# СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АГРЕГАТОВ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Н.В. Белько<sup>1)</sup>, М.П. Самцов<sup>1)</sup>, А.М. Мальтанова<sup>2)</sup>, С.К. Позняк<sup>2)</sup>
<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь
<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, ул. Ленинградская 14, 220006 Минск, Беларусь, nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, annamaltanova@gmail.com, poznyak@bsu.by

Показана возможность получения водных растворов гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя с помощью ультразвукового воздействия. В водном растворе краситель присутствует в виде мономеров, димеров и H\*-агрегатов. В спектре поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора, наблюдаются те же полосы поглощения, что и в исходном растворе. Установлено, что формы красителя (мономеры, димеры, H\*-агрегаты) на подложке способны генерировать фототок под действием внешнего излучения. С помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопий показано, что H\*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя являются наноструктурированными объектами. Согласно спектрам поглощения и фотодействия, а также микрофотографиям, H\*-агрегаты не разрушаются при нанесении на подложку. Способность наноструктурированных H\*-агрегатов генерировать фототок может быть использована при создании элементов молекулярной наноэлектроники.

Ключевые слова: цианиновые красители; Н\*-агрегаты; спектральные свойства; фотодействие; морфология.

## SPECTRAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED AGGREGATES OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE

Nikita Belko<sup>1)</sup>, Michael Samtsov<sup>1)</sup>, Hanna Maltanava<sup>2)</sup>, Sergey Poznyak<sup>2)</sup> <sup>1)</sup>Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus <sup>2)</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, annamaltanova@gmail.com, poznyak@bsu.by

A new method for preparing aqueous solutions of a hydrophobic indotricarbocyanine dye has been developed. The dye was synthesized in the A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University. The proposed method is based on prolonged (~100 min) ultrasonic treatment of the dye suspension in water followed by separation of the dye solution from the undissolved particles by sedimentation for ~10 days. In aqueous solution the dye is present in monomeric and dimeric forms as well as self-assembled H\*-aggregates. The H\*-aggregates are characterized by a narrow short wavelength absorption band. The absorption spectrum of the dye deposited on a substrate from aqueous solution shows all the absorption bands that are observed in the spectrum of solution. All forms of the dye (monomers, dimers, H\*-aggregates) are able to generate photocurrent under irradiation. Scanning electron and atomic force microscopies have revealed two types of objects on the substrate: nanorods with a length of several microns and nanorings with a diameter of ~1 micron. Both nanorods and nanorings have a height of ~10 nm and similar height profiles suggesting that both types of nanostructures correspond to H\*-aggregates. Nanorings are probably formed from nanorods in solution or due to interaction with the substrate. According to absorption and photoaction spectra as well as microscopy data, H\*-aggregates are not destroyed when immobilized on a substrate. The ability of the nanostructured H\*-aggregates to generate photocurrent can be useful in manufacturing of organic photodiodes, light-emitting diodes, and elements of molecular nanoelectronics.

Keywords: cyanine dyes; H\*-aggregates; spectral properties; photoaction; morphology.

#### Введение

Цианиновые красители обладают рядом уникальных оптических и электрохимических свойств [1, 2]. Их молекулярные агрегаты часто представляют собой наноструктурированные объекты и могут быть использованы в производстве элементов молекулярной электроники, светоизлучающих диодов, солнечных элементов [3, 4]. Фотоэлектрохимические свойства молекулярных агрегатов определяют возможность их применения в нанофотонике и оптоэлектронике.

В данной работе исследованы спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя в

водном растворе и на подложке, а также продемонстрирована возможность генерации фототока наноструктурированными молекулярными агрегатами красителя в контакте с электролитом под действием внешнего излучения.

#### Материалы и методы исследования

Исследуемое соединение представляет собой симметричный катионный индотрикарбоцианиновый краситель (рис. 1), который разработан и синтезирован в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Несмотря на то, что исследуемый краситель практически нерастворим в воде при нормальных

<sup>13-</sup>я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus

Секция 4. Формирование наноматериалов и наноструктур Section 4. Formation of nanomaterials and nanostructures



Рис. 1. Структурная формула исследуемого индотрикарбоцианинового красителя

Fig. 1. Structural formula of the indotricarbocyanine dye under study

условиях, нами продемонстрирована возможность получения его водных растворов без применения органических растворителей путем длительной (~100 мин) обработки суспензии частиц красителя в воде ультразвуком (35 кГц). При ультразвуковом (УЗ) воздействии часть молекул красителя переходит в растворенное состояние, что подтверждается наличием в спектре поглощения полос красителя. На основании того, что в спектре раствора, измеренном сразу после УЗ-обработки, присутствует составляющая, обусловленная светорассеянием, можно заключить, что УЗ-воздействие не приводит к полному растворению частиц красителя. После завершения УЗ-обработки наблюдается медленная седиментация нерастворенных частиц красителя. Через 7-10 суток после приготовления супернатант отделяли от осадка и далее в таком виде использовали в экспериментах. На данном этапе можно пренебречь составляющей в спектре, связанной с рассеянием света на нерастворенных частицах.

Для измерения спектра фотодействия водный раствор красителя наносили на стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем SnO<sub>2</sub>:F. После сушки на воздухе полученный электрод использовали для фотоэлектрохимических (ФЭХ) измерений в растворе, содержащем 0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 мМ гидрохинона. Фототок регистрировали при потенциале 0.25 В относительно стандартного каломельного электрода.

Морфологию наноструктурированных агрегатов индотрикабоцианинового красителя изучали на кремниевых подложках с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1455 VP (Германия) и атомно-силового микроскопа НД-МДТ Solver P47-PRO (Россия).

#### Результаты и их обсуждение

В спектре поглощения водного раствора красителя, полученного с помощью ультразвукового воздействия, присутствует широкая полоса в области 600-900 нм и узкая полоса при 514 нм (рис. 2, пунктирная линия). Ранее было показано, что максимумы поглощения мономеров и димеров красителя в воде приходятся на 706 нм и 658 нм соответственно [5]. Таким образом, поглощение в области 600-900 нм обусловлено суперпозицией полос мономеров и димеров красителя. Узкая полоса при 514 нм соответствует наноструктурированным H\*агрегатам красителя [5]. В спектре поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора, наблюдаются те же полосы поглощения, что и в исходном растворе (Рис. 2, сплошная линия). За счет взаимодействия с материалом подложки происходит батохромное смещение максимумов полос в спектре поглощения красителя, а также меняются относительные вклады отдельных полос в спектр.



Рис. 2. Спектр поглощения водного раствора индотрикарбоцианинового красителя, полученного с помощью ультразвукового воздействия, через 10 суток после приготовления (пунктирная линия); спектр поглощения красителя, нанесенного на подложку из водного раствора (сплошная линия)

Fig. 2. Absorption spectrum of an aqueous solution of the indotricarbocyanine dye dissolved by ultrasonic treatment, the spectrum was measured 10 days after the treatment (dashed line); absorption spectrum of the dye deposited onto a transparent substrate from aqueous solution (solid line)

Спектр фотодействия красителя почти полностью повторяет соответствующий спектр поглощения (рис. 3). В спектре фотодействия присутствуют полосы, соответствующие мономерам, димерам и H\*-агрегатам красителя. Отсюда следует, что все формы красителя на подложке вносят вклад в генерацию фототока под действием внешнего излучения. Все максимумы в спектре фотодействия незначительно (~10 нм) смещены в коротковолновую область относительно максимумов поглощения, что может быть связано с взаимодействием красителя с электролитом.



Рис. 3. Спектр фотодействия индотрикарбоцианиовогокрасителя на SnO<sub>2</sub>:F-подложке в контакте с раствором электролита (сплошная линия); соответствующий спектр поглощения красителя на той же подложке без контакта с раствором (пунктирная линия)

Fig. 3. Photoaction spectrum of the indotricarbocyanine dye on a  $SnO_2$ :F substrate in electrolyte solution (solid line); corresponding absorption spectrum of the dye on the same substrate without electrolyte (dashed line)

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus Растровая электронная и атомно-силовая микроскопии продемонстрировали наличие двух основных типов наноструктурированных объектов на подложке (рис. 4). К первому типу относятся стержнеобразные наноструктуры толщиной ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров. Ко второму типу относятся кольцеобразные наноструктуры диаметром ~ 1 мкм и толщиной ~10 нм. Схожесть профилей поперечного сечения наноструктур двух типов позволяет предположить, что вторые образуются из первых в растворе или в результате взаимодействия с подложкой. Оба типа наноструктур можно отождествить с H\*-агрегатами красителя, поглощающими в коротковолновой области.



Рис. 4. Морфология наноструктурированных H\*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя: а – микрофотография с растрового электронного микроскопа; б – микрофотография с атомно-силового микроскопа

### Заключение

Разработана методика получения водных растворов гидрофобного индотрикарбоцианинового красителя с помощью ультразвукового воздействия. Показано, что в водном растворе краситель присутствует в виде мономеров, димеров и Н\*агрегатов. Н\*-агрегаты представляют собой наноструктурированные объекты и не разрушаются при осаждении на подложку. Их способность генерировать фототок под действием внешнего излучения открывает возможности для создания наноразмерных фотодиодов, состоящих из отдельных агрегатов красителя. Все поглощающие центры вносят вклад в спектр фотодействия, что обеспечивает ФЭХ активность красителя в широком спектральном диапазоне (500-900 нм).

Работа частично выполнена при поддержке БРФФИ, проект Ф19М-074.

#### Библиографические ссылки / References

- Kirstein S., Daehne S. J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: self-organization of artificial light harvesting complexes. *International Journal of Photoenergy* 2006;2006(20363):1-21.
- Parton R.L., Lenhard J.R. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry* 1990;55(1):49-57.
- Würthner F., Kaiser T.E., Saha-Möller C.R. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2011;50(15):3376-3410.
- Zhao Y.S., Fu H., Peng A, Ma Y., Xiao D., Yao J. Lowdimensional nanomaterials based on small organic molecules: preparation and optoelectronic properties. *Advanced Materials* 2008;20(15);2859-2876.
- Belko N.V., Samtsov M.P., Gusakov G.A., Tarasau D.S., Lugovski A.A., and Voropay E.S. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019;85(6):997-1005.

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus

Fig. 4. Morphology of the nanostructured H\*-aggregates of the indotricarbocyanine dye: a – scanning electron microscopy image; b – atomic force microscopy image