

Фотодетекторы на основе пленок однослойных углеродных нанотрубок и *J*-агрегатов тиамометинцианина на гибком носителе

© И.В. Федоров[†], А.В. Емельянов, А.В. Ромашкин, И.И. Бобринецкий

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Зеленоград, Москва, Россия

(Получена 3 марта 2015 г. Принята к печати 9 марта 2015 г.)

Посвящена наблюдению фоторезистивного эффекта в многослойных структурах с чувствительным слоем из *J*-агрегатов полиметинового красителя тиамометинцианина и прозрачным электродом из проводящей сетки углеродных нанотрубок на гибкой подложке полиэтиленафталата. Исследовано влияние узкополосного излучения с длиной волны 465 нм на изменение проводимости созданных структур. Проведены исследования полученных образцов методами атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, спектрофотометрии. Показано, что данные структуры фоточувствительны к обозначенному спектральному диапазону, и слой красителя представляет собой пленку *J*-агрегатов красителя. Величина изменения проводимости при освещении образцов на 2 порядка превышает их темновую проводимость. В целом продемонстрирована принципиальная возможность создания фоторезистивного детектора на основе *J*-агрегатов цианиновых красителей на гибких носителях за счет использования прозрачного и проводящего слоев углеродных нанотрубок.

1. Введение

Современная органическая электроника оперирует множеством различных классов материалов, однако особую нишу занимают материалы, способные к самоорганизации. Причина данного пристального интереса заключается в том, что наноразмерный самоорганизованный материал в большинстве случаев обладает оптическими, электрическими, механическими характеристиками, значительно превышающими аналогичные характеристики молекул, из которых они состоят [1]. Электронные устройства, созданные на базе таких материалов, характеризуются высокой эффективностью за счет усиления электрических, оптических и механических свойств при переходе от мономолекулярных материалов к супрамолекулярным образованиям [2]. Одним из примеров самоорганизации, сопровождающейся значительным изменением данных физических характеристик, является агрегация полиметиновых красителей (так называемая *J*-агрегация) [3–5]. Большой интерес к красителям, склонным к *J*-агрегации, связан с их уникальными нелинейными оптическими свойствами, которые обуславливают возможность широкого применения данных органических систем в фотовольтаике и электролюминофорах [6–9].

Для *J*-агрегатов полиметиновых красителей (ПМК) характерна высокая сила электрооптического осциллятора [10] за счет значительного сечения рассеяния, а также большой величины свободного пробега экситона Френкеля, возникающего при поглощении фотона структурой *J*-агрегата [11,12]. Благодаря данной особенности *J*-агрегаты находят применение в квантовых микрополостных резонаторах на поляритонах [13–15]. Были получены органические светодиоды с люминесцирующим слоем из отдельных частиц *J*-агрегатов ци-

аниновых красителей (ЦК, подкласс ПМК) в проводящей полимерной матрице [1,2], а также сенсibilизированные *J*-агрегатами солнечные элементы [6,16–18]. Были достигнуты показатели внешней квантовой эффективности в 30% для фотоэлементов с чувствительным слоем из *J*-агрегатов (при длине волны излучения, соответствующей максимуму чувствительности фотоэлемента) [16,17]. В качестве полупроводникового материала в органических транзисторах на данный момент реализованы транзисторные структуры на основе *J*-агрегатов ПМК с подвижностью дырок на уровне $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что в совокупности с возможностью контроля степени *J*-агрегации позволяет говорить о высоком потенциале данных материалов в электронных и светочувствительных приложениях [19,20].

К данному времени в науке разработаны методы самосборки супрамолекулярных систем из мономерных молекул цианиновых красителей в водных растворах [21]. В работах [22–25] была изучена возможность стабилизации данных структур посредством внедрения катионных соединений, образующих каркас для направленной агрегации красителей. При этом для создания микроэлектронных устройств необходимо создание стабильного электрического контакта к люминесцирующей и фоточувствительной фазе *J*-агрегатов на подложке. Это может быть сделано путем включения фазы *J*-агрегатов в состав полимерных электропроводящих пленок. Однако при этом ухудшаются электрооптические характеристики структуры в целом [26]. С целью исследования альтернативных методов интеграции *J*-агрегатов в существующую технологическую базу стандартной неорганической электроники, были проведены эксперименты по созданию планарных структур с одиночными лентами *J*-агрегатов цианиновых красителей, осаждаемых на контакты устройства из раствора под действием переменного электрического поля по методике диэлек-

[†] E-mail: i-v-fedorov@mail.ru

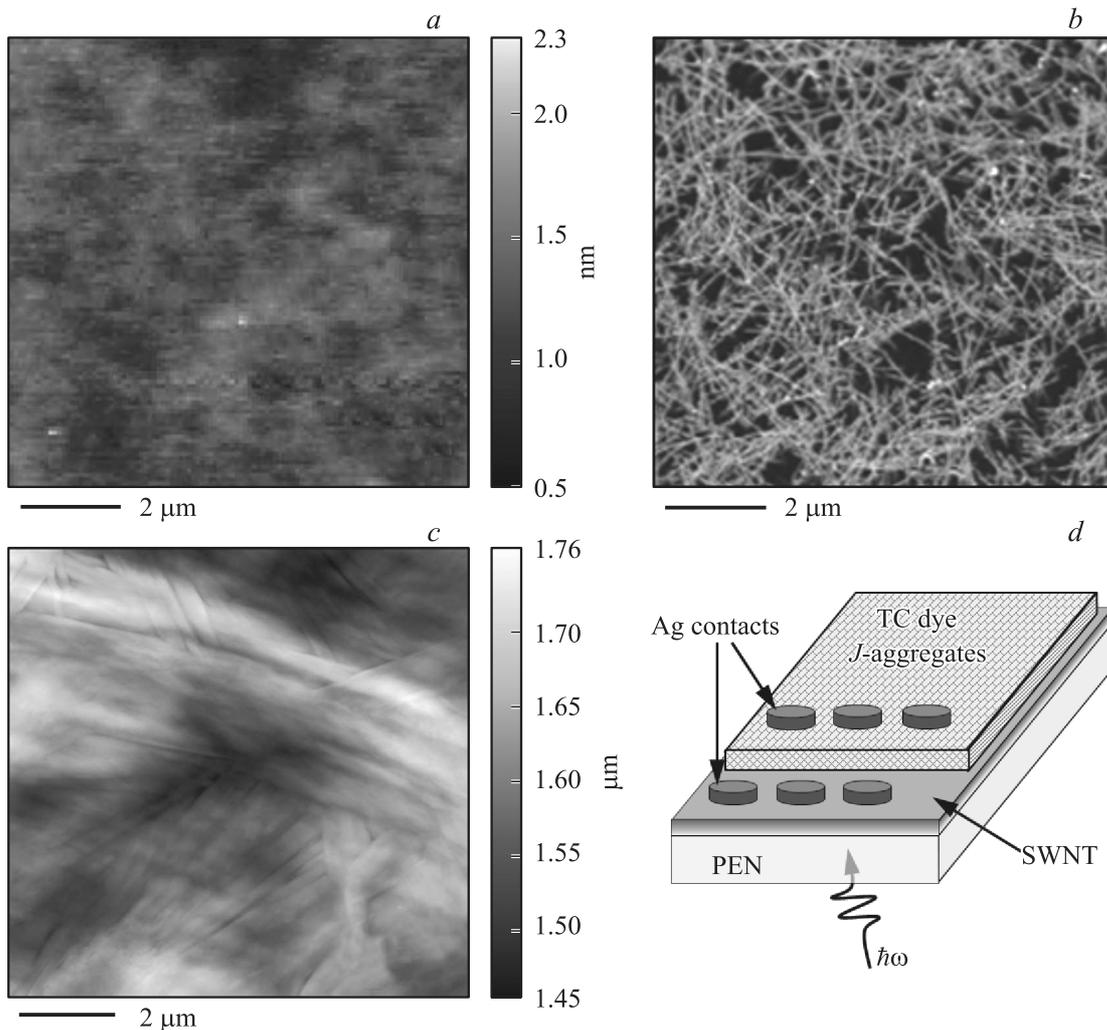


Рис. 1. Топография слоев фоточувствительного элемента на различных стадиях его изготовления: *a* — АСМ-топография чистой подложки ПЭН; *b* — изображение во вторичных электронах проводящей сетки УНТ на подложке ПЭН после проведения 3 циклов нанесения УНТ; *c* — АСМ-топография поверхности образца на поверхности ПЭН после нанесения красителя ТС на сформированную пленку УНТ; *d* — схематически показан вид и структура исследуемых образцов.

трофореза [27,28]. Однако в упомянутых экспериментах наблюдалась невысокая воспроизводимость результатов наряду с быстрой деградацией структуры *J*-агрегата в области контактов со временем, что является следствием планарного метода создания структур.

В данной работе мы используем метод осаждения пленки цианинового красителя, при котором упорядоченные структуры *J*-агрегатов имеют возможность формироваться непосредственно на поверхности подложки. В литературе приведены данные об успешных результатах применения нанотрубок не только в качестве материала для создания прозрачных электродов [29,30], но и как непосредственно чувствительного элемента для использования в различных фотодиодах и сенсорах [31,32]. Полученные в работе структуры с чувствительным слоем из *J*-агрегатов тиамометинцианина демонстрируют значительное изменение в проводимости

при их освещении коротковолновым видимым светом в диапазоне 450–480 нм.

2. Методика эксперимента

В эксперименте на подложку полиэтиленафталата (ПЭН) толщиной 125 мкм с предварительно сформированной проводящей сеткой углеродных нанотрубок (УНТ) наносится концентрированный водный раствор цианинового красителя. В процессе сушки в растворе формируются *J*-агрегаты, которые впоследствии осаждаются на поверхность подложки с формированием сплошной пленки на поверхности образца. Топография слоев фоточувствительного элемента на различных стадиях его изготовления представлена на рис. 1.

До формирования проводящей сетки УНТ поверхность ПЭН была очищена в 2-пропаноле ОСЧ при

воздействии ультразвука в течение 30 мин. На основании проведенных измерений методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) среднеквадратичная шероховатость поверхности составила 0.05 нм, максимальная шероховатость 0.3 нм (см. рис. 1, *a*).

Для формирования проводящей сетки УНТ на поверхности ПЭН использовались одностенные функционализированные УНТ производства Sigma Aldrich со следующими характеристиками: длина $L = 0.5\text{--}2\text{ мкм}$ (согласно результатам АСМ), диаметр $D = 1.4\text{ нм}$ (согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)), функционализация СООН-группами в количестве 1–3 атомных процента. В дальнейшем суспензия УНТ в диметилацетамиде (ДМА) была очищена по следующему алгоритму. Суспензию УНТ в диметилацетамиде 0.5 мг/мл подвергают ультразвуковой обработке в течение 15 мин с целью разделения нанотрубок. Далее, пробирка типа Эппендорф с суспензией УНТ помещается в центрифугу (7000 об/мин, 15 мин) для последующего удаления осадка, состоящего из коагулировавших/не разделенных пучков нанотрубок. Непосредственно после удаления осадка было произведено осаждение сетки УНТ на подложку ПЭН в несколько циклов по методике центрифугирования (spin-coating): на подложку равномерно наносится небольшой объем суспензии УНТ, далее — центрифугирование с частотой вращения $\sim 1800\text{ об/мин}$. Затем проводится отжиг подложки при $T = 110^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, и цикл нанесения повторяется. В итоге после 20 циклов нанесения была получена проводящая пленка УНТ с поверхностным сопротивлением $\sim 1\text{ кОм}/\square$. Толщина пленок и их среднеквадратичная шероховатость были измерены методом АСМ и составили 10 и 0.8 нм соответственно (см. рис. 1, *b*).

Спектры поглощения и КРС проводящих сеток УНТ показаны на рис. 2. Коэффициент поглощения пленок несильно варьируется в видимом диапазоне и составляет в среднем около 17% (рис. 2, *a*). Таким образом, использование сетки УНТ в качестве электрода позволяет обеспечить прозрачность структуры до уровня 75% (учитывая поглощение подложки). На рис. 2, *b* приведены спектры КРС подложки ПЭН и подложки ПЭН с осажденной пленкой УНТ. Даже пленки с небольшим количеством УНТ (толщина пленки $< 3\text{ нм}$) показывают интенсивности пиков КРС, соизмеримые или превосходящие интенсивности пиков полимерной подложки. Это связано с высокой упорядоченностью кристаллической структуры УНТ. На спектре КРС (рис. 2, *b*) видны основные пики комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок: *G*-пик (1600 см^{-1}), отвечающий за растягивающие колебания пар sp^2 углеродных атомов, *D*-пик (1356 см^{-1}), соответствующий sp^3 дефектам в структуре, а также *2D*-пик (2685 см^{-1}), являющийся обертоном *D*-пика и наряду с *G*-пиком характеризующий кристаллическость структуры. Отношение интенсивностей $I(D)/I(G) = 0.04$ говорит о малом количестве дефектов в структуре УНТ, которые в основном вызваны

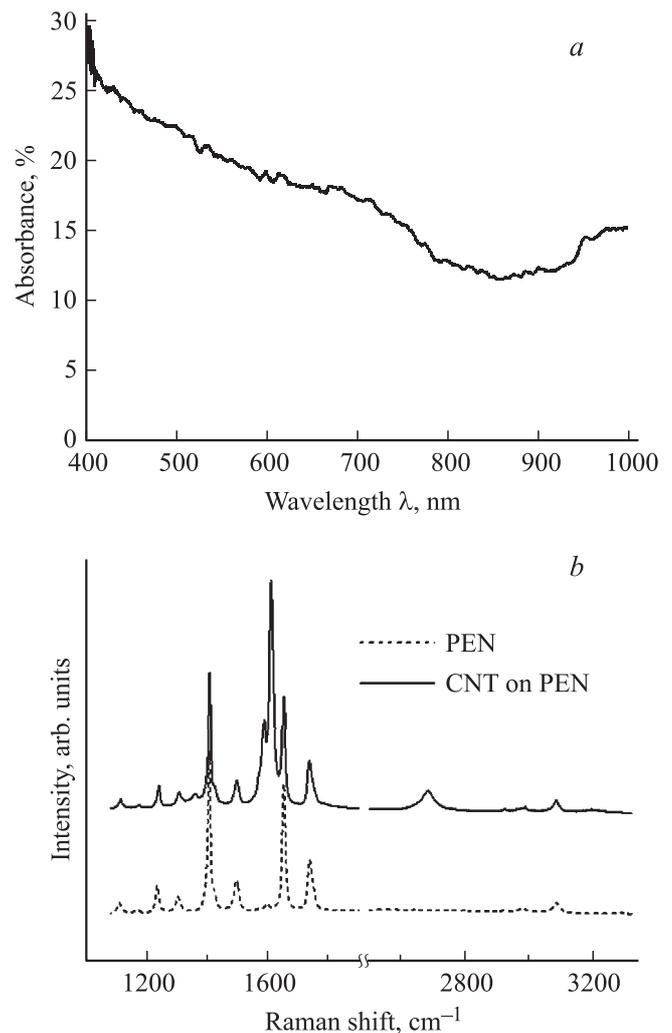


Рис. 2. Оптические свойства пленки УНТ на ПЭН: *a* — спектр поглощения пленок УНТ; *b* — спектр комбинационного рассеяния света (для сравнения приведен спектр чистого ПЭН).

ковалентной функционализацией УНТ карбоксильными группами.

Осаждение цианинового красителя, демонстрирующего *J*-агрегацию, поверх пленки УНТ происходило из водного раствора красителя при его высыхании на поверхности подложки. В работе использовался полиметиновый краситель тиамометинцианин (ТС), триэтиламмониевая соль 3,3'-ди-*у*-сульфопропил-5,5'-дихлортиацианинбетаина, его структурная формула представлена на вставке на рис. 3. Данный краситель был синтезирован и предоставлен для исследований в ГосНИИФотоХИМпроект. На начальном этапе приготовления неоднородный коллоид красителя в бидистиллированной воде подвергался диспергированию в ультразвуковой ванне мощностью 35 Вт в течение 15 мин. Концентрация красителя варьировалась в экспериментах от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$. Далее, определенный объем раствора микродозатором равномерно

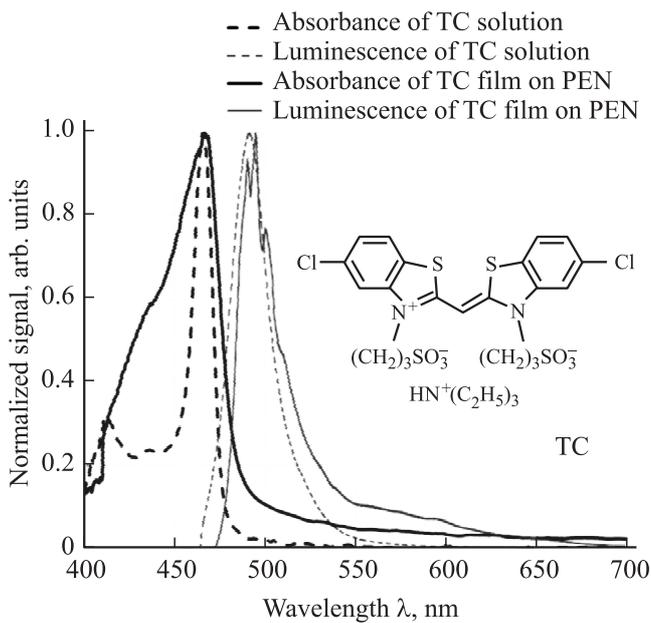


Рис. 3. Спектр поглощения и люминесценции раствора красителя TC, а также структуры после осаждения TC из раствора (до нанесения электродов).

наносился на поверхность подложки и высушивался до полного испарения растворителя. Условия сушки подбирались таким образом, чтобы обеспечивать более упорядоченное и равномерное покрытие структурами красителя пленки УНТ. Для этого подложка ПЭН крепилась непосредственно на охлаждаемую сторону горизонтированного элемента Пельтье, температура поддерживалась на уровне 16–17°C. Процесс сушки проходил непрерывно в течение 3 суток в темном помещении. После окончания сушки подложка в дальнейшем выдерживалась в условиях низкого вакуума при $T = 65^\circ\text{C}$ в течение 2–3 ч.

Агрегация красителей в структуры J-агрегатов контролировалась по батохромному сдвигу спектров поглощения и спектров люминесценции полученных растворов и пленок. Спектрофотометрические и флуорометрические измерения проводились на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ „Спектр“) и на многофункциональном комплексе Centaur U HR (Nano Scan Technologies Ltd.) соответственно. Для исследования геометрических размеров и структуры J-агрегатов использовался сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro (ЗАО „Нанотехнологии-МДТ“). Исследования (см. рис. 1, c) проводились при нормальных условиях методом АСМ с использованием стандартных кремниевых кантиливеров серии NSG10 (ЗАО „Нанотехнологии-МДТ“) в полуконтактном режиме на резонансной частоте в диапазоне 150–300 кГц.

На завершающем этапе непосредственно на поверхность красителя в выбранных местах в установке магнетронного распыления были нанесены серебряные электроды.

Также тестовые эксперименты были проведены с электродами на основе серебряной пасты. Вид и структура приготовленных образцов схематически показаны на рис. 1, d.

В целях определения оптимальной толщины пленки красителя, были проведены исследования зависимости морфологии получаемой пленки цианинового красителя от концентрации раствора. В результате исследований было выяснено, что оптимальная концентрация красителя $4 \cdot 10^{-3}$ М. При меньших концентрациях красителя осажденная пленка имела значительные неравномерности, приводящие к шунтированию слоя J-агрегатов в цепи УНТ/J-агрегат/Ag-электрод.

Электрические характеристики полученных пленок TC исследовались с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/5 (ОАО „МНИПИ“, Республика Белоруссия). При этом измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) в цепи УНТ/J-агрегат/Ag электрод как в темновом, так и в освещенном состоянии. ВАХ в освещенном состоянии были измерены при различных значениях удельного светового потока, создаваемого источником излучения. В качестве источника излучения использовался светодиод мощностью 5 Вт с длиной волны на максимуме интенсивности 465 нм и полушириной пика в 25 нм.

3. Результаты и их обсуждение

В результате проведения процесса осаждения проводящей сетки УНТ и затем осаждения пленки красителя TC в форме J-агрегата получены образцы светочувствительных структур на основе тиамометинцианина. При этом коэффициент экстинкции излучения в слое цианинового красителя составил примерно $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для максимума поглощения на длине волны $\lambda = 465$ нм. Данный коэффициент рассчитывался исходя из измеренного спектра поглощения для структуры и измеренной методом АСМ средней толщины слоя красителя. В то же время для раствора, использующегося для осаждения, величина экстинкции составила $2.0 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ на пике поглощения J-агрегатов красителя. Спектр поглощения раствора красителя TC, использовавшегося для осаждения, а также его спектр фотолюминесценции при возбуждении от диода с длиной волны максимума интенсивности $\lambda = 465$ нм (что с большой точностью соответствует пику поглощения J-формы красителя TC) показаны на рис. 3. На рис. 3 также показаны спектры поглощения сформированной структуры на подложке ПЭН, и ее спектр фотолюминесценции при возбуждении от того же диода. При этом стоит отметить, что показанный на рис. 3 характерных пиков поглощения чистая подложка ПЭН, а также образованная пленка УНТ не имеют.

Сравнительный анализ спектров на рис. 3 показывает уширение пиков поглощения и люминесценции при осаждении красителя из раствора на поверхности подложки. Тем не менее положения пиков люминесценции

и поглощения для раствора красителя и полученной пленки в достаточной степени совпадают, в отличие от результатов, полученных в работах других групп [6,16]. Вероятно, сохранение пиков при осаждении имеет место благодаря использованию стабильного не демонстрирующего пространственную изомерию и *H*-агрегацию [33] монометинового красителя ТС в сочетании с гидрофильной пленкой функционализированных УНТ на ПЭН. Аналогичные результаты были получены и на чистом ПЭН, поверхность которого также содержит $C=O$ группы и углеродный скелет в виде бензольных колец.

На рис. 3 также видно, что общий пик люминесценции *J*-агрегатов состоит из нескольких более узких и очень интенсивных пиков, отстоящих друг от друга на ~ 5 нм по длине волны. Наличие нескольких видимых пиков указывает на некоторые различия структурного порядка в слое *J*-агрегата. По всей видимости, в случае достаточно большой толщины пленки красителя происходит образование кластеров молекул красителя с различными структурными параметрами. Возможно, это различие связано с изменением периода решетки в упаковке молекулярного кристалла, или же с изменением угла α взаимной ориентации оси *J*-агрегата и мономеров в структуре.

Проведенные АСМ-исследования показывают наличие характерных ламелей красителя в структуре (рис. 1, *c*). При этом средняя высота ламелей (лент) составляет 35 нм (над поверхностью пленки), а их ширина сильно варьируется в диапазоне 200–800 нм. Также АСМ-топография показывает, что даже в масштабах нескольких микрон ламели ориентированы случайным образом без предпочтительного направления их выстраивания. Поэтому ожидается изотропия электрооптических свойств пленки в плоскости образца.

Были измерены серии вольт-амперных характеристик после осаждения пленки красителя, его последующей сушки и нанесения серебряных контактов. На рис. 4, *a* показаны графики зависимости тока в структуре при изменении поверхностной мощности падающего излучения для двух значений напряжения смещения $U = \pm 8$ В. Эта зависимость носит линейный характер. Различие кривых, представленных на графике, преимущественно объясняется асимметричной зонной диаграммой образца, имеющего, с одной стороны, контакт агрегатов красителя (ВЗМО (НОМО) — 5.38 эВ и НСМО (LUMO) — 2.71 эВ) с УНТ (работа выхода варьируется в диапазоне 4.8–5.2 эВ), и с другой — с серебряным электродом (работа выхода 4.3 эВ). В образцах различие значений тока при одинаковых абсолютных величинах напряжения составляет не более 15%, что также указывает на низкую роль электрокинетических процессов в высушенной пленке.

Зависимость ВАХ от мощности падающего излучения светодиода (рис. 4, *b*) показывает чувствительность полученной структуры к излучению узкого спектрального диапазона поглощения пленки *J*-агрегатов — при возрастании интенсивности излучения с нуля до уровня

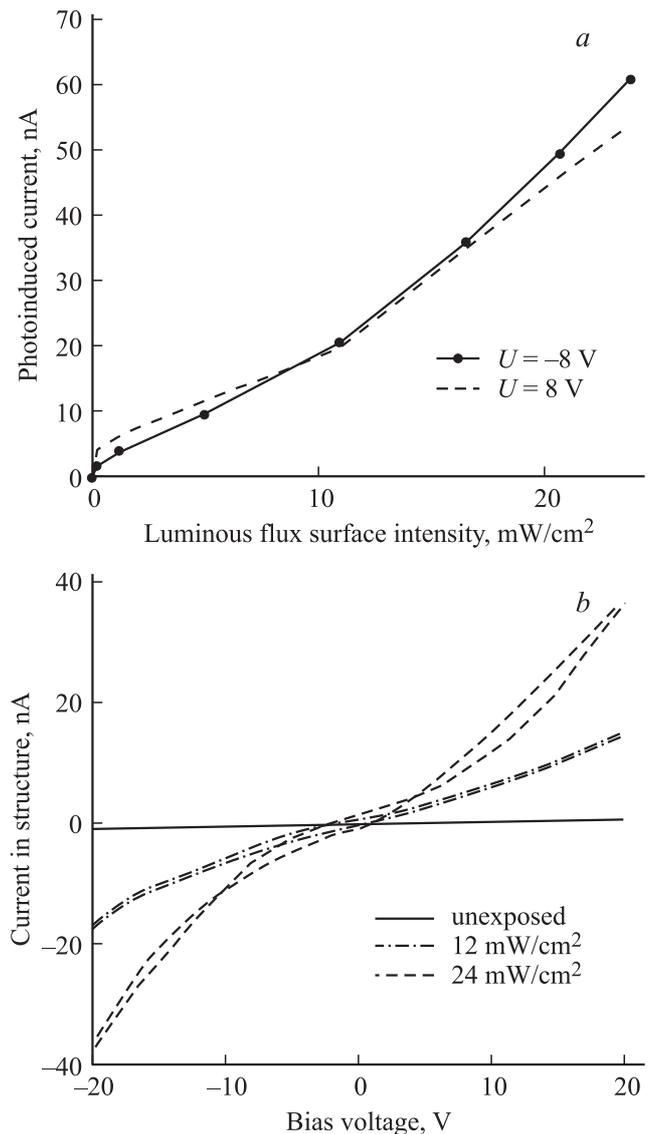


Рис. 4. Измерение тока в структуре при изменении приложенного напряжения и интенсивности детектируемого излучения. Напряжение приложено между контактом с УНТ (+) и нанесенным серебряным электродом (-). *a* — зависимость тока в структуре при разных уровнях мощности внешнего излучения с $\lambda_{\max} = 465$ нм и постоянном напряжении смещения $U = \pm 8$ В; *b* — вольт-амперная характеристика структуры при различных значениях поверхностной интенсивности внешнего излучения.

24 мВт/см² протекающий в структуре ток увеличился с 1 до 40 нА. Наличие петли гистерезиса на графике ВАХ может быть вызвано не полностью удаленным при нагреве подложки в вакууме растворителем и высокой концентрацией ловушек в агрегированном материале красителя [34].

Для полученных структур время выхода значения тока на уровень максимума оказывается порядка 70 с и согласуется с типичными зависимостями для омических контактов в гетеропереходах [35]. Приложенное напря-

жение к структуре в отсутствие освещения не приводит к образованию неравновесных носителей заряда, и регистрирование протекания тока в структуре может быть связано лишь с ее освещением источником с длиной волны в диапазоне 465 ± 20 нм.

Внешняя квантовая эффективность изготовленной структуры определялась как отношение числа носителей заряда, возбужденных поглощенным фотоном, к числу падающих на структуру фотонов. Максимально достигнутое значение внешней квантовой эффективности составило 0.0025%. В данном случае низкий показатель обусловлен большой толщиной пленки красителя, а также низкой вероятностью транспорта генерированных при освещении носителей до электродов, ввиду неоднородного по фазе распределения агрегатов при осаждении из раствора.

Для измеренных образцов наблюдается общая закономерность — внешняя квантовая эффективность растет при увеличении интенсивности излучения. Цианиновые красители и их супрамолекулярные структуры не обладают выраженными зарядотранспортными свойствами, и носители заряда в них имеют малую длину свободного пробега. При увеличении интенсивности излучения увеличивается как число рожденных неравновесных электронно-дырочных пар, так и пространственная глубина их залегания в структуре, и граница зоны образования неравновесных носителей сближается с серебряным электродом. В результате ток в структуре увеличивается как за счет увеличения числа носителей пропорционально интенсивности излучения, так и за счет уменьшения эффективного сопротивления структуры при уменьшении толщины слоя незасвеченного красителя, являющегося барьером на пути движения носителей заряда.

Виден потенциал для дальнейшего увеличения внешней квантовой эффективности структуры. Увеличение может быть достигнуто как путем создания пленок J-агрегатов меньшей толщины (уменьшается толщина барьерного слоя незасвеченного красителя), так и путем образования структурированных в макромасштабах пленок J-агрегатов (увеличивается подвижность носителей в структуре агрегатов).

4. Заключение

В работе продемонстрирован фоторезистивный эффект в гетеропереходе, образованном электродом из проводящих сеток углеродных нанотрубок и светочувствительным слоем, состоящим из J-агрегатов цианинового красителя ТС. Образование J-агрегатов наблюдалось по сдвигу пика поглощения в область голубого свечения 460–470 нм, с максимумом при 465 нм. Благодаря узкому пику поглощения J-агрегатов созданные многослойные структуры демонстрируют светочувствительность в указанном спектральном диапазоне, с линейным увеличением тока, проходящего через структуру,

при увеличении интенсивности падающего на структуру излучения. При этом увеличение тока возможно на 2 порядка с внешней квантовой эффективностью 0.0025%. Несмотря на относительно низкую эффективность, продемонстрированную на гибком детекторе на основе данных гетероструктур, конфигурация является многообещающим материалом для использования в органической фотовольтаике.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении оптических измерений компании ООО НПК „Оптолинк“, а также Б.И. Шапиро (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) за предоставление материала красителя и обсуждение результатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-01308, МИЭТ), гранта президента Российской Федерации № МД-170.2014.8 и финансовой поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 14.575.21.0066, идентификатор RFMEFI57514X0066).

Список литературы

- [1] А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Е.И. Мальцев. *Рос. нанотехнологии*, **4**, 52 (2009).
- [2] E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, B.I. Shapiro, M.A. Brusentseva, G.H.W. Milburn, J. Wright, A. Hendriksen, V.I. Berendyaev, B.V. Kotov, A.V. Vannikov. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1896 (1999).
- [3] Б.И. Шапиро. *Успехи химии*, **75**, 484 (2006).
- [4] E.E. Jelley. *Nature*, **138**, 1008 (1936).
- [5] G. Scheibe. *Angew. Chem.*, **50**, 212 (1937).
- [6] S.D. Spencer, C. Bougher, P.J. Heaphy, V.M. Murcia, C.P. Gallivan, A. Monfette, J.D. Andersen, J.A. Cody, B.R. Conrad, C.J. Collison. *Sol. Energy Mater. Solar Cells.*, **112**, 202 (2013).
- [7] K. Tennakone, P. Pitigala, A. Perera. *RSC Adv.*, **3**, 2770 (2013).
- [8] F. Würthner, T. Kaiser, C.R. Saha-Möllner. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3376 (2011).
- [9] S. Kirstein, S. Daehne. *Int. J. Photoenergy*, **2006**, 1 (2006).
- [10] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, M.S. Skolnick, T. Virgili. *Nature*, **395**, 53 (1998).
- [11] Y. Hamanaka, H. Kurasawa, A. Nakamura, Y. Uchiyama, K. Marumoto, S. Kuroda. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 233 (2002).
- [12] M. Bednarz, V.A. Malyshev, J.P. Lemaistre, J. Knoester. *J. Chem. Phys.*, **120**, 3827 (2004).
- [13] J.R. Tischler, M.S. Bradley, Q. Zhang, T. Atay, A. Nurmikko, V. Bulovic. *Organic Electron.*, **8**, 94 (2007).
- [14] D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3316 (1999).
- [15] J.R. Tischler, M.S. Bradley, V. Bulović. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 036401 (2005).
- [16] S. Spencer, J. Cody, S. Mixture, B. Cona, P. Heaphy, G. Rumbles, J. Andersen, C. Collison. *J. Phys. Chem. C*, **27**, 14840 (2014).
- [17] A. Ruiz-Carretero, T. Aytun, C.J. Bruns, C.J. Newcomb, W. Tsai, S.I. Stupp. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11674 (2013).
- [18] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, Y. Yang. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6547 (2013).

- [19] J.C. Ribierre, M. Sato, A. Ishizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, S. Matsumoto, M. Uchiyama, T. Aoyama. *Organic Electron.*, **13**, 999 (2012).
- [20] V.J. Walker, A. Dorn, V. Bulović, M.G. Bawendi. *Nano Lett.*, **11**, 2655 (2011).
- [21] Б.И. Шапиро. *Рос. нанотехнологии*, **3**, 72(2008).
- [22] H.Yao. *Annu. Rep. Progr. Chem., Sect. C*, **100**, 99 (2004).
- [23] S. Bradley. Автореф. канд. дис. (Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, 2009).
- [24] Б.И. Шапиро, Е.А. Белоножкина, В.А. Кузьмин, О.А. Тяпина. *Рос. нанотехнологии*, **5**, 67 (2010).
- [25] Б.И. Шапиро, А.Н. Исаева, В.А. Тверской. *Рос. нанотехнологии*, **5**, 35 (2010).
- [26] Y. Yang, S. Omi, R. Goto, M. Yahiro, M. Ega, H. Watanabe, Y. Oki. *Organic Electron.*, **12**, 405 (2011).
- [27] I.V. Fedorov, I.I. Bobrinetskiy, V.I. Shapiro, A.V. Romashkin, V.K. Nevolin. *Phys. Lett. A*, **378**, 226 (2014).
- [28] И.И. Бобринецкий. *Рос. нанотехнологии*, **4**, 110 (2009).
- [29] E.S. Ates, S. Kucukyildiz, H.E. Unalan. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5142 (2012).
- [30] M. Yang, J.-L. Zhu, W. Liu, J.-L. Sun. *Nano Res.*, **9**, 901 (2011).
- [31] Ch.-M. Lin, W. Fang. *Nanotechnology*, **20**, 465 502 (2009).
- [32] К.Ф. Ахмадишина, И.И. Бобринецкий, И.И. Комаров, А.М. Маловичко, В.К. Неволин, В.А. Петухов, А.В. Головин, А.К. Залевский. *Рос. нанотехнологии*, **8**, 35 (2013).
- [33] А.Д. Некрасов, Б.И. Шапиро. *Химия высоких энергий*, **45**, 162 (2011).
- [34] И.Е. Титков, И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Л.А. Делимова, И.А. Линийчук, И.В. Грехов. *ФТТ*, **51**, 1448 (2009).
- [35] D.H. Lee, J. Yi, W.W. Lee, U. Paik, J.A. Rogers, W.I. Park. *Nano Res.*, **4**, 817 (2011).

Редактор А.Н. Смирнов

Flexible photodetectors on the basis of single-wall carbon nanotubes and thiamonomethinecyanine *J*-aggregates

I.V. Fedorov, A.V. Emel'yanov, A.V. Romashkin, I.I. Bobrinetskiy

National Research University of Electronic Technology,
124498 Zelenograd, Moscow, Russia

Abstract The current paper is upon the observation of photoresistance effect in heterostructures with photosensitive layer of polymethine dye thiamonomethinecyanine *J*-aggregates and transparent electrode of conductive carbon nanotubes network on the flexible polyethylenenaphtalate substrate. The prepared structures were analyzed for the conductivity change during the narrow width 465nm-wavelength irradiation. The obtained samples were studied with the methods of atomic force microscopy, Raman spectroscopy, spectrophotometry. The conducted experiments show that the prepared structures are photosensitive to the defined spectral range and the dye layer is composed of self-organized dye *J*-aggregates. The observed value of the conductivity change during the irradiation exceeds by two orders the dark conductivity of the measured structures. Overall, we demonstrate the feasibility of flexible photoresistive detector on the basis of cyanine dye *J*-aggregates with the use of transparent and conductive carbon nanotube films.