УДК 544.72.05

НЕКОВАЛЕНТНАЯ СБОРКА И УПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

© 2025 г. К. О. Радыгин[1], А. И. Звягина[2], А. Е. Александров[2], М. А. Калинина[2, *]

[1]Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**e-mail: kalinina@phyche.ac.ru*

Поступила в редакцию 07.08.2025 г.
После доработки 02.09.2025 г.
Принята к публикации 02.09.2025 г.

В работе продемонстрирована новая стратегия контролируемой нековалентной сборки и управления свойствами ультратонких пленочных гибридов на основе оксида графена (ОГ), тетракарбоксифенилпорфирина (TCPP) и полидиацетиленового ПАВ (ПДА). Показано, как с помощью послойного осаждения или одношаговой самосборки компонентов на межфазной границе воздух/вода можно влиять на механизмы переноса энергии и заряда при неизменном химическом составе ультратонкой пленки. Для интеграции активных компонентов гибрида был использован ацетат цинка, образующий координационные связи с карбоксильными группами ОГ и органических компонентов. С помощью атомно-силовой микроскопии показано, что при послойной сборке образуется упорядоченная структура с плотным монослоем ОГ в основании, промежуточным слоем TCPP и верхним слоем кристаллитов ПДА. Одностадийная сборка приводит к образованию смешанного слоя ОГ–Zn^{2+}–TCPP со складчатой морфологией ОГ, покрытого ПДА. Спектроскопические исследования выявили Фёрстеровский резонансный перенос энергии в обоих гибридах, в которых порфирин выступает одновременно в роли донора и акцептора энергии в зависимости от структурной формы связанного с ней диацетиленового полидиацетиленового ПАВ. Гибриды, полученные послойной сборкой, при их интеграции в фотовольтаические ячейки с электрон-дырочным транспортным слоем демонстрировали выраженные диодные свойства и значительный фотоотклик, обусловленные эффективным пространственным разделением зарядов и направленным транспортом в слоистой структуре. Гибриды, полученные в одну стадию, дают

симметричные вольт-амперные кривые и низкий фотоотклик вследствие рекомбинации экситонов в неупорядоченной структуре. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность управления переносом зарядов в фотоактивных гибридах через контроль их супрамолекулярной организации выбором метода сборки.

Ключевые слова: гибриды, ультратонкие пленки, самосборка, оксид графена, порфирины, перенос заряда, перенос энергии

NON-COVALENT ASSEMBLY AND CONTROL OF CHARGE TRANSPORT IN ULTRATHIN FILMS BASED ON GRAPHENE OXIDE AND ORGANIC CHROMOPHORES

© 2025 г. K. O. Radygin, A. I. Zvyagina, A.E. Aleksandrov, M. A. Kalinina

A new strategy of controlled non-covalent assembly is applied for tuning of the properties of ultrathin film hybrids based on graphene oxide (GO), tetracarboxyphenylporphyrin (TCPP), and polydiacetylene surfactant (PDA). It is shown how, using layer-by-layer deposition or one-step self-assembly of components at the air/water interface, it is possible to influence the mechanisms of energy and charge transfer while maintaining the chemical composition of the ultrathin film. Zinc acetate was used to integrate the active components of the hybrid through coordination bonds with the carboxyl groups of the GO and organic components. Atomic force microscopy showed that layer-by-layer assembly results in an ordered structure with a dense monolayer of GO at the base, an intermediate layer of TCPP, and an upper layer of PDA crystallites. Single-stage assembly leads to the formation of a mixed layer of GO–Zn^{2+}–TCPP with a folded GO morphology covered with PDA. Spectroscopic studies revealed Förster resonance energy transfer in both hybrids, in which porphyrin acts as both an energy donor and acceptor depending on the structural form of the polydiacetylene surfactant associated with it. Hybrids obtained by layer-by-layer assembly, when integrated into photovoltaic cells with an electron-hole transport layer, demonstrated pronounced diode properties and significant photoresponse due to effective spatial separation of charges and directed transport in the layered structure. Hybrids obtained in a single stage produce symmetrical volt-ampere curves and low photoresponse due to exciton recombination in a disordered structure. The results demonstrate the fundamental possibility of controlling charge transport in photoactive hybrids by controlling their supramolecular organization through the choice of assembly method.

Keywords: hybrid materials, ultrathin films, self-assembly, graphene oxide, porphyrins, charge transfer, energy transfer

Abbreviations:
10,12-pentacosadiynoic acid – PCDA
polydiacetylene surfactant – PDA

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные материалы, объединяющие органические и неорганические компоненты, представляют собой интенсивно развивающуюся область исследований в материаловедении. Возникающий в таких системах синергетический эффект позволяет создавать функциональные материалы с настраиваемыми свойствами, недостижимыми для индивидуальных составляющих [1–5]. Одним из ключевых факторов, определяющих функциональные характеристики гибридов, является молекулярная упаковка компонентов. Многочисленные исследования демонстрируют прямую корреляцию между надмолекулярной структурой, управляемой межмолекулярными взаимодействиями, и эффективностью переноса энергии и заряда, являющихся фундаментальными процессами в работе устройств органической электроники, сенсорики и фотовольтаики [6, 7]. В частности, высокая степень упорядоченности и плотная упаковка молекул, особенно с предпочтительной ориентацией вдоль направления переноса, способствует снижению энергетических барьеров, облегчению переноса носителей заряда, формированию эффективных проводящих путей (включая снижение порога перколяции), повышению подвижности носителей и оптимизации диэлектрических свойств по сравнению с неупорядоченными аналогами, например, полученными методом капельного полива [8]. Таким образом, разработка стратегий контролируемой сборки для управления надмолекулярной организацией гибридных систем является важной задачей для создания материалов нового поколения для наноэлектроники, сенсорики и фотовольтаики.

Среди разнообразных гибридных систем, материалы на основе оксида графена (ОГ) и тетрапиррольных хромофоров (порфиринов, фталоцианинов) привлекают особое внимание. Уникальные дифильные свойства ОГ, обусловленные наличием гидрофобных доменов и гидрофильных участков с кислородсодержащими группами, позволяют его листам выступать в роли «слабого» ПАВ и спонтанно адсорбироваться на границах

раздела фаз, что открывает возможности для межфазной сборки ультратонких пленок [9]. Предсказуемое распределение функциональных групп на поверхности ОГ также обеспечивает платформу для контролируемого нековалентного или ковалентного связывания широкого спектра органических молекул [10]. Тетрапиррольные хромофоры, в свою очередь, обладают исключительными оптическими свойствами (высоким коэффициентом экстинкции, широким диапазоном поглощения света в видимой области) [11] и функциональным разнообразием (способностью к селективному связыванию [12] и катализу [13]). Функциональные характеристики гибридов существенно зависят как от химического состава, так и от способа сборки, определяющего взаимную ориентацию и упаковку компонентов. В устройствах органической электроники предпочтение часто отдается сборке через π–π-стэкинг для обеспечения эффективного переноса заряда [14–17]. В то же время для сенсоров и катализаторов, где требуется доступность активных центров хромофоров, предпочтительнее становятся ковалентные или направленные нековалентные (например, координационные) взаимодействия с функциональными группами ОГ [14, 18–20]. Высокая склонность тетрапирролов к агрегации через стэкинг существенно осложняет управление их упаковкой в гибридных структурах. Ранее нами была продемонстрирована возможность преодоления этой проблемы на примере тетракарбоксифенилпорфирината цинка (ZnTCPP) путем формирования тонкопленочных металлоорганических каркасов (МОК) на матрице ОГ с использованием ацетата цинка ($Zn(OAc)_2$) в качестве «молекулярного клея», координирующего карбоксильные группы порфирина и ОГ [21].

Понимание взаимосвязи между структурой гибрида и его свойствами, а также разработка подходов, позволяющих задавать функциональные характеристики гибридов за счет изменения упаковки компонентов без изменения состава, является одной из актуальных задач современной коллоидной химии.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния структуры трехкомпонентных тонкопленочных гибридов на основе ОГ, тетракарбоксифенилпорфирина (TCPP) и диацетиленового ПАВ в зависимости от способа нековалентной сборки на механизмы переноса энергии и заряда в таких системах (Рис. 1). В качестве структурирующего темплата и потенциального проводника электронов выступает ОГ. Хромофор TCPP служит основным фотосенсибилизатором благодаря высокому коэффициенту экстинкции [22]. 10,12-Пентакозадииновая кислота (ПДК) способна к топохимической полимеризации до полидиацетиленового ПАВ (ПДА) [23]. Образующийся полимер, обладая сопряжённой π-электронной системой, при интеграции в фотоэлектрические ячейки одновременно выступает в роли фотосенсибилизатора и донора электронов при облучении на границе раздела с электрон-акцепторным материалом. Перенос фотовозбуждённого электрона приводит к генерации свободных носителей заряда и способствует увеличению электропроводности системы [24]. Наличие карбоксильных групп у всех трех компонентов позволяет использовать ацетат цинка для формирования координационных связей –COOH–Zn^{2+}–COOH–, стабилизирующих гибридную структуру. На примере гибридов на основе ОГ, ПДК и карбоксил-замещенных производных перилена ранее нами была продемонстрирована возможность использования данного типа межмолекулярных взаимодействий в гибридах различного состава различной функциональной активностью при их комбинаторной сборке из одного стартового набора компонентов [25].

Для сборки гибридов было использовано два подхода, ранее разработанных нашей научной группой. Первый основан на послойном нанесении компонентов на подложку путем чередующегося погружения в растворы, которое обеспечивает высокий контроль над толщиной слоев и способствует образованию высокоупорядоченных тонкопленочных

МОК [26]. Второй подход использует одностадийную самосборку компонентов на межфазной границе воздух/вода [27].

С помощью УФ-видимой спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии исследовано влияние упаковки компонентов на механизм переноса энергии в гибриде. С помощью измерения электрофизических свойств гибридов путем их интеграции в фотовольтаические ячейки с архитектурой ITO/гибрид/C_{60}/батокупроин/Al в качестве фотоактивных слоев были изучены диодные свойства и способность к генерации фототока в системах на основе гибридов, собранных с помощью послойной сборки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Метанол, н-гексан, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 10,12-пентакозадииновая кислота (ПДК), фуллерен (C_{60}), батокупроин (BCP) были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Деионизированную воду получали с помощью деионизатора “Водолей” (Химэлектроника). Гидрозоль оксида графена (ОГ) был синтезирован из графитовой пудры (Графенокс) по модифицированному методу Хаммерса, описанному в [28]. 5,10,15,20-Тетракис(4-карбоксифенил)порфирин (TCPP) был синтезирован в соответствии с методиками, ранее описанными в [29]. Кварцевые подложки предварительно обрабатывали смесью H_2SO_4-H_2O_2 (пиранья) и многократно промывали деионизованной водой. Подложки, покрытые оксидом индий-олова (ITO) выдерживали в этаноле в УЗ-бане в течение 1 ч. Плазменно-химическая очистка подложек происходила в атмосфере кислорода при давлении 100 Па. Для предотвращения перегрева подложек время непрерывной обработки не превышало 20 с. Общее время обработки составляло 2 мин. Нанесение гибридных слоев на подложки проводили с помощью автоматического

диппера, входящего в состав установки 1000-2 KSV Minitrough (Финляндия) для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Получение гибридных покрытий ОГ/TCPP/ПДА методом послойной сборки

Методика получения ультратонких пленок ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА методом послойной сборки включает три этапа. На первом этапе твердые подложки (кварц или стекло, покрытое ITO) вертикально погружали в 50 мл гидрозоля ОГ с концентрацией 0.4 г/л, налитого в стеклянный стакан диаметром 50 мм, высотой 40 мм при комнатной температуре (T = 25 ± 1°C). Затем на поверхность гидрозоля ОГ медленно наслаивали 10 мл н-гексана. Систему выдерживали 40 минут для формирования адсорбционного слоя ОГ на межфазной границе, после чего подложку вертикально поднимали со скоростью 1 мм/мин. На втором этапе высушенную на воздухе подложку с ОГ последовательно вертикально погружали в водный раствор $Zn(OAc)_2$ с концентрацией 5×10^{-2} М и раствор TCPP в метаноле с концентрацией 1×10^{-2} М на 30 с, и поднимали со скоростью 1 мм/мин. На третьем этапе на поверхность дионизованной воды в шахматном порядке покапельно наносили 630 мкл раствора ПДК в смеси гексан:этанол 9 : 1 с концентрацией 1×10^{-4} М. Нанесенное количество раствора ПДК эквивалентно количеству молекул ПДК в шести монослоях с площадью на молекулу 35 $Å^2$. После выдержки системы для испарения гексана в течение 40 минут, сформировавшийся слой ПДК вертикально переносили на подложку с ОГ/Zn^{2+}/TCPP со скоростью 1 мм/мин. Затем проводили полимеризацию ПДК в полидиацетилен (ПДА) при помощи облучения УФ-лампой VL-6.LC (Vilber Lourmat, 12 Вт, 254 нм) на расстоянии 1.6 см в течение 3 мин.

Получение гибридных покрытий ОГ/TCPP/ПДК методом одношаговой самосборки

Для сборки гибридов по технологии в один шаг была приготовлена субфаза ОГ−$Zn(OAc)_2$−TCPP. Для этого к смеси 50 мл гидрозоля ОГ (0.4 г/л) и 0.8 мл раствора $Zn(OAc)_2$ (5×10^{-2} М) добавляли 1.17 мл раствора TCPP (1×10^{-2} М).

Для получения гибридных пленок твердые подложки (кварц или стекло, покрытое ITO) вертикально погружали в 50 мл субфазы ОГ−$Zn(OAc)_2$−TCPP, налитой в стеклянный стакан (диаметром 50 мм и высотой 40 мм) при комнатной температуре (T = 25 ± 1°C). Затем на поверхности субфазы формировали слой ПДК по методике, описанной для послойной сборки (630 мкл раствора ПДК в смеси гексан:этанол 9 : 1 с концентрацией 1×10^{-4} М). Систему выдерживали в течение 40 мин для формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз и адсорбции молекул ПДК на листах ОГ. Подложки поднимали со скоростью 1 мм/мин и высушивали на воздухе. Полимеризацию ПДК проводили с помощью облучения УФ-лампой VL-6.LC (Vilber Lourmat, 12 Вт, 254 нм) на расстоянии 1.6 см в течение 3 мин.

Для получения контрольной пленки ОГ−$Zn(OAc)_2$−TCPP вместо раствора ПДК использовали чистый гексан с соблюдением того же экспериментального протокола.

Получение фотоэлектрических ячеек

Для интеграции ультратонких гибридов в фотоэлектрические ячейки гибриды формировали на стеклянных подложках с покрытием ITO с использованием вышеупомянутых протоколов. Для изготовления ячейки с архитектурой ITO/гибрид/C_{60}/BTC/Al, слои C_{60} толщиной 40 нм и BCP толщиной 7 нм были нанесены методом термического напыления в вакуумной камере M. BRAUN под давлением 104 Па. Контактные слои алюминия наносили методом термического напыления через маску площадью 0.065 см^2.

Методы анализа гибридных покрытий

АСМ-изображения были получены с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope V (Veeco Instruments) в полуконтактном режиме на воздухе с использованием кремниевых зондов NSG01 высокого разрешения (Типснано, Таллинн, Эстония), с коэффициентом упругости 5.1 Н/м и радиусом <6 нм. Частота сканирования составляла 2 Гц.

Электронные спектры поглощения исследуемых систем на кварцевых подложках регистрировали с помощью спектрофотометра Jasco V760 (погрешность по длине волны ± 1 нм, фотометрическая точность ±0025 Abs) в диапазоне длин волн 200−800 нм.

Спектры флуоресценции были получены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog (Horiba). Источником возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 450 Вт. Длина волны возбуждения составляла 420 нм.

Вольт-амперные характеристики фотоэлектронных устройств регистрировали с помощью СМУ Keithley 2400 при условиях AM1.5G, обеспечиваемых солнечным симулятором (Xe лампа 150 Вт Oriel Solar Simulator, Newport Corp.). Измерения проводили с положительной и отрицательной разверткой потенциала в диапазоне от –1.5 до 1.0 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При послойной сборке гибридов на первом этапе на твердую подложку переносили монослой ОГ, сформированный на границе раздела фаз гексан/гидрозоль ОГ (Рис. 2а). Сохранение неподвижной межфазной границы в процессе переноса позволяет получать плотно упакованные монослои ОГ на большой площади с минимальным перекрыванием листов, что обеспечивает возможность дальнейшего роста низкодефектных гибридов.

Затем подложку с нанесенным ОГ погружали в раствор $Zn(OAc)_2$ для формирования якорного слоя за счет связывания Zn^{2+} с карбоксильными группами ОГ. Катионы Zn^{2+} обеспечивают дальнейшее связывание TCPP при погружении модифицированной подложки в раствор порфирина. Завершающий слой ПДК переносили на полученную структуру с границы раздела фаз воздух/вода с помощью вертикального переноса. В случае одношаговой сборки на поверхность смешанной субфазы из ОГ, $Zn(OAc)_2$ и TCPP наносили слой ПДК, систему выдерживали в течение часа для формирования координационных связей между катионами Zn^{2+} и карбоксильными группами органических компонентов и ОГ, а затем переносили на твердую подложку (Рис. 2б). В обоих случаях после сборки гибрид облучали УФ-светом с длиной волны 254 нм в течение 3 минут для полимеризации ПДК.

По данным атомно-силовой микроскопии способ сборки не оказывает существенного влияния на морфологию гибридов. В обоих случаях они представляют собой однородные на микромасштабе покрытия толщиной около 20 нм, на поверхности которых хорошо различимы отдельные продолговатые кристаллиты ПДА (Рис. 3). Главное отличие в морфологии гибридов состоит в том, что послойное нанесение позволяет получить на первом этапе однородный монослой ОГ толщиной 1 нм с минимальным перекрыванием соседних листов (Рис 3а), который в конечной структуре маскируется слоем ПДА (Рис. 3б). В то же время в результате одношаговой сборки ОГ формирует множественные складки и заломы, причиной которых может быть связывание карбоксильных групп ОГ между собой за счет координации катионов цинка (Рис. 3в).

Процессы переноса энергии в полученных гибридах были исследованы с помощью УФ-видимой спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии. Спектры поглощения обоих гибридов, представленные на Рис. 4а и 4в, выглядят сходным образом. До полимеризации ПДК в спектрах разрешены только характеристические полосы TCPP:

интенсивная полоса Соре в области 420–430 нм и четыре Q-полосы в области 500–700 нм (кривые *1* на Рис. 4а и Рис. 4в). После УФ-облучения, индуцирующего полимеризацию ПДК, в спектрах дополнительно появляются полосы поглощения ПДА в высокоупорядоченной электропроводящей «синей» форме (≈640, 660 нм) и разупорядоченной «красной» форме (510, 560 нм) (Рис. 4а кривая *3*, Рис. 4в кривая *2*) [23]. В то же время при детальном анализе спектров проявляется ряд различий. Положение полосы Соре порфирина в гибриде, собранном путем послойного нанесения (Рис. 3а кривая *1*), совпадает с полосой TCPP в растворе метанола (420 нм) [26], что говорит об отсутствии сильных взаимодействий как между соседними молекулами порфирина в слое, так и молекул TCPP с листами ОГ. Стоит отметить, что нанесение слоя ПДК приводит к частичному смыванию физически адсорбированного порфирина с подложки (Рис. 4а кривая *2*), в результате чего в пленке остаются только молекулы, связанные через координационные взаимодействия. В гибриде, полученном с помощью одношаговой сборки, полоса Соре смещена в длинноволновую область (430 нм) (Рис. 4в), что свидетельствует о взаимодействии порфириновых колец с соседними молекулами TCPP либо неокисленными участками ОГ. Форма спектров ПДА, записанных после облучения, также имеют различия. Доля «синей» формы ПДА выше в гибриде, собранном в один шаг (Рис. 4в кривая *2*). Это свидетельствует о том, что присутствие ОГ на межфазной границе в процессе сборки способствует образованию более упорядоченного слоя ПДК, чем в случае формирования слоя ПДК на поверхности чистой воды и контакта с ОГ только в момент переноса на подложку.

Спектры флуоресценции обоих типов гибридов также демонстрируют сходное поведение (Рис. 4б и 4г). До облучения УФ светом в спектре присутствуют две характеристические полосы TCPP в области 660 и 720 нм. После облучения интенсивность этих полос падает вдвое. Из литературных данных известно, что «синяя»

форма ПДА не обладает флуоресценцией, в то время как «красная» форма ПДА флуоресцирует с максимумом при 650 нм с плечом на 675 нм [30]. Спектр флуоресценции ультратонкого слоя ПДК, полученного на чистой кварцевой подложке по протоколу послойной сборки гибрида, отвечает литературным данным (Рис. 4б кривая *3*), однако, в составе гибридов ПДА не флуоресцирует.

Наблюдаемая спектральная картина свидетельствует о реализации резонансного переноса энергии в гибридах обоих типов. Модель основана на Фёрстеровском фотоидуцированном переносе энергии (FRET), при которой безызлучательный перенос энергии происходит от донора к акцептору через диполь-дипольное взаимодействие [31]. Эффективность переноса зависит от степени перекрывания спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора. В рассматриваемых гибридах полоса флуоресценции «красной» формы ПДА (650 нм) расположена очень близко к длинноволновой Q-полосе поглощения TCPP (655 нм), а основная полоса флуоресценции TCPP (660 нм) совпадает с полосой поглощения «синей» формы ПДА (660 нм). Таким образом, TCPP, с одной стороны, выступает в роли акцептора, принимая энергию от «красной» формы ПДА, в результате чего ее флуоресценция полностью тушится. С другой стороны, порфирин является донором энергии для «синей» формы ПДА, что следует из падения интенсивности флуоресценции TCPP (Рис. 5). При этом метод сборки не влияет на перенос энергии в гибридах, что проявляется в схожести их спектральных свойств.

Для изучения механизма переноса заряда в полученных многокомпонентных системах, гибриды были интегрированы в фотоэлектрические ячейки с общей архитектурой стекло/ITO/гибрид/C_{60}/BCP/Al, где гибрид отвечает за поглощение света (фотоактивный слой), C_{60} является электрон-транспортный слоем, BCP выполняет функцию дырочно-блокирующего слоя, а ITO и Al – верхний и нижний электроды, соответственно (Рис. 6а). Из вольт-амперных характеристик (ВАХ), записанных в темноте

и при освещении, были рассчитаны диодность (D) при напряжении ±1 В и фотоотклик (P) при напряжении –1 В по формулам 1.1 и 1.2.

$$D = \frac{I_{\text{прямой}}}{I_{\text{обратный}}}, \tag{1.1}$$

$$P = \frac{I_{\text{свет}}}{I_{\text{темнота}}}, \tag{1.2}$$

Анализ вольт-амперных характеристик фотоэлектрических ячеек на основе гибридов выявил существенную зависимость электрофизических параметров от метода сборки. В случае гибрида, полученного с помощью послойной сборки, ВАХ промежуточной структуры ОГ/Zn^{2+}/TCPP демонстрирует диодное поведение (D = 186) и фотоотклик P = 19 (Рис. 6б). Интеграция слоя электропроводящего полимера в структуру ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА приводит к выраженному усилению нелинейности ВАХ (D = 859) и незначительному снижению реакции на свет (P = 10) (Рис. 6в), что может быть связано с удалением части хромофора TCPP при переносе ПДК. В то же время ВАХ ячейки на основе гибрида, синтезированного в один шаг, практически симметрична (D = 0.5) и демонстрирует низкий фотоотклик (P = 4) (Рис. 6г), что свидетельствует об отсутствии выраженных диодных свойств и низкой эффективности генерации фототока.

Различие в электрофизическом поведении ячеек можно объяснить различиями в супрамолекулярной организации фотоактивного гибрида. Послойная сборка обеспечивает направленное изменение свойств в толщине слоя, за счёт чего генерируемые при возбуждении светом связанные электроны и дырки (экситоны) легко разделяются в пространстве по цепи переноса зарядов, согласно энергетической диаграмме, представленной на Рис. 6д. В то же время при одношаговой сборке формируется смешанный слой ОГ–Zn^{2+}–TCPP, в котором происходит быстрая рекомбинация экситонов из-за отсутствия упорядоченности слоя и нарушения энергетической цепи (Рис. 6е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют определяющую роль организации компонентов в формировании функциональных характеристик гибридных материалов на основе оксида графена (ОГ), тетракарбоксифенилпорфирина (TCPP) и полидиацетилена (ПДА). Показано, что метод контролируемой нековалентной сборки является эффективным инструментом управления структурой гибрида. Послойная сборка обеспечивает направленный рост ориентированных слоистых структур с четкой локализацией ОГ в нижнем, TCPP в среднем и ПДА в верхнем слое гибрида. Одношаговая межфазная самосборка, являясь очень простым экспериментальным методом, приводит к формированию смешанного слоя из ОГ и TCPP, поверх которого распределен ПДА.

Перекрывание спектров поглощения и флуоресценции органических компонентов обеспечивает перенос энергии по механизму Фёрстера в гибридах обоих типов. Взаимная ориентация компонентов не оказывает влияния на эффективность переноса энергии между TCPP и ПДА, что подтверждается тушением флуоресценции порфирина и отсутствием эмиссии «красной» формы ПДА. В то же время структура гибрида становится ключевым фактором, определяющим эффективность переноса зарядов и генерации дополнительных носителей заряда под действием света при интеграции гибридов обоих типов в фотовольтаические ячейки. Только гибриды, синтезированные посредством послойной сборки, проявляют выраженные диодные характеристики и значительный фотоотклик, что однозначно указывает на связь улучшенных фотофизических характеристик таких систем с облегченной диссоциацией экситонов и направленным переносом заряда в их слоистой структуре. В системах, полученных в одну стадию, смешанная морфология подавляет разделение зарядов, приводя к их интенсивной рекомбинации и, как следствие, низкой фотовольтаической эффективности.

Полученные результаты могут стать надежной основой для рационального дизайна функциональных гибридов на основе двумерных неорганических материалов и органических хромофоров-сенсибилизаторов за счет управления архитектурой таких систем на наномасштабе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-73-00095).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность Елизавете Александровне Гусаровой за неоценимую помощь и значительный вклад в работу.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gomez-Romero P.* Hybrid organic-inorganic materials – in search of synergic activity // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 3. P. 163–174.
https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U

2. *Anbuchezhiyan G., Mubarak N.M., Karri R.R., Khalid M.* A synergistic effect on enriching the Mg–Al–Zn alloy-based hybrid composite properties // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 20053.
https://doi.org/10.1038/s41598-022-24427-8

3. *Luo X., Yang G., Schubert D.W.* Electrically conductive polymer composite containing hybrid graphene nanoplatelets and carbon nanotubes: synergistic effect and tunable conductivity anisotropy // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2022. V. 5. № 1. P. 250–262.
https://doi.org/10.1007/s42114-021-00332-y

4. *Li Y., Yang T., Yu T., Zheng L., Liao K.* Synergistic effect of hybrid carbon nantube–graphene oxide as a nanofiller in enhancing the mechanical properties of PVA composites // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 29. P. 10844–10851.
https://doi.org/10.1039/c1jm11359c

5. *Charitos I., Georgousis G., Klonos P.A., Kyritsis A., Mouzakis D., Raptis Y., Kontos A., Kontou E.* The synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of carbonaceous hybrid polymer nanocomposites // Polym. Test. 2021. V. 95. P. 107102.
https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107102

6. *Lim E.* The effects of molecular packing behavior of small-molecule acceptors in ternary organic solar cells // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 2. P. 755.
https://doi.org/10.3390/app11020755

7. *Qin B., Yin Z., Tang X., Zhang S., Wu Y., Xu J.-F., Zhang X.* Supramolecular polymer chemistry: From structural control to functional assembly // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 100. P.

101167.
https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101167

8. *Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I.* The role of chemical design in the performance of organic semiconductors // Nat. Rev. Chem. 2020. V. 4. № 2. P. 66–77. https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9

9. *Nugmanova A.G., Kalinina M.A.* Supramolecular Self-Assembly of Hybrid Colloidal Systems // Colloid J. 2022. V. 84. № 5. P. 642–662. https://doi.org/10.1134/S1061933X22700107

10. *Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E., Averin A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A.* Combinatorial non-covalent assembly of graphene oxide and chromophores into hybrid nanofilms for organic electronics // New J. Chem. 2023. V. 47. № 6. P. 2847–2857. https://doi.org/10.1039/d2nj05281d

11. *Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H.* Dye-sensitized solar cells // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 11. P. 6595–6663. https://doi.org/10.1021/cr900356p

12. *Ghosh A., Bhandari S., Furuta H., Ishida M.* Open-chain tetrapyrroles meet metal ions in the functional molecular material science // Chempluschem. 2025. V. 90. № 6. P. e202500090. https://doi.org/10.1002/cplu.202500090

13. *Лобанов А.В., Мельников М.Я.* Фотокаталитическая активность иммобилизованных металлокомплексов тетрапирролов в средах, содержащих пероксид водорода // Химическая безопасность. 2019. Т. 3. № 1. С. 28–34. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15001 [*Lobanov A. V., Melnikov M. Y.* Photocatalytic activity of immobilized metallo-tetrapyrrole complexes in hydrogen peroxide media // Chem. Saf. Sci. 2019. V. 3. №. 1. P. 28–34. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15001]

14. *Lewandowska-Andralojc A., Gacka E., Pedzinski T., Burdzinski G., Lindner A., O'Brien J.M., Senge M.O., Siklitskaya A., Kubas A., Marciniak B., Walkowiak-Kulikowska J.* Understanding structure–properties relationships of porphyrin linked to graphene oxide through π–π-stacking or covalent amide bonds // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 13420.
https://doi.org/10.1038/s41598-022-16931-8

15. *Limburg B., Thomas J.O., Holloway G., Sadeghi H., Sangtarash S., Hou I.C., Cremers J., Narita A., Müllen K., Lambert C.J., Briggs G.A.D., Mol J.A., Anderson H.L.* Anchor groups for graphene-porphyrin single-molecule transistors // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 45. P. 1803629.
https://doi.org/10.1002/adfm.201803629

16. *Hu S., Jia Y.* Function of tetra (4-aminophenyl) porphyrin in altering the electronic performances of reduced graphene oxide-based field effect transistor // Molecules. 2019. V. 24. № 21. P. 3960.
https://doi.org/10.3390/molecules24213960

17. *Kawata T., Ono T., Kanai Y., Ohno Y., Maehashi K., Inoue K., Matsumoto K.* Improved sensitivity of a graphene FET biosensor using porphyrin linkers // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 6. P. 065103.
https://doi.org/10.7567/JJAP.57.065103

18. *Karousis N., Sandanayaka A.S.D., Hasobe T., Economopoulos S.P., Sarantopoulou E., Tagmatarchis N.* Graphene oxide with covalently linked porphyrin antennae: Synthesis, characterization and photophysical properties // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 1. P. 109–117.
https://doi.org/10.1039/C0JM00991A

19. *Ahmed A., Devi G., Kapahi A., Kundan S., Katoch S., Bajju G.D.* Covalently linked porphyrin-graphene oxide nanocomposite: synthesis, characterization and catalytic activity // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. № 22. P. 19738–19751.

https://doi.org/10.1007/s10854-019-02324-7

20. *Monteiro A.R., Neves M.G.P.M.S., Trindade T.* Functionalization of graphene oxide with porphyrins: synthetic routes and biological applications // Chempluschem. 2020. V. 85. № 8. P. 1857–1880.

https://doi.org/10.1002/cplu.202000455

21. *Meshkov I.N., Zvyagina A.I., Shiryaev A.A., Nickolsky M.S., Baranchikov A.E., Ezhov A.A., Nugmanova A.G., Enakieva Y.Y., Gorbunova Y.G., Arslanov V.V., Kalinina M.A.* Understanding self-assembly of porphyrin-based SURMOFs: How layered minerals can be useful // Langmuir. 2018. V. 34. № 18. P. 5184–5192.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04384

22. *Mandal H., Chakali M., Venkatesan M., Bangal P.R.* Hot electron transfer from CdTe quantum dot (QD) to porphyrin and ultrafast electron transfer from porphyrin to CdTe QD in CdTe QD–tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin nanocomposites // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 8. P. 4750–4763.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08229

23. *Saito A., Urai Y., Itoh K.* Infrared and resonance raman spectroscopic study on the photopolymerization process of the langmuir−blodgett films of a diacetylene monocarboxylic acid, 10,12-pentacosadiynoic acid // Langmuir. 1996. V. 12. № 16. P. 3938–3944.

https://doi.org/10.1021/la951503z

24. *Reanprayoon C., Gasiorowski J., Sukwattanasinitt M., Sariciftci N.S., Thamyongkit P.* Polydiacetylene-nested porphyrin as a potential light harvesting component in bulk heterojunction solar cells // RSC Adv. 2014. V. 4. № 6. P. 3045–3050.

https://doi.org/10.1039/c3ra45373a

25. *Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E., Averin A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A.* Combinatorial non-covalent assembly of graphene oxide and chromophores into hybrid

nanofilms for organic electronics // New J. Chem. 2023. V. 47. № 6. P. 2847–2857.
https://doi.org/10.1039/D2NJ05281D

26. *Zvyagina A.I., Shiryaev A.A., Baranchikov A.E., Chernyshev V. V., Enakieva Y.Y., Raitman O.A., Ezhov A.A., Meshkov I.N., Grishanov D.A., Ivanova O.S., Gorbunova Y.G., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* Layer-by-layer assembly of porphyrin-based metal–organic frameworks on solids decorated with graphene oxide // New J. Chem. 2017. V. 41. № 3. P. 948–957.
https://doi.org/10.1039/C6NJ03202H

27. *Zvyagina A.I., Alexandrov A.E., Averin A.A., Senchikhin I.N., Sokolov M.R., Ezhov A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A.* One-step interfacial integration of graphene oxide and organic chromophores into multicomponent nanohybrids with photoelectric properties // Langmuir. 2022. V. 38. № 49. P. 15145–15155.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02155

28. *Zvyagina A.I., Melnikova E.K., Averin A.A., Baranchikov A.E., Tameev A.R., Malov V. V., Ezhov A.A., Grishanov D.A., Gun J., Ermakova E. V., Arslanov V. V., Kalinina M.A.* A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids // Carbon N. Y. 2018. V. 134. P. 62–70.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.075

29. *Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J.* On the preparation of metalloporphyrins // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 7. P. 2443–2445.
https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80535-8

30. *Yeboah A., Sowah-Kuma D., Bu W., Paige M.F.* Single-molecule fluorescence spectroscopy of phase-separated 10,12-pentacosadynoic acid films // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. № 15. P. 3953–3962.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c00951

31. *Medintz I., Hildebrandt N.* FRET – Förster Resonance Energy Transfer // FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications / ed. Medintz I., Hildebrandt N. 2013. 1–791 p.
https://doi.org/10.1002/9783527656028

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1 Структурные формулы а) оксида графена (ОГ), б) 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфирина (TCPP), в) ацетата цинка $Zn(OAc)_2$, г) 10,12-пентакозадииновой кислоты (ПДК) и пентакозадиацетилена (ПДА) в «синей» и «красной» формах.

Рис. 2 Схематическое изображение сборки ультратонкого гибрида с помощью а) послойной сборки, б) одношаговой самосборки.

Рис. 3 АСМ изображения и соответствующие профили поверхности а) монослоя ОГ, б) гибрида ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА, полученного с помощью послойного нанесения, в) гибрида ОГ–Zn^{2+}–TCPP/ПДА, полученного с помощью одношаговой самосборки.

Рис. 4 а) Спектры поглощения послойно собранного гибрида (*1*) ОГ/Zn^{2+}/TCPP (*2*) ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДК, (*3*) ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА, б) спектры флуоресценции послойно собранного гибрида (*1*) ОГ/Zn^{2+}/TCPP (*2*) ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА и (*3*) покрытия ПДА на чистой кварцевой подложке, в) спектры поглощения и г) спектры флуоресценции гибрида ОГ–Zn^{2+}–TCPP/ПДК, собранного в один шаг (*1*) до и (*2*) после облучения УФ светом.

Рис. 5. Схема переноса энергии в гибридах на основе ОГ–Zn^{2+}–TCPP/ПДА, собранных через координационные связи между карбоксильными группами и катионами Zn^{2+}.

Рис. 6 а) Схематическое изображение архитектуры фотоэлектрической ячейки. б–г) Вольт-амперные характеристики ячеек на основе гибридов, полученных методом послойной сборки б) ОГ/Zn^{2+}/TCPP, в) ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА, и одношаговой самосборки г) ОГ–Zn^{2+}–TCPP/ПДА. д–е) Энергетические диаграммы ячеек на основе д) послойно собранного гибрида ОГ/Zn^{2+}/TCPP/ПДА и е) гибрида ОГ–Zn^{2+}–TCPP/ПДА, полученного в один шаг.

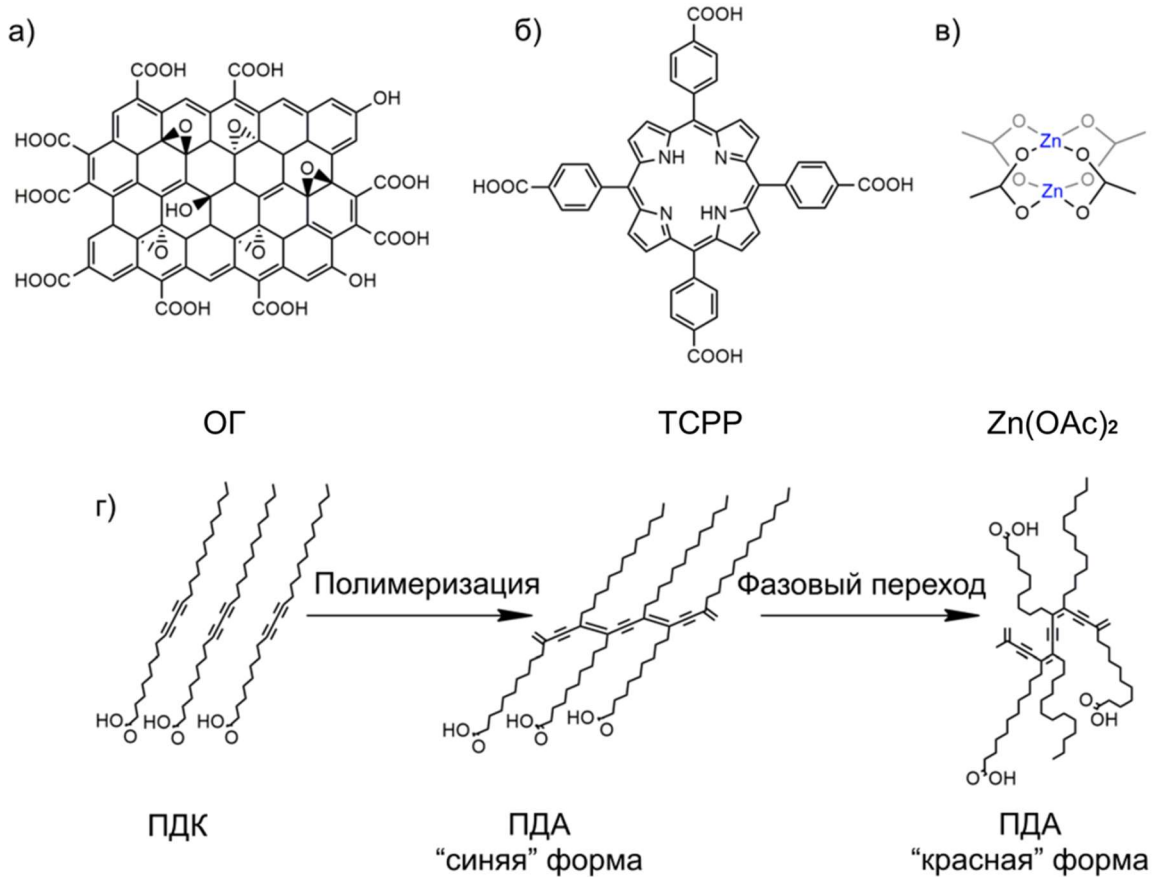

Рисунок 1. М. А. Калинина

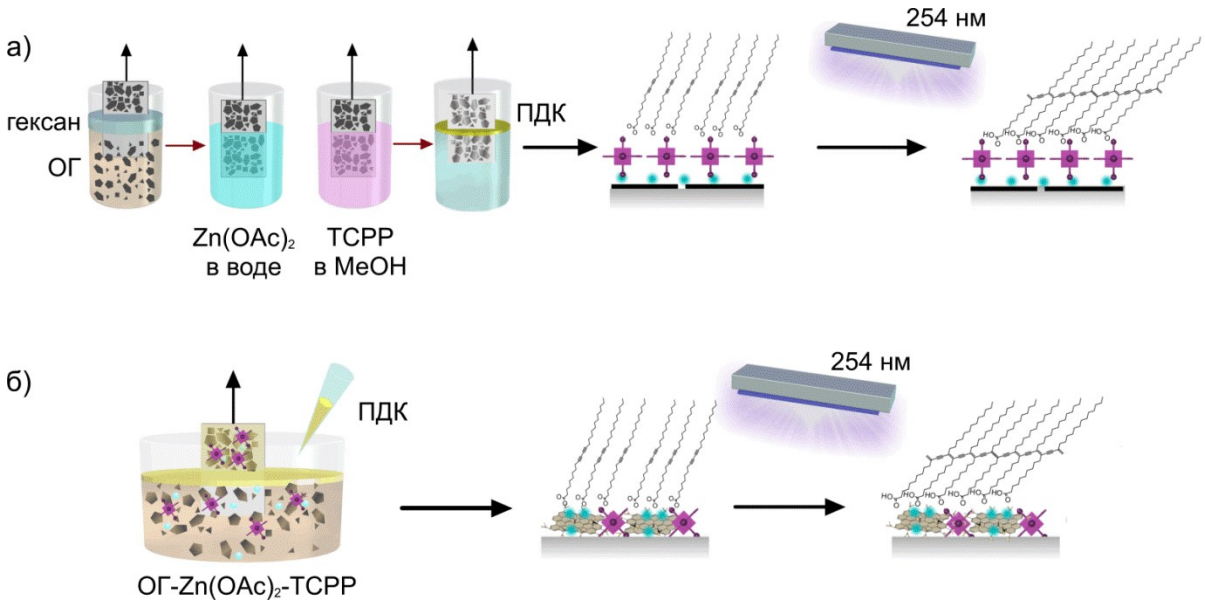

Рисунок 2. М. А. Калинина

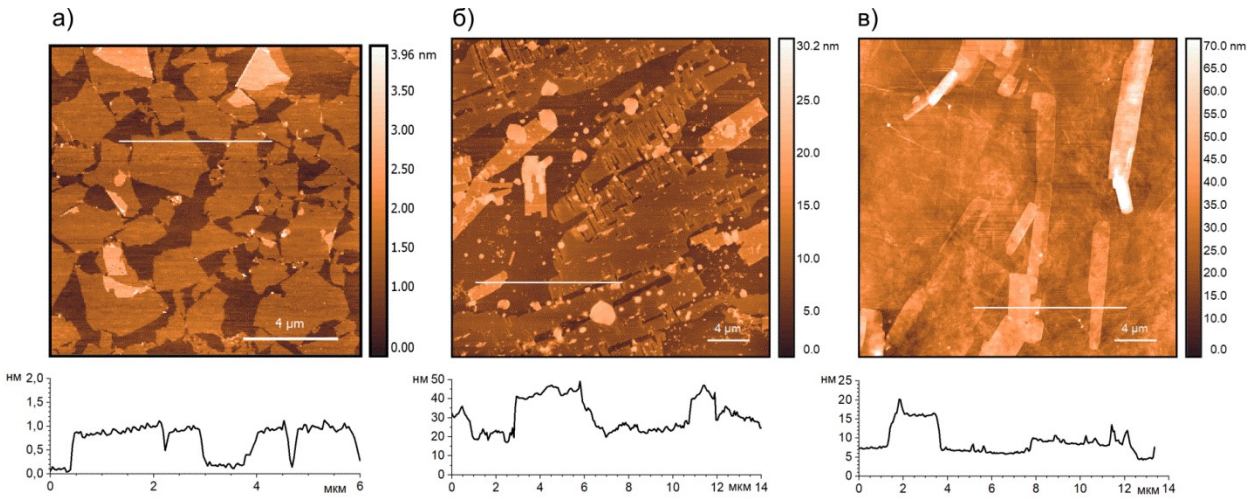

Рисунок 3. М. А. Калинина

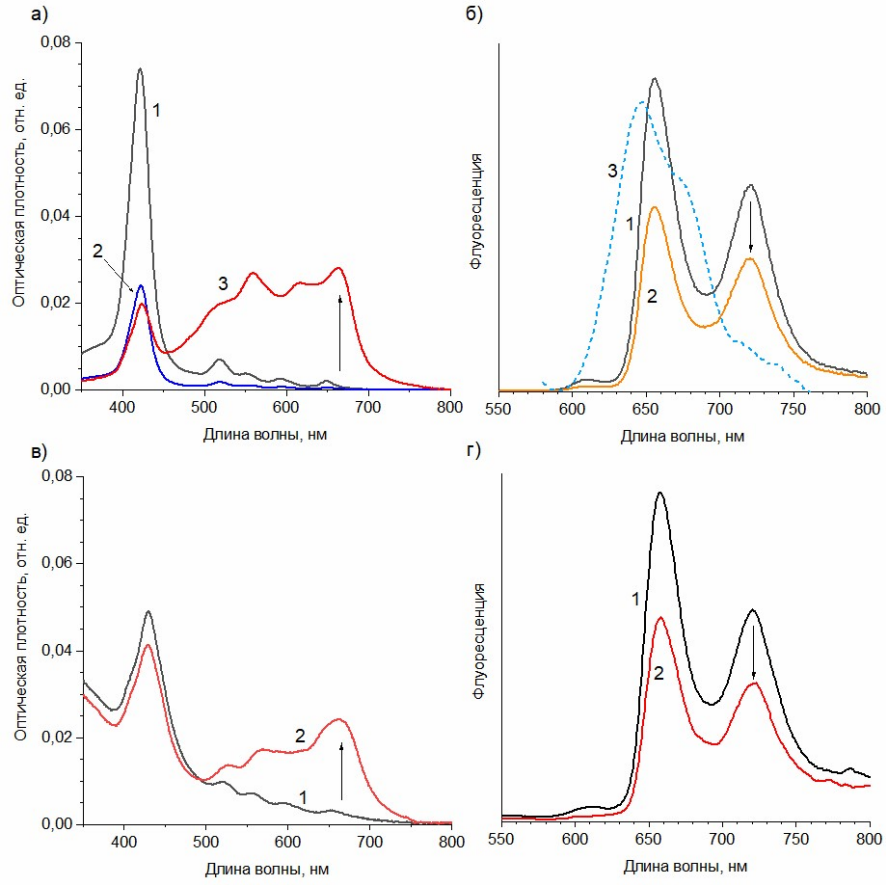

Рисунок 4. М. А. Калинина

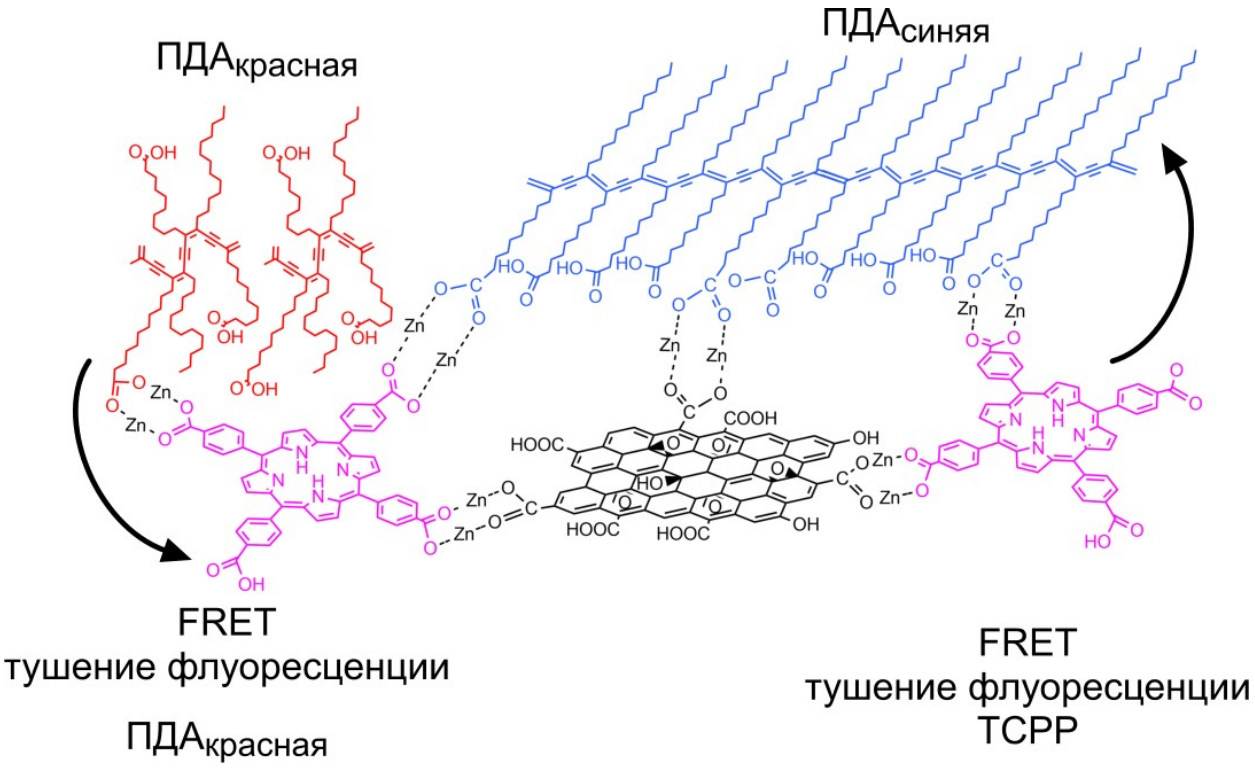

Рисунок 5. М. А. Калинина

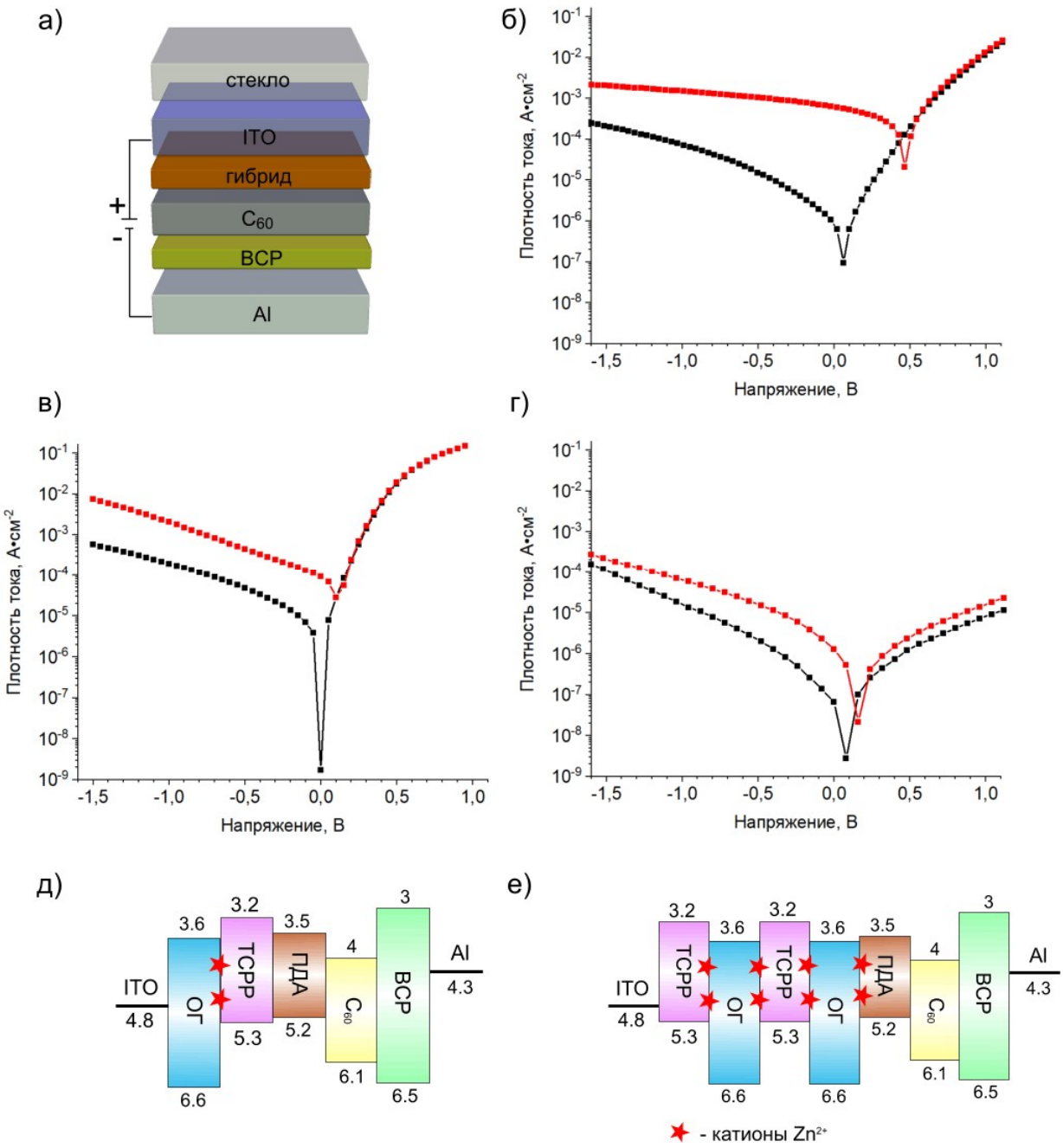

Рисунок 6. М. А. Калинина