

МАНІПУЛЮВАННЯ ПОКАЗНИКОМ ЗАЛОМЛЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК Alq_3 , DCM ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

І. Карбовник¹, Б. Турко¹, В. Васільєв¹, А. Коструба², О. Кушнір¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна
oleksiy.kushnir@lnu.edu.ua

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені Степана Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна

Встановлено, що завдяки використанню методу осадження органічних плівок DCM, DCM-5, DCM-18, Alq_3 :DCM (10 ваг. % DCM) та Alq_3 :DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) під косим кутом замість звичайного методу термічного вакуумного осадження можна маніпулювати величинами їхніх показників заломлення на довжині хвилі світла $\lambda = 632,8$ нм та вносити зміну в межах від 0,05 до 0,18 в сторону зменшення.

Ключові слова: диціанометилєнпіран, похідні диціанометилєнпірану, три-(8-гідроксихінолін)алюмінію, еліпсометрія, показник заломлення, осадження під косим кутом, тонкі плівки.

1. Вступ.

До беззаперечних переваг органічних матеріалів зазвичай, зараховують дешевизну, пластичність, високу ефективність й варіативність методів синтезу. Одними з найбільш широко досліджуваних органічних сполук є три-(8-гідроксихінолін)алюмінію (Alq_3), диціанометилєнпіран (DCM) та його похідні. Цікавість до цих структур обумовлена надзвичайно широким спектром їхнього практичного застосування – вони використовуються як компоненти активних середовищ лазерів [1, 2], органічних світлодіодів (OLED) [1–5], сенсорів (вибухових речовин, зокрема) [2, 3, 6], логічних вентилів [2], сенсоризованих барвниками сонячних елементів [7] тощо.

Диціанометилєнпіран – широковідомий червоний барвник і одна з перших сполук відкритих працівниками фірми Kodak в процесі виготовлення OLED і органічних лазерів. По причині того, що сама сполука DCM має дуже низьку інтенсивність світіння внаслідок значної міжмолекулярної взаємодії, яка гасить люмінесценцію, використовують систему «гість–господар», наприклад таку як Alq_3 :DCM [8, 9]. Відстань між LUMO і HOMO рівнями в Alq_3 є більшою аніж в DCM. Тому в сполуці Alq_3 :DCM збудження безвипромінювально передається від молекули Alq_3 молекулі DCM і тоді вже відбувається випромінювальний перехід. Для високого світловиходу вибирають додавання до Alq_3 5–10 ваг. % DCM. Більші за 10 % концентрації призводять до концентраційного гасіння. Також існує концентраційна залежність місцеположення максимуму смуги випромінювання в Alq_3 :DCM. Молекула Alq_3 є полярною молекулою як і DCM, тому у композиті виникає диполь-дипольна взаємодія та присутнє явище

сольватохромізму. Для запобігання утворенню агрегатів та зменшення міжмолекулярної взаємодії на основі органічної сполуки DCM, практично відразу після її відкриття, розпочалися роботи зі синтезу нових сполук з більш дендритною (деревоподібною) структурою молекул [8, 9].

Як відомо, в OLED-пристроях лише невелика частина згенерованого світла виходить назовні [10]. Виявилось, що підвищити приблизно на 30 % квантову ефективність OLED можна зменшенням величини показників заломлення тонкоплівкових шарів в OLED [10]. Автори [10, 11] використали метод осадження під косим кутом (oblique angle deposition) для зменшення величини показника заломлення тонких плівок Alq₃.

У цій роботі ми наводимо результати еліпсометричних досліджень тонких плівок отриманих методом термічного вакуумного випаровування порошків три-(8-гідроксигінолін)алюмінію, диціанометилепірану та його похідних (DCM-5 і DCM-18) на скляні підкладки розміщені перпендикулярно та під кутом 10° до потоку пари осаджуваної речовини.

2. Методика експерименту.

Тонкі плівки DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 ваг. % DCM) та Alq₃:DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) на скляних підкладках розміщених перпендикулярно та під кутом 10° до потоку пари осаджуваної речовини отримували методом термічного вакуумного випаровування порошків вихідних органічних сполук з кварцових тиглів при тиску 10⁻⁴ Па. Порошок DCM (чистоти 99,1 %) - 4-(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4Н-піран, було придбано у фірми Acros Organics (м. Гель, Бельгія). Порошок Alq₃ з чистотою вищою за 98 % придбали у фірми Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Похідні диціанометилепірану – DCM-5 та DCM-18 були синтезовані в лабораторії «Матеріали і технології РК-пристроїв» і надані для досліджень провідним науковим співробітником Олександром Кухтою. Контроль товщини органічних плівок в он-лайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТП-5 (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

Отримані плівки досліджувались на еліпсометрі типу ЛЭФ-3М (рис. 1). Точність визначення показника заломлення складала ±0,005.

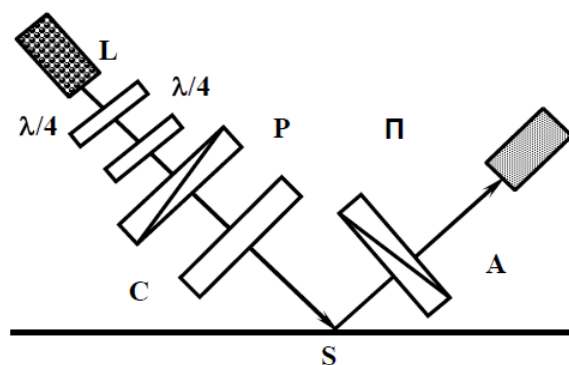


Рис. 1. Схема еліпсометра: L – гелій-неоновий лазер ($\lambda = 632,8$ нм); $\lambda/2$ – пластинка, яка перетворює плоскополяризоване світло у світло з круговою поляризацією; С – компенсатор; А – аналізатор; П – приймач світла (ФЕП); S – плівка на підкладці.

Еліпсометрія – це розділ оптики, котрий вивчає зміну поляризаційних характеристик випромінювання після проходження або відбивання на межі розподілу

двох середовищ. Метод полягає у вимірюванні параметрів еліпса поляризації відбитого від досліджуваної поверхні світла і в порівнянні з відповідними параметрами падаючого світла [12].

Основне рівняння еліпсометрії встановлює зв'язок між мікроскопічними (структура поверхні) і макроскопічними (товщина і коефіцієнт заломлення) характеристиками зразка і еліпсометричними параметрами поверхні:

$$R_p/R_s = \operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

де R_p , R_s – коефіцієнти Френеля для P - та S -складових електромагнітної хвилі; Ψ та Δ – основні параметри еліпса поляризації відбитої хвилі.

Параметри Ψ і Δ при заданих кутах падіння світла на зразок та довжині хвилі використовуюваного випромінювання є характеристиками поверхні та визначаються природою речовини, з якої складається зразок, а також структурою приповерхневого шару, якістю поверхні (середня висота шорсткості, наявність структурних порушень, зумовлених поліруванням тощо), наявністю на ній якої-небудь плівки тої чи іншої товщини, властивостями середовища, в якому знаходиться зразок.

Величину $\rho = \operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta}$ називають відносним коефіцієнтом відбивання поляризованого випромінювання. Конкретне аналітичне представлення коефіцієнтів через макро- та мікроскопічні характеристики досліджуваної системи, а, відповідно, і конкретний вигляд останнього рівняння, залежить від вибору тієї чи іншої моделі поверхні.

Основне рівняння еліпсометрії дозволяє за вимірними кутам Ψ і Δ у межах обраної моделі обчислити шукані параметри досліджуваної системи (наприклад, визначити товщину і показник заломлення плівки на підкладці з відомими характеристиками – класична задача еліпсометрії).

Рівняння Друде (основне рівняння еліпсометрії в межах одношарової моделі), яке виражає функціональний зв'язок еліпсометричних параметрів поверхні зразка Ψ , Δ , вимірних у заданих експериментальних умовах, з п'ятьма параметрами досліджуваної системи (показниками заломлення n_0 і поглинання k_0 підкладки, плівки – n_1 та k_1 і товщиною плівки d) має такий вигляд:

$$\operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta} = \frac{R_{21P} + R_{10P} e^{-2i\delta}}{1 + R_{21P} R_{10P} e^{-2i\delta}} \frac{1 + R_{21S} e^{-2i\delta}}{R_{21P} + R_{10S} e^{-2i\delta}}, \quad (2)$$

де $2\delta = 4\pi(d/\lambda)n_1 \cos\theta_1$; λ – довжина хвилі; θ_1 – кут заломлення; R_{10P} , R_{10S} , R_{21P} , R_{21S} – коефіцієнти Френеля для границь розподілу повітря-середовище-плівка та плівка-підкладка.

3. Результати і обговорення.

На рис. 2 представлено хімічну структуру органічних молекул, які входять до складу досліджуваних тонких плівок. Характерною особливістю DCM, яка визначає його функціональні властивості, є одночасна присутність у складі молекули донорної та акцепторної груп, сполучених між собою ненасиченим містком, що призводить до помітного розділення зарядів різнойменних знаків вже в основному стані, яке збільшується при збудженні молекули [13]. Молекула DCM майже плоска, але

аліфатична частина молекули створює деякі стеричні перешкоди для щільного упакування і запобігає агрегації [14].

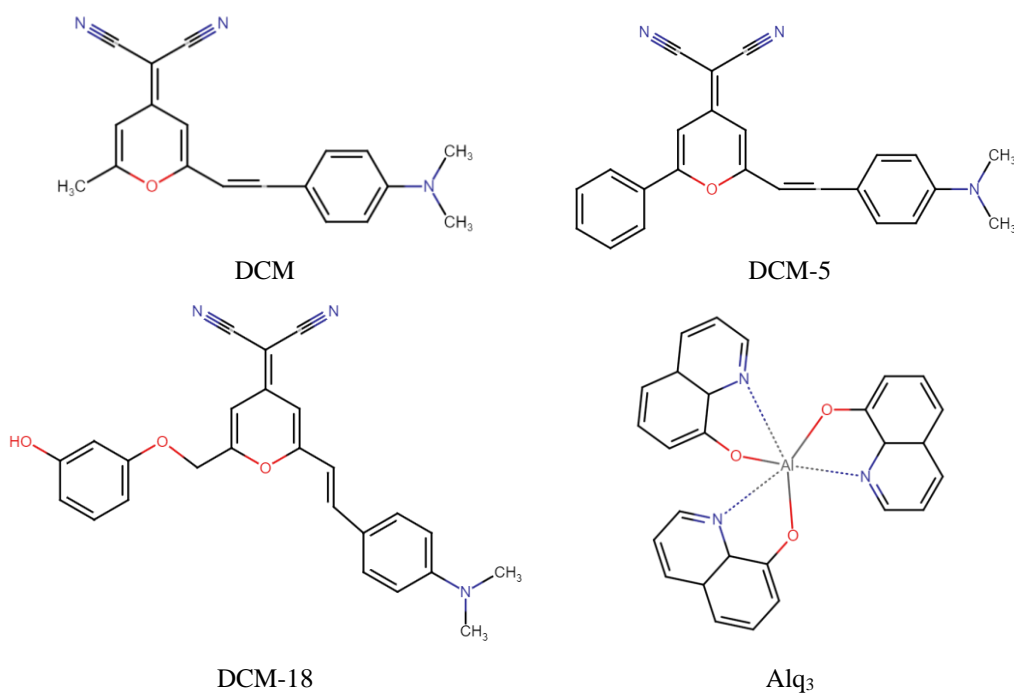


Рис. 2. Хімічна структура молекул, які входять до складу досліджуваних тонкоплівкових органічних сполук.

У табл. 1 наведено величини показників заломлення тонких плівок DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 ваг. % DCM) та Alq₃:DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) отриманих еліпсометричним методом для довжини хвилі світла $\lambda = 632,8$ нм.

Таблиця 1 – Величини показників заломлення (для $\lambda = 632,8$ нм) органічних тонких плівок отриманих на скляних підкладках розміщених перпендикулярно n_{\perp} та під кутом 10° n_{\angle} до потоку пари осаджуваної речовини.

Структура і товщини плівок	$n_{\perp}, \pm 0,005$	$n_{\angle}, \pm 0,005$
DCM, ~ 125 нм	2,230	2,178
DCM-5, ~ 35 нм	2,377	2,201
DCM-18, ~ 40 нм	1,805	1,729
Alq ₃ :DCM (10 ваг. % DCM), ~ 35 нм	1,847	1,693
Alq ₃ :DCM-5 (10 ваг. % DCM-5), ~ 30 нм	1,672	1,668

Завдяки використанню методу термічного вакуумного осадження під косим кутом (10° до потоку пари) автори роботи [10] понизили величину показника заломлення плівки Alq₃ на довжині хвилі світла $\lambda = 525$ нм з 1,75 до 1,45, різниця $\Delta n = 0,3$). Якщо

порівняти отримані нами результати для DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 ваг. % DCM) та Alq₃:DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) з даними представленими в [10, 11] для Alq₃, то у нашому випадку є не такі значні відмінності між показниками заломлення плівок осаджених на підкладки розміщені перпендикулярно та під кутом 10° до потоку пари. Цей факт можна пояснити тим, що на відміну від авторів [10, 11] ми мали справу не з малими молекулами, а з високомолекулярними органічними сполуками. Молекула Alq₃ – це «мала молекула». Термін «мала молекула» походить від того факту, що вуглецевий каркас молекули складається лише з короткої послідовності та/або поліциклічних ароматичних сполук [15]. Відомо, що при адсорбції випаровуваної речовини на підкладці, розташованій під похилим кутом по відношенню до потоку пари, утворюються островці, які затіняють частину підкладки і перешкоджають потраплянню потоку пари в затінені області, що призводить до впорядкованого, пористого та колоноподібного росту плівки [5, 10, 14, 15]. А великі молекули важче впорядкувати.

4. Висновок.

Тонкі плівки DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 ваг. % DCM) та Alq₃:DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) було отримано методом термічного вакуумного випаровування на скляних підкладках розміщених перпендикулярно та під кутом 10° до потоку пари осаджуваної речовини. Результати еліпсометричних досліджень цих плівок представлено. Встановлено, що використанням методу осадження плівок DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 ваг. % DCM) та Alq₃:DCM-5 (10 ваг. % DCM-5) під косим кутом можна маніпулювати величинами їхніх показників заломлення на довжині хвилі світла $\lambda = 632,8$ нм в межах від $\Delta n \approx 0,05$ до $\Delta n \approx 0,18$. Отримані результати будуть корисними при оптимізації та конструюванні з досліджуваних тонких плівок вискоефективних органічних світлодіодів.

Подяка.

Ця дослідницька робота була підтримана Національним фондом досліджень України, проєкт 2020.02/0217 «Світлогенеруючі низькорозмірні структури з поляризованою люмінесценцією на основі органічних і неорганічних матеріалів».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Chen C.-T.* Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices / C.-T. Chen // Chem. Commun. – 2004. – V. 16. – P. 4389–4400. doi: [10.1021/cm049679m](https://doi.org/10.1021/cm049679m)
- [2] *Guo Z.* Dicyanomethylene-4H-pyran chromophores for OLED emitters, logic gates and optical chemosensors / Z. Guo, W. Zhu and H. Tian // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 6073–6084. doi: [10.1039/c2cc31581e](https://doi.org/10.1039/c2cc31581e)
- [3] *Kanaparthi R. K.* Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications / R. K. Kanaparthi, S. Saha // Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions / R. K. Kanaparthi, S. Saha. – London: [Online First] IntechOpen, 2021. doi: [10.5772/intechopen.93149](https://doi.org/10.5772/intechopen.93149)
- [4] *Karbovnyk I.* Optical properties of composite structure based on ZnO microneedles and Alq₃ thin film / I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko, A. M. Kostruba, A. Luchekho, V. S. Vasil'yev, R. Serkiz, Y. Kulyk, H. Klym, P. K. Khanna, A. V. Kukhta // Optical and

- Quantum Electronics. – 2021. – V. 53. – P. 647 (9 pp). doi: [10.1007/s11082-021-03292-1](https://doi.org/10.1007/s11082-021-03292-1)
- [5] *Karbovnyk I.* Polarized photoluminescence of Alq₃ thin films obtained by the method of oblique-angle deposition / I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko, A. V. Kukhta, V. S. Vasil'yev, A. Horyn, Y. Kulyk, Y. Eliyashevskiy, A. Kostruba, V. Savaryn, V. Stybel, S. Majevska // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2021. – V. 22. – P. 209–215. doi: [10.3116/16091833/22/4/209/2021](https://doi.org/10.3116/16091833/22/4/209/2021)
- [6] *Wang C.* Trace Detection of RDX, HMX and PETN Explosives Using a Fluorescence Spot Sensor / C. Wang, H. Huang, B. R. Bunes, N. Wu, M. Xu, X. Yang, L. Yu, L. Zang // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. – P. 25015 (9 pp) doi: [10.1038/srep25015](https://doi.org/10.1038/srep25015)
- [7] *El-Shishtawy R. M.* Pyran-Squaraine as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: DFT/TDDFT Study of the Electronic Structures and Absorption Properties / R. M. El-Shishtawy, S. A. Elroby, A. M. Asiri, R. H. Hilal // *International Journal of Photoenergy.* – 2014. – V. 2014. – P. 136893 (11 pp) doi: [10.1155/2014/136893](https://doi.org/10.1155/2014/136893)
- [8] *Tang C.* Electroluminescence of doped organic thin films / C. Tang, S. VanSlyke // *Journal of Applied Physics.* – 1989. – V. 65. – P. 3610–3616. doi: [10.1063/1.343409](https://doi.org/10.1063/1.343409)
- [9] *Yao Y.-S.* Starburst DCM-Type Red-Light-Emitting Materials for Electroluminescence / Y.-S. Yao, J. Xiao, X.-S. Wang, Z.-B. Deng, B.-W. Zhang // *Applications Advanced Functional Materials.* – 2006. – V. 16. – P. 709–718. doi: [10.1002/adfm.200500558](https://doi.org/10.1002/adfm.200500558)
- [10] *Salehi A.* Manipulating Refractive Index in Organic Light-Emitting Diodes / A. Salehi, Y. Chen, X. Fu, C. Peng, F. So // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10. – P. 9595–9601. doi: [10.1021/acsami.7b18514](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18514)
- [11] *Szeto B.* Obliquely Deposited tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminium (Alq₃) Biaxial Thin Films with Negative in-Plane Birefringence / B. Szeto, P. C. P. Hruday, J. Gospodyn, J. C. Sit, M. J. Brett // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2007. – V. 9. – P. 457–462. doi: [10.1088/1464-4258/9/5/006](https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/5/006)
- [12] *Tompkins H. G.* Handbook of Ellipsometry / H. G. Tompkins, E. A. Irene. – NY: William Andrews, 2005. – 886 c. ISBN 0-8155-1499-9 doi: [10.1515/arh-2005-0022](https://doi.org/10.1515/arh-2005-0022)
- [13] *Bazyl O. K.* Features of the electronic structure and photophysical processes in asymmetric and symmetric (dicyanomethylene)-pyran dyes / O. K. Bazyl, V. A. Svetlichnyi // *Opt. Spectrosc.* – 2015. – V. 118. – P. 37–45. doi: [10.1134/S0030400X1501004X](https://doi.org/10.1134/S0030400X1501004X)
- [14] *Карбовник І.* Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок диціанометиленапірану та його похідних / І. Карбовник, Б. Турко, В. Васильєв, А. Кухта, О. Кушнір, Г. Клим // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2021. – Вип. 58. – С. 50–60. doi: [10.30970/vph.58.2021.50](https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.50)
- [15] *Tarek Zaki.* Short-Channel Organic Thin-Film Transistors: Fabrication, Characterization, Modeling and Circuit Demonstration. Springer Theses, Recognizing Outstanding Ph.D. Research. Springer International Publishing, Cham and s.l., 2015. ISBN 9783319188959. doi: [10.1007/978-3-319-18896-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18896-6)
- [16] *Barranco A.* Perspectives on Oblique Angle Deposition of Thin Films: From Fundamentals to Devices / A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipé, A. Palmero // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. – V. 76. – P. 59–153. doi: [10.1016/j.pmatsci.2015.06.003](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003)

THE THIN FILMS OF Alq₃, DCM, AND ITS DERIVATIVES REFRACTIVE INDEX MANIPULATION**I. Karbovnyk¹, B. Turko¹, V. Vasil'yev¹, A. Kostruba², O. Kushnir¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50 Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine
oleksiy.kushnir@lnu.edu.ua*

²*Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies
of Lviv, 50 Pekarska Str., Lviv, 79010, Ukraine*

Organic compounds such as tris(8-hydroxyquinolino) aluminum (Alq₃), dicyanomethylene pyran (DCM), and its derivatives are of great interest for research because of their wide range of applications. They are used in lasers, organic light-emitting diodes (OLEDs), sensors (including explosive detectors), logic gates, sensitized dyes for solar cells, and more. In practical devices, a "host-guest" system is often employed, like Alq₃:DCM, as DCM itself exhibits low emission intensity due to strong intermolecular interactions. To enhance the efficiency of OLEDs, it is necessary to reduce the refractive index of thin film layers, which can increase the OLED quantum efficiency by up to 30%. Some researchers use the oblique angle deposition method to manipulate the refractive index of Alq₃ films, and achieving a change of 0.3. The authors of the paper investigated the effectiveness of this method for DCM, its derivatives and Alq₃:DCM films.

Thin films of DCM and its derivatives, as well as Alq₃:DCM films, were fabricated using vacuum deposition techniques both perpendicularly and at an oblique angle (10° to the vapor stream). The refractive index was determined by ellipsometry at a wavelength of 632.8 nm, which corresponds to a helium-neon laser.

The study found that by employing oblique angle deposition for the organic films of DCM, DCM-5, DCM-18, Alq₃:DCM (10 wt.% DCM), and Alq₃:DCM-5 (10 wt.% DCM-5), refractive indices could be manipulated within the range of 0.05 to 0.18 at a wavelength of 632.8 nm.

The larger size of organic molecules in the films we studied is associated with the reduced impact of the technology on the refractive index. During the adsorption of the evaporated substance on a substrate positioned at an oblique angle relative to the vapor flow, islands are formed, which shade a portion of the substrate and hinder the vapor flow from entering shaded areas. This effect results in an ordered, porous, and columnar growth of the film. However, the efficiency of such ordering diminishes as the molecule size increases.

Key words: dicyanomethylene pyran, derivatives of dicyanomethylene pyran, tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum, ellipsometry, refractive index, oblique angle deposition, thin films.

Стаття надійшла до редакції 12.09.2023

Прийнята до друку 15.09.2023