

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 439*

ISSN 1213-418X

**Martin Weiter**

**POKROČILÉ MATERIÁLY  
PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU  
A FOTONIKU**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav fyzikální a spotřební chemie

**doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.**

**Pokročilé materiály pro organickou elektroniku a fotoniku**

Advanced materials for organic electronics and photonics

Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení  
v oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů



Brno 2013

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Organické polovodiče, organická elektronika, fotonika, transport nosičů náboje, fotogenerace náboje, molekulární struktura, optické a elektrické vlastnosti, elektronové jevy, organická fotovolatika

## **KEYWORDS**

Organic semiconductors, organic electronics, photonics, charge carriers transport, photogeneration of charge carriers, molecular structure, optical and electrical properties, electron phenomena, organic photovoltaics

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Organické polovodiče, organická elektronika, fotonika, transport nosičů náboje, fotogenerace náboje, molekulární struktura, optické a elektrické vlastnosti, elektronové jevy, organická fotovolatika

## **KEYWORDS**

Organic semiconductors, organic electronics, photonics, charge carriers transport, photogeneration of charge carriers, molecular structure, optical and electrical properties, electron phenomena, organic photovoltaics

# OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA.....	4
1 ÚVOD .....	6
2 ORGANICKÁ ELEKTRONIKA.....	7
3 NOVÉ MATERIÁLY PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU .....	10
3.1 Modifikace rozpustnosti DPP derivátů .....	10
3.2 Vliv substituentů na elektronickou strukturu derivátů DPP.....	12
3.3 Modelové elektronické zařízení na bázi DPP .....	15
4 STUDIUM ELEKTRONOVÝCH JEVŮ V ORGANICKÝCH MATERIÁLECH .....	18
4.1 Transport náboje v organických polovodičích.....	19
4.2 Fotogenerace náboje v organických polovodičích.....	23
5 TECHNOLOGIE A APLIKACE .....	25
5.1 Vývoj metod a technologie pro depozici tenkých vrstev organických polovodičů .....	25
5.2 Vývoj a aplikace organických fotovoltaických systémů.....	26
6 ZÁVĚR.....	27
7 LITERATURA.....	28

## PŘEDSTAVENÍ AUTORA

DOC. ING. MARTIN WEITER, PH.D.



### OSOBNÍ ÚDAJE

---

**Datum a místo narození:** 3.3.1971, Ostrava  
**Národnost:** česká  
**Stav:** ženatý, 2 děti  
**Zaměstnavatel:** Vysoké učení technické v Brně  
Antonínská 548/1, Brno 601 90  
**Kontakt:** weiter@fch.vutbr.cz

### VZDĚLÁNÍ

---

**1994 Ing.** Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechnická, obor Mikroelektronika  
**2002 Ph.D.** Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, obor Materiálové inženýrství  
**2006 doc.** docent v oboru Fyzikální chemie, FCH VUT v Brně

### ZAMĚSTNÁNÍ

---

**1998 – dosud** asistent/odborný asistent/docent, Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně  
**od 2006 – 2012** proděkan pro vnější vztahy a IT, Fakulta chemická VUT v Brně  
**od 2010 – dosud** vedoucí výzkumného programu Pokročilé organické materiály a biomateriály Centra materiálové výzkumu FCH VUT v Brně  
**od – 2012 dosud** proděkan pro vzdělávací činnost a IT, FCH VUT v Brně

### ZAHRANIČNÍ PRACOVNÍ POBYTY A STÁŽE

---

**2002** Institut Fyzikální chemie, Phillips University Marburg, Německo (roční pobyt),  
**2003 – 2005** krátkodobé pobyty na zahraničních pracovištích (Laboratory for Chemistry of Novel Materials, University of Mons-Hainaut, Belgie, Philips, Eindhoven, Nizozemí, Phillips University Marburg, Německo a další)  
**2007** absolutorium měsíčního certifikovaného kurzu European Funding Academy – 7th Framework programe

### ODBORNÉ AKTIVITY

---

**odborné zaměření** nové materiály pro organickou elektroniku, příprava a charakterizace organických polovodičů, optické a elektrické vlastnosti organických polovodičů, charakterizace elementárních elektronových jevů a procesů spojených s fotogenerací a transportem náboje v organických polovodičích, numerické metody a

modelování fotogenerace a transportu náboje, aplikační využití organických a biologických materiálů v optických, elektronických a senzorických zařízeních.

- publikační činnost** autor a spoluautor více než 80 původních vědeckých prací, z toho
- 35 prací v impaktovaných odborných časopisech,
  - 7 prací v recenzovaných odborných časopisech,
  - 42 příspěvků uveřejněných ve sbornících na mezinárodních a národních konferencích.
- Celkem 160 citací uveřejněných článků, h-index: 7.
- pedagogika** e-learning a jeho využití v distanční a kombinované formě studia, implementace LCMS systémů pro řízení vzdělávání, zpřístupnění vzdělávacího obsahu a podporu výuky, ICT podpora výuky
- garance předmětů** Pokročilé aplikace molekulárních materiálů, Chemická informatika I, Chemická informatika II, Praktikum z fyziky, Měřící technika,
- vedení studentských prací** vedoucí úspěšně obhájených 5 bakalářských, 12 diplomových a 1 dizertační práce, školitel 10 studentů doktorského studia

#### **OSTATNÍ AKTIVITY A ČLENSTVÍ**

---

- 2005 - 2006** předseda komory akademických pracovníků Akademického senátu FCH VUT v Brně
- od 2005** člen Americké chemické společnosti (ACS)
- od 2007** člen vědecké rady Fakulty chemické VUT
- od 2010** člen oborové rady doktorského stud. programu Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (FCH VUT v Brně)
- od 2010** hodnotitel projektů sedmého rámcového programu v oblasti organické elektroniky a fotoniky (Evropská komise, Brusel)
- od 2012** člen oborové rady Pokročilé materiály doktorského stud. programu Pokročilé materiály a nanovědy (CEITEC VUT)
- od 2012** člen hodnotícího panelu P205 Grantové agentury ČR

#### **JAZYKOVÉ ZNALOSTI**

---

angličtina aktivně, ruština aktivně, němčina pasivně

#### **ZÍSKANÁ OCENĚNÍ**

---

- 2003** cena rektora VUT za vynikající výsledky v pedagogické a vědecké práci

V Brně dne 1.zář 2012



# 1 ÚVOD

Tato publikace sumarizuje vybrané výsledky vědecké a odborné činnosti autora v oblasti studia pokročilých organických materiálů s vlastnostmi polovodičů a jejich aplikaci v organické elektronice a fotonice. Naprostá většina publikovaných odborných prací vznikala ve vynikající tvůrčí atmosféře mé pracovní skupiny. Tuto zpočátku neformální pracovní skupinu zaměřenou na **Pokročilé materiály pro organickou elektroniku a fotoniku** jsem založil po svém návratu ze zahraničního dlouhodobého pobytu v roce 2003. Skupina se personálně stabilizovala a rozrůstala především na základě grantových a dalších výzkumných projektů a úkolů, do kterých bylo zapojováno stále více spolupracovníků a studentů. V souvislosti se vznikem Centra materiálového výzkumu FCH VUT v Brně (dále jen CMV) se potom tato pracovní skupina etablovala i po formální stránce a je pevnou součástí výzkumného programu CMV Pokročilé organické materiály a biomateriály, za jehož vedení jsem odpovědný. Odborné kompetence, erudice a profesionální přístup mých spolupracovníků (včetně studentů a doktorandů) jakožto spoluautorů publikací tak výrazně přispěly k dosaženým výsledkům.

Většina výsledků publikovaných v impaktovaných časopisech byly vytvořena na základě rozsáhlé spolupráce s předními domácími i zahraničními výzkumnými pracovišti a firmami, mezi které patří například Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Fyzikální ústav AV ČR, The Dyson Perrins Laboratory na Oxford University, IMEC v Belgii, Bergische Universität Wuppertal v Německu, Univerzita ve Vilniusu v Litvě, Institut Fyzikální a teoretické chemie na Wroclavské univerzitě, firmy Syntheia a.s., GENERI BIOTECH a dalších celkem více než 25 pracovišť, které participovaly na publikovaných pracích.

Vznik publikací podpořila i řada a výzkumných grantových projektů, jejichž výčet je uveden v rámci hodnotících kritérií. Celkem bylo v rámci skupiny řešeno v letech 2003–2012 cca 17 projektů s celkovým rozpočtem připadajícím na pracoviště převyšujícím 30 miliónů Kč. V první fázi se jednalo především o **projekty základního výzkumu** zaměřené na charakterizaci elementárních elektronových jevů a procesů v organických polovodičích s důrazem fotogeneraci a transport náboje v organických polovodičích. V posledních zhruba 6 letech na tento základní výzkum, kterému je stále v naší skupině věnována velká pozornost, navazuje **výzkum aplikovaný**, zaměřený do oblasti vývoje nových materiálů a jejich aplikace v organické elektronice a fotonice. Toto je spojeno i s vývojem nových technologií pro depozice organických materiálů. V současné době je připravována průmyslová právní ochrana dvou nových technologií pro elektroforetickou depozici a sprejové nanášení organických materiálů pro organickou elektroniku. Příkladem úspěšně řešeného komplexního projektu může být projekt 7. Rámcového programu *DEPHOTEX - Development of Photovoltaic Textiles based on novel Fibres*, který byl zaměřen na vývoj fotovoltaiických textilií za použití materiálů a technologií, které by byly snadno průmyslově realizovatelné.

Účelem této publikace není podat vyčerpávající výčet všech výsledků dosažených autorem, ty jsou ostatně shrnuty v rámci autoevaluačních kritérií. Cílem je naopak na vybraných příkladech představit konceptuální přístup realizovaný autorem k návrhu a studiu perspektivních organických polovodičů a jejich aplikaci v organické elektronice a fotonice. V úvodní části této publikace je proto podán přehled současného stavu v oblasti organické elektroniky a nastíněny perspektivy jejího dalšího vývoje. Následující kapitola představuje výzkumnou strategii návrhu nových molekulárních materiálů a charakterizace jejich základních vlastností. Přístupy a výsledky spojené s charakterizací základních elektronových jevů spojených s transportem a fotogenerací nosičů náboje jsou popsány v navazující kapitole. Publikace je zakončena stručným shrnutím výsledků aplikovaného výzkumu.



## 2 ORGANICKÁ ELEKTRONIKA

Organická elektronika je jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících průmyslových odvětví. Intenzivní výzkum a vývoj organických materiálů v posledních letech vede k optimalizaci všech základních funkcí těchto materiálů jako je vodivost, účinná širokospektrální elektroluminiscence, fotovoltaiická konverze světelné energie, sensorické vlastnosti a další [1]. V současné době je organická elektronika technologickou platformou, která je založena na kombinaci nových materiálů a velkokapacitních výrobních procesů s příznivou výrobní cenou, které otevírají nové oblasti použití. Tenké, lehké, flexibilní a ekologické produkty a procesy, to jsou některé z hlavních výhod, které organická elektronika může nabídnout. Z tohoto důvodu toto nové odvětví elektroniky založené na organických materiálech prochází v současné době bouřlivým rozvojem. Jeho tempo růstu společně s tištěnou elektronikou odhaduje americký institut pro výzkum trhu IDTechEx od současného obratu 9,4 mld. USD na 63 mld. dolarů v roce 2022 (viz <http://www.idtechex.com/pe>). K této skupině elektroniky řadí studie hlavně organické paměti, RFID systémy (RFID z angl. Radio Frequency Identification Tag), organické displeje, LED a OLED systémy (OLED z angl. Organic Light Emitting Diodes), solární fotovoltaiiku s články na bázi polymerů a různé typy senzorů. Na tomto vývoji se podílejí všechny špičkové firmy působící v oblasti pokročilých materiálů, spotřebního, elektronického, automobilového průmyslu a dalších odvětví jako např. firmy Phillips, Samsung, Sony, LG, Basf, Agfa, Siemens, Merck Chemicals, OSRAM, VW, Fiat a mnoho dalších, kteří intenzivně pracují na vývoji nových prvků organické elektroniky, z nichž řada je již komerčně dostupných<sup>1</sup>.

Navzdory rychlému celosvětovému růstu organické elektroniky a souvisejících oblastí, situace v České republice tento trend nenásleduje. Výzkum a vývoj je v těchto oblastech omezen na několik výzkumných skupin zaměřených především na základní výzkum v oblasti nových materiálů. I proto se naše výzkumná skupina snaží této problematice věnovat komplexně od řešení otázek základního výzkumu až po cílený aplikovaný výzkum.

Organické polovodiče jsou předmětem vědeckého bádání již přibližně padesát let. Během většiny z té doby byly tyto materiály, které se skládají především z uhlíku, vodíku a kyslíku, považovány pouze za jakousi vědeckou kuriozitu či zajímavost. Navíc bylo studium polovodičových organických materiálů tradičně zaměřeno pouze na nízkomolekulární organické materiály v krystalickém stavu. Na vzorcích naftalenu a anthracenu bylo zjištěno, že vykazují obdobné polovodičové vlastnosti jako jejich anorganické protějšky [2, 3]. Například, fotovodivost v organických krystalech [4, 5] a jejich elektroluminiscenční vlastnosti [6] byly demonstrovány začátkem šedesátých let. Nicméně, vzhledem k jejich mnohem horším vlastnostem (ve srovnání s anorganickými polovodiči) byly tyto materiály považovány za materiály s velmi malým aplikačním potenciálem. První organický polymer s vysokou vodivostí, chemicky dopovaný polyacetylen, byl připraven v roce 1977 [7]. Ačkoli zpočátku byly tyto dopované vodivé polymery nestabilní ve vzduchu, křehké, a těžko zpracovatelné, nové generace těchto materiálů jsou stabilní a snadno zpracovatelné v široké paletě rozpouštědel. Jejich elektrická vodivost se pohybuje od vodivosti typické pro izolátory ( $<10^{-10}$  S/cm), přes typickou vodivost polovodičů např. křemíku ( $\sim 10^{-5}$  S/cm), až po vodivost větší než  $10^4$  S/cm srovnatelné s vodivostí některých kovů [8].

Zájem o nedopované organické polovodiče, jak polymery, tak i nízkomolekulární materiály, se oživil začátkem devadesátých let, kdy byla vědci na univerzitě v Cambridge připravena první polymerní elektroluminiscenční dioda na bázi derivátu polyfenylénvinylénu (PPV) [10]. Ve stejné době byly rovněž představeny elektroluminiscenční diody připravené vakuovým napařováním

---

<sup>1</sup> viz např. <http://www.idtechex.com/research/online-market-intelligence-services-printed-electronic-suppliers.asp>, <http://www.lighting.philips.com/main/lightcommunity/trends/led/lumiblade.wpd> nebo [http://www.osram.com/osram\\_com/LED/OLED\\_Lighting/index.html](http://www.osram.com/osram_com/LED/OLED_Lighting/index.html)

z nízkomolekulárních materiálů [11] a tranzistory vyrobené z polythiofenu [12, 13] a konjugovaných oligomerů [14, 15]. Jednalo se o zásadní průlom v této oblasti, která od té doby zažívá bouřlivý rozvoj.

V souladu se Strategickou výzkumnou agendou Evropské Komise "Towards Green Electronics in Europe" můžeme současné aplikace v organické elektronice rozdělit do pěti skupin:

- ☑ Osvětlení (včetně OLED a elektroluminiscenčních zařízení)
- ☑ Organická fotovoltaika
- ☑ Flexibilní displeje
- ☑ Elektronika a komponenty (včetně RFID, pamětí, baterií a dalších komponent)
- ☑ Integrované Smart systémy (ISS, včetně inteligentních objektů, senzorů a inteligentních textilií).

Předpokládaný budoucí vývoj jednotlivých oblastí je na vybraných příkladech ilustrovaný na obrázku 1. Data pocházejí z jednání a materiálů Organic Electronic Association (OE-A), což je významná mezinárodní asociace sdružující více než 200 průmyslových podniků a výzkumných institucí zaměřená na podporu komercializace a standardizace organické elektroniky a na jejíž práci se aktivně podílíme.

### Organická fotovoltaika



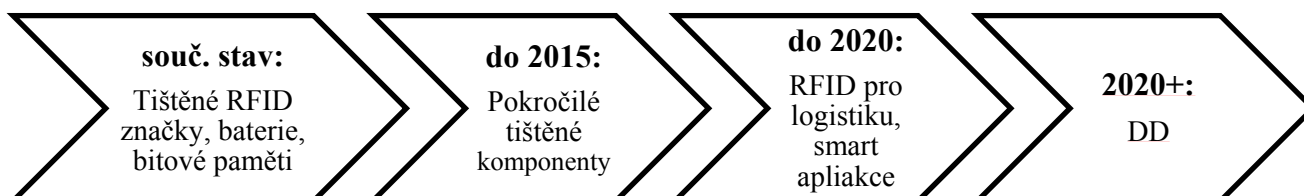
### Flexibilní displeje



### OLED osvětlení



### Elektronika a komponenty



## Integrované smart systémy



**Obr. 1** Předpokládaný budoucí vývoj jednotlivých oblastí organické elektroniky dle predikce Organic Electronic Association [16].

Přes velký pokrok, jehož bylo dosaženo, je zde stále ještě hodně otázek a úkolů, které je potřeba vyřešit, abychom pochopili základní principy a jevy, které ovlivňují činnost a účinnost zařízení na bázi organické elektroniky. Organické materiály jsou často nestabilní pokud jsou vystaveny atmosféře a slunečnímu záření. Rovněž tak vytváření spolehlivých elektrických kontaktů tenkých vrstev je záležitostí intenzivního studia [17-19]. Nízká pohyblivost nosičů náboje neumožňuje použití organických materiálů v zařízeních s vyšší frekvencí elektrického signálu [20, 21]. V neposlední řadě stále nejsou důkladně popsány elektronové procesy spojené s fotogenerací a transportem nosičů náboje. Lepší pochopení těchto základních jevů umožní zvýšit rychlost a efektivitu organických elektronických zařízení, což je zásadní motivací pro naši práci.

### 3 NOVÉ MATERIÁLY PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU

Mohutný rozvoj organické elektroniky klade stále se zvyšující požadavky na nové materiály. Společně s dobrými elektrickými případně optickými parametry materiálů je obvykle druhým požadavkem jejich vysoká světelná a tepelná stabilita. V naší skupině jsme se proto zaměřili na vývoj nových materiálů - derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPP) a solubilizovaných ftalocyaninů. V následujících odstavcích této kapitoly bude na příkladu diketopyrrolopyrrolů (DPP) sumarizován vývoj nových derivátů a optimalizace jejich molekulární struktury a tím i jejich vlastností tak, aby mohly být využity pro aplikace v organické elektronice a fotonice.

Vybrané deriváty diketopyrrolopyrrolů se vyznačují velice vysokou světelnou i tepelnou stabilitou, proto se jeví jako vhodné výchozí materiály pro cílenou modifikaci z hlediska jejich aplikačního využití v organické elektronice a fotonice. Díky své výborné stálosti a barevnosti jsou DPP již od sedmdesátých let využívány jako barevné pigmenty pro tiskařské barvy, nátěry a laky a další aplikace [22]-[31]. Například pigment označený jako Pigment Red 254 dodává charakteristickou červenou barvu vozům Ferrari. Zvýšený zájem o využití v organické elektronice a fotonice je způsoben především jejich  $\pi$ -konjugovaným skeletem, který usnadňuje transport náboje a výbornými fluorescenčními vlastnostmi některých derivátů. Bylo prokázáno, že zavedení DPP molekuly do různých materiálů jako jsou polymery [32]-[41] dendrimery, [42] a oligomery [43] způsobí zvýšení jejich barevnosti, luminescence [33]-[37] a elektroluminescence [35], [36].

V uplynulých přibližně sedmi letech jsme v naší pracovní skupině připravili a charakterizovali více než sto různých derivátů DPP. Protože zpočátku naše pracovní skupina nedisponovala možnostmi organické syntézy, byla většina níže uvedených materiálů připravena našimi průmyslovými partnery, konkrétně v laboratořích společností:

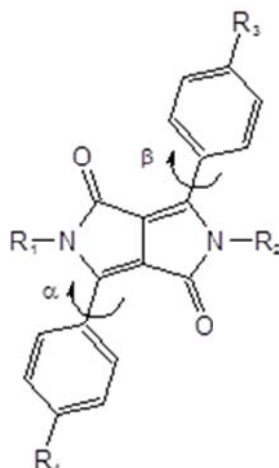
- Synthesia a.s.,
- Výzkumný ústav organických syntéz a.s.,
- a Centrum organické chemie s.r.o.



Podstatným faktorem při návrhu nových materiálů byla možnost jejich efektivní syntézy i v průmyslových podmínkách. Naše pracovní skupina se potom podílela na komplexní charakterizaci všech připravených materiálů a studiu vztahů mezi jejich molekulární strukturou a jejich optickými, a elektrickými, termickými, mechanickými a dalšími vlastnostmi, výsledky byly publikovány v předních časopisech z této oblasti (především v časopisu Dyes and Pigments) a na významných mezinárodních konferencích. K cílům, které jsme si stanovili, patřilo zejména zvýšení jejich rozpustnosti (aby mohly být využity pro tiskové depoziční technologie), optimalizovat transport elektronů a děr, modifikovat polohu jejich LUMO a HOMO orbitalů, případně zvýšit jejich absorpční koeficient či modifikovat jejich emisní fluorescenční spektra. Od roku 2011 bylo autorem těchto tezí iniciováno na našem pracovišti ustanovení skupiny organické chemie, která se věnuje syntéze nových pokročilých derivátů pro organickou elektroniku. V oblasti syntézy nových derivátů DPP spolupracujeme kromě výše uvedených pracovišť rovněž s výzkumníky z IRCOF Rouen z Francie (Institut de Recherche en Chimie Organique Fine de Rouen). V rámci této spolupráce jsou v poslední době vyvíjeny zejména fluorované deriváty DPP, které jsou zajímavé z hlediska svých nelineárních optických vlastností a stability.

#### 3.1 MODIFIKACE ROZPUSTNOSTI DPP DERIVÁTŮ

Podstatná část derivátů DPP je nerozpustných ve většině běžných rozpouštědel. Jednou z výhod organické elektroniky je naopak využití levných roztokových depozičních metod pro přípravu finálních elektronických struktur. Jedná se zejména o tiskové metody (inkoustový tisk, flexografický tisk, ofsetový tisk a další), rotační nanášení a sprejové nanášení. Pro aplikaci těchto

materiálů pomocí těchto metod je proto jednou z klíčových vlastností jejich rozpustnost. Proto jsme provedli detailní studii rozpustnosti DPP derivátů [44]. Naším východiskem pro solubilizaci se stala molekula diketopyrrolopyrrolu zobrazená na obrázku 2, která je nerozpustná nebo velmi špatně rozpustná ve většině rozpouštědel.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
DPP04	H	H	H	H
DPP09	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H
DPP11	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
DPP10	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	H	H
DPP12	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	H
DPP29	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		

**Obr. 2.** Výchozí molekula 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrolu-1,4 dionu pro studii rozpustnosti. Tabulka uvádí přehled substituentů, které byly použity pro zvýšení rozpustnosti. Dále jsou na obrázku definovány torzňí úhly  $\alpha$  a  $\beta$  [44].

Jedním z důvodů nerozpustnosti těchto materiálů je existence vodíkové vazby mezi NH skupinou a kyslíkem v pevném stavu. Vzhledem k tomu, že jádro DPP molekuly je dokonale planární, objevuje se v pevné fázi  $\pi$ - $\pi$  elektronový překryv, který přispívá k její nerozpustnosti. Tyto interakce mohou být tak silné, že mohou ovlivnit barevné změny mezi pevnou fází a roztokem molekuly a mohou rovněž ovlivnit další vlastnosti jako je fluorescence a Stokesův posuv [45]. Je tedy zřejmé, že změny rozpustnosti lze dosáhnout buď pomocí N-substituce a/nebo pomocí narušení molekulární planarity [44].

V rámci studie jsme navrhli a zkoumali skupinu šesti derivátů DPP, které jsou uvedeny na obrázku 2 s cílem posouzení možnosti jejich aplikace v organických světlo emitujících diodách (OLED). Protože základní molekula DPP04 vykazuje vysokou kvantovou účinnost fluorescence, je splněn výchozí předpoklad pro možnou aplikaci těchto materiálů v OLED zařízeních. Ke změně rozpustnosti byla použita substituce dvěma různými alkylovými skupinami na dusíkovém atomu (skupiny R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> v tabulce na obrázku 2).

K získání optimalizované molekulární konformace byly použity kvantově mechanické výpočty. Výsledky ukazují, že N-substituce ovlivňuje molekulární geometrii centrální DPP jednotky. Nejdůležitější konformační parametry jsou torzňí úhly  $\alpha$  a  $\beta$  fenylových skupin (viz obr. 2). Zatímco nesubstituovaná DPP molekula je rovinná ( $\alpha = \beta = 0^\circ$ ), deriváty substituované na obou

dušících mají výrazně vytočené fenylové skupiny. U nesymetricky substituovaných derivátů je otočený pouze fenyl, který je blíže k substituovanému atomu dusíku. Rotace fenylové skupiny významně snižuje překryvový integrál mezi fenylem a centrální DPP jednotkou, což má za následek snížení efektivní konjugované délky. Tímto jsou potom ovlivněny další vlastnosti studovaných materiálů jako například jejich absorpce nebo luminiscence.

### 3.2 VLIV SUBSTITUENTŮ NA ELEKTRONICKOU STRUKTURU DERIVÁTŮ DPP

Pro využití organických materiálů v luminiscenčních a elektroluminiscenčních aplikacích je nutné připravit materiály s vysokou kvantovou účinností luminiscence a s přesně definovanými emisními spektry. Stejně tak pro organickou fotovoltaiku je důležité připravit materiály, které dokáží absorbovat podstatnou část slunečního záření. Jelikož většina aplikací těchto materiálů v pevné fázi je založena na vícenásobných strukturách tenkých vrstev, je rovněž nutno v těchto strukturách sladit polohy energetických pásů, ve kterých probíhá transport náboje tak, aby umožňovaly přechod náboje z jedné vrstvy do druhé (ohmický, extrakční nebo injekční kontakt) nebo naopak tomuto transportu zabránily. Otázka možnosti ovlivnění polohy energetických hladin LUMO a HOMO orbitalů molekul a tím i šířky zakázaného pásu, je proto klíčovou otázkou při přípravě nových materiálů.

Změna spektrálních charakteristik organických polovodičů může být způsobena zavedením polárních substituentů do organických chromoforů, což způsobuje redistribuci jejich elektronové hustoty v základním i excitovaném stavu. Tímto způsobem jsou potom výrazně ovlivněny i jejich absorpční a fluorescenční vlastnosti [46] a jsou modifikovány i další důležité parametry jako je pozice elektronových a děrových transportních pásů, absorpční koeficienty, kvantový výtěžek fluorescence, atd. Velká pozornost výzkumníků je mimo jiné věnována tzv. push-pull  $\pi$ -konjugovaným systémům (systémy s elektron-akceptorní a elektron-donorní částí), které mohou vykazovat silné nelineární optické jevy jako je dvoufotonová absorpce [47].

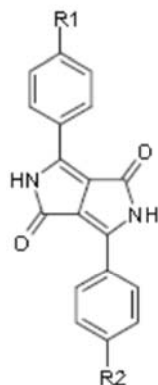
V našich dalších pracích [48, 49] jsme se proto zabývali modifikací DPP molekuly s cílem ovlivnit její elektronickou strukturu pomocí vhodných polárních substituentů. Experimentálně a teoreticky byl zkoumán vliv elektronového donoru (piperidinové skupiny) a elektronového akceptoru (kyano skupiny) substituovaných na fenylové skupině (viz obr. 3) na spektrální charakteristiky jak nesolubilizovaných [48] tak i solubilizovaných [49] derivátů DPP.





#### Nesolubilizované deriváty DPP

S cílem charakterizace vlivu donorních a akceptorních skupin na výchozí molekulu DPP (obr. 2) bylo připraveno 6 derivátů s různou kombinací těchto skupin, přehled připravených a charakterizovaných derivátů je uveden na obrázku 3. Na základě kvantově chemických výpočtů bylo zjištěno, že akceptorní kyano skupina stabilizuje oba fenylové molekulární orbitály, zatímco piperidinová donorní skupina je destabilizuje. Elektron-donorní substituent zvyšuje elektronovou hustotu na fenylové skupině, ke které je připojen. Dále byl potvrzen elektron-akceptorní charakter centrální části DPP molekuly.

Naměřená absorpční spektra vykazují v případě derivátů asymetricky substituovaných piperidinovou skupinou a piperidino-kyano substituovaných push-pull derivátů špatně rozlišenou vibrační strukturu. To můžeme přičíst vzájemné dipólové interakci mezi polárním rozpouštědlem a zvýšeným interním dipólovým momentem molekuly. Fluorescencenční spektra derivátů DPP obvykle vykazují malý Stokesův posun, který může být výrazně zvýšen N-substitucí (např. alkylací), která, jak bylo diskutováno výše, zvyšuje rotaci bočních substituentů a tím i neplanaritu molekuly [44].

U všech studovaných pěti derivátů (II, III, IV, V, VI) byl pozorovaný větší Stokesův posun než u výchozí molekuly (12 nm). Z kvantitativního hlediska je tento posun obdobný u symetricky substituovaných derivátů a je přibližně (26-28 nm). Jeho výrazný nárůst je pozorován u asymetrického piperidinového derivátu IV (47 nm) a push-pull derivátu VI (78 nm), a to především v důsledku jejich dipolárního charakteru. Dipolární charakter těchto látek rovněž způsobuje, že tyto látky vykazují nelineární optické jevy, což jsme potvrdili pomocí dvoufotonově buzené fluorescence, výsledky jsou ve fázi přípravy publikace.



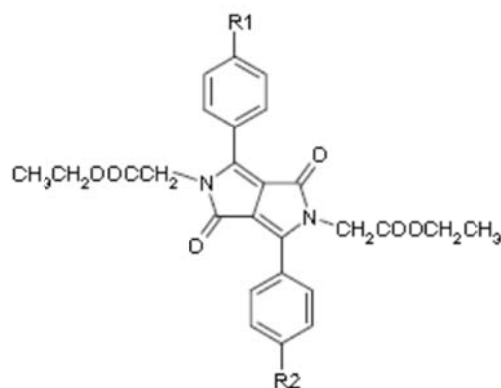
Symbol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
I	H	H
II	CN	H
III	CN	CN
IV	H	
V		
VI	CN	





**Obr. 3** Přehled studovaných nesolubilizovaných derivátů DPP.

### Solubilizované deriváty DPP

Jak bylo konstatováno výše, pro praktické aplikace je nutno nejenom modifikovat elektronickou strukturu materiálů, ale zároveň i optimalizovat jejich další vlastnosti, především rozpustnost. Proto jsme se podrobně zabývali i studiem vlivu elektronových akceptorních a donorních skupin na elektronickou strukturu a z ní vyplývající vlastnosti solubilizovaných derivátů.

Jak bylo popsáno výše (viz kapitola 3.1) byla pro zvýšení rozpustnosti využita N-alkylace alkylhalogenidem [44]. Jako alternativní možnost dále popsána v této kapitole je nahrazení alkylu etyl-bromoacetátem, přehled takto připravených a charakterizovaných derivátů je uveden na obrázku 4, detailní výsledky byly potom publikovány v [49].



Symbol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
VII	H	H
VIII	CN	H
IX	CN	CN
X	H	
XI		
XII	CN	

**Obr. 4** Přehled studovaných solubilizovaných derivátů DPP.

Detailní studiem spektrálních charakteristik (absorpční a fluorescenční spektra) připravených materiálů bylo ukázáno, že alkylace DPP vede ke snížení molárního absorpčního koeficientu a ztrátě vibrační struktury spekter. Substituce jednou alkylovou skupinou vede k menšímu kvantovému výtěžku fluorescence v porovnání s disubstituovanými molekulami, což je v souladu s obdrženými hodnotami molárních absorpčních koeficientů. Rovněž polarita mono-substituovaných derivátů je větší než polarita di-substituovaných. Tato hypotéza byla potvrzena rovněž pozorovaným větším Stokesovým posunem u mono-substituovaných derivátů. N-alkylace DPP derivátů funkcionalizovaných elektron-donorními či akceptorními skupinami dále snižuje kvantový výtěžek fluorescence a zvětšující se Stokesův posun.

Vliv acylace na spektrální charakteristiky studovaných materiálů je obdobný jako výše popsany vliv alkylace. Absorpční maxima jednotlivých studovaných derivátů (obr. 4) vykazují hypsochromní a hypochromní posun ve srovnání s jejich nesubstituovanými analogy. Na základě posunu absorpčního maxima bylo ukázáno, že substituce piperidinovou skupinou podstatně snižuje torzní úhly fenylových skupin v porovnání se základní acylovanou molekulou, zatímco substituce kyanovou skupinou tyto torzní úhly zvyšuje. V kombinaci s hypsochromním posunem absorpčního maxima je u acylovaných derivátů Stokesův posun obecně větší v porovnání s jejich nesubstituovanými analogy. Zvýšení Stokesova posunu spojené s N,N-disubstitucí je relativně podobné (35 – 39 nm) u všech tří derivátů substituovaných piperidinovou skupinou a částečně větší (48 – 53 nm) u nesubstituovaných nebo kyano-substituovaných derivátů.



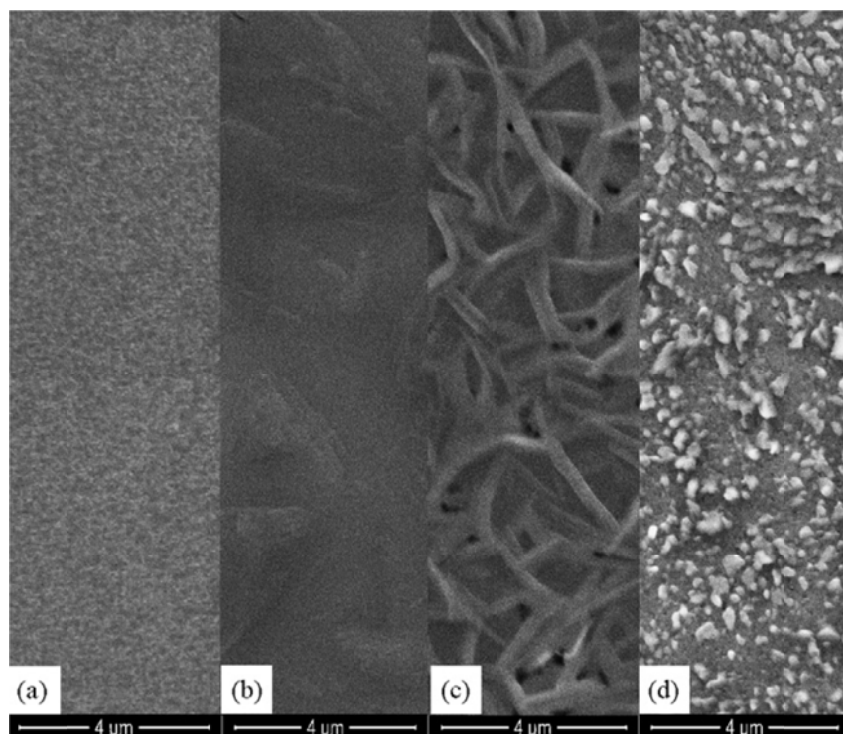
### 3.3 MODELOVÉ ELEKTRONICKÉ ZAŘÍZENÍ NA BÁZI DPP

Cílem výše uvedené charakterizace (a rovněž cílem části domácích i mezinárodních projektů, které byly autorem řešeny) je najít vhodné materiály, které jsou využitelné v zařízeních organické elektroniky a fotoniky. V těchto zařízeních bývají organické polovodiče aplikovány ve formě tenkých vrstev s obvyklou tloušťkou 10 – 300 nm. Kompletní organické elektronické zařízení potom tvoří sendvičová vícevrstvá struktura, která kromě aktivní vrstvy (např. světloemitující vrstva v OLED zařízeních nebo aktivní fotovoltaické vrstva) obsahuje ještě další pomocné vrstvy, které usnadňují transport a injekci/exktraci nosičů náboje do/z aktivní vrstvy, případně mají blokuující charakter, čímž zabráňují nežádoucí rekombinaci. Vrstva je na obou koncích zakončena elektrodami, přičemž pro nejrozšířenější elektroluminiscenční nebo fotovoltaické aplikace je jedna z elektrod transparentní a je nadeponována na transparentním substrátu, kterým je obvykle sklo nebo flexibilní plast.

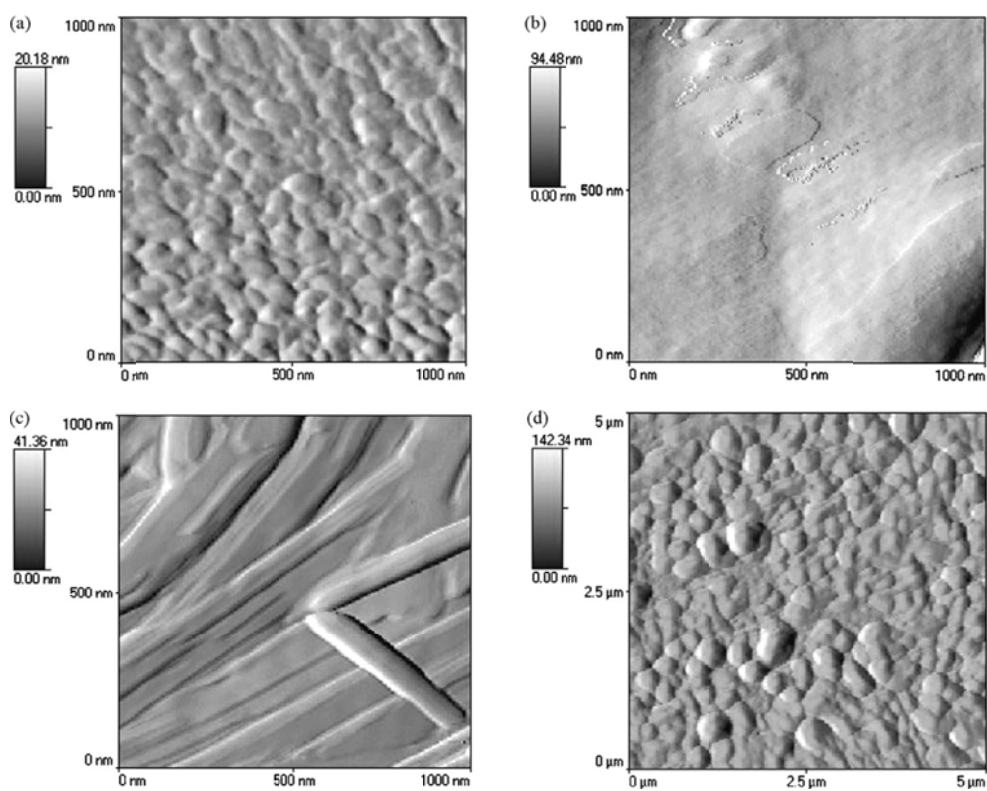
Výsledná funkcionalita finálního elektronického zařízení je potom do značné míry ovlivněna morfologií a homogenitou aktivní tenké vrstvy i celé multivrstvé struktury, což jsou vlastnosti, které jsou zásadní zejména u průmyslově využívaných metod depozice z roztoku, jako jsou tiskové depoziční metody (např. inkoustový tisk nebo flexografický tisk) anebo sprejové nanášení, které obecně neposkytují tak kvalitní vrstvy jako v laboratořích běžně využívané rotační nanášení, jehož využití je ale v průmyslu velmi limitované. Vztah mezi molekulární strukturou a způsobem a parametry depozice je proto detailně zkoumán i našem pracovišti.

V rámci pilotní studie [50] jsme zkoumali morfologii a vlastnosti tenkých filmů připravených na základě pěti DPP derivátů zobrazených na obr. 2, které byly modifikovány tak, aby se zvýšila jejich rozpustnost potřebná pro nízkonákladové roztokové depoziční technologie. Zjistili jsme, že tenké vrstvy, připravené jak rotačním nanášením, tak i vakuovou depozicí, byly polykrystalické, nicméně tvary a rozměry krystalitů byly v obou případech závislé na struktuře materiálů a v případě vakuové depozice rovněž výrazně ovlivněny teplotou substrátu. Studie realizované s různými typy substrátu ukázaly, že morfologie vrstvy je prakticky nezávislá na povaze substrátu. Jako klíčový faktor ovlivňující morfologii tenkých vrstev byl identifikován způsob substituce (N-alkylace) centrální DPP jednotky alkylovou skupinou a to konkrétně zda se jednalo o nesymetrickou substituci jedním alkylovým řetězcem nebo symetrickou substituci dvěma řetězci. Porovnání struktury tenkých filmů připraveny vakuovým napařováním při pokojové teplotě je znázorněna na obr. 5 (zobrazení pomocí skenovacího elektronového mikroskopu), povrch připravených vzorků charakterizovaný mikroskopií atomárních sil je potom zobrazen na obr. 6.

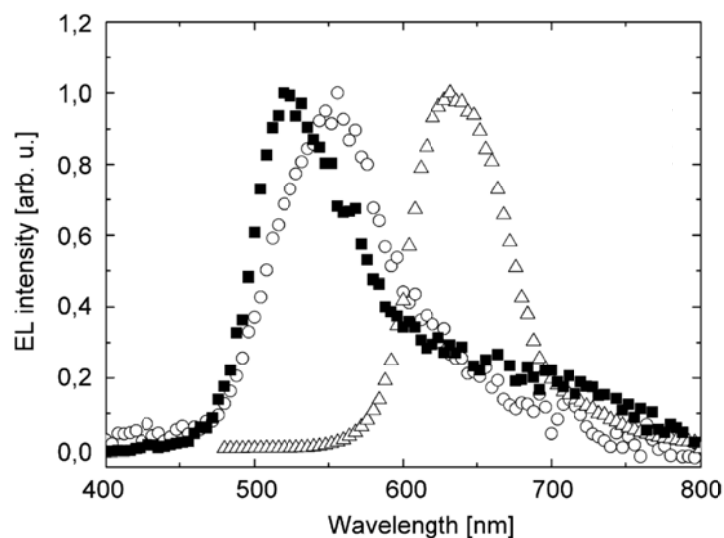
Ze zobrazených závislostí je patrné, že symetricky substituované deriváty tvoří planární krystaly o velikost až 1  $\mu\text{m}$ , zatímco nesymetricky substituované deriváty tvoří podélné krystaly s délkou v řádech jednotek mikrometrů. Na základě výše popsaných výsledků jsme vybrali vhodné symetricky substituované deriváty DPP jako materiály pro přípravu modelových organických světlo-emitujících diod (OLED). Jako pomocná přikontaktní vrstva byla použita vrstva PEDOT:PSS, která zlepšuje transport a injekci děr do aktivní vrstvy a vrstva Alq<sub>3</sub>, která optimalizuje transport a injekci elektronů. Celá struktura byla nadeponována na skleněném substrátu opatřeném transparentní ITO elektrodou a zakončená horní Al elektrodou. Voltamperická měření ukázala, že prahové napětí, při které dochází k emisi záření je přibližně 3V a je částečně ovlivněno jak daným materiálem, tak i strukturou (tloušťkou jednotlivých vrstev) celého OLED zařízení. Spektrální charakteristiky připravených zařízení s různými aktivními vrstvami jsou uvedeny na obr. 7. Ze zobrazených elektroluminiscenčních spekter vyplývá, že emisní spektrum je ovlivněno substitucí základní molekuly donorovými a akceptorovými skupinami, zatímco vliv alkylace je malý. Tato zjištění jsou v souladu s výše uvedenými výsledky fluorescenční charakterizace a kvantově chemickými výpočty.



**Obr. 5** Srovnání struktury tenkých vrstev zobrazených SEM: (a) základní molekula DPP04, (b) symetricky substituovaný DPP11, (c) monosubstituovaný DPP10 a (d) funkcionalizovaný symetricky substituovaný DPP29 [50] (struktury viz obr. 2).



**Obr. 6** Srovnání povrchu tenkých vrstev zobrazených AFM (a) základní molekula DPP04, (b) symetricky substituovaný DPP11, (c) monosubstituovaný DPP10 a (d) funkcionalizovaný symetricky substituovaný DPP29 [50] (struktury viz obr. 2).



**Obr. 7** Normalizované elektroluminiscenční spektra symetricky N-substituovaných derivátů DPP (čtverec: DPP10, kruh: DPP12, trojúhelník: DPP29, [35] (strukтуры viz obr. 2).

Podstatným faktorem pro aplikaci daných materiálů je rovněž jejich termická stabilita a fotostabilita. Termická charakterizace připravených derivátů byla provedena s využitím metod TGA a DSC. Výsledky ukázaly, že substituce základní molekuly polárními skupinami zdatelně snižuje bod tání, který je u základní molekuly 580 K. V závislosti na molekulární struktuře se bod tání u nově připravených derivátů pohybuje v rozmezí 380-540 K, což je pro naprostou většinu zamýšlených aplikací dostatečné. Rovněž z hlediska fotostability dosahují DPP deriváty ve srovnání s jinými materiály používanými v organické elektronice velmi dobré výsledky, podstatné výsledky této studie jsou momentálně připravovány pro publikaci.

**Tab. 1** Seznam publikací autora k tématu nových materiálů pro organickou elektroniku

Luňák, S., Vala, M., Vyňuchal, J., Ouzzane, I., Horáková, P., Možíšková, P., Weiter, M. Absorption and fluorescence of soluble polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*, 2011, 91(1), p. 269 - 278.

David, J., Weiter, M., Vala, M., Vyňuchal, J., Kučerík, J. Stability and structural aspects of diketopyrrolopyrrole pigment and its N-alkyl derivatives. *Dyes and Pigments*, 2011, 89 (1), p. 137 - 144.

Luňák, S., Havel, L., Vyňuchal, J., Horáková, P., Kučerík, J., Weiter, M., Hrdina, R. The geometry and absorption of diketo-pyrrolo-pyrroles substituted with various aryls. *Dyes and Pigments*, 2010, 85 (1- 2), p. 27-36.

Vala, M., Vyňuchal, J., Weiter, M., Toman, P., Luňák, S. Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study. *Dyes and Pigments*, 2010, 84 (8), p. 176-182.

Kučerík, J., David, J., Weiter, M., Vala, M., Vyňuchal, J., Ouzzane, I., Salyk, O. Stability and physical structure tests of piperidyl and morpholinyl derivatives of diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles (DPP). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 108 (2), p. 467-473.

Weiter, M., Salyk, O., Bednář, P., Vala, M., Navrátil, J., Zmeškal, O. Morphology and properties of thin films of diketopyrrolopyrrole derivatives. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 165(3), p. 148 - 152.

Vala, M., Weiter, M., Vyňuchal, J., Toman, P., Luňák, S. Comparative Studies of Diphenyl-Diketo-Pyrrolopyrrole Derivatives for Electroluminescence Applications. *Journal of Fluorescence*, 2008, 18(6), p. 1181 - 1185.

Salyk, O., Broža, P., Dokoupil, N., Herrmann, R., Kuřitka, I., Pryček, J., Weiter, M. Plasma polymerisation of methylphenylsilane. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200 (1- 4), p. 486-489.

## 4 STUDIUM ELEKTRONOVÝCH JEVŮ V ORGANICKÝCH MATERIÁLECH

Návrh elektronických a optoelektronických zařízení, které využívají organické materiály, není myslitelný bez důkladné znalosti elektronových jevů probíhajících v organických materiálech, na nichž je chování těchto zařízení založeno. S ohledem na současné aplikace organické elektroniky, které byly přehledně sumarizovány ve druhé kapitole (např. organické tranzistory, solární články, světlo-emitující prvky) patří k nejdůležitějším a nejvíce studovaným jevům procesy spojené s transportem nosičů náboje, fotogenerací nosičů náboje a světelnou emisí. Přestože v posledních dvaceti letech byla těmto tématům věnována mimořádná pozornost, stále zůstává v této oblasti mnoho otázek nevyjasněných. Proto i na našem pracovišti je těmto otázkám věnována mimořádná pozornost, jak nasvědčují i názvy některých řešených grantových projektů, jejichž byl autor těchto tezí v posledních pěti letech hlavním řešitelem. Jedná se například o projekt Elektronové procesy na molekulární úrovni v látkách vhodných pro organické fotocitlivé součástky (IAA401770601, GAAV, 2006-2009), projekt Molekulární nanosystémy a materiály pro nanoelektroniku (KAN401770651, AV ČR, program Nanotechnologie a společnost, 2006 – 2010) nebo projekt Fotogenerace a transport náboje v molekulárních polovodičích pro organickou fotovoltaiku (P205/10/2280, GA ČR, 2010- 2013).

Organické polovodiče se v mnohém odlišují od svých anorganických protějšků. Morfologie a elektronická struktura anorganických polovodičů je dána silnou kovalentní a iontovou vazbou mezi atomy v krystalové mřížce. Z periodického uspořádání potom vychází i popis chování elektronů v těchto materiálech pomocí vlnové funkce. Naproti tomu organické polovodiče se vyznačují velkou neuspořádaností, základem jejich struktury je chemická vazba. V anorganických polovodičích je díky silnému překryvu atomových orbitalů v krystalové mřížce transport elektronů popsán jako delokalizovaný transport. Naopak u organických materiálů, kde mezimolekulové interakce jsou slabé, jsou nosiče náboje lokalizovány na molekulách. Dalším důsledkem slabých mezimolekulárních interakcí je poměrně snadné tvoření neuspořádaných struktur, což vede ke vzniku elektronových lokalizovaných stavů v zakázaném pásu schopných lokalizovat nosiče náboje. Transport nosičů prostřednictvím lokalizovaných stavů potom převažuje nad pásovým transportem. S určitým zjednodušením lze transport náboje popsat jako sekvenci přeskoků nosičů náboje z jedné molekuly na druhou. Nízká relativní permitivita  $\epsilon_r$  organických polovodičů (typicky 3-4 oproti  $\epsilon_r = 11$  u křemíku) má za následek, že se Coulombické působení mezi nabitými částicemi stává podstatnou silovou interakcí.

Naprostá většina organických materiálů s vlastnostmi polovodičů (polymery, oligomery, nízkomolekulární materiály, dendrimery a další) se vyznačuje  $\pi$ -konjugovaným skeletem s charakteristickým střídáním jednoduché a dvojně vazby. Základní vlastností, která vychází z konjugace je, že  $\pi$  elektrony jsou mnohem více mobilní než  $\sigma$  elektrony a mohou se tak pohybovat po konjugovaném řetězci. Zapojení více násobných vazeb do konjugace vede rovněž ke snížení energetického rozdílu mezi HOMO a LUMO orbitály tak, že může dojít k absorpci v UV nebo dokonce ve viditelné oblasti.  $\pi$ -konjugovaný skelet je proto zásadním rysem organických polovodičů, která ovlivňuje jejich základní charakteristikou jako je absorpce a emise světla, generace, rekombinace a transport nosičů náboje. Ve struktuře reálných molekulárních materiálů existuje mnoho nepravidlostí, což způsobuje disperzi polarizační energie, čímž je ovlivněna distribuce hustoty elektronových stavů, kterou lze popsat Gaussovou rozdělovací funkcí:

$$g(E) = \frac{N_t}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (1)$$

kde  $E$  je energie,  $N_t$  je koncentrace lokalizovaných stavů,  $E_t$  je energická hladina a  $\sigma$  určuje šířku (střední kvadratickou hodnotu) Gaussova rozdělení.

## 4.1 TRANSPORT NÁBOJE V ORGANICKÝCH POLOVODIČÍCH

Porozumění a detailní popis mechanismu transportu náboje je nejenom důležitým a stále aktuálním úkolem základního výzkumu, ale jeho znalost je důležitá i pro návrh organických elektronických zařízení, ve kterých optimalizace transportu náboje přispěje k větší účinnosti a nízkým ztrátám. Jak bylo uvedeno výše, nízká vazebná energie mezi molekulami v organických polovodičích způsobuje, že nosiče náboje jsou silně lokalizovány na dané molekule a převažujícím typem transportu je přeskokový mechanismus který převažuje nad pásovým transportem. V posledních dvaceti letech byla vyvinuta celá řada teorií transportu nosičů náboje v organických materiálech jako například jednorozměrný model pásového transportu kvazi-volných nosičů náboje, jednorozměrné modely transportu polaronů a různé teorie popisující přeskokový transport náboje (přehled viz [51 - 55]).

Většina současných teorií předpokládá, že dominantním typem transportu náboje je přeskokový mechanismus, kde pravděpodobnost přeskoku náboje z jednoho lokalizovaného stavu na druhý lze popsat pomocí Miller-Abrahamsovy asymetrické pravděpodobnosti přeskoku  $v_{ij}$  [55]:

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2\gamma a \frac{\Delta R_{ij}}{a}\right) \exp\left(\frac{-E_p}{2kT}\right) \times \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{E_j - E_i}{kT}\right)\right]; & E_j > E_i \\ 1; & E_j < E_i \end{cases} \quad (2)$$

V této rovnici  $v_0$  představuje frekvenční faktor,  $\gamma$  je konstanta vlnové funkce,  $a$  představuje průměrnou mřížkovou konstantu,  $R_{ij}$  je vzdálenost mezi místy přeskoku  $i$  a  $j$  a  $E_p$  je vazebná energie polaronu. Tento koncept předpokládá, že limitujícím krokem, který ovlivňuje rychlost přenosu náboje je skok rovnovážných nosičů z hlubších lokalizovaných stavů do stavů méně hlubokých, které mají roli transportních stavů. Podle této Miller-Abrahamsovy rovnice se tedy přeskoková rychlost nosičů náboje prudce snižuje jak s rostoucí vzdáleností, tak i rostoucím energetickým rozdílem mezi výchozím a cílovým místem. Maximální přeskoková rychlost je potom dána teplotou, poloměrem lokalizace nosiče náboje  $1/\gamma$  a tvarem distribuční funkce hustoty elektronových lokalizovaných stavů.

Alternativně byl přeskokový transport nosičů náboje v rámci Gausovský rozložené hustoty elektronových lokalizovaných stavů detailně studován Hartensteinem a Bäesslerem [56, 57] pomocí Monte-Carlo simulace. V případě slabé mezimolekulární interakce typické pro organické molekuly bylo zjištěno, že zde existuje široká distribuce transportních energetických stavů, a že jejich maximum klesá s klesající teplotou. To zjištění je v dobré kvalitativní shodě s výše uvedeným modelem. Jak Monte-Carlo simulace, tak i matematická analýza dále ukázaly, že nejpravděpodobnější přeskok nosiče náboje ze současného místa je do energetické hladiny označované jako efektivní transportní hladina s energií  $E_{tr}$  [58]. Následně byl model přeskokového transport náboje dopracován Arkhipovem rovněž pro dopované organické materiály [59].

Výše uvedený model přeskokového transportu náboje navržený Arkhipovem se stal základem pro interpretaci výsledků experimentálního studia transportu náboje realizovaného na našem pracovišti. Zaměřili jsme se na systém tvořený polymerní maticí dopovanou fotochromním spiropyranem. Je známo, že fotochromní spiropyran vykazuje ve své excitované podobě velký dipólový moment. Cílem bylo ovlivnit tímto externě indukovaným dipólovým momentem pohyb nosičů náboje po polymerním řetězci a studovat tak vliv dopantu (poruchy) na transport nosičů náboje. Z praktického hlediska by potom tato možnost mohla vést ke konstrukci světlem řízeného proudového molekulárního spínače.

Kromě níže uvedených experimentálních přístupů byly ke studiu transportu náboje využity také kvantově mechanické výpočty transportu náboje po polymerním řetězci, které byly realizovány dr. Tomanem z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze. Tyto výpočty ukázaly, že

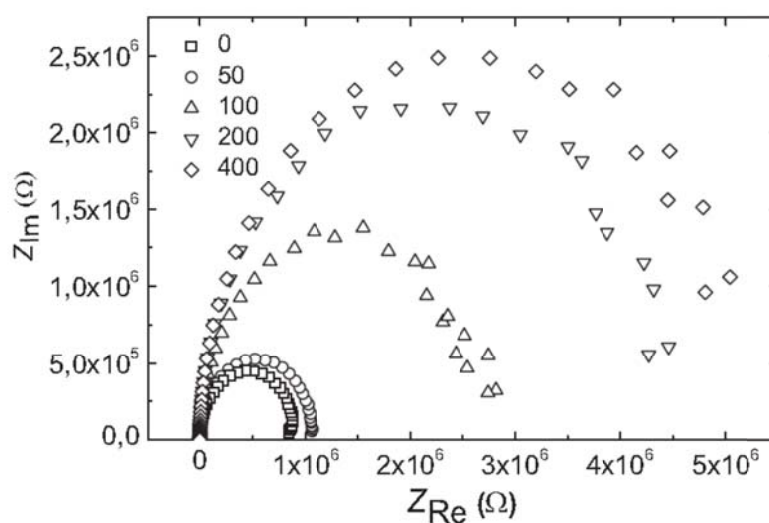
v případě jednorozměrného modelu transportu přítomnost polárních částic (např. excitovaného spiropyranu) v blízkosti polymerního řetězce modifikuje díky Coulombické interakci náboj-dipól elektrostatický potenciál. Tato změna potenciálu potom způsobí změnu energetických transportních hladin náboje. Protože pozice a orientace polárních aditiv je nahodilá, vede tento jev k rozšíření distribuce transportních stavů, který můžeme vyjádřit jeho pološířkou, parametrem  $\sigma(\varepsilon)$ . V případě 3D modelu transportu je možné transport popsat pomocí transport náboje podél polymerního řetězce (molekulárního vodiče) a meziřetězcových přeskoků [60]. Transportní stavy jsou v obou případech charakterizovány prostorovým a energetickým neuspořádáním, energetická distribuce těchto stavů je silně ovlivněna disperzí polarizační energií. Výsledky výpočtů ukázaly závislost pohyblivosti nosičů náboje na distribuci transportních stavů vyjádřené parametrem  $\sigma(\varepsilon)$ . Bylo zjištěno, že pohyblivost náboje může poklesnout o dva až o tři řády, jestliže se pološířka energetické distribuce zdvojnásobí z hodnoty 0.09 na 0.18 eV [61]. Tato změna může být dosažena například právě světlem indukovanou změnou konformace fotochromního spiropyranu, který vykazuje velký dipólový moment v excitovaném stavu [62, 63].

Modelem predikované účinky polárních příměsí byly experimentálně charakterizovány mimo jiné impedanční spektroskopii, charakterizací vodivosti a fotovodivosti polymerních systémů a metodou analýzy proudů omezených prostorovým nábojem (SCLC). Možnosti fotoindukované změny pohyblivosti nosičů náboje byly studovány v organických polovodičích polymerech na bázi derivátů poly(fenylénvinylenu) (PPV) především poly[2-methoxy-5-(20-ethylhexyloxy)-p-fenylénvinylenu] (MEH-PPV) and poly[(p-fenylénvinylenu)-alt-(2-methoxy-5-(20-ethylhexyloxy)-p-fenylénvinylenu)] P(MEHPV-alt-PV), poly(vinylkarbazolu) (PVK) a poly(metylfenylsilylenu) (PMPSi). Tyto materiály byly dopovány fotochromním spiropyranem, 6-nitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,20-indolinem] (SP), který po absorpci UV záření přechází do své metastabilní merocyaninové (MC) formy s vysokým dipólovým momentem. Aktivní vrstvy s různou koncentrací spiropyranu v řádu 0,05% - 50% byly nadeponovány na skleněnou podložku opatřenou transparentní ITO elektrodou, jako horní kontakt byla použita hliníková elektroda.

Fotoreverzibilní změna struktury spiropyranu (SP) vede ke změně dipólového momentu a ionizačního potenciálu molekuly. Změna ionizačního potenciálu má za následek vytvoření chemické pasti, zatímco zvýšení dipólového momentu vede ke vzniku fyzikálních pastí. Experimentálně bylo ukázáno, že v systémech s podobným ionizačním potenciálem matrice i dopantu (PVK:SP) je dominantní vliv chemických pastí, v systémech s nižší šířkou zakázaného pásu (PPV:SP) ovlivňují transport náboje zejména pasti fyzikální. Ve studovaných systémech byl po fotochromní konverzi spiropyranu iniciované UV zářením pozorován podstatný pokles vodivosti a fotovodivosti systémů. Tato změna byla zároveň doprovázena výraznou změnou kapacitance [64]. Ve studovaných systémech tak vede fotoindukovaný reverzibilní vznik pastí a s ním spojený pokles pohyblivosti nosičů k poklesu celkového proudu studovaným systémech až o tři řády. Efektivita spínání vodivosti byla řádově větší v systémech na bázi PVK:SP, kde ve srovnání s materiály na bázi PPV:SP stačila 10krát menší koncentrace dopantu k dosažení stejného spínacího účinku. Podrobně byla studována rovněž kinetika fotochromní konverze spiropyranu v polymerní matrici. Bylo zjištěno, že polymerní matrice silně ovlivňuje reakční rychlost, dobu života excitované formy a hodnotu a distribuci aktivačních energií v procesu zpětné fotochromní konverze [65].

Další metodou, která potvrdila výsledky předcházejících teoretických i experimentálních studií byla impedanční spektroskopie. V případě tohoto experimentu byla fotochromní konverze buzená excitací pulsním laserem s délkou pulsu 20 ps a vlnovou délkou 355 nm, tak aby mohl být přesně stanoven počet fotonů, kterým byly konverze vyvolány. V závislosti na intenzitě excitace byly

potom zaznamenávají impedanční charakteristiky studovaných systémů a vyneseny do grafů jakožto závislost imaginární části komplexní impedance vzorku na reálné složce impedance ve formě Cole-Cole diagramů. Příklad závislosti pro různý počet pulsů je uveden na obrázku 8. Bylo ukázáno, že vynesená závislost tvoří charakteristické půlkružnice, jejichž poloměr se zvětšuje s rostoucí dávkou fotonů. Tyto kružnice mohou být velmi dobře aproximovány modelovým obvodem sestávající z paralelní kombinace rezistance  $R_p$  a kapacitance v sériovém zapojení s rezistancí  $R_s$ , která je pravděpodobně zapříčiněná kontaktem. Na základě této analýzy lze potom velmi dobře pozorovat zvyšující se paralelní rezistanci studovaných materiálů v závislosti na koncentraci vysoce polárního fotochromního aditiva v excitovaném stavu, tj. v závislosti na počtu molekul s fotoindukovaným dipólovým momentem, které slouží jako pasti pro pohybující se nosiče náboje [64]. Celkově lze tedy konstatovat, že přeskový mechanismus transportu nosičů náboje v těchto materiálech je silně ovlivněn přítomností pastí, které snižují pohyblivost náboje. Dopováním těchto materiálů fotochromním spiropyranem můžeme řízeně ovlivňovat koncentraci pastí a tím i pohyblivost nosičů náboje v polymerních maticích organických polovodičů.



**Obr. 8** Cole-Colův diagram změny komplexní impedance polymerní matrice MEH-PPV:SP dopované fotochromním spiropyranem před (0 pulsů) a po fotochromní konverzi v závislosti na počtu excitačních pulsů ( $1 \mu\text{J}/\text{puls}$ ) [64].

Kromě polymerních materiálů jsme se zabývali studiem transportu náboje i v jiných polovodičových materiálech vhodných pro organickou elektroniku. Ve spolupráci s University of St. Andrews a Oxfordskou university (The Dyson Perrins Laboratory) byla provedena studie transportu náboje v dendrimerech s iridiovým jádrem, které vykazují velkou kvantovou účinnost elektrofosforecence a jsou proto perspektivní pro OLED aplikace. Mimo jiné bylo zjištěno, že dynamika transportu a pohyblivost nosičů náboje může být optimalizována pomocí struktury, respektive generace, dendrimeru [66].

V neposlední řadě byly na našem pracovišti jako modelové materiály pro studium transportu nosičů náboje studovány oligonukleotidy DNA. Tento výzkum byl realizován se spolupráci s firmou Generi-Biotech, která mimo jiné připravila vhodné oligonukleotidy. Jeho cílem bylo rozšířit znalosti, které by umožnily zkonstruovat elektronický detektor hybridizace molekuly DNA pro diagnostické účely. V rámci provedených studií [67], [68] byla charakterizována a analyzována vodivost navržených sekvencí DNA. Byl studován vliv abazického místa v sekvenci DNA (místo obsahující cukr-fosfátovou kostru, ale nikoliv bazi) na voltampérové charakteristiky a

následně vliv různého počtu nekomplementárních bazí v duplexu DNA na tyto charakteristiky. Obě vybrané modifikace mají zásadní význam pro případné praktické využití získaných experimentálních dat. Obě modifikace imitují tzv. „pre-mutační“ stav v DNA (tj. cílové struktury pro DNA reparační enzymy). Současně mají obě modifikace význam při diagnostickém využití detekce specifických DNA sekvencí na základě měření elektrických vlastností (zde je třeba odlišit zcela komplementární sekvence od sekvencí obsahujících nespárované baze, tj. nekomplementární baze). Na základě dosažených výsledků bylo konstatováno, že došlo k potvrzení předpokladu vlivu struktury, resp. změny struktury DNA na elektrické vlastnosti. Podle navržené struktury experimentů byly analyzovány různé sekvence nemodifikovaných a modifikovaných DNA a tak se podařilo vyloučit či potvrdit existující předpoklady o vodivosti DNA [67], [68]. Získaná experimentální data byla doplněna výsledky kvantově-mechanických výpočtů, které potvrdily závěry experimentu.

**Tab. 2** Seznam publikací autora k tématu transportu náboje v organických polovodičích

Toman, P., Nešpůrek, S., Weiter, M., Vala, M., Bartkowiak, W., Menšík, M. Model of the influence of energetic disorder on inter-chain charge carrier mobility in poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]. <i>Polymers for Advanced Technologies</i> , 2009, 20(3), p. 263 – 267.
Weiter, M., Navrátil, J., Vala, M., Toman, P. Photoinduced reversible switching of charge carrier mobility in conjugated polymers. <i>European Physical Journal-Applied Physics</i> , 2009, 48(1), p. 10401 - 10406.
Kratochvílová, I., Král, K., Bunčec, M., Víšková, A., Nešpůrek, S., Kochalska, A., Todorciuc, T., Weiter, M., Schneider, B. Conductivity of natural and modified DNA measured by Scanning Tunneling Microscopy. The effect of sequence, charge and stacking. <i>Biophysical Chemistry</i> , 2008, 11, p. 3-10.
Kratochvílová, I., Král, K., Bunčec, M., Nešpůrek, S., Todorciuc, T., Weiter, M., Navrátil, J., Schneider, B., Pavluch, J. Scanning Tunneling Spectroscopy Study of DNA Conductivity. <i>Central European Journal of Physics</i> , 2008, 6 (3), p. 422-426.
Vala, M., Weiter, M., Zmeškal, O., Nešpůrek, S., Toman, P. Light Induced Change of Charge Carrier Mobility in Semiconducting Polymers. <i>Macromolecular symposia</i> , 2008, 268(1), p. 125 - 128.
Vala, M., Weiter, M., Rajtrová, G., Nešpůrek, S., Sworakowski, J. Photochromic properties of spiropyran in polymeric pi-conjugated matrices. <i>Nonlinear Optics, Quantum optics: Concepts in Modern Optics</i> , 2007, 37(1-3), p. 53 - 63.
Weiter, M., Vala, M., Zmeškal, O., Nešpůrek, S., Toman, P. A Molecular Photosensor Based on Photoswitching of Charge Carrier Mobility. <i>Macromolecular Symposia</i> , 2007, 2007(247), p. 318 - 325.
Weiter, M., Vala, M., Zmeškal, O., Navrátil, J., Toman, P., Nešpůrek, S., Polymer optical sensor based on photochromic switching of charge carrier mobility. <i>Optical Sensing Technology and Applications</i> , 2007, 6585, p. 658519.
Zmeškal, O., Nešpůrek, S., Weiter, M. Space-charge-limited currents: An E- infinity Cantorian approach. <i>Chaos, Solitons &amp; Fractals</i> , 2007, 34 (2), p. 143-158.
Toman, P., Nešpůrek, S., Weiter, M., Vala, M., Sworakowski, J., Bartkowiak, W., Menšík, M. Influence of dipolar species on charge transport in poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]. <i>Polymers for Advanced Technologies</i> , 2006, 17(9-10), p. 673 - 678.
Weiter, M., Vala, M., Nešpůrek, S., Sworakovski, J., Salyk, O., Zmeškal, O. Reversible formation of charge carrier traps in poly(phenylenevinylene) derivative due to the phototransformation of a photochromic additive. <i>Molecular Crystals and Liquid Crystals</i> , 2005, 430(1), p. 227 - 233.
Markham, J., Samuel, I., Burn, S., Weiter, M., Baessler, H. Charge transport in highly efficient iridium cored electrophosphorescent dendrimers. <i>Journal of Applied Physics</i> , 2004, 95 (2), p. 438 - 450.
Nešpůrek, S., Sworakowski, J., Combellas, C., Wang, G., Weiter, M. A molecular device based on light controlled charge carrier mobility. <i>Applied Surface Science</i> , 2004, 234 (1-4), p. 395-402.



## 4.2 FOTOGENERACE NÁBOJE V ORGANICKÝCH POLOVODIČÍCH

V anorganických polovodičích vede absorpce světelného kvanta k přímé excitaci elektronu do vodivostního pásu a vytvoření slabě vázaného Mottova Wannierova excitonu nebo přímo k následnému vzniku volných nosičů náboje - elektronu a díry [69]. Naopak v molekulárních polovodičích je primární optická excitace lokalizována na molekule. Díky této lokalizaci a nízké dielektrické konstantě organických materiálů je významné silové působení mezi elektronem na LUMO orbitalu a dírou v HOMO orbitalu a vzniká exciton frenkelovského typu. Vazebná energie excitonu  $E_{exc}$  je potom jedním z klíčových parametrů pro porozumění opto-elektrickým procesům v organických polovodičích [70, 71]. Jestliže je  $E_{exc}$  velká, fotogenerace nosičů náboje je endotermický, tj. neefektivní proces. Proto například u materiálů pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie je žádoucí, aby vazebná energie excitonu byla co nejmenší, u materiálů pro OLED aplikace je tomu naopak. Na excitační energii excitonu také často záleží, zda se například polymerní polovodič chová jako kvazi-jednodimenzionální nebo třídimenzionální struktura [72].

Ke studiu a teoretickému popisu fotogenerace náboje existuje mnoho rozdílných přístupů. Klasický přístup je založen na Onsagerově teorii fotogenerace, která popisuje účinnost fotogenerace  $\phi$  v závislosti na intenzitě elektrického pole  $E$  a teplotě  $T$  jako

$$\phi = \phi_0 \exp\left(\frac{-r_c}{r_0}\right) \left[ 1 + \frac{r_c e E}{2! k_B T} + \dots \right], \quad (3)$$

kde  $r_c = e^2/4\pi\epsilon k_B T$  je kritický poloměr pod nímž je elektrostatická energie excitonu větší než jeho kinetická energie,  $r_0$  je rovnovážná vzdálenost a  $k_B$  je Boltzmanova konstanta. Onsagerova teorie predikuje, že intrinsická fotogenerace excitonu je vícestupňový proces počínaje vytvořením excitonu až po jeho disociaci nebo rekombinaci [73].

Přes mnohé dílčí přístupy, které byly v poslední době v odborné literatuře publikovány a kvantitativně dobře popisují procesy fotogenerace v konkrétních materiálech za specifických podmínek (např. vysoká intenzita elektrického pole), zůstává otázka komplexního popisu fotogenerace náboje nezodpovězena. Otázce fotogenerace náboje je proto věnována velká pozornost i na našem pracovišti. V našich studiích jsme se soustředili na základní procesy spojené s fotogenerací náboje - disociací singletního excitonu na Coulombicky vázaný pár elektron-díra a na jeho následnou disociaci nebo rekombinaci. Pro studium fotogenerace byly jako modelové materiály použity  $\pi$ -konjugovaných polymery, zejména deriváty polyfenylénavinylénu, které byly nadeponovány metodou rotačního nanášení na skleněný substrát s transparentní ITO elektrodou. Celá struktura byla završena hliníkovou elektrodou. Jako stěžejní metoda byla použita metoda transienční fotovodivosti iniciované pulsním Nd:Yag laserem. K dalším využitým metodám patřily metody spektrálně rozlišeného fotoproudu, metoda charakterizace účinnosti fotovoltaické konverze a dále optické metody transienční absorpce a fluorescenční metody.

Při studiu fotogenerace v  $\pi$ -konjugovaných polymerech jsme ukázali, že zde existují dva objemové procesy, které vedou ke generaci nosičů náboje. Prvním z těchto procesů je elektrickým polem asistovaná disociace excitonů na vázaný pár elektron díra, který následně může plně disociovat. Tento proces je nejběžnějším způsobem disociace excitonů, ale vyžaduje velkou intenzitu elektrického pole. Druhým procesem je fotogenerace nosičů náboje na příměsích, které mohou sloužit jako elektronové akceptory. Žádný z těchto procesů nelze popsat doposud používanou Onsagerovou teorií fotogenerace. V prvním případě je to z důvodu, že Onsagerova teorie opomíjí elektrickým polem stimulovanou primární disociaci excitonů na vázaný pár elektron-díra, ve druhém případě je disociace vázaného páru elektron-díra podpořena energií opačného náboje, který je na polymeru v blízkosti vázaného páru elektron-díra [74-76]. K doložení výše uvedených

tvrzení byla závislost účinnosti fotogenerace na elektrickém poli a na teplotě byla modelována novou teorií Arkhipova a spol., která se liší od doposud používané Onsagerovy teorie [76].

V poslední době byla naše pozornost upřena zejména ke studiu procesu fotogenerace v organických solárních člancích na bázi objemového heteropřechodu, který je založen na vhodné kombinaci elektron donorního materiálu a elektron akceptorního materiálu, kterým je obvykle fullerén. Jako aktivní absorpční materiál (donor) jsme použili materiály vyvinuté v rámci projektů řešených na našem pracovišti. Příklad koncepce vývoje byl popsán ve třetí kapitole. Procesy fotogenerace byly studovány především s ohledem na možnou optimalizaci molekulární struktury vyvíjených materiálů tak, aby bylo dosaženo maximální účinnosti fotogenerace. Jak bylo uvedeno výše, byly syntetizovány nové materiály na bázi derivátů diketopyrrolopyrrolů a ftalocyaninů, které se jeví jako obzvláště perspektivní pro konstrukci tandemových solárních článků. Jako referenční a alternativní materiály byly použity pi-konjugované polymery na bázi derivátů polyfenylvinylénu a polythiofénu. Podrobně jsme studovali optické a elektrické vlastnosti nových materiálů, velká pozornost byla věnována rovněž jejich filmotvornosti a morfologii připravených tenkých vrstev. Podrobně byla studována termická a světelná stabilita materiálů a připravených multivrstvých systémů. Výsledkem rozsáhlého studia, v rámci kterého bylo testováno a charakterizováno více než 120 nových materiálů - organických fotoaktivních polovodičů. Protože se jedná o aplikovaný výzkum realizovaný ve spolupráci s průmyslovými partnery (Synthesia a.s., Výzkumný ústav organických syntéz a.s., Centrum organické chemie s.r.o. ), budou výsledky publikovány teprve po adekvátní právní ochraně.

**Tab. 3** Seznam publikací autora k tématu fotogenerace náboje v organických polovodičích

---

Weiter, M., Baessler, H. Transient photoconductivity and charge generation in thin films of pi- conjugated polymers. *Journal of Luminescence*, 2005, 112 (1- 4), p. 363-367.

---

Weiter, M., Arkhipov, V., Baessler, H. Transient photoconductivity in a thin film of a polyphenylenevinylene type conjugated polymer. *Synthetic Metals*, 2004, 141 (1- 2), p. 165 - 178.

---

Weiter, M. Baessler, H., Gulbinas, V., Scherf, U. Transient photoconductivity in a film of ladder-type polyphenylene: Failure of the Onsager approach. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379 (1), p. 117 - 125.

---

## 5 TECHNOLOGIE A APLIKACE

### 5.1 VÝVOJ METOD A TECHNOLOGIE PRO DEPOZICI TENKÝCH VRSTEV ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

Depozice tenkých vrstev organických polovodičů je kritickým technologickým krokem při přípravě organických elektronických zařízení. V mnoha případech jsou tenké vrstvy konjugovaných polymerů tloušťkově nehomogenní a obsahují nerozpuštěné částice a defekty, což nepříznivě ovlivňuje činnost finálních zařízení. Výslednou kvalitu deponované tenké vrstvy lze ovlivnit jak optimalizací filmotvorných vlastností deponovaných materiálů a roztoků (tiskových inkoustů), tak i volbou rozpouštědla a vhodné depoziční metody. Nejpoužívanější laboratorní metodou pro přípravu tenkých vrstev je metoda rotačního nanášení, která poskytuje velice kvalitní vrstvy, její nevýhodou je však velmi vysoká a neefektivní spotřeba deponovaného materiálu, protože většina naneseného materiálu je při depozici odmrštěna odstředivou silou mimo substrát a nevyužije se pro tvorbu vrstvy [77]. Na našem pracovišti jsme se zaměřili na vývoj a optimalizaci depozičních metod, které jsou využitelné v průmyslovém měřítku. Jedná se především o

- inkoustový tisk,
- elektroforetická depozice,
- sprejové nanášení.

V oblasti inkoustového tisku se naše pozornost soustřeďuje především na vývoj a optimalizaci tiskových inkoustů, které jsou jakožto hlavní složkou tvořeny vyvíjeným materiálem na bázi derivátů DPP a ftalocyaninů. Jako velice účinná se ukázala zejména metoda mikrodispensního tisku s využitím mikrodispenseru Dimatix DLP-2831, který umožňuje tisk strukturovaných tenkých vrstev větších rozměrů (20 x 30 cm). Výhodou elektroforetické depozice je možnost přípravy tenkých vrstev z roztoku s nízkou koncentrací deponované látky [78]. Velikost deponovaných částic lze kontrolovat poměrem rozpustné a nerozpustné složky depozičního roztoku [79]. Tímto způsobem lze rovněž kontrolovat i strukturu tenké vrstvy a připravit tak například porózní strukturu s velkým povrchem pro senzorické aplikace [80], nebo naopak velmi homogenní strukturu pro organické solární články [81] včetně různě strukturovaných a tvarovaných vrstev [82]. Pro vývoj a optimalizaci této technologie byly jako výchozí materiály využity deriváty polyfenylénavinylénu. Byla charakterizována morfologie, vodivost, fotovodivost a fotovoltaiická konverzní účinnost, získané parametry byly srovnány s výsledky měření na referenčních vrstvách připravených rotačním nanášením [83], [84]. Pro využití metody sprejového nanášení bylo zkonstruované unikátní technologické zařízení pro sprejovou depozici tenkých vrstev, které je v současné době ve zkušebním provozu. Výsledky dosažení v rámci vývoje a optimalizace posledních dvou uvedených metod jsou v současné době předmětem připravované právní ochrany duševního vlastnictví.

**Tab. 4** Seznam publikací autora k tématu vývoje metod a technologie pro depozici tenkých vrstev.

---

Mladenova, D., Weiter, M., Stepanek, P., Ouzzane, I., Vala, M., Sinigersky, V., Zhivkov, I. Thin polyphenylene vinylene electrophoretically and spin-coated films –photoelectrical properties. Surface and Coatings Technology, 2012, accepted.

---

Mladenova, D., Weiter, M., Stepanek, P., Ouzzane, I., Vala, M., Sinigersky, V., Zhivkov, I. Characterization of electrophoretic suspension for thin polymer film deposition. Journal of Physics:Conference Series, 2012, 356, p. 012040 -012052.

---

## 5.2 VÝVOJ A APLIKACE ORGANICKÝCH FOTOVOLTAICKÝCH SYSTÉMŮ

Organické fotovoltaické moduly představují zajímavou a perspektivní alternativu ke stávajícím fotovoltaickým zařízením. V těchto modulech je pro fotovoltaickou přeměnu využita tenká vrstva směsi aktivního organického materiálu na bázi polymeru, případně nízkomolekulárních látek nebo elektrolytu. Vrstvy jsou deponovány na transparentní fólii opatřené tenkou transparentní vodivou elektrodou (často z vodivého polymeru), protipól tvoří kovová elektroda na opačné straně struktury. Celá struktura je překryta další polymerní fólií, která spolu se spodní fólií chrání celý systém před vlivy okolní atmosféry a vlhkosti. Stávající technologie umožňují připravit celou kompletní strukturu na využití metod blízkým tiskovým metodám (rotační tisk, roll to roll depozice a další), rovněž plošný tisk kovové elektrody ze stříbrných koloidních inkoustů je dnes již běžnou technologií. Celý produkční proces je tak výrazně rychlejší a levnější.

Současní světoví investoři, kteří velkoryse financují vývoj a rozvoj organické fotovoltaiky, však předpokládají, že v časovém horizontu pět až deset let se organická fotovoltaika stane plně konkurenceschopnou dalším fotovoltaickým technologiím. K tomu je potřeba dosáhnout takových parametrů jako je průměrná účinnost komerčních modulů přesahující 10%, životnost větší než deset let a cena menší než 0,5 EUR za Wattpeak. Díky intenzivnímu výzkumu se však daří jak účinnost, tak životnost výrazně zlepšovat. Z aplikačního hlediska je velice zajímavá zejména kombinace organické fotovoltaiky s dalšími produkty tištěné elektroniky, které jsou v pokročilém stádiu aplikovaného výzkumu. Příkladem je organický světloemitující displej propojený s tištěnou baterií dobíjenou organickým solárním článkem. Vše může být doplněno řídicí elektronikou, senzory a RFID systémem pro bezdrátový přenos dat. Všechny tyto komponenty přitom mohou být vyrobeny na jedné výrobní lince tiskovou technologií. Na vývoji takového systému, jehož tloušťka nepřesáhne několik milimetrů, v současné době pracuje firma Bosch (<http://www.project-interflex.eu/>) a několik dalších světových elektronických firem. Tento příklad ukazuje jednu z možností aplikací organické fotovoltaiky, kde nemůže být z důvodu technologické kompatibility nahrazena jinými fotovoltaickým zdroji.

V současné době proto probíhá intenzivní celosvětový výzkum a vývoj nových organických fotovoltaických systémů. Jedním z těchto pracovišť podílejících se na tomto vývoji je i naše pracoviště v současné době rozvíjené v rámci projektu OP VaVpI Centra materiálového výzkumu Fakulty chemické VUT v Brně. Centrum umožní realizaci špičkového pracoviště pro organické tenkovrstvé technologie zahrnující organické solární články a světloemitující displeje, fluorescenční koncentrátory a další. Umožní tak využít a aplikovat naše dosavadní poznatky v oblasti vývoje a charakterizace nových materiálů pro organickou fotovoltaiku a elektroniku.

Příkladem našeho úspěšně řešeného komplexního projektu v této oblasti může být projekt 7. Rámcového programu *DEPHOTEX - Development of Photovoltaic Textiles based on novel Fibres*, který byl zaměřen na vývoj fotovoltaických textilií za použití materiálů a technologií, které by byly snadno průmyslově realizovatelné. Výsledkem projektu potom byly vzorky fotovoltaických textilií, z nichž některé byly připraveny i na našem pracovišti. Na řešení se podílelo 15 partnerů, kteří byli převážně SME nebo technologické firmy a centra. Ze zajímavých partnerů stojí za zmínku výzkumné centrum FIAT nebo textilky GRADO ZERO ESPACE a TÊXTEIS PENEDO. Tyto firmy mají zájem využít textilních solárních článků jako zdroje elektrické energie pro produkty označované jako Smart textiles, tj. textilie obsahují senzory, detektory a další elektronické komponenty pro využití v armádě, bezpečnostních technologiích, automobilovém průmyslu, volnočasových výrobcích a dalších produktech. Díky možnosti využít pro fotovoltaickou přeměnu v organických materiálech i rozptýlené difuzní světlo s nízkou intenzitou a možnosti konstruovat transparentní solární články tak organická fotovoltaika možná brzy pronikne i do interiérů budov, uplatní se v okenních tabulích a fasádních systémech.

## 6 ZÁVĚR

V předcházejících kapitolách byla na vybraných příkladech představena výzkumná strategie a z ní vyplývající výsledky autora v oblasti studia perspektivních organických polovodičů a jejich aplikace v organické elektronice a fotonice. Organická elektronika je novou rozvíjející se výzkumnou oblastí a průmyslovou platformou využívající multidisciplinárního přístupu a znalostí z mnoha oblastí a to zejména chemie, fyziky, materiálového inženýrství, nanotechnologií, elektroniky, biologických věd a dalších. Jak bylo konstatováno výše, čeká v této oblasti na výzkumníky mnoho nezodpovězených otázek, a to jak v oblasti základního výzkumu, tak i v aplikační a technologické oblasti, což je pro nás velkou výzvou i pro další období.

Za klíčové výsledky své vědecké a odborné činnosti, které vytvořily příznivé podmínky pro rozvoj této oblasti na Fakultě chemické VUT v Brně považuji zejména:

### Vytvoření nové pracovní skupiny

- se zaměřením výzkumu na **Pokročilé materiály pro organickou elektroniku a fotoniku** včetně jejího odborného vedení, personálního a experimentálního zabezpečení.

### Nové materiály a nové poznatky

- v oblasti studia elementárních elektronových jevů a procesů spojených především s fotogenerací a transportem náboje v organických polovodičích.

### Aplikované výsledky výzkumu

- dosažené zejména v rámci řešení projektů 7. rámcového programu a MPO.

### Zapojení do mezinárodního výzkumu,

- participace v evropských kooperativních projektech a platformách (např. FP7 – Dephotex, Organisolar, Organic Electronic Association a další).

### Podíl na založení a stabilizaci Centra materiálového výzkumu FCH VUT v Brně,

- v rámci kterého působím jako Vedoucí výzkumného programu Pokročilé organické materiály a biomateriály, do kterého je zapojeno více než 30 pracovníků.

Tyto výsledky by nemohly být dosaženy bez vysokého pracovního nasazení mých spolupracovníků a doktorandů, kteří se na výsledcích podíleli a kteří přispěli k vynikající tvůrčí atmosféře, která v naší pracovní skupině panuje. K dosaženým výsledkům přispěly i příznivé podmínky, které byly Vysokým učením technickým v Brně a Fakultou chemickou pro naši práci vytvořeny.

## 7 LITERATURA

1. Semiconducting Polymers – chemistry, Physics and Engineering, Eds. By Hadziioannou, G., and van Hutten, P., F., Wiley, New York, 2000
2. Organic Semiconductors, Pergamon, Oxford, 1981
3. Pope, M., Swenberg, C., E., Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon, Oxford, 1982
4. Le Blanc, L., E., J. Chem. Phys., 1960, 33, p. 626
5. Kepler, K., G., Phys. Rev., 1960, 199, p. 1226
6. Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P., J. Chem. Phys., 1963, 38, p. 2042,
7. Chiang, C., K., Fincher, C., R., Jr., Park, Y., W., Heeger, A., J., Shirakawa, H., Louis, E., J., Gau, S., C., and MacDiarmid, A., G., Phys. Rev. Lett., 1977, 39, p. 1098
8. Kohlman, R., S., Joo, J., and Epstein, A., J., in Physical Properties of Polymers Handbook, edited by J. E. Mark, AIP Press, Woodbury, NY, 1996, p. 453
9. For a review, see Epstein, A., J., and Yang, Y., (Eds.), MRS Bull., 1997, 22 (6), 1997
10. Burroughes, J., H., Bradley, D., D., C., Brown, A., R., Marks, R., N., Mackay, K., Friend, R., H., Burn, P., L., Holmes, A., B., Nature, 1990, 347 (6293), p. 539
11. Tang, C., W., VanSlyke, S., A., Appl. Phys. Lett., 1987, 51, p. 913
12. Koezuka, H., Tsumura, A., Ando, Y., Synth. Met., 1987, 18, p. 699
13. Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, Y., Synth. Met., 1988, 25, p. 11
14. Horowitz, G., Fichou, D., Peng, X., Z., Xu, Z., Garnier, F., Solid State Commun., 1989, 72, p. 381
15. Garnier, F., Horowitz, G., Peng, X., Z., Fichou, D., Adv. Mater., 1990, 2, p. 592
16. Roadmap of organic electronics, 3rd edition, Organic Electronic Association, 2011
17. Murdey, R., J., Salaneck W., R., Jap. J. Appl. Phys., 2005, 44 (6a), p. 3751
18. Salaneck W., R., Fahlman M., J. Mat. Res., 2004, 19 (7), p. 1917
19. Friedlein R., Sorensen S., Osikowicz W. et al., Synth. Met., 2003, 135 (1-3), p. 275
20. Baessler, H., In: Semiconducting Polymers – chemistry, Physics and Engineering, Eds. By Hadziioannou, G., and van Hutten, P., F., Wiley, New York, 2000, p. 365
21. Karl, N., Synth. Met., 2003, 133 – 134, p. 649
22. Rochat, A., C, Cassar, L., Iqbal, A., EP 94911, 1983
23. Iqbal, A., Pfenninger, J., Rochat, A. C., Babler, F., EP 181290, 1989
24. Wooden, G., Schloeder, I., Wallquist, O., EP 672729, 1995
25. Hendi, S., B., EP 962499, 1999
26. Closs, F., Gompper, R., Angew. Chem., 1987, 99 (6), p. 564
27. Potrawa, T., Langhals, H., Chem. Berichte 1987, 120 (7), p. 1075
28. Langhals, H., Potrawa, T., Noeth, H., Linti, G., Angew. Chem., 1989, 101 (4), p. 497
29. Iqbal A, Cassar L, Rochat A, Pfenninger J, Wallquist. J. Coat. Tech., 1988, 60 (758), p. 37
30. Herbst, M., Hunger, K., Industrial organic pigments. Weinheim: VCH, 1993
31. Hao, Z., Iqbal, A., Chem. Soc. Rev., 1997, 26 (3), p. 203
32. Chan, W., K., Chen, Y., Peng, Z., Yu, L., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115 (25), p. 1735
33. Eldin, S., H, Iqbal, A., Hao, Z., Lamatsch, B., EP 0787730 (Ciba Specialty Chem.), 1993
34. Eldin, S., H, Iqbal, A., EP 0787731 (Ciba Specialty Chem.), 1997
35. Lange, G., Tieke, B., Macromol. Chem. Phys. 1999, 200 (1), p. 106
36. Beyerlein, T., Tieke, B., Macromol. Rap. Comm., 2000, 21 (4), p. 182
37. Beyerlein, T., Tieke, B., ForeroLenger, S., Brütting, W., Synth. Met., 2002, 130 (2), p. 115
38. Cao, D., Liu, Q., Zeng, W. et al.. J. Pol. Sci. A, 2006, 44 (8), p. 2395
39. Rabindranath, A., R., Zhu, Y., Heim, I., Tieke, B., Macromolecules, 2006, 39, p. 8250
40. Cao, D., Liu, Q., Zeng, W., Han, S., Peng, J., Liu, S., Macromolecules, 2006, 39, p. 8347
41. Zhu, Y., Rabindranath, A., R., Beyerlein, T., Tieke, B., Macromolecules, 2007, 40, p. 6981

42. Hofkens, J., Verheijen, W., Shukla, R., Dehaen, W., De Schryver, F., C., *Macromolecules*, 1998, 31 (14), p. 4493
43. Smet, M., Metten, B., Dehaen, W., *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42 (37), p. 6527
44. Vala, M., Weiter, M., Vyňuchal, J., Toman, P., Luňák, S. *J. Fluor.*, 2008, 18 (6), p. 1181
45. Song, B., Wei, H., Wang, Z., Zhang, X., Smet, M., Dehaen, W. *Adv. Mater.*, 2007, 19, p. 416
46. Griffiths, J., *Colour and constitution of organic molecules*. London, Academic Press, 1976
47. Marder, S., R., *Chem. Comm.*, 2006, 2, p. 131
48. Luňák, S., Vyňuchal, J., Vala, M., Havel, L., Hrdina, R. *Dyes and Pigments*, 2009, 2009 (89), p. 102
49. Luňák, S. Jr., Vala, M., Vyňuchal, J., Ouzzane, I., Horáková, P., Možíšková P., Weiter, M., *Dyes and Pigments*, accepted, DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.004
50. Weiter, M., Salyk, O., Bednář, P., Vala, M., Navrátil, J., Zmeškal, O. *Mat. Sci. Eng. A.*, 2009, 165 (3), p. 148
51. Kao, K., C., Hwang, W., *Electrical Transport in Solids with Particular Reference to Organic Semiconductors*, Pergamon, Oxford, 1981
52. Pope, M., Swenberg, Ch., E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 1999
53. Baasler, H., in: K. Müllen, G. Wegner (Eds.), *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Willy-VCH, Weinheim, 19
54. Heeger, A., J., Kivelson, S., Schrieffer, J., R., and Su, W., *Rev. Mod. Phys.*, 1988, 60, p. 781
55. Lee, C., H., Yu, G., and Heeger, A., J., *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 15543
56. Hartenstein, B., Bäessler, H. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 190 (1-2), p. 112
57. Hartenstein, B., Bäessler, H., Heun, S., Borsenberger, P., Van der Auweraer, M., DeSchrijver, F., *Chem. Phys.*, 1995, 191 (1-3), p. 321
58. Arkhipov V., I., Heremans, P., Emelianova, E., V., Adriaenssens, G., J., Bassler, H, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, p. 3245
59. Arkhipov V., I., Heremans, P., Emelianova, E., V., Adriaenssens, G., J., Bassler, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 338, p. 603
60. Santos, F., S., Faria, R., M., et al., *Thin Solid Films*, 2007, 515, p. 8034
61. Nešpůrek, S., Valerián, H., Eckhardt, A., Herden, V., Schnabel, W., *Polym. Adv. Technol.* 2001, 12, p. 306
62. Nešpůrek, S., Sworakowski, J., Combellas, C., Wang, G., Weiter, M. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 234 (1-4), p. 395
63. Toman, P., Nešpůrek, S., Weiter, M., Vala, M., Sworakowski, J., Bartkowiak, W., Menšík, M., *Polym. Adv. Tech.*, 2006, 17 (9-10), p. 673
64. Toman, P., Nešpůrek, S., Weiter, M., Vala, M., Bartkowiak, W., Menšík, M. *Polym. Adv. Tech.*, 2009, 20 (3), p. 263
65. Vala, M., Weiter, M., Rajtrová, G., Nešpůrek, S., Sworakowski, J. *Nonlin. Opt., Quant. Opt.*, 2007, 37 (1-3), p. 53
66. Markham, J., Samuel, I., Burn, S., Weiter, M., Bäessler, H. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95 (2), p. 438
67. Kratochvílová, I., Král, K., Bunček, M., Víšková, A., Nešpůrek, S., Kochalska, A., Todorciuc, T., Weiter, M., Schneider, B. *Biophys. Chem.*, 2008, 11, p. 3
68. Kratochvílová, I., Král, K., Bunček, M., Nešpůrek, S., Todorciuc, T., Weiter, M., Navrátil, J., Schneider, B., Pavluch, J. *Central Eur. J. Phys.*, 2008, 6 (3), p. 422
69. Ashcroft, N., W., and Mermin, N., D., *Solid State Physics*, Saunders, Philadelphia, 1976
70. Heeger, A., J., in: Sariciffci, N., S. (Ed.), *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Excitons Versus Semiconductor Band Model*, World Scientific, Singapore, 1997

71. Baessler, H.; in: Sariciffci, N., S. (Ed.), Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Excitons Versus Semiconductor Band Model, World Scientific, Singapore, 1997.
72. Baessler, H., in: Mullen, K., Wegner, G., (Eds.), Electronic Materials: The Oligomer Approach, Willy-VCH, Weinheim,
73. Sebastian, L., Weiser, G., Peter, G., and Bäessler, H., Chem. Phys., 1983, 95, p. 13
74. Weiter, M., Baessler, H., J. Luminescence, 2005, 112 (1- 4), p. 363
75. Weiter, M., Arkhipov, V., Baessler, H. Synth. Met., 2004, 141 (1- 2), p. 165
76. Weiter, M. Baessler, H., Gulbinas, V., Scherf, U. Chem. Phys. Lett., 2003, 379 (1), p. 117.
77. Tada, K., Onoda, M., J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42, p. 172001
78. Tada, K., Onoda, M., Thin Solid Films, 2009, 518, p. 711
79. Tada, K., Onoda, M., Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42, p. L1279
80. Miasik, J., Hooper, A., Tofield, B., C., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1986, 82, p. 1117
81. Piok, T., Gemarith, S. et al., Adv. Mater., 2003, 15, p. 800.
82. Tada, K., Onoda, M., Synth. Met., 2005, 152, p. 341
83. Mladenova, D., Weiter, M., Stepanek, P., Ouzzane, I., Vala, M., Sinigersky, V., Zhivkov, I. Surf. Coat. Tech., 2012, accepted.
84. Mladenova, D., Weiter, M., Stepanek, P., Ouzzane, I., Vala, M., Sinigersky, V., Zhivkov, I. J. Phys.:Conf. S., 2012, 356, p. 012040.



# SEZNAM ZKRATEK, OBRÁZKŮ A TABULEK

## Zkratky

Alq3	Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium, organický polovodič
DPP	Diketopyrrolopyrrol, organický polovodič
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
ISS	Integrované Smart systémy (Integrated Smart Systems)
ITO	Směsný oxid india a cínu (Indium Tin Oxide), transparentní elektroda
LED	Světloemittující dioda (Light Emitting Diode)
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
OE-A	Asociace organické elektroniky (Organic Electronic Association)
OLED	Světloemittující organická dioda/displej (Organic Light Emitting Diode/Display)
PEDOT:PSS	Směs poly(3,4-ethyléndioxythiofenu) a poly(styrenesulfonátu)
PPV	Polyfenylénvinylén
RFID	Radiofrekvenční identifikační značka (Radio Frequency Identification Tag)

## Obrázky

Obr. 1	Předpokládaný budoucí vývoj jednotlivých oblastí organické elektroniky dle předpovědi Organic Electronic Association .....9
Obr. 2	Výchozí molekula 3,6-difenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrolu-1,4 dionu pro studii rozpustnosti..... 11
Obr. 3	Přehled studovaných nesolubilizovaných derivátů DPP ..... 13
Obr. 4	Přehled studovaných solubilizovaných derivátů DPP ..... 14
Obr. 5	Srovnání struktury tenkých vrstev zobrazených SEM..... 16
Obr. 6	Srovnání povrchu tenkých vrstev zobrazených AFM ..... 16
Obr. 7	Normalizované elektroluminiscenční spektra symetricky N-substituovaných derivátů DPP ..... 17
Obr. 8	Cole-Colův diagram změny komplexní impedance polymerní matrice MEH-PPV:SP dopované fotochromním spiropyranem .....21

## Tabulky

Tab. 1	Seznam publikací autora k tématu nových materiálů pro organickou elektroniku ..... 17
Tab. 2	Seznam publikací autora k tématu transportu náboje v organických polovodičích .....22
Tab. 3	Seznam publikací autora k tématu fotogenerace náboje v organických polovodičích .....24
Tab. 4	Seznam publikací autora k tématu vývoje metod a technologie pro depozici tenkých vrstev .....25

## **ABSTRAKT**

Předkládaná práce sumarizuje výsledky autora v oblasti studia perspektivních organických polovodičů a jejich aplikace v organické elektronice a fotonice. V úvodní části je podán přehled současného stavu v oblasti organické elektroniky a nastíněny perspektivy jejího dalšího vývoje. Následující kapitola představuje výzkumnou strategii návrhu nových molekulárních materiálů a charakterizace jejich základních vlastností. Výsledky charakterizace základních elektronových jevů spojených s transportem a fotogenerací nosičů náboje jsou popsány v navazující kapitole. Publikace je zakončena stručným shrnutím výsledků aplikovaného výzkumu.

## **ABSTRACT**

The present work summarizes the results of the author in the field of promising organic semiconductors and their applications in organic electronics and photonics. The current situation in the field of organic electronics is overviewed in the first chapter together with outlined prospects for its further development. The following chapter presents the research strategy of the design of new molecular materials and characterization of their basic properties. Results of the characterization of the basic phenomena associated with electron transport and photogeneration of charge carriers are described in the subsequent chapter. The publication ends with a brief summary of the results of applied research.