

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Оптичні властивості тонких шарів меланіну»

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-92

Мочук Павло Степанович _____

Керівник: доц.каф.МЕ, к.т.н.,

Обухова Тетяна Юріївна _____

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н.,

Королевич Любомир Миколайович _____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н.,

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: доц.каф.ЕІ, к.т.н.,

Казміренко Віктор Анатолійович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2023 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Мочуку Павлу Степановичу

1. Тема роботи «Оптичні властивості тонких шарів меланіну», керівник роботи Обухова Тетяна Юріївна, доц.каф.МЕ, к.т.н., затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи

1. Тонкі шари меланіну розведенням 10:0, 8:2, 5:5, 1:9 нанесені на скло.

4. Зміст роботи

1. Меланін

2. Фізичні властивості та застосування меланіну

3. Дослідження оптичних властивостей тонких шарів меланіну

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

1. Презентація до захисту роботи

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Отримання завдання. Проходження інструктажу з ТБ та ПБ	10.02.23	
2	Виготовлення дослідних зразків меланіну	17.04.23	
3	Дослідження літератури за темою	01.05.23	
4	Вимірювання спектру прозорості	08.05.23	
5	Вимірювання спектру поглинання	15.05.23	
6	Аналіз отриманих результатів	22.05.23	
7	Оформлення дипломної роботи	29.05.23	

Студент

Павло МОЧУК

Керівник

Тетяна ОБУХОВА

АНОТАЦІЯ

Бакалаврської дипломної роботи Мочука Павла Степановича на тему:
«Оптичні властивості тонких шарів меланіну»

Дипломна робота присвячена дослідженню оптичних властивостей тонких шарів меланіну з різним рівнем гідратації, добутого з частин їстівних рослин. Актуальність теми була зумовлена тим, що меланін демонструє напівпровідникові властивості, та має оптичні властивості, цікаві для застосування в оптоелектроніці та фотовольтаїці, що залежать від способу отримання та типу меланіну. Існують обмежені дані, щодо провідності та оптичних властивостей, здебільшого для еумеланіну та нейромеланіну, що ще раз підкреслює актуальність дослідження саме цього, дослідного зразка.

Метою дипломної роботи є дослідження оптичних властивостей меланіну, їх аналіз та порівняння з вже існуючими даними.

В ході роботи було виготовлено чотири зразки, що отримувалися крапельним нанесенням розчину меланіну, на предметне скло. Було виміряно спектр прозорості, та спектр поглинання світла. Визначено ширину забороненої зони зразків, їх діелектричну проникність та коефіцієнт заломлення.

В результаті, було досліджено та проаналізовано взаємодію зразків меланіну з електромагнітним випромінюванням, визначено вплив товщини та рівня гідратації на оптичні та електрофізичні властивості зразків.

Загальний обсяг роботи – 52 сторінки, 29 рисунків, 2 таблиць, 16 бібліографічні найменування.

ANNOTATION

For the bachelor's degree work of Mochuk Pavlo Stepanovich on «Optical properties of thin layers of melanin»

The thesis is devoted to the study of the optical properties of thin layers of melanin with different levels of hydration extracted from edible plant parts. The relevance of the topic was due to the fact that melanin demonstrates semiconductor properties and has optical properties that are interesting for use in optoelectronics and photovoltaics, depending on the method of obtaining and type of melanin. There are limited data on the conductivity and optical properties of eumelanin and neuromelanin, which once again confirms the relevance of the study of this experimental material.

The purpose of this thesis is to explore the optical properties of melanin, analyze them, and compare them with existing results.

In the course of the work, four samples were made by applying a melanin dropwise to a glass slide. The transparency spectrum and light absorption spectrum were measured. The band gap of the samples, their dielectric constant, and refractive index were determined.

Finally, the interaction of melanin samples with electromagnetic radiation was explored and analyzed, and the effect of thickness and hydration level on optical and electrophysical properties was determined.

The total volume of the work is 52 pages, 29 figures, 2 tables, 16 bibliographic references.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП	8
1. МЕЛАНІН	9
1.1. Меланін в природі.....	9
1.2. Синтез меланіну	12
1.3. Методи отримання в лабораторії.....	17
2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕЛАНІНУ	19
2.1. Оптичні властивості меланіну	19
2.2. Парамагнетизм у меланіні.....	21
2.3. Провідність в меланіні.....	22
2.4. Меланін у фотовольтаїці	23
2.5. Меланін в OLED пристроях.....	25
2.6. Меланін у ОЕСТ	28
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ШАРІВ МЕЛАНІНУ	31
3.1. Отримання зразків.....	31
3.2. Спектр прозорості світла.....	33
3.3. Спектр поглинання світла	38
3.4. Діелектрична проникність зразків.....	47
ВИСНОВОК.....	49
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	51

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

OLED – органічний світлодіод

OFET – органічний польовий транзистор

OPV – органічний сонячний елемент

OECT – Органічний електрохімічний транзистор

УФ – ультрафіолет

ІЧ – інфрачервоний

CPD – Димер циклобутанпіримідину (Cylobutane pyrimidine dimers)

DHI – 5, 6 – дігідроксиіндол

DHICA – 5, 6 – дігідроксиіндол – 2 – карбонова кислота

DFT – теорія функціоналу густини

ITO – оксид індію та олова

PEDOT:PSS – полі(3,4-етилendioкситіофен) полістиролсульфонат

PH1000 – прозорий електрод для PEDOT:PSS з в'язкістю $\rho_H = 1000 \text{ См/см-1}$

ECP – електронно-спіновий резонанс

TAT – триазатруксен, хімічна сполука

ВСТУП

Меланіни – це сімейство природних пігментів, які повсюдно зустрічаються в організмі ссавців і безхребетних. Вони надають організмам широкий спектр функцій, таких як пігментація, фотозахист, поглинання вільних радикалів, захист від радіації та терморегуляція. На додаток до цього, ці органічні сполуки є надзвичайно цікавими, для застосування в області електроніки.

Меланін є дешевим і біорозкладним матеріалом. На початку 70-х років минулого століття, повідомили про перші експериментальні докази напівпровідникової поведінки меланіну, а сплеск органічної електроніки у 2000 році поступово переключили інтерес на фотофізичні та електронні властивості 5,6-дигідроксиіндольних полімерів, розгадати взаємозв'язок структура – властивості – функції, та адаптувати їх унікальну p-електронну систему для технологічних застосувань. Від тоді, цей полімер став активно досліджуватися як матеріал в електроніці. Зокрема, відомо про декілька цікавих властивостей таких як майже повне поглинання ультрафіолетового світла, змішана електронно-іонна провідність і електропровідність, залежна від стану гідратації.

З точки зору оптичних властивостей, цікава здатність меланіну розсіювати 99,9% поглиненого УФ-випромінювання і його широкий монотонно спадаючий спектр поглинання, який поширюється на видиму, ультрафіолетову, та ближню інфрачервону області.

Усі ці чудові властивості меланіну, дозволяють вже зараз створювати експериментальні OLED, OFET, OPV, OECT девайси з використанням цього полімеру в їх активних шарах. Однак все ще існує багато питань, що стосуються структури, синтезу, провідності, оптичних властивостей та можливостей застосування меланіну і його різновидів в електроніці.

1. МЕЛАНІН

1.1. Меланін в природі

Меланін – це загальний термін для групи природних пігментів (Рис. 1.1.), широко розповсюджених, серед ссавців, безхребетних, деяких рослин та бактерій. В перекладі із давньогрецької *mélas*, *melanos* – це «чорний, темний».

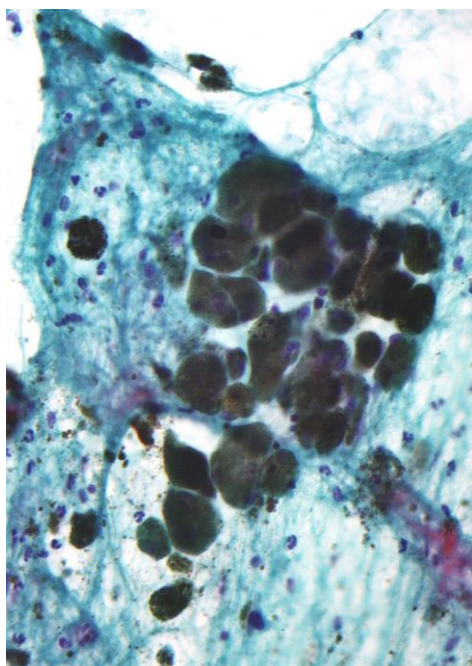


Рисунок 1.1 – Мікрофотографія пігменту меланіну [1] (світлозаломлюючий гранульований матеріал — центр зображення) у пігментованій меланомі.

Меланіни надають організмам широкий спектр функцій, таких як пігментація, поглинання радикалів, захист від радіації та терморегуляція. Однак всі функції цієї органічної сполуки не вивчені, це пояснюється тим, що, на відміну від інших біополімерів, таких як білки та нуклеїнові кислоти, біосинтез природного меланіну не пов'язаний безпосередньо з генетичними або контрольованими процесами, а натомість має змінні вихідні мономерні одиниці, які конденсуються та полімеризуються в частинки розміром від нанометрів до мікронів як композитні матеріали [2].

Протягом тисяч років організми еволюціонували, щоб регулювати вміст меланіну в тканинах, щоб послабити колір, і точно відповідати вимогам навколишнього середовища.

Для бактерій та грибів, меланін є захистом від стресів, які спричиняють пошкодження клітин, таких як ультрафіолетове випромінювання від сонця, активні форми кисню, пошкодження високими температурами, хімічними стресами і біохімічними загрозами [3]. А деякий вид грибів – радіотрофні гриби, використовують меланін для того щоб отримувати енергію від гама-променів [4], цей процес називається радіосинтезом.

У комах меланін відіграє важливу роль у забарвленні, загоєнні ран і вродженому імунитеті. В більших організмах, таких як птахи, меланін регулює величезну різноманітність кольорів пір'я. А також пір'я, яке містить меланін, стійкіше до стирання, ніж ті, які його не містять [5], тому що гранули меланіну допомагають заповнити простір між кератиновими нитками, які утворюють пір'я.

Для безхребетних основним аспектом вродженої імунної системи захисту від вторгнення патогенів є меланін. Протягом декількох хвилин після інфікування мікроб інкапсулюється в меланін (меланізація), і вважається, що утворення побічних продуктів вільних радикалів під час утворення цієї капсули сприяє їх знищенню. Серед ссавців вміст меланіну безпосередньо пов'язаний з кольором шкіри та волосся.

Існує п'ять основних типів меланіну: еумеланін, феомеланін, нейромеланін, алломеланін і піомеланін. Еумеланін, феомеланін і нейромеланін (зокрема пов'язані з нервовою системою) в основному містяться в тканинах тварин, тоді як алломеланін і піомеланін здебільшого містяться в мікроорганізмах і рослинах. Всі вони відрізняються синтезом призначенням та фізичними властивостями. Найпоширенішим типом є еумеланін, який буває двох типів — коричневий і чорний. Еумеланін виробляється за допомогою багатоступінчастого хімічного процесу, відомого як меланогенез, здебільшого в спеціалізованих органах, отриманих з лізосом, які називаються меланосомами.

У людини та інших ссавців переважно знаходиться в тканинах шкіри та волосся. Вміст еумеланіну у меланосомах шкіри визначає її відтінок, при тому більший вміст меланіну відповідає темнішому забарвленню.

У шкірі людини меланогенез ініціюється впливом ультрафіолетового випромінювання, зокрема пошкодженням, під його впливом молекулам ДНК (CPD – Cyclobutane pyrimidine dimers), що спричиняє потемніння шкіри [6]. Еумеланін є ефективним поглиначем світла; пігмент здатний розсіювати понад 99,9% поглиненого УФ-випромінювання [7].

Через цю властивість вважається, що еумеланін захищає клітини шкіри від пошкодження УФ-випромінюванням, знижуючи ризик захворювання раком шкіри – меланоми.

Еумеланіни надають колір від жовтуватого до червонуватого. Коли невелика кількість коричневого еумеланіну у волоссі змішується з червоним феомеланіном, результатом стає помаранчеве волосся, яке зазвичай називають «рудим».

Еумеланіни, розчинні в плазмі, можуть являти собою певні транспортні форми меланінів в організмі. Вміст меланіну в червоному жовтому місці та чорній субстанції людини зростає зі старінням і досягає максимуму у віці близько 60 років [8]. На основі цих спостережень було припущено, що нейромеланіни є відходами метаболізму катехоламінів. Вплив на шкіру ультрафіолетового світла збільшує вміст феомеланіну, як і еумеланіну; але замість того, щоб поглинати світло, феомеланін у волоссі та шкірі відбиває світло від жовтого до червоного, що може збільшити шкоду від впливу УФ-випромінювання.

Меланін, що знаходиться в нейронах мозку називають нейромеланіном. Люди мають найбільшу кількість нейромеланіну, яка присутня в менших кількостях у інших приматів і повністю відсутня у багатьох інших видів.

Меланізація певної структури мозку в ранньому дитинстві, біосинтез пігментів меланіну в катехоламінових нейронах чоловіків-альбіносів і зниження рівня пігменту в нервових клітинах, що спостерігаються з різними неврологічними та психіатричними розладами, наприклад такий

нейродегенеративний розлад, як хвороба Паркінсона, припускають, що нейромеланіни виконують важливі фізіологічні функції.

Отже, сімейство меланінів є важливим компонентом більшості організмів.

1.2. Синтез меланіну

Меланін – це конг'югований природний полімер [7]. Його склад і структура можуть бути різними, в залежності від типу синтезу та агрегації.

Меланін в основному складається з субодиниць DHI (5,6-дигідроксиіндолу). Більшість меланінів синтезується шляхом окислення L-тироzinу до L-дофи (L-3,4-дигідроксіфенілаланін), який автоматично окислюється з утворенням DHI та DHICA (5,6-дигідроксиіндол- та 2-карбонова кислота). Як DHI, так і DHICA можуть окислюватися, що призводить до утворення окисних піролів (піррол-2,3-дикарбонова кислота та пірол-2,3,5-трикарбонова кислота). Крім того, DHI і DHICA існують в трьох окислювально-відновних станах, що призводить до нерегулярності полімерної структури. На додаток до L-дофи, DHI, DHICA та їх різних окисно-відновних станів, кінцевий зразок меланіну також містить їхні піроли, що дає високоаморфну канонічну структуру далекого дії.

Характерною властивістю реакції окиснювальної полімеризації є її помітна залежність від рН [16]. Якщо в нейтральному або лужному середовищі процес призводить до утворення чорного нерозчинного еумеланіну через утворення охінонових проміжних продуктів, то при кислому рН реакційна здатність піролу переважає над окисненням катехолу, спрямовуючи окислювальний шлях до утворення регіоізомерних триіндолів через своєрідний шлях циклотримеризації.

Таким чином, важко контролювати точний відсоток кожного з мономерів, оскільки незначні фактори навколишнього середовища під час полімеризації,

можуть призвести до серйозних структурних змін меланіну. На рисунку 1.2 показано спрощені шляхи біосинтезу 5 видів меланіну.

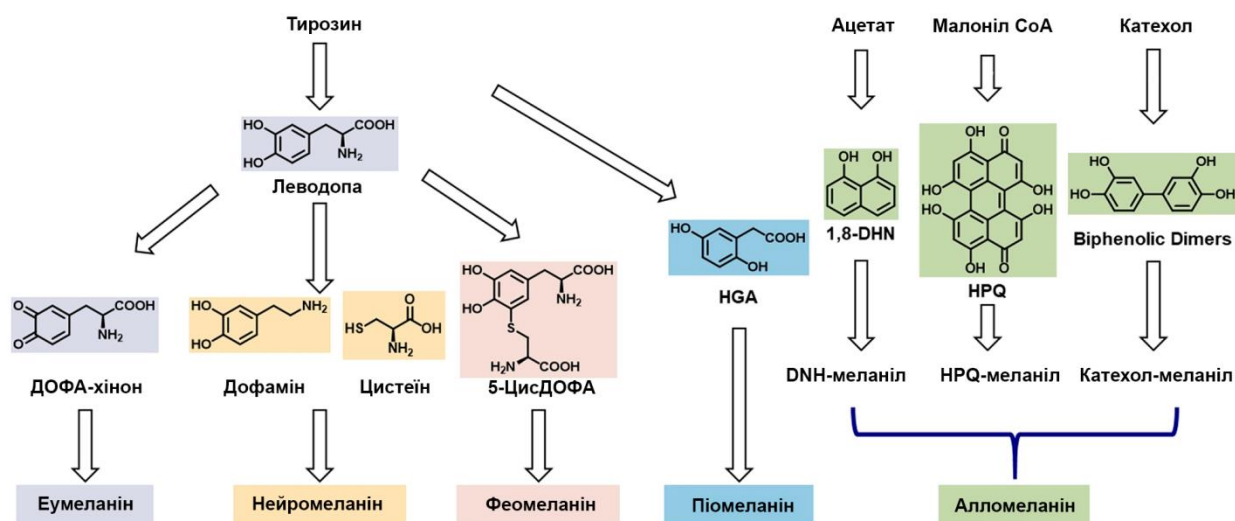


Рисунок 1.2 – Спрощені шляхи біосинтезу п'яти різних категорій меланіну: еумеланіну, нейромеланіну, феомеланіну та двох безазотистих аналогів, піомеланіну та алломеланіну [2].

Вважається, що меланіни утримуються разом завдяки численним взаємодіям, включаючи ковалентний зв'язок, водневий зв'язок, катіон-π та ароматичну взаємодію. Його висока хімічна складність і погана розчинність у більшості звичайних розчинників зробили розуміння структурно-функціональних зв'язків особливо складним. Це ще більше посилюється тим фактом, що матеріали мають високу молекулярну масу та складаються із зшитих полімерів зі змінною зв'язністю.

Пігментацію меланіну досліджували протягом понад чотирьох століть, починаючи з 1610-х років. Одним із найперших описів його хімічного складу, що виникає біосинтетично з тирозину, окислення на повітрі, що каталізується тирозиназою, було опубліковано в 1895 році. Пізніше було виділено 5,6-

дигідроксиіндол (DHI) і 5,6-дигідроксиіндол-2-карбонову кислоту (DHICA) з чорного еумеланіну в 1927 році, що змусило запропонувати полімерну модель формаленаніну в 1948 році. До 1960-х років меланін класифікували на дві категорії: еумеланін і феомеланін. Лише в 1955 році меланін нервових клітин було названо нейромеланіном, а в 1972 році водорозчинний пігмент був описаний як піомеланін. У 1976 році було встановлено, що 1,8-дигідроксинафталін (1,8-DHN) є попередником аломеланіну, п'ятої та останньої хімічної форми меланіну, яка була описана в природі.

Біосинтез еумеланіну починається з тирозину, який окислюється киснем, що каталізується тирозиназою з утворенням леводопи (L-DOPA), а потім дофахінон. Синтетичний еумеланін з мономерами, крім дофаміну, включає L-DOPA, тирозин, DHICA, DHI, тирамін, адреналін і норадреналін. L-ДОФА може бути окислена з утворенням полі (L-ДОФА) за допомогою тирозинази, хімічних окислювачів або кисню навколишнього середовища за основних умов (Рис. 1.3).

Феомеланін, вважається, що містить субодиниці бензотіазину, які біосинтезуються з L-DOPA та цистеїну. Подібно до еумеланіну, феомеланін складається з повторюваних одиниць, з'єднаних вуглець-вуглецевими зв'язками. Проте точна структура менш зрозуміла порівняно з структурою еумеланіну. Частково це пояснюється тим, що чистий феомеланін рідко зустрічається в природі і зазвичай становить до 25% загального меланіну, на відміну від чистого еумеланіну, який зустрічається в природі (Рис. 1.4).

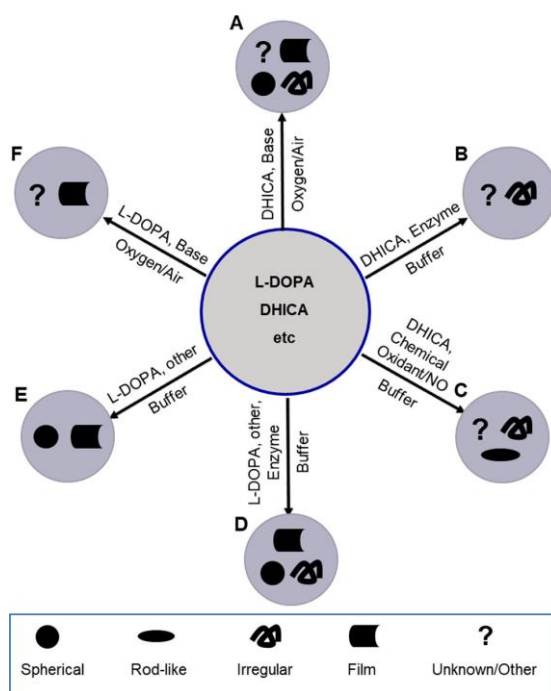


Рисунок 1.3 – Синтез евмеланіну з різними мономерами [2]. Нижче малюнка наведені форми ориманих стукур Spherical, Rod-like, Irregular, Film, Unknowm/Other – сферичні, стрижнеподібні, нерегулярні, плівкоподібні, невідомі/інші відповідно.

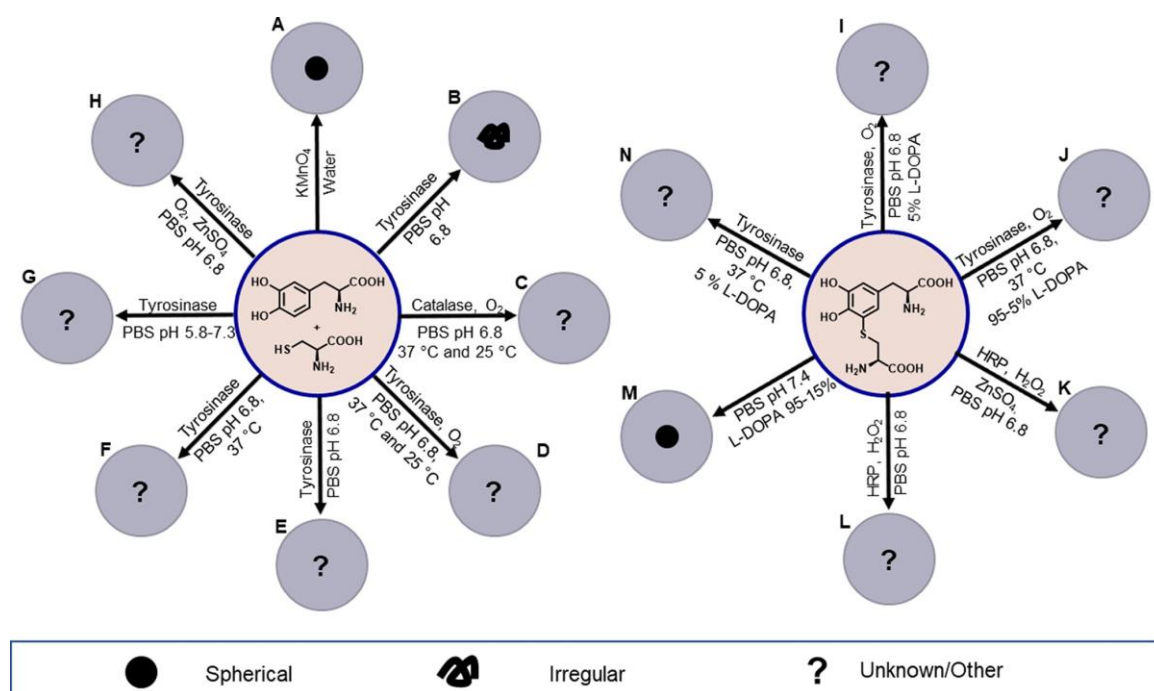


Рисунок 1.4 – Методи синтезу феомеланіну [2]: підхід L-дофи та мономеру цистеїну (ліворуч) і підхід гетеродимеру 5-CD (праворуч).

Структура нейромеланіну історично мало охарактеризована. Сьогодні відомо, що нейромеланін походить від 5-S-цистеїніл-дофаміну та дофамінохрому. На відміну від інших меланінів, біосинтез нейромеланіну не контролюється ферментами, оскільки тирозиназа не з'являється виражено у мозку (рисунок 1.5).

«Модель оболонки» використовується для опису структури ядро-оболонка нейромеланіну. Ядро за своїм характером має феомеланін, а оболонка складається здебільшого з евмеланіну (рис. 1.5 с).

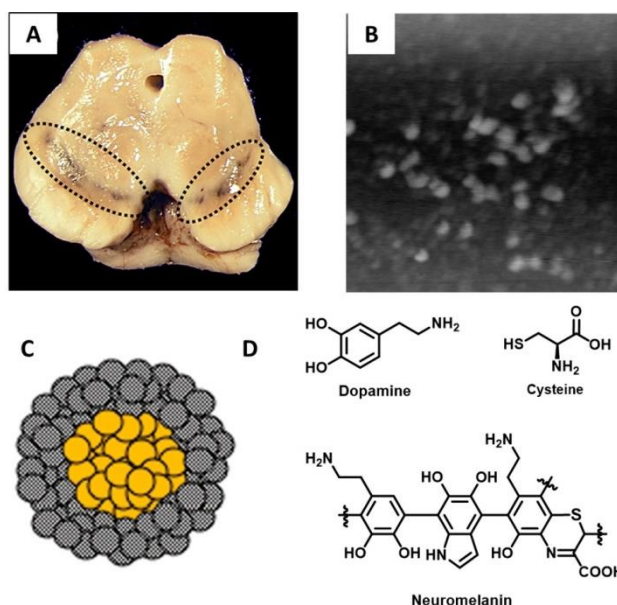


Рисунок 1.5 – Локація та морфологія нейромеланіну [2]. (A) Незабарвлені зображення середнього мозку з мозку літньої людини (штриховий контур). (B) Зображення нейромеланіну, 950 нм × 950 нм. (C) Модель корпусу нейромеланіну. (D) Попередники та передбачувана структура нейромеланіну.

Отже, було розглянути деякі види біосинтезу п'яти видів меланіну. Можемо зробити висновок, що меланін може мати багато способів отримання, і відповідно структур, що безпосередньо впливають на фізичні властивості матеріалу.

1.3. Методи отримання в лабораторії

Оскільки методи отримання меланінів в природі мають багато варіацій, на практиці лабораторні синтетичні меланіни майже в кожному з досліджень також мали свої унікальні методи виготовлення.

Отримання модельних нейромеланінів [8] шляхом окисної полімеризації дофаміну, адреналіну, адренохрому та адренолютину: меланіни отримували окисною полімеризацією розчинів дофаміну, адреналіну, адренохрому (3-гідрокси-І-метил-5,6-індоліндіон) та адренолютину (3,5,6-тригідрокси-1-метиліндол) у буфері ТРІС-НС1 (0,05 моль л: рН =7,4). Розчини дофаміну (5 ммоль/л) та адреналіну (5 ммоль/л) аерували при 22°C протягом 72 год.

Після підкислення концентрованою соляною кислотою до кінцевого рН 2,0, меланіни, що випали в осад, відокремлювали центрифугуванням (1500 g, 20 хв), діалізували проти дистильованої води та сушили при Р: 0,. В інших дослідах розчини дофаміну та адреналіну (10 ммоль/л) змішували з рівним об'ємом забуференого розчину сульфату міді (5 ммоль/л) і окислювали отримані комплекси допам-мідь і адреналін-іон міді протягом 24 год. Потім реакційні суміші підкислювали соляною кислотою до рН 1 і випали в осад меланіни відокремлювали центрифугуванням. діалізують проти дистильованої води та сушать, як описано вище. Отримані меланіни не містили жодних іонів міді, які можна виявити спектроскопією.

Отримання евмеланіну [10]: зразки ДНІ готували на кварцових підкладках (розміри 15 мм × 6 мм × 1,2 мм), очищених ультразвуком у розчині мийного засобу в деіонізованій воді (18 МОм·см) при 70°C протягом 30 хвилин і промивають у деіонізованій воді, потім в ацетоні, а потім в ізопропанолі протягом 15 хвилин у кожній послідовно. Готували концентрований розчин ДНІ у метанол-етилацетаті (1:1 об./об.) (50 мг/мл), фільтрували через мембрану ватмана 0,2 мкм перед осадженням; на кожен зразок наносили 15 мкл цього розчину. Тонкі плівки отримували шляхом спінування, з рецептом обертання: прискорення 2000 об/хв,

швидкість 3500 об/хв, тривалість 30 с. Отримані плівки сушили при 90°C протягом 30 хвилин у духовці на повітрі.

Відновлення меланіну з частин їстівних рослин включає [15]: (а) екстрагування висушеної рослинної сировини розчином гідроксиду натрію протягом приблизно 4 години; (б) видалення рослинної маси з розчину; (в) підкислення розчину до рН 1-2 соляною кислотою для осадження домішок (І) у вигляді коричневої маси; (г) відновлення та сушіння маси; (е) промивання висушеної маси дистильованою водою, підкисленою до рН 1-2; і (є) сушіння промитої маси. Виробництво меланінової плівки отримане, шляхом розчинення 25 мг меланіну у суміші 1 мл дистильованої води, 0,1 мл пропіленгліколю та 0.4 мл 96% етанолу та сушіння при кімнатній температурі до 30°C до плівкоподібної консистенції.

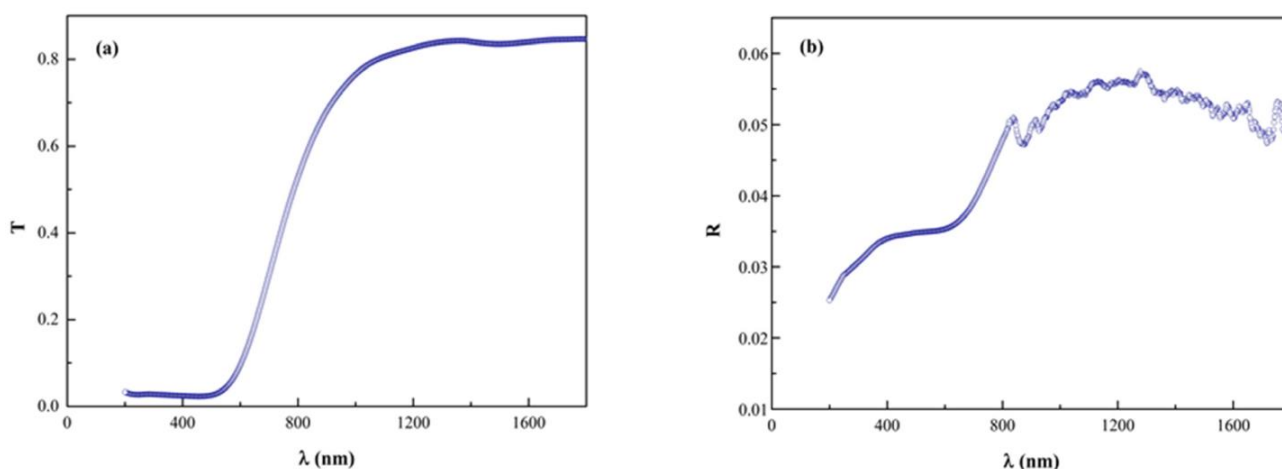
2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕЛАНІНУ

2.1. Оптичні властивості меланіну

Добре відомо, що меланіни є фотозахисними - вони захищають шкіру від шкідливого впливу УФ і видимого випромінювання [1, 6, 9]. Як наслідок, дослідження його оптичних властивостей перебуває в центрі уваги вже кілька десятиліть.

Було показано, що меланін здатний розсіювати 99% поглиненого УФ і видимого випромінювання нерадіаційним шляхом, що робить його оптимальним фотопротектором. Меланін також має широкосмуговий, невиразний спектр поглинання, який поширюється вздовж видимої та ультрафіолетової області та на ближню інфрачервону область, при цьому коефіцієнт поглинання експоненціально та монотонно зменшується для фотонів з довшою довжиною хвилі. Такий спектр поглинання є незвичним для біологічних пігментів, які зазвичай мають піки при певних довжинах хвиль.

Рівномірно високе широкосмугове поглинання, що спостерігається для меланінів, пояснюється тим, що кожен з різних компонентів меланіну поглинає різні довжини хвиль, що призводить до чистого поглинання в широкому діапазоні.



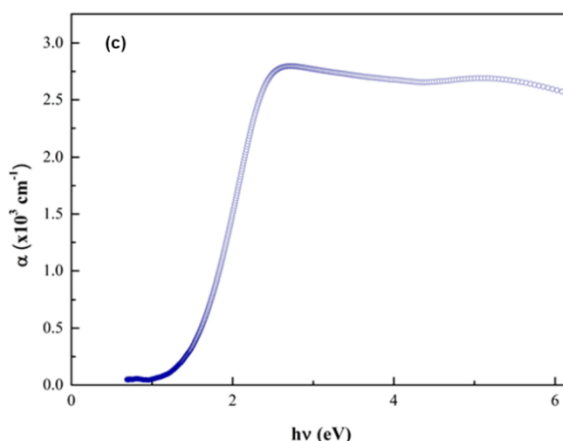


Рисунок 2.1 – Спектр прозорості (а), спектр відбивання (b), та спектр поглинання (с) товстоплівкового еvmеланіну [11], виготовленого з коричнево-чорної овечої вовни.

Оптичне поглинання матеріалів має велике значення для вивчення оптично індуякованих переходів, а також для отримання цінної інформації про зонну структуру та енергетичну щільність. Експериментальні дослідження спектрів прозорості та поглинання еvmеланіну добутого з коричнево-чорної овечої вовни [11] (Рис. 2.1). Було виявлено, що товста плівка має високий коефіцієнт прозорості майже до 84 % в ІЧ-області спектра, а також дуже високе поглинання як в УФ, так і у видимій області спектру.

Значення коефіцієнта екстинкції досить слабо змінюється в широкому спектральному діапазоні від ближньої інфрачервоної до видимої області і має дуже малі значення в усьому розглянутому спектральному діапазоні.

Крім того, він швидко зростає зі зменшенням довжини хвилі на початку ультрафіолетової області в результаті збільшення поглинання і має пік майже при 500 нм.

Детальне визначення характеристик поглинання еvmеланіну у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній областях електромагнітного спектра може надати багато можливостей для використання цього пігменту в електроніці.

2.2. Парамагнетизм у меланіні

У 1954 році було виявлено, що природний меланін демонструє чіткий пік з g -фактором, що наближається до 2 [9], в електронному спіновому резонансі (ЕСР), який приписується радикалам, захопленим цим пігментом. Відтоді стало добре відомо, що природний меланін може проявляти парамагнетизм. Щоб пояснити походження вільних радикалів у меланіні, було зроблено припущення, що він поводить себе як одновимірний напівпровідник, в якому протони діють як пастки.

Тип вільних радикалів у меланіні залежить від кількох факторів, таких як рН, температура, ступінь гідратації та ультрафіолетове або видиме опромінення. Крім того, повідомляється, що концентрація вільних радикалів сильно залежить від концентрації відновників, окислювачів та іонів металів у навколишньому середовищі.

Незважаючи на те, що про парамагнітні властивості меланіну повідомлялося ще на початку 1950-х років, його походження досі не до кінця зрозуміле. Експериментальні дослідження показують, що меланін має два парамагнітні центри. Перший має g -фактор приблизно 2,003 і широко спостерігається в кислому середовищі або в порошок меланіну. Цей центр мало залежить від температури та рН і був названий вуглецево-центрованим радикалом.

Другий центр має g -фактор приблизно 2,005 з сильною залежністю від рН і називається вільним радикалом семіхінону. Наявність цих центрів була за допомогою DFT-підходу (оцінки g -факторів і констант гіпертонкої взаємодії). Теоретичні розрахунки підтвердили, що в структурі меланіну є щонайменше два різних парамагнітних центри з різними g -факторами.

2.3. Провідність в меланіні

На біоелектричний потенціал меланіну вказували на початку 1970-х років, коли напівпровідникову поведінку меланіну пояснювали за допомогою теорії аморфних напівпровідників. Завдяки широкому π -з'єднанню електрони делокалізуються по всьому полімеру. Однак меланін також має високу щільність пасткових станів, що виникають через структурну неупорядкованість, різні енергетичні рівні складових субодиниць і присутність радикальних іонів. Пастки індукують локалізацію носіїв заряду, завдяки чому в полімері існують лише кишені мобільних електронів.

Ефективна «оптична щілина» для меланінів була розрахована на рівнях від 1,7eV до 3,4 eV [11, 9]. Дослідження показали, що провідність у меланіні зумовлена 2 типами переносу заряду: негативно зарядженими носіями (дірками), та іонами, однак це все ще є предметом інтенсивних наукових дискусій

Багато досліджень підтверджують вплив води на провідність [8, 14]. Зокерма повідомляється про експотенціальне зростання провідності з рівнем гідратації. Однак нещодавня робота повідомляє про найвищу провідність, коли-небудь зафіксовану у вакуумно-відпалених (безводних) плівках еvmеланіну 318 См/см [10], що було обґрунтовано реорганізацією зв'язків, що призводить до перекриття π -електронної щільності сусідніх упакованих ланцюгів і делокалізації їхніх електронних хвильових функцій.

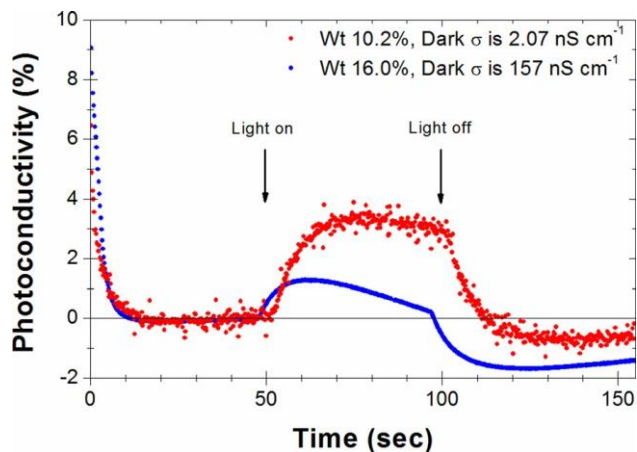


Рисунок 2.3 – Фотопровідність у меланіні [14].

Провідність значною мірою залежить від структури самого меланіну. Меланін складається з великої кількості олігомерів, а його структура може змінюватись в залежності від факторів навколишнього середовища, під час полімеризації. Тому його фізичні властивості, в тому числі і провідність буде змінюватись в залежності від дослідного зразку. Варто зауважити, що більшість досліджень пов'язані з евмеланіном, в той час як про інші види меланіну згадують рідше, що ще раз говорить про актуальність вивчення його властивостей.

2.4. Меланін у фотовольтаїці

Завдяки широкосмуговому поглинанню в УФ діапазоні, технологічності розчинів і низькій вартості, застосування меланіну у фотоелектричних пристроях привернуло до себе увагу. Використання евмеланіну у фотовольтаїці все ще перебуває на зародковому етапі, і є лише кілька повідомлень про застосування цієї речовини в активному шарі сонячних елементів. На рисунку 2.4 представлено бажане вирівнювання енергетичних рівнів для органічно-неорганічного гібридного гетеропереходу, в якому найнижча незайнята молекулярна орбіталь (lumo) донора електронів (органічного напівпровідника) розташована вище зони провідності акцептора (неорганічного напівпровідника), в той час як найвища зайнята молекулярна орбіталь донора (homo) розташована вище краю валентної зони акцептора, щоб досягти ефективного розділення фотогенерованих носіїв.

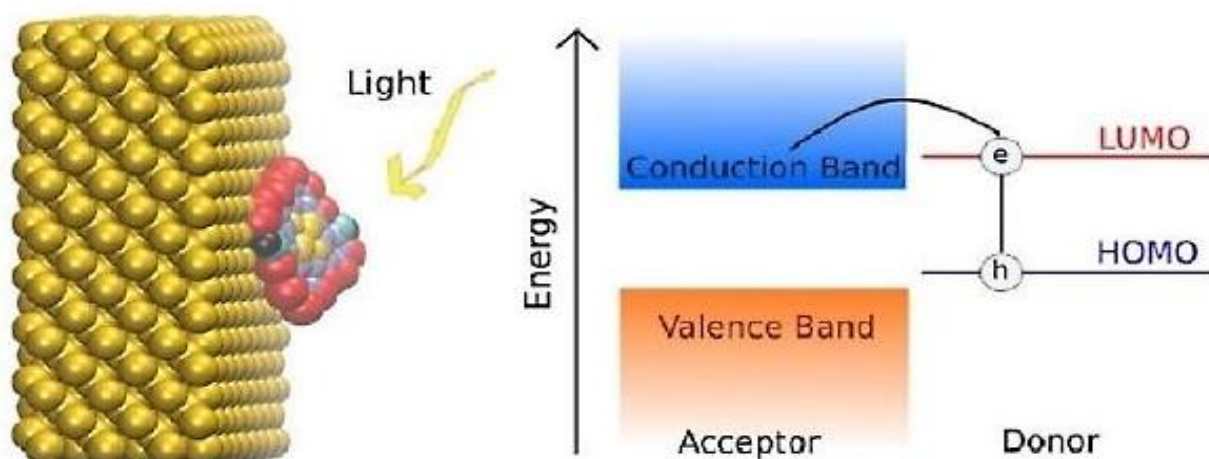


Рисунок 2.4 – Вирівнювання рівнів, що підходить для гетероперехідних фотоелектричних пристроїв [9].

На додаток до критерію вирівнювання зон, який повинен бути виконаний для отримання високих фотоелектричних характеристик, адгезія між донорним і акцепторним шарами також має велике значення, як необхідна умова для досягнення електронного контакту.

Щоб дослідити можливе застосування евмеланіну в сонячному елементі, були проведені комплексні дослідження вирівнювання зон і адгезійних властивостей 16 гібридів кремній-евмеланін, де кремній був акцептором, а евмеланін – донорним шаром.

Розрахунки адгезійних досліджень показали, що мономері з О-кінцевими групами впливають на енергію адгезії до поверхні кремнію і що молекули з більшою кількістю О-груп демонструють сильнішу адгезію до поверхні кремнію. Серед різних конфігурацій молекули з внутрішньо планарною структурою демонстрували сильнішу адгезію до поверхні кремнію. Крім того, дослідження вирівнювання смуг зон показали, що серед різних запропонованих моделей тільки планарні демонстрували належне вирівнювання.

Було висловлено припущення, що існує взаємозв'язок між взаємодією евмеланіну з підкладкою кремнію і бажаним вирівнюванням зон, оскільки молекули евмеланіну з планарною структурою мають тенденцію до сильного прилипання до

підкладки, демонструючи найсприятливіше вирівнювання зон для гібридного сонячного елемента.

Отриманий фотоелектричний пристрій освітлювався вольфрамовою галогенною лампою з максимальною інтенсивністю падаючого світла 20 мВт см⁻² (приблизно 0,2 Сонця).

Конфігурація пристрою є неоптимальною, оскільки жоден з контактних електродів не є прозорим, через що об'єм пристрою безпосередньо між контактами може отримувати лише розсіяні фотони, і більша частина струму збирається з периферійних областей. Тим не менш, об'ємні гетеропереходи евмеланін/p-Si показали дуже багатообіцяючі характеристики, які склалися з максимальної фотонапруги 0,15 В і максимального фотоструму 2,2 мА.

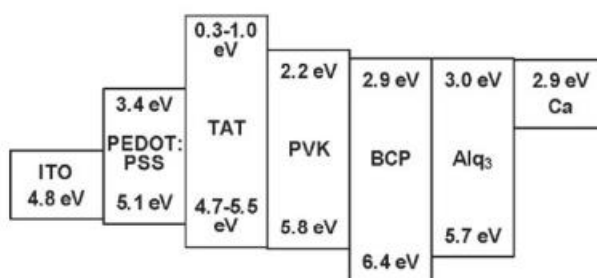
2.5. Меланін в OLED пристроях

Особливості евмеланіну, такі як водостійкість, адгезійні властивості та електронно-іонна провідність, зробили його можливим кандидатом для покращення характеристик органічних електронних пристроїв, таких як OLED.

Спроба покращити електропровідність та стабільність OLED на основі PEDOT:PSS шляхом змішування PEDOT:PSS з евмеланіном та створення стабільної плівки з використанням цих сумішей (Eu-PH плівки). Початкову суміш готували шляхом спінового нанесення тонких плівок із сумішей DHI та PEDOT:PSS у водно-ізопропанольних розчинах, що містили невелику кількість диметилсульфоксиду (ДМСО). Присутній у тонких плівках DHI був перетворений на евмеланін за допомогою індукованої аміаком твердофазної полімеризації. Підготовлена суміш дозволила отримати прозорі тонкі плівки, стабільні у водному середовищі (плівки Eu-PH демонстрували хорошу адгезію до підкладки навіть після 24 годин занурення у воду) і здатні покращити електронну провідність PEDOT:PSS.

Було досліджено три різні анодні матеріали, а саме PEDOT:PSS (PH 1000), ITO та EU-PH. Дослідження демонструють, що ефективність OLED з Eu-PH як робочим анодом порівнянна з OLED, які використовують ITO як робочий анод, з нижчою напругою ввімкнення, що пояснюється більш гладкою поверхнею та кращою інжекцією дірок з Eu-PH. Крім того, продуктивність Eu-PH OLED була дуже близькою до пристроїв на основі PH1000, що є дивовижним з огляду на те, що для формування тонкоплівкових анодів використовували вагове співвідношення 2:1 DHI до PEDOT:PSS.

a)



b)

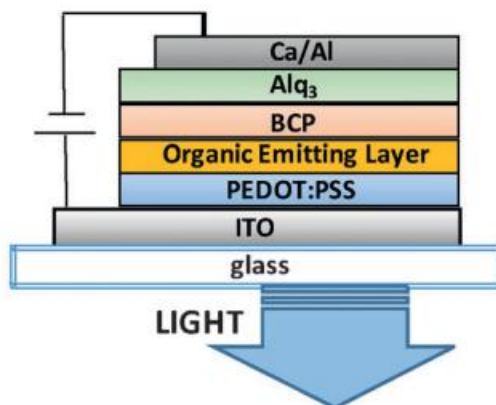


Рисунок 2.6 – Діаграма енергетичних рівнів (a) та OLED-структура (б) [16].

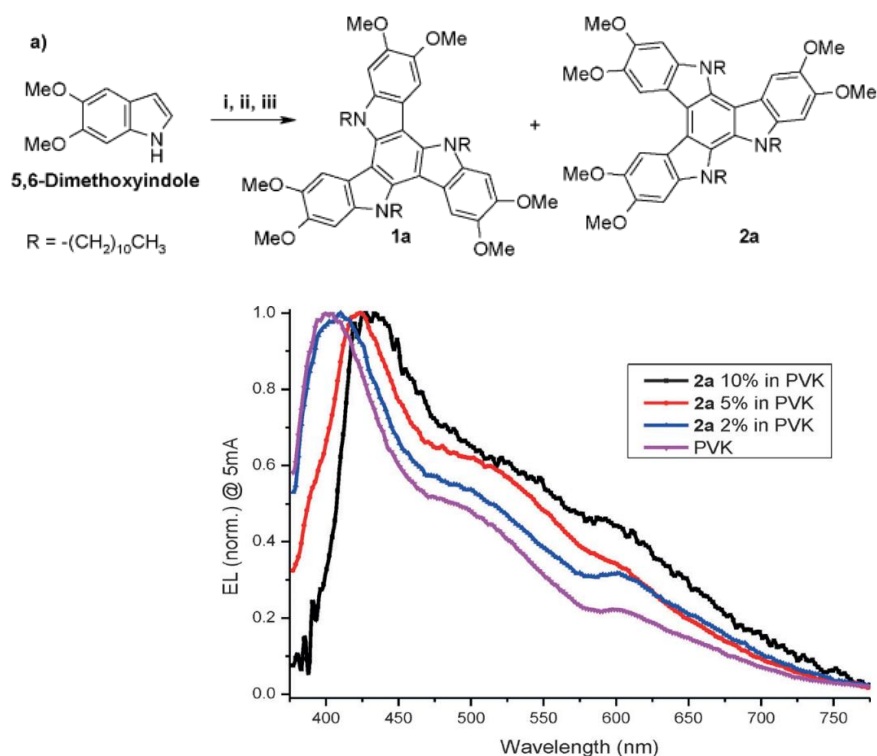


Рисунок 2.7 – Нормовані спектри електролюмінесценції, зняті при 5мА для OLED-пристроїв, виготовлених з використанням сумішей з різним відношенням 2a (ТАТ структура, малюнок вище) до PVK (полі-9-вінілкарбазол) в якості випромінюючого шару [16].

Також було виявлено, що окислювальна полімеризація 5,6-дигідроксиіндолів та споріднених гідроксиіндолів при $pH < 3$ відхиляється від звичайного шляху утворення евмеланіну і призводить до утворення сумішей симетричних та асиметричних триазатруксенів (ТАТ), які можна розділити та охарактеризувати за їхніми оптико-електронними властивостями. Дані показали, що асиметричні ізомери демонструють вищу квантову ефективність флуоресценції, менші гомо-люмінесцентні щілини, кращу однорідність плівок і більш чітку агрегативну поведінку, ніж симетричні аналоги [16], що свідчить про їх перспективне застосування в органічній електроніці.

Підвищена яскравість, яку демонструють OLED-пристрої, виготовлені з використанням сумішей синтезованих ТАТ у полі-9-вінілкарбазолі (рисунк 2.6), підтвердила потенціал асиметричного каркасу як нової універсальної платформи для світловипромінювальних матеріалів.

2.6. Меланін у ОЕСТ

Перетворення між іонними та електронними сигналами набуває все більшого значення для біоелектроніки, оскільки біологічні струми керуються іонами, тоді як струми в мікроелектронних пристроях в основному керуються електронами. Очікується, що змішані провідники, які можуть підтримувати як іонні, так і електронні струми, відіграватимуть важливу роль у таких іонно-електронних перетворювачах. Меланін, є таким змішаним провідником. У зв'язку з цим, пристроєм, запропонованим для евмеланіну, є його застосування як іонно-електронного перетворювача в ОЕСТ.

Метод виготовлення: спочатку за допомогою вакуумного термічного випаровування на попередньо очищену скляну підкладку осаджували вихідний і стоковий електроди Au (золото), потім осаджували шар PEDOT:PSS з розчину, потім шар евмеланіну осаджували методом спінового нанесення, а на останньому етапі поверх активного шару евмеланіну осаджували затворний електрод методом низькотемпературного термічного випаровування. У цьому ОЕСТ меланіновий затвор діяв для модуляції провідності каналу PEDOT:PSS. Оскільки і канал, і затвор є водорозчинними матеріалами, для формування шарів кожного з них зазвичай необхідна ортогональна обробка розчинником. Ключова технологічна інновація в роботі дослідників [9], яка усунула необхідність ортогональної обробки, полягала у використанні моношару гексаметилдисилазану (HMDS) поверх каналу, щоб запобігти повторному розчиненню PEDOT:PSS під час осадження меланіну з водного розчину.

Типові вхідні характеристики (графік I_d/V_{GS} для постійного V_{DS}) і вихідні характеристики (графіки I_d/V_{DS} для різних постійних значень V_{GS}) виготовлених транзисторів були виміряні на повітрі, і результати показані на рисунку 2.8. З рисунку 2.8 (В) чітко видно, що при зсуві затвора, рівному нулю, виготовлений ОЕКТ-пристрій перебував у включеному стані, а при подачі невеликої позитивної напруги (1 В) пристрій вимикався.

Провідність в PEDOT:PSS забезпечується переважно рухливими дірками, які компенсуються нерухомими негативними іонами в полімерній основі для збереження зарядової нейтральності. Електрична поведінка, що спостерігається в ОЕКТ, пояснюється тим, що позитивне зміщення затвора відштовхує позитивні іони (протони) в шарі евмеланіну і змушує ці позитивні іони інжектуватися в основу PEDOT:PSS, легуючи її і зменшуючи концентрацію дірок, що призводить до зменшення струму витоку-стоку.

Подальше дослідження залежності чутливості виготовленого приладу від вмісту вологи проводилося шляхом зміни парціального тиску водяної пари в середовищі ОЕКТ, що вимагало використання більш гнучкого рідкометалевого евтектичного затворного контакту сплаву Ga-In замість золотого електрода.

З рисунку 2.8 (С) чітко видно, що в сухому середовищі (парціальний тиск водяної пари 0 мбар) прилад не демонструє транзисторної поведінки. Збільшення парціального тиску водяної пари (з 8 мбар до 18 мбар) призвело до зменшення напруги вимикання транзистора, оскільки в шарі меланіну затвора легше утворюється безперервна перколяційна мережа для протонної провідності. Великий гістерезис в електричних характеристиках пристроїв (рис. 2.8 В і С) є типовим для транзисторів, в яких домінує рух іонів, а не тільки дірок, завдяки чому цей транзистор є електрохімічним польовим транзистором. Ці вимірювання чітко демонструють, що гідратаційна залежність електричної поведінки евмеланіну має важливе значення для оптимальної роботи ОЕКТ.

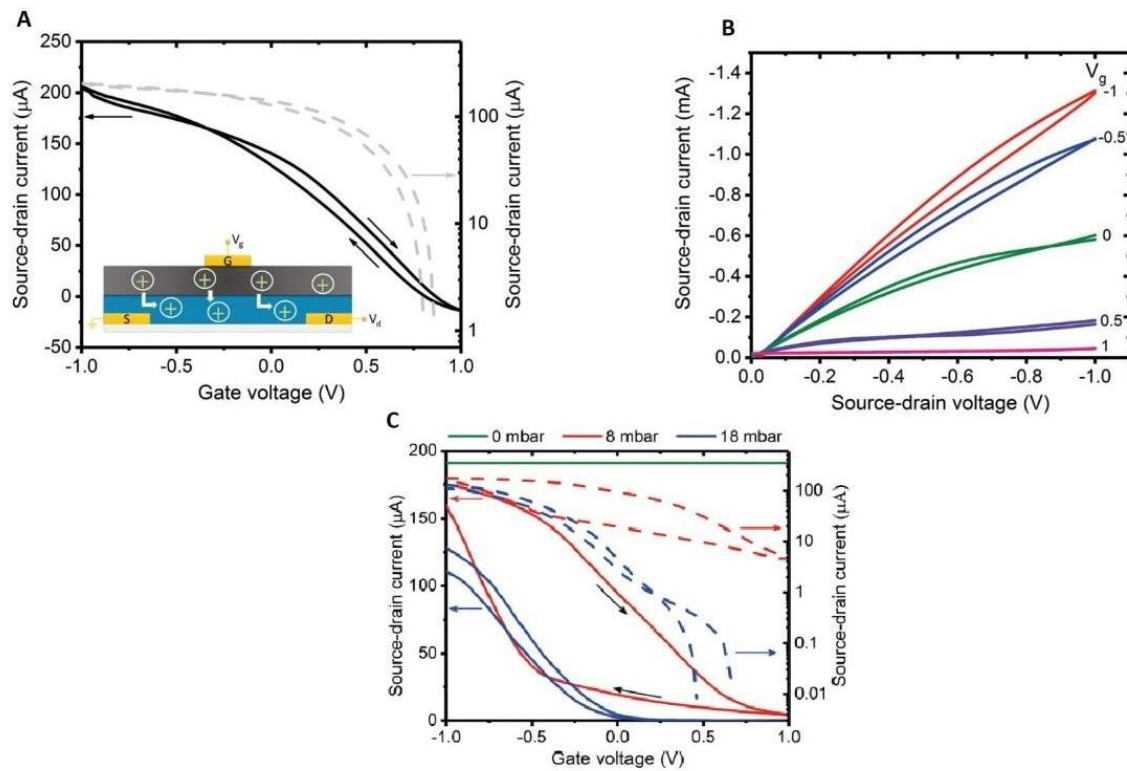


Рис. 2.8 – ОЕСТ з використанням меланіну. (А) Вимірювання струму стоку як функції напруги на затворі при зміщенні стоку 100 мВ (В) Струм стоку як функція зміщення стоку та (С) Поведінка виготовленого ОЕСТ під середовища з різним парціальним тиском водяної пари [9].

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ШАРІВ МЕЛАНІНУ

3.1. Отримання зразків

Для виготовлення зразків був використаний меланін добутий з рослинних матеріалів [15]. Зразки отримувалися крапельним нанесенням розчину меланіну, на предметне скло (рисунок 3.1). Всього було виготовлено 4 зразка для досліджень, які відрізняються ступінню гідратації та товщиною плівки.

Табл. 3.1. Виготовлені зразки та їх параметри

Назва зразку	Опис	Товщина, мкм
Зразок №1 «10:0»	Чистий меланін. Гідратація відсутня.	3
Зразок №2 «8:2»	Розведення 8 до 2. Ступінь гідратації 20%.	3
Зразок №3 «5:5»	Розведення 5 до 5. Ступінь гідратації 50%.	2
Зразок №4 «1:9»	Розведення 1 до 9. Ступінь гідратації 90%.	0,26

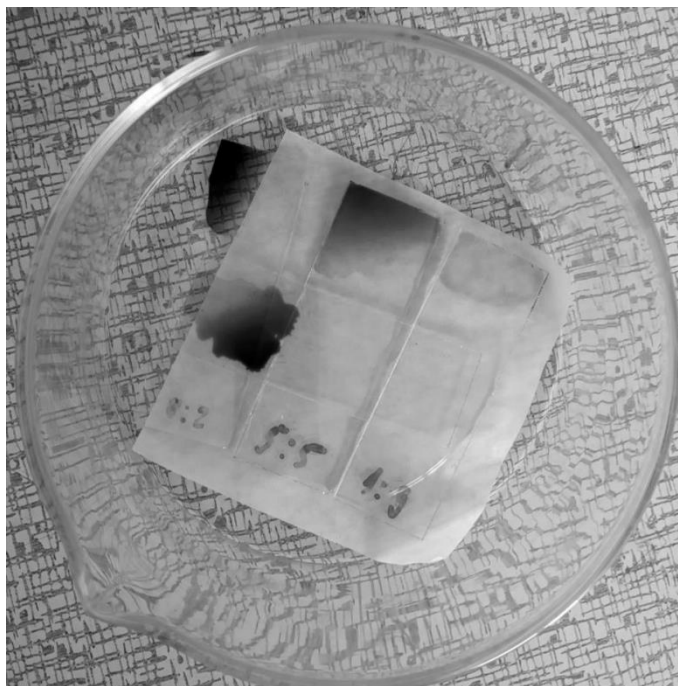


Рисунок 3.1 – Зразки меланіну, що були виготовлені

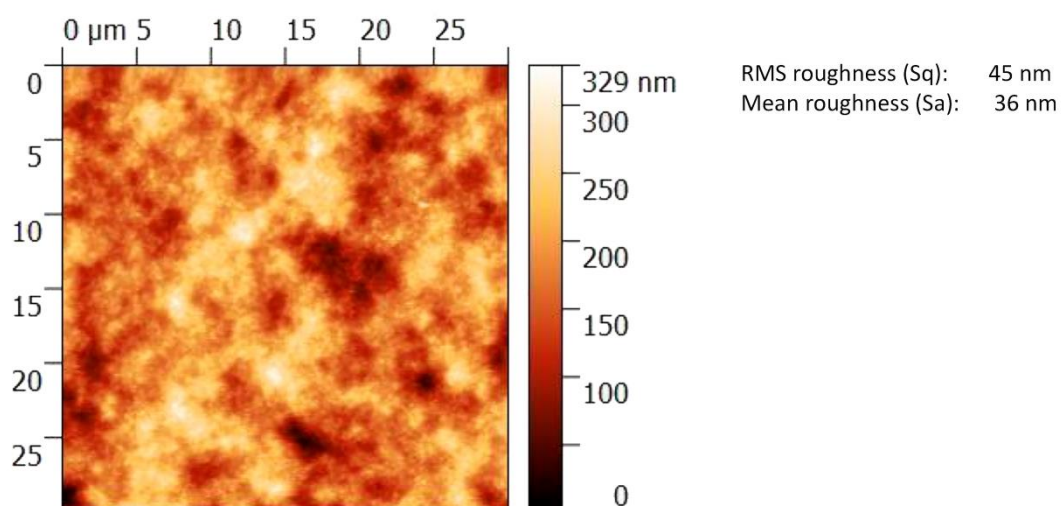


Рис. 3.2 – АСМ-скан плівки меланіну на склі (30х30 мкм)

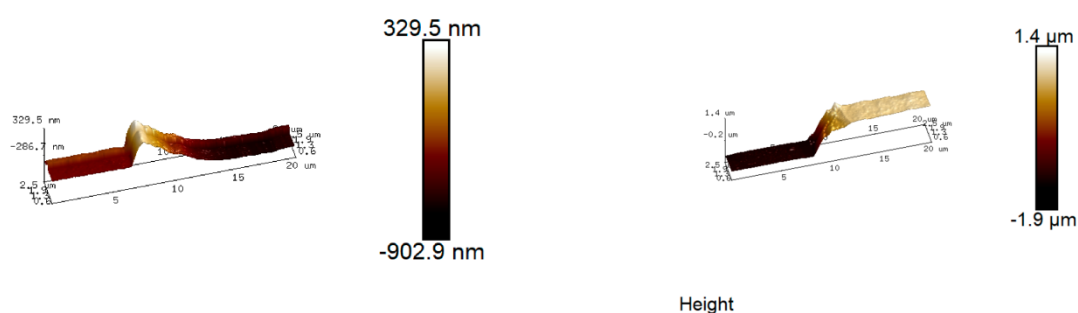


Рис. 3.1.3 – Товщина плівки зразків в 3D

Товщина плівки варіюється від $\sim 0,26$ мкм (скан ліворуч, зразок 1:9) в найпрозорішій області до 2 мкм (скан праворуч, зразок 5:5) в області із «середньою» прозорістю і більше – в найтемніших областях. Максимальна товщина плівки > 3 мкм (зразок 8:2, в процесі вимірювань не вистачало ходу сканера по вертикалі для визначення висоти сходинки).

3.2. Спектр прозорості світла

Спектр прозорості світла є одним з методів опису оптичних властивостей напівпровідника, зокрема і меланіну. Він дозволяє побачити залежність прозорості матеріалу від довжини хвилі світла, яким він опромінюється, а також визначити коефіцієнт заломлення та діелектричну проникність. В нашому випадку спектр прозорості показує співвідношення інтенсивності опорного променя (через чисте скло) до інтенсивності променя через зразок меланіну. Дані були виміряні приладом 4802 UV/VIS DOUBLE BEAM SPECTROPHOTOMETER (Unico)

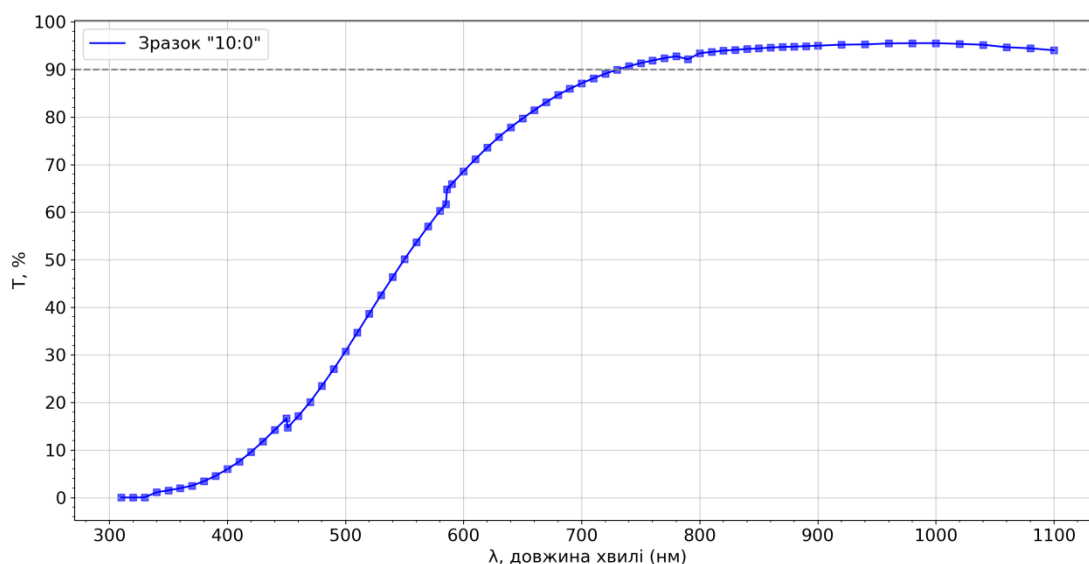


Рисунок 3.3 – Спектр прозорості зразка №1. Розведення «10:0»

З рисунку 3.3 видно, що коефіцієнт прозорості T , монотонно зменшується зі зменшенням довжини хвилі. Найбільше значення прозорості дорівнює 95,5% (1000 нм). Варто зауважити, що коефіцієнт прозорості є достатньо високим в діапазоні від 720 до 1100 нм. І сильно зменшується в УФ і ближній частині видимого спектру.

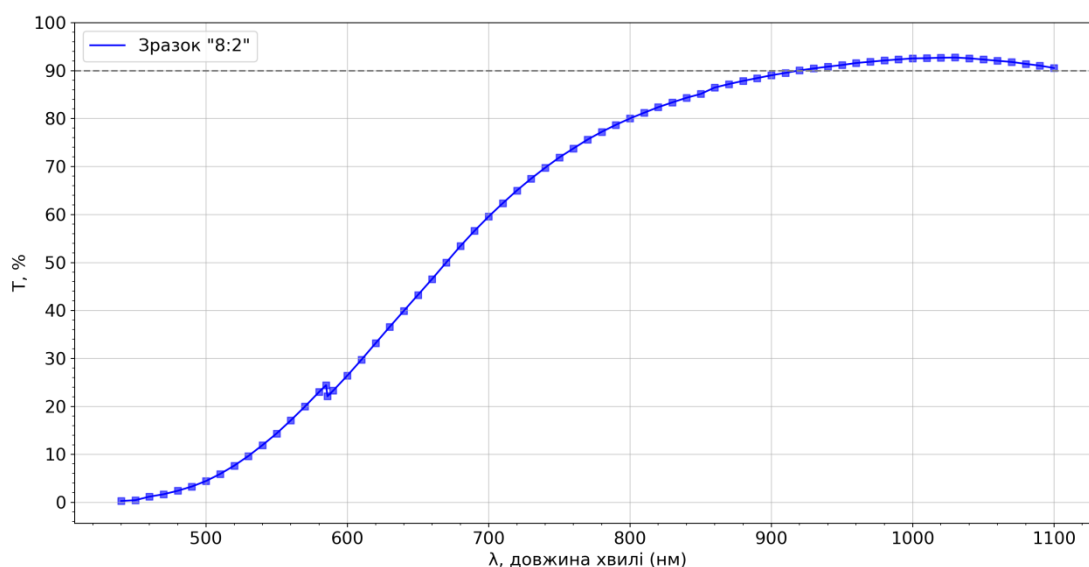


Рисунок 3.4 – Спектр прозорості зразка №2. Розведення «8:2»

З рисунку 3.4 видно, що коефіцієнт прозорості T , так само монотонно зменшується. Найбільше значення прозорості дорівнює 92,7% (1030 нм). Він є достатньо високим в діапазоні від 900 до 1100 нм. І майже дорівнює 0%, починаючи з 440 нм і нижче

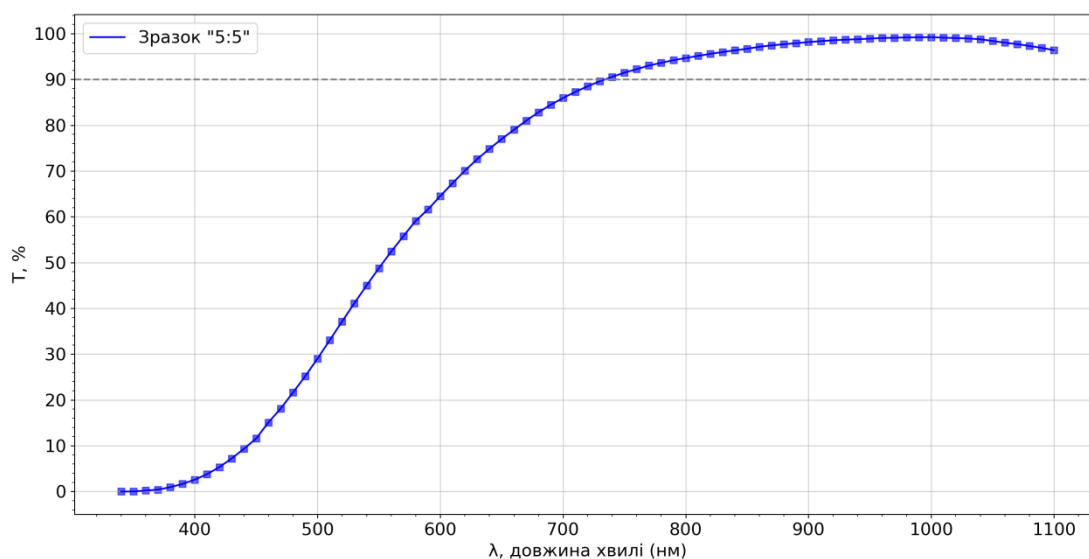


Рисунок 3.5 – Спектр прозорості зразка №3. Розведення «5:5»

З рисунку 3.5 видно, так само видно, що коефіцієнт прозорості T , монотонно зменшується зі зменшення довжини хвилі. Найбільше значення прозорості дорівнює 99,2% (1000 нм). Коефіцієнт прозорості є достатньо високим в діапазоні від 720 до 1100 нм. Майже дорівнює 0%, починаючи з 380 нм і нижче.

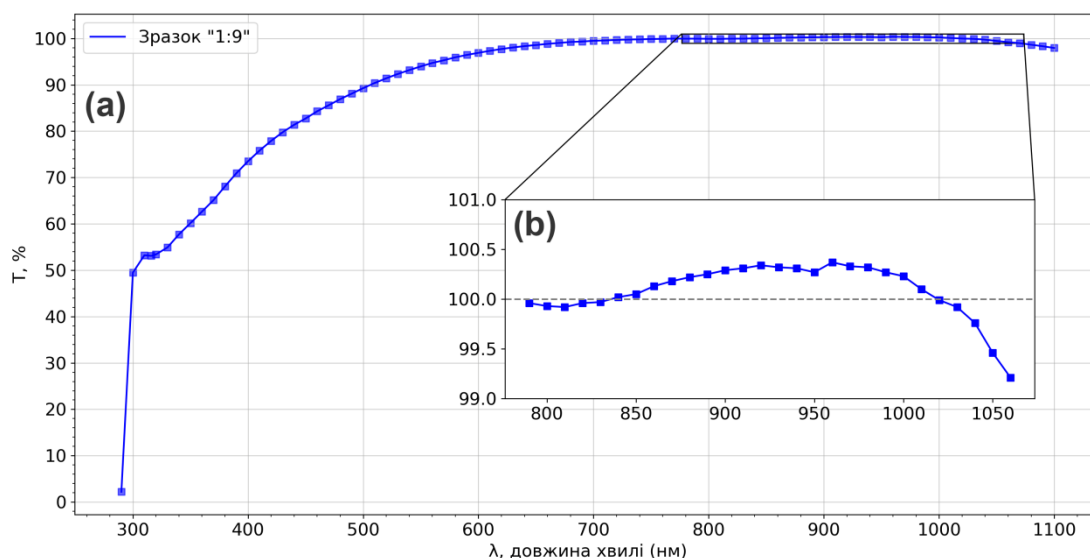


Рисунок 3.6 – Спектр прозорості зразка №4. Розведення «1:9»

З рисунку 3.6 видно, що спектр прозорості для зразка №4 відрізняється від трьох попередніх ширшим діапазоном. Він є достатньо високим в діапазоні від 500 до 1100 нм, а в діапазоні від 310 до 400 нм все ще залишається на рівні 53-73,5%. Що каже про його неповне поглинання в цьому діапазоні, і робить відмінним від інших зразків.

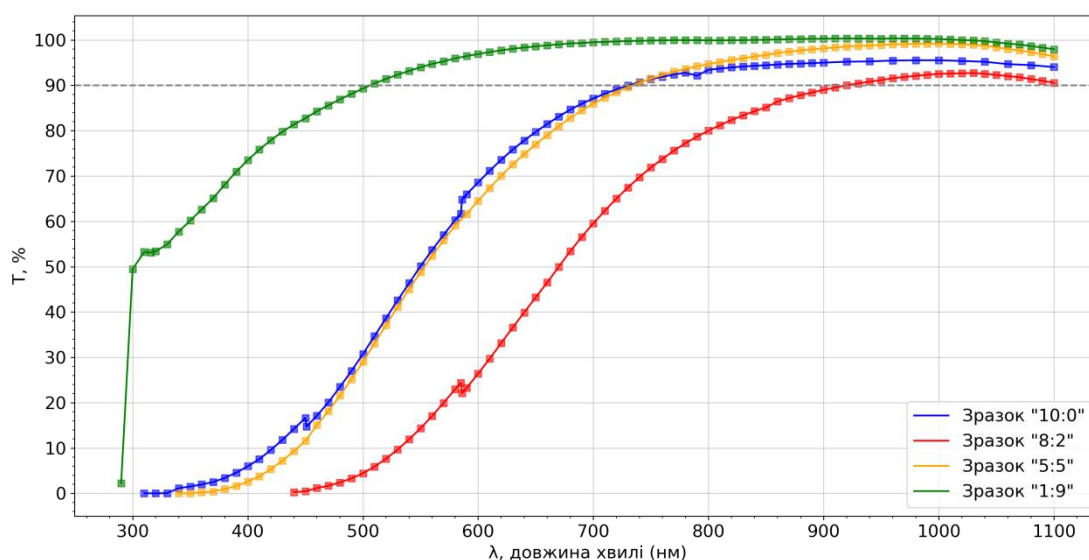


Рисунок 3.7 – Спектри прозорості усіх зразків.

Порівнюючи усі спектри, можемо помітити, що рівень гідратації та товщина зразка, впливають на вид спектру, та на його ширину, і коефіцієнт прозорості. Зокрема, зразки з розведенням «10:0» та «8:2» мають однакову товщину, але різний рівень гідратації. Зразок з більшим рівнем («8:2»), має вужчий спектр прозорості, і найбільший діапазон непрозорості, від 440 нм та нижче. А зразок з чистим меланіном, такої ж товщини показує більш ширший діапазон прозорості, та більший коефіцієнт. Що настановує на висновок, що рівень гідратації зменшує здатність зразка пропускати світло, та підсилює поглинання в УФ та частині видимого спектру.

Зразки з розведенням «10:0» та «5:5» мають різну товщину 3 мкм та 2 мкм відповідно, однак рівень гідратації другого зразка на 50% більший. Тим не менш, з рисунку 3.7 можна побачити високу схожість двох спектрів. Залежність від довжини хвилі майже однакова, проте коефіцієнт прозорості для зразка «5:5» трохи більший. Враховуючи попередній аналіз, можемо зробити висновок, що менша товщина зразка збільшує діапазон прозорості, однак в цьому випадку це нівелюється більшим рівнем гідратації.

Зразок «1:9» має найширший спектр прозорості, та найбільший коефіцієнт пропускання. Знов ж таки, спираючись на попередні висновки, такий спектр здається логічним, адже товщина зразка в 11 разів менша за зразок «8:2», а рівень гідратації на 70% більший. Варто зауважити, що для цього зразка в діапазоні від 840 до 1030 нм спостерігається ефект «просвітлення», тобто коефіцієнт прозорості T , перевищує 100% і досягає максимального значення 100,3% на довжині хвилі 960 нм. Оскільки в даному випадку, спектр прозорості це співвідношення інтенсивностей опорного променя та променя через зразок меланіну, то явище «просвітлення» тут каже про менший коефіцієнт відбиття світла. Максимально досягнута прозорість зразків, була показана в таблиці 3.2.

Доречно провести порівняння спектру зразка «8:2» (рисунок 3.8 а) та спектру товстої плівки евмеланіну [11] (рисунок 3.8 б). Відомо що зразок із літератури має товщину 5,7 мкм, що в 1,9 разів більше ніж наш зразок, який має на 20% більший рівень гідратації. Тим не менш, спектри мають схожий вигляд.

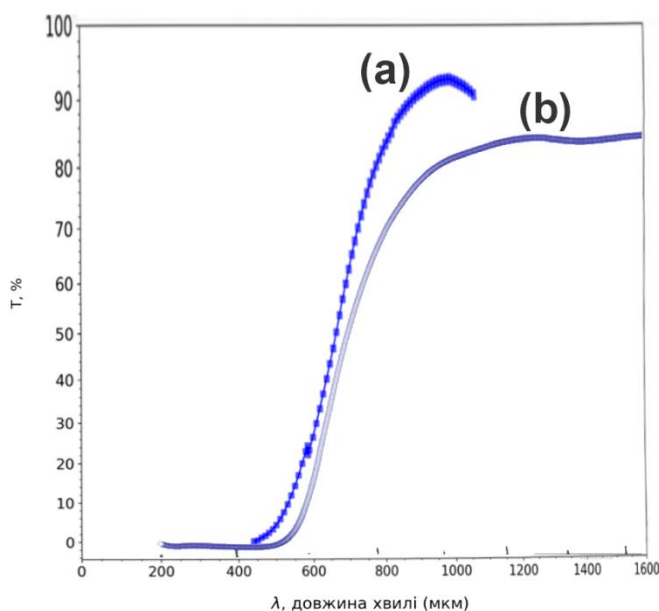


Рисунок 3.8 – Порівняння спектру прозорості зразка №2 з розведенням «8:2» (а), до зразка товстої плівки евмеланіну з джерела – 11 (b).

Як бачимо наш зразок має більший рівень пропускання на вищих довжинах хвилі 92,7%, до 84%. Можемо підтвердити, що різний тип меланіну – має різні спектри прозорості, а товщина плівки та рівень гідратації визначають загальний вид спектру.

Таблиця 3.2. Максимальна прозорість зразків та довжина хвилі, на якій вона була зафіксована

Зразок	Максимальна прозорість, %	Довжина хвилі, нм
№1, «10:0»	95,5	1000
№2, «8:2»	92,7	1030
№3, «5:5»	99,2	1000
№4, «1:9»	100,37	960

3.3. Спектр поглинання світла

Спектр поглинання є також одним з ключових методів опису оптичних властивостей напівпровідників. Знаючи його, можна визначити край власного поглинання та ширину забороненої зони. Енергія активації (ширина забороненої зони) визначається за наступною формулою:

$$\Delta E_0 = \frac{hc}{\lambda_k} = \frac{1,242}{\lambda_k} \quad (3.1)$$

де h – постійна Планка; c – швидкість світла; λ_k – край власного поглинання зразка. Оптична товщина зразка визначається за законом Ламберта-Бугера:

$$\alpha_\lambda d = \ln(\Phi_\lambda(0)/\Phi_\lambda(x = l_\lambda)) \quad (3.2)$$

де $\Phi_\lambda(0)$ - інтенсивність потоку на поверхні зразка; I_λ - відстань, на якій паралельний монохроматичний потік світла слабшає в e -раз (2,7 рази) називається пробігом фотонів; d - товщина зразка. Параметр α_λ називається показником поглинання, а $\alpha_\lambda d$ - оптичною товщиною.

Розрізняють два граничні випадки:

$\alpha_\lambda d \gg 1$ - оптично товстий зразок

$\alpha_\lambda d \ll 1$ - оптично тонкий зразок

У оптично товстому зразку потік поглинається повністю, поглинання істотно нерівномірне по товщині. У оптично тонкому зразку поглинання незначне і практично рівномірне по товщині. З урахуванням того, що:

$$\Phi_\lambda(0) \sim U_\lambda(0), \Phi_\lambda(d) \sim U_\lambda(d)$$

де $U_\lambda(0)$ і $U_\lambda(d)$ - сигнали фотоприймача, що відповідають світловим потокам, які падають і проходять через зразок відповідно, розрахункова формула для оптичної товщини зразка (2.2) матиме вигляд:

$$\alpha_\lambda d = \ln(U_\lambda(0)/U_\lambda(d)) \quad (3.3)$$

Для вимірювання спектрів поглинання використовувалася дослідна установка, схема якої представлена на рисунку 3.9. Значення $U_\lambda(0)$ було виміряно окермо, як спектр опорного зразка (чистого скла). На основі вимірянних значень було побудовано графіки.

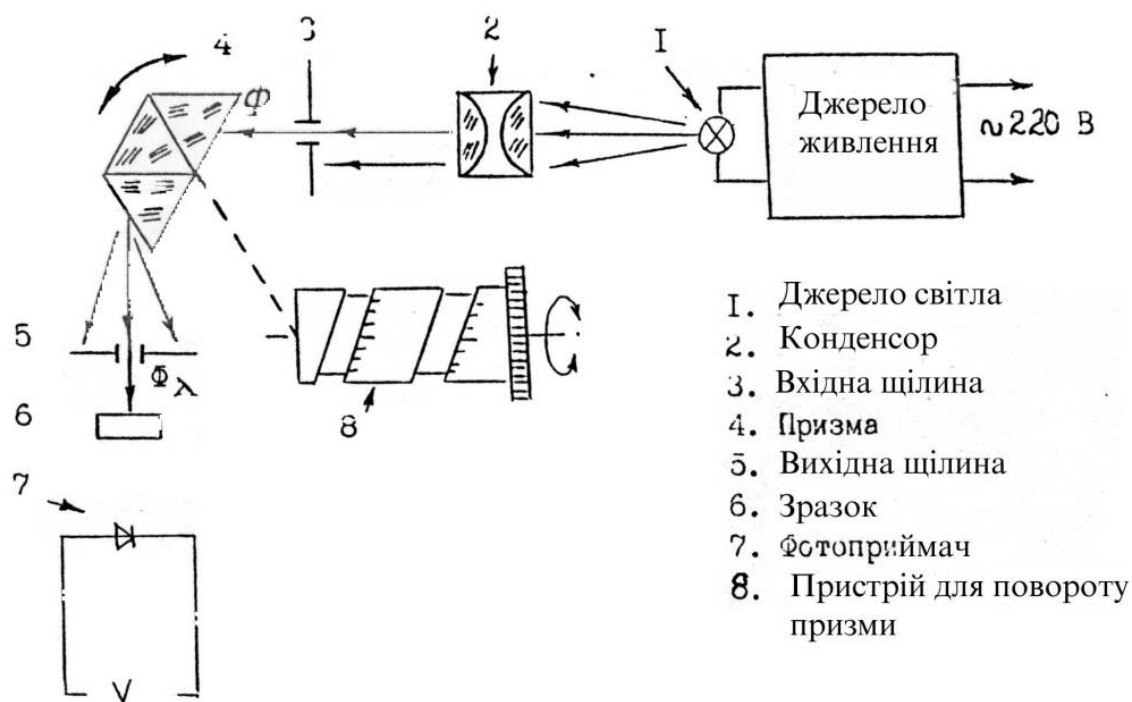


Рисунок 3.9 – Функціональна схема вимірювального станду [13]

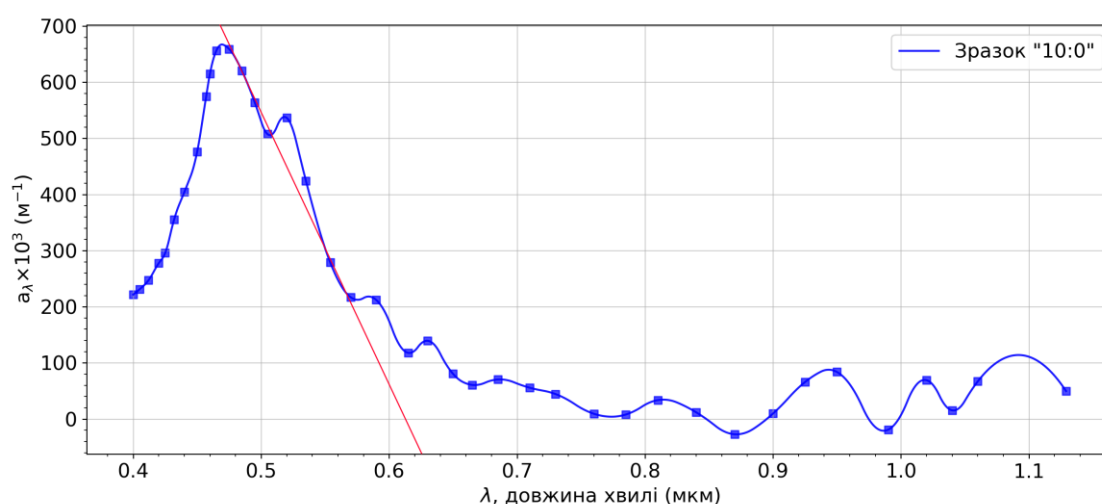


Рис. 3.10 – Спектр поглинання зразка №1. Розведення «10:0»

З рисунку 3.10 видно, що коефіцієнт поглинання зразка №1 росте в ближній частині видимого спектру і досягає максимуму $659 \cdot 10^3$ на довжині хвилі 475 нм, а потім спадає. Край власного поглинання на довжині хвилі 0,622 мкм, що за формулою (3.1) дорівнює 1,99 еВ.

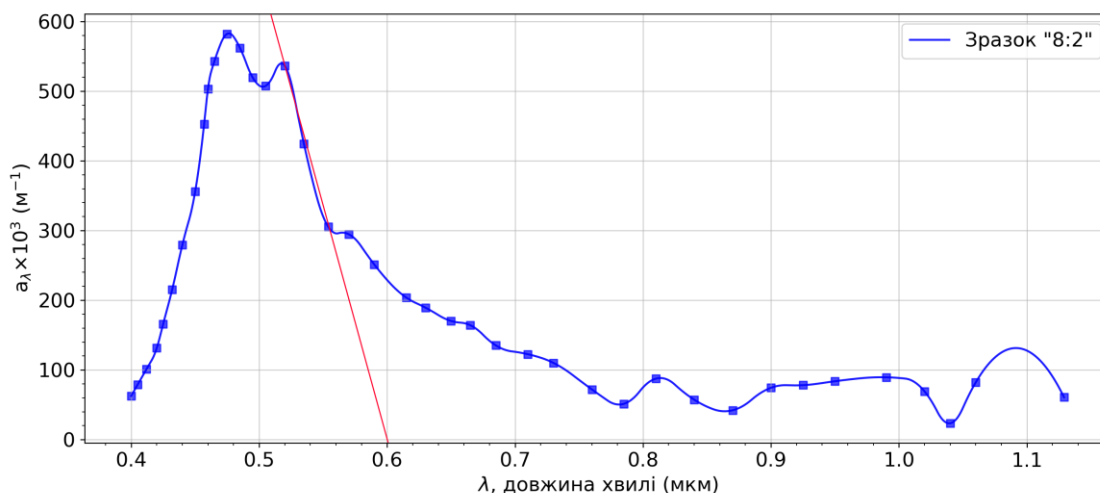


Рисунок 3.11 – Спектр поглинання зразка №2. Розведення «8:2»

З рисунку 3.11 видно, що коефіцієнт поглинання зразка №2 росте в ближній частині видимого спектру і досягає максимуму $582 \cdot 10^3$ на довжині хвилі 475 нм, що менше ніж у попереднього зразка, а потім спадає. Край власного поглинання на довжині хвилі 0,6 мкм, що за формулою (3.1) дорівнює 2,07eВ.

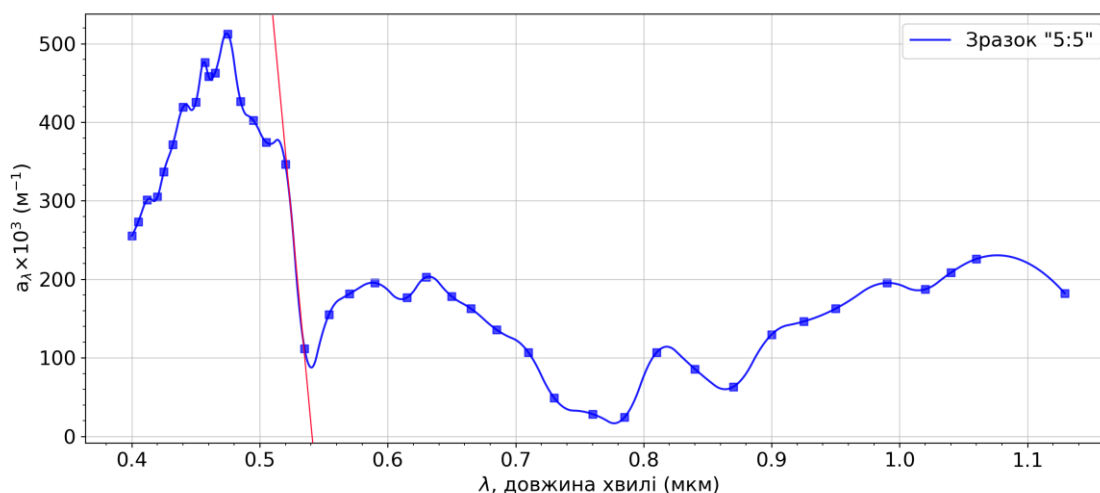


Рисунок 3.12 – Спектр поглинання зразка №3. Розведення «5:5»

З рисунку 3.12 видно, що спектр поглинання третього зразку, так само, як і два попередніх, росте в ближній частині видимого спектру і досягає максимуму $512 \cdot 10^3$ на довжині хвилі 475 нм, а потім спадає. Край власного поглинання на довжині хвилі 0,54 мкм, що дорівнює 2,3еВ.

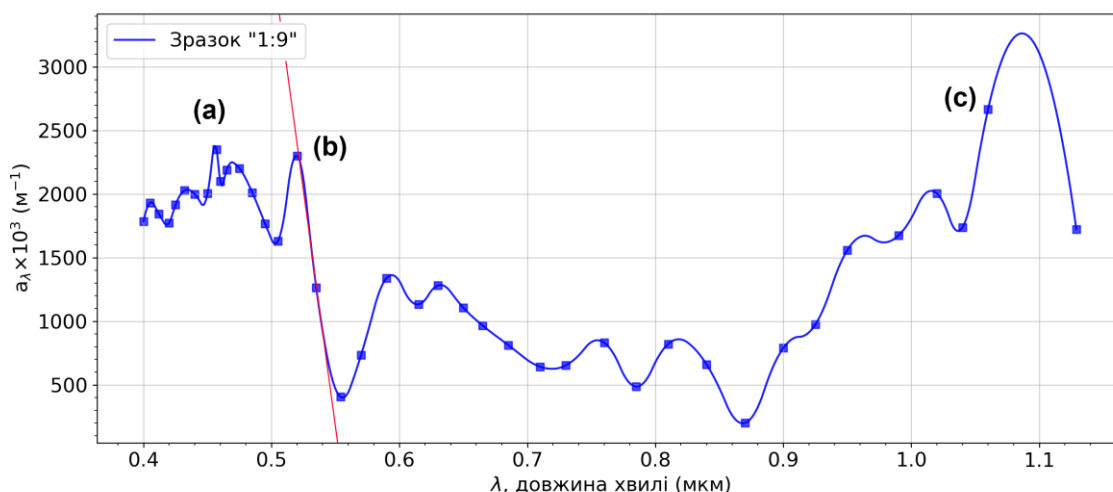


Рисунок 3.13 – Спектр поглинання зразка №4. Розведення «1:9»

З рисунку 3.13 видно, що спектр поглинання четвертого зразку, дещо відрізняється від попередніх. Першим, що кидається в очі – пік поглинання в області 1060 нм (рисунок 3.13 с). Це можна пояснити тим, що насправді оптична товщина цього зразку не досягає одиниці на всьому діапазоні хвиль (рисунок 3.14), що каже про те, що цей зразок погано поглинає світло. Особливо це видно в УФ та ближній частині видимого спектру, де оптична товщина менша за ніж в області 1060 нм. Не дивлячись на це, загальний вид спектру схожий на попередні. Коефіцієнт поглинання росте в ближній частині видимого спектру і досягає максимуму $2350 \cdot 10^3$ на довжині хвилі 457 нм. Край власного поглинання на довжині хвилі 0,545 мкм, що дорівнює 2,27еВ.

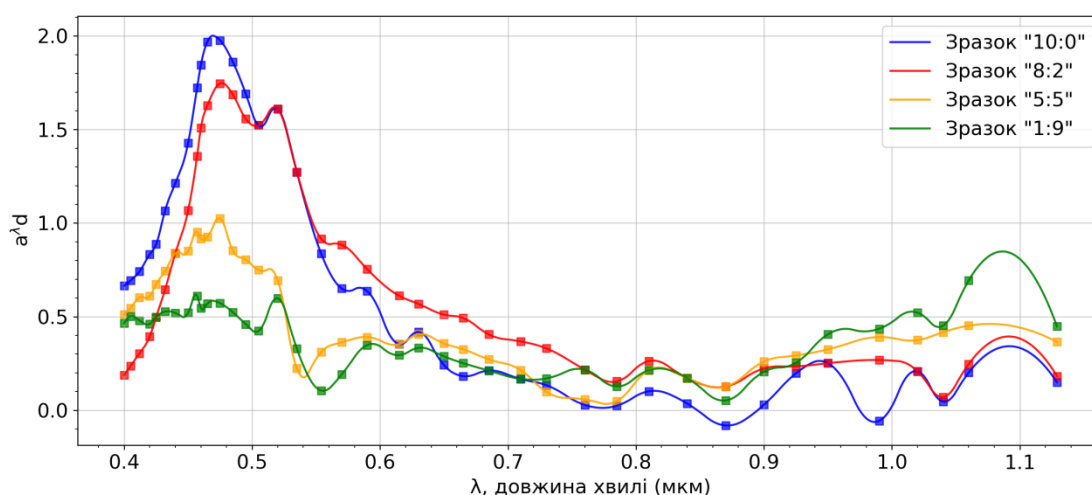


Рисунок 3.14 – Спектр оптичної товщини усіх зразків

Порівнюючи оптичну товщину усіх зразків (рисунок 3.14), можна помітити, що край власного поглинання зразків «10:0» та «8:2» майже однаковий. При тому що в них однакова товщина, а рівень гідратації малий і відрізняється на 20%. Схожі залежності можна побачити і для зразків «5:5», «1:9», хоча вони мають велику різницю у товщині, а рівень гідратації великий і відрізняється на 40%. Таким чином, можна зробити висновок, що рівень гідратації вносить більше впливу ніж товщина плівки. При цьому зразки з більшим рівнем гідратації мають більшу ширину забороненої зони від 2,27еВ до 2,3еВ, а з меншим – менше ніж 1,99еВ до 2,07еВ.

Ширина забороненої зони товстої плівки евмеланіну з джерела – 11 має значення 1,24еВ, при тому, що її рівень гідратації дорівнює 0%, а товщина 5,7 мкм. Проте, цей зразок має й іншу молекулярну структуру. Тим не менш, найближча за значенням ширина забороненої зони у зразка з «чистим» меланіном (0% гідратації), що дорівнює 1,99еВ.

Коефіцієнт поглинання був розрахований як відношення оптичної товщини до товщини зразка. Перші три зразки показують тенденцію зменшення коефіцієнту поглинання з рівнем гідратації від $659 \cdot 10^3$ до $512 \cdot 10^3$, при тому, що всі три зразки мають найбільше поглинання на довжині хвилі 475 нм. Четвертий, найтонший зразок, відповідно має найбільший коефіцієнт поглинання $2350 \cdot 10^3$.

Для того щоб більше зрозуміти співвідношення між спектром поглинання та спектром прозорості на рисунку 3.15 були зображені нормовані спектри зразка №2, 3, 4.

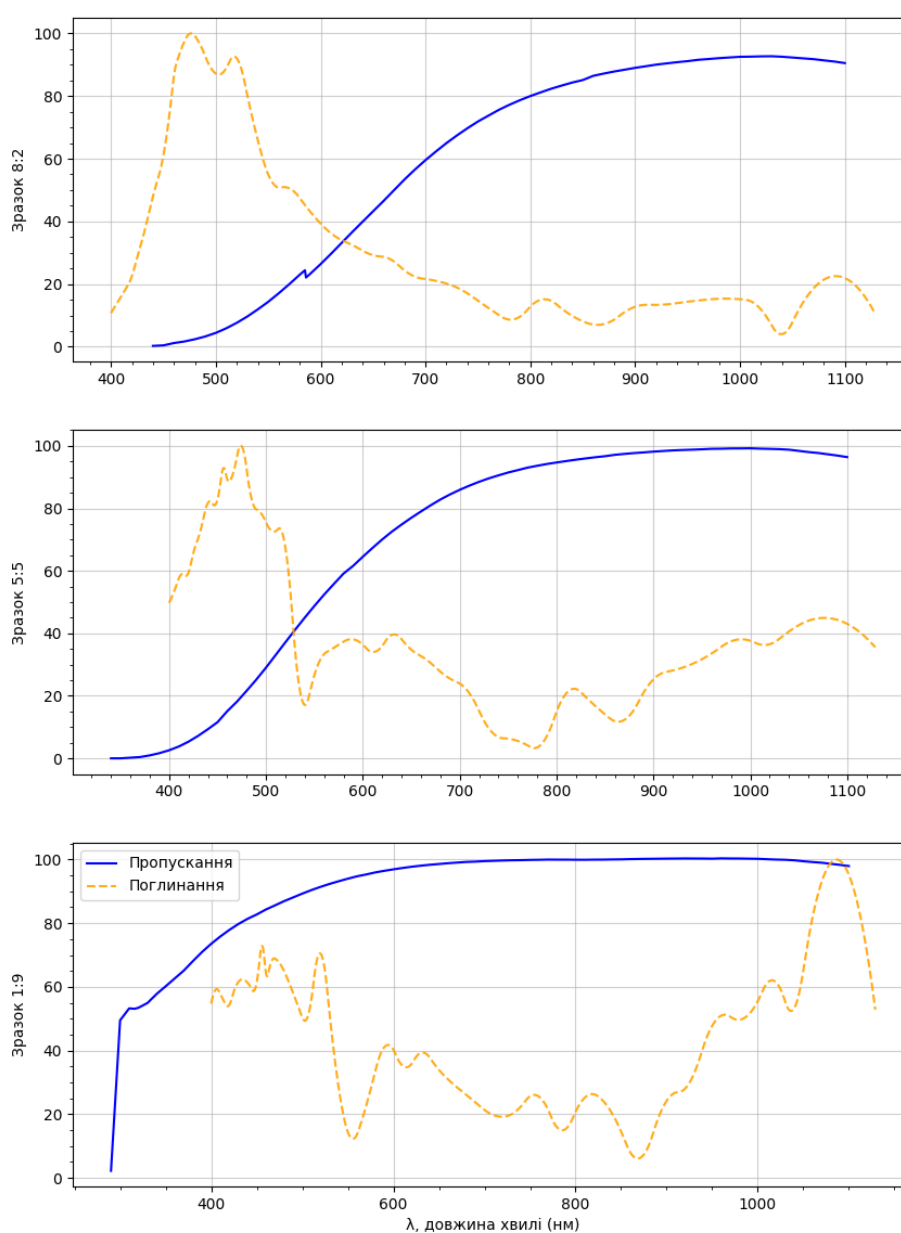


Рисунок 3.15 – Нормовані спектри пропускання/прозорості трьох зразків.

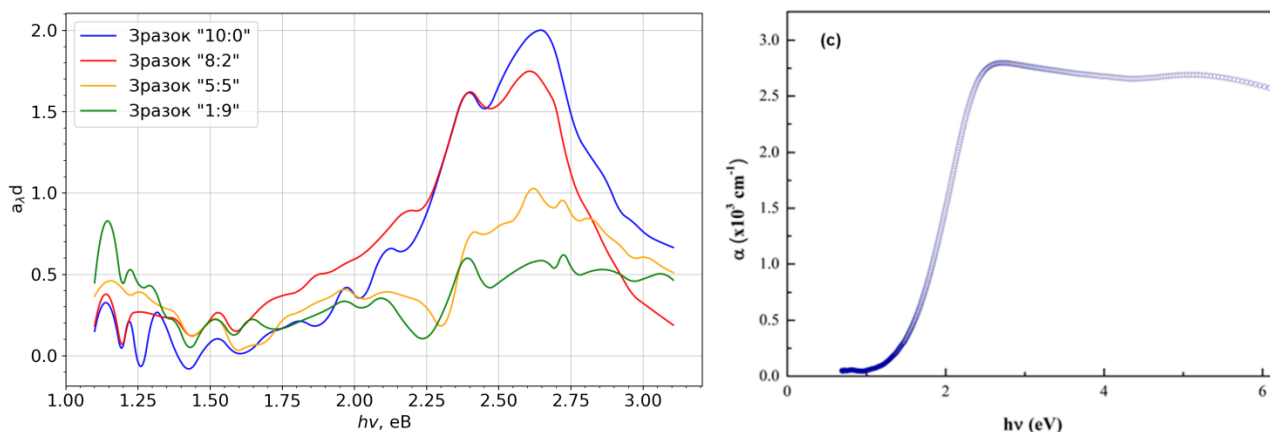


Рисунок 3.16 – Спектри оптичної товщини в залежності від енергії (ліворуч), та спектр поглинання зразка з джерела – 11.

Доречно порівняти спектри поглинання, в залежності від енергії зразка з джерела 11 та наших зразків (рисунок 3.15). Як бачимо, спектр літературного зразка має більш монотонний спад поглинання від його максимального значення для більших значень енергії. В той час як наші, дослідні зразки, показують чіткий пік поглинання в області 2,65 eV, а потім він стрімке падіння.

Також можемо бачити, що поглинання світла найменше в області 1,5 eV для усіх дослідних зразків. У літературного зразка, аналогічна енергія в області 1,0 eV. Край власного поглинання літературного зразка в області 1,6 eV. У наших зразків видно два чітких збіги енергії: 2 eV для зразка №1-2, та 2,25 eV для зразка №3-4.

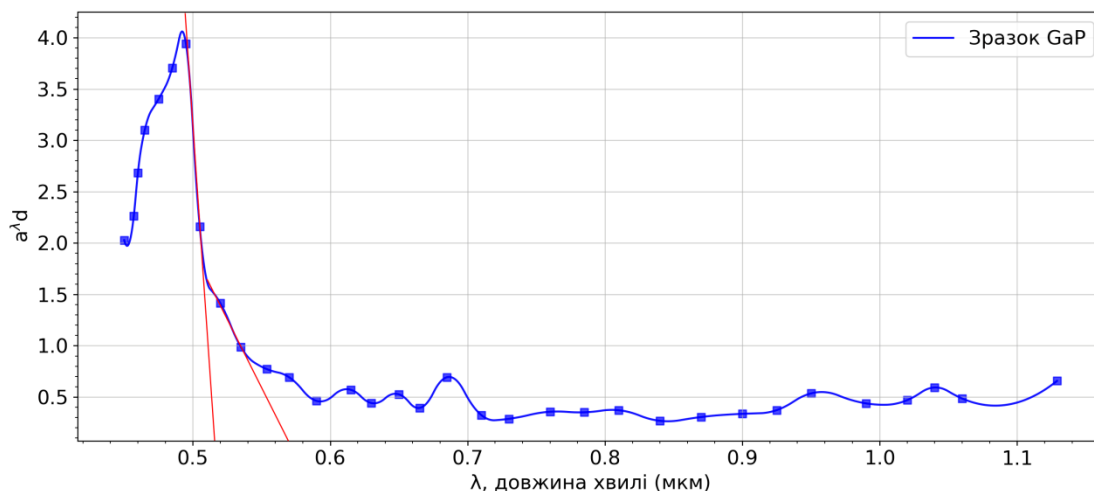


Рисунок 3.17 – Спектр поглинання зразка GaP.

Для того щоб перевірити коректність роботи монохроматора, додатково було виміряно спектр поглинання зразка GaP, край власного поглинання якого з табличних даних [13] дорівнює 0,55 мкм. Оскільки спектр поглинання GaP (рис 3.17) вказує на його непрямозонність, край власного поглинання буде визначено як середнє значення між λ_{k1} (червона лінія ліворуч $\sim 0,54$) та λ_{k2} (червона лінія праворуч $\sim 0,57$ мкм), тобто приблизно $\sim 0,55$ мкм, що відповідає значенню з джерела. Отже монохроматор можна вважати відкаліброваним.

3.4. Діелектрична проникність зразків

Діелектрична проникність – безрозмірна фізична величина, що характеризує ізоляційні властивості середовища. Розрахувати діелектричну проникність зразків можна за допомогою формули:

$$\varepsilon = (n + ik)^2 = n^2 + 2nki - k^2 \quad (3.1)$$

де n – коефіцієнт заломлення меланіну, та k – коефіцієнт затухання світла в зразку, який чисельно дорівнює відношенню коефіцієнту поглинання до 4π :

$$k = \frac{\alpha}{4\pi} \quad (3.2)$$

Як відомо, коефіцієнт відбиття світла можна виразити через коефіцієнти заломлення двох середовищ:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 \quad (3.3)$$

де, $n_1 = 1$ – коефіцієнт заломлення світла, n_2 – меланіну. Звідси можемо виразити коефіцієнт заломлення меланіну:

$$n = \frac{1 - \sqrt{R}}{1 + \sqrt{R}} \quad (3.3)$$

Оскільки за законом збереження енергії, сума коефіцієнту поглинання та відбиття має дорівнювати одиниці, запишемо ще одне визначення коефіцієнту відбиття:

$$T' = 1 - R \quad (3.4)$$

де T' – середнє арифметичне T_1 та T_2 , абсолютних значень коефіцієнту прозорості вимірюваних на довжинах хвиль 600 та 800 нм відповідно. Результати обрахунків занесні в таблицю 3.4.

Таблиця 3.4. Діелектрична проникність та коефіцієнт заломлення для зразків №2, 3, 4.

Зразок	T_1	T_2	T'	R	n	k	ϵ
№2, «8:2»	0,678	0,099	0,388	0,181	0,402	0,080	6,176+0,402i
№3, «5:5»	0,163	0,019	0,091	0,018	0,760	0,048	1,728+0,126i
№4, «1:9»	0,116	0,158	0,137	0,002	0,911	0,044	1,203+0,098i

Виходячи з розрахунків (табл. 3.4.) можемо зробити висновок, що збільшуючи рівень гідратації в зразках, показник відбивання R , та коефіцієнт затухання k – зменшуються, а коефіцієнт заломлення збільшується. Таким чином діелектрична проникність зменшується зі збільшенням вмісту води у зразках, при тому зменшується і реальна і уявна частина.

ВИСНОВОК

Меланін є напівпровідниковим органічним полімером, який має безліч цікавих властивостей для застосування в провідних сферах сучасної електроніки: фотовольтаїці, оптоелектроніці, біоелектроніці, та біомедицині.

Існує п'ять основних різновидів меланіну які мають певні відмінності в хімічному складі та відповідно в електрофізичних властивостях. На даний момент більшість досліджень пов'язані з еvmеланіном та нейромеланіном. Тому дослідження інших видів меланінових структур є актуальним.

Отримані тонкі плівки меланіну з рослинного матеріалу, демонструють високий коефіцієнт прозорості світла в діапазоні від 700 до 1100 нм. Спектри прозорості мають явну залежність від товщини плівки та ступеню гідратації меланіну. Зокрема найтонший зразок (0,26 мкм) з ступенем гідратації 90%, показав високий рівень прозорості світла $T > 90\%$ в діапазоні від 500 до 1100 нм, а також просвітлення $T > 100\%$ в діапазоні від 840 до 1030 нм. Найтовший зразок (3 мкм) зі ступенем гідратації 20% має набагато вужчий спектр прозорості, однак також високий коефіцієнт прозорості $T > 90\%$ в діапазоні від 950 до 1100 нм, що більше коефіцієнту прозорості згаданого в літературі на 6%.

Коефіцієнт заломлення в діапазоні від 600 до 800 нм складає від 0,402 до 0,911, росте зі ступенем гідратації зразків. Діелектрична проникність в цьому ж діапазоні зменшується від 6,189 до 1,2.

Спектри поглинання демонструють певну залежність збільшення ширини забороненої зони зі зростанням рівня гідратації. Енергія варіюється від 1,9 еВ до 2,3 еВ, що трохи відрізняється від енергії зразків, згаданих в літературі, через іншу структуру, товщину і рівень гідратації меланіну. Оптична щільність досягає значення більше одиниці в діапазоні від 420 до 550 нм, для зразків з меншим ступенем гідратації, що каже про повне поглинання світла в цій частині спектру, та відповідає літературі.

Отримані спектри випромінювання та поглинання показали, що взаємодія меланіну з електромагнітним випромінюванням, робить його перспективним матеріалом для біосумісної оптоелектроніки. Було підтверджено його напівпровідникові властивості, за допомогою визначення ширини забороненої зони. Було визначено, що ступінь гідратації та товщина зразків впливає на оптичні властивості матеріалу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Нефрон. Мікрофотографія пігменту меланіну (світлозаломлюючий гранульований матеріал – центр зображення) у пігментованій меланомі. [Електронний ресурс] / Нефрон // Wikipedia. – Режим доступу: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pigmented_melanoma_-_cytology.jpg. – Назва з екрана.
2. Unraveling the structure and function of melanin through synthesis / Wei Cao [et al.] // Journal of the american chemical society. – 2021. – No. 143. – P. 2622–2637.
3. Hamilton Aj. Melanins in fungal pathogens / Hamilton Aj, Gomez Bl // Journal of medical microbiology. – 2002. – Vol. 51. – P. 189–191.
4. Castelvechi D. Pigment seems to put radiation to good use / David Castelvechi // Science News. – 2007. – Vol. 171. – P. 325.
5. Galván I. Bird Integumentary Melanins: Biosynthesis, Forms, Function and Evolution / Ismael Galván, Francisco Solano // National Library of Medecine. – 2017.
6. Agar N. Melanogenesis: a photoprotective response to DNA damage / Nita Agar, Antony Young // National Library of Medecine. – 2005. – P. 122–130.
7. Meredith P. Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin / Paul Meredith, Jennifer Riesz // PubMed. – 2004. – Vol. 79. – P. 211–216.
8. Semiconductor properties of melanins prepared from catecholamines / M. JASTRZŁBSKA [et al.] // PubMed. – 1990. – Vol. 9. – P. 373–83.
9. Vahidzadeh E. Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond / Ehsan Vahidzadeh, Kalra Aarat, Karthik Shankar // Biosensors and Bioelectronic. – 2018. – Vol. 122. – P. 127–139.
10. Evidence of Unprecedented High Electronic Conductivity in Mammalian Pigment Based Eumelanin Thin Films After Thermal Annealing in Vacuum/ Migliaccio L., [et al.] // Frontiers in Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – No.162.
11. Some optical properties of melanin thick film / Ü. Akın [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 18. – Part 5. – P. 1972–1977.
12. Characterization and electrochemical deposition of natural melanin thin films/ Nawal Madkhali, Hadi R. Alqahtani, Seham Alterary, Hamad A. Albrithen, Amel Laref, Adel Hassib // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13. – P. 4987–4993.
13. Фізика твердого тіла. Лабораторний практикум/ Гльченко Валентин Іванович, Обухова Тетяна Юріївна, Орлов А. Т, Казміренко В.А. // 2020. – P. 4–14.

14. On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin/A. Bernardus Mostert; Ben J. Powell; Ian R. Gentle// Applied Physics Letters. – Vol. 100. – 2012.
15. Recovering melanin from plant materials, for use e.g. in cancer treatment or as semiconductor, by extracting with sodium hydroxide solution, acidifying extract and purifying precipitate [Electronic resource] : patent DE102004003801A1 Germany / S. Davidenko. – Applied on 26.01.2006. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/DE102004003801A1/en>. – Title from screen.
16. Melanin-Inspired Organic Electronics: Electroluminescence in Asymmetric Triazatruxenes/ P. Manini, L. Ricciotti, V. Criscuolo, A. Pezzella // ChemPlusChem – 2015. – Vol. 80. – P. 919–927.