

## Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок диціанометиленпірану та його похідних

І. Карбовник<sup>1</sup>, Б. Турко<sup>1</sup>, В. Васільєв<sup>1</sup>, А. Кухта<sup>2</sup>,  
О. Кушнір<sup>1</sup>, Г. Клим<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: [oleksiy.kushnir@lnu.edu.ua](mailto:oleksiy.kushnir@lnu.edu.ua)

<sup>2</sup> Белоруський державний університет  
пр. Незавісності, 4, 220030 Мінск, Беларусь

<sup>3</sup> Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Встановлено, що використання методу осадження під косим кутом замість звичайного методу термічного вакуумного осадження плівок диціанометиленпірану та його похідних незначно впливає на зміну величини ступеня лінійної поляризації свічення плівок даних високомолекулярних органічних сполук.

**Ключові слова:** диціанометиленпіран, похідні диціанометиленпірану, фотолюмінесценція, поляризація, осадження під косим кутом, тонкі плівки.

### 1. Вступ

Протягом останніх двох десятиріч розвиваються технології створення, з подальшим вивченням властивостей, нових флуоресцентних барвників на основі 4Н-піранів [1–8]. Цікавість до цих структур обумовлена широким спектром їхнього практичного застосування – вони використовуються як компоненти активних середовищ лазерів [2, 5], органічних світлодіодів (OLED) [1, 2, 5], сенсорів (вибухових речовин, зокрема) [2, 4, 5], логічних вентилів [2], сенсоризованих барвниками сонячних елементів [3] тощо.

Диціанометиленпіран (DCM) – широко відомий червоний барвник і одна з перших сполук відкритих працівниками фірми Kodak у процесі виготовлення OLED і органічних лазерів. Оскільки сама сполука DCM має дуже низьку інтенсивність свічення внаслідок значної міжмолекулярної взаємодії, яка гасить люмінесценцію,

то використовують систему «гість–господар», наприклад, Alq<sub>3</sub> : DCM [9–11]. Відстань між LUMO і HOMO рівнями в Alq<sub>3</sub> є більшою аніж в DCM. Тому в сполучі Alq<sub>3</sub> : DCM збудження безвипромінювально передається від молекули Alq<sub>3</sub> молекулі DCM і тоді вже відбувається випромінювальний перехід. Для високого світловиходу вибирають додавання до Alq<sub>3</sub> 5–10 ваг.% DCM. Більші за 10% концентрації призводять до концентраційного гасіння. Також існує концентраційна залежність місцеположення максимуму смуги випромінювання в Alq<sub>3</sub> : DCM. Оскільки молекула Alq<sub>3</sub> є полярною молекулою як і DCM, то у композиті виникає диполь-дипольна взаємодія та присутнє явище сольватохромізму. Для запобігання утворенню агрегатів та зменшення міжмолекулярної взаємодії на основі органічної сполуки DCM, майже відразу після її відкриття, розпочалися роботи зі синтезу нових сполук з більш дендритною (деревоподібною) структурою молекул [9, 11].

Починаючи з піонерських робіт Тенга і Ван Слайка [9, 12] та досліджень електролюмінесценції полімерів [13], вивчення поляризованої люмінесценції в органічних структурах швидко утвердилося як нова галузь прикладних досліджень. Сучасний стан справ у цій, відносно новій, галузі, узагальнений у низці робіт, зокрема у [14–17]. Поляризоване світло має широкий спектр застосувань, таких як антибликові та 3D-дисплеї, передавання зашифрованої інформації, оптичний зв'язок, стереоскопічні проєкційні системи та біомедицина [15–17].

Відомо, що методом осадження під косим кутом (oblique angle deposition) тонких органічних плівок можна виготовити OLED-пристрої з вищою приблизно на 30% квантовою ефективністю [18]. При адсорбції випаровуваної речовини на підкладці, розташованій під похилим кутом щодо потоку пари, утворюються островці, які затінюють частину підкладки і перешкоджають потраплянню потоку пари в затінені області, що призводить до впорядкованого, пористого та колоноподібного росту плівки [18, 19].

У цій роботі ми наводимо результати дослідження поляризованої фотолюмінесценції тонких плівок диціанометиленпірану та його похідних, отриманих методом термічного вакуумного випаровування на скляні підкладки, розміщені перпендикулярно та під кутом 10° до потоку пари осаджуваної речовини. На цю тематику нам вдалося віднайти лише дві публікації [10, 20], автори яких вивчали поляризоване свічення сполуки DCM у розчинниках та в матриці поліметилметакрилату (PMMA). Зокрема, автори [20] виявили слабку кругову поляризацію свічення сполуки DCM.

## 2. Експеримент

Тонкі плівки DCM та його похідних товщиною приблизно 50 нм 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<sup>4</sup> Па. Порошок DCM (чистоти 99,1%) 4-(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламініостирил)]-4Н-піран, було придбано у фірми Acros Organics (м. Гель, Бельгія). Похідні диціанометиленпірану – DCM-5, DCM-17 та DCM-18 (рис. 1) були синтезовані в лабораторії «Матеріали і технології РК-пристроїв» інституту хімії і нових матеріалів НАН Білорусі і люб'язно надані для досліджень провідним науковим співробітником Бі-

лоруського державного університету Олександром Кухтою.

Контроль товщини органічних плівок в онлайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

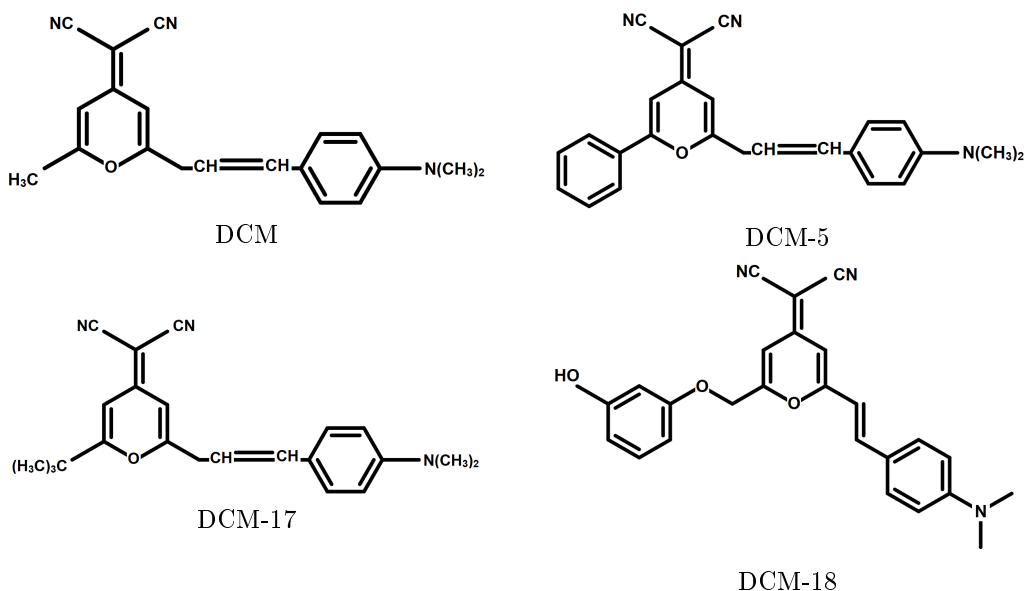


Рис. 1. Хімічна структура молекул досліджуваних тонкоплівкових органічних сполук

Спектри фотолюмінесценції вимірювали за кімнатної температури з використанням кварцових поляризаторів та портативного оптоволоконного спектрометра фірми Avantes BV (м. Апелдорн, Нідерланди) «AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS» з вхідною щілиною 25 мкм, з дифракційною ґраткою 300 штр./мм та з роздільною здатністю 1,2 нм. Детектування світла у спектрометрі здійснюється ПЗЗ-матрицею на 2048 пікселів. Для автоматизованого комп'ютерного керування спектрометром і опрацювання спектрів використовувалося спеціальне програмне забезпечення. Для отримання спектрів фотолюмінесценції зразки збуджувалися за допомогою світлодіода M365FP1, який випромінює світло на довжині хвилі 365 нм (півширина смуги випромінювання – 9 нм, вихідна потужність – 15,5 мВт, Thorlabs, Inc., м. Ньютон, США).

### 3. Результати й обговорення

Особливістю DCM, яка визначає його функціональні властивості, є одночасна присутність у складі молекули донорної та акцепторної груп, сполучених між собою ненасиченим містком (рис. 1), що призводить до помітного розділення зарядів різнойменних знаків в основному стані, яке збільшується під час збудження молекули [21]. Розділення заряду в молекулі DCM забезпечує їй значний дипольний момент і в основному, і в електронно-збудженому станах і визначає її електричні властивості [21]. З цієї ж самої причини положення смуг поглинання і флуоресценції залежить

від полярності розчинника [21]. Рівноважна геометрія в основному електронному стані допомагає зрозуміти можливу взаємодію і розташування молекул. Таку геометрію для основного електронного стану і дипольні моменти вільної молекули DCM було обчислено в попередній нашій роботі методом теорії функціоналу густини [22]. Молекула DCM майже плоска, але аліфатична частина молекули створює деякі стеричні перешкоди для щільного упакування і запобігає агрегації. Розрахунковий дипольний момент цієї молекули становить  $D = 15$  і лежить у площині молекули [22].

Спектри фотолюмінесценції виміряні в схрещеній і паралельній конфігурації поляризаторів за кімнатної температури тонких плівок DCM, DCM-5, DCM-17 та DCM-18 представлені на рис. 2–5. Для усіх зразків простежувалося свічення в області довжин хвиль світла 550–800 нм. Отримані спектри є подібними до спектрів фотолюмінесценції плівок DCM, розглянутих у попередніх наших роботах [22, 23]. Пояснення природи смуг фотолюмінесценції молекул DCM у різноманітних розчинниках добре описано в [5]. Згідно з [5], широка смуга фотолюмінесценції молекул DCM у розчинниках може бути сформованою випромінюванням з локального збудженого стану («locally excited state»), довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 560\text{--}580$  нм), стану внутрішньомолекулярного перенесення заряду («intramolecular charge transfer emitting state»,  $\lambda = 610$  нм) і скрученого внутрішньомолекулярного стану перенесення заряду («twisted intramolecular charge transfer state»,  $\lambda = 630$  нм). Відмітимо, що смуги свічення плівок DCM порівняно зі смугами свічення розчинів DCM знаходяться у червоній області спектру довжин хвиль світла внаслідок значнішої міжмолекулярної взаємодії [23–25].

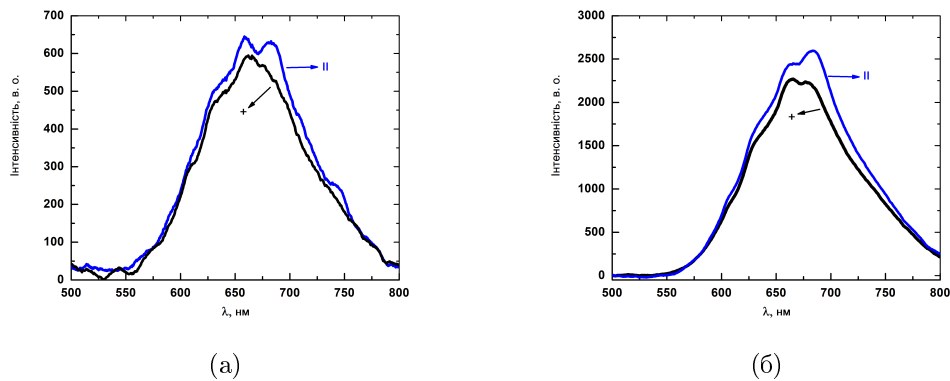


Рис. 2: Спектри фотолюмінесценції виміряні в схрещеній (+) і паралельній (||) конфігурації поляризаторів за кімнатної температури: а) тонкої плівки DCM, осадженої на підкладку, розміщену перпендикулярно до потоку пари, б) тонкої плівки DCM, осадженої на підкладку, розміщену під кутом  $10^\circ$  до потоку пари

На основі вимірювань поляризованої фотолюмінесценції ми розрахували ступінь лінійної поляризації  $\rho$ , використовуючи зазначене рівняння [26]:

$$\rho = (I_{||} - I_{+}) / (I_{||} + I_{+}), \quad (1)$$

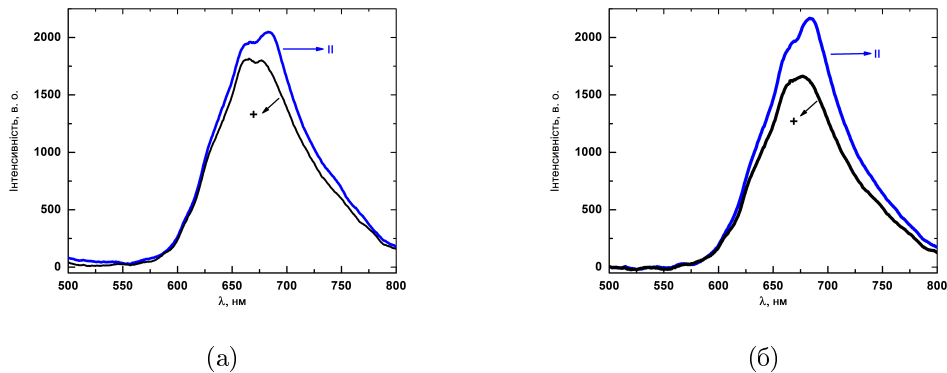


Рис. 3: Спектри фотолюмінесценції виміряні в схрещеній (+) і паралельній (||) конфігурації поляризаторів за кімнатної температури: а) тонкої плівки DCM-5, осадженої на підкладку, розміщену перпендикулярно до потоку пари, б) тонкої плівки DCM-5, осадженої на підкладку, розміщену під кутом  $10^\circ$  до потоку пари

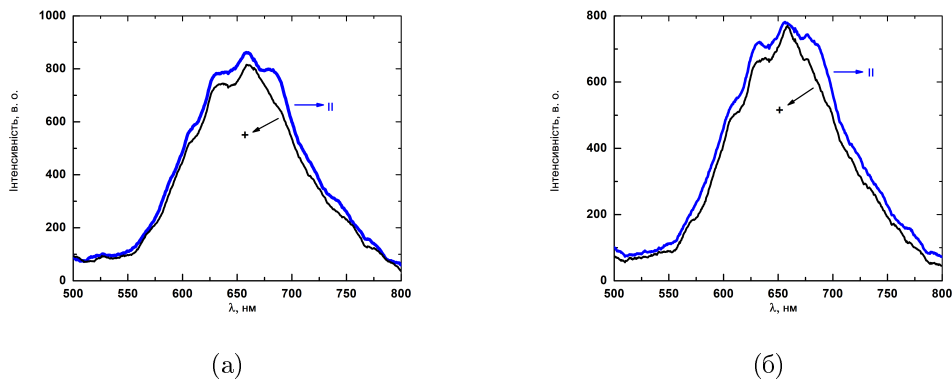


Рис. 4: Спектри фотолюмінесценції виміряні в схрещеній (+) і паралельній (||) конфігурації поляризаторів за кімнатної температури: а) тонкої плівки DCM-17, осадженої на підкладку, розміщену перпендикулярно до потоку пари, б) тонкої плівки DCM-17, осадженої на підкладку, розміщену під кутом  $10^\circ$  до потоку пари

де  $I_{||}$  та  $I_{+}$  – інтенсивність люмінесценції виміряна з використанням паралельної і схрещеної конфігурації поляризаторів, відповідно.

Ступені лінійної поляризації для тонких плівок DCM, DCM-5, DCM-17 і DCM-18, осаджених на підкладки, розміщені перпендикулярно та під кутом  $10^\circ$  до потоку пари не перевищували значень, відповідно: 0,08 та 0,09; 0,08 та 0,14; 0,06 і 0,05; 0,09 і 0,12. Відносно невеликі значення ступенів лінійної поляризації та незначні відмінності між ступенями лінійної поляризації плівок, осаджених на підкладки, розміщені перпендикулярно та під кутом  $10^\circ$  до потоку пари можна пояснити тим, що ми маємо справу з високомолекулярними органічними сполуками. Найменші

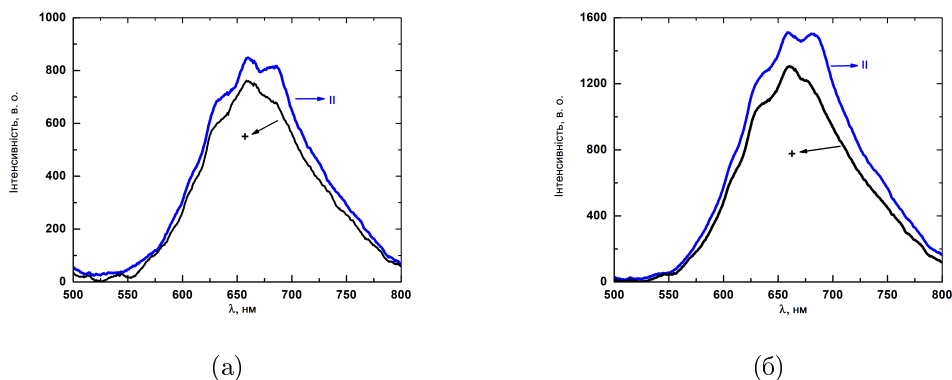


Рис. 5: Спектри фотолюмінесценції, виміряні в схрещеній (+) і паралельній (||) конфігурації поляризаторів за кімнатної температури: а) тонкої плівки DCM-18, осадженої на підкладку, розміщену перпендикулярно до потоку пари, б) тонкої плівки DCM-18, осадженої на підкладку, розміщену під кутом  $10^\circ$  до потоку пари

значення  $\rho$  отримано для плівок DCM-17, що може свідчити про їхню аморфну структуру та найнижчу з-поміж досліджуваних сполук схильність молекул DCM-17 до агрегування.

## Висновки

Тонкі плівки диціанометилєніпірану (DCM) та його похідних (DCM-5, DCM-17 і DCM-18) отримано методом термічного вакуумного випаровування на скляні підкладки, розміщені перпендикулярно та під кутом  $10^\circ$  до потоку пари осаджуваної речовини. Результати дослідження поляризованої фотолюмінесценції цих плівок представлено. Встановлено, що використання методу осадження плівок DCM, DCM-5, DCM-17 і DCM-18 під косим кутом незначно впливає на зміну величини ступеня лінійної поляризації світлення.

## Подяка

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

- 
1. Chen C.-T. Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices / C.-T. Chen // Chem. Commun.– 2004.– Vol. 16.– P. 4389–4400. doi: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.— Vol. 48.— P. 6073–6084. doi:10.1039/c2cc31581e.
3. 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.— Vol. 2014.— P. 136893 (11 pp). doi:10.1155/2014/136893.
4. 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.— Vol.6.— P. 25015 (9 pp) doi:10.1038/srep25015
5. Ravi Kumar Kanaparthi, Satyen Saha, Manjeev Singh and Akhila M (July 16th 2020). Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications [Online First], IntechOpen, doi:10.5772/intechopen.93149. Available from: <https://www.intechopen.com/online-first/photophysical-properties-of-4-dicyanomethylene-2-methyl-6-4-dimethylaminostyryl-4-em-h-em-pyran-dcm>
6. Datta K. Strain sensitivity of dielectric polarization to doping in a host: guest medium / K. Datta, P. B Deotare // *Optical Materials Express.*— 2020.— Vol.10. — P. 3021–3029. doi:10.1364/OME.404468
7. Lee S. Twisted Intramolecular Charge Transfer State of a “Push-Pull” Emitter / S. Lee, M. Jen, Y. Pang // *Int. J. Mol. Sci.*— 2020.— Vol.21.— P. 7999 (15 pp) doi:10.3390/ijms21217999
8. di Nunzio M. R. Confinement Effect of Micro- and Mesoporous Materials on the Spectroscopy and Dynamics of a Stilbene Derivative Dye / M. R. di Nunzio, G. Perenlei, A. Douhal // *Int. J. Mol. Sci.*— 2019.— Vol.20.— P. 1316 (19 pp) doi:10.3390/ijms20061316
9. Tang C. Electroluminescence of doped organic thin films / C. Tang, S. VanSlyke // *Journal of Applied Physics.*— 1989.— Vol.65.— P. 3610–3616. doi:10.1063/1.343409
10. Bondarev S. Fluorescence and electronic structure of the laser dye DCM in solutions and in polymethylmethacrylate / S. Bondarev, V. Knyukshto, V. Stepuro, A. Stupak, A. Turban // *Journal of Applied Spectroscopy.*— 2004.— Vol.71.— P. 194–201. doi:10.1023/B:JAPS.0000032874.60100.a0
11. 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.— Vol.16.— P. 709–718.
12. Tang C. W. Organic electroluminescent diodes / C. W. Tang, S. A. Van Slyke // *Applied Physics Letters.*— 1987.— Vol.51.— P. 913–915. doi:10.1063/1.98799
13. Bradley D. Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering / D. Bradley // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.*— 1996.— Vol.1.— P. 789–797. doi:10.1016/S1359-0286(96)80103-3
14. Grell M. Polarized luminescence from oriented molecular materials / M. Grell, D. D. Bradley // *Advanced Materials.*— 1999.— Vol.11.— P. 895–905. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<895::AID-ADMA895>3.0.CO;2-Y
15. Byoungchoo P. (2012). Organic light emitting devices: Chapter 3. Polarized light-emission from photonic organic light-emitting devices, Croatia: In-Tech, 43–64. doi:10.5772/54233

16. Zhou L. Highly linearly polarized light emission from flexible organic light-emitting devices capitalized on integrated ultrathin metal-dielectric nanograting / L. Zhou, Y.-F. Zhu, Q.-Y. Zhang, Y. Zhou, Y.-Z. Wang, G.-H. Zhou, H.-X. Wei, S. Shen // *Optics Express*.– 2020.– V. 28(9).– P. 13826–13836. doi:10.1364/OE.391624
17. Zhang D.-W. Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes / D.-W. Zhang, M. Li and C.-F. Chen // *Chem. Soc. Rev.*– 2020.– Vol.49.– P. 1331–1343. doi: 10.1039/c9cs00680j
18. 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.– Vol.10.– P. 9595–9601. doi:10.1021/acsami.7b18514
19. Barranco A. Perspectives on Oblique Angle Deposition of Thin Films: From Fundamentals to Devices / A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipé, A. Palmero // *Prog. Mater. Sci.*– 2016.– Vol.76.– P. 59–153. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.06.003
20. Fujiki M. Questions of Mirror Symmetry at the Photoexcited and Ground States of Non-Rigid Luminophores Raised by Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroism Spectroscopy. Part 2: Perylenes, BODIPYs, Molecular Scintillators, Coumarins, Rhodamine B, and DCM / M. Fujiki, J. R. Koe, S. Amazumi // *Symmetry*.– 2019.– Vol.11.– P. 363 (41 pp). doi:10.3390/sym11030363
21. 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.– Vol.118.– P. 37–45. doi:10.1134/S0030400X1501004X
22. Karbovnyk I. Formation of oriented luminescent organic thin films on modified polymer substrate / I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko, M. Sarzynski, A. Luchechko, I. N. Kukhta, H. Klym, A. Lugovskii // *Applied Nanoscience*.– 2019.– Vol.10.– P. 2791–2796. doi:10.1007/s13204-019-00969-8.
23. Kukhta A. V. Alignment of luminescent liquid crystalline molecules on modified PEDOT:PSS substrate / A. V. Kukhta, S. A. Maksimenko, K. M. Degtyarenko, T. N. Kopylova, B. Sadovyi, B. Turko, A. Luchechko, I. N. Kukhta, H. Klym, A. N. Lugovskii, I. Karbovnyk // *Applied Nanoscience*.– 2020.– Vol.10.– P. 5063–5068. doi:10.1007/s13204-020-01278-1.
24. Vanjinathan M. Design, Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties of DCM-Based Conjugated Polymers for Light-Emitting Devices / M. Vanjinathan, H.-C. Lin, A. S. Nasar // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.– 2012.– Vol.50.– P. 3806–3818. doi:10.1002/pola.26169
25. Vembris A. Stimulated emission and optical properties of pyraniliden fragment containing compounds in PVK matrix / A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars // *Optics and Laser Technology*.– 2017.– Vol.95.– P. 74–80. doi:10.1016/j.optlastec.2017.04.021
26. Neumann A. Opto-valleytronic imaging of atomically thin semiconductors / A. Neumann, J. Lindlau, L. Colombier, M. Nutz, S. Najmaei, J. Lou, A. D. Mohite, H. Yamaguchi, A. Hoge // *Nature Nanotechnology*.– 2017.– Vol.12.– P. 329–334.

## References

1. C.-T. Chen, *Chem. Commun.* **16**, 4389–4400 (2004). doi:10.1021/cm049679m.
2. Z. Guo, W. Zhu and H. Tian, *Chem. Commun.* **48**, 6073–6084 (2012).



- doi:10.1039/c2cc31581e.
3. R. M. El-Shishtawy, S. A. Elroby, A. M. Asiri, R. H. Hilal, *International Journal of Photoenergy*. **2014**, 136893 (11 pp) (2014). doi:10.1155/2014/136893.
  4. C. Wang, H. Huang, B. R. Bunes, N. Wu, M. Xu, X. Yang, L. Yu, L. Zang, *Scientific Reports*. **6**, 25015 (9 pp) (2016). doi:10.1038/srep25015
  5. K. K. Ravi, S. Satyen, S. Manjeev, M. Akhila, *Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications* (IntechOpen, Croatia, 2020) doi:10.5772/intechopen.93149.
  6. K. Datta, P. B Deotare, *Optical Materials Express*. **10**, 3021–3029 (2020). doi:10.1364/OME.404468
  7. S. Lee, M. Jen, Y. Pang, *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 7999 (15 pp) (2020). doi:10.3390/ijms21217999
  8. M. R. di Nunzio, G. Perenlei, A. Douhal, *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 1316 (19 pp) (2019). doi:10.3390/ijms20061316
  9. C. Tang, S. VanSlyke, *Journal of Applied Physics*. **65**, 3610–3616 (1989). doi:10.1063/1.343409
  10. S. Bondarev, V. Knyukshto, V. Stepuro, A. Stupak, A. Turban, *Journal of Applied Spectroscopy*. **71**, 194–201 (2004). doi:10.1023/B:JAPS.0000032874.60100.a0
  11. Y.-S. Yao, J. Xiao, X.-S. Wang, Z.-B. Deng, B.-W. Zhang, *Applications Advanced Functional Materials*. **16**, 709–718 (2006).
  12. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Applied Physics Letters*. **51**, 913–915 (1987). doi:10.1063/1.98799
  13. D. Bradley, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **1**, 789–797 (1996). doi:10.1016/S1359-0286(96)80103-3
  14. M. Grell, D. D. Bradley, *Advanced Materials*. **11**, 895–905 (1999). doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<895::AID-ADMA895>3.0.CO;2-Y
  15. P. Byoungchoo, . *Organic light emitting devices: Chapter 3. Polarized light-emission from photonic organic light-emitting devices*, (IntechOpen, Croatia, 2012), 43–64. doi:10.5772/54233
  16. L. Zhou, Y.-F. Zhu, Q.-Y. Zhang, Y. Zhou, Y.-Z. Wang, G.-H. Zhou, H.-X. Wei, S. Shen, *Optics Express*. **28**(9), 13826–13836 (2020). doi:10.1364/OE.391624
  17. D.-W. Zhang, M. Li and C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1331–1343 (2020). doi:10.1039/c9cs00680j
  18. A. Salehi, Y. Chen, X. Fu, C. Peng, F. So, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **10**, 9595–9601 (2018). doi:10.1021/acsami.7b18514
  19. A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipé, A. Palmero, *Prog. Mater. Sci.* **76**, 59–153 (2016). doi:10.1016/j.pmatsci.2015.06.003
  20. M. Fujiki, J. R. Koe, S. Amazumi, *Symmetry*. **11**, 363 (41 pp) (2019). doi:10.3390/sym11030363
  21. O. K. Bazyl, V. A. Svetlichnyi, *Opt. Spectrosc.* **118**, 37–45 (2015). doi:10.1134/S0030400X1501004X

22. I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko, M. Sarzynski, A. Luchechko, I. N. Kukhta, H. Klym, A. Lugovskii, *Applied Nanoscience*. **10**, 2791–2796 (2019). doi:10.1007/s13204-019-00969-8.
23. A. V. Kukhta, S. A. Maksimenko, K. M. Degtyarenko, T. N. Kopylova, B. Sadovyi, B. Turko, A. Luchechko, I. N. Kukhta, H. Klym, A. N. Lugovskii, I. Karbovnyk, *Applied Nanoscience*. **10**, 5063–5068 (2020). doi:10.1007/s13204-020-01278-1.
24. M. Vanjinathan, H.-C. Lin, A. S. Nasar, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **50**, 3806–3818 (2012). doi:10.1002/pola.26169
25. A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars, *Optics and Laser Technology*. **95**, 74–80 (2017). doi:10.1016/j.optlastec.2017.04.021
26. A. Neumann, J. Lindlau, L. Colombier, M. Nutz, S. Najmaei, J. Lou, A. D. Mohite, H. Yamaguchi, A. Hoge, *Nature Nanotechnology*. **12**, 329–334 (2017).

Статтю отримано: 11.10.2021

Прийнято до друку: 18.11.2021

## Polarized photoluminescence of dicyanomethylene pyran and its derivatives thin films obtained by the oblique angle deposition technique

I. Karbovnyk<sup>1</sup>, B. Turko<sup>1</sup>, V. Vasil'yev<sup>1</sup>, A. Kukhta<sup>2</sup>,  
O. Kushnir<sup>1</sup>, H. Klym<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv  
Dragomanova St., 50, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: oleksiy.kushnir@lnu.edu.ua*

<sup>2</sup> *Belarusian State University  
Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus*

<sup>3</sup> *Lviv Polytechnic National University  
Bandera St., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The oblique angle deposition method of thin organic films can be used in the production of OLED devices with an approximately 30% increase in quantum efficiency. During the adsorption of the evaporating substance on the substrate, islands are formed. If the substrate is located at an oblique angle to the flow of vapor, these islands shade some part of the substrate and prevent the flow of vapor into the shaded area. This leads to an ordered, porous and columnar growth of the film. In this paper, we study how the specifics of this method affects polarized photoluminescence from thin films of dicyanomethylenepyran and its derivatives. We compare the samples obtained using the method of thermal vacuum evaporation on glass substrates in two different geometries: placed perpendicularly and at 10 degrees angle to the flow of the precipitated substance vapor. A characteristic feature of DCM, which determines its functional properties, is the simultaneous presence of donor and acceptor groups connected by an unsaturated bridge in the molecule. This leads to a noticeable separation of charges of different signs in the ground state, which increases with excitation. Charge separation in the DCM molecule provides it with a significant dipole moment both in the ground and in the electronically excited states and determines its electrical properties. For the same reason, the positions of the absorption and fluorescence bands depend on the polarity of the solvent. Equilibrium geometry in the ground electronic state helps to understand the possible interaction and location of molecules. Photoluminescence spectra of DCM, DCM-5, DCM-17 and DCM-18 thin films were measured in a crossed and parallel configuration of polarizers at room temperature. In the region of light wavelengths of 550-800 nm we observed a glow for all samples. The degrees of linear polarization for DCM thin films have relatively small values and there are insignificant differences between the degrees of linear polarization of films deposited on substrates are placed perpendicularly and at a small angle. It is established that the use of the method of deposition of DCM, DCM-5, DCM-17, and DCM-18 films at an oblique angle has a rather small effect on the change in the of the degree of luminescence linear polarization.

**Key words:** dicyanomethylenepyran, dicyanomethylenepyran derivatives, photoluminescence, polarization, oblique deposition, thin films.