

### 3.4 光學性質分析

使用紫外可見光光譜測量 P1~P4 的光譜，得到波長由 200~400nm 的吸收光譜，由於放光範圍不落於可見光範圍之內，作為電洞傳輸層將不會影響元件的 EL 光譜。UV-Visible 光譜如 Fig. 3-2 所示。

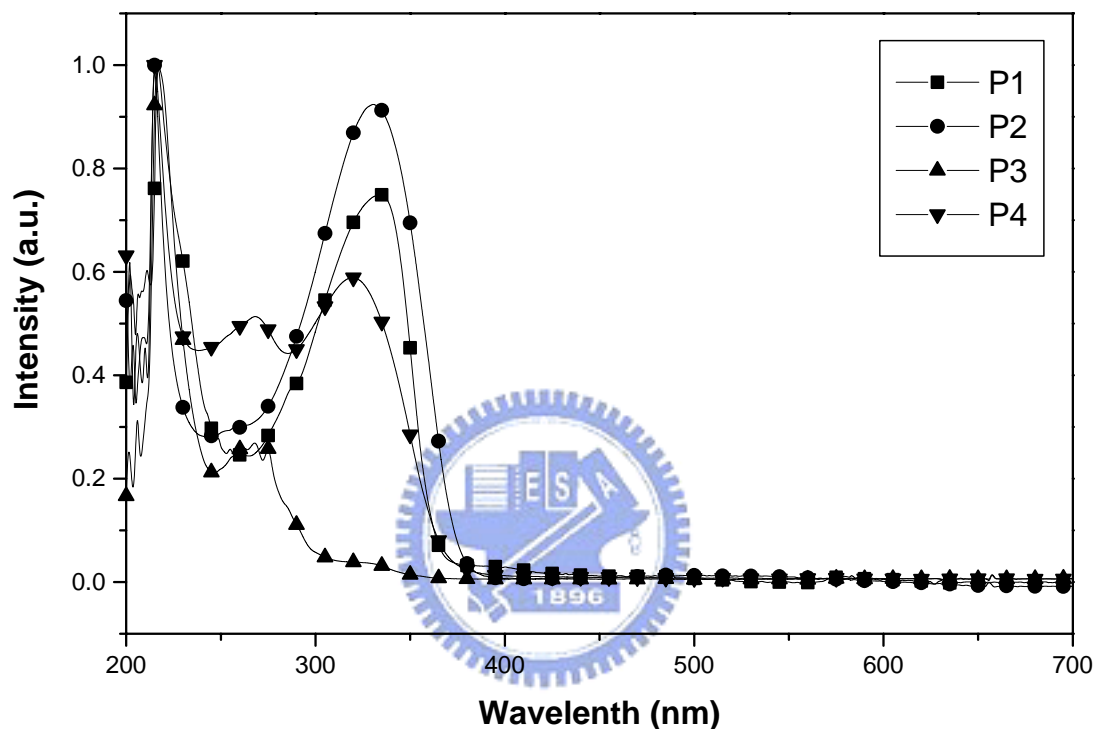


Fig. 3-2 UV-Visible spectra of P1~P4

### 3.5 電化學性質分析


#### 3.5.1 循環伏安計量(Cyclic Voltammetry)

為了瞭解發光材料於光激發光或電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，我們利用循環伏安計量量測高分子 P1~P4 材料的

HOMO 及 LUMO 等能帶高低關係，實驗時以濃度 0.1M 之 TBAHFP<sub>6</sub> (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，待測物溶液以塗覆在 Pt 電極上量測，Ag/Ag<sup>+</sup> 為參考電極，以 Fe/Fe<sup>+</sup> 為內參考電位，白金絲為導電電極。由於 P3 及 P4 會溶解於 acetonitrile 中，因此每個樣品測量完之後必須重配電解質溶液，量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

### 3.5.2 HOMO 與 LUMO 能帶計算

電洞傳輸材料的 HOMO 能帶結構能直接影響電洞注入的能力，故這一方面的數據亦是評估電洞傳輸材料的一項重要指標。對於高分子材料之電子游離能 ( Ionization potential, IP ) 與電子親和力 ( Electronic affinity ) 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<sub>g</sub> ) 的標準表示法如下：


$$\begin{aligned} | \text{HOMO} | &= \text{IP} = 4.4 + E_{\text{ox,onset}} \\ | \text{LUMO} | &= \text{EA} = 4.4 + E_{\text{red,onset}} \\ E_g &= \text{IP} - \text{EA} \end{aligned}$$

其中常數 4.4 為 Fe 相對於真空的能量數值

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 ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) 來計算：

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

其中  $\lambda_{\text{onset}}$  單位為 nm，而所得  $E_g$  的單位為 eV

依據上述方法，將 P1~P4 經 Fe 標準品校正求得高分子 P1~P4 的氧化電位 ( $E_{\text{ox,onset}}$ )、能階差 (Energy gap,  $E_g$ )、與 HOMO、LUMO 電位數據數值列於 Table 3-4。由此表可知聚苯硫胺(P1)的 HOMO 位於 -5.07eV，大約是 ITO 與 PEDOT 的中間值，而含有側鏈的聚苯硫胺衍生物(P3 及 P4)具有比 P1 更接近於 ITO 的 HOMO 能帶，P2 由於多導入一個苯胺結構，使 HOMO 能帶只有 -4.82eV。高分子 P1~P4 的 CV 圖及計算後的能帶圖附於 Fig. 3-4~Fig. 3-7。

Table 3.3 Energy level of polymers P1~P4

| Polymer   | UV(onset) | $E_{\text{ox,onset}}(\text{eV})$ | Energy level (eV) |      |       |
|-----------|-----------|----------------------------------|-------------------|------|-------|
|           |           |                                  | HOMO              | LUMO | $E_g$ |
| <b>P1</b> | 363.2     | 0.67                             | 5.07              | 1.66 | 3.41  |
| <b>P2</b> | 375.2     | 0.42                             | 4.82              | 1.52 | 3.30  |
| <b>P3</b> | 305.4     | 0.58                             | 4.98              | 0.92 | 4.06  |
| <b>P4</b> | 371.4     | 0.57                             | 4.97              | 1.63 | 3.34  |

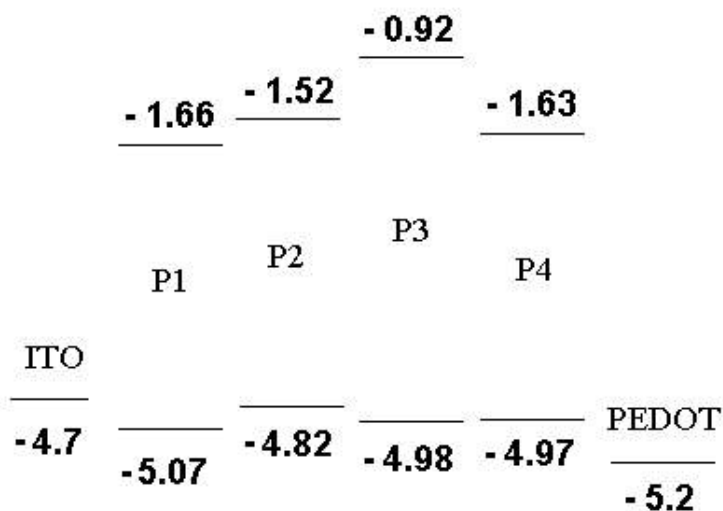


Fig. 3-3 Energy level diagram of P1~P4

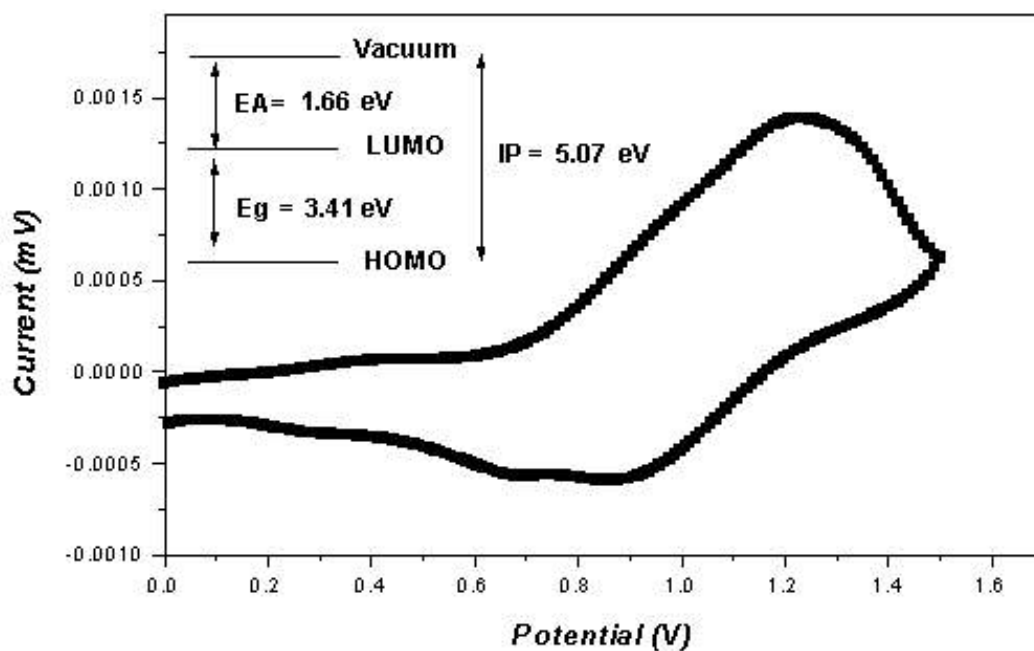


Fig. 3-4 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P1

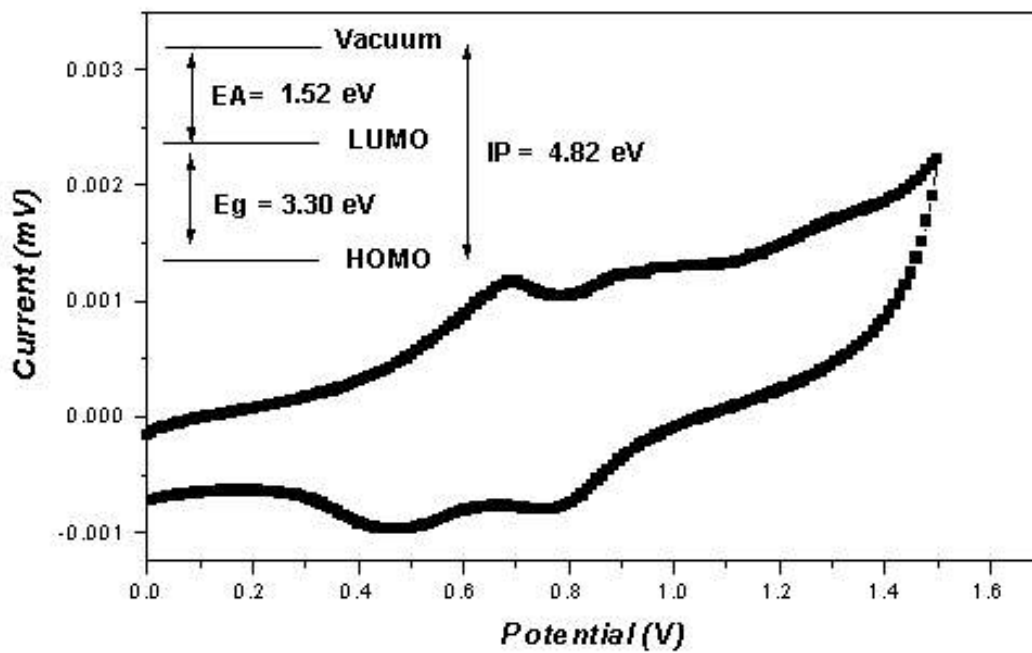


Fig. 3-5 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P2

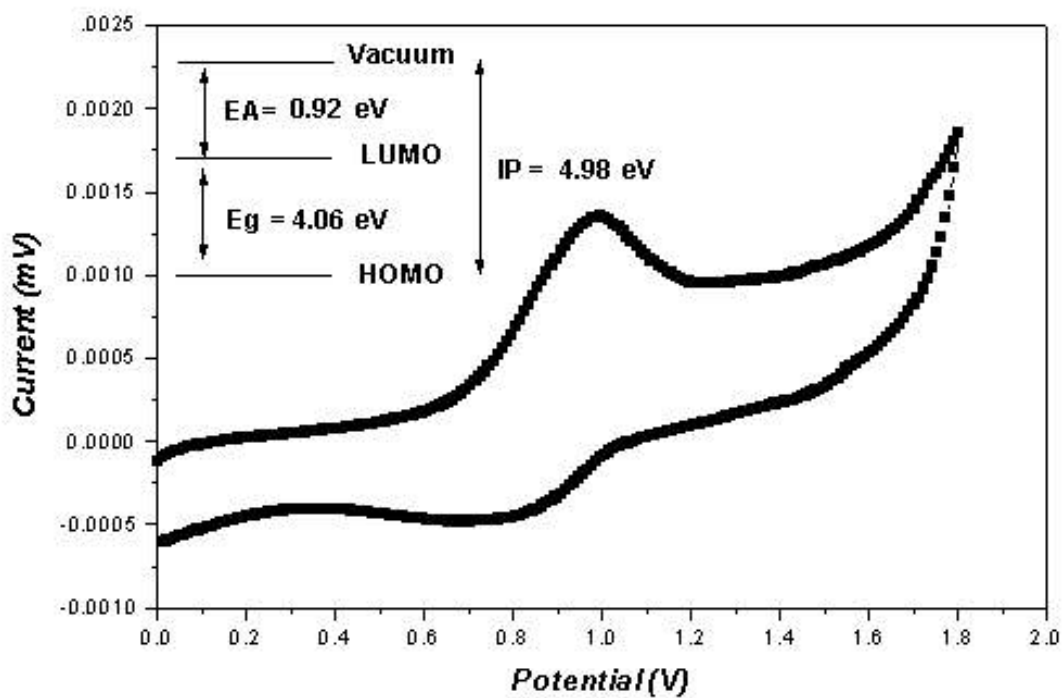


Fig. 3-6 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P3

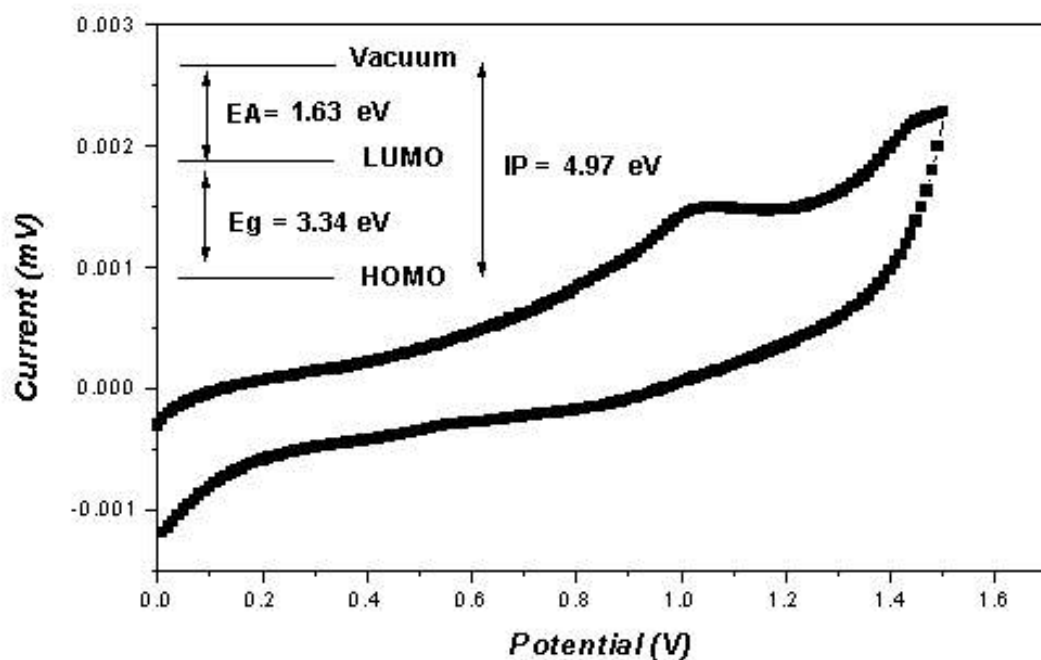


Fig. 3-7 Cyclic voltammogram of the oxidation and energy band diagram of P4