ІНСТИТУТ ФІЗИКИ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

ВЕРБИЦЬКИЙ АНАТОЛІЙ БОРИСОВИЧ

УДК 535.37; 539.21; 620.3

ФОТОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Спеціальність: 01.04.07 - Фізика твердого тіла.

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук
Київ — 2026 рік

Дисертацією є наукова доповідь. Роботу виконано в Інституті фізики Національної Академії наук України.

Офіційні опоненти:
Член-корреспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Джаган Володимир Миколайович**, Інститут фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН України, в.о. заступника директора з наукової роботи;

Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Єлісєєв Євген Анатолійович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач Відділу функціональних оксидних матеріалів;

Доктор хімічних наук, професор **Савченко Ірина Олександрівна**, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувачка Кафедри хімії високомолекулярних сполук.

Захист відбудеться «4» червня 2026 р. о 14:30 на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України (просп. Науки, 46, головний корпус, конференц-зал) із використанням засобів конференції Zoom у режимі реального часу. Ідентифікатор конференції буде розміщено за покликнням: http://www.iop.kiev.ua/ua/zahist-disertacj/

Із дисертацією можна ознайомитися на офіційному сайті Інституту фізики НАН України: http://www.iop.kiev.ua та у Науковій бібліотеці Інституту фізики НАН України, за адресою: Просп.Науки, 46.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01

Д-р фіз.-мат.наук А.М.Добровольський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми.

Величезне розмаїття молекулярних органічних фотонапівпровідників створює засади для конструювання різних композитних матеріалів з унікальними фотоелектронними властивостями. Цей процес вимагає з'ясування базових наукових принципів створення молекулярних композитних структур, тобто узагальнення та постійного розширення існуючих знань у даній області.

Органічні молекулярні напівпровідники мають перевагу у простішій та дешевшій технології нанесення на гнучкі підкладки без використання високих температур та з можливістю застосування технології друку з розчину, що сприяє значному зниженню вартості виготовлення напівпровідникових структур. Органічні напівпровідникові матеріали вже зайняли свою нішу електронних технологій, а саме у виробництві радіочастотних міток, електронних штрих-кодів, органічних польових транзисторів (OFET), органічних світлодіодів (OLED) та дисплеїв на їх основі, з'явились комерційні зразки органічних сонячних елементів. Область наукових досліджень та практичне застосування органічних молекулярних матеріалів, зокрема композитних, розширюється з кожним роком.

Виходячи з викладеного вище, тематика дослідження молекулярних композитів є актуальною як з наукової точки зору, так і з точки зору потенціалу практичного застосування досліджуваних структур.

У дисертації розв'язано наукову проблему з'ясування фізичних засад створення композитних систем на основі широкого класу барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів та експериментально показано перспективи їх практичного застосування у різних галузях науки та техніки, у першу чергу, у молекулярній фотоелектроніці, зокрема, як сенсорів та фоточутливих шарів тощо. Для розв'язання даної проблеми необхідно було ґрунтовно дослідити фундаментальні фізичні процеси у таких композитах з метою створення наукового підґрунтя для використання таких систем у молекулярній електроніці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами

Дослідження виконувалися у Відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної Академії наук України у рамках бюджетних та грантових тем відділу:

1.4.1 В / 69 (2001-2003) «Дослідження процесів колективних взаємодій у молекулярних системах на основі рідинних кристалів» (№ держ. реєстр. 0101U000354).

1.4.1.В/109 (2004-2006) «Дослідження фотоелектронних властивостей нанокластерних структур на основі органічних композитних матеріалів» (№ держ. реєстр. 0104U000683).

1.4.1 В/134 (2007-2011) «Фотоелектроніка багатофункціональних молекулярних нанокомпозитів» (№ держ. реєстр. 0107U002347).

1.4. В/162 (2012-2016) «Дослідження екситонних та електронних процесів у молекулярних композитах» (№ держ. реєст. 0112U002609).

1.4. В/186 (2017-2021) «Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів» (№ держ. реєст. 0117U002610).

1.4 В/209. (2022-2026) «Вивчення фотоелектронних властивостей нових нанокомпозитних матеріалів перспективних для молекулярної електроніки», (№ держ. реєст. 0122U000900).

Грант INTAS 00-506 (2001-2003) «Гнучкі сонячні елементи на основі спряжених полімерів/поліоксометалатів».

Науковий грант НАТО 984189 (2012-2014) «Нові макромолекулярні комплекси для швидкого детектування небезпечних речовин» (SfP 984189, Macrosensor). У рамках Програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

У темах 1.4. В/186, 1.4 В/209, SfP 984189 здобувач є керівником, у інших – відповідальним виконавцем.

Метою роботи було визначення фізичних механізмів та детальне дослідження особливостей електронних процесів у молекулярних композитних системах на основі широкого класу органічних сполук.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались наступні завдання:

- визначення механізму взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками за допомогою люмінесцентної спектроскопії та детальне вивчення агрегації барвників на вуглецевих нанотрубках;
- вивчення процесу самовпорядкування агрегатів барвника на поверхні вуглецевих нанотрубок;
- дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками, а також оцінка перспектив їх використання як флуоресцентних сенсорів амінів та вуглецевих нанотрубок;

- дослідження структури, оптичних та фотовольтаїчних властивостей тонких плівок, гетеоструктур та композитів на основі поліаценів та їх похідних;
- вивчення оптичних та фотоелектричних властивості плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників фоточутливих у близькій ІЧ області;
- дослідження процесів агрегації у композитах на основі Ni-місткої металоорганічної сполуки та оцінка перспектив використання цієї сполуки у фоточутливих шарах;
- вивчення фотовольтаїчних ефектів у композитах ксерогелю оксиду ванадію V_2O_5 з поліметиновими барвниками;
- дослідження фото- та електролюмінесценції плівок та композитів мероціанінового барвника;
- визначення за допомогою часорозділеної флюоресцентної спектроскопії шляхів релаксації збуджених станів у поліметинових барвниках: поліметинові та поліенові форми;
- вивчення вищих збуджених станів пірилоціанінового класу поліметинових барвників;
- дослідження впливу термінальних груп на релаксацію збуджених станів поліметинових барвників катіонного типу.

Об'єкт досліджень.

Широкий спектр композитних систем на основі барвників декількох класів, вуглецевих нанотрубок, поліаценів, фулеренів, ксерогелів, а також фотоелектронні процеси у таких системах.

Предмет досліджень.

Фізичні параметри складних композитних систем вказаних вище типів. Фізичні явища та процеси, що впливають на властивості даних систем; встановлення зв'язку між структурними та фотофізичними параметрами цих систем; шляхи оптимізації композитних систем з погляду їх практичного використання та визначення перспективності практичного застосування досліджених композитів.

Методи досліджень.

Основними для даної роботи є експериментальні методи дослідження оптичних та фотоелектричних параметрів композитних систем. Для низки об'єктів використовувалися квантово-хімічні методи розрахунку енергетичної структури та стандартні методики комп'ютерної обробки отриманих експериментальних залежностей.

Зокрема, використано такі експериментальні методики:

1) Спектроскопія поглинання з використанням сучасних спектрофотометрів провідних світових виробників – Specord, Hitachi, Shimadzu, Perkin-Elmer;
2) Фотовольтаїчна спектроскопія із застосуванням модуляційної методики та фазово-частотного детектування за допомогою фазочутливих синхронних (lock-in) нановольтметрів Unipan;
3) Вимірювання частотних залежностей фотовольтаїчних характеристик;
4) Методика експресного «миттєвого» вимірювання стаціонарної фотолюмінесценції, з використанням сучасних високочутливих usb-спектрофлюориметрів фірми Ocean Optics з широким спектральним діапазоном від УФ до ближньої ІЧ області;
5) Вимірювання стаціонарних 3D карт збудження-люмінесценції 3D за допомогою спектрофлюориметра Shimadzu;
6) Часороздільна фотолюмінесцентна спектроскопія з пікосекундним розділенням у часі на новітній установці Edinburgh Instruments LifeSpec II, у якій реалізовано методику часоскорельованого підрахунку поодиноких фотонів;
7) Дослідження фотолюмінесценції при низьких, зокрема гелієвих, температурах.

Квантово-хімічні розрахунки проводились з використанням сучасних програмних пакетів відповідного профілю. Первинна обробка експериментальних даних та первинний аналіз проводились з використанням пакетів програм відповідних вимірювальних установок, а подальша обробка та детальний аналіз для наступної інтерпретації даних - у стандартних програмах для роботи з науковою графікою.

Наукова новизна.

Вперше продемонстровано створення іонних комплексів вуглецеві нанотрубки - органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком. Показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до нанотрубок, що приводить до сильного та селективного підсилення світлового випромінювання з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок.

Вперше експериментально зафіксовано додаткову фотолюмінесценцію барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок, що спостерігається за певних умов у трикомпонентній композитній системі нанотрубки – поверхнево-активна речовина – барвник.

Вперше продемонстровано одночасне утворення двох типів агрегатів барвника у композиті з нанотрубками – завдяки агрегації цис-ізомерів молекул барвника на поверхні нанотрубок (перший тип) та «вільних» агрегатів, утворених з транс-ізомерів молекул барвника (другий тип). Детально досліджено фізичні характеристики обох типів агрегатів.

Експериментально показано можливість створення фоточутливих полімерних композитів на основі різних модифікованих карбазольних полімерів та поліметинових барвників з довгим поліметиновим ланцюгом з фоточутливістю до 1,4 мкм, що є дуже гарним показником для органічних сполук.

Також було продемонстровано утворення фоточутливих у широкій спектральній області композитів на основі Ni-місткої металорганічної сполуки з фулереном C_{60} та ксерогелю оксиду ванадію з поліметиновим барвником.

Експериментально виявлено наявність трьох релаксаційних шляхів збуджених станів для симетричних поліметинових барвників: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії: перший несиметричний механізм приводить до поліметинового стану, а другий – до донорно-акцепторного поліенового стану. Ці експериментальні результати було також підкріплено квантово-хімічними розрахунками.

Експериментально виявлено флуоресценцію з вищих збуджених станів у вінілогічній серії пірилоціанінів. Звичайна смуга флуоресценції з найнижчого збудженого стану зміщується батохромно з подовженням поліметинового хромофора, одночасно зі зміщенням поглинання. Згідно з квантово-хімічним моделюванням, поява незвичайної флуоресценції, яка порушує правило Каші, пов’язана з різною природою найнижчих збуджених станів.

Практичне значення отриманих результатів.

Вперше створені іонні комплекси вуглецеві нанотрубки – органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком зі значно підсиленим випромінюванням з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок дозволили створити надчутливий сенсор нанотрубок, які є потенційними забруднювачами навколишнього середовища. Гранична чутливість даного сенсора є порядку одиниць нанограм на мл, що що відповідає рівню кращих світових стандартів.

Вперше виявлена додаткова фотолюмінесценція барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок дозволила візуалізувати окремі нанотрубки, що може бути використано у галузях, де така візуалізація є важливою, наприклад, у біології та медицині. У результаті дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками було продемонстровано можливість їх використання як швидкодіючих флуоресцентних зондів для амінів та вуглецевих нанотрубок.

Створені фоточутливі полімерні композити на основі різних полімерів та поліметинових барвників з максимумом фоточутливості в області максимального потоку фотонів сонячного світла (750 – 800 нм) можуть бути використані як матеріали для органічних сонячних елементів, а з фоточутливістю до 1,4 мкм - як детектори ІЧ-випромінювання.

Фоточутливі у широкій спектральній області композитів на основі Ni-місткої металорганічної сполуки з фулереном C_{60} та ксерогелю оксиду ванадію з поліметиновим барвником також можуть бути використані для створення органічних сонячних елементів з розширеною областю фоточутливості.

Отримані під час виконаних досліджень наукові результати, як фундаментальні, так і прикладні, розширюють уявлення про процеси, що відбуваються у молекулярних композитних матеріалах. Одержані знання дозволяють проводити подальшу оптимізацію різних композитних систем.

Особистий внесок здобувача.

Внесок автора в постановку задачі, планування досліджень та одержання наукових результатів, що виносяться на захист, є основним. Дисертант є основним співавтором створених фізичних моделей, описів, інтепретацій, що описують запропоновані системи.

Так, у роботах [1–6, 8], [15–17], [41] та [43–49], що стосуються результатів, викладених у розділах 1, 2 та 6, автор брав участь у визначенні основної ідеї роботи, пошуці та аналізі літературних даних, виконанні частини експериментальних досліджень; обробці та обговоренні результатів; підготовці ілюстрацій, написанні тексту статтей. Це, зокрема, вимірювання частини спектральних залежностей поглинання та фотолюмінесценції, їх інтерпретація, побудова моделей, енергетичних діаграм процесів тощо.

У роботах [9], [18], [20], [42], [50] (результати, викладені частково у розділі 3), автор брав участь у пошуку та аналізі літературних даних, виконанні частини експериментальних досліджень; обробці та

обговоренні результатів; підготовці ілюстрацій, написанні тексту статей. Це, зокрема, вимірювання частини спектральних залежностей поглинання та фото-ЕРС, їх обробка та інтерпретація.

У роботах [7], [12–14], [17–19], [21–25], [26–40] (результати, викладені частково у розділі 3 та у розділах 4 та 5) автор брав участь у визначенні основної ідеї роботи, обговоренні результатів і написанні тексту статей. Пошук та аналіз літературних даних, виконання практично всіх експериментальних досліджень, обробку та узагальнення експериментальних даних та підготовку ілюстрацій виконано автором самостійно. Це стосується вимірювання спектральних залежностей поглинання та фото-ЕРС, їх узагальнення, інтерпретації тощо.

Публікації.

Основні результати дисертації опубліковано у 50 роботах, в тому числі 25 статей у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України та у наукових періодичних закордонних виданнях, зокрема, 18 з них у виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus (з них 14 статей робіт у виданнях, що входять до перших двох квартилів (Q1 та Q2) за класифікацією SCImago Journal and Country Rank, 3 статті у журналах третього квартилю (Q3), 1 – четвертого квартилю (Q4), а також 1 розділ у колективній монографії та у 25 роботах, що видані за матеріалами конференцій. Шість статей опубліковано у журналах, які на даний момент індексуються у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus та входять до квартилів Q3 та Q4, але на момент публікації не оцінювались.

Апробація результатів роботи.

Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях:

- ✓ *Fourth International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-4)*, 3-8 June, 2002, Lviv, UKRAINE
- ✓ *XI International Symposium of The Society for Information Display -SID'2002*, Crimea, Ukraine, September 8-12, 2002
- ✓ *The International Conference "Polymers in XXI Century", Kyiv, Ukraine, 27-30 October,* 2003
- ✓ *European Materials Research Society (E-MRS) 2003 Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 15-19 September 2003
- ✓ *Fifth International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-5),* 24 – 29 May, 2004, Kyiv, Ukraine
- ✓ *Sixth International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-6),* September 25 – 29, 2006, Gurzuf , Crimea, Ukraine
- ✓ *Seventh International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-7),* 26 – 30 May, 2008, Lviv, Ukraine
- ✓ *9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN 12, 3* – 6 July 2012, Thessaloniki, Greece
- ✓ *9th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-9)*, May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine
- ✓ *3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers*, September 13-17, 2013, Prague, Czech Republic
- ✓ *The Jubilee 10th Int.Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials",* May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine
- ✓ *2016 MRS Fall Meeting & Exhibit*, November 30 – December 5, 2014, Boston, Massachusetts, USA
- ✓ *The 24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'16,* September 12–16, 2016, Galway, Ireland
- ✓ *International conference Photon16*, September 5–8, 2016, Leeds, UK
- ✓ *International conference 2016 EMRS Spring Meeting*, May 2 – 6, 2016, Lille, France
- ✓ *XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals»*, Kyiv, Sept. 20–25, 2017

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі Анотації, Вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 440 сторінок, у тому числі 154 сторінки основного тексту з 62 рисунками, 2 таблицями, списком використаних джерел із 109 найменувань.

Структура і зміст роботи.

Робота складається з Анотації, Вступу та шести розділів: **1)** "*Механізм взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками, вивчення агрегації поліметинового барвника на поверхні нанотрубок*", **2)** "*Дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками",* **3)** *"Дослідження структури, оптичних та фотовольтаїчних*

властивостей тонких плівок, гетероструктур та композитів на основі поліаценів, їх похідних та фулерену C_{60}”, **4)** “*Оптичні та фотоелектричні властивості плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників, фоточутливих у ближній ІЧ-області*”, **5)** “*Створення полімерних композитів, фоточутливих у широкій спектральній області на основі ксерогелю оксиду ванадію та Ni металорганічної сполуки, а також електролюмінесцентних композитних структур мероціанінового барвника*”, **6)** “*Шляхи релаксації збуджених станів у поліметинових барвниках: поліметинові та полієнові форми, вплив термінальних груп на релаксацію збуджених станів поліметинових барвників катіонного типу*”.

Завершують роботу “**Висновки**”. В “**Анотації**” дається загальна характеристика роботи. У “**Вступі**” зазначається актуальність проблеми, обґрунтовується мета та предмет досліджень, викладено наукову новизну, практичне значення і використані експериментальні методики, а також зв’язок з науковими програмами, планами, темами. Описано особистий внесок здобувача та апробація результатів роботи.

Перший розділ «Механізм взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками, вивчення агрегації поліметинового барвника на поверхні нанотрубок» включає у себе три параграфи.

Параграф 1.1 присвячено **визначенню механізму взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками за допомогою люмінесцентної спектроскопії.**

Крім того, що вуглецеві нанотрубки (CNT) є одним з кращих та найбільш легкодоступних одновимірних (1D) модельних речовин, вони мають багатофункціональне застосування в електроніці, виробництві надміцних композиційних матеріалів, у області хімічній та біологічній сенсориці, скануючій зондовій мікроскопії, а також у багатьох інших областях. Хімічно функціоналізовані CNT можуть бути розроблені для різних завдань, зокрема для створення світлозбиральних пристроїв, датчиків, доставки ліків і систем зберігання енергії. У той час, як деякі із згаданих застосувань залишаються тільки перспективними, інші, наприклад, виробництво надміцних конструкцій та покриттів, акумуляторних батарей тощо, досягли практичної реалізації.

Серед відомих методів хімічного зондування одним з найбільш перспективних є фотолюмінесцентний (ФЛ) метод, через його високу чутливість, ефективність і простоту. Існує декілька видів ФЛ детектування, що працюють по відгуку до абсолютної інтенсивності ФЛ, за співвідношенням інтенсивностей або перерозподілом спектра випромінювання ФЛ, зміні в часі життя ФЛ та зміні анізотропних особливостей. Деякі з цих підходів можуть бути об’єднані таким чином, щоб підвищити чутливість, селективність, динамічний діапазон та інші параметри сенсора. Найбільш ефективне фотолюмінесцентне детектування може бути досягнуто за рахунок підвищення випромінювання при взаємодії з сполукою, що підлягає виявленню.

Перевагою нековалентного приєднання π-спряжених органічних молекул для підсилення люмінесценції нанотрубок є збереження унікальних власних властивостей нанотрубок, наділяючи їх, однак, новими корисними властивостями, пов’язаними з приєднаними органічними молекулами. Серед різноманітних органічних спряжених сполук, поліметинові барвники, органічні молекули, що містять поліметиновий ланцюг змінюваної довжини і термінальні функціональні групи, можуть бути легко змінені і налаштовані по відношенню до бажаних оптоелектронних задач. Зокрема, найбільш важливою відмінністю поліметинових барвників та їх донорно-акцепторних комплексів є інтенсивні та відносно вузькі смуги поглинання і флуоресценції, які можуть бути навмисно налаштовані на певну довжину хвилі у видимій та ближній ІЧ області шляхом модифікації довжини поліметинового ланцюга або шляхом приєднання конкретних термінальних груп з їх власними великими π-електронними системами. Однією з цілей даного дослідження був пошук ефективного методу для виявлення нанотрубок через значне підсилення їх ФЛ за рахунок взаємодії з налаштованим під цю задачу поліметиновим барвником. У воді CNT охоплюються іонним сурфактантом, що вводиться для запобігання утворення “клубків”, формуючи міцелу і, таким чином, перешкоджаючи взаємодії більшості досліджених фотолюмінесцентних матеріалів з самими CNT. Таким чином, потрібно було знайти ефективний механізм детектування вуглецевих нанотрубок у водних середовищах та відповідні сенсорні матеріали, які допоможуть подолати присутність сурфактанта навколо нанотрубки та одночасно підвищити чутливість фотолюмінесцентного сенсора до CNT.

Отже, було запропоновано нову концепцію створення іонних сенсорних комплексів вуглецевих нанотрубок – органічного барвника з чутливим і селективним відгуком у фотолюмінесцентному сигналі. Ці комплекси утворюються за рахунок кулонівського притягання між окремими молекулами барвника, що мають нескомпенсований заряд, і вуглецевими нанотрубками, покритими іонною

поверхнево-активною речовиною у воді. Показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до нанотрубок, що приводить до сильного та селективного підсилення світлового випромінювання (до 6 разів) з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок в ближній інфрачервоній області спектра, які були експериментально ідентифіковані за допомогою тривимірних карт збудження-люмінесценції.

Хіральність нанотрубок, а також тип іонної поверхнево-активної речовини, що використовується для «розплутування» нанотрубок, сильно впливає на підсилення, таким чином, комплексоутворення забезпечує селективну чутливість по відношенню до конкретних вуглецевих нанотрубок. Крім того, ні аналогічні незаряджені барвники, ні вуглецеві нанотрубки, покриті нейтральнм сурфактантом, не утворювали таких комплексів. Як модельні органічні молекули, використовувався клас поліметинових барвників з легко змінюваною молекулярною структурою і, як наслідок, можливістю підбору області поглинання і фотолюмінесценції. Це дає універсальний інструмент для контрольованого фотонного та електронного інжинірінгу ефективного сенсора для виявлення вуглецевих нанотрубок.

Шляхом тестування низки як нових синтезованих, так і добре відомих поліметинових барвників для швидкого розпізнавання CNT, оточених іонними та неіонними поверхнево-активними речовинами у воді, було знайдено посилення фотолюмінесценції досліджуваних напівпровідникових трубок, функціоналізованих барвником астрафлоксіном (Рис.1)

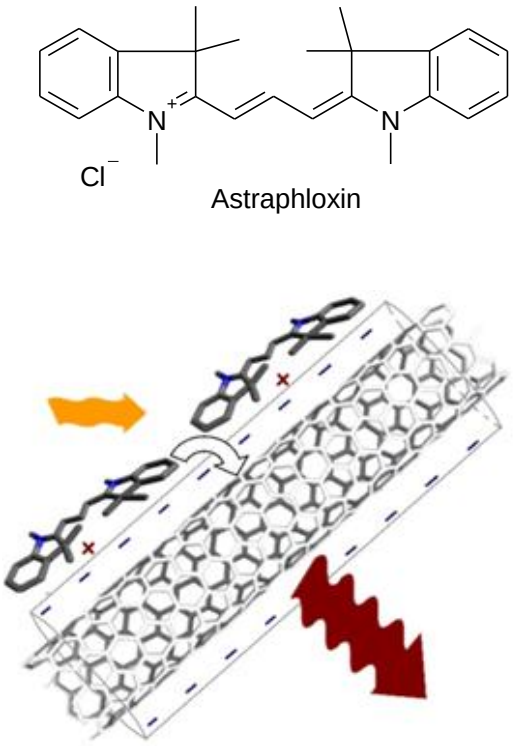


Рис. 1. Структурна формула астрафлоксіну та принципова схема передачі енергії в досліджуваних CNT-ПАР-барвник комплексах.

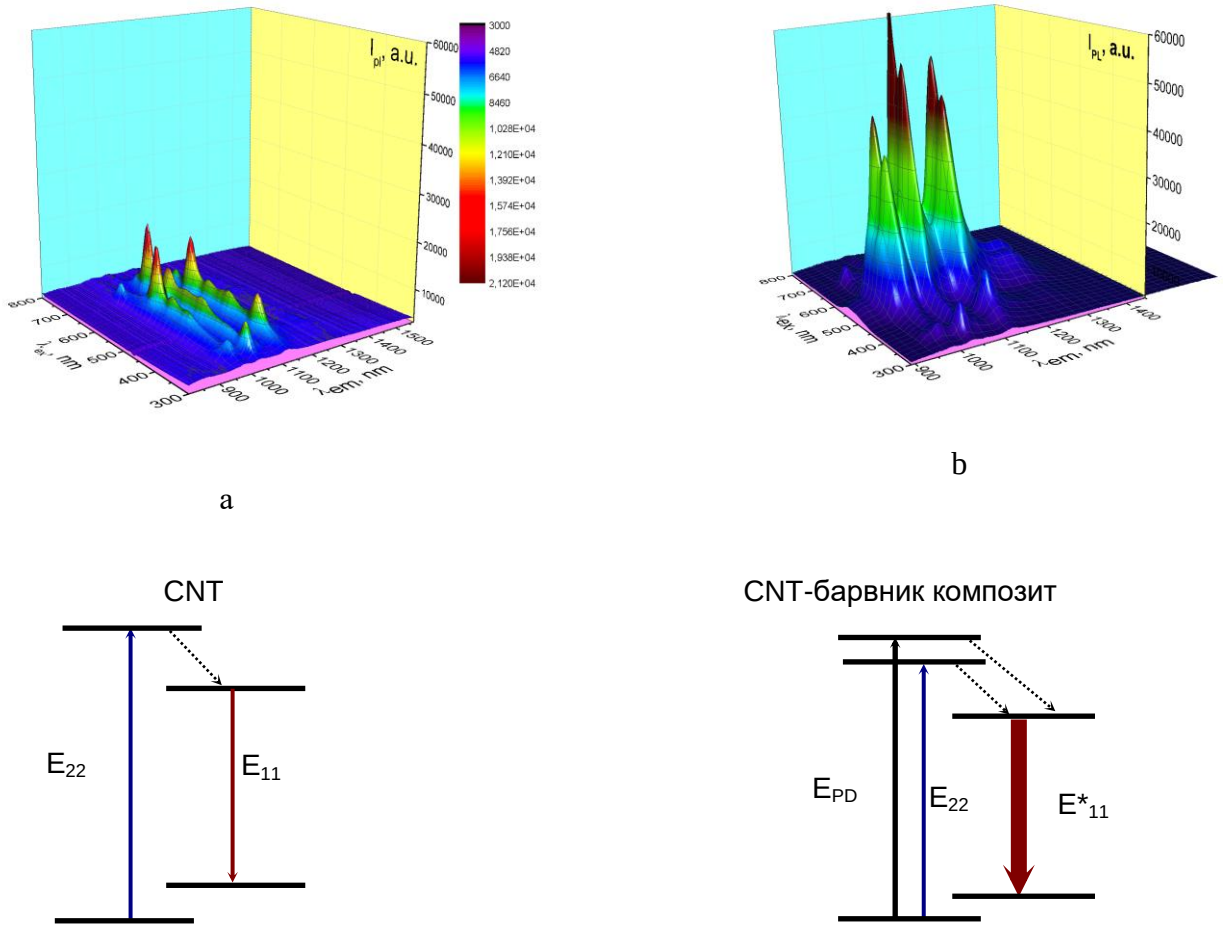


Рис. 2. 3D зображення ФЛ для водних розчинів (a) чистих CNT, диспергованих з SDBS і (b) суміші CNT з барвником астрофлоксіном. Енергетичні діаграми показують, що (a) CNT мають характерні рівні екситонної енергії збудження ФЛ (E_{22}) і емісії (E_{11}) у видимій та ближній ІЧ областях, відповідно; (b) у видимому діапазоні збудження молекул барвника (E_{pd}) переходить до рівнів CNT нанотрубок (E_{22} з подальшою релаксацією в E^*_{11} в близькому ІЧ діапазоні). Масштаби 3D рисунків однакові для візуалізації підсилення.

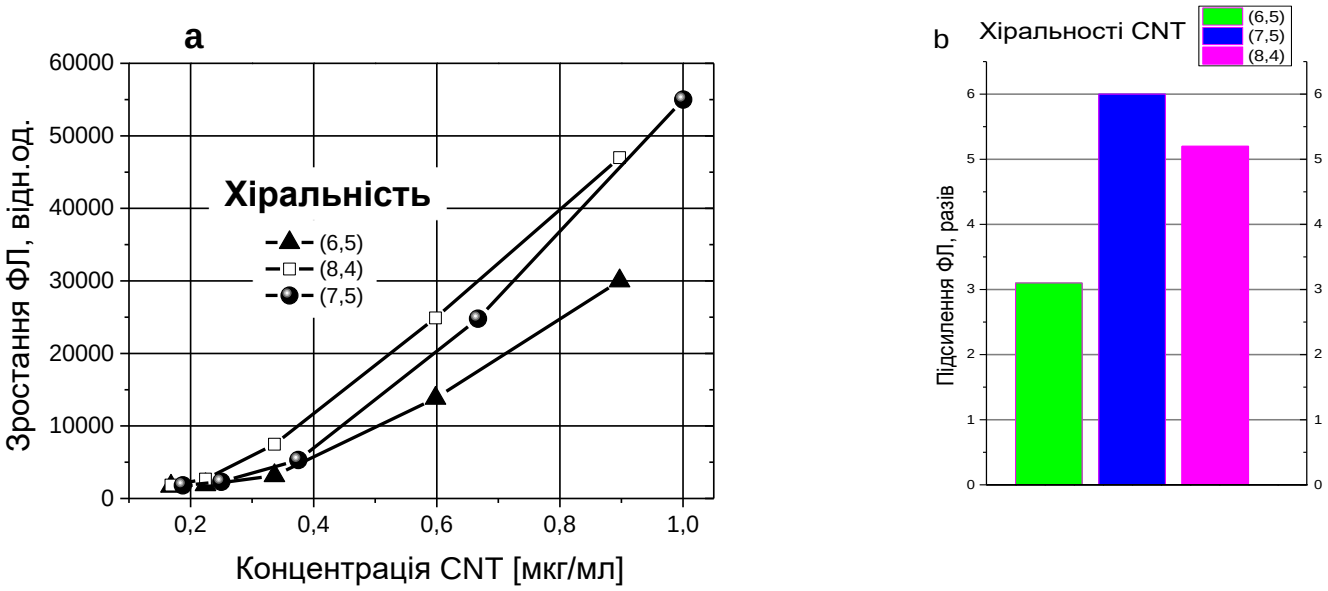


Рис.3. Підсилення фотолюмінесценціїї композитів на основі CNT у залежності від хіральності: a – концентраційні залежності; b – максимальне підсилення. Досягнуто значного максимального підсилення фотолюмінесценції – у 6 разів.

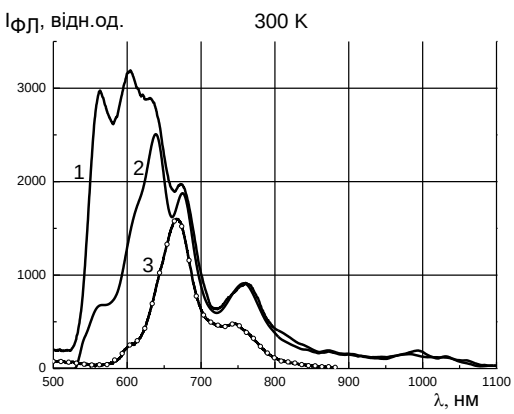
Оскільки ефект відсутній для барвників із скомпенсованим зарядом та для нейтральних сурфактантів, то, очевидно, критичною умовою є кулонівська взаємодія між частинами іонного комплексу.

Необхідною умовою є також агрегація барвника. Саме через агрегати барвника відбувається резонансний перенос енергії з молекул барвника на нанотрубку. Міцели нанотрубка-сурфактант є ефективними центрами агрегації. Перенос енергії та підсилення суттєво залежить від хіральності нанотрубок, оскільки хіральність, зокрема, впливає на агрегацію.

Отже, запропоновано ефективний підхід до виявлення CNT і встановлено механізм селективного ФЛ детектування нанотрубок за допомогою іонних комплексів. Слід підкреслити, що гранична концентрація виявлення CNT оцінена із залежності ФЛ посилення в залежності від концентрації CNT різних хіральностей знаходиться в діапазоні нанограми / мл. Характерною особливістю поліметинових барвників є величезна різноманітність функціональності, в тому числі збільшення довжини поліметинового ланцюга і застосування різних протиіонів (аніонів / катіонів). Можна використовувати просту модифікацію молекулярної структури, що може мати велику перспективу для оптимізації хімічних і фізичних властивостей комплексів вуглецевих нанотрубок органічного барвника з настроюваними оптичними властивостями і високим потенціалом в області застосування у ролі сенсора та інших фотонних застосувань. Розроблені композитні комплекси CNT-поліметиновий барвник забезпечують інноваційний спосіб для функціоналізації вуглецевих наноматеріалів, зокрема, до сильного збільшення ФЛ випромінювання, розширюючи свої багатофункціональні застосування в електроніці, надшвидкий фотоніці, створенні композиційних матеріалів, хімічних і біологічних сенсорів, зондовой мікроскопії, доставки ліків, зберігання енергії та в багатьох інших областях.

Параграф 1.2. стосується **вивчення агрегації ціанінового барвника – астрафлоксіну на вуглецевих нанотрубках з аніонною поверхнево-активною речовиною.** Одним з найбільш важливих завдань в області нанонауки і технології є будівництво фотолюмінесцентних нанокомплексів, які можуть бути застосовані у ролі ефективних хімічних зондів, міток для діагностики та лікування живої тканини, тощо. Було продемонстровано утворення перспективної трикомпонентної системи: комплексів з одностінних вуглецевих нанотрубок (CNT) – аніонної поверхнево-активної речовини (ПАР) та катіонного індолдікарбоціанінового барвника з покращеними властивостями ФЛ в ближній ІЧ області через резонансний перенос енергії (RET) з барвника до CNT. Щоб зрозуміти залежність зміни ФЛ від хіральності нанотрубок та суттєву зміну самої величини ФЛ з часом, було проведено детальне вивчення процесу агрегації молекул барвника привзаємодії з нанотрубкми, покритими сурфактантом.

Як правило, агрегація проявляється у виникненні екситонних смуг / переходів у поглинанні, а у спектрі ФЛ наявністю спектрально зсунутих смуг молекулярних мономерів. Вузькі червоно-зміщенні смуги (батохромний зсув) характерні для J-агрегатів – самовпорядкованих утворень з пакуванням типу «сходи», синьо-зміщені (гіпмохромний зсув) смуги характерні для H-агрегатів, що утворюються з структур типу сендвіч. Крім того, широкі смуги з червоним зсувом можуть бути пов’язані з ексімерами (або ексіплексами), короткоживучими димерами, що утворюються з двох однакових (або різних) молекул, де щонайменше одна молекула знаходиться в збудженому стані. Тенденція до самовпорядкування ціанінових барвників та вплив різних домішок (зокрема, ПАР) на агрегацію барвника ускладнює використання багатокомпонентних систем (зокрема, даних трикомпонентних комплексів) на практиці. Було проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції з пікосекундним розділенням в часі, кінетик затухання ФЛ при збудженні на різних довжинах хвиль. Вимірювання проведені як при кімнатних, так і при низьких температурах. Для дослідження швидких змін спектрів ФЛ проводились миттєві виміри спектрів на високочутливих USB спектрофлюориметрах. Використання спектроскопії поглинання, тривимірних карт збудження люмінесценції та аналіз часорозділеної ФЛ дозволили вивчати складні системи з метою прояснити суттєвий вплив концентрацій поверхнево-активної речовини та барвника на процес агрегації у системі CNT-ПАР-барвник. Високі концентрації барвника астрафлоксіну, дають переконливі докази J-подібної агрегації астрафлоксіну (у вигляді нових смуг ФЛ з червоним зсувом).



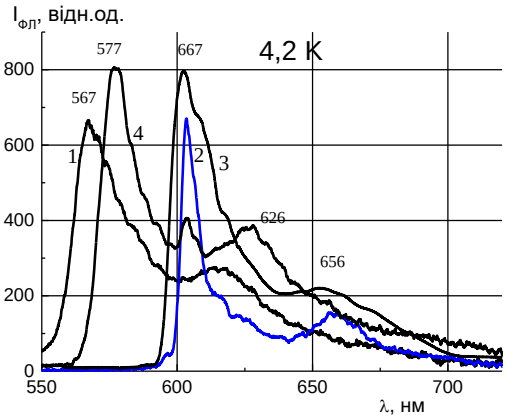
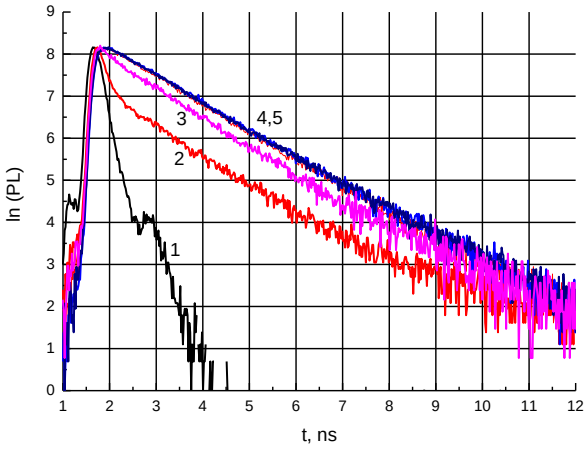


Рис. 4. Спектри ФЛ розчинів астрафлоксіну з нанотрубками (1,2), плівок астрафлоксіну (3) та композиту з нанотрубками (4) при 4,2 та 300 К.



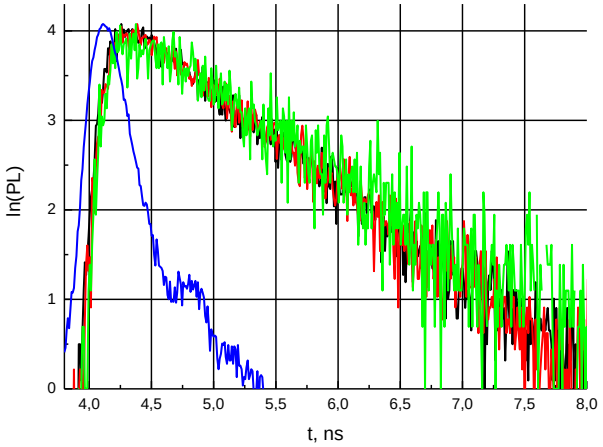
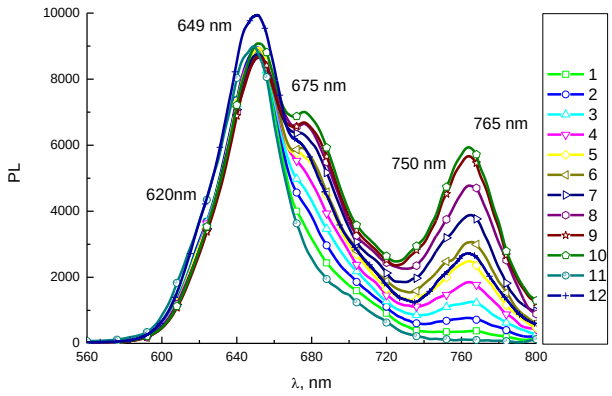


Рис. 5. Кінетика затухання ФЛ розчинів астрафлоксіну з нанотрубками при збудженні пікосекундним лазером з довжиною хвилі 405 нм і реєстрацією на 560–640 нм (крок 20 нм) – зліва, та 610–680 нм (крок 30 нм) – справа. Пораховані часи релаксації – τ_1=40 пс; τ_2=1500 пс та τ_1=80 пс ; τ_2=1350 пс.



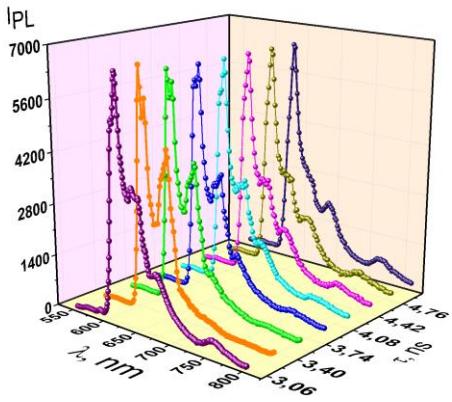


Рис.6. Часорозділені спектри випромінювання (TRES-спектри) з кроком 300 ps, починаючи з 3,2 нс, при 77 К (справа) та 300 К (зліва).

Видно суттєві зміни структури спектрів, пов'язані з утворенням декількох типів агрегатів барвника біля поверхні міцел сурфактанта.

В результаті вивчення спектрів часорозділеної ФЛ, кінетики затухання ФЛ та змін спектрів ФЛ з плином часу було виявлено декілька типів агрегатів на різних довжинах хвиль: ~ 610, 640, 670 та 750 нм, що проявляються по різному при різних концентраціях барвника. Вони мають часи релаксації, характерні для агрегатів J-типу, та складну динаміку росту.

Збільшення концентрації барвника приводить до візуалізації нанотрубок. За рахунок росту агрегатів на поверхні трубки утворюються мікрокристали барвник-нанотрубка з яскравим випромінюванням у видимій області.

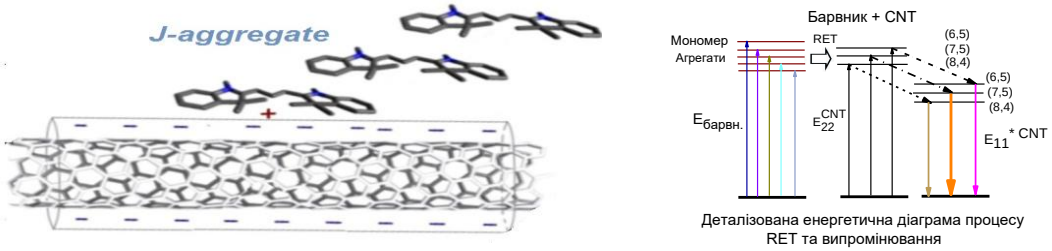


Рис. 7. Схематичне зображення утворення J-агрегату на нанотрубці та енергетична діаграма переходів у композиті.

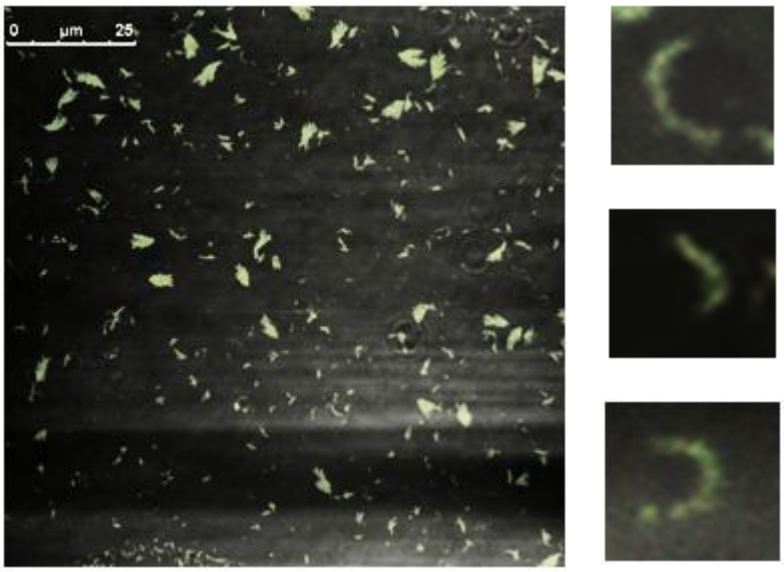


Рис. 8. Візуалізація окремих нанотрубок молекулами барвника. Розмір збільшених ділянок 1x1 мкм.

Самоорганізація органічних молекул з вуглецевими наноматеріалами призводить до утворення функціоналізованих молекулярних нанорозмірних комплексів з розширеними можливостями. Вище було наведено дослідження фізико-хімічних властивостей композитів вуглецеві нанотрубки - поверхево-активна речовина – індодікарбоціаніновий барвник (астрафлоксін) у воді з акцентом на вивчення агрегації барвника і резонансного перенесення енергії з барвника на нанотрубки. Самовпорядкування астрафлоксіну чітко проявляється у поглинанні і фотолюмінесценції в залежності від концентрації як барвника, так і поверхнево-активної речовини в сумішах. Спостерігалося виникнення нових піків фотолюмінесценції у видимому діапазоні, що пов'язані з утворенням агрегатів барвника. Агрегати, що характеризуються червоно зміщеними смугами фотолюмінесценції на 595, 635 і 675 нм формуються в основному через присутність поверхнево-активної речовини в передміцелярній

концентрації. Передача енергії від барвника до нанотрубок, підсилюючи фотолюмінесценцію з нанотрубок у ближній інфрачервоній області, не впливає на агрегацію молекул астрафлоксіну, що важливо для подальшого розвитку передових молекулярних нанорозмірних комплексів. Агрегація з додатковими смугами фотолюмінесценції і перенесення енергії з підсиленням фотолюмінесценції створює потужні інструменти візуалізації та/або виявлення нанотрубок у видимій і ближній інфрачервоній області спектра, розширюючи їх можливі застосування.

Вивчення механізмів взаємодії між астрафлоксіном, поверхнево-активною речовиною і CNT у воді істотно підсилює реалізацію нового підходу до виявлення CNT за допомогою ціанінових барвників. У параграфі 1.2 описально комплексне фізико-хімічне дослідження трикомпонентної системи CNT-SDBS-астрафлоксін з акцентом на агрегації барвника. Хоча ми бачимо в цій системі сильну ФЛ мономерів астрафлоксіну, нові особливості самовпорядкування астрафлоксіну з'являються в сильній залежності від концентрацій як барвника, так і SDBS в сумішах. Для того, щоб підкреслити найбільш важливі результати, слід зазначити, що з'являються нові піки червоно зміщеного випромінювання ФЛ, що свідчать про формування різних типів J-подібних агрегатів (у тому числі ексимерів і / або ексиплексів) астрафлоксіну в присутності CNT, диспергованих з SBDS. Агрегати мають характеристичну компоненту часу життя в межах одиниць наносекунд, що на 2 порядки повільніше, ніж час життя мономеру астрафлоксіну (40 пс).

Отже, отримано нові знання про явища, що виникають в трикомпонентній системі, які можуть бути використані для розробки ефективнішого зонда для виявлення CNT та / або візуалізації CNT, а також як платформи для розробки і використання наноструктур із заданою молекулярною структурою.

У **Параграфі 1.3. розглянуто самовпорядкування двох типів J-агрегатів: цис-ізомерів барвника на поверхні вуглецевої нанотрубки та вільних агрегатів транс-ізомерів барвника.** Розробка нових нанорозмірних пристроїв потребує унікальних функціональних наноматеріалів. Крім того, одночасне застосування наночастинок різних типів є складним завданням, зокрема це стосується використання самовпорядкованих J-агрегатів, які можуть істотно покращити властивості наноматеріалу за рахунок резонансної делокалізації екситонів. Уперше продемонстровано формування резонансно когерентних J-агрегатів на вуглецевих нанотрубках з високоефективним переносом енергії від агрегатів до нанотрубок. Вся енергія фотонів, поглинених агрегатами, передається нанотрубкам, повністю гасячи випромінювання J-смуги та фотосенсибілізуючи нанотрубки. Загалом виявлено утворення двох типів J-агрегатів, де один тип пов'язаний із самовпорядкуванням цис-ізомерів на поверхні нанотрубки, а другий тип пов'язаний з самоорганізацією транс-ізомерів у вільні J-агрегати без нанотрубок. Важливо, що J-агрегати на вуглецевих нанотрубках з сильними піками передачі енергії фотолюмінесценції в ближньому інфрачервоному діапазоні представляють великий інтерес для практичного застосування в біомедичній візуалізації, оптоелектронних і нанофотонних пристроях.

Однією з найбільш інтригуючих супрамолекулярних самоорганізованих структур є J-агрегати, утворені в результаті сильного нековалентного з'єднання кількох молекул у протяжне утворення типу «сходи» [C8]. Агрегація приводить до сильної когерентої резонансної взаємодії делокалізованих екситонів, і такі екситони можуть легко мігрувати всередині J-агрегатів. Завдяки своїм унікальним властивостям, J - агрегати стали перспективними в області світловипромінюючих діодів (LED), екситонно-плазмонних пристроїв і оптичних мікрорезонаторів квантових обчислень і оптичного перемикання, транзисторів, біомедичних зображень. Таким чином, J - агрегати є надзвичайними функціональними матеріалами, отриманими шляхом хімічної інженерії супрамолекулярних самоорганізованих структур.

Когерентне спряження між J-агрегатами та іншими наноматеріалами дає можливість не тільки поєднувати їх найкращі характеристики, але й отримувати нові передові наноматеріали. Нещодавно було виявлено, що деякі барвники можуть утворювати слабкі J-агрегати всередині вуглецевих нанотрубок, які мають високий потенціал для надійного мультиспектрального зображення за допомогою гігантського раманівського розсіювання. Однак, наскільки відомо, у літературі немає даних про утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні нанотрубок, що дозволяє досліджувати сильний синергетичний ефект за рахунок більш інтенсивної взаємодії між ними. Резонансно-зміщені у червону область енергетичні рівні J-агрегату можуть вирівнятися з вузькими екситонними рівнями нанотрубок та привести до резонансних екситонно-зв'язаних гібридів J-агрегатів з нанотрубками.

Було виявлено високорезонансні J-агрегати, утворені на зовнішній поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок (SWNT), що свідчить про дуже ефективну передачу енергії від агрегатів до нанотрубок. Уперше показано, що SWNT діють як каркаси для J-агрегації, так і як ефективні акцептори енергії від агрегатів барвника бензо[e]індокарбоціаніну (BIC). BIC – це скорочений аналог відомого

барвника «ціаніновий зелений», який використовується у медичній діагностиці, що розширює перспективи практичного використання досліджуваної системи.

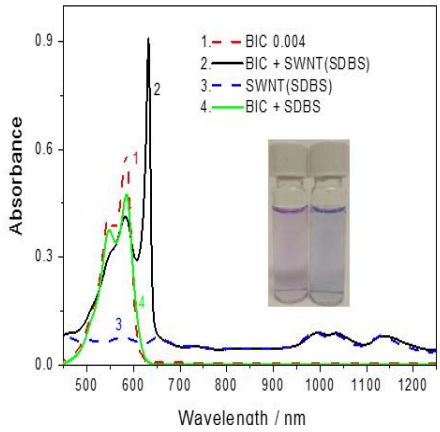


Рис. 9. Спектри поглинання барвника BIC , нанотрубок з сарфактантом додецилбензосульфат натрію (SDBS).

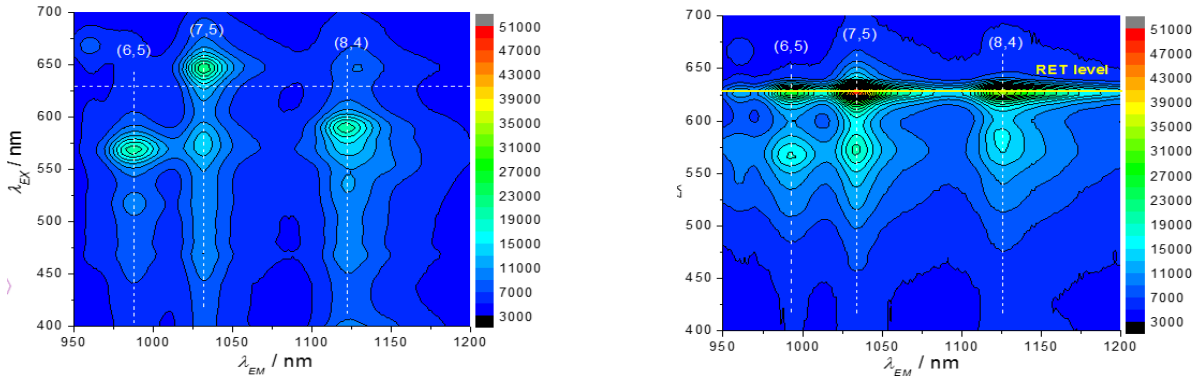


Рис. 10. Карти ФЛ нанотрубок та композиту нанотрубок з барвником BIC у ближній ІЧ області з індикацією RET–рівня. Для деяких λem спостерігається «гігантське» підсилення ФЛ.

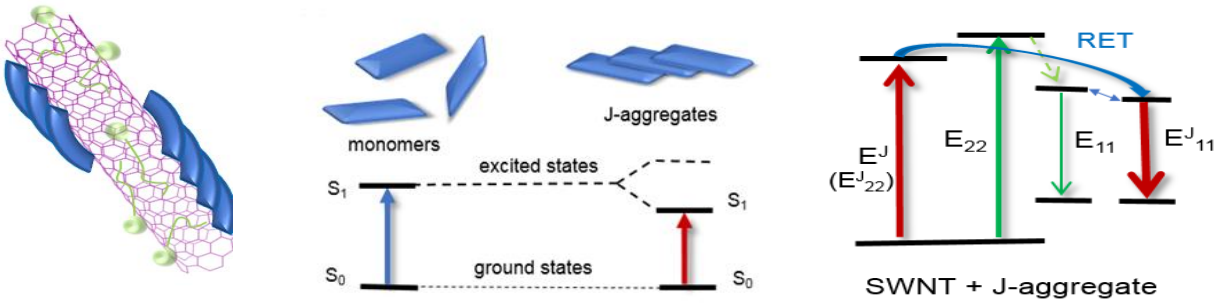


Рис. 11. Схематичне зображення утворення J-агрегатів на поверхні вуглецевої нанотрубки та енергетична діаграма процесу резонансного переносу енергії (RET) з агрегатів на нанотрубки.

Отже, вперше виявлено унікальне утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні SWNT з ефективною передачею енергії від агрегату барвника до нанотрубки. Запропонований механізм утворення агрегатів пов'язаний із переважним самовпорядкуванням цис-ізомерів BIC-барвника, що мають вигнуті π-спряжені групи і добре прилягають до опуклої поверхні нанотрубки. Крім утворення J-агрегатів на SWNT, утворюються також вільні агрегати BIC (без SWNT), які мають різні спектральні особливості та пов'язані з самовпорядкуванням переважно планарних транс-ізомерів BIC-барвника.

Довжину делокалізації екситонів (N_c) можна розрахувати, знаючи часи релаксації для мономеру (τ_{mon}) та агрегату (τ_j) або напівширини смуг поглинання J-агрегатів ($\Delta\nu_j$) та мономерів ($\Delta\nu_M$) молекул за формулами:

$$N_C = \frac{\pi^2}{8}\frac{\tau_{mon}}{\tau_j} \quad \textbf{(1)}$$

$$N_C = \frac{3}{2}\left(\frac{\Delta\nu_M^{HW}}{\Delta\nu_J^{HW}}\right)^2 - 1 \quad \textbf{(2)}$$

Розраховані за формулою 1 значення N_c були 6-8 молекул для вільних агрегатів та прибл. 20 молекул для агрегатів на нанотрубках, а за формулою 2 - 15±3 та 20±3, відповідно. У одиницях довжини - L_{deloc} склала при цьому 15 - 45 нм для J-агрегатів у порівнянні з прибл. 200 нм для чистих нанотрубок.

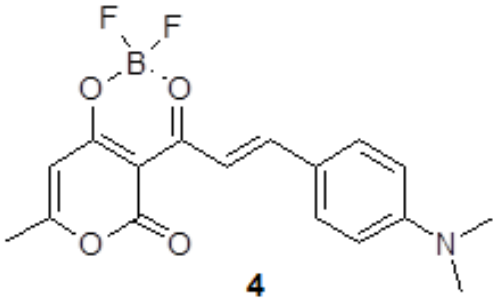
Отже, показано формування унікального наноматеріалу з розширеною функціональністю, що відкриває шлях до широкого хімічного конструювання та фізичного застосування ефективної резонансної взаємодії самовпорядкованих J-агрегатів і нанотрубок у гіперспектральних біомедичних зображеннях та лікуванні, нанорозмірних оптоелектронних та фотонних пристроях, високошвидкісному зв'язку, а також напівпровідникових електронних та екситонних технологіях нового покоління.

У другому розділі "Дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками", зокрема, було досліджено новий діоксабориновий барвник на предмет детектування амінів та вуглецевих нанотрубок, що є потенційними забруднювачами навколишнього середовища.

Аміак і аліфатичні аміни є небезпечними забруднювачами навколишнього середовища через їхнє широке використання в промисловості. Аміак, головним чином, використовується як добриво у вигляді його солей або розчинів, а також використовується у процесі синтезу багатьох фармацевтичних препаратів. Проте, незважаючи на досить поширене використання, аміак і аміни є токсичними та небезпечними речовинами. Таким чином, швидке виявлення цих сполук у навколишньому середовищі має ключове значення.

Серед відомих способів аналізу амінів одним з найбільш перспективних є флуоресцентний метод завдяки його високій чутливості та простоти. Раніше було показано, що діоксаборинові барвники, похідні дегідроуксусної кислоти, можуть бути використані в ролі флуоресцентних сенсорів для аліфатичних амінів.

Серед досліджених близько 10 діоксоборинових барвників найбільш перспективним барвником для застосування в ролі сенсора амінів виявився барвник 4 (Рис.12) з дуже низькою власною флуоресценцією (Рис. 13).



4

Рис. 12. Структурна формула барвника **4,** який виявився найкращим для детектування амінів.

Чутливість барвника 4, на порядок вища, ніж для інших досліджених барвників. PL для реакційної суміші також залежить від концентрації аміаку. На Рис. 13а показана залежність інтенсивності флуоресценції для продукту реакції, барвника 4 з аміаком, протягом 10 хвилин після того, як аміак було додано. Спостерігалося 20-кратне і 80-кратне збільшення інтенсивності фотолюмінесценції для співвідношень барвника аміаку, рівних 1:10 і 1: 100, відповідно. Взаємодія аміну з барвником 4 призводить до зростання смуги з максимумом при λ_{EM} = 620 нм, в той час, як пік при λ_{EM} = 530 нм практично не змінюється.

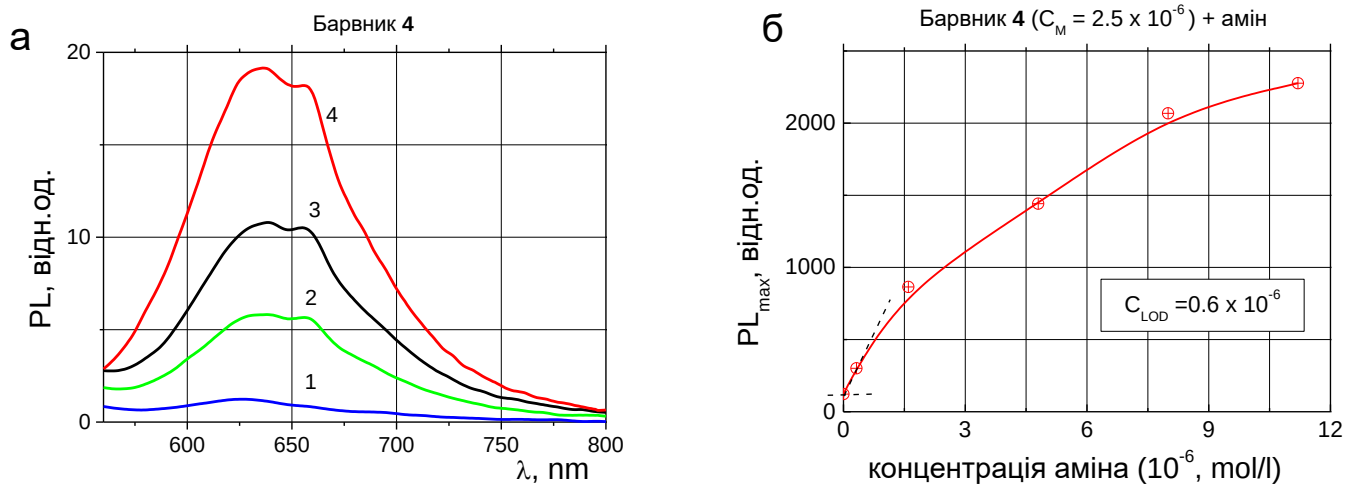


Рис. 13. (а) Зміни ФЛ для барвника **4** (1, $C_M = 1\times10^{-6}$) у 50% водному розчині етанолу через 10 хв. Після додавання розчину аміаку (2, $C_M = 4\times10^{-6}$; 3, $C_M = 6\times10^{-6}$, 4, $C_M = 1\times10^{-5}$). (б) Калібраційні криві, побудовані як залежність ФЛ на 620 nm, PL_{max}, для барвника **4** у воді (б) від концентрації аміну.

Досліджувалась залежність ФЛ від концентрації аміну (рис. 21б). Межа чутливості ФЛ була визначена в діапазоні концентрації аміну приблизно 10^{-6} моль / л. Стандартні параметри зондування, чутливість (S) і межа виявлення (LOD), що можна визначити з даних на рис. 21б, називається калібрувальною кривою (залежність аналітичного сигналу, PL_{max}, від концентрації аналізованої речовини, тобто концентрації аміну). Чутливість може бути визначена як нахил калібрувальної кривої, де величина LOD може бути виражена у вигляді функції від S і S_B наступним чином: $LOD = 3S_B / S$. Таким чином, для барвника 4, S = 569 x 10^6 a.u./(моль/л) і LOD = 0,6 x 10^{-6} (моль/л). Таким чином, барвник 4 дозволяє виявити відносно невеликі кількості аміаку (аміну) в діапазоні від 1 частини на мільйон.

При вимірюванні TR-PL і кінетики ФЛ для барвника 4 були виявлені стани з двома часами життя збудження ФЛ (0.19 і 1.10 нс) при λ_{EM} = 530 нм і один (0,57 нс) при λ_{EM} = 620 нм, додавання аміну до барвника 4 не впливає на час життя при λ_{EM} = 530 нм, а при λ_{EM} = 620 нм час життя зростає від 0,57 до 0,64 нс. Отже, взаємодія аміну та діоксаборинового барвника 4 приводить до трансформації молекули барвника, що проявляється в уповільненні часу життя збудження для довгохвильової смуги PL.

Барвник 4 є найбільш оптимальним серед випробуваних діоксаборинових барвників для виявлення аміаку (амінів) у водних середовищах. Таким чином, використання барвника 4 для флуоресцентного методу дозволяє виявити відносно невеликі кількості аміаку (аміну) з межею виявлення $C_{LOD} = 0.6\times10^{-6}$ (моль/л). Дослідження взаємодії CNT з барвником DOB-719 показало, що ФЛ барвника гаситься, ФЛ CNT мають червоний зсув, а в ближній інфрачервоній області спектра збудження з'являються нові інтенсивні піки ФЛ.

Крім того, діоксаборинові барвники було використано для розпізнавання вуглецевих нанотрубок (CNT), які є токсичними і будуть потенційними промисловими забруднювачами в найближчому майбутньому.

CNT – алотроп вуглецю з унікальними механічними, термічними та електронними властивостями, один з головних об'єктів нанотехнологій. Як вже згадувалось, вуглецеві нанотрубки набувають все більшого значення в багатьох виробничих процесах, тому необхідно мати інстументи для їх швидкого виявлення, щоб запобігти їх впливу на організм людини через їхню токсичність.

Було протестовано низку різних типів діоксаборинових барвників. У даній роботі використання нового діоксаборинового барвника, DOB-719 (рис. 2.3), як люмінесцентного сенсора CNT в воді було ретельно протестовано через його перспективні сенсорні властивості. DOB-719 барвник синтезували шляхом реакції діоксаборину з відповідними хеміціаніном у піридині в присутності триетиламіну з подальшим заміщенням триетиламінового катіону катіоном натрію (рис. 22). Основну увагу було приділено водорозчинному DOB-719 здатному взаємодіяти з CNT, розчиненими у воді і диспергованими з поверхнево-активною речовиною – додецилбензолсульфонатом натрію (SDBS).

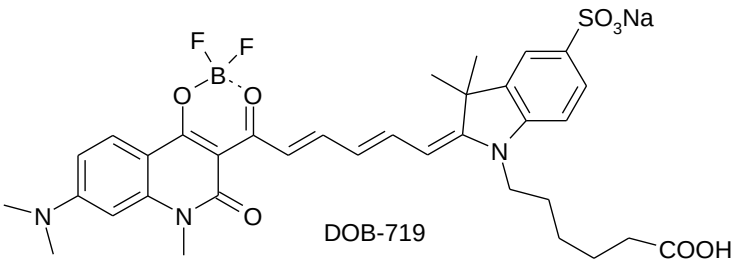


Рис. 14. Хімічна формула діоксаборинового барвника DOB-719.

Вивчалась взаємодія індопентаметин-діоксаборинових барвників (DOB-719) та одностінних вуглецевих нанотрубок (SWNTs) з використанням спектроскопії поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ). Для суміші барвника та SWNT виявлені нові оптичні характеристики в спектральному діапазоні власного збудження барвника за рахунок резонансної передачі енергії від DOB-719 до SWNT. Зокрема, спостерігалося виникнення нових піків PL на довжині хвилі збудження 735 нм та червоний зсув власних піків випромінювання SWNT (до 40 нм) у ближньому інфрачервоному діапазоні. Запропоновано можливий механізм взаємодії між DOB-719 та SWNT. Таким чином, можна зробити висновок, що барвник DOB-719 є перспективним для розробки ефективних спеціальних оптичних зондів для виявлення SWNT. Посилення сигналу ФЛ із одношарових вуглецевих нанотрубок (SWNT) може бути отримано шляхом ковалентного утворення sp^3-дефектів на поверхні трубки, інкапсуляції малих органічних молекул всередину SWNT та нековалентної взаємодії стінки трубки з π-спряженими органічними сполуками. З огляду на розробку сенсорів, особлива увага повинна приділятися підсиленню ФЛ у водних середовищах, такими як комплексоутворення та резонансна передача енергії (RET) від ціанінових барвників до SWNT, що покриті аніонними поверхнево-активними речовинами у воді. Проте, недоліком цих систем на основі ціаніну є RET у діапазоні довжин хвиль збудження ФЛ, де SWNT мають істотну власну емісію. Внаслідок RET інтенсивність ФЛ посилюється відносно власної емісії SWNT, тому ефект комплексоутворення має нижчу відносну чутливість.

Основну увагу було зосереджено на дослідженнях взаємодії SWNT з індопентаметин-діоксабориновим барвником (DOB-719), що має розгалужену π-спряжену систему (рис. 22) та поглинає у ближньому інфрачервоному діапазоні. Вибір барвника зумовлений його унікальною взаємодією з SWNT, внаслідок чого з'являються нові піки PL у діапазоні довжин хвиль збудження при 650–780 нм, де емісія від SWNT дуже низька. Як правило, поліметинові барвники з термінальною діоксаборною групою мають інтенсивні сигнали PL, ефективне двофотонне поглинання та є ефективнми люмінесцентними зондами для амінів та аміаку. Нові результати, отримані в цих дослідженнях, дозволяють запропонувати механізм взаємодії між SWNT і DOB-719, де барвник притягується до поверхні SWNT шляхом π-π стекінгу з гідрофобною частиною, тоді як гідрофільні групи взаємодіють з водним середовищем.

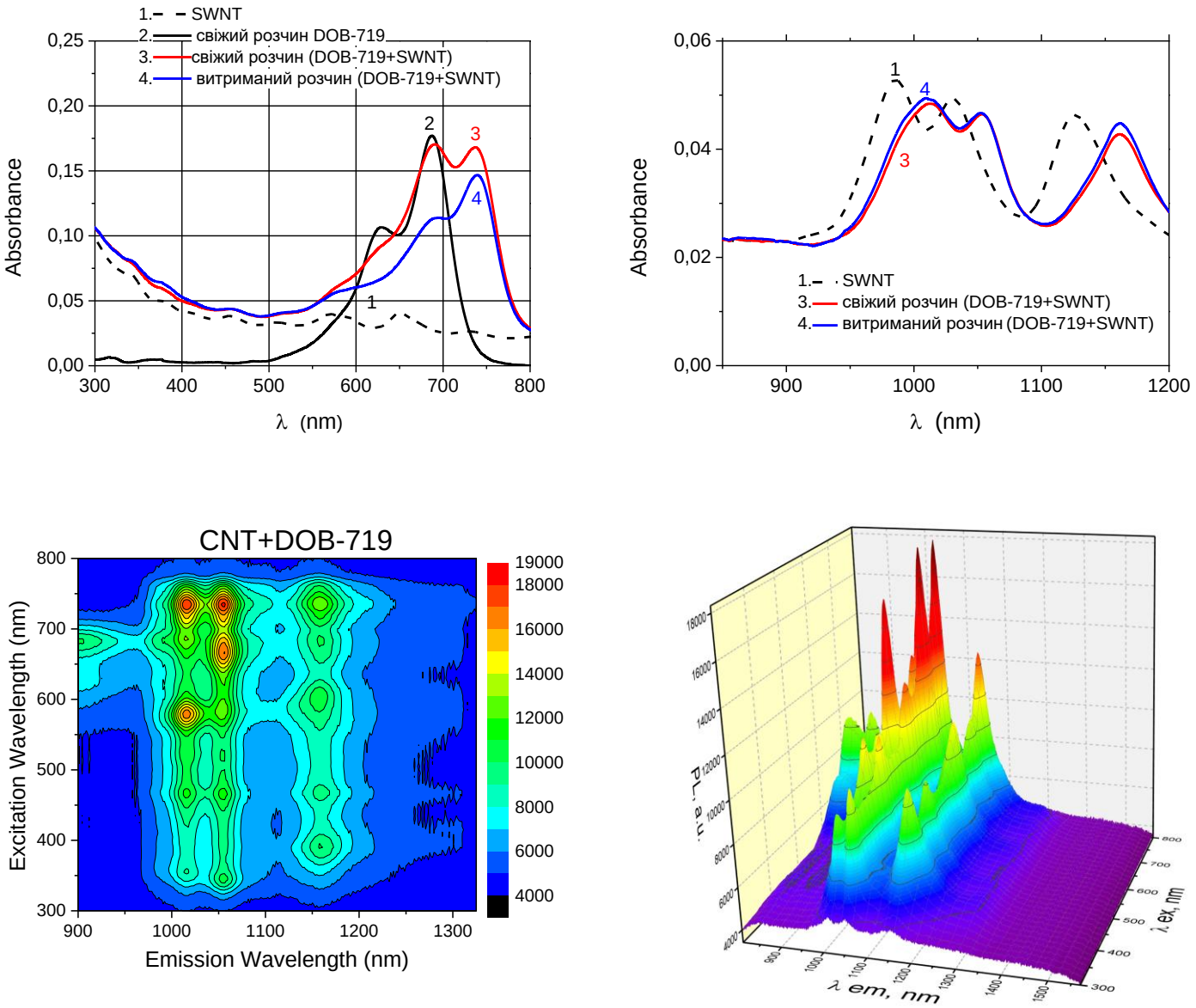


Рис. 15. Спектри поглинання, PLE-карти та 3D зображення для суміші DOB-719 з SWNT у воді.

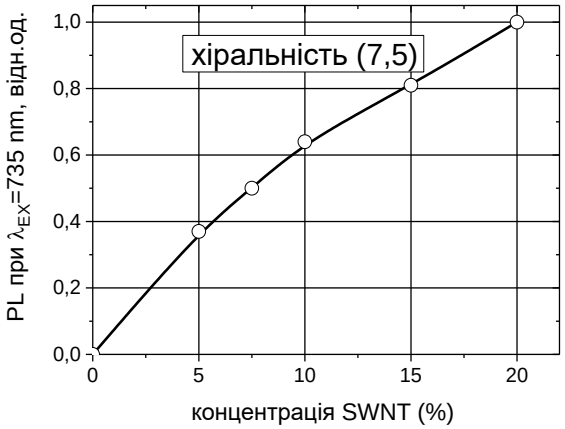


Рис. 16. Концентраційна залежність SWNT для нормованої інтенсивності ФЛ при λ_{EX} = 735 нм та λ_{EM} = 1059 нм, для хіральності (7,5).

Досліджено взаємодію органічного барвника DOB-719 з SWNT, диспергованими аніонною поверхнево-активним речовиною (SDBS) у воді з використанням спектроскопії поглинання та ФЛ-спектроскопії. Виявлено, що DOB-719 зв'язується з SWNT і утворює наноструктуровані комплекси через π-π взаємодію гідрофобного спряженого каркасу, спрямованого до водного середовища з гідрофільними групами SO_3- і COO-. Взаємодія підтверджується новими оптичними характеристиками в межах власного збудження барвника внаслідок резонансного перенесення енергії від барвника до SWNT. У сумішах DOB-719 з SWNT з'явився новий пік поглинання, що відповідає молекулам барвника, зв'заним з SWNT (Рис.15). Цей пік має червоний зсув 50 нм у порівнянні з мономерним піком поглинання чистого DOB-719. Нові піки PL, що виникли завдяки RET, з'явилися на довжині хвилі збудження 735 нм та довжині хвилі випромінювання, що відповідає рівням випромінювання SWNT E_{11}. Більш того, λ_{EM} піків PL для сумішей має сильний червоний зсув (до 40 нм) у порівнянні з піками чистих нанотрубок всіх хиральностей SWNT, що свідчить про сильний діелектричний скринінг сформованих комплексів. Нова смуга, що росте при довжині хвилі збудження 735 нм, може бути використана для виявлення SWNT у водному середовищі (Рис. 16). У суміші DOB-719 та SWNT мономерні молекули барвника були або у вільній формі та деградували, або зв'язувались в комплекси з міцелами SWNT і ставали стабільнішими.

Таким чином, взаємодія між DOB-719 та SWNT відкриває новий спосіб проектування ефективних та настроюваних оптичних зондів не тільки завдяки чутливості, але й селективності до нанотрубок різних діаметрів.

У третьому розділі «Дослідження структури, оптичних та фотовольтаїчних властивостей тонких плівок, гетеоструктур та композитів на основі поліаценів, їх похідних та фулерену C_{60}» досліджено спектри поглинання та фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену, напилених у вакуумі на різні підкладки при кімнатній температурі, а також тетраціанхінодиметану, гетероструктур та композитів тетрацен/ тетраціанхінодиметан, гетероструктур тетратіотетрацену з фулереном C_{60}. Також вивчено вплив кисню на фотоелектричні властивості бар'єрних структур на основі пентацену, композитів та гетероструктур фулерену з рідкими кристалами та полімерами.

Параграф 3.1. Структура, оптичні і фотовольтаїчні властивості тонких плівок тетрацену. Цікавість до досліджень тетрацену та його похідних значно зросла після того як тетрацен було використано для сенсибілізації кремнієвих сонячних елементів. У параграфі 3.1 досліджено структуру, спектри поглинання і фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену (Tc) товщинами 120 і 200 нм, напилених у вакуумі 6,5 мПа на різні підкладки при кімнатній температурі. Фотовольтаїчний відгук виміряно конденсаторним методом. Встановлено, що на скляних і кварцових підкладках утворюються острівцеві, а на мідних – суцільні полікристалічні плівки, що зумовлено різними величинами енергії взаємодії молекул Tc між собою та із молекулами підкладок, шарів ITO та атомами карбону на поверхні цих підкладок (Рис. 17).

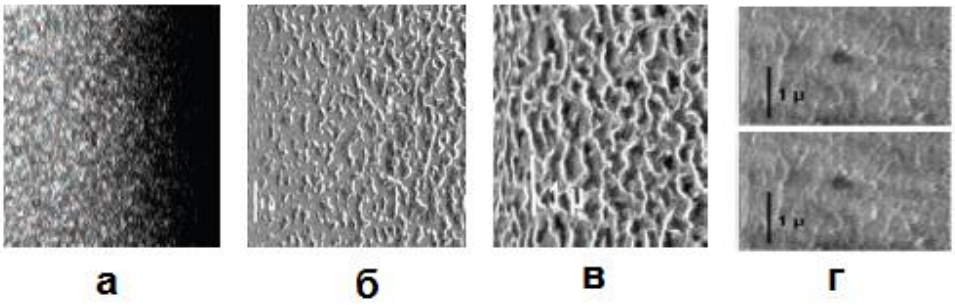


Рис. 17. Структура плівок Tc з товщиною 200 нм на чистій скляній підкладці в оптичному мікроскопі при збільшенні 40 разів у поляризованому світлі (а) та скануючому мікроскопі при падінні електронного пучка під кутом 45° до поверхні плівки: б – край плівки і в – центр плівки на скляній підкладці із тонким шаром вуглецю та г – центр плівки на мідній підкладці.

У квазіаморфних плівках збуджені світлом молекули Tc при 4,2 K деформуються сильніше порівняно із такими у полікристалічних плівках і вільними молекулами при 300 K.

У спектральному діапазоні 1,6–3,26 еВ знак фронтальної конденсаторної фото-ЕРС на освітленій вільній поверхні плівок Tc від'ємний, що свідчить про їх діркову фотопровідність. Тильна фото-ЕРС плівок Tc товщиною 120 нм (освітлення крізь ITO-електрод, який безпосередньо контактує із плівкою Tc) змінює свій знак у спектральних областях 2,19–2,5 і 2,93–3,15 еВ при зменшенні концентрації кисню у вимірювальній комірці, що свідчить про зміну величини вигинів енергетичних зон Tc біля тильної і вільної поверхонь цих плівок (Рис. 18).

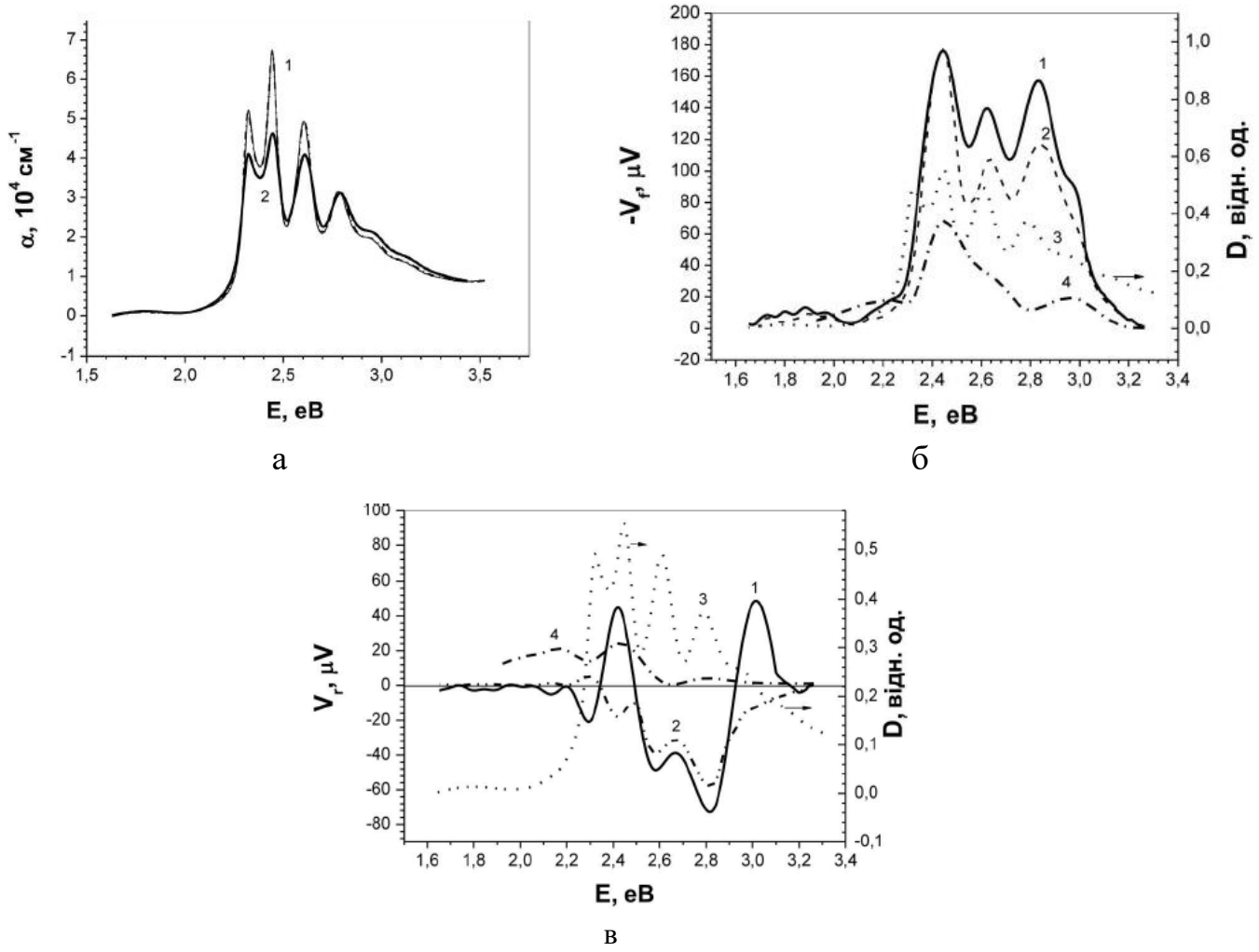


Рис. 18. (а) Спектри поглинання плівок Tc з товщиною 200 нм на кварцовій і скляній підкладках (крива 1) та товщиною 120 нм на скляній підкладці (крива 2). Спектри фронтальної (б) та тильної (в) конденсаторної фото-ЕРС плівок Tc: з товщиною 120 нм (криві 1 і 2) і 200 нм (крива 4) та спектр поглинання плівки Tc товщиною 120 нм (крива 3). Криві 1 і 4 виміряно при тиску повітря 10^5 Па, а крива 2 – 10^2 Па.

Структура тонких плівок Tc з товщинами $d \leq 200$ нм визначається величиною енергії взаємодії молекул Tc між собою ($W1$) і з молекулами підкладок, шарів ITO та атомами карбону на поверхні цих підкладок ($W2$). В процесі термічного напорошення у вакуумі на мідних ($W1 < W2$) і на скляних або кварцових ($W1 > W2$) підкладках формуються суцільні і острівцеві полікристалічні плівки, відповідно.

У квазіаморфних плівках збуджені світлом молекули Tc при 4,2 K деформуються сильніше, порівняно із такими у полікристалічних плівках і вільними молекулами при 300 K. У монокристалах і полікристалічних плівках Tc модуль величини енергії L_{12} більший від L_{11}, тобто резонансна взаємодія трансляційно нееквівалентних молекул сильніша від такої для трансляційно еквівалентних молекул.

Фотовідгук при фронтальному (V_f) і тильному (V_r) освітленні плівок Tc з товщиною d = 200 нм є алгебраїчною сумою трьох компонент: дифузійної фото-ЕРС Дембера об'ємної природи та поверхнево-фото-ЕРС, зумовлених вигинами енергетичних зон біля вільної і тильної поверхонь плівок Tc.

У спектральному діапазоні 1,66–3,26 еВ знак V_f на вільній поверхні цих плівок від'ємний, що свідчить про їх діркову фотопровідність. При цьому, у плівці Tc з товщиною 200 нм $V_r > 0$, тобто вільна поверхня заряджається позитивно. Фото-ерс V_r плівки Tc з товщиною 120 нм змінює свій знак в у двох спектральних областях (2,19–2,5 і 2,93–3,15 еВ) при зменшенні концентрації кисню у вимірювальній комірці, що свідчить про зміну величин вигинів енергетичних зон Tc біля тильної і вільної поверхонь цієї плівки.

Параграф 3.2. Донор-акцепторна взаємодія в плівках гетероструктур і композитів тетрацена із тетраціанхінодиметаном.

У параграфі 3.2 досліджено структуру, спектри поглинання і фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену (Tc), тетраціанхінодиметану (TCNQ), гетероструктур (ГС) Tc/TCNQ і композитів Tc+TCNQ. ГС і композити одержано послідовним і одночасним вакуумним термічним напиленням компонент відповідно. Фотовольтаїчний відгук виміряно конденсаторним методом. Уперше встановлено, що найбільші зміни $\Delta D1$ в спектрах поглинання ГС і композитів порівняно із таким для суми поглинання компонент спостережено в областях димерних смуг TCNQ 2,214 еВ ($\Delta D_1 < 0$) і всіх смуг Tc ($\Delta D_1 > 0$). Ці зміни свідчать про утворення на межі розподілу ГС і в об'ємі композитів CT^- комплексів (charge transfer complexes) між молекулами Tc (донор) і TCNQ (акцептор електронів), що підтверджується також появою смуг Tc^+ і $TCNQ^-$ в спектрах фотовідгуку ГС і композитів. Цей результат є важливим для більш глибокого розуміння принципів роботи потенційно можливих різних пристроїв на основі цих ГС і композитів (сонячних елементів, польових транзисторів і світлодіодів).

Установлено, що напилені на скляні підкладки у вакуумі 6,5 мПа плівки Tc, ГС і композитів Tc-TCNQ є полікристалічними. Лінійні розміри кристалітів в цих плівках не перевищують 1 мкм. Зміни структури плівок TCNQ в ГС порівняно із такими на скляних підкладках зумовлені впливом молекул нижнього шару Tc (Рис. 19).

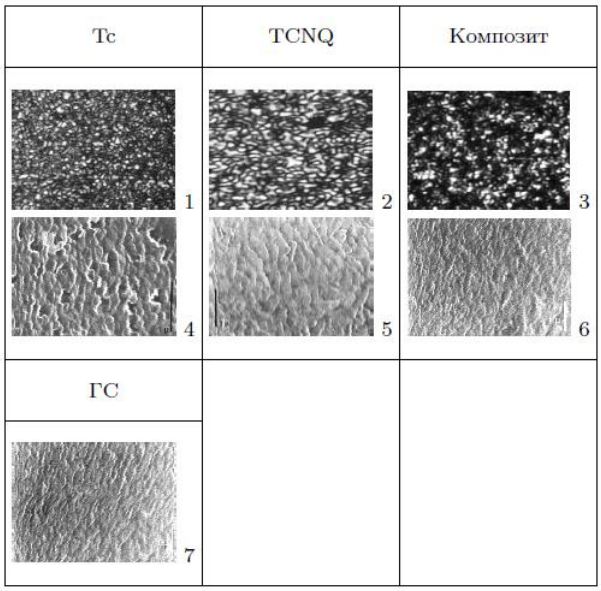


Рис. 19. Структура плівок Tc, TCNQ, ГС Tc/TCNQ і композитів TcTCNQ на скляних підкладках із шаром ITO в оптичному мікроскопі при збільшенні 40 разів і поляризованому світлі (комірки 1–3) та в електронному мікроскопі (комірки 4 – 7).

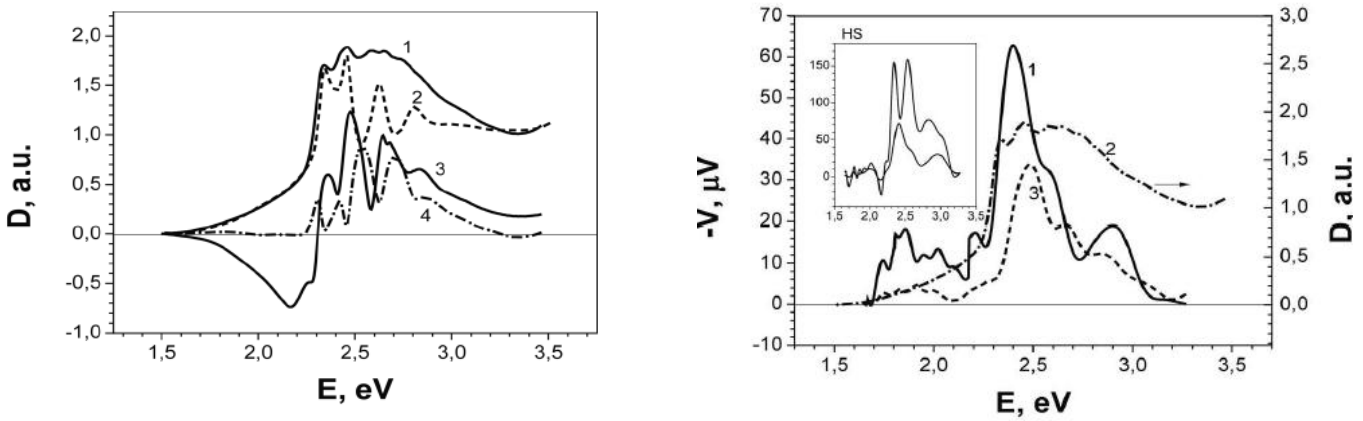


Рис.20. (а) Спектри поглинання плівок композитів Tc-TCNQ (крива 1), ГС Tc/TCNQ (крива 2), їх різниці $\Delta D2$ (крива 4) і різниці ΔD_1 між спектрами поглинання композита та адитивної суми компонент (крива 3).

(б). Спектри фронтальної V_f (крива 1), тильної V_r (крива 3) конденсаторної фото-ЕРС і поглинання (крива 2) плівок композита Tc-TCNQ. На вставці наведено спектри V_f (більший сигнал) і V_r (менший сигнал) ГС Tc/TCNQ із товщиною шарів компонент по 170 нм кожний.

Встановлено, що фоточутливість плівок TCNQ незначна та сумірна із похибками вимірювання. Спектри фотовольтаїчних відгуків плівок ГС і композитів TcTCNQ при їх фронтальному та тильному освітленні спостережено в області поглинання плівок Tc. Більші інтенсивності смуг 1,737 і 2,021 еВ катіон-радикала Tc^+ в спектрах V_f і V_r композитів порівняно із такими для ГС та смуги 2,828 і 2,896 еВ аніон-радикала $TCNQ^-$ свідчать про утворення кокристалітів Tc-TCNQ в об'ємі композитів при одночасному напорошенні у вакуумі компонент Tc та TCNQ.

Параграф 3.3. Вплив кисню на фотоелектричні властивості бар'єрних структур на основі пентацену. У розділі 3.3 досліджено вплив кисню на фотоелектричні властивості сендвіч-структур (СС) на основі пентаценових плівок (Pn) та гетероструктур Pn/CdSSe (ГС). Концентрація центрів захоплення, спричинених киснем, поблизу межі поділу залежить від матеріалу верхнього електрода. Повільна складова фото-ЕРС домінує в СС з сильно окисленим Al верхнім електродом через утворення глибоких пасток поблизу межі поділу. Швидка складова домінує в СС з Ni та Au електродами. Чутливість до кисню ГС визначається, головним чином, шаром Pn.

Серед термостабільних органічних напівпровідників, чутливих до сонячного світла, Pn має одну з найбільших квантових ефективностей фотогенерації носіїв заряду $\beta \geq 0{,}2$ електрона/фотона. Збільшення тиску кисню приводить до значного збільшення фотопровідності, в той час як темнова провідність не змінюється. Це означає, що домішкові центри (комплекси), створені киснем, не є центрами рекомбінації носіїв заряду. Вони є пастками для носіїв та/або центрами фотогенерації. Крім того, Pn не виявляє поліморфізму в діапазоні 300–500 K. Це спрощує технологію отримання гомогенної плівки методом вакуумного осадження. Ці особливості визначають Pn як один з перспективних матеріалів для розробки оптоелектронних елементів, зокрема, сонячних елементів та газових сенсорів. Отже, метою цього дослідження було вивчення впливу кисню на властивості межі поділу та оцінка можливості застосування Pn для оптоелектронних елементів.

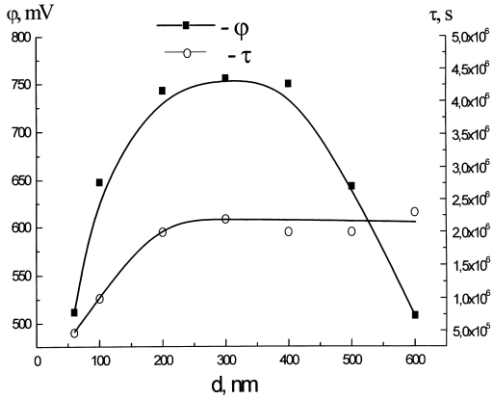


Рис.21. Залежності фото-ЕРС та τ від товщини шару Pn.

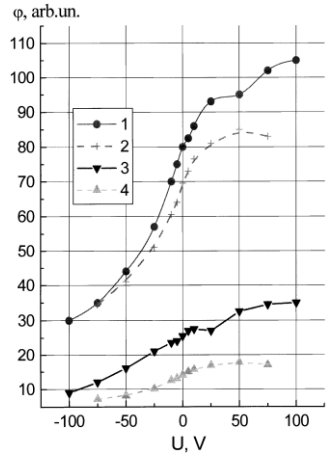


Рис. 22. Залежності фото-ЕРС від *U* для вакууму (1, 3) та повітря (2, 4) в областях сильного (1, 2) та слабкого (3, 4) поглинання (hν= 1.86 та 1.75 eV, відповідно).

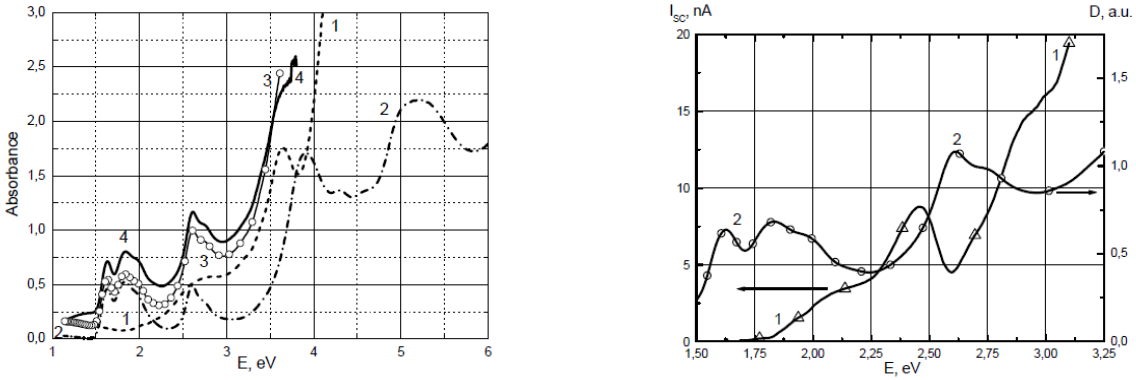
Встановлено, що взаємодія з киснем приводить до утворення кількох центрів захоплення з різним часом релаксації поблизу межі поділу. Концентрація цих центрів залежить від матеріалу верхнього електрода. Повільна складова фото-ЕРС домінує для структур з сильно окисленим Al верхнім електродом через утворення глибоких центрів захоплення поблизу межі поділу. Це може бути використано для проектування оптоелектронних елементів пам'яті. Постійна часу такого елемента становить $2x10^6$ с при 300 K (Рис.21).

Швидка складова домінує для структур з Ni та Au електродами. Виявлено, що присутність кисню приводить до зворотного зменшення фото-ЕРС вільної поверхні, що зростає зі збільшенням вигину зон поблизу поверхні (Рис. 22). Ефект дії кисню є зворотнім для цих структур. Чутливість до кисню гетероструктур визначається головним чином шаром Pn. Такі структури можуть бути використані для газових сенсорів та сонячних елементів.

Параграф 3.4. Оптичні та фотоелектричні властивості плівкових гетероструктур тетратіотетрацену та фулерену (TTT/C_{60}). У параграфі 3.4 було досліджено оптичні та фотоелектричні властивості гетероструктур (HS) на основі тетратіотетрацену (TTT) SnO_2/TTT-C_{60}/Ag. Виявлено додаткове поглинання HS TTT та C_{60} у порівнянні з їхніми компонентами, що свідчить про

утворення комплексів між молекулами ТТТ та C_{60} поблизу межі поділу ТТТ-C_{60}. Вольт-амперна характеристика (ВАХ) темнового струму симетрична та відповідає закону Ома для напруг від 0 до 0,4 В. У діапазоні напруг від 0,4 до 1,0 В гілка ВАХ при позитивній полярності (I^+) перевищує гілку при негативній полярності (I^-) на SnO_2-електроді. Таким чином, у подвійній логарифмічній шкалі I^+ та I^- описуються прямими лініями з кутовими коефіцієнтами 1,77 та 1,37, відповідно, та показниками степеня в напівлогарифмічних координатах (*log I =f(U)*). Напруга холостого ходу V_{oc} має позитивну полярність на SnO_2-електроді незалежно від напрямку освітлення зразка. Фото-ЕРС викликана антиблокувальними вигинами зон для дірок та електронів поблизу SnO_2 та Ag-електродів плівок ТТТ та C_{60}, відповідно. Темновий ефективний питомий опір HS SnO_2/ТТТ-C_{60}/Ag дорівнює $5x10^7$ Ом•см.

Додаткове поглинання HS ТТТ/C_{60} порівняно із сумою поглинань для його окремих компонентів вказує на утворення молекулярних комплексів ТТТ та C_{60} поблизу межі поділу цих шарів (Рис.23а).



а б

Рис. 23 (а) Спектральні залежності оптичної густини C_{60} (*1*); ТТТ (*2*); C_{60} + ТТТ (*3*) and ТТТ/C_{60} (*4*). (б) Спектральні залежності фотоструму короткого замикання (I_{sc}) (1) та оптичної густини (2) для HS ТТТ/C_{60}.

При освітленні HS ТТТ/C_{60} I_{sc} викликається фотоелектричною напругою, що виникає поблизу SnO_2 та Ag-електродів внаслідок антиблокувальних вигинів зон для нерівноважних дірок та електронів у плівках ТТТ та C_{60}, відповідно (Рис.23б).

Параграф 3.5. Фотоелектричні властивості композитів та гетероструктур С60 з рідкими кристалами та полімерами.

У композитах LC/C60, полімер/C60 та гетероструктурах, порівняно з плівкою C60, було виявлено збільшення фотое-ЕРС в діапазоні 2—3 еВ, де в C60 присутні стани з переносом заряду (СТ-стани) при 2,4 еВ та 2,7 еВ. Для композитного зразка спостерігається значне збільшення інтенсивності та площі для СТ-смуги 2,4 еВ, тоді як фотоелектрична напруга HS сильніше зростає в області СТ-смуги 2,7 еВ.

Композитні зразки були отримані шляхом змішування дрібних порошкоподібних кристалітів C_{60} (33 мас.%) та LC (67 мас.%). Суміш поміщали в комірку між двома скляними пластинами з нанесеними SnO_2-електродами. Товщина зразків (10 мкм) та площа (8×10 мм) були встановлені тефлоновими спейсерами. Свіжоприготовані зразки були однорідними, що було підтверджено вимірюваннями фотоелектричної напруги (V) в області сильного поглинання під час збудження з різних боків зразка: різниця V була меншою за 10%. Фоточутливий шар C_{60} HS був отриманий методом вакуумного осадження на скляні підкладки, покриті прозорими SnO_2-електродами. Температура підкладки становила ~300 K. Товщину шарів C_{60} та LC було встановлено рівною 0,1—0,4 та 10 мкм, відповідно.

Для створення композитів було використано такі полімери: полівінілкарбазол (ПВК), полі (3-йод-9-вінілкарбазол) октилметакрилат (P-3I-9VC:OMA) та полівінілетілаль (ПВЕ). Для порівняння також були підготовлені комірки, що містять лише плівку C_{60}, з тими ж параметрами (товщина, площа тощо), що й ті, що виготовлені з LC-гетероструктур.

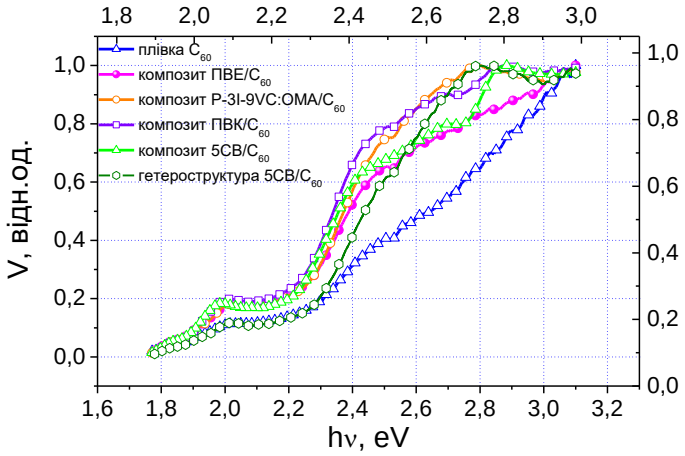


Рис. 24. Спектри фоточутливості плівки C_{60} та композитів C_{60} з полімерами і рідким кристаллом

Установлено, що інтенсивність і площа смуги, зумовленої станом з переносом заряду 2,4 еВ максимально зростає для композитних зразків на основі полімеру ПВК та P-3I-9VC:OMA (Рис. 24, криві 3, 4). Ця смуга також сильно зростає для композиту з рідким кристалом (Рис. 24, крива 5). Смуга 2,7 еВ найбільш інтенсивна для композитного зразка на основі P-3I-9VC:OMA та гетероструктури з рідким кристалом (Рис. 24, криві 3 та 6).

Суттєве зростання фоточутливості (k_{CT}) композитних зразків може бути зумовлене зростанням внутрішніх електричних полів на локальних границях поділу C_{60} / полімер в композиті, що більш яскраво виражене в області станів з переносом заряду.

Максимальне k_{CT} для композитів на основі полімеру P-3I-9VC:OMA зумовлено, імовірно, більш ефективним переносом заряду між молекулою C_{60} та атомом йоду або довгими октілметакрілатними хвостами молекул полімеру. Це відбувається тому, що молекула C_{60} може розміщуватись у „вікні", що утворюється в P-3I-9VC:OMA між октілметакрілатними групами, які заміщують в цьому ко-полімері частину карбазольних груп (~ 30%). Таке розташування значно полегшує перенос заряду між молекулою C_{60} та, як власне із самими октілметакрілатними групами, так і з атомами йоду сусідньої I-карбазольної групи. Структура молекули 5CB також сприяє підсиленню переносу заряду за рахунок пентильного хвоста, який, хоча і коротший за октильний хвіст P-3I-9VC:OMA, є достатньо довгим для суттєвого покращення переносу заряду з молекулою C_{60}.

Також треба відзначити, що зростання фоточутливості композитів корелює із величиною провідності полімерів – воно мінімальне для нейтрального ПВЕ і більше для більш провідних ПВК та P-3I-9VC:OMA.

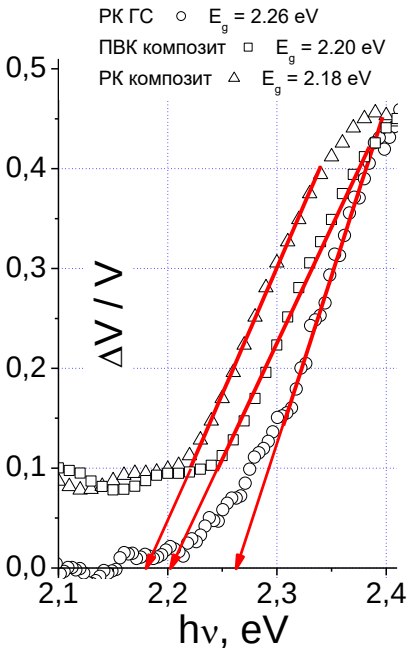


Рис. 25. Оцінка ширини забороненої зони C_{60}.

Оскільки як фоточутливість V, так і різниця фоточутливостей композита (або гетероструктури) і плівки C_{60} (ΔV) однаково залежать від числа поглинутих квантів світла, то відношення ΔV/V не буде залежати від коефіцієнта поглинання і буде пропорційно квантовій ефективності фотогенерації (β). Це дозволяє коректно визначати ширину забороненої зони органічних молекулярних кристалів екстраполяцією лінійного відрізку залежності ΔV/V ~ β(hν). Величина ширини забороненої зони, визначена за згаданою процедурою з порівняння спектрів фоточутливості плівки C_{60} зі спектрами відповідних композитів та гетерострукутр, склала 2,18±0,2 еВ для композитів і 2,26 еВ – для гетероструктури (Рис. 25). Отримані значення ширини забороненої зони (2,18±0,2 еВ і 2,26 еВ) є близькими до значень ширини забороненої зони C_{60}, які були визначені іншими авторами за результатами дослідження фотоемісії та поверхневої фотопровідності.

Таким чином, встановлено, що в області 2–3 еВ для композитів і гетероструктур фото-ЕРС значно зростає порівняно з плівкою C_{60}. Інтегральне зростання фоточутливості становило для різних зразків від 1,29 до 1,49.

Аналіз спектрів поглинання та фоточутливості, зокрема розклад на гауссові складові в області енергій 1,8-3,5 еВ, підтвердив наявність в цій області п’яти смуг, дві з яких зумовлено станами з переносом заряду.

Установлено, що для композитних зразків на основі ПВК та рідкого кристала максимально зростає інтенсивність і площа смуги, зумовленої станом з переносом заряду 2,4 еВ, а для композиту на основі P-3I-VC:OMA та гетеростуктури з рідким кристалом– смуги 2,7 еВ, що в результаті приводить до зростання інтегральної фоточутливості.

Максимальне зростання для композитів P-3I-9VC:OMA зумовлено більш ефективним переносом заряду між молекулою C_{60} та атомом йоду і/або довгими октілметакрілатними хвостами молекул полімеру.

Отримані за екстраполяцією лінійної ділянки залежності ΔV/V ~ β(hν) значення ширини забороненої зони (2,18–2,2 еВ та 2,26 еВ) є близькими до значень E_g C_{60}, які були визначені за результатами дослідження фотоемісії та поверхневої фотопровідності.

У четвертому розділі «Оптичні та фотоелектричні властивості плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників фоточутливих у ближній ІЧ-області» запропоновано напрямки створення полімерних композитів на основі поліметинових барвників.

Протягом останніх десятиліть активно розвивається технологія виготовлення плівок полімерних композитів, що можуть бути використані у виробництві дешевих гнучких органічних сонячних елементів.

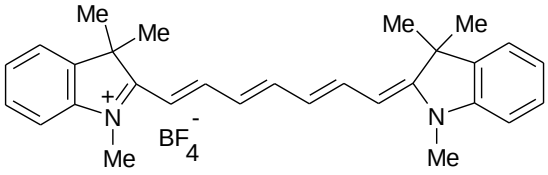
Проте найбільш ефективні неорганічні сонячні елементи на основі Si і $CuInSe_2$ ефективно поглинають сонячне випромінювання в області від 400 до 1100–1200 нм, створюючи носії заряду. У той же час найкращий із органічних сонячних пристроїв, що досліджуються зараз, поглинає світло, створюючи носії заряду лише в області 400–750 нм. Це одна з причин меншої ефективності перетворення світла органічними сонячними елементами. Тому актуальною проблемою є розробка плівок світлочутливих композитів у широкому спектральному діапазоні (400–1100 нм) для розробки та виготовлення органічних сонячних пристроїв.

Композити, що складаються з провідних полімерних сполук та похідних C_{60}, вивчаються в більшості робіт для створення найбільш ефективних органічних сонячних елементів у рамках концепції об’ємного гетеропереходу. У цих системах ефективна передача заряду відбувається між молекулами полімеру та фуллерену.

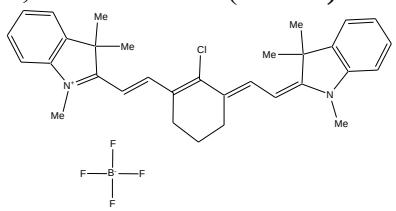
Однією з можливих стратегій пошуку матеріалів для підвищення ефективності органічних сонячних елементів є створення полімерних композитів, які забезпечать ефективне поглинання світла та фотогенерацію носіїв заряду в області 550–1000 нм, де спостерігається максимальна інтенсивність потоку сонячних фотонів. Після цього можна далі розширити область фоточутливості як у короткохвильовий бік (400-550 нм), так і у довгохвильовий (до 1,4 мкм). Для підготовки таких композитів пропонується використовувати поліметинові (ціанінові) барвники з максимальним сильним поглинанням в області 700–1000 нм. Деякі з цих барвників можуть ефективно створювати димерні агрегати з більшою ефективністю фотогенерації носіїв заряду, ніж їх ізольовані молекули.

Для виготовлення плівок композитів використовувались полімерні матриці, декілька карбазолвмісних полімерних сполук (Рис. 26), полі [2-метокси-5- (2 Етилгексилокси) -1,4-феніленвінілен] (МЕН-PPV) та полівінілетилаль (PVE). Щоб збільшити фоточутливість карбазолвмісних полімерів, до групи карбазолу додавали атом йоду, а пластичність посилювалася шляхом зшивання полімерного ланцюга з хвостом октилметакрилату (ОМА) (Рис. 26).

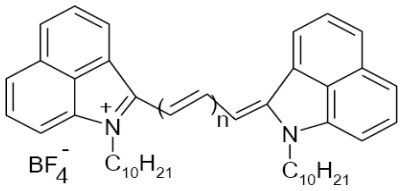
В ролі світлочутливого компонента використовувались поліметинові барвники, які мають замісники, спеціально модифіковані для підвищення їх розчинності в органічних розчинниках, максимум поглинання в розчинах в ближній ІЧ області та відсутність громіздких замісників в мезоположенні. Остання обставина є необхідною вимогою для ефективного утворення Н-подібних агрегатів за рахунок майже плоского вигляду молекули. Досліджувались світлочутливі плівки композитів отримані з наступних барвників: HITC, мезо-Cl, 4819 та 5011t (Рис.26).



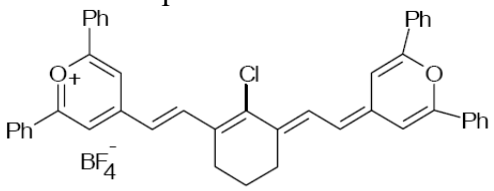
Барвник HITC



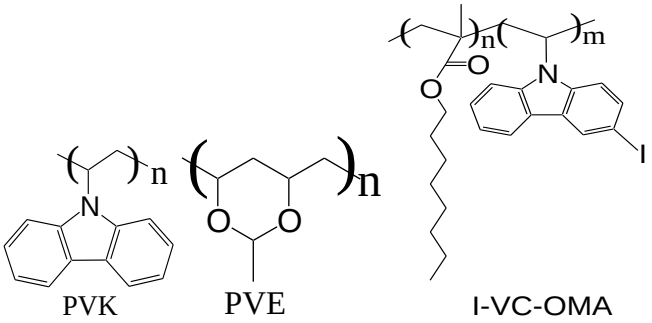
Барвник meso-Cl



Барвник 5011t



Барвник 4819



PVK PVE I-VC-OMA

Рис 26. Структурні формули використаних барвників та полімерів.

Властивості досліджуваних плівок полімерних композитів залежать переважно від концентрації барвника та молекулярних структур полімерної сполуки та барвника. Так, наприклад, для плівок полімерних композитів на основі барвника HITC на Рис. 27 наведено залежності голографічної дифракційної ефективності (крива 1), інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) (крива 2), та інтегральної фото-ЕРС (крива 3) від концентрації барвника для плівок цих композитів .

Як видно з отриманих залежностей, при малих концентраціях барвника спостерігаються значна люмінесценція і висока ефективність дифракції, але практично немає фоточутливості. При великих концентраціях барвників, навпаки, спостерігається значна фоточутливість, незначна люмінесценція та низька дифракційна ефективність запису інформації.

Затухання ФЛ при збільшенні концентрації описується рівнянням Штерна–Фольмера другого порядку. Це свідчить про наявність двох механізмів затухання люмінесценції, одним з яких є звичайним концентраційним гасінням, обумовленим міграцією енергії між окремими молекулами барвника. Ймовірність такої міграції природно зростає з концентрацією. Другий, найбільш імовірний механізм пов'язаний з утворенням агрегатів, які в нашому випадку, швидше за все, є димерними агрегатами.Окремі дані для інших полімерних композитів свідчать про те, що вони мають аналогічний характер концентраційних залежностей. Таким чином, у якісному аспекті їх форми слабко залежать від молекулярних структур барвника та полімерної матриці.

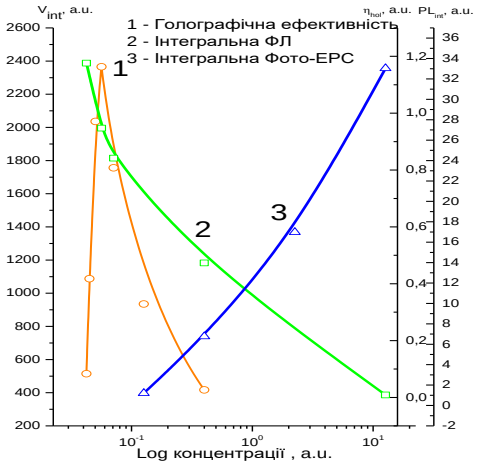


Рис. 27. Ефективність дифракції (1), інтегральна фотолюмінесценція (2) та інтегральна фото-ЕРС (3) для композитних плівок порівняно з концентрацією HITC-барвника в полімерній сполуці РЕРС.

Ефект молекулярної структури барвника

Нижче основну увагу буде приділено фотоелектричним властивостям композитів з концентрацією більшою за 30%. В області E_c = 1,58-1,64 еВ спостерігаються максимуми смуг поглинання першого електронного переходу досліджуваних барвників у розчинах органічних розчинників. Тобто його енергетичне положення для всіх вивчених барвників знаходиться в області, близькій до максимуму потоку сонячних фотонів (Рис. 28а).

Природно, що при приготуванні полімерної композитної плівки спостерігається зміщення максимуму енергії E_c у сторону менших енергій на 0,04–0,06 еВ та істотне асиметричне розширення смуг поглинання (Рис. 28б). Зсув E_c у бік менших енергій обумовлений слабким зв'язком між молекулами барвника та молекулами полімерної сполуки в композиті. Сильна асиметрія розширення смуг поглинання, яка в основному стимулюється зменшенням смуги поглинання в кілька разів із збільшенням енергії квантів, свідчить про наявність додаткового поглинання у плівках полімерних композитів в області 1,5–2,2 еВ.

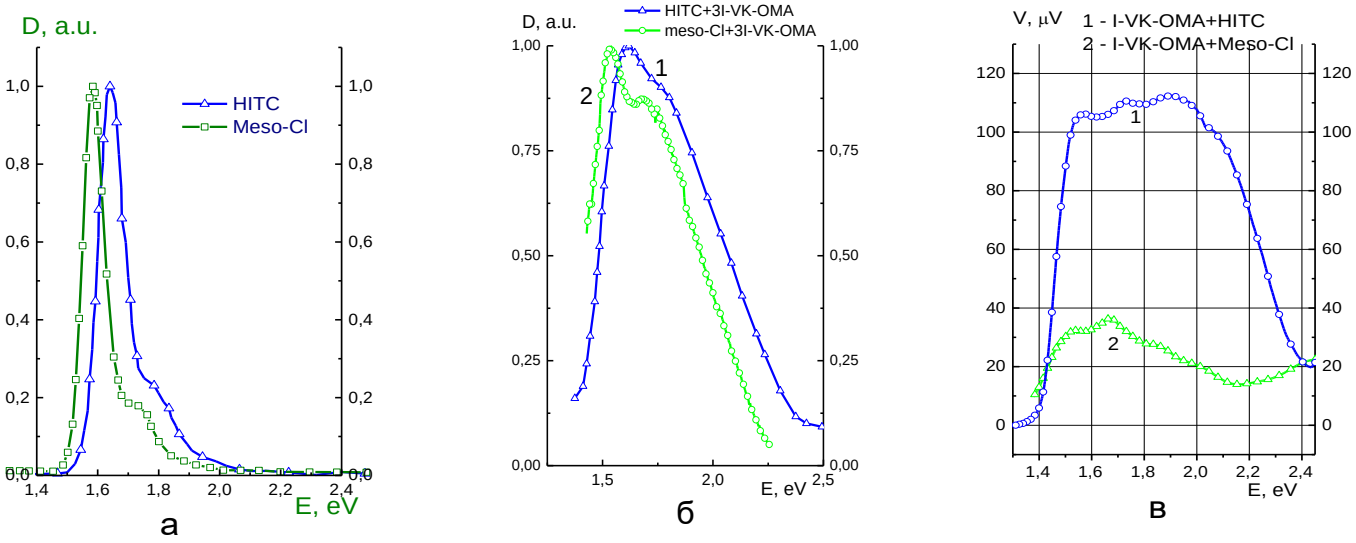


Рис. 28. Спектри поглинання розчинів (а) та полімерних композитів (б), а також спектри фото-ЕРС (в) поліметинових барвників HITC (1), Meso-Cl (2)

Це поглинання не спостерігалося в слабкоконцентрованих розчинах барвників і викликане утворенням агрегатів, які, ймовірно, є Н-подібними агрегатами. Формування таких агрегатів характерне для більшості поліметинових барвників цього класу. Незначне розширення смуг поглинання в районі менших енергій ($h\nu < E_s$) зумовлено розупорядкуванням молекул барвника у плівках композиту, за

винятком області слабкого поглинання (hv < 1.4 eV), де поглинання комплексів між молекулами барвника та полімерної сполуки може проявлятися у деяких композитах.

Аналіз спектрів поглинання плівок цих композитів (Рис.28б) вказує на те, що асиметрія смуг поглинання щодо E_c становить 3,2 ± 0,05 в плівках композитів обох барвників, що свідчить про приблизно однакову ефективність агрегації молекул HITC та Meso-Cl.

Вид спектра в області 1,5 - 2,2 еВ (відзначаємо наявність тут максимумів і плечей) може свідчити про утворення декількох типів агрегатів у цих композитах, які можуть відрізнятися за кількістю молекул, їх орієнтацією у агрегаті і, як наслідок, енергією збудження. На жаль, точність оцінок енергії агрегатів з цих спектрів низька, що, ймовірно, є результатом статистичного розупорядкування агрегатів та суттєвого перекривання смуг поглинання.

Ще більша асиметрія смуг спостерігається в спектрах V (Рис.28в) цих композитів. Логічно, що ця асиметрія повинна залежати від ефективності фотогенерації носіїв заряду при поглинанні світла конкретними агрегатами у порівнянні з випадком фотогенерування ізольованими молекулами. Якщо квантова ефективність фотогенерації носіїв заряду в агрегатах є більшою, ніж квантова ефективність фотогенерації носіїв заряду під час збудження окремих молекул, то асиметрія загальної смуги на спектральній залежності V буде більшою, ніж у спектрах поглинання плівок цих композитів.

Крім того, максимуми повинні з'являтися у спектрах V в області збудження агрегатів. Таким чином, енергія максимумів повинна визначатися енергією агрегатів, а їх амплітуди повинні залежати як від співвідношення ефективності фотогенерації носіїв заряду агрегатом та ізольованою молекулою, так і вмістом цього агрегату у плівках композиту .

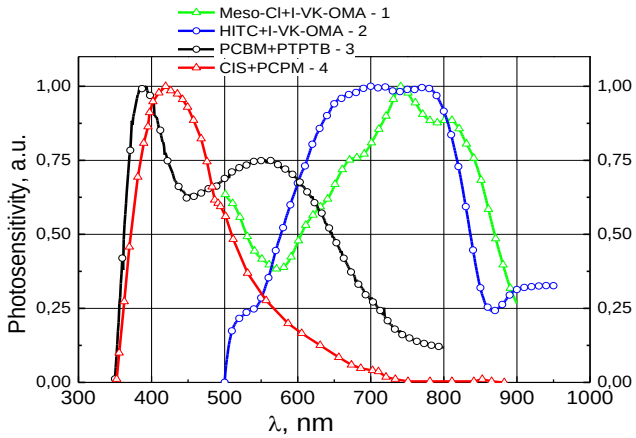


Рис. 29. Спектральні залежності фото-ЕРС композитів на основі HITC (1), мезо-Cl (2) та розроблені шари для пластичних сонячних елементів PCBM + PCPTB (3) та CIS + PCBM (4).
PCBM - феніл C_{61} метиловий ефір масляної кислоти, PCPTB - полі N-додецил-2,5-біс(2′тієніл)-піррол-(2,1,3-бензотіадіазол).

На Рис. 29 представлені спектральні залежності V для вищеописаних полімерних композитів (криві 1-3), композитів C_{60} з провідними полімерами (криві 3, 4). З порівняння показаних спектрів очевидно, що область поглинання сонячного світла запропонованими полімерними композитами набагато більша, ніж для полімерних композитів C_{60}.

Молекулярна структура полімерної матриці сильно впливає на ефективність фотогенерації носіїв заряду в композитах на основі HITC. Заміна PEPK на 3I-VC-OMA призводить до збільшення V більш, ніж на один порядок (Рис. 30). У той же час спектри поглинання плівок цих агрегатів дуже схожі, а зміни абсолютного значення D менші за 20%. У цьому випадку, головним чином, збільшується ефективність фотогенерації носіїв високоенергетичними (1,9–2,2 еВ) агрегатами. Наприклад, введення атома йоду в полімерний ланцюг OMA (Рис.26) викликає збільшення V в 2 рази при hv= 1,6 еВ і майже в 8 разів при hv= 2,2 еВ (криві 2 та 3, Рис. 30а). Подібна зміна молекулярної структури в плівках композитів meso-Cl призводить до збільшення V у 3–5 разів, хоча ефективність утворення агрегатів практично однакова.

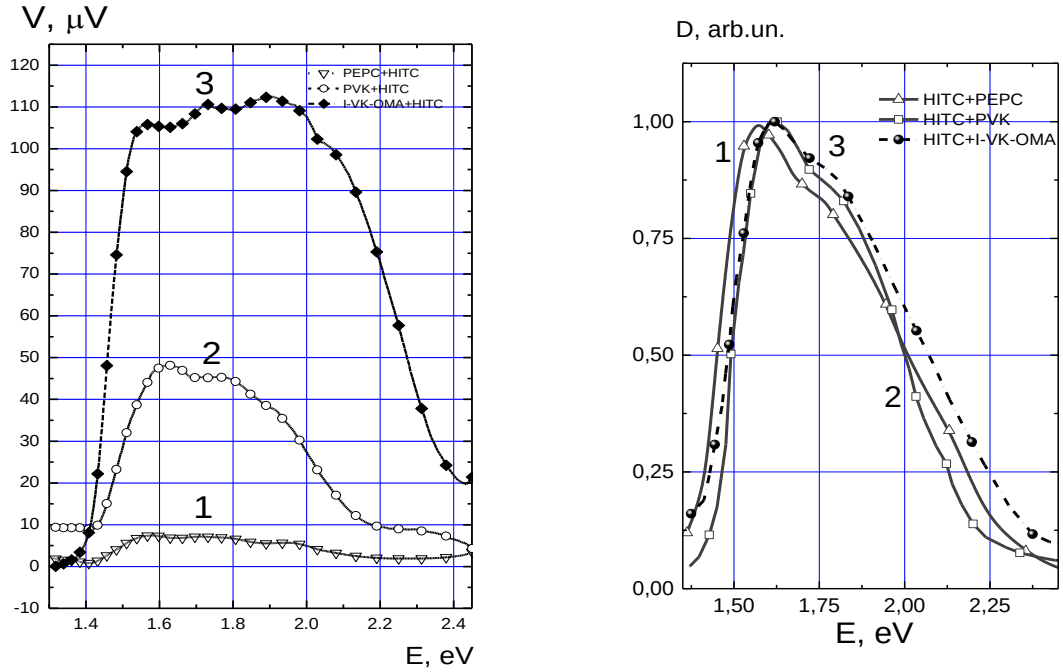


Рис. 30. Залежності V та спектри поглинання для композитів HITC з PEPC (1), PVK (2) I-VK-OMA (3).

Аналіз даних, викладених вище свідчить про те, що розширення фоточутливості таких композитів у короткохвильовий та довгохвильовий бік можливе за рахунок використання нових барвників з більшою ефективністю формування агрегатів, тобто з меншими об'ємними бічними групами та протиіонами, або з використанням інших полімерних сполук, які мають власну фоточутливість у регіоні 2,2–3,0 еВ.

Для перевірки ефективності цього способу проводилися дослідження, аналогічні вищезгаданим, для плівок композитів на основі барвника cyan-green та HITC / MEH-PPV. Для агрегатів HITC / MEH-PPV спостерігалося істотне збільшення фоточутливості в короткохвильовій області.

Заміна полімеру I-VC-OMA на MEH-PPV призводить до збільшення відносної світлочутливості плівок композицій HITC / MEH-PPV у короткохвильовій області (7 разів при $h\nu$ >2,4 еВ) .

Таким чином, вдалося підтвердити можливість створення світлочутливих композитів у діапазоні 1,4–3,4 еВ на основі агрегатів на основі поліметинових барвників та похідних PPV.

Полімерні композити, описані в попередніх розділах, в даний час порівняні з структурами на основі Si як по діапазону поглинання, так і по відносній ефективності перетворення сонячного випромінювання в області 850-1100 нм. Аналіз отриманих даних про полімерні композити поліметинових барвників показує, що для розширення спектральної області поглинання цих композитів у довгохвильовий бік до 1,25 еВ необхідно використовувати поліметинові барвники з максимумом поглинання у розчині $E_м$ близько 1,2 еВ і з великою ймовірністю утворення димероподібних агрегатів.

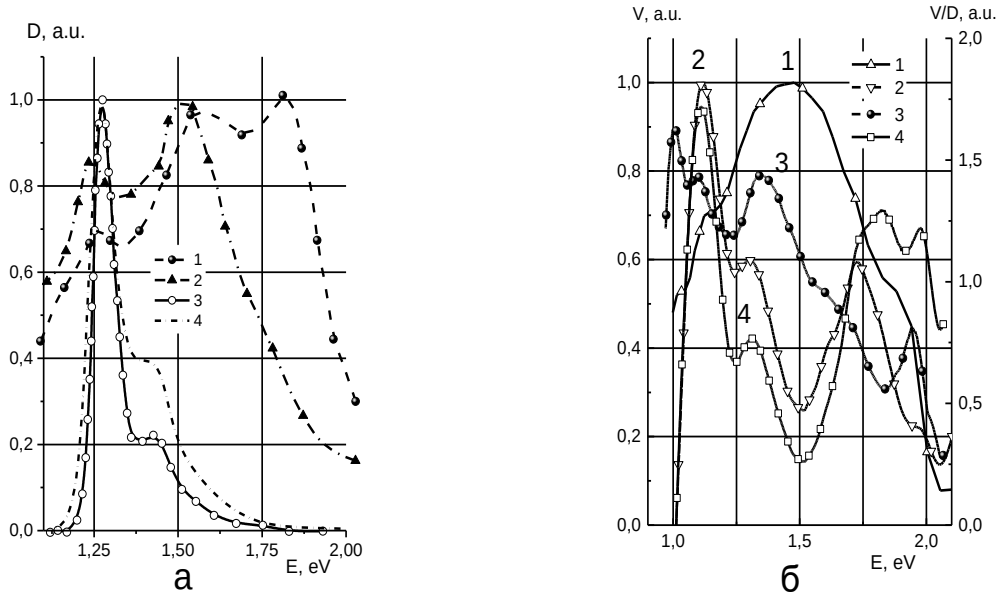


Рис. 31. (а) Спектри поглинання 4819 та 5011t барвників у розчині та плівок цих барвників; (б) Спектри фото-ЕРС V(1,2) та відношення поглинання до фото-ЕРС V/D (3,4) для композитів на основі 4819 (1,3) and 5011t (2,4).

Спектри поглинання плівок композитів у ПВЕ з концентрацією барвника 50% показані на Рис. 31а. Для порівняння, цей рисунок також показує спектри поглинання розчинів цих барвників у дихлоретані.

Порівняння спектрів цих плівок та розчинів показує, що:

1) При переході від розчину до плівки композиту спостерігається невелике (20 - 40 меВ) зміщення енергії найнижчого електронного переходу молекули (E_m = 1,2 еВ) у бік менших енергій. Це характерно для плівок органічних напівпровідників і свідчить про наявність слабкої (2 - 3% E_m) міжмолекулярної взаємодії молекул барвника та полімеру.

2) В області 1,5–2,0 еВ у спектрах поглинання композитних плівок 4819 барвника існують дві смуги поглинання з максимумами біля 1,58 та 1,181 еВ, які не мають аналогів у спектрах поглинання цих барвників у розчинах і можуть бути викликані утворенням двох типів агрегатів, які, ймовірно, є H-агрегатами димерного типу. Інтенсивність поглинання цих смуг вище, ніж інтенсивність поглинання квазіізольованих молекул в композиті при 1,2 еВ. Це свідчить про те, що ймовірність утворення димероподібних агрегатів досить велика і більша, ніж для композитів на основі HITC і meso-Cl. Лише пік 1,52 еВ ясно відображається в плівках агрегатів 5011 у цій області. Інтенсивність цього піка більша, ніж для піка при 1,2 еВ, тобто в цьому композиті головним чином утворюється один тип агрегатів з енергією 1,52 еВ. Наявність слабко вираженого плеча в спектрі поглинання цього композиту близько 1,7 еВ може бути пояснено утворенням агрегату з низькою ефективністю та іншими агрегатами з низьким поглинанням.

3) В області низьких енергій ($hv < E_m$) спектри композитів обох барвників мають додаткове поглинання, яке відсутнє в спектрах розчинів цих барвників і характеризується перегинами в області 1,0–1,1 еВ. Ці перегини можуть бути пов’язані з утворенням комплексів між молекулами барвника та полімеру. Інтенсивність поглинання в цій області по відношенню до Em набагато більша, ніж у композитах барвника HITC, тобто більша ймовірність утворення комплексів у композитах барвника 4819.

Для перевірки ефективності фотогенерації носіїв заряду при збудженні вищезгаданих агрегатів та комплексів вимірювання V, аналогічні описаним раніше, були проведені для плівок цих композитів. Спектральні залежності V показані на Рис. 31б. З порівняння кривих на Рис. 31а і 39б, видно, що всі агрегати та комплекси, які були виявлені в спектрах плівок 4819 композитів на основі барвників, є фоточутливими та створюють носії заряду при освітленні. Найбільша ефективність фотогенерації носіїв заряду спостерігається для агрегату 1,58 еВ (Рис.31), і вона більша, ніж при збудженні квазіізольованих молекул 4819 барвника.

Ситуація є більш складною та нетиповою у випадку з плівками агрегатів 5011 барвника. По-перше, агрегати 5011 барвника з енергією 1,52 еВ практично не чутливі до світла, що приводить до появи мінімуму на спектральній залежності V в цій спектральної області. У той же час, пік з максимумом близько 1,72 еВ чітко відображається у V-спектрах. По-друге, V-пік чітко спостерігається при 1,1 еВ. Цей пік зумовлений утворенням комплексу між молекулами барвника та полімеру, і його інтенсивність більша, ніж у області E_m. Таким чином, ефективність фотогенерації носіїв заряду цим комплексом більша, ніж у квазі-ізольованої молекули.

Таким чином, експериментально підтверджено можливість створення дешевих світлочутливих у широкій спектральній області матеріалів для розробки гнучких фотоелектричних комірок, зокрема сонячних елементів.

Отже, запропоновано напрямки створення висококонцентрованих полімерних композитів на основі поліметинових барвників. Ці композити є фоточутливими у практично всьому видимому діапазоні і мають максимум їх фоточутливості знаходиться у ближній ІЧ-області, близько до максимуму потоку сонячних фотонів. Експериментально підтверджено можливість збільшення їх фоточутливості у короткохвильовий бік.

Ступінь поглинання сонячного світла та ширина спектральної області світлової чутливості кращих із запропонованих полімерних композитів більші, ніж добре вивчених пластичних структур на основі провідних полімерів, сенсибілізованих похідними C_{60}. Експериментально підтверджено можливість виготовлення композитів зі спектральною областю фоточутливості, розширену до 1,4 мкм. Основною причиною розширення спектральної ділянки фоточутливості для цих полімерних композитів є утворення декількох типів агрегатів поліметинових барвників.

Ці полімерні композити є багатофункціональними. Вони можуть бути використані для розробки дешевих сонячних гнучких пристроїв, таких як датчики ІЧ-випромінювання, матеріали для запису стаціонарних голограм із лазерами низької інтенсивності (1 мВт) при малих концентраціях барвників та / або як елементи у нелінійній оптиці.

У п’ятому розділі “Створення полімерних композитів фоточутливих у широкій спектральній області на основі ксерогелю оксиду ванадію та Ni металорганічної сполуки та електролюмінесцентних композитних структур мероціанінового барвника” показано, що плівки Ni-місткої металорганічної сполуки можуть бути основою для створення двошарових структур з фулереном, фоточутливих в широкому спектральному діапазоні від 400 до 1000 нм. Ці структури можуть бути застосовані для фотовольтаїчних елементів з розширеною областю фоточутливості.

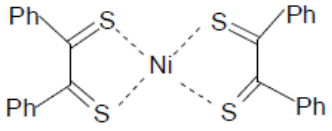
Дослідження струкутр на основі ксерогелю оксиду ванадію показали, що вони можуть бути використані для роширення області фоточутливості у короткохвильовий бік та розробки полімерних композитів, фоточутливих у широкій спектральній області.

Параграф 5.1. Вплив агрегації на оптичні і фотовольтаїчні властивості металорганічної сполуки.

Вивчено оптичні та фотоелектричні властивості металоорганічної сполуки – нікель (II) біс (дитіобензілу) (NBDB) в різних станах (розчин, напилена у вакуумі плівка, полімерний композит). Спектри поглинання, що спостерігаються, пояснено утворенням сендвіч-агрегатів у осаджених плівках, які відсутні в розчині та полімерних композитах.

Дослідження спектрів фото-ЕРС показало, що як напилені, так і композитні плівки є фоточутливими в діапазоні 500–1000 нм, а квантова ефективність фотогенерації для прямого збудження агрегатів більша, ніж для збудження мономерів. Більшість органічних сполук мають довжину хвилі поглинання в області до 600–800 нм. Це одна з причин відносно слабкого використання органічних сполук в ІЧ-області для різних практичних застосувань, таких як лазерні барвники, органічні світлодіоди, фотоконвертери, сонячні елементи тощо. Тому метою було розробка органічних шарів, які можуть бути використані в ближній ІЧ-області.

Даний параграф описує вивчення оптичних та фотоелектричних властивостей металоорганічних плівок, фоточутливих на ближній ІЧ-області.



NBDB

Рис. 32. Структурна формула нікелю (II) біс (дитіобензілу) (NBDB)

Спостереження фото-ЕРС при освітленні напилених плівок з обох боків підтверджує, що під час поглинання світла агрегати утворюють носії, які потім розділяються внутрішніми електричними полями через формування потенціального бар'єра на межі поділу з електродом SnO_2 та на вільній поверхні NBDB. Крім того, слід зазначити, що висота потенціального бар'єра на межі між NBDB і SnO_2 є більшою, ніж вигин енергетичних зон на вільній поверхні.

Більша відносна інтенсивність додаткових смуг у спектрах фото-ЕРС, ніж у спектрах поглинання плівок, свідчить про те, що квантова ефективність фотогенерації для прямого збудження агрегатів більша, ніж для збудження молекул мономеру NBDB. Показано, що мозаїчна структура, що складається з сендвич-агрегатів, утворюється у нанесеній у вакуумі плівці NBDB, в той час як полімерна плівка NBDB складається з кристалітів, випадково розташованих у композиті.

Дослідження спектрів фото-ЕРС показало, що як напилені, так і композитні плівки є фоточутливими у діапазоні 500–1000 нм. Нові смуги, поява яких викликана утворенням сендвіч-агрегатів, спостерігаються для цих плівок як у спектрах поглинання, так і в спектрах фото-ЕРС.

Швидкий прогрес у галузі органічних світлодіодів (OLED) в останні роки стимулює інтерес до розвитку органічних сонячних елементів. Однією з основних причин їх недостатньої ефективності є вузька спектральна область фотоочутливості використаних органічних матеріалів (400–700 нм). Таким чином, розширення діапазону фоточутливості органічних структур у ближній ІЧ-області є одним із основних засобів підвищення ефективності органічних сонячних елементів. Тому, нашою метою було розробка органічних шарів, фоточутливих у ближній ІЧ-області, які можна використовувати як компоненти органічних сонячних елементів.

Даний параграф описує дослідження фотоелектричних властивостей органічних плівок, фоточутливих в ближній ІЧ-області, та створених на основі цих плівок двошарових гетероструктур (ГС), фоточутливих у широкому спектральному діапазоні (400–1000 нм). Значне розширення спектральної області фоточутливості спостерігалося для ГС C_{60} / NBDB при освітленні з обох сторін (Рис. 33). Інтегральна V у діапазоні 400-1000 нм помітно більша, ніж інтегральна V для окремих компонентів. Співвідношення S_V дорівнює 1,35 при освітленні шару C_{60} і 2,1 при освітленні шару NBDB.

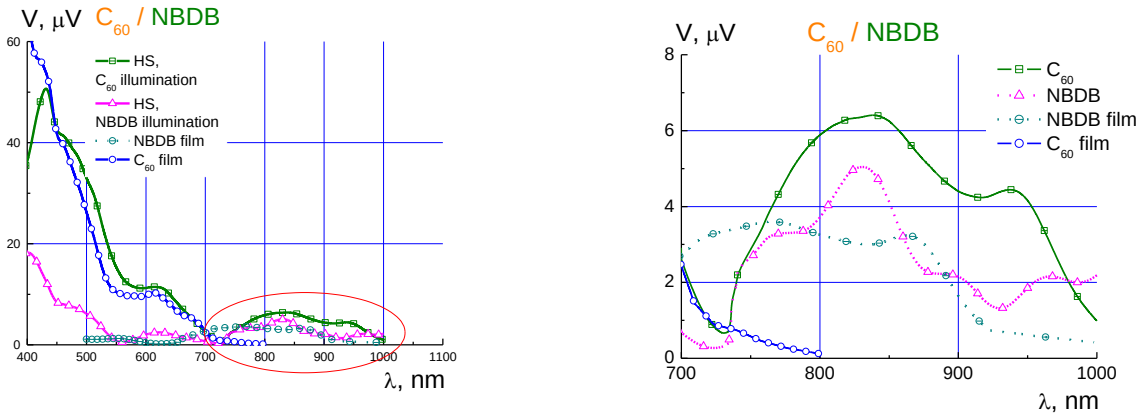


Рис. 33. Спектральні залежності фото-ЕРС для плівок C_{60}, NBDB та C_{60} / NBDB HS (Виокремлена ділянка у збільшеному вигляді – праворуч).

C_{60} шар забезпечує основний внесок у V в діапазоні 400-700 нм та NBDB шар в діапазоні 700–1000 нм, відповідно. Менший внесок у фотогенерацію носіїв в шарі NBDB, ніж в C_{60}, може бути пов'язаний з тим, що в цих ГС не було оптимізовано ні товщини компонентів, ні умови нанесення плівок.

Показано, що плівка NBDB має фоточутливість у спектральному діапазоні від 700 до 1000 нм. Невелике збільшення V спостерігається для структур NBDB / C_{60} у порівнянні з плівками самих C_{60}.

Плівка NBDB може бути використана для створення двошарових структур з C_{60}, фоточутливих в широкому спектральному діапазоні від 400 до 1000 нм. Тому ці структури можуть бути використані для розробки органічних сонячних елементів з розширеною областю фоточутливості.

Параграф 5.2. Фотовольтаїчні ефекти в композитах ксерогеля V_2O_5 з поліметиновими барвниками.

Досліджено фотовольтаїчні властивості композитів з V_2O_5 ксерогеля та водорозчинного поліметинового барвника індоціаніновий зелений з різними співвідношеннями компонентів. Знайдено виникнення фото-ЕРС у широкому спектральному діапазоні (від 400 до 950 нм). Максимальна

фоточутливість спостерігається в діапазоні 600–900 нм і зростає з концентрацією барвника. Спектральні залежності фоточутливості досліджуваних композитів порівнюються зі спектральними залежностями розроблених гнучких сонячних елементів на основі провідних полімерів з органічними та неорганічними фотопровідниками. Обговорюються способи підвищення фоточутливості досліджуваних композитів у короткохвильовій спектральній області.

Гелі складних оксидів металів, зокрема V_2O_5, є перспективними матеріалами для використання як компонент багатошарових або композиційних структур для різних фотонних застосувань через їх гарну провідність та можливість зміни їх електронних властивостей, використовуючи нанорозмірний ефект. Гелі $V_2O_5 \cdot nH_2O$ – це гідрати поліванадієвої кислоти, в якій молекули оксидних шарів з'єднані шарами молекул води. Після висушування частини води при 300 К, формується ксерогель $V_2O_5 \cdot 1.6\ H_2O$ з міжшаровою відстанню 11.55 Å. Згідно з електронною мікроскопією, цей ксерогель складається з плоских смуг довжиною ~ 1000 Å, шириною 100 Å та товщиною 10 Å. Провідність $V_2O_5 \cdot nH_2O$ становить $\approx 10^{-2}$ ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$), що на 4 порядки більше, ніж провідність вакуумно-осаджених плівок V_2O_5. У таких плівках ксерогелю спостерігається невелика фоточутливість в УФ-області.

Метою даного дослідження було розробка композитів ксерогелю V_2O_5 з органічними барвниками, фоточутливими у діапазоні 550–950 нм, і вивчення їх фоточутливості. Оскільки ксерогелеві плівки осідають з водного розчину, для цієї мети було обрано барвник індоціанін-зелений, який має гарну розчинність у воді та максимальне поглинання близько 800 нм.

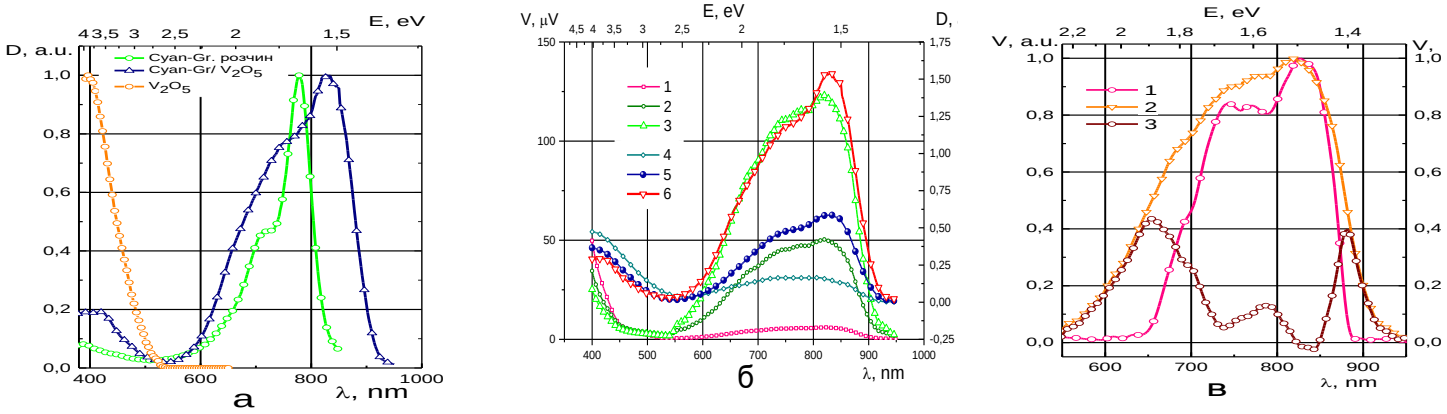


Рис. 34. (а) Спектральні залежності оптичної густини композитних плівок барвника індоціан-зелений (cyan-green) з V_2O_5 + (концентрація барвника 44 ваг.%) (крива 1) та водний розчин барвника (концентрація 10^{-5} г / л) (крива 2) та спектр V_2O_5 (крива 3). (б) Спектральні залежності оптичної густини D (1,2,3) та фото-ЕРС Vs (4, 5, 6) плівки V_2O_5 + барвника індоціан-зелений (cyan-green) з різною концентрацією барвника: 20 ваг. % – (криві 1 і 4), 34 % – (криві 2 і 5), і 44 % – (криві 3 та 6). (в) Спектральні залежності фото-ЕРС при освітленні крізь SnO_2 електрод композиту з композицією PVA (1), V_2O_5 з барвником (2) та їх співвідношення (3) для композитних плівок з 44% барвника індоціановий зелений (cyan-green).

Наявність поглинання та фоточутливості (V_s) в області 520-700 нм було запропоновано пояснити утворенням у досліджених композитах декількох типів агрегатів з енергією в діапазоні 1,7–2,2 еВ (Рис. 34а). Формування агрегатів характерно для цього класу барвників. У цьому випадку великі значення V_s у цій області та поява перегинів свідчать про те, що ефективність фотогенерації носіїв заряду для агрегатів більша, ніж для ізольованих молекул барвника. У довгохвильовій області спостерігається фоточутливий центр з енергією близько 1,34 еВ. Оскільки її енергія менша на 0,15 еВ, ніж енергія першого електронного переходу, вона, найімовірніше, зумовлена утворенням слабко зв'язаного комплексу з молекул барвника та ксерогелю.

Відносний внесок певного типу агрегату барвника повинен сильно залежати від матеріалу другого компонента. Щоб перевірити це, були виготовлені плівки барвника індоціанінін зелений з полівініловим спиртом (ПВС) та вивчено їх оптичні та фотоелектричні властивості. Отримані спектральні залежності V (при опроміненні крізь SnO_2-електрод) композитів барвника з ксерогелем і водорозчинною полімерною сполукою (ПВС) представлені на Рис. 34б. З порівняння їх спектральних залежностей стає очевидним, що відносний внесок агрегатів з енергіями 1,9–2,2 еВ у V для полімерних композитів більший, ніж у агрегатів з ксерогелем. Це може бути зумовлено більшою ймовірністю утворення агрегатів у полімерних композитах (за більшої концентрації) та / або більшою ефективністю

фотогенерації носіїв заряду за допомогою цих агрегатів. З порівняння спектрів оптичної густини композитних плівок, показаних на Рис. 34, видно, що їх спектри практично збігаються, тобто відносні співвідношення цих агрегатів у ксерогелі та полімерній суміші практично однакові. Отже, у композитах барвника з ПВА ефективність фотогенерації носіїв заряду агрегатами з енергіями 1,93-2,0 еВ більша, ніж у ксерогелі.

Порівняння спектральної залежності V отриманих агрегатів зі спектральною залежністю нещодавно розроблених пластичних сонячних пристроїв на основі композитів провідних полімерних сполук з C_{60} або $CInS_2$ показує, що композити, що вивчаються, ефективніше поглинають у ближній частині інфрачервоної частини сонячної радіації, де інтенсивність сонячного світла є більшою та менш ефективною у короткохвильовій частині видимого діапазону (450–550 нм).

Параграф 5.3. Фото- та електролюмінесценція мероціанінового барвника М-440.

Вивчені спектральні, фотолюмінесцентні (ФЛ) та електролюмінесцентні (ЕЛ) властивості тонких плівок мероціанінового барвника М-440. Розроблено технологію виготовлення електролюмінесцентних структур на основі цього барвника. Рівномірне жовте випромінювання тонкої плівки барвника М-440 спостерігається при напрузі прямого зміщення, що відповідає інжекційній частині вольт-амперної характеристики (ВАХ) (10–30 В).

Досліджено вплив технології виготовлення на структуру та спектральні характеристики тонких плівок мероціанінового барвника М-440. Для мезоціанінового барвника М-440 уперше було досліджено спектри випромінювання, зумовлені рекомбінацією інжекційних носіїв заряду ЕЛ структури.

Мероціанінові барвники – це внутрішньомолекулярні донорно-акцепторні системи, що мають електронно-донорну групу *D* на одному краю хромофору та електронно-акцепторну групу *A* на іншому. Електронну структуру мероціанінів можна просто описати двома основними граничними структурами: нейтральною (*D*-*A*) та біполярною ($D^+ - A^-$). Якщо донорно-акцепторні властивості груп *D* - *A* слабкі, то мероціаніновий барвник в основному стані близький до нейтральної структури, а в збудженому стані близький до біполярної. Для таких мероціанінів характерна позитивна сольватохромія (батохромний зсув електронних смуг при збільшенні полярності середовища). Це зумовлено тим, що полярні міжмолекулярні взаємодії стабілізують переважно збуджені стани, але не основний стан. Зі збільшенням ступеня донорності *D* або ступеня акцепторності *A* позитивний заряд збільшується на першому фрагменті, а негативний заряд буде зосереджений на іншому фрагменті за рахунок міграції електронної густини вздовж системи спряжених зв'язків від *D* до *A*. Як результат, біполярна структура буде переважати в основному стані, і нейтральна структура переважатиме в збудженому стані при деяких значеннях *D* і *A*. Такий тип мероціанінів характеризується негативною сольватохромією (гіпсохромний зсув електронних смуг при збільшенні полярності середовища). Це зумовлено більшою стабілізацією основного стану за допомогою полярних взаємодій порівняно зі збудженим рівнем. Здатність мероціанінів таким радикальним способом змінювати електронну структуру завдяки внутрішньомолекулярному переходу електронної густини при збудженні є причиною їх широкого застосування як перетворювачів світлової енергії в різних галузях науки і техніки.

У даному параграфі описано вивчення спектральних, а також люмінесцентних властивостей тонких плівок мероціанінового барвника М-440 (Рис.35) при різних типах збудження: фотозбудження та збудження електричним полем.

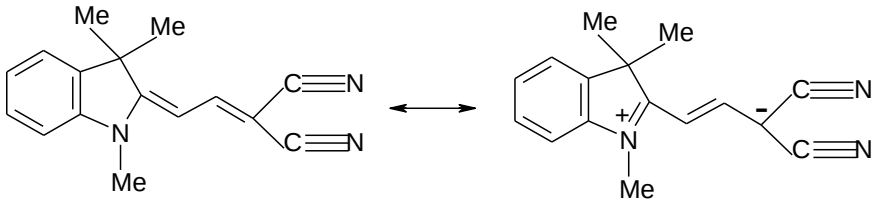


Рис.35. Структурна формула мероціанінового барвника М440.

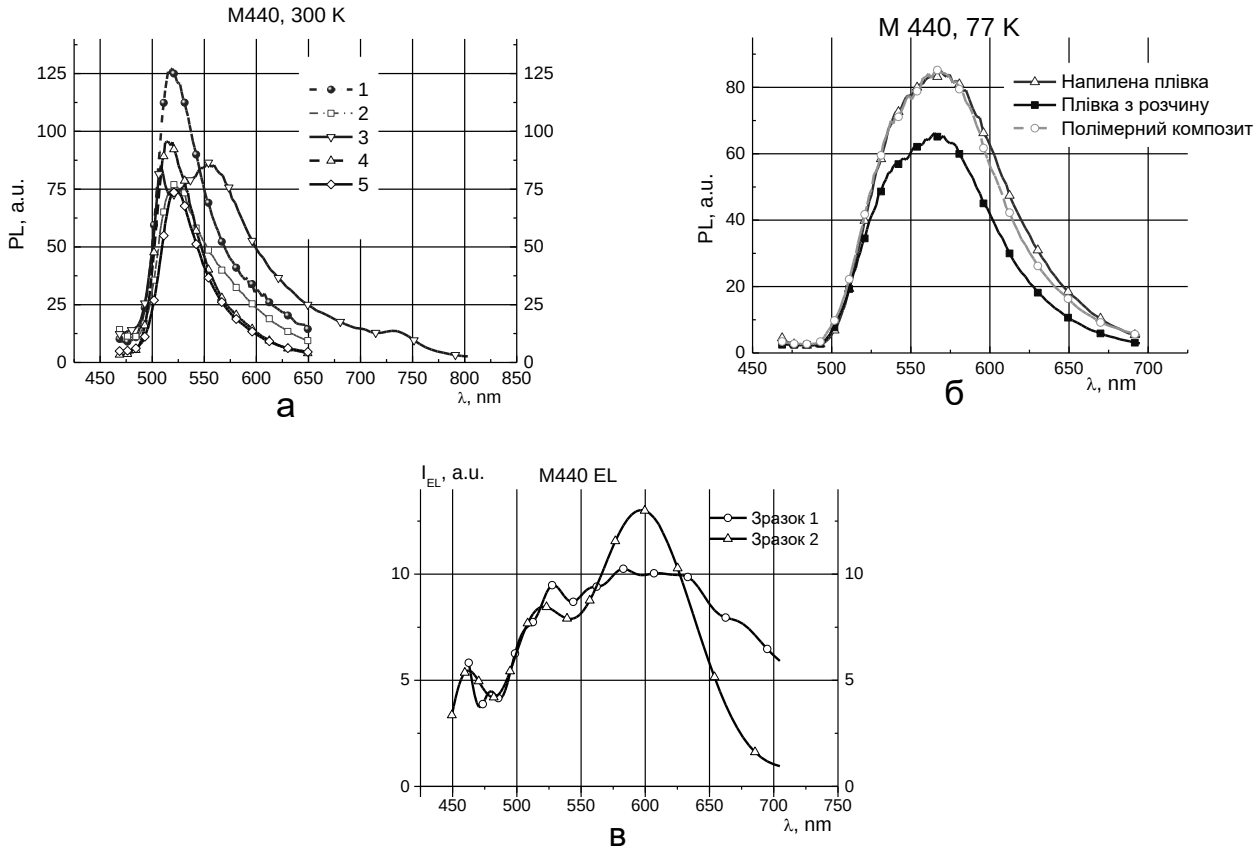


Рис. 36. Спектри ФЛ для різних зразків М440 при 300 К (а) та 77 К (б) та (в) спектри ЕЛ для плівок М440.

Встановлено, що плівки нанесені з розчину обертанням та вакуумно-осаджені плівки сильно відрізняються за однорідністю, розмірами зерен та шорсткістю поверхні.

Полімерні композити М-440 при малих концентраціях барвників (кілька %) досить однорідні. При більш високих концентраціях (десятки %) стають видимими окремі кристаліти та їхні ланцюги. Вони утворюють певну мережу окремих областей. З цих "кристалічних" областей спостерігається яскрава фотолюмінесценція.

Спектр електронного поглинання розчину барвника мероціаніну М440 в етанолі є звичайним для класу поліметинових сполук: головний максимум при ~ 440 нм і його коливальні компоненти в області ~ 415–420 нм і ~ 380–390 нм.

Оскільки М440 має позитивну сольватохромію (максимуми смуги поглинання у розчинах низькополярного CCl_4 і сильнополярного ДМФА знаходяться на 430 і 438 нм, відповідно), нейтральна форма переважає в основному стані і біполярна форма переважає в збудженому стані.

На Рис. 36а показані спектри фотолюмінесценції (ФЛ) при кімнатній температурі різних зразків: плівок, осаджених у вакуумі на кварцову підкладку (крива 1), на слюду (крива 2), у вакуумній трубці (крива 3), плівки, нанесеної з розчину обертанням (крива 4), а також плівки полімерних композитів М440-поліепоксіпропілкарбазол (РЕРС) (крива 5).

Під час ультрафіолетового опромінення зразків у повітрі спостерігається зниження інтенсивності їх фотолюмінесценції. В спектрах поглинання при деградації плівок є перерозподіл, що спостерігається між смугами: через 30 хвилин після опромінення інтенсивність короткохвильової смуги значно зменшується, а інтенсивність довгохвильової смуги збільшується. Таким чином, це свідчить про те, що смуги поглинання з λ_{max} ~ 450 та 600 нм мають різну природу. Ймовірно, довгохвильова смуга може бути пов’язана з формуванням агрегатів молекул барвника.

Незвичні ефекти були виявлені в спектрах ФЛ М440 при 77 К (Рис. 36б). Смуги цих спектрів значно ширші, ніж ті, що при 293 К (Рис.36а). Крім того, смуги низькотемпературних спектрів зміщуються у довгохвильовий бік. Подібні ефекти були знайдені також для спектрів ФЛ плівки, поміщеної у вакуумну трубку, виміряні при 293 К.

Незвичайна форма спектрів при низькій температурі пояснюється наступним чином. Відомо, що зниження температури зазвичай приводить до значного звуження смуг, але не до розширення. Значні ж

батохромні зсуви, а також розширення ФЛ смуги є свідченням деякої іншої природи смуги при 77 К. Її подібність до смуги ФЛ при 293 К плівки, нанесеної у вакуумній трубці, дає можливість сказати, що характер вищезгаданої смуги пов'язаний з наявністю кисню. Тому можна зробити висновок, що поява довгохвильової смуги ФЛ при низькій температурі та в вакуумі пояснюється відсутністю гасячої дії молекулярного кисню. Навпаки, такі смуги не спостерігаються при вимірюваннях у повітрі (за наявності кисню). Значний батохромний зсув і ширші смуги у вакуумі та при низьких температурах можуть мати іонно-радикальний характер, що може бути спричинене як утворенням аніон-радикалів $D–A^-$ та катіон-радикалів $D^+ – A$. Процеси рекомбінації, викликані електронними переходами в агрегатах М-440, відіграють головну роль у ЕЛ. Оскільки було викладено вище, що люмінесценція при 77 К і у вакуумній трубці пояснюється утворенням іонних радикалів, ЕЛ може мати подібний характер. Власне, утворення цих радикалів може відбуватися в плівках сендвіч-структур під час процесу окислення-відновлення при прикладеному електричному полі. У цих умовах молекула мероціаніну повинна захоплювати електрон з негативно зарядженого електроду Mg-Al, а навпаки, передавати його на позитивно заряджений електрод ІТО. У першому та другому випадках утворюються катіон-радикали $D^{\cdot}–A^-$ аніон-радикал і $D^+ –A$. Оскільки молекули барвників дуже щільно упаковані у плівки і можуть утворювати, агреговані структури, в них можливе наступне молекулярне перенесення електронів:

$$D^{\cdot} - A^- + D - A \rightarrow D - A + D^{\cdot} - A^- + \ldots \quad \textbf{(3)}$$
$$D^+ - A^{\cdot} + D - A \rightarrow D - A + D^+ - A^{\cdot} + \ldots \quad \textbf{(4)}$$

Під час взаємодії протилежно заряджених катіонних та аніонних радикалів відбувається рекомбінація і, як наслідок, спостерігається електролюмінесценція мероціанінового барвника М440 (Рис. 36в).

Шостий розділ «Шляхи релаксації збуджених станів у поліметинових барвниках: поліметинові та поліенові форми , вплив термінальних груп на релаксацію збуджених станів поліметинових барвників катіонного типу» складається з трьох параграфів.

Перший з них – **Параграф 6.1. «Несиметричні шляхи релаксації збуджених станів у ціанінових барвниках, виявлені за допомогою часорозділеної флюоресценції: поліметинові та полієнові форми».**

Поліметинові барвники, відкриті в середині XIX століття, продовжують привертати увагу наукової спільноти завдяки своїм унікальним фотонним та сенсорним властивостям. Особливо широко дослідженими є азотмісткі поліметини, ціанінові барвники. У даний час спостерігається збільшення інтересу до цих барвників через їх застосування у ближній інфрачервоній (ІЧ) області у біологічних зображеннях, нелінійній оптиці та розробці передових фотонних матеріалів. У загальному вигляді іонні поліметинові барвники мають позитивний (або негативний) заряд, делокалізований між двома електронно-донорними (або електронно-акцепторними) термінальними групами (ТГ) через непарну кількість sp^2-гібридизованих атомів вуглецю, як це представлено наступною формулою 5:

$$TG^{+/-} – (CH = CH)_i – CH = TG \quad \textbf{(5)}$$

де і - це кількість вініленових груп (-CH = CH-).

Спряжений ланцюг атомів вуглецю між ТГ утворює т.зв. поліметиновий ланцюг. При цьому наявність розвинутої π-електронної системи забезпечує порівняно низьку енергію першого переходу електрона між граничними рівнями і, отже, поглинання / флуоресценцію у спектральних діапазонах УФ, видимому і ближньому ІЧ. Іншою особливістю таких іонних лінійних систем є значний перерозподіл електронних густин на атомах вуглецю у поліметиновому ланцюзі при збудженні, що дає великий дипольний момент переходу і, отже, високу інтенсивність довгохвильової спектральної смуги.

Подовження поліметинового ланцюга на одну ланку (формула 5) шляхом збільшення і до і + 1 регулярно зміщує спектральну смугу у довгохвильовий бік приблизно на 100 нм. Зсув приводить до розширення типової ціанінової смуги з різким вузьким максимумом, тоді як на короткохвильовому боці з'являється нове широке плече. Всебічні спектральні та квантово-хімічні дослідження допомогли встановити, що це явище пов'язане з співіснуванням двох різних форм барвника, що мають довгий ланцюг – з симетричним та несиметричним розподілом заряду уздовж поліметинового ланцюга.

Порушення симетрії з'являється не тільки в основному стані (S_0), але і в першому збудженому стані (S_1). Отримано детальні докази для моделі «двох станів» у поліметинових ціанінах. Існування одного несиметричного релаксаційного шляху для симетричних поліметинових барвників було підтверджено експериментально за допомогою низькотемпературної часорозділеної флюоресценції, де конформаційні перетворення неможливі через закріплення (заморожування) матриці розчинника.

Як правило, хіміки зображають молекулярні структури іонних поліметинових барвників за допомогою резонансної структури з локалізацією загального позитивного або негативного заряду в одній з ТГ. Наприклад, формула 5 являє собою першу ТГ, яка розглядається як акцепторна група, тоді як друга ТГ (з тією ж хімічною будовою) називається донорною групою; і поліметиновий ланцюг розглядається як поліен. У той же час поліметиновий барвник несиметричної форми також може бути представлений несиметричною резонансною структурою із розташуванням заряду на будь-якому атомі вуглецю в ланцюзі, наприклад, за формулою 6:

$$TG - {}^{+/-}CH = CH - (CH = CH)_{i-1} - CH = TG \qquad \textbf{(6)}$$

Представлено результати систематичного вивчення різних релаксаційних шляхів у збудженому стані для ціанінового барвника, астрафлоксину, у воді за допомогою часорозділеної люмінесцентної спектроскопії та методом квантово-хімічного моделювання. Наведені результати дають всебічні докази існування різних несиметричних шляхів релаксації збуджених станів у поліметинових та поліенових формах завдяки унікальному поєднанню модельованих систем та застосованої експериментальної методології. Результати, що свідчать про різні шляхи релаксації із зміною часів життя, спектрів та молекулярних структур, можуть бути застосовані для створення нових фотонних молекулярних систем.

Знання особливостей часорозділеної флуоресценції є критично важливим для розуміння процесів у всіх вивчених системах, оскільки це допомагає проаналізувати час життя та оцінити спектральні внески кожного релаксаційного шляху з певним часом життя. Тому, щоб всебічно вивчити зміну спектрів флуоресценції при зміні жорсткості та полярності матриці, проаналізовано кінетику затухання флуоресценції. Всі кінетичні криві, за винятком лише кінетики для астрофлоксіну при температурі 77 K у воді, добре описувались експонентами першого та другого порядків. Статистичний аналіз затухання FAST для астрофлоксіну при температурі 77 K у воді допоміг виявити, що ці кінетики найкраще описуються експонентою 3-го порядку.

При кімнатній температурі молекула астрофлоксіну характеризується не тільки низьким квантовим виходом (~ 0.03), але також коротким часом життя – приблизно 40 пс. Таким чином, нежорстка форма водної матриці, що забезпечує транс-цис ізомеризацію астрофлоксіну, не тільки призводить до низького квантового виходу флуоресценції, але також і до дуже короткого часу життя.

Диференціальний аналіз TRES для астрофлоксіну при 77 K дозволив описати всі спектри, наведені на Рис. 37 суперпозицією трьох спектральних компонентів, що складаються зі швидкої (τ_1 = 150–300 пс), середньої (τ_2 = 1.5–2.6 нс), і повільної (τ_3 = 3,5–10 нс) компонент. Спектральна форма швидкої (τ_1) та проміжної (τ_2) компонент отримується з диференціальних TRES (крива 6, Рис. 37a та крива 7, рис. 45b), тоді як повільна (τ_3) спектральна компонента практично представлена спектрами флуоресценції з t_d для 10 нс і більше (крива 6, Рис. 37b). Диференціальні спектри дозволяють оцінити максимуми флуоресценції (λ_{max}^{FL}) і Стоксові зсуви для різних часів затухання. Згідно з рисунком 45, λ_{max}^{FL} швидкої складової (τ_1) становить 17750 см$^{-1}$ (563 нм), λ_{max}^{FL} проміжної компоненти (τ_2) становить 17600 см$^{-1}$ (568 нм), а λ_{max}^{FL} повільної компоненти (τ_3) 17360 см$^{-1}$ (576 нм). Таким чином, можна розрахувати різницю Стоксових зсувів (Δ) між компонентами: Δ = 150 см$^{-1}$ між компонентами τ_1 і τ_2, а Δ = 390 см$^{-1}$ – між компонентами τ_1 і τ_3.

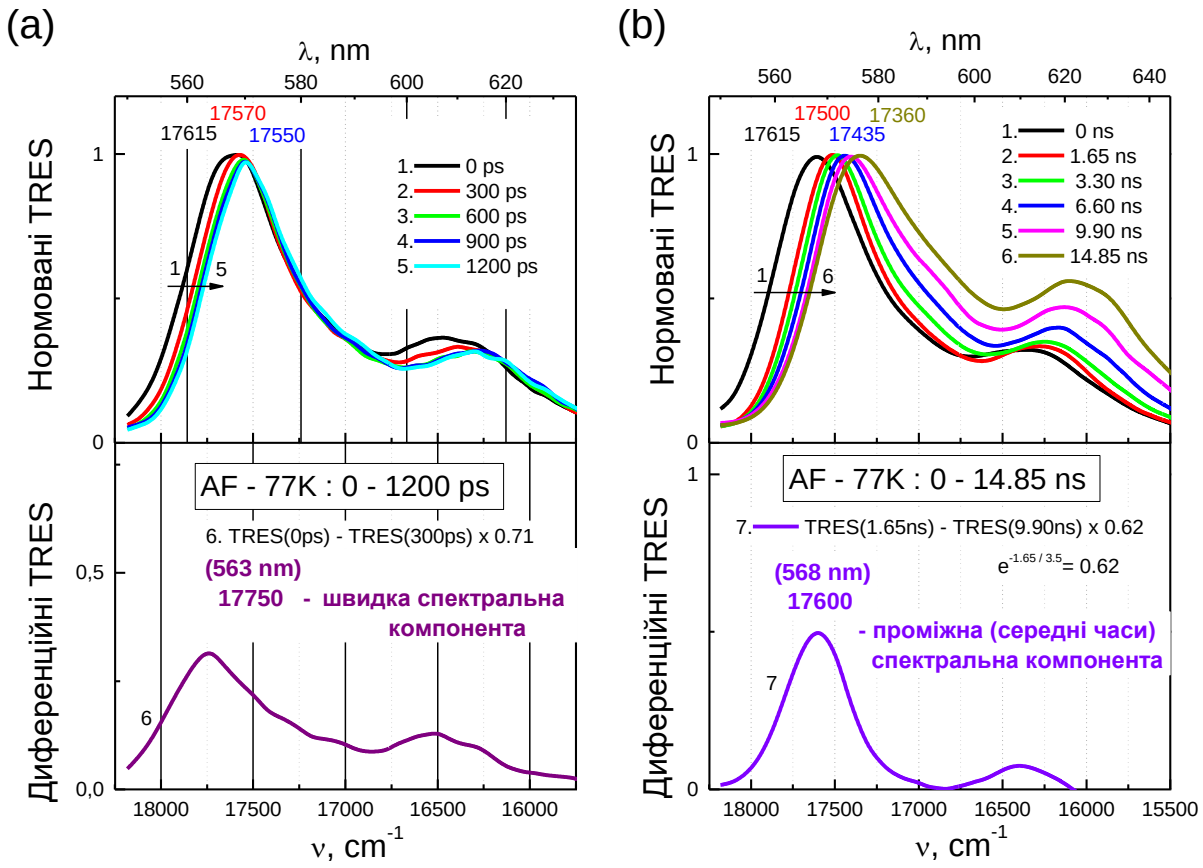


Рис. 37. Нормований TRES спектр для водного розчину AF при 77 K при t_d = 0–1200 пс (a) та 0–14,85 нс (b). Диференціальні TRES відповідають швидкій (τ_1) та проміжній (τ_2) спектральним компонентам.

Аналіз TRES для астрофлоксіну з додецилсульфатом натрію (SDS) спрощується завдяки наявності двох компонент часів життя і дуже невелику зміну між швидкими (τ_1) та повільними (τ_2) спектральними компонентами. Величина λ_{max}^{FL} швидкої спектральної складової (τ_1 = 200-600 пс) становить 17800 см$^{-1}$ (562 нм), тоді як повільний спектр TRES (τ_2 = 2,0-3,0 нс) має пік при 17570 см$^{-1}$ (569 нм). Слід зазначити, що пік повільної компоненти практично не зміщується зі зміною t_d. Різниця зсувів Стокса Δ = 180 см$^{-1}$, яка, на додачу до того, що τ_2 = 2-3 нс є тою ж за порядком величини (табл. 6.1), також підтверджує співвіднесення повільного (τ_2) спектрального компонента в астрофлоксіні із SDS та проміжної (τ_2) спектральної компоненти в астрофлоксіні одному і тому ж шляху релаксації. Таким чином, аналіз TRES для низькотемпературних вимірювань доповнює результати затухання флуоресценції, що показали три радіаційні шляхи релаксації збуджених станів у високополярному водному середовищі та двох шляхів у неполярній оболонці міцел SDS.

Аналіз часів життя та спектрів TRES для молекули астрофлоксіну дозволяє запропонувати загальну діаграму релаксаційних шляхів збуджених станів. Пропонована енергетична діаграма не відображає усіх фотонних процесів у молекулі, але дає всебічний огляд флюоресцентних шляхів релаксації в ціанінових барвниках (рис. 46). Після поглинання світла з достатньо високою енергією дуже швидка субпікосекундна коливальна релаксація виникає з найнижчого нерівноважного *FC* збудженого стану з енергією E^+_{FC} (пунктирна крива являє собою E^+_{FC} під впливом замороженої сольватної оболонки при низькій температурі, наприклад, 77 K) Стан E^+_{FC} характеризує ідеальну поліметинову структуру молекули. У спектрах TRES перехід від флуоресценції з E^+_{FC} має положення короткохвильового піку та час життя, що відповідає швидкій компоненті з τ_1 (30–600 пс).

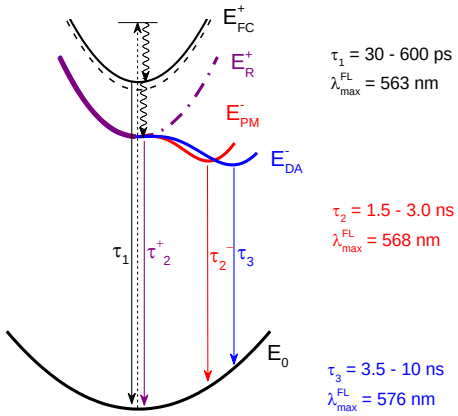


Рис. 38. Енергетична діаграма релаксаційних шляхів флуоресцентних збуджених станів з різними τ_i. E_0 – основний стан, E^+_{FC} – нерівноважний *FC* збуджений стан, E^+_{FC} – збуджений симетричний стан рівноваги, E_{PM} та E_{DA} - збуджені стани з порушеною симетрією поліметинової та донорно-акцепторної поліенової природи, відповідно.

Окрім флуоресценції з нерівноважного стану E^+_{FC} з найкоротшим часом життя, збуджена молекула AF релаксує до найнижчого рівноважного збудженого стану E^+_R з ідеальною поліметиновою структурою (рис. 46). Флуоресценція з збудженого стану E^+_R з енергією E_R дуже чутлива до полярності розчинника. У неполярному середовищі, такому, як AF, покриті оболонкою міцел SDS, релаксація з цього стану відбувається з часом життя τ^+_2 в інтервалі 2-3 нс. Крім того, цей перехід характеризується як проміжний спектральний компонент, що має максимум близько 569 нм, що практично не змінюється при зміні часів затримки (t_d) у залежностях TRES. Крім того, ця смуга характерна для всіх TRES незалежно від полярності середовища.

У високополярному розчиннику, такому як вода, відбувається порушення симетрії і, отже, збуджена молекула астрофлоксіну з ідеальною поліметиновою структурою релаксує до станів, що характеризують несиметричний розподіл заряду вздовж поліметинового ланцюга – E_{PM} та E_{DA} (рис. 46). У випадку локалізації заряду у межах поліметинового ланцюга, ми все ще маємо поліметинову систему стану E_{PM}, де максимальне чергування заряду відбувається в поліметиновому ланцюзі. Переходи від E_{PM} характеризуються часом флуоресценції τ^-_2 та проміжною спектральною компонентою (рис. 46). Слід зазначити, що τ^-_2 для полярного середовища води коливається в 1,5-2,0 нс, що трохи швидше, ніж для неполярного (τ^+_2). Для TRES спектри залежать від часу затримки (t_d), що показує червоний зсув максимуму TRES зі збільшенням t_d. Залежність TRES від t_d пояснюється різноманітними несиметричними розподілами зарядів уздовж поліметинового ланцюга. У молекулі AF, що містить складні термінальні групи з розгалуженою спряженою системою, можливий додатковий збуджений стан, коли загальний позитивний заряд повністю розташований всередині одного з термінальних індольних залишків. Таким чином, молекула AF трансформується з поліметинової структури із симетричним розподілом заряду (E^+_R) або неідеальною поліметиновою структурою з слабкосиметричним розподілом заряду (E_{PM}) у несиметричну молекулу з локалізацією заряду на одному з атомів азоту термінальних груп (E_{DA}). Через локалізацію позитивного заряду на атомі азоту молекули ціаніну відбувається перехід від поліметину до молекулярної структури донорно-акцепторного поліену з довгим флуоресцентним часом життя (τ_3), характерним для чистого AF лише у водному середовищі. Таким чином, внесок релаксаційних шляхів з різними компонентами життя залежить від полярності оточуючого середовища.

Таким чином, порівняльний аналіз TRES та квантово-хімічне моделювання показують, що в збудженому стані AF є три компоненти у водному розчині при низькій температурі, що вказує на три шляхи радіаційної релаксації. Всі три форми (одна симетрична та дві несиметричні) відрізняються одна від одної за рахунок їх релаксаційної молекулярної геометрії та розподілу зарядів.

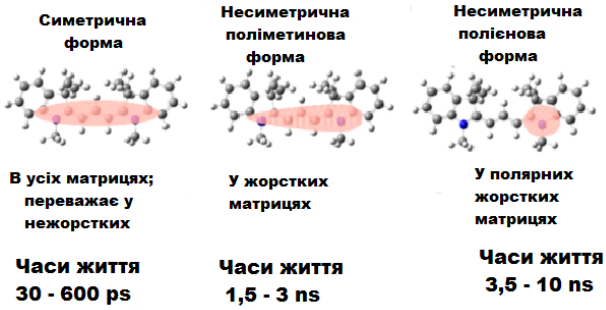


Рис.39. Наявність трьох релаксаційних шляхів для симетричних поліметинових барвників у збудженому стані та часи життя цих станів.

Таким чином, виконані фотонні та квантово-хімічні дослідження показують наявність трьох релаксаційних шляхів для симетричних поліметинових барвників у збудженому стані: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії. Перший несиметричний механізм приводить до поліметинового стану, а другий – до донорно-акцепторного поліенового стану. Всі три компоненти експериментально виявляються за допомогою часорозділеної флуоресцентної спектроскопії при низьких температурах у полярному середовищі. Флуоресцентні шляхи відрізняються за їх тривалістю життя та спектральною формою (максимуми смуг), а також сильно залежать від жорсткості та полярності навколишнього середовища. Дослідження, описані тут, дають суттєво поглиблене фундаментальне розуміння молекулярних електронних релаксацій, де присутній високий ефект жорсткості (в'язкості) та полярності матриці. Існує значна потреба у повному розумінні надшвидких релаксацій таких молекулярних систем у різних середовищах, і ми маємо намір продовжувати ці дослідження. Загалом, отримані результати забезпечують важливі знання для майбутнього проектування нових фотонних комплексів із потенційним застосуванням у вигляді надшвидких фотонних систем, молекулярних сенсорів (зокрема, зображень флуоресцентної радіометрії та / або тривалості життя (FLIM)), оптоелектронних перемикачів, фотовольтаїчних композитів, молекулярних роторів тощо.

Параграф 6.2. Порушення правила Каші у вищих збуджених станах 4-пірилоціанінів.

Було досліджено спектральні властивості серії катіонних поліметинових барвників, що містять спряжений ланцюг різної довжини та 4-пірилієві термінальні групи. Крім того, експериментально виявлено стаціонарну довгохвильову флуоресценцію з найнижчого збудженого стану та флуоресценцію з вищих збуджених станів. Стаціонарна смуга флуоресценції з найнижчого збудженого стану зміщується батохромно з подовженням поліметинового ланцюга, що також відображається на зміщенні поглинання. Згідно з квантово-хімічним моделюванням поява нетрадиційної флуоресценції, яка пригнічує правило Каші, пов'язана з різною природою найнижчих збуджених станів: перший та четвертий переходи є типовими поліметиновими електронними переходами, що стосуються лише повністю делокалізованих молекулярних орбіталей (МО), тоді як другий та третій переходи відповідають стрибкам електронів з вироджених МО, локалізованих лише в межах термінальних груп (так звані квазілокальні МО і, отже, квазілокальні переходи). Заборонені переходи між збудженими станами різних типів стимулюють флуоресценцію з вищих збуджених станів. Загальновідомо, що люмінесценція спряжених молекул зазвичай виникає з найнижчого збудженого стану; узагальнення цього спостереження сформульовано як правило Каші. Однак деякі спектральні дослідження показали, що з цього правила є винятки, тому деякі органічні молекули дають випромінювання з вищих збуджених станів. Таке аномальне випромінювання продовжує привертати теоретичний та експериментальний інтерес. Безумовно, важливо дослідити зв'язок між випромінюванням з вищих електронних збуджених станів та механізмами внутрішньомолекулярних процесів електронної релаксації.

Серед молекул з такою нетрадиційною люмінесценцією 4-пірилоціаніни стали привабливими для спектральних досліджень, включаючи симетричні поліметинові барвники, що містять 4-пірилієве ядро як термінальні групи. Попередні спектральні та квантово-хімічні дослідження встановили, що специфічні локальні орбіталі існують у поліметинових барвниках з такими термінальними групами. Крім того, існують два різних типи електронних переходів: 1) тип поліметинового переходу, який включає лише повністю делокалізовані МО; 2) квазілокальний тип переходу, що включає одну делокалізовану орбіталь та одну локальну МО. Оскільки перехід між поліметином та квазілокальною МО утруднений, поява нетрадиційного квазілокального переходу в спектрах може привести до порушення правила Каші. Потім, в результаті, виникає люмінесценція з вищого збудженого стану.

У цьому параграфі представлені результати дослідження природи вищих збуджених станів у 4-пірилоціанінах, включаючи спектральні вимірювання та квантово-хімічні розрахунки.

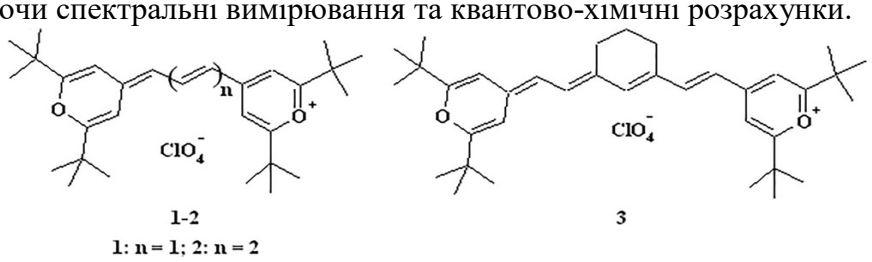


Рис. 40. Хімічні структури досліджуваних барвників 1–3.

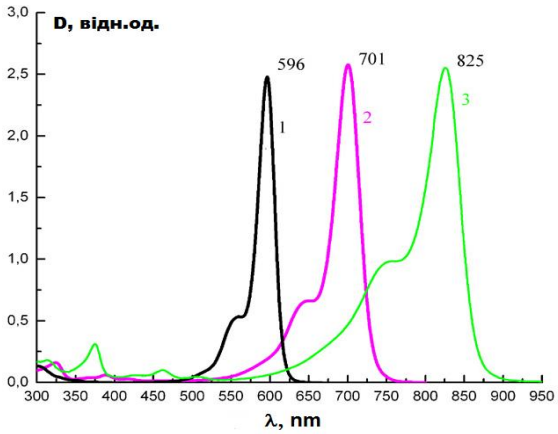


Рис. 41. Спектри поглинання УФ і видимого діапазонів та значення максимумів поглинання барвників 1–3 в ацетонітрилі ($C_M = 1 \cdot 10^{-5}$).

Спектри поглинання барвників 1–3 в ацетонітрилі показано на Рис. 41. На цьому рисунку ми спостерігаємо інтенсивну довгохвильову смугу у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. Розширення спряженої системи шляхом введення нових віниленових груп, що подовжує спряжений ланцюг (1 – 2 – 3), супроводжується регулярним зміщенням максимуму смуги в область довших хвиль. Додатковий помітний пік на короткохвильовому боці спектральної смуги відповідає коливальному переходу *0 – 1**, що є типовим для поліметинових (ціанінових) барвників. Водночас широкі неструктуровані спектральні смуги в короткохвильовій області пов'язані з переходами з вищих збуджених станів.

Карти люмінесценції, карти PLE, для всіх трьох сполук представлені на Рис. 42 з довжинами хвиль збудження k_{ex}. ≥ 350 нм; тоді як спектри стаціонарної люмінесценції сполуки 1, отримані збудженням при 270, 365 та 518 нм, показані на Рис. 42.

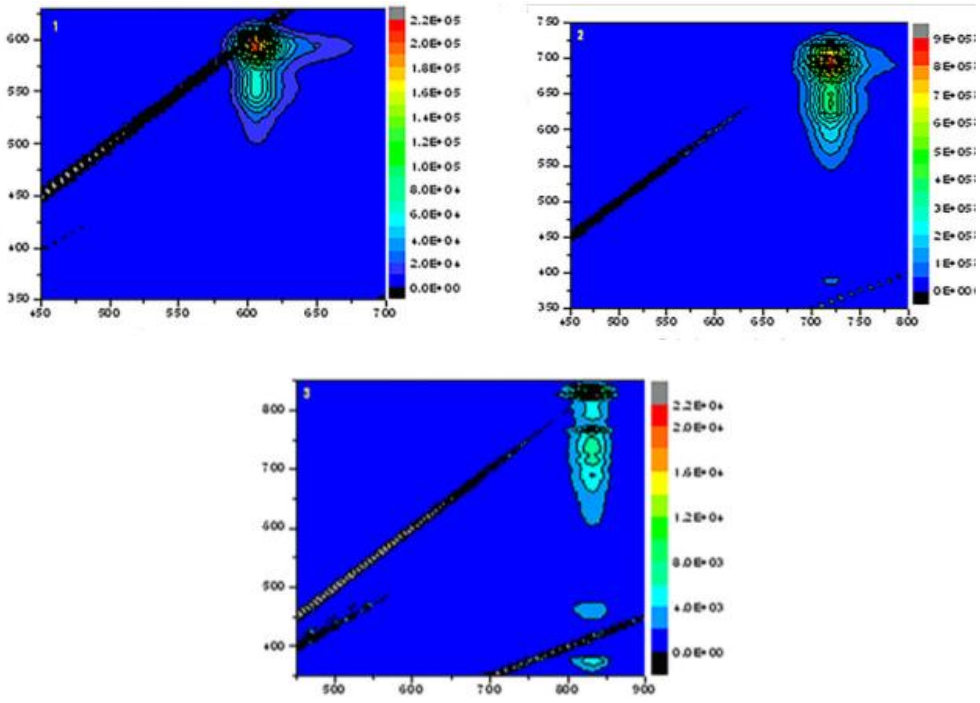


Рис. 42. Карти PLE барвників 1 (a), 2 (b) та 3 (c), виміряні в ацетонітрилі при концентраціях (C_M): $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ (1), $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ (2), $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ (3).

З рисунків чітко видно, що виміряні спектри люмінесценції явно та однозначно залежать від довжини хвилі збудження. Як випливає з Рис. 43, збудження поблизу області поглинання супроводжується тривіальною флуоресценцією з найнижчого збудженого стану; максимум смуги флуоресценції регулярно зміщується в довгохвильову область при переході до вищих гомологів: барвник 1 – барвник 2 – барвник 3. Максимуми флуоресценції відповідають максимумам поглинання на Рис. 42.

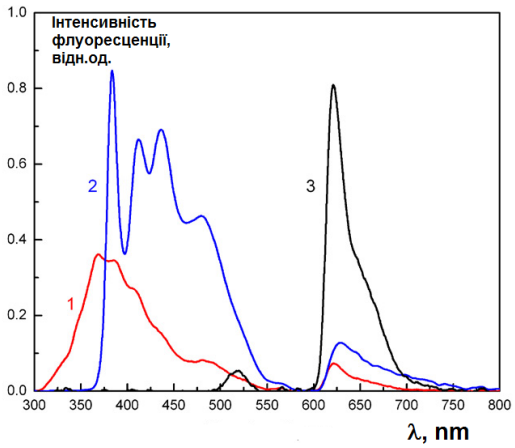


Рис. 43. Спектри флуоресценції сполуки 1 в ацетонітрилі ($C_M = 1 \cdot 10^{-5}$) з $k_{ex.}$ = 270 нм (1), 385 нм (2) та 518 нм (3).

Загальновідомо, що довгохвильова флуоресценція в катіонних поліметинових барвниках відповідає правилу Каші. Але в нашому випадку, як цікавий приклад, спостерігаються різні смуги флуоресценції для барвника 1 при заселенні вищих збуджених станів: збудження при kex. = 270, 385 або 518 нм.

Таким чином, Рис. 42 та Рис. 43 показують, що люмінесценція всіх трьох сполук в короткохвильовій області з вищого збудженого стану повинна бути пов’язана з вищими збудженими електронними станами. Імовірно, що ці явища пов’язані зі специфічними особливостями збуджених станів у поліметинових барвниках, що містять симетричні пірилієві термінальні групи. Для правильної інтерпретації природи найнижчих переходів, зокрема появи нетрадиційної люмінесценції, було проведено квантово-хімічні розрахунки молекулярних рівнів та електронних переходів у досліджуваних молекулах барвника. Було показано, що в молекулах барвника існують два наступні типи *p-MO*: а) повністю делокалізовані орбіталі – вони утворюються з *MO* початкового гетероциклічного фрагмента, які не мають *MO*-моди на атомі вуглецю, зв'язаному зі спряженим ланцюгом, наприклад, *LUMO, LUMO +1, HOMO*; б) локальні *MO* – вони виникають з МО обох термінальних груп, які мають *MO*-моду на атомі вуглецю на спряженому ланцюзі, і, тому ці МО не можуть брати участь у повному спряженні молекули барвника (наприклад, *HOMO-1, HOMO-2*).

Аналіз показав, що обидві граничні *MO* повністю делокалізовані вздовж усієї спряженої системи; навпаки, *HOMO*-1 та *HOMO*-2 розташовані лише в межах термінальних 6-членних пірилієвих кілець у всіх барвниках. Тоді перший електронний перехід є делокалізованим або поліметиновим переходом. Також четвертий переходи у барвниках 1 та 2 слід розглядати як типовий поліметиновий перехід за визначенням: наступна найнижча вакансія також є локальною *MO*. Водночас, у барвнику 3 з найдовшим ланцюгом, другий та третій переходи делокалізовані. Переходи, що починаються з будь-якої квазілокальної орбіталі (*HOMO*-1 або *HOMO*-2), слід розглядати як квазілокальні переходи. Результати розрахунків визначають такий характер для другого та третього переходів у двох барвниках з коротким ланцюгом (1,2), а також четвертого та п’ятого переходів у барвнику 3 з найдовшим спряженим ланцюгом. Ці переходи слід розглядати як квазілокальні переходи зі суттєвим переносом заряду. Оскільки поліметинові та квазілокальні переходи суттєво відрізняються, взаємні переходи можуть бути повільнішими. Саме взаємне розташування поліметинових та квазілокальних збуджених станів приводить до порушення правила Каші.

Тепер розглянемо загальну схему електронних переходів, що спостерігаються в поглинанні та люмінесценції (переходи на різних рівноважних геометріях молекул: основний S_0 та релаксований збуджений стан S_i).

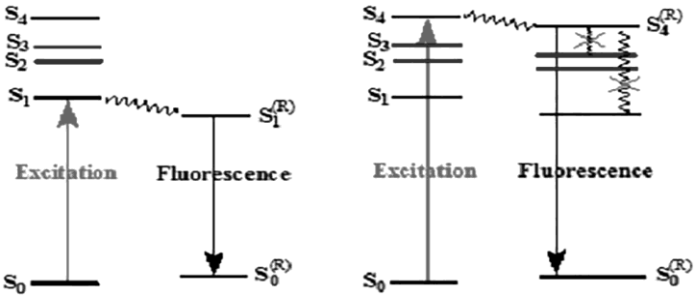


Рис. 44. Схема електронних станів та переходів, пов'язаних з флуоресценцією, у барвниках 1,2.

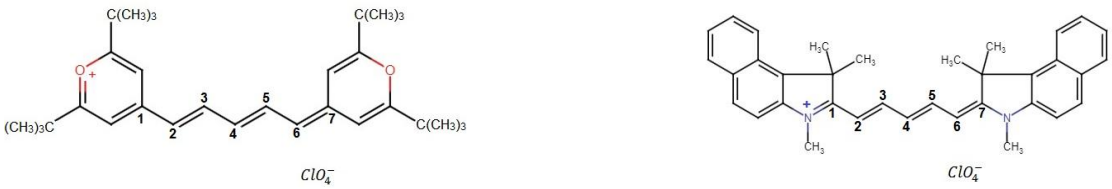
Можна побачити, що два квазілокальні стани затиснуті між двома делокалізованими збудженими станами, S_1 та S_4, у барвниках 1, 2. Подібна картина отримана з розрахунків для барвника 3: збуджені стани розташовані один за одним: $S_1(deloc)$ — $S_2(deloc)$ — S_3 $(deloc)$ — $S_4(loc)$ — $S_5(loc)$. Отже, збудження фотоном достатньо низької енергії (λ збудження $\cong \lambda$ поглинання) приводить до звичайної релаксації у стані $S_1(R)$ і далі до звичайної флуоресценції (Рис. 44). Зовсім інший процес спостерігається при збудженні з енергією, яка вища за енергії квазілокальних переходів: $\lambda_{ex} << \lambda_{local}$, тобто $\lambda_{ex} < 400$ нм у наших вимірюваннях (див. Рис. 44). Таким чином, повинна проявлятися лише флуоресценція з вищого збудженого стану, що спостерігається експериментально.

Таким чином, експериментально виявлено флуоресценцію з вищих збуджених станів у вінілогічній серії 4-пірилоціанінів. Звичайна смуга флуоресценції з найнижчого збудженого стану зміщується батохромно з подовженням поліметинового хромофора, одночасно зі зміщенням поглинання. Згідно з квантово-хімічним моделюванням, поява незвичайної флуоресценції, яка порушує правило Каші, пов’язана з різною природою нижчих збуджених станів: перший та четвертий переходи є типовими електронними переходами поліметинового типу, в яких задіяні лише повністю делокалізовані *MO*, тоді як другий та третій переходи відповідають стрибкам електронів з вироджених *MO*, розташованих лише в межах термінальних груп (т.зв. квазілокальні переходи). Заборона переходів між збудженими станами різних типів стимулює спостережувану флуоресценцію з вищих збуджених станів.

Параграф 6.3. Вплив термінальної групи на температурно-залежну релаксацію збудженого стану в катіонних барвниках.

Часороздільна люмінесцентна спектроскопія є інформативним практичним методом для вивчення релаксації збудженого стану в протяжних спряжених молекулах, з особливим акцентом на катіонних лінійних поліметинових барвників. Збудження таких барвників приводить до їх значних геометричних змін, що супроводжуються суттєвим перерозподілом електронної густини. У катіонних поліметинових барвників позитивний заряд не розташований на жодному окремому атомі, а делокалізований у цілій колективній π-електронній системі, генеруючи солітоноподібну хвилю заряду, а також відповідну геометричну (або топологічну) хвилю.

Спектри випромінювання часорозділеної фотолюмінесценції (PL) (TRES) поліметинових барвників з коротким вуглецевим ланцюгом, не виявили суттєвих змін за кімнатної температури, тоді як за низьких температур (у заморожених розчинах) TRES суттєво змінюється залежно від температури та полярності розчинника в замороженому стані. У даній роботі порівняльно досліджується катіонний барвник (Рис. 45), що містить ТГ зі здатністю віддавати π-електронну густину від них атомам поліметинового ланцюга, з метою розуміння впливу особливостей ТГ на порушення симетрії барвника. У барвнику РуС (Рис. 45a) ТГ є фактично продовженням поліметинового ланцюга (розгалужений поліметиновий ланцюг). У барвнику бензо[e]індоціанін (BIC) (Рис. 45b) відкритий поліметиновий ланцюг однаковий, тоді як обидві ТГ містять власні π-електронні системи, спряжені з відкритим поліметиновим ланцюгом через азотовмісні групи.



РуС **BIC**

Рис. 45. Хімічна структура досліджуваних барвників РуС та BIC з нумерацією (μ) атомів вуглецю у поліметиновому ланцюзі.

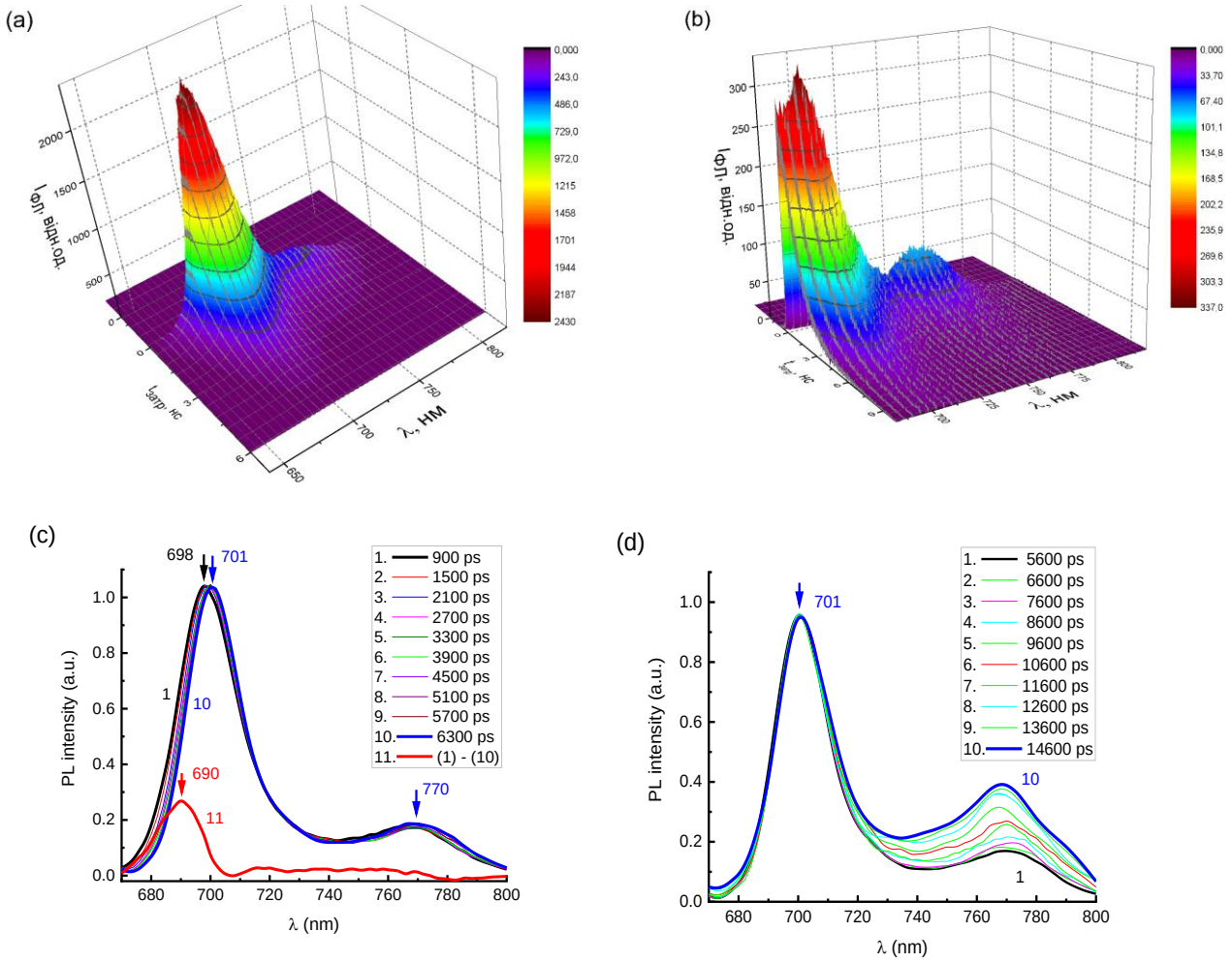


Рис. 46. (a,b) 3D рисунки TRES для ацетонітрильних розчинів барвника BIC при 296 K (a) та 4,2 (b) K; λ_{EX} = 675 нм. (c,d) Нормований TRES, при λ_{EX} = 405 нм для ацетонітрильного розчину BIC при 4,2 K (c) в діапазоні t = 900 – 6300 пс з кроком 600 пс (криві 1-10) та (d) в діапазоні t = 5600 – 14600 пс з кроком 1000 пс (криві 1–10).

Карта TRES для барвника BIC при кімнатній температурі (рис. 6.10a) показує, що форма спектрів миттєвої фотолюмінесценції залишається практично незмінною при різних t_d = 0–6 нс. Низькотемпературна (4,2 K) карта TRES барвника BIC (рис. 54b) свідчить про швидкі зміни, що відбуваються після збудження до 2 нс. Окрім максимуму фотолюмінесценції (PL) при 690–695 нм, на низькотемпературній карті TRES з'являється смуга з максимумом при 770 нм, якої немає на карті TRES при кімнатній температурі. На рис. 54c,d показано низькотемпературні (4,2 K) TRES-спектри для барвника BIC в ацетонітрилі. Найшвидші зміни для BIC відбуваються в діапазоні 680–700 нм. У диференціальному спектрі фотолюмінесценції (рис. 54c) виявляється смуга з максимумом при 690 нм. При t_d, що змінюється від 5600 до 14000 пс (рис. 54d), найбільш різка зміна фотолюмінесценції відбувається в діапазоні 720–800 нм. Нова смуга з піком при 770 нм з'явилася в спектрі фотолюмінесценції при t_d = 6000–14 000 пс. Час життя фотолюмінесценції для цієї смуги становить близько 3850 пс при 4,2 K та 3520 пс при 77 K.

Смуги випромінювання в діапазоні 690 нм краще виражені в спектрах TRES при коротких часах затримки t_d < 1 нс і можуть бути пов'язані з чисто електронними переходами, характерними для молекулярних структур вуглецевого ланцюга полієнового типу. Для BIC час життя цих смуг при 4,2 K становить τ_1 = 227 пс та τ_2 = 1610 пс . Компонента фотолюмінесценції з τ_1 = 227 пс може бути пов'язана з процесами релаксації в смузі 690 нм, а компонента з τ_2 = 1610 пс буде внеском інтенсивної смуги при 700 нм, яка перекривається зі смугою 690 нм. При тривалих часах затримки (> 5 нс) (рис. 54) з'являється нова смуга випромінювання в довгохвильовій області TRES при 770 нм, яку не можна пояснити вібронним переходом. Інтенсивність цієї смуги значно вища для BIC порівняно з барвником PyC, що можна пояснити здатністю переносити π-електронну густину з ТГ. Час життя цієї

смуги при 4,2 K становить τ_2 = 2470 пс та τ_3 = 3850 пс, де повільно згасаюча фотолюмінесценція (τ_3) може бути пов'язана з процесами релаксації в смузі 770 нм, а проміжний компонент з τ_2 = 2470 пс пояснюється внеском інтенсивної смуги 700 нм, яка все ще перекривається зі смугою 770 нм. Смуги 690 та 770 нм добре розділені в TRES з різними часовими затримками (рис. 54 c,d).

Таким чином, результати комбінованих квантово-хімічних та спектральних досліджень барвників РуС та BIC у полярному розчиннику дозволяють підкреслити, що у збудженому стані існують три шляхи релаксації: (i) симетричний (поліметинова релаксація) шлях з вирівнюванням довжин зв'язків, що приводить до фотолюмінесценції (ФЛ) у діапазоні 700 та 730 нм для BIC та РуС, відповідно; поляронна модель симетричної форми барвника (полярон великого радіуса всередині вуглецевого ланцюга), який здатний переходити в несиметричну форму; (ii) несиметричний (полієновий) шлях – зі значним чергуванням довжин зв'язків та застосованої екситонної моделі. Випромінювання ФЛ у діапазоні 680–720 нм для РуС та 680–690 нм для BIC з відносно коротким часом життя; несиметрична форма барвника, пов'язана з локалізацією заряду на одному з ТГ та вуглецевого ланцюга; (iii) донорно-акцепторний (*D-A*) шлях – релаксація збудження в несиметричній полієновій формі через електронну густину донора ТГ та зміну напрямку дипольного моменту ланцюга (від перпендикулярного до паралельного).

Краще розуміння впливу ТГ, що змінюють електронну густину, допоможе в розробці молекул з великим дипольним моментом у збудженому стані, що дозволить посилювати двофотонне поглинання, апконверсію, передачу енергії, здійснювати біовізуалізацію тощо. Ще одним важливим аспектом моделювання таких лінійних молекул є отримання розуміння динаміки збудженого стану каротиноїдів, які беруть участь у процесі фотосинтезу.

Отже, низькотемпературні спектральні та квантово-хімічні дослідження катіонних поліметинових барвників показали вплив донорної електронної густини термінальних груп на релаксацію збуджених станів. Залежно від топології термінальних груп, полярності розчинника та температури, у досліджуваних молекулах може переважати полієнова або поліметинова структура. Для молекули барвника з пірилоціаніновими (РуС) термінальними групами, що мають низьку здатність переносити електронну густину до основного поліметинового ланцюга, можливий полієновий шлях релаксації на додаток до переважного поліметинового шляху. Такий полієновий шлях є більш ефективним у неполярному середовищі толуолу та має невеликий внесок у полярному ацетонітрилі. Барвник бензо[e]індокарбоціанін (BIC) з локалізованим позитивним зарядом на термінальних групах має негативний заряд, що переноситься з термінальної групи на поліметиновий ланцюг, що приводить до утворення донор-акцептор-донорної системи. Барвник BIC характеризується додатковим шляхом релаксації у збудженому стані з характеристичним випромінюванням у діапазоні 760–800 нм та відносно довгим часом життя. Крім того, барвник BIC при низькій температурі має переважно полієнову структуру зі значним внеском випромінювання фотолюмінесценції 690 нм. Таким чином, процес релаксації донорно-акцепторної системи, пов'язаний з переносом заряду через вуглецевий ланцюг та термінальні групи, суттєво залежить від характеристик ланцюга. Для добре спряженої структури ціанінового ланцюга цей процес характеризується коротким часом життя. Для полієнової структури, завдяки її діелектричним властивостям процес емісійної релаксації супроводжуватиметься тривалими часами затримки після оптичного збудження.

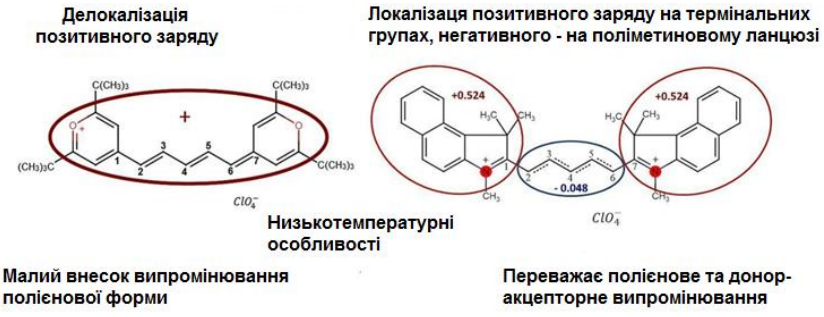


Рис. 47. Схематичне зображення особливостей розподілу заряду на термінальних групах та його впливу на ФЛ.

Підсумовуючи, за кімнатної температури досліджувані барвники, незалежно від симетрії в основному стані, близькі до симетричної форми у збудженому стані, а їхні спектральні властивості визначаються ступенем вирівнювання зв'язків С-С та розподілом зарядів на атомах вуглецю в вуглецевому ланцюзі. За низьких температур досліджувані катіонні барвники демонструють ефекти локалізації заряду, а їхні спектральні властивості можуть бути пов'язані з порушенням симетрії як в основному, так і в збудженому станах. Було отримано важливе розуміння особливостей термінальної групи, що дозволило нам просунутися в розробці та синтезі нових фотоактивних систем з передбачуваною локалізацією катіонного заряду та функціональними характеристиками.

Основні висновки.

У дисертації розв'язано наукову проблему визначення фізичних засад створення композитних систем з наперед заданими властивостями на основі широкого класу барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів та експериментально показано перспективи їх практичного застосування у молекулярній електроніці.

1. Вперше продемонстровано іонні комплексів вуглецеві нанотрубки - органічний барвник з чутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком зі значно підсиленим випромінюванням, що дозволило створити надчуливий сенсор нанотрубок, які є потенційними забруднювачами навколишнього середовища. Гранична чутливість даного сенсора є порядку одиниць нанограм на мл, що є на рівні кращих світових стандартів. Необхідною умовою є агрегація барвника - саме через агрегати барвника відбувається резонансний перенос енергії з молекул барвника на нанотрубку. Перенос енергії та величина підсилення суттєво залежить від хіральності нанотрубок, оскільки хіральність, зокрема, впливає на агрегацію.

2. Вперше виявлено унікальне явище утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні CNT з ефективною передачею енергії від агрегату барвника до нанотрубки. Запропонований механізм утворення агрегатів пов'язаний із переважним самовпорядкуванням цис-ізомерів барвника, що мають вигнуті π-спряжені групи та добре прилягають до опуклої поверхні нанотрубки. Крім утворення J-агрегатів на CNT, утворюються також вільні агрегати барвника (без CNT), які мають різні спектральні особливості та пов'язані з самовпорядкуванням переважно планарних транс-ізомерів молекул барвника. Таким чином, показано формування унікального наноматеріалу з розширеною функціональністю, що відкриває шлях до застосування ефективної резонансної взаємодії самовпорядкованих J-агрегатів та нанотрубок у нанорозмірних оптоелектронних та фотонних пристроях.

3. У результаті дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками було продемонстрвано можливість їх використання як швидкодіючих флуоресцентних зондів для амінів та вуглецевих нанотрубок. Визначено найбільш оптимальний серед випробуваних діоксаборинових барвників для детектування аміаку (амінів) у водних середовищах, що дозволяє детектувати відносно невеликі кількості аміаку (аміну) до 0.6 x 10^{-6} (моль/л). Виявлено, що діоксабориновий барвник DOB-719 зв'язується з вуглецевими нанотрубками і утворює наноструктуровані комплекси через π-π взаємодію гідрофобного спряженого каркасу. Взаємодія підтверджується зміненими оптичними характеристиками в межах власного збудження барвника внаслідок резонансного перенесення енергії від барвника до нанотрубок.

4. Виявлено, що структура тонких плівок тетрацену визначається величиною енергії взаємодії молекул між собою та з молекулами підкладок та електродів. В процесі термічного напилення у вакуумі на мідних та на скляних або кварцових підкладках формуються суцільні та острівцеві полікристалічні плівки, відповідно. Фотовідгук тонких плівок тетрацену є алгебраїчною сумою трьох компонент: дифузійної фото-ерс, фото-ерс Дембера об'ємної природи та поверхнево-бар'єрної фото-ерс, зумовлених вигинами енергетичних зон біля вільної та тильної поверхонь плівок тетрацену. Встановлено, що напилені на скляні підкладки плівки тетрацену, гетероструктури та композити тетрацен-TCNQ є полікристалічними. Знайдено утворення на межі розділу гетероструктур та в об'ємі композитів CT - комплексів між молекулами тетрацену (донор) і TCNQ (акцептор електронів). При одночасному напиленні у вакуумі компонент тетрацену та TCNQ утворюються кокристаліти тетрацен-TCNQ в об'ємі композитів, що призводить до зростання інтегральної фоточутливості.

5. Встановлено, що адсорбція кисню у структурах на основі пентацену приводить до утворення кількох центрів захоплення з різним часом релаксації поблизу межі розділу. Концентрація цих центрів залежить від матеріалу верхнього електрода. Повільна складова фото-ЕРС домінує для структур з сильно окисленим Al верхнім електродом через утворення глибоких центрів захоплення поблизу межі розділу.

Це може бути використано для проектування оптоелектронних елементів пам'яті. Швидка складова домінує для структур з Ni та Au електродами. Чутливість до кисню гетероструктур визначається головним чином шаром пентацену. Такі структури можуть бути використані для розробки газових сенсорів та сонячних елементів.

6. Запропоновано напрямки створення висококонцентрованих полімерних композитів на основі поліметинових барвників, які є фоточутливими у практично всьому видимому діапазоні та мають максимум фоточутливості у ближній ІЧ-області, де знаходиться максимум потоку сонячних фотонів. Ступінь поглинання сонячного світла та ширина спектральної області фоточутливості кращих із запропонованих полімерних композитів більші, ніж добре вивчених пластичних структур на основі провідних полімерів, сенсибілізованих похідними фулеренів. Експериментально підтверджено можливість виготовлення композитів з спектральною областю фоточутливості, розширену до 1,4 мкм. Основною причиною розширення спектральної області фоточутливості для цих композитів є утворення декількох типів агрегатів поліметинових барвників.

7. Утворення іон-радикалів може відбуватися в плівках сендвіч-структур мероціаніну під час процесу окислення-відновлення при прикладеному електричному полі. У цих умовах молекула мероціаніну повинна захоплювати електрон з негативно зарядженого Mg-Al електроду з утворенням катіон-радикалу $D - A^-$, а, навпаки, передавати його на позитивно заряджений електрод ITO з утворенням аніон-радикалу і $D^+ - A$. Під час взаємодії протилежно заряджених катіонних та аніонних радикалів відбувається рекомбінація і, як наслідок, спостерігається електролюмінесценція барвника М440.

8. Виконані фотонні та квантово-хімічні дослідження показали наявність трьох релаксаційних шляхів для симетричних поліметинових барвників у збудженому стані: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії. Перший несиметричний механізм призводить до поліметинового стану, а другий - до донорно-акцепторного полієнового стану. Всі три компоненти експериментально виявляються за допомогою часорозділеної флуоресцентної спектроскопії при низьких температурах у полярному середовищі. Флуоресцентні шляхи відрізняються за їх часом життя та спектральною формою відповідних смуг, а також сильно залежать від жорсткості та полярності навколишнього середовища. Загалом, отримані результати забезпечують важливі знання для майбутнього проектування нових фотонних систем із потенційним застосуванням у вигляді надшвидких фотонних систем, зокрема флуоресцентних сенсорів та сенсорів часу життя (FLIM), оптоелектронних перемикачів, фотовольтаїчних композитів, тощо.

Список наукових праць, опублікованих за темою дисертації.

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

1. Lutsyk P., Arif R., Hruby J., Bukivskyi A., Vinijchuk O., Shandura M., Yakubovskyi V., Kovtun Yu., Rance G.A., Fay M., Piryatinski Yu., Kachkovsky O., Verbitsky A., and Rozhin A. A Sensing Mechanism For The Detection Of Carbon Nanotubes Using Selective Photoluminescent Probes Based On Ionic Complexes With Organic Dyes. *Light: Science& Applications (Nature Publ.Group)*. Vol.5. 2016. P. e16028. DOI: 10.1038/lsa.2016.28 **(Scopus - Q1).**
2. Lutsyk Petro, Piryatinski Yuri, AlAraimi Mohammed, Arif Raz, Shandura Mykola, Kachkovsky Oleksiy, Verbitsky Anatoli, and Rozhin Aleksey. Emergence Of Additional Visible Range Photoluminescence Due To Aggregation Of Cyanine Dye - Astraphloxin On Carbon Nanotubes Dispersed With Anionic Surfactant. *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol.120, N 36. P. 20378–20386**.** DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06272 **(Scopus - Q1)**.
3. Al Araimi Mohammed, Lutsyk Petro, Verbitsky Anatoly, Piryatinski Yuri, Shandura Mykola and Rozhin Alex. Dioxaborine Cyanine Dye As A Photoluminescence Probe For Sensing Of Carbon Nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. Vol.7. P. 1991–1999. DOI: 10.3762/bjnano.7.190 **(Scopus - Q1)**.
4. Lutsyk Petro, Piryatinski Yuri, Shandura Mykola, AlAraimi Mohammed, Tesa Maria, Arnaoutakis Georgios E., Melvin Ambrose Ashwin, Kachkovsky Oleksiy, Verbitsky Anatoly, Rozhin Aleksey. Self-Assembly for Two Types of J-Aggregates: cis-Isomers of Dye on the Carbon Nanotube Surface and Free Aggregates of Dye trans- Isomers. *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol.123, P.19903−19911. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03341 **(Scopus - Q1)**.
5. Piryatinski Yuri, Verbitsky Anatoly, Malynovskyi Markiian, Rozhin Aleksey, Kachkovsky Oleksiy, Maiko Kateryna, Slominskii Yuri, and Lutsyk Petro, Impact of Terminal Group on Temperature-Dependent Excited State Relaxation in Cationic Dyes. *Chemical Physics*. 2025. Vol.592. P.112620. DOI: 10.1016/j.chemphys.2025.112620. **(Scopus - Q2)**.

6. Lutsyk Petro, Piryatinski Yuri, Kachkovsky Oleksiy, Verbitsky Anatoly, and Rozhin Aleksey. Unsymmetrical Relaxation Paths of the Excited States in Cyanine Dyes Detected by Time-Resolved Fluorescence: Polymethinic and PolyenicForms. *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121, N 43. P. 8236–8246. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08680 **(Scopus - Q1)**.
7. Vertsimakha Ya.I. , Verbitsky A.B. Oxygen Effect on Photovoltaic Properties of Pentacene-Based Barrier Structures. *Synthetic Metals*. 2000. Vol.109, N 2-3. P.291-294. DOI: 1016/S0379-6779(99)00248-9 **(Scopus - Q1)**.
8. Piryatinski, Yu.P., Verbitsky, A.B., Dmytruk, A.M., Malynovskyi, M.B., Lutsyk, P.M., Rozhin, A. G., Kachkovsky, O.D., Prostota, Ya.O., Kurdyukov, V.V. Excited state relaxation in cationic pentamethine cyanines studied by time-resolved spectroscopy. *Dyes Pigments*. 2021. Vol.193, N 12, P. 109539. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109539 **(Scopus – Q1)**.
9. Gorishnyi M.P., Verbitsky A.B. Structural, Optical, And Photovoltaic Properties Of Tetracene Thin Films. *Ukr.J.Phys.* 2016. Vol.61, N1. P.50-58. DOI: 10.15407/ujpe61.01.0050 **(Scopus - Q2)**.
10. Boiko O., Verbitsky A.. Photovoltaic Properties of C_{60} / Liquid Crystal Composites and Heterostructures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2002. Vol.384. P.85-91 (2002). DOI: 10.1080/713738779 **(Scopus - Q2)**.
11. Manzhara V.S., Fedorovich R.D., Verbitsky A.B., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V. Photo- And Electroluminescences Of Merocyanine Dye M-440. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2005. Vol.426. P. 303-312. DOI: 10.1080/15421400590891407 **(Scopus - Q2)**.
12. Fenenko L.I., Ishchenko A.A., Verbitsky A.B., Vertsimakha Ya.I., Photovoltaic Effects In Composites Of V_2O_5 Xerogel With Polymethine Dye. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2005. Vol.426. P.157-169. DOI: 10.1080/15421400590891056 **(Scopus - Q2)**.
13. Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Derevyanko N., and Ishchenko A. Widening Of Polymer Composites Photosensitivity In Near IR Region. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2008. Vol. 497. P.101-108. DOI: 10.1080/15421400802458704 **(Scopus - Q2)**.
14. Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Ishchenko A., Syromyatnikov V., Pomaz I. Effect Of Polymer Molecular Structure On Photosensitivity Of Composites Films Based On Infra-Red Polymethine Dye. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2011. Vol.536. P. 93-98. DOI: 10.1080/15421406.2011.538312 **(Scopus - Q2)**.

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science, віднесених до третього та четвертого квартилів (Q3 та Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

15. Shandura M., Kovtun Yu., Yakubovskyi V., Lutsyk P., Piryatinski Yu., Perminov R., Verbitsky A., Rozhin A. Dehydroacetic Acid Based Dioxaborine Styryl Dye: Effective Fluorescent Probe For Ammonia And Amine Detection. *Key Engineering Materials*. 2013.Vol. 605. P.159-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.605.159 **(Scopus - Q3)**.
16. Shandura M.P., Kovtun Yu.P., Yakubovskyi V.P., Piryatinski Yu.P., Lutsyk P.M., Perminov R.J., Arif R.N., Verbitsky A.B. and Rozhin A. Dioxaborine Dyes As Fluorescent Probes For Amines And Carbon Nanotubes. *Sensor Letters.*2014. Vol.12, N 9. P.1361-1367. DOI: 10.1166/sl.2014.3315 **(Scopus - Q3)**.
17. Piryatinski Yu.P., Verbitsky A.B., Lutsyk P.M., Rozhin A.G., Kachkovskii O.D., Prostota Ya.O., Brovarets V.S., Kurdyukov V.V. Suppression Of Kasha's Rule In Higher Excited States Of 4-Pyrylocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672. P.33-40. DOI: 10.1080/15421406.2018.1542104 **(Scopus - Q3)**.
18. Gorishnyi M.P., Verbitsky A.B. Donor-Acceptor Interaction In Films Of Tetracene–Tetracyanoquinodimethane Heterostructures And Composites. ***Ukr.J.Phys***. 2018. Vol.63, No1. P.70-80. DOI: 10.15407/ujpe63.01.0070 **(Scopus - Q3)**.

Розділ у монографії.

19. Vertsimakha Ya., Verbitsky A.. New Method Of Preparation Of Composites Promising For The Development Of Plastic Solar Cells, Chapter 8, pp.297-317, in: "*Solar Cells Research Progress*", Editor**:** J. Carson, "Nova Publishers", NY, 2008. URL:https://books.google.com.ua/books/about/Solar_Cell_Research_Progress.html ?id=uXPW4Z08eGYC&redir_esc=y.

Статті у фахових наукових виданнях України та закордонних періодичних виданнях, що на момент публікації не індексувалися у базах даних Scopus та/або Web of Science.

20. Gorishnyi M.P., Verbitsky A.B., Kovalchuk A.V., Kovalchuk T.N., Lutsyk P.N. Optical And Photoelectrical Properties Of The Tetrathiotetracene - Fullerene (TTT/C_{60}) Film Heterostructures.

Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. 2008. Vol.11, N 3. P.236-239. DOI: 10.15407/spqeo11.03.236
21. Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Ishchenko A., Derevyanko N. Photovoltaic Properties of Photosensitive in Wide Spectral Region Heterostructures, in: A.Graja, B.R.Bulka and F.Kajzar (Eds.), *Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Application, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 2002, p.311-314. DOI: 10.1007/978-94-010-0349-0_38.
22. Ishchenko A., Derevyanko N., P.Piryatinskii Yu., Verbitsky A., Filonenko D., Studzinsky S.. Optical And Photovoltaic Properties Of Films And Polymer Composites Based On Near Infra-Red Polymethine Dye. *Materials Science.* 2002. Vol.20, N 4. P. 5-12. URL:https://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol20no4/ articles/ms_2002_006.pdf.
23. Derevyanko N., Ishchenko A., Verbitsky A.. Effect Of Aggregation On Optical And Photovoltaic Properties Of Metalorganic Compound. *Materials Science,* 2002. Vol.20, N 4. P. 13-18. URL: https://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol20no4/ articles/ms_2002_007.pdf .
24. Berezina N., Syromyatnikov V., Ishchenko A., Verbitsky A., Vertsimakha Ya. Effect of Polymer Matrix on Photosensitivity of Meso-Cl Polymethine Dye Based Composites. *Functional Materials*. 2006. Vol. 13, N 4. P. 676-680. URL: http://functmaterials.org.ua/contents/13-4/fm134-03.pdf .
25. Syromyatnikov V., Pomaz I., Verbitsky A., Vertsimakha Ya., Nešpůrek S., Pochekaylov S. Photosensitive In Wide Spectral Region Composites Based On Polyphenylenevinylene. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* 2009. Vol.12, N 1. P. 1-7. DOI: 10.15407/spqeo12.01.001.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

26. A.Ishchenko, N.Derevyanko, Yu.P.Piryatinskii, A.Verbitsky, D.Filonenko, R.Sanitskiy. Optical And Photovoltaic Properties Of Films And Polymer Composites Based On Near-IR Polymethine Dye, *ICEPOM-4 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2002, -P.141, 142.
27. N.Derevyanko, A.Ishchenko, A.Verbitsky. Effect Of Aggregation On Optical And Photovoltaic Properties Of Metalorganic Compound, *ICEPOM-4 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2002, -P.36, 37.
28. Boiko O.P., Guziy T., Verbitsky A., Vertsimakha Ya. Photovoltaic Properties of C_{60} / Liquid Crystal Composites and Heterostructures, *ICEPOM-4 Conf. Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2002, -P.60, 61.
29. Kutsenko A., Vertsimakha Ya, Ishchenko A., Derevyanko N., Verbitsky A. Photovoltaic Properties Of Metal Oxide Layers And Based on These Layers Composite Structures, *ICEPOM-4 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2002,, -P.49.
30. Photovoltaic and electro-optic properties of V_2O_5 x nH_2O / Nematic LC heterostructures, O.Boiko, O.Kutsenko, Ya.Vertsimakha, A.Verbitsky, Abstracts of XI International Symposium SID'2002, Crimea, Ukraine, September 8-12, 2002, p.41.
31. Ya.I.Vertsimakha, A.B.Verbitsky, A.A.Ishchenko, S.L.Studzinskii, O.P.Budnyk, R.A.Lymarenko, A.V.Savchuk, New Composite: Cyanine Dye / Polymer for Stable Holographic Recording, Proc. E-MRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September 2003, Electronic Journal: http://www.science24.com/paper/561
32. Ya.I.Vertsimakha, A.B.Verbitsky, A.S.Kutsenko, A.A.Ishchenko, N.A.Berezina, V.G.Syromyatnikov, Studies of Polymer/Dye Structures And V_2O_5 Xerogel Heterostructures Photosensitive in Wide Spectral Region, Proc.of E-MRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September 2003, Electronic Journal: http://www.science24.com/paper/567 .
33. N.Berezina, V.Syromyatnikov, A.Ishchenko, A.Verbitsky, Ya.Vertsimakha, Influence of Substituents on Photosensitivity of Carbazole Containing Polymers as Matrices for Polymer-Dye Compositions, *Book of Abstracts of The International Conference "Polymers in XXI Century", Kyiv, Ukraine, 27-30 October*, 2003, p.18.
34. V.S.Manzhara, R.D.Fedorovich, A.B.Verbitsky, N.A.Derevyanko, A.A.Ishchenko, A.V.Kulinich, Photo- And Electroluminescences Of Merocyanine Dye M-440, *ICEPOM-5 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2004, -P.38.
35. A.Verbitsky, Ya.Vertsimakha, A.Kutsenko, O.Lytvyn, Photovoltaic Properties Of V_2O_5 Xerogel Interface With Organic Photoconductors And Metals, *ICEPOM-5 Conf.Abs.*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2004, P.79.
36. V.Syromyatnikov, Ya.Vertsimakha, A.Verbitsky Effect Of Polymer Matrix On Efficiency Of Formation And Photosensitivity Of H-Aggregates Of Polymethine Dye Composites, *ICEPOM-5 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2004, P.113.
37. S.Studzinskii, A.Verbitsky, Photovoltaic Properties Of Fullerene / Vinyl Polymer Composites, *ICEPOM-6 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2006, P.129.

38. Ya. Vertsimakha, A. Verbitsky, N. Derevyanko, and A. Ishchenko, Widening Of Polymer Composites Photosensitivity In Near Ir Region *ICEPOM-7 Conf. Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2008, pp.163, 164.
39. Ya. Vertsimakha, A. Verbitsky, Polymer Composites Photosensitive In Wide Spectral Range, *ICEPOM-7 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2008, P.80.
40. Ya. Vertsimakha, A.Verbitsky, A.Ishchenko, V.Syromyatnikov, I. Pomaz, Effect Of Polymer Molecular Structure On Photosensitivity Of Composites Films Based On Infra-Red Polymethine Dye, *ICEPOM-8 Conference Abstracts*, Kyiv, "Naukoviy Svit", 2010, pp.185-187.
41. M.P. Shandura, Yu. P. Kovtun, V.P. Yakubovskyi , Yu.P. Piryatinskiy, P.M.Lutsyk, R.J. Perminov, A.B. Verbitsky, A. Rozhin, 1,3,2-(2H)-Dioxaborine Polymethine Dyes On The Base Of Dehydroacetic Acid – Effective Fluorescent Amine Probes, Abstracts book of the 9th International Conference *"Electronic Processes in Organic Materials*" (ICEPOM-9), May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine, pp. 146-147.
42. M.P. Gorishnyi, A.B. Verbitsky, Effect of Substrate on Structural, Optical, And Photovoltaic Properties Of Tetracene Thin Films,The Jubilee 10th Int.Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine, Book of Abstracts, p.192.
43. P.Lutsyk, M. Shandura, O. Kachkovsky, Yu. Piryatinski, A. Verbitsky, A. Rozhin, A sensing mechanism for fluorescent detection of carbon nanotube via complexation with organic dyes. The 24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'16, Galway, Ireland, September 12–16, 2016. BOOK of ABSTRACTS, LDS-2-3.
44. P. Lutsyk, Yu. Piryatinski, M. Shandura, M. AlAraimi, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, A. Rozhin. Photoluminescent Detection of Carbon Nanotubes via Energy Transfer in Ionic Complexes of Organic Molecules—Surfactant—Carbon Nanotubes. 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 30 - December 5, 2014, Boston, Massachusetts, USA, NM3.6.05 (Symposium NM). (E-abstracts: https://www.mrs.org/meetings-events/annual-meetings/archive/meeting/presentations/view/2016-mrs-fall-meeting/2016-mrs-fall-meeting-2556180).
45. P. Lutsyk, M. AlAraimi, M. Shandura, Y. Piryatinski, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, and A. Rozhin, Fluorescent sensing of carbon nanotubes due to interaction with organic dyes. Book of Abstracts of International conference Photon16 on September 5-8, 2016, Leeds, UK, p. 82.
46. P. Lutsyk, R. Arif, M. AlAraimi, A. Bukivskyi, O. Vinijchuk, M. Shandura, V. Yakubovskyi, Yu. Kovtun, G. Rance, M. Fay, Yu. Piryatinski, O. Kachkovsky, A. Verbitsky, A. Rozhin, Photoluminescent mechanism for carbon nanotubes sensing via ionic complexation with organic dyes, Int.Conference 2016 EMRS Spring Meeting on May 2 - 6, 2016, Lille, France, DD11.4 (Symposium DD). (E-abstracts: https://www.european-mrs.com/2016-spring-symposium-dd-european-materials-research-society#collapse61).
47. M. AlAraimi, P. Lutsyk, M. Shandura, Yu. Piryatinski, A. Verbitsky, A. Rozhin, Dioxaborine cyanine dye as a photoluminescence probe for sensing of carbon nanotubes, International conference 2016 EMRS Spring Meeting on May 2 – 6, 2016, Lille, France, X.PII.28 (Symposum X). (E-abstracts: https://www.european-mrs.com/2016-spring-symposium-x-european-materials-research-society#collapse82).
48. P.Lutsyk, J.Briks, A.Naumenko, S.Vasylyuk, Yu.Piryatinski, O.Kachkovsky, A.Verbitsky, Unsymmetrical Relaxation Paths of the Excited States in Polymethine Dyes Detected by Time Resolved Fluorescence: Polymethinic and Polyenic Forms, Abstract book of XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Kyiv, Sept.20-25, 2017 p.129.
49. Yu.P.Piryatinski, A.B.Verbitsky, P.M.Lutsyk, A.G.Rozhin, O.D.Kachkovskii, Ya.O.Prostota, V.S.Brovarets, V.V.Kurdyukov Nature Of Higher Excited States In Pyrylocyanines Studied By Photoluminescence Spectroscopy, Book of abs. of 11th Int. Conf. «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-11). – Ivano-Frankivsk (Ukraine). – May 2018., P.188.
50. M.P.Gorishnyi, A.B.Verbitsky, Structural, optical and photovoltaic properties of tetracene heterostructures with TCNQ and fullerene Book of abs. of 11th Int. Conf. «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-11). – Ivano-Frankivsk (Ukraine). – May 2018., P.70.).

Анотація.

*А.Б.Вербицький «*Особливості фотоелектронних процесів в молекулярних композитних структура». – Кваліфікаційна наукова праця на правах наукової доповіді. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «фізика твердого тіла» - Інститут фізики Національної академії наук України, Київ 2025.

В дисертації розв'язано наукову проблему визначення фізичних засад створення композитних систем на основі широкого класу барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів, фулеренів та показано перспективи їх практичного застосування у різних галузях науки та техніки. Визначено фізичні

механізми та детально досліджено особливості фізичних процесів у молекулярних композитних системах на основі широкого спектру молекулярних кристалів.

Зокрема, вперше було знайдено підсилення фотолюмінесценції одностінних вуглецевих нанотрубок функціоналізованих поліметиновим барвником. Вперше показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до трубок, що призводить до підсилення світлового випромінювання з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок. Також було виявлено унікальне явище утворення резонансних J-агрегатів на зовнішній поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок з ефективною передачею енергії від агрегату барвника до нанотрубки.

Запропоновано напрямки створення висококонцентрованих полімерних композитів на основі поліметинових барвників, які є фоточутливими у практично всьому видимому діапазоні та мають максимум фоточутливості у ближній ІЧ-області, де знаходиться максимум потоку сонячних фотонів.

Виконані фотонні дослідження та квантово-хімічне моделювання показали наявність трьох релаксаційних шляхів збуджених станів для симетричних поліметинових барвників: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури та двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії. Було отримано важливе розуміння особливостей впливу термінальних груп поліметинових барвників, що дозволяє використати це в розробці та синтезі нових фотоактивних систем з передбачуваною локалізацією заряду та, відповідно, функціональними характеристиками.

Отримані під час виконаних досліджень наукові результати як фундаментальні, так прикладні, розширюють знання про процеси, що відбуваються у молекулярних композитних матеріалах. Одержані результати є основою для подальшої оптимізації різноманітних композитних систем.

Ключові слова: молекулярна фотоелектроніка, композити, вуглецеві нанотрубки, поліметинові барвники, фотоелектронні властивості, збуджені стани, молекулярні сенсори

Summary.

A.B.Verbitsky “Features of photoelectronic processes in molecular composite structures”. – Qualification scientific work in the form of a scientific report.

Dissertation for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences in the specialty 01.04.07 “Solid State Physics” - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation solves the scientific problem of clarifying the physical principles of creating composite systems based on a wide class of dyes, carbon nanotubes, polyacenes, fullerenes and shows the prospects for their practical application in various fields of science and technology. The physical mechanisms are clarified and the features of physical processes in molecular composite systems based on a wide range of molecular crystals are studied in detail.

In particular, for the first time, the enhancement of photoluminescence of the studied single-walled carbon nanotubes functionalized with a polymethine dye has been found. It was shown for the first time that the photoluminescent excitation of the dye can be transferred to nanotubes, which leads to the amplification of light emission from the exciton levels of carbon nanotubes.

A unique phenomenon of the formation of resonant J-aggregates on the outer surface of single-walled carbon nanotubes with efficient energy transfer from the dye aggregate to the nanotube has been also discovered. Directions for the creation of highly concentrated polymer composites based on polymethine dyes, which are photosensitized in almost the entire visible range and have a maximum of photosensitivity in the near-IR region, where the maximum flux of solar photons is located, have been proposed.

The performed photonic and quantum-chemical studies showed the presence of three relaxation paths for symmetric polymethine dyes in the excited state: one symmetrical path with the preservation of symmetry for the electronic structure and two asymmetrical paths with different symmetry breakings. An important understanding of the features of the terminal groups of polymethine dyes was obtained, which allows to advance in the development and synthesis of new photoactive systems with predictable localization of the cationic charge and, as a consequence, functional characteristics.

The scientific results obtained during the research, both fundamental and applied, expand the understanding of the processes occurring in molecular composite materials. The knowledge obtained allows for further optimization of wide range composite systems.

Keywords: molecular photoelectronics, composites, carbon nanotubes, polymethine dyes, photoelectronic properties, excited states, molecular sensors