



СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ДИМЕТИЛАНІЛІНЕТИЛЕНКЕТОНОВОГО БАРВНИКА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФОТОЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ

Шевчук Олександр Федорович к.ф.м.н., доцент
Вінницький національний аграрний університет
Shevchuk A.

Vinnitsia National Agrarian University

Анотація: в роботі наведено результати досліджень спектрів поглинання та спектрів фотолюмінесценції плівок диметиланілінетиленкетонowego (ДМАЕК) барвника. Проведені розрахунки показують, що в плівках збуджені молекули барвника взаємодіють зі своїм оточенням сильніше, ніж в основному стані. Використання такого ДМАЕК барвника у якості домішки рідкого кристалу створює передумови щодо розробки нового класу фотоелектронних пристроїв.

Ключові слова: плівка диметиланілінетиленкетонowego барвника, спектри поглинання, спектри фотолюмінесценції, фотоелектронні пристрої.

Вступ

Серед різних типів рідин рідкі кристали (РК) вже давно вражають дослідників своїми незвичними, а в деяких випадках навіть досить екзотичними властивостями. Дослідження електрооптичних ефектів у рідких кристалах [1, 2] дали можливість створити різного типу портативні і економічно ефективні (за величиною споживаної потужності) рідкокристалічні дисплеї, випуск яких на даний час становить більш як 80 % від загальної кількості випуску дисплеїв в усьому світі.

Рідкі кристали у дисплеях регулюють величину пропускання світла. Не менш важливою функцією РК є їх участь в процесах перенесення заряду в різного типу фотоелектронних пристроях. З цієї точки зору особливий інтерес викликають сегнетоелектричні рідкі кристали (СЕРК). Проте, більшість таких речовин прозорі у видимому діапазоні довжин хвиль, а тому при використанні СЕРК у фотоелектронних пристроях потрібно розв'язувати задачу по підвищенню їх фоточутливості, наприклад, за рахунок введення різного типу домішок. Таке введення у СЕРК домішок, як показано в роботах [3-5], дає змогу створити нові матеріали з унікальними властивостями, що поєднують як мезогенність СЕРК так і фізичні властивості домішок.

Оскільки в більшості випадків нанодомішки не розчиняються у рідкому кристалі, то потрібно знайти речовини з порівняно високою розчинністю. Як відомо з великого числа публікацій з даної тематики, такими речовинами є барвники [1]. Але, типів барвників, які б досить добре розчинялись у рідких кристалах, не так вже й багато.

При дослідженнях різного типу домішок виявилось, що з оптичної точки зору найбільш придатними є розчини диметиланілінетиленкетонowych (ДМАЕК) барвників у СЕРК. Такі барвники до концентрації 3-4 мас. % досить добре розчинялись не тільки у СЕРК, але і у інших РК та ізотропних розчинниках, що давало можливість дослідити вплив розчинника на оптичні властивості молекул ДМАЕК. Значна частина спектру поглинання таких барвників попадала у видиму ділянку.

Експериментальні дослідження оптичних властивостей диметиланілінетиленкетонowych молекул у ізотропних розчинниках наведено нами в роботі [6]. В даній статті будуть наведені результати спектральних досліджень плівок ДМАЕК барвників.

Матеріали та методи

Для досліджень використано ДМАЕК барвник рожевого кольору, структурну формулу молекул якого наведено на рис.1. Плівки барвника були отримані шляхом нанесення розчину барвника на поверхню кварцової пластинки, яка оберталась за допомогою центрифуги. В якості розчинників використовували етиловий спирт, толуол та диметилформамід. Концентрація барвника в розчині змінювалась в межах 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. Найкращі результати (найбільш однорідні по всій поверхні структури) було отримано для диметилформаміду при концентрації барвника $\approx 10^{-3}$ моль/л. Саме фотографії таких плівок, отримані в поляризованому та неполяризованому світлі оптичного мікроскопа, наведено на рис. 2. Товщина плівки визначалась за допомогою інтерференційного вимірювача товщини МП-4. Вона в середньому дорівнювала 300 нм.

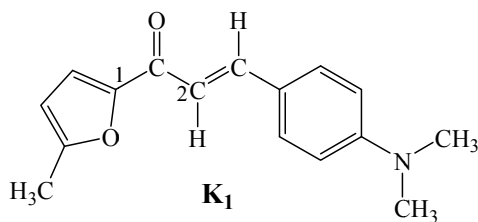


Рис. 1. Структурна формула 1-метоксифурил, 2-диметиланілілетиленкетона

Спектри поглинання плівки барвника та розчину барвника в толуолі у діапазоні довжин хвиль 250-600 нм вимірювали за допомогою спектрофотометра М356 фірми "Hitachi", підключеного до персонального комп'ютера.

Для вимірювання спектрів люмінесценції використовували з'єднаний з персональним комп'ютером оптичний пристрій на основі монохроматора SPM-2 з фотоелектричною реєстрацією сигналів. Фотолюмінесценція плівки барвника та його розчинів у ізотропних рідинах збуджувалась світлом ртутної лампи ДРШ-250, що пропускалось через фільтри УФС-6 та УФС-8. Оскільки в розчинах барвника у ізотропних розчинниках спостерігались фотохімічні перетворення, інтенсивність яких залежала від типу розчинника, то з допомогою підбору необхідних нейтральних фільтрів регулювали потужність світла ртутної лампи.

Експериментальні результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1 молекула барвника містить в центрі карбонільну групу $^1_2C=O$, до якої в положенні 1 приєднано радикал метилфурану, а в положенні 2 – диметиланілілетилен. Ці молекули належать до ненасичених кетонів. Їх фрагменти між фурановими і бензольними кільцями плоскі. Тому валентні електрони атомів С і О (карбонільна група) делокалізуються з утворенням π -систем. Атоми О карбонільних груп своїми $2p_z$ -електронами утворюють π -зв'язки. Їх неподілені пари $2p_x$ -електронів (на рис. 1 відзначено кружечками) локалізовані на незв'язуючих орбіталях.

Відповідно до вище наведеного аналізу, в молекулах барвника можливі $\pi\pi^*$ - та $n\pi^*$ -стани. Детальніше властивості молекул таких барвників описано в роботах [6, 7], на основі аналізу їх спектрів поглинання та люмінесценції у ізотропних розчинниках та СЕРК.

Відзначимо, що однією із основних особливостей таких спектрів є агрегація молекул барвника, тому для досліджень використаємо плівки самого барвника. Фотографії таких плівок, отримані в поляризованому та неполяризованому світлі оптичного мікроскопа, наведено на рис. 2.

В неполяризованому світлі у плівках ДМАЕК барвника спостерігається структура (рис. 2б), що складається з щільно упакованих сферолітичних кристалітів, які ростуть в радіальному напрямі відносно центрів кристалізації [8]. Чіткіше вона проявляється в поляризованому світлі (рис. 2а). За нашими оцінками середній діаметр кристалітів складає ≈ 100 мкм. Таким чином, структура плівок ДМАЕК барвника є полікристалічною.

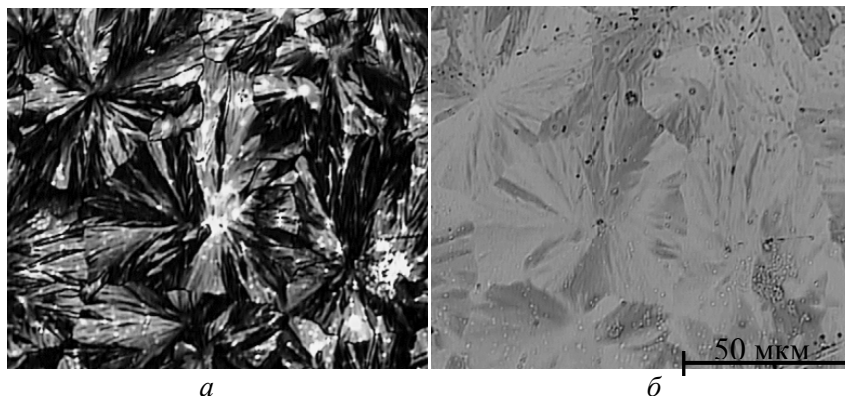


Рис. 2. Структура плівки барвника в поляризованому (а) і неполяризованому (б) світлі

Спектр поглинання плівки барвника наведено на рис. 3а (крива 2). Порівняння його зі спектром поглинання барвника в розчині толуолу (рис. 3а, крива 1) показує, що він зміщений в бік більших довжин хвиль (батохромний ефект) відносно спектру поглинання розчину і характеризується



наявністю двох складових (компонент) при 428 і 478 нм.

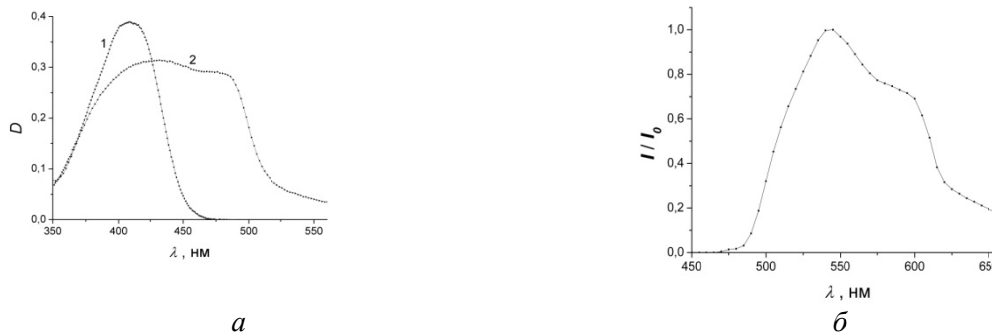


Рис. 3. Спектри поглинання (а) ДМАЕК барвника в розчині толуолу (крива 1), плівки (крива 2) та спектр фотолюмінесценції (б) плівки барвника

В спектрі фотолюмінесценції плівок барвника спостерігали широку асиметричну смугу, яка була розщеплена на дві компоненти при 543 і 604 нм (рис. 3б).

Оскільки структура плівок барвника полікристалічна, то їх спектри поглинання можна пояснити в рамках екситонної теорії [9]. Згідно з цією теорією, енергія екситонів зон E_{\pm}^f в кристалах і полікристалічних плівках [10] органічних матеріалів визначається за формулою:

$$E_{\pm}^f = E_0^f + D^f \pm 2\beta, \quad (1)$$

де E_0^f – енергія екситонного збудження окремої (ізолюваної) молекули; D^f – дисперсійний терм, що характеризує зміну величини взаємодії збудженої молекули барвника з її сусідніми не збудженими молекулами в кристалі; β – терм давидівського розщеплення, зумовлений взаємодією трансляційно-нееквівалентних молекул або терм резонансної взаємодії. При $\beta < 0$ енергетично вигіднішим є стан E_{-}^f ; f – номер збудженого стану. У разі ДМАЕК барвника розглядається тільки перший збуджений стан з $f=1$.

Величини параметрів D^f і β можна оцінити за формулами, одержаними з рівняння (1), з урахуванням того, що $f=1$

$$D^1 = \frac{E_{+}^1 + E_{-}^1}{2} - E_0^1 \quad \text{та} \quad \beta = \frac{E_{+}^1 - E_{-}^1}{2}. \quad (2)$$

Відповідно до рівнянь (2) та з урахуванням даних спектрів поглинання плівки і розчинів ДМАЕК барвника в бензолі, величини D^f і β складають (–0,275) і (–0,155 eV) відповідно. Від’ємне значення D^f свідчить про те, що в плівках збуджені молекули барвника взаємодіють зі своїм оточенням сильніше, ніж в основному стані.

При дослідженні фотолюмінесценції зразок також освітлювали досить інтенсивним (сфокусованим) світлом. Таке інтенсивне УФ опромінення у багатьох розчинах барвників може приводити до фотохімічних перетворень [11], які в свою чергу, можуть викликати суттєві зміни спектральних залежностей з часом. При дослідженні фотохімічних перетворень розчинів виявилось, що в процесі вимірювання спектрів фотолюмінесценції, внаслідок УФ опромінення, відбувається зміна їх спектрів. Для різних розчинників ці зміни були різними.

Для розчину барвника в толуолі, зміни спектрів фотолюмінесценції в процесі фотоопромінення, як це типово і для інших розчинів, характеризуються зменшенням інтенсивності випромінювання. Аналіз ряду спектрів одного і того ж розчину, записаних при однакових умовах, але після УФ опромінювання їх протягом 15 хвилин, показує, що спостерігається не тільки зменшення інтенсивності смуги в максимумі, але і зміни форми спектральної смуги: інтенсивність випромінювання на короткохвильовому краю смуги збільшується. Масив цих спектрів перетинається в одній (ізобестичній) точці при $\lambda = 440$ нм. В спиртовому розчині ДМАЕК барвника фотоперетворення не відбуваються.

З метою отримання додаткової інформації про природу фотоперетворень барвника проведено також дослідження змін його спектру в процесі опромінювання в «бінарному» розчиннику (рис. 4). Для цього, в толуольний розчин ДМАЕК барвника ($c_k = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) перед вимірюванням додавалась невелика (менше 10^{-4} мас. %) кількість спирту.

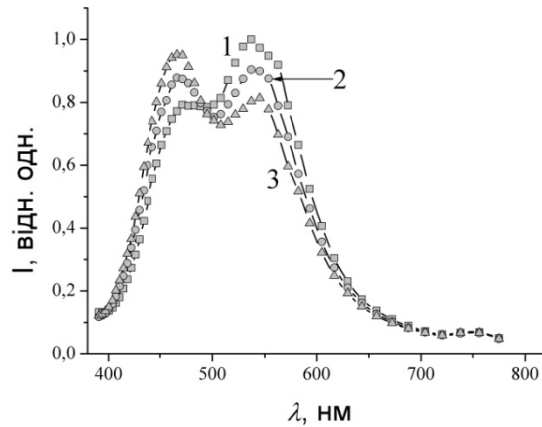


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції ДМАЕК барвника в «бінарному» розчиннику в процесі його опромінення крива 1 – неопромінений розчин; крива 2 – після опромінення розчину впродовж 5 хвилин; крива 3 – після опромінення розчину впродовж 10 хвилин

В спектрі неопроміненого розчину (рис. 4, крива 1) спостерігаються дві смуги з положенням максимумів, що перекриваються, близькими до положення в початкових розчинниках: менш інтенсивна короткохвильова – “толуольна” смуга з максимумом при $\lambda = 467$ нм та довгохвильова – “спиртова” з $\lambda = 544$ нм. При опроміненні інтенсивність першої (“толуольної”) смуги збільшується, а другої (“спиртової”) зменшується. Ізобестична точка знаходиться при 493 нм.

Висновки

Встановлено, що електронні смуги ДМАЕК барвника в спектральній області 280-600 нм є $\pi\pi^*$ -станами. При цьому довгохвильова смуга поглинання обумовлена збудженням всієї π -системи, а короткохвильова – карбонільної та етиленової груп молекул барвника. На основі проведених досліджень розраховані значення дисперсійного терму, що характеризує зміну величини взаємодії збудженої молекули барвника з її сусідніми не збудженими молекулами та терм резонансної взаємодії. Встановлено, що в плівках збуджені молекули барвника взаємодіють зі своїм оточенням сильніше, ніж в основному стані.

Список літератури

1. Блинов Л.М. *Електро- и магнитооптика жидких кристаллов* / Блинов Л.М. – М.: "Наука", 1978. – 384 с.
2. Wiederrecht G.P. *Photorefractive liquid crystals* / G.P. Wiederrecht // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2001. – V.31. – P.139–169.
3. Kaur S. *Enhanced electro-optical properties in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals* / S. Kaur, S.P. Singh, A.M. Biradar, A. Choudhary, K. Sreenivas // *Appl. Phys. Lett.*–2007. – V. 91. – No. 2. –P. 023120-1-3.
4. Kurochkin O. *Nano-colloids of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in nematic liquid crystal pentyl-cyanobiphenile* / O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Yu. Reznikov // *Condensed Matter Physics.* – 2010. – V. 13. – No. 3. – 33701: P.1-9.
5. Ковальчук О.В. *Про один підхід до блокування голдстоунівської моди сегнетоелектричного рідкого кристалу* / О.В.Ковальчук, О.Ф.Шевчук // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2014. – № 1. – Том 6. – 01027 (5с).
6. Gorishnyi M.P. *Absorption and photoluminescent spectra of dimethylaniline ethylene ketone dyes in isotropic solvents* / M.P. Gorishnyi, A.F. Shevchuk, V.S. Manzhara, A.V. Koval'chuk, T.N. Koval'chuk // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2006. – V.9. – № 1. – P. 73 – 78.
7. Manzhara V. *Spectral studies of dimethylaniline ethylene ketone dyes in ferroelectric liquid crystals* / V. Manzhara, M. Gorishnyi, O. Koval'chuk, T. Koval'chuk, O. Shevchuk // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2008.– V.496. – P. 239 – 252.
8. Шаскольская М.П. *Кристаллография* / Шаскольская М.П. – Москва: Высшая школа, 1984. – 376 с.
9. Давыдов А.С. *Теория молекулярных экситонов* / Давыдов А.С. – Москва: Наука, 1968. – 296 с.
10. Силиньш Э.А. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах* / Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. – Рига: Зинатне, 1988. – 329с.
11. Вистинь Л.К. *Фотоэлектрический эффект в жидких кристаллах* / Л.К.Вистинь, П-А.В.Казлаускас, С.И.Паеда // *ДАН СССР.* – 1984. – Т.275. – №1. – С.60–63.

References

1. Blinov L.M. *Elektro- i magnitooptika zhidkikh kristallov* / Blinov L.M. - M.: "Nauka", 1978. - 384 s.
2. Wiederrecht G.P. *Photorefractive liquid crystals* / G.P. Wiederrecht // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2001. – V.31. – P.139–169.



3. Kaur S. Enhanced electro-optical properties in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals / S. Kaur, S.P. Singh, A.M. Biradar, A. Choudhary, K. Sreenivas // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – No. 2. – P. 023120-1-3.
4. Kurochkin O. Nano-colloids of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in nematic liquid crystal pentyl-cyanobiphenile / O. Kurochkin, H. Atkuri, O. Buchnev, A. Glushchenko, O. Grabar, R. Karapinar, V. Reshetnyak, J. West, Yu. Reznikov // *Condensed Matter Physics*. – 2010. – V. 13. – No. 3. – 33701: P.1-9.
5. Kovalchuk O.V. Pro odyn pidkhd do Blokuvannya holdstounivskoyi mody sehnetoelektrychnoho ridkoho krystalu / O.V.Kovalchuk, O.F.Shevchuk // *Zhurnal nano- ta Elektronnoyi fizyky*. - 2014. - № 1. - Tom 6. - 01027 (5ss).
6. Gorishnyi M.P. Absorption and photoluminescent spectra of dimethylaniline ethylene ketone dyes in isotropic solvents / M.P. Gorishnyi, A.F. Shevchuk, V.S. Manzhara, A.V. Koval'chuk, T.N. Koval'chuk // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2006. – V.9. – № 1. – P. 73 – 78.
7. Manzhara V. Spectral studies of dimethylaniline ethylene ketone dyes in ferroelectric liquid crystals / V. Manzhara, M. Gorishnyi, O. Koval'chuk, T. Koval'chuk, O. Shevchuk // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V.496. – P. 239 – 252.
8. Shaskol'skaya M.P. Kristallografiya / Shaskol'skaya M.P. - Moskva: Vysshaya shkola, 1984. - 376 s.
9. Davydov A.S. Teoriya molekulyarnykh eksitonov / Davydov A.S. - Moskva: Nauka, 1968. - 296 s.
10. Silin'sh E.A. Elektronnyye protsessy v organicheskikh molekulyarnykh kristallakh / E.A. Silin'sh, M.V. Kurik, V.Chapek. - Riga: Zinatne, 1988. - 329s.
11. Vistin' L.K. Fotoelektricheskiy effekt v zhidkikh kristallakh / L.K.Vistin', P-A.V.Kazlauskas, S.I.Payedya // *DAN SSSR*. - 1984. - T.275. - №1. - S.60-63.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ДИМЕТИЛАНИЛИНЭТИЛЕНКЕТОНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Аннотация: в работе приведены результаты исследований спектров поглощения и спектров фотолюминесценции пленок диметиланилинетиленкетонowego красителя. Проведенные расчеты показывают, что в пленках возбужденные молекулы красителя взаимодействуют со своим окружением сильнее, чем в основном состоянии.

Ключевые слова: диметиланилинетиленкетоновой краситель, пленка красителя, спектры поглощения, спектры фотолюминесценции.

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF DIMETHYLANILINE ETHYLENE KETONE DYE FILMS

Summary: the paper studies the absorption spectra and photoluminescence spectra of dimethylaniline ethylene ketone dye films. Calculations show that in the films excited dye molecules interact with their environment more than in the ground state.

Keywords: dimethylaniline ethylene ketone dye, film of dye, absorption and photoluminescent spectra.