和P2 摻混CdSe/ZnS之亮度對電壓圖與效率對電壓圖。元件的提升效果一樣可以被觀察到，亮度從P2 的 3949 cd/m^2 提升到 8192 cd/m^2 ，效率則從 0.23 cd/A 提高至 1.27 cd/A ，Fig. 3-13 為P2 和P2 摻混CdSe/ZnS的電激發光光譜圖元件的所有結果整理並列於Table 3-4。

高分子摻混 CdSe/ZnS 在元件表現上的提升往往伴隨著電流密度的降低，這意味著 CdSe/ZnS 在元件中對電荷的傳輸有著直接的影響，為了更進一步研究，我們製作了 hole-only 和 electron-only 元件來比較電洞和電子在元件中的傳輸情形。

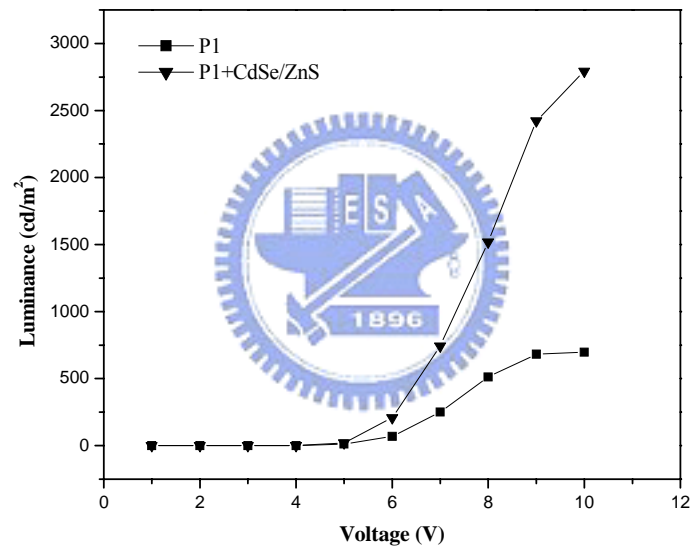


Fig. 3-7. L-V curves for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.

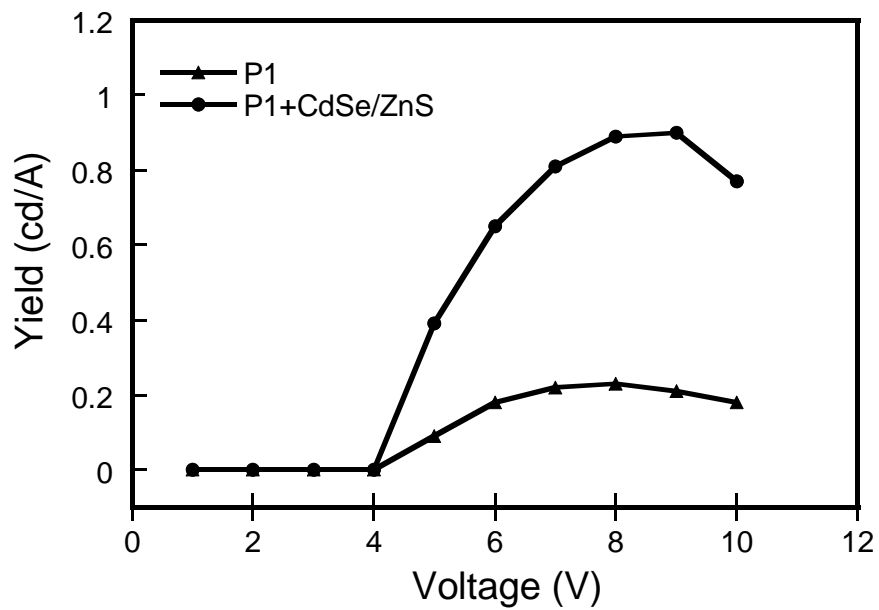


Fig. 3-8. Y-V curves for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.

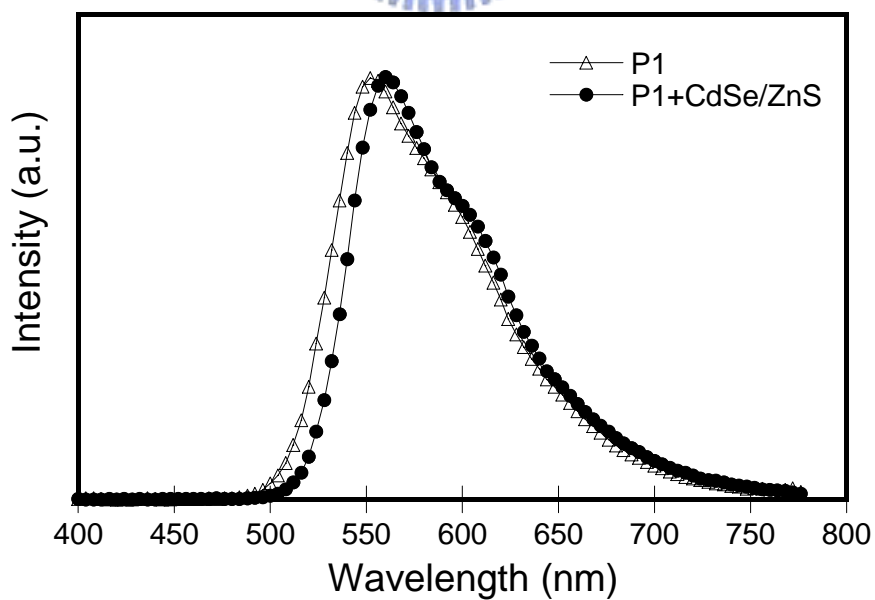


Fig. 3-9. EL spectra for the devices of P1 and P1+CdSe/ZnS.

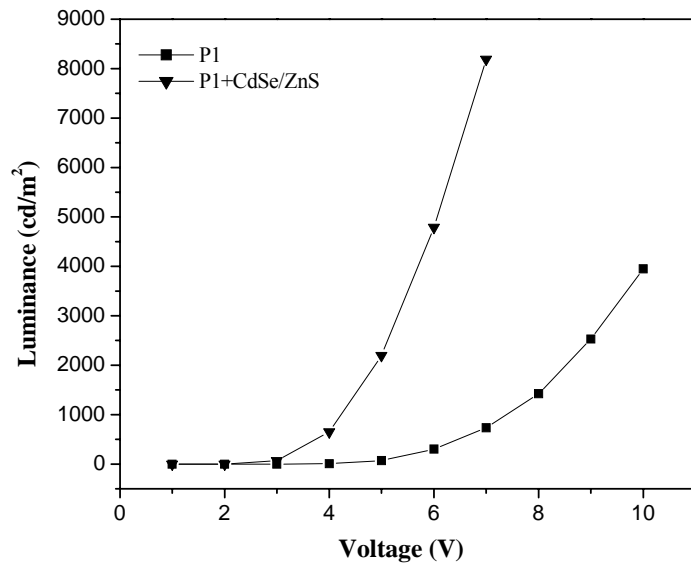


Fig. 3-10. L-V curves for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.

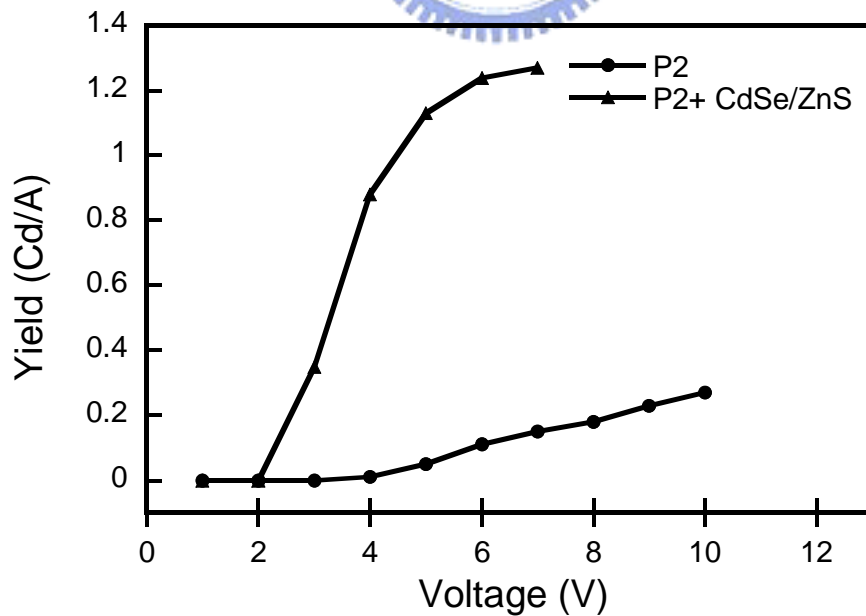
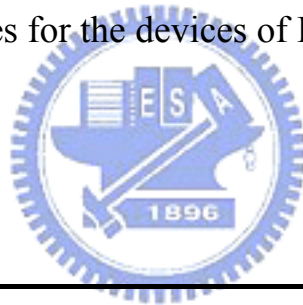


Fig. 3-11. Y-V curves for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.

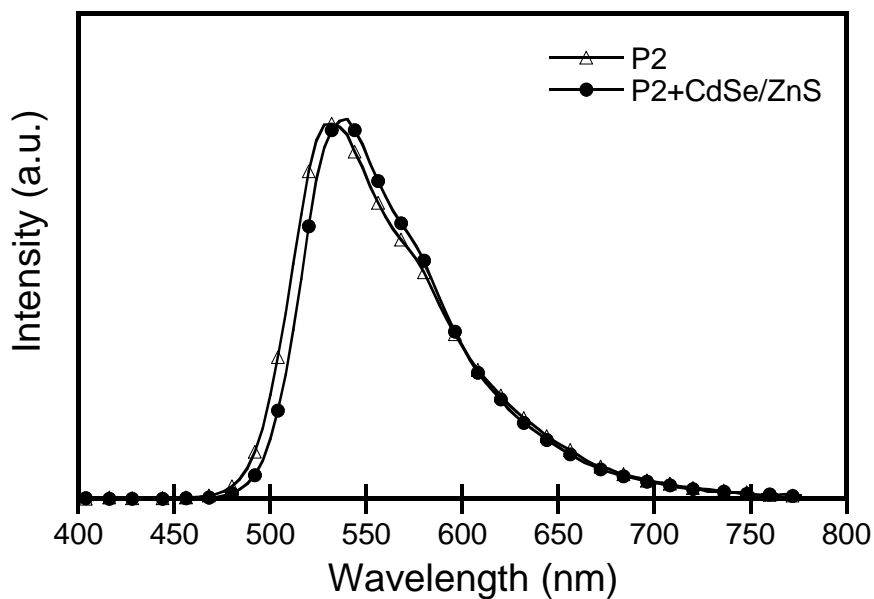


Fig. 3-12. EL spectra for the devices of P2 and P2+CdSe/ZnS.

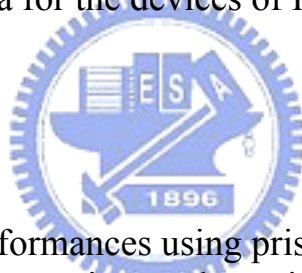


Table 3-4. Device performances using pristine polymers and their nanocomposites as the active layer.

	EL emission	Turn-on voltage	Max. current efficiency	Max. brightness
active layer	λ_{max} (nm) ^a	(V)	(cd/A)	(cd/m ²)
P1	552	5	0.23	697
P1+QDs	560	5	0.9	2794
P2	531	4	0.27	3949
P2+QDs	538	3	1.27	8192

^a Recorded at maximum brightness.

3.3 Hole only 及 electron only 元件的製作及結構

通常 hole-only 元件為 ITO/PEDOT/Polymer/Au，此元件中電洞為主要的傳輸電荷，另一方面，electron-only 元件為 ITO/Al/Polymer/Ca/Al，因為電洞會被阻擋在 ITO 和 Al 電極之間，所以元件中電子為主要傳輸電荷。

Hole only 元件之製作原理為利用陰極及陽極皆為高工作函數之材料，藉由其工作函數較接近，達到只傳電洞之目的，而 electron only 元件之製作原理則是藉由選擇陰極及陽極為低工函數之材料，藉此探討發光層本身是屬於易傳電洞或易傳電子之材料。在本實驗中此 hole only 元件之結構，陽極為 ITO，並塗佈一層 PEDOT 來作為電洞注入層及修飾層。發光層之製作上，直接以旋轉塗佈之方式製作而成。陰極之選擇則為工作函數較高之 Au 金屬。而 electron only 元件之結構，則是於 ITO 上先蒸鍍上一層 Al 金屬，再塗佈上發光層。最後再蒸鍍上 Ca 金屬作為陰極。

3.3.1 Hole only 及 electron only 元件之結果與討論

Fig. 3-13 表示 P1 和 P1 摻混 CdSe/ZnS 量子點的電流密度-電壓圖。在相同電壓下，其電洞的電流密度遠大於電子，表示在 P1 材料中的電洞傳輸速率較快。Fig. 3-14 則為 P2 和 P2 摻混 CdSe/ZnS 量子點的電流密度-電壓圖。一樣的結果可被觀察到，電洞的電流密度大於電子。因此，P1 和 P2 材料均屬於偏向電洞傳輸的材料，另一方面，由於 P1 的電洞和電子傳輸速率相差較大，所以導致元件的表現效果不如 P2。

在摻混 CdSe/ZnS 量子點之後，可以發現電洞的電流有下降的趨勢，對於電子電流的影響似乎不大，接著我們利用空間電荷限制電流(space charge limited current)公式，如下所示：

$$J = 9\epsilon\epsilon_0 \mu V^2 / 8L^3$$

μ : 電荷移動速率

L : 高分子層厚度

V : 外加電壓

ϵ_0 : 高分子電容值

透過公式，將電洞和電子的電流-電壓經過計算轉換成電洞和電子遷移率-電場圖，分別顯示於 Fig. 3-15 和 3-16。從圖中可以更清楚的發現，在分子 P1 中，電洞和電子的遷移速率相差較大。反之，P2 的電洞和電子的遷移速率較為接近，因此 P2 比 P1 有較佳的元件表現。而在摻混 CdSe/ZnS 量子點之後，電洞的遷移率皆有下降的情形，電子的遷移率則沒有較大的變化，由此可知 CdSe/ZnS 量子點在分子中對於電洞的傳輸有較顯著的限制作用。

Fig. 3-17 列出了元件結構為 ITO/PEDOT/Polymer/QDs/Ca/Al 的能階圖，從能階圖中可以發現，CdSe/ZnS 量子點的 HOMO 能階遠低於 P1 或 P2 的 HOMO 能階，因此我們認為，在分子摻混量子點的系統中，部份的量子點會聚集並且和分子層產生相分離，因為量子點的 HOMO 值相對於分子來說較低，因此有較多的電洞被阻擋在分子層和量子點小區域之間，使得電洞和電子的遷移率較為平衡，進而增加電洞和電子再結合的機會，提高元件的亮度與效率表現。這個現象和文獻上的結果有很大的不同，許多文獻發現，摻混奈米粒子往往可以增加電荷的傳遞效果，進而增加元件的電流[30,32,57]。另一方面，這些相分離現象也可能修飾了有機層和金屬層的接觸介面，避免了兩層直接的接觸而造成激子的淬滅。

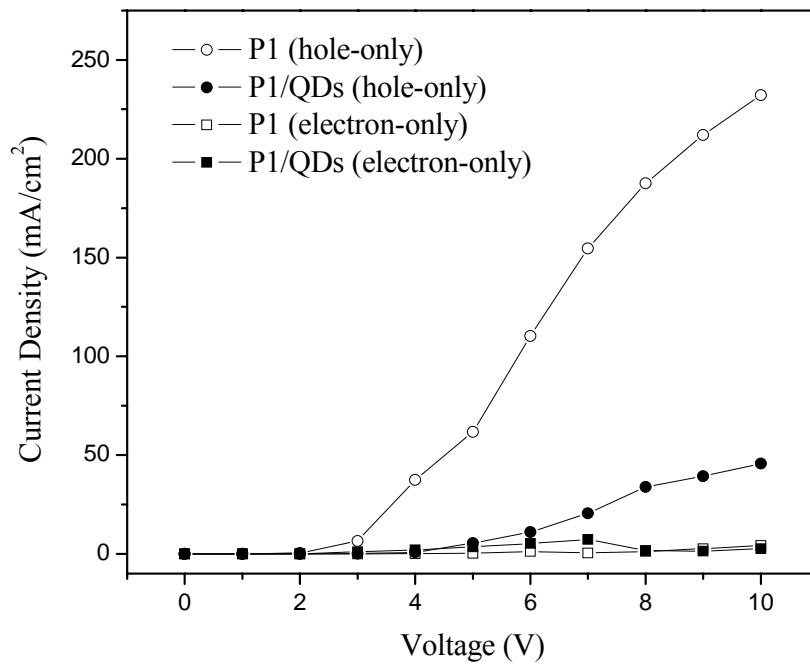


Fig. 3-13. Current density versus voltage for P1 and P1+QDs.

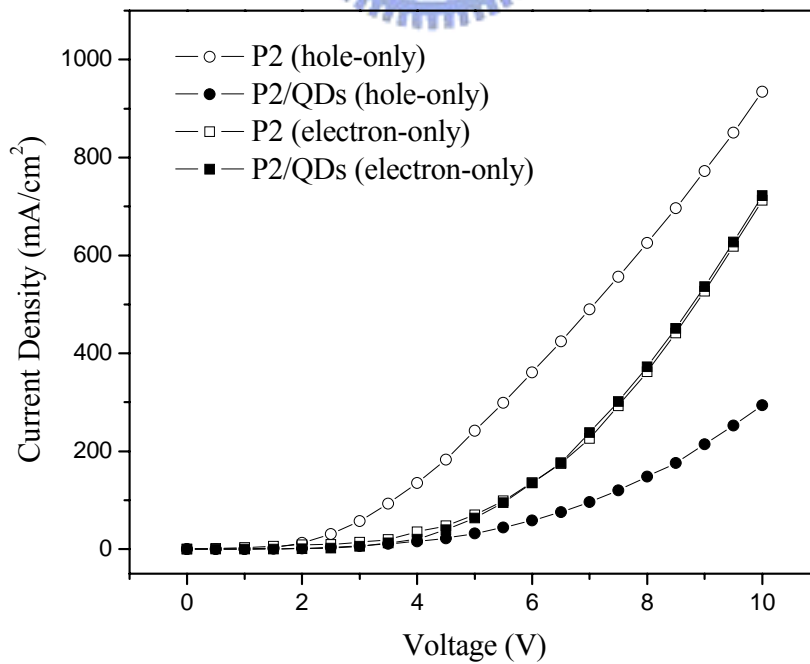


Fig. 3-14. Current density versus voltage for P2 and P2+QDs.

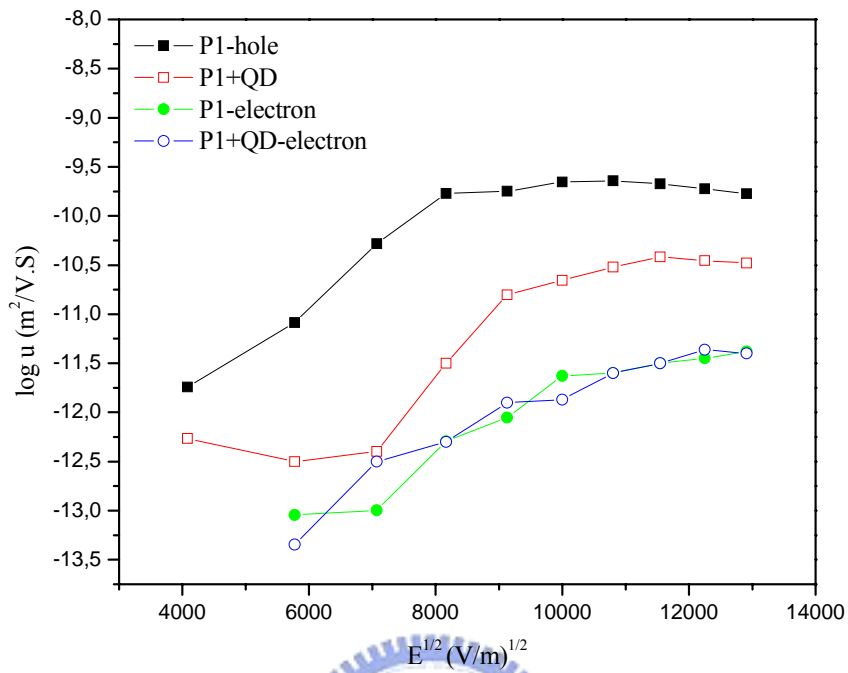


Fig. 3-15. $\log \mu$ versus electric field for P1 and P1+QDs.

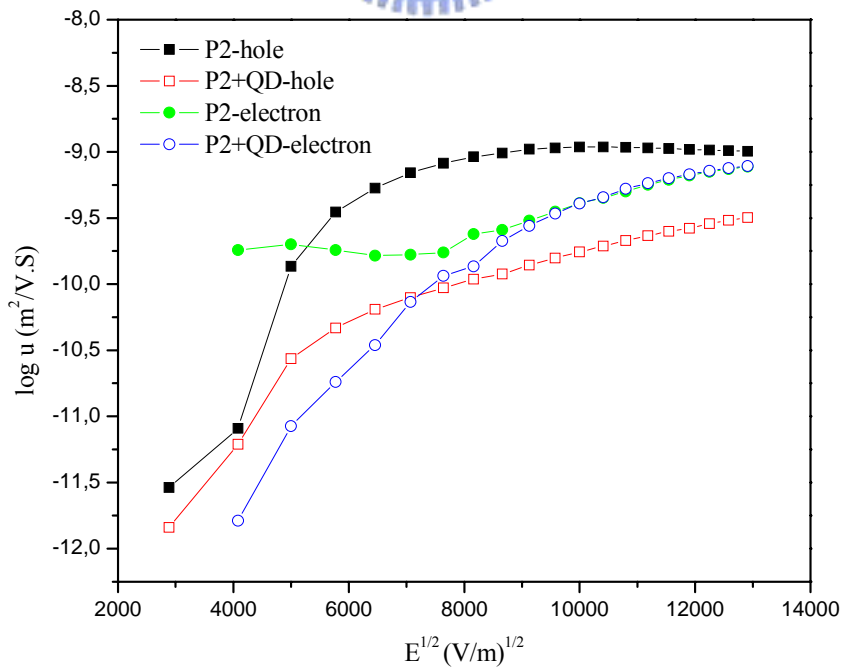


Fig. 3-16. $\log \mu$ versus electric field for P2 and P2+QDs.

3.7 高分子(MEH-PPV) 摻混 CdSe/ZnS 量子點光學性質和元件特性鑑定

3.7.1 CdSe/ZnS 量子點紫外可見光吸收與螢光發光光譜

此處所使用的 CdSe/ZnS 合成方法與第二章相似，Fig. 3-18 為其吸收與螢光光譜，吸收峰與放射峰的位置分別為 510 nm 和 526 nm，是一個綠光的發光材料。

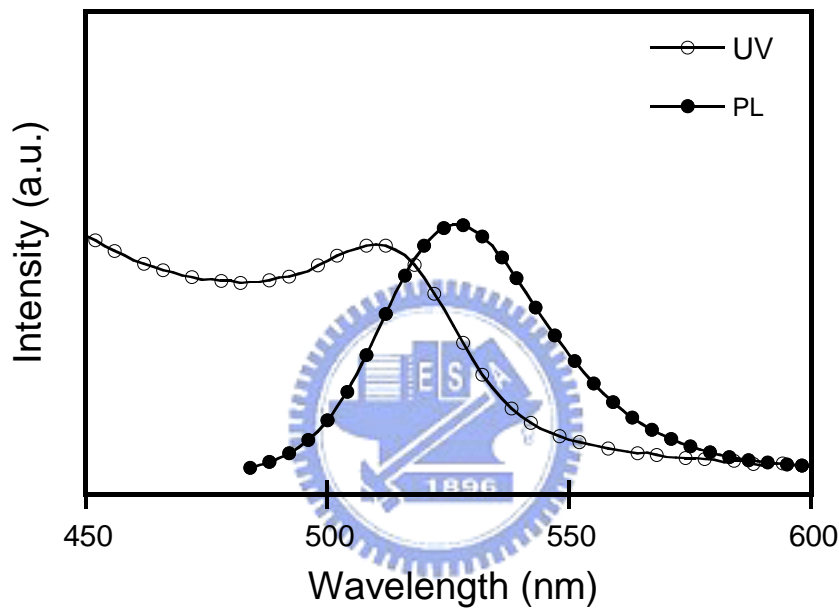


Fig. 3-18. UV-Vis absorption and PL emission spectra of CdSe/ZnS.

3.7.2 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點紫外可見光吸收與螢光發光光譜

Fig. 3-19 為 MEH-PPV 高分子和 CdSe/ZnS 量子點的吸收與螢光光譜。MEH-PPV 高分子的吸收峰在 500 nm，這是屬於 π - π^* 的主鏈吸收，而放射峰的位置在 585 nm。Fig. 3-20 則表示 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點的吸收與螢光光譜，在吸收光譜圖中，摻混 CdSe/ZnS 量子點導致吸收強度的下降和吸收光譜位置稍微的紅位移，這些結果反映出 CdSe/ZnS 量子點在吸收光譜中的貢獻，吸收強度的下降則是因為 CdSe/ZnS 量

子點的吸收係數遠比高分子來的低。至於在螢光光譜圖中，所有的光譜顯示主要的放射都來自於 MEH-PPV 高分子，CdSe/ ZnS 量子點的發光幾乎無法觀察到，這與本次實驗中摻混的濃度很低有關。此外，高分子發光的淬滅效應並未被觀察到，說明 MEH-PPV 高分子與 CdSe/ ZnS 量子點之間並無電荷轉移，這樣的電荷轉移常常在 CdSe/ ZnS 量子點添加濃度很高時發生[58,59]，進一步導致高分子發光強度的下降。另一方面，摻混 CdSe/ ZnS 量子點的發光光譜強度有些微的提升，可能與 CdSe/ ZnS 量子點的放射光譜和 MEH-PPV 高分子吸收光譜部份重疊而發生能量轉移有關。

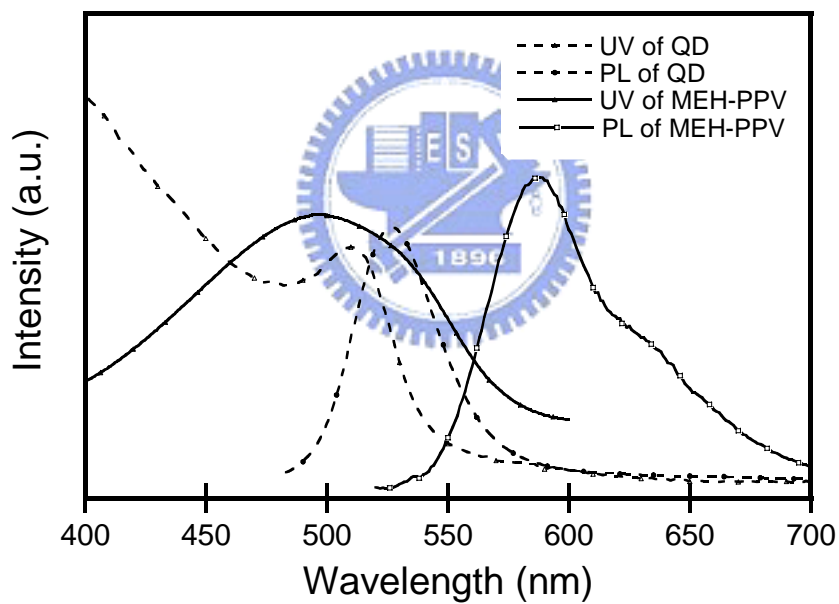


Fig. 3-19. UV-Vis absorption and PL emission spectra of MEH-PPV and CdSe/ZnS.

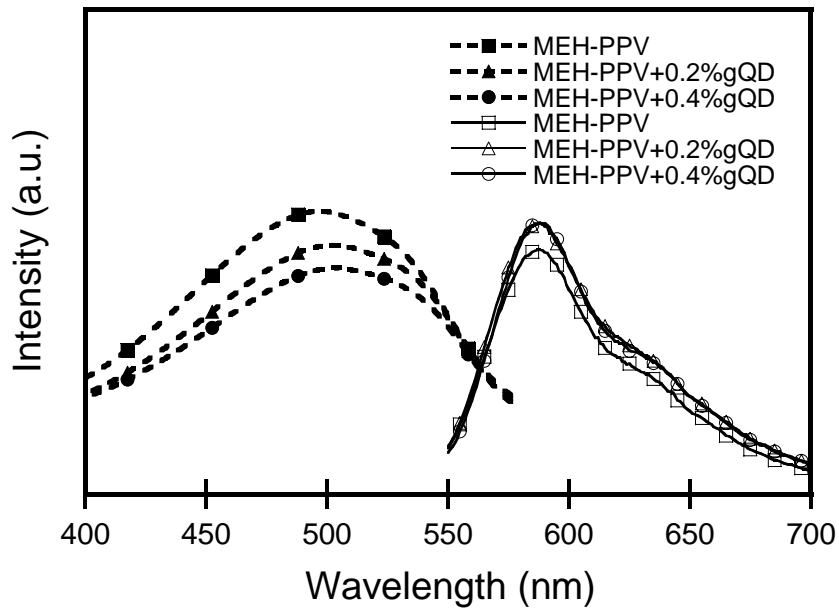


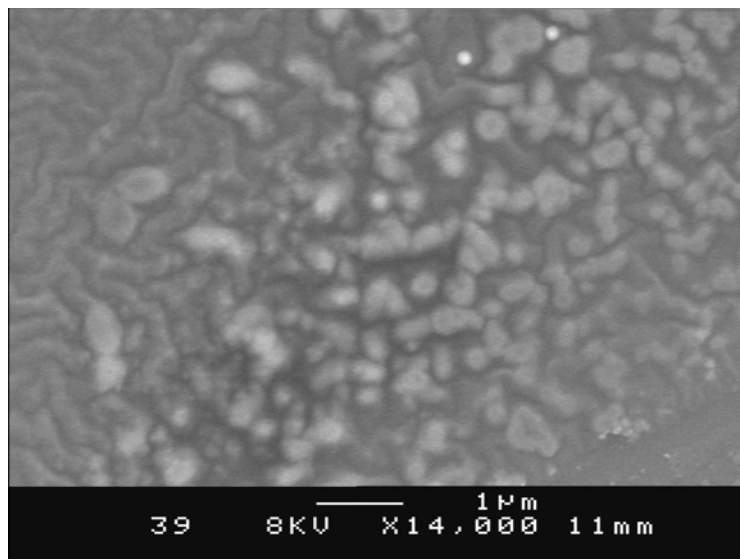
Fig. 3-20. UV-Vis absorption and PL emission spectra of MEH-PPV + CdSe / ZnS composites in film state.



3.7.3 MEH-PPV 高分子摻混 CdSe/ZnS 量子點穿透式電子顯微鏡

Fig. 3-21 (a)和 (b)分別為 CdSe/ZnS 量子點和 MEH-PPV+CdSe/ZnS 的掃描式電子顯微鏡圖 (SEM)，由兩個圖中發現表面的特性並無太大的差異性。而 Fig. 3-21 (c)和 (d)則分別為穿透式電子顯微鏡圖 (TEM)。由兩個圖中發現，CdSe/ZnS 量子點的大小約為 4~5 nm 左右。但是在 MEH-PPV + CdSe/ZnS 的系統中，由於高分子膜的影響，所以使得影像較為不清楚。

(a)



(b)

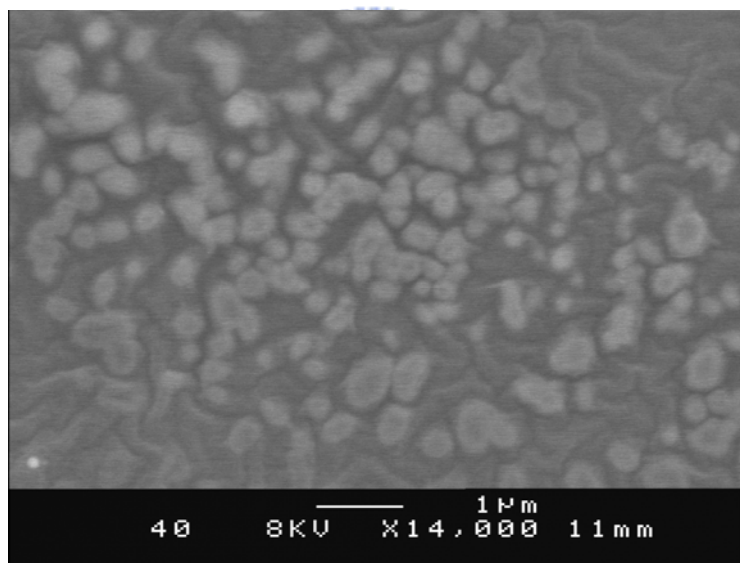
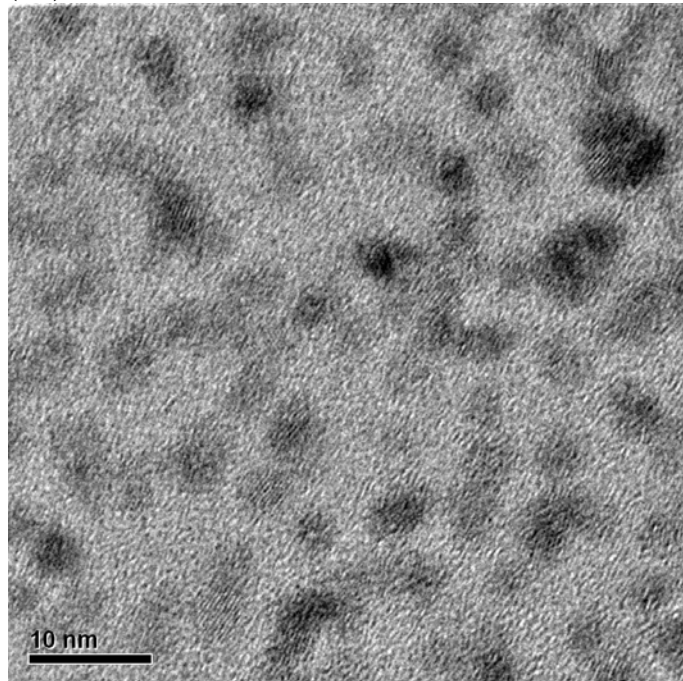


Fig. 3-21. SEM images of (a) CdSe/ZnS and (b) MEH-PPV+ CdSe /ZnS.

(c)



(d)

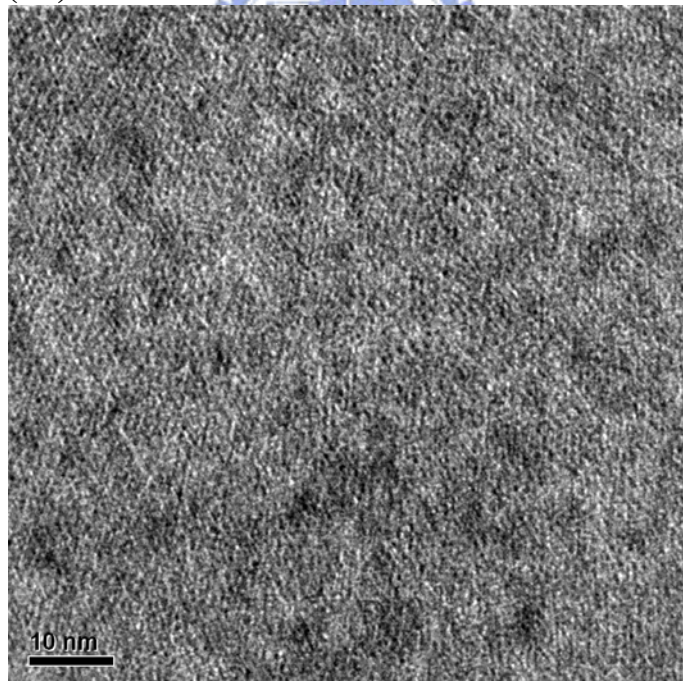


Fig. 3-21. TEM images of (c) CdSe/ZnS and (d) MEH-PPV+ CdSe /ZnS.

3.7.4 元件光電性質的量測

為了研究CdSe/ZnS量子點在元件上的影響，我們製作了雙層元件，其結構如下：ITO/PEDOT/MEH-PPV+(CdSe/ZnS)/Al，元件的EL圖如Fig. 3-22所示，我們可以觀察到所有元件的發光都是以MEH-PPV高分子為主，並沒有發現到量子點的發光。Fig. 3-23，3-24 和 3-25 分別表示電流密度,亮度,和效率相對於電壓的曲線，在電流密度的曲線中，隨著量子點添加的濃度增加，可以發現有明顯的下降趨勢，這樣的結果和前面結果相似，我們認為這是因為部份的量子點和MEH-PPV高分子產生相分離，然後由於CdSe/ZnS量子點的LUMO和HOMO能階較低，造成MEH-PPV高分子層和這些CdSe/ZnS量子點之間的能障差很大，其相對應的能階圖於Fig. 3-26所示，因此這樣的能障差可以限制更多的電子和電洞在這兩層之間，隨著量子點濃度的增加，可以預期這樣聚集的小區域更多，也因此導致電流的下降，這樣的效應進一步可以增加電子和電洞再結合的機會，進而提高元件發光的強度。所有元件的數據表現整理並列於Table 3-5。MEH-PPV高分子元件的發光強度藉由摻混CdSe/ZnS量子點可以從 65 cd/m^2 提升到 180 cd/m^2 ，效率則從 0.005 cd/A 提升至 0.03 cd/A 。

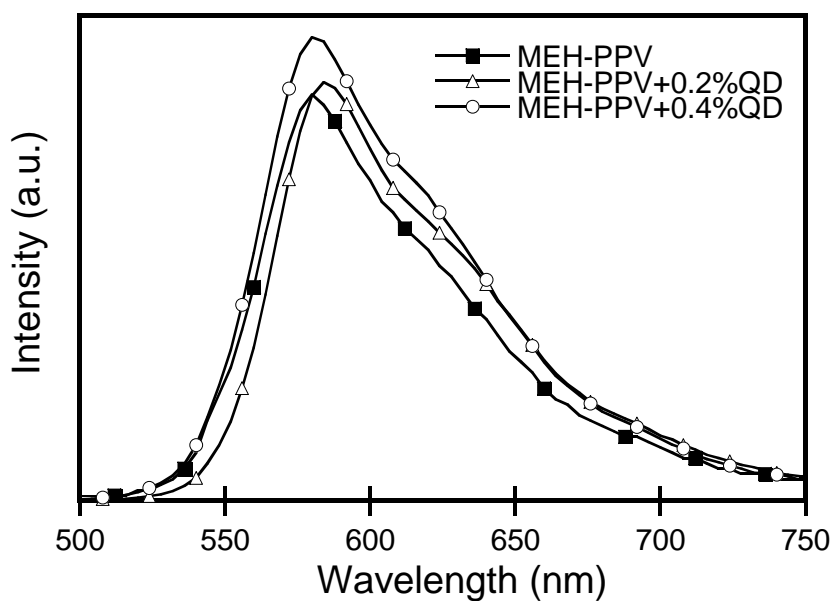


Fig. 3-22. EL spectra of MEH-PPV and MEH-PPV+CdSe/ZnS composites devices.

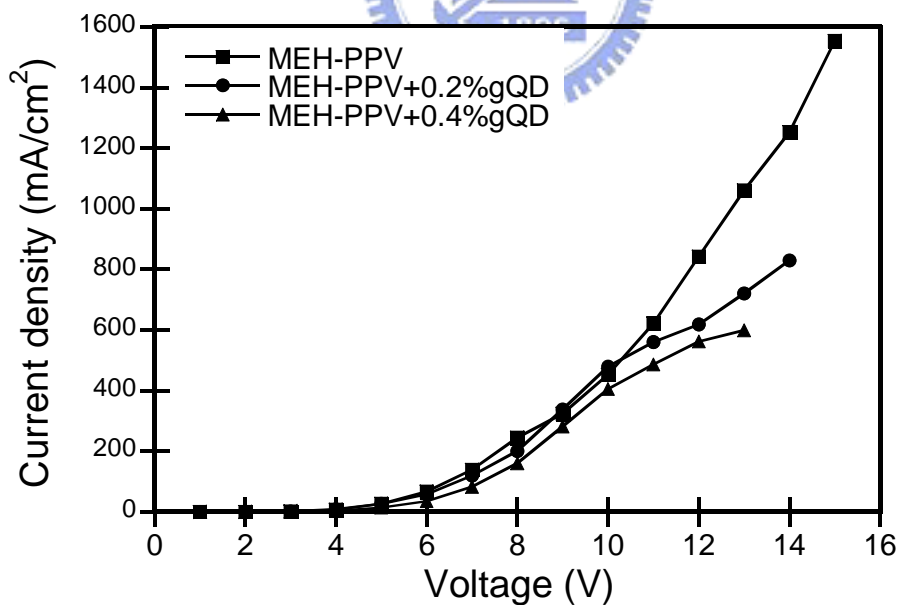


Fig. 3-23. Current density-voltage curves of MEH-PPV and MEH-PPV+ CdSe/ZnS composites devices.

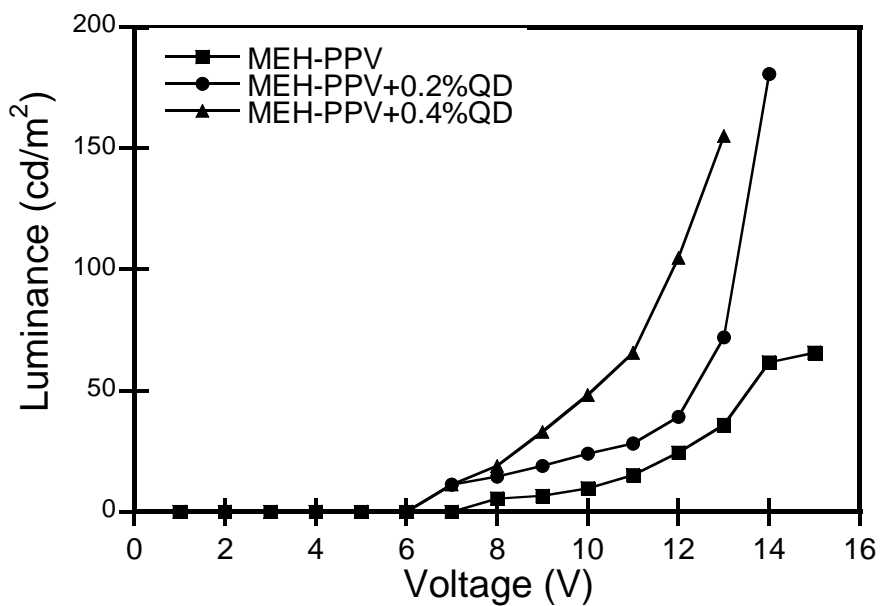


Fig. 3-24. Luminance-voltage curves of MEH-PPV and MEH-PPV+CdSe/ZnS composite devices.

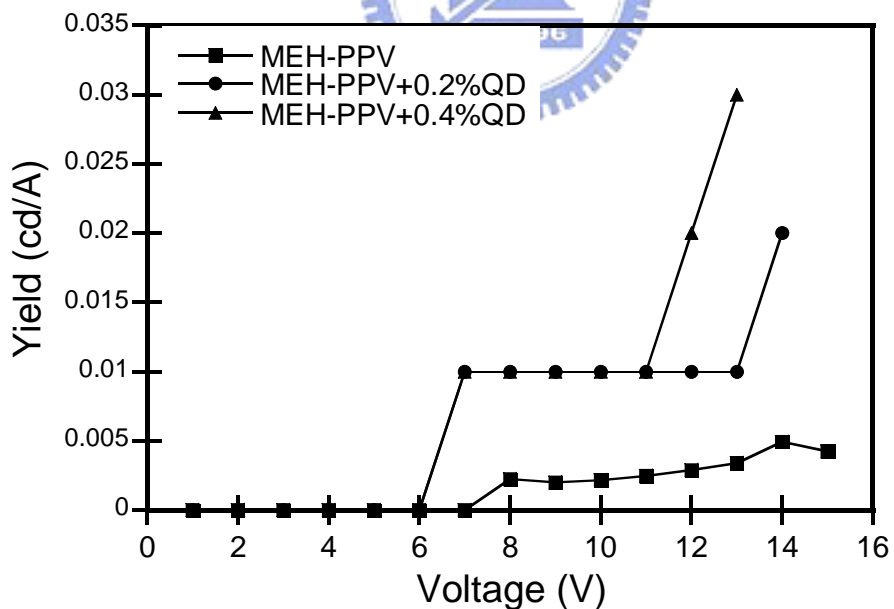


Fig. 3.25. Yield-voltage curves of MEH-PPV and MEH-PPV+CdSe/ZnS composite devices

Table. 3-5. The devices performances for MEH-PPV and MEH-PPV+CdSe/ZnS composites

Active layer	Turn-on voltage (V)	Max. efficiency (cd/A)	Max. brightness (cd/m ²)
MEH-PPV	8	0.005	65
MEH-PPV+0.2%QD	7	0.02	180
MEH-PPV+0.4%QD	7	0.03	155

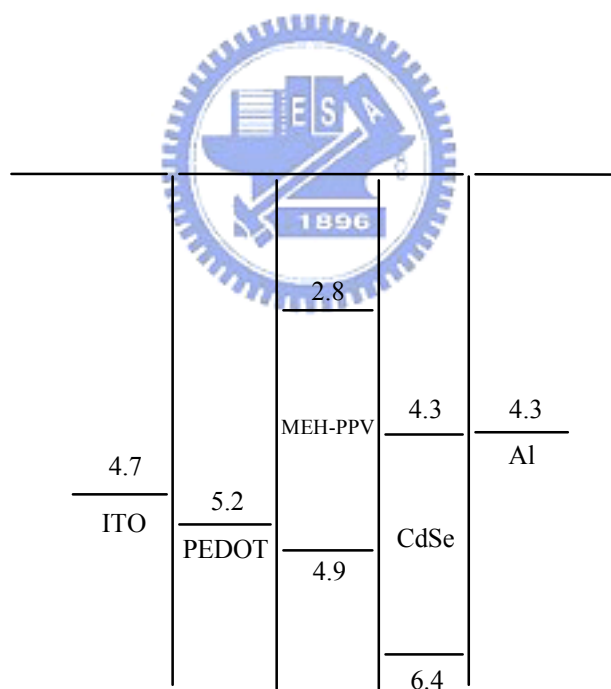


Fig. 3-26. Energy level diagram of device structure ITO/PEDOT/ MEH-PPV + (CdSe/ZnS)/Al

3.8 電荷深層能階瞬間光譜儀 (Q-DLTS) 研究

為了進一步探討CdSe/ZnS量子點在元件中的特性，我們使用Q-DLTS儀器來研究元件中的電荷陷域，其計算理論在第二章已介紹過。Fig. 3-27為元件ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al在施加電壓為 $\Delta V = +1V$ 不同充電時間下的Q-DLTS圖譜，隨著充電時間的增加，釋放出來的電荷有趨於飽和的趨勢。利用公式可將圖譜分解成四個不同的波峰，分別標示為Peak I、Peak II、Peak III和Peak IV，分解的圖譜顯示於Fig. 3-28，四個不同的波峰即表示至少有四個不同的陷域(trap)存在於元件中，接著利用在不同溫度下所紀錄的Q-DLTS圖譜，如Fig. 3-29所示，即可計算出每一個陷域的參數，每一個陷域隨著溫度改變而位移的圖譜分別列於Fig. 3-30、3-31和3-32，利用第二章的公式(3)，從 $-\ln(\tau T^2)$ v.s. $1/KT$ 圖譜的斜率和截距可以得到活化能 E_A 和陷域交錯區域 σ ，Peak I、Peak II和Peak III每一個陷域的arrhenius圖形則分別表示於Fig. 3-33、3-34和3-35，陷域密度 N_T 則是利用每個波峰的最大值而計算出來的，所有陷域的參數結果整理並列於Table 3-7。

從實驗結果可以發現，Peak IV並不隨著溫度的變化而有所位移，因此這個陷域的活化能和陷域交錯區域無法被計算出來，此限域可能來自較為深層的陷域。另一方面，Peak I、II和III所計算出的活化能數值皆和文獻上觀察到的相似[60-62]。

Fig. 3-36為MEH-PPV摻混濃度0.2% CdSe/ZnS量子點在施加電壓為 $\Delta V = +1V$ 不同充電時間下的Q-DLTS圖譜，圖譜可以被分解成五個不同的波峰(如Fig. 3-37所示)，除了本來屬於MEH-PPV高分子的四個波峰之外，在釋放時間較長的地方可以發現另外一個波峰，稱之為Peak V，推斷此陷域應該是來自CdSe/ZnS量子點。此波峰隨著溫度變化的圖形則顯示在Fig. 3-38，而此陷域的arrhenius圖形則表示於Fig. 3-39。摻混濃度0.4% CdSe/ZnS量子點在施加電壓為 $\Delta V = +1V$ 不同充電時間下的Q-DLTS圖譜則表示於Fig. 3-40，其分解的圖譜則顯示於Fig. 3-41，由分解的圖譜中可以發現，Peak V波峰的貢獻變的更為重要，代表摻混CdSe/ZnS量子點的濃度提高，Peak V陷域的效應將更為顯著。Fig. 3-42和Fig. 3-43則分別

為摻混濃度 0.4 % CdSe/ZnS 量子點元件的 Peak V 波峰隨著溫度變化的圖形和此陷域的 arrhenius 圖形。兩個不同摻混濃度元件的每一個陷域參數結果整理並列於 Table 3-6。CdSe/ZnS 量子點經過計算的陷域活化能大約介於 0.1~0.15 eV，和之前的研究比較，相似的奈米粒子活化能可以被觀察到 [63,64]。

Fig. 3-44 表示 MEH-PPV 高分子和分別摻混 0.2 %、0.4 % CdSe/ZnS 量子點在施加電壓為 $\Delta V = +1V$ ，充電時間為 1 s 的 Q-DLTS 圖譜，從圖譜中可以發現，摻混 CdSe/ZnS 量子點可以降低總釋放出的電荷電流，並且隨著量子點濃度的增加，釋放出的電荷電流有明顯降低的趨勢。這樣的結果表示量子點的加入不但可以抑制原來存在於 MEH-PPV 高分子中的陷域，進而減少陷域對電荷的捕抓，以提高電子電洞再結合的機會，也可以產生一個新的陷域，進而平衡電荷之間的移動速率，以達到元件提升的效果。

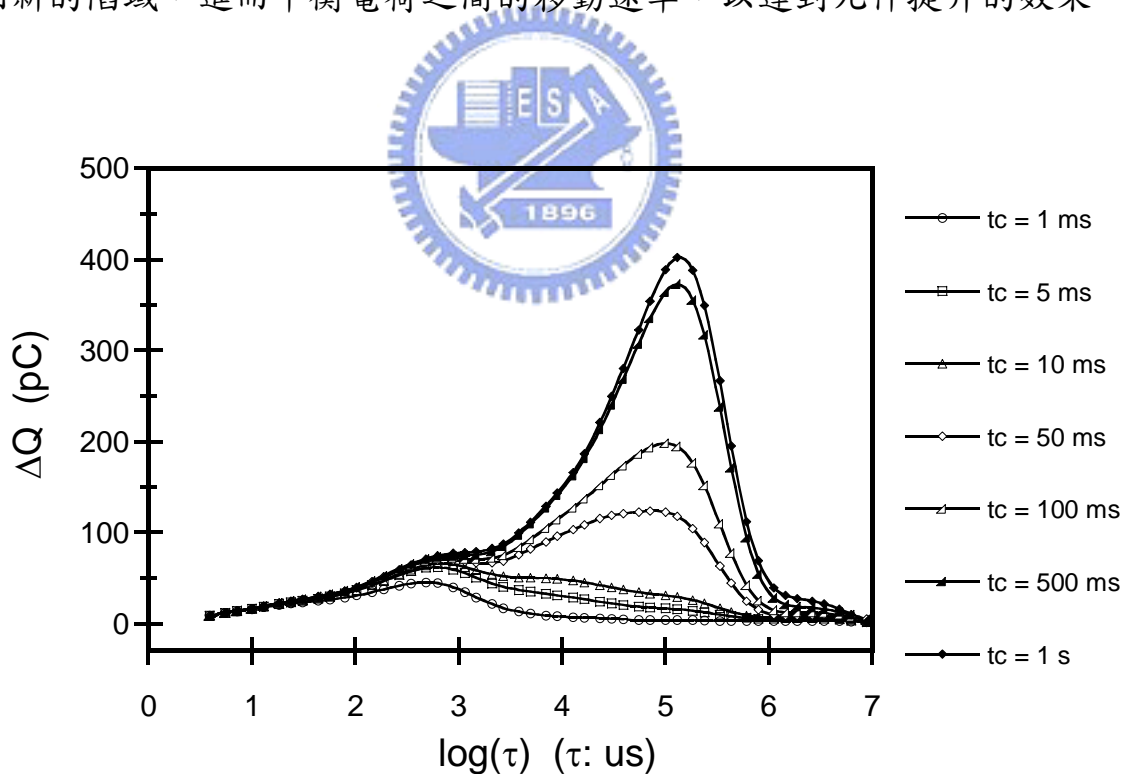


Fig. 3-27. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ Al device using an offset $V_0 = 0V$, a charging voltage $\Delta V = +1V$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300$ K.

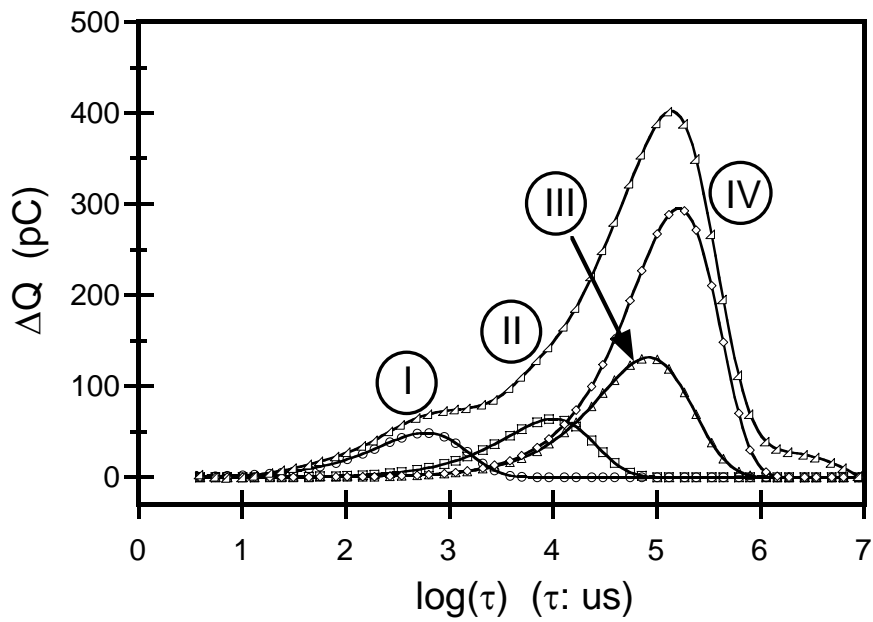


Fig. 3-28. Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = +1$ V.

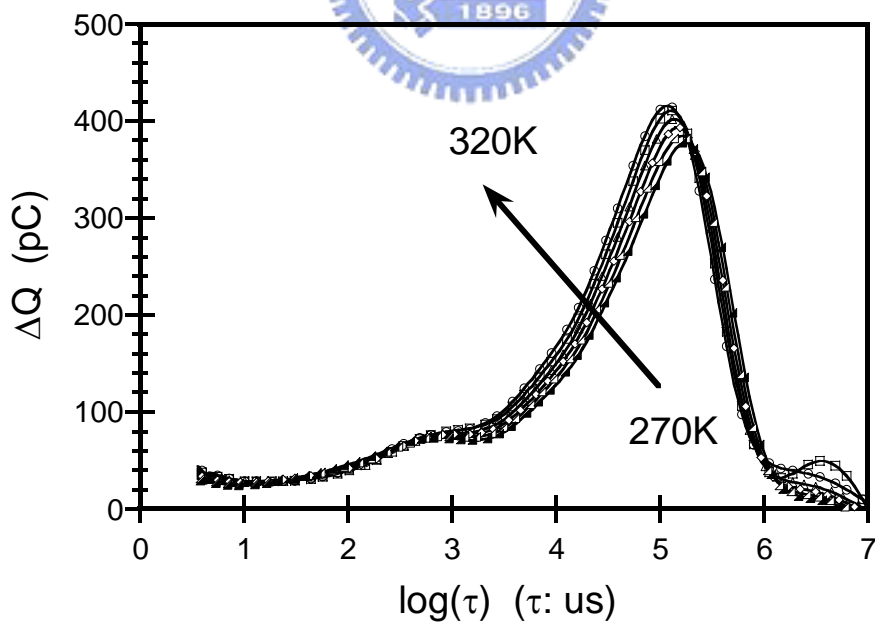


Fig. 3-29. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device using a charging voltage $\Delta V = +1$ V and charge time $t_c = 1$ s for different temperature from $T=270-320$ K.

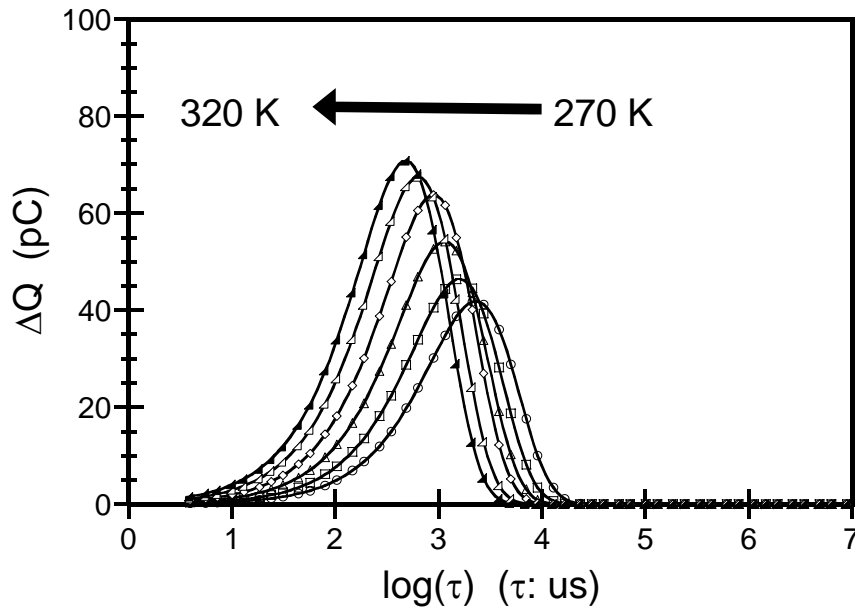


Fig. 3-30. Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = +1$ V.

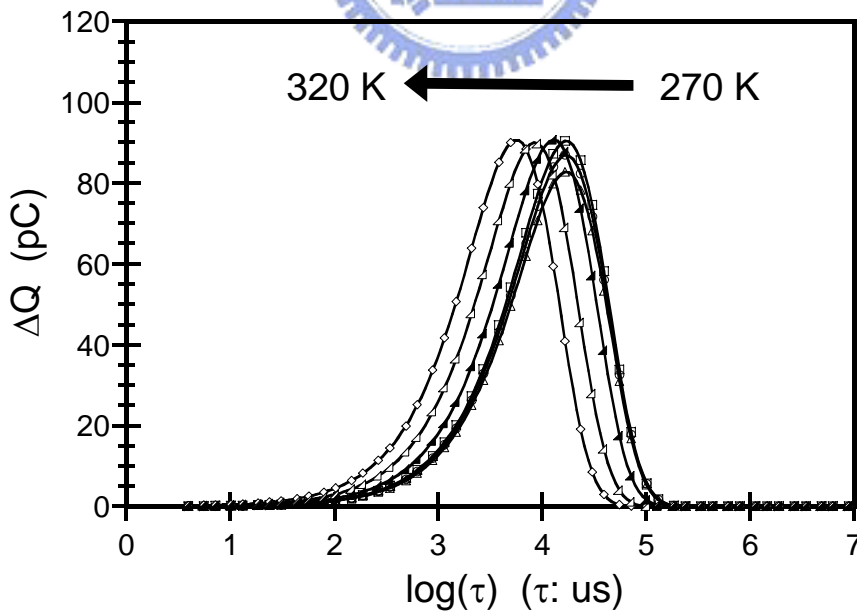


Fig. 3-31. Peak II obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = +1$ V.

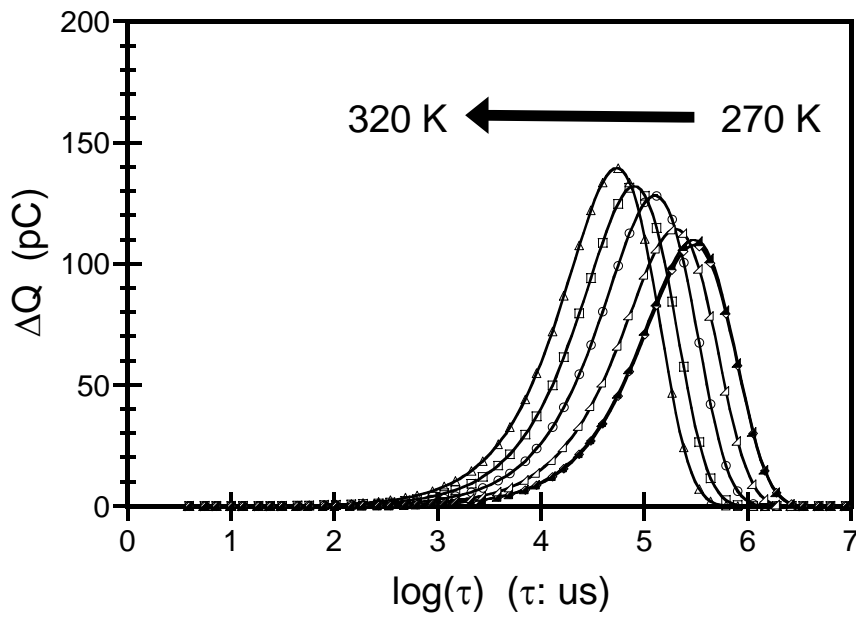


Fig. 3-32. Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO /PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = +1$ V.

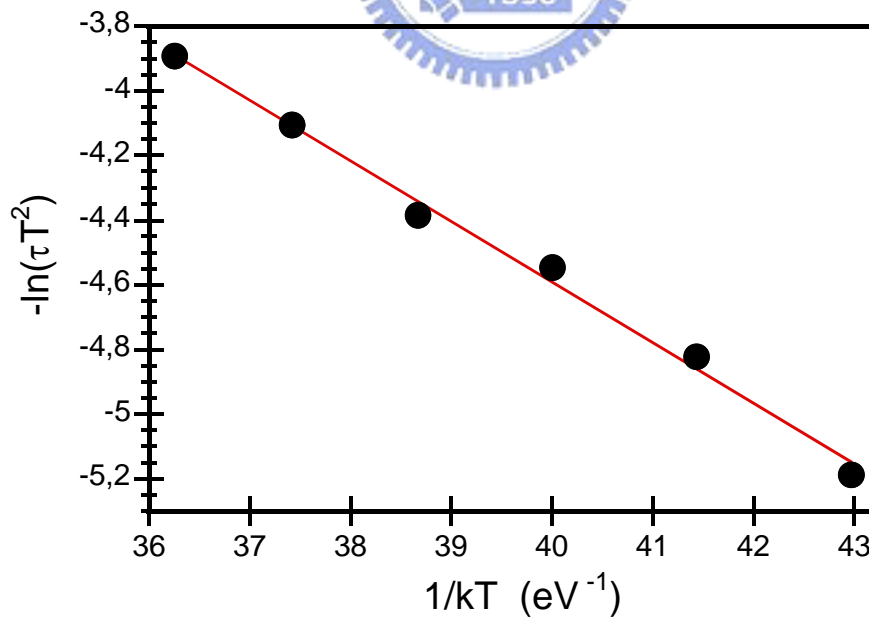


Fig. 3-33. Arrhenius curve for Peak I of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.

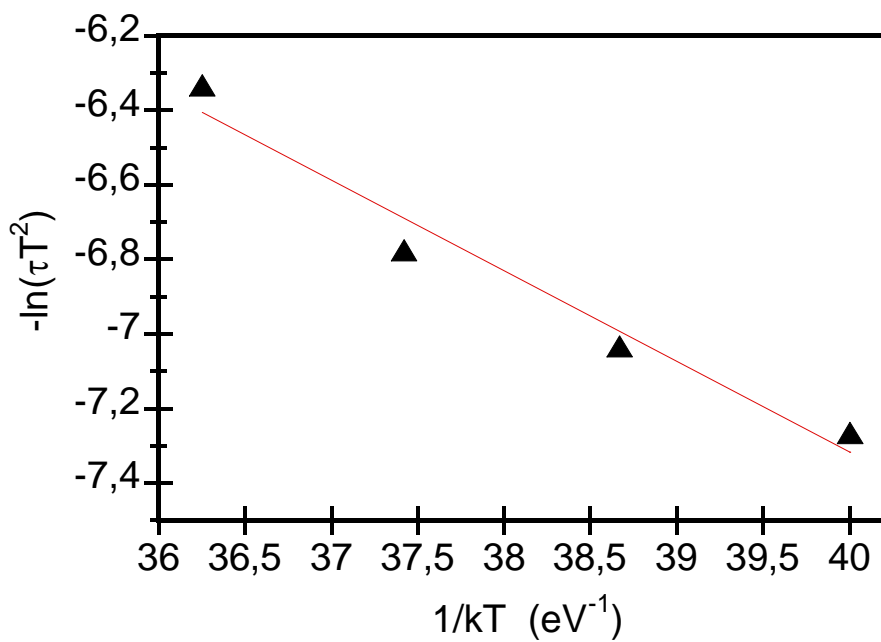


Fig. 3-34. Arrhenius curve for Peak II of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.

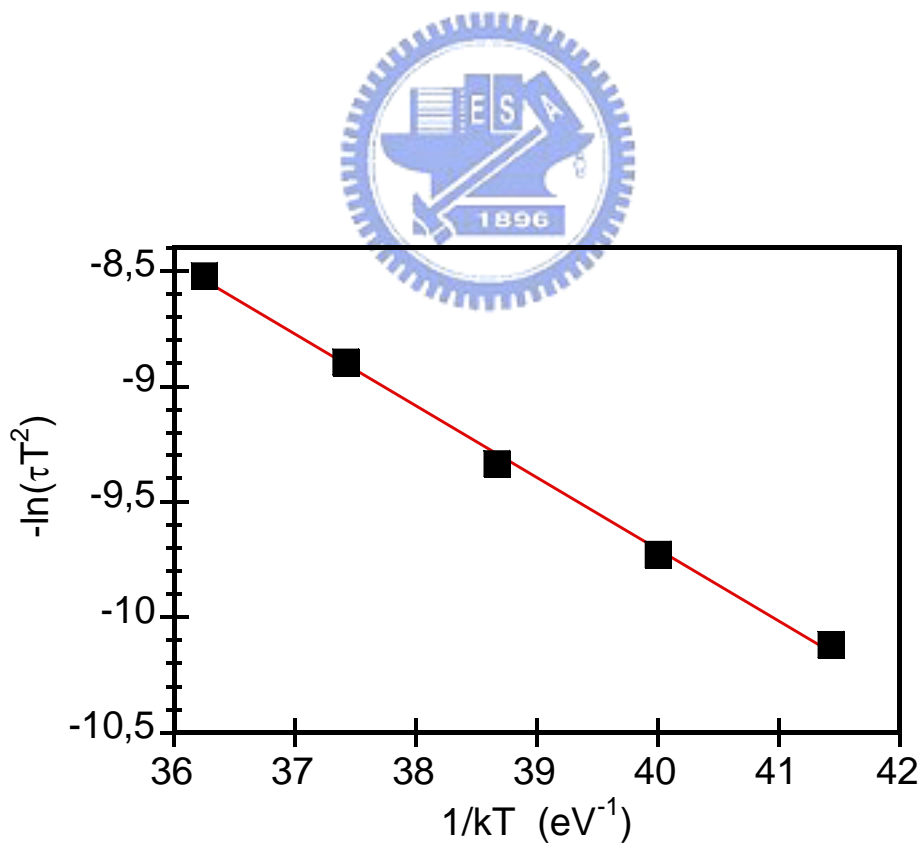


Fig. 3-35. Arrhenius curve for Peak III of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al device.

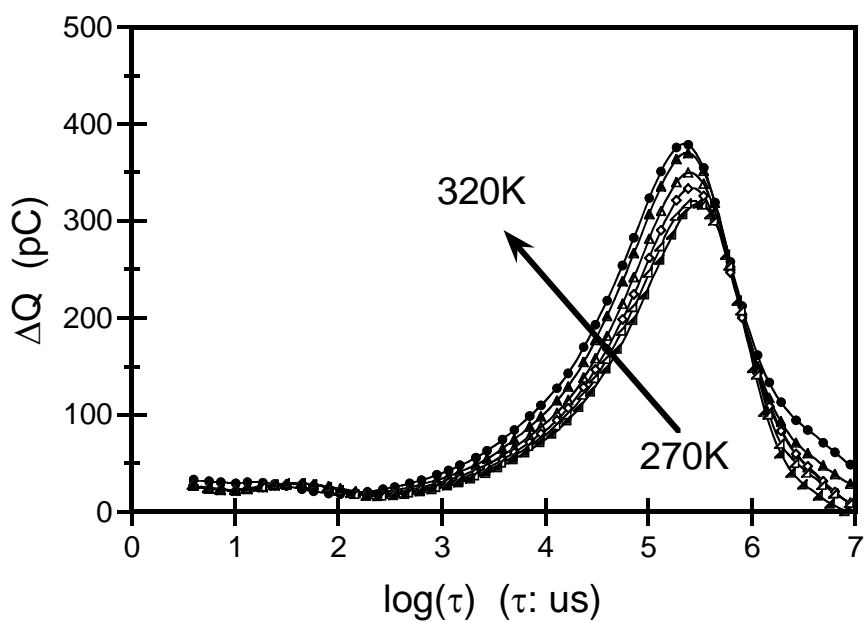


Fig. 3-36. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.2 % QD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 1V$ and charge time $t_c = 1$ s for different temperature from $T=270-320$ K.

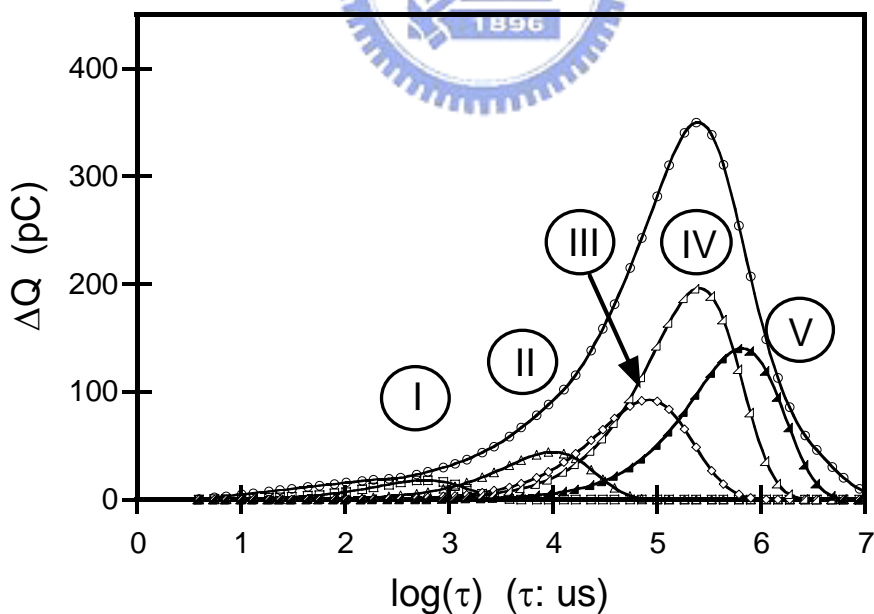


Fig. 3-37. Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV+0.2% QD diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = + 1V$.

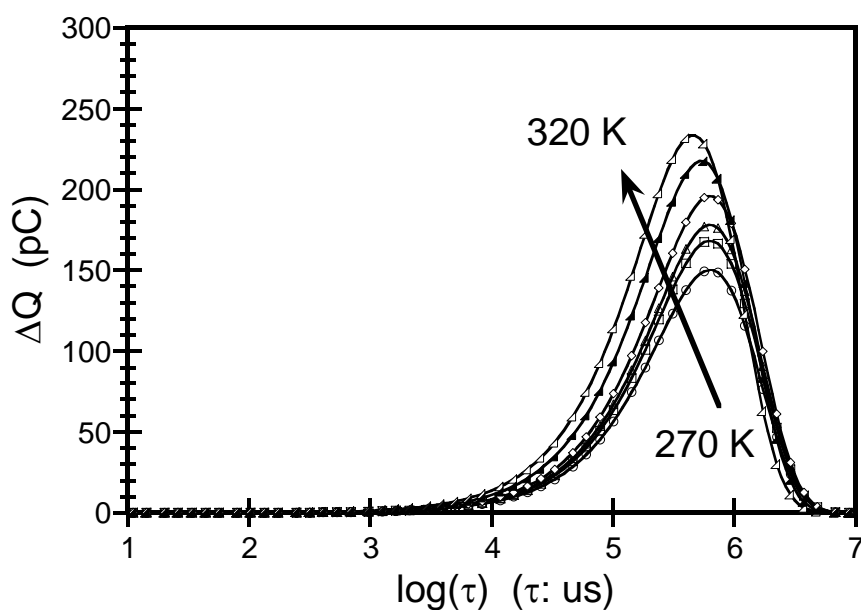


Fig. 3-38. Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO / PEDOT:PSS/MEH-PPV+0.2%QD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1V$.

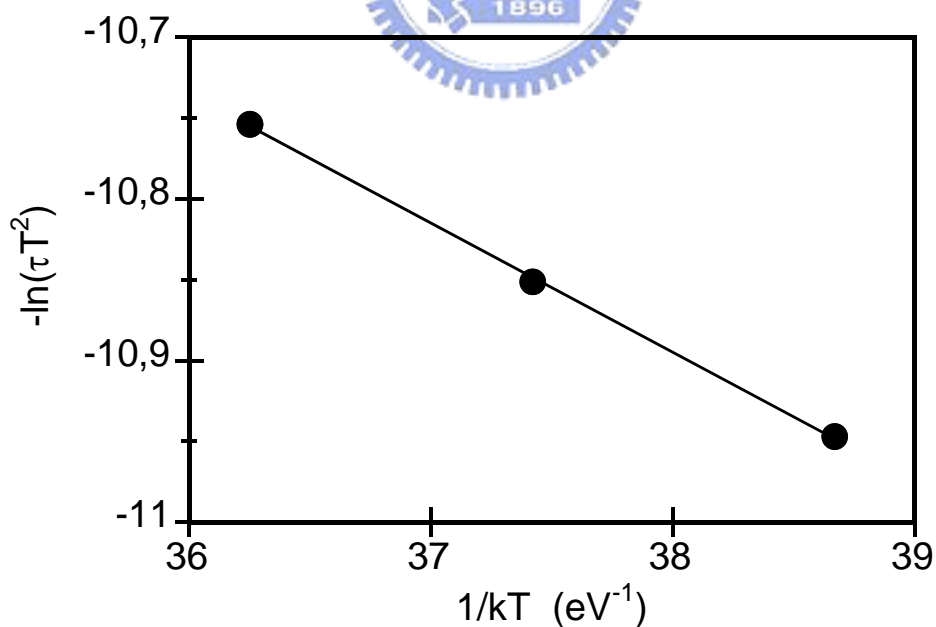


Fig. 3-39. Arrhenius curve for Peak V of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.2 %QD/Al device.

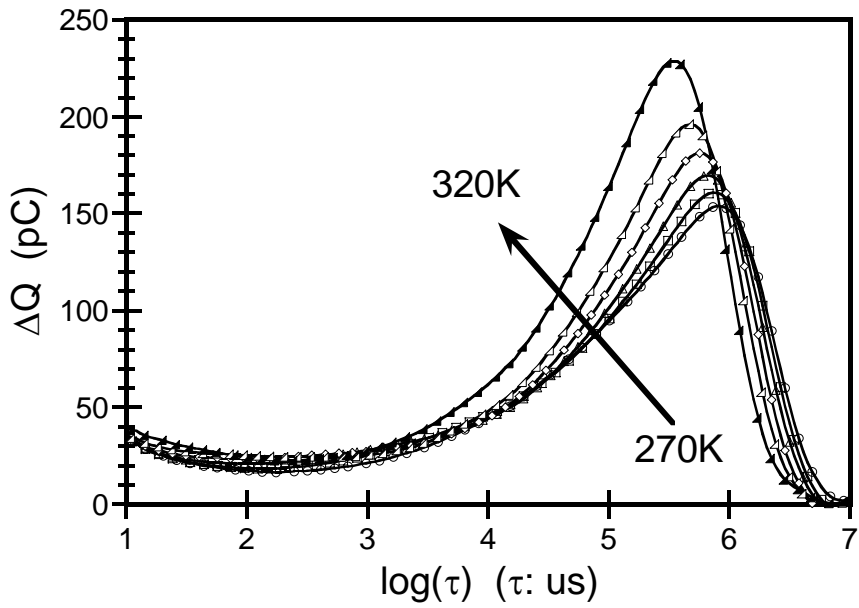


Fig. 3-40. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.4 % QD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 1V$ and charge time $t_c = 1 s$ for different temperature from $T=270-320 K$.

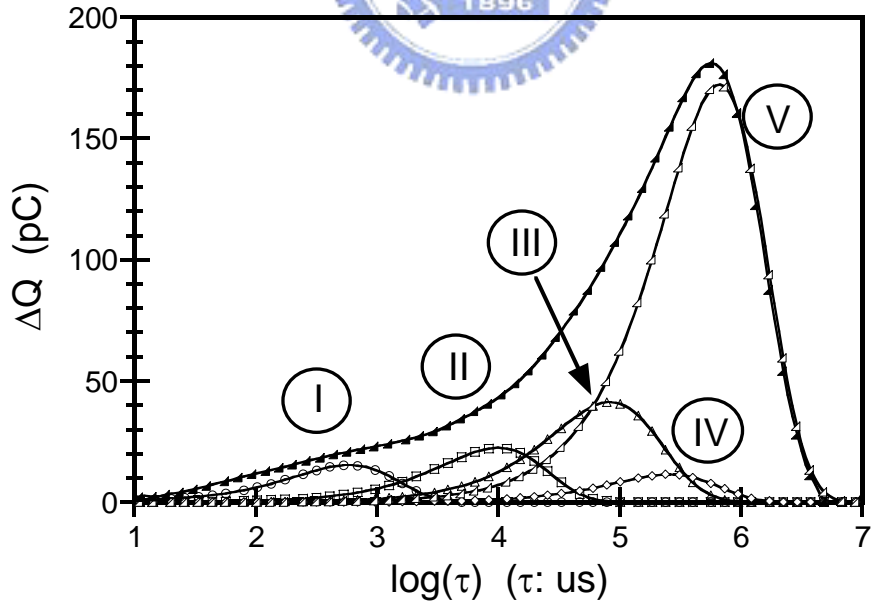


Fig. 3-41. Decomposition of the Q-DLTS spectra recorded in MEH-PPV+0.4% QD diode at 300 K obtained with a charging time $t_c = 1 s$ and a charging voltage $\Delta V = + 1V$.

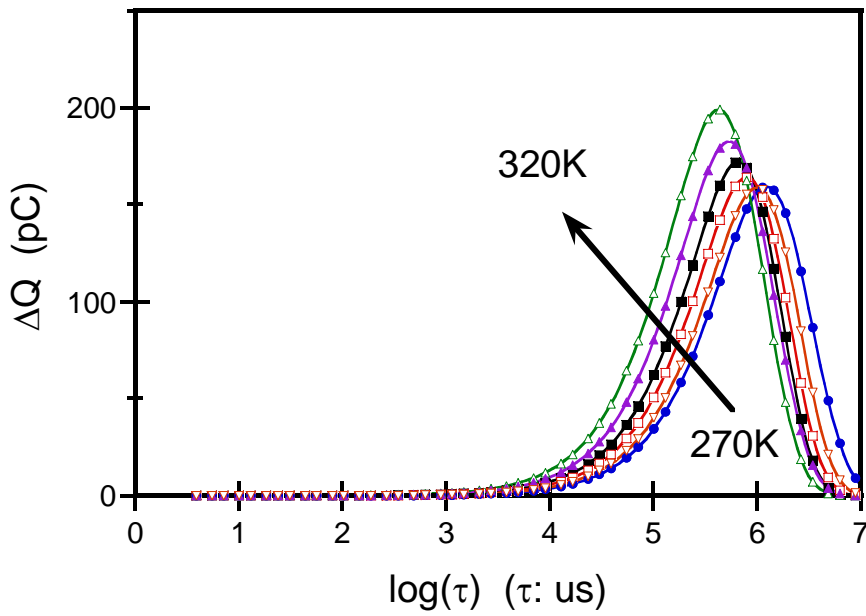


Fig. 3-42. Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+0.4%QD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 320 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 1$ V.

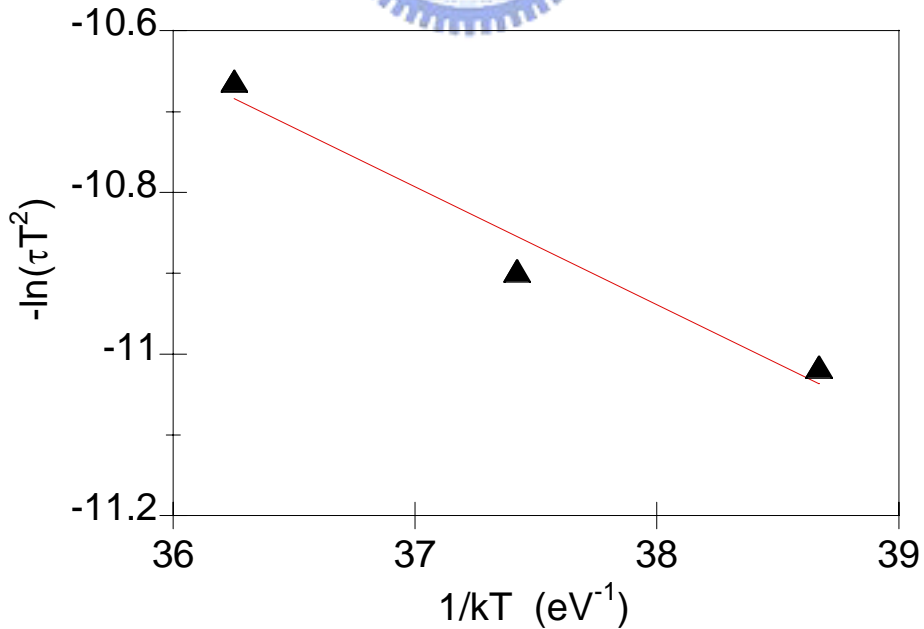


Fig. 3-43. Arrhenius curve for Peak V of the ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV + 0.4 %QD/Al device.

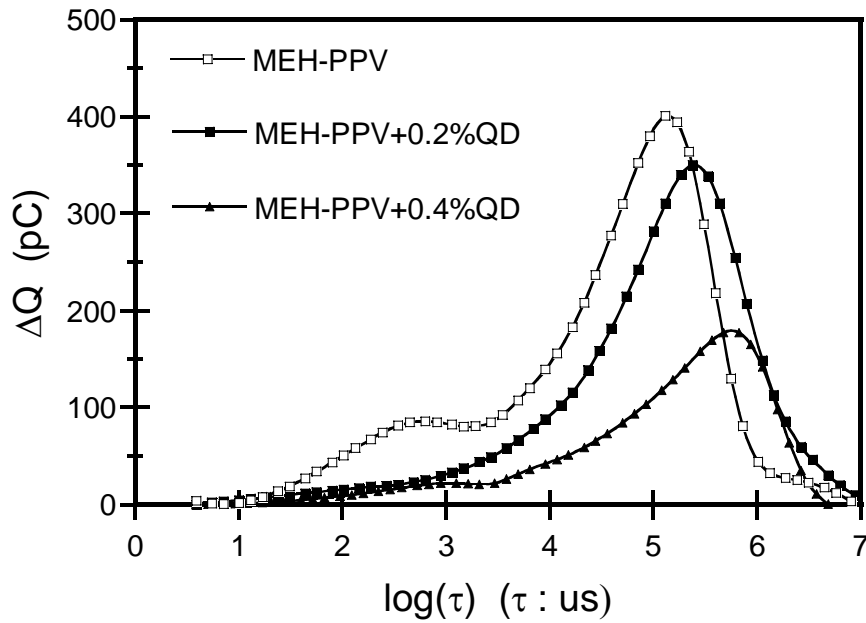


Fig. 3-44. Comparison of Q-DLTS spectra recorded in pure MEH-PPV and adding 0.2% and 0.4% QD diodes at 300 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = +1$ V.

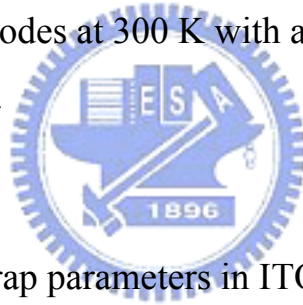


Table. 3-6. Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT/MEH-PPV+ (CdSe/ZnS) / Al devices.

Sample name	trap parameters	Peak I	Peak II	Peak III	Peak IV	Peak V
MEH-PPV	E (eV)	0.18	0.24	0.31	X	X
	σ (cm ²)	5.1×10^{-21}	3.0×10^{-21}	4.3×10^{-21}	X	X
	N_{T1} (cm ⁻³)	5.1×10^{15}	6.6×10^{15}	1.3×10^{16}	3.1×10^{16}	X
MEH-PPV+0.2%QD	E (eV)	0.18	0.24	0.31	X	0.1
	σ (cm ²)	5.1×10^{-21}	3.0×10^{-21}	4.3×10^{-21}	X	7.2×10^{-19}
	N_{T2} (cm ⁻³)	1.8×10^{15}	4.5×10^{15}	9.3×10^{15}	2.1×10^{16}	1.5×10^{16}
	N_{T2}/N_{T1}	0.35	0.68	0.72	0.68	X
MEH-PPV+0.4%QD	E (eV)	0.18	0.24	0.31	X	0.15
	σ (cm ²)	5.1×10^{-21}	3.0×10^{-21}	4.3×10^{-21}	X	6.0×10^{-20}
	N_{T3} (cm ⁻³)	1.6×10^{15}	2.5×10^{15}	4.3×10^{15}	1.3×10^{15}	1.8×10^{16}
	N_{T3}/N_{T1}	0.31	0.38	0.33	0.04	X

3.9 磷光材料 Pt 錯合物的結構鑑定與光學性質研究

3.9.1 Pt 磷光錯合物的結構鑑定

將 Fluorene 上 9 號位置的丁基改成甲基，利用 X-ray 分析的結果如 Fig. 3-45 所示。Pt(C[^]N[^]N)-acetylide 這個基團成一平面，而 Fluorene 基團則與這個平面傾斜 76°。Pt(C[^]N[^]N)基團由於 π - π stacking 效應，使得彼此之間的距離約為 3.5 Å，其結構如 Fig. 3-46 所示。

3.9.2 Pt 磷光錯合物的紫外可見光譜與螢光光譜之分析

Fig. 3-47 為Pt錯合物的UV吸收和PL放射光譜圖。在UV吸收光譜中，300-350 nm這個區域有比較強的吸收，是屬於(C[^]N[^]N) Intraligand charge transfer的吸收，在 350-400 nm這個區域的吸收強度較弱，是屬於Pt- $\pi^*(C\equiv C)$ 的¹MLCT transition，光譜位置在 400 nm以後的吸收則是屬於Pt- $\pi^*(C\equiv C)$ 的³MLCT transition [65,66]。在PL放射光譜中，最大放射峰的位置在 586 nm，是一個黃橘光的材料，此材料的PL效率為 28 %。

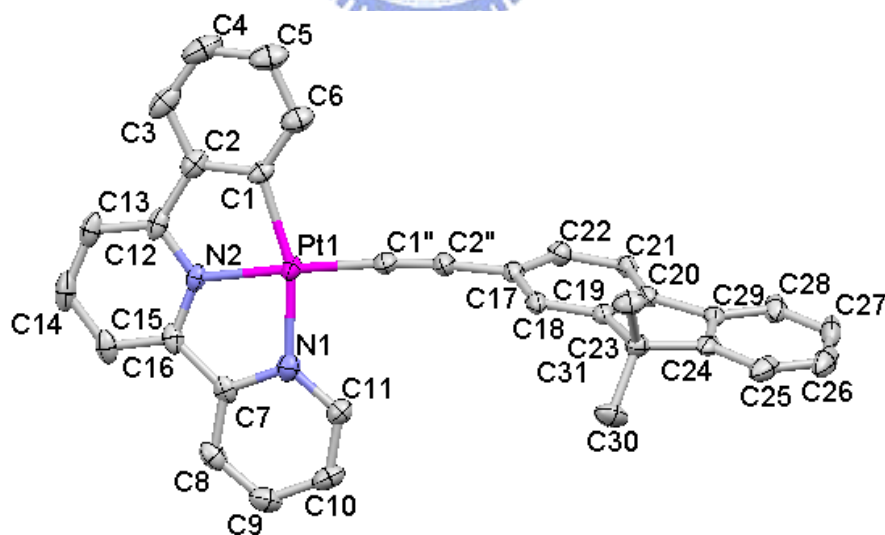


Fig. 3-45. Molecular structure of Pt complex.

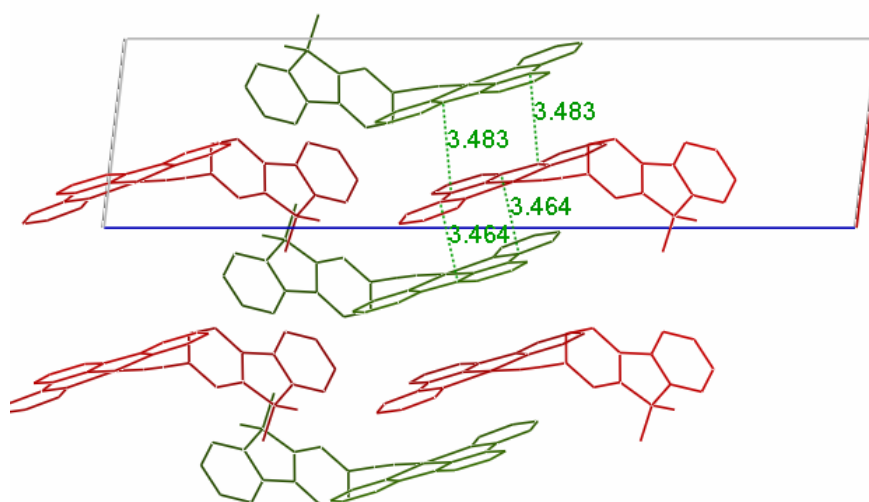


Fig. 3-46. Molecular packing diagram of π stacking for Pt complex.

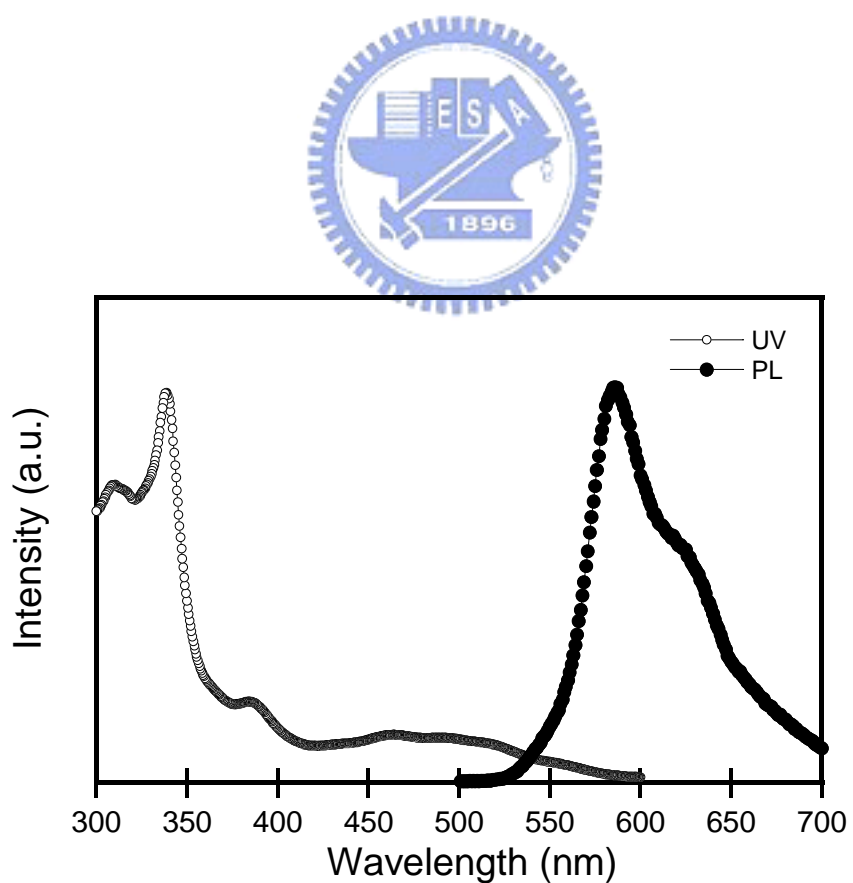


Fig. 3-47. UV-vis absorption and PL spectra of Pt complex in toluene.

3.10 有機發光二極體光電性質與缺陷量測

3.10.1 元件的結構與製作

ITO pattern 之製作模式如第二章所示，而發光元件之結構，陽極仍為 ITO，並塗佈一層 PEDOT 來作為電洞注入層及修飾層。發光層的製作則分別將 Pt-Fluorene 錯合物和 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 和(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 以 1.5 mg : 14 mg : 6 mg 的比例均勻混合溶於氯苯(chlorobenzene)溶劑中，直接以旋轉塗佈之方式製作而成，陰極之選擇則為蒸鍍一層 100 nm 鋁金屬，最後再以玻璃配合 UV 乳膠封裝完成。

3.10.2 元件光電性質之量測

Fig. 3-48 為Pt錯合物元件的亮度和效率-電壓圖，元件的驅動電壓為 15 V，最大亮度為 607 cd/m^2 ，最高效率則為 0.28 cd/A 。電流密度-電壓圖則顯示於Fig. 3-49。而Fig. 3-50 為電壓在 25 V時的EL 光譜圖，最大放射波長為 587 nm，和PL 光譜的的最大放射位置差不多。

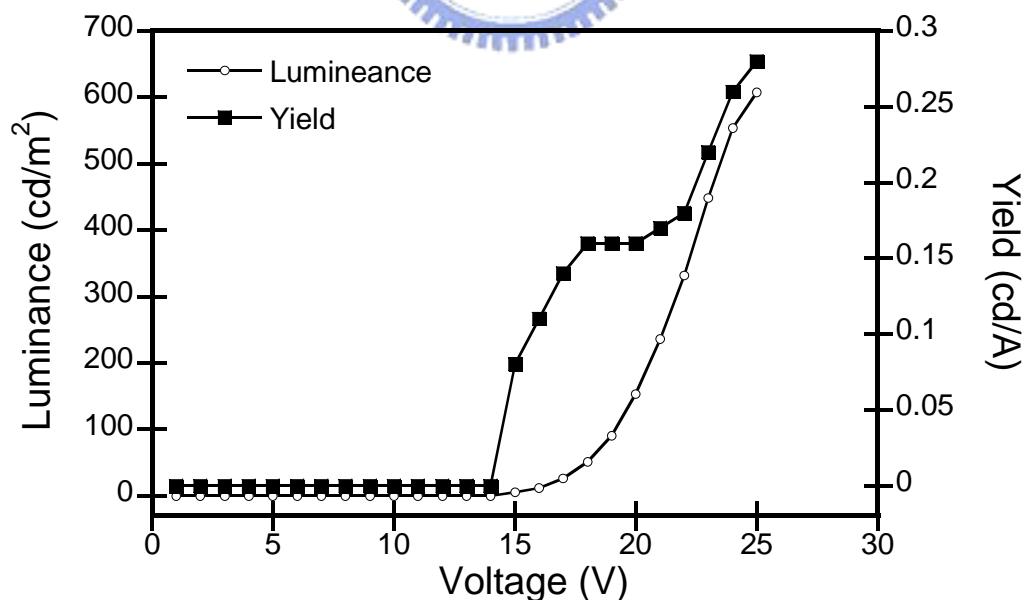


Fig. 3-48. Luminance-yield-voltage curves for the devices of Pt complex.

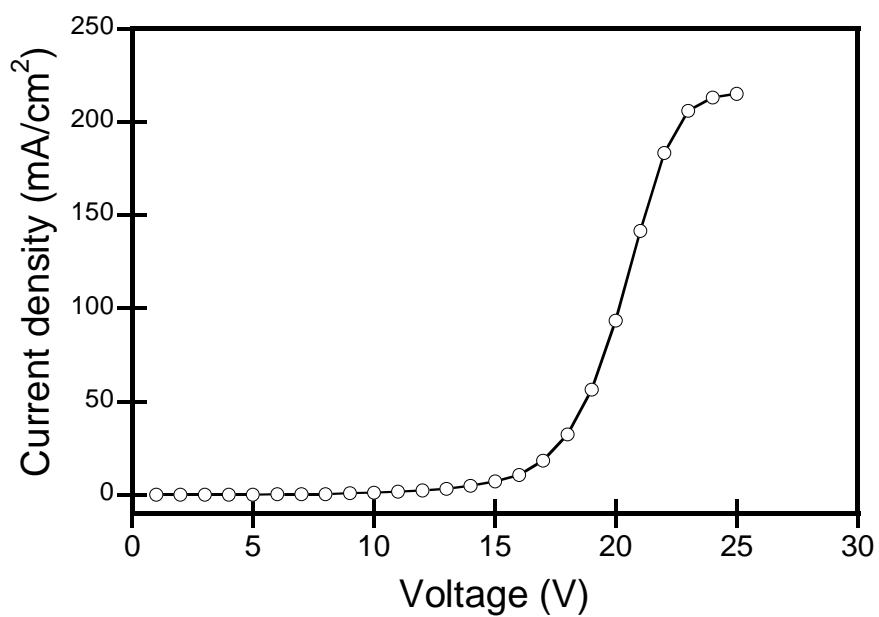


Fig. 3-49. Current-voltage curve for the devices of Pt-Fluorene complex.

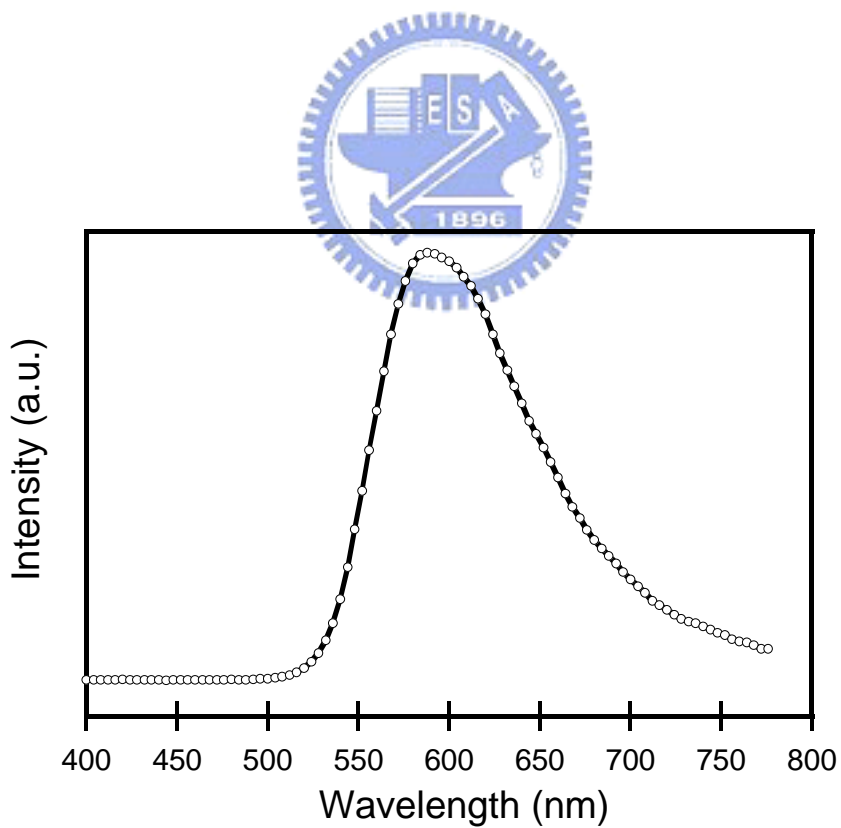


Fig. 3-50. EL spectrum for the devices of Pt-Fluorene complex.

3.10.3 電荷深層能階瞬間光譜儀 (Q-DLTS) 研究

我們使用 Q-DLTS 儀器來研究元件中 Pt 磷光材料錯合物的電荷陷域，其計算理論在第二章已介紹過。藉由元件中摻混和沒有摻混磷光材料，來觀察磷光材料在元件中所產生的電荷陷域。

Fig. 3-51 為元件ITO/PEDOT/PVK+PBD/Al在施加電壓為 $\Delta V = + 6V$ ，充電時間從 1 ms到 1 s，溫度為 300 K的Q-DLTS圖譜。將圖譜分解可以發現三個不同的波峰，分別標示為Peak I、Peak II和Peak III，分解的圖譜顯示於Fig. 3-52，由此可知至少有三種不同的陷域型態在此元件中。另外，在釋放時間 $\log \tau_m < 2$ 的地方有一個小波峰，由於釋放時間太短，因此無法對其作更一步的研究。Fig. 3-53 表示在溫度 270-330 K範圍以及 $\Delta V = + 6V$ 下的圖形變化，從不同溫度下的波峰數值，再利用第二章所提到的公式(3)，將 $-\ln(\tau T^2)$ 和 $1/KT$ 作圖，即可將各波峰活化能 E_A 和俘獲交錯區域 σ 計算出來。Fig. 3-54、3-55 和 3-56 分別為Peak I、Peak II和Peak III隨溫度變化的波峰圖，而計算的arrhenius圖形則整理並表示於Fig. 3-57 中。Peak I的活化能為 0.33 eV，俘獲交錯區域 σ 為 $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ，Peak II的活化能為 0.4 eV，俘獲交錯區域 σ 為 $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ，而Peak III的活化能則為 0.51 eV，俘獲交錯區域 σ 為 $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。陷域密度 N_T 則從波峰的最大值計算得到分別是 1.8×10^{17} 、 2.2×10^{17} 和 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，所有的陷域參數整理並列於Table 3-7。

Fig. 3-58 則為PVK和PBD摻混Pt錯合物在施加電壓為 $\Delta V = + 6V$ ，充電時間從 1 ms到 1 s，溫度為 300 K的Q-DLTS圖譜。從圖譜中可以發現，在釋放時間 $\log \tau_m < 2$ 的小波峰消失了，而主要的圖形可分解成四個不同的波峰，分別標示為Peak I、Peak III、Peak IV和Peak V，其分解的圖譜如Fig. 3-59 所示。其中Peak I 和III是來自於PVK+PBD的系統中，而Peak IV 和Peak V則是屬於Pt錯合物的陷域。Fig. 3-60 表示在溫度 270-330 K範圍以及充電時間為 1s和 $\Delta V = + 6V$ 下的圖形變化，Fig. 3-61 到 3-64 分別為Peak I、Peak III、Peak IV和Peak V隨溫度變化的波峰圖，經過相同的計算方

式，每一個peak的arrhenius圖形表示於Fig. 3-65 中，而各個陷域的參數整理並列於Table 3-8。

如果我們比較 Pt 錯合物摻混前和摻混後元件的 Q-DLTS 圖譜可以觀察到以下的現象。首先，Peak II 陷域在摻混 Pt 錯合物之後並未被觀察到，由於 Peak II 陷域的消失，導致陷域數量的減少，因此我們認為 Peak II 陷域在元件中可能扮演載子的淬滅中心。另外，Peak IV 和 Peak V 新陷域的形成可能有利於電子和電洞的平衡，進一步提高元件的表現。

另一方面，從Fig. 3-60 圖中可以發現，在溫度超過 300 k時， $\log \tau_m > 6$ 的地方有一個波峰開始形成，這個情形在PVK+PBD的系統中是沒有被觀察到的，因此這個波峰應該是屬於Pt錯合物的陷域，由於Q-DLTS的儀器限制，因此我們無法對其作進一步的研究。

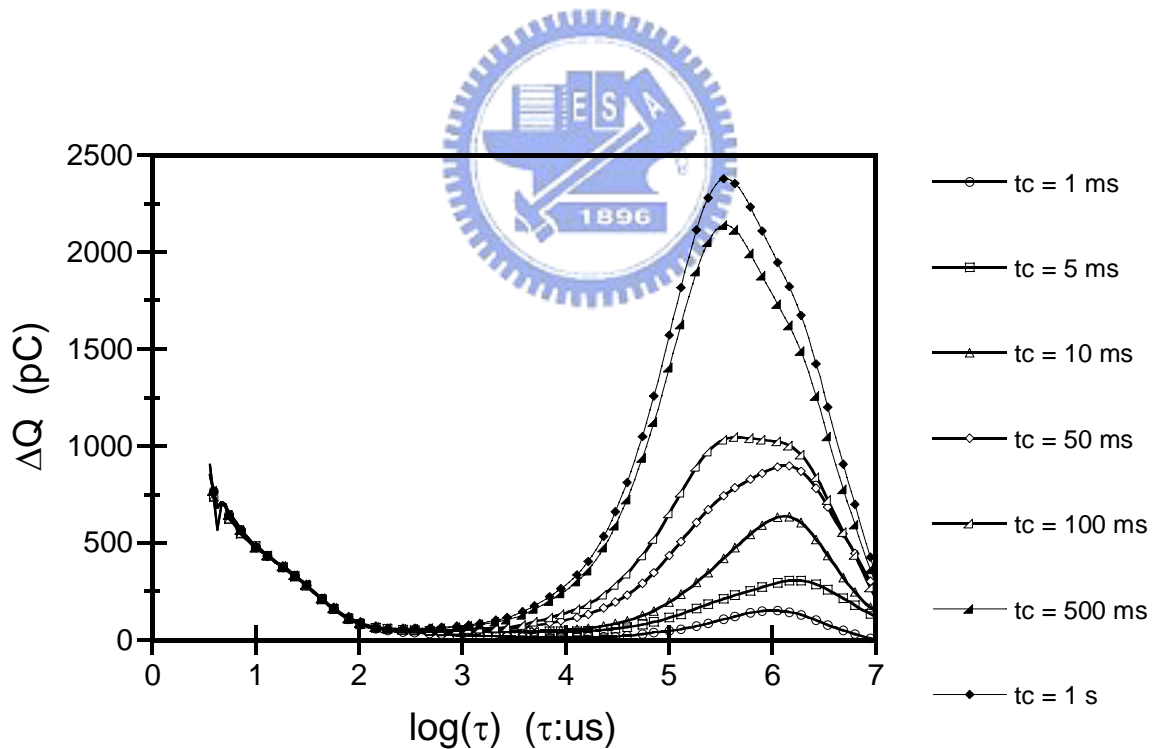


Fig. 3-51. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300$ K.

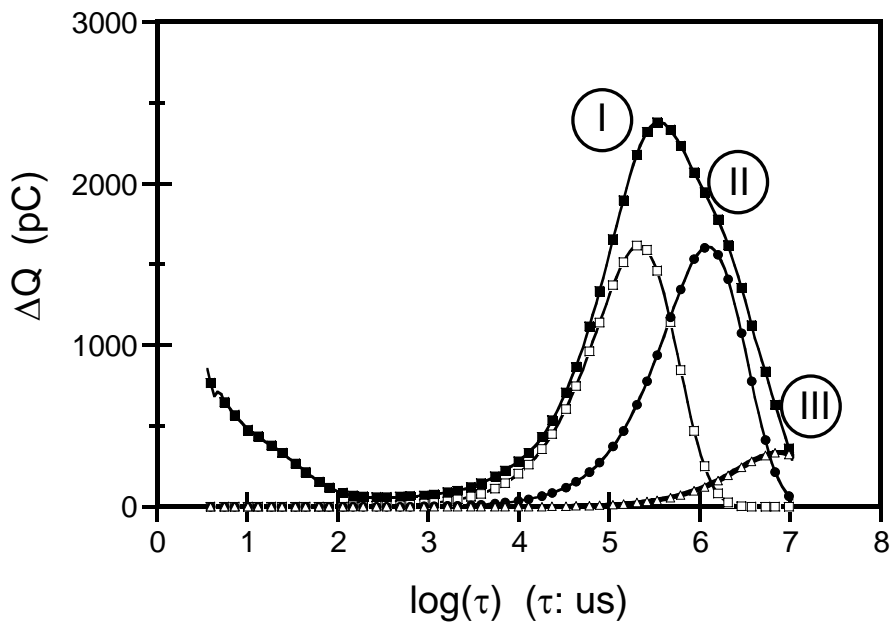


Fig. 3-52. Resolved Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for charging time 1 s at $T=300$ K.

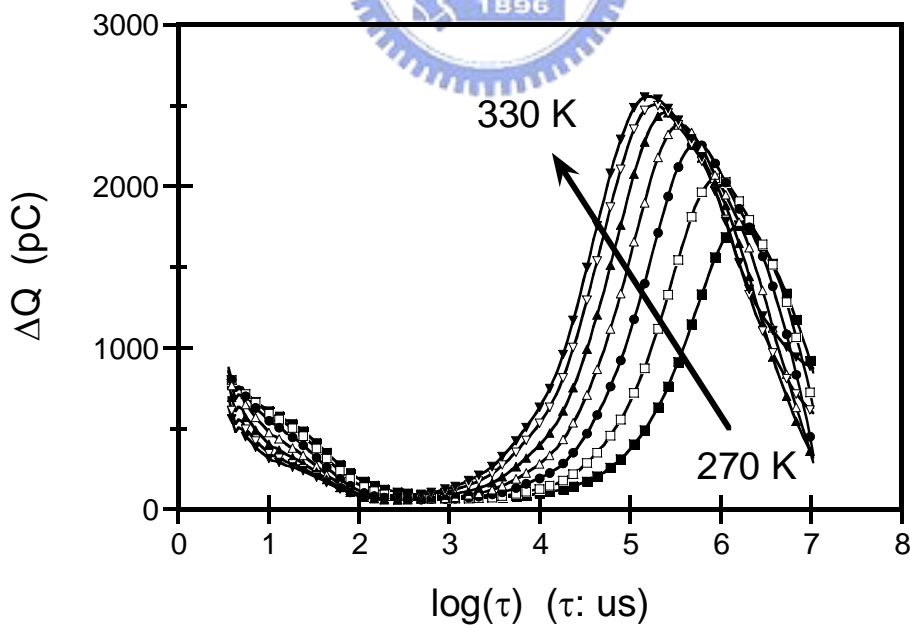


Fig. 3-53. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al device in using a charging time $\tau_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different temperatures in the range 270-330 K.

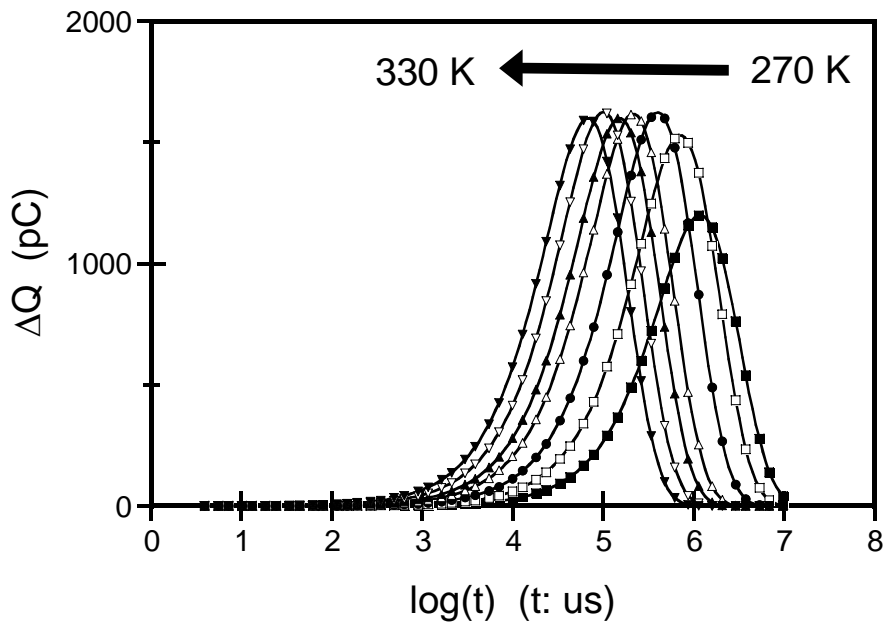


Fig. 3-54. Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

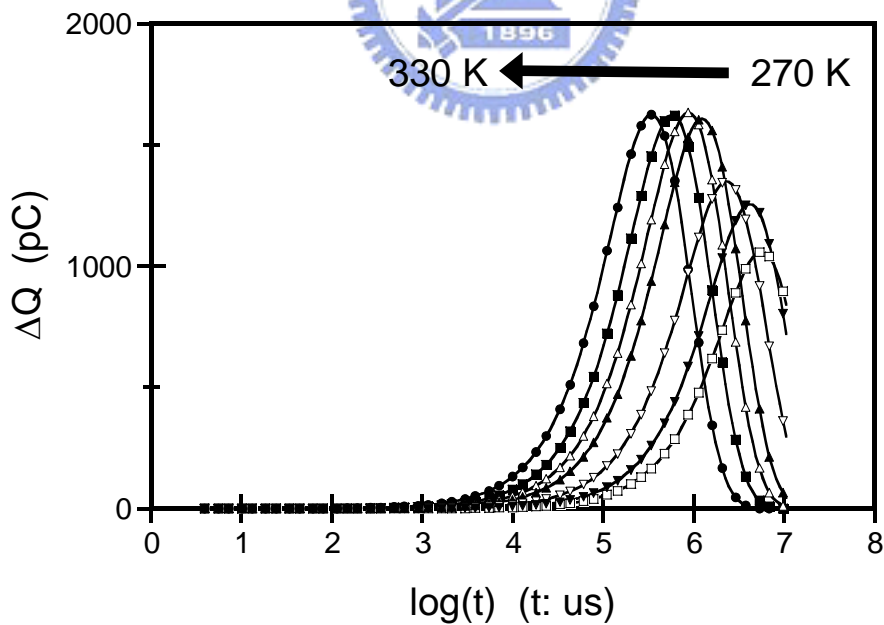


Fig. 3-55. Peak II obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/ PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

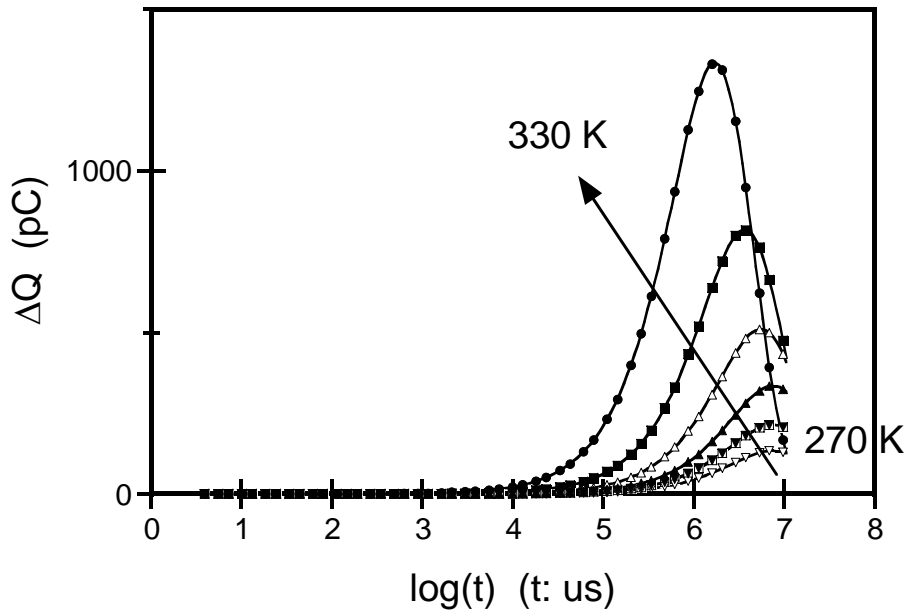


Fig. 3-56. Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

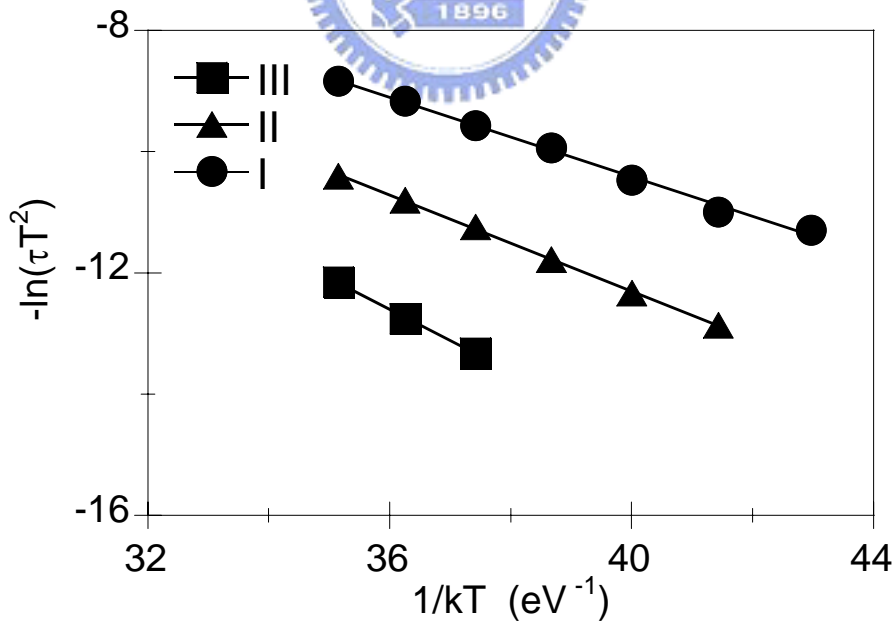


Fig. 3-57. Arrhenius plots for Peak I to III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

Table 3-7. Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT/PVK+PBD/Al devices.

Device	parameter	Peak I	Peak II	Peak III
PVK+PBD based diodes	Ea (eV)	0.33	0.40	0.51
	σ (cm ²)	4×10^{-21}	1×10^{-20}	1×10^{-19}
	N_T (cm ⁻³)	1.3×10^{17}	1.3×10^{17}	1.0×10^{17}

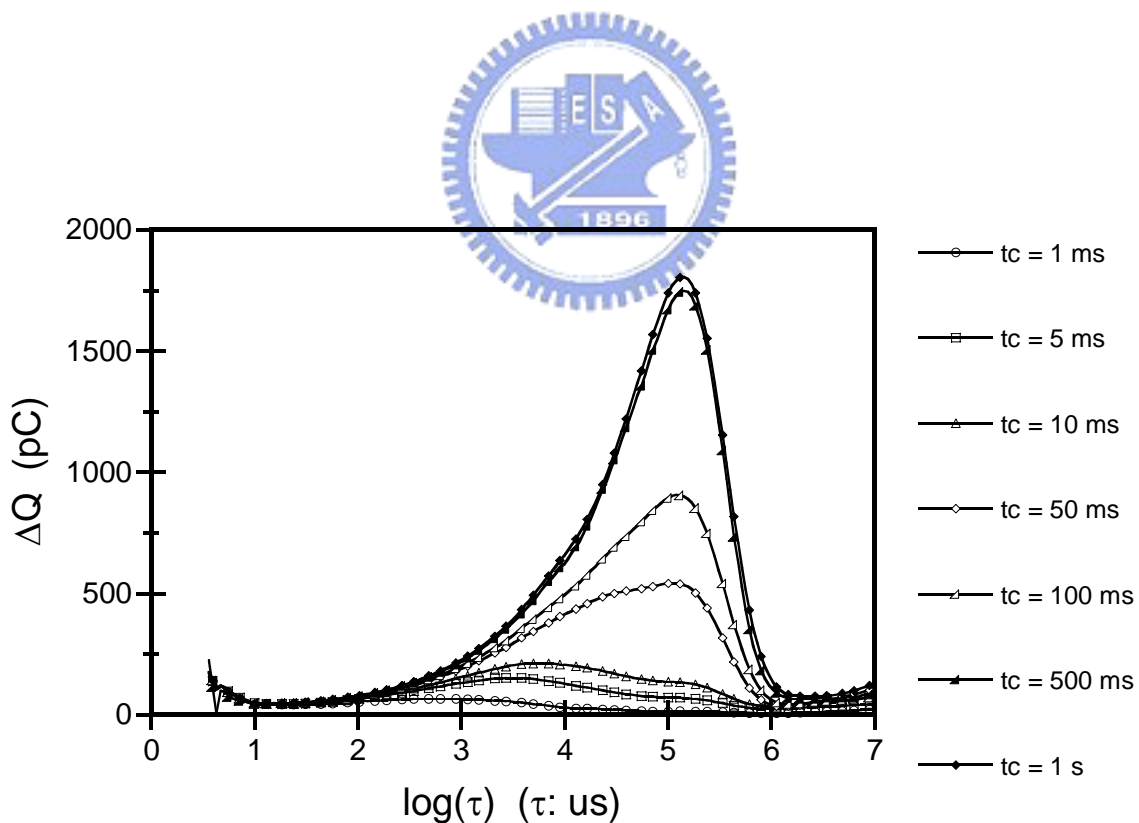


Fig. 3-58. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt complex/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different charging time from 1 ms to 1 s at $T=300$ K.

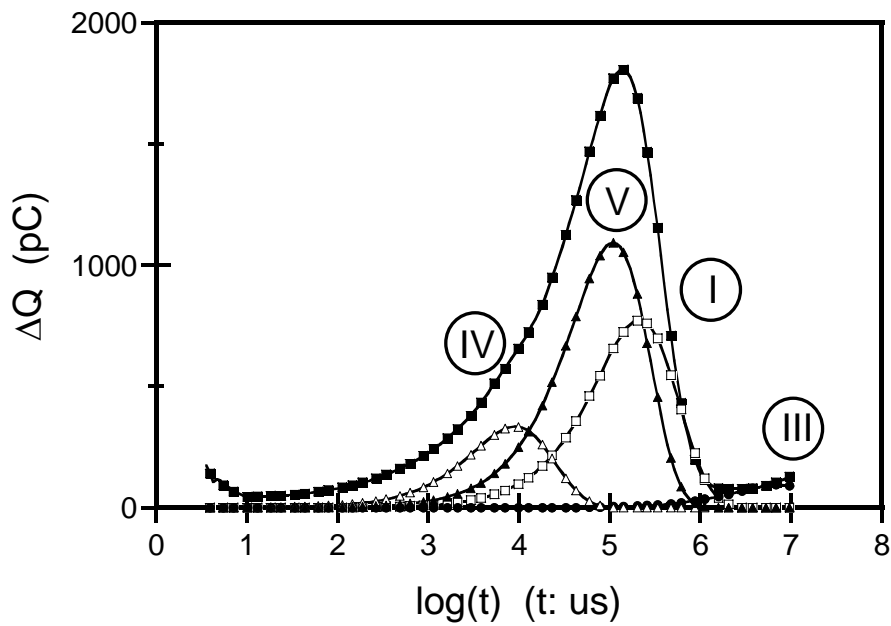


Fig. 3-59. Resolved Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/ PVK +PBD+Pt complex/Al device using a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for charging time 1 s at $T=300$ K.

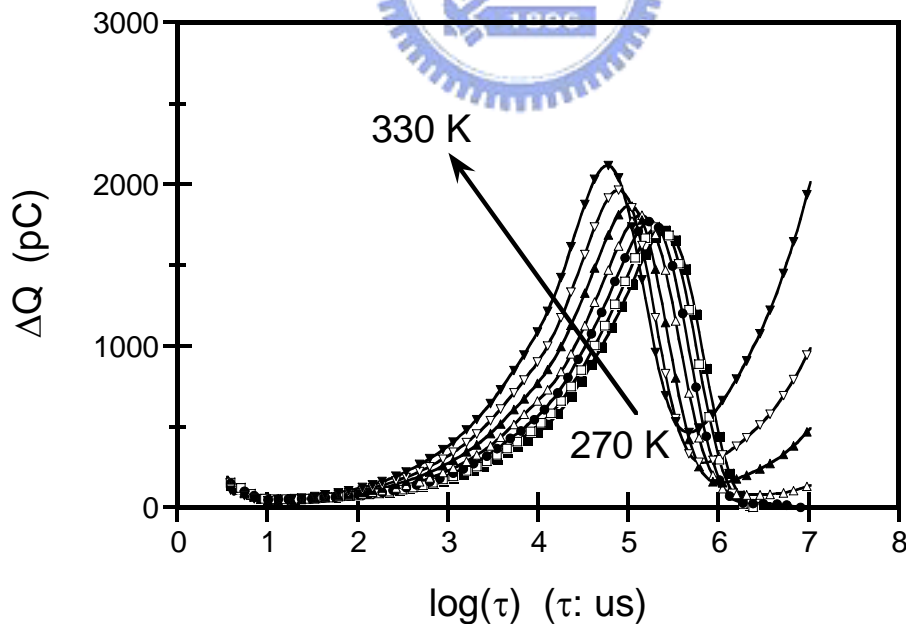


Fig. 3-60. Q-DLTS spectra measured on a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt-complex/Al device in using a charging time $\tau_c = 1$ s and a charging voltage $\Delta V = + 6V$ for different temperatures in the range 270-330 K.

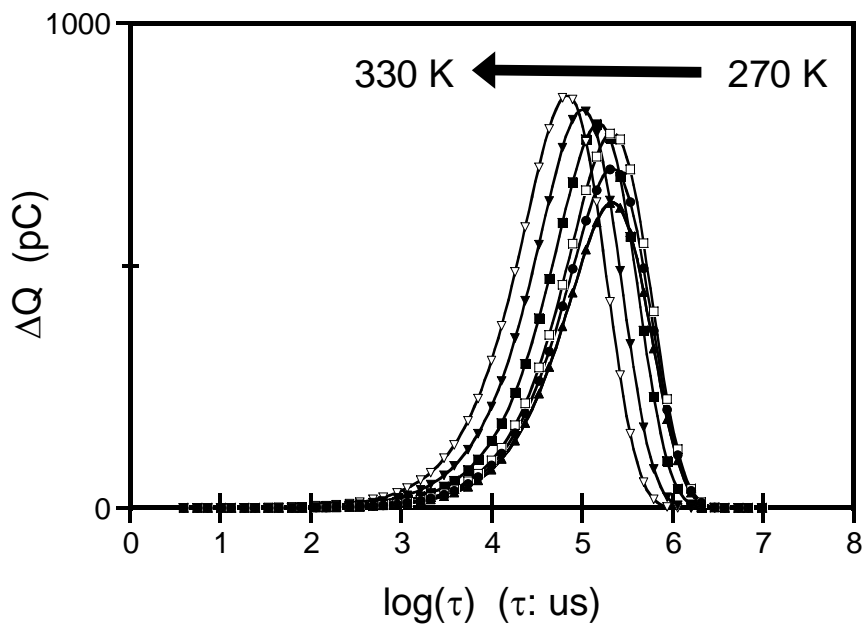


Fig. 3-61. Peak I obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

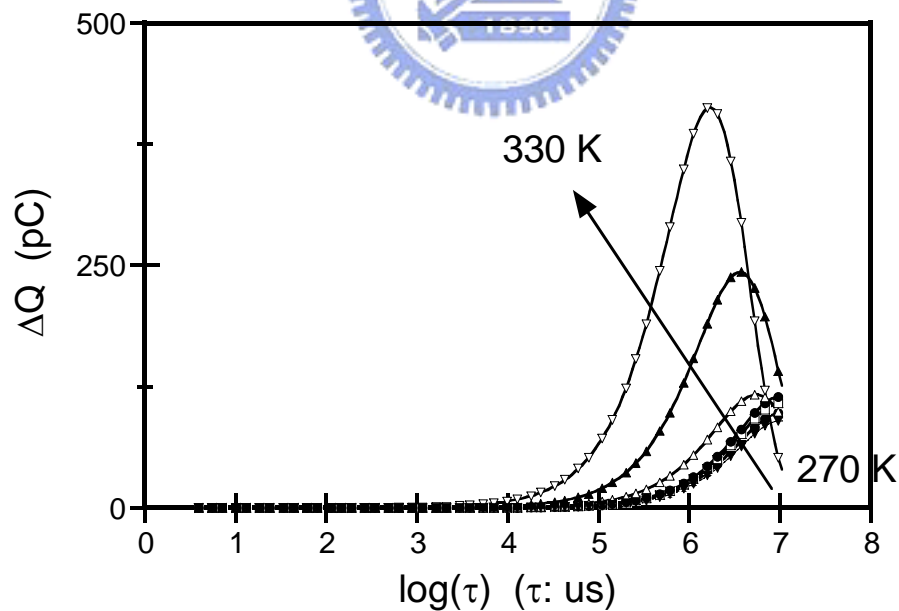


Fig. 3-62. Peak III obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

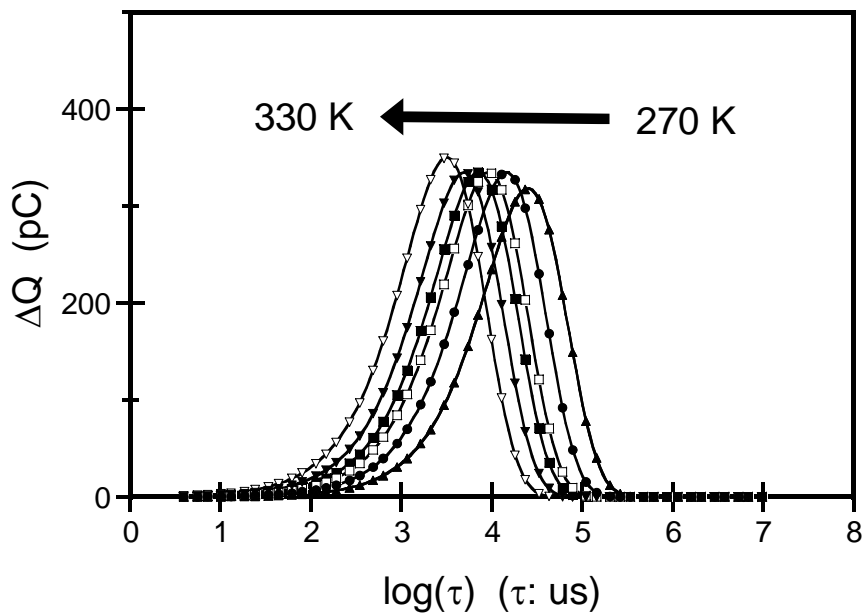


Fig. 3-63. Peak IV obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

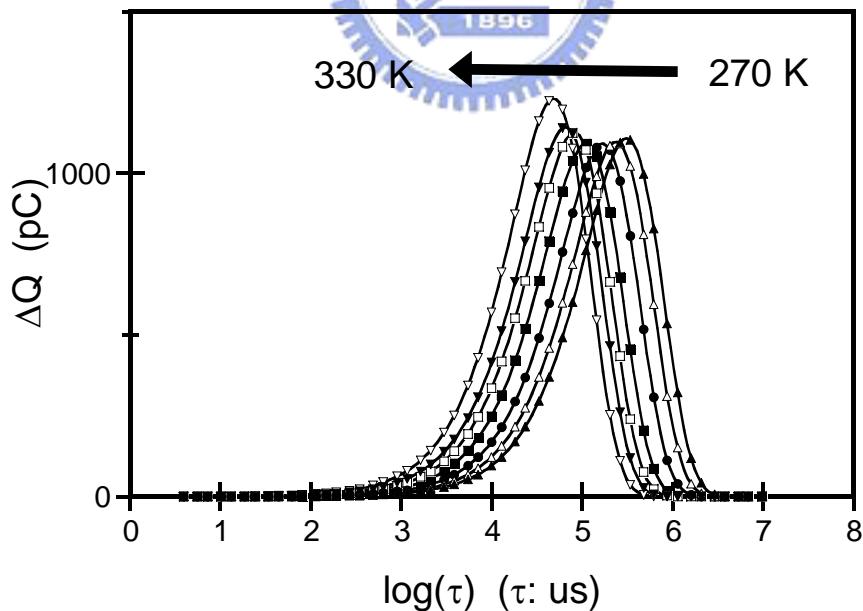


Fig. 3-64. Peak V obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a Pt-Fluorene complex diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging time $t_c = 1$ s, a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

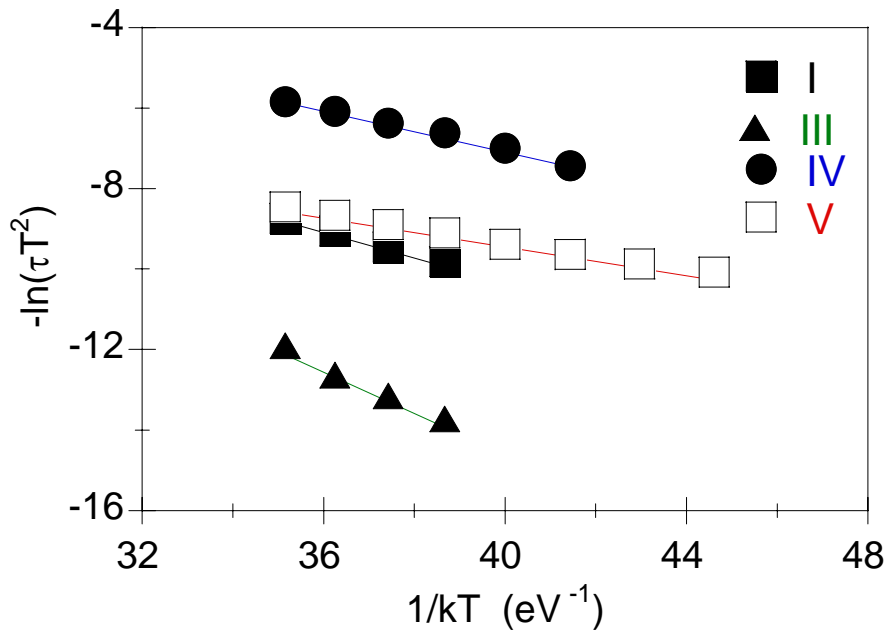


Fig. 3-65. Arrhenius plots for Peaks obtained from the Q-DLTS spectra recorded in a ITO/PEDOT:PSS/PVK+PBD+Pt complex/Al diode for different temperatures in the range 270 - 330 K with a charging voltage: $\Delta V = + 6$ V.

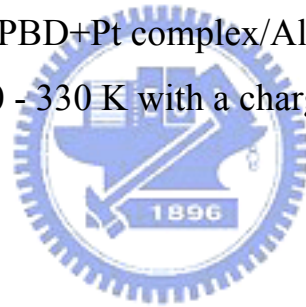


Table 3-8. Summary of the trap parameters in ITO/PEDOT/PVK+PBD+Pt complex/Al devices.

Device	Parameter	Peak I	Peak III	Peak IV	Peak V
PVK+PBD+Pt complex	Ea (eV)	0.32	0.51	0.25	0.18
	σ (cm ²)	2.6×10^{-21}	9.9×10^{-20}	6.0×10^{-21}	3.0×10^{-21}
	N _T (cm ⁻³)	6.7×10^{16}	3.2×10^{16}	2.7×10^{16}	9.6×10^{16}

第四章 結論

本實驗研究新合成的雙苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙烯) (DP-PPV) 衍生物以及MEH-PPV高分子摻混CdSe/ZnS量子點的光學和電學特性。在P1中，元件的最大亮度為 697 cd/m^2 ，最大效率則為 0.23 cd/A ，在摻混CdSe/ZnS量子點後，元件的亮度可以提升到 2794 cd/m^2 ，效率也提升為 0.9 cd/A 。而在P2的系統中，亮度從 3949 cd/m^2 提升到 8192 cd/m^2 ，效率則從 0.23 cd/A 提高至 1.27 cd/A 。

藉由hole-only及electron-only元件之製作，我們可以發現電洞的遷移率因為量子點的存在而有下降的趨勢，反之，電子的遷移率改變不大。因此我們認為，CdSe/ZnS量子點會有電洞阻擋的效果，使的較多的電洞被阻隔在P1層和量子點之間，因此造成電流的下降，進一步增加電洞和電子再結合的機會，使的元件的亮度和效率有提升的效果。另一方面，在MEH-PPV高分子摻混CdSe/ZnS量子點的元件特性中，單獨高分子MEH-PPV元件中，最大亮度為 65 cd/m^2 ，最大效率則為 0.005 cd/A ，在摻混 0.2% CdSe/ZnS量子點後，元件的亮度可以提升到 180 cd/m^2 ，效率也提升為 0.02 cd/A 。而在摻混 0.4% CdSe/ZnS量子點，亮度為 155 cd/m^2 ，效率則提高至 0.03 cd/A 。

利用Q-DLTS儀器，我們可以得知此在MEH-PPV高分子中，主要有四個不同的陷域型態，分別為 $E_{T1} = 0.18 \text{ eV}$ 、 $E_{T2} = 0.24 \text{ eV}$ 和 $E_{T3} = 0.31 \text{ eV}$ 。Peak IV並不隨著溫度的變化而有所位移，此限域可能來自較為深層的陷域。在摻混CdSe/ZnS量子點後，則產生了另一個新的陷域，其活化能約為 $0.1 \sim 0.15 \text{ eV}$ 之間。特別的是量子點的加入可以抑制原來存在於MEH-PPV高分子中的陷域，進而減少陷域對電荷的捕抓，以提高電子電洞再結合的機會。

本實驗也合成新的含Pt金屬的磷光錯合物，並利用X-ray將其結構作進一步的鑑定。在Pt錯合物中，(C^NN)-acetylide這個基團成

一平面，而fluorene基團則與這個平面傾斜 76° 。Pt(C^NN)基團由於 π - π stacking效應，使得彼此之間的距離約為 3.5 \AA 在PL放射光譜中，最大放射峰的位置在 586 nm ，是一個黃橘光的材料。接著利用poly(N-vinylcarbazole)(PVK) 和(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 摻混Pt錯合物製作元件，元件的驅動電壓為 15 V ，最大亮度為 607 cd/m^2 ，最高效率則為 0.28 cd/A 。

最後利用Q-DLTS儀器，我們可以得知此在PVK+PBD的系統中，主要有三個不同的陷域型態，活化能分別為 $E_{T1} = 0.33 \text{ eV}$ 、 $E_{T2} = 0.4 \text{ eV}$ 和 $E_{T3} = 0.51 \text{ eV}$ 。而在摻混Pt錯合物之後，有兩個陷域依然存在，分別為Peak I 和Peak III。Peak II陷域則消失了，除此之外還產生了兩個新的陷域，活化能分別是 $E_{T4} = 0.25 \text{ eV}$ 和 $E_{T5} = 0.18 \text{ eV}$ 。我們認為消失的Peak II陷域可能扮演載子的淬滅中心，而新生成的Peak IV和Peak V陷域可能有利於電子和電洞的平衡，進一步提升元件的表現。



第五章 參考文獻

- [1] A. Bernanose, M. Conet and P. Vouauzx, *J. Chem. Phys.* **50** (1953) 64.
- [2] M. Pope, H. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2042.
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 229.
- [4] W. Helfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2902.
- [5] G. G. Roberts, M. M. McGinnity, W. A. Barlow and P. S. Vincett, *Solid State Commun.* **94** (1979) 171.
- [6] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- [7] R. H. Patridge, *Polymer* **24** (1983) 733.
- [8] J. H. Borroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature* **347** (1990) 539.
- [9] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, *Nature* **357** (1992) 477.
- [10] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **72** (1985) 55.
- [11] F. Papadimitrakopoulos, K. Konstadinidis, T. M. Miller, R. Opila, E. A. Chandross, M. E. Galvin, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1563.
- [12] F. Wudl, S. Hoyer, C. Zhang, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Polym. Prepr.* **34** (1993) 197.
- [13] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1982.
- [14] B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, W. A. Feld, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 231.
- [15] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 3343.
- [16] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269.
- [17] Zhang, J. Z., *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 423.
- [18] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *J. Chem. Phys.* **16** (1982) 775.
- [19] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 5566.
- [20] X.G. Peng, M.C. Schlamp, A.V. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem.*

Soc. **119** (1997) 7019.

[21] Y. Tian, T. Newton, N.A. Kotov, *J. Phys. Chem. B* **100** (1996) 8927.

[22] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 468.

[23] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.J. Jensen, M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9463.

[24] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, *Nature* **370** (1994) 354.

[25] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* **420** (2002) 800.

[26] S. Coe, W. K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovi, *Org. Electron.* **4** (2003) 123.

[27] H. Sun, J. Zhang, H. Zhang, Y. Xuan, C. Wang, M. Li, Y. Ning, D. Ma, B. Yang, Z. Y. Wang, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 2492.

[28] Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2545.

[29] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **7** (2007) 2196.

[30] S. A. Cartera, J. C. Scott, P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 1145.

[31] Y. K. Kim, K. Y. Lee, O. K. Kwon, D. M. Shin, B. C. Sohn, J. H. Choi, *Synth. Met.* **111–112** (2000) 207.

[32] J. H. Park, S. I. Park, T. H. Kim, O. O. Park, *Thin Solid Films* **515** (2007) 3085.

[33] S. H. Choi, H. Song, I. K. Park, J. H. Yum, S. S. Kim, S. Lee, Y. E. Sung, *J. Photochem. Photobiol. A* **179** (2006) 135.

[34] J. h. Park, y. T. Lim, O. O. Park, J. K. Kim, J. W. Yu, Y. C. Kim, *Chem. Mater.* **16** (2004) 688.

[35] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. K. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 4518.

[36] R. N. Marks, M. Muccini, E. Lunedi, R.H. Michel, M. Murgia, R. Zamboni, *Chem. Phys.* **227** (1998) 49.

[37] M. Schneider, M. Brinkmann, M. Muccini, F. Biscarini, C. Taliani, W.

Gebauer, *Chem. Phys.* **285** (2002) 345.

[38] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79** (1997) 7991.

[39] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 1961.

[40] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2030.

[41] S. Karg, J. Steiger, H. Von Seggern, *Synth. Met.* **111-112** (2000) 277.

[42] H. L. Gomes, P. Stallinga, H. Rost, A. B. Holmes, M. G. Harrison, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1144.

[43] M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting, M. Schwoerer, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 87.

[44] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, E. Werner, W. Brütting, *Synth. Met.* **111** (2000) 273.

[45] P. Stallinga, H. L. Gomes, H. Rost, A. B. Holmes, M. G. Harrison, R. H. Friend, *Synth. Met.* **111-112** (2000) 535.

[46] A. Hepp, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, *Synth. Met.* **138** (2003) 201.

[47] Y. S. Yang, S. H. Kim, J. I. Lee, H. Y. Chu, L. M. Do, H. Lee, J. Oh, T. Zyung, M. K. Ryu, M. S. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1595.

[48] G. Pham, T. U. Kampen, I. Thurzo, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* **212-213** (2003) 542.

[49] O. Gaudin, R. B. Jackman, T. P. Nguyen, P. Le Rendu, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4196.

[50] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **395** (1998) 151.

[51] M. A. Baldo, S. Lamansk, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1994) 4.

- [52] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4304.
- [53] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamasky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1622.
- [54] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2422.
- [55] X. Jiang, A. K. Y. Jen, B. Carlson, L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 713.
- [56] 陳建凱 ”高分子電激發光二極體用聚[(2-苯基-3-芴基)-1,4-仲苯基乙炔]和聚[2,3-雙(對-芴基苯基)-1,4-仲苯基乙炔]”2004.
- [57] C. H. Chou, H. S. Wang, K. H. Wei, J. Y. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 909.
- [58] M. Pientka, V. Dyakonov, D. Meissner, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Nanotechnology* **15** (2004) 163.
- [59] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17628.
- [60] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, O. Gaudin, A. J. T. Lee, R. B. Jackman, C. H. Huang, *Thin Solid Films* **511-512** (2006) 338.
- [61] V. Kažukauskas, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) 1373.
- [62] P. Stallinga, H. L. Gomes, H. Rost, A. B. Holmes, M. G. Harrison, R. H. Friend, *Synth. Met.* **111-112** (2000) 535.
- [63] J. Versluys, P. Clauws, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **763** (2003) B9.8.1.
- [64] M. M. Sobolev, I. V. Kochnev, V. M. Lantratov, N. A. Cherkashin, V. V. Emtsev, *Physica B* **273-274** (1999) 959.
- [65] C. K. Koo, Y. M. Ho, C. F. Chow, M. H. W. Lam, T. C. Lau, W. Y. Wong, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3603.

[66] W. Lu, B. X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C. M. Che, N. Zhu, S. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4958.



學術著作

一、期刊論文：

(1) Chun-Hao Huang , **Chih-Wen Lee** , Chain-Shu Hsu , Cedric Renaud , Thien-Phap Nguyen* “Electro-optical properties of poly(1-(difluorophenyl)-2-(4-alkylcyclohexyl phenyl)acetylene) organic light-emitting diodes” *Thin Solid Films* 515 (2007) 7671-7674.

(2) **C. W. Lee** , C. H. Chou , J. H. Huang , C. S. Hsu , T. P. Nguyen* “Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots” *Material Science and Engineering B* 147 (2008) 307-311.

(3) C. Renaud , C.H. Huang , **C.W. Lee** , P. Le Rendu , T.P. Nguyen* “Study of trap states in polyfluorene based devices by using TSC technique” *Thin Solid Films* 516 (2008) 7201-7213.

(4) Cedric Renaud , Yves Josse , **Chih-Wen Lee** , Thien-Phap Nguyen* “Investigation of defects in polyhedral oligomeric silsesquioxanes based organic light emitting diodes” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2008) accepted.

(5) **C. W. Lee** , Y. Josse , C. S. Hsu , T. P. Nguyen* “Green emitting polyhedral oligometric silsesquioxanes/ poly(phenylene vinylene) derivative materials for highly efficient organic light emitting diodes (OLEDs)” *The European Physical Journal -Applied Physics* 42 (2008) 213-218.

(6) T. P. Nguyen , C. Renaud , C. H. Huang , C. N. Lo , **C. W. Lee** , C. S. Hsu “Effect of electrical operation on the defect states in organic semiconductors” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2008) accepted .

(7) **Chih-Wen Lee** , Sheng-Hsiung Yang , Chain-Shu Hsu* and Hsin-Fei Meng “Improved Efficiencies in Organic Light Emitting Diodes Made with CdSe/ZnS Quantum Dots and a Semiconducting Polymer” *Journal of nanoscience and nanotechnology* (2008) accepted.

(8) **Chih-Wen Lee** , Cedric Renaud , Chain-Shu Hsu and Thien-Phap Nguyen* “Synthesis and electro-optical properties study of Pt-fluorene complexes for OLED” *Solid State Sciences* submitted (2008).

(9) **Chih-Wen Lee**, Cedric Renaud, Chain-Shu Hsu, and Thien-Phap Nguyen* “Traps and performance of MEH-PPV/CdSe(ZnS) nanocomposites based OLEDs” *Nanotechnology* submitted (2008).

二、研討會論文：

1. K. B. Chen, **C. W. Lee**, Y. P. Chang, C. S. Hsu* ”*New Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane containing fluorescent and phosphorescent chromophores*” Proceeding of 27th ROC Polymer Symposium, Feb. 21-22, 2004.

2. **C. W. Lee**, C. S. Hsu* ”*Improved Efficiencies in Organic Light Emitting Diodes Made with CdSe(ZnS) Quantum Dots and a Semiconducting Polymer*” IUMRS-ICA, Nov 16-18, 2004.

3. **C. W. Lee**, C. S. Hsu* ”*Nanostructure Enhanced in Organic Light Emitting Diodes Made with CdSe(ZnS) Core/Shell Type Quantum Dots and a Semiconducting Polymer*” Proceeding of 28th ROC Polymer Symposium, Jan. 14-15, 2005.

4. **C. W. Lee**, C. S. Hsu* ”*Improved Efficiencies in Organic Light Emitting Diodes Made with CdSe(ZnS) Quantum Dots and a Semiconducting Polymer*” Taiwan Nano Tech, Sep 21-25, 2005.

5. **C. W. Lee**, C. S. Hsu* ”*Nano-structure Enhanced Organic Light Emitting Diodes Made with CdSe(ZnS) Quantum Dots and a Semiconducting Polymer*” Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology, Nagoya, Japan, July. 11-15, 2005.

6. Yung-Hsin Yao, **Chih-Wen Lee** and Chain-Shu Hsu* ”*Polarized White Emission from Fluorene-Based Polymer Blends*” The Third International OLED and PLED Workshop on Advanced Functional Materials, 2004

7. **C. W. Lee**, T. P. Nguyen* ”*Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots*” Invited Presentation, EMRS 2007 Spring Meeting, May

8. C. Renaud, C. H. Huang, **C. W. Lee**, P. Le Rendu, T. P. Nguyen ”*Study of trap states and their distribution in polyfluorene based devices by Thermally Stimulated Currents*” Poster, EMRS 2007 Spring Meeting, May 27-June 1.

9. Yves Josse, **Chih Wen Lee**, Cedric Renaud, Thien Phap Nguyen “*Investigation of defects in polyhedral oligomeric silsesquioxanes based organic light emitting diodes*” Oral presentation in Advanced analytical methods and devices, 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, 9 - 13 September 2007 Berlin (Germany)
10. Nguyen Thien Phap, Renaud Cedric, Huang Chun Hao, **Lee Chih Wen** “*Effect of aging on the defect states in organic semiconductors*” Oral presentation in Advanced analytical methods and devices, 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, 9 - 13 September 2007 Berlin (Germany)
11. C. Renaud , **C. W. Lee**, P. Lerendu, C. S. Hsu, T. P. Nguyen, “*Study of trap states in hybrid nanocomposite devices*” European Material Research Society 2008 Spring Meeting, May 27-30, Strasbourg, France (Poster).
12. **C. W. Lee**, C. Renaud, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, B. Seneclauze, R. Ziessel, H. Kanaan, P. Jolinat, “*Performance and defects in phosphorescent organic light emitting diodes*” European Material Research Society 2008 Spring Meeting, May 27-30, Strasbourg, France (Oral presentation).
13. T. P. Nguyen, **C. W. Lee**, S. Hassen, H. C. Le, “*Hybrid nanocomposites for optical applications*” European Material Research Society 2008 Spring Meeting, May 27-30, Strasbourg, France (Invite presentation).