

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

含金屬雜質的共軛高分子的三態激子之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 96-2112-M-032-013-
執行期間：96年08月01日至97年07月31日
執行單位：淡江大學物理學系

計畫主持人：楊淑君

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 98年05月14日

(一) 計畫中文摘要

關鍵詞：發光高分子，光調制光譜，微拉曼光譜，光學特性

雖然根據簡單的 spin statistics，我們預期當發光材料被光激發後，其中 75% 應為三態激子(triplet state)，但在常溫下，因為原子震動而產生的擾動雜訊常會干擾材料的微弱光學訊號的測量，使得三態激子的測量非常困難。唯一的例外是結構中含金屬的有機高分子或有微量金屬雜質的有機高分子，它們的單態至三態和三態至單態的系統間轉換率會改變。

本計畫主要將利用測量含不同濃度金屬雜質的共軛高分子的光調制光譜，以得到其三態激子的生命週期，藉以了解三態激子對有機材料的電子與光學特性的影響。

(二) 計畫英文摘要

Keyword: conjugated polymer, photo-modulation spectrum, micro-Raman, optical properties

Although simple spin statistics predict that up to 75% of all excitations formed through charge carrier recombination in a light-emitting diode should be in triplet state, triplet excitons appear to be rather illusive and hard to detect at room temperature due to the interference of the perturbation noise due to the vibrations of the atoms. An exception to this is metal-organic polymers or organic polymers with trace concentration of metallic impurities, which modify the singlet-triplet and triplet-singlet intersystem crossing rates, respectively.

In this proposal we are going to study the lifetimes of triplet excitons in conjugated polymers with various concentrations of metallic impurities by photo-modulation spectrum measurement. From this work, we would like to investigate the effect of the triplet excitons of organic materials to their electronic and optical properties.

(三) 報告內容

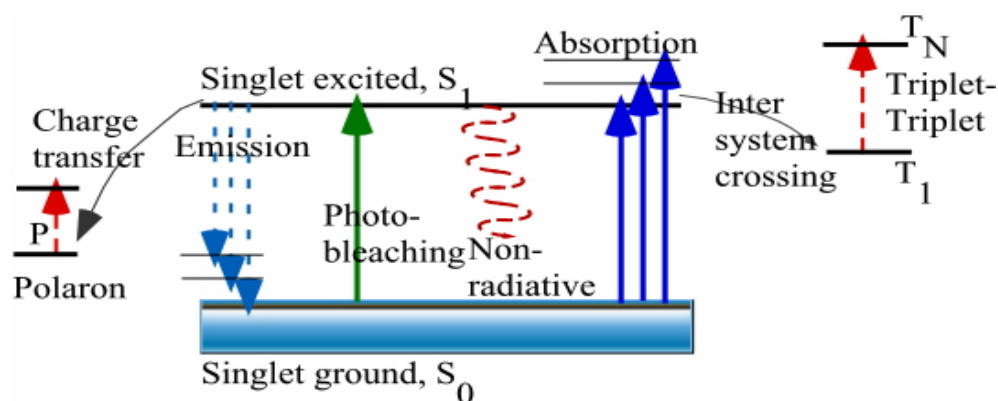
前言

測量凝態物質的光譜已被承認是對探測凝態物質的電子能態結構和晶格特性的一種有效的方法；對於研究凝態物質的物理特性及結構而言，壓力是一個重要的變數，藉著施壓於物質，材料本身之分子或原子間的距離得以改變，進而影響其分子或原子間的交互作用，因而產生新的基態 (ground state) 或相變。因為金剛石的透明性及堅硬度，使金鋼石壓力砧 (diamond anvil cell) 成為對樣品加壓並測量樣品的光學特性一個有力的工具。

研究目的

雖然目前市面上已可見到一些用有機材料製成的光電產品，但受限於有機材料本身的發光效率不佳，仍無法大量運用於高階光電產品，如全彩顯示器上；對於希望能獲得高利益的光電商品而言，這無疑是目前急需解決的問題。而這個缺點主要是受有機材料內的電子躍遷機制所影響。因此了解有機材料內的電子在 triplet state 的比率和生命週期與其發光特性之間的關係將有助於改善此缺點。

當以足夠能量的光子激發有機共軛高分子，可以使其電子由 singlet ground state 躍遷到 singlet excited state，光吸收的過程就產生。在 singlet excited state 的電子若躍遷回 singlet ground state 而將能量以光子的形式放出，就會產生螢光；也有可能產生 intersystem crossing 而改變其自旋而有 triplet state；或者因 inter charge transfer 從高分子鏈缺陷一側跳過缺陷而位於其另一側 (如圖一所示)，此時缺陷兩側的電子能階會重新排列而產生新的能階。在上述兩種情況下，如果有另外的光子激發位於 triplet state 或新能階(稱為 polaron state)的電子，可能產生 triplet-triplet transition 或 polaron transition，這樣的現象可由「光致吸收光譜 (photo-induced absorption, 光調制光譜的一種)」的實驗測量。另外，因電子發生上述兩種情況而在基態所產生的電洞，在這樣的實驗下所產生的 photo-bleaching 現象也可被觀察到。



圖一：共軛高分子的能階示意圖[1]

根據簡單的 spin statistics，我們預期當發光材料被光激發後，其中 75% 應為 triplet state；但由實際的測量卻發現，singlet state 的發光率可由 22% 至 63% [2,3,4,5]。Wilson 等人研究含白金的發光高分子，發現高分子的 singlet-triplet intersystem crossing 會被修正，使其發光效率由 $22\pm 1\%$ 增加至 $57\pm 4\%$ [6]；Lupton 等也指出共軛高分子內的微量金屬雜質也會使 triplet-singlet intersystem crossing rate 改變 [7]。本計畫將對有不同金屬雜質濃度的有機共軛高分子的光調制光譜作系統性的研究，藉以了解有機材料內的電子在 triplet state 的比率和生命週期對其發光特性的影響。

研究方法

本計畫將對有不同金屬雜質濃度的有機共軛高分子的光調制光譜作系統性的研究，透過測量發光高分子的光調制光譜與其激發光頻率的關係，可以得知其 triplet state 的生命週期 [8]，並測量拉曼光譜，進一步研究金屬雜質對共軛高分子內 triplet-singlet intersystem crossing 的效應。

因光調制光譜本身的強度遠較螢光小約 5 至 6 個數量級 [8]，對 triplet excitons 的測量一向都很困難，因此往往都需在低溫下進行。藉由添加金屬雜質，將使 triplet excitons 的訊號增強數十至數萬倍，以利測量。本計畫希望藉由國科會的補助，建立一套 Micro-Raman system，除了能測量因共軛高分子的結構的低規律性而導致的微弱拉曼光譜外，也可對系統作些許調整，以有效地測量光調制光譜微弱的訊號。

結果與討論

本實驗室原本已有一組可以測量螢光光譜和拉曼散射光譜的系統，並且可以對樣品施加壓力至 100 kbar，以觀測壓力對樣品結構和其光學特性的影響。截至目前為止，我們已完成了幾個有機高分子在壓力下的螢光光譜和拉曼散射光譜的量測，參與這項研究的碩士班研究生而完成其碩士論文 [9][10][11][12] 並獲得學位。

承蒙本校之補助，本實驗室於計畫執行期間得以購買進行光調制光譜所需之白光光源，在稍微改變原有之光譜量測系統的設計後，已建立一套可測量多種光譜的系統；我們也已對有機高分子的光調制光譜進行研究，並有初步的結果。誠如之前所預測，因使用金鋼石壓力砧對材料施壓時，在壓力砧內的樣品的量非常少，其在室溫下的光調制光譜訊號非常微弱，很難清楚地區分訊號與雜訊。我們也曾試圖在低溫下進行在金鋼石壓力砧內的有機發光高分子的研究，但由於低溫腔有震動的問題，雖然我們已設法固定低溫腔，但截至目前為止尚有輕微的震動，所以並無具體之實驗結果。我們會持續改進低溫腔的設計，解決震動的問題，

希望在六個月內會有完整的結果。

(四) 計畫成果自評

本計畫之實際進度已於“報告內容”部分詳細敘述。本人認為至目前為止，本計畫之研究內容與原計畫相符合；但由於經費的限制，且有低溫腔的震動問題尚未解決，故進度稍有落後，目前無法同時對樣品施壓並改變其溫度，只能夠測量樣品分別在低溫或不同壓力下的螢光光譜和拉曼散射光譜，部分相關的實驗結果也已寫成論文，發表於 2005 年十二月出版的 Tamkang Journal of Science and Engineering 學術期刊(EI)內 [13]。本人希望能在短期內能完成在不同壓力及不同溫度下的有機發光高分子的光調制光譜的測量，並發表論文，了解有機發光高分子的結構對其光學特性的影響。

References

- [1]. M. Chandrasekhar, etc. *Synthetic Metals*, 1999.
- [2]. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Phys. Rev. B* **60**, 14422-14428 (1999)
- [3]. P.K.H. Ho, *et al.*, *Nature* **404**, 481-484 (2000).
- [4]. Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, C. Zhang & A.J. Heeger, *Nature* **297**, 414-417 (1999).
- [5]. M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar. & S. Ramasesha, *Nature* **409**, 494-497 (2001).
- [6]. J.S. Wilson, A.S. Dhoot, A.J.A.B. Seeley, M.S. Khan, A. Köhler & R.H. Friend, *Nature* **413**, 828-831 (2001).
- [7]. J.M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E.J.W. List, S. Patil, U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167401 (2002).
- [8]. Shu-Chun Yang, W. Graupner, S. Guha, P. Puschnig, C. Martin, H.R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, G. Leising, C. Ambrosch-Draxl, and U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2388 (2000).
- [9]. “有機高分子 PMMS 在高壓下的拉曼散射特性”，蔡尚崎，淡江大學碩士論文。
- [10]. “有機高分子 PMMS 在高壓下的光學特性”，陳啟倫，淡江大學碩士論文。
- [11]. “有機高分子 mLPPP 在高壓下的拉曼散射特性”，陳嘉源，淡江大學碩士論文。
- [12]. “有機高分子 Rh-LPPP 在高壓下的光學特性”，許喆閔，淡江大學碩士論文。
- [13]. “Pressure Dependence of Raman Scattering in Poly-methyl Stilbenemethacrylate”, Shang-Chi Tsai, Shu-Chun Yang and Shu-Mei Chang, *Tamkang Journal of Science and Engineering*, v.8, n.4, pp. 267-272 (2005).