

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕМАТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ, ДОПИРОВАННОЙ МЕТИЛОВЫМ КРАСНЫМ

Хейдари Акбар, Зиармал Мавла Хан, С. И. Кучеев

(Статья представлена членом редакционной коллегии А. В. Носковым)

Белгородский национальный исследовательский университет,
г. Белгород, ул. Победы, 85, 308015, Россия

E-mail: kucheev@bsu.edu.ru

Аннотация. Экспериментально исследован фотогальванический эффект в симметричной, без ориентирующих покрытий, нематической ячейке с азокрасителем метиловым красным. Показано, что без внешнего электрического поля, под действием света ячейка генерирует электрический ток ($\sim 10^{-8} A/cm^2$), зависящий от спектра облучения, на два порядка больше тока нематической ячейки без красителя при тех же условиях облучения. Полярность фототока зависит от направления освещения ячейки. Анализ температурной зависимости фототока указывает на возможный активационный механизм переноса носителей заряда с энергией активации 0,7 – 2 эВ для разных толщин нематической ячейки. Предполагается, что имеют место, как минимум, два зарядовых процесса с характерными временами, различающимися на несколько порядков. Первый связывается с фотоэффектом в прозрачных электродах In_2O_3 , тогда как, второй обусловлен пространственным разделением зарядов и носит диффузионный характер. Установлено влияние фазового перехода на фототок, как в ячейке с чистым нематиком, так и в нематических ячейках с метиловым красным, что обусловлено возникновением сильно рассеивающего переходного состояния жидкого кристалла.

Ключевые слова: азокраситель, метиловый красный, жидкий кристалл, фоторефрактивный эффект

Для цитирования: Хейдари Акбар, Зиармал Мавла Хан, Кучеев С. И. 2022. Фотогальванический эффект в нематической ячейке, допированной метиловым красным. Прикладная математика & Физика. 54(1): 60–67.

DOI 10.52575/2687-0959-2022-54-1-60-67

FOTOGALVANIC EFFECT IN NEMATIC CELL DOPED BY METHIL RED

Haidari Akbar, Ziarmal Mawla Khan, Sergei Kucheev

(Article submitted by a member of the editorial board A. V. Noskov)

Belgorod National Research University,
85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: kucheev@bsu.edu.ru

Received March, 02, 2022

Abstract. The photovoltaic effect in a symmetrical, without orienting coatings, nematic cell with an azo-dye methyl red has been experimentally studied. It is shown that without an external electric field, under the action of light, the cell generates an electric current ($\sim 10^{-8} A/cm^2$), depending on the irradiation spectrum, two orders of magnitude greater than the current of a nematic cell without dye under the same irradiation conditions. The polarity of the photocurrent depends on the direction of illumination of the cell. An analysis of the temperature dependence of the photocurrent indicates a possible activation mechanism for the transfer of charge carriers with an activation energy of 0.7–2 eV for different thicknesses of the nematic cell. It is assumed that there are at least two charge processes with characteristic times that differ by several orders of magnitude. The first is associated with the photoelectric effect in transparent In_2O_3 electrodes, while the second is due to the spatial separation of charges and is of a diffusion nature. The influence of the phase transition on the photocurrent, both in a cell with a pure nematic and in nematic cells with methyl red, is established, which is due to the appearance of a strongly scattering transition state of the liquid crystal.

Key words: azo-dye, methyl red, liquid crystal, photorefractive effect

For citation: Haidari Akbar, Ziarmal Mawla Khan, Kucheev C. I. 2022. Fotogalvanic effect in nematic cell doped by methil red. Applied Mathematics & Physics. 54(1): 60–67. (in Russian) DOI 10.52575/2687-0959-2022-54-1-60-67

1. Введение. Генерация носителей заряда в средах под действием света является распространенным физическим явлением. При соответствующем пространственном разделении этих зарядов может решаться широкий спектр прикладных задач, таких как, например, сохранение энергии в виде органических веществ при фотосинтезе или получение электрической энергии в солнечных элементах, и другие

[14]. В жидких кристаллах (жк) фотогенерация носителей заряда интересна с точки зрения осуществления фоторефрактивного эффекта [4], потенциально пригодного для приборов изменения параметров фронта световой волны [9]. Особый интерес представляют жидкие кристаллы, допированные красителями, в которых благодаря значительной анизотропии показателя преломления присущей жк [1], а также возможности селективным образом воздействовать световой волной на молекулы красителя (пигмента) [12], включая конформационное изменение молекул или светоиндуцированную адсорбцию красителя на поверхности [16], достижима эффективная модуляция света. Одним из сопутствующих эффектов протекания зарядовых процессов может служить фотогальванический эффект. Согласно имеющейся литературе, изучение последнего в основном концентрируется в свете выяснения и установления механизмов фоторефрактивного эффекта. Как самостоятельный и независимый эффект, происходящий в конкретных жидкокристаллических средах, исследован недостаточно. Такому состоянию дел, по мнению авторов, есть некоторые причины. Как известно, для эффективной записи голограмм прикладываются электрические поля [10, 11, 6]. Как считается, эти поля растягивают фотогенерированные заряды, и тем самым способствуют переориентации молекул жидкого кристалла. Очевидно, что воздействие полей, как постоянных, так и переменных [8], на жидкокристаллическую среду может маскировать детали фотогальванического эффекта. Другим экспериментальным фактом, не улучшающим ситуацию с выяснением механизмов фотогальванического эффекта, является использование ориентирующих покрытий, например, полиимидов [2], причем часто с разными свойствами на поверхностях обоих электродов в одной и той же ячейке. Последние являются твердотельными средами, часто с полупроводниковыми свойствами, что естественным образом приводит к эффективной генерации собственных носителей заряда под действием света [3]. Поэтому целью предлагаемой работы было экспериментально изучить «чистый» фотогальванический эффект в нематической ячейке с азокрасителем в условиях отсутствия внешнего электрического поля и без использования каких-либо ориентирующих пленок.

2. Эксперимент. Эксперименты проводились на установке, схематический вид которой представлен на рис. 1 а. Для генерации фототока в жк ячейках использовался источник света с постоянной интенсивностью излучения. Спектр излучения этого источника света, а также спектры поглощения светофильтров, использованных в данной работе, представлены на рис. 1 б. Жидкокристаллические ячейки выполнялись симметричными из стеклянных подложек, на которых были нанесены электропроводящие прозрачные пленки In_2O_3 (ITO). Толщина жк слоя в ячейках задавалась фторопластовыми прокладками и лежала в пределах 5–100 мкм. С целью контроля полярности фототока собирающий электрод (1) ячеек устанавливался в направлении к источнику света, рис. 1 а. Площадь освещаемого источником света участка жк ячейки была около 2 см^2 .

В работе исследовались фототоки в ячейках, заправленные нематиком 5CB, который допировался красителем метиловым красным (MR). Заправка ячеек осуществлялась в нематической фазе. Полоса поглощения MR, в среднем, приходится на длины волн света около 480–500 нм [17], что отмечено на рис. 1 б. На данном этапе исследований была использована только одна концентрация красителя MR в нематике, а именно, около 1% по весу. При температурных измерениях фототока в ячейках скорость изменения температуры поддерживалась около $\sim 0,2$ град/мин. Исходная ориентация молекул жк на поверхностях электродов специально не задавалась. Вследствие этого, в ячейках формировалась неоднородная ориентация нематика, рис. 1 с, где местами могут просматриваться участки гомеотропной ориентации, а также участки с некоторым преимущественным направлением ориентации директора в плоскости ячейки. Подобный тип ориентации нематика, для толщин жк слоя, указанных выше, наблюдался практически во всех ячейках, что контролировалось поляризационным микроскопом.

Рассмотрим фотоэлектрическую реакцию жк ячейки с красителем на включение и выключение источника света. На рис. 1 d представлена типичная осциллограмма фотоэлектрического ответа жк ячейки с красителем на включение и выключение источника света независимо от выбора светофильтра из указанного выше набора. На осциллограммах наблюдаются три характерных участка. Первый соответствует моменту включения источника света, при котором наблюдается пик фототока (С1) с положительной полярностью. Этот пик можно связать с током заряда жк ячейки (конденсаторный ток) при «подключении» некоторого внутреннего «фото-источника» напряжения. Время нарастания сигнала порядка 10–20 мс. Это время измерялось также с использованием импульсного источника света (галогенная лампа). Из анализа фронтов нарастания фототоков и интенсивности света источников вытекает, что это время скорей является ограничением снизу (электрическими цепями включения источника света и регистрации фототока) реального характеристического времени физического процесса генерации зарядов, которое, по всей видимости, значительно меньше.

На втором участке полярность фототока меняется на противоположную, и его величина выходит на постоянное значение с некоторой амплитудой I, рис. 1 d. Другими словами, на этом участке «источник» фототока подключен «минусом» к собирающему измерительному электроду 1 жк ячейки, рис. 1 а. Характерное время нарастания величины сигнала около 10 секунд, что, как видно, на три порядка больше характерного времени нарастания первого пика (рис. 1 с).

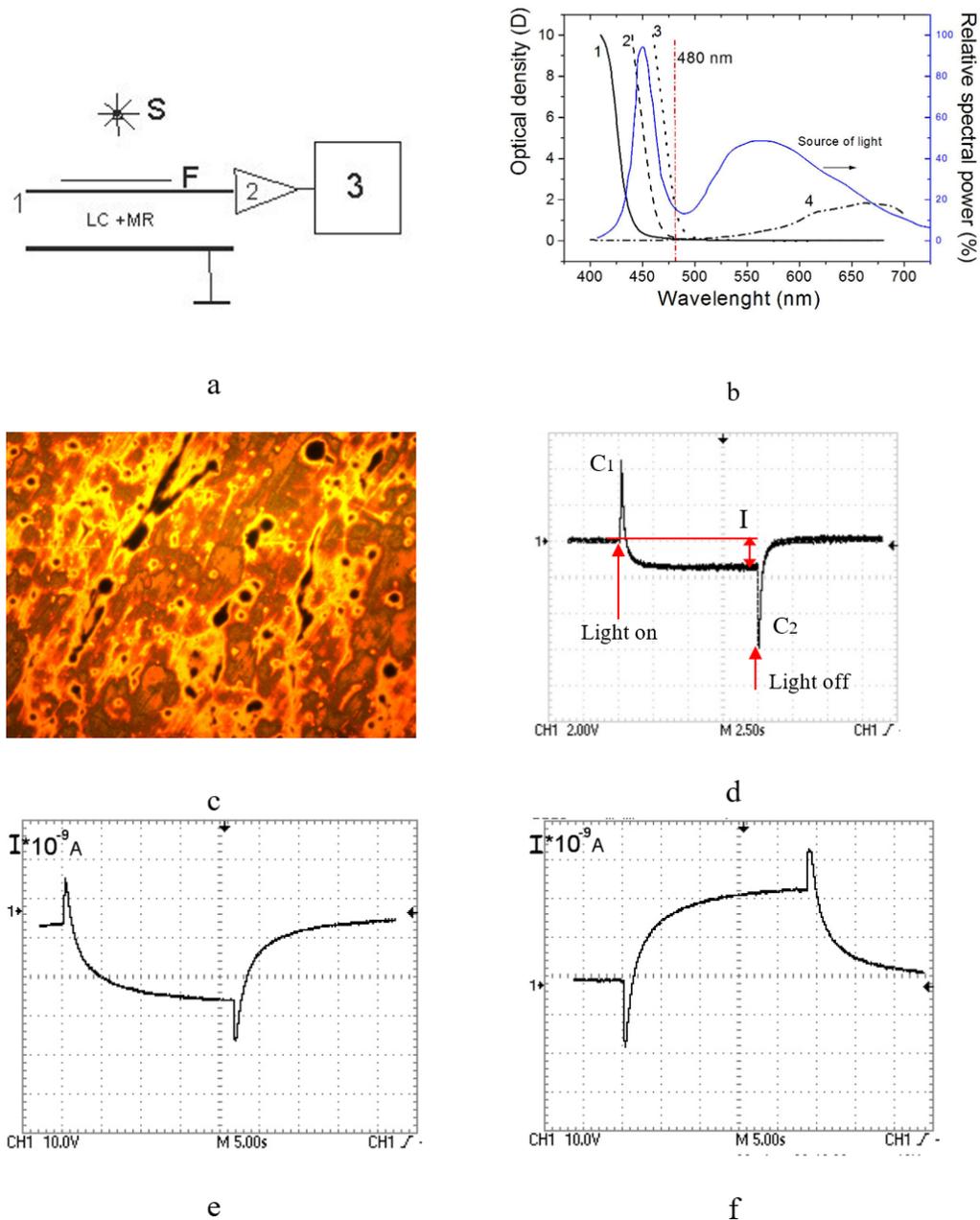


Рис. 1. Общие условия эксперимента. а – схематический вид экспериментальной установки, 1 – собирающий электрод жк ячейки (второй электрод жк ячейки заземлён), F – светофильтр, S – источник света, 2 – усилитель, 3 – осциллограф, б – спектры пропускания светофильтров (1 – ЖС12, 2 – ЖС16, 3 – ЖС17, 4 – СЖС20) и излучения источника света; в – вид участка ячейки с нематиком 5СВ допированным азокрасителем метиловым красным в поляризационном микроскопе, толщина жк слоя 20 мкм; д – Типичная осциллограмма временной развёртки фотоответа нематической ячейки допированной MR на возбуждение светом, I – стационарный ток. Скорость развёртки 0,5с/дел. е, ф – Зеркальный «переворот» осциллограммы фототока ячейки при изменении направления её освещения. Скорость развёртки 1 с/дел

Fig. 1. Common conditions of the experiment. а – Schematic view of the experimental setup. 1 – collecting electrode of the LCD cell (the second electrode of the LCD cell is grounded). F – light filter. S – source of light. 2 – amplifier. 3 – oscilloscope. б – Transmission spectra of light filters (1 – ZhS12, 2 – ZhS16, 3 – ZhS17, 4 – SZhS20) and radiation of the light source. в – View of the cell area with nematic 5CB doped with azo-dye methyl red in a polarizing microscope. The thickness of the LCD layer is 20 microns. д – A typical oscillogramme of the time base of the photoresponse of a nematic cell doped with MR to light excitation. I – stationary current. Sweep rate 0.5 s/div. е, ф – Mirror «reversal» of the cell photocurrent oscillogram when the direction of its illumination changes. Sweep rate 1 s/div

Принимая во внимание столь значительную разницу в характерных временах изменения фототока на первом и втором участках, и разную полярность этих фототоков, можно предположить, что в фотогальваническом эффекте имеют место, как минимум, два физических процесса генерации носителей заряда и их переноса.

При выключении источника освещения (третий участок) наблюдается пикообразное увеличение тока (рис. 2 с), что можно интерпретировать конденсаторным током разряда жк ячейки, причем именно того же самого «конденсатора», который заряжался при первом пике фототока С1. Далее ток релаксирует к нулю, рис. 1 d, с таким же характерным временем, как это имело место на втором участке в период действия излучения.

Если изменить направление освещения жк ячейки, и свет направить через заземленный электрод, то в этом случае осциллограммы фототока будут зеркально переворачиваться, рис. 1 e, f. Это согласуется с тем, что интенсивность фотоэффекта на разных электродах различна и концентрация ионов, генерированных светом, падает в направлении от более освещенного электрода.

Сравним фототоки ячеек с чистым нематиком и содержащим краситель при освещении их через один и тот же набор светофильтров. Постоянный ток I жк ячейки с MR демонстрирует зависимость от спектра световых волн, прошедших через соответствующий светофильтр, рис. 2 а. Видно, что амплитуда I заметно уменьшается с увеличением длин волн света при применении светофильтров в последовательности $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Фототок жк ячейки без красителя демонстрирует аналогичное уменьшение для той же последовательности светофильтров, рис. 2 b, при этом величина фототока более чем на два порядка меньше фототоков в ячейке с красителем. Характерные времена нарастания и релаксации фототоков, как для нематика с MR, так и чистого нематика лежат практически в одном диапазоне.

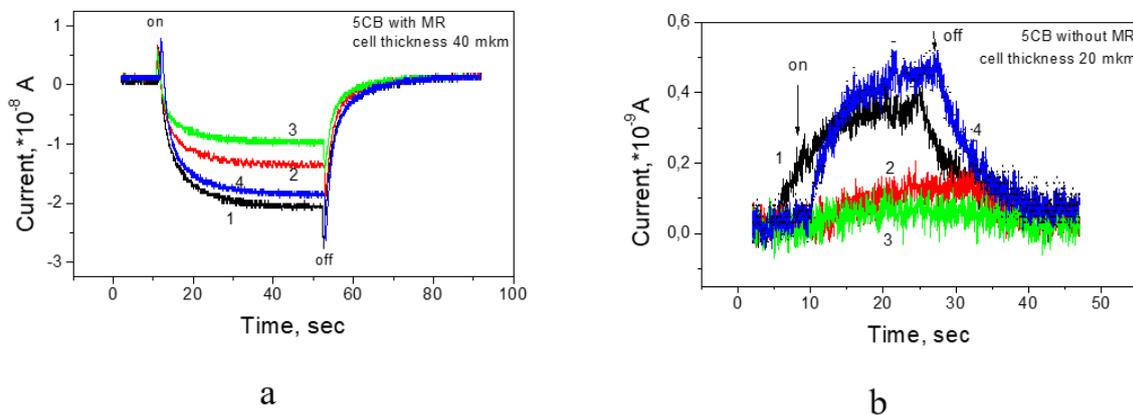


Рис. 2. Фототоки жк ячеек для разных участков видимого диапазона спектра. а – осциллограммы фототоков жк ячейки с красителем для разных светофильтров (1, 2, 3, 4 рис. 1 b), б – фототоки в жк ячейке без красителя для тех же светофильтров (1, 2, 3, 4)

Fig. 2. Photocurrents of LC cells for different parts of the visible range of the spectrum. a – oscillograms of photocurrents of an LC cell with a dye for different light filters (1, 2, 3, 4 Fig. 1 b), b – photocurrents in the LC cell without dye for the same light filters (1, 2, 3, 4)

Отметим, что для жк ячейки без красителя: (1) полярность фототоков для данных светофильтров имеет положительный знак, и (2) амплитуды конденсаторных токов при включении и выключении источника света наблюдаются на уровне шумов при комнатной температуре, и слегка увеличиваются при температурах близких к температуре фазового перехода, рис. 5 e.

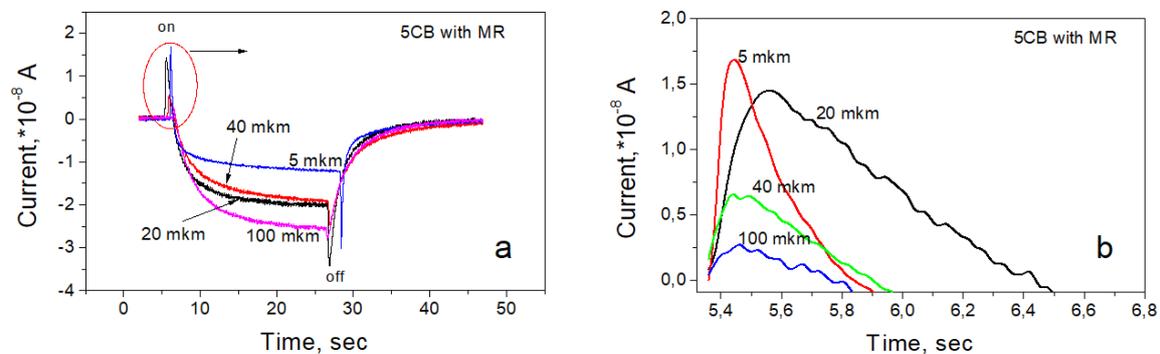


Рис. 3. Влияние толщины жк слоя на фототок. а – фототоки жк ячейки с красителем с разной толщиной слоя жк. б – осциллограммы первого пика фототоков (C1) для ячеек разной толщины. Комнатная температура. Светофильтр 2

Fig. 3. Influence of the thickness of the LC layer on the photocurrent. a – photocurrents of an LC cell with a dye with different thicknesses of the LC layer, b – oscillograms of the first peak of photocurrents (C1) for cells of different thicknesses. Room temperature. Lightfilter 2

На рис. 3 представлены осциллограммы фототоков в жк ячейках с MR с разной толщиной слоя жк. Из приведенных иллюстраций вытекают два вывода. Первый касается величины пиков фототоков. С уменьшением толщины ячейки величина пиков C1 и C2 увеличивается, рис. 3 б. Это косвенно согласуется с предположением, что эти пики соответствуют токам заряда и разряда конденсатора, в роли которого выступает жк ячейка, при подключении или отключении «фотогальванического источника», поскольку с уменьшением толщины жк ячейки емкость её растет [14, 15]. Второй вывод касается влияния толщины жк слоя на величину стационарного тока I. Хорошо видно, что с ростом толщины жк слоя проявляется тенденция увеличения стационарного тока.

Поглощение чистого 5CB, при котором возможна генерация носителей заряда, лежит в ультрафиолетовой области спектра [7]. Из-за поглощения светофильтрами, а также, практически отсутствием ультрафиолетовой составляющей в спектре излучения источника света, появлением носителей из-за непосредственной ионизации молекул 5CB, а также молекул метилового красного, можно пренебречь.

Принимая во внимание характерное время нарастания величины фототока первого конденсаторного пика C1, которое практически не зависит от толщины жк слоя, рис. 3 б, можно предположить, что фототок на данном участке (первый конденсаторный пик) фотогальванического эффекта можно связать с фотоэффектом в ИТО электродах [13, 5]. В этом случае при переносе электронов в плотный слой двойного электрического слоя (ДЭС) жидкого кристалла электронейтральность ДЭС нарушается, причем в сторону отрицательного значения, при этом сам электрод ИТО приобретает положительную полярность. В результате такого процесса возникает ЭДС. Фотоэффект имеет место на обоих электродах ИТО. Однако в данной геометрии эксперимента, рис. 1 б, из-за поглощения света в слое жидкого кристалла, как для чистого, так и содержащего MR, ЭДС заземленного электрода будет всегда меньше ЭДС собирающего электрода. Поэтому результирующая ЭДС, которая заряжает жк ячейку, как конденсатор, будет иметь положительную полярность, что регистрируется на осциллограммах на начальном этапе развития фотогальванического эффекта (первый участок), рис. 3 б.

Второй процесс в фотогальваническом эффекте связан с разделением зарядов в объеме и развивается одновременно с первым. На диффузионный механизм этого процесса косвенно указывают характерные времена установления стационарного тока I. Мы предполагаем, что ионы обоих знаков образуются по всему объёму жк слоя вследствие диссоциации некоторых примесных молекул АВ по механизму $MR^* + AB \rightarrow MR + A^+ + B^-$, где MR^* – фотовозбужденные молекулы метилового красного, A^+ и B^- – ионы. Распределение концентрации ионов соответствует поглощению света.

На рис. 4 представлены температурные зависимости стационарного фототока в ячейке с красителем. Видно, что в приведенных на графике осях имеет место хорошая линейная аппроксимация экспериментальных данных. Это может говорить об активационном механизме переноса зарядов в режиме стационарного фототока I в жк ячейках с MR. Энергия активации лежит в пределах 0,7 – 2 эВ при уменьшении толщины слоя жк от 100 мкм до 5 мкм. Увеличение энергии активации можно связать с увеличением параметра порядка жидкокристаллической среды, навязанное поверхностью.

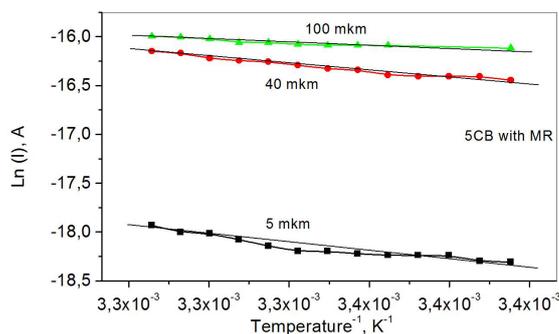


Рис. 4. Зависимость логарифма фототока I в нематических ячейках с MR от обратной величины температуры. Светофильтр 2

Fig. 4. Dependence of the logarithm of the photocurrent I in nematic cells with MR on the reciprocal of the temperature. Lightfilter 2

Влияние изменения упорядоченности жк среды на процессы фотогенерации зарядов, как в ячейке с чистым нематиком, так и в жк ячейке с красителем, явным образом обнаруживается при фазовом переходе жк – изотропная жидкости. На рис. 5 представлены осциллограммы стационарного фототока в момент фазового перехода. Видно, что для нематика с красителем и без красителя при фазовом переходе (нагрев, рис. 5 а, б, д) имеет место увеличение тока, тогда как при охлаждении рис. 5 с, е, имеет место уменьшение тока. Особенности поведения фототоков мы связываем с зарождением в момент

фазового перехода большого количества микрокапель другой фазы, рис. 5 f. Такая среда с микрокаплями дополнительно рассеивает свет, что влияет на оба процесса генерации и переноса зарядов, а именно, на фотоэффект в электродах и пространственное разделение зарядов, при этом не исключены эффекты захвата и высвобождения зарядов в ловушках, в качестве которых могут выступать дефекты ориентации директора на границе жк/изотропная жидкость на суммарной поверхности микрокапель.

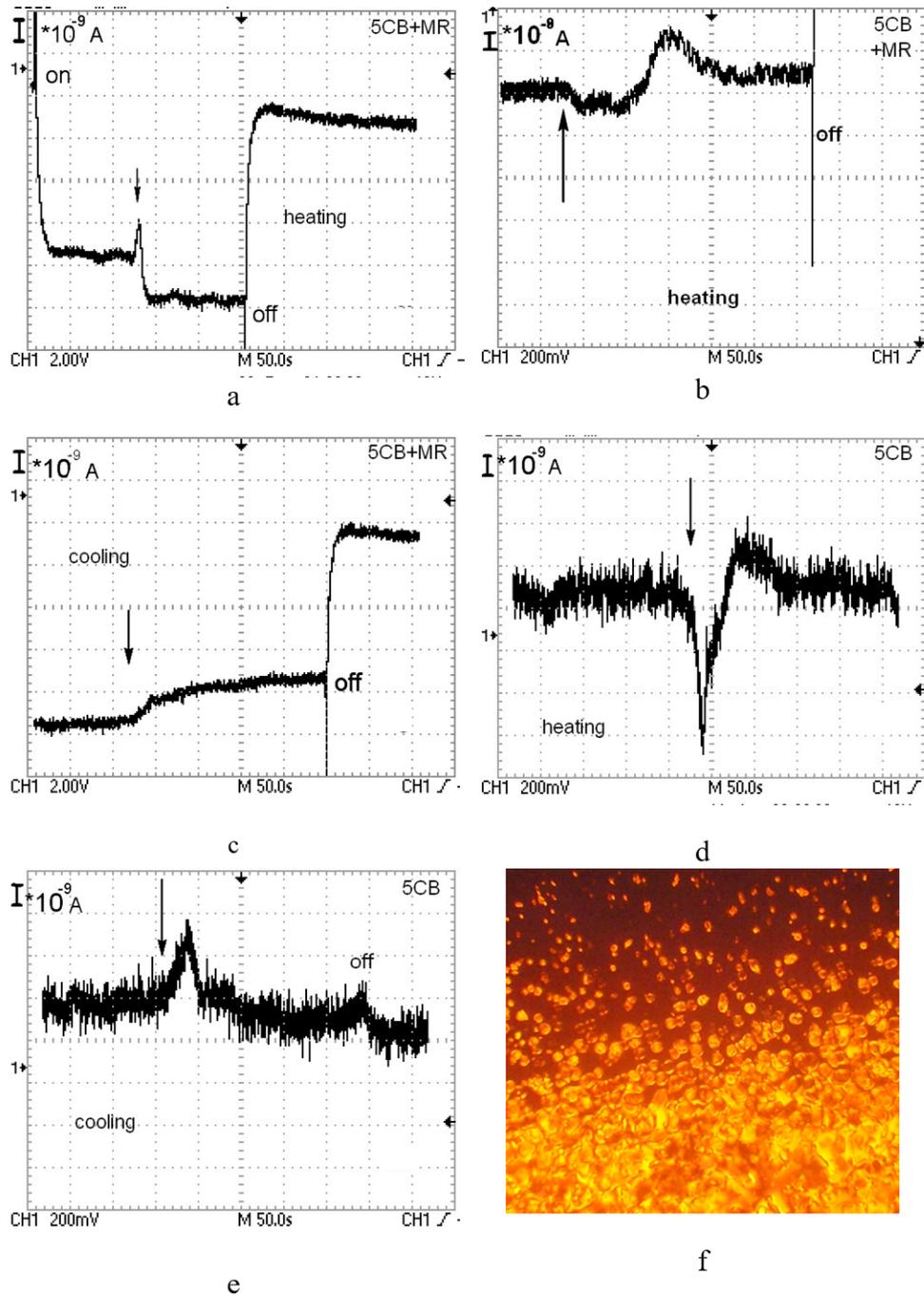


Рис 5. Временные развёртки фототоков в нематической ячейке при фазовом переходе (отмечен стрелкой). Светофильтр 2. Скорость развёртки 10 сек/дел. а, b, d – нагрев; c, e – охлаждение; e – микрокапли в нематике с MR при фазовом переходе

Fig. 5. Time sweeps of photocurrents in a nematic cell during a phase transition (marked with an arrow). Light filter 2. Sweep rate 10 sec/div. a, b, d – heating; c, e – cooling; e – microdroplets in a nematic with MR at a phase transition

3. Заключение. В работе экспериментально показано, что симметричная ячейка с прозрачными электродами In_2O_3 , заправленная нематиком 5CB допированным азокрасителем метиловым красным при облучении светом генерирует ток с плотностью около 10^{-8} A/cm^2 , проявляя тенденцию к увеличению при увеличении толщины жк слоя. Полярность фототока зависит от направления освещения

ячейки. Температурная зависимость фототока указывает на возможный активационный механизм переноса носителей заряда с энергией активации 0,7 – 2 эВ для разных толщин нематической ячейки. Предполагается, что имеют место, как минимум, два зарядовых процесса. Первый связывается с фотоэффектом в прозрачных электродах In_2O_3 , тогда как второй обусловлен пространственным разделением зарядов и носит диффузионный характер.

References

1. Blinov L. M., Chigrinov V. G. 1993. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. New York. Springer, 464.
2. Boichuk V., Kucheev S., Parka J. et al. 2001. Surface-mediated light-controlled Friedericksz transition in a nematic liquid crystal cell. *J. Appl. Phys.*, 90: 5963–5967.
3. Budagovsky I. A., Zolot'ko A. S., Lobanov A. N., Smayev M. P., Tskhovrebov A. M., Averyushkin A. S., Barnik M. I. 2010. Study of the photocurrent in liquid crystal cells exhibiting the photorefractive effect. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 37: 49–55.
4. Gunter P., Huignard Jean-P. 2007. *Photorefractive Materials and Their Applications*. New York. Springer, 626.
5. Habibpournmoghadam A. 2020. Photorefractive effect in NLC cells caused by anomalous electrical properties of ITO electrodes. *Crystals*, 10: 900(17pp).
6. Klysubun P., Idebetoum G. 2002. On the possible correlation between dark conductivity, photoconductivity, and photorefractivity in dye-doped nematic liquid crystals. *Journal of applied physics*, 92(5): 2528–2533.
7. Legge C. H., Mitchell G. R. 1992. Photo-induced phase transitions in azobenzene-doped liquid crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25: 492–499.
8. Lucchetti L., Gentili M., Simoni F. 2006. Colossal optical nonlinearity induced by a low frequency external electric field in dye-doped liquid crystals. *OPTICS EXPRESS*, 14(6): 2236–2241.
9. Lucchetti L., Di Fabrizio M., Francescangeli O., Simoni F. 2004. Colossal optical nonlinearity in dye doped liquid crystals. *Optics Communications*, 233: 417–424.
10. Lucchetti L., Simoni F. 2014. Role of space charges on light-induced effects in nematic liquid crystals doped by methyl red. *PHYSICAL REVIEW E*, 89: 032507(5pp).
11. Matczyszyn K., Bartkiewicz S., Sahraoui B. 2002. A new holographic system: liquid crystal doped with photochromic molecules. *Optical Materials*, 20: 5–61.
12. Ptak A., Der A., Toth-Boconadi R., Naser N. S., Frackowiak D. 1997. Photocurrent kinetics (in the microsecond time range) of chlorophyll la, chlorophyll lb and stilbazolium merocyanine solutions in a nematic liquid crystal located in an electrochemical cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104: 133–139.
13. Puetz J., Aegerter M.A., Guzman G. 2004. Chemical nanotechnology for transparent conducting coatings on thin glass and plastic foil substrates. *Proceeding 13-th Advanced Display Technologies-2004, Raubichi, Belarus*, 36–45.
14. O'Regan B., Gratzel M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353: 737–739.
15. Suwada A., Tarumi K., Naemura S. 1999. Effects of double electric layer and space charge polarization by plural kinds of ions on complex dielectric constant of liquid crystal materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38: 1418–1422.
16. Wu S. T., Chen Y. S., Guo J. H., Fuh A. Yi. G. 2006. Fabrication of twisted nematic gratings using polarization hologram based on azo-dye doped liquid crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(12): 9146–9151.
17. Wu P. C., Hou C. T., Hsiao Y. C., Lee W. 2014. Influence of methyl red as a dopant on the electrical properties and device performance of liquid crystals. *OPTICS EXPRESS*, 22(25):31347–31355.

Конфликт интересов: о потенциальном конфликте интересов не сообщалось.

Conflict of interest: no potential conflict of interest related to this article was reported.

Получена 02.03.2022

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Хейдари Акбар – магистрант Белгородского государственного национального исследовательского университета

ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

E-mail: 1342727@bsu.edu.ru

Зиармал Мавла Хан – магистрант Белгородского государственного национального исследовательского университета

ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

E-mail: 1438345@bsu.edu.ru

Кучеев Сергей Иванович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики Белгородского государственного национального исследовательского университета

 <http://orcid.org/0000-0002-1623-2063>

ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

E-mail: kucheev@bsu.edu.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Haidari Akbar – undergraduate Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Ziarmal Mawla Khan – undergraduate Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Kucheev Sergey – PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics Belgorod National Research University position, Belgorod National Research University, Belgorod, Russia