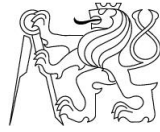


České vysoké učení technické v Praze



Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra fyzikální elektroniky

Spektroskopie a fotovodivost bichromoforu

Výzkumný úkol

Autor práce: **Vojtěch Kysela**

Školitel: **Doc. RNDr. Vlastimil Fidler, CSc.**

Konzultant: **Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.**

Školní rok: **2003/2004**

Tento výzkum byl finančně podpořen grantem MŠMT ČR Kontakt ME559.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou použitou literaturu.

Praha, 10.9.2004

Vojtěch Kysela

Obsah

1	Úvod	4
2	Teorie	5
2.1	Bichromofor a přenos excitační energie	7
3	Zkoumaná látka	9
4	Experimentální metody	11
4.1	Absorpční a fluorescenční spektroskopie	11
4.2	Měření fotovodivosti	12
4.2.1	Příprava vzorku	12
4.2.2	Měření voltampérové charakteristiky, kinetiky fotonového proudy a spektrální závislosti fotonového proudy	14
5	Výsledky měření	16
5.1	Absorpční a fluorescenční spektra	16
5.2	Fotovodivost	18
5.2.1	Poznámky pro všechna měření:	18
5.2.2	Komentář výsledků	19
6	Interpretace výsledků	26
7	Závěr	28

Kapitola 1

Úvod

Motivem této práce je ověřit možnost využití fotovodivostních měření ke studiu fotofyzikálního chování bichromoforní organické látky 2-(N-3-aminobenzanthronyl)-4-(N-1-aminopyrenyl)-6-chloro-1, 3, 5-triazinu (APyTCABa), která byla připravena na Katedře technologie organických látek University Pardubice (viz [Salem, Markuzelová]). U této látky byl již dříve prokázán velmi rychlý přenos excitační energie z aminopyrenového (donorového) na aminobenzanthronový (akceptorový) chromofor (viz [Kapusta]).

Výsledky semiempirických výpočtů ukázaly, že fotofyziku APyTCABa by mohly ovlivňovat také excitované stavy spojené s přenosem náboje (CT stavy) z aminopyrenu na triazin a z aminopyrenu na benzanthron (viz [Dvořák]). Proto by fotovodivostní měření mohla poskytnout informace, zda se tyto stavy skutečně zapojují do deexcitačních procesů či dokonce zprostředkovávají přenos excitační energie. Tato hypotéza tedy předpokládá fotovodivost APyTCABa, modelové látky by měly být vzhledem k APyTCABa fotovodivé slabě nebo vůbec.

Za tímto účelem bylo nejprve nutno znovu ověřit absorpční a emisní fluorescenční spektra APyTCABa a modelových látek, obsahujících buď pouze donorový nebo akceptorový chromofor. Následně pak byla provedena a porovnána fotovodivostní měření na APyTCABa a modelových sloučeninách v pevném stavu na externím pracovišti na ÚMCH AV ČR, odd. elektronových jevů (prof. Nešpůrek). Použitá aparatura byla určena primárně k měření fotovodivosti polymerů, měření fotovodivosti na supramolekulárních látkách tohoto typu nebyla dosud provedena.

Kapitola 2

Teorie

Fotovodivost je možno definovat jako změnu měrné vodivosti materiálu způsobenou absorpcí záření. Tato změna je způsobena fotogenerací nosičů náboje (e^- , d^+). Fotogenerace může být vyvolána (viz [Nešpůrek]):

- autoionizačními procesy
- excitonovou ¹
- disociací na rozhraní látka-elektroda
- disociací excitonů v důsledku interakce s objemovými defekty
- excitonovou disociací způsobenou interakcí excitonů se zachycenými nosiči náboje.

První proces je zodpovědný za tzv. vlastní fotovodivost, zbylé za tzv. nevlastní.

Látka, o které hovoříme, je v pevné fázi (např. tenká vrstva), v optimálním případě organický molekulární krystal, pro který můžeme použít pásovou teorii. Rozdíl mezi organickým a anorganickým (kovovým, polovodičovým) krystalem je zpravidla v charakteru převládajících vazeb – anorganický krystal je typicky tvořen

¹Popis pomocí excitonů (excitovaný stav popsán jako virtuální částice) je pro molekulární krystal zvláště výhodná – můžeme sledovat pohyb excitonů, srážky excitonů a podobně. Exciton značíme jako příslušný excitovaný stav S_i nebo T_i ($i=1,2,3\dots$). Metastabilní exciton, tedy excitovaný stav, který může disociovat na pár elektron – díra, značíme jako M^* . Popis pomocí virtuálních částic je pro teorii pevných látek typická – viz fonony reprezentující kmity mřížky. Viz [Eckertová]

atomy vázanými kovalentními či iontovými vazbami v krystalové mříži, organický krystal se sestává z molekul vázaných slabými (Van der Waals, vodíkové můstky) silami. Odtud vyplývá malá pohyblivost nosičů náboje a velká šířka zakázané oblasti (tedy i malá vodivost) organických molekulárních krystalů a PL. Díky slabé vazbě molekul v organickém krystalu mohou změřit vlastnosti jedné molekuly při měření na celém krystalu.

Nejdůležitější proces fotogenerace nosičů náboje pro nás představuje autoionizace excitovaného stavu. Celý postup vypadá následovně:

1. Excitace molekuly do metastabilního stavu (jednofotonová či vícefotonová absorpce)
2. Autoionizace tohoto stavu na lokalizovanou díru a kvazivolný elektron
3. Neelastický rozptyl tohoto elektronu v látce – vznik stavu s přenosem náboje (CT stav)
4. Termická disociace vázaných nosičů na volné (Brownova difúze – vliv vnějšího elektrického pole).

Je zřejmé, že fotovodivost bude záviset na parametrech excitace a na vnějším elektrickém poli (viz krok 4). S pomocí Smoluchovského rovnice pro Brownův pohyb lze odvodit závislost kvantového výtěžku fotogenerace². Použije se přitom pomocné veličiny ϕ , což je poměrná část disociujících elektron – děrových párů. Tato veličina je pro nízká elektrická pole závislá lineárně na přiloženém poli (viz [Nešpůrek]):

$$\phi = Z \left(1 + \frac{e^3}{8\pi\epsilon k^2 T^2} F \right) \quad (2.1)$$

Veličina Z závisí pouze na počátečních podmínkách a na teplotě. F je přiložené pole, ϵ je permitivita materiálu a T je teplota. Písmena e a k znamenají samozřejmě elementární konstanty (náboj elektronu a Boltzmannova konstanta). Veličina ϕ má potom lineární závislost na externím poli, pro vyšší elektrická pole se závislost mění na sublineární a pro velmi vysoká pole pak platí $\phi = 1$ (saturace).

²Kvantový výtěžek fotogenerace (η) je počet volných elektron – děrových párů vzniklých po absorpci jednoho fotonu. Primární kvantový výtěžek (η_0) je počet vázaných elektron – děrových párů (nedisociovaných na volné nosiče) vzniklých po absorpci jednoho fotonu.

Vlastní kvantový výtěžek získáme přes

$$\eta = \eta_0 \int \phi g d\tau, \quad (2.2)$$

kde g je funkce počátečního rozdělení elektron – děrových párů a $d\tau$ je objemový element. Je tedy vidět, že vlastní kvantový výtěžek má pro nízká elektrická pole lineární závislost na přiloženém poli.

Fotogeneraci ovlivní (mnohdy velmi výrazně) elektrody. Exciton interagující s nabitou elektrodou může disociovat. Kladná elektroda funguje jako hluboké záchytné elektronové centrum, záporná jako záchytné děrové centrum. Z elektron – děrového páru vzniklého disociací se jeden z nosičů zachytí a druhý se může volně pohybovat látkou. Někdy též dochází k přenosu energie z látky na elektrodu, kde vznikne horký elektron³ (popř. díra) a tento nosič je injektován do látky. Příslušné jevy se jmenují oxidační disociace (elektron tuneluje do prázdných stavů kovu) a redukční disociace (elektron z kovu je injektován do látky). [Nešpůrek]

2.1 Bichromofor a přenos excitační energie

K definici pojmu bichromofor je třeba dobrá definice pojmu chromofor.

V obecnějším (fotofyzikálním) smyslu je jako chromofor označována ta část (subčást) molekuly, supramolekuly či uspořádané molekulární struktury, která je zodpovědná (tedy převážně určuje) jistou charakteristickou absorpci či emisi v UV-VIS-NIR oblasti a chová se relativně na ostatních částech dané supramolekuly. Jedním z možných důsledků existence takových chromoforních subjednotek v molekulárním systému jsou procesy intramolekulárního přenosu excitační energie (či elektronu) mezi jednotlivými (lokalizovanými) chromofory.

Ideální modelový bichromofor je spojení dvou chromoforů vhodným spojovacím můstkem. Ten musí spojovat a zároveň separovat oba chromofory tak, aby vzájemná interakce obou chromoforů byla jenom omezená (tedy oba chromofory aby zůstaly relativně samostatné) a při tom aby přenos excitační energie či elektronu mezi oběma chromofory zůstal dostatečně účinný. [Fidler] Tedy např. výsledné absorpční spek-

³Horký elektron je takový elektron, jehož energetické rozdělení se výrazně liší od rovnovážného. [Eckertová]

trum bichromoforu by mělo být přibližně superpozicí absorpčních spekter jednotlivých chromoforů.

Po excitaci může dojít např. k formaci exciplexů, k přenosu náboje nebo k přenosu excitační energie. Přenos excitační energie může probíhat více mechanismy. Popis těchto jevů je možno nalézt v [Lakowicz]. Za nejjednodušších podmínek a při interakci obou chromoforů pouze dipól – dipól platí pro závislost přenosu energie z donoru na akceptor na vzdálenost r Foersterův vzorec (viz např. [Vekshin]):

$$w(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (2.3)$$

kde R_0 je Foersterův poloměr a τ je doba života fluorescence donoru při absenci akceptoru.

Kapitola 3

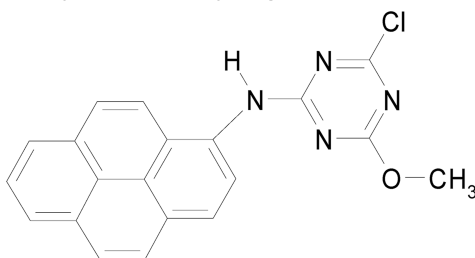
Zkoumaná látka

Zkoumanou látkou je bichromofor APyTCABa, což je 2-(N-3-aminobenzanthronyl)-4-(N-1-aminopyrenyl)-6-chloro-1,3,5-triazin. Jako donor slouží aminopyrenová část, jako akceptor část aminobenzathronová. Jako spojovací můstek slouží triazin.

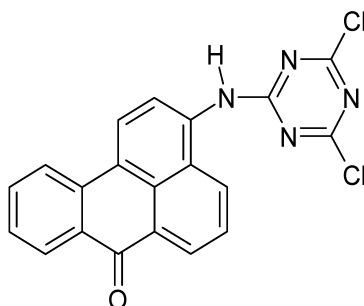
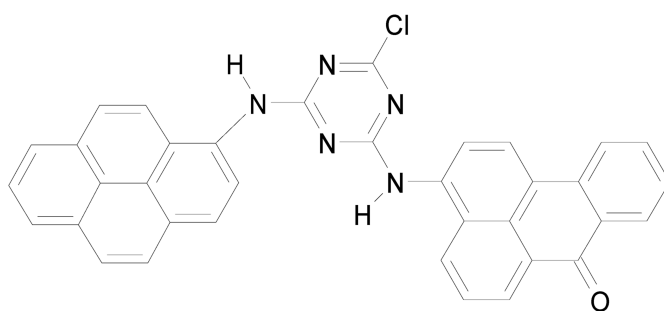
Modelová látka pro donor je APyTCM – 2-N-aminopyrenyl-4-methoxy-6-chloro-1,3,5-triazin.

Modelová látka pro akceptor je ABaTC₂ – 2-(3-aminobenzathronyl)-4,6-dichloro-1,3,5-triazin.

Všechny uvedené látky byly připraveny na Katedře technologie organických látek Univerzity Pardubice. Více o těchto látkách v [Salem, Markuzelová].



Obrázek 3.1: APyTCM – chemická struktura.

Obrázek 3.2: ABaTC₂ – chemická struktura.

Obrázek 3.3: APyTCABa – chemická struktura.

Kapitola 4

Experimentální metody

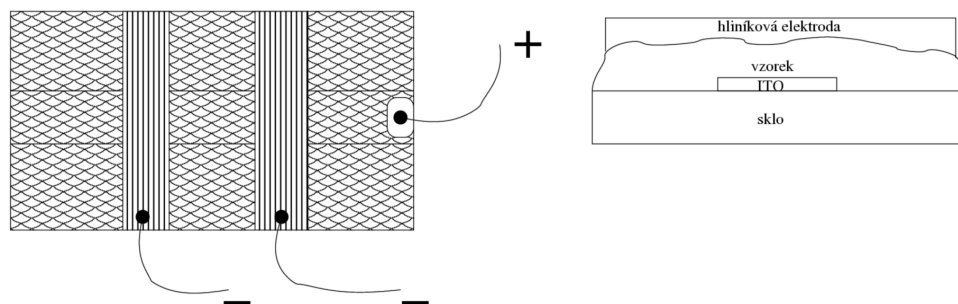
4.1 Absorpční a fluorescenční spektroskopie

Pro všechna měření spekter byl použit spektroskopicky čistý ethylester kyseliny octové (ethylacetát). Látky byly přečištěny chromatografií na tenké vrstvě (TLC)¹ na destičkách Silufol UV 254. Nanášena byla látka rozpuštěná v dioxanu či acetonu. Jako eluční činidlo byl použit ethylacetát p.a. pro bichromofor a pyrenderivát, pro benzantronový derivát byla použita směs aceton – hexan v poměru 1:2. Při měření fluorescence byly používány křemenné kyvety, při absorpčních měřeních standartní UV absorpční kyvety.

Absorpční spektra byla měřena pomocí spektrometru Shimadzu UV 3100 UV/VIS/NIR.

Stacionární fluorescenční spektra byla měřena upraveným spektrofluorometrem Edinburgh Instruments FS/FL900.

¹Metoda chromatografie na tenké vrstvě spočívá v tom, že čistá látka a nečistoty mají jinou afinitu k elučnímu činidlu (vhodně vybranému rozpouštědлу či směsi rozpouštědel). Na kovovou destičku s naneseným silicagelem se tedy nanese do spodní části rozpuštěná látka, destička se umístí do kádinky s elučním činidlem na dně a nasycenými parami elučního činidla. Eluční směs vzlíná a strhává s sebou molekuly látky nanesené na start. Chemické látky doputují různě daleko podle jejich afinity k elučnímu činidlu. Destička je poté usušena a pod UV lampou se podle barvy skvrny zjistí, kde je čistá látka. Tato oblast se vystříhne a z té se poté extrahuje čistá látka. Celý postup je možno vícekrát opakovat. Viz [Kapusta].



Obrázek 4.1: (a) Pohled shora na vzorek. Elektroda ITO je znázorněna horizontálně, je pokryta měřenou látkou. Hliníkové elektrody jsou naznačeny vertikálně. Je naznačeno připevnění drátů stříbrnou pastou, přičemž část ITO jsem před touto operací chemicky a mechanicky očistil. Měřenou částí vzorku je jeho část (vrstva) nacházející se mezi překříženými elektrodami. (b) Pohled z profilu.

4.2 Měření fotovodivosti

4.2.1 Příprava vzorku

Vzorky pro měření fotovodivosti jsem připravil ve formě tenké vrstvy látky v pevném stavu umístěné mezi dvěma elektrodami. První elektrodou je ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$), druhá elektroda je hliníková. ITO elektroda je komerční výrobek – na skle nanesená 20 nm silná vrstva polovodiče. Velikost skla je zhruba 2.5 x 1.5 cm. Vzorek je znázorněn na obr. 4.2.1. Na jednom sklíčku jsou 2 hliníkové elektrody, pro měření lze využít kteroukoli z nich. To znamená, že na jednom sklíčku jsou vlastně 2 vzorky. V části o přípravě vzorku budu slovem "vzorek" mínit sklíčko, v části o měření jednu vybranou kombinaci zkřížení Al elektroda - ITO.

Postup přípravy je následující:

Na ITO sklo zbavené anorganických i organických nečistot a prachu (několikanásobné čištění) jsem nanesl zkoumanou chemickou látku. Způsoby nanášení jsou dva: přímé nanášení a spin-coating. Pro oba způsoby je třeba připravit roztok látky o koncentraci řádově 20 mg/ml. Zde nastává první kritický bod přípravy – zkoumaná látka (bichromofor) se špatně rozpouští v této koncentraci v rozpouštědlech, které by jinak byly nejvhodnější pro přímé nanášení i spin-coating (relativně rychle se

odpařující rozpouštědla). Používal jsem aceton a dioxan. Při přípravě vždy zůstala část látky nerozpuštěná na dně zkumavky se zásobním roztokem, nanášel jsem však jen zcela čistý roztok, abych zabránil případnému výskytu nehomogenit na povrchu. Na sklíčko jsem nanášel řádově méně než 0.1 ml roztoku.

Dva zmiňované způsoby nanášení vzorku:

- Spin-coating

Nanášel jsem roztok na sklíčko, které je pevně připevněno na podložku, kterou je možno rotovat. Na 10 sekund se zapne nízká rychlost otáčení (500 RPM), při které se část naneseného roztoku odstředí. Poté se rychlost zvýší (2000 RPM, pro tenší vrstvy větší rychlost), v průběhu 30 s rotace se zbylý roztok homogenně rozprostře a odpaří.

Výhodou této metody je, že získám vrstvu s dobrou homogenitou a tloušťkou regulovatelnou otáčkami spin-coateru.

- Přímé nanášení

Na sklíčko jsem nanesl kapku roztoku a nechal odpařit. Zřejmou výhodou této metody je větší dosažitelná tloušťka vzorku, ovšem za cenu zvýšení nehomogenity povrchu.

Pro odstranění zbytků rozpouštědla je nutné nechat vzorky na 4 hodiny ve vakuu při plynulém zvyšování teploty až na 50 °C.

Hliníkovou elektrodu jsem připravoval napařováním ve vakuu. Hliníkový drátek jsem umístil na topnou spirálu a přes masku dojde k napaření elektrody na sklíčko, vše je umístěno ve vakuovaném prostoru (v daném případě rotační olejovou vývěvou). Přístroj dovoluje vytvářet i poloprůhledné elektrody přes referenční sklíčko a CCD snímač, který kontroluje transmitanci sklíčka.

Finální příprava vzorku spočívá v připevnění drátků stříbrnou pastou. Tato část je velmi obtížná, je velmi těžké odhadnout správnou konzistenci stříbrné pasty, která vytvoří správný spoj. Správný spoj je pevný, s minimálním odporem a malý. Je nezbytně nutné dávat velký pozor na to, aby příliš řídká pasta nevytvořila spojení Al elektroda - ITO, pak by bylo ohroženo nejen měření, ale i aparatura.

4.2.2 Měření voltampérové charakteristiky, kinetiky fotoproudu a spektrální závislosti fotoproudu

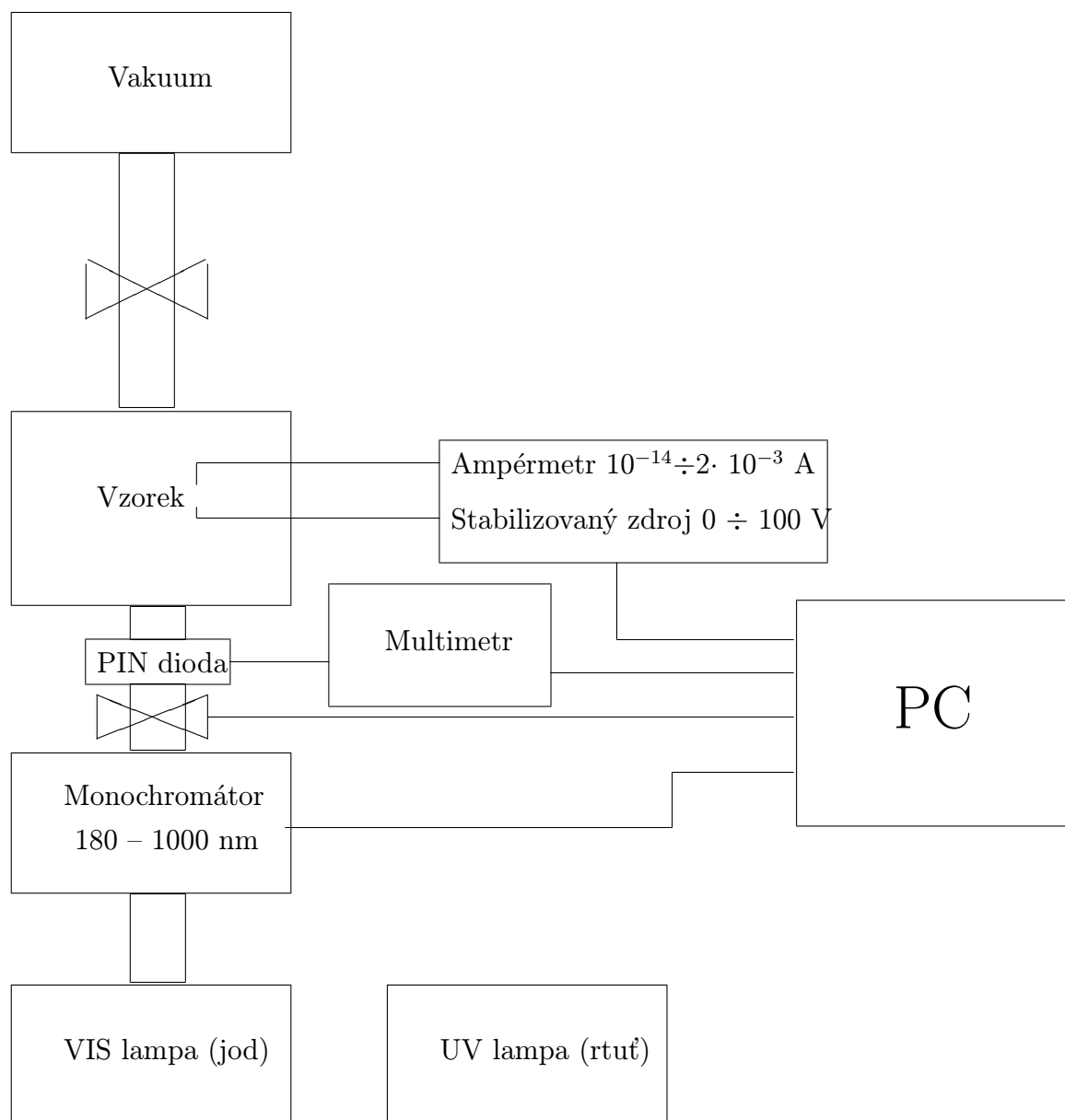
Měření jsem prováděl na aparatuře schematicky znázorněné na obr. 4.2. Přívody k elektrodám jsem přiletoval na příslušné kontakty do držáku vzorku, tento pak umístil do vzorkové komory. Ta byla následně vyčerpána vývěvou pod 7 Pa pro omezení možnosti zkratu na vzorku.

Měření VA charakteristiky jsem prováděl změnou přiloženého napětí na vzorku (změna elektrického pole) a následným změřením proudu protékajícího vzorkem. Při fotoexcitaci dopadá na vzorek v oblasti překřížení zvolených dvou elektrod excitační záření (z lampy či z výstupu monochromátoru) procházející skrz poloprůhlednou elektrodu ITO.

Měření velikosti fotoproudu a pomalé kinetiky jsem prováděl při konstantním přiloženém napětí, v době mezi zvolenými okamžiky začátku a ukončení excitace. Pozadí (t.j. vodivosti neozářovaného vzorku) jsem měřil dostatečnou dobu před i po excitaci tak, abych mohl dobře stanovit změnu proudu způsobenou fotoexcitací. Z relaxace proudu po vypnutí excitace se dá určit hloubka záchytných center.

Měření spektrální závislosti fotoproudu jsem prováděl při konstantním přiloženém napětí, mění se vlnová délka aplikovaného záření (nastavením monochromátoru nebo výměnou filtrů). Změřené hodnoty jsem následně normalizoval na konstantní výkon lampy (v daném případě pomocí převodní tabulky).

Měření je řízeno pomocí PC programu Measurement Control 2.0. Jednotlivé kroky měření voltampérové charakteristiky jsem prováděl po 10 s tak, aby se neobjevily relaxační efekty při změně pole. Pro měření, kdy se nemění elektrické pole na vzorku (spektrální a kinetika) postačí čas mezi jednotlivými kroky 5 s. Relaxace proudu nezávislá na osvětlení je především způsobena depolarizací vzorku. Při velké změně pole (např. po ukončení měření) může tato depolarizace trvat až minuty. Tento efekt se projevuje přítomností dlouhé komponenty ve změřených kinetikách fotoproudu.



Obrázek 4.2: Zjednodušené schéma fotovodivostní aparatury. Vynechány jsou části na měření elektroluminiscence a teplotních jevů (neměřeno).

Kapitola 5

Výsledky měření

5.1 Absorpční a fluorescenční spektra

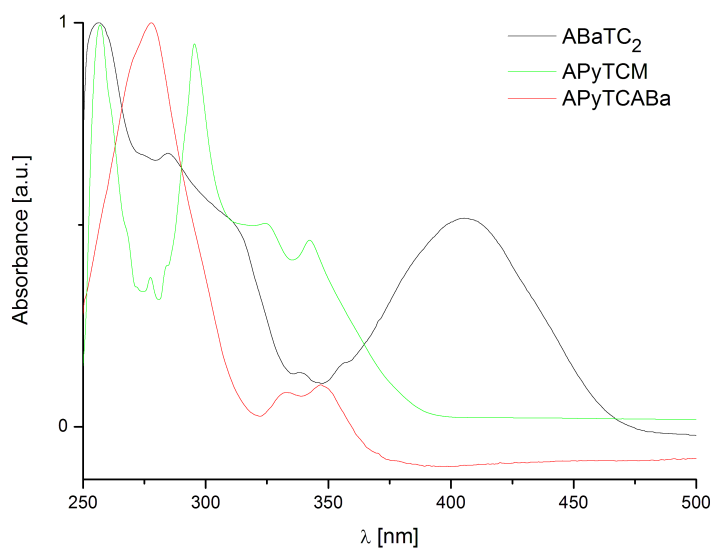
Absorpční spektrum bichromoforu je možno rozdělit do tří částí: oblast 250 – 270 nm, kde jsou excitovány vyšší elektronové stavy donoru i akceptoru, oblast kolem 350 nm, kdy excitujeme S_1 stav donoru, a pás 400 – 450 nm, kde excitujeme pouze první elektronový stav akceptoru.

Látka APyTCM, což je modelový donor, má výrazné absorpční maximum v oblasti kolem 350 nm, další maxima (odpovídající vyšším excitovaným stavům donoru) jsou pod 300 nm. Absorpční maxima ABaTC₂ (modelového akceptoru) jsou kolem 410 nm a pod 300 nm, v oblasti kolem 350 nm má akceptor absorpční minimum.

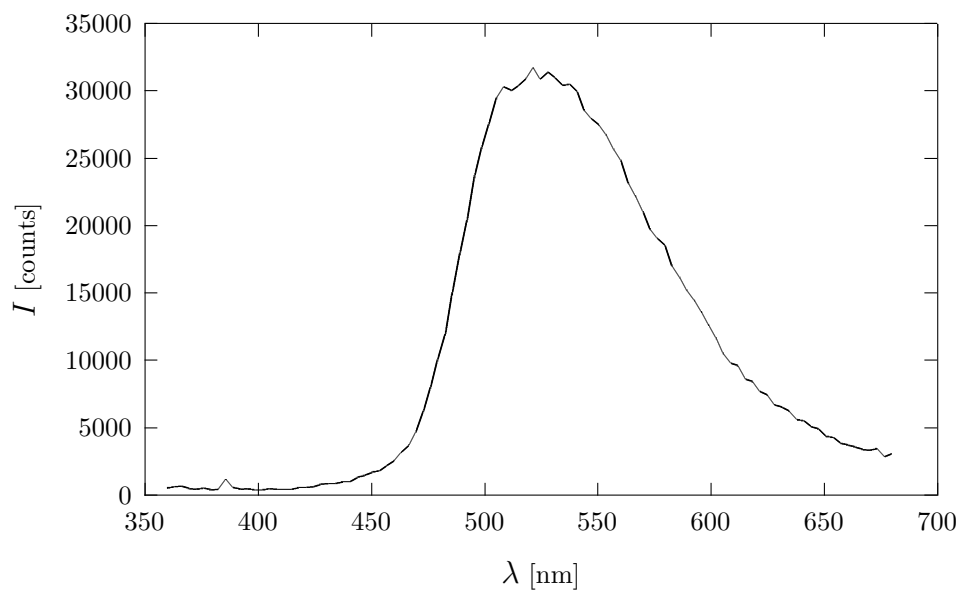
Pro excitaci do prvního excitovaného stavu donoru proběhne extrémně rychlý přenos excitační energie z donoru na akceptor, který velmi účinně zhasí fluorescenci donoru. Na emisním spektru APyTCABa (obr. 5.2) je vidět pouze emise akceptoru (oblast 470 – 650 nm, pík 520 nm). Pík v začátku spektra (≈ 380 nm) je Stokesova čára Ramanova rozptylu v ethylacetátu.

Na excitačním spektru měřeném na emisní vlnové délce 507 nm (obr. 5.3) je lépe než na absorpčním spektru vidět pás 400 – 450 nm, kde probíhá excitace do základního stavu akceptoru.

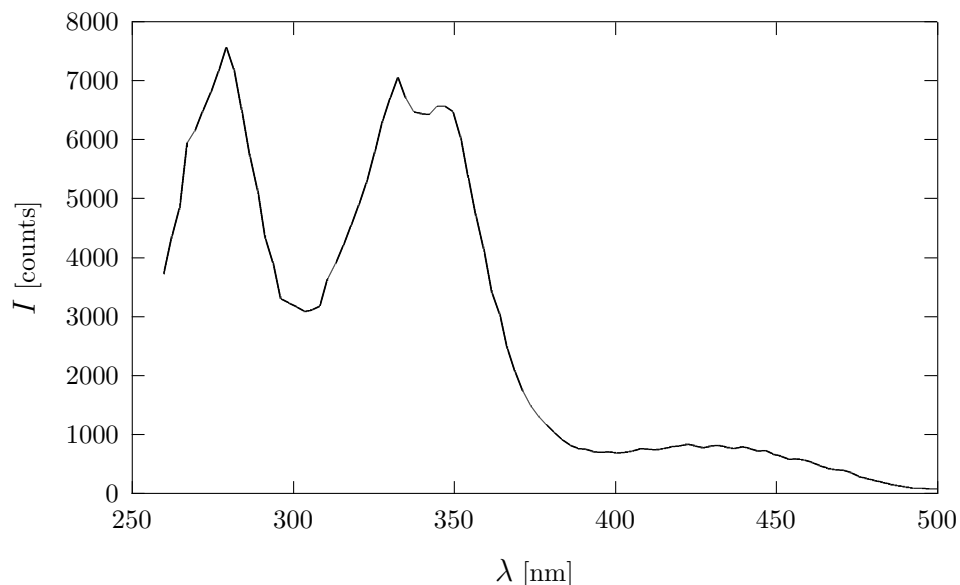
Více podrobností o fotofyzice bichromoforu viz [Kapusta], [Fidler].



Obrázek 5.1: *APyTCABa*, *APyTCM*, *ABaTC₂* – normalizovaná absorpční spektra. Rozpouštědlo – ethylacetát.



Obrázek 5.2: *APyTCABa* – emisní spektrum při excitační vlnové délce $\lambda = 347$ nm. Rozpouštědlo – ethylacetát.



Obrázek 5.3: *APyTCABa* – excitační spektrum při emisní vlnové délce $\lambda = 507$ nm. Rozpouštědlo – ethylacetát.

5.2 Fotovodivost

5.2.1 Poznámky pro všechna měření:

- Pokud je v popisu "excitace XYZ nm", pak je myšlena excitace jodovou lampou s připojeným monochromátorem nastaveným na vlnovou délku XYZ. Byla použita šířka štěrbin monochromátoru 2 mm odpovídající spektrální šířce čáry 6,6 nm. Napětí na lampě bylo vždy nastaveno na 20 V.
- Pokud je v popisu "excitace vis lampa", pak je myšlena excitace bílým světlem jodové lampy (prošlé s monochromátorem nastaveným na nultém difrakčním maximu).
- Pokud je v popisu "excitace UV lampa", pak je myšlena excitace vysokotlakou rtuťovou UV lampou bez filtru, světlo přivedeno přímo na vzorkovou komoru pomocí optického vlákna.
- Pokud je v popisu "excitace XY0 – XZ0 nm", pak je myšlena excitace vysokotlakou rtuťovou UV lampou s band-pass filtrem, který propouští světlo v

dále uvedeném intervalu vlnových délek.

- Spektrální měření – vis lampa s monochromátorem, krok 1 nm, napětí na lampě vždy 20 V.

5.2.2 Komentář výsledků

U připravených vzorků – bichromoforu APyTCABa a jeho dvou modelových látek (APyTCM a ABaTC₂) jsem nejprve proměřil voltampérové charakteristiky. Typická voltampérová charakteristika organických látek je na obrázku 5.4.

Můžeme pozorovat ohmickou oblast, což je lineární část charakteristiky až do ohybu. V této oblasti je také nejlepší měřit fotovodivost, protože je pozorovatelný největší rozdíl mezi elektrickým odporem vzorku bez excitace a vzorku s aplikovanou excitací.

Nelineární oblast, kdy proud narůstá s vysokou mocninou napětí, je oblastí efektů prostorového náboje. Voltampérová charakteristika je v této oblasti silně závislá na koncentraci a energetickém rozložení lokalizovaných stavů (neboli pastí, záchytných center). Podrobně je tato problematika rozebrána v [Eckertová], kapitoly 5.3.5 a 8.1.1.

Nelineární oblast končí zničením vzorku průrazem. Blízkost meze průrazu se dá zjistit podle kolísání voltampérové charakteristiky. U většiny měřených vzorků se průrazu dosáhne velmi brzy po vstupu do nelineární oblasti. To zvláště platí pro tenké vzorky.

Na grafech 5.5, 5.6, 5.7 a 5.8 jsou vidět i voltampérové charakteristiky po excitaci. Vzorek APyTCM má velkou vodivost, tvoří nerovný povrch a interpretace takto změřené voltampérové charakteristiky (obr. 5.6) je nemožná. Vzorek umožňuje měření fotoproudu jen při relativně malých polích v porovnání s bichromoforem a s modelovým akceptorem, při zvýšení intenzity elektrického pole nastává průraz. Podobné výsledky jsem pozoroval u všech připravených a měřených vzorků modelového donoru. Mnohdy se vzorek choval téměř jako zkratovaný, i když bylo jinak vše v pořádku a příprava probíhala stejným postupem, jako u APyTCABa a ABaTC₂. V další fázi studia fotovodivosti bude nutné ověřit i jiné způsoby přípravy vzorků s cílem dosáhnout homogenní povrch i u vrstev modelových donorů.

Dosavadní úvodní měření kinetik fotoproudu u bichromoforu ukázala, že fotovo-

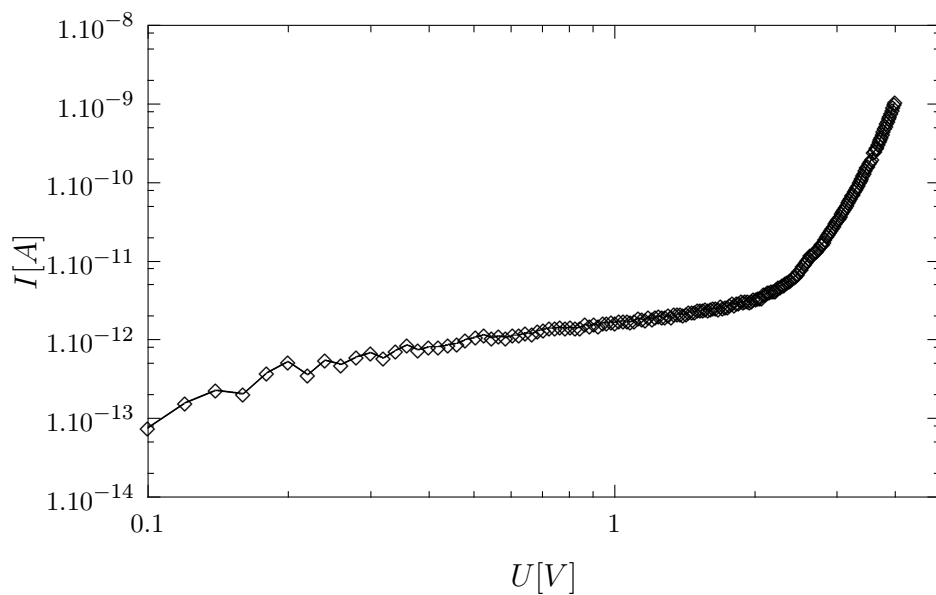
divost nastává při excitaci do prvního excitovaného stavu donoru – viz obr. 5.10. Při excitaci do vyšších excitovaných stavů kolem 250 – 270 nm (excitované stavy tam mají jak donor, tak akceptor a mohou tam být CT stavy celé molekuly) fotovodivost překvapivě nevzniká (viz obr. 5.9). Tento předběžný výsledek však může být ovlivněn volbou filtru s malou transmitancí (15% v úzkém pásu kolem 260 nm), bude třeba uskutečnit další měření za lépe specifikovaných spektrálních a intenzitních podmínek. Prozatím mohu pouze kvalitativně uzavřít, že při excitaci do tohoto UV pásu fotovodivost bichromoforu nevzniká.

Srovnání intenzity fotovodivosti

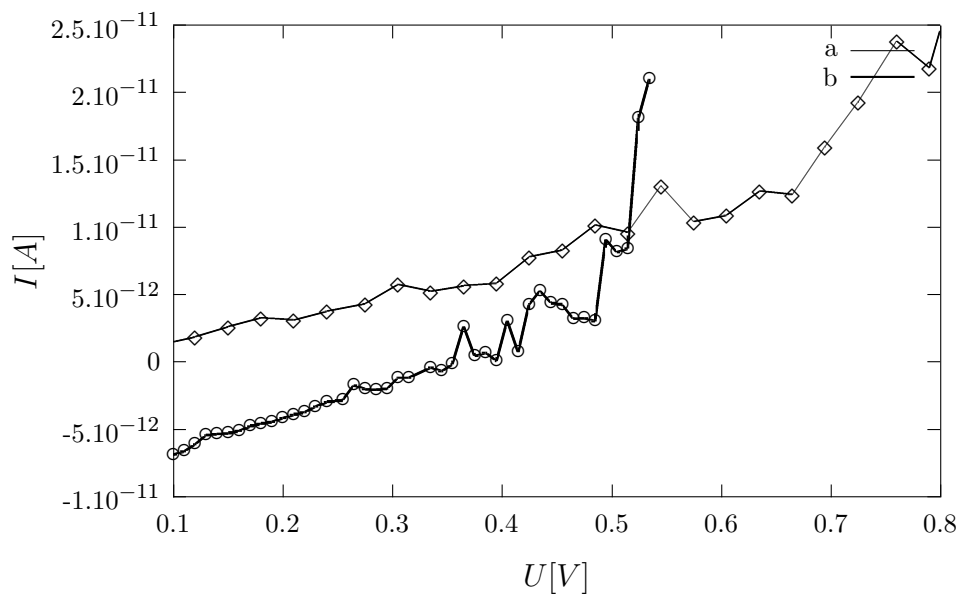
	APyTCM	ABaTC ₂	APyTCABa
Excitace 250 – 270 nm	žádná	žádná	žádná
Excitace \approx 350 nm	žádná	střední	velká
Excitace 430 – 460 nm	žádná	velká	malá

Získané intenzity fotovodivosti by samy o sobě mnoho neřekly bez uvedení intenzity elektrického pole na vzorku. Tuto intenzitu dostanu jako podíl přiloženého napětí a tloušťky vzorku mezi elektrodami. Tloušťku vzorku jsem měřil standardním profilometrem¹, jehož použití na tyto vzorky nebylo zcela ideální. Měření nicméně poskytlo odhad tloušťky u APyTCABa cca 400 nm, tloušťku vrstvy ABaTC₂ jsem vizuálně odhadl jako zhruba dvojnásobnou. Srovnatelné kinetiky při stejných vlnových délkách jsem proto měřil s vyšším (zhruba dvojnásobným) přiloženým napětím, aby pole bylo srovnatelné. Tloušťku vzorku APyTCM není vůbec možno daným profilometrem změřit – je příliš velká (řádově desítky μm). Navíc mohu na profilogramu pozorovat velké nerovnosti. U APyTCABa a ABaTC₂ byla intenzita pole v řádu 10^6Vm^{-1} , u APyTCM o dva řády menší.

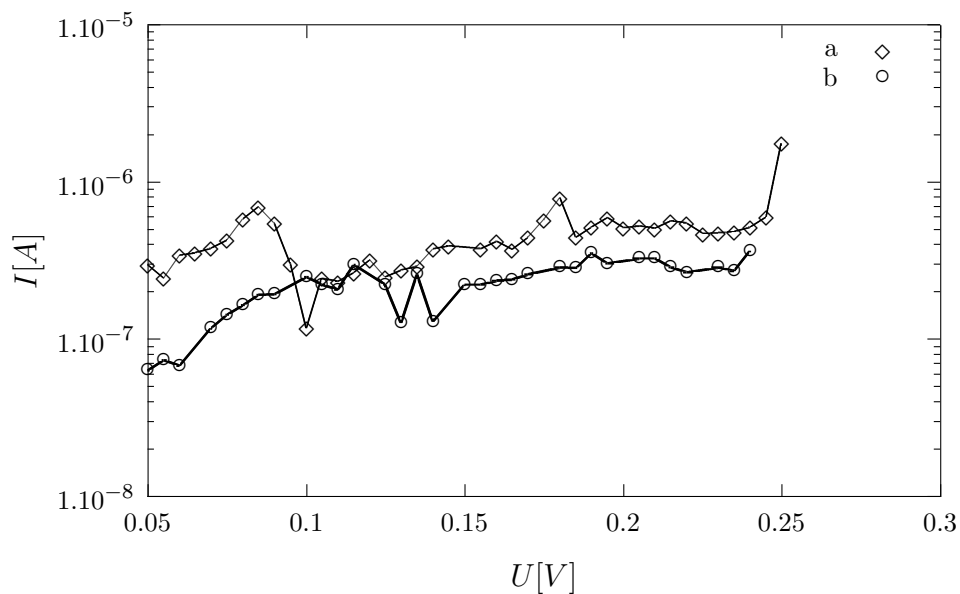
¹Profilometr je zařízení, pomocí něhož je možno měřit tloušťku tenkých vrstev. Do tenké vrstvy, která je nanášena na rovný povrch (např. sklo) se udělá vryp. Poté se oddálí hrot profilometru od podložky vzorkové komory a vloží se vzorek vrypem kolmo na směr pohybu podložky. Poté se hrot nastaví tak, aby se dotýkal povrchu a jemně se doladí síla, jíž hrot tlačí na povrch. Toto nastavení se zafixuje a spustí se pohyb podložky. Hrot přesně kopíruje povrch, jeho výchylka se přenáší na profilogram. Podle píku profilogramu odpovídajícího vrypu lze vypočítat tloušťku vzorku.



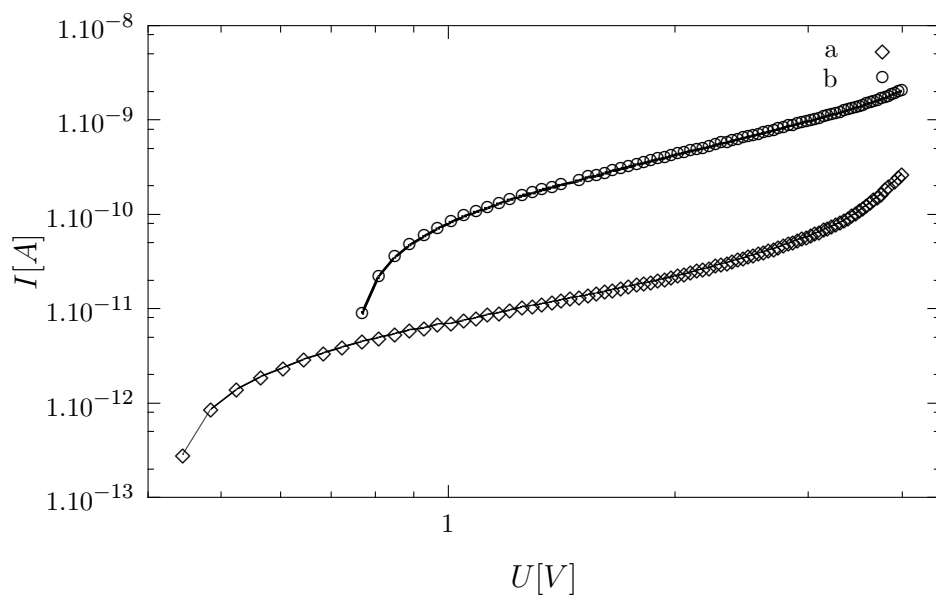
Obrázek 5.4: APyTCABa – Voltampérová charakteristika.



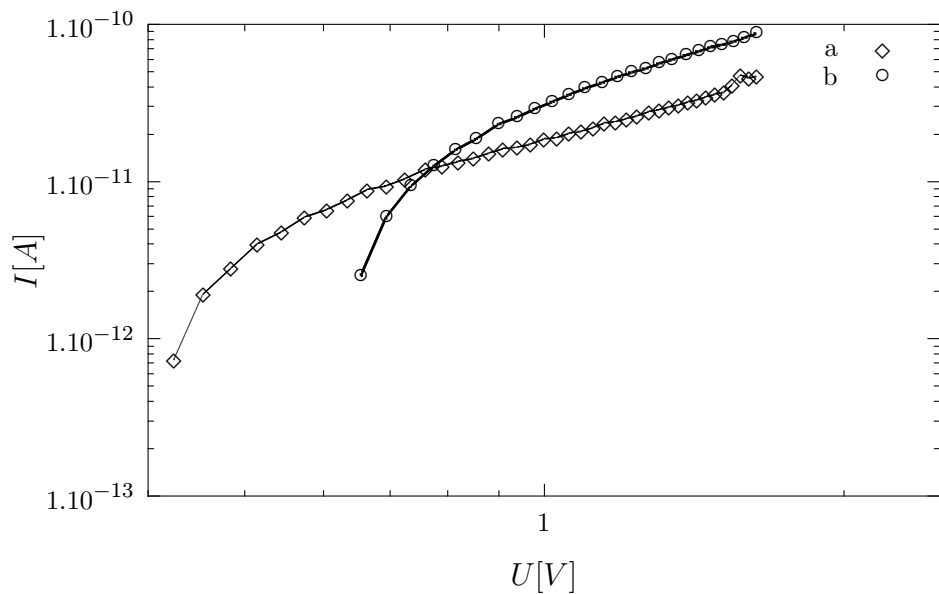
Obrázek 5.5: APyTCABa, tenký vzorek: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika po excitaci vis lampou.



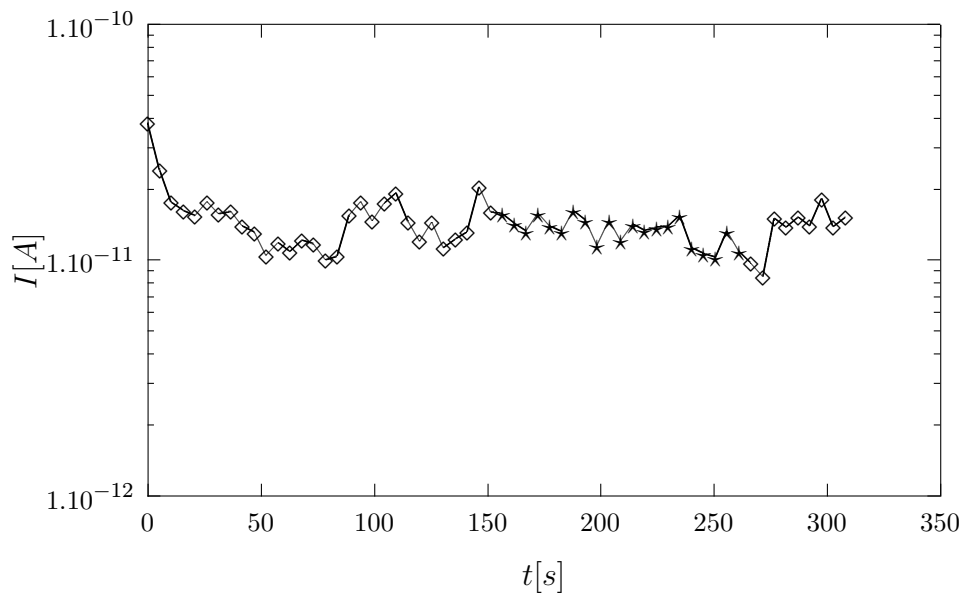
Obrázek 5.6: APyTCM: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 347 nm.



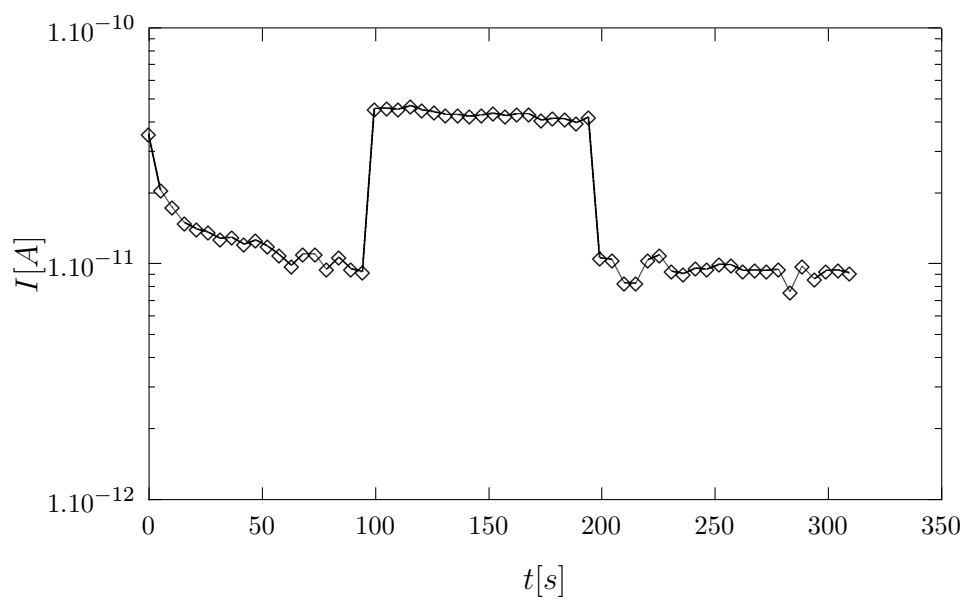
Obrázek 5.7: ABaTC₂, vzorek 1: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 440 nm.



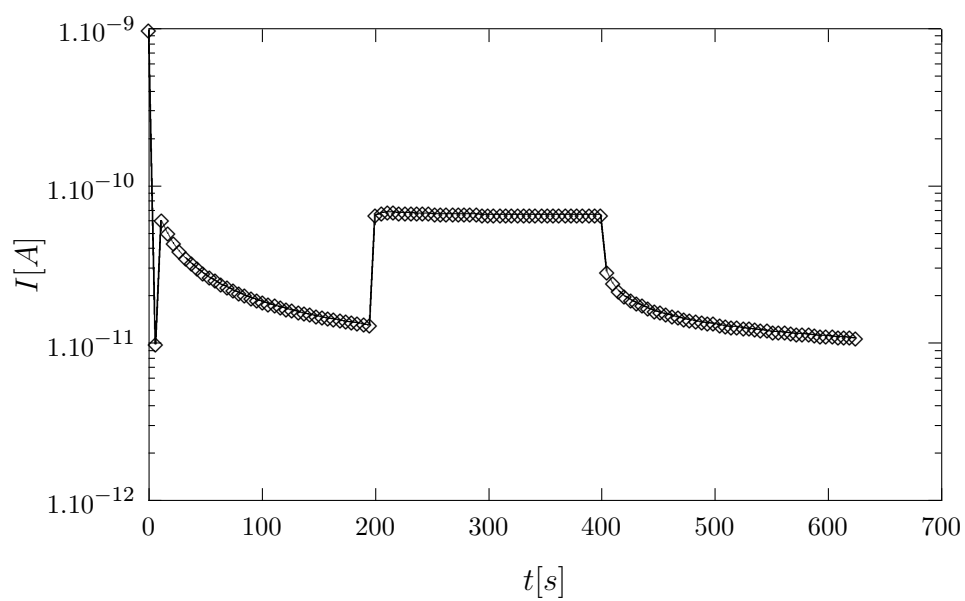
Obrázek 5.8: $ABaTC_2$, vzorek 2 (tenší): (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 457 nm.

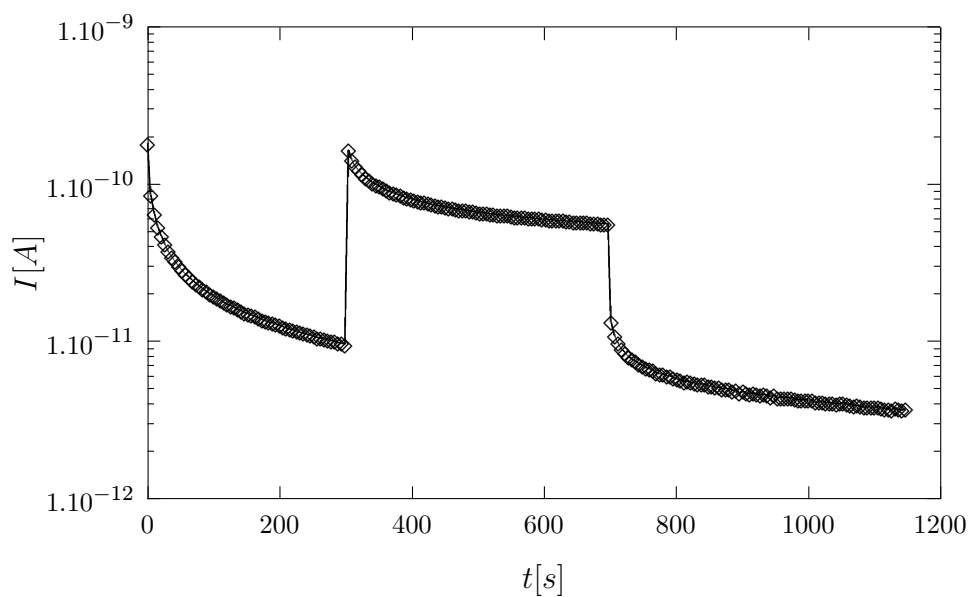


Obrázek 5.9: Kinetika – $APyTCABa$ při excitaci 250 nm – 270 nm. Excitace od 160 – 260 s (jednotlivé kroky měření při excitaci jsou značeny hvězdičkou).

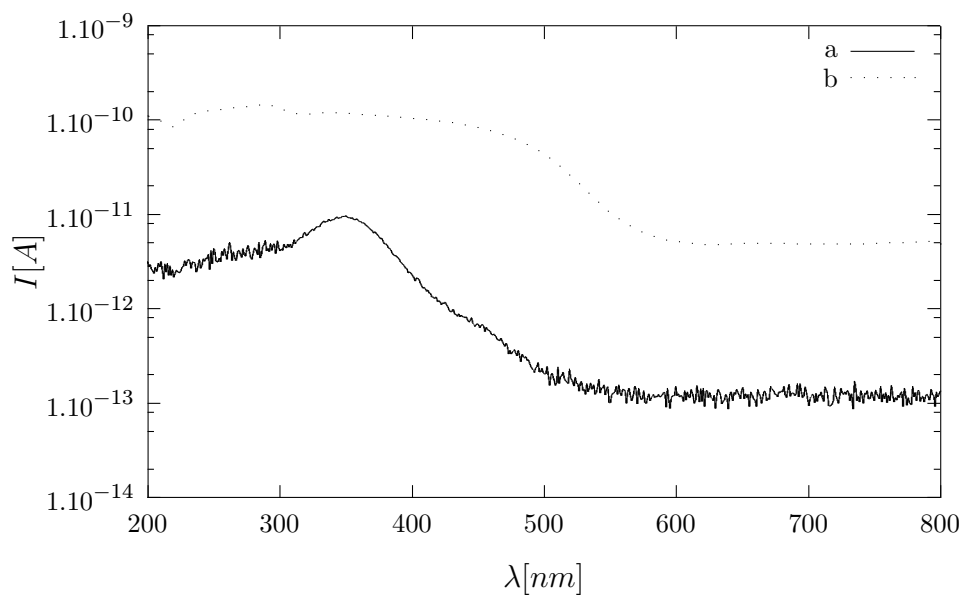


Obrázek 5.10: Kinetika – APyTCABa při excitaci 340 nm.

Obrázek 5.11: Kinetika – ABaTC₂, vzorek 1, excitace 340 nm.



Obrázek 5.12: *Kinetika – ABA TC₂, vzorek 1, excitace 457 nm.*



Obrázek 5.13: *Spektrální závislost fotonproudu normalizovaná k výkonu lampy 2.31 mW. (a) – APyTCABa – konst. napětí -0.4 V; (b) ABA TC₂ – konst. napětí -1V.*

Kapitola 6

Interpretace výsledků

Proti původní hypotéze, zmíněné v úvodu této práce (2. odstavec), hovoří podobnost fotovodivosti A_{Ba}TC₂ a A_{Py}TCABa. Jak je vidět z kinetik fotonproudu 5.10 a 5.12, intenzita fotovodivosti je řádově srovnatelná. Toto přímo koliduje s předpokladem slabé či žádné fotovodivosti modelových látek.

Experimentální výsledky umožnily zformulovat jinou hypotézu: *za fotovodivost je zodpovědný chromofor A_{Ba}X – a překvapivě – fotovodivost s nejvyšší účinností probíhá buď cyklem excitace donoru → přenos excitační energie na akceptor → fotovodivost např. autoionizací excitovaného stavu akceptoru a nebo jsou S₁ stav donoru a některý vyšší excitovaný stav (CT charakteru?) spolu vázány (t.j. vzájemně interagují např. vazbou přes určité vibrační stavy) a tím umožní přenos náboje z donoru na akceptor.*

Tuto hypotézu podporuje naše znalost o přenosu excitační energie z S₁ stavu donoru na akceptor. Ze spektrálních charakteristik fotonproudu pro bichromofor 5.13 je patrné, že nejvyšší intenzitu má fotovodivost při excitaci ≈ 350 nm. Tím se excituje právě S₁ stav donoru. Fotovodivost chromoforu A_{Ba}X zřejmě souvisí s velkým dipólmomentem jeho excitovaného stavu, je totiž silně solvatochromní (viz [Kapusta]).

Další měření, které by mohly tuto hypotézu potvrdit či vyvrátit, jsou tato:

- Příprava vzorku APyTCM tak, abych získal homogenní vrstvu a změření fotovodivosti APyTCM. Pro potvrzení naší poslední hypotézy by musel být vzorek fotovodivý slabě, případně vůbec.
- Důkladné proměření spektrálních závislostí fotoproudu u bichromoforu a obou modelových látek. Měřit na srovnatelně silných, homogenních vrstvách a při stejném přiloženém poli.
- Proměřit asymetrii voltampérové charakteristiky – identické měření při fyzicky přepólovaném vzorku.
- Pokusit se případně o měření elektroluminiscence, tzn. měření emise světla ze vzorku při přiloženém napětí a procházejícím proudu.

Kapitola 7

Závěr

Kontrolou optických spekter studovaných látek APyTCABa, APyTCM a ABaTC₂ a změřením základních charakteristik jejich fotovodivosti jsem získal úvodní soubor informací, který již dovolil vyslovit hypotézu o fotofyzikálních procesech hrajících základní roli v mechanismu fotovodivosti studovaného bichromoforu.

Pro nezpochybnitelný závěr o relevantnosti navržené hypotézy bude třeba provést ještě řadu dalších měření (viz návrh na konci předchozí kapitoly), které svým objemem a náročností jak na měření, tak na interpretaci přesahují zjevně rámec mé práce na výzkumného úkolu ve IV. ročníku studia.

Rád bych se této problematice věnoval i v mé diplomové práci. Prvním krokem by měla být verifikace fotovodivostních spekter a její kvantitativní srovnání s kvantovými účinnostmi fluorescence akceptoru při excitaci základních excitovaných stavů donoru a akceptoru jak v bichromoforu, tak u modelových látek. Souběžně je třeba zopakovat pokusy o měření fotovodivosti APyTCM v lépe definovaných vrstvách – např. ve vodivém polymeru.

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu mého výzkumného úkolu, panu docentu Fidlerovi, konzultantu profesoru Nešpůrkovi, doktoru Wangovi za spolupráci na měření fotovodivosti, doktoru Michlovi a inženýru Dvořákovi za konzultace týkající se fotofyziky bichromoforu.

Literatura

- [Dvořák] Dvořák, Miroslav: Diplomová práce, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha 2004.
- [Eckertová] Eckertová, Ludmila et al.: *Fyzikální elektronika pevných látek*. Praha 1992.
- [Fidler] Fidler, Vlastimil et al.: *Femtosecond Fluorescence Anisotropy Kinetics as a Signature of Ultrafast Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecules*. Z. Phys. Chem. 216 pp. 589-603, Muenchen 2002.
- [Kapusta] Kapusta, Peter: *Fotofyzika nových fluofořů: Teoretické a experimentální studium derivátů pyrenu a benzanthronu*. Doktorská disertační práce, FJFI ČVUT, Praha 1998.
- [Lakowicz] *Topics in fluorescence spectroscopy, vol. 2 - Principles*. Edited by Joseph R. Lakowitz, New York, 1991.
- [Markuzelová] Markuzelová, P.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 1996.
- [Nešpůrek] Nešpůrek, Stanislav: *Organické materiály*. In: Šesták, J.; Strnad, Z.; Tříška, A. (redaktoři): *Speciální technologie a materiály*, kapitola 6, Praha 1993
- [Salem] Salem, N.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 1992.
- [Vekshin] Vekshin, N. L.: *Energy transfer in macromolecules*. Washington 1997.

Seznam obrázků

3.1	<i>APyTCM – chemická struktura.</i>	9
3.2	<i>ABaTC₂ – chemická struktura.</i>	10
3.3	<i>APyTCABa – chemická struktura.</i>	10
4.1	<i>(a) Pohled shora na vzorek. Elektroda ITO je znázorněna horizontálně, je pokryta měřenou látkou. Hliníkové elektrody jsou naznačeny vertikálně. Je naznačeno připevnění drátů stříbrnou pastou, přičemž část ITO jsem před touto operací chemicky a mechanicky očistil. Měřenou částí vzorku je jeho část (vrstva) nacházející se mezi překříženými elektrodami. (b) Pohled z profilu.</i>	12
4.2	<i>Zjednodušené schéma fotovodivostní aparatury. Vynechány jsou části na měření elektroluminiscence a teplotních jevů (neměřeno).</i>	15
5.1	<i>APyTCABa, APyTCM, ABaTC₂ – normalizovaná absorpční spektra. Rozpouštědlo – ethylacetát.</i>	17
5.2	<i>APyTCABa – emisní spektrum při excitační vlnové délce $\lambda = 347$ nm. Rozpouštědlo – ethylacetát.</i>	17
5.3	<i>APyTCABa – excitační spektrum při emisní vlnové délce $\lambda = 507$ nm. Rozpouštědlo – ethylacetát.</i>	18
5.4	<i>APyTCABa – Voltampérová charakteristika.</i>	21
5.5	<i>APyTCABa, tenký vzorek: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika po excitaci vis lampou.</i>	21
5.6	<i>APyTCM: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 347 nm.</i>	22

- 5.7 *ABaTC₂, vzorek 1: (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 440 nm. 22*
- 5.8 *ABaTC₂, vzorek 2 (tenší): (a) – Voltampérová charakteristika; (b) – Voltampérová charakteristika při excitaci 457 nm. 23*
- 5.9 *Kinetika – APyTCABa při excitaci 250 nm – 270 nm. Excitace od 160 – 260 s (jednotlivé kroky měření při excitaci jsou značeny hvězdičkou). 23*
- 5.10 *Kinetika – APyTCABa při excitaci 340 nm. 24*
- 5.11 *Kinetika – ABaTC₂, vzorek 1, excitace 340 nm. 24*
- 5.12 *Kinetika – ABaTC₂, vzorek 1, excitace 457 nm. 25*
- 5.13 *Spektrální závislost ftoproudu normalizovaná k výkonu lampy 2.31 mW. (a) – APyTCABa – konst. napětí -0.4 V; (b) ABaTC₂ – konst. napětí -1V. 25*