

О. В. Бойко¹, З. Ю. Готра², А. В. Фечан²¹ Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,² Національний університет “Львівська політехніка”**ОРГАНІЧНІ ОПТИЧНІ СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН**

© Бойко О. В., Готра З. Ю., Фечан А. В., 2020

Розглянуто застосування органічних матеріалів, таких як органічні напівпровідники та рідкі кристали для створення оптично активних середовищ, світловипромінювальних та фоточутливих структур для оптичних сенсорів фізичних величин. Наведено експериментальні результати досліджень фізичних властивостей отриманих структур та запропоновано низку конструктивних рішень для реалізації на їх основі сенсорів фізичних величин.

Ключові слова: рідкі кристали; органічні напівпровідники; оптичні сенсор.

O. V. Boyko¹, Z. Yu. Hotra², A. V. Fechan²¹ Danylo Halytsky Lviv National Medical University,² Lviv Polytechnic National University**ORGANIC OPTICAL SENSORS OF PHYSICAL VALUES**

© Boyko O. V., Hotra Z. Yu., A. V. Fechan, 2020

The usage of organic materials such as organic semiconductors and liquid crystals for creation of the optically active medium, light-emitting and photosensitive structures for optical sensors of physical quantities is considered in the paper. Experimental results of investigations of the obtained structures physical properties are presented. A number of constructive solutions for the realization of the sensors of physical quantities based on these structures are proposed.

Key words: liquid crystals; organic semiconductors; optical sensors.

Вступ

Потреба в сенсорах стрімко зростає у зв'язку зі швидким розвитком автоматизованих систем контролю і управління, упровадженням нових технологічних процесів, переходом до гнучких автоматизованих виробництв. Сьогодні існує безліч сенсорів фізичних величин, принцип роботи яких оснований на різноманітних фізичних явищах. Практично всі такі пристрої використовують як носій інформації електричний сигнал. Такий сигнал модулюється детектованою величиною у первинному перетворювачі й інтерпретується вторинним перетворювачем. Основні недоліки таких пристроїв – обов'язкова наявність електричного джерела безпосередньо поблизу об'єкта вимірювання, а також необхідність розташування первинного та вторинного перетворювачів якомога ближче один до одного. Останнім часом ціла низка досліджень спрямовані на створення сенсорів, джерелом інформації в яких є оптичне випромінювання, а не електричний сигнал [1–3]. Їхні переваги – можливість стабільної роботи в умовах високого рівня електромагнітних завад та рознесення у просторі елементів сенсора. Оптичні сенсорі ґрунтуються на оптоелектронних приладах, що складаються із джерела світла, фотоприймача й оптично активного середовища. Зміна оптичних властивостей цього середовища під дією зовнішнього фактора впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для його детектування.

Принцип дії оптичного сенсора

Схему оптичного сенсора зображено на рис. 1. Розглянемо принцип його дії. Світловий сигнал від джерела 1, пройшовши крізь середовище передавання оптичного сигналу (оптичний тракт) 3, потрапляє в оптично активне середовище, де під дією детектованої величини змінюються його оптичні характеристики. Після цього сигнал потрапляє на фотодетектор. Зміна оптичних властивостей оптично активного середовища під дією зовнішнього фактора впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для його детектування.

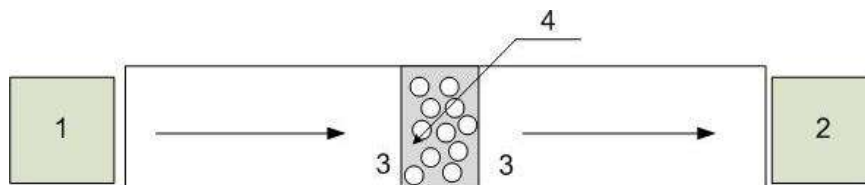


Рис. 1. Оптичний сенсор температури:

1 – джерело випромінювання; 2 – фотодетектор; 3 – оптичний тракт;
4 – оптично активне середовище

Безумовно, вирішальну роль у цій конструкції відіграє оптично активне середовище. Одним із перспективних матеріалів для його створення є рідкі кристали [4, 5]. Як інформаційний параметр можна вибрати інтенсивність, напрямок поляризації, зміну напрямку поширення тощо, однак для вирішення питання завадостійкості оптимальними є спектральні характеристики. Для реалізації сенсорів ми вибрали рідкокристалічні матеріали зі спіральною надмолекулярною структурою, так звані холестеричні рідкі кристали (ХРК). Безпосередній вплив на спектральні характеристики оптичного випромінювання ґрунтується на ефекті селективного відбивання світла [6]. Селективне відбивання в околі λ_{\max} означає, що освітлена білим світлом плоска структура ХРК буде здаватися забарвленою. Виникнення забарвлення плоскої текстури у разі її освітлення білим світлом можна пояснити, розглядаючи її як дифракційну ґратку із системою паралельних шарів завтовшки $P/2$ і середнім показником заломлення n . Тоді довжина хвилі світла λ_{\max} , яке має у разі інтерференції максимальну інтенсивність, відповідає умові Вульфа–Брегга:

$$\lambda_{\max} = 2 n d \sin \theta,$$

де $d = P/2$ – період ґратки; θ – кут між променем, який падає, та холестеричною площиною.

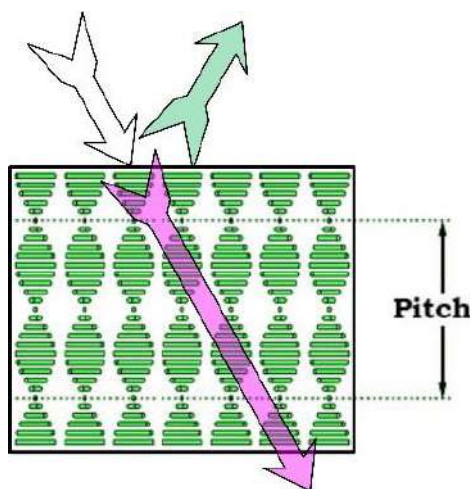


Рис. 2. Явище селективного відбивання світла

Розглянемо падіння світла за $\theta=90^\circ$

$$\lambda = 2 n d = 2 n P/2 = nP,$$

тобто спіраль відіб'є світло із довжиною хвилі, що дорівнює її кроку. Суть його полягає у тому, що частина випромінювання, довжина хвилі якого збігається із кроком спіралі холестеричного рідкого

кристала, не проходить крізь нього, а відбивається (рис. 2), причому світло з іншою довжиною хвилі проходить крізь шар рідкого кристала.

Величина кроку спіралі безпосередньо залежить від фізичних параметрів середовища, наприклад, температури. Надалі здебільшого використовуватимемо саме температуру для ілюстрації роботи та параметрів запропонованих сенсорів фізичних величин.

Методи створення первинних перетворювачів оптичних сенсорів

Поряд із беззаперечними перевагами, в ХПК є один істотний недолік – агрегатний стан! Для появи ефекту селективного відбивання світла ХПК повинен бути в рідкокристалічному агрегатному стані, тобто рідким. Отже, для створення первинного перетворювача його необхідно помістити в тверду оболонку. Ми розглянули два варіанти такого розміщення: заповнення ХПК циліндричних пор наноструктурованої матриці [7] та застосування полімердиспергованих ХПК (PDLC) [8]. Схематичні зображення таких структур наведено на рис. 3, 4. Здійснено моделювання оптичних властивостей таких структур.

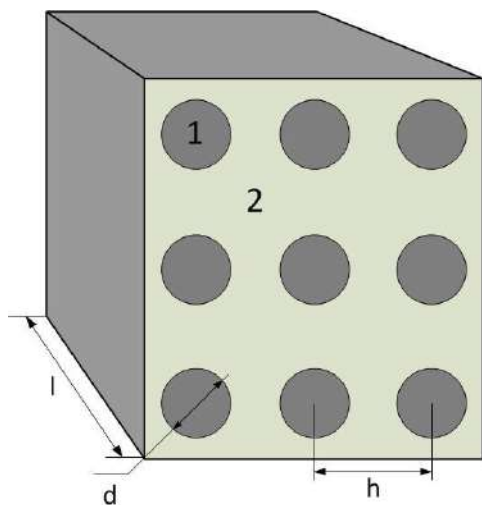


Рис. 3. Модель ділянки системи наноструктурована матриця –РК: 1 – пора заповнена ХПК; 2 – структурована матриця; d – діаметр пори; h – крок структури; l – товщина

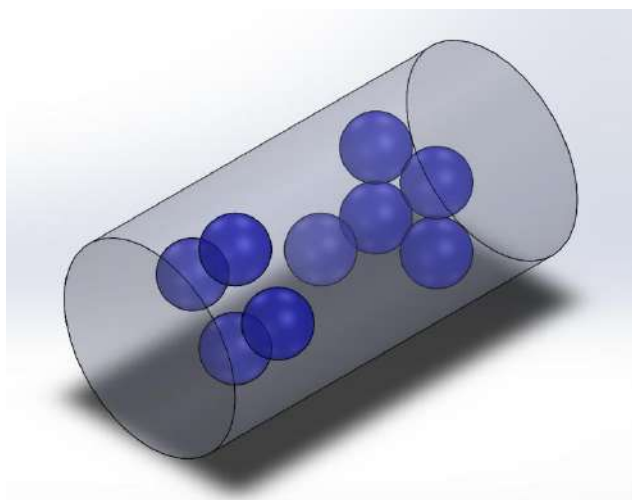


Рис. 4. Модель ділянки системи полімердиспергованого ХПК (PDLC)

Очевидно, що у детектуванні братиме участь лише та частина випромінювання, яка пройшла крізь ділянки матриці, заповнені ХПК. Тому необхідно ввести такий параметр, як коефіцієнт ефективності структури: $K_e = I_{pk} / I_c$, де I_c – сумарна інтенсивність випромінювання; I_{pk} – інтенсивність випромінювання, яке пройшло крізь ХПК.

Співвідношення між корисним та паразитним випромінюванням, яке проходить крізь первинний перетворювач, визначається в основному співвідношенням площ однорідної полімерної ділянки та ділянки із вкрапленнями РК у поперечному перерізі первинного перетворювача.

Моделювання проходження світла в таких структурах здійснено за допомогою програмного продукту ZEMAX. У випадку рівномірного освітлення структури паралельним пучком світла, який падає перпендикулярно до поверхні наноструктурованої матриці, ця величина дорівнюватиме відношенню загальної площі всіх пор до площі структури. Аналіз показав, що мінімальна величина паразитного випромінювання, параметри якого не модифікуються рідким кристалом, становить 25 %. Аналіз полімердиспергової структури показав, що величину паразитного випромінювання можна знизити до 3–5 %. Однак для полімердиспергованих структур характерний високий ступінь розсіювання, що обмежує відстань між оптично активним елементом сенсора та детектором або вимагає використання світловодів як оптичних трактів. Результати моделювання зображено на рис. 5 та 6.

Враховуючи виконаний аналіз, оптимальним формфактором для створення первинних перетворювачів на основі ХПК вважаємо PDLC, а наноструктуровані матриці доцільно використовувати лише у випадку, коли активне середовище сенсора повинно безпосередньо контактувати із навколишнім середовищем (сенсорів газів та рідин).

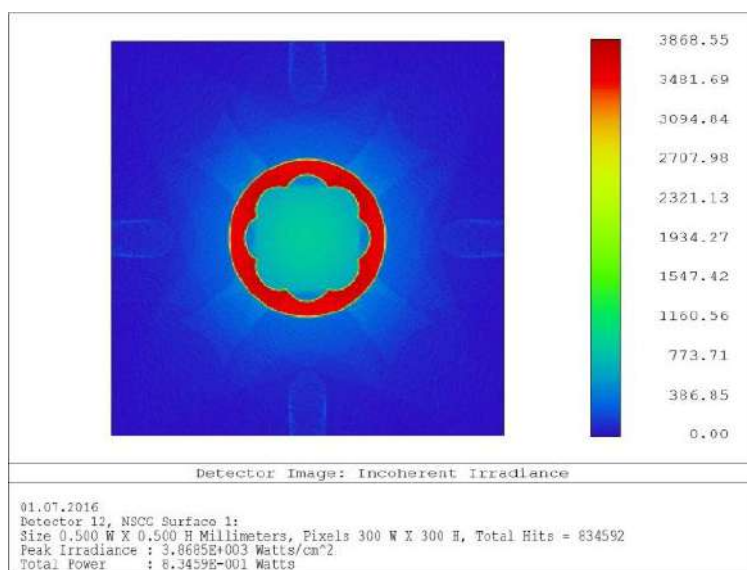


Рис. 5. Розподіл інтенсивності на виході з PDLC для значень показників заломлення полімерного циліндра та РК відповідно 1,43 та 1,55

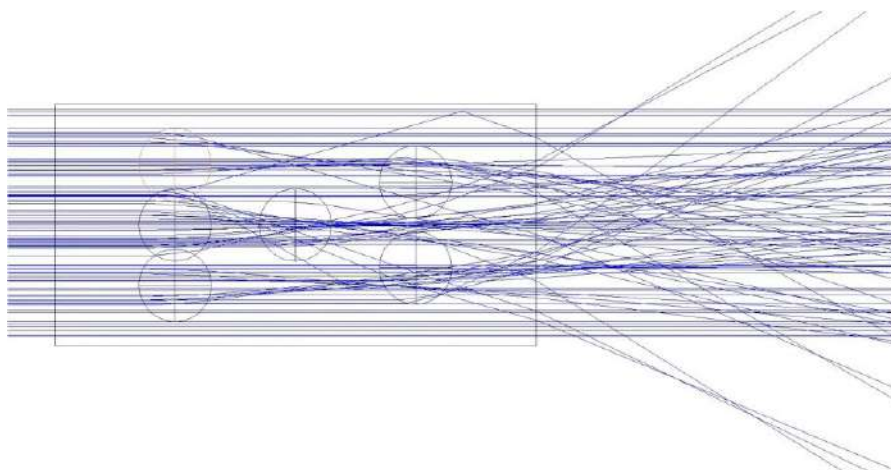


Рис. 6. Хід променів у модельному об'єкті та на ділянці, що безпосередньо прилягає до нього (значення показників заломлення полімерного циліндра та РК становлять відповідно 1,43 та 1,55)

Експериментальні дослідження оптично активних середовищ сенсорів на основі PDLC

Об'єктами дослідження вибрано такі речовини: як полімерну матрицю використано матеріали NOA60 та фотополімерний матеріал “Фомат ФВ-72” з довжиною хвилі полімеризації 340 нм, як холестеричні рідкі кристали – РК РТІ “П”, його суміш із нематичним РК 5ЦБ та матеріали серії КЕТ. Характеристики холестеричних РК наведено в табл. 1.

Для всіх використаних рідкокристалічних матеріалів діапазон зміни кроку спіралі лежить у видимій області спектра. Компоненти PDLC перемішували за допомогою спеціально розробленої установки протягом 30 с за 100 об/хв. Готовий PDLC полімеризується під дією ультрафіолетової лампи спектра типу “А” ($\lambda_{\text{max}}=340$ нм). На рис. 7 та 8 зображено температурні залежності максимуму селективного відбивання для досліджених холестериків РТІ “П”, РТІ “П” + 10 % 5ЦБ та PDLC на їх основі.

Деякі характеристики використаних матеріалів

| Матеріал | Температурний інтервал існування мезофази, °C | Діапазон зміни кроку спіралі, нм |
|--------------------|---|----------------------------------|
| PTI "П" | +30 – +45 | 410–675 |
| PTI "П" + 10 % 5ЦБ | +10 – +50 | 450–640 |
| KET90600 | –20 – +90 | 410–560 |
| KET90700 | –20 – +95 | 500–640 |

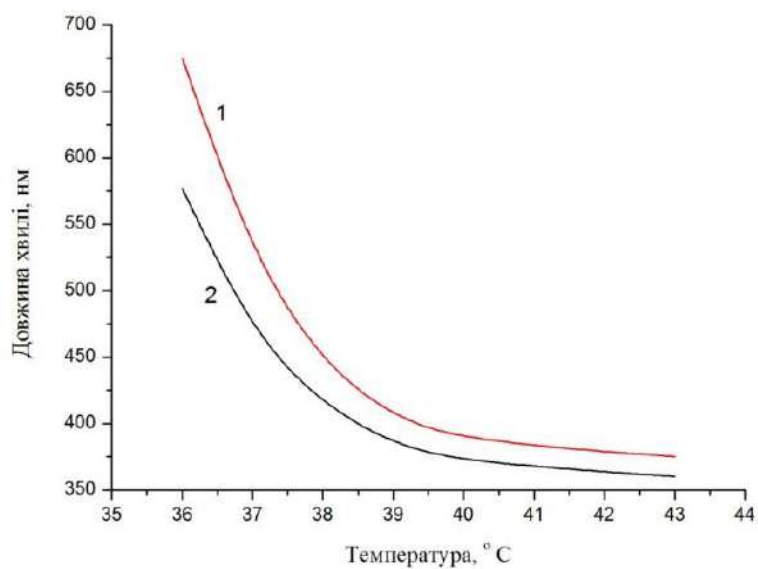


Рис. 7. Залежність максимуму селективного відбивання від температури для PTI "П": 1 – чистий; 2 – PDLS

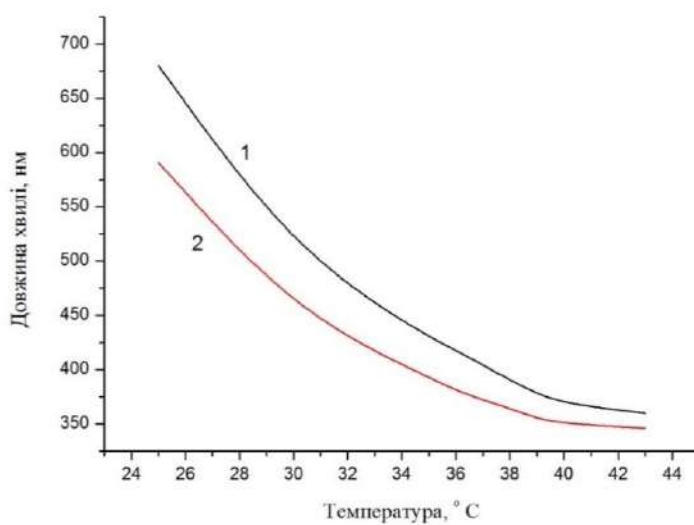


Рис. 8. Залежність максимуму селективного відбивання від температури для PTI "П" + 10 % 5ЦБ: 1 – чистий; 2 – PDLS

Як видно з отриманих залежностей, у холестеричному рідкому кристалі, впровадженому в полімерну матрицю, спостерігається явище селективного відбивання. Однак максимуми селективного відбивання чистого РК і PDLC не збігаються. Для PDLC спостерігається зменшення довжини хвилі максимуму порівняно із чистим матеріалом.

Функціонально інтегровані оптичні сенсори

Крім розподілених систем моніторингу, елементи яких описано вище, все більшої популярності набувають так звані функціонально інтегровані сенсори. Їх особливість – розташування в межах однієї структури основних елементів оптичного сенсора, а саме джерела світла, оптично активного середовища та фотоприймача. Однак такі системи потребують розроблення спеціальних джерел оптичного випромінювання. Поштовхом до подальших досліджень щодо створення таких пристроїв є швидкий розвиток органічних світло- та фотодіодів. Це дає змогу сформувати структуру завтовшки кілька десятків мікрометрів, в якій будуть реалізовані основні елементи оптичного сенсора. У випадку використання як світловипромінювальних та фоточутливих елементів структур на основі органічних напівпровідникових матеріалів потрібно враховувати особливості їхніх спектральних характеристик, а саме велику ширину спектральних ліній випромінювання та поглинання. Це приводить до необхідності використання системи, зображеної на рис. 9, в. Однак можливість отримання органічних фоточутливих структур із аномально широкою смугою поглинання (весь видимий діапазон) дає змогу використати в ній однакові фоточутливі елементи.

Розглянемо детальніше принцип дії сенсора. Світло із RGB OLED потрапляє у холестеричний рідкий кристал, один із променів, довжина хвилі якого відповідає кроку спіралі, частково відбивається від шару холестеричного РК. Далі світло потрапляє на фотоприймачі (OphD), причому частково відбитий промінь дасть менший відгук, ніж інші. Крок спіралі змінюється зі зміною температури, яка реєструватиметься зміною співвідношень величини відгуку відповідних фотодіодів.

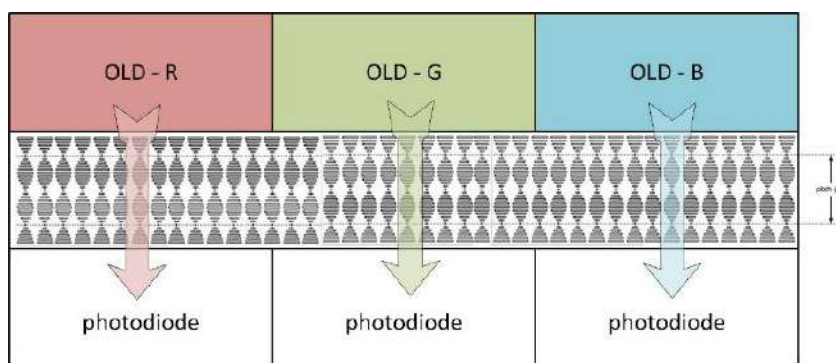


Рис. 9. Принципова схема сенсора температури на основі структури RGB OLED – XPK – OphD

Оскільки для формування вибраних структур RGB колірної системи необхідне збереження малої товщини (близько десятка нанометрів) функціональних шарів, ми вибрали технологію термовакуумного осадження, на противагу іншим технологічним методам формування органічних світловипромінювальних структур.

Експериментальні дослідження оптичних властивостей OLED структур

На основі фосфоресцентних матеріалів Ir(ppu₃), Ir(pic), Ir(acac) були сформовані органічні світловипромінювальні структури архітектури ITO/NPD/CBP:Ir complex/BCP/TPBi. Спектри електролюмінесценції утворених структур показано на рис. 10. Вони ідентичні зі спектрами електролюмінесценції або фотолюмінесценції іридієвих комплексів. Максимуми електролюмінесценції сформованих структур становлять 450 нм, 530 нм, 610 нм відповідно для кожної структури системи RGB.

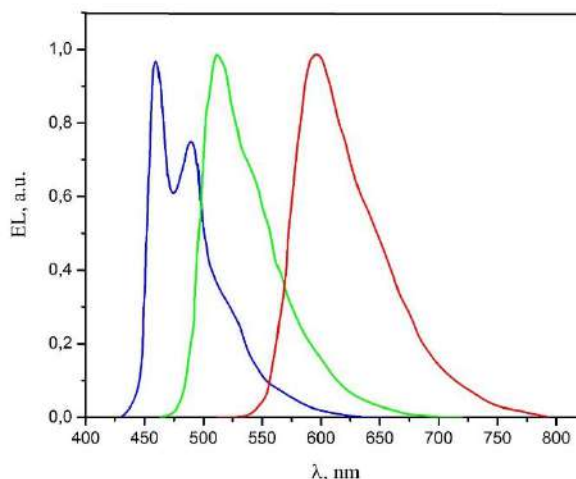


Рис. 10. Спектри електролюмінесценції сформованих структур з емісійними шарами: Flrpic (blue), Ir(ppy₃) (green), Ir(acac)₃ (red)

Активна площа отриманих пристроїв становила $3 \times 6 \text{ мм}^2$. Характеристики густини напруги та яскравості вимірювали за допомогою аналізатора параметрів напівпровідників (HP 4145A) у повітрі без пасивації, одразу після утворення пристрою. Вимірювання яскравості виконували за допомогою каліброваного фотодіода. Спектри електролюмінесценції записано за допомогою спектрометра Ocean Optics USB2000. Отримані результати добре узгоджуються з наведеними у літературі.

Фотовольтаїчні органічні структури для оптичних сенсорів

Одним із основних концептуальних підходів до створення конкурентоздатних фотовольтаїчних структур є застосування гетероструктур, в яких забезпечено ефективний обмін зарядів між низькомолекулярними шарами під дією сонячного випромінювання. Для структур органічної електроніки, а саме фотовольтаїчних структур, важливою умовою є підбір одного з електродів, який повинен бути прозорим у фоточутливій області структури [10].

Сформовані плівки VOPc досліджували у багатошаровій структурі, що містить стандартний планарний гетероперехід “фталоціанін/фулерен” (рис. 11). Додатково в структуру вводили буферні шари, що підвищують стабільність і параметри фотоперетворення структур [11].

Для створення структури використано такі вихідні матеріали: VOPc, C₆₀, Alq₃ (рис. 12), піронін Ж C17H19ClN2O (PyG) (рис. 12) і алюміній. Зразки для вимірювання отримували послідовним нанесенням відповідних шарів на скляні підкладки із шаром прозорого провідного ІТО. Багатошарову структуру виготовлено методом термовакuumного напилення у вакуумі 10^{-3} Па . Алюмінієвий катод нанесено через тіньову маску. В результаті на одній пластині отримано серію смужкових зразків (прототипів фотовольтаїчних комірок) з активною площею $0,03 \text{ см}^2$.

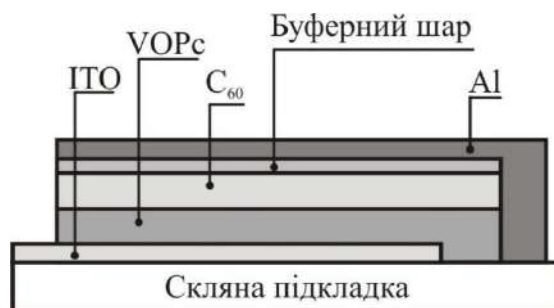


Рис. 11. Схематичне зображення експериментальної структури

Шар фулерену C₆₀ – напівпровідник *n*-типу провідності, широко використовується як акцепторний шар в органічних фотовольтаїчних структурах [12]. Спектр пропускання фулерену

зображено на рис. 13. Як видно з цього спектра, C_{60} добре пропускає сонячне випромінювання у видимій області спектра, що виправдовує його ефективне використання у органічних сонячних фотоелементах.

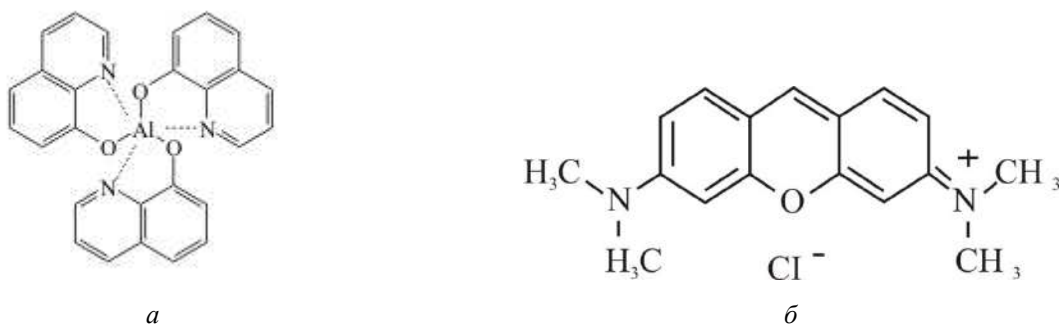


Рис. 12. Будова молекули Alq_3 (а) та PyG (б)

У структурі ІТО/ $VOFc$ / C_{60} / Alq_3 /Al шар Alq_3 використано як буферний підкатодний шар, крім того, він слугував запірним шаром для дірок.

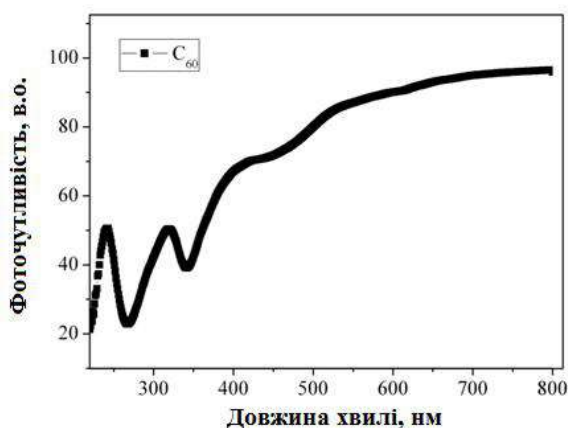


Рис. 13. Спектр фоточутливості фулерену C_{60}

Спектри фоточутливості світлоабсорбуючого шару C_{60} в області спектра від 400 до 800 нм узгоджуються зі спектрами електролюмінесценції розроблених органічних світлодіодів. Широкий спектр фоточутливості розробленої структури забезпечує узгоджену роботу усіх конструктивних елементів сенсора температури на основі структури RGB OLED – XPK – OphD.

Висновки

Використання PDLC на основі холестеричних РК дає змогу створити оптоволоконний сенсор температури без наявності джерел електричного струму в точці детектування та з можливістю просторового рознесення первинного і вторинного перетворювачів.

Моделювання проходження світла крізь первинний перетворювач показало, що випромінювання зазнає істотного розсіювання, проходячи ділянки із чергуванням полімерної матриці та РК. Такий характер проходження світла можна пояснити значним відхилення променя від початкової траєкторії внаслідок великої кривини межі розділення матеріалів з різними показниками заломлення, причому зростання різниці показників заломлення призводить до посилення цієї тенденції. Також встановлено, що співвідношення між корисним та паразитним випромінюванням, яке проходить крізь первинний перетворювач, визначається в основному співвідношенням площ однорідної полімерної ділянки та ділянки із вкрапленнями РК у поперечному перерізі первинного перетворювача.

Для отримання емісійних шарів вибрано фосфоресцентні матеріали, які характеризуються високим квантовим виходом та стабільністю. Їх використання у світловипромінювальній структурі забезпечить високу струмову та квантову ефективність і реалізацію RGB колірної системи. Одержані OLED-структури можуть бути використані як джерело світла оптичних сенсорів фізичних величин.

Отримані фотовольтаїчні структури ITO/VOPc/C₆₀/Alq₃/Al мають широкий спектр fotocутливості, що забезпечує узгоджену роботу усіх конструктивних елементів сенсора температури на основі структури RGB OLED – XPK – OphD.

Список використаних джерел

1. Design of a Multifunctional Double-Active-Layer Thin-Film Transistor for Photosensing Applications / Sang Youn Han; Kyung Sook Jeon; Seung Mi Seo; Mi Seon Seo; Suk-Won Jung. *IEEE Electron Device Letters*, 2013, Vol. 34, Is. 1, P. 66–68.
2. Gap-Type a-Si TFTs for Front Light Sensing Application / Tai, Ya-Hsiang, Lu-Sheng Chou, Hao-Lin Chiu. *Journal of Display Technology*, 2011, Vol. 7, Is. 12, P. 679–683.
3. Lei-Guang Chen, Dong-Yi Wu, Lu, M.S.-C. An integrated micromanipulation and biosensing platform built in glass-based LTPS TFT technology. *IEEE Sensors*, 2012, P. 1–4.
4. Wolinski T. R., Bock W. J., Jarmolik A. Development of fiber optic liquid crystal sensor for pressure measurement. *Instrumentation and Measurement Technology Conference, IMTC/95*, 1995, P. 664.
5. Jun Namkung, Lindquist R., Abu-Abed A. Application to shear force sensors by homeotropic liquid crystal (LC) orientation (non-reviewed). *IEEE Southeastcon*, 2008, P. 80.
6. Phototuning of the lasing spectra of doped cholesteric liquid crystals / I. P. Ilchishin, O. V. Yaroshchuk, E. A. Shaidyuk [et al.]. *Ukr. J. Phys.*, 2005, Vol. 50, No. 12, P. 1333–1338.
7. Studying the Electrically Driven Switching of the Planar Light Guide / Chaban O., Hotra Z., Ilnytskyi J., Fechan A., Kotsun V., Mykytyuk Z., Vistak M., Sushynskyi O. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, Vol. 611, Is. 1, P. 160–170.
8. Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal / Y. Bashtyk, O. Bojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, Vol. 642 (1), P. 41–46.
9. Functionally integrated sensors of thermal quantities based on optocoupler / O. Boyko, R. Holyaka Z. Hotra, A. Fechan, H. Ivanyuk, O. Chaban. *Proceeding of SPIE 2018*, Vol. 10808, P. 1080812-6.
10. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications / Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang and Chain-Shu Hsu. *Chem. Rev.* 2009, 109 (11), P. 5868–5923.
11. Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine / C₆₀ heterojunctions using organic buffer layers / Takeaki Sakurai. *Tatsuya Ohashia. Hikaru Kitazumea, Masato Kubotab, Takashi Suemasua, Katsuhiko Akimotoa. Organic Electronics*, Vol. 12, Is. 6, June 2011, P. 966–973.
12. Tetsuhiko Miyadera, Zhiping Wang, Toshihiro Yamanari, Koji Matsubara and Yuji Yoshida / Efficiency limit analysis of organic solar cells: model simulation based on vanadyl phthalocyanine / C₆₀ planar junction cell. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 1S6, P. 125–129.

References

1. Sang Youn Han. Design of a Multifunctional Double-Active-Layer Thin-Film Transistor for Photosensing Applications / Sang Youn Han; Kyung Sook Jeon; Seung Mi Seo; Mi Seon Seo; Suk-Won Jung. *IEEE Electron Device Letters*. 2013. Vol. 34, Is. 1. P. 66–68.
2. Tai. Gap-Type a-Si TFTs for Front Light Sensing Application / Tai, Ya-Hsiang, Lu-Sheng Chou, Hao-Lin Chiu. *Journal of Display Technology*. 2011. Vol. 7, Is. 12. P. 679–683.
3. Lei-Guang Chen. An integrated micromanipulation and biosensing platform built in glass-based LTPS TFT technology / Lei-Guang Chen, Dong-Yi Wu, Lu, M.S.-C. *IEEE Sensors*. 2012. P. 1–4.
4. Wolinski T. R. Development of fiber optic liquid crystal sensor for pressure measurement / T. R. Wolinski, W. J. Bock, A. Jarmolik. *Instrumentation and Measurement Technology Conference, IMTC/95*. 1995. P. 664.

5. Jun Namkung. *Application to shear force sensors by homeotropic liquid crystal (LC) orientation (non-reviewed)* / Jun Namkung, Lindquist R., Abu-Abed A. *IEEE Southeastcon*. 2008. P. 80.
6. *Phototuning of the lasing spectra of doped cholesteric liquid crystals* / I. P. Ilchishin, O. V. Yaroshchuk, E. A. Shaidyuk [et al.]. *Ukr. J. Phys.* 2005. Vol. 50, No. 12. P. 1333–1338.
7. *Studying the Electrically Driven Switching of the Planar Light Guide* / Chaban O., Hotra Z., Ilnytskyi J., Fechan A., Kotsun V., Mykytyuk Z., Vistak M., Sushynskyi O. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2015. Vol. 611, Iss. 1. P. 160–170.
8. *Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal* / Y. Bashtyk, O. Bojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2017. Vol. 642 (1), P. 41–46.
9. *Functionally integrated sensors of thermal quantities based on optocoupler* / O. Boyko, R. Holyaka Z. Hotra, A. Fechan, H. Ivanyuk, O. Chaban. *Proceeding of SPIE*. 2018. Vol. 10808. P. 1080812-6.
10. *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications* / Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang and Chain-Shu Hsu. *Chem. Rev.* 2009, 109 (11). P. 5868–5923.
11. *Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine / C₆₀ heterojunctions using organic buffer layers* / Takeaki Sakurai, Tatsuya Ohashi, Hikaru Kitazume, Masato Kubota, Takashi Suemasu, Katsuhiro Akimoto. *Organic Electronics*. Vol. 12, Is. 6, June 2011. P. 966–973.
12. *Tetsuhiko Miyadera, Zhiping Wang, Toshihiro Yamanari, Koji Matsubara and Yuji Yoshida / Efficiency limit analysis of organic solar cells: model simulation based on vanadyl phthalocyanine / C₆₀ planar junction cell*. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 53, No. 1S6. P. 125–129.