

На правах рукописи

Ненашев Григорий Васильевич

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУР И ИХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ
ПОЛИМЕРАМИ И ПЕРОВСКИТАМИ**

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Алешин Андрей Николаевич**
доктор физ.-мат наук, заместитель руководителя отделения твердотельной электроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты: **Аверкиев Никита Сергеевич**
доктор физ.-мат. наук, заведующий сектором теории оптических и электрических явлений в полупроводниках, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Захарова Ирина Борисовна
кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «__» _____ 2024 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:
Доктор физико-математических наук
Сорокин Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Углерод — уникальный элемент, способный образовывать различные соединения и структуры как в макроскопическом, так и в наноскопическом масштабе. Более 95% известных химических соединений можно отнести к соединениям на основе углерода. Исторический опыт показывает, что исследования в области углеродных наноструктур привели к значительным научным и технологическим достижениям. В частности, открытие графена в 2004 году [1] стимулировало разработку новых материалов и устройств с уникальными свойствами, таких как высокая проводимость, прочность и гибкость.

Для расширения применения этих соединений в различных отраслях и условиях их часто комбинируют с другими материалами. Результатом такого сочетания являются композиционные материалы со значительно улучшенными свойствами. В частности, углеродные наноструктуры, включая углеродные квантовые точки, обладают свойствами, делающими их привлекательными для использования в различных областях, таких как электроника, оптоэлектроника, энергетика и медицина [2-6]. Исследование их электрических и оптических свойств открывает путь к разработке новых материалов и устройств.

С другой стороны, полупроводниковые полимеры и перовскиты представляют собой перспективные материалы для создания солнечных элементов, светодиодов, лазеров и других оптоэлектронных устройств [7-8]. Например, модификация поверхности *c*-Si солнечных элементов пленками металлоорганических перовскитов считается одним из наиболее перспективных направлений [9] благодаря высокому коэффициенту поглощения в этих материалах в видимом спектре [10], способности формировать на их основе многослойные гетероструктуры [11], достаточно высокой подвижности носителей заряда [12], а также относительно низкой стоимости их производства. Также взаимодействие перовскита с углеродными наноструктурами может привести к созданию новых композитных материалов с улучшенными электрическими, оптическими и механическими свойствами и функциональностью, объединяющие преимущества каждого компонент, что делает их привлекательными для широкого спектра применений. Недавние исследования выявили значительный потенциал использования перовскитных материалов для оптоэлектронных применений, к которым, в частности, можно отнести солнечные элементы [13-15], светодиоды [16], фотодетекторы [17], устройства резистивной памяти [18-21] и даже лазерные структуры [22]. Развитие методов синтеза и характеристики этих композитных материалов является важным шагом для создания новых технологий и устройств.

В заключение, актуальность данной темы исследования определяется необходимостью разработки и исследования новых материалов и устройств с улучшенными свойствами, а также расширением фундаментальных знаний в области нанотехнологий, оптоэлектроники и материаловедения.

Цель диссертационной работы

Исследование и анализ электрических и оптических свойств углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами с целью объяснения их электрофизических характеристик и оценки потенциала для применения в оптоэлектронике.

Основные задачи работы:

1. Исследование морфологии, оптоэлектронных свойств и механизмов транспорта композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов, углеродных квантовых точек, оксида графена и проводящих полимеров.
2. Исследование эффектов резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов и оксида графена.
3. Исследование стабильности и проводящих свойств композитов на основе углеродных квантовых точек и PEDOT:PSS.
4. Формирование и исследование двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита и частиц оксида графена

Научная новизна

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в комплексном исследовании и анализе электрических и оптических свойств углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами. Это позволяет расширить понимание их свойств и возможностей для их применения.

В работе также продемонстрированы новые эффекты резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов и оксида графена и рассмотрены механизмы переноса заряда в таких структурах. Особое внимание уделено оценке стабильности и проводящих свойств композитов на основе углеродных квантовых точек и PEDOT:PSS, что открывает путь для создания новых материалов с улучшенными свойствами. Наконец, в работе представлена разработка двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита и частиц оксида графена.

Научная и практическая ценность работы

Результаты работы могут быть использованы для разработки новых материалов и устройств с улучшенными электрическими и оптическими свойствами, что может привести к созданию новых продуктов и решений для различных отраслей, включая электронику, оптоэлектронику, энергетику и медицину.

Методология и методы исследования

1. В качестве основных объектов исследования выступали композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов, углеродных квантовых точек, оксида графена и проводящих полимеров.
2. Структуру и толщину пленок образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии, с помощью микроскопа NTegra-Aura (NTMDT-SI, Россия) и зондов NSG10 (TipsNano, Россия). Кроме того, был использован сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 25 фирмы Carl Zeiss AG (Оберкохен, Германия), включая энергодисперсионные детекторы дифракции рентгеновского излучения и обратного рассеяния электронов (EDX и EBSD, National Instruments, Остин, Техас, США). Для проведения исследования растворы были нанесены на полированную кремниевую подложку с удельным сопротивлением 20-40 Ом*см.
3. Спектры фотолюминесценции пленок образцов возбуждались ультрафиолетовым светодиодом, UVTOP280TO39HS, с длиной волны 285 нм.

Излучение светодиода фокусировалось на поверхности пленки с помощью кварцевой линзы, расположенной под углом 10° к нормали к поверхности пленки, в пятно диаметром 2 мм. Регистрация как спектров фотолюминесценции, так и спектров поглощения была осуществлена с помощью сложного волоконно-оптического спектрометра, оснащенного функцией сверхсветового рассеяния, AVANTES AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, который имеет спектральный диапазон 322-1100 нм и спектральное разрешение 4 нм.

4. Вольт–амперные характеристики образцов были определены в планарной геометрии с использованием схемы с двумя зондами. Измерения проводились при температурах в диапазоне от 290 до 89 К в отсутствие света и при воздействии имитатором солнечного света. Для этой цели использовалась автоматизированная измерительная система на основе азотного (N_2) оптического криостата optCRYO198 с функцией стабилизации температуры. Этот криостат интегрирован с электронной автоматизированной измерительной системой, основанной на пикоамперметре Keithley 6487 и регулируемом источнике напряжения АКIP-1124.

5. Измерения импедансной спектроскопии проводились с использованием фазового анализатора импеданса/усиления Elins Z-500PX. Для уменьшения внешних помех, исследуемые образцы помещались в медную коробку со стенками толщиной 1 мм и электрически заземлялись на импедансное устройство.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$, при 1-3 мас. % частиц оксида графена, демонстрируют эффекты резистивного переключения, которые обусловлены механизмами захвата и накопления носителей заряда в частицах оксида графена.

2. Пленки углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина с использованием микроволнового синтеза, демонстрируют низкое удельное сопротивление, которое уменьшается с понижением температуры от 293 до 89 К. При этом композитные пленки на основе перовскитов и данных квантовых точек обладают меньшей проводимостью по сравнению с пленками углеродных квантовых точек, но показывают фоточувствительность.

3. Композитные пленки CQDs+PEDOT:PSS демонстрируют более высокую проводимость, чем чистые пленки CQDs, а также более высокую стабильность, чем чистые пленки PEDOT:PSS.

4. На основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ и частиц оксида графена создан двухполюсный перезаписываемый мемристор для нейроморфных операций. Обнаружено, что время переключения составляет ~ 40 нс и эффект более выражен при температурах ниже 250 К, где преобладает электронный транспорт. Изменение электропроводности при температурах от 290 К до 100 К объясняется переходом от миграции ионов к электронной проводимости во внешнем электрическом поле с возможным влиянием фазового структурного перехода в пленке перовскита при $T < 200$ К.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов подтверждается их повторяемостью и

воспроизводимостью с применением современного оборудования.

Результаты работы лично докладывались диссертантом на следующих международных и российских научных конференциях и семинарах:

1. Всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», Санкт-Петербург, Россия, 26-28 апреля 2021 г.

2. XII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, Россия, 5 - 7 июля 2021 г.

3. Четвертая международная конференция "Физика — наукам о жизни", Санкт-Петербург, Россия, 11-14 октября 2021 г.

4. XXIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто – и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 22-26 ноября 2021 г.

5. XV Российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород, Россия, 3-7 октября 2022 г.

6. Международная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, Россия, 17-21 октября 2022 г.

7. 25-я Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники», Ульяновск, Россия, 25-27 октября 2022 г.

8. The Anniversary 10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “SPb OPEN–2023” Санкт-Петербург, Россия, 23-26 мая 2023 г.

9. XIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, Россия, 3 – 5 июля 2023 г.

10. Международный симпозиум “Нанозифика и Наноматериалы” (НиН – 2023), Санкт-Петербург, Россия, 22 – 23 ноября 2023 г.

11. Научный семинар лаборатории А.Н. Алешина, Санкт-Петербург, Россия, 1 июля 2024 г.

Кроме того, результаты работы были неоднократно отмечены грантами комитета по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербурга для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга за 2021, 2022, 2023, 2024 гг., а также премией отделения твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе за 2021 и 2023 год.

Публикации

По результатам диссертации опубликована 22 работы, в том числе 12 публикаций [A1-A12] в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 10 тезисов в трудах российских конференций.

Личный вклад автора

Все приведенные в диссертационном исследовании результаты были получены непосредственно автором или при его личном участии. Автор принимал участие в

обсуждении постановки целей и задач, проведении экспериментов, обработке исследовательских данных, анализе результатов, в апробации работ на конференциях, семинарах и подготовке результатов исследований к публикациям.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Общий объём диссертации составляет 194 страниц, включая 61 рисунок и список цитируемых источников, содержащий 380 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и новизна проведенных исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлена значимость полученных результатов и приведены выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлена теоретическая информация об исследуемых материалах. Проведен литературный обзор актуальных исследований и современного уровня знаний в данной области. Приведено описание углеродных квантовых точек, проводящих полимерных композитов, металлоорганических перовскитов, а также представлены их свойства, включая механизмы транспорта, указаны сферы их применения.

Во **второй главе** описываются экспериментальные методики, использованные в работе. Приведено описание методов синтеза углеродных квантовых точек, графена, проводящих полимерных гидрогелей и перовскита. Представлены основные принципы работы атомно-силового микроскопа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, анализатора размера частиц, оптической спектрометрии, вольт-амперной характеристики, импедансной спектроскопии. Также детально описаны методики, разработанные или улучшенные в рамках выполненных исследований.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования эффекта резистивного переключения в композитных пленках, состоящих из металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с добавлением частиц оксида графена (GO) в концентрации 1–3 мас.% и слоя [60]PCBM, что представлено на рисунке 1 [A1].

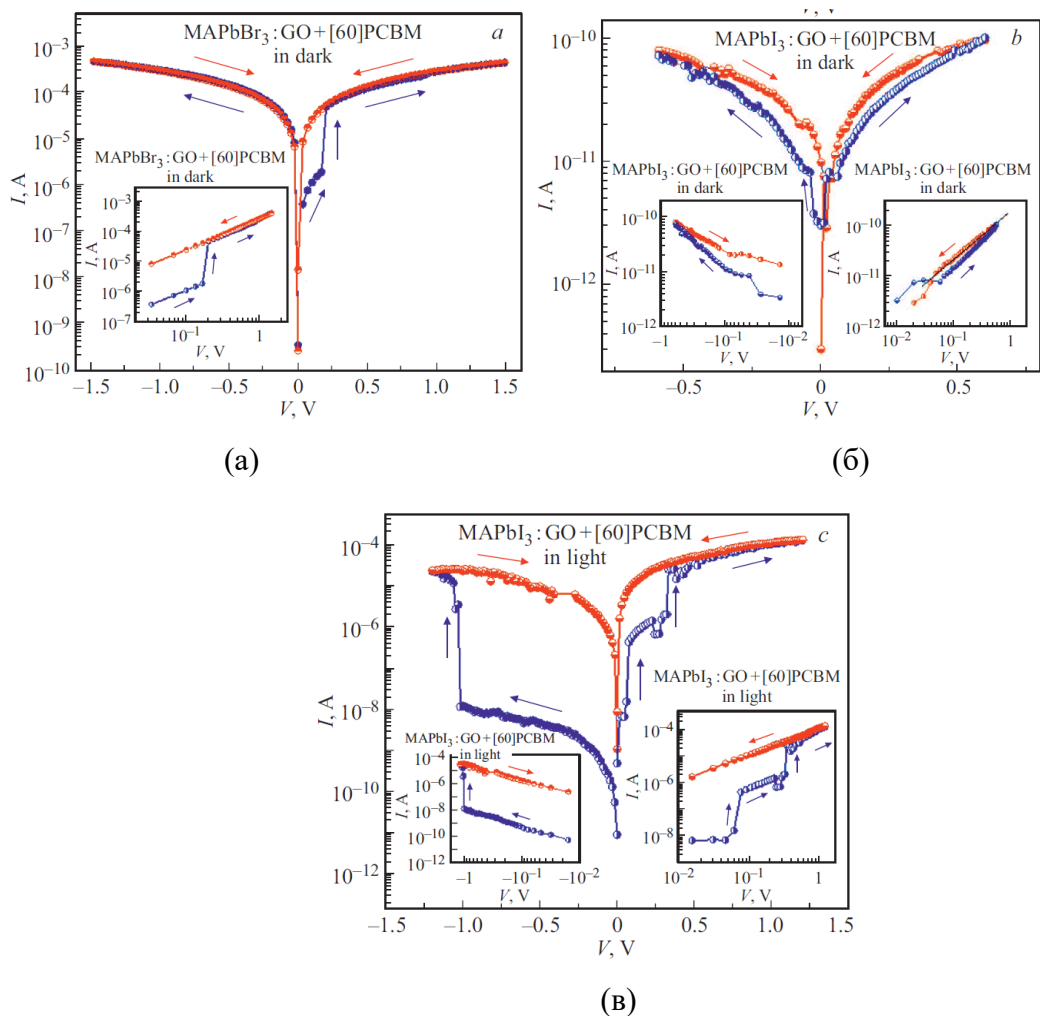


Рисунок 1 - Вольт-амперные характеристики образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}$ в темноте (а), образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}$ в темноте (б) и того же образца при облучении имитатором солнечного света (в).

Экспериментально установлено, что эффект резистивного переключения в данных пленках проявляется в переходе из низкопроводящего в относительно высокопроводящее состояние при приложении как положительного, так и отрицательного смещения к электродам, независимо от условий освещения (в темноте или при имитации солнечного света). Предполагается, что механизм резистивного переключения обусловлен процессами захвата и накопления носителей заряда в частицах оксида графена. Исследованные композитные пленки на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}$ с добавлением слоя [60]PCBM демонстрируют значительный потенциал для применения в энергонезависимых ячейках RRAM памяти, поддерживающих как электрическую, так и оптическую запись информации.

В четвертой главе описываются оптические и электрические характеристики чистых пленок углеродных квантовых точек и пленок CQDs+MAPbBr₃ в температурном интервале от 89 до 293 К [A8, A9, A10]. Целью исследования является анализ влияния CQDs на свойства перовскитов. Углеродные квантовые точки были синтезированы из L-лизина с использованием микроволнового метода, который отличается своей быстротой и простотой, позволяя получать CQDs средним размером менее 10 нм. Также представлен метод получения сухого порошка CQDs, растворимого в различных

органических растворителях. Было установлено, что средний размер полученных частиц CQDs составляет от 1 до 30 нм, при этом максимальный размер частиц находится в диапазоне от 2 до 15 нм с пиковым значением размера 4 нм, как показано на рисунке 2.

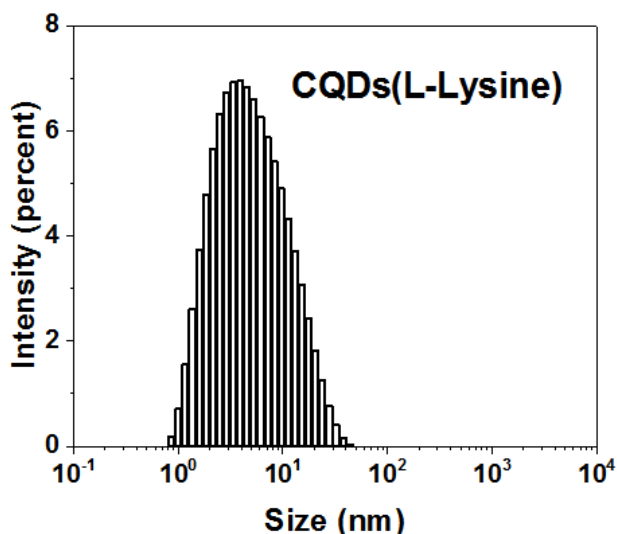


Рисунок 2 - Распределение CQDs по размерам (L-лизин).

Пики поглощения и максимальные значения фотолюминесценции для пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ совпадают по длине волны 610 нм и 500 нм (рис. 3). Тем не менее, интенсивность фотолюминесценции для CQDs+MAPbBr₃ в два раза выше, чем для чистых CQDs. Для обеих пленок после пика фотолюминесценции наблюдается резкое уменьшение интенсивности, особенно выраженное для CQDs+MAPbBr₃. Оба спектра фотолюминесценции демонстрируют аналогичную тенденцию.

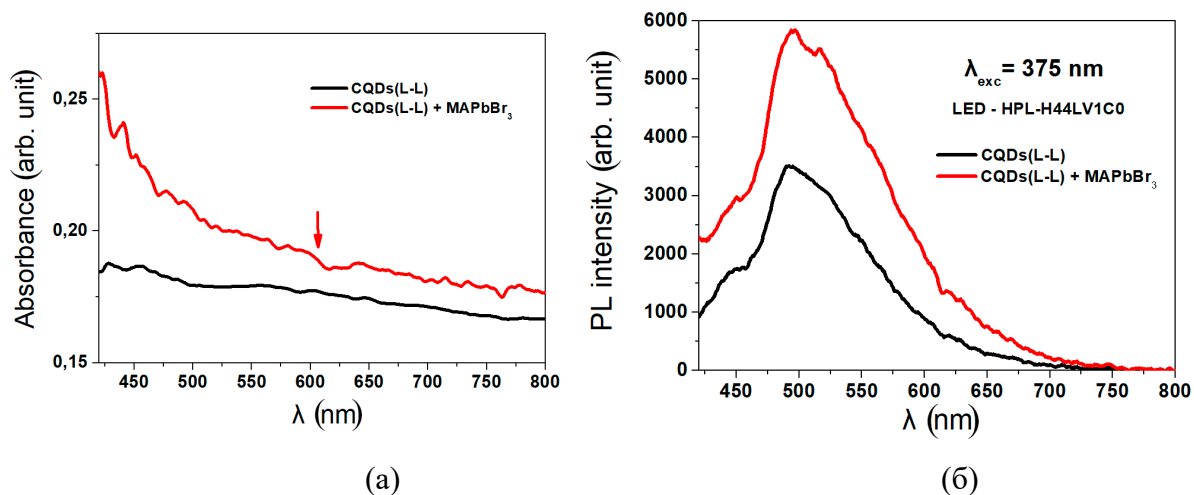


Рисунок 3 - (а) Спектры поглощения образцов CQDs(L-лизин) (черная линия) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (красная линия). (б) Спектры фотолюминесценции образцов CQDs(L-лизин) (черная линия) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (красная линия).

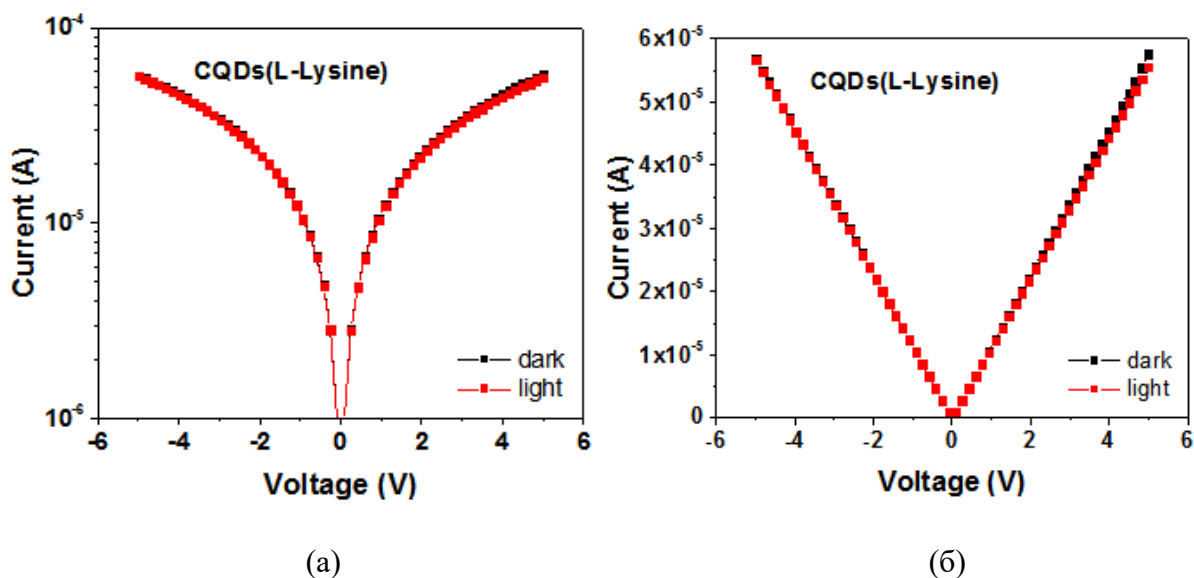


Рисунок 4 - Вольт-амперные характеристики CQDs (L-лизина) в темноте (черная линия) и при освещении (красная линия) в полулогарифмическом (а) и линейном масштабе (б).

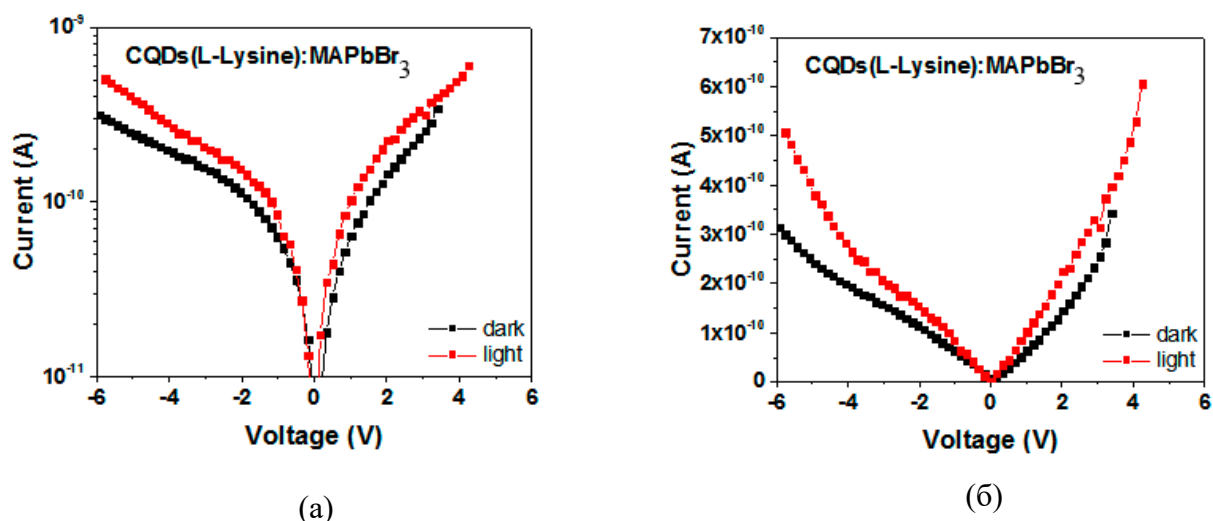
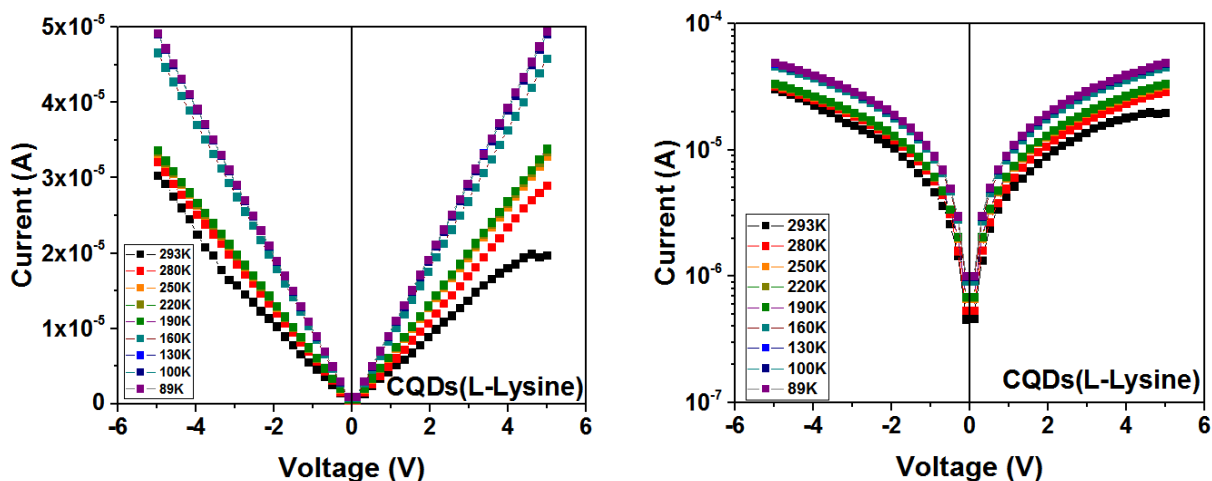


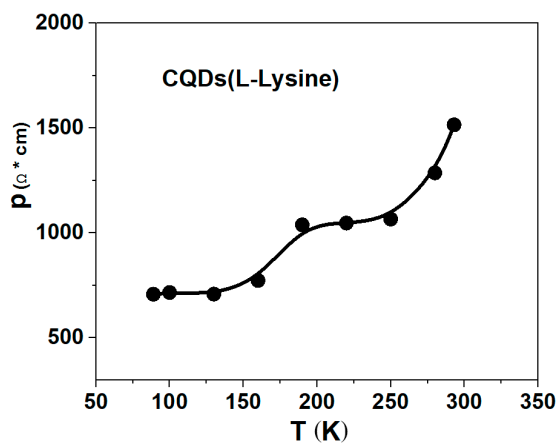
Рисунок 5 - Вольт-амперные характеристики CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ в темноте (черная линия) и при освещении имитатором солнечного света (красная линия) в полулогарифмическом (а) и линейном масштабе (б).

Вольт-амперные характеристики показывают, что пленка CQDs не демонстрирует фотоотклик, что указывает на то, что пленка CQDs не обладает заметной фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне (рис. 4). В то же время, композитная пленка CQDs+MAPbBr₃ демонстрирует фотоотклик, что указывает на добавление светочувствительности благодаря перовскиту, хотя это снижает электропроводность образца (рис. 5). Характеристика импеданса для CQDs на основе L-лизина подтверждает данные, полученные из вольт-амперных характеристик.



(a)

(б)



(в)

Рисунок 6 - Вольт-амперные характеристики пленки CQDs (L-лизин) при прямом и обратном смещении в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах при различных температурах; температурная зависимость удельного сопротивления (в).

Температурные зависимости вольт-амперной характеристики пленки CQDs при прямом и обратном смещениях в диапазоне температур от 89 до 290К, представленные в полулогарифмическом и линейном масштабах, показаны на рисунке 6 (а, б). Температурная зависимость удельного сопротивления, рассчитанная на основе линейного режима I-V характеристик пленки CQDs, показана на рисунке 6 (в). На этом рисунке представлен эффект положительного температурного коэффициента удельного сопротивления, что является редким и уникальным явлением для углеродных структур и может быть использовано для создания уникальных органических устройств.

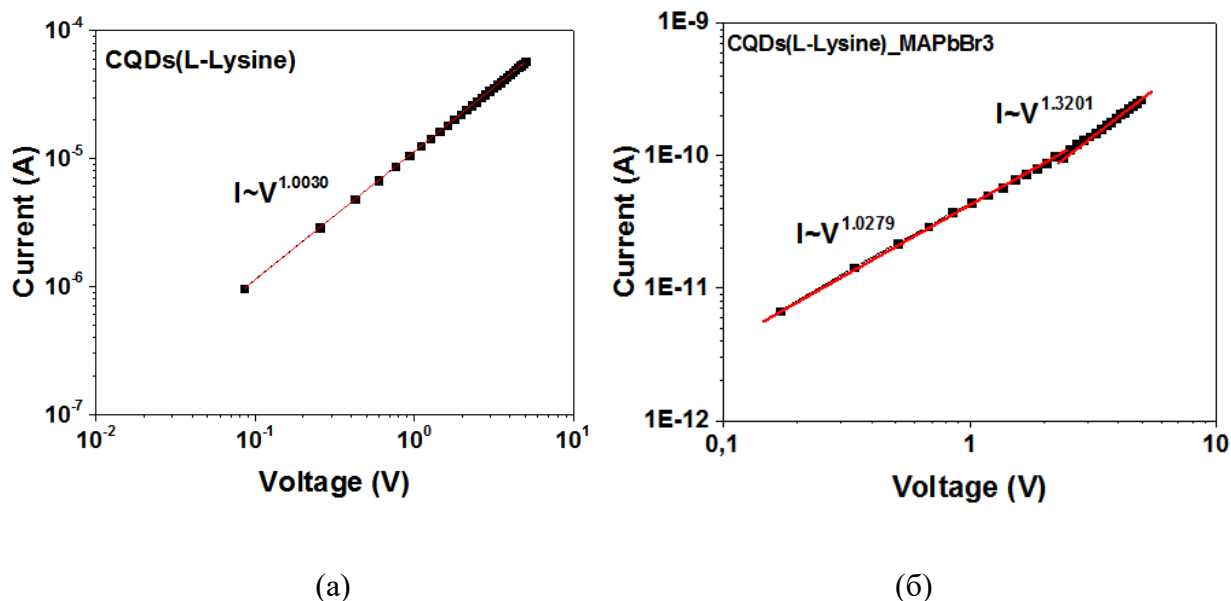


Рисунок 7 - Вольт-амперные характеристики CQDs(L-лизин) (а) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (б) в логарифмических масштабах.

Вольт-амперные характеристики пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ в темноте, показанные в логарифмическом масштабе, представлены на рисунке 7. Зависимость для всех точек является линейной для пленки CQDs и частично линейной для пленки CQDs+MAPbBr₃. Основываясь на результатах было предположено, что доминирующим механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs является туннелирование носителей между проводящими кластерами, помещенными в менее проводящую матрицу, аналогично механизму, наблюдаемому в гранулированных металлах.

В **пятой главе** рассматривается влияние концентрации углеродных квантовых точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером PEDOT:PSS [A2, A3, A6, A11]. Исследования показали, что композиты CQDs и CQDs+PEDOT:PSS обладают глобулярной структурой с диаметрами глобул в диапазоне примерно 50-300 нм, зависящими от концентрации PEDOT:PSS.

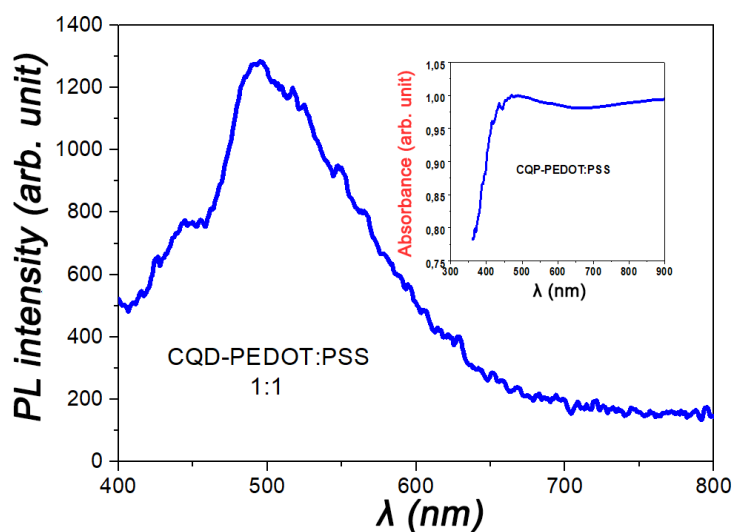


Рисунок 8 - Спектры поглощения и фотолюминесценции для CQDs+PEDOT:PSS (50%).

Максимум фотолюминесценции для данного композита приходится на длину волны 490 нм (рис. 8), за которой следует постепенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции. Спектр поглощения композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) характеризуется более сложной структурой. Согласно вставке к рисунку 8, значение поглощения близко к максимуму в диапазоне длин волн от 450 нм до 900 нм, с пиками на 450 нм и 900 нм. Эти спектры поглощения могут быть объяснены синергетическим эффектом взаимодействия между CQDs и PEDOT:PSS. Максимум на 450 нм соответствует кривой поглощения чистых CQDs, тогда как диапазон от 600 нм до 900 нм совпадает с поглощением чистого PEDOT:PSS. Особенно примечательно, что синергетический эффект увеличивает общую поглощающую способность композита по сравнению с чистыми CQDs и PEDOT:PSS.

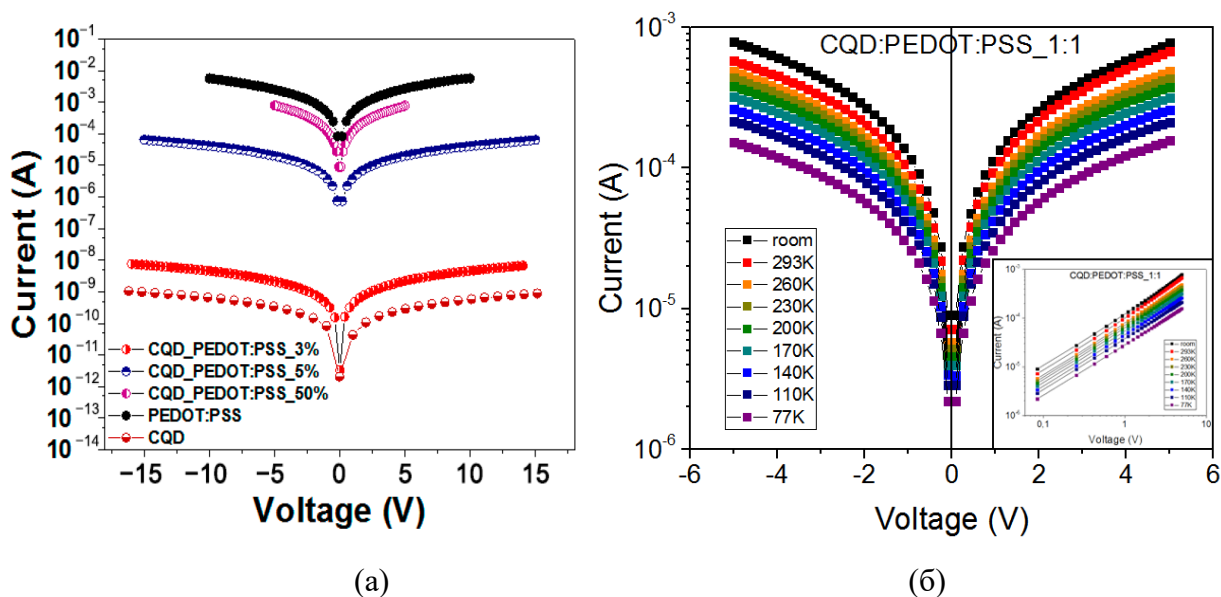


Рисунок 9 - Вольт-амперные характеристики композитов CQDs+PEDOT:PSS и чистого PEDOT:PSS в темноте (а); CQDs+PEDOT:PSS (50%) с прямым и обратным смещением в полулогарифмическом масштабе при различных температурах (б).

Вольт-амперные характеристики композитных материалов CQDs+PEDOT:PSS с различными концентрациями (3%, 5%, 50%) и чистого PEDOT:PSS и CQDs при прямом и обратном смещении, измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 9 (а) в линейном масштабе. Из анализа этих результатов следует, что все образцы показывают высокую линейность на всем диапазоне напряжений. Отмечается, что с уменьшением концентрации PEDOT:PSS электропроводность композитов снижается. При этом различие в электропроводности между композитами с 3% и 5% PEDOT:PSS более выражено, чем между 5% и 50% композитами. Минимальное различие в электропроводности наблюдается между композитом с 50% PEDOT:PSS и чистым PEDOT:PSS. При освещении образцов искусственным солнечным светом в диапазоне длин волн 300-700 нм заметный фототок не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии значимой фотопроводимости всех композитов CQDs+PEDOT:PSS в видимом спектральном диапазоне.

Температурные зависимости вольт-амперных характеристик для композитов CQDs+PEDOT:PSS (50%) при прямом и обратном смещении в полулогарифмическом масштабе демонстрируются на рисунке 9 (б). Композит CQDs+PEDOT:PSS (50%) характеризуется низким удельным сопротивлением при комнатной температуре, которое

увеличивается с понижением температуры. Удельное сопротивление этого композита составляет примерно 10^1 Ом*см при 77 К и 10^2 Ом*см при 293 К. Наличие хорошей линейности вольт-амперных характеристик делает данный материал перспективным для использования в электронных устройствах.

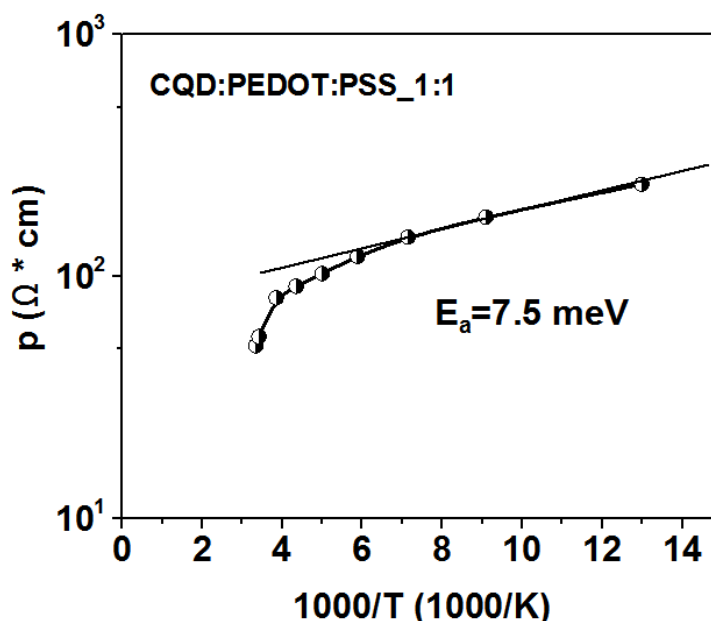


Рисунок 10 - Зависимости удельного сопротивления от обратной температуры композита CQDs+PEDOT:PSS (50%).

Температурная зависимость удельного сопротивления для образца CQDs+PEDOT:PSS (50%) показана на рисунке 10. Эта зависимость $\rho(T)$ имеет слабый активационный характер и может быть описана выражением (1):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (1)$$

где E_a - энергия активации, T - температура, а k_B - постоянная Больцмана. Энергия активации была рассчитана из температурных зависимостей $\rho(T)$ по формуле (2):

$$E_a(\text{meV}) = (200 \Delta \log \rho) / (\Delta 1000/T) \quad (2)$$

где ρ - удельное сопротивление пленки.

Полученное значение энергии активации для композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) составило $\sim 7,5$ мэВ. Это указывает на прыжковую проводимость носителей заряда между примесными состояниями в запрещенной зоне. Неравномерное распределение агломератов CQDs в матрице PEDOT:PSS приводит к формированию участков на поверхности проводящего полимера PEDOT:PSS, не покрытых CQDs. Именно через эти участки происходит основной перенос носителей заряда в таких системах.

Также были изучены изменения удельного сопротивления композитов CQDs+PEDOT:PSS и чистого PEDOT:PSS в течение времени хранения.

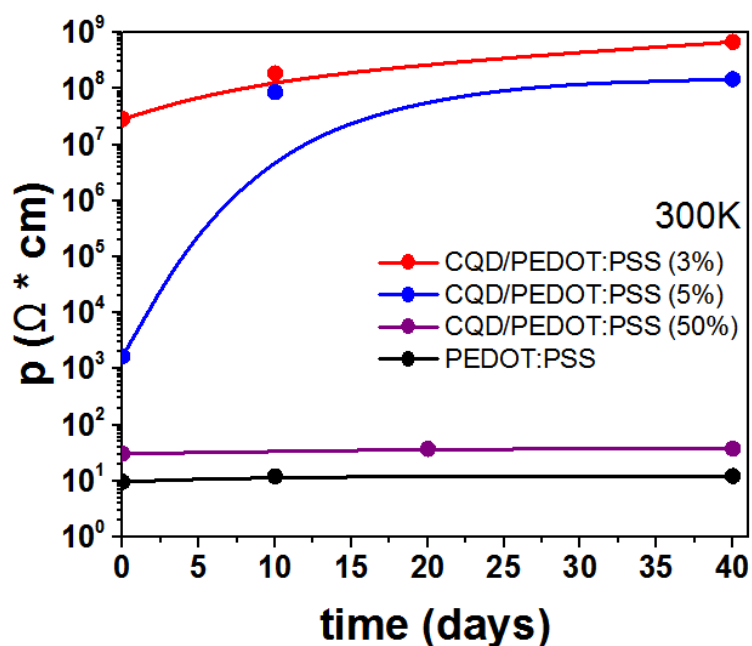


Рисунок 11 - Зависимости удельного сопротивления от времени хранения образцов PEDOT:PSS и CQDs+PEDOT:PSS с различным содержанием CQDs и PEDOT:PSS.

Было выявлено, как показано на рисунке 11, что добавление CQDs к PEDOT:PSS способствует формированию более стабильной композитной пленки по сравнению с чистой пленкой PEDOT:PSS, что делает его перспективным для применения в качестве устойчивых слоёв переноса дырок в устройствах гибкой органической электроники.

В **шестой главе** представлено исследование двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе металлоорганического перовскита, который был создан на основе эффекта резистивного переключения и памяти (представленного в третьей главе) [A4, A5, A7].

В данной главе было представлено исследование спектров фотолюминесценции полученных композитных пленок и влияния освещения имитатором солнечного света (рис. 12). Результаты показывают, что введение частиц GO до 10 мас.% в матрицу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ приводит к значительному увеличению поглощения (примерно в два раза) и подавлению интенсивности фотолюминесценции (более чем на ~30%). Как видно из вставки к рисунку 12, край поглощения чистого $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ находится в спектральном диапазоне ~560 нм.

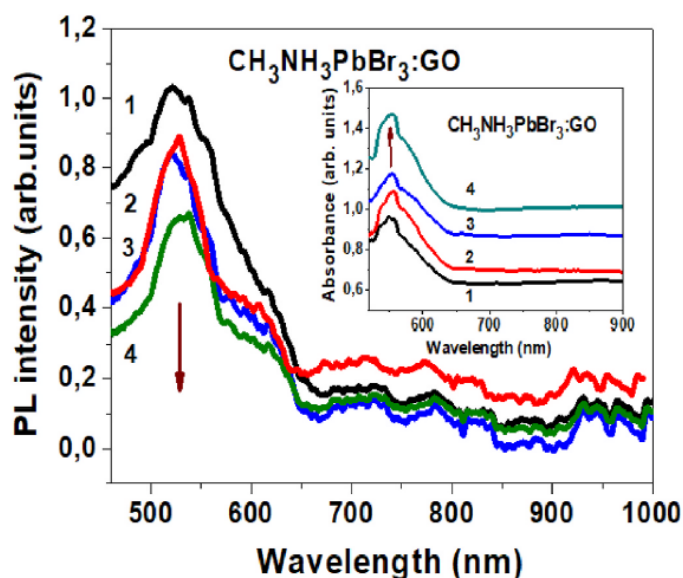


Рисунок 12 - Спектры фотолюминесценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ с различной концентрацией GO, мас. %: 1- отсутствие GO; 2 - 2%; 3 - 5%; 4 - 10%; вставка: спектры поглощения для одних и тех же пленок.

Был также проведен анализ вольт-амперных характеристик обоих мемристоров, представленных на рисунке 13, и температурных зависимостей поведения вольт-амперных характеристик двухполюсного металлоорганического мемристора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, представленного на рисунке 14.

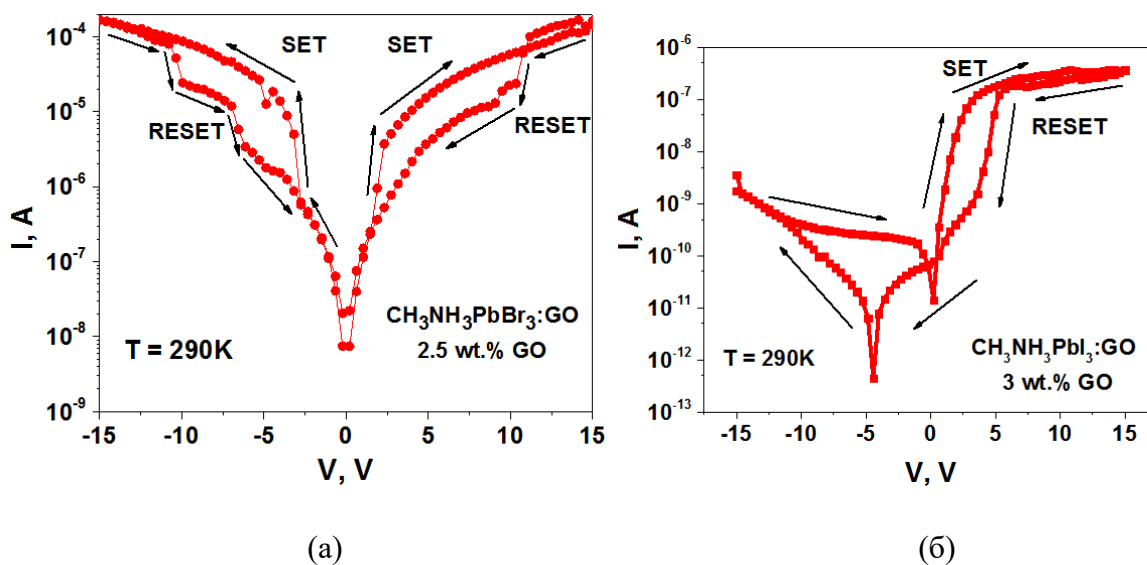


Рисунок 13 - Вольтамперные характеристики образцов (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и (б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ при температуре 290 К.

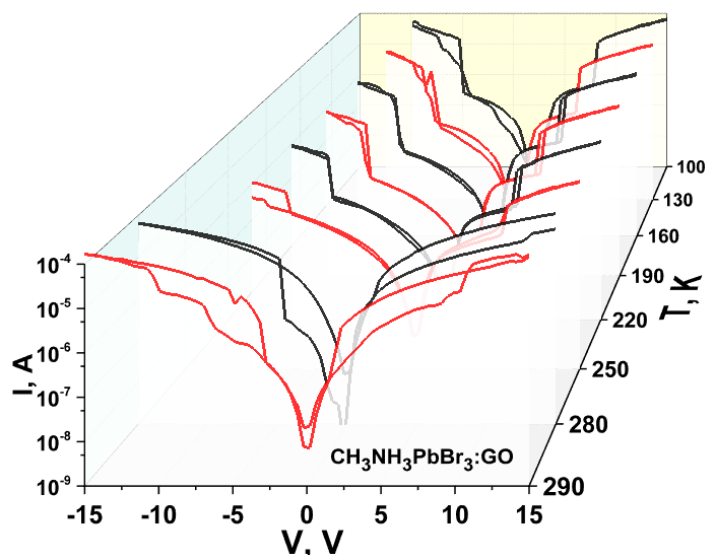


Рисунок 14 - Температурная вольт-амперная характеристика двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (GO ~ 2,5 мас.%) при температурах 290-100 К.

Было обнаружено, что образец $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$ демонстрирует два состояния проводимости при положительном и отрицательном напряжениях, что является типичным поведением биполярного переключения. При изменении напряжения от 0 В до +2,5 В наблюдается резкое увеличение тока на один порядок величины, указывающее на переход образца из состояния с низкой проводимостью (выключенное состояние) в состояние с высокой проводимостью (включенное состояние). Этот процесс эквивалентен процессу "записи" в ячейку памяти. Дальнейшее повышение напряжения до +15 В приводит к плавному увеличению тока. При обратном изменении напряжения от +15 В до +10 В образец продолжает находиться в состоянии высокой проводимости, однако при напряжениях ниже +10 В происходит возврат в состояние с низкой проводимостью, соответствующее переходу из включенного состояния в выключенное во время процесса "стирания". При изменении напряжения от нуля до отрицательных значений около -2-3 В образец находится в состоянии с низкой проводимостью с плавным увеличением тока. При дальнейшем изменении напряжения от -2,5 до -15 В наблюдается увеличение тока на один порядок, указывающее на переход из выключенного состояния во включенное. При обратном изменении напряжения от -15 В до -10 В образец продолжает находиться в состоянии высокой проводимости, однако при напряжениях ниже -10 В происходит возврат в состояние с низкой проводимостью. Это состояние с низкой проводимостью может поддерживаться во время последующей положительной развертки напряжения для следующего цикла измерений.

Время переключения является важным параметром, определяющим надежность устройств энергонезависимой памяти, а также ключевой синаптической характеристикой. На рисунке 15 представлены результаты тестов на цикличность исследуемых образцов, где значения тока в выключенном (черный) и включенном (красный) состояниях регистрировались для каждого цикла при напряжении "считывания" +2 В. Количество протестированных циклов переключения для образца $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$ составило около 100, а для образца $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}/\text{Al}$ - около 10, однако эти значения могут быть существенно увеличены для каждого образца.

Следует отметить, что соотношение токов во включенном и выключенном состояниях практически стабильно по мере увеличения количества циклов.

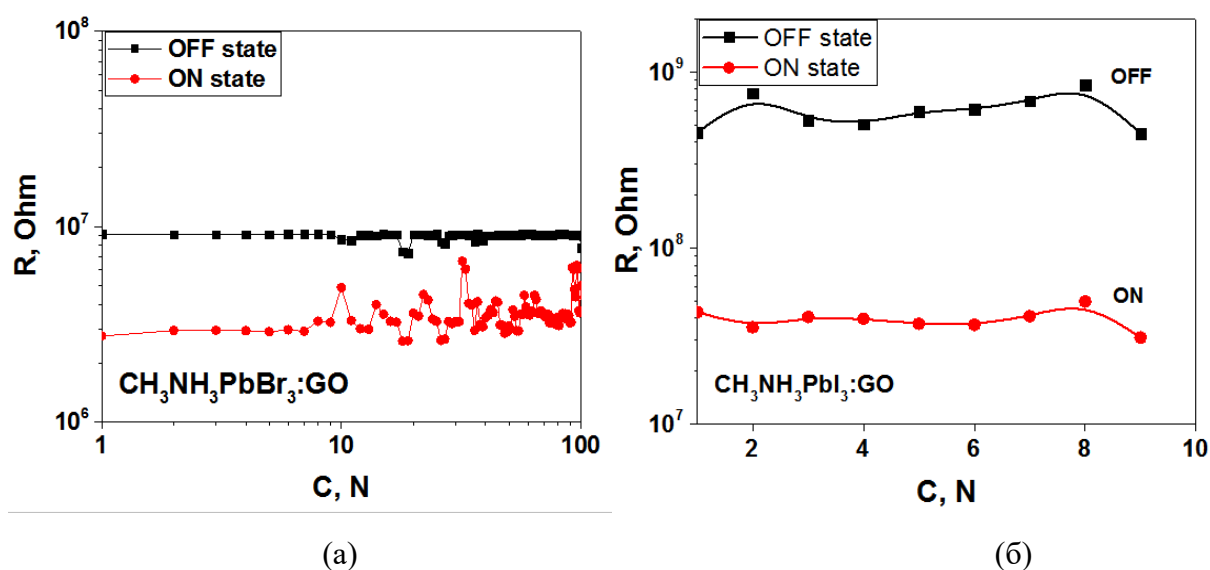


Рисунок 15 - Тест на цикличность запоминающих приборных структур на основе (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и (б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в выключенном (черный) и включенном (красный) состояниях при 2В для каждого C цикла.

В контексте исследования запоминающего устройства на основе $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$, была проведена оценка скорости переключения сопротивления в планарной геометрии. Для этого на электроды $\text{Au}-\text{Al}$ подавалось импульсное напряжение. Анализируя данные, представленные на рисунке 16 и во вставке к рисунку 16, можно заметить, что задержка между моментами подачи импульсов напряжения и регистрации соответствующих импульсов тока составила приблизительно 40 наносекунд. Это значение задержки может быть интерпретировано как время процесса включения в рассматриваемом запоминающем устройстве.

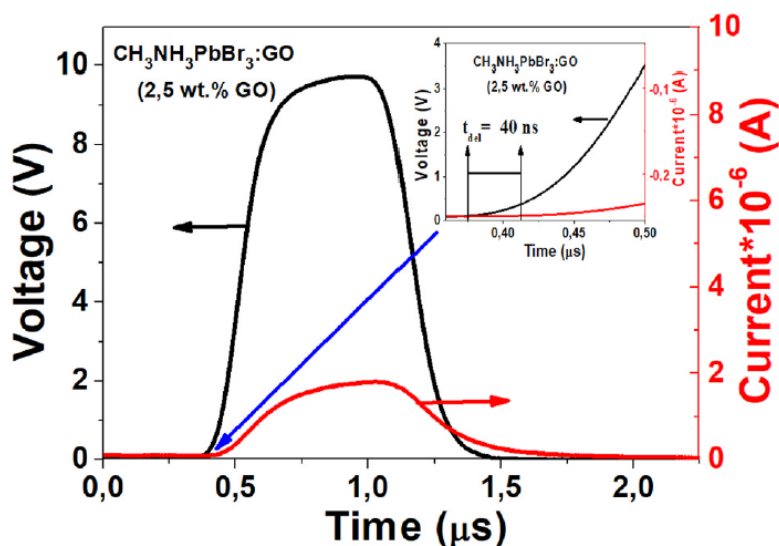


Рисунок 16 - Задержка между импульсами напряжения и тока после подачи импульсного напряжения на электроды $\text{Au}-\text{Al}$ запоминающего устройства $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$. Вставка: задержка между импульсами напряжения и тока составила около 40 нс.

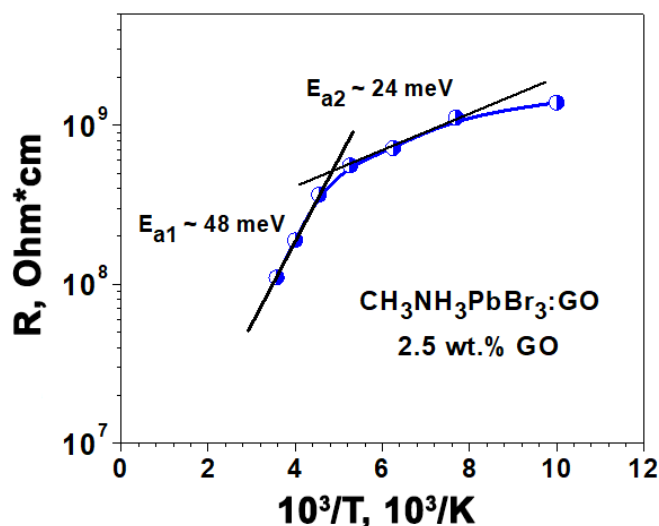


Рисунок 17 - Температурная зависимость удельного сопротивления перезаписываемого мемристора на базе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с добавлением графенового оксида в концентрации приблизительно 2,5% по массе в диапазоне температур от 290 до 100 К.

Типичная температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ композитной пленки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с концентрацией $\text{GO} \sim 2,5$ мас.%, измеренная в омическом режиме при $U = 1$ В в выключенном состоянии показана на рисунке 17. Наблюдаемая зависимость $\rho(T)$ типична для модели прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка (variable range hopping - VRH), где показатель степени отличается от значений 0,25 и 0,5, характерных для Моттовской модели переноса VRH [23] и транспортной модели гранулированных пленок, что может быть объяснено относительно узким температурным интервалом. Было обнаружено, что локальные энергии активации E_a для уравнения (3):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

составляют $E_{a1} \sim 48$ мэВ и $E_{a2} \sim 24$ мэВ для $T > 200$ К и $T = 200-130$ К.

Эффект переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ проявляется более отчетливо при температурах ниже 250 К, что совпадает с условиями, когда ионная проводимость подавляется, а электронный транспорт становится преобладающим. Проводимость этих материалов при комнатной температуре может быть объяснена миграцией катионов CH_3NH_3 в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и электронной проводимостью через кислородные вакансии в GO под влиянием внешнего электрического поля. Этот процесс аналогичен наблюдаемому в композитных пленках полимер: GO [24]. Также важно отметить, что кристаллическая структура MAPbX_3 демонстрирует зависимость от температуры, проявляющуюся в последовательных фазовых переходах из кубической в тетрагональную, а затем в орторомбическую структуру при понижении температуры [25]. Результаты, касающиеся переноса зарядов при температурах ниже 250 К, представленные в работе, частично коррелируют с температурным диапазоном тетрагонально-орторомбического фазового перехода (150-160 К) в пленках MAPbX_3 .

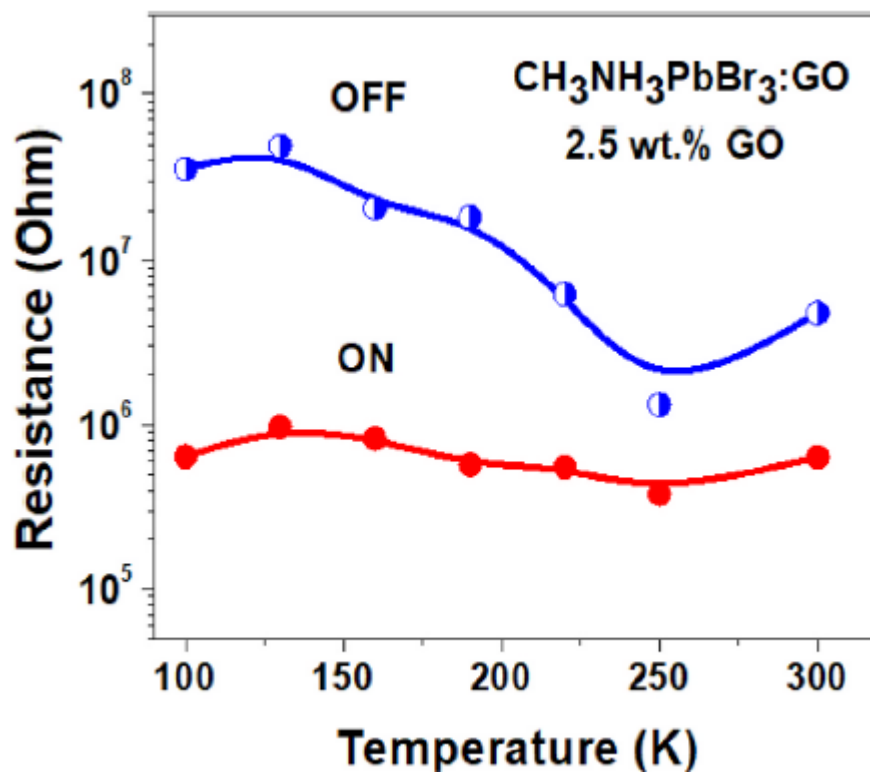


Рисунок 18 - График сопротивления от температуры запоминающего устройства на основе металлоорганической галогенидной пленки перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 2,5$ мас.%) в выключенном (синий) и включенном (красный) состояниях в диапазоне температур от 290 до 100 К

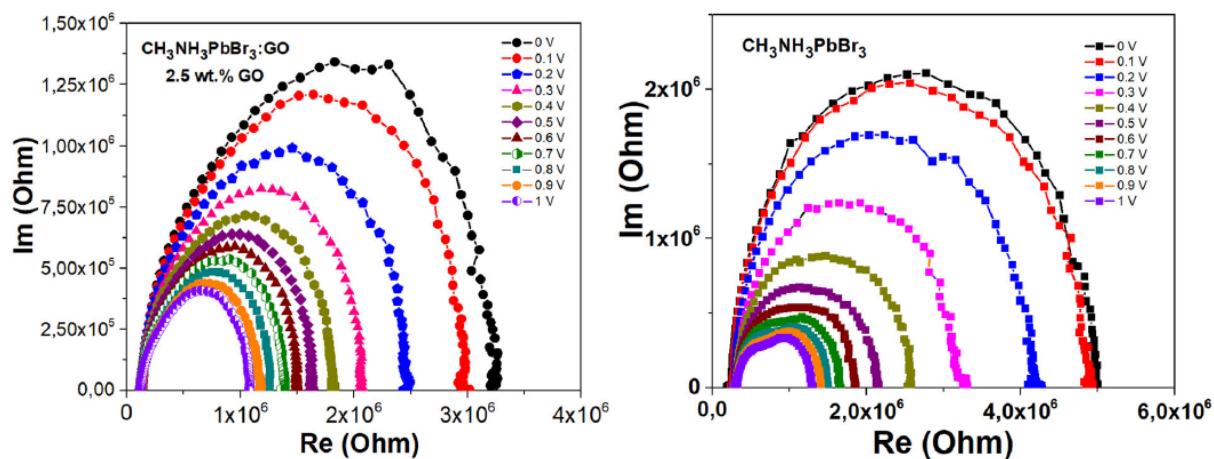
Наблюдаемые при температуре 250 К минимумы в графике температурного сопротивления мемристора (рис. 18), смещение переключающихся напряжений и уменьшение гистерезиса вольт-амперных характеристик при низких температурах могут быть связаны с фазовыми переходами в структуре исследуемых пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Предполагается, что мемристор, основанный на пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и активируемый импульсным смещением, будет способен имитировать как краткосрочную, так и долгосрочную пластичность искусственных синапсов.

Для получения более полного понимания механизмов переноса в композитных пленках металлорганических перовскитов с GO был исследован характер импеданса. На рисунках 19 (а) и 19 (б) представлены графики Коула-Коула для двух образцов: образца 1 ($\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Au}$ с содержанием GO 2,5 мас.%) и образца 2 ($\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{Au}$ без GO), полученные в темноте и при различных смещениях. Результаты измерений импедансной спектроскопии подтверждают, что полученные графики Коула-Коула для исследуемых пленок коррелируют с моделью эквивалентной схемы (рис. 19 (в)), отражая последовательное сопротивление, сопротивление рекомбинации и геометрическую емкость, связанные с накоплением заряда, сопротивлением переносу заряда и/или присутствием дополнительных межфазных электронных состояний.

На рисунке 19 (г) показаны графики Мотта - Шоттки для образцов $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Au}$ и $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{Au}$, измеренных при частоте зондирования 1 кГц в темноте. На графике Мотта-Шоттки C^{-2} и V связаны выражением (4) [26]:

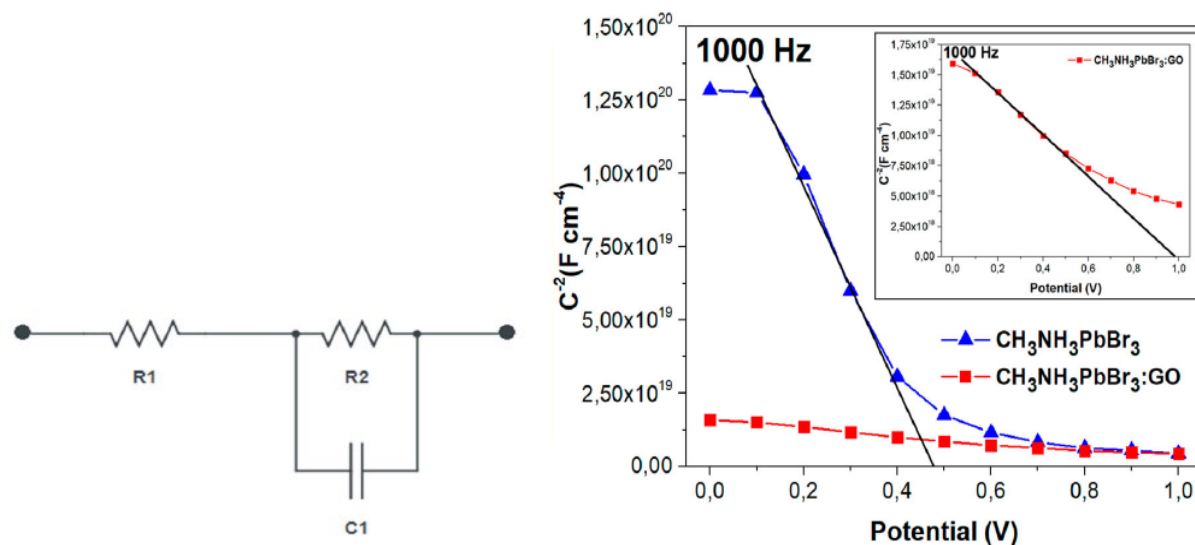
$$\frac{1}{C_s^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left(V - V_{bi} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (4)$$

где C_s - емкость объемного заряда на единицу площади; q , e и ϵ_0 - заряд электрона, диэлектрическая проницаемость полупроводника и диэлектрическая проницаемость свободного пространства; и N , V , V_{bi} , k и T - плотность носителей, приложенное напряжение смещения, встроенный потенциал, постоянная Больцмана и абсолютная температура.



(а)

(б)



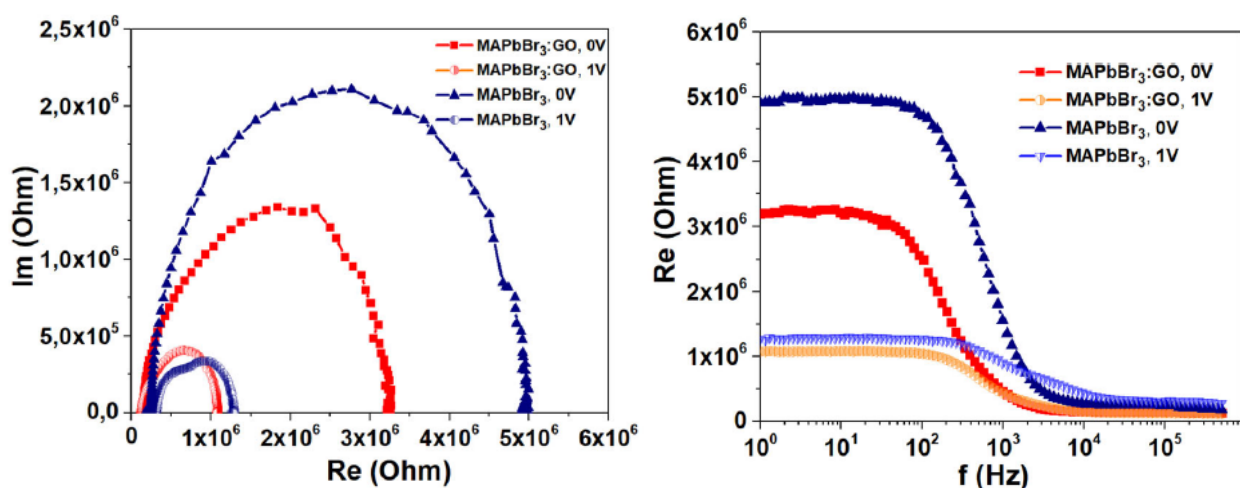
(в)

(г)

Рисунок 19 - Характеристика импеданса для Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au (а) Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au (б) композитных пленок при различных смещениях в условиях окружающей среды; модель эквивалентной схемы (в); графики Мотта–Шоттки для образцов Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au и Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au, измеренные при 1 кГц, вставка: График Мотта–Шоттки для образца Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au (г).

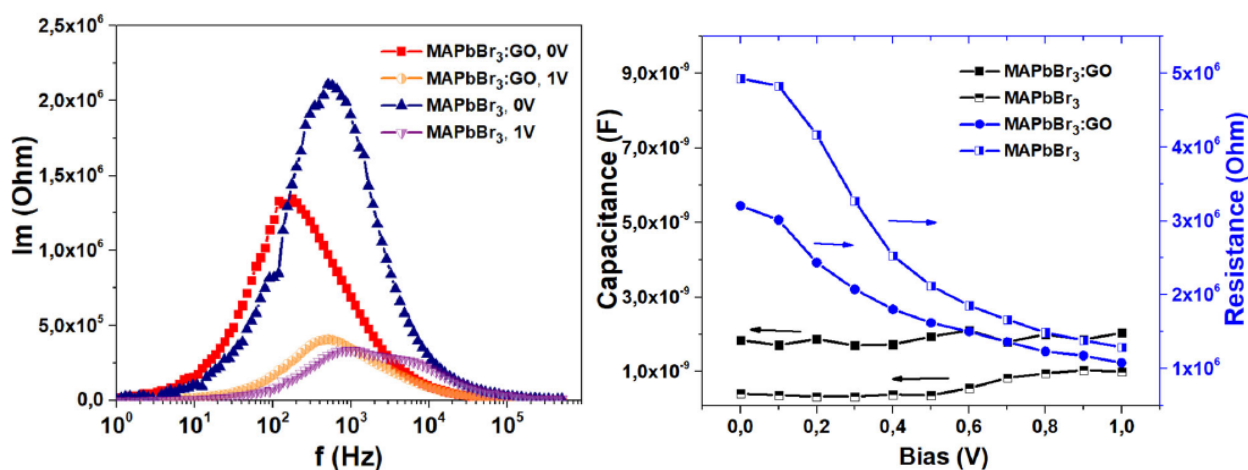
Значение V_{bi} определяется по пересечению линейной области, которая представляет приложенный потенциал. Применяя экспериментальные данные к этому уравнению, значение V_{bi} образцов было рассчитано как 0,48 эВ для CH₃NH₃PbBr₃ и 0,99 эВ для CH₃NH₃PbBr₃:GO. Таким образом установлено, что значение V_{bi} для образца с GO примерно в два раза выше, чем для образца без GO. Это можно объяснить более

равномерным распределением носителей по поперечному сечению образца благодаря оксиду графена.



(а)

(б)



(в)

(г)

Рисунок 20 - Характеристика импеданса для пленок Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au и Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au со смещением 1 В и без смещения: (а) график Коула–Коула; частотные зависимости действительной (б) и мнимой (в) частей сопротивления и емкости (г).

Диаметр полукруга на импедансных графиках, представленных на рисунке 20 (а, б), соответствует сопротивлению R_2 и уменьшается при увеличении приложенного напряжения к образцу. Это явление объясняется снижением объемного сопротивления перовскитной пленки за счет инжекции дополнительных носителей заряда. Исследование показало, что собственная электропроводность устройств на основе CH₃NH₃PbBr₃ с добавлением GO и без него составляет $2,93 \cdot 10^{-4}$ См/см и $1,9 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно при нулевом смещении. При увеличении смещения до 1 В эти значения возрастают до $8,71 \cdot 10^{-4}$ См/см и $7,37 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно, что указывает на усиление электрической инжекции носителей заряда (рис 20 (в)). Полученные данные согласуются с рассчитанными значениями из вольт-амперной характеристики [27]. Емкость C_1 отражает геометрическую емкость устройства, которая для образца 1 и образца 2 составляет примерно 1,8 нФ и 0,4 нФ соответственно (рис. 20 (г)). При

увеличении напряжения до 1 В значения емкости возрастают до 2,05 нФ и 1 нФ, соответственно. Изменения емкости более выражены для образца 2 и заметны для образца 1, что согласуется с предыдущими наблюдениями увеличения емкости при высоких смещениях из-за инжекции большего количества носителей заряда [28, 29].

В заключении представлены основные результаты и выводы:

1. Установлено, что в пленках $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ резистивное переключение проявляется как изменение из низкопроводящего состояния в высокопроводящее под воздействием как положительного, так и отрицательного напряжения, приложенного к электродам, как в темноте, так и под воздействием искусственного солнечного света. Также был обнаружен эффект фотоиндуцированного переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$. Предложенный механизм резистивного переключения связан с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO, интегрированных в перовскитные структуры через процессы восстановления и окисления. Исследованные композитные пленки на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}$ с добавлением слоя [60]PCBM перспективны для применения в энергонезависимых ячейках RRAM памяти, поддерживающих как электрическую, так и оптическую запись информации.

2. Синтезированы углеродные квантовые точки, полученные из L-лизина с использованием микроволнового метода синтеза, а также получены их композиты с перовскитом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Электрические свойства этих композитов были исследованы в диапазоне температур от 89 до 293 К. Установлено, что средний размер частиц CQDs составляет от 1 до 30 нм, при этом максимальный размер частиц находится в диапазоне от 2 до 15 нм с пиковым значением размера 4 нм. Вольт-амперные характеристики показывают, что пленки CQDs не обладают заметной фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне. В то же время, композитная пленка CQDs+MAPbBr₃ демонстрирует рост светочувствительности благодаря перовскиту, хотя при этом снижается электропроводность образца. Основываясь на результатах можно предположить, что доминирующим механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs является туннелирование носителей между проводящими кластерами, помещенными в менее проводящую матрицу, аналогично механизму, наблюдаемому в гранулированных металлах. Температурные зависимости вольт-амперных характеристик пленки CQDs демонстрируют положительный температурный коэффициент удельного сопротивления, что является не типичным явлением для углеродных структур и может быть использовано для создания уникальных органических устройств.

3. Исследования электрических и оптических свойств композитов углеродных квантовых точек с проводящим полимером PEDOT:PSS показали, что все образцы показывают высокую линейность вольт-амперных характеристик на всем диапазоне напряжений, что делает данный материал перспективным для использования в электронных устройствах. Установлено, что с уменьшением концентрации PEDOT:PSS электропроводность композитов снижается. При этом различие в электропроводности между композитами с 3% и 5% PEDOT:PSS более выражено, чем между 5% и 50%

композитами. Минимальное различие в электропроводности наблюдается между композитом с 50% PEDOT:PSS и чистым PEDOT:PSS. В условиях освещения образцов искусственным солнечным светом в диапазоне длин волн 300-700 нм заметный фототок не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии значимой фотопроводимости всех композитов CQDs+PEDOT:PSS в видимом спектральном диапазоне. Полученное значение энергии активации в зависимости удельного сопротивления от температуры для композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) составило $\sim 7,5$ мэВ. Это указывает на прыжковую проводимость носителей заряда между примесными состояниями в запрещенной зоне. Комбинация CQDs с PEDOT:PSS позволяет создать стабильный композит, который проявляет улучшенную стабильность по сравнению с чистой пленкой PEDOT:PSS и перспективен для использования в стабильных слоях переноса дырок в устройствах гибкой органической электроники.

4. Обнаружено, что эффект переключения двухполюсных перезаписываемых мемристоров, разработанных на основе металлоорганических перовскитов с использованием пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, демонстрирует время переключения порядка ~ 40 нс и более заметен при температурах ниже 250 К, что объясняется вымораживанием ионной проводимости и преобладанием электронного переноса. Данный эффект проявляется как при положительном, так и при отрицательном напряжении, при этом гистерезис вольт-амперных характеристик значительно снижается при температурах $T < 250$ К. Зависимость удельного сопротивления от температуры для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ соответствует модели прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка, где показатель степени отличается от типичных значений 0,25 и 0,5, характерных для Моттовской модели VRH и транспортной модели в гранулированных пленках. Проводимость при комнатной температуре, вероятно, обусловлена миграцией катионов CH_3NH_3 в структуре $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и электронной проводимостью через кислородные вакансии в GO под действием внешнего электрического поля. Кроме того, следует отметить, что кристаллическая структура MAPbX_3 демонстрирует зависимость от температуры, переходя из кубической фазы в тетрагональную, а затем в орторомбическую при снижении температуры. Минимумы в графиках температурной зависимости сопротивления мемристора, смещение переключающих напряжений и снижение гистерезиса вольт-амперных характеристик, наблюдаемые при температуре 250 К, могут быть связаны с фазовыми переходами в структуре исследуемых пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Предполагается, что мемристоры, основанные на пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и активируемые импульсными смещениями, способны имитировать как кратковременную, так и долговременную пластичность искусственных синапсов.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Результаты работ опубликованы в ряде изданий, входящих в базы знаний Web of science и Scopus.

A1. Arkhipov A.V., Nenashev G.V., Aleshin A.N. Resistive Switching and Memory Effects in Composite Films Based on Graphene Oxide in a Matrix of Organometallic Perovskites // *Phys. Solid State* **63**, 525–529 (2021).

A2. Nenashev G.V., Istomina M.S., Shcherbakov I.P., Shvidchenko A.V., Petrov V.N.,

Aleshin A.N., Composite Films Based on Carbon Quantum Dots in a Matrix of PEDOT:PSS Conductive Polymer // *Phys. Solid State* **63**, 1276–1282 (2021).

A3. Kryukov R.S., Istomina M.S., Nenashev G.V., Podkovyrina E.V., Aleshin A.N., Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQD's) and Research of Composite Films Based on CQD's // *Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*, 978-981 (2022).

A4. Nenashev G.V., Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Effect of temperature variations on the behavior of a two-terminal organic–inorganic halide perovskite rewritable memristor for neuromorphic operations // *Solid State Commun.* **348**, 114768 (2022).

A5. Ivanov A.M., Nenashev G.V., Aleshin A.N., Low-frequency noise and impedance spectroscopy of device structures based on perovskite-graphene oxide composite films // *J Mater Sci: Mater Electron.* **33**, 21666–21676 (2022).

A6. Nenashev G.V., Istomina M.S., Kryukov R.S., Kondratev V.M., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Effect of Carbon Dots Concentration on Electrical and Optical Properties of Their Composites with a Conducting Polymer // *Molecules* **27**, 8000 (2022).

A7. Nenashev G.V., Aleshin A.N., Electrical Behavior of a Two-Terminal Organic–Inorganic Halide Perovskite Rewritable Memristor for Neuromorphic Operations // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **87**, 832–838 (2023).

A8. Nenashev G.V., Kryukov R.S., Istomina M.S., Aleshin P.A., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Carbon quantum dots: organic–inorganic perovskite composites for optoelectronic applications // *J Mater Sci: Mater Electron.* **34**, 2114 (2023).

A9. Moshnikov V.A., Muratova E.N., Aleshin A.N., Maximov A.A., Nenashev G.V., Vrublevsky I.A., Lushpa N.V., Tuchkovsky A.K., Zhilenkov A.A., Kichigina O.Y., Controlled Crystallization of Hybrid Perovskite Films from Solution Using Prepared Crystal Centers // *Crystals*, **14**, 4, 376 (2024).

A10. Nenashev G.V., Aleshin A.N., Ryabko A.A., Shcherbakov I.P., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Kondratev V.M., Vrublevsky I.A., Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // *Solid State Commun.*, **388**, 115554 (2024).

A11. Nenashev G.V., Ivanov A.M., Aleshin P.A., Kryukov R.S., Aleshin A.N., Impedance spectroscopy and low-frequency noise in thin films of carbon quantum dots // *Phys. Solid State*, **66**, 7, 1189–1194 (2021).

A12. Nenashev G.V., Fokina N.A., Dunaevskiy M.S., Aleshin A.N., Electrical properties of tandem solar cells based on films of organic-inorganic perovskites deposited on thin-film silicon solar cells // *Phys. Solid State*, **66**, 2, 255–262 (2024).

Список цитированной литературы:

[1] Geim A. K., Graphene: Status and prospects // *Science*, **324**, 5934, 1530–1534 (2009).

- [2] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S.V., Jiang D. et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*, **306**, 5696, 666-669 (2004).
- [3] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., et al., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments // *J. Am. Chem.*, **126**, 40, 12736–12737 (2004).
- [4] Yuan T., Meng T., He P., Shi Y., et al., Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications // *J. Mater. Chem. C*, **7**, 6820–6835 (2019).
- [5] Thangaraj B., Solomon P.R., Ranganathan S., Synthesis of Carbon Quantum Dots with Special Reference to Biomass as a Source - A Review // *Curr. Pharm. Des.*, **25**, 13, 1455–1476 (2019).
- [6] Nallayagari A.R., Sgreccia E., Pizzoferrato R., Cabibbo M., et al., Tuneable properties of carbon quantum dots by different synthetic methods // *J. Nanostruct. Chem.*, **12**, 565–580 (2022).
- [7] Green M. A., Hishikawa Y., Dunlop E.D., Levi D.H., et al., Solar cell efficiency tables // *Progress in photovoltaics*, **27**, 1, 3-12 (2019).
- [8] Stranks S. D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., et al., Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // *Science*, **342**, 6156, 341-344 (2013).
- [9] Eperon G.E., Horantner M.T., Snaith H.J., Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics // *Nat. Rev. Chem.*, **1**, 0095 (2017).
- [10] Gao C., Du D., Shen W., Monolithic perovskite/c-Si tandem solar cell: Progress on numerical simulation // *Carb Neutrality*, **1**, 9 (2022).
- [11] Al-Ashouri A., Magomedov A., Roß M., Jost M., et al., Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells // *Science*, **366**, 857 (2019).
- [12] Sahli F., Werner J., Kamino B.A., Brauning M., Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency // *Nature Mater.*, **17**, 820 (2018).
- [13] Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., et al., Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% // *Scientific reports*, **2**, 591 (2012).
- [14] Kumar A., Gupta U., Tanya R., Chaujar R., et al., Simulation of perovskite solar cell employing ZnO as electron transport layer (ETL) for improved efficiency // *Materials Today: Proceedings*, **46**, 4, 1684-1687 (2021).
- [15] Cha J., Kim M., Lee W., Jin H., et al., Perovskite nanowires as defect passivators and charge transport networks for efficient and stable perovskite solar cells // *Chemical Engineering Journal*, **451**, 3, (2023).
- [16] Cho H., Jeong S.-H., Park M.-H., Kim Y.-H., Wolf C., Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes // *Science*, **350**, 6265 (2015).

- [17] Choi J., Park S., Lee J., Hong K., Organolead Halide Perovskites for Low Operating Voltage Multilevel Resistive Switching // *Adv. Mater.*, **28**, 31, 6562 (2016).
- [18] Dou L., Yang Y. M., You J., Hong Z., Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity // *Nat. Commun.*, **5**, 5404 (2014).
- [19] Liu Z., Cheng P., Kang R., Zhou J., Photo-Enhanced Resistive Switching Effect in High-Performance MAPbI₃ Memristors // *Adv. Mater. Interfaces*, **10**, 2201513 (2023).
- [20] Nenashev G. V., Aleshin A. N., Shcherbakov I. P., Petrov V. N., Effect of temperature variations on the behavior of a two-terminal organic–inorganic halide perovskite rewritable memristor for neuromorphic operations, *Sol. State Com.* **348-349**, 114768 (2022).
- [21] Ivanov A. M., Nenashev G.V., Aleshin A.N., Low-frequency noise and impedance spectroscopy of device structures based on perovskite-graphene oxide composite films // *J Mater Sci: Mater Electron*, **33**, 21666–21676 (2022).
- [22] Xing G., Mathews N., Lim S. S., Yantara N., Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing // *Nat. Mater.*, **13**, 5, 476-480 (2014).
- [23] Mott N.F., Conduction in glasses containing transition metal ions // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1**, 1, 1-17 (1968).
- [24] Aleshin A.N., Krylov P.S., Berestennikov A.S., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Kondratiev V.V., Eliseeva S.N., The redox nature of the resistive switching in nanocomposite thin films based on graphene (graphene oxide) nanoparticles and poly(9-vinylcarbazole) // *Synth. Met.* **217**, 7-13 (2016).
- [25] Jung H.S., Park N.-G., Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices // *Small*, **11**, 10-15 (2015).
- [26] Liu P., Liu Z., Qin C., He T., Li B., Ma L., Shaheen K., Yang J., Yang H., Liu H., Liu K., Yuan M., High-performance perovskite solar cells based on passivating interfacial and intergranular defects // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **212**, 110555 (2020).
- [27] Nenashev G.V., Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Effect of temperature variations on the behavior of a two-terminal organic–inorganic halide perovskite rewritable memristor for neuromorphic operations // *Solid State Commun.* **348–349(6)**, 114768 (2022).
- [28] Song J., Tyagi P., An K., Park M., Jung H., Ahn N., Choi M., Lee D., Lee C., Degradation of electrical characteristics in low-bandgap polymer solar cells associated with light-induced aging // *Org. Electron.* **81**, 105686 (2020).
- [29] Luck K.A., Sangwan V.K., Hartnett P.E., Arnold H.N., Wasielewski M.R., Marks T.J., Hersam M.C., Correlated In Situ Low-Frequency Noise and Impedance Spectroscopy Reveal Recombination Dynamics in Organic Solar Cells Using Fullerene and Non-Fullerene Acceptors // *Adv. Funct. Mat.* **27**, 1703805 (2017).