

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
6D060400-Физика

ОМАРОВА ГУЛЬДЕН СЕРИКОВНА

Влияние плазмонного эффекта наночастиц металлов на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики полиметиновых красителей

Актуальность темы. Изучение фотофизических процессов в органических красителях и молекулярных ансамблях, проходящих вблизи поверхности плазмонных наночастиц (НЧ), является одной из актуальных задач современной оптической спектроскопии и люминесценции. Молекулы органических красителей, помещенные вблизи поверхности НЧ металлов, подвергаются действию локальных электромагнитных полей. При этом, в зависимости от расстояния между НЧ и органическими молекулами, скорости излучательных и безызлучательных внутримолекулярных электронных переходов либо увеличиваются, либо уменьшаются. Данные эффекты могут быть использованы в оптических нанотехнологиях при создании сред с заданными свойствами, а также высокочувствительных люминесцентных сенсоров, оптоэлектронных устройств, нанолазеров и др. Добавление НЧ металлов в активную среду лазеров на красителях приводит к понижению порога генерации. Однако, несмотря на практическую важность этих эффектов и на то, что они наблюдались для разного типа красителей, до настоящего времени не исследовались закономерности влияния плазмонов металлических НЧ на спектрально-люминесцентные свойства красителей в зависимости от их строения.

Особенно привлекательным является использование плазмонного эффекта для улучшения эффективности фотофизических процессов в полиметиновых красителях (ПК). Полиметины широко используются в качестве активных и пассивных сред лазеров, поскольку обладают наибольшим диапазоном изменения спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств среди органических красителей. Например, на катионных красителях были получены сверхкороткие световые импульсы и генерация в рекордно длинноволновой области спектра. Обнаружено также, что путем использования локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) НЧ благородных металлов можно понижать порог и улучшать качество генерации лазерного излучения катионных полиметинов. Показано, что на фотофизические свойства электрически нейтральных представителей полиметинов – мероцианиновых красителей – НЧ также способны оказывать существенное влияние.

Кроме того, ПК, благодаря тому, что обладают высокими коэффициентами экстинкции и перестраиваемыми спектрами поглощения во всей видимой и ближней инфракрасной области, являются весьма перспективными объектами для фотовольтаики. В частности, в сенсibilизированных красителем солнечных элементах, интерес к которым обусловлен низкими затратами на производство, стабильностью, прозрачностью и гибкостью по сравнению с другими фотовольтаическими элементами.

Для увеличения эффективности работы солнечных ячеек может быть использовано явление ЛПР НЧ металлов и его воздействие как на фотопроцессы внутри молекул красителей, так и для улучшения электрофизических параметров полупроводника. В частности, металлические НЧ и наноструктуры могут быть размещены как внутри, так и снаружи рабочего электрода для повышения концентрирования и светосбора света солнечной ячейкой, а также для использования эффекта рассеивания света НЧ металла. Кроме того, явление ЛПР НЧ металлов приводит к улучшению спектральной чувствительности солнечных ячеек, а также влияет на эффективность инжекции и транспорта носителей заряда внутри полупроводника.

Новизна диссертационной работы заключается в исследовании плазмон-активированных процессов генерации и дезактивации электронно-возбужденных состояний ПК различного строения. Полученные результаты могут служить научной основой для разработки новых методов плазмонной модуляции характеристик и сигналов в устройствах молекулярной фотоники, фотовольтаики, фотокатализа и детекторов. Умение контролировать условия такого взаимодействия позволит сформировать большое количество новых наноструктур, изучить новые явления и свойства, характерные именно для нанообъектов, и на этой основе создать новые функциональные материалы и устройства.

Результаты могут быть использованы для разработки научных основ при получении оптических устройств, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов молекулярной электроники, фотовольтаических устройств и в биофизике.

Целью диссертационной работы является исследование влияния особенностей плазмонного эффекта наночастиц металлов на спектрально-люминесцентные, генерационные и фотовольтаические характеристики полиметиновых красителей различного химического строения.

Объектами исследования являются катионные индополикарбонацианины, ПК с функциональными сульфо-группами, мероцианиновый и катионный электронно-несимметричный ПК, плазмонные наночастицы Ag и Au, наноструктуры «ядро/оболочка» Ag/TiO₂, пленки TiO₂, сенсibilизированные красителем солнечные ячейки, пленки пористого оксида алюминия Al₂O₃.

Научная новизна включает следующее:

1. На примере винилогического ряда катионных симметричных индополикарбозианинов исследована зависимость плазмонного усиления флуоресценции красителей от структуры красителя и спектрального перекрытия полос поглощения и флуоресценции ПК и НЧ Ag. Предложена математическая модель, учитывающая влияние плазмонных НЧ на дезактивацию возбужденного состояния молекул органических красителей, которая хорошо коррелирует с экспериментальными данными.

2. Показано, что в пленках диоксида титана, допированных НС «ядро/оболочка» Ag/TiO₂ и ПК с сульфо-группами и без них наибольшее влияние плазмонных на спектрально-люминесцентные и фотовольтаические свойства наблюдается для функционализированных красителей.

3. Изучено влияние НЧ серебра на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства мероцианинового красителя в этанольном растворе. Продемонстрировано, что вынужденного излучения раствора мероцианина при концентрации 10⁻⁴ моль/л можно достичь только в присутствии НЧ Ag.

Структура и объем диссертации. Структура диссертационной работы определена поставленными задачами и состоит из введения, 5 разделов, заключения, библиографии. Она изложена на 97 страницах машинописного текста, иллюстрируется 45 рисунками, 11 таблицами, содержит список цитируемой литературы из 161 наименований.

Основные результаты включают следующее:

1. Коэффициент плазмонного усиления интенсивности флуоресценции в винилогическом ряду катионных симметричных индополикарбозианинов возрастает при удлинении полиметиновой цепи. Основной причиной роста интенсивности флуоресценции является увеличение скорости флуоресценции молекул красителя в присутствии НЧ металла. Ферстеровский перенос энергии от красителей к НЧ Ag является конкурирующим процессом по отношению к плазмон-усиленной флуоресценции.

2. Эффективность сенсibilизованных красителями солнечных ячеек возрастает в присутствии наноструктур Ag/TiO₂ вследствие увеличения спектральной чувствительности ячеек и при сенсibilизации полупроводника ПК с функциональными группами.

3. В присутствии плазмонных НЧ металлов наблюдается рост сечения поглощения света и увеличение квантового выхода флуоресценции ПК, что является причиной понижения порога генерации вынужденного излучения красителя.

Научно-практическая значимость работы:

1. Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния плазмонных НЧ на фотонику ПК различного строения дает возможность прогнозирования физико-химических свойств синтезируемых наноструктур, что важно при создании новых материалов с заданными свойствами

2. Экспериментальные данные по влиянию плазмонных наноструктур на эффективность сенсбилизации солнечных ячеек полиметиновыми красителями будут использованы для увеличения эффективности преобразования солнечного излучения органическими фотовольтаическими устройствами.

3. Данные по влиянию НЧ металлов на вынужденную люминесценцию органических красителей могут быть использованы для реализации активных элементов перестраиваемых лазеров на основе локализованных поверхностных резонансов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XIV международная научная конференция, посвященная 80-летию основателя конференции профессора Т.А. Кукетаева «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии (ФТТ-2018)» (2018, Бишкек-Караганда); Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 80-летию профессора Ж.С. Акылбаева «Актуальные проблемы теплоэнергетики и прикладной теплофизики» (2018, Караганда); X международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2018» (2018, Санкт-Петербург); The 7th International Conference on nanomaterials and advanced energy storage systems «INESS-2019» (2019, Almaty); 11^{ая} международная научная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и Эксперимент» (2018, Караганда); The 8th International Conference on nanomaterials and advanced energy storage systems «INESS-2020» (2020, Nur-Sultan); «IX международная конференция по фотонике и информационной оптике» (2020, Москва); Республиканская научно-практическая онлайн конференция, посвященная Арынгазину К.М. «Актуальные проблемы современной физики и смысловой педагогики» (2021, Караганда).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ: 4 статьи в журналах, входящих в базу Thomson Reuters и Scopus: Journal of Luminescence (IF – 3.28, Q1); Optics and Spectroscopy (IF – 0.748, Q4); Engineered Science (Scopus, процентиль – 98); Materials Today: Proceedings (Scopus, процентиль – 38); 2 статьи, входящих в базу данных РИНЦ, 2 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и 9 публикаций в материалах международных конференций.