

Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей

Б.И.Шапиро, А.Д.Некрасов, Е.В.Манулик, В.С.Кривобок, В.С.Лебедев

Приведены результаты исследования спектров и кинетики фотолюминесценции, а также фотоабсорбционных и фотоэлектрических свойств мультихромных молекулярных кристаллов, состоящих из J-агрегатов трех цианиновых красителей различного строения. Для получения таких упорядоченных структур вытянутой формы толщиной 5–100 нм, шириной 0.1–5 мкм и длиной 50–300 мкм в работе использован оригинальный метод «самосборки». В его основе лежит формирование в водном растворе анионной платформы, поглощающей свет в синей области спектра и состоящей из J-агрегатов магниевых комплексов анионного цианинового красителя, с последующим «матричным синтезом» на ее поверхности J-агрегатов двух катионных красителей с максимумами поглощения света в зеленой и красной областях спектра. Показано, что каждый из созданных мультихромных органических кристаллов является многослойным фотоэлементом, который обладает фотопроводимостью в трех максимумах экситонного поглощения (в синей, зеленой и красной областях спектра) с внешней квантовой эффективностью от 2.7% до 6.1%. Полученные результаты создают основу для технологической разработки высокоорганизованных молекулярных структур, перспективных для использования в органической и гибридной фотонике и оптоэлектронике, в том числе в качестве тонкопленочных фотопреобразователей для широких спектральных областей.

Ключевые слова: органическая фотоника, оптика микро- и наноструктур, мультихромные J-агрегаты красителей, молекулярные кристаллы, экситоны Френкеля, фотопоглощение и фотолюминесценция, органические фотоэлементы.

1. Введение

В связи с потребностями создания современной элементной базы фотоники и оптоэлектроники большой интерес представляет исследование оптических свойств различных микро- и наноструктур и созданных на их основе новых материалов. В практическом плане подобные исследования нацелены на разработку и создание фотонных и оптоэлектронных устройств нового поколения, таких как светоизлучающие диоды [1, 2], солнечные батареи [3, 4], нанолазеры [5, 6] и нановолноводы [7, 8], а также оптические зонды ближнего поля [9–14], предназначенные для локализации световых полей на нанометровых масштабах. Важное место занимают здесь фундаментальные исследования и разработки в области органической и гибридной фотоники и оптоэлектроники. Как показано в ряде работ, при создании эффективных и относительно дешевых гибридных фотонных и оптоэлектронных устройств перспективным является использование органического компонента (например, в светодиодах на квантовых точках и нанопластинках [15–18], в солнечных фотоэлементах [19, 20], фотодетекторах, химических и биологических сенсорах [21–23]). В связи с этим широким фронтом проводятся исследования оптических и фотоэлектрических свойств различных органических полупроводников (электропроводящие полимеры, органические красители, комплексы

с переносом заряда). Особый интерес для органической фотоники и оптоэлектроники представляют цианиновые красители, которые отличаются от красителей других классов максимальным поглощением света и склонностью к формированию высокоорганизованных агрегатов и молекулярных кристаллов. Электронные возбуждения отдельных молекул в упорядоченных агрегатах цианиновых красителей коллективизируются, образуя экситоны Френкеля. Молекулярные агрегаты обладают уникальными оптическими свойствами, в том числе чрезвычайно большой силой осциллятора перехода в J-полосе, максимум поглощения которой оказывается сдвинутым относительно максимума поглощения молекул мономеров в красную сторону [24–26]. Наряду с этим для агрегатов цианиновых красителей характерен высокий квантовый выход генерации фотовозбужденных носителей зарядов [27]. Именно эти свойства агрегатов цианиновых красителей определили их практическое применение в качестве высокоэффективных спектральных сенсibilизаторов в классических фотографических материалах на основе галогенидов серебра [28].

В последние 10–15 лет молекулярные агрегаты цианиновых красителей нашли широкое применение в качестве органического компонента металлоорганических наноструктур различного состава, формы и размеров, что является перспективным для их использования при разработке гибридных фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения. Имеется, в частности, большая группа экспериментальных и теоретических работ, в которых изучены спектральные характеристики двухслойных и трехслойных наноструктур, состоящих из металлического ядра (Ag или Au) и внешней оболочки упорядоченных молекулярных агрегатов красителей (см. [29–35] и приведенные там ссылки). Так, в серии работ было проведено модели-

Б.И.Шапиро, А.Д.Некрасов, Е.В.Манулик. Московский технологический университет (МИРЭА), Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 78

В.С.Кривобок, В.С.Лебедев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: vslebedev.mobile@gmail.com

Поступила в редакцию 22 июня 2018 г.

рование спектров двухслойных и трехслойных металлоорганических наносфер [36–40], наносфероидов и наностержней [41–45], нанозвезд [46] и наночастиц в форме гантели [42]. В этих работах изучались эффекты электромагнитной связи молекулярных экситонов Френкеля с локализованными плазмонами на примере систем, состоящих из золотого или серебряного ядра и монохромных J-агрегатов различных цианиновых красителей в качестве внешней оболочки. В работе [47] проводились также экспериментальные и теоретические исследования оптических свойств гибридных наносфер и наностержней с металлическим ядром, внешняя оболочка которых сформирована как из упорядоченных J-агрегатов, так и из H-агрегатов красителей. Молекулярные J- и H-агрегаты отличаются друг от друга углом упаковки молекул в агрегате [24], что приводит к значительному различию оптических свойств этих упорядоченных молекулярных систем и гибридных микро- и наноструктур, созданных на их основе.

Основная цель настоящей работы заключается в исследовании спектрально-кинетических и фотоэлектрических свойств мультислойных молекулярных кристаллов цианиновых красителей различного строения, которые являются мультихромными системами и, следовательно, способны эффективно поглощать свет одновременно в нескольких различных спектральных диапазонах. Использован разработанный авторами статьи новый метод «самосборки» таких кристаллов, которые могли бы выполнять функцию эффективных преобразователей света в широком спектральном диапазоне. Изучение процессов агрегации анионных цианиновых красителей в водных растворах показало, что агрегацию стимулируют многозарядные катионы металлов [48, 49]. При этом образуются металлокомплексные соединения [50]. Термодинамические исследования процессов сборки агрегатов анионных красителей под действием многозарядных катионов [51] свидетельствуют об уменьшении энтальпии и энтропии при J-агрегации. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что в водных дисперсиях J-агрегаты анионных цианиновых красителей, в том числе в форме металлокомплексов, при определенных условиях могут обладать отрицательным электрокинетическим потенциалом. В наших работах был предложен метод матричной сборки J-агрегатов катионных красителей на поверхности отрицательно заряженных J-агрегатов, в том числе в форме металлокомплексов анионных красителей [51–53].

Это послужило отправной точкой для постановки задачи данной работы по «матричной сборке» монослоев J-агрегатов катионных красителей на поверхностях отрицательно заряженных (анионных) «платформ» из J-агрегатов магниевых комплексов анионных монослоев J-агрегатов с образованием мультихромных катион-анионных J-агрегатов. Конкретные задачи работы состоят в исследовании характера и основных особенностей в спектрах поглощения и люминесценции синтезированных мультихромных молекулярных кристаллов, состоящих из J-агрегатов трех цианиновых красителей, которые обладают тремя максимумами экситонного поглощения – в синей, зеленой и красной областях спектра. Изучены их фотоэлектрические свойства, а также получены и проанализированы спектры и кинетика люминесценции составляющих их анионных и катионных J-агрегатов.

Статья построена следующим образом. В разд.2 приведено краткое описание объектов исследования и техники оптических измерений, а в Приложении кратко изло-

жена методика синтеза мультихромных J-агрегатов красителей. В разд.3 представлены результаты экспериментального исследования спектров поглощения и люминесценции монохромных J-агрегатов магниевых комплексов, формирующих платформу для мультихромных J-агрегатов, а также спектров поглощения и люминесценции катионных J-агрегатов красителей. Рассмотрена кинетика люминесценции анионных платформ J-агрегатов изучаемых красителей при их возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами. На этой основе обсуждается природа высоко- и низкоэнергетических полос в спектрах излучения монохромных J-агрегатов изучаемых красителей. В разд.4 приведены экспериментальные данные по спектрам поглощения и люминесценции синтезированных трехкомпонентных систем – мультихромных J-агрегатов, включающих в себя J-агрегаты катионных красителей и платформы J-агрегатов магниевых комплексов анионных красителей. Методы изготовления и основные параметры органических фотоэлементов, созданных на основе синтезированных в работе мультихромных J-агрегатов, описаны в разд.5. Основные результаты работы суммированы в Заключение.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Наноархитектуру синтезированных в работе кристаллов (мультихромных J-агрегатов) иллюстрирует рис.1. Каждый из таких мультихромных J-агрегатов представляет собой мультислойную упорядоченную систему вытянутой формы, состоящую из отрицательно заряженных платформ J-агрегатов магниевых комплексов анионного цианинового красителя 1, на поверхностях которых методом матричного синтеза произведена «самосборка» J-агрегатов двух других катионных цианиновых красителей (2 и 3). Для образования анионной платформы нами был использован один из двух анионных красителей тиамонметинцианинов (K1 или K2), которые поглощают свет в синей области спектра. В качестве катионных красителей были использованы оксатриметинцианин (K3) и тиатриметинцианин (K4), поглощающие свет в зеленой и красной областях спектра соответственно. Структурные формулы и спектральные характеристики каждого из четырех перечисленных красителей приведены в табл.1.

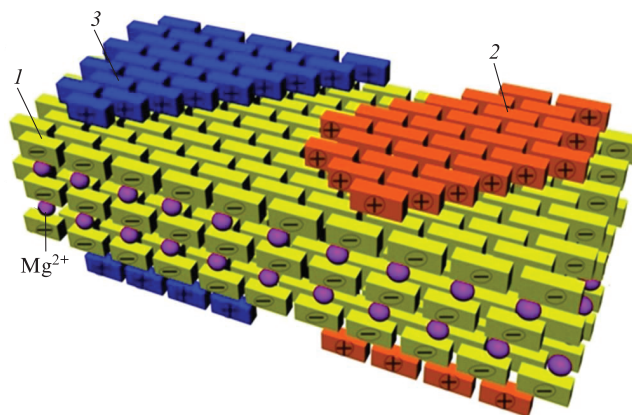
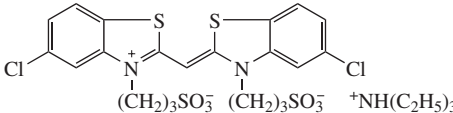
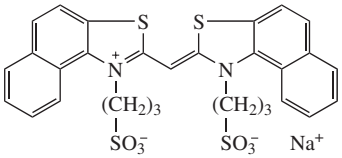
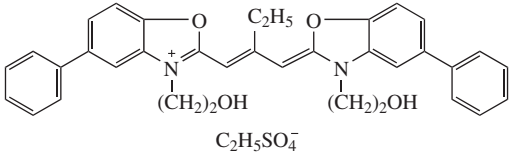
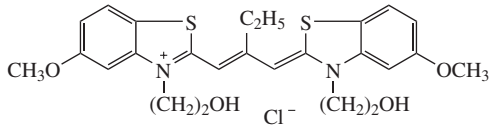


Рис.1. Фоточувствительная наноархитектура мультихромного J-агрегата:

1 – металлокомплексный J-агрегат анионного красителя (K1 или K2); 2, 3 – J-агрегаты катионных красителей (K3 и K4).

Табл.1. Названия и спектральные характеристики исследованных в работе монохромных цианиновых красителей, использованных при синтезе мультиспектральных органических кристаллов. Буквами обозначены различные состояния красителя: М – мономер, D – димер и J – J-агрегат.

Номер красителя	Название и структурная формула красителя	Молярная масса (г·моль ⁻¹)	Молярный коэффициент экстинкции в спирте (10 ⁻⁴ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Положение максимума поглощения в воде, λ _{max} (нм)
K1	Триэтиламониевая соль 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-дихлор-тиамонометинцианина 	696.1	7.8	408 (D) 428 (M) 465 (J)
K2	Натриевая соль 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5,4',5'-дифенил-тиамонометинцианина 	648.8	7.2	428 (D) 456 (M) 492 (J)
K3	Этилсульфат 3,3'-ди(2-гидроксиэтил)-5,5'-дифенил-9-этил-оксатриметинцианина 	638.0	14.5	470 (D) 507 (M) 545 (J)
K4	Хлорид 3,3'-ди(2-гидроксиэтил)-5,5'-диметокси-9-этил-тиатриметинцианина 	520.5	11.0	560 (D) 580 (M) 640 (J)

Измерения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) водных нанодисперсий мультиспектральных J-агрегатов проводились в стеклянных кюветках с помощью спектрофотометра Ocean Optics USB2000+ (США) с термостатирующим кюветным отделением и спектрофлуориметра Cary Eclipse (США) соответственно.

Схема установки, использованной для исследования стационарной фотолюминесценции одиночных микрокристаллов красителя, приведена на рис.2. Осажденные на стекло микрокристаллы (МК) возбуждались излучением стационарного полупроводникового лазера на длине волны 405 нм. Размер пятна возбуждения на образце составлял ~ 3 мм при интенсивности возбуждения ~ 0.2 Вт/см². Увеличенное в 2–20 раз с помощью микрообъектива (Л2) и корректирующей линзы (Л1) изображение пятна ФЛ фокусировалось на входную щель решетчатого спектрографа (Princeton Instruments Acton SP2500) с линейной дисперсией 1.6 нм/мм. Для дополнительного ослабления рассеянного лазерного излучения использовался светофильтр, пропускающий излучение с длиной волны более 440 нм. Степень поляризации излучения измерялась пленочным поляризатором, установленным между микрообъективом и корректирующей линзой. В качестве детектора излучения использовался охлаждаемый жидким азотом многоканальный ПЗС-приемник. При максимальном увеличении пространственное разрешение системы составляло приблизительно 2 мкм.

Описанная система регистрации позволяла анализировать фотолюминесценцию микрокристаллов в двух режимах. В первом режиме решетка спектрографа использовалась в нулевом порядке дифракции, а ширина щели спектрографа составляла 3 мм. Таким образом, регистрировалась микрофотография люминесцирующего фрагмента поверхности образца и осуществлялся отбор микрокристаллов для дальнейшего анализа. После выбора микрокристалла его изображение совмещалось с центром щели монохроматора с помощью линзы Л1. Для анализа спектров фотолюминесценции выбранного микрокристалла использовался другой режим, при котором решетка переводилась в рабочее положение (первый порядок дифрак-

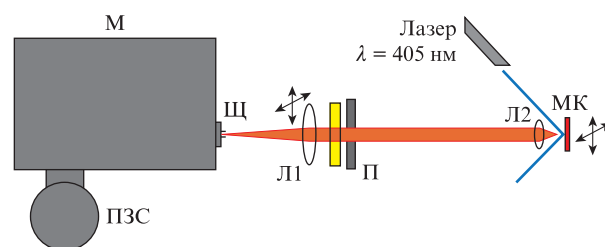


Рис.2. Схема установки для исследования фотолюминесценции микрокристаллов красителей: МК – исследуемый микрокристалл; Л1 – корректирующая линза; Л2 – микрообъектив; П – пленочный поляризатор; М – решетчатый монохроматор, оснащенный ПЗС-матрицей; Щ – входная щель.

ции), а входная щель уменьшалась до 20 мкм. Такая ширина щели в сочетании с размером пикселя ПЗС-приемника (20 мкм) обеспечивала спектральное разрешение не хуже 0.035 нм. В этом случае изображение на фотоприемнике соответствовало «спектрально-пространственной» карте сигнала фотолюминесценции. Таким образом, при ориентации кристаллита вдоль щели оказывался возможным пространственный анализ его люминесценции за один цикл измерений.

Измерения кинетики фотолюминесценции проводились при ее возбуждении второй гармоникой излучения титан-сапфирового лазера, работающего в режиме синхронизации мод. Длительность импульсов составляла 2.5 пс, частота следования – 76 МГц. Приведенные в работе данные получены при возбуждении излучением с $\lambda = 400$ нм ($\hbar\omega = 3.10$ эВ). Диаметр пятна возбуждающего излучения во всех экспериментах составлял ~ 100 мкм. Спектрально-временная динамика сигнала регистрировалась при помощи монохроматора, совмещенного со стрик-камерой Hamamatsu C5680. Спектральное и временное разрешения составляли 1.5 мэВ и 10 пс.

3. Спектрально-кинетические свойства монохромных J-агрегатов

3.1. Спектры поглощения и люминесценции растворов анионных красителей и монохромных J-агрегатов магниевых комплексов на их основе

Как следует из спектров фотопоглощения исходных растворов красителей K1 и K2 при концентрации 2.5×10^{-5} М, они содержат красители в мономерной и димерной формах и не содержат J-агрегатов (рис.3). На основе анионных красителей K1 и K2 были синтезированы J-агрегаты в форме магниевых комплексов. Введение в растворы этих красителей сульфата магния $MgSO_4$ с концентрацией 1×10^{-4} М приводит к формированию узких полос экситонного поглощения J-агрегатов, сдвинутых в длинноволновую область спектра по отношению к полосам мономерных и димерных форм этих красителей. Проведенные в работе спектральные исследования показали, что данные J-агрегаты K1 и K2 обладают максимумами оптического экситонного поглощения в областях энергий квантов $\hbar\omega \approx 2.7$ и 2.5 эВ соответственно (рис. 3).

По данным измерения электрокинетического потенциала J-агрегаты магниевых комплексов K1 и K2 в водной среде имеют отрицательный потенциал ζ от -10 до -42 мВ, что обусловлено выходом катионов магния в объем раствора. Таким образом, J-агрегаты этих комплексов в водной среде представляют собой анионные платформы, обладающие отрицательным зарядом на поверхности (за счет отрицательного заряда сульфопропильных групп молекул красителей), что было использовано для матричной сборки на их поверхностях J-агрегатов катионных красителей [54].

Кривые 3, 6 на рис.3 соответствуют спектрам фотолюминесценции водных растворов, содержащих синтезированные J-агрегаты магниевых комплексов. Видно, что максимум сигнала экситонной люминесценции находится вблизи сравнительно слабого длинноволнового крыла экситонного поглощения. Это означает, что спектр излучения J-агрегатов определяют низкочастотные переходы, соответствующие «хвосту» экситонной плотности состояний. Наряду с высокоэнергетическими узкими полосами экс-

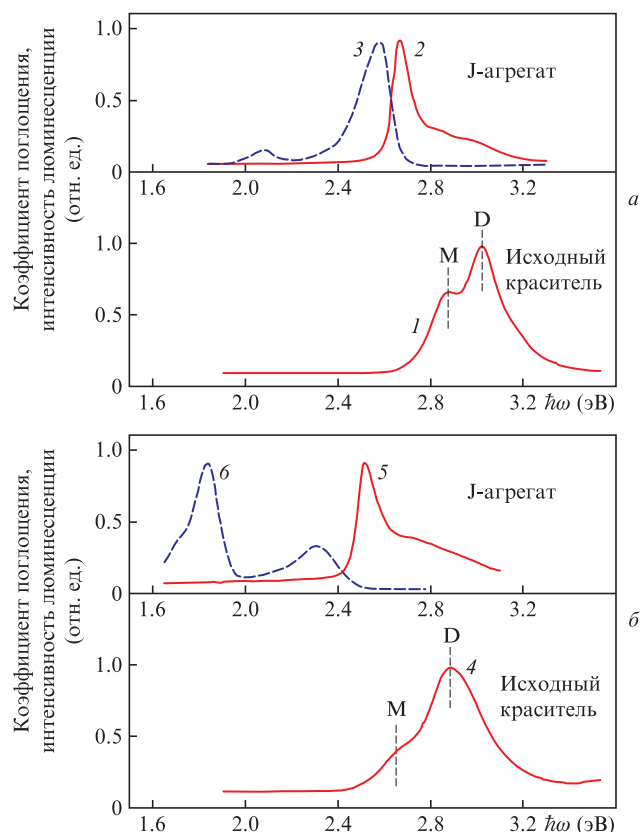


Рис.3. Нормированные спектры поглощения исходных водных растворов анионных красителей K1 и K2 с концентрацией 2.5×10^{-5} М (1 и 4 соответственно) и водных растворов, содержащих J-агрегаты (2 и 5 соответственно) магниевых комплексов этих красителей. Буквами М и D указаны положения пиков поглощения мономеров и димеров; 3 и 6 – спектры фотолюминесценции растворов, содержащих J-агрегаты магниевых комплексов красителей K1 и K2.

тонной люминесценции, для каждого из J-агрегатов магниевых комплексов K1 и K2 регистрируется интенсивная линия фотолюминесценции в низкоэнергетической части спектра. Необходимо отметить, что положение максимума низкоэнергетической полосы люминесценции зависит от положения максимума полосы экситонного поглощения, и эта полоса имеет малую полуширину, что свидетельствует об однотипности наблюдаемых дефектов, а также о существенном влиянии строения молекулы красителя и молекулярной структуры агрегатов на природу данной полосы люминесценции (более подробно см. п.3.3).

На рис.4 приведены спектры поглощения и люминесценции J-агрегатов катионных красителей K3 и K4, которые формируют пики экситонного поглощения в области энергий квантов $\hbar\omega \approx 2.3$ и 1.9 эВ соответственно. Для J-агрегатов этих красителей наблюдается картина, качественно аналогичная представленной на рис.3, с той лишь разницей, что полосы поглощения и люминесценции для данных J-агрегатов сдвинуты в длинноволновую область. Относительные интенсивности максимумов люминесценции для J-агрегатов магниевых комплексов K1 и K2, а также J-агрегатов K3 и K4 составляют 20 : 14 : 15 : 1.

Следует отметить, что, несмотря на сравнительно узкие пики фотопоглощения отдельных монохромных J-агрегатов, результирующие спектры оптического поглощения синтезированных в работе мультихромных J-агрегатов красителей (см. рис.1), обладающих тремя максимумами экситонного поглощения (в синей, зеленой и красной обла-

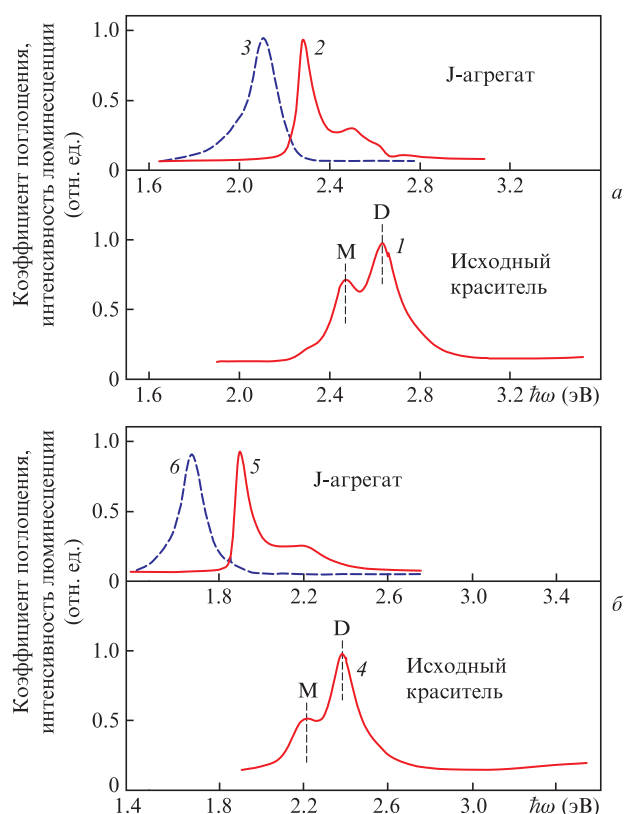


Рис.4. Нормированные спектры поглощения исходных водных растворов катионных красителей К3 и К4 с концентрацией 2.5×10^{-5} М (1 и 4 соответственно) и водных растворов, содержащих J-агрегаты этих красителей (2 и 5 соответственно). Буквами М и D указаны положения пиков поглощения мономеров и димеров; 3 и 6 – спектры фотолюминесценции растворов, содержащих J-агрегаты красителей К3 и К4 соответственно.

стях спектра), полностью покрывают видимый диапазон спектра.

3.2. Фотолюминесценция магниевых комплексов J-агрегатов анионных красителей

В ходе исследований методом флуоресцентной микроскопии было установлено, что полученные микрокристаллы J-агрегатов магниевых комплексов К1 и К2 имеют форму длинных брусков («шпал»). В качестве примера на рис.5 приведена люминесцентная микрофотография одиночного монохромного кристалла J-агрегата магниевого комплекса красителя К1. Фотографии получены описанным в разд.2 методом в спектральном диапазоне 0.45–0.90 мкм на установке, схема которой приведена на рис.2. Максимальная интенсивность фотолюминесценции регистрируется при ориентации поляризатора параллельно длинной оси J-кристалла, вдоль которой происходил ориентирован-

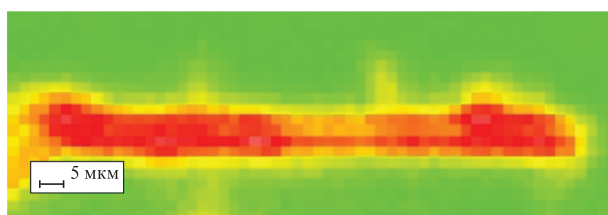


Рис.5. Люминесцентная микрофотография одиночного кристалла J-агрегата магниевого комплекса красителя К1.

ный рост J-агрегата. Это означает, что для исследуемых J-кристаллов оптическая анизотропия привязана к оси роста в широком диапазоне длин волн, и J-агрегат растет преимущественно вдоль длинных осей хромофоров молекул входящих в него красителей, что согласуется с данными работы [55].

Согласно результатам флуоресцентной оптической микроскопии размеры полученных в работе J-агрегатов магниевых комплексов анионных красителей К1 и К2, в зависимости от конкретных условий синтеза, составляли: толщина 5–100 нм, ширина 0.1–5 мкм и длина 50–300 мкм.

На рис.6 приведены характерные спектры люминесценции, полученные для параллельной и перпендикулярной поляризации сигнала люминесценции относительно длинной оси кристалла (анионной платформы J-агрегатов магниевого комплекса красителя К1). Модуляция спектра люминесценции, по всей видимости, обусловлена интерференцией, возникающей в результате отражения света от граней микрокристалла. В коротковолновой части спектров модуляция подавляется за счет заметного поглощения света вблизи резонансной экситонной полосы. Следует отметить, что наряду с резонансной экситонной люминесценцией J-агрегата в спектре излучения одиночных кристаллов регистрируется длинноволновая полоса, сдвинутая в красную область относительно максимума экситонного поглощения J-агрегата приблизительно на 0.45 эВ. Наличие данной полосы уже отмечалось выше для водных растворов J-агрегатов магниевых комплексов красителей К1 и К2. Ее появление в случае одиночного (изолированного) микрокристалла доказывает связь низкоэнергетического (длинноволнового) максимума люминесценции (в области $\hbar\omega \approx 1.9$ –2.1 эВ) с электронными состояниями J-агрегатов. Для низкоэнергетического максимума люминесценции также характерна заметная степень линейной поляризации с такой же ориентацией вектора поляризации, как и в случае резонансной экситонной люминесценции.

Описанная тенденция в случае двух полос люминесценции, демонстрирующих заметную линейную поляризацию фотолюминесценции вдоль оси роста кристалла, регистрировалась для исследованных J-агрегатов магниевого комплекса. Поскольку ось роста кристалла совпадает с ориентацией молекул красителя в нем, можно утверждать, что для J-агрегатов магниевого комплекса люминесценция определяется двумя основными типами переходов, для которых ориентация матричного элемента дипольного момента отражает ориентацию молекул красителя.

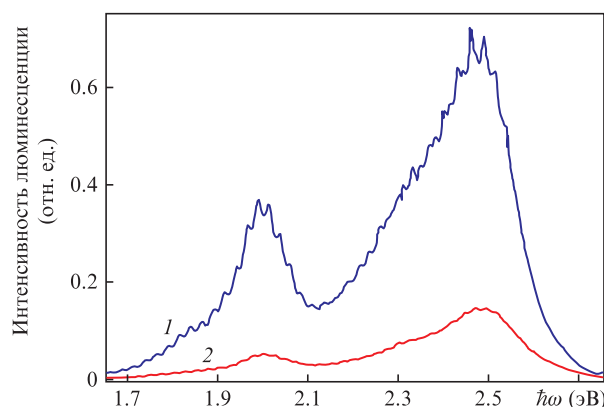


Рис.6. Спектры люминесценции одиночного J-агрегата магниевого комплекса К1 при параллельной (1) и перпендикулярной (2) поляризациях люминесценции относительно длинной оси кристалла.

3.3. Природа полос в спектре люминесценции J-агрегатов анионных красителей

Измерения спектров люминесценции J-агрегатов магниевых комплексов красителей K1 и K2 показали, что наряду с высокоэнергетическим максимумом резонансной экситонной люминесценции, характеризующейся сравнительно небольшим по энергии ($\hbar\omega \sim 0.05\text{--}0.1$ эВ) красным (стоксовым) сдвигом по отношению к максимуму экситонного поглощения J-агрегатов, присутствует второй (длинноволновый) максимум люминесценции, обладающий более существенным сдвигом ($\hbar\omega = 0.4\text{--}0.5$ эВ) в низкоэнергетическую область спектра.

На рис.7 приведены результаты измерений кинетики фотолюминесценции для анионных платформ J-агрегатов красителей K1 и K2 в условиях возбуждения J-агрегатов фемтосекундными импульсами излучения. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что характерные времена затухания резонансной экситонной люминесценции и люминесценции с большим стоксовым (красным) сдвигом составляют ~ 0.1 и 10 нс соответственно. Различие между временами затухания примерно на два порядка подтверждает разную природу коротковолнового пика люминесценции (обусловлен экситонами Френкеля) и длинноволнового пика люминесценции синтезированных в работе многослойных агрегатов красителей. Отдельно следует отметить сравнительно медленную кинетику начальной стадии роста интенсивности сигнала фотолюминесценции низкоэнергетических полос. В частности, максимальная интенсивность этих полос регистрируется на заметно больших временах, чем пиковая интенсивность резонансной экситонной люминесценции.

Совокупность представленных данных указывает на то, что в анионных платформах J-агрегатов за люминесцен-

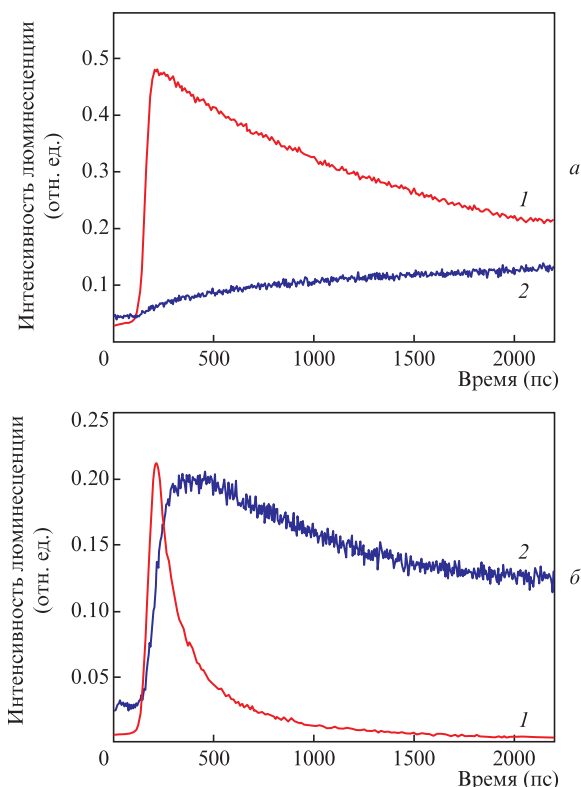


Рис.7. Кинетика люминесценции анионных платформ на основе J-агрегатов красителей K1 (а) и K2 (б) для резонансной экситонной (1) и длинноволновой (2) полос люминесценции. Для K1 резонансная экситонная люминесценция соответствует энергии кванта 2.43 эВ, а длинноволновая люминесценция – энергии кванта 2.02 эВ. Для K2 резонансная экситонная и длинноволновая люминесценции отвечают энергиям квантов 2.31 и 1.84 эВ соответственно.

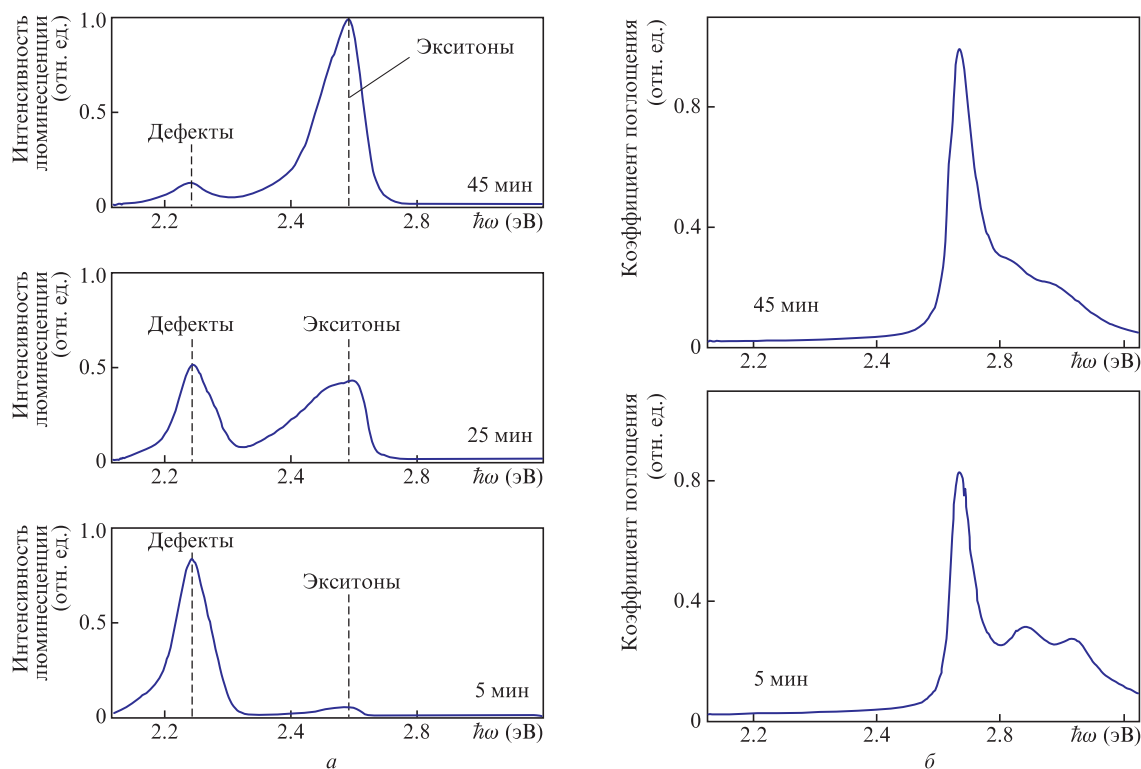


Рис.8. Нормированные спектры люминесценции (а) и поглощения (б) для водной дисперсии магниевого комплекса красителя K1 ($C_{D1} = 5 \times 10^{-5}$ М, $C_{MgSO_4} = 1 \times 10^{-4}$ М) в зависимости от времени, прошедшего после синтеза (указано на рисунке). Для возбуждения фотолюминесценции используется УФ излучение с энергией кванта 3.40 эВ.

цию с большим длинноволновым сдвигом максимума полосы относительно максимума экситонного поглощения ответственны локализованные электронные состояния, для которых характерны достаточно большие времена жизни и, следовательно, достаточно малые вероятности фоторекомбинации по сравнению с таковыми для резонансной экситонной люминесценции J-агрегатов.

Для установления природы локализованных электронных состояний, ответственных за длинноволновые полосы в спектрах излучения анионных платформ, была проведена серия экспериментов, в которых оценивалось влияние размера и режимов роста J-кристаллов на их спектры люминесценции. В частности, на рис.8 приведены спектры оптического поглощения и люминесценции J-агрегатов магниевого комплекса красителя K1 через 5, 25 и 45 мин после его синтеза. Видно, что в процессе роста J-агрегатов спектры фотопоглощения изменяются незначительно, тогда как спектры люминесценции – кардинальным образом. В процессе выстаивания жидкой дисперсии нанокристаллов J-агрегатов магниевого комплекса происходит уменьшение интенсивности люминесценции длинноволновой полосы, расположенной в окрестности $\hbar\omega \approx 2.1$ эВ, при одновременном росте узкой полосы резонансной экситонной люминесценции с максимумом в области $\hbar\omega \approx 2.55$ эВ. Вероятно, это связано с перекристаллизацией J-агрегатов малого размера, содержащих существенное количество поверхностных дефектов, в более высокоупорядоченные J-агрегаты более крупного размера с малым количеством дефектов (оствальдовское созревание). Отметим, что на долю поверхностных уровней микрокристаллов приходится сравнительно небольшая часть общей (комбинированной) плотности состояний, поэтому они слабо проявляют-

ся в спектрах оптического поглощения, что соответствует экспериментальным данным. Таким образом, приведенные на рис.8 результаты свидетельствуют о том, что варьирование продолжительности синтеза металлокомплексных J-агрегатов позволяет получать кристаллы с заданными размерами и спектрально-люминесцентными свойствами. В частности, имеется возможность регулировать соотношение интенсивностей максимумов резонансной экситонной и длинноволновой полос люминесценции.

В результате анализа полученных спектров фотопоглощения и фотолюминесценции молекулярных кристаллов J-агрегатов магниевого комплекса анионных красителей K1 и K2 можно сделать вывод, что наличие низкоэнергетического максимума люминесценции в области 1.9–2.1 эВ связано с дефектами в J-агрегатах малого размера, играющими роль экситонных ловушек. Это подтверждают литературные данные [56–67], согласно которым дополнительный максимум люминесценции J-агрегатов, имеющий значительный стоксов сдвиг относительно максимума экситонного поглощения, объясняется либо дефектами упаковки молекул красителя в молекулярной кристаллической решетке J-агрегата, либо дефектами на его поверхности. Эти дефекты представляют собой центры фотолюминесценции вследствие возможности захвата ими мигрирующих вдоль J-агрегата молекулярных экситонов Френкеля с последующей фоторекомбинацией электронов и дырок в локализованных экситонах.

Имеющиеся экспериментальные и литературные данные позволяют, таким образом, выдвинуть предположение о том, что появление длинноволнового максимума люминесценции со стоксовым сдвигом ~ 0.5 эВ преимущественно обусловлено наличием дефектов на поверхности J-аг-

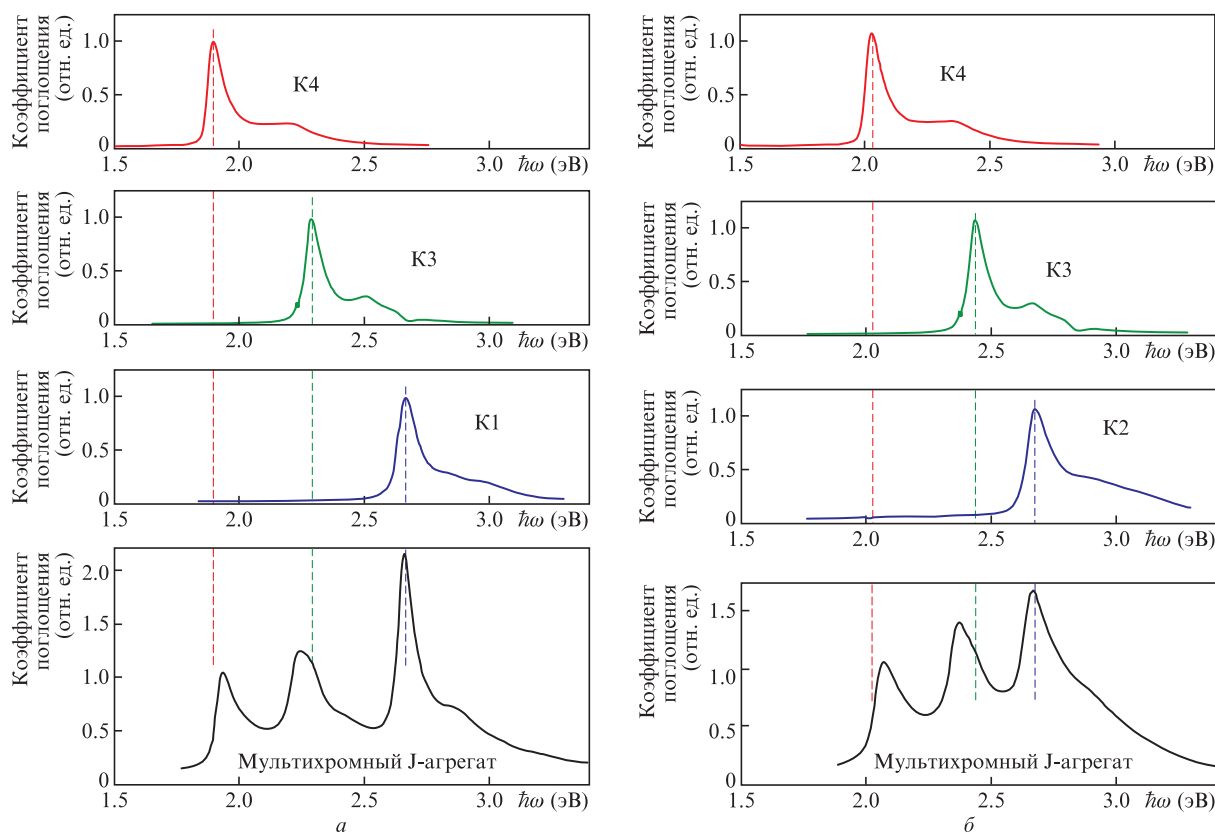


Рис.9. Спектры фотопоглощения водных дисперсий мультихромных J-агрегатов: *a* – J-агрегат магниевого комплекса K1 + J-агрегат K3 + J-агрегат K4; *б* – J-агрегат магниевого комплекса K2 + J-агрегат K3 + J-агрегат K4. Верхние кривые – спектры поглощения монохромных J-агрегатов красителей, из которых собран мультихромный J-агрегат.

регатов малого размера, находящихся либо в растворе, либо на поверхности растущих J-агрегатов. Следует также отметить существенную роль для исследованных молекулярных кристаллов процессов безызлучательной тепловой (фононной) релаксации и экситон-фононного взаимодействия.

4. Оптические свойства мультихромных J-агрегатов

Спектры поглощения тройных систем мультихромных J-агрегатов, включающих J-агрегаты катионных красителей K3 и K4 и анионные платформы магниевых комплексов K1 или K2, приведены на рис.9. Видно, что синтезированные мультихромные системы, включающие J-агрегаты трех красителей, обладают тремя интенсивными максимумами экситонного поглощения – в синей, зеленой и красной областях спектра. Положение этих полос воспроизводит положение пиков экситонного поглощения в исходных платформах с точностью до ~0.1 эВ. Это означает, что в мультихромных J-агрегатах основная часть экситонных состояний в определенной мере сохраняет свои свойства.

Важно отметить, что положения максимумов экситонного поглощения и соотношения их интенсивностей для водных дисперсий мультихромных J-агрегатов и их тонких слоев на стеклянной подложке практически совпадают.

Более сложная ситуация наблюдается для люминесценции мультихромных J-агрегатов, у которых полосы люминесценции трех J-агрегатов, составляющих одну структуру, накладываются друг на друга. В качестве примера на рис.10 приведен спектр люминесценции одиночного мультихромного J-агрегата

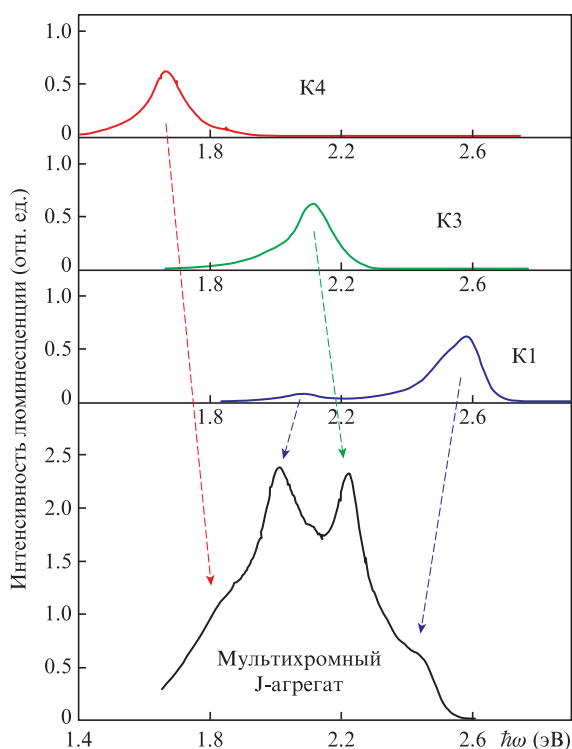


Рис.10. Спектр люминесценции одиночного мультихромного J-агрегата (J-агрегат магниевого комплекса K1 + J-агрегат K3 + J-агрегат K4) – нижняя кривая. Верхние кривые соответствуют спектрам люминесценции монокромных J-агрегатов на основе красителей, из которых собран мультихромный J-агрегат. Длина волны возбуждения 405 нм ($\hbar\omega = 3.061$ эВ).

тихромного J-агрегата, включающего в себя J-агрегат магниевого комплекса анионного красителя K1 и J-агрегаты катионных красителей K3 и K4, при ее возбуждении светом с $\lambda = 405$ нм. В спектре люминесценции имеются несколько полос, в том числе те, которые можно приписать резонансной экситонной люминесценции красителя K1 ($\hbar\omega = 2.45$ эВ) и люминесценции дефектов (в области $\hbar\omega = 1.9-2.0$ эВ). Обе эти полосы смещены по отношению к люминесценции монокромного J-агрегата K1 на ~0.1 эВ в низкоэнергетическую область.

Два дополнительных максимума люминесценции в областях $\hbar\omega \approx 1.8$ и 2.25 эВ расположены вдали от максимумов излучения, характерных для J-агрегатов красителя K1. Таким образом, естественно приписать более низкоэнергетическую полосу излучению красителя K3, а полосу в области $\hbar\omega \approx 2.25$ эВ – красителя K4. В каждом случае наблюдается коротковолновый сдвиг максимума приблизительно на 0.1 мэВ относительно максимума монокромного J-агрегата. В целом, многополосный спектр люминесценции одиночного J-агрегата независимо подтверждает формирование мультихромного J-агрегата.

5. Органические фотоэлементы на основе мультихромных J-агрегатов красителей

Как было показано выше, многополосные спектры поглощения мультихромных J-агрегатов занимают значительную часть видимого диапазона спектра. Эта особенность мультихромных J-агрегатов представляет интерес для создания органических фотоэлементов, прототипы которых были изготовлены методом нанесения мультихромных J-агрегатов из водных дисперсий на электропроводящую прозрачную основу. В качестве прозрачного электрода использовалось стекло с размерами $50 \times 50 \times 2$ мм с напыленным электропроводящим прозрачным слоем из ИТО (смесь оксидов SnO_2 и In_2O_3) с удельным поверхностным сопротивлением 7 Ом/см^2 (Sigma Aldrich, США).

Для получения фоточувствительного слоя водную дисперсию на основе мультихромных J-агрегатов подвергали центрифугированию (при 12500 об./мин в течение 15 мин) и промывке бидистиллятом. К полученному порошку J-агрегатов прибавляли бидистиллированную воду (1/8 объема исходной дисперсии) и далее редицергировали ультразвуком при 40 кГц в течение 15 мин. Полученную дисперсию J-агрегатов микродозатором наносили на стекло с ИТО-покрытием из расчета 0.20 мл водной дисперсии мультихромных кристаллов на 1.0 см^2 поверхности подложки, равномерно ее распределяли и оставляли до полного высыхания слоя. Контроль спектральных характеристик слоев красителей проводился спектрофотометрическим методом. В ходе работы было установлено, что спектры оптического поглощения слоев мультихромных J-агрегатов полиметиновых красителей при толщине ~0.2 мкм обладают оптической плотностью в максимумах экситонного поглощения около 2. Это соответствует показателю поглощения более $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ – на порядок большему, чем в кремнии, что делает тонкие слои J-агрегатов полиметиновых красителей особенно перспективными для разработки на их основе тонкопленочных органических фотоэлементов с большой фоточувствительной площадью. Поверх полученного слоя красителя наносили слой поли-N-9-винилкарбазола (ПВК, мол. масса 5×10^4 (Sigma Aldrich)), играющего роль дырочно-транспортного слоя. Слой ПВК наносили из раствора с концентрацией $2.5 \times 10^{-4} \text{ М}$ (в пересчете на мо-

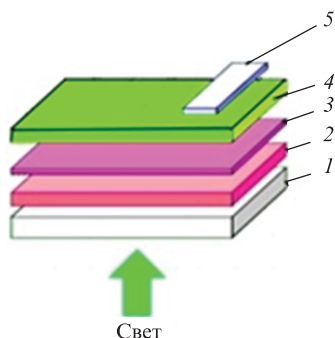


Рис.11. Структура органического фотоэлемента: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный ITO-электрод (анод); 3 – фоточувствительный слой кристаллов мультихромных мультислойных J-агрегатов красителей (толщина слоя ~0.2 мкм); 4 – слой поливинилкарбозола; 5 – серебряный электрод (металлический катод).

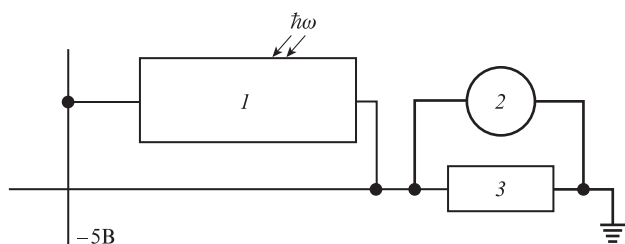


Рис.12. Электрическая схема подключения органического фотоэлемента: 1 – органический фотоэлемент; 2 – измерительный вольтметр; 3 – нагрузочное сопротивление; внешнее электрическое смещение равно -5В.

номер ПВК) в четыреххлористом углероде. Раствор ПВК наносили микродозатором из расчета 1.0 мл раствора на 5.0 см² покрываемой площади, затем слой высушивали при комнатной температуре. Поверх слоя ПВК наносили электропроводящий контактный слой толщиной 0.2 мм из пасты на основе микрочастиц серебра, который затем сверху герметизировали от внешних воздействий алюминиевой фольгой с адгезионным слоем (фирма «ЗМ», Москва).

Структуру фоточувствительной наноархитектуры органического фотоэлемента, созданного на основе мультислойных мультихромных J-агрегатов из трех красителей, иллюстрирует рис.11.

На рис.12 представлена электрическая схема подключения органического фотоэлемента, структура которого

дана на рис.11. Основными частями установки для измерения фотоэлектрических свойств органических фотоэлементов являлись: транс-импедансный усилитель (преобразователь ток – напряжение) с переключаемым набором калиброванных нагрузочных сопротивлений 1–100 МОм, посредством которых измеряли падение напряжения; измерительный полнофункциональный набор для работы с электрическими схемами (Digilent Analog Discovery 2, США), включающий в себя двухканальные осциллограф и генератор импульсов; набор светодиодов на синюю, зеленую и красную области спектра. На органический фотоэлемент подавались импульсы напряжения П-образной формы. Напряжение варьировалось в диапазоне 0–5 В. Источниками света служили светодиоды производства Hiey Jann Electronics Industries Co. (Тайвань): синий (HPR40E-48K100BI), зеленый (HPR40E-43K100GA) и красный (HPR40E-45K100RB).

При экспозиции (освещении) фотоэлемента суммарный электрический ток I_{sum} , протекающий через фотоэлемент и нагрузочное сопротивление, складывается из двух основных составляющих: темного тока I_d и полезного сигнала тока фотопроводимости I_{pc} :

$$I_{sum} = I_d + I_{pc} \tag{1}$$

Величину полезного сигнала (тока фотопроводимости) находили из уравнения (1). При измерении темновой электрической проводимости и фотопроводимости изготовленных фотоэлементов в качестве стандартных значений использовали электрическое смещение -5 В (подавалось со стороны металлического электрода) и сопротивление калиброванного нагрузочного резистора 1.00 МОм. В качестве эталонного фотодиода сравнения с известной квантовой эффективностью преобразования световой энергии, а также для измерения мощности света, падающего на фотоэлемент, служил кремниевый фотодиод Vishay BPW34. Фотоэлектрические характеристики измеряли при температуре 20 °С.

Для расчета внешней квантовой эффективности η (выраженное в процентах отношение числа зарегистрированных носителей заряда к числу фотонов, попавших на светочувствительную площадь) созданных органических фотодиодов на основе мультихромных J-агрегатов использовалась формула [68]

$$\eta = \frac{(S_{pc}/e)}{(P/h\omega)} \times 100\% = \frac{2\pi h c S_{pc}}{e l P} \times 100\%, \tag{2}$$

Табл.2. Спектральные и фотоэлектрические характеристики слоев мультихромных J-агрегатов красителей.

Тип красителя в J-агрегате	Положение максимума экситонного поглощения (нм)	Оптическая плотность слоя	Плотность темнового тока (мкА/см ²)	Плотность фототока (мкА/см ²)	Квантовая эффективность фотопроводимости (%)
Мультихромный J-агрегат Магниевоый комплекс J-агрегата K1 + J-агрегат K3 + J-агрегат K4					
K1	465	2.2		5.2	5.8
K3	545	1.8	0.10	4.1	3.9
K4	650	1.3		3.4	2.7
Мультихромный J-агрегат Магниевоый комплекс J-агрегата K2 + J-агрегат K3 + J-агрегат K4					
K2	492	2.4		5.7	6.1
K3	545	2.1	0.11	4.2	4.0
K4	650	1.4		3.6	2.9

где j_{pc} – плотность тока фотопроводимости I_{pc} , протекающего через светочувствительную площадь S фотоэлемента; λ и $\hbar\omega$ – длина волны и энергия кванта экспонирующего света; P – мощность света, падающего на образец; e – элементарный электрический заряд; c – скорость света в вакууме; \hbar – постоянная Планка.

Результаты фотоэлектрических измерений темновой электрической проводимости, фототока и квантовой эффективности фотопроводимости приведены в табл.2. Из этой таблицы следует, что плотность темнового тока в слоях на основе синтезированных структур находится на уровне 0.1 мкА/см^2 , квантовая эффективность фотопроводимости в условиях эксперимента составляет $2.7\% - 6.1\%$ (в зависимости от типа красителя, входящего в J-агрегат). Таким образом, можно сделать вывод, что каждый из трех J-агрегатов, входящих в состав мультихромного кристалла, при облучении в максимумах экситонного поглощения демонстрирует независимый и довольно значительный фотоотклик.

6. Заключение

Проведены исследования фотофизических свойств синтезированных в работе мультихромных J-агрегатов красителей, поглощающих свет в широкой области спектра. Данные молекулярные ансамбли получены методом матричного синтеза J-агрегатов катионных цианиновых красителей на поверхности отрицательно заряженной платформы J-агрегатов магниевых комплексов анионных красителей. Показано, что они обладают интенсивными экситонными J-полосами оптического поглощения в видимой и ИК областях спектра.

Установлено, что мультихромные J-агрегаты на основе трех цианиновых красителей различного строения являются эффективными светочувствительными органическими полупроводниками и обеспечивают эффективный фотоотклик как в максимуме J-полосы поглощения анионной металлокомплексной платформы, так и в максимумах двух полос поглощения J-агрегатов катионных красителей. Таким образом, можно сделать вывод, что управляемая кристаллизация и матричный синтез агрегатов цианиновых красителей открывают путь к технологии получения наноразмерных и микроразмерных полупроводниковых высокоупорядоченных органических молекулярных кристаллов заданных размеров, обладающих широкими спектрами люминесценции и чувствительности к излучению.

Мультихромные J-агрегаты красителей могут найти применение при разработке тонкопленочных фотоэлементов, наноразмерных фотопереклюателей и светоизлучающих устройств с перестраиваемой частотой излучения. Благодаря наличию сразу трех интенсивных полос поглощения они имеют ряд преимуществ и для создания на их основе гибридных металлоорганических наноструктур с управляемыми оптическими свойствами по сравнению с используемыми ранее для этих целей монохромными J- и H-агрегатами ряда цианиновых красителей.

Таким образом, синтезированные в настоящей работе мультислойные мультихромные молекулярные агрегаты красителей перспективны для их применения в качестве элементной базы органической и гибридной органической оптоэлектроники и фотоники, в том числе для создания на их основе оптоэлектронных наноструктур, функционирующих на новых принципах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №14-22-00273-П). Авторы выражают благодарность [А.И.Толмачеву] и Ю.Л.Сломинскому (ИОХ НАН Украины, Киев) за синтез красителя К2, В.И.Погонину (ГЕОХИ РАН) и Б.В.Покидько (МИТХТ) за помощь в проведении экспериментов, а также М.В.Кочиеву (ФИАН) за измерения кинетики фотолюминесценции.

Приложение

Для приготовления растворов использовали деионизованную бидистиллированную воду с удельным сопротивлением $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$, прошедшую обработку УФ излучением и очистку обратным осмосом с помощью установки очистки воды Millipore Milli-Q3 Direct UV (Франция). Навески красителей и солей металлов взвешивали на электронных микроаналитических весах GR-202 A&D (Япония). Электрокинетический потенциал частиц магниевых комплексов красителя в дисперсиях определяли прибором Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводили при 25°C с использованием полистирольной кюветы и электрода погружного типа при величине подаваемого потенциала 10 В .

Для синтеза магниевых комплексов красителей использовали сульфат магния (MgSO_4) квалификации «ХЧ». Синтез мультихромных J-агрегатов проводили по методике, описанной в работах [52, 53]. Для синтеза мультихромных катион-анионных J-кристаллов красителей использовали магнитную мешалку с регулируемым числом оборотов (Эконикс-Эксперт «РИТМ-01», Россия). Перемешивание на каждой стадии синтеза осуществляли в течение 10 мин при частоте вращения мешалки 600 об./мин . Синтез проводили при температуре $T = 22^\circ\text{C}$.

Ниже в качестве примера приведена методика синтеза мультислойного катион-анионного J-агрегата, включающего в себя магниевый комплекс К1 в качестве анионной платформы и собранные на ее поверхности J-агрегаты катионных красителей К3 и К4.

На первом этапе синтезировалась платформа магниевого комплекса. Для этого в стакане объемом 200 мл готовилось 90 мл водного раствора К1 с концентрацией $5.0 \times 10^{-5} \text{ М}$. Затем к полученному раствору добавлялось 10 мл раствора сульфата магния с концентрацией 10^{-3} М , после чего раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки. Формирование J-агрегатов магниевых комплексов красителя К1 контролировалось спектрофотометрическим способом – по уменьшению оптической плотности в максимумах полос поглощения мономеров и димеров красителей К1 на $\lambda = 428$ и 408 нм соответственно, а также по росту интенсивности максимума экситонного поглощения J-агрегатов К1 на $\lambda = 465 \text{ нм}$.

На втором этапе для получения мультихромных J-агрегатов к дисперсии J-агрегатов магниевых комплексов К1 добавлялось 5.0 мл раствора катионного красителя К3 с концентрацией $5.0 \times 10^{-4} \text{ М}$ в этаноле (96%), затем смесь перемешивалась в течение 10 мин и прибавлялось 5.0 мл $5.0 \times 10^{-4} \text{ М}$ раствора катионного красителя К4 в этаноле (96%), после чего полученная смесь снова перемешивалась еще 10 мин. Формирование слоев J-агрегатов катионных красителей на поверхности анионной платформы красителя К1 на каждой стадии контролировалось по спектрам поглощения.

Синтез мультихромных структур на базе анионной платформы магниевого комплекса красителя К2 проводился аналогичным образом.

1. Shirasaki Y., Supran G.J., Bawendi M.G., Bulović V. *Nature Photon.*, **7**, 13 (2013).
2. Пушкарев А.П., Бочкарев М.Н. *Успехи химии*, **85**, 1338 (2016).
3. Stratakis E., Kymakis E. *Materials Today*, **16**, 133 (2013).
4. Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Е., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский С.Р. *УФН*, **186**, 801 (2016) [*Phys. Usp.*, **59**, 727 (2016)].
5. Wang S., Wang X.-W., Li Y., Chen H.-Z., Wang Y.-L., Dai L., Oulton R.F., Ma R.-M. *Nature Commun.*, **8**, 1889 (2017).
6. Wang Z., Meng X., Kildishev A.V., Boltasseva A., Shalaev V.M. *Laser Photon. Rev.*, **11**, 1700212 (2017).
7. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. E*, **78**, 016607 (2008).
8. Chen Z.-X., Wu Z.-J., Ming Y., Zhang X.-J., Lu Y.-Q. *AIP Adv.*, **4**, 017103 (2014).
9. Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **32**, 727 (2002) [*Quantum Electron.*, **32**, 727 (2002)].
10. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S., Tsvetlik A.M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**, 338 (2004).
11. Кузнецова Т.И., Лебедев В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **79**, 70 (2004) [*JETP Lett.*, **79**, 62 (2004)].
12. Kuznetsova T.I., Lebedev V.S. *Phys. Rev. B*, **70**, 035107 (2004).
13. Gramotnev D.K., Vozhevolnyi S.I. *Nature Photon.*, **8**, 13 (2014).
14. Казанцев Д.В., Кузнецов Е.В., Тимофеев С.В., Шелаев А.В., Казанцева Е.А. *УФН*, **187**, 277 (2017) [*Phys. Usp.*, **60**, 259 (2017)].
15. Ващенко А.А., Лебедев В.С., Витухновский А.Г., Васильев Р.Б., Саматов И.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **96**, 118 (2012) [*JETP Lett.*, **96**, 113 (2012)].
16. Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., Соколик М.С. *Письма в ЖЭТФ*, **100**, 94 (2014) [*JETP Lett.*, **100**, 86 (2014)].
17. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.D., Sokolikova M.C. *Chem. Phys. Lett.*, **619**, 185 (2015).
18. Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Ващенко А.А., Васильев Р.Б., Соколик М.С. *ЖЭТФ*, **147**, 687 (2015) [*JETP*, **120**, 595 (2015)].
19. Stratakis E., Kymakis E. *Materials Today*, **16** (4) 133 (2013).
20. Cheng P., Li G., Zhan X., Yang Y. *Nature Photon.*, **12**, 131 (2018).
21. Lunt R.R., Bulović V. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 1133051 (2011).
22. Osedach T.P., Lacchetti A., Lunt R.R., Andrew T.L., Brown P.R., Akselrod G.M., Bulović V. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 113303 (2012).
23. Wang F., Lu C.H., Willner I. *Chem. Rev.*, **114**, 2881 (2014).
24. Шапиро Б.И. *Успехи химии*, **75**, 484 (2006).
25. Kobayashi T. (Ed.) *J-Aggregates* (New Jersey: World Scientific, 2012, Vol. 2).
26. Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3376 (2011).
27. Джеймс Т.Х. *Теория фотографического процесса* (Л.: Химия. 1980).
28. Шапиро Б.И. *Теоретические начала фотографического процесса* (М.: ЭдиториалУРСС, 2000).
29. Kometani N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K., Yonezawa Y. *Langmuir*, **17**, 578 (2001).
30. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Bouhelier A. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 171 (2008).
31. Lebedev V.S., Vitukhnovsky A.G., Yoshida A., Kometani N., Yonezawa Y. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **326**, 204 (2008).
32. Лебедев В.С., Медведев А.С., Васильев Д.Н., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. *Квантовая электроника*, **40**, 246 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 246 (2010)].
33. Шапиро Б.И., Кольцова Е.С., Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л. *Российские нанотехнологии*, **6**, 5 (2011).
34. Vujačić A., Vasić V., Dramićanin M., Sovilj S.P., Nataša Bibić N., Hranisavljević J., Wiederrecht G.P. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4655 (2012).
35. Laban B.V., Vodnik V., Vasić V. *Nanospectroscopy*, **1**, 54 (2015).
36. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **42**, 701 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 701 (2012)].
37. Lebedev V.S., Medvedev A.S. *J. Russ. Laser Res.*, **34**, 303 (2013).
38. Antosiewicz T.J., Apell S.P., Shegai T. *ACS Photonics*, **1**, 454 (2014).
39. Yoshida A., Kometani N. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2867 (2010).
40. Лебедев В.С., Медведев А.С. *Квантовая электроника*, **43**, 1065 (2013) [*Quantum Electron.*, **43**, 1065 (2013)].
41. Gülen D. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 11220 (2013).
42. Kondorskiy A.D., Kislov K.S., Lam N.T., Lebedev V.S. *J. Russ. Laser Res.*, **36**, 175 (2015).
43. Yoshida A., Uchida N., Kometani N. *Langmuir*, **25**, 11802 (2009).
44. Ni W., Ambjörnsson T., Apell S.P., Chen H., Wang J. *Nano Lett.*, **10**, 77 (2010).
45. Zengin G., Johansson G., Johansson P., Antosiewicz T.J., Käll M., Shegai T. *Scientific Reports*, **3**, 3074 (2013).
46. Melnikau D., Savateeva D., Susha A., Rogach A.L., Rakovich Y.P. *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 134 (2013).
47. Шапиро Б.И., Тышкуннова Е.С., Кондорский А.Д., Лебедев В.С. *Квантовая электроника*, **45**, 1153 (2015) [*Quantum Electron.*, **45**, 1153 (2015)].
48. Slavnova T.D., Chibisov A.K., Görner H. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4758 (2005).
49. Шапиро Б.И., Белоножкина Е.А., Тяпина О.А., Кузьмин В.А. *Российские нанотехнологии*, **5**, 67 (2010).
50. Шапиро Б.И. *Российские нанотехнологии*, **3**, 72 (2008).
51. Некрасов А.Д., Шапиро Б.И. *Химия высоких энергий*, **45**, 162 (2011).
52. Шапиро Б.И., Саталкина Е.А., Некрасов А.Д. *Российские нанотехнологии*, **9**, 8 (2014).
53. Шапиро Б.И., Манулик Е.В. *Российские нанотехнологии*, **11**, 14 (2016).
54. Шапиро Б.И., Манулик Е.В., Прохоров В.В. *Российские нанотехнологии*, **11**, 10 (2016).
55. Hiroshi Y. *Ann. Rep. Progr. Chem., Sect. C*, **100**, 99 (2004).
56. Kometani N., Nakajima H., Asami K., Yonezawa Y., Scheblykin I.G., Vitukhnovsky A.G. *J. Luminesc.*, **87-89**, 770 (2000).
57. Малюкин Ю.В., Семиноженко В.П., Товмаченко О.Г. *ЖЭТФ*, **107**, 812 (1995) [*JETP*, **80**, 460 (1995)].
58. Марков Р.В., Плеханов А.И., Иванова З.М., Орлова Н.А., Шелковников В.В., Иванов А.А., Алфимов М.В. *ЖЭТФ*, **126**, 549 (2004) [*JETP*, **99**, 480 (2004)].
59. Sorokin A.V., Pereverzev N.V., Grankina I.I., Yefimova S.L., Malyukin Yu.V. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27865 (2015).
60. Yefimova S.L., Sorokin A.V., Katrunov I.K., Malyukin Yu.V. *Low Temp. Phys.*, **37**, 157 (2011).
61. Gierschner J., Park S.Y. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5818 (2013).
62. Merdasa A., Jiménez A.J., Camacho R., Matthias M., Würthner F., Scheblykin I.G. *Nano Lett.*, **14**, 6774 (2014).
63. Malyukin Yu. *Phys. Stat. Sol. (C)*, **3**, 3386 (2006).
64. Dimitriev O.P., Piryatinski Y.P., Slominskii Y.L. *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 2138 (2018).
65. Bricks J.L., Slominskii Y.L., Panas I.D., Demchenko A.P. *Methods Appl. Fluoresc.*, **21**, 01200 (2017).
66. Hestand N.J., Spano F.C. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00581.
67. Anantharaman S.B., Yakunin S., Peng C. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 958 (2017).
68. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. *Журнал научной и прикладной фотографии*, **44**, 52 (1999).