

計畫名稱:有機導電材料之研究

所屬單位:台大電機系有機光電半導體實驗室

研究團隊:吳忠幟教授

計畫內容:

近年來有機光電子元件的發展導致對有機光電半導體特性的要求日漸增加。各種有機光電元件之效能取決於有機半導體材料中各種光電機制之效率：例如載子傳輸特性、發光機制與效率、感光電荷轉移與分離之效率等，因此賦予我們研究有機光電半導體與元件基礎物理與光電特性與機制的強烈動機。有機凝態系統(condensed organic systems)中的各種光、電特性，一方面取決於組成分子本身結構及特性，另一方面取決於分子在凝態系統中組合、堆疊情況以及有序(ordered)到無序(disordered or amorphous)之各種形態(morphology)。有機光電元件結構中常包含不同材料薄膜堆疊的層狀結構，形成許多有機/有機或是有機/電極的接面(junction)及介面(interface)，這些接面及介面控制並影響載子注入、傳輸，因此對於有機光電元件光電特性亦具有基本影響。有鑑於這些前提及背景，本計畫主要的動機與目的即是就這些有機光電半導體與元件相關基礎課題進行研究。

本計畫第一個重要的目的是研究有機光電半導體薄膜中的形態性質、薄膜形態之操控、以及對於光電特性之效應。研究重點包括：(1)研究有機光電半導體薄膜中分子排列之非等向特性(anisotropy)及操控；(2)研究具有液晶態之有機光電半導體，利用液晶特性促成有機半導體薄膜中分子之有序排列及堆疊；(3)研究多成分有機分子薄膜之自組裝圖案效應(self-assembly patterning)；(4)以及這些形態對於之光、電特性之效應與應用。

本計畫第二個重要的目的是針對各種材料與形態有機光電半導體薄膜與元件中基礎光電特性與機制進行研究。研究重點包括：(1)研究有機光電半導體薄膜與元件中之非等向光學特性(optical anisotropy)，以及非等向光學模型；(2)研究有機光電半導體薄膜中有機分子結構與薄膜形態對於電荷傳輸特性與機制之效應；(3)研究有機光電半導體中之感光機制以及元件應用；(4)探討有機光電半導體薄膜與元件中表面、接面及介面之結構、光電特性以及操控。

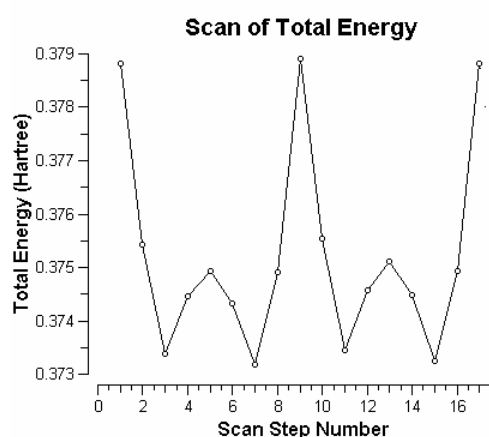
對於組成有機發光元件的分子，我們可以利用量子力學的方法模擬出分子上電子的波函數。算出電子波函數後，還可以改變不同的原子核座標，看基態能量的變化。能量的最低點對應到的原子核座標就是分子的最

穩定構形。我們可以在此最穩定構形下進行很多計算，獲得很多資訊。如

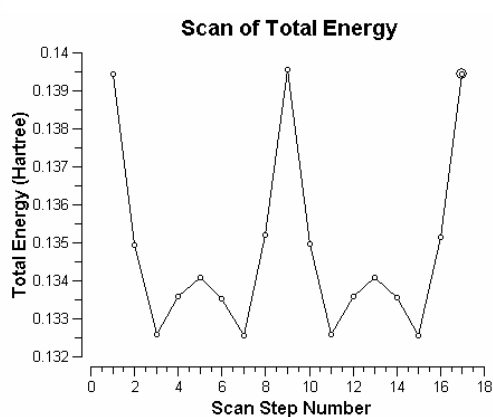
1. 可直接可觀察分子的 HOMO, LUMO 形狀分布，對我們解釋有機材料內載子傳輸特性有幫助。
2. 將有填電子的軌域波函數平方後可得分佈機率，進而求出分子的電荷分佈情形及分子的極性。
3. 把能量對原子核座標微分，可求出恢復力常數，進而求出分子的振動頻率及 IR 光譜。
4. 利用組態交互作用(Configuration Interaction)可求出激發態的電子波函數和分子在激發態的能量，進而求出 transition dipole moment 和放光頻率。

二。在預測 fluorene 系列化合物特性的成果

1. 我們可以模擬單獨分子在基態時的最穩定構型，並求出其能量和構型間的關係圖。對於 fluorene 而言，其能量與兩個 fluorene 間夾角的關係如圖二。由計算結果可知，兩個 fluorene 單位間最穩定的角度約為 40 度左右。有兩個主要影響此角度的因素:1。兩個 fluorene 上鄰近的氫原子因空間效應而產生斥力使兩個 fluorene 平面錯開。2。兩個 fluorene 上的 conjugation π 鍵結傾向於把兩平面拉成共平面，增加電子非定域化能量，使總能量降低。而接不同的取代基影響角度很少，因為兩取代基距離較遠空間排斥效應很小。



(2-1)



(2-2)

圖 2。1 T2 兩平面夾角與能量的關係

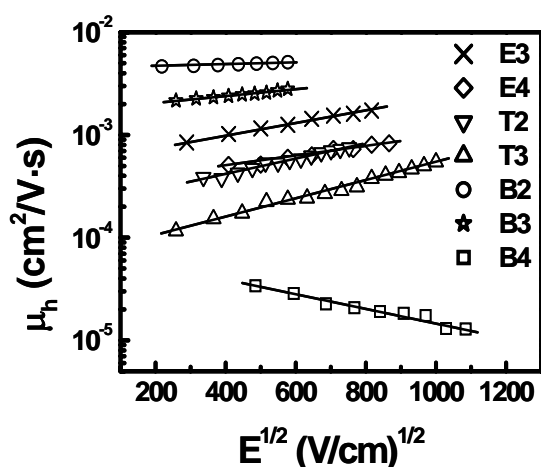
2。2 B2 兩平面夾角與能量的關係 其中 0 為兩平面間角度 0° ，每增加一 step 增加 10°

而在有三個 fluorene 單位時，其最佳夾角每個亦約為 40 度，且成螺旋狀排列，其結果和我們在做 X-ray 繞射時所得的結果相符合。當分子帶電荷時，由於電子如不盡量 delocalize，總能量將大增，其將分子拉平\的力量遠大於兩 fluorene 上氫原子的空間排斥力，其兩個力達成平衡的結果將會是使兩平面夾角接近 0 度。

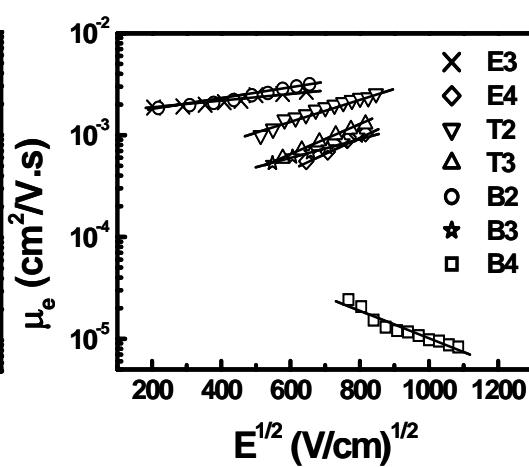
利用量子化學計算，可以算出各分子的發光光譜及 transition dipole moment 大小、方向。以 fluorene 系列的化合物來說，我們都能利用理論計算，求出準確度不錯的吸收光譜頻率及特性。

而 transition dipole moment 的方向都是沿著 fluorene 連結的方向，也就是分子主鏈，最長 conjugation π 鍵的方向。

3。我們的實驗也量出了這一系列化合物的遷移率。如圖六，實驗數據顯示：對於電洞遷移率而言，其趨勢為：B 系列 > E 系列 > T 系列。而對於電子遷移率而言，則是 E 系列 > B 系列 \approx T 系列。



(6-1)



(6-2)

圖 6-1 電洞 mobility 和電場的關係

6-2 電洞 mobility 和電場的關係

我們希望可以用量子化學計算的方式來解釋及預測載子遷移率的問題，根據 Marcus theory

$$k_{ET} \propto \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 e^{-\lambda/4k_B T}$$

其中 λ 為 reorganization energy, t 為 transfer integral, T 為溫度。我們可計算分子在帶不同電荷時的不同構形的能量差，可以估計出分子的 reorganization energy，進而推測 mobility 的大小。在這個部分需要大

量的計算，希望請計中給予計算設備上的幫助。