

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сайтов Шамиль Рашитович

**Неравновесные электронные процессы в органических
полупроводниковых композиционных материалах**

1.3.11. Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре физики полупроводников и криоэлектроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – *Манцевич Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент*

Официальные оппоненты – *Фориш Павел Анатольевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники, физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

Никитенко Владимир Роленович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированных сред, Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике (ИНТЭЛ), Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Гладилин Андрей Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник центра биофотоники, Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН

Защита диссертации состоится «7» ноября 2024 г. в 15 часов 20 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3116>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т. Б. Шапаева

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Одной из основных задач фотовольтаики является создание технологии изготовления эффективных и дешевых в производстве солнечных панелей. Среди множества технологий изготовления солнечных элементов фотопреобразователи на основе органических материалов зарекомендовали себя как экономически оправданное решение поставленной задачи благодаря возможности их массового производства с помощью недорогостоящих технологических процессов. Возможность модификации состава пленок с помощью изменения состава раствора органического полупроводника, в частности полимера, позволяет изготавливать тонкие полупроводниковые пленки с заранее заданными свойствами. Однако, такой недостаток органических полупроводниковых материалов, как очень низкая подвижность носителей заряда (10^{-2} - 10^{-5} см²В⁻¹с⁻¹), существенно ограничивают использование этих материалов.

Низкая подвижность носителей заряда в органических полупроводниках является одной из основных причин низкой эффективности солнечных фотопреобразователей на их основе. Основной причиной низкой подвижности носителей заряда в органических полупроводниковых материалах является прыжковый перенос по локализованным электронным состояниям. При этом распределение локализованных состояний по энергии описывается функцией Гаусса. Поскольку оптические, электрические и фотоэлектрические свойства полупроводникового материала определяются функцией распределения электронных состояний, то для полного описания свойств и характеристик органических неупорядоченных фотопроводящих материалов требуется исследование энергетической структуры материала [1, 2, 3]. По аналогии с молекулярными орбиталями в химических дисциплинах эти электронные состояния валентной зоны и зоны проводимости обозначаются как ВЗМО и НСМО, соответственно.

В свою очередь, одним из возможных решений, позволяющих компенсировать указанный выше недостаток органических полупроводников, т.е. низкую подвижность носителей заряда, является создание объемного гетероперехода на основе двухфазной структуры. Наличие объемного гетероперехода в активной области солнечного элемента позволяет эффективно пространственно разделить фотовозбужденные носители заряда, электроны и дырки, уменьшая тем самым вероятность их рекомбинации. Необходимая для создания гетероперехода двухфазная структура может быть создана в объеме сложных композиционных материалов.

Композиты могут быть как полностью органическими, например, сформированными из смеси полимеров РЗНТ:РСВМ, так и «гибридными», то есть содержать в себе органические и неорганические компоненты. При этом гибридный композиционный материал привлекателен тем, что может сочетать в себе оптимальные качества как органических, так и неорганических компонентов.

Наиболее изученным типом неорганических компонентов, входящих в составы различных гибридных композитов, являются квантовые точки. Это связано с особенностями их оптических и электронных свойств, а также возможностью формировать упорядоченные структуры в объеме композита. В частности, квантовые точки могут образовывать в объеме композита упорядоченные периодические структуры – сверхрешетки [4, 5, 6, 7, 8]. Среди наиболее часто используемых наночастиц следует выделить сферические квантовые точки, свойства которых такие, как распределение плотности электронных состояний и ширина запрещенной зоны, легко поддаются теоретическому описанию [9, 10]. Электронная структура квантовых точек легко может быть модифицирована с помощью изменения радиуса, что на практике позволяет подобрать требуемую ширину запрещенной зоны и положения краев энергетических зон для достижения оптимальных оптических и фотоэлектрических параметров получаемого композиционного материала. Однако, как было отмечено в работах [11, 12, 13], применение квантовых точек и создание упорядоченных структур из них не может полностью решить проблему низкой подвижности носителей заряда в гибридных композитах, связанную с прыжковым механизмом их переноса по локализованным состояниям.

Можно предположить, что использование неорганических компонентов, которые при внедрении в объем органической (полимерной) матрицы создают в ней электронные состояния с большой областью локализации носителя заряда, может привести к росту подвижности носителей заряда в получившемся композите. Такой особенностью структуры электронных состояний обладает другой тип наночастиц – нанопластинки (НП) [14].

Носители заряда, локализованные в НП, фактически находятся в одномерной квантовой яме. Энергетические уровни, соответствующие движению в направлении, перпендикулярном плоскости нанопластинки, становятся дискретными. В то же время движение в двух оставшихся направлениях определяется квазинепрерывным спектром делокализованных электронных состояний. Это приводит к тому, что носители заряда могут свободно перемещаться по объему НП, т.е. становятся делокализованными в пределах наночастицы. При этом энергетические положения краев зон E_c и E_v в каждой НП определяются как толщиной ядра, так и толщиной покрывающей его оболочки при наличии последней [15, 16, 17]. Это означает, что положения указанных энергетических уровней могут быть изменены при формировании структуры в процессе изготовления наночастиц.

Анализ опубликованной литературы показывает, что в настоящее время существует ряд работ, показывающих перспективность создания системы из НП на основе халькогенидов кадмия, в частности CdSe, и органических соединений, выступающих в роли электронных или дырочных акцепторов, для применения их в фотовольтаических устройствах [18, 19, 20]. Представлены первые успешные применения этой технологии для изготовления лабораторных фотодетекторов [20]. Однако, исследования электрических,

фотоэлектрических и оптических свойств полимерного композита на основе фотопроводящих органических матриц, в объем которых внедрены НП CdSe, практически отсутствуют.

Цель и задачи работы

Целью данной диссертационной работы является: экспериментальное и теоретическое выявление физических процессов, влияющих на электрические и фотоэлектрические свойства фотопроводящих полимерных материалов и пленок композиционного гибридного материала на основе встроенных в полимерную матрицу нанопластинок.

Для достижения поставленных целей были решены следующие **задачи**:

1. Создание и отладка измерительной установки, написание и отладка программ автоматизации эксперимента. Экспериментальное исследование вольтамперных зависимостей, полученных с помощью метода постоянного фототока спектральных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha_{СРМ}(h\nu)$, спектральных зависимостей фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$, нормированных на плотность потока фотонов монохроматического излучения с энергией $h\nu$, люксамперных зависимостей, температурных зависимостей темновой $\sigma(T)$ и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$ органических полупроводниковых полимерных и гибридных композиционных пленок.
2. Адаптация и применение метода исследования распределения плотности электронных состояний в тонких пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью анализа спектров $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ и температурной зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$.
3. Создание пленки гибридного композиционного материала, состоящего из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными НП CdSe.
4. Исследование особенностей электрических и фотоэлектрических свойств и выявление процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда с помощью анализа вольтамперных зависимостей, спектров $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$ и $\alpha_{СРМ}(h\nu)$, люксамперных характеристик, температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $\Delta\sigma_{ph}(T)$.

Научная новизна

- Адаптирована и применена к пленкам новых органического и гибридного композиционного полупроводникового материалов экспериментальная методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью комплексного анализа спектральной зависимости $\alpha_{СРМ}(h\nu)$, полученного методом постоянного фототока, и температурной зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$.
- Исследованы особенности процессов генерации и переноса носителей заряда в гибридном композиционном материале, сформированном из органической фотопроводящей матрицы и

внедренных НП CdSe. Экспериментально установлено, что внедрение НП CdSe в объём полимерного материала при определённых условиях повышает фотопроводимость материала.

- Предложено теоретическое обоснование наблюдаемому усилению фотопроводимости с учётом характера влияния изменения температуры и напряжения, прикладываемого к контактам гибридного композиционного материала.

Теоретическая и практическая значимость

В работе предложена, развита и апробирована методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих полимеров, с помощью анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ и температурной зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$. Представленная методика исследований основывается на анализе фотоэлектрических свойств материала, является неинвазивной и может применяться не только для готовой пленки, но и, в отдельных случаях, в готовом устройстве.

Представленные в диссертационной работе результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств пленки композиционного материал указывают на то, что внедрение нанопластинок CdSe в объём полимерной фотопроводящей матрицы повышает фотопроводимость готовой пленки при определенных условиях. Установлено, что нанопластины участвуют в процессах переноса носителей заряда, а характер переноса носителей в материале зависит от их концентрации. Указанные результаты позволяют сделать вывод о возможности создания гибридных композиционных материалов, в которых при фотогенерации неравновесных носителей заряда наблюдается изменение преобладающего механизма их переноса.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика, основанная на комплексном анализе полученного методом постоянного фототока спектра поглощения $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ и зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$ от температуры, позволяет определить характер и оценить числовые параметры распределения плотности электронных состояний в тонких пленках фотопроводящих неупорядоченных органических материалов. Представленный метод является одним из неинвазивных методов, позволяющих изучать распределение плотности состояний, вносящих вклад в генерацию и перенос носителей заряда, в готовых пленках на определенных этапах изготовления устройства, поскольку в основе этого метода лежит анализ собственных фотоэлектрических свойств материала или структур на его основе.
2. Совокупный анализ полученных методом постоянного фототока спектральных зависимостей поглощения и спектров фотопроводимости, нормированных на плотность потока фотонов монохроматического излучения, позволяет определить зависимость времени жизни

- неравновесных носителей заряда в фотопроводящем органическом материале от энергии фотонов возбуждающего излучения.
3. Внедрение 6-10% объемной доли неорганической фазы нанопластинок, состоящих из CdSe в качестве ядра и CdS в качестве оболочки, в пленку неупорядоченного фотопроводящего полимерного материала приводит к возникновению новых каналов переноса носителей заряда в объеме готового двухфазного композиционного материала, а также позволяет увеличить темпы генерации неравновесных носителей заряда за счет повышения эффективности разделения электрон-дырочных пар.
 4. Вклад канала проводимости по состояниям неорганической фазы пленки гибридного композиционного материала определяется концентрацией этих состояний и концентрацией носителей заряда в пленке в целом.

Обоснованность и достоверность результатов

Результаты, представленные в диссертации, получены на основе многократно повторенных экспериментов, которые были проведены на современном измерительном оборудовании. При этом были использованы современные методы обработки данных. Проведено сравнение результатов с имеющимися на данный момент литературными данными. Результаты экспериментальных и теоретических исследований неоднократно обсуждались на семинарах, а наиболее значимые результаты докладывались на научных конференциях. Большая часть результатов опубликована в отечественных и иностранных научных журналах. Это позволяет считать полученные результаты обоснованными и достоверными, а также полностью отвечающими современному мировому уровню исследований. Большинство представленных результатов являются новыми и получены впервые.

Личный вклад автора

Формулирование темы диссертации, обоснование задач исследования, планирование работы и анализ полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор лично провёл эксперименты по измерению вольтамперных характеристик; спектральных зависимостей фотопроводимости; спектральных зависимостей поглощения с помощью метода постоянного фототока; люксамперных зависимостей; зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости от температуры. Также автор собрал экспериментальную установку, написал и отладил программы автоматизации, которых позволили получить указанные результаты. Экспериментальная работа по получению исследованных образцов фотопроводящих органических пленок (F8BT, PCDTBT) и гибридных композиционных пленок (PCDTBT:CdSe/CdS); по получению спектральных зависимостей оптического поглощения; результатов рентгеновского дифракционного анализа; спектров пропускания и фотолюминесценции; изображений пленок образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, была выполнена в плодотворной

кооперации с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии автора. Интерпретация всех полученных экспериментальных данных выполнена автором лично.

Указанные выше результаты представлены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях. Подготовка рукописи статей и сопроводительной документации для публикации выполнены лично автором. Также результаты неоднократно докладывались автором на российских и международных конференциях. Представление результатов на стендовой сессии в Международной конференции E-MRS 2019 Fall Meeting в 2019 году в Варшаве было выполнено в соавторстве с докладчиком.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, из которых 4 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности «Физика полупроводников» и физико-математическим наукам (объемом 3.5 п.л.): “Polymers”, “Organic Electronics”, “Applied Physics Letters”, 1 тезис в сборнике докладов научной конференции (объемом 0.1 п.л.), 1 статья в университетском издании «Ученые записки физического факультета Московского Университета» (объемом 0.4 п.л.). Результаты неоднократно докладывались на российских и международных конференциях, основные из которых следующие:

- 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Жуковский, Московская область, Россия, 2017;
- Международная конференция E-MRS 2019 Fall Meeting, Варшава, Польша, 2019;
- XXI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2019;
- XXV, XXVI, XXVII и XXXI Международные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, Россия, 2018, 2019, 2020 и 2024.

Структура и объём диссертационной работы

Диссертация имеет классическую общепринятую структуру, состоит из введения, пяти глав, включая обзор литературы, описание установки и методики проведения эксперимента и три оригинальные главы, основных результатов, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 155 страниц, включая 53 рисунка, 1 таблицу и 55 формул. Список литературы содержит 124 наименования, включая 4 работы, опубликованные по теме диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика диссертации: обоснована актуальность темы; сформулированы научная новизна, цели и задачи работы, практическая значимость полученных результатов; перечислены основные

положения, выносимые на защиту; приведены сведения об апробации результатов, основных публикациях, объеме, структуре и содержании работы.

В главе 1 проведен обзор литературных данных по текущим теоретическим положениям, экспериментальным и прикладным результатам, связанным с исследованием фотоэлектрических и оптических свойств исследуемых типов материалов: пленок неупорядоченных органических фотопроводящих полимеров и наночастиц на основе халькогенидов кадмия различной морфологии, в частности квантовых точек и нанопластинок. Проанализированы основные фотоэлектрические и электрические характеристики органических полупроводниковых материалов, такие как спектральные зависимости поглощения и температурные зависимости подвижности, и их взаимосвязь с распределением плотности состояний. Приведены результаты исследования особенностей электронного взаимодействия между наночастицами халькогенидов кадмия и молекулами органических соединений.

Анализ литературы, посвященной исследованию электрических и фотоэлектрических свойств неупорядоченных органических полупроводников, указывает на возможность исследования распределения плотности электронных состояний в пленках фотопроводящих полимеров без изготовления дополнительных лабораторных устройств.

В свою очередь, работы по исследованию электрических и фотоэлектрических свойств композиционных материалов, состоящих из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными нанопластинками халькогенидов кадмия, практически отсутствуют. В преобладающем большинстве исследований гибридных композиционных материалов, созданных на основе нанопластинок халькогенидов кадмия, в качестве органических компонентов используются не фотопроводящие или широкозонные низкомолекулярные материалы. Практически все исследования электрических и фотоэлектрических свойств материалов, содержащих нанопластинки халькогенидов кадмия, в том числе и гибридных композиционных материалов, проведены при комнатной температуре. В то время как транспортные свойства материалов характеризуются в том числе и температурными зависимостями подвижности и проводимости.

Глава 2 посвящена технической и методологической части исследований. В данной главе подробно описаны техническое оснащение и блок-схема измерительной установки, пересобранной и настроенной для выполнения поставленных задач. Усовершенствован способ коммутации приборов с управляющим компьютером с помощью управляющих контроллеров на параллельной шине обмена данными GPIB. Также представлены примеры программ автоматизации измерений. Продемонстрировано, что общие свойства сред программирования на основе объектно-ориентированных языков позволяют упорядочить и унифицировать коммутацию между компьютером, управляющими контроллерами и приборами.

Помимо этого, в этой главе подробно описан метод исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения тонких пленок фотопроводящих материалов – метод постоянного фототока, а также обсуждено теоретическое обоснование и условия применимости указанного метода.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию распределения плотности состояний пленки фотопроводящего полимера, производного полифенилхинолина (PPQ). В этой главе работе исследуются свойства полимера PPQ со встроенной в основную цепь молекулой 2,1,3-бензотиадиазола (DBT): poly-[6.6'-(phenylamino)bis(4-phenylquinoline)-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]. Процесс его синтеза, создания раствора и исследованных пленок, а также результаты, представленные в данной главе, описаны в работах [A1] и [A2]. Далее этот полимер будет обозначаться как PPQ-DBT. На рисунке 1 представлены общая структурная формула PPQ и структурные формулы молекул DBT и фениламина (РА), выступающей в качестве мостиковой группы X.

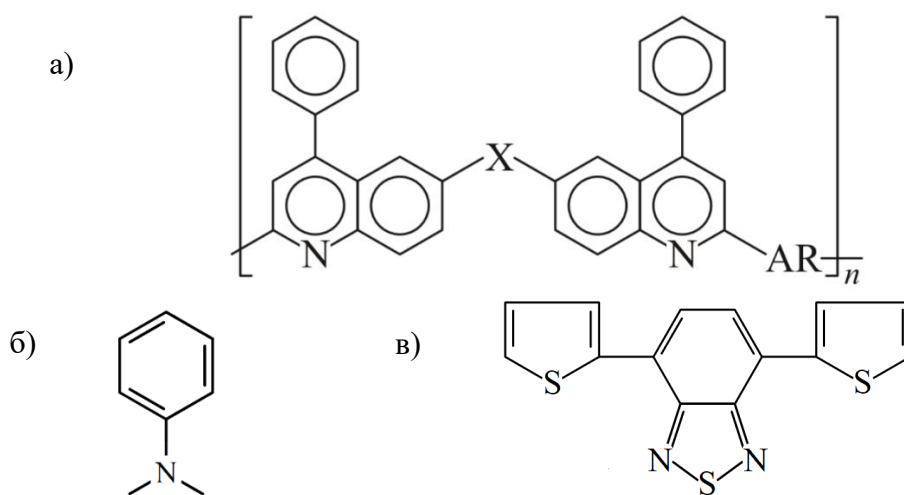


Рисунок 1. (а) Общая структурная формула полимера PPQ, где X – мостиковая группа, соединяющая хинолиновые циклы, а AR – ароматический радикал. (б) Структурная формула фениламиновой мостиковой группы и (в) структурная формула молекулы DBT [A2].

Исследованные образцы были предоставлены ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Тонкая пленка исследуемого материала (толщиной порядка ~ 1мкм) сформирована путем центрифугирования стеклянной подложки с нанесенным на нее раствором PPQ-DBT в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре и атмосферном давлении. Затем пленка была высушена при температуре 70 °С в атмосфере аргона. Для проведения электрических измерений на поверхность полимерной пленки с помощью термонапыления в вакуумной камере были нанесены алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Расстояние между контактами – 1 мм.

В ходе исследования оптических и фотоэлектрических свойств этого фотопроводящего полимерного материала было установлено, что в результате отжига при температуре 150 °С в течение 30 минут при остаточном давлении

$P = 10^{-3}$ Па края спектральных зависимостей поглощения и фотопроводимости необратимо смещаются в сторону больших энергий кванта падающего на образец света. Стоит отметить, что температура отжига не превышала температуру стеклования полимерной пленки материала, которая равна $T_g = 301$ °С, и температуру, при достижении которой начинается интенсивный распад полимера на фрагменты (~ 550 °С) [A1]. Увеличение длительности отжига не приводило к заметным изменениям указанных спектральных характеристик пленки.

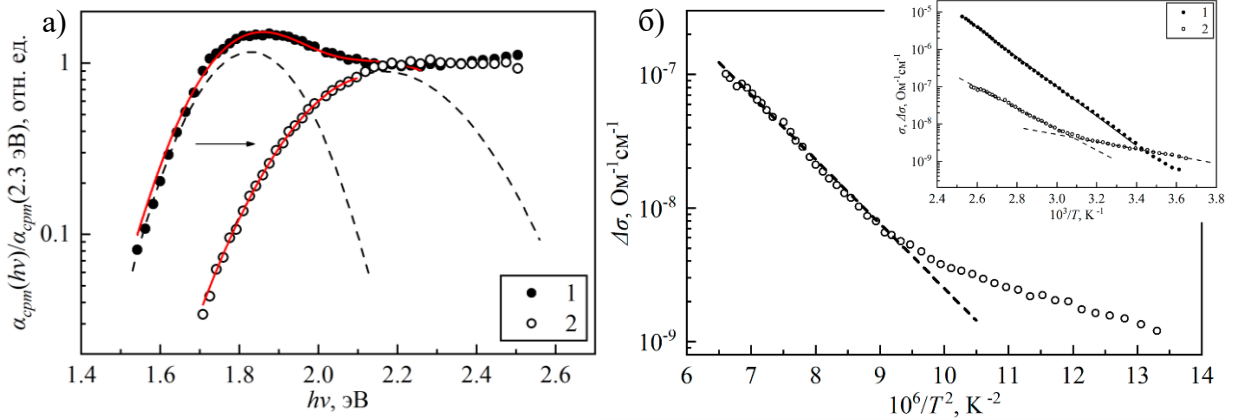


Рисунок 2. (а) – Спектры $\alpha_{CPM}(hv)$, полученные до (1) и после (2) отжига. Сплошными линиями показан результат аппроксимации соответствующих зависимостей функциями Гаусса. (б) – Температурная зависимость фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$ при облучении светом с энергией кванта $h\nu = 2.21$ эВ и при приложенном электрическом поле F , напряженность которого равном 50 В/см. Вставка: температурные зависимости темновой $\sigma(T)$ (1, черные точки) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$ (2, белые точки) [A2].

В данной главе для оценки формы и основных параметров распределения плотности электронных состояний тонкой пленки фотопроводящего полимерного материала PPQ-DBT был адаптирован и применён метод, основанный на комплексном анализе спектра поглощения $\alpha_{CPM}(hv)$ (рисунок 2а), полученного с помощью метода постоянного фототока, и зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}(T)$ от температуры (рисунок 2б).

Для анализа полученных экспериментальных зависимостей $\alpha_{CPM}(hv)$ были использованы модели распределения плотности состояний, описываемых гауссовой функцией. В рамках этой модели распределения начальных состояний $N_i(E)$ (ВЗМО или англ. НОМО молекул) и конечных состояний $N_f(E)$ (НСМО или англ. LUMO молекул) определяются как:

$$N_i(E) = \frac{N_0}{\omega_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\omega_i^2}\right), \quad N_f(E) = \frac{N_0}{\omega_f \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_f)^2}{2\omega_f^2}\right), \quad (1)$$

где N_0 – объемная плотность электронных состояний, ω_i и ω_f – ширины распределений начальных и конечных состояний, соответственно, E_i и E_f – энергетические положения центров распределения электронных состояний. Тогда для $\alpha(h\nu)$ можно записать:

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{1}{h\nu \sqrt{\omega_i^2 + \omega_f^2}} \exp\left(-\frac{(h\nu - E_g)^2}{2(\omega_i^2 + \omega_f^2)}\right), \quad (2)$$

где $E_g = E_f - E_i$ – энергетическое расстояние между максимумами распределения начальных и конечных электронных состояний, которое также часто называют шириной запрещённой зоны в неупорядоченных полимерных полупроводниках. Из выражения (2) следует, что наблюдаемые ширины w гауссианов поглощения связаны с ширинами гауссианов распределения начальных ω_i и конечных ω_f состояний следующим образом:

$$w^2 = \omega_i^2 + \omega_f^2. \quad (3)$$

Зависимости $\alpha_{CPM}(h\nu)$ в области $h\nu < 2.3$ эВ аппроксимированы гауссовыми функциями [A2] (рис. 2а). До отжига была выбрана линейная комбинация двух гауссовых функций (4):

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_{g1}^*)^2}{2w_1^2}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_{g2}^*)^2}{2w_2^2}\right), \quad (4)$$

где A и B – некоторые постоянные величины. При этом параметры аппроксимации имеют следующие значения: $E_{g1}^* = (1.83 \pm 0.01)$ эВ, $E_{g2}^* = (2.17 \pm 0.04)$ эВ, $w_1 = (0.123 \pm 0.013)$ эВ, $w_2 = (0.225 \pm 0.085)$ эВ. После отжига материла полученная край зависимости $\alpha_{CPM}(h\nu)$ был аппроксимирован одиночной гауссовой функцией (5):

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim C \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_g^*)^2}{2w^2}\right), \quad (5)$$

где C – постоянный множитель. Значения параметров аппроксимации в этом случае составляют: $E_g^* = (2.17 \pm 0.01)$ эВ и $w = (0.176 \pm 0.003)$ эВ. Таким образом, с учётом погрешности измерений были оценены ширины запрещенных зон материала до и после отжига, как $E_{g1} = (1.8 \pm 0.1)$ эВ и $E_{g2} = (2.2 \pm 0.1)$ эВ, а на основе полученных результатов были предложены модели распределения плотности состояний материала PPQ-DBT до и после отжига, представленные на рисунке 3.

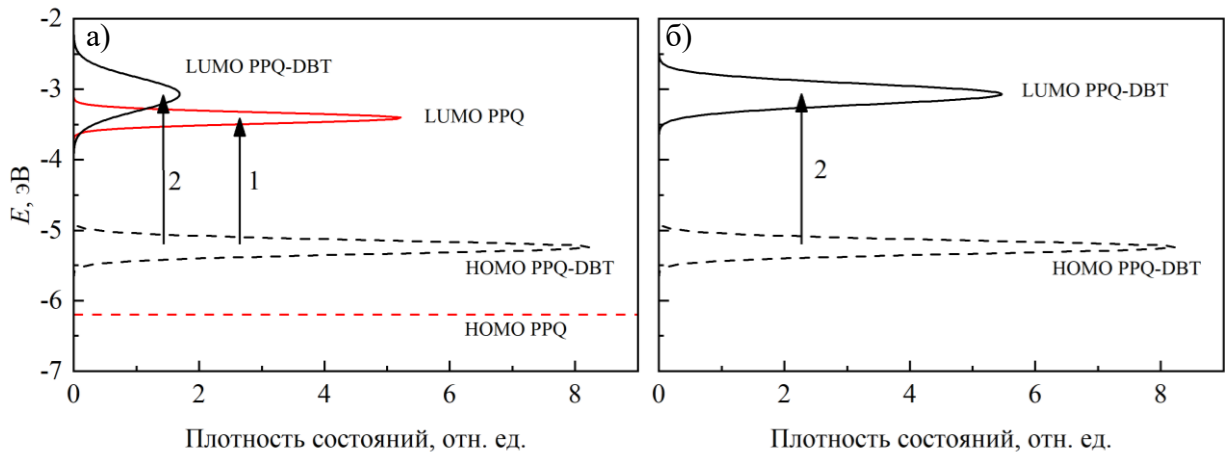


Рисунок 3. Модели распределений плотности электронных состояний в (а) неотожжённом и (б) отожжённом образцах исследованного полимерного материала. Стрелками показаны возможные (в пределах исследованного диапазона энергий фотонов падающего излучения) оптические переходы в представленных системах [A2].

Для оценки полуширин распределения состояний была проанализирована температурная зависимость фотопроводимости с учётом модели гауссовой неупорядоченности с эффективной температурой переноса носителей заряда.

В результате приведённых в работе оценок влияния электрического поля на подвижность носителей заряда было исключено из рассмотрения, и было установлено, что зависимость $\Delta\sigma_{ph}(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности носителей заряда $\mu(T)$:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C \left(\frac{\omega}{k_B T}\right)^2\right), \quad (6)$$

где μ_0 – величина, слабо зависящая от температуры, ω – ширина гауссиана распределения электронных состояний, k_B – постоянная Больцмана, C – параметр, варьируемый в диапазоне значений 0.38-0.46. Выбор значения C вносит погрешность 5% от абсолютной величины оценки ω . С учётом того, что наиболее подвижными носителями заряда в исследуемом материале являются электроны, полученная в результате аппроксимации оценка $\omega = (0.147 \pm 0.009)$ эВ соответствует полуширине гауссиана НСМО полимерного материала после отжига. В разделе 3.3.3 также были рассмотрены и проверены условия применимости указанной модели переноса носителей заряда, в частности квазиравновесность распределения носителей заряда по состояниям и малая концентрация носителей заряда.

Итоговым результатом главы является оценка основных численных характеристик распределения плотности электронных состояний исследованной пленки фотопроводящего полимера PPQ-DBT. Полученные в результате этой оценки значения представлены в таблице 1 и являются характерными для данного класса материалов. Положение ВЗМО и НСМО фрагмента PPQ и полимера PPQ-DBT были оценены с помощью циклической вольтамперометрии в работе [A1].

Молекулярная орбиталь	Положение максимума (эВ)	Ширина (мэВ)	
		До отжига	После отжига
ВЗМО PPQ	~ - 6.1	-	-
ВЗМО PPQ-DBT	- (5.2 ± 0.1)	97 ± 10	97 ± 10
НСМО PPQ	- (3.4 ± 0.1)	80 ± 20	-
НСМО PPQ-DBT	- (3.1 ± 0.1)	200 ± 70	147 ± 9

Таблица 1. Положения максимумов относительно уровня вакуума и величины ширин функций Гаусса, определяющих распределения по энергии электронных состояний сопряженного полупроводникового полимера PPQ-DBT до и после отжига [A2].

Глава 4 посвящена экспериментальному исследованию фотоэлектрических свойств образцов пленок фотопроводящего полупроводникового полимера F8BT с сэндвичевой конфигурацией контактов. На рисунке 4 представлены структурная формула полимера F8BT, схематическое изображение и энергетическая структура образца.

На рисунке 5а представлены спектральная зависимость фототока $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$, нормированные на число падающих на образец фотонов монохроматического излучения N , и спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha_{CPM}(h\nu)$, полученные методом постоянного фототока. Экспериментальные зависимости $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$ и $\alpha_{CPM}(h\nu)$ выражениями (7) и (8):

$$\frac{\Delta j_{ph}(h\nu)}{N} = const \cdot (1 - e^{-\alpha(h\nu)d})\eta(h\nu)\tau(h\nu), \quad (7)$$

$$\alpha_{CPM}(hv) = (1 - e^{-\alpha(hv)d})\eta(hv) \sim \frac{const}{N(hv)} \Big|_{\Delta j_{ph}=const}, \quad (8)$$

где μ – подвижность неравновесных носителей заряда, соответственно, N – плотность потока фотонов падающего на образец излучения, η – внутренний квантовый выход фотогенерации, τ – время жизни неравновесных носителей заряда, α – коэффициент оптического поглощения, d – толщина пленки.

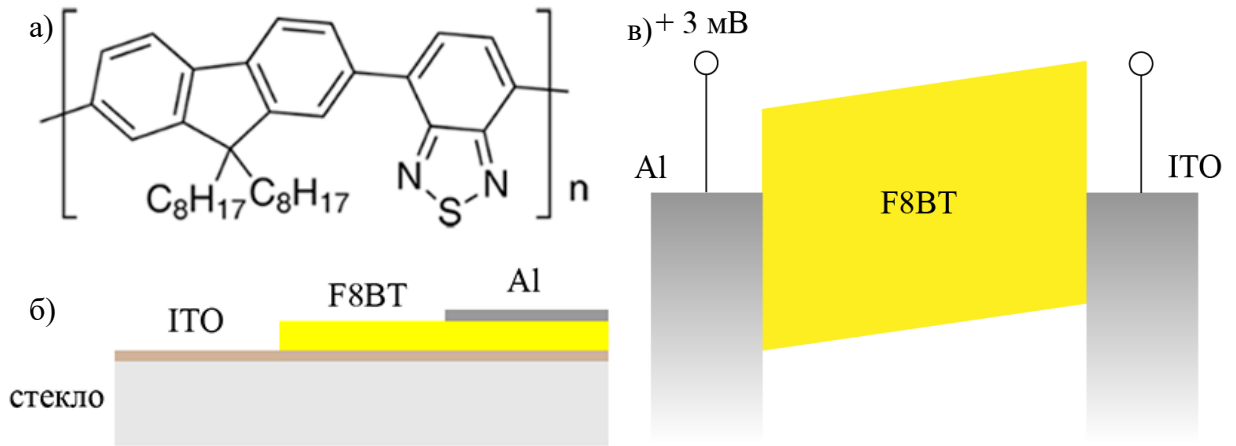


Рисунок 4. (а) – Структурная формула полимера F8BT. (б) – Структура исследованных образцов. Пленка F8BT толщиной от 140 до 1100 нм была нанесена на проводящую подложку ИТО (оксид индий олова). На готовую пленку были нанесены алюминиевые (Al) контакты. (в) – Энергетическая структура изготовленных образцов. Все измерения проводились при обратном смещении $U = 3$ мВ [А3].

Совпадение форм указанных зависимостей позволило установить, что время жизни неравновесных носителей заряда слабо зависит от энергии кванта возбуждающего излучения. С учётом выражений (7) и (8) для представленных на рисунке 5а зависимостей в диапазоне энергий кванта $h\nu = 2.2-2.7$ выполняется условие:

$$\frac{\Delta j_{ph}(hv)}{N} \sim \alpha_{CPM}(hv) \Rightarrow \tau(hv) \cong const. \quad (9)$$

С помощью анализа люксамперных зависимостей $\Delta J_{ph}(N)$ (рисунок 5б) было установлено, что слабая зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда выполняется в рамках исследованных диапазонов интенсивностей излучения.

В разделе 4.3. представлены результаты исследования распределения плотности состояний вблизи краев зон с помощью анализа спектров $\alpha_{CPM}(hv)$ с учетом модели гауссового распределения и модели экспоненциального «хвоста» плотности состояний. Установлено, что модель гауссового распределения наилучшим образом описывает высокоэнергетическую часть края поглощения, в то время как низкоэнергетическая часть спектра может описываться моделями как гауссового, так и экспоненциального распределений.

Функциями аппроксимации в случае экспоненциального «хвоста» и гауссового распределения состояний (10) и (11), соответственно (рисунок 6а):

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \exp\left(\frac{\omega_i^2}{2a^2} + \frac{h\nu - E_0}{a}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{a(E_0 - h\nu) - \omega_i^2}{\sqrt{2}a\omega_i}\right) + 1 \right], \quad (10)$$

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \exp\left(-\frac{(h\nu - E_0)^2}{2w^2}\right), \quad (11)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, $E_0 = E_f - E_i$, $w^2 = \omega_i^2 + \omega_f^2$, E_f и E_i – положения гауссовых пиков, ω_f и ω_i – полуширина запрещенной зоны; a , E_i – параметры хвоста экспоненциального распределения.

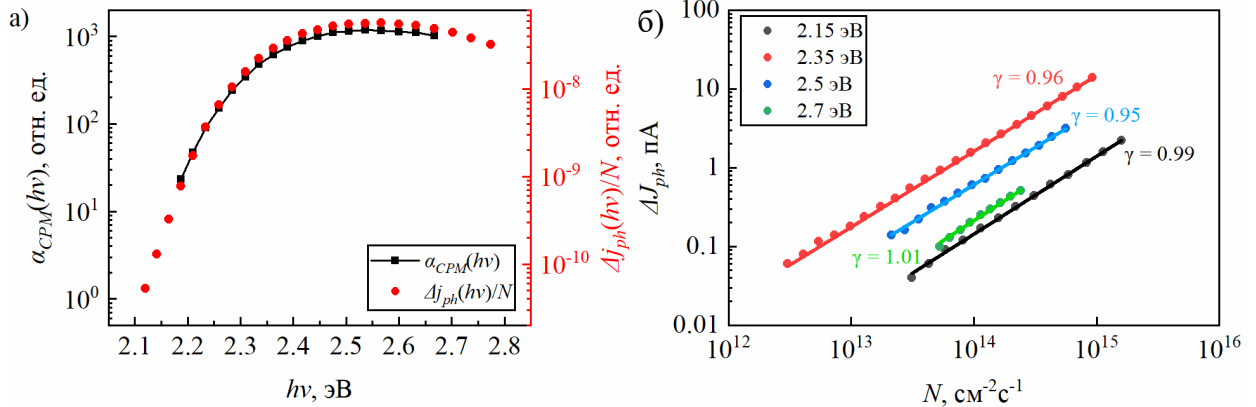


Рисунок 5. (а) – Полученные методом постоянного фототока спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{CPM}(h\nu)$ и плотности фототока $\Delta J_{ph}(h\nu)$, нормированного на плотность потока квантов падающего излучения N . (б) – Люксамперные характеристики $\Delta J_{ph}(N)$ исследованной пленки толщиной 140 нм, полученные для различных энергий кванта $h\nu = 2.15, 2.35, 2.5, 2.7$ эВ. Измерения указанных зависимостей выполнены при обратном смещении $U = 3$ мВ при комнатной температуре [A3].

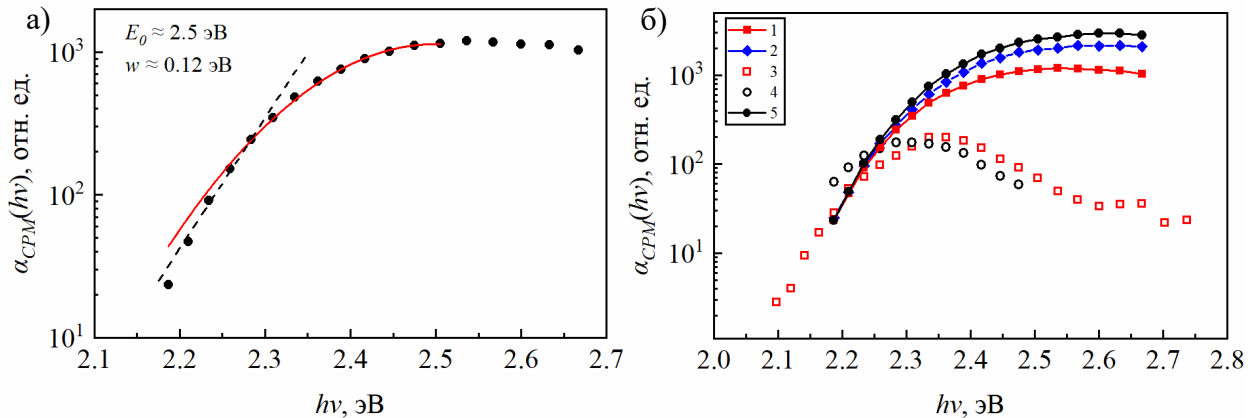


Рисунок 6. (а) – МПФ-спектр поглощения $\alpha_{CPM}(h\nu)$ и аппроксимация зависимости с учётом гауссового и экспоненциального распределения состояний. Толщина пленки 140 нм. (б) – МПФ-спектры поглощения $\alpha_{CPM}(h\nu)$, полученные для пленок фотопроводящего полимера F8BT различной толщины: 1 – 140 нм, 2 – 250 нм, 3 – 885 нм, 4 – 1100 нм, полученных методом полива, и 5 – 155 нм, полученную методом центрифугирования [A3].

Проверено условие применимости метода постоянного фототока на основе результатов измерений зависимости поглощения $\alpha_{CPM}(h\nu)$. Установлено, что в случае сэндвичевой конфигурации контактов образца, данный метод является очень чувствительным к толщине исследуемой пленки (рисунок 6б). При этом точность метода растёт с уменьшением толщины пленки.

Глава 5 посвящена исследованиям электрических и фотоэлектрических свойств пленки гибридного композиционного материала на основе нанопластинок (НП) CdSe/CdS с гетероструктурой типа ядро-оболочки,

внедренных в пленку фотопроводящего полимера. В качестве органической неупорядоченной матрицы был выбран полимер Poly[*N*-9'-heptadecanoyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) с шириной запрещенной зоны, равной 1.9-2.0 эВ. На рисунке 7 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (панели а-в) пленки композиционного материала, схема структуры НП (панель г), изображение просвечивающей электронной микроскопии отдельных НП (панель д). Схематичное изображение структуры образца представлена на рисунке 7е.

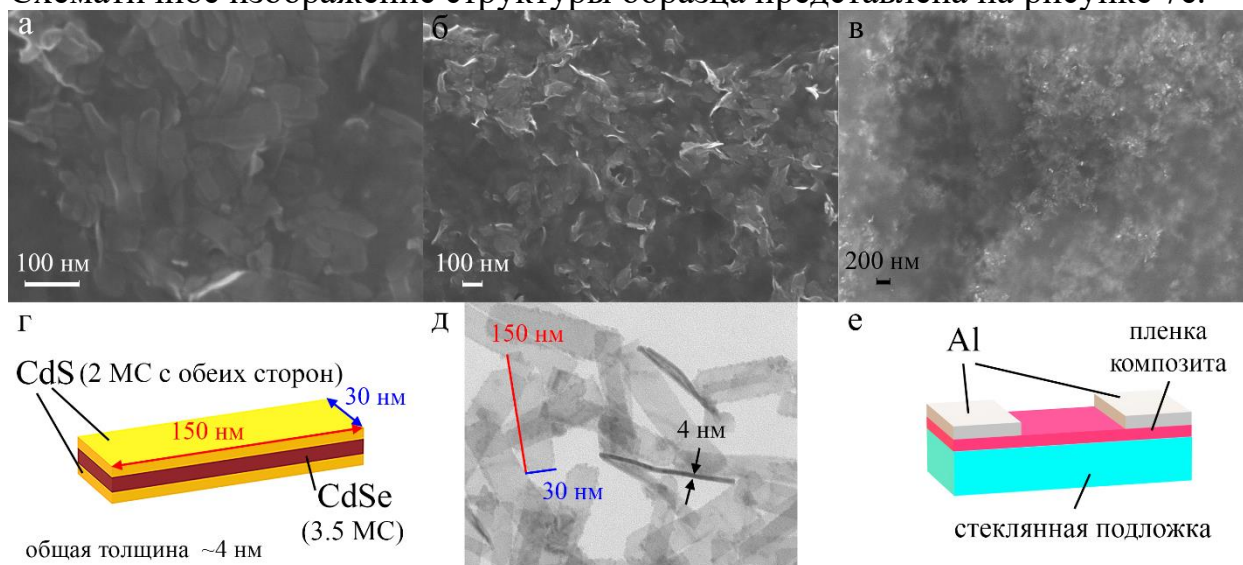


Рисунок 7. Изображения двух образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): (а, б) тестовые образцы – тонкие пленки (около 70 нм толщиной) гибридного композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS на проводящей подложке ИТО; (в) исследованный образец – пленка PCDTBT:CdSe/CdS толщиной 150 нм на непроводящей подложке (стекло). Светлые области соответствуют неорганической фазе, сформированной из НП CdSe/CdS, тёмные области – органической фазе из полимера PCDTBT. Тестовые образцы были изготовлены из того же раствора на проводящей подложке ИТО с целью получения изображений строения композиционного материала более высокого разрешения. (г) Схематичное изображение структуры НП CdSe/CdS. (д) Изображение нескольких НП CdSe/CdS, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. (е) Схематичное изображение структуры исследованного образца. Зазор между контактами – 1 мм [A4].

Смесь растворов полимера PCDTBT и НП CdSe/CdS в хлороформе была нанесена на стеклянную подложку с помощью центрифугирования при 1000 об./мин. Растворы НП и полимера с концентрацией 10 г/л каждый были смешаны в соотношении 1:3 (раствор НП к раствору полимера). Полученная пленка была высушена в атмосфере аргона (Ar) при температуре 70 °C в течение 24 часов. Наконеч алюминевые электроды были нанесены на пленку в планарной конфигурации (рисунок 7е) с помощью метода термического испарения. Объёмная доля нанопластин составила 7%. Расстояние между электродами составило 1 мм.

Образцы коллоидных нанопластин были изготовлены научной группой под руководством д.х.н. Р.Б. Васильева в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Образцы пленок полимера и композиционного

материала были изготовлены научной группой под руководством д.ф.-м.н. А.Р. Тамеева в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

Установлено, что внедрение нанопластинок в объем фотопроводящего полимера при определённых условиях приводит к увеличению фотопроводимости получившейся пленки композиционного материала до одного порядка величины по сравнению с пленкой исходного полимера (рисунок 8 панели справа). При этом исходя из совпадения форм спектральных зависимостей фотопроводимости (рисунок 8 слева), можно сделать вывод, что основной вклад в фотогенерацию неравновесных носителей заряда вносит полимерная фотопроводящая матрица.

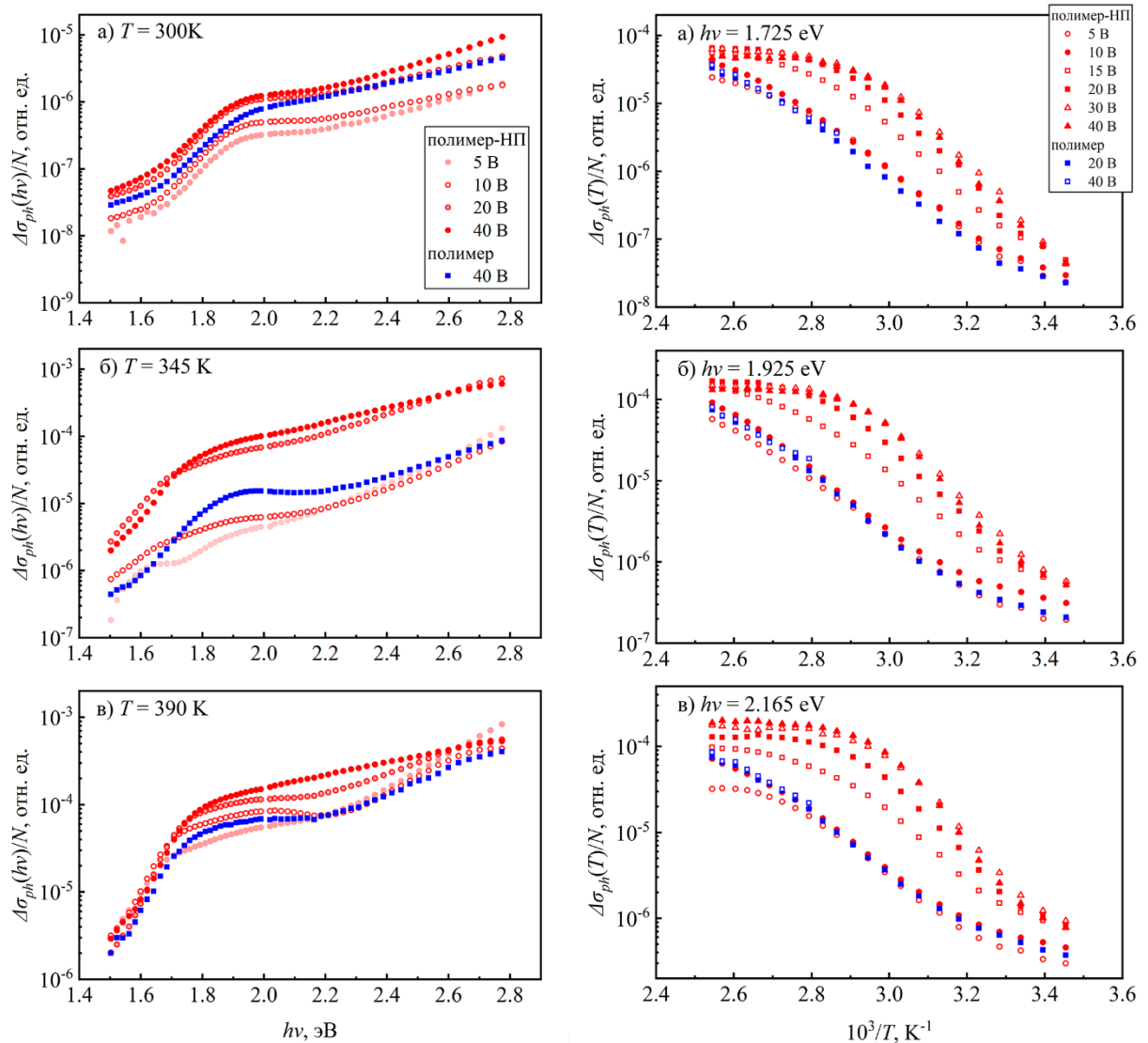


Рисунок 8. Спектральные (слева) и температурные (справа) зависимости фотопроводимости композита PCDTBT:CdSe/CdS (красные точки) и чистого полимера PCDTBT (синие точки). Измерения выполнены при остаточном давлении $P = 10^{-3}$ Па [A4].

Установлено, что наблюдаемое увеличение фотопроводимости связано с повышением эффективности разделения носителей заряда. При этом энергетическая структура указывает на то, что электроны с большей вероятностью окажутся в зоне проводимости неорганической фазы, а дырки – в валентной зоне органической фазы (рисунок 9). Процесс разделения

носителей заряда зафиксирован с помощью анализа люксамперной зависимости (рисунок 10). Указанные зависимости были аппроксимированы

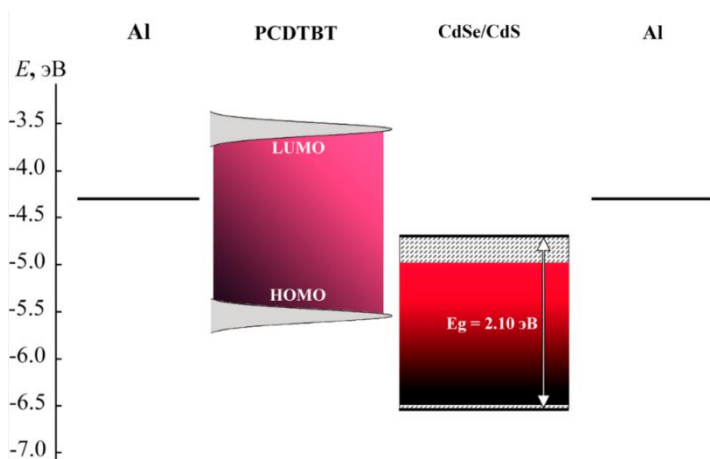


Рисунок 9. Иллюстрация энергетической структуры композита PCDTBT:CdSe/CdS [A4].

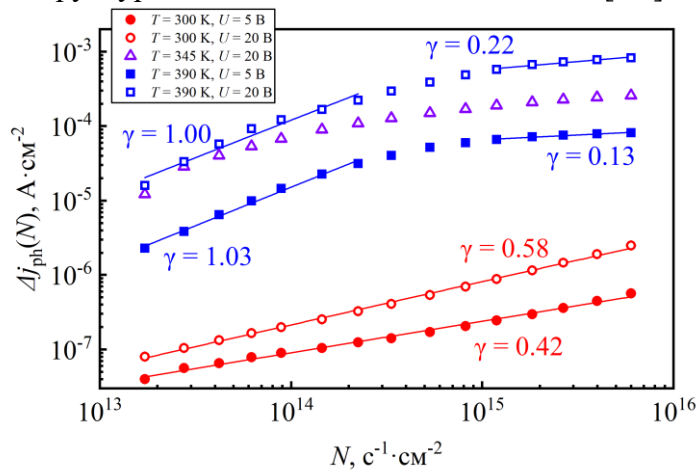


Рисунок 10. Люксамперные зависимости композита PCDTBT:CdSe/CdS, полученные при различных температурах и напряжениях, светом с энергией фотонов $h\nu = 2$ эВ [A4].

материале создаётся канал переноса носителей заряда (электронов) по состояниям НП (рисунок 11). Указанные ВАХ аппроксимированы степенной функцией. При этом «включение» канала проводимости по состояниям НП, характеризуемое резким увеличением показателя α степенной зависимости $j(U) \sim U^\alpha$ до значений выше 2 (вплоть до 4), зависит как от температуры, так и от электрического поля (рисунок 11а). При этом повышение объёмной доли НП в композиционном материале с 6% до 10% позволило снизить пороговое напряжение включения со значений порядка 200 В до значений порядка 20 В (рисунок 11б).

В то же время, вклад нового канала переноса носителей заряда зависит от их концентрации в объёме композиционного материала. Это было установлено с помощью ВАХ, полученных для фототока $\Delta j_{ph}(U)$ (рисунок 12). Как видно из рисунка 12а, пороговое напряжение включения в случае ВАХ для

степенной функцией. Показатель степени γ показан на рисунке, и указывает на преобладание бимолекулярной рекомбинации в случае значений близких к 0.5 или на преобладание мономолекулярной рекомбинации в случае значений близких к 1. Так, при повышении температуры с $T = 300$ К до 390 К преобладающий тип рекомбинации меняется с бимолекулярной на мономолекулярную. Это связано с тем, что при повышении температуры увеличивается вклад процессов рекомбинации, темп которых зависит только от концентрации неосновных носителей заряда в соответствующей фазе.

Помимо этого, с помощью измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) было установлено, что при введении НП в объём полимерной плёнки в итоговом композиционном

фототока, полученной при 330 К, имеет значение около 10 В в то время, как для темновой ВАХ при той же температуре это значение лежит в диапазоне 40-50 В (рисунок 11а). При высокой температуре $T = 390$ К ВАХ для фототока в области напряжений от 5 до 20 В аппроксимируется степенной функцией с показателем степени α , равным 2 (рисунок 12б). Однако при больших напряжениях ВАХ $\Delta j_{ph}(U)$ приближается к линейной зависимости. Такой характер зависимости $\Delta j_{ph}(U)$ при $T = 390$ К соответствует характеру $j(U)$, полученной при той же температуре (рисунок 11а). Большие значения показателя степени α , полученные для $j(U)$ при $T = 390$ К, по сравнению со значениями α , полученными для $\Delta j_{ph}(U)$ при той же температуре, указывают на то, что вклад канала переноса носителей заряда по состояниям НП в случае темновой ВАХ определяется концентрацией инжектированных носителей заряда, а в случае ВАХ для фототока – концентрацией фотовозбуждённых носителей заряда.

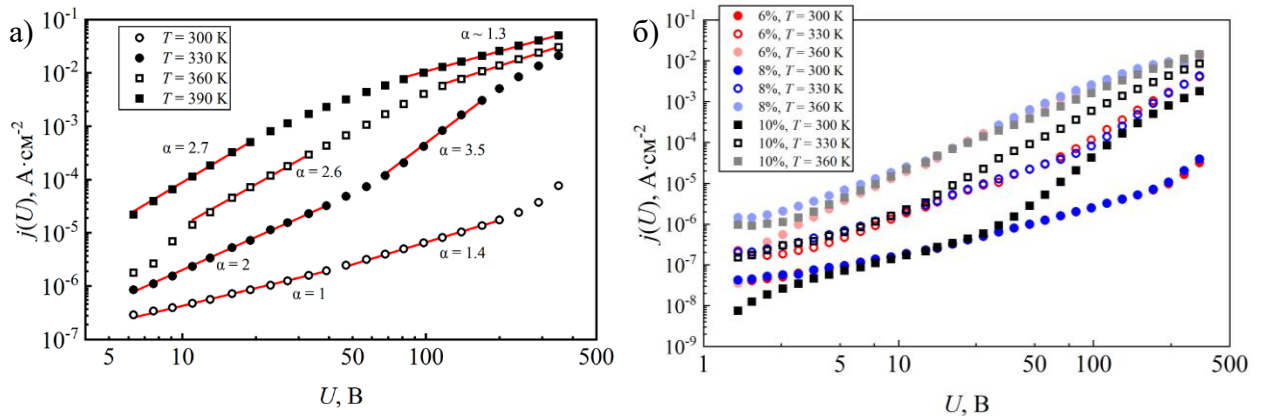


Рисунок 11. (а) – ВАХ, полученные для композитного материала PCDTBT:CdSe/CdS при различных температурах. (б) – ВАХ, полученные для пленок композиционного материала с объемной долей НП 6%, 8% и 10% при различных температурах. [A4]

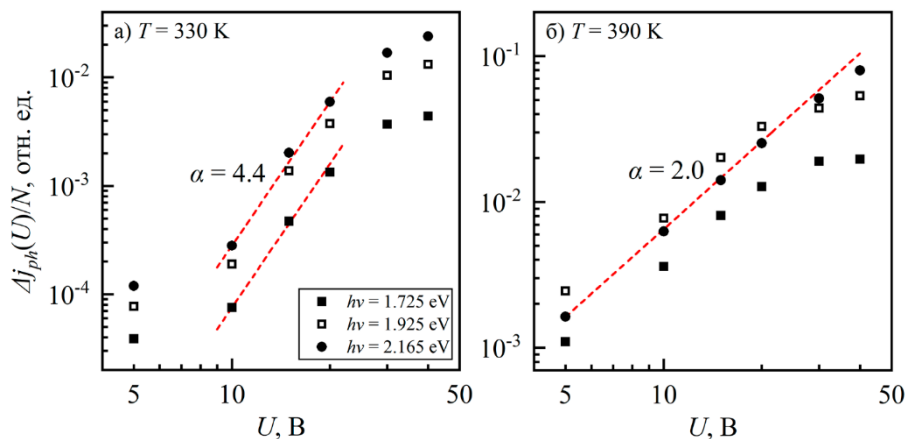


Рисунок 12. ВАХ, полученные для композитного материала PCDTBT:CdSe/CdS при различных температурах и энергиях фотонов освещения. [A4]

Полученные результаты позволяют предположить возможность создания целого класса гибридных двухфазных композиционных материалов, основным свойством которых будет являться нелинейная зависимость проводимости от концентрации носителей заряда, связанная с «включением» канала проводимости по неорганической фазе.

В заключительной части диссертационной работы сформулированы основные результаты работы, и приведён список цитируемой литературы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Адаптирована и применена к пленкам нового органического (PPQ-DBT) и гибридного композиционного (PCDTBT:CdSe/CdS) полупроводникового материалов экспериментальная методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью комплексного анализа спектра $\alpha_{CPM}(h\nu)$, полученного методом постоянного фототока, и зависимости фотопроводимости от температуры $\Delta\sigma_{ph}(T)$. Представленная методика позволяет исследовать распределение плотности только тех электронных состояний, которые участвуют в генерации и переносе носителей заряда. В результате исследования:
 - установлена гауссова форма распределения и численные значения параметров гауссова распределения плотности состояний в пленке полимерного материала PPQ-DBT;
 - установлено, что ширина запрещенной зоны пленки PPQ-DBT в результате отжига при $T = 150$ °С в течение 30 минут увеличивается с $E_{g1} = (1.8 \pm 0.1)$ эВ до $E_{g2} = (2.2 \pm 0.1)$ эВ при учёте того, что ширина зоны в органических неупорядоченных полупроводниках определяется как энергетическое расстояние между пиками гауссианов распределения состояний ВЗМО и НСМО;
 - установлено, что распределение плотности электронных состояний в глубине зон ВЗМО и НСМО пленки полимерного материала F8BT описывается гауссовыми функциями, а в края распределения внутри запрещенной зоны могут описываться экспоненциальной функцией;
 - установлено, что внедрение 7% объемной доли нанопластинок CdSe/CdS в объём фотопроводящей полимерной матрицы PCDTBT приводит к увеличению ширины гауссианов распределения плотности электронных состояний в полимерной матрице. Такое изменение распределения плотности электронных состояний приводит уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны и, следовательно, к наблюдаемому красному смещению края спектральных зависимостей фотолюминесценции и поглощения.
2. Показано влияние толщины пленки исследуемого материала на применимость метода постоянного фототока в случае сэндвичевой конфигурации образца. Установлено, что в пленках меньшей толщины, указанный метод обладает большей точностью.
3. С помощью анализа фотоэлектрических свойств пленки неупорядоченного фотопроводящего полимера F8BT толщиной 140 нм показано, что в интервале энергий фотонов $h\nu = 2.2-2.7$ эВ и интенсивности падающего излучения $N = 10^{12}-10^{15}$ см⁻²с⁻¹ время жизни неравновесных носителей заряда практически не зависит от энергии фотона падающего излучения, а

преобладающим механизмом рекомбинации является мономолекулярная рекомбинация.

4. Создана тонкая пленка гибридного композиционный материала на основе НП с гетероструктурой ядро-оболочка CdSe/CdS, внедренных в органическую фотопроводящую полимерную матрицу PCDTBT. При исследовании электрических и фотоэлектрических свойств полученного материала было обнаружено, что:
- внедрение 7% объемной доли НП в пленку композиционного материала позволило увеличить их фотопроводимость вплоть до одного порядка величины по сравнению с пленкой фотопроводящего полимера PCDTBT при определенных условиях ($U > 30$ В с зазором между контактами, равным 1 мм, и $T = 330-345$ К на всем исследованном диапазоне энергий фотонов падающего излучения $h\nu = 1.5-2.8$ эВ).
 - в объеме двухфазного композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS происходит разделение носителей заряда. Анализ энергетической структуры электронных состояний компонентов материала позволил установить, что при разделении носителей заряда на границе раздела фаз в объеме пленки композиционного материала дырки с большей вероятностью окажутся в органической фазе, т.е. в полимере PCDTBT, а электроны – в неорганической фазе, т.е. в НП CdSe/CdS.
 - повышение концентрации носителей заряда в объеме композиционного материала при фотогенерации или инжекции PCDTBT:CdSe/CdS приводит к качественному изменению характера их переноса. Установлено, что в объеме полимерной матрицы, внедренные нанопластины формируют дополнительный канал проводимости, вклад которого определяется концентрацией носителей заряда и объемной долей НП в пленке композиционного материала.

Список публикаций по теме диссертации

- A1. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.R. Tameev, V.V. Malov, M.G. Tedoradze, V.M. Svetlichnyi, L.A. Myagkova, E.N. Popova, A.G. Kazanskii «Conductivity and density of states of new polyphenylquinoline» // *Polymers*. 2019. V. 11(6). P. 934. IF – 5.34 (SJR). Объём – 0.9 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.3390/polym11060934
- A2. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.R. Tameev, A.G. Kazanskii «A simple approach for determination of density of states distribution in an organic photoconductor» // *Organic Electronics*. 2020. V. 86. P. 105889. IF – 2.95 (SJR). Объём – 0.7 п.л. Вклад автора: 0.7. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105889
- A3. **S.R. Saitov**, D.N. Litvinenko, A.E. Aleksandrov, O.V. Snigirev, A.R. Tameev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Spectral (in)dependence of nonequilibrium charge carriers lifetime and density of states distribution in the vicinity of the band gap edge in F8BT polymer» // *Applied Physics Letters*. 2023. V. 123(19). P. 191108. IF – 3.58 (SJR). Объём – 0.6 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.1063/5.0156576

- A4. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.E. Aleksandrov, A.G. Kazanskii, B.M. Saidzhonov, A.E. Melnikov, G. Zhang, A.R. Tameev, R.B. Vasiliev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Photoconductivity and electronic processes in PCDTBT polymer composite with embedded CdSe nanoplatelets» // *Organic Electronics*. 2023. V. 112. P. 106693. IF – 2.95 (SJR). Объём – 1.2 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.1016/j.orgel.2022.106693

Список литературы

1. A. Köhler, H. Bässler «Electronic processes in organic semiconductors», 2015, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 405 p.
2. G. Strobl «Physics of polymers», 2007, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 524 p.
3. A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey «Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes» // *Journal of Applied Physics*. 1997. V. 82(12). P. 6326–6342.
4. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi «Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies» // *Annual Review of Material Science*. 2000. V. 30(1). P. 545–610.
5. M.C. Weidman, M.E. Beck, R.S. Hoffman, F. Prins, W.A. Tisdale «Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals via Precursor Stoichiometry Control» // *ACS Nano*. 2014. V. 8(6). P. 6363–6371.
6. S. Nizamoglu, H.V. Demir «Resonant nonradiative energy transfer in CdSe/ZnS core/shell nanocrystal solids enhances hybrid white light emitting diodes» // *Optics Express*. 2008. V. 16(18). P. 13961.
7. S. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, W.-K. Woo, M.G. Bawendi, V. Bulović «Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting» // *Advanced Functional Materials*. 2005. V. 15(7). P. 1117–1124.
8. И.А. Горбачев, С.Н. Штыков, Е.Г. Глуховской «Получение и флуоресценция многослойных пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/CdS/ZnS» // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*. 2015. Т. 15(1). С. 40–45.
9. S. Gaponenko, H.V. Demir «Applied Nanophotonics», 2018, New York: Cambridge University Press, 448 p.
10. V. Klimov «Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties», 2003, Boca Raton: CRC Press, 500 p.
11. A.A. Chistyakov, M.A. Zvaigzne, V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, I.L. Martynov, O.V. Prezhdo «Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications» // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017. V. 8(17). P. 4129–4139.
12. C.R. Kagan, C.B. Murray «Charge transport in strongly coupled quantum dot solids» // *Nature Nanotechnology*. 2015. V. 10(12). P. 1013–1026.
13. A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko «Colloidal quantum dots for optoelectronics» // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5(26). P. 13252–13275.

14. D.O. Sigle, L. Zhang, S. Ithurria, B. Dubertret, J.J. Baumberg «Ultrathin CdSe in Plasmonic Nanogaps for Enhanced Photocatalytic Water Splitting» // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015. V. 6(7). P. 1099–1103.
15. B.M. Saidzhonov, V.F. Kozlovsky, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev «Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: the impact of the shell material on the structure and optical properties» // *Journal of Luminescence*. 2019. V. 209. P. 170–178.
16. A. Chu, C. Livache, S. Ithurria, E. Lhuillier «Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures» // *Journal of Applied Physics*. 2018. V. 123(3). P. 035701.
17. J. Yu, R. Chen «Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets» // *InfoMat*. 2020. V. 2(5). P. 905–927.
18. T. Okuhata, N. Tamai «Face-Dependent Electron Transfer in CdSe Nanoplatelet–Methyl Viologen Complexes» // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120(30). P. 17052–17059.
19. B.T. Diroll, I. Fedin, P. Darancet, D.V. Talapin, R.D. Schaller «Surface-Area-Dependent Electron Transfer Between Isoenergetic 2D Quantum Wells and a Molecular Acceptor» // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. V. 138(35). P. 11109–11112.
20. A. Dutta, A. Medda, R. Bera, A. Rawat, A. De Sarkar, A. Patra «Electronic Band Structure and Ultrafast Carrier Dynamics of Two Dimensional (2D) Semiconductor Nanoplatelets (NPLs) in the Presence of Electron Acceptor for Optoelectronic Applications» // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. V. 124(48). P. 26434–26442.