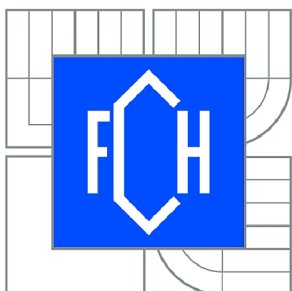




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

OPTOELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. JIŘÍ NAVRÁTIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN WEITER, Ph.D.

BRNO 2010

Poděkování

Realizace mé dizertační práce by nebyla možná bez cenných rad a připomínek mých kolegů, zejména pak dr. Weitera, dr. Vály a ostatních členů naší výzkumné skupiny. Panu dr. Weiterovi bych speciálně chtěl poděkovat za velkou motivaci, která provázela celá má studia, za poskytnuté zázemí a podporu.

Obsah

Obsah	4
Úvod a motivace	5
1.1. Úvod	5
Organické polovodiče	7
2.1. Přehled	7
2.2. Organické světlo emitující diody	9
2.3. Polymerní polem řízené tranzistory	11
2.4. Polymerní organické solární články	12
2.5. Molekulární proudový spínač	13
Fotochromismus.....	13
Kinetika fotochromismu	14
Spiropyran	16
2.6. Molekulární proudový spínač	17
DNA jako organický polovodič	20
3.1. Elektrické vlastnosti DNA.....	20
DNA.....	20
Denaturace DNA.....	22
Přenos náboje v DNA.....	23
Elektrická vodivost DNA.....	24
Optické vlastnosti organických polovodičů	28
4.1. Absorpce a emise	29
Fluorescence	30
Fosforescence.....	31
Zhášení fluorescence (quenching).....	31
4.2. Exciton.....	32
Procesy pohybu excitonu: proces transportu a přesunu energie.....	33
Polarony	33
Elektrické vlastnosti organických polovodičů	35
5.1. Model transportu náboje v neuspořádaném organickém systému.....	35
5.2. Proudové omezení prostorovým nábojem.....	38
Výsledky a závěry	42
6.1. Seznam autorových publikací.....	42
6.2. Pojednání k publikovaným článkům.....	45
Světlem indukované spínací jevy	45
Vodivost DNA.....	46
Morfologické vlastnosti tenkých vrstev diketopyrrolopyrrolů	47
Reference	48
Seznam použitých veličin	52
Autorův životopis.....	53
Příloha Vybrané odborné články	55

Úvod a motivace

1.1. Úvod

V této práci zaměřující se na optické a optoelektronické vlastnosti organických polovodičů je nahlíženo na tyto materiály s ohledem na jejich praktické využití. Organické polovodičové materiály díky svým speciálním vlastnostem vyvolávají čím dál tím větší zájem nejen vědců, ale aktuálně také zájem průmyslových vývojářů. Pro praktické využití je velikou výhodou snadná práce s těmito materiály a jejich modifikovatelnost co se týče vlastností („molekuly na míru“ - z angl. „Molecular tailoring“).

Tyto elektroaktivní materiály jsou intenzivně studovány již několik desítek let. V počátku šlo o výzkum samotných uhlíkových materiálů (nano-trubičky), postupně se zájem přesunul ke konjugovaným polymerním materiálům a v neposlední řadě je věnována pozornost také nízkomolekulárním látkám. Objevením polovodičových vlastností organických materiálů v roce 1963 skupinou profesora Weisse se tak otevřela spousta nových možností uplatnění organických materiálů. V roce 1987 Tang a Van Slyke, výzkumníci společnosti Eastman Kodak z New Yorku, první pozorovali efektivní světelnou emisi z dvouvrstvé struktury. Účinnost jejich světlo-emitující organické diody se pohybovala kolem jednoho procenta a materiál, který použili pro přípravu diody, byl na bázi syntetických barviv využívaných v xerografii. Představení tohoto zařízení s účinnou světelnou emisí za nízkých napětí vyvolalo velkou pozornost japonských vývojářů displejů. Místo těchto xerografických organických barviv tvořených malými molekulami se do pozornosti dostaly polymerní filmy převážně obsahující poly(*p*-fenylenvinylen) neboli PPV. Tyto polymery s pevnými kovalentními vazbami a vysokou molekulovou hmotností představil v roce 1990 Richard Friend z univerzity v Cambridgi, posléze zakladatel společnosti Cambridge Display Technology, která je již řadu let jednou z předních společností v tomto oboru.

Šíře záběru využitelnosti organických polovodičů razantně roste a jejich výzkum čelí výzvám na poli fotovoltaických článků, flexibilních displejů, velkoplošného osvětlení na bázi světloemitujících diod, organických paměťových zařízení, flexibilních bateriových zdrojů, tisknutelných identifikačních značek a dalších aplikací. Organická a tištěná elektronika využívá kombinací nových materiálů a rentabilní velkoplošné a rychlé produkce, což přináší nové oblasti použití. Tenká, lehká, flexibilní a k životnímu prostředí šetrná, taková je organická elektronika dnešních dní.



Obr. 1 Ukázka dnešních organických a tištěných zařízení - v tašce integrovaný organický solární panel, flexibilní osvětlení, flexibilní displej (tzv. e-reader) a radiofrekvenční identifikátor (produkty společností Konarka, Schreiner, Plastic Logic, PolyIC).

Hlavním těžištěm předkládané disertační práce jsou organické polymerní materiály na bázi poly(*p*-fenylenvinylenu), světloaktivní fotochromní příměsi a v neposlední řadě molekula DNA jakožto organický polovodičový materiál. Tyto materiály jsou představeny v prvních dvou kapitolách následujících po této úvodní části. V první z nich jsou popsány strukturní vlastnosti organických materiálů zodpovědné za jejich polovodičové vlastnosti. Ve stručnosti je v této kapitole představeno několik aplikací organických polovodičů a je zde představen také koncept molekulárního proudového spínače využívajícího jevu fotochromie. Speciálním případem organického polovodičového materiálu v této práci je molekula DNA, které je věnována kapitola třetí. Následující dvě kapitoly stručně představují charakterizace optických a elektrických vlastností organických polymerních materiálů. Experimentální výsledky zjištěné a publikované autorem tvoří poslední část této práce.

Kapitola 2

Organické polovodiče

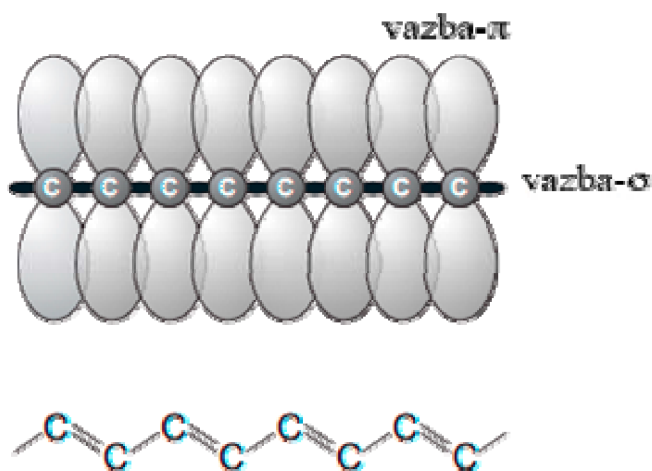
Organické polovodiče na bázi převážně π -konjugovaných systémů jsou hlavním tématem výzkumu této předkládané disertační práce. Na tyto materiály je pohlíženo z hlediska technologického využití jejich specifických vlastností. V následující kapitole budou tyto vlastnosti vysvětleny a stručně představeny jejich aplikace.

2.1. Přehled

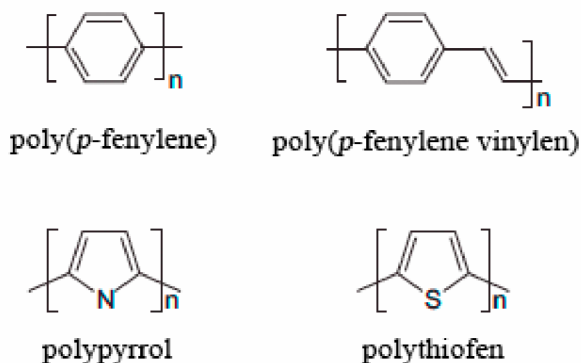
V roce 1950 byly provedeny první studie na polovodičových organických materiálech v krystalickém stavu. Studována byla především jejich fotovodivost a cílem bylo určit driftovou pohyblivost elektronů a děr v krystalu anthracenu [1-4]. Přestože tyto materiály prokázaly podobné polovodičové vlastnosti jako jejich anorganické protějšky, nevzbudily tyto materiály vážný zájem a byly označeny za materiály exotické jen s malou možností využití. V polovině šedesátých let se objevují molekulárně dopované polymery s vylepšenými polovodičovými vlastnostmi [5] a dochází k jejich podrobnému studiu [6, 7]. Tyto polymery jsou dopovány malými molekulami organických pigmentů přímo do isolační polymerní matrice. Tímto způsobem se zkombinovala fotovodivostní schopnost pigmentů s mechanickými vlastnostmi polymeru. Organické polymery díky svému snadnému zpracování, ohebnosti, materiálové různorodosti a šetrnosti k životnímu prostředí, tak našly možné uplatnění v xerografických aplikacích. Později tyto materiály skutečně nahradily amorfní selen a křemík v xerografických zařízeních, jako jsou kopírky a tiskárny [8].

Důležitý krok v oblasti vodivých polymerů byl učiněn náhodou, a to když Hideki Shirakawa z Tokijského Technologického institutu připravoval organický polymer polyacetylen. Tehdy hostující vědec přidal tisícinásobek katalyzátoru, než byl původní Shirakawův záměr. Jako výsledný produkt vznikla vrstva podobná hliníkové folii, která byla navíc velice pružná. Po nějaké době se dostalo tomu materiálu pozornosti Alana G. MacDiarmidho, který navštívil Tokijský institut a zajímal se, zda by takový materiál mohl být možný kandidát pro vytvoření nekovového vodiče proudu tzv. syntetický kov. Podrobnější výzkum už Shirakawa provedl na Pensylvánské Universitě ve skupině Alana G. MacDiarmidho a Alana J. Heegra. Jejich společná práce na tomto "syntetickém kovu" pokračovala a po jeho dopování pentafluoridem jódu nebo arsenu popsali nárůst vodivosti přes deset řádů [9, 10]. Tento objev vyvolal velký zájem o tyto materiály na začátku osmdesátých let. Tento zájem podpořila také demonstrace elektroluminiscenční organické multi-vrstevnaté struktury připravené vakuovou sublimací společností Eastman Kodak [11, 12]. Dalším příspěvkem bylo vytvoření polem řízeného tranzistoru (angl. Field effect transistor-FET) z polythiofenu [13, 14] a malých konjugovaných oligomerů [15-19]. Následoval objev elektroluminiscence (EL) na diodách z konjugovaného polymeru poly(para-fenylen vinylen) (PPV) na půdě University v Cambridgi, který zahájil řadu aktivit v oblasti konjugovaných polymerů a jejich aplikací [20].

Samotné konjugované polymery jsou organické makromolekuly, kde se střídají jednoduchá a dvojná vazba mezi atomy uhlíku. Uhlíky vázané dvojnou vazbou mají tři ze čtyř valenčních elektronů umístěny v sp^2 degenerovaných orbitalech ležících v jedné rovině a svírajících mezi sebou úhel 120° . Kolmo na tuto rovinu je postavený p_z orbital, který obsahuje čtvrtý valenční elektron. Překryvem sp^2 orbitalů vzniká jednoduchá σ vazba. Orbitaly p_z přispívají ke vzniku dvojných vazeb. Konjugace jednoduché a dvojně vazby zajišťuje delokalizaci elektronů pod a nad planární rovinou molekuly. Se vznikem vazeb vznikají i nové molekulové orbitaly. V případě vazby σ se jedná o dva orbitaly σ , přičemž jeden je vazebný a druhý, označovaný hvězdičkou, je orbital protivazebný. Podobně je to i u π vazby, kdy ke každému π -vazebnému orbitalu vzniká jeden π^* protivazebný orbital. Pokud je molekula v základním stavu, všechny valenční elektrony jsou umístěny ve vazebných molekulových orbitalech. Energeticky nejbohatší vazebné orbitaly jsou označovány HOMO (z angl. Highest Occupied Molecular Orbital-HOMO) a energeticky nejchudší protivazebné molekulové orbitaly se nazývají LUMO (z angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO). Rozdíl energií těchto dvou orbitalů odpovídá nejmenší nutné energii, kterou molekula musí absorbovat, aby se dostala do elektronového excitovaného stavu [21]. Zakázaný pás organických polovodičových materiálů určený z optických měření je v rozsahu 1-4 eV, což je v rozsah od infračervené až po ultrafialovou oblast spektra. Dobře prozkoumaným příkladem konjugovaného systému je polyacetylen, který je tvořen pouze jedním řetězcem, kde se střídají jednoduché a dvojně vazby (Obr. 2). V dalším obrázku jsou znázorněny ostatní běžně používané konjugované polymery (Obr. 3).



Obr. 2 Schematické znázornění vazeb mezi atomy uhlíku (horní) a v polyacetyleny (dolní).



Obr. 3 Chemické vzorce některých běžně používaných konjugovaných polymerů.

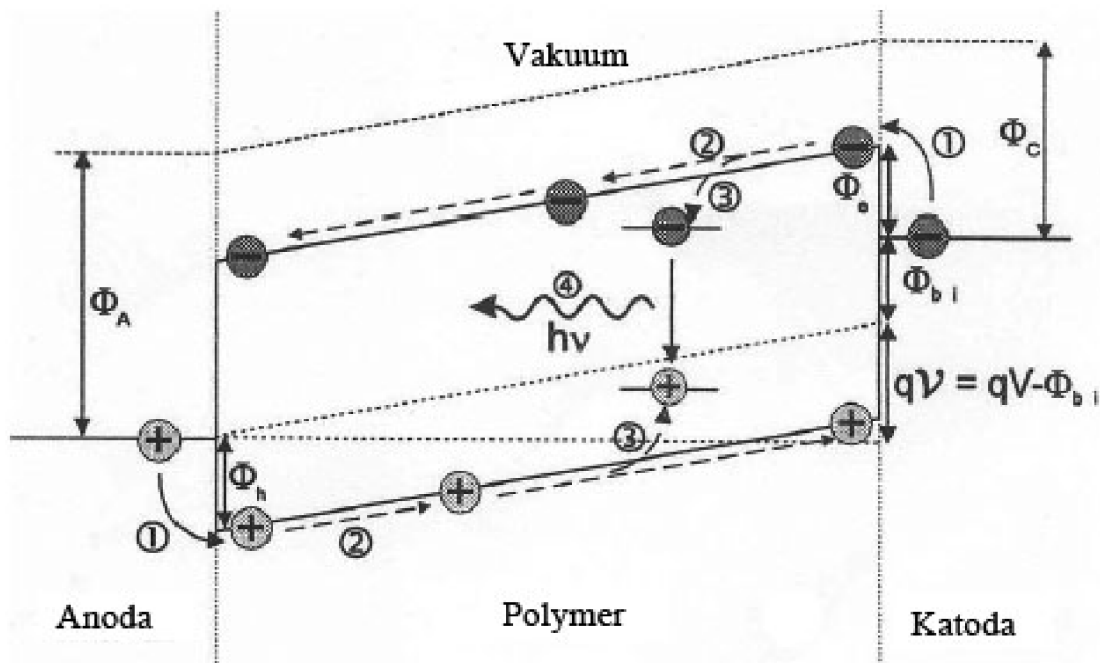
V konjugovaném systému dvojných vazeb dochází k interakci π orbitalů, což má za důsledek delokalizaci, kdy dochází k rozložení π elektronů podél uhlíkové kostry. To usnadňuje pohyb π elektronů po konjugované části molekuly, a ty se tak stávají potenciálním zdrojem volných nosičů náboje.

Uspořádání organických molekul v pevném stavu je určeno především prostorovým uspořádáním molekul a silovými interakcemi působícími mezi nimi. Mezi hlavní silové interakce patří vodíková vazba, van der Waalesova vazba, dipólové interakce. Organické látky ve snaze dosáhnout co nejtěsnějšího uspořádání, tak vytváří molekulové krystaly, které se svými vlastnostmi značně liší od krystalů kovalentních či iontových, typické pro anorganické látky. Hlavní rozdíl spočívá v síle vazby mezi částicemi v krystalové mřížce. Pro anorganické krystaly je typická pevná kovalentní či iontová vazba, která ve srovnání s výše jmenovanými vazebnými interakcemi je desetkrát až stokrát silnější. Rozdíl je i ve vzdálenostech vázaných částic, kdy mezimolekulové vzdálenosti v molekulových krystalech jsou větší ve srovnání s délkou vazby mezi atomy v anorganickém krystalu. Makroskopickým důsledkem je nízká teplota sublimace a tání molekulového krystalu a malá mechanická odolnost. Velké odlišnosti jsou i v elektronové struktuře. Zatímco v anorganických krystalech dochází k delokalizaci elektronů přes celou krystalovou mřížku, tak v molekulových krystalech si molekuly zachovávají svojí identitu. Transport nosičů náboje mezi jednotlivými molekulami v krystalové mřížce je silně závislý na intermolekulárních vzdálenostech. To se projevuje malou tepelnou a elektrickou vodivostí. Z toho důvodu byly organické pevné látky dlouhou dobu považovány čistě za izolanty. Polymerní látky se však mnohem častěji než v krystalickém stavu vyskytují ve stavu amorfním, protože jejich řetězce zaujímají velké množství konformací a tedy jejich pravidelné uspořádání do krystalové mřížky je mnohdy nemožné.

2.2. Organické světlo emitující diody

Od objevení elektroluminiscence v konjugovaném polymeru poly(*p*-fenylen vinylen) - PPV [20] byl proveden rozsáhlý výzkum polymerních světloemitujících diod (polymerLED-pLED nebo z angl. Organic Light Emitting Diode-OLED). Nejjednodušší organická polymerní LED jednovrstevná struktura se skládá z tenkého polymerního filmu. Ten je nanesen rotačním nanášením z roztoku (nebo vakuovým napařením z

pevného skupenství) na transparentní spodní elektrodu tvořenou tenkou vrstvou oxidu india a cínu, která tvoří anodu. Jako katod je použito kovových napařených elektrod s malou výstupní prací (vápník nebo barium). V jednovrstevném systému plní organická polymerní vrstva tři funkce – transport děr, transport elektronů a emisi záření (Obr. 4) [22, 23].



Obr. 4 Základní kroky elektroluminiscence: (1) injekce nosičů náboje, (2) transport nosičů náboje, (3) formování excitonu, (4) zářivý rozpad excitonu. Ve schématu je zavedeno značení kde, Φ_A je výstupní práce anody, Φ_C je výstupní práce katody, Φ_B je bariéra injekce děr, Φ_e je bariéra injekce elektronu, Φ_{bi} je kontaktní potenciál, V je přiložené napětí, V je efektivní napětí v polymerní vrstvě a q je elementární náboj [24].

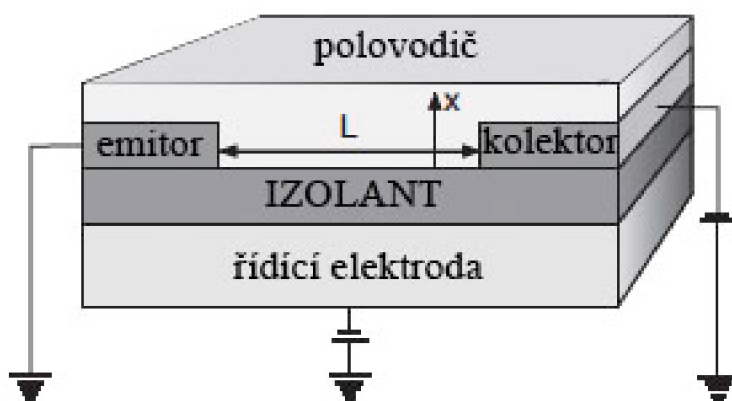
V propustném směru výše zmíněné struktury jsou díry injektovány z anody a elektrony z katody. Nosiče náboje se pohybují polymerním tenkým filmem a rekombinují. Energie uvolněná při rekombinaci nosičů náboje je vyzářena ve formě fotonů skrz průhlednou elektrodu do prostředí. Volbou polymeru a jeho poloh HOMO a LUMO hladin je možné měnit vlnovou délku emitovaného záření. Aby mohla proběhnout injekce z elektrod je třeba překonat na rozhraní polymer/elektroda bariéru, která je určena pozicí hladin HOMO a LUMO a pozicí výstupních prací kovových elektrod. V případě PPV, který má hladinu HOMO 5,2 eV a LUMO 2,9 eV je dobrou volbou ITO elektroda s výstupní prací kolem 5 eV, výsledkem je nízká injekční děrová bariéra [22]. Vhodnými elektrodami s nízkými výstupními pracemi pro OLED jsou elektrody vápníku a baria s $\Phi_e \approx 3$ eV. Kontrola rozhraní anoda/polymer a polymer/katoda je důležitá, protože řídí proces injekce náboje. Důležitou roli hraje také čistota materiálů, jak použitých polymerů, tak napařovaných elektrod [25].

Kromě studia injekcí náboje byl rozsáhle studován i transport náboje v neuspořádaných organických polovodičích. Z měření volt-ampérových charakteristik

vyplývalo, že proud v LED je limitován objemovým transportem a ne injekcí z kontaktu s bariérou menší než 0,4 eV [26-28]. Díky malé pohyblivosti nosičů náboje v těchto neuspořádaných polovodičích můžeme pozorovat efekt prostorového náboje v polymerních LED. Pro dosažení vysoké účinnosti světelné emise je vhodné vytvoření vícevrstevné struktury s optimalizovanými vlastnostmi vrstev, tak aby nedocházelo k rekombinaci a zhášení luminiscence například na rozhraní polymer/kontakt. Například u třívrstvé diody je nejvíce emisní vrstva je uložena mezi vrstvou transportující díry a vrstvou transportující elektrony [24].

2.3. Polymerní plem řízené tranzistory

V polymerních plem řízených tranzistorech (angl. Organic Field Effect Transistor - O-FET) je proud veden mezi dvěma elektrodami, emitorovou a kolektorovou a je řízen přikládáním napětí na třetí elektrodu řídicí (Obr. 5).



Obr. 5 Schematické znázornění polymerního FET.

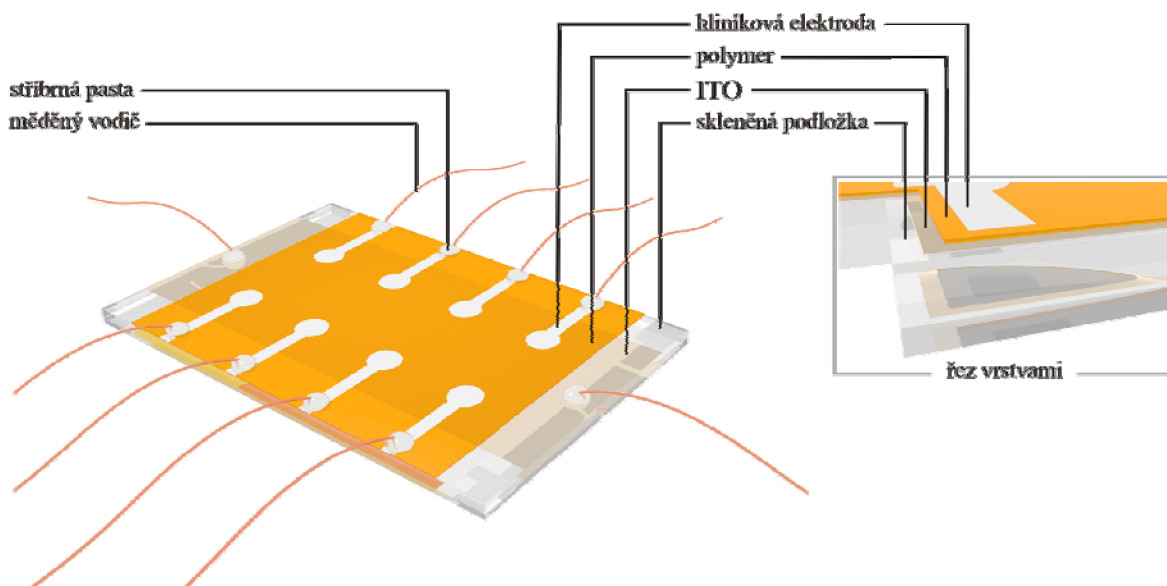
Krystalický křemík je nejpoužívanější materiál v mikroelektronice, ovšem zařízení z něj jsou křehká, nákladná a nevhodná pro velkoplošná použití. Pro tyto aplikace jsou vhodnější materiály, jako je amorfnní křemík (a-Si:H), polykrystalický křemík nebo organické polovodiče. V roce 1971 byl popsán první plem řízený transistor z organických polymerů [29]. Po objevu Shirakawy, MacDiarmida a Heegra [9] se zájem o využití organických FET zvýšil a následně se objevuje první polyacetylenový OFET v roce 1983 [30]. Plně organický transistor byl vyvinut na flexibilní polyimidovém substrátu s poly(thienylenvinyl)enovým polovodičem (PTV), poly(vinylfenol)ovým (PV) izolantem a dopovaným polyanilinem (PANI) jako emitor kolektorovými elektrodami [31]. Jedním z nejdůležitějších faktorů pro použitelnost OFET je hodnota pohyblivosti náboje, protože ta určuje taktovací frekvenci. Malá pohyblivost nosičů náboje v těchto zařízeních znemožňuje, aby OFET nahradily krystalický křemík v procesorových jednotkách našich počítačů. Ale s taktovací frekvencí kolem 10^3 Hz jsou vhodnými kandidáty pro aplikace, jako jsou jednorázové elektronické zařízení ke značkování a identifikaci za velice nízkou cenu.

2.4. Polymerní organické solární články

Ke konci let sedmdesátých a počátkem let osmdesátých byla velká pozornost věnována výzkumu a vývoji fotovoltaických článků. Ve stejné době je velká pozornost věnována i výzkumu organických polovodičů. Prvními studovanými materiály vhodnými pro fotovoltaické aplikace byly merocyaniny [32] a ftalocyaniny [33], které jsou vhodné i k depozicím v podobě tenkých vrstev na flexibilní substráty. Absorbací viditelného světla organickým materiálem se generují díry a elektrony a produkují tak v materiálu elektrický proud. Účinnost prvních organických fotovoltaických článků byla velice malá [34]. Vyšší účinnosti se začalo dosahovat až následným modifikováním chemické struktury a morfologie užitých polymerů, které trvá až do dnešních dní. V první fázi se začaly používat materiály ze stejné třídy jako pro OLED a mixovaly se s elektronovými akceptory [35]. Donor-akceptorní směs vykazovala účinnost přeměny solární energie kolem 1% [36]. V posledních několika letech byly zvláště zkoumány směsi polymer-fullerenů [37]. Prvním skutečně slibným solárním článkem na bázi objemového-heteropřechodu mezi polymerem a fullereny byl objev v roce 2001 Shaheenem a kol. [38] (2,5% účinnosti), a ke třem procentům účinnosti se dostali i jiné heteropřechodní solární články [39-41]. V dnešní době kombinací vhodných polymerních maticí a akceptorových nízkomolekulárních látek (například kombinací methyl esteru kyseliny [6,6]-fenyl-C61-butyrové (PCBM) jako akceptoru a [poly(3-hexylthiofene)] (P3HT) jako donoru) bylo dosaženo účinnosti 6-7% [42].

Zájem o organické solární články vychází ze stejných důvodů jako zájem o OLED. Z hlediska ekonomického je velice výhodné vytvořit velkoplošný fotovoltaický článek na flexibilní podložku, pro běžné využití a snadnou manipulaci, nemluvě o možnosti snadného vysokorychlostního tisku procesem Role-to-role a vytváření flexibilních solárních článků.

V této práci je uspořádání vzorku solárního článku a nebo světloemitující diody znázorněno pro představu v následujícím schématu (Obr. 6).



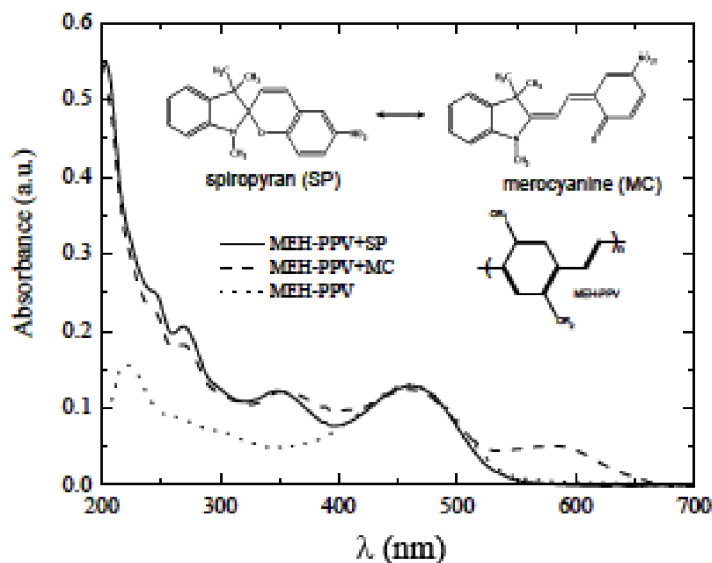
Obr. 6 Schéma skutečného vzorku využívaného v této práci pro měření elektrických vlastností aktivních organických polymerů a jejich směsí s dopanty (např. fotochromními). Toto je typická vrstvená struktura, ve které jsou jednotlivé elektricky aktivní složky vrstveny jedna na druhou.

2.5. Molekulární proudový spínač

Konjugované polymery jsou slibným materiálem z hlediska nízkých nákladů a snadné přípravy optoelektronických zařízení. Jedním z nejdůležitějších parametrů funkčních charakteristik organického optoelektronického zařízení je pohyblivost nosičů náboje v konjugovaných polymerech. Světlem řízená kontrola přenosu náboje a energie na molekulární úrovni je požadovaná vlastnost pro budoucí molekulární elektroniku. Optická kontrola pohyblivosti nosičů náboje v konjugovaných polymerech může být řízena přítomností fotochromní příměsí, která reversibilní změnou své struktury ovlivňuje přenos náboje. Následující kapitola se touto reversibilní změnou a koncepcí molekulárního spínače vodivosti zabývá.

Fotochromismus

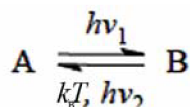
Pro vysvětlení samotné podstaty molekulárního spínání je třeba uvést pojem fotochromismu. Fotochromismus je definovaný jako světelně indukovaná reverzibilní reakce molekuly. Při této reakci se formuje fotoisomer, jehož elektronové absorpční spektrum je významně odlišné od původní molekuly nevystavené záření. Tuto změnu v absorpčním spektru doprovází barevná změna samotné molekuly (Obr. 7).



Obr. 7 Fotochromní reakce spiropyranu (SP) na fotomerocyanin (MC) projevující se barevnou změnou systému. Ve spektru je tečkovanou čarou vyneseno UV-VIS spektrum polymerní matrice MEH-PPV. Plná čára reprezentuje spektrum polymerní matrice MEH-PPV s příměsí spiropyranu SP. Spektrum po fotochromní konverzi je znázorněno čárkovanou čarou, kde je patrná změna ve spektru kolem 590nm.

Budeme-li mluvit obecně o fotochromním jevu, můžeme říci, že výchozí látka je většinou bezbarvá, její elektronová absorpce je patrná v UV oblasti (méně než 350 nm), zatímco produkt této fotochromní reakce indukované UV zářením vykazuje intenzivní absorpci ve viditelné oblasti (400 – 700 nm). Výsledným produktem této fotochromní reakce je termodynamicky nestabilní (metastabilní) isomer. Toto chování ukazuje, že izolovaný π elektronový systém v reaktantu se stává do značné míry konjugovaným v produktu. Zmíněné změny doprovází také změna v polaritě molekuly (změna dipólového momentu), změna elektrické permitivity a indexu lomu. Charakteristické pro fotochromismus je jeho reverzibilita. Zpětné konverze lze dosáhnout dodáním aktivační energie (termicky nebo elektromagnetickým zářením).

Jednoduché reakční schéma popisující tento fotochromní efekt může být popsáno následujícím způsobem:

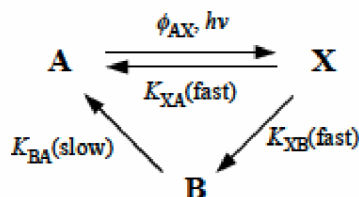


kde $h\nu_1$ je aktivační energie (reprezentovaná energií elektromagnetického UV a viditelného záření), která způsobuje přeměnu molekuly A na molekulu B. Ve zpětném směru je energie indukující zpětnou přeměnu zastoupena tepelným koeficientem $k_B T$ a nebo elektromagnetickým zářením $h\nu_2$.

Kinetika fotochromismu

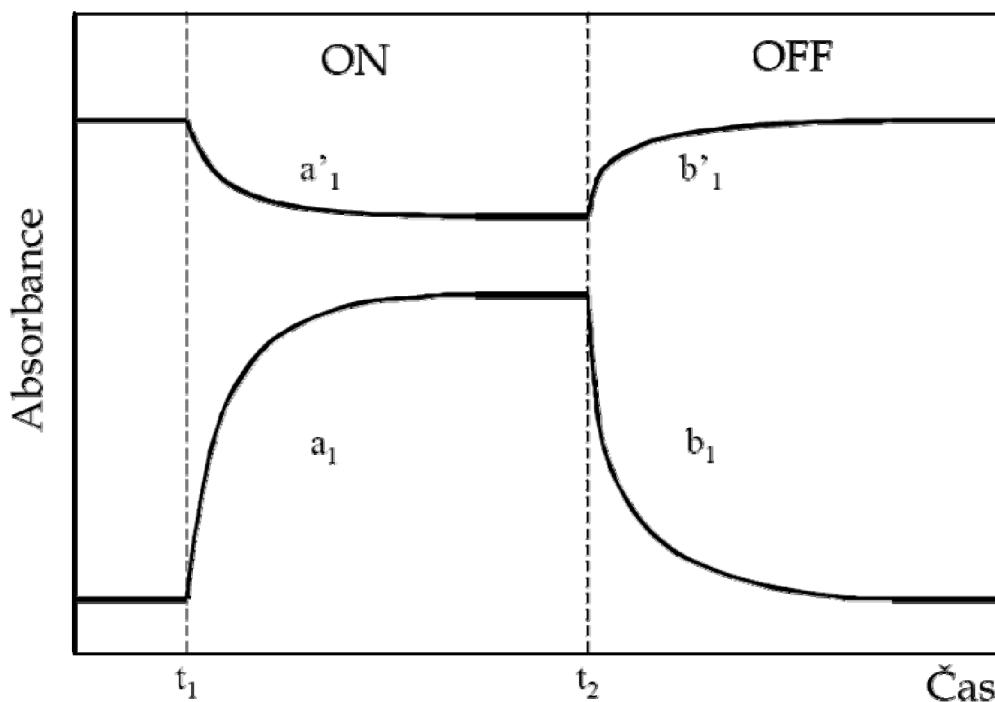
Stanovení parametrů kinetických fotochromních přechodů není snadné z důvodu malé stability přechodných nestabilních meziproduktů této přeměny. Jako příkladu

takového kinetického chování můžeme využít monomolekulárního systému spiropyranu. Schématicky je tato rovnice vyobrazena na následujícím obrázku (Obr. 8).



Obr. 8 Schéma monomolekulárního systému, kde A je stabilní výchozí forma, X je přechodný stav s krátkou dobou života a B je stav s dlouhou dobou života, ale stále vysoce nestabilní barevná forma.

Příklad typické kinetické analýzy monomolekulárního fotochromního systému monochromaticky ozařovaného je zobrazen v dalším obrázku (Obr. 9).

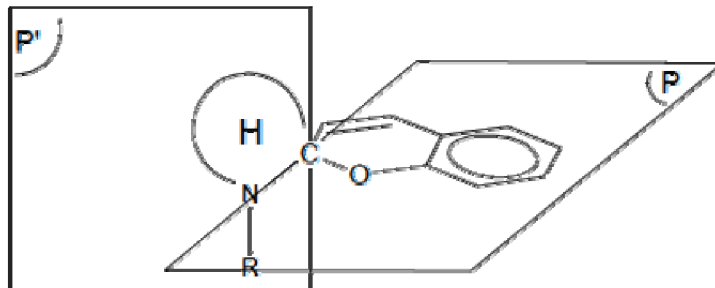


Obr. 9 Vývoj závislosti absorbance na čase fotochromního systému během kontinuálního ozařování (v grafu je přítomnost excitačního záření označena jako „ON“ a po vypnutí „OFF“). Křivky a_1 a b_1 pro termodynamicky méně stabilní isomer B a čáry a_1' a b_1' pro stabilní isomer A.

Ve chvíli kdy je záření způsobující excitaci přítomno (v Obr. 9 označeno jako „ON“, kdy je excitační záření přítomno) je absorbance systému při $\lambda_{\max, B}$, (křivka a_1) zvýšena a následuje kinetika formování B formy. Z křivky kinetik při ozařování (oblast $t_1 - t_2$) může být zjištěno Φ_{AB} a ε_B . Po vypnutí ozařování UV (v Obr. 9 označeno jako „OFF“, kdy je excitační záření vypnuto) nastává tepelný relaxační proces (oblast $t_2 \rightarrow \infty$). Teplotní konstanta k_{BA} může být stanovena z procesu relaxace.

Spiropyran

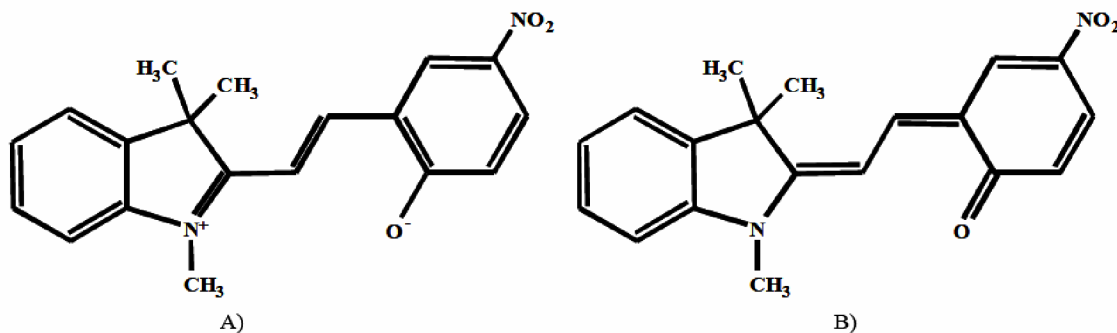
Spiropyran (nebo také spirochromy) jsou tvořeny dvěma heterocyklickými částmi spojenými čtyřmocným sp^3 atomem uhlíku (Obr. 10).



Obr. 10 Schéma spiropyranu s ukázkou dvou kolmých částí molekuly v rovině P a P' [43].

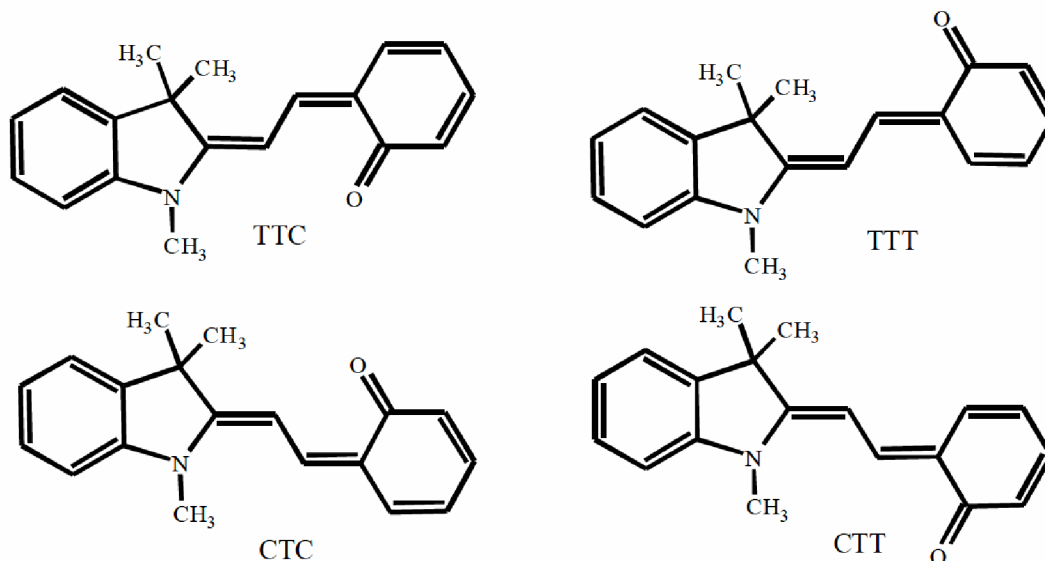
Dvě poloviny molekuly se nachází na dvou k sobě kolmých rovinách P a P'. Benzopyran je vždy součástí struktury všech spiropyranových sloučenin. Absorpční spektrum spiropyranu se pohybuje v rozsahu UV 200–400 nm s absorpčními maximem kole 320–380 nm. Absorpční spektrum je sumou těchto dvou kolmých polovin molekuly. Absorpce elektromagnetického záření v tomto rozsahu vede, díky štěpení vazby uhlík kyslík, k formování barevného isomeru. Barevnou formu také nazýváme otevřenou, oproti uzavřené formě, která je bezbarvá.

Barevná forma (tzv. fotomerocyanin – MC pro jeho podobnost s merocyaninovými barvivy) je vysoce konjugovaná struktura s charakteristickým absorpčním pásem ve viditelné oblasti (Obr. 7). Tento fotomerocyanin se může vyskytovat ve dvou formách, a to keto formě a formě zwitterionické (Obr. 11).



Obr. 11 Dvě formy merocyaninu A) Zwitterionická forma fotomerocyaninu B) keto forma fotomerocyaninu.

Je známo osm možných isomerních struktur otevřené fotomerocyaninové formy, ale jen čtyři z nich jsou stabilními isomery (Obr. 12). Nejstabilnějším isomerem je forma TTC (tran trans cis (Obr. 12)).

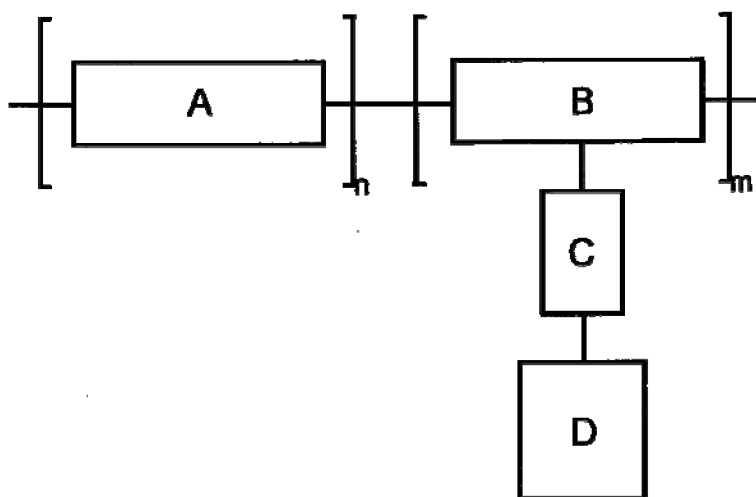


Obr. 12 Stabilní fotomerocyaninové isomery.

V dnešní době je mezi mnoha deriváty spiropyranu nejhojněji využíván spiropyran 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2*H*-1-benzopyran-2,2'-(2*H*)-indol] označovaný jako SP či 6'-nitro-BISP. Díky svému velkému dipólovému momentu po fotochromní konverzi, velkému výtěžku fotochromní reakce a teplotní stabilitě jeho merocyaninové formy je tento derivát spiropyranu z technologického hlediska zajímavý a slibný materiál.

2.6. Molekulární proudový spínač

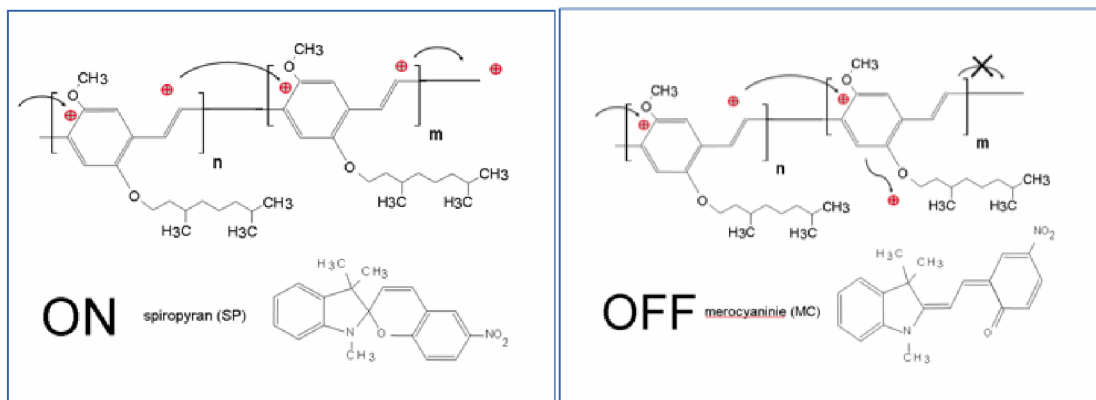
Tento koncept byl navržen Nešpůrkem a Sworakowskim [44-46]. Studium principu tohoto proudového spínače je také částí mého experimentálního pojednání.



Obr. 13 Schéma optoelektrického molekulárního spínače řízeného změnou dipólového momentu fotochromní skupiny D navázané na polymerní řetězec A B přes molekulu C (nazývanou spacer - z angl. oddělovač).

Pro přímou aplikaci fotochromního jevu a vzniku dipólového momentu je pro studium změny vodivosti a pohyblivosti náboje použito výše zmíněného chování

spiropyranů, kdy na polymerní řetězec je navázán nebo do jeho bezprostřední blízkosti zaveden spiropyran, který může díky fotochromní izomerizaci měnit svůj dipólový moment (Obr. 13, Obr. 14).



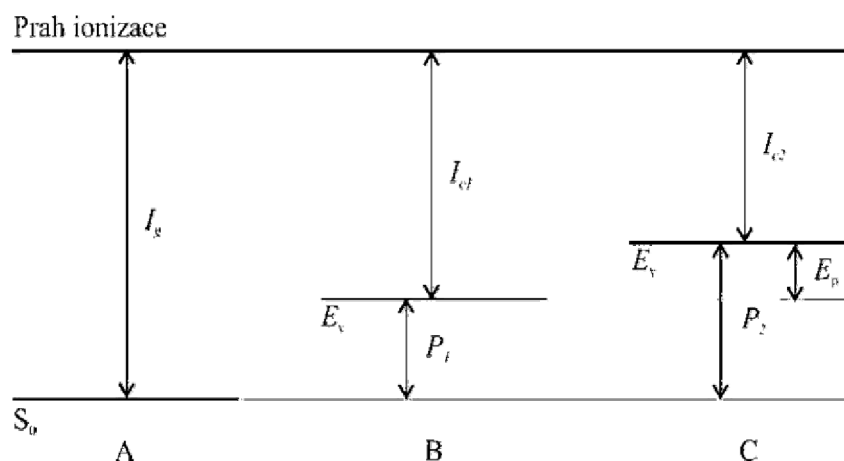
Obr. 14 Schématické znázornění přenosu náboje ve dvou stavech proudového spínače. V prvním případě není molekulární drát ovlivněn uzavřenou nepolární formou spiropyranové příměsi (označeno ON) a ve druhém případě je transport náboje ovlivněn vznikem otevřené merocyanové formy (označeno OFF).

Zvětšením dipólového momentu ve fotochromní jednotce působí jako past pro nosiče náboje putující podél řetězce polymeru. S rostoucím dipólovým momentem se prohlubuje hloubka pastí a snižuje se pohyblivost nosiče náboje [47]. S velikostí dipólového momentu se mění ionizační energie polymerního segmentu v blízkosti dipolární příměsi. Hloubka vzniklé energetické pasti E_p je dána rozdílem ionizační energie s lokalizovaným nábojem I_{c2} , který se vytvořil po konverzi spiropyranu a ionizační energii před fotochromní konverzí I_{c1} : $E_p = I_{c2} - I_{c1}$.

Závislost energie krystalu s ionizační energií spiropyranu I_g je vyjádřena ve vztahu

$$I_{c1} = I_g - P_1, \quad (1)$$

kde P_1 je polarizační energie, jež odpovídá energii interakce mezi nosičem náboje a materiálu v jeho bezprostřední blízkosti. Nosič náboje je lokalizován v místě, kde je absolutní hodnota polarizační energie P_2 lokálně větší než v ostatním materiálu P_1 . Hloubka pasti poté odpovídá rozdílu těchto dvou polarizačních energií: $E_p \approx P_2 - P_1$.



Obr. 15 Energetický diagram znázorňující změnu A) velikost ionizační energie izolované molekuly SP I_g B) velikost ionizační energie krystalu I_{c1} . Rozdíl jejich velikostí je polarizační energie P_1 . C) Konverze SP má za následek vznik dipólového momentu, který zvětšuje polarizační energii P_2 , a tím dojde ke snížení ionizační energie I_{c1} na energii I_{c2} . Rozdíl velikosti polarizačních energií P_1 a P_2 pak udává změnu velikost vzniklé energetické pasti E_p .

V energetickém diagramu (Obr. 15) je znázorněna velikost vzniklé pasti E_p z rozdílu polarizačních energií P_1 a P_2 .

U systémů s neuspořádaným rozložením fotochromních aktivních příměsí dochází k poklesu pohyblivosti nosičů náboje dále vlivem rozdílné distribuce transportních hladin.

Kapitola 3

DNA jako organický polovodič

V této kapitole je biomolekulu DNA (deoxyribonukleová kyselina) představena, jako organický polovodič.

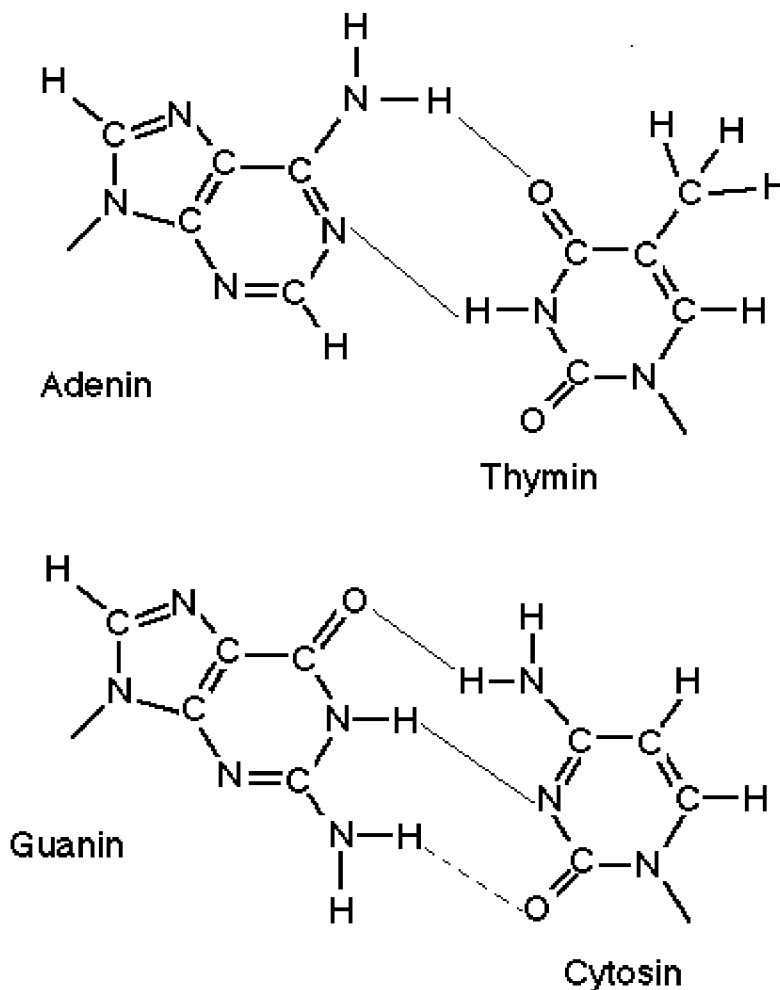
3.1. Elektrické vlastnosti DNA

Přestože byl vývoj křemíkových zařízení rychlý a progresivní, očekává se dosažení maximálního využití tohoto materiálů bez možnosti dalších aplikací či jejich vylepšení. Z tohoto důvodu se pozornost upírá k novým materiálům. Jedním z materiálů, kterému se dostává čím dál větší pozornosti, je DNA.

DNA je důležitý biologický polymer nesoucí genetickou informaci a je velice zajímavý jakožto funkční materiál "nano" velikosti zásluhou svých výjimečných vlastností, které nenajdeme u jiných polymerů. Je to materiál, který nevyžaduje jinak náročnou miniaturizaci se schopností tvořit samoorganizující struktury. Uvažuje se o využití DNA pro vedení elektrického proudu v budoucích molekulárních elektronických prvcích. Vodivostní vlastnosti DNA snad najdou své uplatnění v samotné detekci a analýze DNA, rychlé identifikaci patogenů u lidí, zvířat a rostlin. Tradiční techniky detekce nukleových kyselin postavené na základech spektroskopických metod vyžadují velké a nákladné vybavení. Práce s radioaktivním značením také není příliš atraktivní, kvůli potřebě kvalitně školeného personálu. Od elektrické detekce oligonukleotidových vazeb se očekává méně drahá a méně komplikovaná instrumentace, ale vývoj stále hledá cesty k vylepšení reprodukovatelnosti a citlivosti metod.

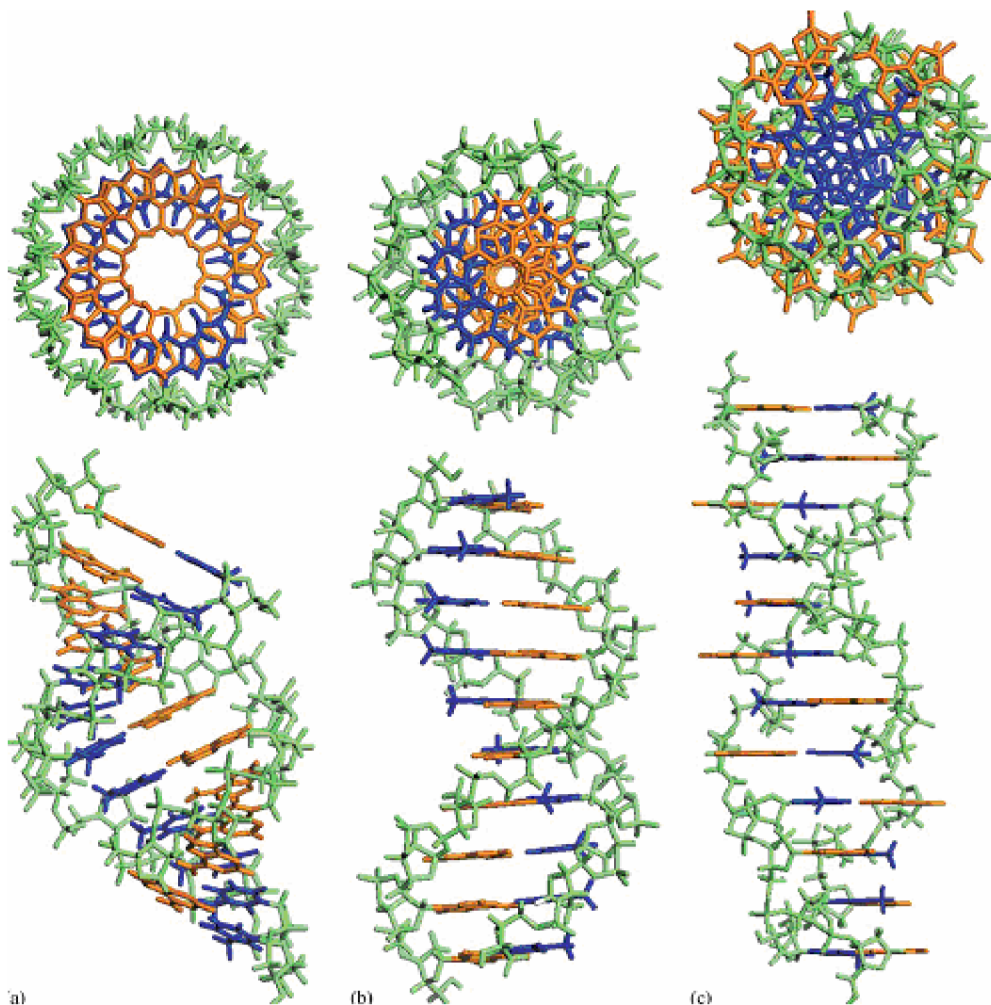
DNA

DNA je biologická makromolekula (technologicky je ji možno označit jako polymer), dvoušroubovice tvořená dvěma řetězci nukleotidů v obou vláknech. Jednotlivé nukleotidy se skládají ze tří složek: *fosfátu* (vazebný zbytek kyseliny fosforečné), *deoxyribózy* (pětiuhlíkový cukr - pentóza), *nukleové báze* (konkrétní dusíkaté heterocyklické sloučeniny). V DNA se v různých kombinacích vyskytují čtyři nukleové báze: purinové báze jsou - adenin (**A**) a Guanin (**G**) a pyrimidinové báze jsou - thymin - (**T**) a cytosin (**C**). Adenin se dvěmi vodíkovými můstky páruje s thyminem a guanin s cytosinem třemi vodíkovými můstky (Obr. 16).



Obr. 16 Vodíkové vazby mezi komplementárními bázemi.

Nukleotidy jsou uspořádány do řady za sebou, jejich spojení v řadě zajišťují fosfátové zbytky, které spojují uhlík 3' jedné deoxyribózy s uhlíkem 5' druhé deoxyribózy. Směr orientace vlákna se označuje právě podle orientace deoxyribózy v něm, tedy: směr 3'→5' a opačný směr 5'→3'. DNA se v organismu uchovává ve formě pravotočivé dvoušroubovice ve které se nacházejí dva antiparalelní řetězce 5'-3' a 3'-5', (vlákna jdou tedy proti sobě, na jednom konci molekuly se setkává zároveň 3'konec jednoho řetězce a 5'konec druhého a na druhém konci molekuly naopak). Při sobě je drží vodíkové můstky mezi komplementárními dusíkatými bázemi. Jedna otáčka DNA obsahuje 10 párů bází a měří 3,4 nm. Dvoušroubovice má průměr 2 nm. To platí pro B-DNA (v prostředí s nízkou koncentrací solí a vysokým stupněm hydratace). A-forma (nižší stupeň hydratace molekuly) má na jednu otáčku o jeden pár nukleotidů více. Z-konformace se střídavou sekvencí purin pyrimidin určitého typu může tvořit levotočivou dvoušroubovici s 12 páry bází na jednu otáčku (Obr. 17)



Obr. 17 a)A-konformace b)B-konformace c) Z-konformace dvoušroubovice DNA [48].

Protože DNA šroubovice je za normálních podmínek stabilní, musí existovat na jejím povrchu místa pro příjem signálu z okolí molekuly. Tuto úlohu plní dva podélně se vinoucí žlábký. Jsou označovány jako, velký a malý žlábek. Do prostoru ohraničeného těmito žlábký vyčnívají disociované náboje fosfátových skupin nebo funkční skupiny purinových a pyrimidinových bazí. Tyto žlábký jsou aktivní centra molekuly DNA. Kromě uvedených tvarů existují další modifikace a uspořádání DNA řetězců, které jsou zapříčiněny buď lokálními změnami v druhotné struktuře DNA (vytočení řetězce z dvojvlákna do stran a vytvoření bublin nebo konformací s překříženými řetězci) nebo jsou zapříčiněny variacemi v párování bazí (párování bazí bez dodržení komplementárního pravidla, a tak vzniku homopurinových a homopyrimidinových sekvencí). Mohou tak vznikat troj-šroubovice nebo čtyř-šroubovice.

Denaturace DNA

Pro samotnou práci s DNA je vhodné umět pracovat s jednořetězcovým vláknem tohoto polymeru, který je prakticky možné připravit z mateřské dvoušroubovice. Dvořetězcová struktura DNA může být rozvolněna ohřátím nebo zvýšením iontové síly v prostředí, ve kterém se vyskytuje. Rozpojí se páry bazí a báze se volněji pohybují v prostoru, i když zůstávají navázány na fosfodiesterovou páteř polymeru. Při této

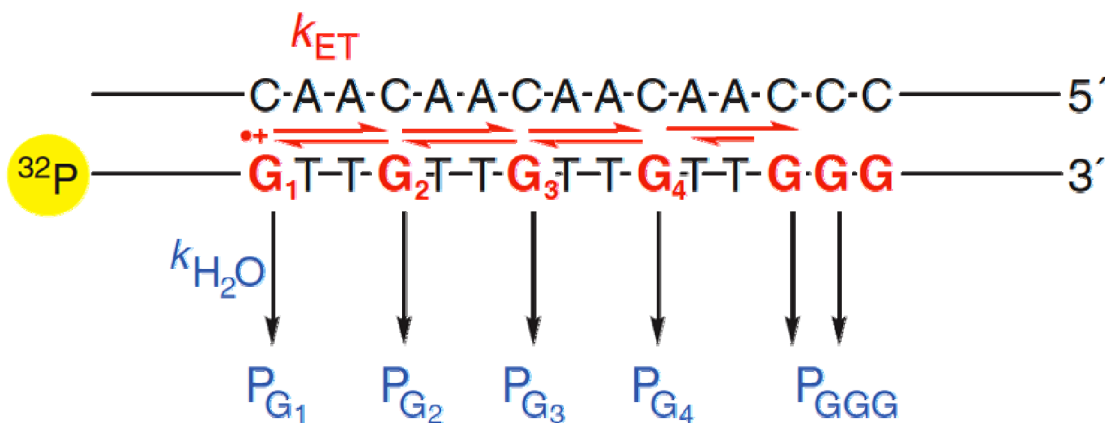
denaturaci se zvýší optická absorbance purinových a pyrimidinových bází. Děj se nazývá denaturační hyperchromicita.

Jak ukazuje už Obr. 16 deoxyguanisinový a deoxycytidinový nukleotid jsou spojeny třemi, zatímco pár A-T dvěma vodíkovými vazbami. Pár G-C je asi o 50% pevnější než A-T. Z toho důvodu, a též na základě hydrofóbních interakcí mezi vrstevnými bázemi, jsou úseky DNA bohaté na páry G-C mnohem odolnější k denaturaci než úseky bohaté na A-T.

Přenos náboje v DNA

Elektrony migrují přes DNA procesem vícestupňových přeskoků. Rychlost každého kroku je závislá na jeho délce. Efektivita tohoto přenosu není určena pouze rychlostí kroku přenosu elektronu, ale také kompetitivní reakcí s vodou, ve které jsou nosiče náboje trapovány (uvězněny). Bylo také pozorováno, že některé vazebné enzymy DNA přenos náboje ovlivňují [49, 50].

Experimenty provedené za posledních pár let popisují schopnost elektronů migrovat podél DNA. Například injekce pozitivního náboje na guanin G_1 v oxidačních reakcích, kdy pozitivní náboj nezůstával lokalizován na pozici G_1 a protože indukoval elektronový transfer na vedlejší guaninu, pohyboval se tak pozitivní náboje podél řetězce přeskoky mezi bázemi guaninu (Obr. 18)



Obr. 18 Schématické znázornění přenosu náboje DNA, jak bylo publikováno [49]. V prvním kroku je z prvního guaninu G_1 vytvořen radikálový kation, který zahájí elektronový přenos na další nejbližší guanin (G_2). Poslední triplet tří guaninů v řadě slouží jako termodynamický reservoár pro sběr pozitivního náboje.

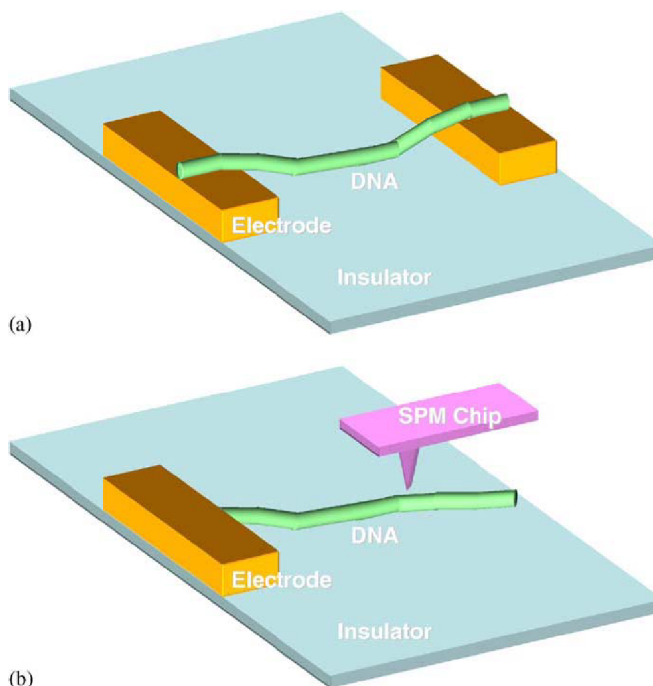
Tento přenos generuje vznik radikálového kationtu G_2^+ , který iniciuje další elektronový přenos z následujícího guaninu. Pokud radikálový kation není okolním prostředím ovlivněn (H_2O , O_2 , atd.) nastává zpětný proces mnohočetného přenosu, který vede k dynamické distribuci kladného náboje na opačné straně DNA. Pro přímý elektronový posun podél DNA je potřebná termodynamická síla, které může být dosaženo sekvencí DNA, jako například triplet GGG, který stabilizuje kladný náboj efektivněji. V současné době je pohled na přenos elektronu v DNA akceptován jako mnohočetný přenos (multistep hopping). Zůstává však otevřena otázka, jak vypadá samostatný přenos (single-step) elektronu [50].

Elektrická vodivost DNA

V roce 1962 Eley a Spivery svou prací poukázali na pravděpodobnou možnost elektrické vodivosti DNA [51]. Následně Barton s kolektivem prozkoumali elektrický přenos přes DNA za použití systému foto-elektronového transferu na krátké sekvenci DNA. Foto-elektronový přenos na molekule DNA představila Marcusova teorie, popisující efektivitu přenosu náboje úměrnou $e^{-\beta d}$ [52]. Kde d je vzdálenost mezi elektron akceptorovou molekulou a elektron donorovou molekulou, β je míra úměrnosti překryvu akceptorové molekuly a molekuly donorové. Teoreticky byla hodnota β stanovena v rozsahu 0,85-2,5 Å⁻¹[52]. Murphy a jeho kolektiv však publikovali překvapivé experimentální výsledky kde $\beta=0,2$ Å⁻¹ [53]. Tyto výsledky si získaly velkou pozornost a vedly k hlubším experimentálním a teoretickým výzkumům elektronového přenosu v DNA. Systematický výzkum na DNA s různými sekvencemi bází objasnilo, že foto-excitovaný nosič postupuje z G-C páru na další G-C pár souvislým posunem přes A-T páry. Nosič byl tedy lokalizován na G-C páru, kde je vzdálenost mezi páry kratší, jak již bylo zmíněno. Když je však vzdálenost sousedních G-C páru velká, stává se dominantním elektronovým přenosem mechanismus termického přeskočení [54-56]. Když je však molekula DNA dlouhá, stává se závislost na vzdálenosti zanedbatelná a parametr β neovlivňuje efektivnost přenosu [57].

Aktuálně publikované výzkumy pojednávají o několika sporných otázkách týkajících se vodivosti DNA a přenosu náboje. Mluví se o DNA, jako o vodiči [58], polovodiči [59, 60], tak i jako o izolátoru [61-64]. Variabilita závěrů je způsobena zřejmě odlišností použitých měřených vzorků (pořadí bází, délkou molekuly, strukturou DNA) nebo prostředím měření a použitou metodou. Vzhledem k vysoké hydrofobicitě DNA je otázka prostředí kritická.

Velký význam má samozřejmě samotná struktura DNA jako je Z, A, B a C konformace, kde 12, 11, 10 a 9 párů bází tvoří jeden závit. Strukturální typy DNA jsou ovlivněny jak sekvencí bází, tak i iontovou silou okolí molekuly, a také relativní vlhkostí. Například poly(dA-dC)poly(dG-dT) může mít konformaci A, B, nebo Z [48]. Obecně lze říci, že B konformace se formuje v prostředí s vysokou vlhkostí a velkou iontovou silou, zatím co A konformace v prostředí s malou vlhkostí a malou iontovou silou. V prostředí s Na⁺ kationy tvoří DNA double helix (dvoušroubovici), ale v prostředí K⁺ komplexní kvartérní strukturu [65]. Závislost elektronového přenosu závisí také na tvaru vzorku a použité měřicí metodě (Obr. 19). Zvláště hraje roli, pokud je použito elektrod na izolovaném substrátu, velikost vzdálenosti mezi elektrodami. Je možné klasifikovat práce publikované do zmíněných tří kategorií a shrnout každou kategorii na základě sekvence bází, použitých pufrů (iontová síla), formy vzorků, prostředí měření a použité metody [48].



Obr. 19 Schéma typických měřících metod elektrické vodivosti. a) Mikro- a nano- elektrodová metoda. Molekula DNA je zachycena mezi dvěma kovovými elektrodami se vzdálenostmi do desítek nanometrů na nevodivém podkladu. b) SPM (scanning probe method)-kdy je DNA upevněna na jednu elektrodu a jehla skenovacího čipu tvoří druhou elektrodu [48].

První kategorie – izolant

Skupina kolem Brauna [61] a Okahata [66] použila DNA jako modelový řetězec a konec této 12ti bázevé DNA namodifikovali thiolem a navázali tak na zlatou elektrodu přes thiol-Au vazbu. DNA byla následně hybridizována 16 μ m dlouhou λ -DNA, která měla sekvenci bází komplementární s 12 bázemi templátového řetězce a to na obou koncích. Touto λ -DNA přemostili mezi elektrodami s vzdáleností elektrod 12-16 μ m a zjistili odpor o velikosti $10^{13}\Omega$ nebo i vyšší. Další měření, provedená na Pt elektrodě se vzdáleností elektrod 8 nm, ukázala ve volt-ampérové charakteristice nulový nárůst proudu v rozsahu 2 V, což v publikaci klasifikovalo DNA opět jako izolant [62]. Následně byla použita metoda SP (scanning probe) [67]. Jeden konec DNA byl navázán na izolační slídový substrát a na druhý bylo napařeno zlato. Druhou elektrodou byla mechanicky přitlačena zlatá jehla. Mezi zlatými elektrodami byl poté naměřen odpor $10^6\Omega$. U této metody byla později zjištěna vodivost samotného substrátu, vzhledem k jeho hydrofilním vlastnostem. Stejně velký odpor $10^6\Omega$ byl naměřen v prostředí TE pufru (10M Tris-HCl a 1mM EDTA). Měření ve vysokém vakuu kolem 10^{-10} Torr vykazovalo ve volt-ampérové charakteristice nulový nárůst proudu v rozmezí 2,8 V [63].

Druhá kategorie – polovodič

V měřeních vypovídajících o polovodičových vlastnostech DNA byl ukázán vliv vody vázané uvnitř šroubovice DNA, proto je možné některá měření spojit s kategorií 1, kdy DNA zbařená vody měla charakter izolantu.

První zmínku o dobrých vodivých vlastnostech v kategorii polovodičů podává práce Okahatova, na DNA získané z lososa v prostředí Na^+ pufru [66]. Vytvořili tenkou vrstvu

DNA (2000 párů bazí) a uspořádali orientaci molekuly pomocí vypínací jednoosé metody (uniaxial stretching method). Změřili elektrický odpor DNA ve vyrovnaném tenkém filmu s 5 μm zlatou elektrodou za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Hodnota odporu ve směru paralelním s orientací molekuly byla $10^5 \Omega\text{cm}$ a ve směru kolmém na orientaci řetězce DNA $10^9 \Omega\text{cm}$. Odpor neorientované DNA bylo v rozmezí 10^7 - $10^8 \Omega\text{cm}$. Při použití 10 μm dlouhého řetězce DNA a 5 μm vzdálených elektrod byl naměřen odpor $10^3 \Omega\text{cm}$ [68].

Fink a Schönenberger vyrobili 2 μm prasklinu ve zlaté folii, kterou přemostili λ -DNA v přítomnosti pufru. Měřili volt-ampérovou charakteristiku za pokojové teploty a tlaku 10^{-7} Torr. Druhou elektrodou byla opět zlatá jehla. Obdrželi lineární volt-ampérovou křivku s odporem $2,5 \cdot 10^6 \Omega$ při délce DNA 600 nm a $3,3 \cdot 10^6 \Omega$ při délce 900 nm [59].

Pomocí metody kavitační pertubace využívající mikrovlnné absorpce, byla zjištěna teplotní závislost vodivosti DNA v pásmu od 12 do 100 GHz [69]. Touto metodou byla také zjištěna závislost vodivosti na vlhkosti u jednořetězcové DNA a u dvou řetězcové DNA. Jejich rozdíl je však zanedbatelný. Detailní analýza ukázala, že závislost vodivosti DNA na teplotě je způsobena relaxační vlastností elektrických dipólů vody vázaných na DNA.

Metodou AFM (atomic force microscopy) byla měřena vodivost struktury poly(dG)poly(dC) v prostředí Tris-HCl na slídovém substrátu. Elektrický odpor se snižoval při vzdálenostech elektrod 250-50 nm a dosahoval hodnot $1 \Omega\text{cm}$ [70]. Využitím metody PCI-AFM (point-contact current image AFM) bylo detailně pozorováno chování závislosti vodivosti na vlhkosti. Kdy byla změřená vodivost DNA při 0% vlhkosti stejná jako vodivost samotné slídové spodní vrstvy. Z toho vyplynulo, že pozorovaná vodivost byla způsobena iontovou vodivostí vody.

Další měření byla provedena na nikované (poškozené) DNA, která měla strukturní defekty v cukr-fosfátové kostře a na nepoškozené DNA. Nepoškozená DNA vykazovala lineární průběh volt-ampérové charakteristiky s elektrickým odporem $1 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Na druhou stranu poškozená DNA vykazovala rozmezí 3V s nulovým nárůstem proudu ve volt-ampérové charakteristice. Tím naznačili, že energetický rozdíl je rovný energii potřebné k překonání strukturních poškození [71].

Yoo a kolektiv měřili elektrické vlastnosti řetězců poly(dG)poly(dC) a poly(dA)poly(dT) za přítomnosti pufru Tris-HCl ve vakuu a teplotách od 4,2K až po pokojovou teplotu s použitím zlaté elektrody ve vzdálenosti 20nm na SiO_2 podkladu [72]. Elektrický odpor poly(dG)poly(dC) a poly(dA)poly(dT) za pokojové teploty byl 1,3 a 100 M Ω .

Další práce ukazuje na 1-2 V rozmezí nulového nárůstu proudu ve volt-ampérové charakteristice, při měření vodivosti DNA navázané ke zlatým elektrodám přes oligomerní řetězce na obou stranách [60].

Třetí kategorie – vodič

Kusumov a kolektiv přemostili Re/C elektrodu se submikronovou vzdáleností elektrod na slídovém podkladu s λ -DNA [58]. Měřena byla teplotní závislost od 0,05 K až po pokojovou teplotu. Elektrický odpor většiny vzorků byl $10^5 \Omega$ nebo menší. Jeden ze vzorků vykazoval supravodivost kolem teploty 1 K. Tuto supravodivost si však

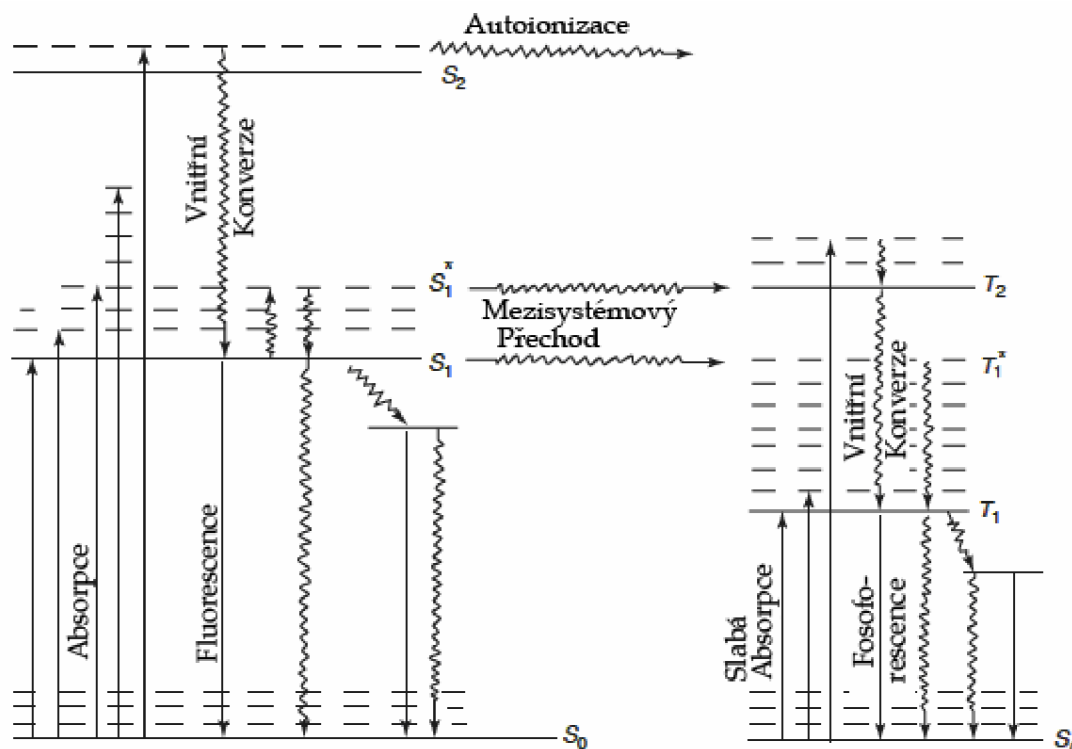
vysvětlovali kontaminací vzorku C nebo Re. Žádná další následující měření však nebyla provedena a mechanismus vodivosti DNA zůstává nejasný.

Z hlediska aktuálně známých elektrických vlastností DNA, považujeme tuto molekulu za izolant nebo polovodič s širokým zakázaným pásem. Voda a všeobecně vlhkost spolu s přítomností pufru mají velký vliv na vodivost DNA a iontová vodivost vody v molekule dominuje nad vodivostí v atmosférickém prostředí. DNA se odlišuje od ostatních organických polymerů náhodným uspořádáním bází a v takovém případě je považována za izolant. V případě periodického uspořádání bází může jít o polovodič. V počátcích výzkumu elektrických vlastností DNA se nebral v úvahu vliv pufru a vlhkosti absorbované molekulou, což se změnilo díky možnosti kontrolovat vodivost DNA dopováním. Kontrola však stále zůstává obtížná z hlediska závislosti na pořadí bází v molekule a struktuře. DNA je slibný elektronický materiál nanoskopických rozměrů, který je elektron přenášející materiál pokud vycházíme z vodivostních charakteristik ve vakuu a za atmosférického tlaku byla pozorována převážně iontová vodivost.

Kapitola 4

Optické vlastnosti organických polovodičů

Základní vlastností látek s konjugovaným systémem dvojných vazeb je absorpce elektromagnetického záření v oblasti ultrafialového a viditelného záření. Důsledkem absorpce elektromagnetického záření je excitace elektronů. Když je světelné kvantum absorbováno molekulou, dochází ke změně elektronové konfigurace na konfiguraci odpovídající excitovanému stavu. Absorpce světla organickou molekulou v základním stavu (S_0) způsobí excitaci (skok) jednoho elektronu z původně nízko ležícího obsazeného orbitalu do neobsazeného orbitalu s vyšší energií. Může dojít k vytvoření jednoho ze dvou elektronově rozdílných excitovaných stavů: a) singletní stav (S_1) charakterizovaný energií základního vibračního stavu E_S , kde jsou spiny obou elektronů antiparalelní; b) tripletní stav (T_1) charakterizovaný energií základního vibračního stavu E_T , kde jsou spiny elektronů paralelní. Vytvoření singletního stavu přímou excitací je z kvantově - mechanického hlediska nejpravděpodobnější. Excitovaná molekula se bez ohledu na způsob excitace může zbavit přebytečné energie různými deaktivacími procesy: a) zářivými (emise světla - fluorescencí nebo fosforescencí); b) nezářivými (zvýšením tepelné energie systému; c) fotochemickými reakcemi. Fotochemie organických molekul za pomoci těchto termínů nejčastěji ilustruje pomocí Jabloňského diagramu (Obr. 20).



Obr. 20 Schématický diagram znázorňující energetické hladiny různých excitovaných stavů. S_0 je základní stav; S_1 a S_2 jsou první a druhý excitovaný singletní stav; S_1^* je vyšší vibrační hladina S_1 ; T_1 a T_2 jsou první a druhý excitovaný tripletový stav; T_1^* je vyšší vibrační hladina T_1 ; \rightarrow znázorňuje zářivý přechod; \rightsquigarrow Nezářivý přechod; --- Vibrační hladinu; — Elektronovou hladinu.

4.1. Absorpce a emise

Zvýšení nebo snížení elektronové energie u molekul vede ke změně elektronového stavu, kdy elektron migruje mezi různými vazebnými, nevazebnými a antivazebnými orbitály, které jsou k dispozici pro daný elektron. Přejchody se navíc odehrávají i mezi jednotlivými rotačními a vibračními hladinami. Když systém absorbuje kvantum energie, stane se excitovaným a může se mimo jiné deaktivovat emisí, tzn. vyzářením světelného kvanta. Absorpce záření molekulou je základní podmínkou každého fotofyzikálního nebo fotochemického procesu. Elektronová absorpční a emisní spektra poskytují důležitou informaci o struktuře, energii a dynamice elektronově excitovaných stavů.

Elektronově excitované stavy molekul jsou energeticky nevýhodné, a proto velmi rychle přecházejí do energeticky výhodnějších stavů, takže jejich doba života bývá krátká. Ztráta přebytečné energie excitovaných stavů se může uskutečnit zářivými (fotoluminiscenčními) a nebo nezářivými přechody.

Fotoluminiscence je tedy emise fotonu z elektronového excitovaného stavu. Pro optickou charakterizaci konjugovaných polymerních systémů ji můžeme rozdělit na dva typy - fluorescence a fosforescence - v závislosti na podstatě excitovaného stavu a stavu základního. Pokud je luminiscenční materiál excitovaný ze základního stavu do stavu s

vyšší energií (Obr. 20) a jeho zpětný přechod do základního stavu probíhá samovolně za současné emise světla s dobou trvání cca 10^{-9} s až 10^{-5} s po excitaci, nazýváme tento jev fluorescencí. O opožděné fluorescenci hovoříme, pokud emise světla prochází metastabilním stavem následovaným zpětnou excitací do excitovaného stavu díky opětovnému přijetí energie a světelná emise přetrvává v rozsahu milisekund až sekund po ukončení excitace.

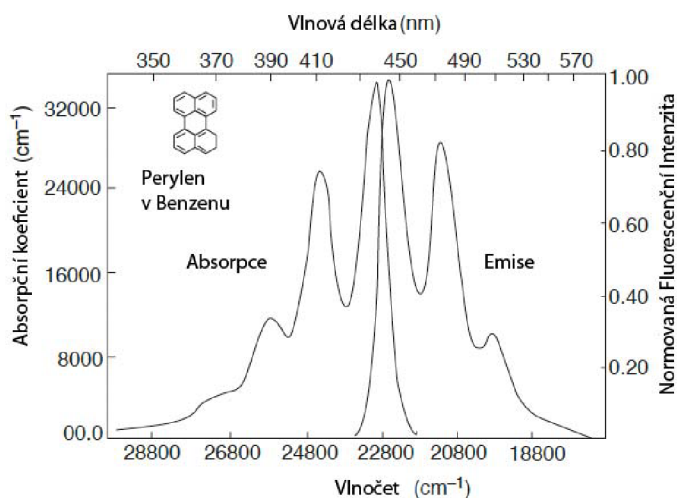
V singletním excitovaném stavu má elektron v orbitalu o vyšší energii opačný spin než elektron v orbitalu s nižší energií, což znamená, že elektrony jsou párovány. V tomto případě, přechod elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší je kvantově mechanicky možný a tedy vede k emisi fluorescence. Naproti tomu, pro tripletní stav, tyto dva elektrony, jeden ve vyšší energetické hladině a ostatní v nižší energetické hladině, mají stejnou orientaci spinu, tedy jsou nepárovány a návrat elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší není možný. To naznačuje, že změna v orientaci spinu je potřeba pro přechod elektronu z tripletního excitovaného stavu do singletního základního. Proto je počet světelných emisí za sekundu malý a doba života emise fosforescence dlouhá.

Původně byly oba fenomény odlišovány tím, zda jsou pozorovatelné pouhým okem při osvětlení látky nebo i poté, co osvětlení skončilo. Pokud emise záření skončila ihned s osvětlením, byla označována jako fluorescence. Pokud trvala, jev byl označen jako fosforescence.

Fluorescence

V případě fluorescence mohou být singletní excitony tvořeny nejenom přímou absorpcí světla, ale také nepřímo anihilací dvou tripletních stavů. Fluorescence tvořená singletními excitony, které jsou generovány přímo světelným zářením nebo jiným externím vlivem, je považována za fluorescenci okamžitou, a fluorescence tvořená nepřímo přes rozpad tripletu je fluorescencí zpožděnou. Jak již bylo zmíněno, nejčastěji je absorpce a emise světla ve většině organických materiálů popsána.

Fluorescenční spektra se liší v závislosti na struktuře a defektech fluoroforu, a také v závislosti na použitém rozpouštědle (vliv hypsochromního a bathochromního posunu). Typické fluorescenční spektrum je možné ukázat na příkladu perylenu rozpuštěném v benzenu (Obr. 21). Absorpční spektrum je vždy posunuto do oblasti kratších vlnových délek oproti fluorescenci. Rozdíl mezi maximem absorpce a fluorescence se označuje jako Stokesův posun.



Obr. 21 Typické spektrum absorpce a fluorescenční emise perylenu v benzenu.

Fosforescence

Jak již bylo zmíněno je fosforescenční emise způsobená zářivým přechodem mezi dvěma stavy o rozdílném spinu, například $T_1 \rightarrow S_0$ (Obr. 20). Absorpce světla vedoucí k přímé populaci tripletního stavu ze základního stavu singletního je zakázána. Proto nejčastěji k fosforescenci dochází přes mezisystémové přechody z S_1 do tripletního T_1 . Tripletní stav T_1 je obvykle energeticky níže než stav S_1 , a proto je vlnová délka fosforescence delší než je u fluorescence. Stejně jako fluorescenční spektrum, i fosforescenční spektrum v mnoha případech reflektuje zrcadlový obraz absorpce základního stavu a může zobrazovat vibrační strukturu základního stavu molekuly.

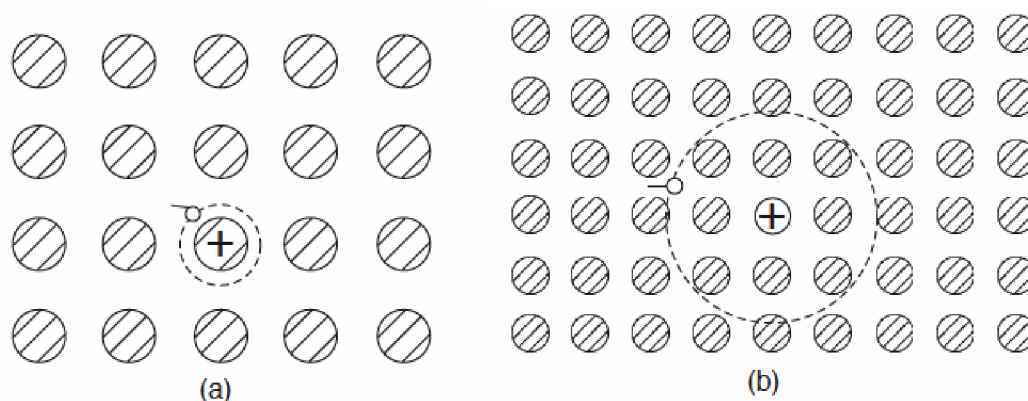
Zhášení fluorescence (quenching)

Fluorescence může být ovlivněna přidáním jiné látky. Tato zhášející molekula Q způsobí deaktivaci excitovaného stavu fluoroforu. Fluorescence může být zhášena specifickými polárními nebo akceptorovými molekulami. Akceptorová molekula však může tvořit s excitovaným donorem excitovaný dimer a stav přenosu náboje, který je později disociován externím elektrickým polem a vznikají tak volné nosiče náboje. Typy deaktivace excitovaného stavu mohou být absorpční $A_2 + h\nu \rightarrow A_2^*$ s rychlostní konstantou $k_a[A_2]$ dále fluorescenční $A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu$ s rychlostní konstantou $k_f[A_2^*]$, zhášení zhášecí molekulou Q a to procesem $A_2^* + Q \rightarrow A_2 + Q^*$ a konstantou $k_Q[A_2^*][Q]$, relaxační $A_2^* \rightarrow A_2$ pro $k_{ic}[A_2^*]$, a před disociačním procesem $A_2^* \rightarrow A + A$ s $k_p[A_2^*]$. Kde $[A_n]$ reprezentuje koncentraci molekul. Účinnost každého fotochemického procesu může být kvantifikována kvantovým výtěžkem η (poměr pozorované střední doby dohasínání fluorescence a radiační doby života excitovaného stavu bez zhášecích mechanismů).

4.2. Exciton

Excitonem je označován nenabíjící elektronový excitovaný stav v ideálním dielektriku. Excitony se dají posuzovat jako vázané stavy elektronů a děr. Při absorpci světla excitony se nemění vodivost polovodičového krystalu. Tato experimentální skutečnost se dá vysvětlit předpokladem, že při absorpci světla se vytváří páry elektronů a děr. Takto vázané stavy mají nižší energii, než je energie volného ionizovaného páru elektron-díra. Energetické hladiny excitonů leží tedy v zakázané oblasti, to znamená, že jejich energie je menší než je hrana vodivostního pásu. Pokud jsou elektron a díra vzájemně vázány tvoří elektroneutralní komplex, který nepřispívá k vodivosti.

V organických látkách v pevné fázi nedochází k přímé fotoionizaci. K této fotoionizaci dochází ve dvou krocích. Z počátku je vytvořen pár elektron díra, který se může následně disociovat působením tepelně aktivované difúze. Excitony mohou být klasifikovány do dvou skupin na základě dvou rozdílných aproximací. Jedna je založena na aproximaci těsné vazby, poprvé popsané Frenkelem a Peierlsem a obecně označovaná za Frenkelův exciton. Další aproximací je slabě vázaná Wannierova aproximace popsaná Wannierem a Mottem, exciton je označován za Wannierův (Obr. 22).



Obr. 22 Schématické znázornění a) Frenkelova excitonu s malým radiusem a b) Wannierova excitonu.

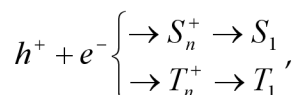
Poloměr Frenkelova excitonu je v řádu jedné mřížkové konstanty, zatímco Wannierův exciton má poloměr několika řádů této mřížkové konstanty (Obr. 22). Z toho vyplývá, že v modelu pevných vazeb Frenkelova excitonu jsou atomy nebo molekuly dobře odděleny jako je tomu například v molekulárním krystalu. V tomto případě jsou elektron a díra blízko u sebe a interagují na základě elektrických přitažlivých sil. Pro model slabých vazeb Wannierova excitonu je dielektrické médium součástí páru excitovaného elektronu a díry. To snižuje vzájemné působení elektrických přitažlivých sil mezi elektrony a dírami, což znamená, že orbit excitovaného elektronu obklopuje více atomů. Z toho vyplývá, že pro popis excitovaného stavu Wannierova excitonu musí být brán zřetel na působení elektrických přitažlivých sil dielektrika.

Koncept excitonu u polymerních konjugovaných systému je komplikovanější. Když si představíme třídímenzionální polymerní krystal, je excitace na každém řetězci mobilní a považována za exciton Frenkelův. Na druhou stranu je elektronická struktura každého

polymerního řetězce vnímána jako jednodimenzionální, a proto je exciton uvnitř každého řetězce popisován jako exciton Wannierův.

Rozpad excitonu nastává přes zářivý (fotoluminiscenční) a nebo nezářivý proces. Studium fotoluminiscence oligomeru PPV se ukázalo, že pokles frekvence maxima fluorescence s rostoucí délkou oligomeru je omezeno dosažením limitní hodnoty odpovídající délce polymerního řetězce s 6-ti až 7-mi monomerními jednotkami (~4 nm). Fotoluminiscence s touto limitní hodnotou frekvence se vyskytuje u tenkých vrstev PPV, což dokazuje, že v tenké vrstvě oligomery dosahují 6 až 7 monomerních jednotek a obsazují jeden řetězec [73]. Podobné chování můžeme pozorovat i u dalších derivátů PPV. Bylo popsáno, že jednořetězcové excitony o délce a vazebné energii podobné té v PPV jsou také generovány např. v polydiacetyleny [74].

Další možností vzniku excitonu je rekombinace nosičů náboje (elektronů a děr). Rekombinace nosičů náboje může probíhat pouze u excitované látky. Jestliže je aspoň jeden z páru elektron-díra mobilní, potom může k rekombinaci dojít procesem



kde S_n^+ a T_n^+ jsou výše excitované stavy sigletní a tripletní a S_1 a T_1 jsou stavy singletní a tripletní v nejnižším excitovaném stavu. Je možné generovat elektrony a díry individuálně v oddělených oblastech vzorku a s využitím elektrického pole přivést nosiče dohromady. Procesem elektroluminiscence potom označujeme zářivý rozpad excitonu z S_1 do S_0 nebo z T_1 do T_0 .

Procesy pohybu excitonu: proces transportu a přesunu energie

Procesem transportu energie máme na mysli proces, který zahrnuje jednu akceptorovou molekulu a jednu donorovou molekulu, zatímco přesun energie se vztahuje k procesu pohybu excitonu. Obvykle je tento přesun energie složen z několika transportních kroků, pokud není některý z nich znemožněn zachycením pastí.

V konjugovaných polymerech ovlivňuje šířku zakázaného pásu segmentu délka nepřerušené konjugace (tzv. efektivní délka konjugace). Pro exciton vzniklý na kratším řetězci (o větší energii zakázaného pásu) je tedy energeticky výhodnější přesunutí na řetězec delší (o menší energii zakázaného pásu). Vytvořením rozhraní molekulami s různými elektronovými afinitami v blízkosti konjugovaného řetězce, můžeme přispět ke zlepšení přenosu elektronu mezi molekulami. Proces fotoexcitovaného přenosu náboje způsobí rozdělení vázaných nábojů (páru elektron-díra). Takovéto rozhraní mezi donorem a akceptorem elektronu je podobné heteropřechodu u polovodičů a vede k vysoké fotovodivosti využitě například pro konstrukci organických solárních článků. Opačný proces vytvoření excitonu na rozhraní donor-akceptorového páru dodáváním elektronů a děr pomocí externího elektrického zdroje proudu způsobí elektroluminiscenci, jako je tomu u organických světloemitujících diod (OLED).

Polarony

Pojem polaron pochází z klasických polárních krystalů, kde náboj, například elektron, odpudí okolní elektrony přitahované jádrem, což vede k polarizaci mřížky v jeho blízkém

okolí. Přítomnost náboje mění energetickou strukturu materiálu: snižuje energii stavu, ve které byl daný elektron před polarizací. Polarony jsou lokalizované nosiče náboje, které při pohybu mění strukturu polymeru. Tento fakt je činí mnohem méně pohyblivé než klasické nosiče náboje a to vede k nižší vodivosti. Tyto kvazi-částice mohou být rozpoznány vznikem dalšího energetického pásu pozorovaného uvnitř zakázaného pásu polovodičů, za použití citlivých detekčních technik, jako je fotoindukovaná absorpční spektroskopie.

Publikována byla také přítomnost polaronového páru [75-77]. Polaronový pár se od excitonového liší tím, že excitovaný elektron a díra jsou odděleny na okolních řetězcích, což s jejich charakteristickou deformací v polymerním řetězci vytváří negativní P^- a pozitivní P^+ polaron mezi nimiž působí elektrická přitažlivá síla. S termální energií $P^+ - P^-$ se pár může rozdělit na jednotlivé řetězce, které jsou mnohem dále a tím se snižuje působení přitažlivých elektrických sil. Jestliže je přitažlivost větší než $k_B T$, pak takový pár považujeme za samostatný polaronový pár. Polaronové páry jsou v podstatě excimery - diméry, které jsou stabilní pouze v excitovaném stavu. Tyto páry byly také označovány za nepřímé excitony nebo excitony přenosu náboje. Původně bylo předpokládáno, že dva polarony mohou být na různém segmentu konjugace spíše než na rozdílných řetězcích. Kvůli velké velikosti polaronu by elektrická přitažlivá síla byla příliš malá, aby byly přitahovány i v tomto případě.

Kapitola 5

Elektrické vlastnosti organických polovodičů

Popis podstaty transportu náboje a tudíž elektrické vodivosti je stěžejní otázkou elektrické charakterizace materiálů.

5.1. Model transportu náboje v neuspořádaném organickém systému

V elektrickém poli se mohou π elektrony transportovat delokalizovanými orbitály molekuly, pokud jim je dodána dostatečná energie. S růstem konjugovaného systému dvojných vazeb pak roste elektrická vodivost molekuly. Podle teoretických výpočtů by polymerní řetězec od určité délky mohl mít kovovou vodivost. Ve skutečnosti zde působí faktory omezující delokalizaci elektronů. Jedním z nich je kmitání atomů v řetězci kolem rovnovážné polohy v důsledku tepelného pohybu, což má za následek změnu délek vazeb. Dále bývá narušena koplanarita molekul díky sterické interakci velkých substituentů.

Pohyblivost nosičů náboje v organických polovodičích je stále mnohem nižší než v běžném anorganickém materiálu. Představen bude teoretický model, který je běžně používán k analýze transportu náboje v polymerech. Přeskok náboje v neuspořádaných systémech je využíván k vysvětlení závislosti pohyblivosti nosiče náboje na elektrickém poli a teplotě.

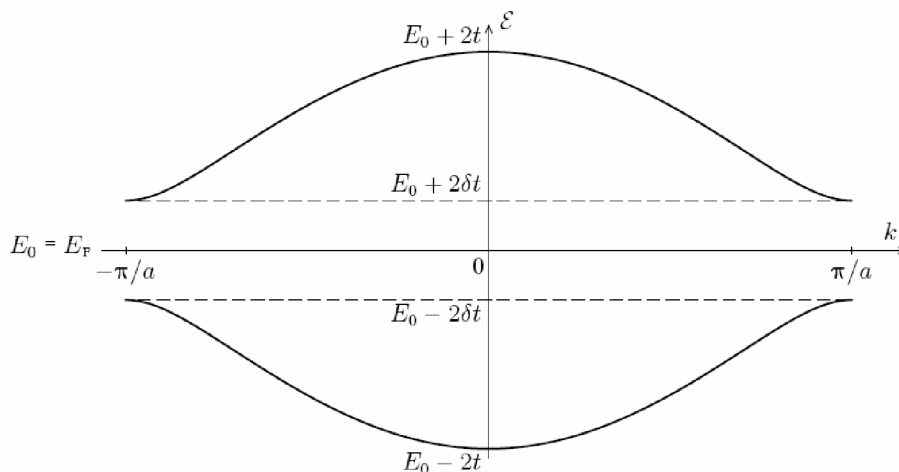
O ideálním krystalu hovoříme jako o tří-dimenzionálním uspořádání s nekonečně se opakujícími strukturními jednotkami v prostoru. Jejich struktura může být popsána jako uspořádaná mřížka s pevnou vazbou atomů. Pro křemík nebo germanium tato pevná vazba vede k formování řetězce nelokalizovaných energetických pásů oddělených zakázaným energetickým pásem [78]. Nosiče náboje dodané polovodiči se pohybují v těchto energetických pásech s relativně velkou střední volnou drahou. Rozptyl nosičů významně ovlivňuje pohyblivost nosičů, která závisí na efektivní koncentraci vodivých elektronů a na teplotě. Pohyblivost nosiče je pro čistý anorganický polovodičový krystal, jako je křemík, v řádu 10^{-1} m²/Vs. Stavba polymerní struktury bývá narušena chemickými a strukturními defekty, jako jsou kličky a zakroucení. Experimentálně bylo zjištěno, že pohyblivost v takovýchto neuspořádaných systémech dosahuje hodnot v řádu $10^{-10} - 10^{-7}$ m²/Vs [79-81], což je řádově nižší než pro uspořádané systémy organických krystalů nebo zmíněný anorganický křemík. Existuje několik modelů transportu, které jsou v dobré shodě s výsledky experimentálních měření pro některé konkrétní systémy, ale neexistuje komplexní řešení, které by bylo k dispozici vzhledem k rozmanitosti a složitosti těchto systémů.

Absence ideálního 3D periodického uspořádání v mřížce v neuspořádaném polymerním polovodiči komplikuje popis procesu transportu náboje v podmínkách standardního modelu polovodiče. K překonání energetického rozdílu mezi dvěma polarizovanými stavy, nosiče absorbují nebo emitují fonony. Tento proces fononem vyvolaného přeskočení byl navržen Conwellem [82] a Mottem [83] ve spojitosti s kovovou vodivostí v anorganických polovodičích a později Pinesem, Abrahamem a Andersonem [84] pro proces relaxace elektronu v křemíku. Mott popisuje skokový transportu v prostředí konstantní hustoty stavů (DOS- z angl. Density of States) , kdy argumentuje, že skok na delší vzdálenost nebo skok do vyšších energií jsou stejně důležité. A v takovémto systému je vodivost závislá na teplotě $\sigma \propto \exp\left[-(T_1/T)^{1/4}\right]$, kde $T_1 = 128/9\pi a^3 N_F k_B$, N_F je hustota stavů při Fermiho hladině a a je velikost lokalizovaného stavu [85]. Abraham a Miller navrhli skokový model založený na jedno-fononovém skoku [86] . Popisují případ lehce dopovaného polovodiče za velmi nízké teploty. V tomto případě jsou energetické hladiny blízko u sebe a pravděpodobnost, že elektron na jedné straně absorbuje fonon a přeskóčí je vysoká. Míra přeskočení nosiče z obsazeného i do neobsazeného j lokalizovaného donorového stavu závisí na velikosti energetické bariéry $E_j - E_i$ a vzdálenosti R_{ij} mezi stavy i a j

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B}\right) & \text{pro } E_j > E_i, \\ 1 & \text{pro } E_j < E_i \end{cases} \quad (2)$$

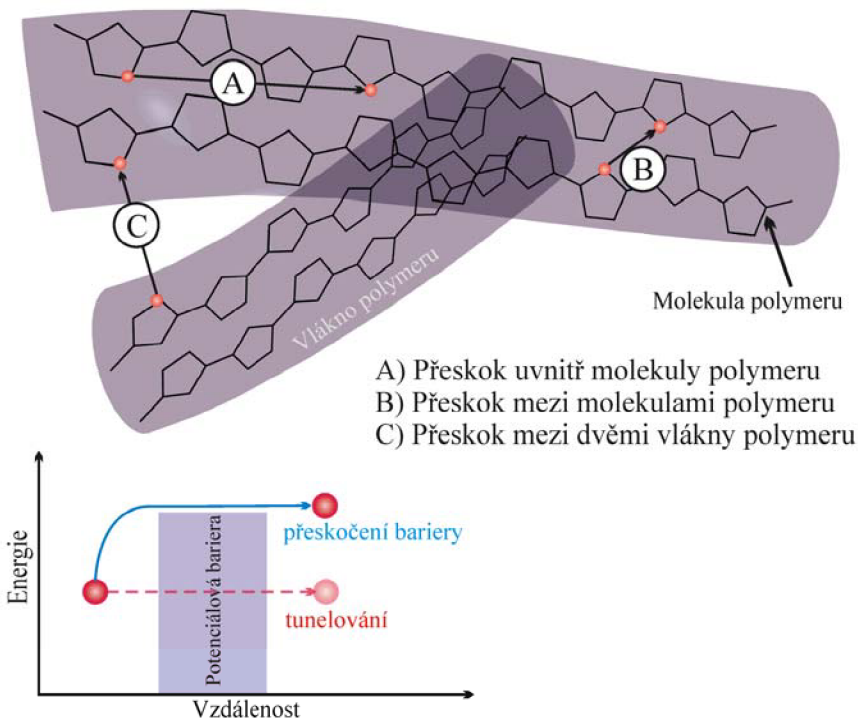
kde ν_0 je přeskok, γ je inverzní lokalizovaná délka a k_B je Boltzmannova konstanta. První exponenciální tvar, kdy $E_j < E_i$ reprezentuje možnost tunelování a druhý exponenciální vztah počítá s teplotní závislostí fononové hustoty. Pokud je použit tento model pro polymerní polovodiče je nutno brát v úvahu následující: konjugované segmenty polymeru hrají úlohu téměř izolovaných stavů a rovnice platí i pro vyšší teploty.

Dalším modelem, popisující analogii mezi polymerním řetězcem a krystalem anorganického polovodiče je těsnovazebný model Su-Schrieffer-Heegerův (SSH). Tento model vychází z předpokladu pravděpodobnosti přeskočení elektronu mezi sousedními atomovými orbitály, která roste se zmenšující se vzdáleností atomů. Na příkladu polyacetyleny je zobrazeno grafické řešení SSH modelu. Polyacetylen je možné považovat za jednodimenzionální polovodič s šířkou zakázaného pásu přibližně 1,5 eV [87]. Uprostřed zakázaného pásu leží Fermiho hladina s energií $E_F = E_0$ (Obr. 23).



Obr. 23 Pásová struktura SSH modelu trans-polyacetyleny. Všimneme si, že je tvořena dvěma pásy šířky $2(t-\delta t)$, kde t znamená amplitudu (maximální pravděpodobnosti) přeskočení elektronu mezi dvěma sousedními atomy. Model polyacetyleny počítá se střídáním dvou různých vzdáleností atomů uhlíku (jednoduchá a dvojná vazba) mající amplitudu přeskočení $(t+\delta t)$ a $(t-\delta t)$. Zakázaný pás má šířku $4\delta t$. Uprostřed něj leží Fermiho hladina s energií $E_F = E_0$.

Transport elektronů celým objemem pevného materiálu je omezen mezimolekulárními vzdálenostmi. Ty působí jako potenciálové bariéry, které musí nosiče náboje překonat přeskokem či tunelováním.



Obr. 24 Přenos nosičů náboje a) v rámci řetězce polymeru, b) mezi dvěma řetězci polymeru, c) mezi dvěma vlákny polymeru. Pokud částice má dost energie překoná potenciálovou bariéru přeskokem. Pokud ne, může s určitou pravděpodobností elektron bariérou protunelovat.

Situaci znázorňuje Obr. 24. Zde jsou dvě polymerní vlákna tvořena řetězci polymeru. V rámci tohoto systému může dojít k několika typům přenosu náboje. Nejméně energeticky náročný je přenos náboje v rámci molekuly. Pokud má být nosič náboje přenesen mezi dvěma molekulami polymeru, pak již musí překonávat větší potenciální bariery. Jestliže nosič náboje nemá potřebnou energii pro přeskok bariery, pak existuje určitá pravděpodobnost, že přes ni protuneluje. To závisí na šířce bariery, která pokud je menší než její výška, pak pravděpodobnost tunelování roste.

Výsledná vlastní vodivost π konjugovaného materiálu je tedy součtem vlastností jak jednotlivých molekul látky, tak jejich uspořádáním v materiálu. Matematicky lze elektrickou vodivost σ , vyvolanou transportem jednoho typu nosiče náboje vyjádřit vztahem

$$\sigma = qn\mu F, \quad (3)$$

kde q je volný náboj, n je koncentrace nosičů náboje a μ je jejich pohyblivost v elektrickém poli intenzity F . Jestliže jsou v organickém materiálu nosičem náboje elektrony a díry, pak tento vztah nabývá tvaru:

$$\sigma = eF(n_e\mu_e + n_d\mu_d). \quad (4)$$

V tomto případě je náboj q rovný elementárnímu náboji a vodivost materiálu je dána součtem součinu hustoty a pohyblivosti elektronu $n_e\mu_e$ a děr $n_d\mu_d$.

5.2. Proudý omezené prostorovým nábojem

Otázka proudů omezených prostorovým nábojem (angl. Space-charge-limited currents-SCLS) může být matematicky řešena využitím rovnice proudové

$$j = e\mu \left[n_f(x)F(x) - \frac{k_B T}{e} \frac{dn_f(x)}{dx} \right] \quad (5)$$

a rovnice Poissonovy

$$\frac{dF(x)}{dx} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} [n_s(x) - n_{s0}], \quad (6)$$

kde $\varepsilon_0\varepsilon_r$ je permitivita materiálu, $n_s(x) = n_t(x) + n_f(x)$ a $n_{s0} = n_{t0} + n_{f0}$ jsou celkové hustoty nosičů nábojů ve vzorku (hustoty zachycených $n_t(x)$ a volných nosičů $n_f(x)$) v okamžiku, kdy je přiloženo napětí respektive je dosaženo termodynamické rovnováhy. Předpokládejme dostatečně vysokou injekci, aby koncentrace tepelně generovaných nábojů byla zanedbatelná v porovnání s injektovanými nosiči. V homogenních vzorcích pro předpětí překračující $k_B T/e$ je také možné zanedbat příspěvek difusního proudu (druhý člen rovnice XY). Za takovýchto podmínek můžeme odvodit základní rovnici popisující volt-ampérové charakteristiky nazývané Childův zákon

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_L^2}{L^3}. \quad (7)$$

V reálných vzorcích je očekáváno, že lokalizovaný stav ovlivňuje koncentrace volných nosičů náboje. Na základě toho mohou být výše zmíněné rovnice vyřešeny, pokud je

známa hustota volných a lokalizovaných nosičů. Jestliže si představíme ustálenou situaci, jsou tyto dva parametry spojeny přes přechodný kvazi ustálený stav Fermiho hladiny, hustota volných nosičů je dána Boltzmanovou statistikou a hustota zachycených nosičů je dána Fermi-Diracovou statistikou:

$$n_i(x) = \int_{E_L}^{E_U} h(E, x) f[E_F(x) - E] dE, \quad (8)$$

kde $f[E_F(x) - E] = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F(x) - E}{k_B T}\right) \right]^{-1}$ je Fermi-Diracovou funkcí a $h(E, x)$ je hustota stavů (DOS z angl. Density of States). Je vhodné si také zavést parametr Θ ($\Theta \leq 1$).

$$\Theta = \frac{n_f(x)}{n_s(x)} = \frac{n_f(x)}{n_f(x) + n_i(x)}. \quad (9)$$

Při průchodu stejnosměrného elektrického proudu dochází k posunu Fermiho hladiny z termodynamické rovnováhy směrem k transportnímu pásu. Volt-ampérová charakteristiky SCLC závisí na poloze této kvazi-Fermiho hladiny v blízkosti sběrné elektrody s ohledem na energie lokalizovaných stavů. U vzorků s lokalizovanými stavy nad kvazi-Fermiho hladinou jsou všechny pasti mělké (past se vyprázdní tepelně dříve, než dojde k rekombinačnímu vybití s opačným nábojem) a parametr Θ je prakticky nezávislý na pozici E_F a následně ani na napětí přiloženém na vzorek ($E < E_c$).

$$\Theta = \frac{N_b}{\int_{-\infty}^{+\infty} h(E) \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T}\right) dE} < 1. \quad (10)$$

Pro reálné vzorky získáme rovnici (při zanedbání difúzního proudu)

$$j = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \Theta \frac{U_L^2}{L^3}. \quad (11)$$

Zatímco je proud stále úměrný druhé mocnině přiloženého napětí, je však menší než tomu bylo v případě Childova zákona. Je třeba zdůraznit, že Θ , přestože je nezávislé na napětí, závisí obecně na tvaru funkce DOS $h(E)$ [88].

Integrál objevující se v těchto rovnicích lze řešit pouze tehdy, pokud funkce DOS je předem stanovena, tudíž neexistuje předem stanovené vlastnosti popisující volt-ampérové charakteristiky SCLC. Lze však získat přibližné řešení typických distribucí. Shrnutí možných řešení jsou v následující tabulce (Tabulka 1).

Tabulka 1 - Některé asymptotické rovnice popisující tvar volt-ampérové charakteristiky pro ohmický režim a režim SCLS typických rozdělení pastí.

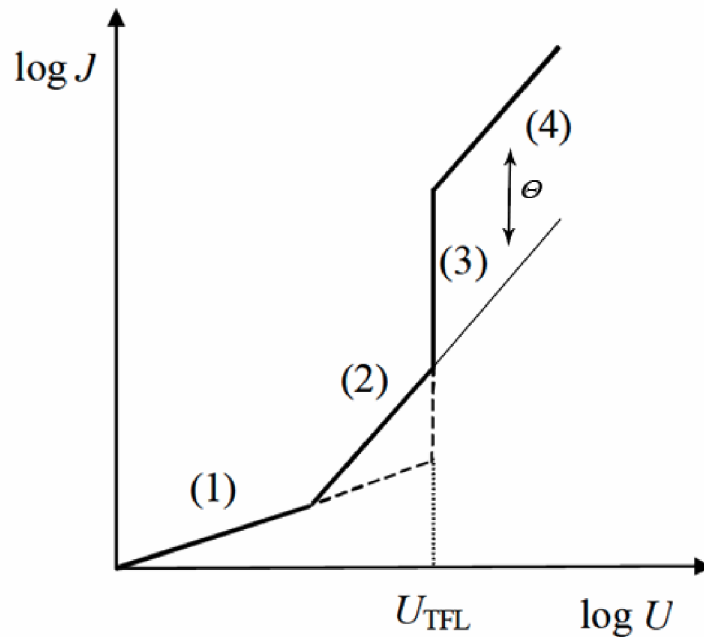
Rozdělení pastí	volt-ampérová závislost	
ohmická oblast	$j = e\mu n \frac{U}{L}$	
ideální izolant bez pastí $T_C \rightarrow 0$	$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_L^2}{L^3}$	Childův zákon ($\Theta = 1$)
mělké pasti, jakéhokoliv rozdělení ($T > T_C$)	$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \Theta \frac{U_L^2}{L^3}$	parametr Θ je závislý na koncentraci a hloubce pastí
hluboké pasti ($T_C \rightarrow \infty$)	$j \approx \lim_{m \rightarrow \infty} U^m$	U_{TFL} ; naplněny všechny pasti
Pasti distribuované kolem Fermiho hladiny		
Exponenciální rozdělení ($l = T_C / T$) $T < T_C$	$j = A' \frac{U_L^{(l+1)}}{L^{(2l+1)}}$	parametr A' závisí slabě na l , hloubce pasti a hustotě
Gaussovo rozdělení ($\alpha = T_C / T$) $T > T_C$, resp. $T < T_C$	$j = \frac{A'' U_L^{(\alpha+1)}}{(1 - B'' U) L^{(2\alpha+1)}}$	Parametry A'' a B'' závisí na hloubce, hustotě pastí
Homogenní rozdělení ($T_C \rightarrow \infty$)	$j = A \frac{U_L^2}{L} \exp\left(B \frac{U_L^2}{L^2}\right)$	parametry A a B jsou nezávislé na napětí a tloušťce vrstvy

Budeme-li předpokládat, že se rozdělení nachází mezi energiemi E_L (HOMO) a E_U (LUMO), při určitém napětí, je kvazi-Fermiho hladina dostatečně vysoko a všechny lokalizované stavy se nacházejí pod touto hladinou (tzv. hluboké stavy) a prakticky všechny stavy jsou naplněny a $\Theta \approx 1$. Vzorek by se tedy měl chovat jako bez pastí a měl by odpovídat Childově zákonu. Napětí při kterém jsou naplněny všechny pasti je obecně nazýváno napětí plných pastí (z angl. trapped-filled-limit voltage) U_{TFL} a může nabývat

$$\text{hodnot } U_{\text{TFL}} = \frac{eH_l L^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (12)$$

kde H_l je celková koncentrace lokalizovaných stavů.

Grafické znázornění volt-ampérové charakteristiky SCLC pro izolant a nebo polovodiče s širokým zakázaným pásem je na Obr. 25.



Obr. 25 Schéma SCLC charakteristiky pro izolant s jednou hladinou pastí. (1) ohmická oblast s termickou generací nosičů ($\sim U^1$), (2) mělké monoenergetické pasti ($\sim U^2$), (3) zaplnění pastí, (4) Childův zákon ($\approx U^2$) Čárkovaná křivka představuje situaci v přítomnosti hluboké pasti.

Jak roste proud v důsledku růstu přiloženého pole je energetická hladina kvazi-Fermiho hladiny posunuta blíže k valenčnímu pásu (pro díry) a eventuálně může překročit energetickou hladinu pasti ($U = U_{TFL}$). V tomto okamžiku pasti začínají být naplněny a následný nárůst napětí vede k zavedení volných nosičů, které nemohou být v pasti. To lze experimentálně pozorovat, jako poměrně náhlý a významný nárůst proudu. Pokud existuje více než jedna diskrétní hladina pasti, potom budeme pozorovat více ostrých nárůstů proudu, jak kvazi-Fermiho hladina prochází každou past. Jestliže pasti nejsou diskrétní, ale jsou rozděleny kontinuálně v energii v souladu s funkcí DOS, experimentálně pozorovaná síla v závislosti J na U^n ($n \approx m$ kde m je sklon logaritmické závislosti volt-ampérové charakteristiky) popisuje způsob, jak se mění koncentrace pastí s energií zakázaného pásu. Jestliže je sklon m vysoký, koncentrace pastí má tendenci stát se nezávislá na energii pastí. Naopak, pokud je m malé, potom se koncentrace pastí mění rychle a U roste. Zatímco exponenciální distribuce pastí může být rozumnou aproximací pro energie blízké hraně pásu, je zde evidence, že aktuální distribuce pastí do zakázaného pásu bude Gaussova.

Kapitola 6

Výsledky a závěry

6.1. Seznam autorových publikací

Seznam odborných časopiseckých článků chronologicky řazený

[S1] Weiter, M.; **Navrátil, J.**; Vala, M.; Toman, P., *Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers*. European Physical Journal Applied Physics, 2009. p. 10401- 10406

[S2] Weiter, M.; Salyk, O.; Bednář, P.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Zmeškal, O., *Morphology and properties of thin films of diketopyrrolopyrrole derivate*, 2009. p. 148 - 152

[S3] Kratochvílová, I.; Král, K.; Bunčeka, M.; Nešpůrek, S.; Todorciuc, T.; Weiter, M.; **Navrátil, J.**; Schneider, B.; Pavluch, J., *Scanning tunneling spectroscopy study of DNA conductivity*. Central European Journal of Physic, 2008, p. 422 - 426

[S4] **Navrátil, J.**; Weiter, M.; Vala, M., *Polymer photoelectronic devices based on interaction between piconjugated polymer matrices and photochromic molecules*. Chemické listy, 2008. p. 1250 - 1251

[S5] Vala, M.; Weiter, M.; **Navrátil, J.**, *Photoswitchable devices based on organic semiconductors*. In New Trends in Physic, 2007. Brno. p. 282 - 286

[S6] Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Zmeškal, O., *Organic semiconductors for future molecular electronic devices*. In Proceedings of the International Conference NANO, 2006. Brno. p. 184 - 189

Seznam konferenčních příspěvků

[S7] Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Zmeškal, O.; Nešpůrek, S.; Toman, P., *Organic semiconductors for future moleuclar electronic devices*, 2006. Brno. p. 50

[S8] Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Zmeškal, O., *Molecular semiconductors for future electronic devices*. In Sborník příspěvků VII. Pracovního setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků, 2007. Brno. p. 138 - 139

[S9] Vala, M.; Weiter, M.; Zmeškal, O.; **Navrátil, J.**; Ouzzane, I.; Nešpůrek, S.; Toman, P., *Photoswitchable charge traps in organic semiconducting matrix*. In International Conference on Organic Electronics, 2007. Eindhoven, Netherland. p. 100 - 101

[S10] **Navrátil, J.**; Weiter, M.; Vala, M.; Zmeškal, O.; Nešpůrek, S., *Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers*. In Book of Abstracts 1st International Symposium on Flexible Organic Electronics, 2008. Greece. p. 90

[S11] Weiter, M.; **Navrátil, J.**; Vala, M.; Salyk, O.; Bednář, P.; Zmeškal, O., *Structure property relationship of thin films of diketopyrrolopyrrole derivatives*. In Book of Abstracts 1st International Symposium on Flexible Organic Electronics, 2008. Greece. p. 14

[S12] Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Toman, P.; Nešpůrek, S., *Photogeneration and transport of charge carriers in semiconducting polymers with polar additives*. In Book of Abstracts, 2008. Poland. p. 111

[S13] Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**; Toman, P.; Nešpůrek, S., *Influence of photoswitchable traps on charge transport in conjugated polymers*. In Book of Abstracts, 2008. Austria. p. 205

[S14] Weiter, M.; **Navrátil, J.**; Vala, M.; Salyk, O.; Bednář, P.; Zmeškal, O., *Structure property relationship of thin films of diketo pyrrolopyrrole derivatives*. In Book of Abstracts, 2008. Greece. p. 92

[S15] Weiter, M.; **Navrátil, J.**; Vala, M., *Photogeneration of charge carriers in conjugated polymers with polar additives*. In Book of Abstracts, 2008. Greece. p. 91

[S16] Weiter, M.; Vala, M.; Zmeškal, O.; **Navrátil, J.**; Toman, P.; Nešpůrek, S., *Photodetector based on switching of charge carrier mobility in polymers*. In Book of Abstracts, 2007. Germany. p. 16

[S17] Weiter, M.; Vala, M.; Zmeškal, O.; **Navrátil, J.**; Toman, P.; Nešpůrek, S., *Polymer optical sensor based on photochromic switching of charge carrier mobility*. In Book of Abstracts, 2007. Praha. p. 15

[S18] Weiter, M.; Vala, M.; Zmeškal, O.; **Navrátil, J.**; Toman, P.; Nešpůrek, S., *Polymer photoelectronic devices based on interaction between piconjugated polymer matrices and photochromic molecules*. In Book of Abstracts, 2007. Praha. p. 16

Seznam pedagogických publikací

[S19] Richtera, L.; Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**, *eLearning support for laboratory exercises*. In Virtual University Proceedings, 2008. Bratislava. p. 471 - 473

[S20] Richtera, L.; Weiter, M.; Vala, M.; **Navrátil, J.**, *eLearningová podpora laboratorní výuka praktik z obecné a anorganické chemie a praktik z fyziky*. In Mezinárodní konference SILESIAN MOODLE MOOT 2008 aneb eLearning jako nástroj ke zvyšování kvality vzdělávání, 5. ročník příspěvků, 2008. Ostrava. p. 97

[S21] Vala, M.; **Navrátil, J.**; Weiter, M., *Podcast učební opory: připravenost studentů*. In Sborník příspěvků z konference a soutěže eLearning, 2009. Česká republika, Gaudeamus UHK. p. 299 - 302

[S22] **Navrátil, J.**; Vala, M.; Weiter, M., *Podpora výuky formou podcast*. In Sborník příspěvků z konference a soutěže eLearning, 2009. Česká republika, Gaudeamus UHK. p. 299 - 302

6.2. Pojednání k publikovaným článkům

Tato část obsahuje krátké pojednání k publikovaným článkům, které má provést publikacemi a k nim provedenými experimenty. Pro přehlednost je rozdělena do tří tematických celků:

Světlem indukované spínací jevy v organických polovodičích

Vodivostní charakteristika DNA

Morfologické vlastnosti tenkých vrstev diketopyrrolopyrrolů

Světlem indukované spínací jevy

Publikované články z této kategorie jsou zaměřeny na spínací jevy opticky aktivních příměsí, které svou fotochromní konverzí (popsané v kapitole 1) mění povahu π -konjugované polymerní matrice, jako například transport náboje, vodivost, fotogenerace nosičů náboje atd. Pomocí UV/VIS spektroskopie bylo pozorováno ve spektrech směsi aktivní látky s polymery MDMO-PPV, MEH-PPV nárůst absorbance barevné formy foto(merocyaninu) v rozmezí 550–600 nm. Tento nárůst absorbance byl způsoben fotochromní konverzí, vyvolané kontinuální expozicí vzorku UV zářením o vlnové délce 360 ± 20 nm nebo pulzním laserovým paprskem o vlnové délce 355 nm. Další pozorovanou změnou vyvolanou fotochromní konverzí bylo zhášení fotoluminiscence polymerní matrice MDMO-PPV. I malé množství merocyaninové formy, vzniklé po konverzi, významně zhaselo fotoluminiscenci okolního polymeru [S1, S4-S7]. Bylo zjištěno, že energie absorbovaná polymerem (donorem) byla přenesena na merocyaninovou formu (akceptor). Po zpětné relaxaci merocyaninové formy na spiropyranovou se fotoluminiscence polymeru obnovila [S1, S5]. Světlem indukované spínání elektrické vodivosti bylo také studováno pomocí impedanční spektroskopie a analýzy volt-ampérových charakteristik, ve kterých bylo pozorováno signifikantní snížení vodivosti v přítomnosti merocyaninové formy, která měnila rozložení náboje na polymerním řetězci [S1, S4, S5]. Publikovaná zjištění jsou podložena teoretickým modelováním, které bylo provedeno na kooperujícím pracovišti Ústavu makromolekulární Chemie Akademie věd v Praze dr. Tomanem [S1]. Publikáční činnost v této oblasti byla součástí realizace grantů KAN401770651 Akademie věd České republiky, dále GA203/06/0285 Grantové agentury České republiky, grantem A401770601 Grantové agentury Akademie věd České republiky a v neposlední řadě projektem VZ 0021630501 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

Příspěvek autora

Veškerá experimentální část výše popsaných měření byla provedena autorem této práce. Z koncentrační řady spiropyranu v MDMO-PPV a MEH-PPV, připravené autorem, byl na základě následujících, jak optických, tak elektrických měření, vybrán nejvhodnější poměr fotoaktivní příměsí v polymerní matrici. Součástí práce bylo také stanovení světelné stability polymerní matrice vztahující se na počet pulzů laserového paprsku dané intenzity, nebo dobu kontinuálního osvětlení vzorku UV zářením Xe-lampy. Pro jednotlivé vzorky bylo dále nutné určit vhodný postup tvorby vícevrstvé struktury

pomocí rotačního nanášení, pro které byla autorem vytvořena metodika. V publikovaných příspěvcích byly autorem provedeny optické analýzy UV/VIS spektroskopií, pro sledování kinetiky fotochromní konverze. Autor také provedl měření fotoluminiscenčních spekter, kde bylo pozorováno zmíněné zhášení fotoluminiscence. Dále byla autorem měřena ustálená fotovodivost (angl. Constant wavelength photoconductivity), ale také časově rozlišená fotovodivost metodou měření doby průletu náboje (angl. Time of flight). Časově rozlišená fotovodivost byla měřena ve spolupráci s prof. Juškou z Technické Univerzity ve Vilniusu během autorova pobytu na tomto pracovišti. Vliv fotochromní konverze na pohyblivost náboje byl pozorován ve volt-ampérových charakteristikách a pomocí měření impedanční spektroskopie. Tato měření ukázala, že vznik pastí po fotochromní konverzi může řídit transport náboje, což bylo pozorováno v poklesu proudu a nárůstu paralelního odporu měřeného impedanční spektroskopií. Měření FTPS (Fourier Transform Photocurrent Conductivity) bylo provedeno autorem na pracovišti Fyzikálního Ústavu Akademie věd ČR za účelem detailnější interpretace výsledků předcházejících měření. Autor se podílel na formulaci kapitol a závěrů publikovaných prací.

Vodivost DNA

Výsledky získané v rámci této kategorie reflektují současný stav poznání a dokládají rozdílnost náhledu na vodivost DNA, tak jak ji prezentují různé výzkumné skupiny. Autoři příspěvku využili pro charakterizaci vodivosti DNA metodu skenovací tunelovací mikroskopie. Samotná měření byla provedena na Fyzikálním Ústavu Akademie věd ve skupině dr. Kratochvílové. Touto metodou bylo možné kontaktovat a měřit jednotlivé molekulární řetězce DNA ve formě jednořetězcových nebo hybridizovaných dvouřetězcových vláken DNA. Díky spolupráci se společností Generi Biotech (dr. Bunčekem) bylo možné navrhnout uspořádání nukleotidů v molekule DNA vhodné pro měření touto skenovací technikou. Měření vodivosti byly sledovány rozdíly u různých strukturně pozměněných molekul DNA. Porovnány byly vodivosti jednořetězcové DNA s hybridizovanou dvouřetězcovou molekulou DNA a dále molekuly s pravidelně se opakujícími strukturními jednotkami oproti náhodnému rozložení bází v primární struktuře DNA. Z provedených měření vyplynuly signifikantní závěry poukazující na rozdílnou vodivost jednotlivých strukturních obměn už primární struktury DNA [S3]. Získané výsledky byly realizovány za podpory grantů Grantové agentury Akademie věd České republiky (KAN400720701, KAN401770651, KAN200100801) a grantem COST OC 137.

Příspěvek autora

Autor provedl literární rešerši aktuálního stavu měření vodivosti DNA a navrhl metodu přípravy vzorku. Na Fakultě chemické byly autorem připraveny substráty pro měření vodivosti DNA. Ve spolupráci autora se společností Generi Biotech (dr. Bunčekem) byl stanoven postup nanášení molekul DNA na substrát, a tak vytvořeny měřitelné vzorky jednotlivých molekul DNA, které mohly být nakontaktovány hrotem skenovacího mikroskopu. Na Fyzikálním ústavu Akademie věd byla autorem dále provedena předběžná měření Ramanových spekter. V rámci této práce byla provedena měření skenovací mikroskopii potvrzující platnost autorova předpokladu měřitelnosti

navrženého vzorku nezbytná k získání publikovaných výsledků. Autor se podílel formulování experimentální části publikace.

Morfologické vlastnosti tenkých vrstev diketopyrrolopyrrolů

Publikace z této kategorie se zaměřuje na studium tenkých vrstev derivátů 3,6-difenyl-2,5dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4dion známé jako diketopyrrolopyrroly nebo zkráceně DPP. U těchto materiálů byla sledována změna morfologie vrstev v závislosti na substituci základního derivátu DPP, a také v závislosti na způsobu přípravy vrstvy. Vrstvy byly připravovány vakuovým napařováním a rotačním nanášením a byly studovány skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopie atomárních sil. Pomocí těchto metod byl nalezen vztah mezi strukturou a vlastnostmi tenkých vrstev derivátů DPP. Bylo zjištěno, že hlavním faktorem ovlivňující morfologii je substituce postraními alkylovými řetězci a to buď substituce symetrická nebo nesymetrická. Symetrickou substitucí vznikaly planární krystaly, zatímco asymetrická substituce způsobila růst velmi hrubých vláknitých krystalů [S2]. Růst hrubých krystalů způsobilo vytočení fenylů v blízkosti substituovaného dusíku, toto vytočení bylo spočítáno kvantově chemickými výpočty. V této práci je také diskutována elektroluminiscence některých vybraných derivátů ve vztahu k jejich morfologii. Bylo ukázáno, že symetricky substituované deriváty vykazují významnou elektroluminiscenci [S2]. Tato práce vznikla za podpory projektu Ministerstva průmyslu a obchodu FT-TA3/048 a Grantové agentury České republiky KA401770601.

Příspěvek autora

Autorem v této práci byla připravena metodika pro rotační nanášení vzorků. Jednotlivé roztoky vzorků byly připraveny v koncentračních řadách a pro každý sledovaný vzorek byla autorem stanovena maximální koncentrace nasycených roztoků derivátů DPP. Tato zjištění byla nezbytná pro reprodukovatelnost přípravy tenkých vrstev derivátů DPP. Autorem byla provedena také měření luminiscence a UV/VIS spektroskopie doplňující morfologická měření mikroskopickými technikami. Autor se podílel na psaní této publikace.

Reference

1. Kepler, R.G., *Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals*. Physical Review, 1960. **119**(4): p. 1226-1229.
2. Bernanose, A., *Electroluminescence of Organic Compounds*. British Journal of Applied Physics, 1955: p. S54-S56.
3. Mette, H. and H. Pick, *Elektronenleitfähigkeit Von Anthracen-Einkristallen*. Zeitschrift Fur Physik, 1953. **134**(5): p. 566-575.
4. Pope, M., P. Magnante, and H.P. Kallmann, *Electroluminescence in Organic Crystals*. Journal of Chemical Physics, 1963. **38**(8): p. 2042-&.
5. Hoegl, H., *On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants*. Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(3): p. 755-&.
6. Pai, D.M., *Transient Photoconductivity in Poly(N-Vinylcarbazole)*. Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2285-&.
7. Gill, W.D. and K.K. Kanazawa, *Transient Photocurrent for Field-Dependent Mobilities*. Journal of Applied Physics, 1972. **43**(2): p. 529-&.
8. Pai, D.M. and B.E. Springett, *Physics of Electrophotography*. Reviews of Modern Physics, 1993. **65**(1): p. 163-211.
9. Chiang, C.K., et al., *Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
10. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
11. Tang, C.W. and S.A. Vanslyke, *Organic Electroluminescent Diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(12): p. 913-915.
12. Tang, C.W., S.A. Vanslyke, and C.H. Chen, *Electroluminescence of Doped Organic Thin-Films*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(9): p. 3610-3616.
13. Koezuka, H., A. Tsumura, and T. Ando, *Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin-Film*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 699-704.
14. Tsumura, A., H. Koezuka, and T. Ando, *Polythiophene Field-Effect Transistor - Its Characteristics and Operation Mechanism*. Synthetic Metals, 1988. **25**(1): p. 11-23.
15. Horowitz, G., et al., *A Field-Effect Transistor Based on Conjugated Alpha-Sexithienyl*. Solid State Communications, 1989. **72**(4): p. 381-384.
16. Garnier, F., G. Horowitz, and D. Fichou, *Conjugated Polymers and Oligomers as Active Material for Electronic Devices*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1-2): p. C705-C714.
17. Fichou, D., et al., *Semiconducting Conjugated Oligomers for Molecular Electronics*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1-2): p. C723-C727.
18. Peng, X.Z., et al., *All-Organic Thin-Film Transistors Made of Alpha-Sexithienyl Semiconducting and Various Polymeric Insulating Layers*. Applied Physics Letters, 1990. **57**(19): p. 2013-2015.
19. Horowitz, G., et al., *The Oligothiophene-Based Field-Effect Transistor - How It Works and How to Improve It*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(1): p. 528-532.
20. Burroughes, J.H., et al., *Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
21. Su, W.P., J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Solitons in Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1979. **42**(25): p. 1698-1701.

22. Brown, A.R., et al., *Poly(P-Phenylenevinylene) Light-Emitting-Diodes - Enhanced Electroluminescent Efficiency through Charge Carrier Confinement*. Applied Physics Letters, 1992. **61**(23): p. 2793-2795.
23. Burn, P.L., et al., *Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers - Control of Color and Efficiency*. Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials, 1992. **247**: p. 647-654
- 901.
24. Jenekhe, S.A. and J.A. Osaheni, *Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers*. Science, 1994. **265**(5173): p. 765-768.
25. Friend, R.H., et al., *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 1999. **397**(6715): p. 121-128.
26. Blom, P.W.M., M.J.M. deJong, and J.J.M. Vleggaar, *Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(23): p. 3308-3310.
27. Malliaras, G.G. and J.C. Scott, *Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(10): p. 7426-7432.
28. Campbell, I.H., et al., *The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(15): p. 1863-1865.
29. Barbe, D.F. and C.R. Westgate, *Surface State Parameters of Metal-Free Phthalocyanine Single Crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1970. **31**(12): p. 2679-&.
30. Ebisawa, F., T. Kurokawa, and S. Nara, *Electrical-Properties of Polyacetylene Polysiloxane Interface*. Journal of Applied Physics, 1983. **54**(6): p. 3255-3259.
31. Drury, C.J., et al., *Low-cost all-polymer integrated circuits*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(1): p. 108-110.
32. Chamberlain, G.A., *Organic Solar-Cells - a Review*. Solar Cells, 1983. **8**(1): p. 47-83.
33. Andre, J.J., et al., *Molecular Semiconductors and Junction Formation - Phthalocyanine Derivatives*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 683-688.
34. Skotheim, T.A., *Handbook of conducting polymers*. 1986, New York: Dekker. 2 v. (1417p.).
35. Sariciftci, N.S., et al., *Photoinduced Electron-Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
36. Yu, G., et al., *Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*. Science, 1995. **270**(5243): p. 1789-1791.
37. Nalwa, H.S., *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. 1997, Chichester: J. Wiley. xiii, 807p.
38. Shaheen, S.E., et al., *2.5% efficient organic plastic solar cells*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(6): p. 841-843.
39. Schilinsky, P., C. Waldauf, and C.J. Brabec, *Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3885-3887.
40. Wienk, M.M., et al., *Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(29): p. 3371-3375.
41. Padinger, F., R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci, *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(1): p. 85-88.

42. Dennler, G., M.C. Scharber, and C.J. Brabec, *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(13): p. 1323-1338.
43. Dürr, H. and H. Bouas-Laurent, *Photochromism : molecules and systems*. 2nd ed. ed. 2003, Amsterdam ; Oxford: Elsevier. liii, 1044, A119 p.
44. Nespurek, S. and J. Sworakowski, *Molecular current modulator consisting of conjugated polymer chain with chemically attached photoactive side groups*. *Thin Solid Films*, 2001. **393**(1-2): p. 168-176.
45. Nespurek, S., P. Toman, and J. Sworakowski, *Charge carrier transport on molecular wire controlled by dipolar species: towards light-driven molecular switch*. *Thin Solid Films*, 2003. **438**: p. 268-278.
46. Nespurek, S., et al., *A molecular device based on light controlled charge carrier mobility*. *Applied Surface Science*, 2004. **234**(1-4): p. 395-402.
47. Weiter, M., et al., *Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers*. *European Physical Journal-Applied Physics*, 2009. **48**(1): p. -.
48. Taniguchi, M. and T. Kawai, *DNA electronics*. *Physica E*, 2006. **33**(2006): p. 1-12.
49. Giese, B., *Electron transfer in DNA*. *Curr Opin Chem Biol*, 2002. **6**(5): p. 612-8.
50. Giese, B., *Long-distance electron transfer through DNA*. *Annu Rev Biochem*, 2002. **71**: p. 51-70.
51. Eley, D.D. and D.I. Spivery, *Trnas.Faraday Soc.*, 1962. **58**: p. 411.
52. Marcus, R.A. and N. Sutin, *BioChem. BioPhys. Acta*, 1985. **811**: p. 265.
53. Murphy, C.J., et al., *Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix*. *Science*, 1993. **262**(5136): p. 1025-9.
54. Lewis, F.D., et al., *Direct measurement of hole transport dynamics in DNA*. *Nature*, 2000. **406**(6791): p. 51-3.
55. Kelley, S.O., et al., *Electrochemistry of methylene blue bound to a DNA-modified electrode*. *Bioconjug Chem*, 1997. **8**(1): p. 31-7.
56. Bixon, M., et al., *Long-range charge hopping in DNA*. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 1999. **96**(21): p. 11713-6.
57. Lewis, F.D., et al., *Distance-dependent electron transfer in DNA hairpins*. *Science*, 1997. **277**(5326): p. 673-6.
58. Kasumov, A.Y., et al., *Proximity-induced superconductivity in DNA*. *Science*, 2001. **291**(5502): p. 280-2.
59. Fink, H.W. and C. Schonberger, *Electrical conduction through DNA molecules*. *Nature*, 1999. **398**(6726): p. 407-10.
60. Rakitin, A., et al., *Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks*. *Phys Rev Lett*, 2001. **86**(16): p. 3670-3.
61. Braun, E., et al., *DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire*. *Nature*, 1998. **391**(6669): p. 775-8.
62. Porath, D., et al., *Direct measurement of electrical transport through DNA molecules*. *Nature*, 2000. **403**(6770): p. 635-8.
63. Zhang, Y., et al., *Insulating behavior of lambda-DNA on the micron scale*. *Phys Rev Lett*, 2002. **89**(19): p. 198102.
64. Lee, H.Y., et al., *DNA-directed magnetic network formations with ferromagnetic nanoparticles*. *J Nanosci Nanotechnol*, 2002. **2**(6): p. 613-5.
65. Simonsson, T., *G-quadruplex DNA structures--variations on a theme*. *Biol Chem*, 2001. **382**(4): p. 621-8.
66. Okahata, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. **120**: p. 6165.
67. de Pablo, P.J., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2000. **85**: p. 4992.

68. Nakayama, H., H. Ohno, and Y. Okahata, *Intramolecular electron conduction along DNA strands and their temperature dependency in a DNA-aligned cast film*. Chem Commun (Camb), 2001(22): p. 2300-1.
69. Tran, P., B. Alavi, and G. Gruner, *Charge transport along the lambda-DNA double helix*. Phys Rev Lett, 2000. **85**(7): p. 1564-7.
70. Cai, L., H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett., 2000. **77**: p. 3105.
71. Hartzell, B., et al., Appl. Phys. Lett., 2003. **82**: p. 4800.
72. Yoo, K.H., et al., *Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules*. Phys Rev Lett, 2001. **87**(19): p. 198102.
73. Graham, S.C., et al., *Raman and Photoluminescence Spectra of Ppv Oligomers*. Synthetic Metals, 1991. **41**(3): p. 1277-1280.
74. Weiser, G., et al., *Field Localization of Electrons in In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.82}Ga_{0.18}As_{0.40}P_{0.60} Quantum-Wells Studied by Electroabsorption*. Physical Review B, 1992. **45**(24): p. 14376-14379.
75. Hsu, J.W.P., et al., *Assignment of the Picosecond Photoinduced Absorption in Phenylene Vinylene Polymers*. Physical Review B, 1994. **49**(1): p. 712-715.
76. Yan, M., et al., *Interchain Excitations in Conjugated Polymers*. Physical Review Letters, 1995. **75**(10): p. 1992-1995.
77. Samuel, I.D.W., G. Rumbles, and C.J. Collison, *Efficient Interchain Photoluminescence in a High-Electron-Affinity Conjugated Polymer*. Physical Review B, 1995. **52**(16): p. 11573-11576.
78. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 7th ed. ed. 1996, New York ; Chichester: Wiley. xi,673p.
79. Almeida, A.M., M.M.D. Ramos, and H.G. Correia, *Change mobility in conjugated polymer molecules*. Computational Materials Science, 2003. **27**(1-2): p. 128-132.
80. Mozer, A.J. and N.S. Sariciftci, *Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers*. Chemical Physics Letters, 2004. **389**(4-6): p. 438-442.
81. Lee, H.M., et al., *Time-of-flight measurements of charge-carrier mobilities in a poly (p-phenylenevinylene) derivative carrying an electron-transporting moiety*. Synthetic Metals, 2001. **119**(1-3): p. 473-474.
82. Conwell, E.M., *Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon*. Physical Review, 1956. **103**(1): p. 51-60.
83. Mott, N.F., *On the Transition to Metallic Conduction in Semiconductors*. Canadian Journal of Physics, 1956. **34**(12): p. 1356-1368.
84. Pines, D., *Electron Interaction in Solids*. Canadian Journal of Physics, 1956. **34**(12): p. 1379-1394.
85. Mott, N.F.S. and E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd ed. ed. 1979, Oxford: Clarendon Press. xiv,590p.
86. Miller, A. and E. Abrahams, *Impurity Conduction at Low Concentrations*. Physical Review, 1960. **120**(3): p. 745-755.
87. Heeger, A.J., *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition, 2001. **40**(14): p. 2591-2611.
88. Nespurek, S. and J. Sworakowski, *Spectroscopy of Local States in Molecular Materials Using Space-Charge-Limited Currents*. Radiation Physics and Chemistry, 1990. **36**(1): p. 3-12.

Seznam použitých veličin

A	Absorbance
a	velikost lokalizovaného stavu
β	míra úměrnosti překryvu orbitalu
γ	inverzní lokalizovaná délka
d	vydálenost mezi molekulami
E_P	energie pasti nosiče náboje
E_F	energie fermiho hladiny
$\varepsilon_0 \varepsilon_r$	permitivita materiálu
F	intenzita elektrického pole
$h(E)$	hustota stavů
H_t	celková hustota lokalizovaných stavů
$h\nu$	aktivační energie elektromagnetického záření
h	Planckova konstanta
Θ	parametr poměru zaplněnosti pastí
i	obsazený lokalizovaný stav
I_C	ionizační energie krystalu
I_g	ionizační energie molekuly
j	neobsazený lokalizovaný stav
k_B	Boltzmanova konstanta
k	rychlostní konstanta
λ	vlnová délka
L	vzdálenost elektrod
μ	pohyblivost nosiče náboje
n	koncentrace nosiče náboje
N_F	hustota stavů při Fermiho hladině
σ	vodivost
P	polarizační energie
q	náboj
Φ_A	výstupní práce anody
Φ_B	bariéra injekce děr
Φ_C	výstupní práce katody
Φ_e	bariéra injekce elektronů
Φ_{bi}	kontaktní potenciál
U_L	přiložené napětí
T	termodynamická teplota
T_C	teplota rozdělení

Autorův životopis

Osobní data:

Datum a místo narození: 24. 6. 1980 v Krnově
Národnost: Česká
Kontakt: xcnavratil@fch.vutbr.cz

Vzdělání:

1998-2001 Vysoká škola chemicko technologická v Praze – fakulta potravinářské a biochemické technologie.
2001-2004 Vysoké učení technické v Brně – Fakulta chemická.
2004-2006 Biofyzikální ústav Akademie věd České Republiky. Studium změny struktury molekuly DNA působením cytostatik pomocí Ramanovy spektroskopie.
2006- nyní Vysoké učení technické v Brně – Fakulta chemická.

Studijní stáže absolvované v průběhu doktorského studia

2007 Kurz infračervené spektroskopie a vyhodnocování spekter na VŠCHT v Praze.
2008 Letní škola organické elektroniky v Soluni, Řecko
2008 Studijní stáž na Technologické universitě Vilnius v Litvě ve skupině profesora Jušky.
2009 Studijní stáž na Universitě Carla von Ossietzky v Oldenburgu, Německo.

Ocenění a soutěže

2008 Umístění v první desítce v mezinárodní soutěži společnosti Airbus „Fly Your Ideas Challenge“ .

Pedagogické aktivity

2008 Spoluřešitel projektu Fondu rozvoje Vysokých škol – Zavedení podpory výuky formou podest.
2009 Spoluřešitel projektu Fondu rozvoje Vysokých škol – Pokročilá podpora výuky formou podcast.

Příloha

Vybrané odborné články

EPJ AP

Applied Physics

EPJ.org

your physics journal

Eur. Phys. J. Appl. Phys. **48**, 10401 (2009)

DOI: 10.1051/epjap/2009112

Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers

M. Weiter, J. Navrátil, M. Vala and P. Toman



The title "The European Physical Journal" is a joint property
of EDP Sciences, Società Italiana di Fisica (SIF) and Springer

Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers

M. Weiter¹, J. Navrátil^{1,a}, M. Vala¹, and P. Toman^{1,2}

¹ Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

² Institute of Macromolecular Chemistry, AS CR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Received: 29 August 2008 / Received in final form: 3 April 2009 / Accepted: 21 April 2009
Published online: 26 June 2009 – © EDP Sciences

Abstract. Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers was studied by theoretical and experimental methods. The quantum chemical calculations showed that the presence of dipolar species in the vicinity of a polymer chain modifies the on-chain site energies and consequently increases the width of the distribution of hopping transport states. The influence of photoswitchable charge carrier traps on charge transport was evaluated by current-voltage measurement and by impedance spectroscopy method. It was found that deep traps switchable by photochromic reaction may significantly control the transport of charge carriers, which is exemplified as a significant decrease of the current and increase of parallel resistance measured by impedance spectroscopy.

PACS. 73.61-r Electrical properties of specific thin films – 82.35-x Polymers: properties; reactions; polymerization

1 Introduction

As an emerging area in organic electronics, polymer memories and switches have become an active research topic in recent years [1]. This paper deals with the concept of the photochromic switching of charge carrier transport in polymers. As the conductivity mechanism in these materials, a variable-range hopping in a positionally random and energetically disordered system of localized states is widely accepted [2,3]. Over the last decades, hopping in random systems was extensively studied. Among these studies, the approach based on so-called effective transport energy level was shown to be especially efficient [4,5]. When the effective transport energy is established, the variable range hopping problem is virtually reduced to trap controlled transport model. According to this model, the transport of charge carriers in molecular solids is strongly influenced by the presence of centres capable of localizing charge carriers (traps). It was shown that deep traps may significantly affect the energy of the transport level and mobility of charge carriers [6] and thus control their transport.

Investigated polymer switch is based on switching of charge carrier mobility by photochromic species distributed in polymer matrix. Photochromic reactions, in addition to the changes in electronic spectra, are also accompanied by variations in refractive index, dielectric con-

stant, enthalpy, etc. [7]. Moreover, the reversible changes in physical or chemical properties of the photochromic species can be transferred to the microenvironment and supramolecular structure, and thus, can induce rich modifications in the surroundings. In a molecular solid build of non-polar polarizable units, e.g. polymer segments, containing a small amount of polar guest species, its dipole moment contributes to the field acting on surrounding molecules and modifies the local values of the polarization energy. This modification can cause a local decrease of the ionisation energy in an otherwise perfect crystal lattice, which represents a trap for hole. Thus, the presence of polar species may result in production of local states (charge traps) – in their vicinity; even thus they are not necessarily trapping sites themselves [8,9]. Reversible creation of such polar species can be obtained by e.g. suitable photochromic molecules. The induced change of electrostatic potential due to the charge-dipole interactions also shifts the site energies of individual polymer repeating units, and consequently the polymer transport levels are modified. Since the position and orientation of the additive with respect of the polymer chain are essentially random the effect results in broadening of the distribution of the transport states and consequently to the lowering of the charge carriers mobility. In the case of reversible formation and annihilation of such traps the electric charge transport can be even changed from space-charge limited to trap limited [10].

^a e-mail: xcnavrtil@fch.vutbr.cz

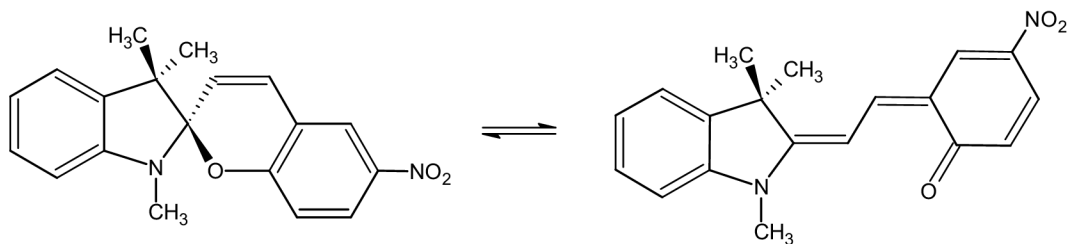


Fig. 1. Photochromic reaction of the spiropyran (left) to its metastable merocyanine form (right).

The purpose of the present work is to examine by quantum chemistry modeling and experimental characterization the optical and electrical switching properties of the suggested switch. For the study the π -conjugated photoconductive polymers poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV) doped by photochromic spiropyran 6-nitro-1',3',3',-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (SP), which can be converted to a higher dipole moment possessing form referred to as (photo)merocyanine (MR), were used. The photochromic reaction of the spiropyran (SP) into (photo)merocyanine is depicted in Figure 1.

2 Theoretical modeling

In principle, the polar additive may influence the hole transport in two ways. First, if the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the additive molecule is above the HOMO of the polymer, the additive molecules serve as energy level (chemical) traps. Second, the additive molecule possesses a large dipole moment that modifies the surrounding electrostatic potential landscape due to charge-dipole interactions (dipolar traps) [11,12].

It was shown in our previous papers that SP/MR attached to the σ -conjugated poly[methyl(phenyl)silylene] creates chemical traps for holes [11,13]. However, the HOMO's of the π -conjugated polymers lie generally higher than the ones of the σ -conjugated polymers. The quantum chemical calculations show, that the HOMO of MEH-PPV is at least about 1 eV above the HOMO's of SP and MR. For this reason we expect, that the additive does not create energy level traps in the investigated system, but influences the hole transport through the charge-dipole interactions.

The polymer chain is modeled by a sequence of $N = 4000$ sites corresponding to the repeat units (alternating phenylenes and vinylenes). Each site n is described by the energy ε_n of a hole located at this site. The hole transport between the sites n and m is described by the transfer integral $b_{n,m}$. Because of linear character of the MEH-PPV chain and the size of the repeat units only the transfer integrals between the neighboring repeat units are important and the other can be neglected (tight-binding approximation). A typical value of the transfer integrals $b_{n,n+1}$ is about 1 eV, being significantly higher than the random

disorder in site energies ε_n . This fact justifies the description of the on-chain hole motion using delocalized states approach rather than as hopping between localized states. Thus, hole motion on such a chain can be described by the Hamiltonian

$$H = \sum_{n=1}^N [\varepsilon_n a_n^+ a_n - b_{n,n+1} (a_{n+1}^+ a_n + a_n^+ a_{n+1})], \quad (1)$$

where a_n and a_n^+ are annihilation and creation operators of a hole at an n th site. Both quantities ε_n and $b_{n,n+1}$ are influenced by the random structure of the polymer chain and its surrounding. The energy ε_n is essentially equal to the negative of the first ionization potential of the corresponding repeat unit. Grozema et al. [14] developed a continuous disorder type model of the transfer integral $b_{n,n+1}$ distribution, showing that the hole mobility in a pure MEH-PPV is limited by the torsional disorder. We assume that the influence of the additives on the electronic coupling between the polymer repeat units is small in comparison with the electrostatic charge-dipole interaction modulating the site energies ε_n .

Polar species in the polymer chain vicinity modify the on-chain electrostatic potential due to the charge-dipole interactions between a hole moving on the chain and dipole moments of individual additive molecules dispersed in the polymer. It is easy to show that the sum of these electrostatic potential changes shifts the hole site energies ε_n by the value $\langle HOMO | \sum_i \Delta\phi_i | HOMO \rangle$, where $\Delta\phi_i$ are the changes of the electrostatic potential describing the charge-dipole interactions of a charge carrier localized at $|HOMO\rangle$ with all surrounding polar additive molecules. The change of the shape of the highest molecular orbital $|HOMO\rangle$ of the corresponding repeat unit induced by the additive is neglected (frozen orbital approximation) [11]. Since the positions and orientations of the additive molecules with respect to the polymer chain are essentially random, the effect results in broadening of the distribution of transport states. The most important parameter of this distribution (energetic disorder) is its half-width $\sigma(\varepsilon_n)$.

Recently, energetic disorder was numerically modeled by a dipolar lattice model [15]. This model considers a regular three-dimensional cubic lattice of sites being subject to periodic boundary conditions. A fraction of the sites is occupied by randomly oriented, immobile, and

non-interacting dipoles. The electrostatic potential is then calculated for each site as a sum of the Coulombic potentials of all dipoles. This model was later analytically evaluated by Young [16]. He investigated the shape of the distribution and derived an equation for its half-width σ , being proportional to the dipole moment and the square root of the dipole concentration. Our model of the energetic disorder is a modification of this approach in order to take into account the linear shape of the polymer main chain, the size of its substituents, the absence of any well-ordered structure, and the fact, that the charge transport proceeds predominantly on the conjugated main chain. For this reason, the polymer chain was modeled as a line. *Randomly oriented* additive molecules, represented by point dipoles, were *randomly placed* in the vicinity of this line, but it was assumed that no additive molecule was placed at a distance shorter than 10 Å, which corresponds to the mean size of the polymer substituents and the size of the polar additive molecules. On the other hand, the influence of the additive molecules distant more than 50 Å from the polymer chain was neglected. The additive molecules were placed also beyond the chain ends in order to ensure the homogeneity of the ε_n distribution along the whole chain. The concentration of the additive was taken to be $c = 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. For each center representing a repeat unit, the energetic disorder was calculated as a sum of Coulombic electrostatic potentials from all additive molecules. With regard to the value of the minimal distance of an additive molecule from the chain the size of the polymer repeat units was neglected. The energetic disorder of ε_n was calculated according to the above-described model for several values of the dipole moment of the additive m . According to the central limit theorem [17], the resulting ε_n distribution is a Gaussian-type distribution. For a typical value of $m = 12 \text{ D}$ the half-width $\sigma(\varepsilon_n) = 0.37 \text{ eV}$. Because the mutual interaction of the additive molecules is neglected, the half-width $\sigma(\varepsilon_n)$ is proportional to the dipole moment m of the additive and to the square root of the additive concentration \sqrt{c} just as in the dipolar lattice model [15]. However, the value of $\sigma(\varepsilon_n)$ calculated according to our model does not follow the relations derived by Young [16]. Furthermore it should be noted, that the ε_n values show a strong site-to-site correlation between up to about 10th nearest neighboring sites. The correlation coefficient between the nearest neighbor ε_n values is 0.97. This fact can be explained by the long-range character of the charge-dipole interactions and the size of the MEH-PPV substituents hindering from close contact between additive molecules and the main chain. It should be pointed out, that the site-to-site correlation significantly affects the transport, thus the direct numerical calculation of the ε_n values cannot be replaced by a simple generation of random numbers from a normal distribution.

The dipole moments of SP and MR forms calculated by the Hartree-Fock method are 5.5 and 11.9 D, respectively. These values suggest that the SP \rightarrow MR reaction results in approximately doubling the energetic disorder. Moreover, one should take into account that, while the value obtained for SP is close to reality, the dipole moment of

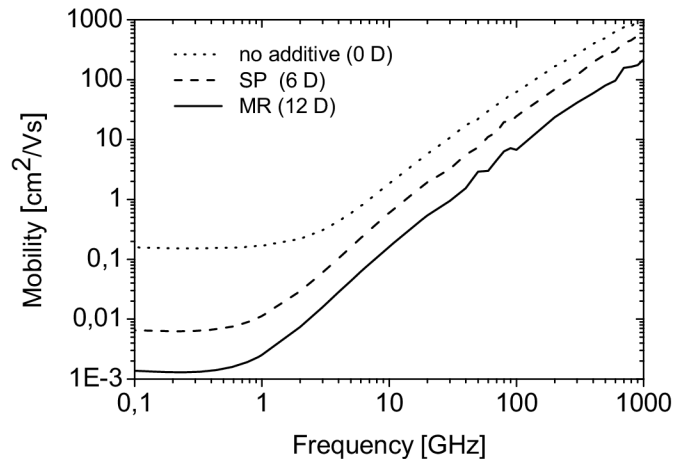


Fig. 2. The calculated frequency-dependent mobility for different additive dipole moments. The additive concentration was $c = 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$.

MR is probably underestimated since the polar environment increases the zwitterionic character of MR. Bletz et al. [18] reported the dipole moment of MR measured in a polar environment to amount to 15–20 D. Thus the real switching effect may be more effective than that estimated using the calculated values. The hole on-chain mobilities $\mu(\omega)$, calculated for different values of the additive dipole moments, are shown in Figure 2. All curves exhibit a saturation of $\mu(\omega)$ at low frequencies corresponding to the diffusive charge carrier motion in the long-time limit ($t > 25 \text{ ps}$), and a rapid increase for higher frequencies related to the fast initial hole delocalization ($t < 10 \text{ ps}$). This increase is mainly induced by the effective reduction of the number of disordered sites visited by a charge carrier during its oscillations induced by the electric field. In both regions, the mobility decreases with the increasing additive dipole moment. It follows from Figure 2 that the change of the additive dipole moment from ca. 6 D to 12 D should result in an about five-fold decrease of the on-chain mobility. The effect would be even more pronounced if the experimental value of the MR dipole moment ($\approx 18 \text{ D}$ [13]) is considered.

It should be noted that the results may be influenced by several other effects not taken into account by our model, namely dynamical fluctuations of both types of disorder and polaron formation. While the former effect results in a thermally activated diffusive charge carrier motion, the latter one increases charge localization. We assumed an ideal chemical structure, but the presence of polymerization defects decreases the on-chain mobility. The effect of the substituents was considered only in the modeling of the energetic disorder arising from the charge – additive dipole interaction. However, the presence of substituents has some influence also on the torsional and energetic disorder of undoped polymer chains. These phenomena will alter the mobility values but they should not significantly alter the mobility *ratio* since the photochromic mobility switching arises from the change of the levels of the static disorder.

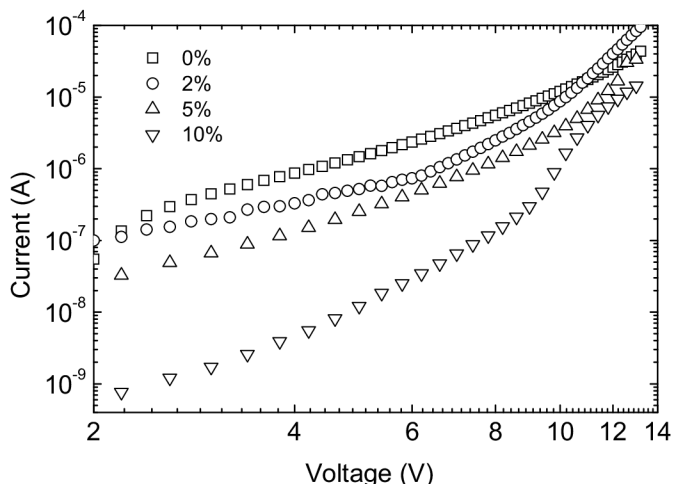


Fig. 3. Current-voltage characteristics for various concentration of spiropyran after the photochromic conversion induced by high photon dose corresponding to the merocyanine absorbance saturation.

3 Experimental

Polymer device was manufactured as a sandwich cell with a dielectric layer of MEH-PPV containing 0–30% wt. of admixed SP. The active polymer layer was spin casted from chloroform solution on transparent indium tin oxide (ITO) electrode covering part of the glass substrate. The thickness of the active layer was about 150 nm. The structure was completed by evaporation of aluminium top electrode typically 100 nm thick. Average electrode area that delimitates the active area of the device was 3 mm². The photochromic reaction of spiropyrane was activated using a Nd:YAG pulse laser (1 μJ/pulse) with third harmonic generation at 355 nm in order to measure the irradiation of the sample precisely. The electric response was studied by measuring the current-voltage $j(V)$ characteristics of the samples in the dark with Keithley 6517A electrometer. Dielectric properties were studied using a Hewlett Packard 4192A impedance analyzer. The measurements were performed in vacuum cryostat at room temperature.

4 Results and discussion

The photoswitching of charge carrier mobility was studied by standard current-voltage $j(V)$ measurement. The results for typical devices are shown as log-log plot in Figure 3 where the variation of the current at high irradiation dose corresponding to the merocyanine concentration saturation for different spiropyrane concentration is shown. In organic thin film devices the current is typically contact limited in low field region, whereas at higher field region space-charge or charge-trap limited conductivity are commonly accepted [19]. The results show this behavior. At low forward-bias voltages below 7–10 V the increase of j with V is relatively small, whereas in the higher field region the slope of the dependence is more pronounced,

which is in accordance with Space-charge limited current (SCLC) theory. This theory proposes that the space charge which limits conduction is stored in the traps. In the case of energetically discrete trapping level, the SCL current can be expressed as

$$j_{SCL} = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{L^3}, \quad (2)$$

where, ε and ε_0 is the relative permittivity and permittivity of vacuum, μ is the charge carrier mobility, V is the applied voltage, L is the electrode distance and θ is the ratio of free to total charge carriers.

However, in cases of practical interest traps are usually distributed in energy. In that case traps will be filled from the bottom to the top of the distribution as applied electric field increases. This is equivalent to an upward-shift in the quasi-Fermi level with electric field. As a consequence, θ increases with electric field and the $j(V)$ characteristics becomes steeper. In terms of present work, the distribution of charge traps describes those induced by spiropyrane to merocyanine photochromic conversion. The presence of distribution of traps opens additional pathways to the relaxation of charge carriers towards steeper states. A zero order analytic description of the effect can be based on the Hoesterey and Letson formalism [20]. The latter is premised on the argument that the carrier mobility in a system with relative trap concentration c is the product of the mobility in the trap-free system μ_0 multiplied by trapping factor:

$$\mu(c) = \mu_0 \left[1 + c \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

where E_t is the energy of trapping level, k is the Boltzmann constant and T is the temperature. Consequently, the current flowing through the sample with enhanced number of trapping states will be less than in sample without traps. Figure 3, which shows the decrease of the photocurrent with increasing concentration of spiropyrane at high irradiation dose, proves this notion. Complementary, the decrease of the current with increasing photon dose demonstrated by number of laser pulses was observed. As the merocyanine concentration increase exponentially with photon dose and tends to saturate at high irradiation, the decrease of the current limits by about two orders of magnitude. In both cases the decrease is fully reversible after thermal fading in the dark or irradiation with a red light. The essential message is that the current thorough the irradiated device is significantly lowered by the presence of polar charge traps caused by photochromic conversion of spiropyrane to merocyanine. In another words the presence of traps lowers the mobility of charge carriers as expected from theoretical calculations.

To provide better insight into studied phenomena the real and complex part of the impedance Z_{Re} and Z_{Im} were recorded at test frequencies between 10 and 5×10^6 Hz. The measured data were analyzed in the form of Cole-Cole diagram (real part of Z vs. imaginary part of Z) wherein the frequency increases from right to left. The variations

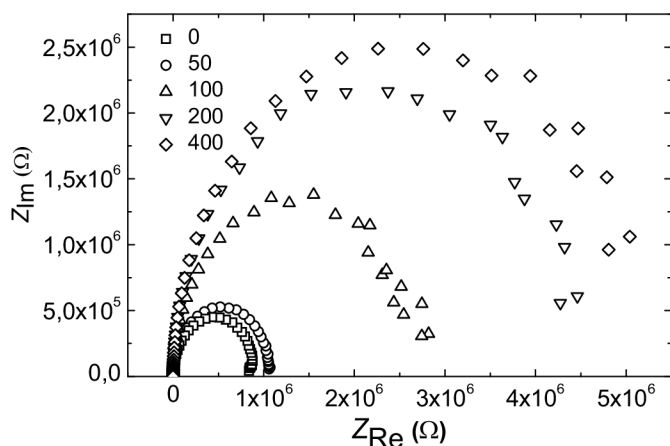


Fig. 4. Cole-Cole plot of the 20% mixture of the MEH-PPV:SP before (0 pulses) and after the photochromic conversion for four light doses expressed as a number of pulses ($1 \mu\text{J}/\text{pulse}$).

of Z_{Im} with Z_{Re} as a function of photon dose at constant bias of 5 V for the device with 20% of spiropyrane are shown in Figure 4. All the Z_{Im} versus Z_{Re} dependency shows a single semicircle which increases in size with increasing photon dose. This single semicircle could be fitted very well to a parallel combination of bulk resistance R_p and capacitance C_p in series with a resistance R_s , which is probably caused by the Ohmic contact at hole injecting ITO/MEH-PPV interface. From Figure 4 the bulk parallel resistance can be evaluated as the virtual intercept point of each Cole-Cole plot with Z_{Re} axis. Following this evaluation, Figure 4 clearly demonstrates the increasing parallel resistance of the sample with increasing photon dose, which is in accordance with previous results. The comparison of data obtained by impedance analysis and steady-state $j(V)$ characterization is depicted in Figure 5 for samples doped by 20% of spiropyrane after irradiation. Herein the results are related to the absorption of the samples at 590 nm, which is proportional to merocyanine concentration as was described above. In this figure the left y -axis represents the relative increase of the parallel resistance obtained by impedance analysis, whereas the reverse value of the relative decrease of the current evaluated from the $j(V)$ characteristics is marked on right y -axis. It is shown that the dependencies which manifest the influence of merocyanine charge traps on the charge transport in MEH-PPV matrix are both almost linear.

5 Conclusions

The possibility of switching of charge carrier mobility was demonstrated. The quantum chemistry calculations showed that the presence of polar additive in the vicinity of polymeric chain modifies its transport levels. This increase in the energetic disorder eventuates in the decrease of the hole mobility. The change of the additive dipole moment from ca. 6 D to 12 D, which corresponds to the studied photochromic reaction, results in an almost five-

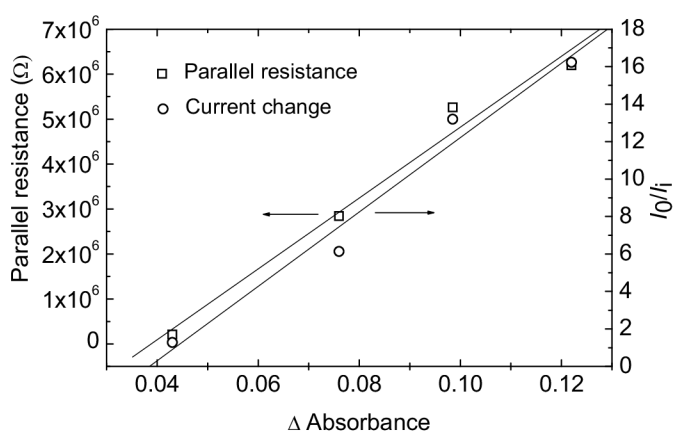


Fig. 5. The dependence of ratio of parallel resistance after the photochromic conversion to the value before conversion on the change of absorbance (left y -axis) and the ratio of the current before the photochromic conversion and after for different light dose at 4.2 V of the 20% mixture of the MEH-PPV:SP.

fold decrease of the on-chain mobility. The experimental behaviour of the system explored by means of current-voltage characterization showed a significant decrease of the current thorough the sample after irradiation. The current decrease is proportional either to the concentration of spiropyrane in the sample or to the irradiation dose. The increase of parallel resistance of the sample with irradiation dose obtained by impedance analysis confirms this outcome. According to the trap controlled hopping model for the description of charge transport it was stated that the presence of new dipolar traps results in the decrease of the charge carrier mobility and thereby lowering the current as predicted by the theoretical calculations.

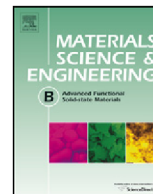
This work was supported by project KAN401770651 from the Academy of Sciences of the Czech Republic, project GA 203/06/0285 via the Czech Science Foundation and by project No. 0021630501 from Ministry of Education, Youth and Sport. A possibility of using computer time in MetaCenter is gratefully acknowledged.

References

1. G. Hadziioannou, G.G. Malliaras, *Semiconducting polymers*, Vols. 1 and 2 (Wiley-VCH, Weinheim, 2007)
2. M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and polymers*, 2nd edn. (Oxford University Press, Oxford, 1999)
3. H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* **15**, 175 (1993)
4. V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, *Phys. Rev. B* **64**, 125125 (2001)
5. V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, H. Bässler, *J. Phys.: Condens. Matter* **42**, 9899 (2002)
6. V.I. Arkhipov, J. Ryenaert, Y.D. Jin, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, H. Bässler, *Synt. Met.* **138**, 209 (2003)

7. H. Durr, H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism: molecules and systems* (Elsevier, Amsterdam, 2003)
8. S. Nešpùrek, J. Sworakowski, *Thin Solid Films* **393**, 168 (2001)
9. M. Weiter, M. Vala, S. Nešpùrek, J. Sworakowski, O. Salyk, O. Zmeškal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **430**, 227 (2005)
10. P. Anderson, N.D. Robinson, M. Berggren, *Adv. Mater.* **17**, 1798 (2005)
11. P. Toman, W. Bartkowiak, S. Nešpùrek, J. Sworakowski, R. Zalešny, *Chem. Phys.* **316**, 267 (2005)
12. F.L.E. Jakobsson, X. Crispin, M. Berggren, *Organ. Electron.* **10**, 95 (2009)
13. P. Toman, S. Nešpùrek, W. Bartkowiak, J. Sworakowski, *J. Lumin.* **112**, 386 (2005)
14. F.C. Grozema, P.T. van Duijnen, Y.A. Berlin, M.A. Ratner, L.D.A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7791 (2002)
15. A. Dieckmann, H. Bässler, P.M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* **99**, 8136 (1993)
16. R.H. Young, *Phil. Mag. B* **72**, 435 (1995)
17. J.A. Rice, *Mathematical Statistics and Data Analysis*, 2nd edn. (Duxbury Press, Belmont, 1995), ISBN 0-534-20934-3
18. M. Bletz, U. Pfeifer-Fukumura, U. Kolb, W. Baumann, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2232 (2002)
19. P.W.M. Blom, M.J.M. deJong, J.J.M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308 (1996)
20. D.C. Hoesterey, G.M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1609 (1963)

To access this journal online:
www.edpsciences.org



Morphology and properties of thin films of diketopyrrolopyrrole derivatives

Martin Weiter^a, Ota Salyk^a, Pavel Bednář^a, Martin Vala^a, Jiří Navrátil^{a,*}, Odlřich Zmeškal^a, Jan Vyňuchal^b, Stanislav Luňák Jr.^c

^a Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

^b Research Institute of Organic Syntheses, Rybitví 296, 533 54 Rybitví, Czech Republic

^c Department of Technology of Organic Compounds, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 530 09 Pardubice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2008

Received in revised form 4 September 2009

Accepted 23 September 2009

Keywords:

Surface morphology

Organic substances

Chemical vapour deposition

Electron microscopy

Thin films

ABSTRACT

Thin layers of five derivatives of 3,6-diphenyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4 diones, which constitute a promising class of small molecular semiconductors, were investigated. The morphology of the thin layers prepared by both vacuum evaporation and spin casting were studied using Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. The relation between molecular structure and their thin films morphology was found. The electroluminescence behaviour of selected derivatives is also discussed with regard to morphology studies.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic electronic devices based on different types of organic semiconductors such as polymers, oligomers, dendrimers, dyes and pigments are already entering the commercial world. Among them the small organic molecule thin films are the subject of intense research activity as they provide high quality thin films and nanostructures. This paper deals with derivatives of 3,6-diphenyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4 diones, commonly referred as DPP, which constitute a promising class of small molecular semiconductors. These compounds have been the object of intensive research for pigment application since 1974 as their exhibit a variety of shades in the solid state and especially chemical, light and thermal stability [1,2]. DPP itself has a high molar absorption coefficient, as well as high quantum yield of fluorescence, therefore low molecular weight derivatives of DPP have been extensively studied on their optical and photophysical properties [3–5]. Potential application of DPP derivatives as a luminescent media in a polymer matrices [6–8], solid-state dye lasers [9], OLED devices [10] and organic field-effect transistors [11] was reported. Recently a new application as hydrogen sensing material utilizing variable conductivity of DPP pyridyl derivative occurred [12].

Thin films of small molecular semiconductors are usually prepared by means of a variety of complex techniques including physical or chemical vapour deposition, organic molecular beam

epitaxy or solution-based deposition techniques. The performance of small molecular organic devices has been shown to be highly sensitive to film morphology and processing conditions. Often, the solution deposited active layers of devices (e.g. spin cast films) exhibit a high portion of microcrystallites and aggregates whereas the vapour deposition techniques provide high quality crystalline films, characterized by improved charge transport properties compared with those of solution deposited films. The relationship between the organic thin film morphology and the device performance is nowadays subject of the research activity.

In this study we investigated a group of five DPP derivatives depicted in Fig. 1. In order to increase solubility required for low cost solution-based casting, the basic DPP structure was modified by different alkyl substitutions on the nitrogen atoms. In addition, the electronic properties of one derivative (DPP VI) were altered by di-donor substitution.

Our previous studies based on quantum chemical calculations showed that both symmetrically (DPP III, DPP V, DPP VI) and non-symmetrically (DPP II, DPP IV) substituted derivatives have rotated phenyl groups, as opposed to the non-substituted basic structure, which is nearly perfectly planar. The substitution of alkyl chain leads to the rotation of the adjacent phenyl group. The symmetrically substituted derivatives have thus rotated both phenyls. The rotation was independent on the length of the alkyl chain. These rotations subsequently modified absorption and photoluminescence spectra [13]. The theoretical results were confirmed by experimental optical characterization of solutions of selected derivatives. They showed that the increasing phenyl torsion leads to reduction of the conjugation extend and subsequently to a slight

* Corresponding author. Tel.: +420 541149396; fax: +420 541211697.
E-mail address: xcnavrtil@fch.vutbr.cz (J. Navrátil).

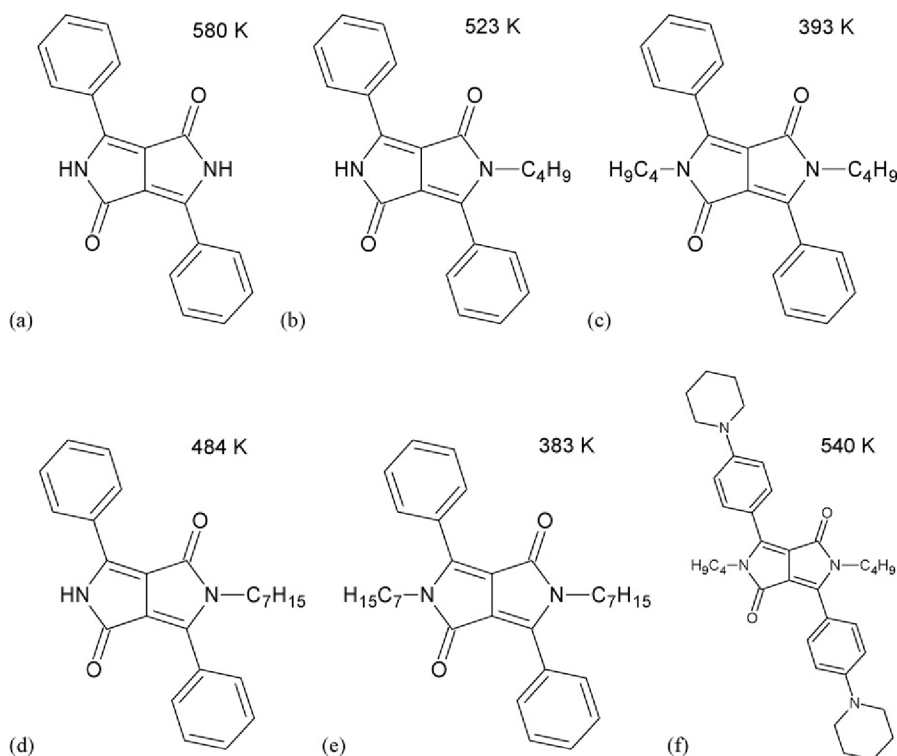


Fig. 1. Structure of basic DPP molecule and prepared derivatives and their temperatures of melting point.

hypsochromic shift of the absorption and bathochromic shift of the photoluminescence spectra as predicted from the calculations. The vibrational structure was less pronounced with increasing phenyl torsion and larger Stokes shift was observed. Simultaneously, the molar absorptivity decreased as the deformation increased. On the other hand, the measured fluorescence quantum yields were modified only slightly [13]. These properties, together with chemical, light and thermal stability predestine them as potential candidates for different optoelectronic applications. Therefore the film forming and electroluminescence properties of these materials were investigated and the question of relation between the chemical structure and morphology of prepared thin films was addressed.

2. Experimental

The DPP derivatives were synthesized and analyzed to confirm the molecule structure by A Bruker AMX 360 NMR spectrometer, ion trap mass spectrometer MSD TRAP XCT equipped with APCI, EA 1108 FISONs instrument for elemental analysis and Fourier transform infrared spectrometer (see [13] for details). Thin films were prepared by spin coating and by vacuum evaporation method. Low resistivity silicon substrates were used for morphology studies, whereas indium tin oxide (ITO) coated low alkali Corning glass was used for electro-optical and quartz glass for optical characterization. Thin layers spin-casted from chloroform–toluene solution (7:3) were typically 100–200 nm thick as measured by ellipsometry. The vacuum deposition of 200 nm thick layers was carried out at a pressure of 1×10^{-4} Pa with deposition rate from 0.2 to 0.5 nm/s. The substrate temperature was maintained constant during the deposition process, being in the range 250–420 K. The annealing of the films was carried out in vacuum at various temperatures with regard to melting point of annealed substances. The morphology of the samples was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by Atomic Force Microscopy (AFM). Multilayered sandwiched structures consisting of hole transport layer, emissive layer and electron

transport layer were prepared for electroluminescence characterization. ITO covered glass substrates were used as transparent anodes. Subsequently, a hole-transporting layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS) and active electroluminescence layer of DPP derivative were spin-casted. The structure was completed by vacuum deposition of electron-transporting layer of aluminium tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3) covered by vacuum deposited 100 nm thick aluminium top electrode.

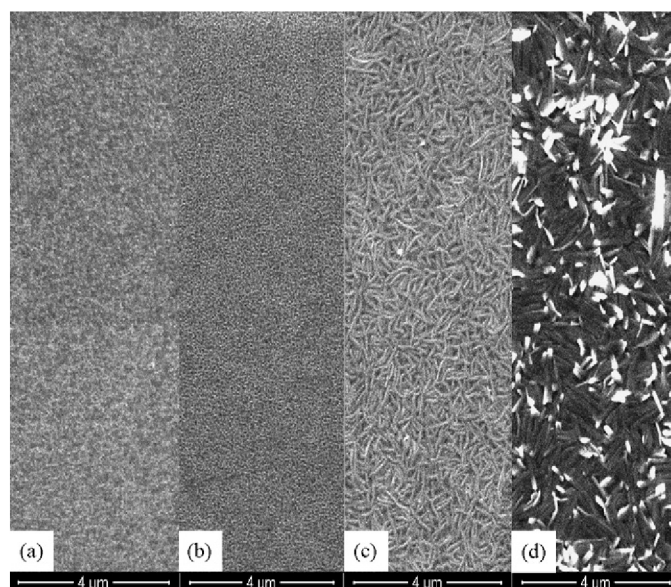


Fig. 2. Comparison of the structure of the thin layers of the basic DPP material DPP1 prepared at different substrate temperatures as probed by SEM: (a) 255 K, (b) 290 K, (c) 373 K and (d) 423 K.

3. Results and discussion

3.1. Morphology

Thin layers prepared by both spin casting and vacuum depositions were polycrystalline but the shapes and dimensions of crystallites were found to be dependent on the structure of the materials and temperature of the substrate during deposition. The effect of substrate temperature T_S during vacuum evaporation on film morphology of the basic DPP structure (DPP I) which exhibits highest melting point is illustrated in Fig. 2. At lower substrate temperatures ($T_S = 255$ K and $T_S = 290$ K) the dominating forms are oval crystallites forming island structure, whereas at higher T_S ($T_S = 373$ K and $T_S = 423$ K) chaotically oriented ribbon-like crystallites of length increasing up to $1 \mu\text{m}$ prevail.

The formation of larger clusters with increasing T_S can be described as a thermally activated process in the course of which a particle impinging onto the substrate surface can move laterally unless it loses its kinetic energy and finds the energy potential well. It is usually after joining with other particles and this particle – molecules – cluster is the nucleus of future columnar or island structure. The high deposition temperature also significantly decreases the adhesion of deposited layers. It is caused by subsequent shrinkage during cooling, which is more pronounced for organic layers than for substrates and it resulted in peeling observable especially at $T_S = 423$ K. The free crystallite endings in space give high reflection in SEM due to the charging and therefore they appear as bright spots.

The studies made with different substrates show that the morphology is practically independent on the nature of the substrate. The key impact on the morphology of thin layers was found to be

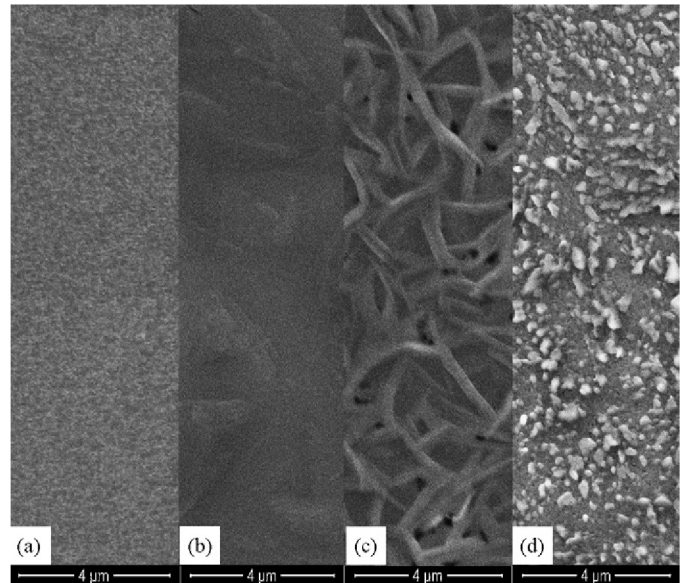


Fig. 3. Comparison of the structure of the thin films evaporated at room temperature as probed by SEM: (a) basic DPP molecule DPP I, (b) symmetrically substituted DPP III, (c) monosubstituted DPP IV, and (d) functionalized symmetrically substituted DPP VI.

based on the substitution of central DPP unit by alkyl side chains with different lengths. Seeing that the influence of alkyl chain length is minor, the crucial factor is the type of substitution, which can be unsymmetrical (one substituted alkyl chain) in the case of

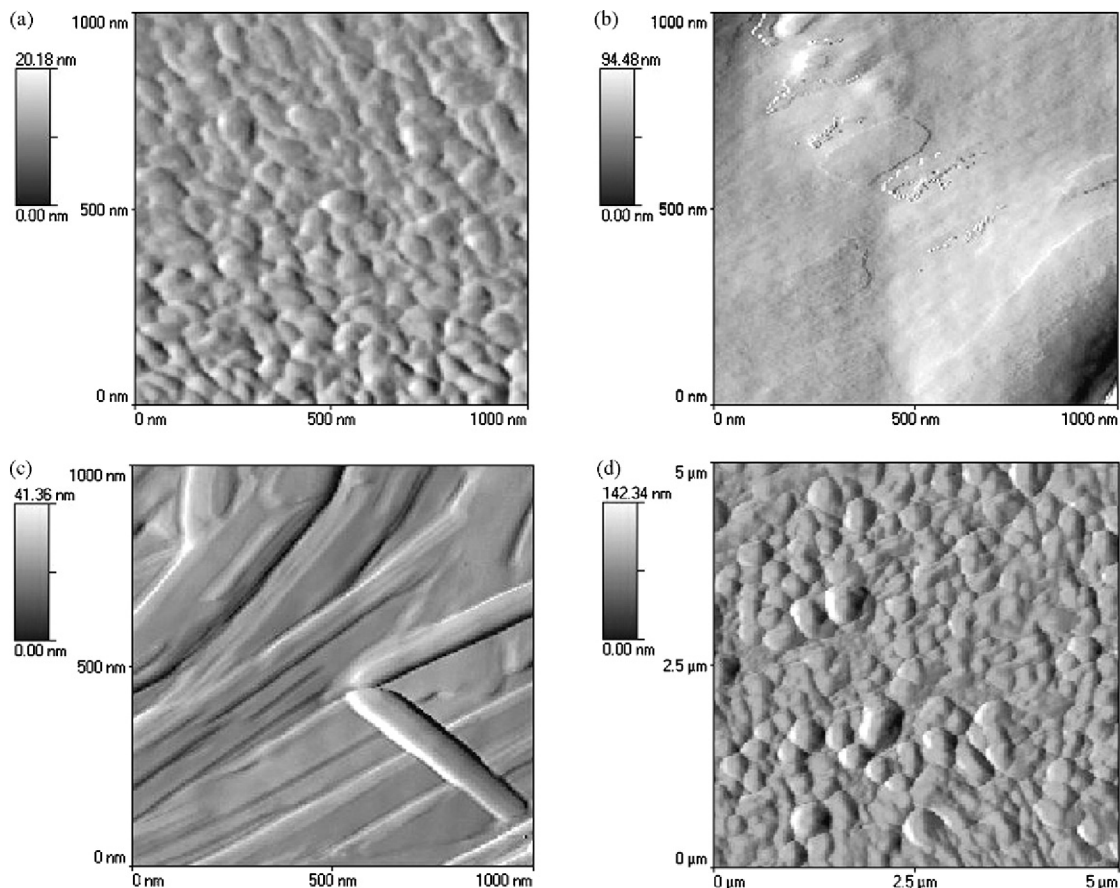


Fig. 4. Surfaces of the thin films evaporated at room temperature as studied by AFM: (a) basic DPP molecule DPP I, (b) symmetrically substituted DPP III, (c) monosubstituted DPP IV, and (d) functionalized symmetrically substituted DPP VI.

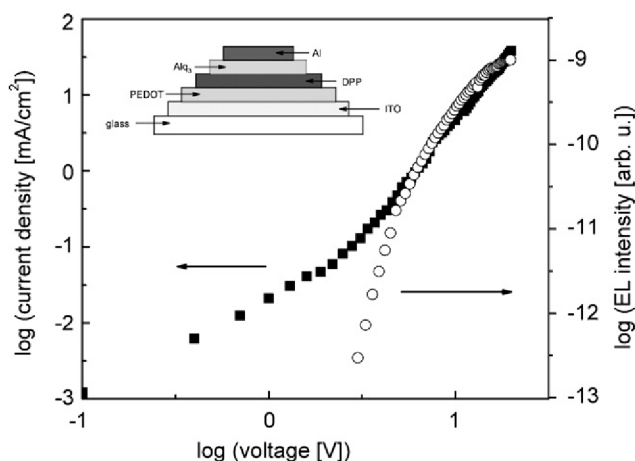


Fig. 5. Current–voltage characteristics and total electroluminescence intensity of derivative DPP VI and the device structure as an insert.

derivatives DPP II, DPP IV or symmetrical (two substituted alkyl chains) in case of derivatives DPP III, DPP V and DPP VI. A comparison of the structure of evaporated thin films probed by SEM is depicted in Fig. 3, the surfaces of the layers studied by AFM are shown in Fig. 4.

The figures reveal that the symmetrically substituted derivatives form planar large crystallites with sizes increasing up to 1 μm , whereas the asymmetrically substituted derivatives form highly rough fiber crystallites, their lengths being up to 1 μm . It was found that the crystal size is slightly dependent on the alkyl chain length; in particular the derivative DPP II monosubstituted by butyl (C_4H_9) side chain forms smaller fiber crystallites in comparison with their analog DPP IV substituted by heptyl (C_7H_{15}). This effect is worse distinguishable at planar large crystallites formed by symmetrically substituted derivatives DPP III and DPP V. Spontaneous crystallization of these materials after deposition was observed, but should be inhibited by annealing which also stabilizes the interfaces. The morphology of the samples prepared by spin casting was also studied, but no significant differences were recognized.

The observed behaviour can be explained according to the molecular structure. It is worth to note, that the basic DPP molecule is almost planar and its intermolecular energy was calculated [14] deriving from π – π stacking forces (42%), hydrogen bonds (21%), electrostatic attraction and other minor contribution. Substitution of the alkyl group led to the rotation of the adjacent phenyl group and therefore not only caused loss of planarity and effective conjugation but also interfered with the intermolecular π – π stacking of the aryl rings. Introduction of the second alkyl also rotates the second phenyl which intensifies the above phenomena. This is exemplified as the decrease of melting point starting from 580 K for unsubstituted DPP DPP I, through 523 K and 484 K for monosubstituted DPP II and DPP IV, down to 393 K and 383 K for symmetrically substituted DPP III and DPP V.

3.2. Electroluminescence

On the basis of the findings described above symmetrically substituted derivatives DPP III, DPP V and DPP VI resulted as suitable for electroluminescence (EL) characterization. The typical current–voltage (I – V) characteristic together with electroluminescence (EL) intensity of DPP VI derivative is depicted in Fig. 5 in double logarithmic scale. It shows that the turn-on voltage for this diode is ~ 3 V. At this voltage the previously ohmic nature of the I – V characteristic changes to the space-charge-limited, where the current flow is bulk-limited. The low value of the turn-on voltage implies that reasonable charge balancing was achieved due to

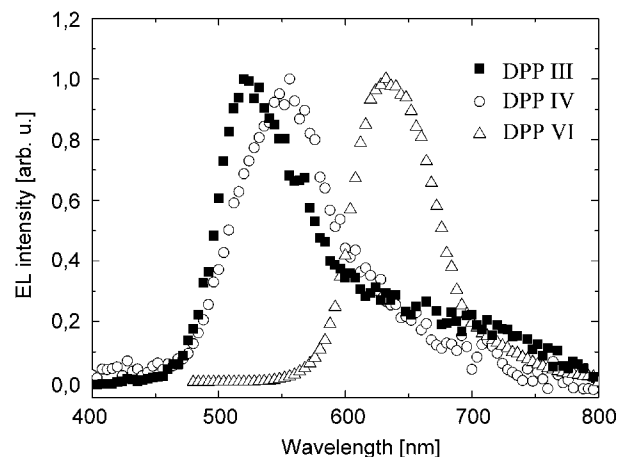


Fig. 6. Normalized electroluminescence spectra of symmetrically substituted derivatives.

the barrier reducing pre-contact layers (PEDOT:PSS and Alq3). This allowed us to measure also the spectrally resolved electroluminescence of the selected derivatives, see Fig. 6. The spectral position of the EL coincides with the position of fluorescence of the respective thin films.

The normalized electroluminescence spectra show that the electroluminescence depends on the substitution used rather than on the length of the alkyl chains used, which is in accordance with the quantum chemical calculations and optical spectroscopy measurement [1]. The substitution of piperidine groups on phenyls led to the large bathochromic shift of the absorbance and photoluminescence spectra and thus also to the observed EL. The EL efficiency is low, as only basic unoptimized OLED structure was used in this device structure ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/U29 (150 nm)/Alq3 (40 nm)/Al (200 nm) the thickness was obtained by ellipsometry. However, the EL response depends on many material parameters and the optimization of multilayered structure is necessary.

4. Conclusions

The morphology of thin films of DPP derivatives prepared by both evaporation and spin coating methods were studied by SEM and AFM. It was found that the crucial factor affecting morphology is type of substitution of basic DPP by alkyl chains, which can be unsymmetrical or symmetrical. The symmetrically substituted derivatives form planar large crystallites, whereas the asymmetrically substituted derivatives form highly rough fiber crystallites. The symmetrically substituted derivatives showed a significant electroluminescent behaviour, nevertheless the optimization of multilayered structure is necessary to achieve high electroluminescence efficiency.

Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic by project FT-TA3/048 and by the Grant Agency of Academy of Science via project A401770601.

References

- [1] O. Wallquist, Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments, in: High Performance Pigments, Wiley–VCH publishers, Weinheim, 2002.
- [2] M. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments, Wiley–VCH publishers, Weinheim, 1993.
- [3] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, Dyes Pigments 53 (2002) 67–72.
- [4] J. Mizuguchi, A.C. Rochat, J. Imag. Sci. 32 (1988) 135.
- [5] J. Mizuguchi, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 1817.
- [6] G. Lange, B. Tieke, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 106–112.
- [7] T. Beyerlein, B. Tieke, Macromol. Rapid Commun. 21 (2000) 182–189.

- [8] M. Smet, B. Metten, W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6527–6530.
- [9] M. Fukuda, K. Kodama, H. Yamamoto, K. Mito, *Dyes Pigments* 63 (2004) 115–125.
- [10] Patents WO 2004/090046, US 2005/0008892.
- [11] H. Yanagisawa, J. Mizuguchi, S. Aramakil, Y. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47/6 (2008) 4728–4731.
- [12] H. Takahashi, J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* 034908 (2006) 100.
- [13] M. Vala, M. Weiter, J. Vyňuchal, P. Toman, S. Luňák Jr., *J. Fluoresc.* (2008), doi:10.1007/s10895-008-0370-x.
- [14] D. Thetford, J. Cherryman, A.P. Chorlton, R. Docherty, *Dyes Pigments* 63 (2004) 259–276.

Scanning tunneling spectroscopy study of DNA conductivity

Research Article

Irena Kratochvílová^{1*}, Karel Král¹, Martin Bunčec², Stanislav Nešpůrek³, Tatiana Todorciuc³, Martin Weiter⁴, Jiří Navrátil⁴, Bohdan Schneider⁵, Jiří Pavluch⁶

1 Institute of Physics, AS-CR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Prague, Czech Republic

2 GENERI BIOTECH s.r.o., Machkova 587, 500 11 Hradec Kralové, Czech Republic

3 Institute of Macromolecular Chemistry, AS-CR, v.v.i., Heyrovský sq. 2, 16206 Prague, Czech Republic

4 Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

5 Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, AS-CR, v.v.i., Fleming sq. 2, 166 10 Czech Republic

6 Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague, V Holešovičkách 2, 180 00 Prague, Czech Republic

Received 16 November 2007; accepted 21 February 2008

Abstract:

We used STM to study the conductivity of 32 nucleotide long DNA molecules chemically attached to a gold surface. Two oligonucleotides containing all four base types namely G, A, C, T, one single stranded and one double helical, all showed conductance data significantly higher than DNA containing only T and A that were either single stranded d(T32) or double helical d(T32).d(A32) in confirmation. Within each sequence group, the conductivity of the double helical form was always higher than that of the single strand. We discuss the impact of structure, particular base stacking and affinity to the phase transition.

PACS (2008): 87.14.gk, 81.07.-b, 81.07.Nb, 81.40.Rs

Keywords: molecular electronics • DNA • scanning tunneling microscopy • conductivity • charge carrier transport
© Versita Warsaw and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

DNA is an important and promising molecule, not only due to its genetic function, but also as a molecular scaffold for nanotechnology [1]. The double helical DNA architecture, is well stacked consisting of near parallel bases stacked with their π -electron systems overlapping. Such π -electron systems may be good candidates for long distance and one-dimensional (linear) charge transport. In-

vestigations of DNA conductivity and its physical origin have significant implications towards the study of DNA damage and repair in biological systems, application of DNA in electronic nano-devices, and DNA-based electrochemical biosensors. The electronic transport of various types of organic molecules operating through π -conjugated systems, including DNA, has been the subject of several recent studies, both theoretical and experimental [2–5]. Despite significant achievements, results on DNA conductivity published by different research groups present often conflicting and controversial explanations of

*E-mail: krat@fzu.cz

the DNA-mediated charge transport [6–8].

Two basic experimental approaches have been pursued to investigate the conduction through molecules: (i) contacting isolated single molecules or molecules in thin films, (ii) studying transport in thick films and devices, such as organic thin-film transistors or light emitting diodes. The optimal experimental setup is to position isolated molecules between two electrical contacts but it is very difficult to realize and especially difficult to verify. Working with ordered arrays of parallel π -conjugated molecules where in principle, the coupling to the substrate can be precisely known, offer the possibility to address the individual molecule by making use of the scanning tunneling microscope (STM) tip. STM experiments have already been proven as well suitable tools for the investigation of ordered monolayer films allowing electrical contacting of one or a few molecules and to obtain images of the structural characteristics of the film [9, 10].

In this work, we used the STM to study the conductivity of different DNA sequences in single- and double-stranded forms covalently bonded to a gold surface under ambient conditions (i.e. air, room temperature). It is known that water molecules surrounding DNA strongly participate in DNA structure holding. Working under vacuum, the water molecules are expelled and the DNA structure is reserved mainly by the effect of inner shell water molecules and this results in drastic changes.

Our DNA molecules were short and very precisely prepared as self-assembled 32-mer oligodeoxynucleotides making monolayers and were immobilized by attaching to a gold surface through the formation of disulfide bridges via the C6 spacer at the DNA 5'-end as shown in Fig. 1. The 40 nm thin gold layer was prepared by evaporation of pure gold (99.99% purity) on a silicon <100> wafer which was cut into 1 cm \times 1 cm pieces. Synthesized were two types of oligonucleotides, two 32-mers with uniform sequences, d(32T), d(32A), and two 32-mers with non-self-complementary sequences containing all four nucleotides, G, A, C, and T in equimolar ratio:

5'-d(CAGCAGGGTCAGTCAATCTATCGTCCGTAATG)-3'
(labeled further as d(GACT)), and the complementary sequence

5'-d(CATTACGGACGATAGATTGACTGACCCCTGCTG)-3'

The spacer was incorporated to the 5'-end of d(32T) and d(GACT) oligonucleotides. These two molecules were subsequently chemically attached to the gold surface in their single stranded forms. Complexation with their complementary strands, resulted in chemically intact DNA molecules, via double helix formation. All DNA samples were prepared as triethylammonium salt (TEA); bulky TEA counterion with low mobility was selected to reduce ionic conductance of the samples.

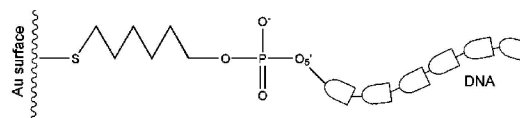


Figure 1. Scheme of attachment of the DNA 32-mers to the gold surface.

The STM measurements were performed with NTEGRA Prima NT MDT system using freshly cut Pt/Ir tips. Both topographic and spectroscopic data were obtained. With STM, for very small voltages of ~ 10 mV and relatively large current of ~ 0.5 nA, in view of the very small tip-sample distances, the topography of the samples were observed. Topographic images showed a considerable difference between the bare gold substrates and DNA sample molecules. In the case of molecular layers, specific surface patterns were observed. The occurrence of these patterns has been attributed to etching of the bottom gold layers arising from the reaction of thiol-groups with gold atoms, forming dissolvable complexes [11, 12]. All the molecules were ordered in similar geometric structures with the nearest neighbour spacing of 1–2 nm. By ellipsometry, in which the thickness of all the measured molecular layers was established as 8.5–9 nm, we have confirmed that the 32 nucleotide long DNA molecules are oriented approximately perpendicular to the substrate.

$I(V)$ spectra were taken for different feedback voltage and current setpoints, i.e., for different initial sample-tip distances. In all experiments, the STM tip acts as the electrical contacts on the “top” side of the assembled monolayer of the DNA molecules, the supporting gold substrate acts as the other (bottom) contact. The distance between the top of the molecules and the STM tip for all the set points was 2.5–4 Å. In view of the experimental setup, it was predicted that the flow of current occurs mainly through the molecule nearest to the tip without significant lateral intermolecular contribution to conduction.

Noise, in the form of height fluctuations, was larger in the case of topographic images of films than in the case of the bare gold. All the organic molecules that have been studied by STM till now showed symmetrical current-voltage ($I - V$) characteristics. The symmetry of the $I - V$ characteristics has been explained in a simple model [13].

$I(V)$ curves were measured at three different set points: 0.1 nA, 0.1 V; 0.2 nA, 0.1 V; 0.5 nA, 0.1 V using the same strategy for all four DNA sequences. Six hundred consecutive $I(V)$ sweeps in both voltage directions (from -1.5 V to $+1.5$ V and from $+1.5$ V to -1.5 V) were taken on each sequence. We compared $I(V)$ spectra taken for different molecular systems for the same substrate under the same conditions (set point at the gold terrace). Final

results presented in this paper are based on the average of the curve data set for the subsets collected. Only those curves $I(V)$ were included in the averaging in the analysis that were not affected by appreciable drift of the STM. All the results taken into consideration showed the same trends. Typical examples of $I(V)$ curves measured at set point 0.1 nA; 0.1 V are shown in Figs. 2, 3 and 4. In our experiments we have measured current tunneling through the tip-molecule area for the molecules so close to the tip that their contribution is set at voltage levels above the noise. For tips very close to the molecules (defined by the set point value) at very low voltages the number of molecules contributing to the total current is small. As we could not estimate exactly the number of the molecules, we proceeded to compare conductances of different DNA sequences for both single- and double-stranded forms. The term conductivity is widely used in equivalent experiments (STM/AFM measured current vs. voltage curves on bundles of molecules) that we have decided to keep its common meaning.

The shape of the $I(V)$ curves can be interpreted as follows: current passes through the molecule and also tunnels through the tip-molecule area. For low voltages the ohmic behaviour was observed due to the Boltzmann distribution of the charge carriers and constant position of the Fermi level. As voltage is increasing the current passing through each molecule is higher – nonlinear effect of charge carrier injection takes place (shift of the DNA Fermi level to the electronic tail states and their occupation). Also the number of the molecules contributing to the total current is rapidly increasing so the total current is rising up very sharply at higher voltages.

Comparison of conductivity of two single stranded sequences, d(T32) and d(GACT), and two double stranded, d(T32).d(A32) and d(GACT).d(CTGA), can be summarized as follows. The largest difference was found between conductivity of single-stranded form of oligonucleotides containing only T and the double-stranded form of mixed G, A, C, T sequences. Both samples with the “mixed” sequence, either in single- or double-stranded form, showed larger conductivity than either sample containing the d(T32) sequence (Figs. 2, 3). We observed the double helical sample with the mixed G, A, C, T sequences to be the best conductor from our DNA sample set (Fig. 4). Conductivity of the double-stranded form is larger than that of the single-strand when complementary sequences are compared, which is in agreement with theoretical model of the same system [7].

Based on our topographic data, we assume that the main reason for differences in sample conductivity arise from the properties of the individual molecules, not as a function of the molecular monolayers.

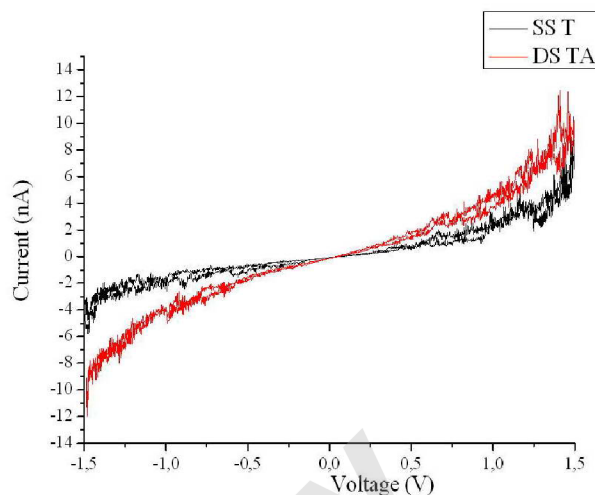


Figure 2. Typical $I(V)$ curve of DNA 32-mer d(T32):d(A32) double helix (DS TA) and d(T32) single-stranded form (SS TA). Set point 0.1 nA, 0.1 V, measured in both voltage directions.

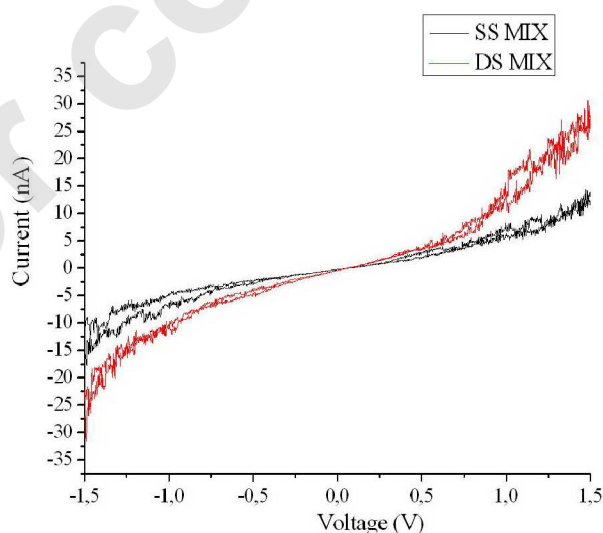


Figure 3. Typical $I(V)$ curves of DNA 32-mer with mixed G, A, C, T sequences: Double helical d(GACT).d(CTGA) (DS MIX) and the single-stranded d(GACT) form (SS MIX). Set point 0.1 nA, 0.1 V, measured in both voltage directions.

Two channels can significantly contribute to the charge transport along the DNA double helix; they include electronic conduction along the base pair sequences and ionic conduction associated with the counterions.

In this work, DNA molecules were synthesized as TEA salts to minimize the concentration of small, and therefore highly mobile, cations as sodium or potassium but ionic conduction cannot be ruled out due to water and solvated

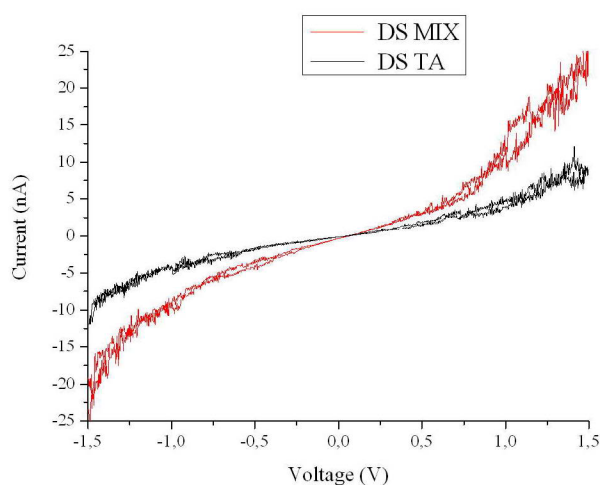


Figure 4. Comparison of $I(V)$ curves of double helical DNA 32-mers with mixed G, A, C, T sequences d(GACT).d(CTGA) (DS MIX) and d(T32).d(A32) (DS TA). Set point 0.1 nA, 0.1 V, measured in both voltage directions.

ions used to dissolve and subsequently deposited on the DNA molecules. However, an ionic conduction mechanism would not require just presence the presence of mobile ions, such as in a liquid or a molten phase, but also their macroscopic reservoir to maintain the observed stable current flow for as long as the voltage was applied. Neither of the two conditions were completely satisfied in our experiments. Thus, in our case, the ionic conduction mechanism should not be a strong source of the DNA conductivity.

On the other hand, any molecule or ion associated with DNA via ionic or covalent bonding might in principle affect the DNA electronic structure, the π -electron distribution of the stacked bases with their energetic states, and hence its electrical conductivity. Ions can act in the molecular system like dopants-supplying the system by charge carrier – electron or hole. The electronic interactions between the π -electron systems of the bases may generate a molecular energy band with electronic states delocalized over the entire length of the molecule. We assume the impurity concentrations from sample to sample to be approximately the same, therefore we did not expect the impurity concentration to be a source of differences in the conductivity between samples.

The question arises, what can be the main origin of the different conductivity of our molecular samples? Besides the charge-carrier concentration, the explanation for the measured conductivity differences in the DNA samples may relate to the the specific electronic structure, molecular chains structural differences and electron-phonon interactions. Single strands of both investigated sequences can be considered to be much less structurally regular than the

double helices because of their local and especially long-scale deviations from the regular helical arrangement [14]. Reduced stacking interactions can decrease the potential overlap of the π -electron systems. Furthermore, a more regular structure may promote better long range ordering resulting in a decrease in the dispersion of the polarization energy and narrowing in the distribution of hopping states. Under these conditions, the charge carrier mobility, and thus conductivity, in regular systems increases.

Based on our experimental results we propose that electrical conductivity in DNA strands is higher for the well-defined right-handed double helical forms due to their smaller structural deviations resulting in larger π -electron potential overlap and smaller dispersion of the polarization energy (Figs. 2, 3).

Guanine base is the most easily oxidized. This allows the generation of a charge carrier (hole). Once charges, and especially holes, are created on the uniform DNA chain, the hopping charge transport phenomena can occur among discrete guanine sites or delocalized (e.g., polaron) domains [12]. Furthermore, the stacking distance of the adjacent base pairs also affects the π -electron overlap. The crystal structure analysis of oligonucleotides indicates that the axial rise of residue is 2.88 Å for poly(dG).poly(dC) and 3.22 Å for poly(dA).poly(dT) [15]. The more compact the base stacking is, the more favorable the charge transport is expected to be. Charge transport enhancement in tighter stacked compact samples is in agreement with our results showing higher conductivity of double helical mixed d(GACT).d(CTGA) sequences than d(T32).d(A32) samples (Fig. 4).

Based on our theoretical expectations and experimental data, we can say that the d(GACT).d(CTGA) is the better conductor of all the DNA samples investigated due to the regular structural double helical form with compact base (G-C) stacking.

Obviously, the DNA conductivity is a very complex problem and requires further attention. Detailed understanding of the conduction mechanism remains a challenge and, once achieved, it will undoubtedly provide a better insight into the biological, chemical and physical properties of DNA molecules.

Acknowledgements

This work was supported by the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (grants KAN400720701, KAN401770651, KAN 200100801 and COST OC 137) and by institutional project AVOZ 10100520. The authors thank the scientists participating in BIMORE (Bio-inspired Molecular Optoelectronics)

project for valuable discussions.

References

- [1] B. Rezek, D. Shin, T. Nakamura, C.E. Nebel, *JACS Com.* 844, 128 (2006)
- [2] D.T. Odom, E.A. Dill, J.K. Barton, *Chem. Biol.* 7, 475 (2000)
- [3] H. Cohen, C. Nogues, R. Naaman, D. Porath, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 11589 (2005)
- [4] H. Cohen et al., *Faraday Discuss.* 131, 367 (2006)
- [5] D. Ullien, H. Cohen, D. Porath, *Nanotechnology* 18, 424015 (2007)
- [6] R.G. Enders, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004)
- [7] E.B. Starikov et al., *Eur. Phys. J. E* 18, 437 (2005)
- [8] M. Taniguchi, T. Kawai, *Physica E* 33, 1 (2006)
- [9] A.I. Onipko et al., *Phys. Rev. B* 61, 11118 (2000)
- [10] J.J.W.M. Rosnik, M.A. Blauw, L.J. Geerlings, E. van der Drift, S. Radelaar, *Phys. Rev. B* 62, 10459 (2000)
- [11] C. Schoenenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L.G.J. Fokkink, *Langmuir* 10, 611 (1994)
- [12] J.J.W.M. Rosink et al., *Opt. Mater.* 9, 416 (1998)
- [13] S. Datta et al., *Phys. Rev. Lett.* 79, 2530 (1997)
- [14] S. Neidle, *Nucleic acid structure and recognition* (Oxford University Press, 2002)
- [15] L. Cai, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3105 (2000)

Author Copy

POLYMER PHOTOELECTRONIC DEVICES BASED ON INTERACTION BETWEEN π -CONJUGATED POLYMER MATRICES AND PHOTOCHROMIC MOLECULES

JIRÍ NAVRÁTIL, MARTIN WEITER, MARTIN VALA,
Faculty of Chemistry, Brno University of Technology
Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech republic
xcnavratil@fch.vutbr.cz

1 Introduction

Nowadays, after more than 15 years of academic and industrial research worldwide, the class of organic materials, conjugated polymers has reached a very high level of outstanding material properties and the potential for different industrial applications is now emerging. Various polymers are used in organic light-emitting diodes (OLED) and flat organic displays equipped with organic field-effect transistors, some other expect applications including optical sensors are very close to industrial applications. Printing technology is currently enabling the production of these high-efficiency organic devices. Given the need for very low-cost circuits for everything from smart cards carrying personal information, to building entry cards, to inventory control, it is reasonable to assume that within 10 years, the square footage of organic circuitry might exceed that of silicon electronics, though one expects that silicon transistors would still vastly outnumber and outperform those fabricated from organic materials [0].

2 Experimental

Polymer devices were manufactured as a sandwich cell with a dielectric layer of MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) containing 0-30% wt. of admixed spiropyran (6-nitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]). The device and material structure is depicted in Fig. 1 . The active polymer layer was spin coated from chloroform solutions on transparent indium tin oxide (ITO) electrode covering part of the glass substrate. The thickness of the active layer was about 150 nm. The structure was completed by evaporation of aluminium top electrode. Average electrode area that delimitate the active area of the device was 3 mm². The same solutions of active materials were spin cast on quartz substrates for optical measurements. The photochromic reaction of spiropyran was activated using a Xenon lamp with blue filter transmitting UV light 340nm. Optical switching was studied using standard absorption and photoluminescence spectroscopy (PL) with excitation at 450nm. The electric response was studied by measuring the current-voltage $j(V)$ characteristics of the

samples in the dark with Keithley 6517A electrometer. The measurements were performed in vacuum cryostat at room temperature.

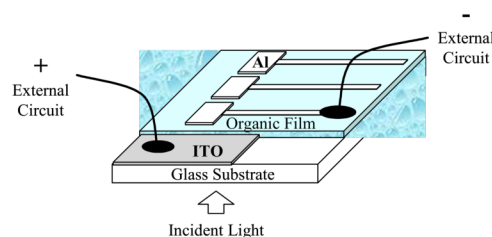


Fig. 1. Schematic structure the devices used for characterization.

3 Results

2.1 Optical switching

Under irradiation of an appropriate light energy, the spiropyran exhibits photochromism as shown in Fig. 2 and Fig. 3. The photochromic reaction is accompanied by a charge redistribution resulting in a significant increase of the dipole moment of the molecule. The studied spiropyran (SP) is stable in its colourless closed ring isomeric form, while UV irradiation produces a metastable open ring isomer merocyanine (MC) absorbing at 550600 nm. The maximum of absorption band of MDMO-PPV is situated at 450 nm, the addition of SP increases the absorption of the sample in the UV region as shown in Fig.3. After irradiation with UV light the spectra exhibit a significant absorption band at 590 nm caused by the colored merocyanine form. Annealing in dark or irradiation with a red light gradually restores the original spectrum, the change is fully reversible.

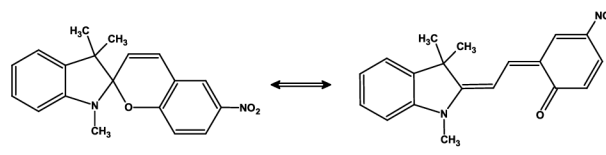


Fig. 2. Photochromic reaction of the spiropyran (SP) into (photo)merocyanine (MC) manifests itself as color change of the system.

A strong photoluminescence (PL) quenching after the photochromic conversion caused by radiative energy transfer was observed as figured in Fig. 4. The stable form of spiropyran does not show any luminescence contrary to its MC form. MDMO-PPV show their own luminescence and creation of MC form via the photochromic reaction therefore could result in the photoluminescence bands decrease of the MDMO-PPV. However, MC possesses a high dipole moment which generally causes a quenching of luminescence. The quenching was found to be strong even in the case when the SP \rightarrow MC conversion was very weak, even not observable in absorption spectra. Furthermore the PL of MC could be triggered through

the polymer excitation. This means that the energy absorbed by polymer (donor) is transferred to MC molecules (acceptor). According to the Forster-Dexter theory the dipole-dipole energy transfer probability is, among other, related to the overlap of donor emission and acceptor absorption. After the reverse (MC \rightarrow SP) reaction was completed, the polymer PL was recovered, the reversibility of the process was, however, influenced by photodegradation of the polymer matrix.

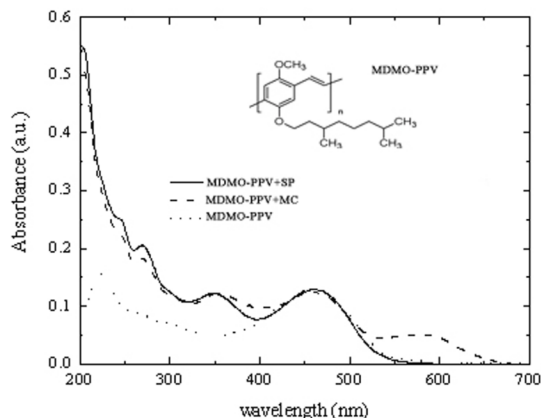


Fig. 3. The dotted line shows the UV-VIS absorbance spectrum of MDMO-PPV polymeric matrix. Full line represents the absorbance spectrum of MDMO-PPV:SP mixture. The spectrum after the photochromic conversion (dashed line) shows distinct appearance of a band peaking at 590 nm. The inset show the chemical formula of MDMO-PPV unit.

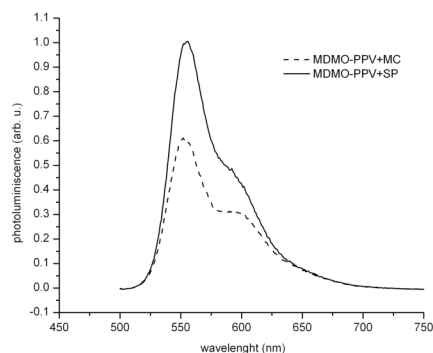


Fig. 4. Photoluminescence quenching after the photochromic conversion is liquid state. After photochromic conversion (dashed line) is the photoluminescence decrease apparent.

2.1 Current-voltage measurements

The photoswitching of charge carrier mobility was studied by standard current-voltage $j(V)$ measurement. The results for typical devices are shown as log-log plot in Fig. 5. The current-voltage characteristics show a typical decrease of the current after the excitation of photochromic spiropyrane. These prove that the presence of created polar MC molecules in the vicinity of a polymer chain modifies the distribution of on chain site energies. Thus the distribution of hopping transport states is broadened and charge carrier mobility decreases which lead to the current decrease. These findings are in good agreement with our previous theoretical studies by means of quantum-chemistry calculations [2].

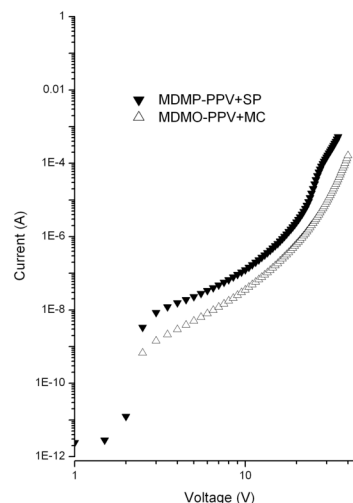


Fig. 5. Current-voltage characteristics of the 20% mixture of the MDMO-PPV:SP measured in dark.

4 Conclusions

The experimental behaviour of the system explored by means of current-voltage characterization showed a significant decrease of the current through the sample after irradiation.

5 References

1. Harrop P., Das R.: *Organic Electronics: Forecasts, Players & Opportunities*. IDtechEx, New York 2005.
2. Toman P., Nešpůrek S., Weiter M., Vala M., Sworakowski J., Bartkowiak J., Menšík M., *Nonlin. Opt., Quant. Opt.* 37, 87 (2007).

This work was supported by project KAN401770651 from The Academy of Sciences of the Czech Republic and by project No. 0021630501 from Ministry of Education, Youth and Sport.

PHOTOSWITCHABLE DEVICES BASED ON ORGANIC SEMICONDUCTORS

M. VALA, M. WEITER and NAVRÁTIL JIŘÍ

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry,

Department of Physical and Applied Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

E-mail: vala@fch.vutbr.cz

The contribution deals with polymer photoelectronic devices based on interaction between π -conjugated polymer matrices and photochromic molecules. Theoretical and experimental studies proved that the photochromic reaction in studied devices eventuates in reversible creation and annihilation of electron localized states. These processes lead to reversible changes of optical and electrical properties of polymers such as luminescence and conductivity. Based on these findings, various photoswitchable devices were constructed. The functionalities of these devices were studied by Space Charge Limited Current (SCLC) method.

Keywords: Organic semiconductors, Semiconducting polymers, Photochromism, Molecular electronic

1 Introduction

Despite an intense research on designing new applications utilising the specific attributes of molecular solids it has not yet yielded real device, which can be introduced to mass production. This contribution deals with a concept of current switch build from polymeric materials doped by photochromic molecules capable of reversible switching between ON and OFF state by changing of the charge carrier mobility in the semiconducting polymers [1].

The colour changes of the photochromic transformations are also accompanied by changes of other chemical and physical properties e.g. emission spectra, refractive index, dielectric constant, enthalpy etc. These modifications other than in colour are intrinsic in photochromic phenomena and thus offer wider possibilities for practical applications of photochromic compounds. As an example can be mentioned 6-nitro substituted spiropyrans which can change their dipole moment from ca. 6 D to 12÷20 D due to the photochromic reaction [2, 3]. The changes in physical or chemical properties can be transferred to the microenvironment and induce further modification of the surrounding.

It has been shown that insertion of polar additives into charge transporting polymer can produce (i) chemical traps based on the creation of local centres when ionisation energy and electron affinity is lower and higher than in virgin material, and (ii) dipolar traps based on modification of the local values of the polarization energy and the broadening of the hopping states distribution due to the charge-dipole interactions [1]. Based on the calculations performed on model systems, a concept of an optoelectrical switch was put forward, in which bistable polar species, capable of switching between a low-dipole and high-dipole state, create traps; in consequence the effective mobility of charge carriers is modified in a reversible and controlled way [1, 3 - 5]. This contribution extends the research to another semiconducting polymer namely polyvinylcarbazole (PVK). Since the structure of the polymer differs from those previously reported, different switching mechanism is expected.

2 Experiment

All the prepared samples were in the form of sandwich cell of a diode type. The samples were fabricated on transparent ITO (indium tin oxide) electrode using spin-coating technique. The prepared layers were typically 150 nm thick. The structures were completed by vacuum evaporated 100 nm thick aluminium top electrode. Average device area was 3 mm². The electric response of the samples was measured with Keithley 6517A electrometer in the form of current-voltage characteristics. All of the electrical measurements were performed at room temperature under vacuum. Absorption and photoluminescence spectroscopy was used to monitor the photochromic reaction. For the optical measurement, the thin layers of the active materials were spin-coated on quartz glass substrates in the same way as described above.

To switch from the stable to metastable state of the photochromic moiety 450 W Xe arc lamp with (360 ± 20) nm and IR filters was used. As a polymer matrix a polyvinylcarbazole (PVK) was used. The active photochromic unit was provided by 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] (SP).

3 Results and discussion

The photochromic behaviour of spiropyrans is known from 1952 [2] and is intensively studied from the first suggestion to use this compound as a binary element for computer memory. Absorption of UV light by the spiropyran results in a cleavage of the oxygen–spiro carbon atom bond leading to the formation of a coloured open form ($\lambda_{\max} = 600$ nm) isomer possessing high dipole moment as opposed to the closed form, which is colourless. The open form is often called (photo)merocyanine (MC). The MC form reverts thermally to the closed form, which manifests itself as bleaching of the samples. The back reaction can be accelerated by absorption of VIS light. The reaction scheme together with the absorbance change during the reaction is depicted in Figure 1. It can be seen that even before the photochromic conversion some MC forms are present as the system is in its thermodynamic equilibrium. Note that the *y* axis is in logarithmic scale and therefore the change of the absorbance is only neat. The electrical properties however were modified dramatically.

The Figure 2 shows the photoswitching of the dark current of samples with various concentration of the photochromic SP. It can be seen that addition of higher amount of the SP led to the decrease of the current already before the photochromic conversion. The photochromic reaction caused further reversible decrease in all cases. This behaviour differs from our previous observations where we investigated the influence of the SP on series of polyphenylenevinylene (PPV) derivatives [5, 6] where the addition of SP molecules up to 30 % by wt. does not lead to such decrease. Another remarkable difference is in the behaviour after the photochromic conversion. In the case of PPV based system, the yield of the photochromic reaction was poor and also the reversibility of the switching was unsatisfactory. These drawbacks are improved in the system based on the PVK matrix.

In our previous papers the current switching was explained as reversible decrease of hole mobility due to the increased trap concentration caused by the presence of the polar additive [3 - 5]. Using Hoesterey and Letson formalism, it has been shown that the carrier mobility with relative trap concentration *c* is product of mobility of the trap free system μ_0 and trapping factor:

$$\mu(c) = \mu_0 \left[1 + c \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

where E_t is the energy of trapping level, k is the Boltzmann constant and T is the temperature. It follows, that the current flowing through the sample is reduced when the concentration of traps is increased. The production of polar traps is always present when the additive possesses permanent dipole moment [7], however in the case of PVK there is also other phenomenon present.

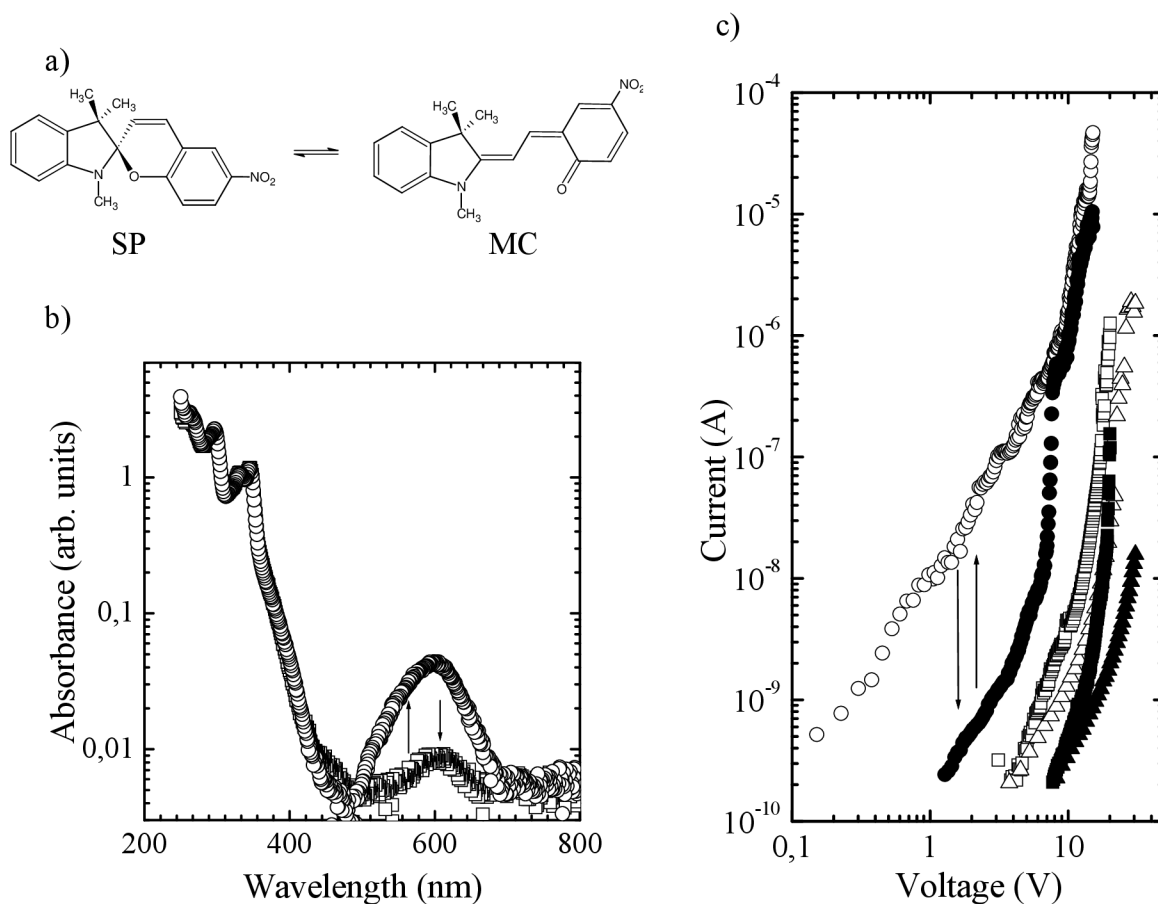


Figure 1.a) Under illumination of UV light the spiropyran (left) converts to the metastable (photo)merocyanine (MC) form (right). b) The absorbance spectra of the PVK:SP 5% by weight before (\square) and after (\circ) the photochromic reaction. c) Dark current-voltage characteristics of PVK:SP blends measured before (open symbols) and after (full symbols) photochromic reaction. Circles represents 2,5 %, squares 5 % and triangles 10 % by weight mixtures.

The Table 1 shows calculated ionisation potentials (IP) and electron affinities (EA) reported in the literature for the SP and polymers considered in this study. It should be noted, that these IP and EA values are for isolated molecules. Therefore they differ from the IP and EA values of the corresponding solid films because of the large solid-state polarization corrections. Since there are no data on SP values in the solid state, we will use these values to compare the materials.

As can be seen the value of the IP for the SP is much closer to the PVK than to the PPV. Since the carbazole units act as if they were individual molecules [8] and the electronic coupling is weaker compared to the PPV, the addition of dopant with similar IP leads to more pronounced increased both structural and energetic disorder and thus lower the hole mobility

compared to the PPV based systems. After the photochromic conversion, the SP molecules change the electronic properties and the IP gain value lower than PVK. This is likely to create also chemical traps in addition to the polar traps as opposed to the PPV based system.

Table 1 Reported energy levels of the compounds considered.

	EA [eV]	IP [eV]	Ref.
SP – closed	1,10	8,79	[9]
SP – opened (MC)	1,76	7,09	[10]
PVK	1,50	7,60	[8]
MEH-PPV	1,87	4,57	[11]

4 Conclusions

Charge mobility switching in semiconducting polymers using photochromic spiropyran was demonstrated. It has been shown that apart from PPV based systems where the switching process is rather inefficient, the PVK based devices yield the same performance with ten times lower concentration of the active units. However, the actual switching mechanism differ since also formation of chemical traps are likely to occur compared to the PPV based devices where the position of IP doesn't allows such behaviour.

Acknowledgements

The presented research has been supported by the Grant Agency of Academy of Sciences of the Czech Republic (project IAA401770601).

References

- [1] S. Nešpůrek, P. Toman, J. Sworakowski, *Thin Solid Films* 2003, 438-439, 268.
- [2] H. Dürr, H.B.Laurent, *Photochromism: molecules and systems*, 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2003.
- [3] M. Weiter, M. Vala, O. Zmeškal, S. Nešpůrek, P. Toman, *Macromol. Symp.* 2007, 247, 318.
- [4] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, C. Cambellas, G. Wang, M. Weiter, *Appl. Surf. Sci.* 2004, 234, 395.
- [5] M. Weiter, M. Vala, O. Salyk, O. Zmeskal, S. Nespurek, J. Sworakowski, *Mol. Cryst. Liq. Crist.* 2005, 430, 227.
- [6] M. Vala, M. Weiter, G. Rajtrová, S. Nešpůrek, P. Toman, J. Sworakowski, *Nonlinear Optics Quantum Optics*, accepted.
- [7] J. Sworakowski, K. Janus, S. Nespurek, M. Vala, *IEEE T. Dielect. El. In.* 2006, 13, 1001.
- [8] M. Pope, C.E. Swenbrg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [9] M. Yurtsever, B. Ustamehmetoglu, A.S. Sarac, A. Mannschreck, *International Journal of Quantum chemistry* 1999, 75, 111.
- [10] Y. Kawanishi, K. Seiki, T. Tamaki, M. Sakuragi, Y. Suzuki, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 109, 237.
- [11] Y. Li, Y. Sun, Y. Li, F. Ma, *Computational Material Science* 2007, 39, 575.

Organic semiconductors for future molecular electronic devices

Martin Weiter^{*}, Martin Vala, Jiří Navrátil, Oldřich Zmeškal

¹ Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00, Brno, Czech Republic

*weiter@fch.vutbr.cz

Keywords: organic semiconductors, molecular electronic, charge transport, photoconductivity

Abstract. The application of organic semiconductors, low molecular materials and biomaterials in molecular electronics are described in the first part of the paper. Thereafter the polymer photoelectronic device based on interaction between π -conjugated polymer matrices and photochromic molecules are introduced. The experimental studies proved that the photochromic reaction in studied devices should eventuate in changes of optical and electrical properties of polymers such as conductivity. The influence of photoswitchable charge carrier traps on charge transport were evaluated by Space Charge Limited Current (SCLC) method. It was shown that deep traps may significantly affect the energy of the transport level, and thus control the transport of charge carriers.

Introduction

Organic semiconductors are poised as never before to transform the world of circuit and display technology. After more than 15 years of academic and industrial research worldwide, the class of organic materials, conjugated polymers and organic molecular systems, has reached a very high level of outstanding material properties and the potential for different industrial applications is now emerging. Resistors, capacitors, diodes, photodiodes, organic light-emitting diodes (OLED), field-effect transistors and optically pumped solid-state lasers can be fabricated by different methods and integrated into electronic and optoelectronic circuits.

Organic electronics are already entering the commercial world. Major electronics firms such as Sony, Philips, Samsung, Siemens and Pioneer, and smaller companies such as Cambridge Display Technology, Universal Display, and Uniax, are developing the low cost and sometimes surprisingly high performance organic electronic and optoelectronic devices. Large-scale multicolor displays together with flexible active matrix of organic thin film transistors (OTFT) are now commercially available. Functional polymers are applied even in the logical circuits, which give rise to a new branch – ‘Plastic Logic’. It is possible that soon, portable and lightweight roll-up OLED displays will cover our walls, replacing the bulky and power-hungry cathode ray tube that has been the television standard for 50 years. Given the need for very low-cost circuits for everything from smart cards carrying personal information, to building entry cards, to inventory control, it is reasonable to assume that within 10 years, the square footage of organic circuitry might exceed that of silicon electronics, though one expects that silicon transistors would still vastly outnumber and outperform those fabricated from organic materials [1].

The aim of this work is to introduce the recent results and experiences of our group dealing with the characterization of selected conjugated polymers, low molecular materials and biomaterials for optoelectronic applications. One of the most promising materials we deal with are low-molecular 3,6-Diaryl-2,5-dihydro-1,4-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrroles, commonly referred to as DPPs. They constitute the most recent addition to the class of the high-performance pigments [2-3]. They are

endowed with brilliant shades (ranging from yellow-orange to red-violet) and exhibit outstanding chemical, heat, light, and weather fastness. Furthermore, some of their physical properties such as the high melting points and the insolubility in most common solvents are exceptional in view of the low molecular weight relative to pigment standards. In view of their actual importance as pigments, of their promising applications as charge generating materials for laser printers and information storage systems and of their potential utility as the core unit in luminescent polymers these heterocyclic compounds have been the object of intensive studies.

Another material which we are working with is the important biological polymer DNA. DNA is carrying genetic information and is highly interesting as a functional nano-size material due to its unique features that cannot be found in other polymers. DNA possesses complementarity, a self-assembling ability that always forms hydrogen-bonded base pairs of adenine and thymine and of guanine and cytosine. DNA can be highly integrated error-free with no need for microfabrication technologies. DNA has an address with 0.34-0.36nm [4] intervals and serves as an information material that can be used as a template for aligning molecules and clusters in nano-scale without any fine processing. Therefore DNA is one of the most promising molecules. DNA has the special double helix structure with π -electron cores of well-stacking bases for the use of long distance (e.g., 200Å) and one-dimensional charge transport [5]. The investigations of DNA on the nanostructure, electrical conductivity and electronic states have significant implications for the application of DNA in electronic devices and in DNA-based electrochemical biosensors. The development of DNA sensors has attracted substantial research efforts. Such devices could be used for the rapid identification of pathogens, in the detection of specific genes and in the diagnosis of genetic disorders. Spectroscopic methods afford the necessary sensitivity but require large and expensive equipment. Electrical detection of oligonucleotide binding is expected to involve less complicated and less expensive instrumentation [6].

The main task of our work is to clarify charge transfer in the DNA molecules. It is known that electron migrate over long distances along the DNA in a multispet hopping process where the rate of each step depends strongly upon its length [7]. The efficiency of this process is not only determined by the electron transfer rates but also by competing reactions with water, in which the charge carriers are trapped [8]. Differences in the rate of each step, and in the main, differences in the charge transfer along DNA can lead us to clarify the relation between DNA structure and characteristics. To clarify the charge transfer along DNA we are going to use Au electrodes with hundreds of μm gaps. Measurement results strongly depend on whether the measurement is conducted in the atmosphere or in vacuum. We need to understand fully the electric property and electronic states of DNA in order to use DNA in the area of nano-electronics.

Finally, our interest is focused on molecular bistable switching systems, which will be describe in details in this contribution. The molecular switch is based on the control of charge carrier transport in π -conjugated polymers by photochromic additive. In a photochromic molecule the absorption of a light quantum leads to reversible conformational changes and the process follows displacements of the optical absorption bands. Examples of such photochromic molecules utilized in optical and optoelectronic switches are spiropyran and spirooxazine derivatives. In these materials a photochromic transformation between low and high energy state is accompanied by change of conjugation lengths resulting in control of the electronic structure along the molecule. The photochromic conversion can also results in the change of the dipole moment of the molecule, which consequently act as charge trap. This feature has been used in the design of a special type of optoelectrical molecular switch.

Experiment

Polymer devices were manufactured as a sandwich cell with a dielectric multilayer. Samples consisted of transparent indium tin oxide (ITO) electrode on a glass substrate on to which the 15 nm thin layer of poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin) (PEDOT) was spin cast from water solution to decrease the injection barrier for holes. Then, the active polymer layer, typically 150 nm thick, was spin coated from chloroform solutions of P(MEHPV-alt-PV) with 5÷30% wt. of spiropyran. To decrease the contact injection barrier for electrons a thin 10 nm layer of Alq₃ (8-hydroxyquinoline, aluminium salt) was vacuum evaporated and the structure was completed by evaporation of aluminium top electrode 100 nm thick. Average device area was 3 mm².

The photochromic reaction of SP was activated using a mercury discharge lamp HBO 200 with band filter (360 ± 20) nm. Optical switching was studied using standard absorption and photoluminescence spectroscopy (PL). The electric response was studied by measuring the current-voltage (*I-V*) characteristics of the samples in the dark with Keithley 6517A electrometer.

Results and Discussion

Under irradiation of an appropriate light energy, the spiropyran exhibits photochromism as shown in Fig.1. The photochromic reaction is accompanied by a charge redistribution resulting in a significant increase of the dipole moment of the molecule.

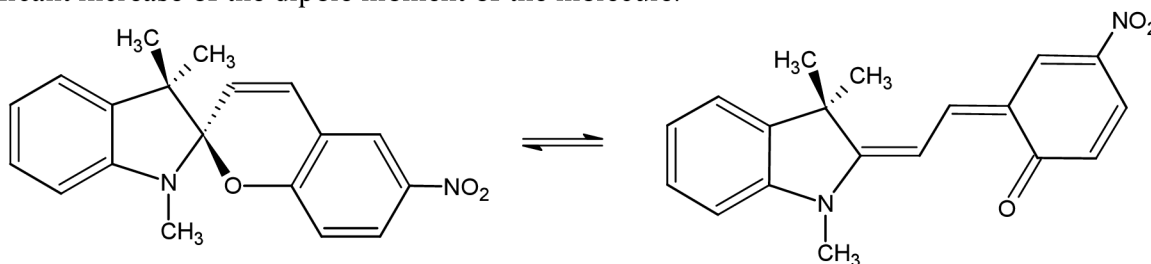


Figure 1. Photochromism of the spiropyran molecule.

The photoswitching of charge carrier mobility was studied by standard current-voltage measurement (see Fig. 2a). The influence of charge carrier traps induced by spiropyran on charge transport was evaluated by Space Charge Limited Current (SCLC) method. The SCLC method is differential method which extracts information concerning energy distribution of traps inside the bandgap of semiconducting material from the shape of current (*I*) vs. voltage (*V*) characteristic. As the voltage applied to the sample is changed, the charge carrier concentration change in the bulk causes a shift of the Fermi level and the corresponding current. This causes the occupancy of states to change and enables to scan the distribution of energy from the current changes. The increment of the charge dn_{sL}/dE_F due to the shift of the Fermi level E_F with applied voltage *V* can be written in the form[9], [10]

$$\frac{dn_{sL}}{dE_F} = \int_E h(E) \frac{df(E - E_F)}{d(E - E_F)} dE = \frac{1}{kT} \frac{\varepsilon\varepsilon_0 V}{eL^2} \frac{2m-1}{m^2} \left[1 + (2+3m)B + \frac{d \ln(1+B)}{d(\ln V)} \right] \quad (1)$$

where $f(E - E_F)$ is the Fermi–Dirac statistical occupation function, *E* is the energy, *k* is the Boltzmann constant, *T* is the temperature, $\varepsilon\varepsilon_0$ is the electric permittivity, *e* is the unit charge, *L* is the electrode distance and $m = d(\ln I)/d(\ln V)$ is the slope of the experimental current-voltage (*I(V)*) characteristic.

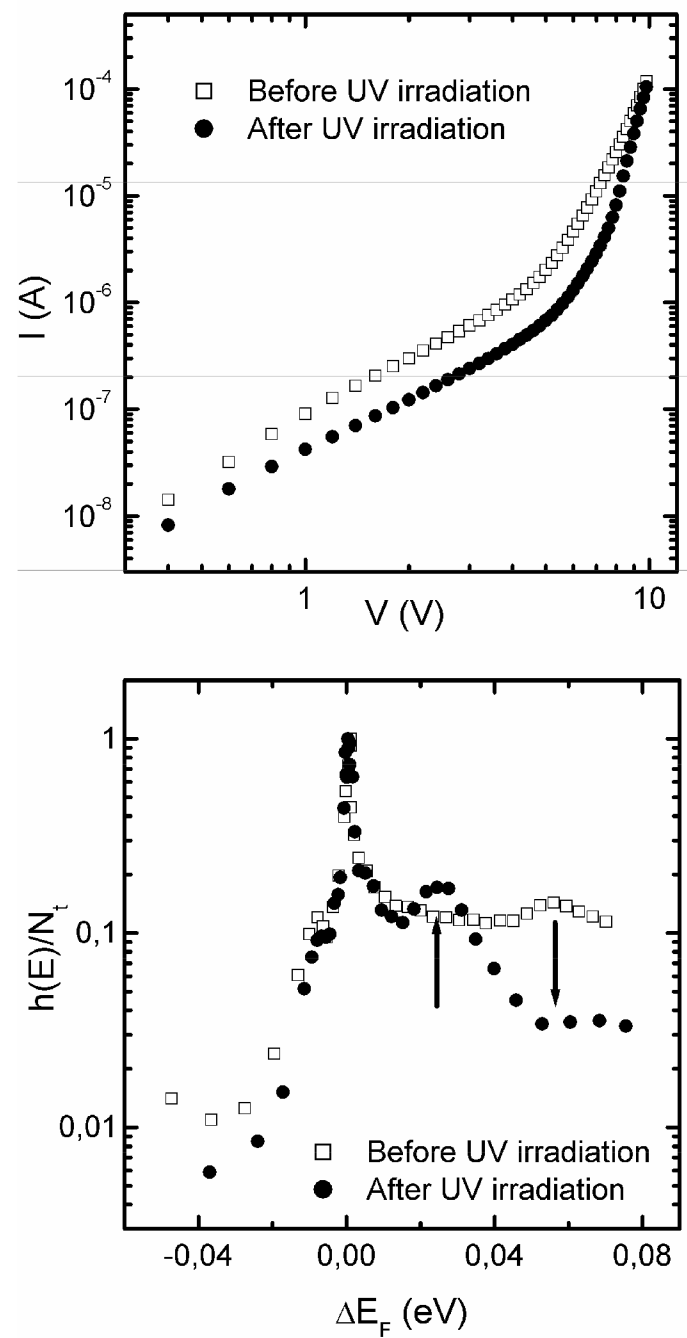


Figure 2. Top: the current-voltage characteristics of the ITO/PEDOT/MEH-PPV:SP/Al (30 % by wt.) sample before (\square) and after (\bullet) the photochromic conversion of spiropyran molecules by irradiation of UV light. Decrease in the current flowing accompanied by the change of the shape can be clearly seen. Bottom: The normalised distribution of energy states on the shift of the Fermi level centred around the common trapping level $\Delta E_F = E_F - E_t$. The arrows depict the decrease of the density of traps introduced by the spiropyran molecules and the creation of new trapping level due to the formation of metastable (photo)merocyanine. See text for further discussion.

The parameter $B = [dm/d(\ln V)]/[m(2m-1)(m-1)]$ reflects the influence of the second derivative of the $I(V)$ on the total charge carrier concentration n_{sL} . The $h(E)$ function is called density of states (DOS) and can be obtained after the deconvolution of the integral in (4). In the case of gradual changes in the density of states one can assume that $dn_{sL}/dE_F \sim h(E)$. Since this condition is fulfilled we will use this simplification in further discussion.

Figure 2 shows the influence of the spiropyran photochromic conversion on the current flowing. The top of the figure shows the experimental $I(V)$ characteristic in the bilogarithmic scale. It can be seen that the current is decreased and also that the shape of the dependence has changed. In the first region (0–4 V) the slope of the two characteristics approaches identically to $m = 2$, suggesting that the currents are governed by the presence of one shallow trapping level with concentration N_t at the position E_t . Above this region the slope increases differently according to their respective density of energy states.

The bottom of the Figure 2 reveals the distribution of the energetic levels normalised to the maximum of the most populated trapping level $h(E)/N_t$ common to both of the systems on the shift of the Fermi level ΔE_F . It has to be noted that the thermodynamic Fermi level after the spiropyran conversion was shifted by about 0.02 eV towards the LUMO orbital. The figure uses recalculated energy axis centred on the common trapping level $\Delta E_F = E_F - E_t$, which is the most populated. It can be clearly seen that the minor trapping level situated at 0.06 eV under the reference E_t was reduced after the photochromic conversion. On the other hand new level appeared at about 0.02 eV. Since this effect is reversible, we attribute this switching to the creation of the metastable (photo)merocyanine and extinction of spiropyran molecules, respectively.

Conclusion

Several types of organic semiconductors pertinent to molecular electronics were describe. The new molecular switch based on photoswitching of charge carrier mobility was demonstrated. The experimental behaviour of the system explored by means of SCLC method showed a change of the density of states in the bandgap of the polymer. Reversible creation of new trapping level during the photochromic conversion was observed. According to the trap controlled hopping model for the description of charge transport, the presence of new trapping level results in the decrease of the charge carrier mobility as predicted by the theoretical calculations.

Acknowledgement

The organic semiconductor research has been supported by the Czech science foundation (project 203/06/0285), Grant Agency of Academy of Science (project A401770601), Czech Ministry of Education (VZ 0021630501) and by Academy of Science (project KAN 401770651) (for details see [11]).

References

- [1] P. Harrop, R. Das, *Organic Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2005-2025*, (IDtechEx, New York, 2005),
- [2] A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal Eur Pat 94911; 1983; A. Kabal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler Eur Pat 181290; 1986; J. Pfenninger, A. Iqbal, A. C. Rochat, O. Wallquist US Pat

4778899; 1986; W. Surber, A. Iqbal, C. Stern. Eur Pat 302018; 1989, G. Wooden, I. Schloeder, O. Wallquist Eur Pat Appl 672729; 1995. S. B. Hendi Eur Pat Appl 962499; 1999.

- [3] F. Closs, R. Gompper. *Angew Chem* 99, (1987), p.564
- [4] M Taniguchi, and T. Kawai, *Phys. E* 33(1), (2006), p. 1
- [5] H. Tabata, et al., *Synth. Met.* 133-134, (2003), p. 469
- [6] K. S. Ma, et al., *Sens. Actuat. B* 114(1), (2006), p. 58
- [7] B. Giese, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 6(5), (2002), p. 612
- [8] B. Giese, *Annu. Rev. Biochem.* 71, (2002), p. 51
- [9] O. Zmeškal, F. Schauer, S. Nešpůrek, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, (1985), p. 1873.
- [10] F. Schauer, S. Nešpůrek, O. Zmeškal, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, (1986), p. 7231.
- [11] for details see <http://www.fch.vutbr.cz/home/weiter/>