

سنتز Alq₃ و تاثیر غلظت آن بر عملکرد دیودهای نورگسیل آلی با دو ساختار مخلوطی تک لایه و ساختار چند لایه

علی محمدی و محمدرضا جعفری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک

پست الکترونیکی: m-jafari@araku.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۵/۱۹)

چکیده

در این مقاله، دیودهای نورگسیل آلی با دو ساختار ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al و ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al روی مشخصه‌های دیودهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌ها با درصدهای وزنی یکسان PBD, PVK و درصد وزنی متفاوت مخلوط آلومینیوم به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی لایه PEDOT:PSS لایه‌نشانی شد. منحنی مشخصه جریان - ولتاژ و نورتایی (الکترو لومینسانس) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزها نشان داد که در هر دو ساختار با افزایش غلظت مخلوط آلومینیوم میزان شدت جریان و نورتایی افزایش و همچنین ولتاژ کاری کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: دیود نورگسیل آلی، سنتز، مخلوط آلومینیوم، لایه‌نشانی چرخشی

۱. مقدمه

چشمه‌های نوری کم‌مصرف با پایداری عملیاتی مناسب است در اواخر قرن بیستم، فناوری ساخت و تولید دیودهای نورگسیل آلی (OLED) توسط انسان، تحول بزرگی در صنعت روشنایی ایجاد کرد به طوری که در سال‌های اخیر به عنوان نوع جدیدی از فناوری نمایش، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱] و [۲]. این امر به دلیل مزایایی از قبیل بازدهی نورگسیلی بالا، مصرف انرژی کم، ولتاژ کاری پایین و قابلیت ایجاد لایه نازک نسبت به دیودهای غیرآلی و غیره می‌باشد [۳]. دیودهای نورگسیل آلی شامل لایه‌های آلی و پلیمری می‌باشند که بین دو

امروزه کمبود انرژی یکی از مشکلاتی است که جوامع بشری با آن روبرو است. یکی از مهم‌ترین انواع انرژی مورد استفاده بشر، انرژی الکتریکی است. در دنیای مدرن امروز با رشد سریع فناوری الکتریکی و وابسته تر شدن زندگی انسان‌ها به این فناوری، انرژی الکتریکی اهمیت خاصی پیدا کرده است و بخش اعظمی از آن در صنعت روشنایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از راه‌کارهای مفید برای کاهش مصرف انرژی الکتریکی در صنعت روشنایی و کاهش هزینه‌ها، استفاده از

جدول ۱. مواد استفاده شده برای سنتز مخلوط.

مخلوط	نمک فلز	لیگاند	حلال	نسبت وزنی فلز: لیگاند	مولارینه محلول (M) نمک فلز	مولارینه محلول (M) لیگاند
آلومینیوم	۹-آبه	نترات آلومینیوم	متانول	۳:۱	۱/۲	۱/۷۲

مراحل ساخت دیود: برای ساختن دیودها اولین مرحله سونش کردن قسمتی از لایه (پاک کردن) ایندیوم تین اکساید با محلول‌های آب دیونیزه، اسیدکلریدریک، اسیدنیتریک بوده تا در حین لایه‌نشانی قسمت آلومینیوم از اتصال کوتاه جلوگیری کنیم. سپس شستشوی کامل زیرلایه در حمام آلتروسونیک به ترتیب با استون، متانول (اتانول)، دی‌کلرومتان، آب دی‌یونیزه به مدت ۱۰ دقیقه برای از بین بردن هر گونه آلودگی و زودن چربی‌ها از زیرلایه صورت پذیرفت. سپس دیودهایی با دو ساختار مختلف مخلوطی و جداگانه ساخته شد. در ساختارحالت مخلوطی به صورت ITO/PEDOT:PSS/PVK:Alq₃:PBD/Al و در حالت جداگانه به صورت ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃:PBD/Al لایه‌نشانی شدند. در هر دو ساختار غلظت‌های متفاوتی از مخلوط آلومینیوم لایه‌نشانی شد تا تأثیر غلظت لایه نورگسیل در عملکرد دیود نورگسیل آلی بررسی شود. مواد آلی با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی و لایه آلومینیوم با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی خلاء لایه‌نشانی شدند. برای لایه‌نشانی اولین لایه، پلی ۳ و ۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن- پلی‌استایرن سولفونات، ابتدا نمونه را روی نگهدارنده لایه‌نشانی چرخشی قرار داده و با نمونه‌گیر، پلی ۳ و ۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن- پلی‌استایرن سولفونات روی نمونه ریخته شد سپس با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی انجام شد بعد از اتمام لایه‌نشانی، نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰°C درون کوره قرار داده شدند تا حلال آنها کاملاً تبخیر و همچنین ناهمواری‌های سطح لایه‌نشانی شده با پخت لایه‌ها کمتر شود زیرا هموار بودن سطح، عامل مهمی در انتقال حامل بار بین لایه‌ها است. مرحله بعدی در ساخت دیود آلی، لایه‌نشانی مواد آلی به عنوان لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون، انتقال‌دهنده

الکترون ساندویچ شده‌اند. استفاده از مخلوط‌های آلی- فلزی در ساخت این قطعات به طور چشمگیری در حال افزایش می‌باشد. این مخلوط‌ها به عنوان لایه انتقال الکترون و یا لایه نورگسیل استفاده می‌شوند. در این مقاله ابتدا به سنتز مخلوط آلی فلزی آلومینیوم پرداخته، سپس از مخلوط آلومینیوم سنتز شده در ساخت دیود نورگسیل آلی استفاده کردیم.

۲. مرحله تجربی

مواد مصرفی: پلی ۳ و ۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن- پلی‌استایرن سولفونات (PEDOT:PSS)، پلی‌ونیل کربازول (PVK)، بارفیل ۵- فنیل- اکسادیازول (PBD)، نترات آلومینیوم و تریس کینولین از شرکت سیگما آلدریج و حلال‌های آن از شرکت مرک خریداری شدند.

سنتز مخلوط آلومینیوم: برای سنتز مخلوط از نمک فلز مورد نظر و لیگاند تریس کینولین که مخفف آن HQS است به نسبت‌هایی که در جدول ۱ آورده شده، وزن کرده و هر کدام را جداگانه درون بشر ریختیم، سپس به درون بشرها حلال متانول اضافه شد و محلول‌های به دست آمده را روی هم‌زن مغناطیسی قرار دادیم تا مواد به خوبی حل شده و محلول یکنواختی به دست آید. پس از تهیه محلول‌ها، محلول لیگاند را درون دکانتور ریخته و سپس به آرامی و قطره قطره از بالا درون محلول فلزی اضافه شد در نهایت محلول یکنواختی به رنگ زرد- سبز ایجاد شد. محلول به دست آمده به مدت سه هفته در دمای اتاق قرار داده شد تا حلال (متانول) تبخیر و بلورهای مخلوط فلزی تشکیل شود. پس از تبخیر حلال، ماده جامد زرد- سبز رنگی تشکیل شد که آن را درون صافی قرار داده و با متانول شسته شده تا ناخالصی‌های آن از بین رفته و در دمای اتاق خشک گردد، بدین ترتیب مخلوط سنتز شد [۴-۶].

جدول ۲. مقادیر غلظت ماده‌های اکسادیازول، پلی‌ونیل کربازول و مخلوط آلومینیوم.

شماره نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
نسبت وزنی % PVK : Alq ₃ : PBD	۱۰۰ : ۵۰ : ۴۰	۱۰۰ : ۶۰ : ۴۰	۱۰۰ : ۷۰ : ۴۰
سرعت لایه‌نشانی (دور در دقیقه): مدت زمان	۴۰ (s) : ۱۵۰۰ (rpm)	۴۰ (s) : ۱۵۰۰ (rpm)	۴۰ (s) : ۱۵۰۰ (rpm)
دمای پخت: مدت زمان	۱۰۰ (درجه سانتیگراد): ۱ (h)	۱۰۰ (درجه سانتیگراد): ۴۰ (h)	۱۰۰ (درجه سانتیگراد): ۴۰ (h)

جدول ۳. مقادیر مولاریته اکسادیازول، پلی‌ونیل کربازول و مخلوط آلومینیوم مربوط به هر لایه.

نمونه	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶	سرعت لایه‌نشانی (تعداد دور): مدت زمان	دمای پخت: مدت زمان
مولاریته محلول پلی‌ونیل کربازول	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۴۰ (s) : ۱۵۰۰ (rpm)	۱۰۰°C : ۱ (h)
مولاریته محلول مخلوط آلومینیوم	۰٫۰۰۲۷	۰٫۰۰۳۲	۰٫۰۰۳۸	۳۰ (s) : ۲۰۰۰ (rpm)	۱۰۰°C : ۱ (h)
مولاریته محلول اکسادیازول	۰٫۰۱۳	۰٫۰۱۳	۰٫۰۱۳	۴۰ (s) : ۱۵۰۰ (rpm)	۱۰۰°C : ۱ (h)

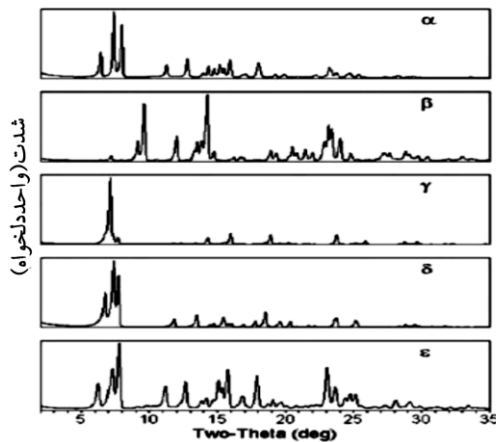
داد تا از تبخیر حلال تا حد امکان جلوگیری شود، چون در مورد حلال‌های فرار سرعت تبخیر بالاست در ضخامت و یکنواختی لایه تأثیر بسزایی می‌گذارد.

۳. نتایج و بحث

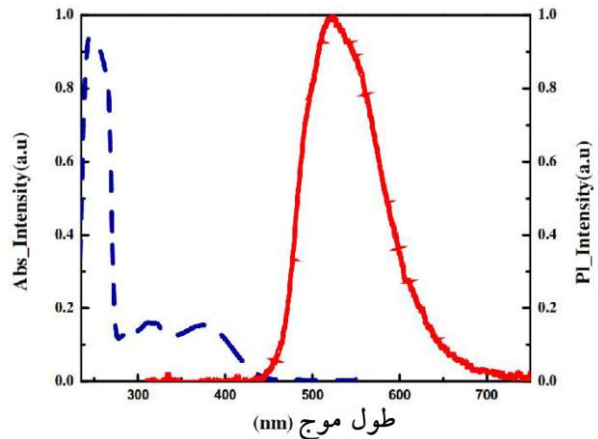
۳.۱. مخلوط Alq₃

از مخلوط آلومینیوم به دلیل پایداری حرارتی بسیار بالا، امکان ایجاد لایه نازک و همگن با خاصیت آمورف، بازده نورتایی بسیار بالا در محدوده نور سبز، خاصیت بسیار بالای انتقال‌دهندگی الکترون [۷]، برای ساخت دیود نورگسیل آلی استفاده شد. در شکل ۱ طیف نورتایی و جذب مخلوط آلومینیوم سنتر شده نشان داده شده است. همان گونه که از طیف نورتایی مشخص است بیشینه شدت طیف نورتایی در محدوده نور سبز می‌باشد که برای ساخت دیود نورگسیل آلی با نور سبز مناسب است. همچنین قله جذبی مخلوط آلومینیوم در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر است که بیشینه قله جذبی در ۲۹۸ نانومتر مربوط به پیوند $(\pi-\pi^*)$ و قله جذبی ۳۸۴ نانومتر مربوط به پیوند $(n-\pi^*)$ است [۸]. مخلوط آلومینیوم دارای فازهای مختلفی است که تعداد معدودی از این فازها شناسایی شده‌اند که

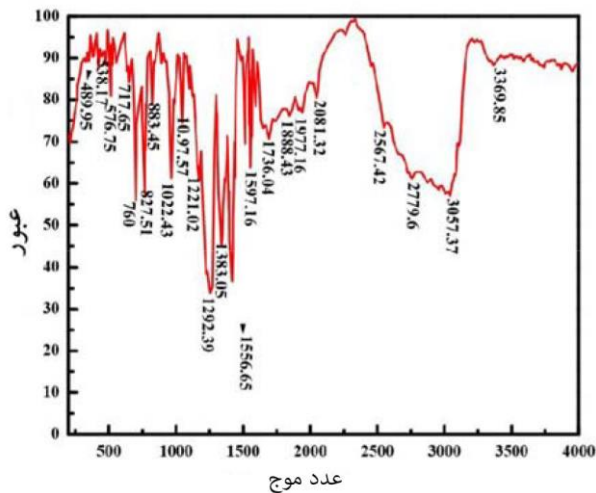
حفره و نورگسیل روی لایه پلی ۳ و ۴- اتیلن دی‌اکسی تیوفن- پلی‌استایرن سولفونات هستند، که از مواد پلی‌ونیل کربازول، بارفنیل ۵- فنیل- اکسادیازول و مخلوط فلزی آلومینیوم برای این منظور استفاده شد. لایه‌نشانی این مواد به دو صورت مخلوطی و جداگانه و با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی انجام شد. برای ساخت محلول مواد از حلال دی‌کلرومتان استفاده شد. برای ساختار مخلوطی، غلظت‌های متفاوتی از مخلوط فلزی آلومینیوم با بارفنیل ۵- فنیل- اکسادیازول و پلی‌ونیل کربازول به صورت مخلوطی در داخل حلال دی‌کلرومتان آماده شده و برای حالت جداگانه محلول این مواد به صورت جداگانه درون حلال دی‌کلرومتان آماده شد. سپس با همزن مغناطیسی محلول‌های تهیه‌شده بخوبی هم‌زده شدند. نسبت مواد استفاده شده و همچنین شرایط لایه‌نشانی مواد برای حالت مخلوطی و حالت جداگانه در جدول‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. برای لایه‌نشانی محلول‌های تهیه شده، نمونه را روی نگهدارنده دستگاه لایه‌نشانی چرخشی قرار داده و با نمونه‌گیر محلول تهیه شده مواد روی نمونه ریخته و سپس عمل لایه‌نشانی انجام شد. از آنجا که حلال استفاده شده فرار است، باید در مرحله ریختن مواد روی نمونه سرعت عمل به خرج



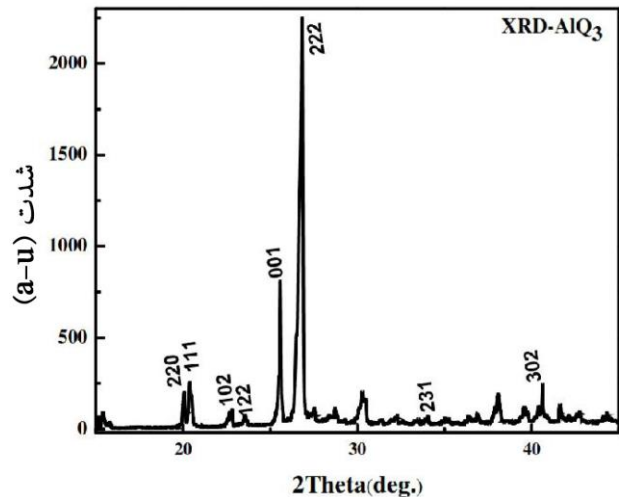
شکل ۲. الگوی پراش پرتوی ایکس فازهای مختلف مخلوط آلومینیوم [۱۰].



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف نورتایی و جذب از مخلوط آلومینیوم.



شکل ۴. طیف FT-IR از مخلوط آلومینیوم.

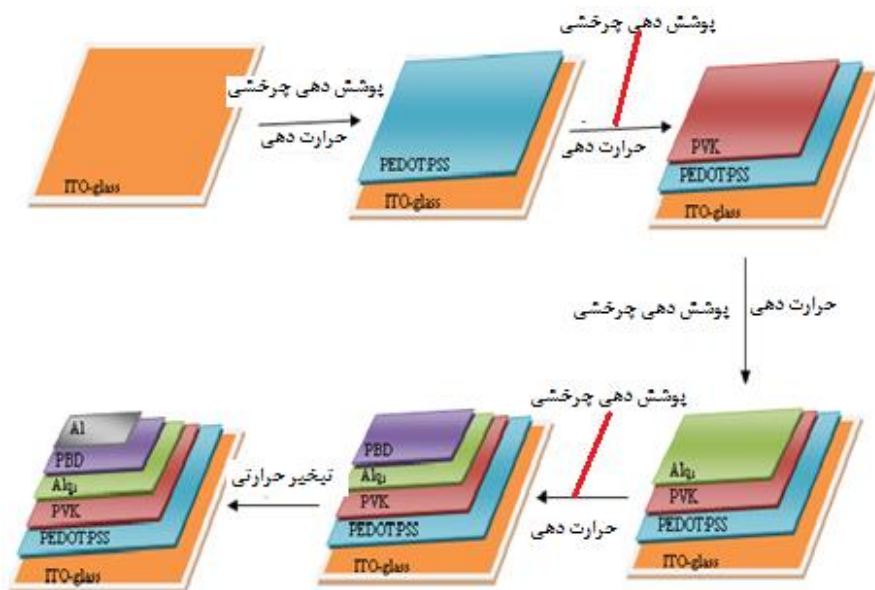


شکل ۳. طیف پراش پرتوی X از مخلوط آلومینیوم.

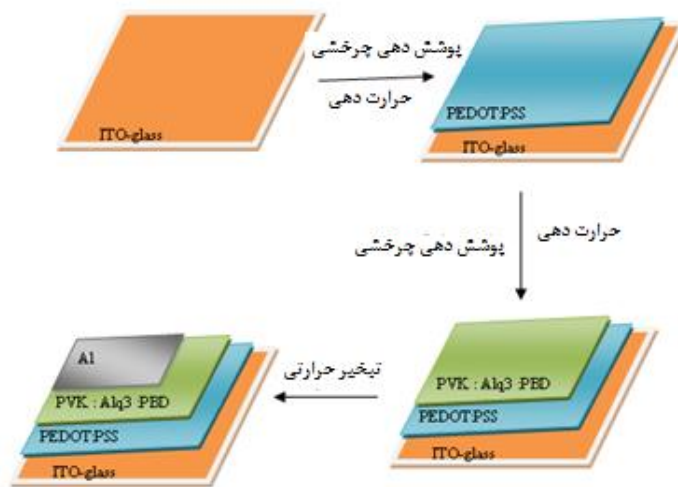
۴ دارند. طیف FT-IR گروه‌های عاملی مخلوط سنتز شده را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود محدوده طیف بین $(200 \text{ تا } 4000 \text{ cm}^{-1})$ است. ارتعاشات کششی یون آلومینیوم در محدوده $400 \text{ تا } 600$ و ارتعاشات کینولین (لیگاند) در محدوده $600 \text{ تا } 800$ متمرکز شده‌اند. به عنوان مثال ارتعاشات کششی پیوند کربن-کربن $(1469, 1502)$ ، ارتعاشات کششی پیوند کربن-اکسیژن $(1111, 1035, 1469)$ ، ارتعاشات حلقه‌های آروماتیک آمین (1300) ، ارتعاشات آروماتیک کربن (1469) ، ارتعاشات آلومینیوم-اکسیژن (758) ، ارتعاشات آلومینیوم-اکسیژن $(557, 644)$ و ارتعاشات کششی آلومینیوم-نیتروژن

عبارتند از فازهای $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ و ϵ با دادن حرارت به مخلوط آلومینیوم می‌توان فاز این مخلوط را تغییر داد. در شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس فازهای مخلوط آلومینیوم نشان داده شده است [۹ و ۱۰]. در شکل ۳ الگوی پراش پرتوی X مخلوط آلومینیوم سنتز شده نشان داده شده است دستگاه فلیپس^۱، $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. قله‌های مخلوط آلومینیوم با استفاده از مرجع دستگاه XRD (JCPDS ۲۶-۱۵۵۰) مشخص شدند که مخلوط سنتز شده در فاز α می‌باشد. این قله‌ها نشان می‌دهند، هیچ ناخالصی در محصول وجود ندارد و تطابق خوبی با نتایج نشان داده شده در طیف فوریه (FT-IR) شکل

۱. PhilipX^۳ pertX – raydiffractometerwithCuK α radiation



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) دیود آلی با ساختار ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) دیود آلی با ساختار ITO/PEDOT:PSS/PVK:Alq₃:PBD/Al.

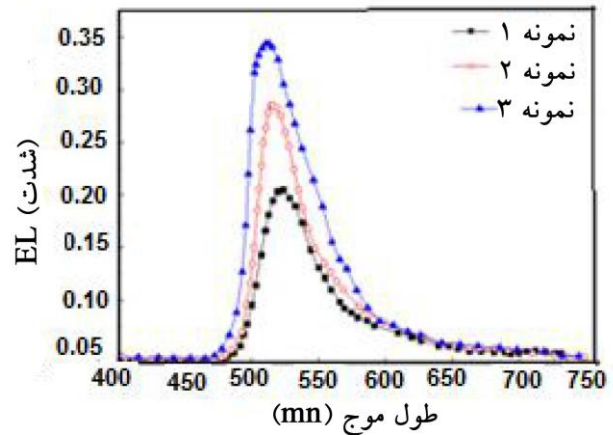
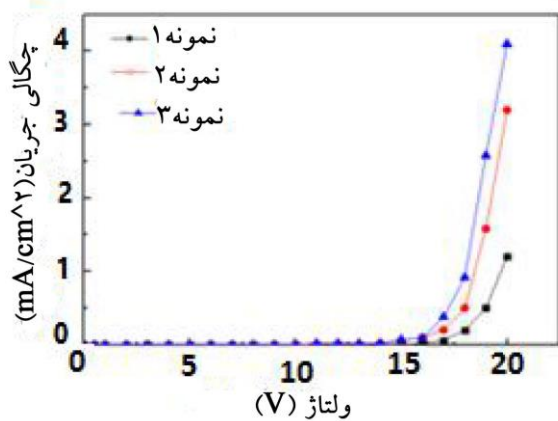
ولتاژ - چگالی جریان و طیف الکترو لومینسانس دیودهای آلی ساخته شده با استفاده از ولت متر دیجیتالی و بیناب‌نگار USB۲۰۰۰ مربوط به شرکت Ocean optic صورت گرفت.

در شکل ۵ و ۶ مراحل ساخت دیود آلی برای حالت مخلوطی و حالت جداگانه به صورت نمادین نشان داده شده است.

(۴۱۶،۴۶۰) و قله (۳۴۱۶) مربوط به آب است، که نشان‌دهنده این است که ماده مورد نظر خوب خشک نشده است.

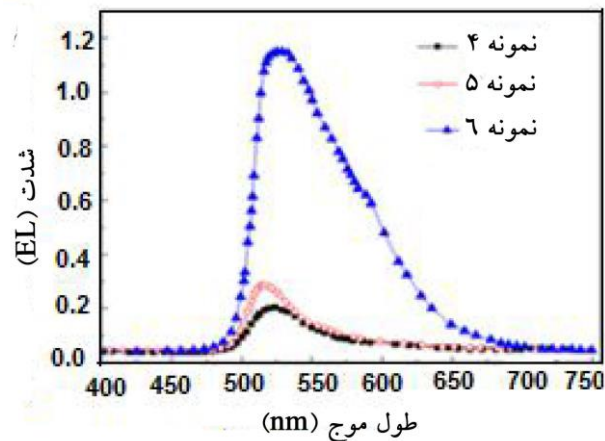
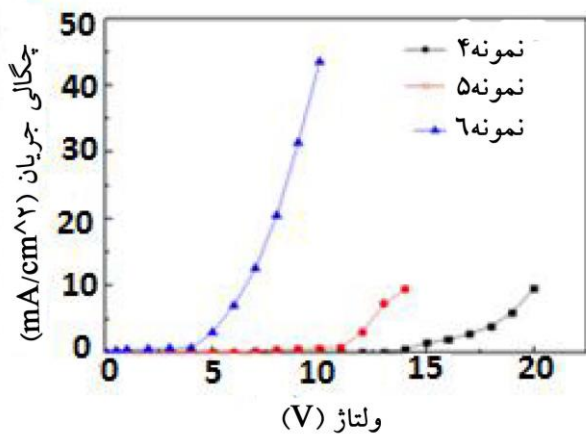
۳. ۲. دیود

پس از انجام مراحل لایه‌نشانی از نمونه‌های مخلوط الومینیوم با درصدهای مختلف که در جدول شماره ۲ و ۳ آمده است، آنالیز



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف الکترولومینسانس دیودهای آلی ITO/PEDOT:PSS/PVK:Alq₃:PBD/Al

شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف جریان - ولتاژ دیودهای آلی ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف جریان - ولتاژ دیودهای آلی ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al

شکل ۱۰. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف الکترولومینسانس دیودهای آلی ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/PBD/Al

تحرك پذیری حفره‌ها بالاست و تحرك الکترون‌ها کم است می‌توان با تغییر غلظت مخلوط آلومینیوم میزان تحرك پذیری این حامل‌های بار را به تعادل رساند. با توجه به طول انتشار اکسایتون‌ها افزایش غلظت در دیودها مخصوصاً در لایه انتقال حفره/ لایه گسیل نور بسیار مطلوب می‌باشد. به خاطر تله‌های عمیقی که در لایه‌ها وجود دارد، افزایش غلظت مخلوط تا مقدار خاصی باعث افزایش نوترکیبی اکسایتون شده و شدت نور افزایش می‌یابد، زیرا افزایش غلظت مخلوط باعث کاهش فاصله بین مولکولی مخلوط شده و باعث افزایش رقص مستقیم منجر به افزایش بیشتر در چگالی/ یا تحرك پذیری حامل‌ها شده که در نتیجه ولتاژ کاری کمتری را نتیجه می‌دهد [۱۱].

در شکل ۷ و ۸ نمودار ولتاژ - چگالی جریان و طیف الکترولومینسانس نمونه‌های مربوط به جدول ۲ نشان داده شده است. از مقایسه طیف الکترولومینسانس نمونه‌ها با طیف نورتابی مخلوط آلومینیوم سنتز شده می‌توان فهمید که ناحیه نورگسیل و بازترکیب در لایه مخلوط آلومینیوم است. همان گونه که از نمودار ولتاژ - چگالی جریان نمونه‌ها مشخص است با افزایش غلظت مخلوط آلومینیوم شدت جریان افزایش یافته و ولتاژ کاری نمونه کاهش یافته است که علت آن را می‌توان این گونه بیان کرد که با افزایش میزان غلظت مخلوط آلومینیوم، تحرك پذیری بارها افزایش یافته است و تزریق و انتقال بار آسان‌تر شده است. از آنجا که در مواد پلیمری

بین الکترون‌های تزریق شده، ناحیه باز ترکیب به سمت پیوندگاه لایه مخلوط آلومینیوم و پلی‌ونیل کربازول جابه‌جا شده است و در آنجا باز ترکیب به طور مؤثرتر صورت گرفته است.

۴. نتیجه گیری

سنتر چند نمونه مخلوط آلی-فلزی از قبیل آلومینیوم، روی، کلسیم، کادمیوم، استرنسیوم با موفقیت انجام شد. در طیف نورتایی مخلوط‌های سنتر شده مخلوط‌های کلسیم و روی به ترتیب دارای بیشترین و کمترین شدت در طیف بودند. در ادامه دیود نورگسیل آلی با استفاده از مخلوط آلومینیوم با دو ساختار مخلوطی ITO/PEDOT:PSS/PVK:Alq₃:PBD/Al و جداگانه ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃:PBD/Al با درصدوزنی‌های مختلف از مخلوط آلومینیوم ساخته شد. منحنی مشخصه ولتاژ-جریان و طیف نورتایی الکترو لومینسانس و ولتاژ آستانه آن برای نمونه‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. در این دیودها، ساختار جداگانه با غلظت بالای مخلوط آلومینیوم دارای نورتایی و جریان بهتر و همچنین دارای ولتاژ آستانه پایین‌تری می‌باشد.

سپاس‌گزاری

از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اراک به دلیل حمایت و پشتیبانی در انجام این تحقیق سپاس‌گزاری می‌نمایم. همچنین از دانشجوی دکتری خانم زهرا شاهدی به خاطر تمام حمایت‌ها و همراهی کامل در تمام مراحل کار برای تحقق کامل این پروژه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

در شکل ۹ و ۱۰ نمودار ولتاژ-چگالی جریان و طیف الکترو لومینسانس نمونه‌های مربوط به جدول ۳ نشان داده شده است. همان گونه که از طیف الکترو لومینسانس این نمونه‌ها مشخص است ناحیه نورگسیل در لایه مخلوط آلومینیوم قرار دارد. همچنین با افزایش غلظت مخلوط آلومینیوم شدت قله طیف الکترو لومینسانس افزایش یافته است. با توجه به نمودار ولتاژ-چگالی جریان این نمونه‌ها معلوم می‌شود که با افزایش غلظت لایه نورگسیل مخلوط آلومینیوم ولتاژ کاری کاهش و شدت چگالی جریان افزایش یافته است که علت آن را می‌توان این گونه بیان کرد که با افزایش میزان غلظت مخلوط آلومینیوم، تحرک‌پذیری بارها افزایش یافته و تزریق حامل‌های بار به آسانی صورت گرفته است. از آنجا که در مواد پلیمری تحرک‌پذیری حفره‌ها بالا و تحرک‌پذیری الکترون‌ها کم است، می‌توان با تغییر غلظت مخلوط آلومینیوم میزان تحرک‌پذیری این حامل‌های بار را به تعادل رساند.

از مقایسه نمودار ولتاژ-جریان ساختار جداگانه با ساختار مخلوطی معلوم می‌شود که در حالت جداگانه ولتاژ کاری تقریباً ۸ ولت نسبت به حالت مخلوطی کاهش پیدا کرده است و همچنین میزان افزایش شدت جریان در حالت جداگانه تقریباً ۱۰ برابر حالت مخلوطی است که علت آن را این گونه می‌توان بیان کرد که در حالت جداگانه به دلیل اینکه میزان تله‌ها کم بوده و فاصله ترازهای لایه‌ها از هم کم است میزان تحرک‌پذیری حامل‌های بار افزایش یافته و ولتاژ کاری پایین آمده است. همچنین بیشینه قله نورتایی به سمت طول موج‌های کمتر جابه‌جا شده است که علت آن را این گونه می‌توان توضیح داد که با افزایش غلظت مخلوط آلومینیوم به دلیل نیروی کولنی

مراجع

1. M R Jafari and B Bahrami, *Applied Physics A* **119**, 4 (2015) 1491.
2. M Neghabi and A Behjat, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 2 (2012) 597.
3. Y Chang, *Organic Electronics* **13**, 3 (2012) 388.
4. A Vlček Jr and S Zálšíš, *Review Article Coordination Chemistry Reviews* **251**, 3-4 (2007) 258.
5. E Holder, B M W Langeveld and U S Schubert, *Advanced Materials* **17**, 9 (2005) 1109.
6. J Kido and Y Okamoto, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2357.
7. M Pfeiffer, K Leo, X Zhou, J S Huang, M Hofmann, A Werner, and J Blochwitz-Nimoth, *Org. Electron.* **4** (2003) 89.
8. K Kwak, K Cho, and S Kim, *Physica Status Solidi C* **11** (2014) 234.
9. H D Burrows, M Fernandes, J Seixas de Melo, A P Monkman, and S Navaratnam, *Journal of the*

11. B D Chin, M C Suh, M H Kim, S T Lee, H D Kim, and H K Chung, *Applied Physics Letters* **86** (2005) 133505.

American Chemical Society **125** (2003) 15310.
10. M D Halls and H B Schlegel, *Chemistry of Materials* **13** (2001) 2632.