

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской Академии Наук

На правах рукописи

Ненашев Григорий Васильевич

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

1.3.11 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Алешин Андрей Николаевич

Санкт-Петербург – 2024

Оглавление

Список сокращений	5
Введение.....	6
Актуальность темы исследования.....	6
Цель диссертационной работы	7
Основные задачи работы	7
Научная новизна.....	8
Научная и практическая ценность работы	8
Методология и методы исследования	9
Научные положения, выносимые на защиту.....	10
Достоверность результатов и апробация работы	11
Публикации.....	13
Личный вклад автора	13
Структура и объём диссертации.....	13
Список публикаций автора по теме диссертации:.....	13
Глава 1. Обзор литературы. Углеродные квантовые точки, графен, проводящие полимерные гидрогели, металлоорганические перовскиты: описание, свойства, применение.	16
1.1. Углеродные квантовые точки.....	16
1.2. Графен.....	30
1.3. Проводящие полимеры	44
1.4. Перовскиты	50
1.5. Механизмы транспорта металлоорганических перовскитов, проводящих полимерных гидрогелей и углеродных наноматериалов	61
Глава 2. Экспериментальные методы синтеза и исследования.....	64
2.1. Методы синтеза углеродных квантовых точек.....	65
2.2. Методы синтеза графена	68
2.3. Методы синтеза проводящих полимерных гидрогелей.....	71
2.4. Методы синтеза перовскитных структур	74
2.5. Атомно-силовая микроскопия	76
2.6. Сканирующая электронная микроскопия.....	79
2.7. ИК-Фурье спектроскопия.....	81
2.8. Анализ размера частиц	82

2.9. Оптическая спектрометрия	85
2.10. Вольт-амперные характеристики	88
2.11. Импедансная спектроскопия.....	89
Глава 3. Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов.....	92
3.1. Изготовления композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов	92
3.2. Исследование спектров поглощения пленок металлоорганических перовскитов и этих же пленок со слоем [60]PCBM	94
3.3. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света.....	97
3.4. Выводы к Главе 3	101
Глава 4. Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов.....	102
4.1. Изготовление образцов с использованием углеродных квантовых точек и порошков металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	103
4.2. Исследование морфологии полученных композитных пленок	104
4.3. Исследование распределения углеродных квантовых точек	105
4.4. Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции пленок CQDs, CQDs+MAPbBr ₃ и MAPbBr ₃	106
4.5. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света.....	108
4.6. Исследование импедансных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света.....	110
4.7. Исследование механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs	112
4.8. Выводы к Главе 4.....	114
Глава 5. Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером	116
5.1. Изготовление образцов с использованием глюкозы и водного раствора PEDOT:PSS	116
5.2. Исследование размеров частиц полученных композитов	118
5.3. Исследование морфологии полученных композитов	119

5.4. Исследование спектров отражения FT-IR для пленки CQDs+PEDOT:PSS.....	123
5.5. Исследование спектров фотолюминесценции и поглощения для композитной пленки CQDs+PEDOT:PSS	124
5.6. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света.....	125
5.7. Исследование температурной зависимости удельного сопротивления образца CQDs+PEDOT:PSS	126
5.8. Исследование стабильности полученных образцов	127
5.9. Выводы к Главе 5	128
Глава 6. Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций.....	130
6.1. Изготовление образцов с использованием порошков металлоорганических перовскитов и частиц GO	130
6.2. Исследование морфологии полученных композитных пленок	132
6.3. Исследование спектров фотолюминесценции полученных композитных пленок и влияния освещения имитатором солнечного света.....	134
6.4. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света.....	136
6.5. Исследование характеристик запоминающего устройства	139
6.6. Исследование механизмов переключения сопротивления запоминающего устройства	141
6.7. Выводы к Главе 6	149
Заключение	151
Список цитированной литературы:.....	154

Список сокращений

- АСМ - атомно-силовая микроскопия
- ВАХ – вольт-амперная характеристика
- ИК – инфракрасный
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СЗМ - сканирующая зондовая микроскопия
- СЭ – солнечный элемент
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УКТ – углеродные квантовые точки
- УФ - ультрафиолетовый
- ФЛ – фотолюминесценция
- CQDs - carbon quantum dots
- CVD - Chemical vapor deposition
- DMA - Dimethylacetamide
- DMF - Dimethylformamide
- DLS - Dynamic light scattering
- EBSD - Electron Backscatter Diffraction
- EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy
- FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy
- GO - graphene oxide
- PEDOT:PSS - Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
- PCBM - Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
- RRAM - Resistive random-access memory
- SEM - Scanning Electron Microscop

Введение

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 Elns Z-500PX. Для уменьшения внешних помех, исследуемые образцы помещались в медную коробку со стенками толщиной 1 мм и электрически заземлялись на импедансное устройство.

Научные положения, выносимые на защиту:

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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 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 “Нанопизика 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 опубликовано 12 работ, 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.

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).

Глава 1. Обзор литературы. Углеродные квантовые точки, графен, проводящие полимерные гидрогели, металлоорганические перовскиты: описание, свойства, применение.

1.1. Углеродные квантовые точки

Квантовые точки, включающие в себя графеновые квантовые точки и квантовые точки из углерода, представляют собой инновационный класс наноматериалов с размерами менее 10 нанометров. Их впервые синтезировали в 2004 году через процесс препаративного электрофореза для очистки одностенных углеродных нанотрубок [23], а в 2006 году применили лазерную абляцию для обработки графитового порошка и цемента, что также привело к получению этих материалов [24]. Благодаря их нетоксичности и низкой стоимости, углеродные квантовые точки быстро зарекомендовали себя как перспективные наноуглеродные материалы [25]. Традиционно углерод ассоциировался с низкой растворимостью в воде и слабой флуоресценцией, однако углеродные квантовые имеют высокую растворимость и яркую люминесценцию [25].

За последние годы наблюдается значительный прогресс в исследованиях синтеза, свойств и применений углеродных квантовых точек [26-27]. Эти материалы превосходят традиционные полупроводниковые квантовые точки и органические красители благодаря их высокой растворимости в водной среде, химической инертности и простоте модификации. Отличные биологические характеристики углеродных квантовых точек, такие как низкая токсичность и хорошая биосовместимость, открывают перед ними широкие перспективы в области биосенсоров и доставки лекарственных средств. Выдающиеся электронные свойства этих материалов, выступающих в роли доноров и акцепторов электронов, стимулируют хемилюминесценцию и электрохимическую люминесценцию, предоставляя им обширное применение в оптоэлектронике, катализе и сенсорных устройствах.

Углеродные квантовые точки демонстрируют оптическое поглощение в ультрафиолетовом спектре, с тем, что его "хвост" простирается в видимый диапазон. В спектрах поглощения могут присутствовать характерные плечи, ассоциируемые с переходами $\pi-\pi^*$ связей C=C, переходами $\pi-\pi^*$ связей C=O, а также другими типами переходов.

Одним из наиболее значимых свойств углеродных квантовых точек, важных как с теоретической, так и с практической точки зрения, является их фотолюминесценция.

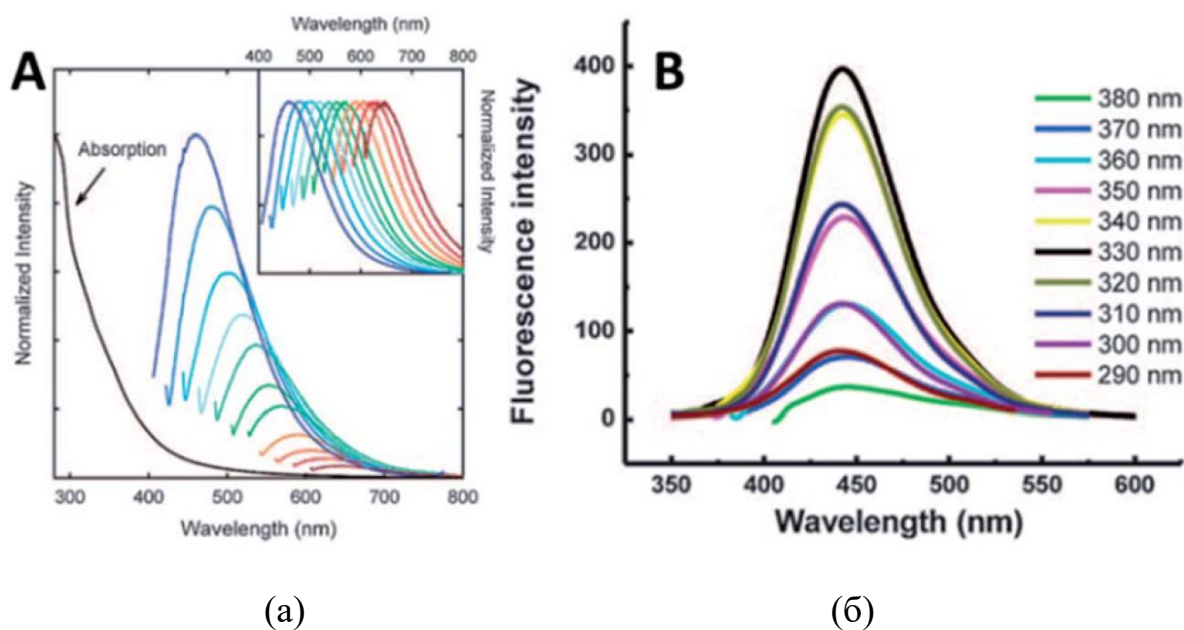


Рисунок 1 - (а) Спектры поглощения и фотолюминесценции с увеличивающимися длинами волн возбуждения (с шагом 20 нм, начиная с 400 нм) 5-нм углеродных квантовых точек в водном растворе, сформированном с использованием методов лазерной абляции (вставка показывает нормализованные спектры фотолюминесценции) [24]. (б) Фотолюминесценция из углеродных квантовых точек с длиной волны 1,9 нм при различных длинах волн возбуждения 290-380 нм [28].

Фосфоресцентные свойства углеродных квантовых точек были исследованы относительно недавно. В процессе исследований был разработан чистый органический фосфоресцирующий материал, работающий при комнатной температуре и основанный на водорастворимых углеродных

квантовых точках, чьё время жизни флуоресценции было продлено до субсекундного уровня (примерно 380 мс) [29]. При диспергировании в матрице из поливинилового спирта, углеродные квантовые точки демонстрируют заметную флуоресценцию при комнатной температуре под воздействием ультрафиолетового света. Предварительные данные указывают на то, что флуоресценция происходит благодаря триплетным возбужденным состояниям ароматических карбонильных групп на поверхности углеродных квантовых точек. Молекулы поливинилового спирта способны эффективно защищать триплетное возбужденное состояние от дезактивации через ротационные или вибрационные процессы, стабилизируя эти состояния за счет водородных связей (рис. 2).

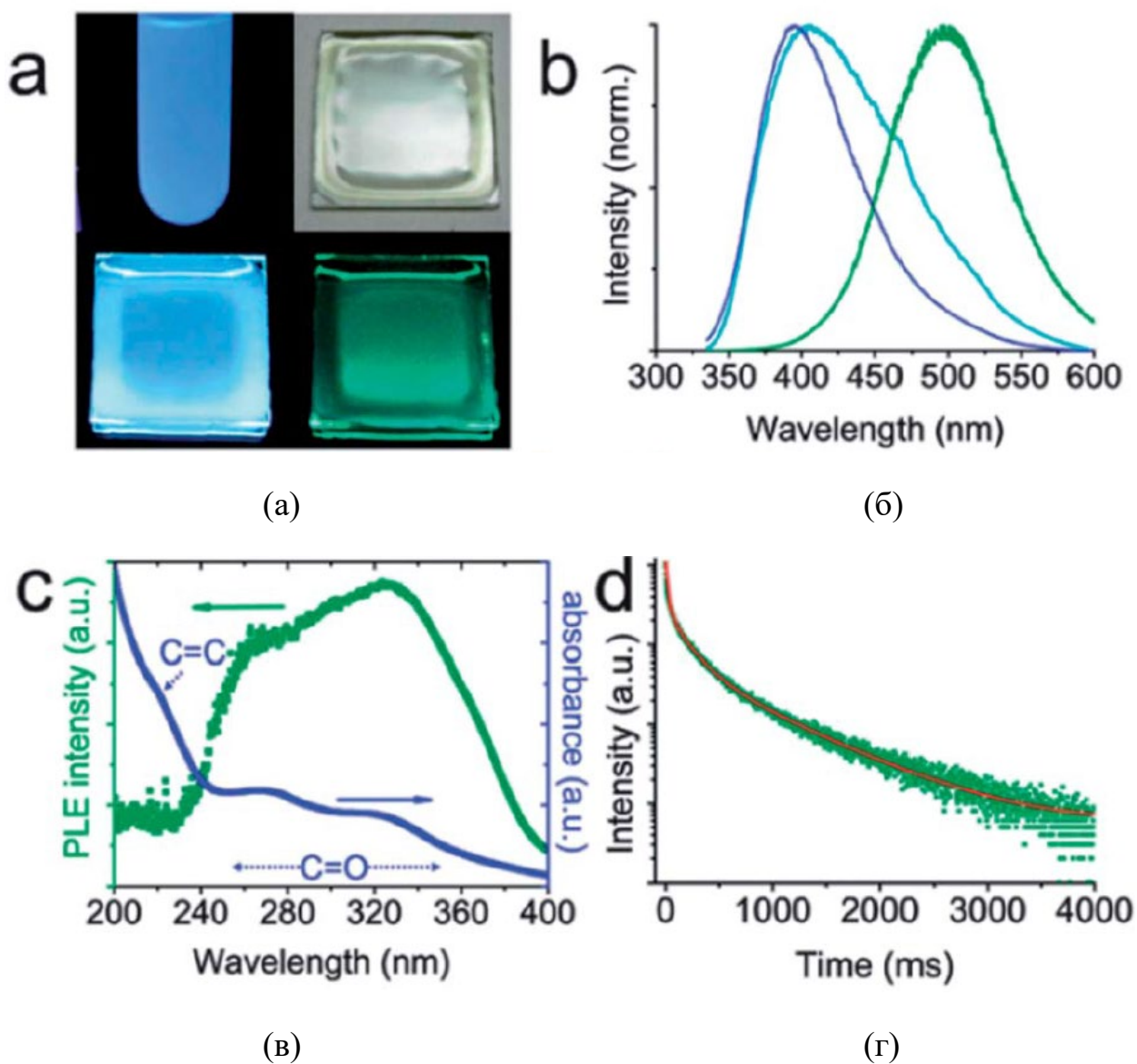


Рисунок 2 - (а и б) Фотографии и соответствующие спектры углеродных квантовых точек: диспергированные в воде под ультрафиолетовым излучением (а: вверху слева; б: синяя линия); диспергированные в матрице поливинилового спирта при дневном свете (а: вверху справа), при ультрафиолетовом излучении (а: внизу слева; б: голубая линия) и после выключения лампы ультрафиолетового излучения (а: справа внизу; б: оливковая линия). (в) Спектр возбуждения фосфоресценции (зеленые точки) и спектр поглощения (синие точки) частиц, диспергированных в воде. (г) Спектр фосфоресценции [29].

Хемилюминесцентные свойства углеродных квантовых точек были изучены впервые в контексте их взаимодействия с определенными

окислителями, в частности с перманганатом калия (KMnO_4) и церием (IV) [30]. Исследования указывают на то, что такие окислители способны генерировать дефекты в виде дырок в структуре углеродных квантовых точек. Было выявлено, что интенсивность хемилюминесценции коррелирует с концентрацией углеродных квантовых точек в определенных пределах. Кроме того, повышение температуры способствовало увеличению хемилюминесценции за счет достижения теплового равновесия распределения электронов в углеродных квантовых точках, что подтверждается данными, представленными на рисунке 3.

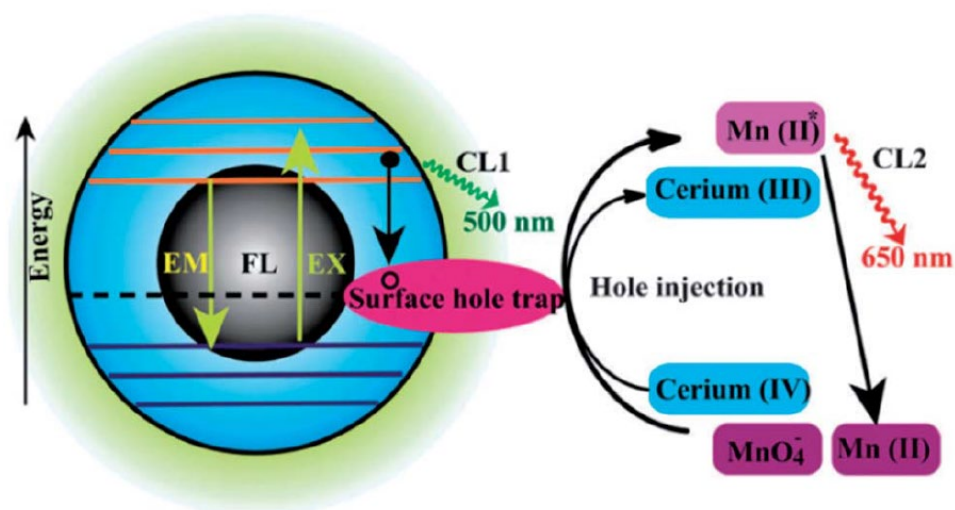


Рисунок 3 - Схематическая иллюстрация механизмов флуоресценции и хемилюминесценции в системах углеродные квантовые точки– KMnO_4 и углеродные квантовые точки–церий (IV) [30].

Важно отметить, что модификация поверхностных групп углеродных квантовых точек позволяет варьировать их хемилюминесцентные свойства [31]. Новое явление хемилюминесценции было обнаружено для углеродных квантовых точек в среде сильных щелочей (NaOH или KOH), где углеродные квантовые точки демонстрировали высокую эффективность в качестве доноров электронов для растворенного кислорода, приводя к формированию супероксидного анион-радикала в растворе NaOH . Это свидетельствует о выдающихся электронодонорных свойствах углеродных квантовых точек [32-33].

Для понимания влияния состава, морфологии и структуры поверхности углеродных квантовых точек на их фосфоресценцию и электрохимическую люминесценцию в определенных областях применения, были синтезированы углеродные квантовые точки с низким и высоким уровнями окисления, обозначаемые как r-УКТ и o-УКТ [34]. Максимум электрохимической люминесценции начинался при 1,10 В и достигал своего пикового значения при 1,30 В, что согласуется с пиком окисления на циклических вольтамперограммах; таким образом, эмиссия электрохимической люминесценции была связана с прямым окислением o-УКТ. Низкая активность r-УКТ также показала, что электрохимическая люминесценция связана с окислительным состоянием поверхности.

Улучшенные фотолюминесцентные свойства углеродных квантовых точек могут быть объяснены через механизм многофотонной активации, при котором одновременное поглощение двух или более фотонов приводит к испусканию света с длиной волны, меньшей, чем длина волны возбуждения, что является антистоксовым излучением. Эта характеристика фотолюминесценции углеродных квантовых точек с улучшенной эффективностью преобразования открывает новые перспективы для визуализации клеток с использованием двухфотонной люминесцентной микроскопии и разработки высокоэффективных катализаторов для применений в биологических и энергетических технологиях. При возбуждении в ближней инфракрасной области, фотолюминесцентный спектр углеродных квантовых точек может демонстрировать стабильный пик излучения на 540 нм, который остается неизменным при изменении длины волны возбуждения (рис. 4 (б)) [35], в отличие от ранее сообщаемых данных (рис. 4 (а)) [36].

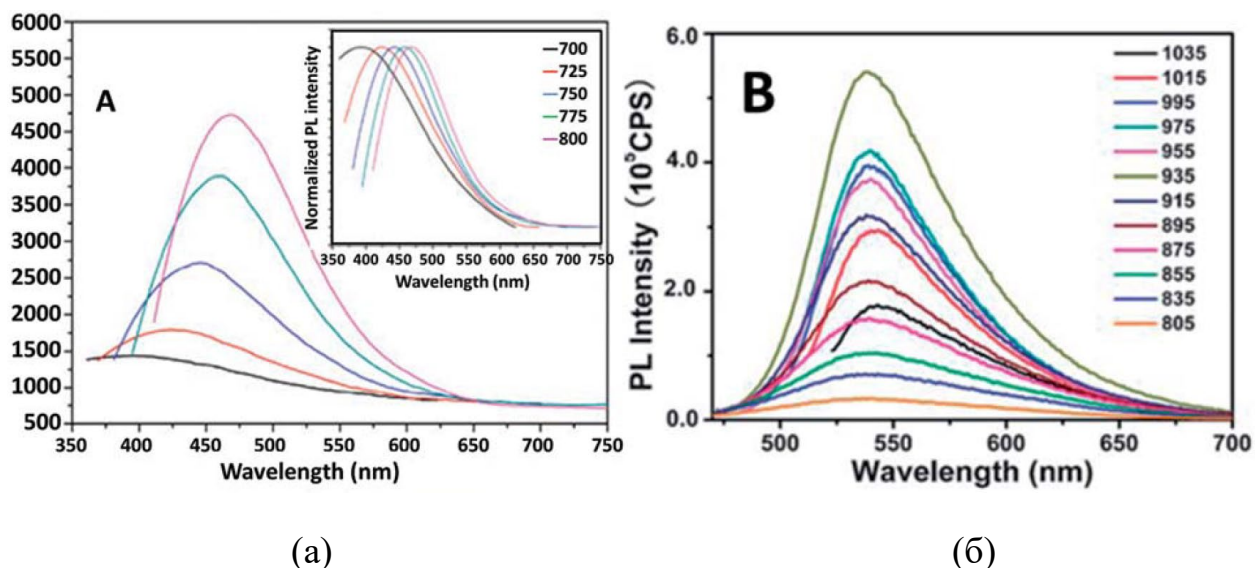


Рисунок 4 - (а) Спектры фотолюминесценции квантовых точек, диспергированных в воде, при длинах волн возбуждения, постепенно увеличивающихся от 700 нм с шагом 25 нм; вставка: соответствующие нормализованные спектры фотолюминесценции [36]. (б) Спектры фотолюминесценция квантовых точек, диспергированных в воде, при длинах волн возбуждения от 805 нм до 1035 нм [35].

Стабильность позиции пика излучения указывает на то, что излучение происходит из самого низкого синглетного состояния, независимо от способа возбуждения. Хотя улучшенная фотолюминесценция углеродных квантовых точек представляет интерес, недавние исследования пяти различных синтезированных углеродных квантовых точек и графеновых квантовых точек показали отсутствие наблюдаемой улучшенной фотолюминесценции [37]. В предыдущих экспериментальных условиях, усиленная фотолюминесценция, наблюдаемая для углеродных квантовых точек и графеновых квантовых точек, на самом деле была результатом обычной флуоресценции, вызванной проникновением компонента из-за вторичной дифракции в монохроматоре флуоресцентного спектрофотометра. Применение соответствующего длиннопроходного фильтра в канале возбуждения спектрофотометра позволяет исключить утечку компонента и, таким образом, предотвратить загрязнение. Исследования, зависящие от интенсивности, однозначно

подтверждают, что так называемые результаты на самом деле отражают обычную флуоресценцию с линейной зависимостью, а не множественный фонный процесс. Эти результаты указывают на то, что большинство углеродных квантовых точек и графеновых квантовых точек, возможно, не демонстрируют заметной улучшенной фотолюминесценции. Следует отметить важность исключения обычной флуоресценции и оценки зависимости флуоресценции от интенсивности возбуждения при изучении улучшенной фотолюминесценции углеродных квантовых точек.

В контексте применения фотолюминесцентных соединений для преобразования световой энергии были проведены обширные исследования их фотооткликов, фотоиндуцированного разделения зарядов и электронного транспорта. Было выявлено, что фотолюминесценция, исходящая из раствора углеродных квантовых точек, может быть эффективно подавлена в присутствии как акцепторов электронов, включая 4-нитротолуол и 2,4-динитротолуол, так и доноров электронов, например N,N-диэтиланилина [38]. При фотовозбуждении углеродные квантовые точки демонстрируют высокую эффективность как в роли доноров, так и акцепторов электронов. Эффективное тушение фотолюминесценции углеродных квантовых точек металлами с легированной поверхностью также было обнаружено, что связано с нарушением окислительно-восстановительных процессов в возбужденном состоянии. Был проведен анализ переноса электронов в нанокompозитах углеродных квантовых точек с оксидом графена, углеродных квантовых точек с многостенными углеродными нанотрубками и углеродных квантовых точек с наночастицами TiO_2 [39]. В системе углеродные квантовые точки - оксид графена наблюдалось значительное подавление фотолюминесценции, что было связано со сверхбыстрым переносом электронов от углеродных квантовых точек к оксиду графена. В качестве сравнения, введение углеродных нанотрубок приводило к немедленному подавлению флуоресценции углеродных квантовых точек. В нанокompозитах «углеродные

квантовые точки – многостенные углеродные нанотрубки» и «углеродные квантовые точки -TiO₂» перенос заряда не наблюдался.

Несмотря на значительные усилия, направленные на исследование физико-химических свойств углеродных квантовых точек, механизмы, определяющие их оптико-электронное поведение, продолжают являться предметом активных научных обсуждений. Были предложены различные гипотезы для объяснения фотолюминесценции углеродных квантовых точек, включая квантово-размерный эффект за счет оптического отбора наночастиц различных размеров [40], влияние дефектов и поверхностных состояний [41], эффект поверхностных групп [42], пассивацию поверхности [25], наличие флуорофоров с разной степенью π -сопряжения [43-44], а также рекомбинацию электронно-дырочных пар в малых кластерах углерода sp^2 , встроенных в матрицу sp^3 [45].

Был также систематически исследован механизм формирования углеродных квантовых точек через пиролиз лимонной кислоты (СА) и этаноламина (ЕА) при различных температурах. Установлено, что пиролиз при температуре 180 °С приводит к формированию интенсивной фотолюминесценцией и высоким квантовым выходом за счет дегидратации СА-ЕА. Повышение температуры до 230 °С способствует формированию углеродистой сердцевины, при этом фотолюминесценция на данной стадии обусловлена как наличием молекулярных флуорофоров, так и углеродистой сердцевиной (рис. 5).

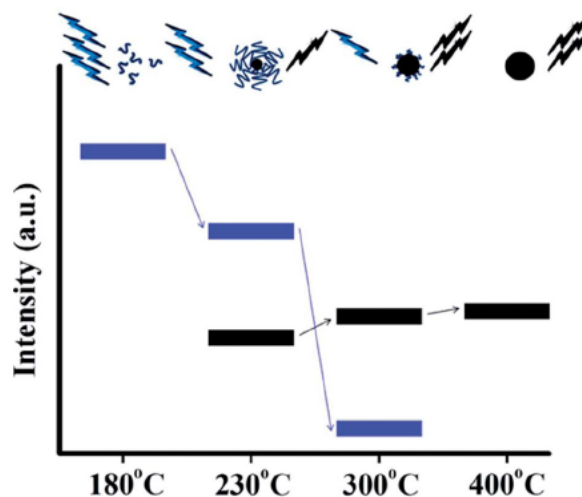


Рисунок 5 - Схематическое изображение характеристик излучения трех фотоактивных веществ, полученных в результате термической обработки смеси СА и ЕА. Во время пиролиза органические флуорофоры расходуются на образование углеродистой сердцевины (черная сфера вверху), так что компонент фотолуминесценции, который соответствует углеродистой сердцевине (черные полосы внизу), увеличивается за счет компонента, который образуется из органических флуорофоров (синие полосы внизу).

Углеродные квантовые точки, которые проявляют фотолуминесценцию, были синтезированы при повышенных температурах (300 и 400 °С). Обнаружено, что при низких температурах пиролиза доминируют молекулярные флуорофоры, в то время как углеродные ядра начинают формироваться при более высоких температурах, указывая на сильную зависимость поведения углеродных квантовых точек от условий их синтеза. Исследования показали множественные уровни интенсивности флуоресценции у отдельных углеродных квантовых точек [46]. Визуализация этих точек при различных энергиях возбуждения выявила значительные различия в эффективности улавливания энергии между частицами. Было также замечено, что углеродные квантовые точки демонстрируют одноступенчатое фотообесцвечивание и временное затемнение до фонового уровня, свидетельствуя о одномолекулярном характере их поведения. Эти результаты предполагают, что отдельные углеродные квантовые точки могут

содержать несколько хромофорных групп, связанных с их углеродным ядром, и насыщенные кислородом эмиссионные ловушки, связанные с дефектами структуры. Было обнаружено, что большинство восстановленных углеродных квантовых точек имеют множество эмиссионных уровней, в то время как окисленные углеродные квантовые точки в основном имели один уровень. Это может быть связано с передачей энергии от участков с более высокой энергией поглощения к участкам с более низкой энергией излучения в окисленных углеродных квантовых точках.

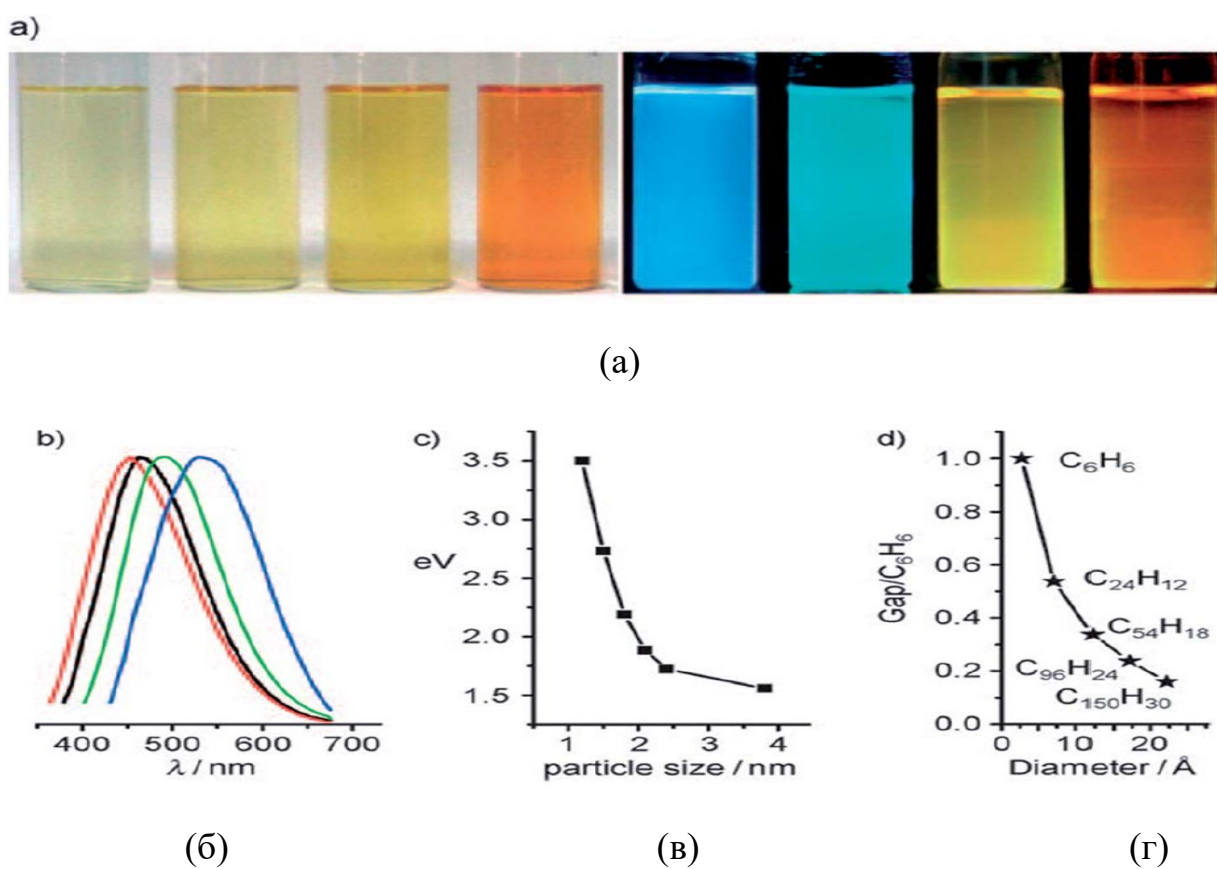


Рисунок 6 - (а) Оптические изображения углеродных квантовых точек, освещенные белым (слева; лампа дневного света) и ультрафиолетовым светом (справа; 365 нм); (б) спектры фотолюминесценции углеродных квантовых точек: красная, черная, зеленая и синяя линии - это спектры фотолюминесценции для синего, зеленого, желтого и красного; (в) взаимосвязь между размером углеродных квантовых точек и свойствами фотолюминесценции; (г) зависимость зазора НОМО–ЛУМО от размера фрагментов графена [40].

На рисунке 6 представлены оптические изображения четырех углеродных квантовых точек под освещением белым и ультрафиолетовым светом, а также соответствующие спектры излучения, расположенные слева направо [40]. Свойства фотолюминесценции изменяются в зависимости от размеров углеродных квантовых точек (рис. 6 (в)), при этом с увеличением размеров точек спектры излучения сдвигаются в красную область. Теоретические расчеты, результаты которых представлены на рисунке 6 (г), демонстрируют зависимость энергетического зазора между наиболее высоко занятым молекулярным орбиталем (HOMO) и наименее занятым молекулярным орбиталем (LUMO) от размеров фрагментов графена. С увеличением размеров фрагментов зазор уменьшается, и энергия зазора в видимом спектральном диапазоне соответствует фрагментам графена диаметром 14-22 Å, что хорошо согласуется с излучением углеродных квантовых точек диаметром менее 3 нм. Из этого следует, что интенсивное излучение углеродных квантовых точек происходит от графеновых фрагментов диаметром менее 3 нм.

Были также синтезированы углеродные квантовые точки с регулируемыми размерами из полимерных наночастиц с одиночной цепью [47]. Исследование фотолюминесценции показало, что оптимальная длина волны излучения углеродных квантовых точек смещается в красную область при уменьшении их размеров, что противоположно обычным тенденциям, наблюдаемым в полупроводниковых квантовых точках и углеродных квантовых точках, полученных из графитизированных материалов [40]. Для выяснения механизма фотолюминесценции углеродных квантовых точек, полученных из различных источников, было проведено теоретическое исследование с использованием теории функционала плотности. В качестве модельных соединений для углеродных квантовых точек с различной микроструктурой были выбраны сплавленные ароматические кольца и цикло-1,4-нафтилены. Результаты расчетов показали, что полная энергия углеродных квантовых точек зависит от размера и микроструктуры углеродного ядра sp^2 .

Для углеродных квантовых точек с графитизированным ядром (класс I) наблюдается зависимость, при которой уменьшение размера ядра приводит к увеличению энергии сжатия. В то же время, для углеродных квантовых точек с аморфным ядром (класс II), демонстрируется обратная тенденция (рис. 7).

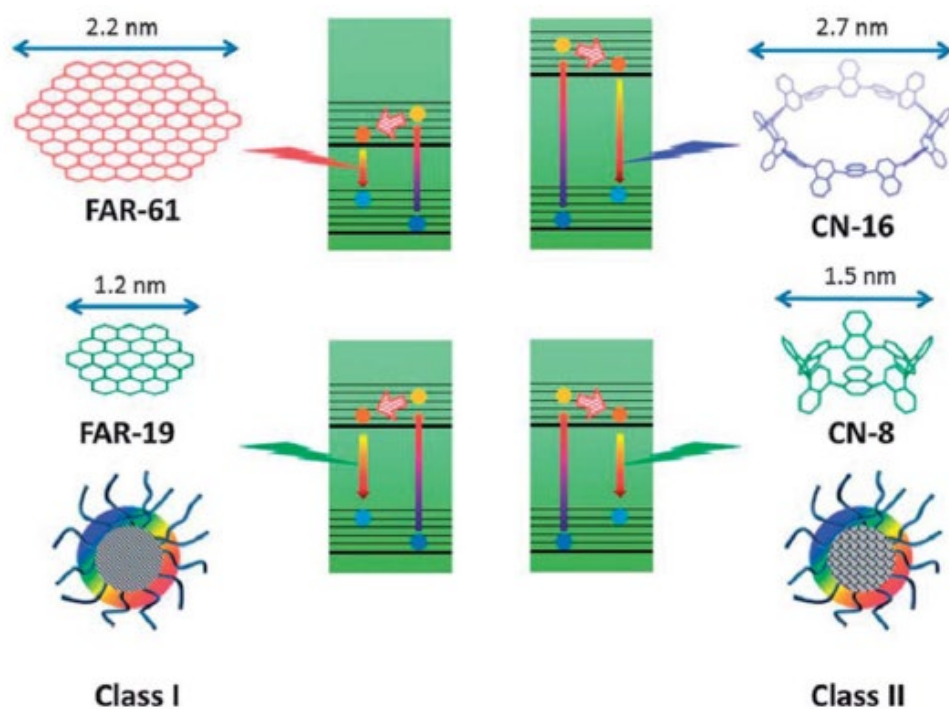


Рисунок 7 - Схематическая иллюстрация механизма фотолюминесценции для углеродных квантовых точек класса I и класса II [47].

Квантовые точки демонстрируют повышение интенсивности фотолюминесценции с уменьшением их поверхности, что представляет возможность контроля квантового выхода квантовых точек через химический состав поверхности [48].

Углеродные квантовые точки, полученные методом электрохимической абляции и карбонизации небольших молекул, а также графитовые квантовые точки, созданные путем термической обработки оксида графена, являются тремя типичными представителями материалов на основе углерода с зеленой флуоресценцией. Использование сверхбыстрой спектроскопии для анализа происхождения фотолюминесценции в этих флуоресцирующих углеродных

квантовых точках выявило, что изменения в поверхностных функциональных группах в процессе химического восстановления и заметное изменение типа эмиссии связаны с уникальными краевыми состояниями. Эти состояния образованы несколькими атомами углерода на краю углеродного скелета и функциональными группами [49]. Такие выводы указывают на то, что в оптических свойствах флуоресцентных углеродных квантовых точек преобладает конкуренция между различными эмиссионными центрами и ловушками.

За последние годы был достигнут значительный прогресс в разработке ярких и стабильных биосенсоров на основе углеродных квантовых точек. Несмотря на это, вопрос биосовместимости углеродных квантовых точек остаётся критически важным для их применения в биологических системах, включая живые клетки, ткани и организмы. Систематические оценки цитотоксичности указывают на необходимость дальнейшего изучения их безопасности. Использование углеродных квантовых точек, полученных методом дугового разряда из графитовых стержней и последующей обработкой в HNO_3 в течение 12 часов показало, что чистые углеродные квантовые точки не оказывают токсического влияния на клетки до достаточно высокой концентрации в 0,4 мг/мл. Аналогично, люминесцентные углеродные квантовые точки, синтезированные электрохимической обработкой графита, демонстрировали отсутствие цитотоксичности в исследованиях [28].

Цитотоксичность углеродных квантовых точек, модифицированных различными функциональными группами, включая PEG [50], PPEI-EI [51], PEI [52], VPEI [53], и PAA [54], была оценена в ряде исследований. Отмечено, что PEG-функционализованные углеродные квантовые точки не проявляли цитотоксичности в концентрациях, значительно превышающих те, что требуются для клеточной визуализации и связанных применений [55]. Кроме того, введение мышам углеродных квантовых точек, функционализованных PEG1500, для оценки токсичности в течение 28 дней показало отсутствие

значительных токсических эффектов *in vivo* [56]. Экспериментальные данные указывают на то, что углеродные квантовые точки, пассивированные PPEI-EI, в основном не токсичны для клеток при концентрациях ниже определённого высокого порога [51]. Образцы без PEI были безвредны для клеток даже при высоких концентрациях. В то же время углеродные квантовые точки, функционализированные PEI, демонстрировали большую цитотоксичность по сравнению с углеродными квантовыми точками, модифицированными PPEI-EI, что может быть связано с более высоким содержанием единиц EI в PEI [52].

Исследования показали, что полиакриловая кислота (PAA) в неводных растворах оказывает токсическое воздействие на клетки даже при относительно низких концентрациях, составляющих 50 мг/мл. Углеродные квантовые точки, функционализированные PAA, демонстрировали токсичность, сопоставимую со свободной PAA при идентичных концентрациях, вызывая клеточную токсичность при воздействии в течение 24 часов. Однако степень токсичности снижалась при сокращении времени воздействия до 4 часов. В общем, молекулы с низкой цитотоксичностью, такие как PEG и PPEI-EI, предпочтительны для модификации углеродных квантовых точек с целью их применения в визуализации *in vivo* и биосенсорике, благодаря их безопасности даже при высоких концентрациях. Тем не менее, молекулы с более высокой цитотоксичностью могут быть также использованы для функционализации углеродных квантовых точек для *in vivo* применений, при условии, что их концентрации остаются низкими и время инкубации коротким [52].

1.2. Графен

Графен является перспективным материалом [57]. Он характеризуется внушительной теоретической удельной площадью поверхности, достигающей до 2630 м²/г, выдающейся подвижностью носителей заряда, которая составляет до 200 000 см²/(В*с) [58-59], впечатляющим значением модулем

Юнга, приблизительно равным 1,0 ТПа [60], высокой теплопроводностью, около 5000 Вт/(м·К) [61], превосходной оптической пропускаемостью, достигающей примерно 97,7%, и отличной электропроводностью. Эти свойства делают графен кандидатом для использования в качестве проводящих электродов [62-63]. Благодаря своей прочности и гибкости, графен открывает почти неограниченные возможности для модификации своей углеродной основы [64]. Оксид графита (GO) показывает большой потенциал для производства химически модифицированного графена в промышленных масштабах [65]. Это открывает двери для широкого спектра применений, включая, но не ограничиваясь, сферами энергетики, электроники, биомедицины и материаловедения. Использование графена в таких областях может значительно улучшить эффективность, надежность и функциональность различных устройств и систем.

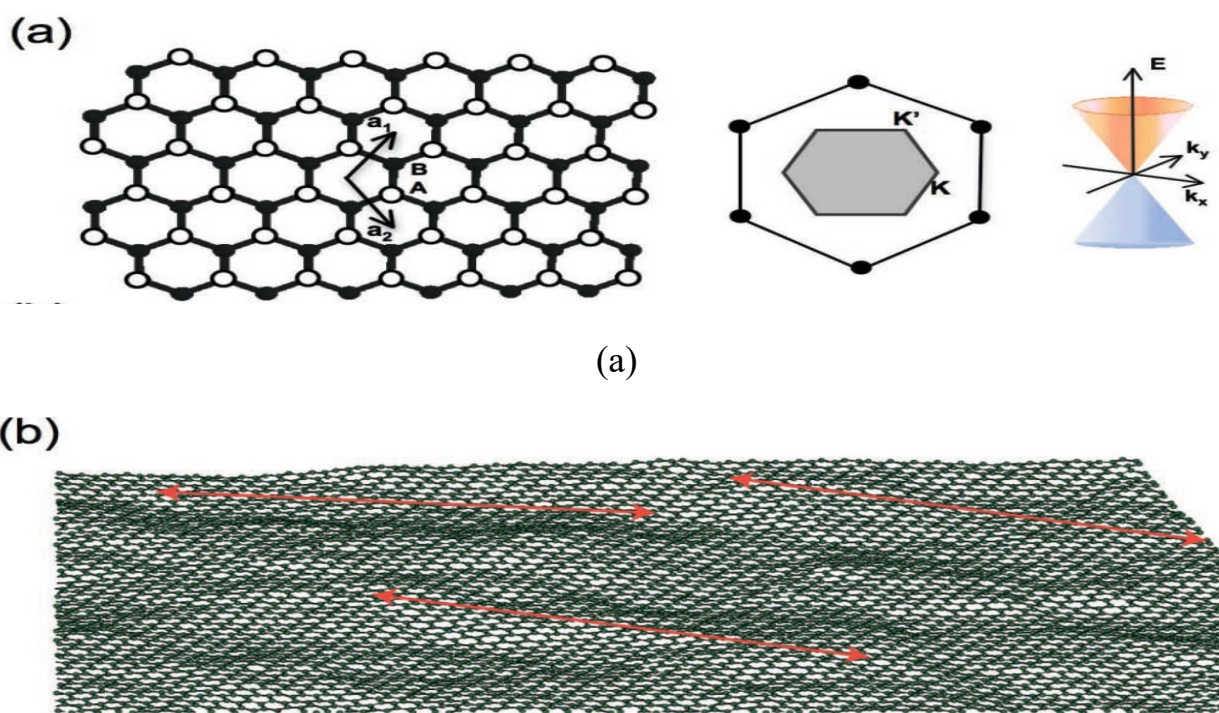


Рисунок 8 - (а) Схемы кристаллической структуры, зоны Бриллюэна и дисперсионного спектра графена; (б) ‘Гофрированный графен’ из моделирования методом Монте-Карло. Красные стрелки имеют длину ≈ 8 нм [66].

Графен обладает ячеистой структурой, состоящей из двух эквивалентных подрешеток атомов углерода, связанных сигма-связями. В этой структуре каждый атом углерода имеет π -орбиталь, способствующую формированию делокализованной сети электронов. Исследование свойств графена проводилось с применением метода моделирования Монте-Карло и просвечивающей электронной микроскопии, согласно данным, представленным в источниках [66] и [67]. Микроскопические волны, иллюстрируемые на рисунке 8 (б), характеризуются поперечными размерами в диапазоне от 8 до 10 нм и вертикальным смещением от 0,7 до 1 нм. С помощью сканирующей туннельной микроскопии были исследованы субнанометровые флуктуации высоты графеновых слоев, осажденных на подложке SiO_2/Si [68]. В то время как некоторые эксперименты, использующие сканирующую туннельную микроскопию, показали ограниченную или незначительную корреляцию между небольшими волнами (<0,5 нм) и локальными электрическими свойствами [69-70], были обнаружены свидетельства того, что более крупные волны (высотой 2–3 нм) могут быть индуцированы деформацией [71-72]. Предполагается, что волны на поверхности графена могут модифицировать локальные электрические и оптические свойства материала, открывая пути для их использования в различных устройствах через "пульсационную инженерию" [73]. Кроме "внутренних" волн, трехмерный графен может содержать разнообразные дефекты, включая топологические аномалии (например, пятиугольники, семиугольники и их комбинации), вакансии, адатомы, краевые деформации/трещины и адсорбированные примеси. Исследования показали, что в слое графена, содержащем одностенные углеродные нанотрубки, дефекты, такие как топологические аномалии, вакансии и адатомы, могут индуцироваться локально под воздействием электронного облучения и обнаруживаться при помощи просвечивающей электронной микроскопии под напряжением 120 кВ [74]. Графен был использован в качестве субстрата для просвечивающей электронной микроскопии с целью изучения легких

элементов, таких как углерод и водород [75], а также наночастиц золота [76]. Использование просвечивающей электронной микроскопии под напряжением 100 кВ обеспечило возможность динамического наблюдения за отдельными адатомами на поверхности графена, а также за углеродными цепочками и дефектами, способствуя глубокому пониманию процессов формирования дефектов и их развития [75]. Благодаря применению просвечивающего электронного микроскопа, оснащенного системой коррекции аберраций и монохроматором, были получены изображения графена с атомарным разрешением, позволяющим достигать разрешения менее одного ангстрема [77]. Результаты показали, что процесс реконструкции краев может приводить к образованию структур, описываемых как "кресло" и "зигзаг". Зигзагообразные края проявили особую устойчивость к электронному излучению при ускоряющем напряжении 80 кВ [78]. Процесс реконструкции краев, инициированный джоулевым нагревом, привел к формированию острых зигзагообразных и креслообразных краев в структурах графеновых лент [79].

В структуре графена первая зона Бриллюэна характеризуется наличием двух неэквивалентных точек К и К', известных как точки Дирака, в которых наблюдается пересечение энергетических полос. Модель жесткой привязки, которая учитывает взаимодействие только с первыми ближайшими соседями, позволяет вывести дисперсионное соотношение для электронов в окрестности точек К/К' (1):

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1)$$

где $a = \sqrt{3} a_{CC}$, где a_{CC} - длина связи углерод-углерод (0,142 нм), а t - интеграл переноса (прыжковая энергия ближайшего соседа с величиной около 2,8 эВ). Знак "минус" относится к валентной зоне (π), которая полностью занята в графене, а знак "плюс" соответствует пустой зоне проводимости (π^*).

Расширяя уравнение (1) вблизи точек К/К', дисперсию можно получить в виде (2):

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \hbar v_F |\vec{q}| \quad (2)$$

где \vec{q} - импульс, измеренный относительно точки Дирака; $\hbar = h/2\pi$, где h - постоянная Планка; и v_F - скорость ферми, заданная $v_F = \sqrt{\frac{3ta}{2}}$, со значением около $1 \cdot 10^6$ мс⁻¹. Линейная зонная структура очень напоминает спектр Дирака для безмассовых фермионов [57]. Электронные состояния вблизи точек Дирака состоят из состояний, принадлежащих различным подрешеткам, и их относительные вклады должны учитываться с помощью двухкомпонентных волновых функций. Таким образом, эффективный Гамильтониан К/К' может быть выражен уравнением Дирака с нулевой массой (3):

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} * \vec{k} \quad (3)$$

где \vec{k} - импульс квазичастиц в графене, а $\vec{\sigma}$ - двумерная матрица Паули. Двухкомпонентное описание графена аналогично спинорной волновой функции в квантовой электродинамике, но индекс "спина" для графена указывает на подрешетку, а не на реальный спин электронов, и обычно упоминается как "псевдоспин".

Экспериментальное наблюдение зависимости циклотронной массы от квадратного корня из электронной плотности в графене было интерпретировано как свидетельство существования безмассовых дираковских квазичастиц в графене [80-81].

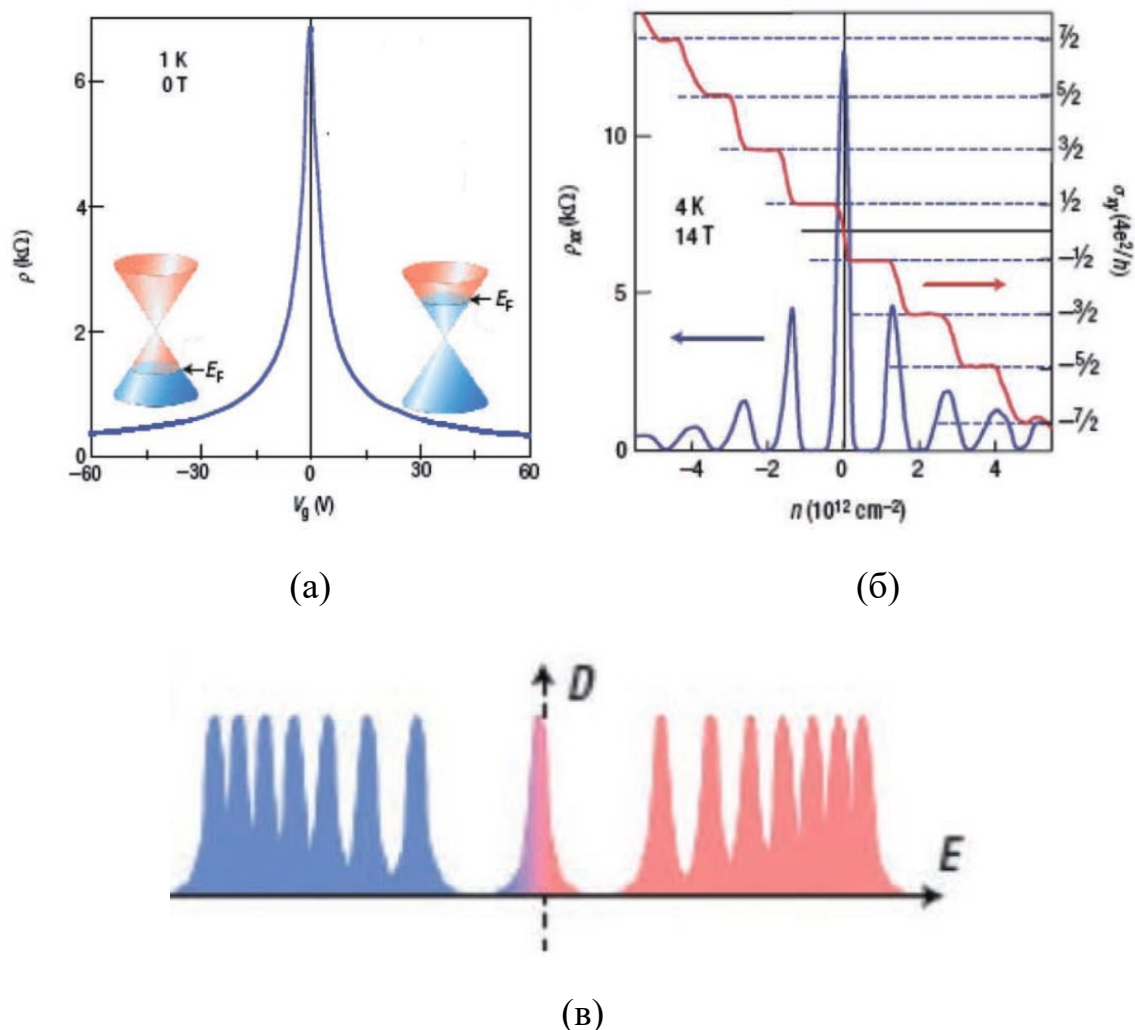


Рисунок 9 - (а) Эффект амбиполярного электрического поля в монослойном графене; (б) Отличительной чертой безмассовых фермионов Дирака является плато квантового эффекта Холла в σ_{xy} при полуцелых значениях $4e^2/h$; (в) Описаны уровни Ландау в плотности состояний D в графене по $E_N \propto N$ для безмассовых фермионов Дирака [57,80].

В качестве полупроводника с нулевой шириной запрещённой зоны, графен проявляет амбиполярный эффект электрического поля, позволяя носителям заряда беспрепятственно переключаться между электронами и дырками при концентрациях до 10^{13} см $^{-2}$, достигая подвижности до 15000 см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 9 (а)) [81]. Кроме того, замечена слабая зависимость подвижности от температуры, что дает основания предполагать возможность достижения сверхвысокой подвижности в графене при

комнатной температуре [59]. Путем минимизации рассеивания на примесях во взвешенном графене удалось достичь подвижности, превышающей 200000 $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [58], что является исключительно высоким показателем [82]. Подвижность графена остается высокой даже при высокой плотности носителей заряда, как в устройствах с электрическим, так и с химическим легированием [83], что демонстрирует баллистический перенос на субмикрометровых масштабах [84]. Другим показателем высокого электронного качества графена является возможность наблюдения квантового эффекта Холла при комнатной температуре [85].

“Полуцелое” значение квантового эффекта Холла, наблюдаемое в графене (рис. 9 (б)), с проводимостью Холла, выраженной как $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h(N+1/2)$, где N - индекс уровня Ландау [80], может быть понято на основе безмассовых фермионов Дирака в графене. Количественная оценка энергии электронной структуры графена в магнитном поле с напряженностью поля B описывается выражением $E_N = \pm v_F \sqrt{2e\hbar BN}$, где символ \pm относится к электронам и дыркам [86-87]. Особое значение имеет существование состояния с нулевой энергией при $N = 0$ (рис. 9 (в)), который является общим для электронов и дырок, что приводит к квантовому эффекту Холла в графене. В рамках проведенных исследований графена, выращенного на подложке карбида кремния с использованием методики сканирующей туннельной микроскопии, было выявлено наличие дискретного спектра уровней Ландау, характеризующегося неравномерными интервалами и наличием специфического для графена нулевого энергетического состояния [88]. Хотя модель невзаимодействующих фермионов Дирака кажется адекватной для описания свойств графена при низкоэнергетических возбуждениях [89], в области, прилегающей к точкам Дирака, предсказываются значительные взаимодействия и коллективные явления [90-91]. Отмечено экспериментальное обнаружение дробного квантового эффекта Холла в образцах высококачественного суспендированного графена, исследованного

при помощи двухзондовой схемы измерений [92-93]. Указывается на высокую стабильность дробного квантового эффекта Холла, проявляющегося при низких температурах около 1.2 К в магнитном поле 2 Тесла и сохраняющегося до температур в 20 К при магнитном поле 12 Тесла. В качестве факторов, способствующих исследованию квантового эффекта Холла, обсуждаются подавление явления слабой локализации [94], наличие конечной минимальной проводимости [95], а также Клейновское туннелирование в р-п переходах графена [96].

Механические характеристики монослойного графена, в том числе модуль Юнга и прочность на разрыв, были проанализированы с использованием численных методов моделирования, например, метода молекулярной динамики [97-99]. Экспериментальное исследование модуля Юнга для монослойного и многослойного графена проводилось путём измерений силы в зависимости от перемещения с использованием атомно-силовой микроскопии на поверхности образца графена [100]. В дополнение, характеристики кольцевых мембран из многослойного графена оценивались с помощью измерений силы, выполненных также атомно-силовым микроскопом [101].

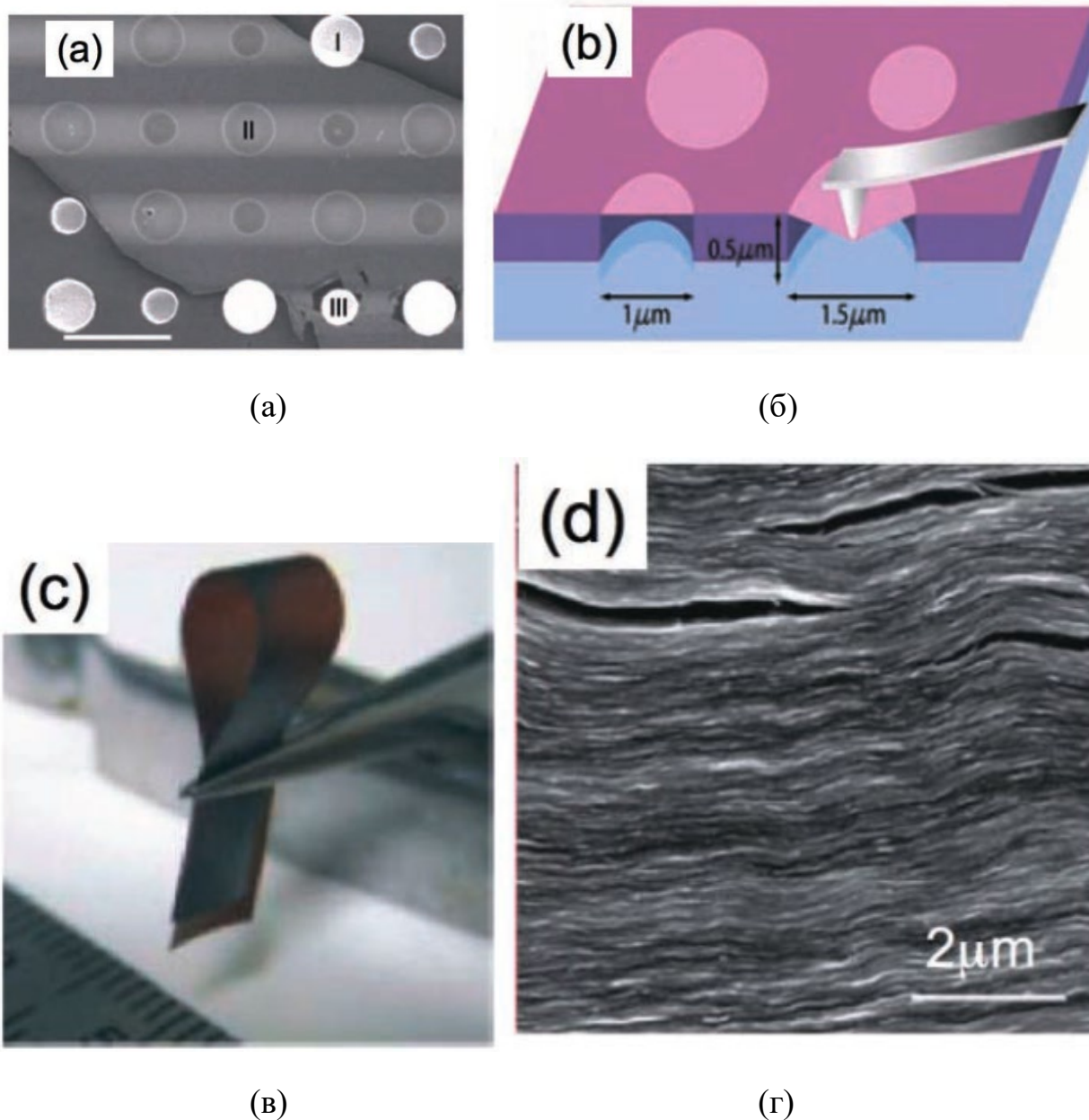


Рисунок 10 - (а) Изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) графеновой пленки со множеством круглых отверстий (шкала, 3 мкм) и (б) схематическая иллюстрация наноиндентирования на мембранах; на (в) и (г) показан лист из оксида графена и его поперечное сечение в сканирующей электронной микроскопии [102].

Упругие свойства и прочность на разрыв изолированного монослоя графена были определены с использованием метода наноиндентирования посредством атомно-силовой микроскопии, как показано на рисунке 10 (а,б). Было установлено, что идеальный графен (без дефектов) обладает модулем Юнга равным 1,0 ТПа и прочностью на разрыв 130 ГПа. Аналогичным

методом был исследован химически модифицированный графен, полученный в результате восстановления оксида графена в водородной плазме, который продемонстрировал средний модуль упругости 0,25 ТПа со стандартным отклонением 0,15 ТПа, при этом данные о его прочности на разрыв не были представлены. Также был описан материал, похожий на бумагу (рис. 10 (в,г)), созданный путём направленной сборки отдельных пластинок оксида графена, средний модуль упругости которого составил приблизительно 32 ГПа, а максимальная прочность на разрыв — около 120 МПа. Механические свойства данной "бумаги из оксида графена" были улучшены за счет химической связки между отдельными пластинами с использованием двухвалентных ионов [103] и полиаллиламина [104]. Бумага из оксида графена, самособирающаяся на границе жидкость-воздух за счет испарения гидрозоля оксида графена, была получена без использования фильтрации [105], демонстрируя несколько ниже модуль упругости, но сопоставимую прочность на разрыв по сравнению с бумагой, полученной фильтрационным методом. Контролируемое восстановление дисперсий оксида графена гидразином позволило создать бумагу из пластинок оксида графена [106], которая после процесса отжига обладала повышенной жёсткостью и повышенным пределом прочности при растяжении по сравнению с «бумагой из оксида графена».

Утверждается, что высокочастотная проводимость фермионов Дирака в графене остаётся постоянной и равна $\pi e^2/2h$ на всём протяжении спектра от инфракрасного до видимого диапазонов [107]. Тогда оптические коэффициенты пропускания T (4) и отражения R (5) равны:

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} \quad (4)$$

$$R = \frac{1}{4}\pi^2\alpha^2T \quad (5)$$

для нормально падающего света (где $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 1/137$, e – это заряд электрона, c – скорость света, а h – постоянная Планка); непрозрачность равна

$(1-T) \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$. Выражение T и R в терминах фундаментальных констант, которые напрямую не связаны с параметрами материала, являются результатом структуры и электронных свойств графена [108].

Для графена в видимом диапазоне экспериментально подтверждена почти полная прозрачность (приблизительно 97,7%). Было выявлено, что коэффициент пропускания линейно снижается с увеличением количества слоёв в n -слойном графене [109]. Наблюдалось отклонение от данного "универсального поведения" для фотонов с энергией менее 0,5 эВ, что было объяснено влиянием конечной температуры и легирования, вызывающими сдвиг химического потенциала в точке зарядовой нейтральности (точке Дирака) [110].

С применением инфракрасной спектроскопии были исследованы межзонные оптические переходы в графене, включая переходы, чувствительные к напряжению на затворе [111]. Из-за низкой плотности состояний вблизи точки Дирака, воздействие затвора на уровень Ферми в графене вызывает значительное изменение в плотности заряда, что существенно влияет на пропускание. Релаксация и рекомбинация фотоиндуцированных электрон-дырочных пар в графене происходит за десятки пикосекунд, в зависимости от концентрации носителей [112-113]. В связи с высокой скоростью переноса носителей заряда даже при умеренных электрических полях в графеновых полевых транзисторах был обнаружен сверхбыстрый (до 40 ГГц) и высокоэффективный (6-16% внутренней квантовой эффективности) фотоотклик [114], что предоставляет перспективы для использования графена в высокоскоростных оптоэлектронных устройствах для связи, детектирования, зондирования и других применений.

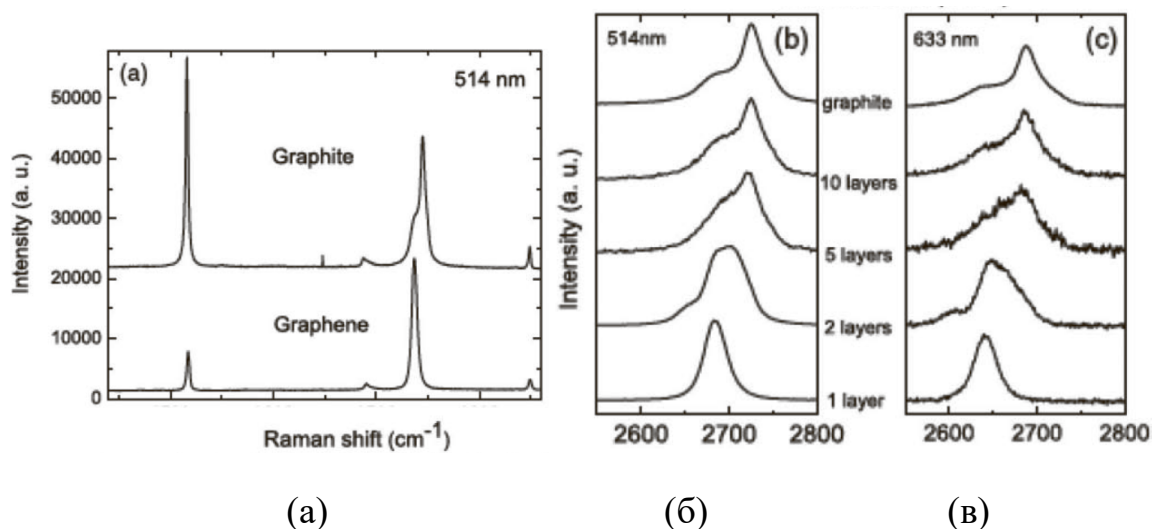


Рисунок 11 - (а) Сравнение спектров комбинационного рассеяния света при 514 нм для объемного графита и графена. Они масштабированы так, чтобы иметь одинаковую высоту двумерного пика при 2700 см^{-1} . (б) Сравнение спектров при 514 нм в зависимости от количества слоев. (в) Сравнение спектров комбинационного рассеяния при 633 нм в зависимости от количества слоев [115].

Рамановская спектроскопия была применена для характеристики графена, о чём свидетельствует ряд обзорных работ, посвящённых анализу оптического фононного и рамановского спектров графена [116-119]. В рамановских спектрах графена выделяются пик G на $\approx 1580 \text{ см}^{-1}$ и 2D пик на $\approx 2700 \text{ см}^{-1}$, обусловленный плоскостной оптической вибрацией (режим E_{2g} в центре вырожденной зоны) и вызванный фононами на границе зоны второго порядка. Отсутствие пика D на $\approx 1350 \text{ см}^{-1}$, характерного для фононов у границы зоны первого порядка, указывает на отсутствие дефектов в графене, тогда как его наличие свидетельствует о дефектах материала. Использование рамановского комбинационного рассеяния предложено для оценки "качества" графена и определения количества слоёв в n-слоynom графене (до 5 слоёв), форме, ширине и положению 2D пика [115]. Как показано на рисунке 11, с увеличением числа слоёв 2D пик смещается в сторону более высоких значений волнового числа и уширяется.

Анализ рамановских спектров также применим для исследования механических напряжений в графене. В частности, рамановские спектры эпитаксиального графена, выращенного на подложке карбида кремния, демонстрируют заметное синее смещение пиков G и 2D, в основном обусловленное деформацией сжатия, возникающими при охлаждении образца после его роста [120-121]. Отмечено, что подложка оказывает незначительное влияние на спектр рамановского комбинационного рассеяния в микромеханически расщеплённом графене, что указывает на слабые взаимодействия между графеном и подложками [122]. Частоты G- и 2D-пиков могут быть модифицированы за счёт подзарядки посредством изменения электрон-фононной связи [123-124]. Рамановские спектральные характеристики эпитаксиального графена на подложке карбида кремния, в том числе ширина 2D пика, коррелировались с подвижностью носителей в графене [125]. Отношение интенсивности пиков D и G служила мерой беспорядка в графене, вызванного различными факторами, включая волны, края, заряженные примеси, наличие границ доменов и другие [116].

В нелегированном графене, из-за относительно низкой плотности носителей заряда, электронный вклад в теплопроводность, описываемый законом Видемана-Франца, является пренебрежимо малым. Следовательно, теплопроводность графена в основном обусловлена переносом фононов, проявляющимся через диффузионную проводимость при высоких температурах и баллистическую проводимость при достаточно низких температурах [126].

Исследования, проведенные с использованием метода молекулярной динамики и основанные на подходе Грина-Кубо [127] выявили, что теплопроводность κ обратно пропорциональна температуре T ($\kappa \propto 1/T$) для бездефектного графена при температуре выше 100 К. Предсказанная теплопроводность для монослоя графена при комнатной температуре составляет около $6000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$, что значительно превосходит аналогичные

показатели графитового углерода [127]. Модели, основанные на уравнении Больцмана, указывают на специфическую зависимость теплопроводности κ от ширины d графеновой наноленты и от степени "шероховатости" её краев, особенно когда преобладает диффузионная проводимость [128]. Неравновесный метод молекулярной динамики применялся для анализа коэффициента теплопроводности κ графеновых нанолент с различными формами краев, учитывая их длину, ширину и степень деформации [129]. Было выявлено, что κ зависит от длины L наноленты по степенному закону ($\kappa \propto L^\beta$), где показатель степени β варьируется от 0,3 до 0,5 при комнатной температуре, что указывает на возможность очень длинных средних свободных пробегов фононов в графеновой наноленте.

В рамках недавнего оптического исследования, выполненного с использованием сдвига в полосе G Рамановского спектра, была определена теплопроводность примерно в $5000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ для суспендированного монослоя графена, полученного механическим отслаиванием [130]. Фокусировка лазерного луча на центре образца привела к радиальному распространению тепла от центра к краям. При этом потери тепла через воздух оказались незначительными по сравнению с теплопроводностью самого графена [131]. Нагревание графена приводило к красному смещению в Рамановском спектре из-за размягчения связей, причем это смещение линейно зависит от температуры образца при относительно низкой мощности лазера [132]. Частота комбинационного рассеяния G была измерена как функция мощности возбуждения, где теплопроводность, достигающая $\approx 5000 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$, была вычтена из наклона линии тренда. В другом исследовании, где графен, выращенный методом химического осаждения из паровой фазы, был нанесен на тонкую мембрану из нитрида кремния с множеством сквозных отверстий, покрытую тонким слоем золота для улучшения теплового контакта, теплопроводность составила приблизительно $2500 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ при температуре 350 К [133]. Известно также, что теплопроводность микромеханически

расслоенного графена, размещенного на подложке SiO₂, достигает около 600 Вт*м⁻¹К⁻¹, что превышает характеристики металлов, таких как медь [134].

1.3. Проводящие полимеры

Гидрогели представляют собой многомерные полимерные системы, обладающие гидрофильными свойствами, которые могут быть синтезированы из как натуральных, так и искусственных полимеров, способных сохранять стабильность в водной среде благодаря разнообразным механизмам сшивания [135]. Эти материалы находят широкое применение, прежде всего, благодаря их схожести с внеклеточной матрицей, биосовместимости, функциональности и регулируемым механическим и биохимическим свойствам [136-137]. Уникальные свойства гидрогелей были изучены в таких областях, как защита окружающей среды [138-140], биомедицина [141-142], антимикробная активность [143], ускорение заживления ран [143-144]. Тем не менее, их применение в качестве тканевых скелетов для нервных, сердечных и скелетных мышечных тканей ограничено из-за их непроводящей природы [145].

Проводящие полимеры, являющиеся органическими материалами, привлекают значительное внимание в силу своих выдающихся электрооптических характеристик, аналогичных тем, что наблюдаются у традиционных неорганических полупроводников и металлов. Процессы синтеза этих полимеров характеризуются простотой, универсальностью и экономической эффективностью, обеспечивая при этом легкую адаптацию их функциональных свойств [146-148]. Данные материалы способны формировать самоорганизующиеся супрамолекулярные структуры с высокой функциональностью при использовании методов электрополимеризации [149]. Эти особенности обусловлены сопряженным строением их молекулярных скелетов, что приводит к формированию поляронных и биполяронных структур, представляющих собой квазичастицы с одинарным и

двойным зарядом. В то время как углеродные нанотрубки, углеродные нанопроволоки, оксид графена и металлические частицы также используются в качестве проводящих материалов, их эффективное применение ограничено из-за отсутствия биоразлагаемости, неопределенности в отношении токсичности в естественных условиях и анизотропного распределения проводящих частиц в композитных системах [150-153]. В отличие от них, проводящие полимеры, включая полипиррол, полианилин, PEDOT и другие, показали значительный потенциал для модуляции различных клеточных функций, таких как адгезия, пролиферация, миграция и дифференциация нервных и мышечных клеток [154-157]. Эти полимеры демонстрируют пригодность для применения в энергетике и биоэлектронике, включая разработку суперконденсаторов, электрохимических сенсоров, систем доставки лекарств, органических транзисторов, гибких накопителей энергии, сенсорных панелей, биосенсоров, нейронных протезов [135, 158-159]. Одним из лучших и наиболее важных среди проводящих полимеров является PEDOT, который находит свое применение во множестве областей, включая хранение и преобразование энергии, биоэлектронику, солнечные элементы, сенсорные и электрохимические устройства [160]. В последнее время системы, такие как PPy, PANI и PEDOT, исследовались на различных гидрогелевых материалах, в которых полимерная матрица состоит из таких полимеров, как полиакриламид, поли(акриловая кислота) или доступных биополимеров, включая желатин, хитозан, целлюлозу и другие [161-162].

Проводящие полимерные гидрогели представляют собой уникальное сочетание свойств гидрогелей и проводящих полимеров, обеспечивая эффективное взаимодействие между электронно-проводящей фазой (электродом) и ионно-проводящей фазой (электролитом). Эти материалы характеризуются многомерными явлениями, включая перенос зарядов, ионов и молекул, благодаря трехмерной микроструктуре проводящего каркаса. Отличительной особенностью проводящих полимерных гидрогелей является их способность объединять в себе электроактивность, обусловленную

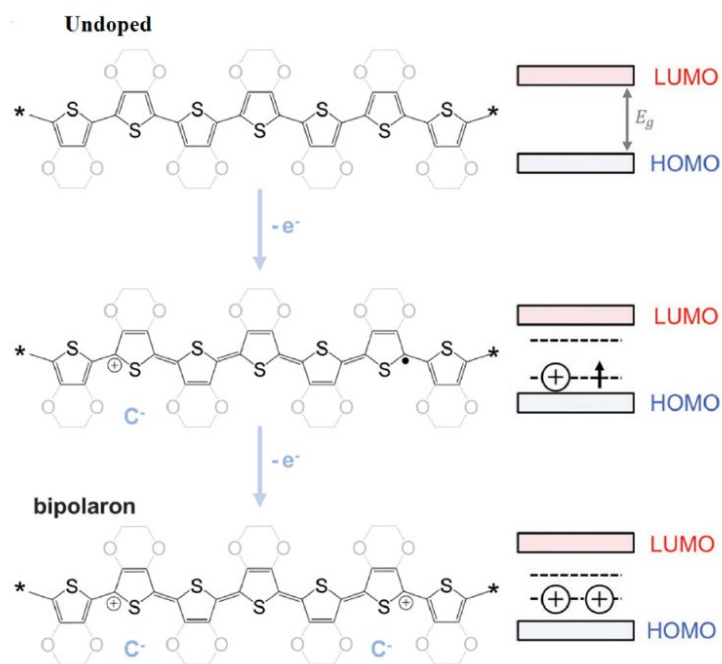
проводящим полимером, и ионную проводимость, обеспечиваемую водной средой [163]. Эти материалы демонстрируют тесную интеграцию с биологическими тканями, а также гибкость взаимодействия между мягкими и твердыми материалами [164]. Они легко формируются в тонкие пленки различной конфигурации на стадии гелеобразования, а их важнейшим преимуществом является возможность создания микроструктур с помощью струйной печати [165-169].

Проводящие полимерные гидрогели представляют значительный интерес для тканевой инженерии, например, в качестве тканевых каркасов и для электрореактивной модуляции разнообразных клеточных типов, включая нейроны, клетки сердечной ткани, эндотелиальные клетки и мезенхимальные стволовые клетки [170-173]. Изучение физических свойств этих гидрогелей, включая механические характеристики, степень набухания, пористость и биоразлагаемость, имеет важное значение из-за их влияния на регенерацию тканей [174-175]. Биосовместимость является критическим требованием для многих применений [176], и проводящие полимерные гидрогели на основе PEDOT и PANI прошли обширные исследования по этому вопросу. Инъекционные гидрогели PANI, модифицированные декстраном, желатином, полианилином и карбоксиметилхитозаном, показали высокую цитосовместимость с мезенхимальными стволовыми клетками из жировой ткани [177]. Подкожная имплантация этих гидрогелей в крыс выявила лишь минимальное образование волокнистой ткани через 1 и 4 недели, подтверждая их высокую биосовместимость.

Возможность модификации свойств этих материалов путем варьирования соотношения между проводящими полимерами и гидрогелевыми компонентами является ключевым аспектом их разработки. Важно выбирать полимеры с высокой подвижностью носителей заряда и электропроводностью, обладающие механической стабильностью и устойчивостью к воздействиям окружающей среды. Например, кожная ткань

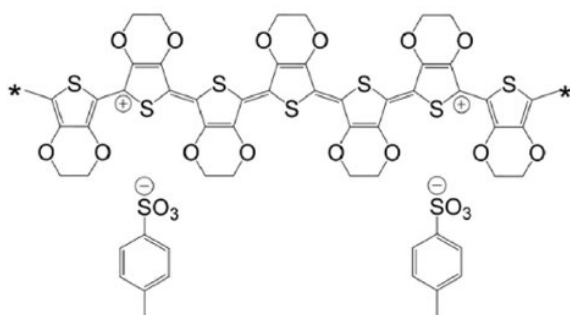
по своей природе электропроводна и чувствительна к электрическим стимулам, что делает данный материал особенно подходящими для стимулирования регенерации ткани. Разработка проводящих полимерных гидрогелей включает разнообразные подходы для улучшения их свойств, такие как введение биологически активных полимеров и функциональных компонентов с двойными характеристиками, а также оптимизация внутренней сшивки полимерной сети [178-179]. В контексте использования PEDOT как ведущего материала, обширное применение этих гидрогелей подчеркивает их значительный потенциал.

Поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) представляет собой проводящий полимер, впервые синтезированный в 1988 году [180]. Этот полимер находит широкое применение в различных областях, включая хранение и преобразование энергии, биоэлектронику, фотовольтаику, а также в сенсорных и электрохимических устройствах, например, в электрохимических транзисторах. В отличие от других известных электропроводящих полимеров, таких как полианилин, полиацетилен и полипиррол, PEDOT демонстрирует высокую устойчивость к воздействию воздуха и влаги, а также химическую и термическую стабильность [181]. Кроме того, PEDOT обладает преимуществами биосовместимости, высокой теоретической удельной емкостью при значительной электропроводности (до 4500 См/см) [182-185] и способен функционировать в более широком диапазоне напряжений по сравнению с большинством других проводящих полимеров [186].



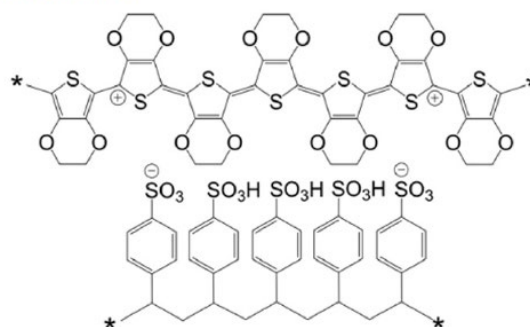
(a)

PEDOT:Tos



(б)

PEDOT:PSS



(в)

Рисунок 12 - (а) Схема нелегированного PEDOT и эволюция соответствующей зонной структуры (справа): перенос электрона (e^-) к нелегированному полимеру (вверху) приводит к образованию полярона (в центре) и, наконец, противоионы в биполяронном состоянии «С» обеспечивают нейтральность заряда; (б) химическая структура PEDOT:TOS и (в) PEDOT:PSS: каждая цепь несет один биполярон. [187]

Окислительная полимеризация является наиболее распространенным методом получения PEDOT из его мономера — 3,4-этилендиокситиофена (EDOT). В процессе полимеризации окисленные формы PEDOT, несущие

положительные заряды, стабилизируются с помощью противоионов, таких как перхлорат (ClO_4) и полистиролсульфонат (PSS) [188]. Существуют различные методики формирования пленок PEDOT, включая полимеризацию *in-situ*, при которой PEDOT синтезируется непосредственно в процессе формирования пленки PEDOT:тозилат, достигая проводимости до 4300 См/см [182]. Взаимопроникающие полимерные сети (IPN) на основе PEDOT:PSS, как правило, получают путем смешивания или полимеризации *in-situ* с использованием непроводящих гидрогелевых платформ [189-192]. Однако, из-за ограничивающего эффекта непроводящей гидрогелевой сетки, иногда действующей как изолятор, электропроводность может быть снижена [193]. Для увеличения проводимости применяются проводящие нанонаполнители, включая металлические наночастицы/нити, углеродные нанотрубки и графен, хотя использование таких нанонаполнителей ограничено из-за возможной потери однородности механических и электрических свойств, а также из-за цитотоксичности [194-198].

Важно отметить, что PEDOT в сочетании с PSS, который представляет собой полимерный комплекс, состоящий из производного политиофена поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) и диэлектрического компонента поли(4-стиролсульфоната) (PSS) (PEDOT/PSS), проявил значительный потенциал для новых применений и был тщательно изучен, что позволило расширить его стабильность в водных растворах при сохранении основных свойств. Межполимерный комплекс, формируемый между PEDOT и PSS, создает в воде стабильный раствор или дисперсию, позволяя отливать полимер в желаемые структуры, такие как пленки или покрытия [194-195]. Этот проводящий полимер в настоящее время играет важную роль в органических электронных устройствах. Он широко используется в качестве проводящего материала и для введения слоев p-типа в полимерные и композитные светодиоды, полевые транзисторы, солнечные элементы, проводящие экраны и покрытия. Благодаря молекулярной массе компонентов комплекса — проводящего сопряженного полимера PEDOT (1000-2500) и цепи PSS (~400

000) — цепь PSS с олигомером PEDOT образует квазиодномерную структуру, свойства которой определяют механизм переноса носителей заряда. PEDOT:PSS очень технологичен и позволяет легко наносить его на различные подложки в виде проводящих пленок, но основным недостатком PEDOT:PSS является термическое ухудшение электропроводности. Эта система сохраняет выдающиеся окислительно-восстановительные свойства, электропроводность и другие важные характеристики, аналогичные PEDOT, расширяя тем самым области его применения в электронных устройствах. Эти стабильные дисперсии PEDOT:PSS нашли широкое применение в оптоэлектронных устройствах, включая фотоэлектрические элементы, светодиоды, электрохромные дисплеи [199-202], а также используются в качестве чернил для струйных принтеров [203].

PEDOT представляет собой привлекательный материал для биомедицинских применений из-за его электроактивности в широком диапазоне pH, в то время как полимеры на основе полианилина (PANI) ограничены в использовании из-за их стабильности только в кислой среде (pH 4) и потенциальной токсичности для клеток [204-206].

Существуют работы о создании гидрогелей на основе PEDOT:PSS, учитывающие различные особенности, такие как низкая электропроводность (< 10 См/см) и ухудшение стабильности во влажных физиологических условиях из-за отсутствия поддерживающей матрицы [207]. Также рассматривалась модуляция электрических и механических свойств таких систем с помощью разнообразия растворителей и изучалось применение этих гидрогелей в различных областях.

1.4. Перовскиты

В последнее десятилетие галогенидные перовскиты привлекают все большее внимание в области фотоэлектрики и оптоэлектроники. Это

материалы структуры ABX_3 (рис. 13), где А - одновалентный катион, В - катион двухвалентного металла, а Х - галогенид-ион [208].

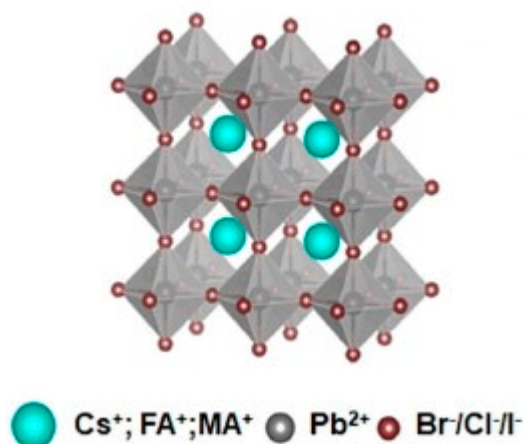


Рисунок 13 - Схема структуры металлоорганических перовскитов.

В качестве одновалентного катиона в структурах перовскита может выступать как органический катион, например, метиламин (МА) или формамидиний (FA), так и неорганический, например, цезий. Двухвалентный металлический катион в этих соединениях обычно представлен свинцом, германием или оловом. Особый интерес к системам, преимущественно содержащим свинец, вызван их уникальными полупроводниковыми характеристиками.

Эти системы характеризуются электронными структурами, обеспечивающими формирование прямых и настраиваемых запрещённых зон, что является ключевым для их почти идеальных свойств. Они демонстрируют высокий коэффициент оптического поглощения в сравнении с другими материалами для тонкопленочных поглотителей, обеспечивая таким образом снижение вероятности безызлучательной рекомбинации. Благодаря преимущественно мелким точечным дефектам с низкой энергией формирования, эти материалы демонстрируют высокую устойчивость к дефектам. Границы зерен в них являются по существу благоприятными, что свидетельствует об отсутствии состояний в середине запрещённой зоны, позволяя поликристаллическому перовскиту вести себя подобно

монокристаллу. Эти свойства способствуют значительной длине диффузии носителей заряда в перовскитах.

Уникальность этих свойств обусловлена сочетанием симметрии структуры перовскита и наличием одиночных парных орбиталей, что ведет к сильной *s-p* антисвязывающей связи, которая приводит к меньшей эффективной массе электронов и дырок. Такое взаимодействие важно для эффективного переноса носителей заряда, что делает данные материалы перспективными для применения в оптоэлектронике [209]. Простые и эффективные способы синтеза высококачественных кристаллов и пленок металлоорганического перовскита позволяют легко коррелировать структуру со свойствами, ускоряя оптимизацию устройств [210].

Вторая ключевая причина, делающая металлоорганические перовскиты особенно привлекательными, заключается в их уникальной способности позволять автономное и синергетическое управление структурными, оптическими и электронными свойствами. Это достигается за счёт комбинирования органических и неорганических компонентов, что расширяет возможности модификации материалов и улучшения их функциональности [211-215]. В частности, введение различных неорганических компонентов в трёхмерную структуру металлоорганического перовскита позволяет модифицировать его электронные характеристики, в то время как вклад органических катионов в электронную функциональность металлоорганических систем остаётся косвенным. Разнообразие комбинаций органических и неорганических компонентов открывает широкие перспективы для создания материалов с настраиваемыми полупроводниковыми свойствами и предоставляя новые возможности для молекулярной функционализации и улучшения уровней носителей заряда и возбуждений [216-217]. Целенаправленное управление пространственным распределением, характеристиками электронных носителей и оптических возбуждений дает возможность адаптировать свойства материалов для их

использования в широком спектре применений [212]. Кроме того, разработка слоистых структур и двумерных перовскитов с различной размерностью способствует улучшению настраиваемых свойств.

Несмотря на множество преимуществ, металлоорганические перовскиты сталкиваются с вызовами, связанными с их нестабильностью в условиях влажности, тепла, окисления и интенсивного освещения. Молекулы воды легко проникают в структуру перовскита, образуя промежуточные гидраты и взаимодействуя с органическими катионами, что увеличивает их уязвимость к теплу и электрическому полю [218-221]. Также металлоорганические перовскиты подвержены разложению под воздействием кислорода, а интенсивное освещение способствует ионной сегрегации, негативно влияя на структурную стабильность. Проблемы, связанные с подвижностью ионов и стабильностью при нагревании, требуют дополнительных исследований и разработки методов стабилизации [222].

Исследования показали, что создание композитов и гетероструктур является эффективной стратегией для стабилизации наноматериалов за счёт защитных слоёв. Нанокompозиты, объединяющие свойства различных материалов, демонстрируют улучшенные характеристики благодаря увеличенной площади взаимодействия компонентов [223]. Интеграция материалов с разными свойствами представляет собой ключевую стратегию для достижения улучшенных характеристик в полупроводниковой промышленности. Гетероструктуры и композиты, соединяющие металлоорганические перовскиты с другими полупроводниками, способствуют повышению стабильности и устранению дефектов поверхности. Это, в свою очередь, ведет к улучшению свойств и решению проблем стабильности [224].

Оптимизация ширины запрещённой зоны открывает новые возможности для применения в области оптоэлектроники и фотовольтаики. В комбинированных системах наблюдается множество уникальных свойств,

отличающихся от свойств отдельных компонентов. Среди них — механизмы переноса заряда, характеристики границ раздела, изменения в энергетических зонах и особенности переноса носителей заряда [225-226].

Недавние исследования показали, что перовскитные солнечные элементы могут достигать уровней эффективности, сравнимых с традиционными неорганическими полупроводниковыми солнечными элементами, такими как кремний, благодаря своим замечательным оптическим свойствам [218]. Тем не менее, перовскитные солнечные элементы продолжают сталкиваться с проблемами, касающимися их стабильности [219] и подвижности электронов на границе раздела между транспортным слоем носителей заряда и активным слоем. Для решения этих проблем различные углеродные материалы, включая фуллерены, графен/углеродные квантовые точки, углеродные нанотрубки и графен, были включены в структуру этих солнечных элементов в качестве слоев переноса электронов/дырок или электродов. Доказано, что интеграция углерода повышает стабильность и эффективность этих солнечных элементов [220-222]. Несмотря на огромный потенциал этих конфигураций, ни в одном исследовании еще не изучались оптоэлектронные свойства и перспективные фотоэлектрические применения композитов, содержащих металлоорганические перовскиты и углеродные квантовые точки.

Перовскиты - это материалы структуры ABX_3 , в которых октаэдрический элемент BX_6 окружен катионом А. В зависимости от порядка расположения ионов они кристаллизуются в разные фазы. В объемной форме металлоорганические перовскиты находятся в трех фазах – кубической, тетрагональной и орторомбической. Среди них кубическая фаза является наиболее симметричной и обычно образуется при самой высокой температуре. Эти фазы стабильны и имеют различные температуры фазового перехода. Наиболее часто встречающиеся фазы металлоорганических перовскитов - кубическая и орторомбическая приведены на рисунке 14 (а,б).

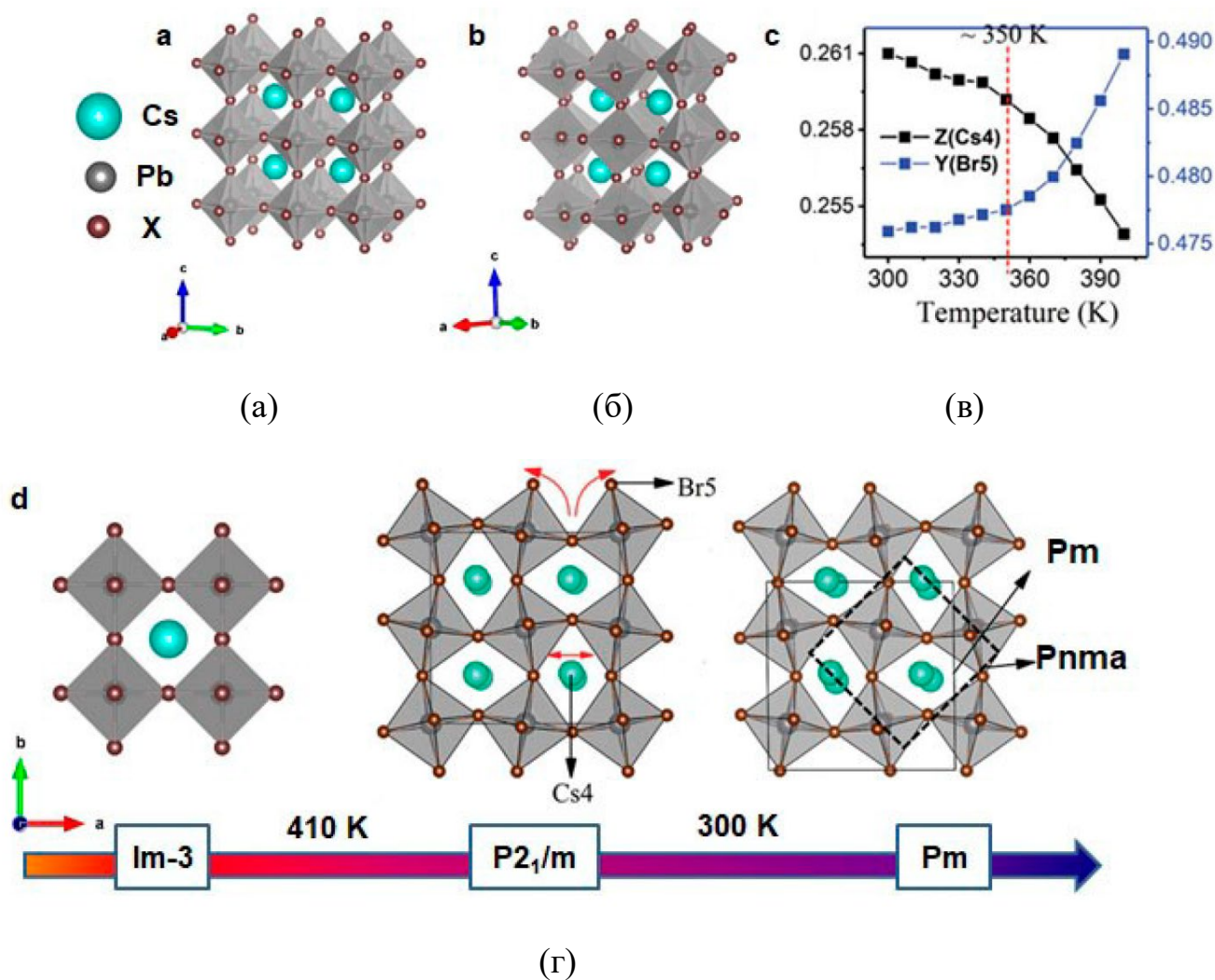


Рисунок 14 - (а) Кубическая ($MAPbBr_3$, $FAPbBr_3$) и (б) орторомбически искаженная ($CsPbBr_3$) трехмерные решетки перовскитов. X представляет собой галогенид-ионы. (в) Температурно-зависимый структурный фазовый переход в $CsPbBr_3$ по отношению к атому цезия (Cs_4) и атому брома (Br_5). (г) Схема температурно-зависимого фазового перехода $CsPbBr_3$ [227].

Металлоорганические перовскиты проявляют разнообразие кристаллических структур: тетрагональную для $MAPbI_3$, псевдокубические для $FAPbBr_3$, $MAPbBr_3$, и $FAPbI_3$, а также орторомбические для $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$ [228]. Эти перовскиты подвержены фазовым переходам под воздействием внешних факторов, таких как температура и давление.

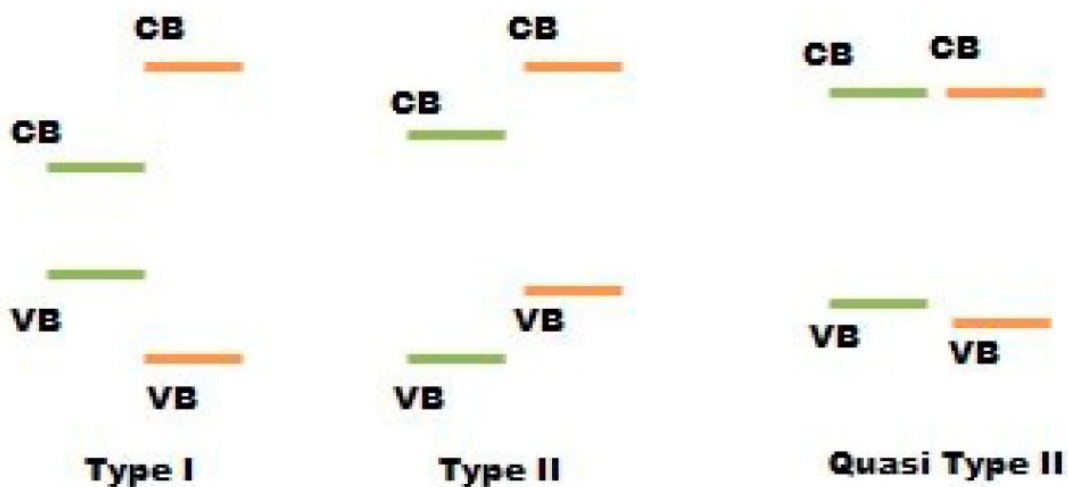
В гетероструктурах и композитных материалах взаимодействие между компонентами (например, между перовскитом и добавочным материалом)

оказывается настолько слабым, что не приводит к нарушению симметрии или фаз перовскитов. Примером этого служат расчёты на основе теории функционала плотности для композитов $\text{CsPbBr}_3/\text{MoS}_2$, которые показывают, что межслойное расстояние между CsPbBr_3 и MoS_2 превышает длины связей в изолированных CsPbBr_3 и MoS_2 . Это свидетельствует о наличии между компонентами только слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия, позволяя перовскиту сохранять свою структуру и фазу [229]. В сравнении с исходными образцами, электроизоляционные волокна из $\text{CsPbBr}_3/\text{PMMA}$ продемонстрировали повышенную фазовую стабильность и улучшенное взаимодействие между компонентами, что привело к улучшению фотокаталитических характеристик [230].

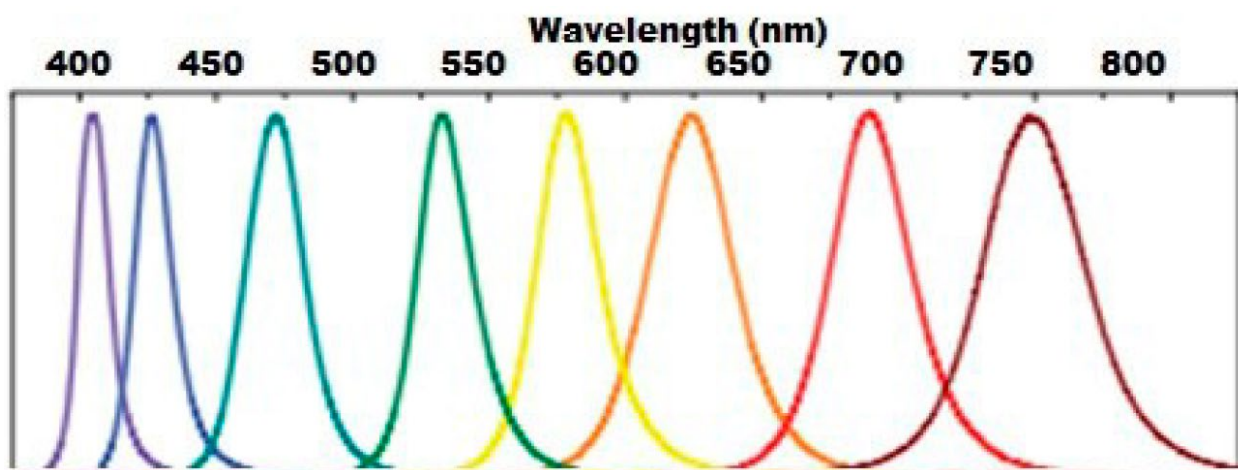
Металлоорганические перовскиты обладают полупроводниковыми свойствами, которые вызывают значительный интерес благодаря возможности настройки ширины запрещённой зоны и устойчивости их зонной структуры к дефектам. Эти особенности делают их привлекательными для использования в различных устройствах [228].

Независимо от метода синтеза, взаимодействие между компонентами в композитах с перовскитами обычно ограничивается слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что приводит к минимальным изменениям в валентной зоне и зоны проводимости [231]. Композиты, созданные из металлоорганических перовскитов с полупроводниковыми зонными структурами, образуют гетеропереходы типа I, квази-типа II, или гетеропереходы типа II, что иллюстрируется на рисунке 15 (а). Взаимодействие между поверхностью перовскита и введенными химическими соединениями образует границу раздела, определяющую электронные характеристики. В случае кубического CsPbBr_3 , октаэдрическая симметрия позволяет формировать поверхность, завершающуюся слоями PbBr_2 или CsBr . Расчёты, выполненные с использованием теории функционала плотности, показывают, что независимо от типа конечной поверхности, гетероструктура

с MoS_2 приводит к формированию гетероперехода типа II, при этом изменения в зонной структуре остаются незначительными [229].



(a)



(б)



(в)

Рисунок 15 - (а) Схема различных гетероструктур. Зеленая линия представляет валентную зону (VB) и зону проводимости (CB) перовскита, а оранжевая - введенного полупроводника. (б) Спектры фотолуминесценции и (в) соответствующие им фотографии [232].

Металлоорганические перовскиты выделяются высокими показателями оптического поглощения, переноса заряда и квантового выхода. В сравнении с другими типами полупроводниковых квантовых точек, например CdSe, металлоорганические перовскиты характеризуются меньшим поперечным сечением поглощения, которое линейно зависит от объема наноструктуры. Измерения поперечного сечения поглощения и времени жизни излучения металлоорганических перовскитов показали, что энергия Кэна зависит от состава галогенид-ионов, что может быть обусловлено смешанной s-p природой валентной зоны металлоорганических перовскитов [233]. Спектры излучения нанокристаллов металлоорганических перовскитов покрывают весь видимый спектр при комнатной температуре, демонстрируя узкую ширину линий излучения, где полная ширина на полувысоте не превосходит 100 мэВ. В частности, синяя граница видимого спектра, представленная CsPbCl₃, имеет ширину линии 12 нм, зеленая область (~520 нм), представленная нанокристаллами CsPbBr₃, имеет ширину 20 нм, а красная область (~690 нм), представленная CsPbI₃, варьируется от 40 до 45 нм. Фотолюминесценция может быть настроена по всему видимому спектру за счет точной корректировки состава нанокристаллов, включая соотношения Cl:Br или Br:I и выбор А-катиона, а также путем изменения размера и формы, как показано на рисунке 15 (б,в) [228]. Эффекты квантового размерного ограничения могут приводить к сдвигу пиков излучения. Исследования CsPbBr₃ подтвердили, что распределение по размерам, наблюдаемое в других полупроводниковых квантовых точках, например в CdSe, не оказывает значительного влияния на оптические свойства. Устойчивость к дефектам перовскитов обеспечивает сохранение их оптических свойств с высоким квантовым выходом [234]. Создание гетероструктур с использованием металлоорганических перовскитов путем их прямого смешивания или последовательного добавления приводит к повышенному оптическому поглощению и эффективному переносу заряда, что в свою очередь уменьшает фотолюминесценцию и сокращает время жизни излучения [235]. Данные

особенности переноса заряда затем используются для сбора света и в фотокаталитических применениях. В то же время, кристаллизация в полимерных композитах приводит к минимальному вмешательству в зонную структуру перовскитов, сохраняя их эмиссионные характеристики и квантовый выход. Введение полимера предотвращает агрегацию наночастиц перовскита, устраняет самозатухание и, в итоге, задерживает затухание флуоресценции [236]. Эти свойства делают такие композиты подходящими для использования в светоизлучающих приборах, одновременно обеспечивая их стабильность во влажной среде.

Металлоорганические перовскиты демонстрируют более низкую температуру плавления и меньшую энергию кристаллизации по сравнению с оксидными аналогами [228]. Электронные состояния, благоприятствующие электропроводности, обнаруженные в металлоорганических перовскитах, значительно улучшают их характеристики по сравнению с аналогичными полупроводниками. Влияние уровней дефектов, вызванных точечными дефектами и границами зерен, на их свойства минимально. Исследования, проведенные на MAPbI_3 , выявили, что различия в хлорид- или свинец-обогащенной среде приводят к формированию полупроводников n-типа (с дефицитом I/избытком Pb), p-типа (с избытком I/дефицитом Pb) или собственных полупроводников (при умеренном содержании обоих) [237]. Понимание механизмов переноса заряда и изменений в квантовом выходе излучения открывает перспективы использования этих материалов в зондировании. Гетероструктуры и композиты, включающие металлоорганические перовскиты, способствуют специфическим взаимодействиям, обеспечивающим потенциальные применения в области зондирования и фотодетекции.

Металлоорганические перовскиты обладают уникальными диэлектрическими свойствами и оптимальной диэлектрической проницаемостью, обусловленными значительной внутренней

поляризуемостью. Это явление связано с дипольными вкладками нецентросимметричного октаэдра $[\text{PbX}_6]^{4-}$ или с ионными заместителями, введенными в структуру материала [238]. Наличие постоянных диполей в металлоорганических перовскитах способствует высокой спонтанной поляризации, что проявляется в сегнетоэлектрических свойствах. Кроме того, металлоорганические перовскиты характеризуются переключаемыми полярными доменами и светоиндуцированной переориентацией молекул, что ведет к высокому пьезоэлектрическому коэффициенту. Синергетическое взаимодействие между наночастицами перовскита и пьезоэлектрическими полимерами, такими как поливинилиденфторид, не только улучшает пьезоэлектрический отклик, но и повышает механическую прочность [239].

Металлоорганические перовскиты [240-241] совмещают в себе преимущества неорганических и органических резистивных материалов, что делает их перспективными для применения в ячейках RRAM. Эффекты резистивного переключения в конфигурации MIM наблюдались в различных металлоорганических галогенидных перовскитах, таких как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и CsPbBr_3 [242]. Предполагается, что эффект переключения в металлоорганических перовскитах обусловлен высокой подвижностью собственных ионных дефектов, таких как галогенидные вакансии, осуществляющейся как через границы зерен, так и внутри зерен [242]. В отличие от оксидов металлов, металлоорганические перовскиты могут легко наноситься на подложки в виде тонких пленок методом полива или вакуумным напылением, а их морфологию и кристалличность можно контролировать в процессе осаждения. Несмотря на то, что эффекты резистивного переключения в металлоорганических галогенидных перовскитах были описаны в литературе, подобные эффекты в композитных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, с внедренными в них частицами GO до сих пор не были исследованы. Кроме того, фундаментальный механизм, ответственный за процесс переключения в металлоорганических галогенидных перовскитах и их композитах, до сих пор до конца не выяснен.

1.5. Механизмы транспорта металлоорганических перовскитов, проводящих полимерных гидрогелей и углеродных наноматериалов

Электронный транспорт в металлоорганических перовскитах обусловлен их электронной структурой, которая характеризуется прямой запрещенной зоной и высокой подвижностью носителей заряда. Органический компонент в структуре перовскита обеспечивает формирование широкой валентной зоны, в то время как неорганический компонент способствует образованию дисперсной зоны проводимости. Это приводит к эффективному поглощению света и быстрому транспорту фотогенерированных носителей заряда. Электронный транспорт в металлоорганических перовскитах определяется несколькими ключевыми механизмами, такими как ионная миграция, взаимодействие с фононами и влияние ферроэлектрических доменов. Ионная миграция играет важную роль в электронном транспорте, вызывая гистерезис в устройствах на основе перовскитов. Исследования показывают, что в перовскитах одновременно присутствуют термически активируемая ионная и электронная проводимость, и что качество кристаллов и границы зерен могут существенно влиять на эти свойства [243]. Взаимодействие электронов с фононами также является важным фактором, определяющим электронный транспорт. Для перовскитов характерна ультранизкая теплопроводность, обусловленная взаимодействием фононных волн и вращательных степеней свободы субрешетки CH_3NH_3^+ [244]. Ферроэлектрические домены в перовскитах способны значительно изменять их электронные свойства. Наличие ферроэлектрических доменных стенок приводит к сегрегации транспортных каналов для электронов и дырок, что увеличивает проводимость и снижает рекомбинацию носителей заряда [245]. Ориентация органических катионов, таких как CH_3NH_3^+ , может существенно повлиять на электронный транспорт. Исследования показывают, что наличие заряженных доменных стенок значительно усиливает электронный транспорт в латеральном направлении за счет уменьшения изменений профиля

электростатического потенциала [246]. Спин-орбитальное взаимодействие значительно изменяет дисперсии валентной и проводящей зон, что также влияет на электронный транспорт [247]. Также в процессе исследования интерфейсов между Au и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ обнаружено, что на этом интерфейсе происходит накопление дырок, что способствует их переносу от $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ к Au, снижая потери энергии при этом процессе [248].

Оксид графена представляет собой форму графена, химически модифицированную кислородсодержащими функциональными группами, такими как эпоксидные, карбонильные, гидроксильные и карбоксильные группы. Эти модификации значительно изменяют его электронные и структурные свойства по сравнению с чистым графеном. Электронный транспорт в оксиде графена определяется сложным взаимодействием различных механизмов. Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (Variable Range Hopping – VRH) является одним из основных механизмов транспорта электронов в оксиде графена. Этот механизм предполагает, что электроны перемещаются между локализованными состояниями через туннелирование. Исследования показывают, что прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка доминирует в широком диапазоне температур, от комнатной до низких температур [249-250]. Взаимодействие электронов с фононами также играет важную роль в электронном транспорте. Исследования показывают, что взаимодействие с фононами может влиять на ширину полосы G в спектре Рамана, что указывает на значительное взаимодействие электронов с фононами [250]. Дефекты и функциональные группы, такие как кислородные функциональные группы, могут значительно влиять на электронный транспорт в оксиде графена. Высокая плотность дефектов и наличие sp^3 кластеров, связанных с кислородными функциональными группами, создают потенциальные барьеры для движения носителей заряда, что приводит к увеличению сопротивления [251]. В некоторых случаях наблюдается сочетание электронного и ионного

транспорта, особенно в материалах, где оксид графена используется в качестве подложки для других активных материалов [252].

Проводящие полимерные гидрогели представляют собой гибридные материалы, которые сочетают в себе механическую гибкость и высокую пористость гидрогелей с электропроводностью проводящих полимеров. Электронный транспорт в таких гидрогелях обусловлен наличием проводящих полимерных цепей, по которым могут перемещаться электроны. Эти цепи формируют перколяционную сеть, что позволяет электронам туннелировать или прыгать между проводящими доменами через непроводящие области, обеспечивая эффективный зарядовый транспорт на макроскопические дистанции. Ионный транспорт играет важную роль в проводящих полимерных гидрогелях, особенно в тех, которые содержат ионные проводники. Взаимодействие ионов с полимерной матрицей может значительно влиять на проводимость и стабильность гидрогелей. Исследователями был описан гидрогель на основе полимера PANI/PSS, в котором ионный транспорт способствует высокой проводимости (13 См/м) [253]. Взаимодействие электронов с фононами также играет важную роль в электронном транспорте. В некоторых гидрогелях наблюдается значительное взаимодействие с фононами, что может влиять на их проводимость и механические свойства [254]. Наноструктурированные сети в гидрогелях могут значительно улучшать электронный транспорт. Например, использование допанта CuPcTs для создания наноструктурированной сети в гидрогеле на основе полипиррола приводит к улучшению проводимости [255]. Супрамолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи и π - π взаимодействия, могут значительно влиять на электронный транспорт в гидрогелях. Например, в гидрогеле на основе α -спиральных пептидов супрамолекулярные взаимодействия способствуют дальнедействующему электронному транспорту [256]. Создание 3D нанофлюидных каналов в гидрогелях на основе P(Py-co-DA)/PVA и использование допанта CuPcTs во время синтеза

наноструктурированных проводящих гидрогелей на основе полипиррола могут значительно повысить проводимость гидрогеля [255,257].

Туннелирование является одним из основных механизмов транспорта электронов в углеродных квантовых точках. В условиях низких температур и высоких электрических полей наблюдаются когерентные эффекты, такие как резонансное туннелирование и квантовые интерференции [258]. Взаимодействие электронов с фононами в углеродных квантовых точках может приводить к появлению дополнительных эффектов, таких как фонон-ассоциированный транспорт и фононное рассеяние. В некоторых случаях наблюдаются явления, связанные с "горячими фононами", которые могут значительно изменять проводимость [259]. Когерентные эффекты и взаимодействие с фононами были найдены в исследовании электронного транспорта в графеновых квантовых точках, что подтверждает важность этих механизмов для углеродных квантовых точек [260].

Таким образом, углеродные наноматериалы, проводящие полимерные гидрогели и металлоорганические перовскиты демонстрируют уникальные электронные свойства, обусловленные их структурными особенностями и квантовыми эффектами. Эти свойства открывают широкие возможности для их применения в различных областях, таких как наноэлектроника, биоэлектроника, фотовольтаика и оптоэлектроника, где требуются материалы с высокой проводимостью, гибкостью и способностью к настройке электронных характеристик.

Глава 2. Экспериментальные методы синтеза и

исследования.

2.1. Методы синтеза углеродных квантовых точек

В течение последнего десятилетия было разработано множество методик синтеза углеродных квантовых точек, которые условно классифицируются на подходы "сверху вниз" и "снизу вверх" (рис. 16). При синтезе углеродных квантовых точек необходимо учитывать три ключевые проблемы: склонность к агломерации углерода в процессе карбонизации, которую можно минимизировать с помощью электрохимического синтеза или ограниченного пиролиза. Контроль за размером и однородностью частиц является критически важным для их свойств и понимания механизмов, который можно оптимизировать с помощью различных методов, таких как гель-электрофорез, центрифугирование и диализ.

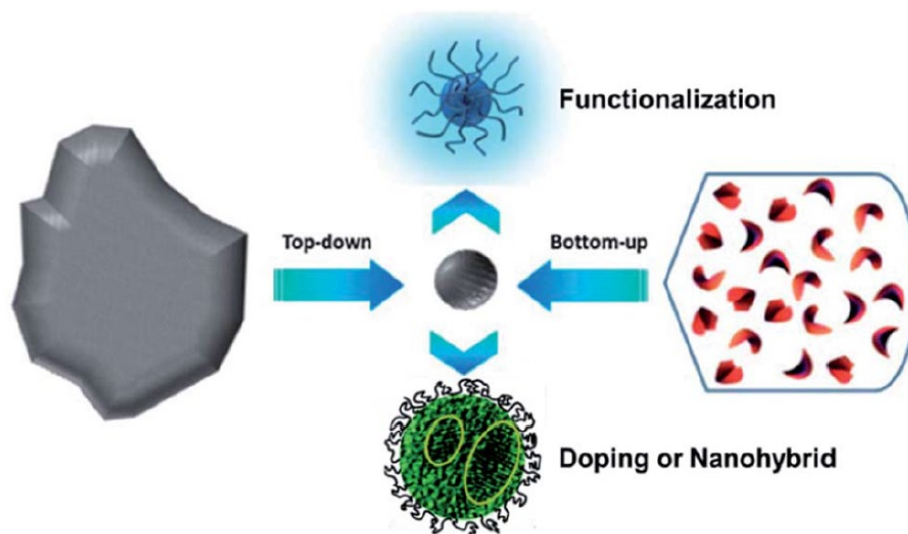


Рисунок 16 - Схематическая иллюстрация получения углеродных квантовых точек с использованием подходов “сверху вниз” и “снизу вверх”, а также модификации, включая функционализацию, легирование и наногибриды [47].

Химическая абляция. Мощные окисляющие кислоты способны превращать малые органические молекулы в углеродсодержащие материалы, которые затем могут быть преобразованы в мелкие частицы через контролируемое окисление [261-266]. Однако данный метод имеет недостаток

в виде экстремальных условий синтеза и сложных технологических процессов. Также описан простой метод получения люминесцентных углеродных квантовых точек в водном растворе через дегидратацию углеводов с использованием концентрированной серной кислоты с последующим разделением углеродсодержащих материалов на отдельные углеродные квантовые точки с использованием азотной кислоты и пассивации аминсодержащими соединениями (4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамин) [265]. Пассивация поверхности в данном методе необходима для обеспечения фотолюминесценции. Спектр излучения этих углеродных квантовых точек может быть модифицирован путем варьирования исходного материала и продолжительности воздействия азотной кислоты.

Фотолюминесцентные углеродные квантовые точки были синтезированы этим методом с применением полиэтиленimina (PEI), который служил одновременно источником углерода и пассивирующим агентом в процессе окисления азотной кислотой [266]. В отличие от типичных pH-нечувствительных углеродных квантовых точек, фотолюминесценция этих углеродных квантовых точек демонстрировала высокую чувствительность к pH: интенсивность фотолюминесценции уменьшалась при увеличении pH с 2 до 12, причем этот эффект был обратимым.

Электрохимическая карбонизация. Данный способ синтеза представляет собой эффективный метод синтеза углеродных квантовых точек из разнообразных макроразмерных углеродных материалов, используемых в качестве исходных веществ [28, 40, 267-270]. В данном методе углеродные квантовые точки получают через электрохимическую карбонизацию низкомолекулярных спиртов [271]. В качестве рабочего и вспомогательного электрода применяют два листа платины, а для сравнительного электрода используют каломель (хлорид ртути). Размер и степень графитизации углеродных квантовых точек увеличивается с повышением приложенного потенциала. Данный метод не требует сложных процедур вроде очистки или

пассивации. Следует отметить, что квантовый выход данных углеродных квантовых точек может достигать 15,9%. Кроме того, углеродные квантовые точки, полученные данным методом, показали низкую токсичность для человеческих клеток.

Лазерная абляция. В данном методе для получения углеродных квантовых точек используется водяной пар с аргоном в качестве газа-носителя при температуре 900 °С и давлении 75 кПа [41, 50, 51, 56, 272]. После этого углеродные квантовые точки обрабатывают в растворе азотной кислоты в течение 12 часов и подвергают пассивации поверхности с использованием простых органических соединений, таких как полиэтиленгликоль с аминным концом (PEG1500N) и поли(пропионилэтиленимин-ко-этиленимин) (PPEI-EI), что приводит к их яркой люминесценции [41, 51]. Также возможен синтез флуоресцентных углеродных квантовых точек путем лазерного облучения суспензии углеродных материалов в органическом растворителе [41].

Микроволновое облучение. Микроволновое облучение органических соединений представляет собой эффективный и экономически выгодный метод синтеза углеродных квантовых точек [273-274]. Применяя сахарозу в качестве углеродного источника и диэтиленгликоль (DEG) в качестве среды реакции, были получены зеленолюминесцентные углеродные квантовые точки за одну минуту микроволнового облучения [275]. Эти DEG-стабилизированные углеродные квантовые точки демонстрируют хорошую диспергируемость в воде и высокую прозрачность. С увеличением длины волны возбуждения наблюдается первоначальное увеличение интенсивности фотолюминесценции до максимума при 360 нм, после чего следует уменьшение, при этом наблюдается значительный сдвиг пика фотолюминесценции в диапазоне возбуждения от 320 до 380 нм. Также имеется метод, основанный на микроволновом пиролизе лимонной кислоты в присутствии различных аминокислот, для получения высоколюминесцентных углеродных квантовых точек [274]. Аминокислоты,

в частности молекулы первичных аминов, выполняют двойную функцию, действуя как предшественники для N-легирования и как поверхностные пассивирующие агенты для углеродных квантовых точек, что приводит к улучшению их фотолюминесцентных свойств. Эффективность квантового выхода заметно увеличивается, достигая значения до 30,2%. Полученные таким образом углеродные квантовые точки обладают высокой биосовместимостью.

Гидротермальная/сольвотермическая обработка. Методы гидротермальной (или сольвотермической) карбонизации представляют собой экономически выгодные, экологически безопасные и нетоксичные методы для получения новых углеродных материалов из разнообразных исходных веществ [276-277]. В данном методе раствор органического прекурсора герметизируется и подвергается обработке в гидротермальном реакторе при высокой температуре. С помощью гидротермальной карбонизации можно синтезировать углеродные квантовые точки из множества прекурсоров, включая глюкозу [278], лимонную кислоту [279], хитозан [280] и белки [281]. Была также разработана методика одноступенчатого получения высокофотолюминесцентных углеродных квантовых точек с квантовым выходом 26%, используя гидротермальную обработку апельсинового сока с последующим центрифугированием [282]. Эти углеродные квантовые точки размером от 1,5 до 4,5 нм отличались высокой фотостабильностью и низкой токсичностью.

2.2. Методы синтеза графена

В настоящее время существуют три основных способа получения графена.

Эпитаксиальное выращивание графена. Этот метод включает в себя выращивание графена методом химического осаждения из паровой фазы (CVD метод) на специально подобранных для этого металлических поверхностях. Термодинамике роста "монослоя графита" и "двухслойного графита" на кристаллах Ni(111) были посвящены множество опубликованных работ в 1970-х годах [283-286]. Эти исследования положили начало "субдисциплине" в области науки о поверхностях, основанной на изучении "монослоя графита", который в современной научной литературе обычно обозначается как графен. Одним из последних направлений в области эпитаксиального выращивания графена является его формирование на больших площадях на поверхности пластин SiC путем сублимации Si при высокой температуре (примерно 1300 °C) либо в условиях сверхвысокого вакуума [287-288], либо при атмосферном давлении [289], что позволяет получать пластины графена с высокими значениями подвижности носителей заряда [289]. Было доказано, что монослой графена большой площади можно получить на пленках меди [290], и этот метод, в принципе, может быть адаптирован для производства графена "неограниченной длины и очень большой ширины" путем обеспечения контакта соответствующей металлической фольги с углеродом для достижения поверхностного осаждения монослоя или многослойности. Следует отметить, что эпитаксиальный рост графена на меди еще не был окончательно доказан или опровергнут, и, таким образом, может быть классифицирован как другой потенциальный метод выращивания графена.

Микромеханическое отслаивание. В 1999 году были заложены теоретические основы микромеханического отслаивания, а также подчеркнута потенциальная значимость графена для многочисленных фундаментальных исследований и практических применений [291-292]. В дальнейшем были проведены эксперименты с различными методами, включая использование "бесщеточных" АСМ-кантилеверов для протирания столбцов с литографическими рисунками [293] и применение скотча для получения

исключительно тонких слоев графита. Микромеханическое отслаивание предлагает методику получения графена высокого качества. Однако, на данный момент, этот метод не представляется пригодным для масштабирования с целью создания материалов на больших площадях. Обычно получаемые таким образом графеновые структуры имеют поперечные размеры от нескольких десятков до сотен микрометров.

Отслаивание графита в растворителях. Третий подход заключается в создании дисперсий графита в различных растворителях. Это обычно достигается путем применения порошка графита в органических растворителях с использованием ультразвука высокой интенсивности [294]. Несмотря на значительный прогресс в этой области, выход продукта остается относительно низким.

Другие методы. Также имеются упоминания о возможном применении газофазного синтеза без использования подложки в микроволновом плазменном реакторе [295], а также о синтезе многослойного графена с применением дугового разряда [296].

Синтез оксида графена. Сам оксид графена получают одним из трех основных методов: методом Броди [297], методом Штауденмайера [298] или методом Хаммерса [299], а также различными вариациями этих методов. Все эти методы включают стадии окисления графита. В методах Броди и Штауденмайера используется комбинация хлората калия (KClO_3) и азотной кислоты (HNO_3) для окисления графита, тогда как метод Хаммерса предусматривает обработку графита перманганатом калия (KMnO_4) и серной кислотой (H_2SO_4). Также известно о получении графитовых солей путем интеркаляции графита сильными кислотами, такими как H_2SO_4 , HNO_3 или HClO_4 , которые используются в качестве прекурсоров для дальнейшего окисления до оксида графена [300]. Благодаря полярным кислородсодержащим функциональным группам оксид графена обладает гидрофильностью и может отслаиваться во множестве растворителей,

особенно эффективно диспергируясь в воде [301]. Дисперсии из оксида графена получают путем перемешивания или ультразвуковой обработки. Химическое восстановление таких коллоидных дисперсий осуществляют с использованием различных восстановителей, включая гидразин [302], гидрохинон [303], борогидрид натрия (NaBH_4) [304] и аскорбиновую кислоту [305]. Электрохимическое восстановление представляется эффективным методом удаления кислородных функциональных групп из оксида графена [306].

2.3. Методы синтеза проводящих полимерных гидрогелей.

Существует три общепринятых способа создания каркаса из проводящих гидрогелей [307].

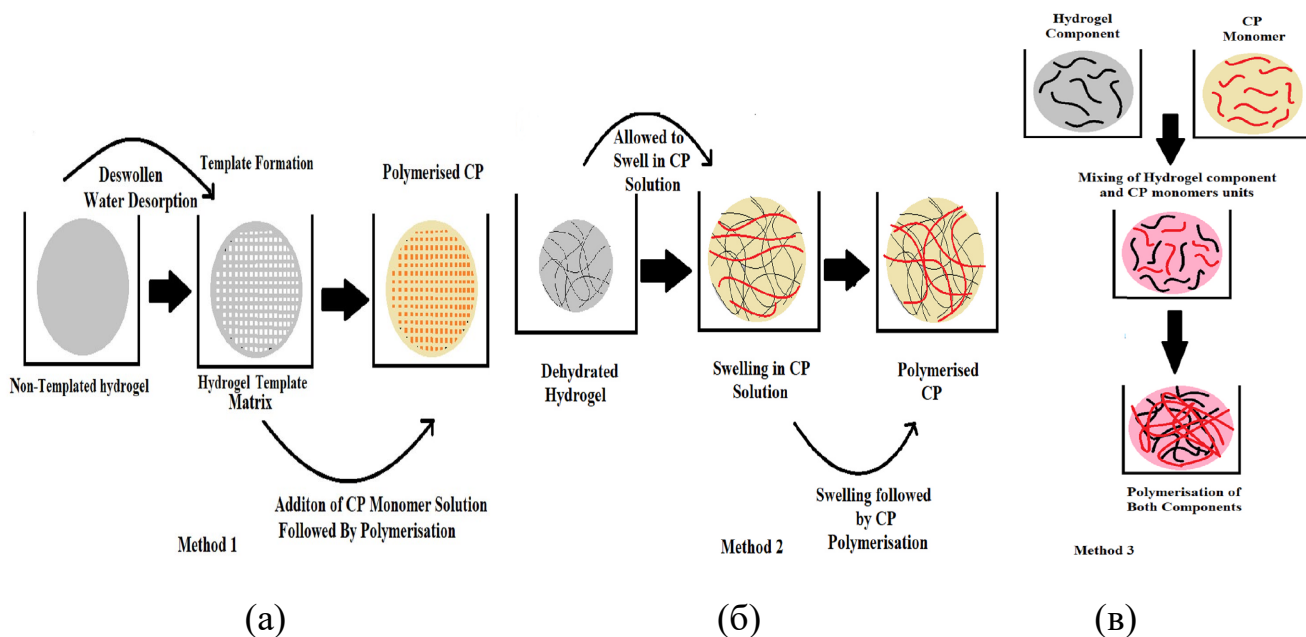


Рисунок 17 - Схематическое представление основных методов синтеза проводящих полимерных гидрогелей: (а) Использование шаблонного метода. (б) Синтез проводящих полимерных гидрогелей, который включает процесс, при котором происходит обезвоживание, за которым следует набухание в растворе проводящих полимерных гидрогелей до восстановления его исходного объема. Для набухшего гидрогеля предусмотрена возможность полимеризации. (в) Изображены различные этапы формирования проводящих полимерных гидрогелей, которое может происходить как одноэтапным, так и двухэтапным способом.

Метод 1. Этот метод также известен как шаблонный метод, при котором желаемый рисунок достигается с использованием удаляемого шаблонного материала, после чего мономер проводящего полимера полимеризуется в соответствии с шаблоном. Как показано на рисунке 17, метод, основанный на гидрогелевой матрице, является наиболее широко применяемым. Процесс начинается с синтеза гидрогелевой матрицы, за которым следует её дегидратация и последующая полимеризация *in-situ* в присутствии мономеров проводящего полимера, либо путём электрохимической полимеризации, либо с использованием химических окислителей. Этот метод был использован для создания различных проводящих полимерных гидрогелей, включая PANI или PPy–PNIPAM [308], PEDOT–альгинат [309], PEDOT–PAA (полиакриловая кислота) [310], и PPy–PAAm (полиакриламид) [311], успешно синтезированных с использованием этого метода. Тем не менее, ограниченная возможность масштабирования для синтеза, основанного на шаблонах, препятствует его дальнейшему применению. Например, использование ионов многовалентных металлов (Fe^{3+} или Mg^{2+}) для сшивки поли(3,4-этилендиокситиофена)-поли(стиролсульфоната) (PEDOT:PSS) [312] и, аналогично, использование поли(этиленгликоля) диглицидилового эфира (непроводящего полимера) или поли(стиролсульфоната) для сшивки PANI [313-314] приводит к ухудшению электрических свойств проводящих полимерных гидрогелей из-за применения непроводящей гидрогелевой

матрицы и полимеров. Кроме того, избыточное использование металлических ионов, введённых в процесс полимеризации, снижает биосовместимость гидрогелей, что в свою очередь ограничивает их потенциальное масштабирование.

Метод 2. В этом методе гидрогели сначала обезвоживаются, а затем разбухают в растворе мономера проводящего полимера, где происходит полимеризация мономера проводящего полимера. Примерами могут служить гидрогели из поли(акриловой кислоты) (PAA)-PEDOT [310] и поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты) (PAMPS)-PANI [315]. В результате, вспомогательный гидрогелевый полимер формирует матрицу для синтеза гидрогеля [315]. Процедура этого метода демонстрируется на рисунке 17 (б). Проводящий полимерный гидрогель состоит из проводящего полимера, синтезированного в водорастворимом полимере, который обладает способностью к набуханию в воде или электролитном растворе. Изначально, в процессе набухания формируется гидрогелевая матрица, которая затем набухает в растворе проводящего полимера. Этой матрице, содержащей мономеры проводящего полимера, позволяют полимеризоваться в растворе окислителя, который диффундирует в матрицу, что приводит к полимеризации мономеров проводящего полимера. Этот метод, известный как межфазная полимеризация, применяется для получения проводящих полимерных гидрогелей, где в качестве проводящих полимеров используются PANI [316-318], PPy [319-323], и, реже, PEDOT [191, 324-327]. Методы взаимодействия были адаптированы для получения порошков PANI [324] и PPy [325]. Проводящий полимер иногда применяют для создания проводящих полимерных гидрогелей, когда порошок проводящего полимера вводят в реакционную смесь для получения конечного гидрогелевого продукта, что было использовано для синтеза проводящих полимерных гидрогелей на основе проводящего полимера, таких как PANI [326], PPy [327] и PEDOT [191].

Метод 3. В данном методе (рис. 17 (в)) мономеры проводящих полимеров и предшественники гидрогеля совместно помещаются в один реакционный сосуд для одновременной полимеризации. Этот способ охватывает одновременную полимеризацию непроводящего гидрогеля и проводящего полимерного предшественника и реализуется через двухступенчатый механизм с использованием химического или электрохимического окисления. Такой метод был применен для создания гидрогелей PPy-pHEMA. Включение акрилатных, метакрилатных и мономеров акриламида позволяет эффективно модифицировать свойства этих проводящих полимерных гидрогелей [328]. В качестве иллюстративных примеров можно привести полимер PAAm с PEDOT:PSS и хитозан с PANI в роли проводящих полимеров [329].

Рассмотренные методы имеют свои преимущества и ограничения. Применяя данные методы, можно достичь синтеза проводящих полимерных гидрогелей посредством полимеризации проводящего полимера в предварительно сформированной трехмерной гидрогелевой сетке. Традиционные методики создания проводящих полимерных гидрогелей включают как проводящие, так и непроводящие компоненты, что может привести к деградации электрических свойств со временем. Кроме того, использование значительных количеств металла для полимеризации может ухудшить совместимость этих систем. Поэтому вышеупомянутые методы могут столкнуться с ограничениями, снижающими их практическое применение.

2.4. Методы синтеза перовскитных структур

Начало зарождения кристаллов и их рост обычно начинается, когда раствор перовскита достигает состояния пересыщения, достижимого путем модификации температуры раствора [330-334] или добавления определенных растворителей [335-336]. Качество кристаллов сильно зависит от выбора

растворителя. Перовскиты в основном синтезируются таким растворителем, как DMF или DMSO [335]. Зачастую для начала зарождения используются затравочные кристаллы или подложки [337]. Для получения отдельных кристаллов применяется гомогенное зарождение [338].

Перовскитные тонкие пленки обычно изготавливают методами одностадийного растворения, двухстадийного растворения или термического испарения [339]. Несмотря на высокое качество, получаемое этими методами, высокие затраты и требования к оборудованию делают их менее предпочтительными для массового производства. Метод термического испарения позволяет получить наночастицы с высоким квантовым выходом, но стабильность частиц зависит от используемых лигандов, что усложняет процесс перехода к созданию устройства [232].

Недостатки этих методов привели к разработке новых способов для оптимизации интерфейса и состава, а также для получения материалов с различными размерами для улучшения стабильности галогенидных перовскитов [340]. Методы смешивания различных галогенидов и пассивации поверхности оказались эффективными для защиты поверхности материалов, минимизации зарядных ловушек, улучшения стабильности и светимости [341]. Включение металлических наночастиц, как золота или серебра, в нанокристаллы перовскита создает гибридные структуры, объединяющие свойства металлов [342]. Оптимизация состава для MAPbI_3 улучшила фазовую стабильность и электронные свойства, что делает перовскит более подходящим для фотоэлектрических применений. Металлоорганические гибридные перовскиты также были оптимизированы через бинарное, тройное и 2D/3D смешивание катионов для повышения устойчивости к воздействию влаги и кислорода [343-346]. Полностью неорганические перовскиты демонстрируют улучшенную термическую стабильность, однако их эксплуатационные характеристики ограничены из-за фазовой нестабильности. Введение катионов успешно преодолело эту проблему [347]. Достижение

пассивации дефектов и снижение безызлучательной рекомбинации было возможно благодаря включению соединений, обеспечивающих как поверхностную, так и объемную пассивацию [348]. Эффективное сочетание функциональных возможностей было достигнуто за счет инкапсуляции металлоорганических перовскитов свинца катионами, аналогичными тетрапропиламмонiu (TPA^+), обеспечивающими пассивацию поверхности нанокристаллов MAPbI_3 через сильное ионное взаимодействие и объемную пассивацию с помощью рекомбинационного барьера посредством формирования гетероструктуры. Комбинирование трехмерного перовскита с его двумерным аналогом показало улучшение как стабильности, так и эксплуатационных характеристик, объединяя преимущества обеих размерностей. Трехмерные перовскиты обладают высоким коэффициентом поглощения, оптимальной шириной запрещенной зоны для фотоэлектрических применений, значительной длиной диффузии зарядов, а также превосходными оптическими и электрическими свойствами, но их стабильность подрывается взаимодействием с водой, миграцией ионов и другими факторами. Поэтому для преодоления существующих проблем были синтезированы и изучены многомерные перовскиты [349].

2.5. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия классифицируется как один из методов высокого разрешения для исследования микроструктуры и топографии материалов. Этот метод основывается на измерении взаимодействий между поверхностью анализируемого образца и зондом микроскопа, который закреплён на конце гибкой опоры, известной как кантилевер. Взаимодействие сил между зондом и образцом вызывает изгиб кантилевера, изменения которого позволяют мониторить силу контакта зонда с поверхностью. Взаимодействующие силы традиционно ассоциируются с дальнедействующими силами Ван-дер-Ваальса, но на практике включают в

себя также упругие силы, силы адгезии, а также магнитные и электростатические силы. В зависимости от типа доминирующей взаимодействующей силы различают несколько режимов работы АСМ: контактный, бесконтактный и полуконтактный.

Атомно-силовая микроскопия представляет собой высокоэффективный метод для анализа морфологии и измерения толщины плёнок композитных материалов, включая $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{:GO}$ и CQDs/PEDOT:PSS . Этот метод обеспечивает возможность детализированного наблюдения за поверхностью образцов с нанометровым разрешением, что в свою очередь позволяет выявлять наноструктуры материалов на уровне отдельных молекул.

Рисунок 18 демонстрирует общую схему работы атомно-силового микроскопа. Излучение от полупроводникового лазера фокусируется на упругой консоли зондового датчика. Для регистрации отраженного излучения используется фоточувствительный элемент, а именно четырехквадрантный фотодиод, который обеспечивает возможность определения направления и уровня смещения консоли датчика. До начала измерений оптическая система микроскопа тщательно юстируется, чтобы гарантировать попадание отраженного излучения в центр фотоприемника, обеспечивая тем самым одинаковые показания фототоков во всех секциях фотодиода. В ходе проведения измерений деформация изгиба консоли под воздействием сил взаимодействия вызывает отклонение отраженного луча от его начального положения, что приводит к изменению фототока в каждой секции фотодиода. Такое изменение фототока, известное как разностный ток, позволяет точно определить уровень и направление смещения консоли кантилевера.

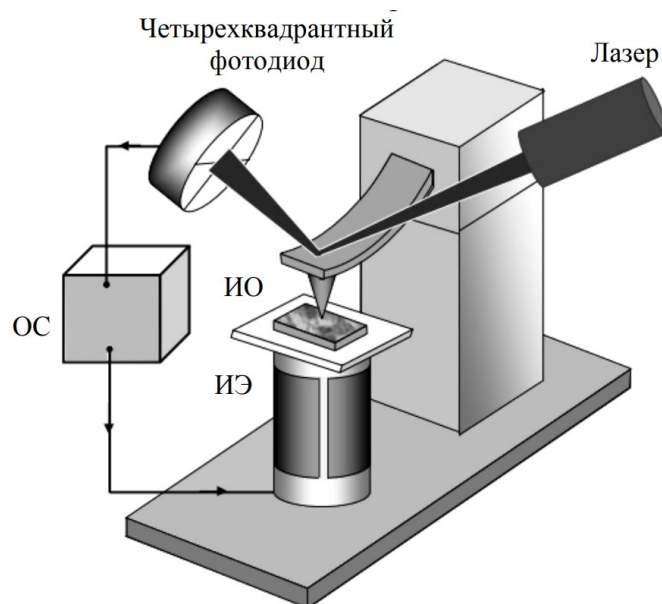


Рисунок 18 - Общая схема работы атомно-силового микроскопа.

Фототок, получаемый от четырех секций четырехквadrантного фотодиода, используется для генерации напряжения в цепи обратной связи операционного усилителя (ОС), которое затем регистрируется и сохраняется в компьютерной памяти как изображение рельефа поверхности. Стабилизация расстояния между зондом микроскопа и исследуемой поверхностью образца достигается с использованием пьезоэлектрического исполнительного элемента (ИЭ), что обеспечивает необходимое условие для осуществления точного силового взаимодействия. Для этой цели в исполнительный элемент подается напряжение из цепи обратной связи.

При анализе пленок композитов на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с применением атомно-силовой микроскопии возможно определение их морфологии и шероховатости. Использование атомно-силовой микроскопии для измерения толщины пленок позволяет оценить их однородность и качество распределения компонентов внутри композита.

В контексте композитов CQD/PEDOT:PSS атомно-силовая микроскопия предоставляет средства для изучения морфологии квантовых точек и полимерной матрицы. Измерение толщины пленок композитов позволяет

оценить эффективность покрытия и равномерность слоя, что важно для улучшения свойств материала.

Морфология и толщина пленок CQDs, CQD/PEDOT:PSS с концентрациями 3%, 5%, и 50%, а также $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{:GO}$ были изучены с использованием атомно-силовой микроскопии на приборе SOLVER P47-PRO от NT-MDT и специализированного программного обеспечения для анализа.

2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия представляет собой технологию, разработанную для визуализации объектов с высоким увеличением путем сканирования их поверхности сфокусированным пучком электронов. Взаимодействие электронов с анализируемым материалом приводит к генерации сигнала, который регистрируется специальными детекторами.

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (рис. 19) включает источник электронов, электронно-оптическую систему для фокусировки и сканирования электронного луча (электронную колонну), камеру для размещения образца, детекторы для сбора сигналов, а также вакуумную систему, обеспечивающую необходимые условия внутри камеры микроскопа.



Рисунок 19 - Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа.

Электроны, испускаемые катодом, направляются через систему электронной оптики, где они фокусируются и ускоряются к образцу. В ходе сканирования поверхности образца сфокусированным электронным пучком инициируется эмиссия вторичных электронов, которая регистрируется детектором. Эта процедура генерирует данные о местоположении пучка на образце и интенсивности сигнала, полученного от детектора, для системы сбора данных. В процессе формирования изображения интенсивность каждой точки на изображении соответствует интенсивности сигнала, зарегистрированного в момент, когда пучок находился в этой точке.

Морфология, структура поверхности и качество образцов квантовых точек и композитов CQDs/PEDOT:PSS с концентрациями 3%, 5%, и 50% были проанализированы с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 25 (SEM, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Германия). Микроскоп дополнительно оборудован энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и детектором дифракции обратно рассеянных электронов (EDX и EBSD, National Instruments, Austin, Texas, США), что обеспечило возможность выполнения фазового анализа и составления карт распределения

различных элементов и фаз в изучаемых образцах углеродных квантовых точек. Это исследование позволило визуализировать гетерогенность материала и выявить взаимосвязь между его структурой и физическими свойствами.

2.7. ИК-Фурье спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) представляет собой широко используемый аналитический метод, который позволяет определять содержание различных органических и неорганических соединений в образцах на основе их абсорбционных спектров. Принцип действия ИК-Фурье спектрометра основывается на изменении оптического пути между интерферирующими лучами, вызванном движением одного из зеркал интерферометра. В рамках исследования образцов методом ИК-Фурье спектроскопии используется модулированное излучение из среднего инфракрасного диапазона. Поглощение инфракрасного излучения молекулами на определенных частотах коррелирует с энергией колебаний межатомных связей внутри молекулы. Когда энергия колебательного движения соответствует энергии в средней инфракрасной области, молекула поглощает эту энергию. Межатомные связи в молекуле имеют разную энергию колебаний, следовательно, абсорбируют инфракрасное излучение на различных длинах волн. Частота и интенсивность индивидуальных абсорбционных полос оказывают влияние на характеристики спектра, делая его уникальным для каждой молекулы. Регистрация светового потока, выходящего из интерферометра (интерферограмма), представляет собой Фурье-преобразование измеряемого оптического спектра. Получение спектра в шкале волновых чисел осуществляется путем обратного преобразования Фурье. ИК-Фурье спектроскопия применяется для глубокого изучения молекулярной структуры материалов, а также для анализа кинетики,

механизмов и путей протекания химических реакций и каталитических процессов.

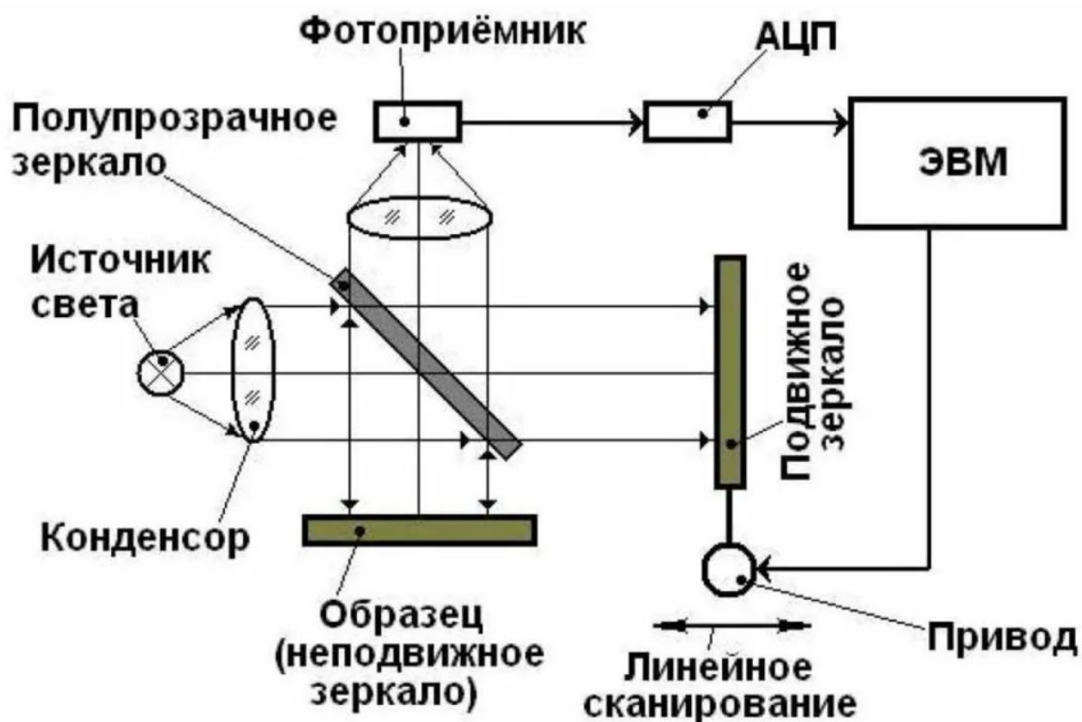


Рисунок 20 - Оптическая схема Фурье-ИК-спектрометра.

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье образцов пленки CQD/PEDOT:PSS были получены с использованием спектрометра IR Prestige 21 от Shimadzu Scientific Instruments (Киото, Япония).

2.8. Анализ размера частиц

Развитие нанотехнологий с неизбежностью поставило задачу определения размеров наночастиц в диапазоне от 1 до 100 нанометров. В качестве основных инструментов для решения этой задачи традиционно используются атомно-силовая микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Однако, данные методы обладают локальным характером действия и не предоставляют информации о распределении размеров частиц. Эта проблематика становится еще более актуальной, когда использование упомянутых методов оказывается затруднительным или невозможным, например, при анализе размеров частиц в золях. В этом контексте метод

динамического светового рассеяния (DLS) зарекомендовал себя как один из перспективных интегральных методов для определения размеров частиц в растворах, получив широкое распространение в последние годы [350].

Основные принципы метода динамического рассеяния света включают в себя:

1. Броуновское движение дисперсных частиц или макромолекул в жидкости приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и соответственно - флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду.

2. Коэффициент диффузии частиц находится в обратной зависимости от характерного времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света, которое определяется как время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света и измеряется с использованием цифрового коррелятора.

3. Размер частиц (гидродинамический радиус) определяется согласно формуле Стокса-Эйнштейна, устанавливающей связь между размером частиц, их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости.

Кроме измерения размеров частиц, метод динамического рассеяния света также применяется для определения скоростей потоков жидкостей и газов. В этом контексте альтернативное применение метода известно под названием лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА). Стоит отметить, что одна из конфигураций данного метода используется для измерения электрофоретической подвижности наночастиц, что позволяет вычислять их дзета-потенциал.

Zetasizer Nano ZS - высокопроизводительный двухугловой анализатор, предназначенный для определения размеров частиц и молекул с высокой степенью точности. Это обеспечивает улучшенную детекцию агрегатов и

возможность измерения образцов с небольшим объемом или низкой концентрацией, а также высококонцентрированных образцов, используя методику динамического рассеяния света с неинвазивной оптикой обратного рассеяния. Данный прибор был применен для определения размеров частиц в композита CQDs/PEDOT:PSS.

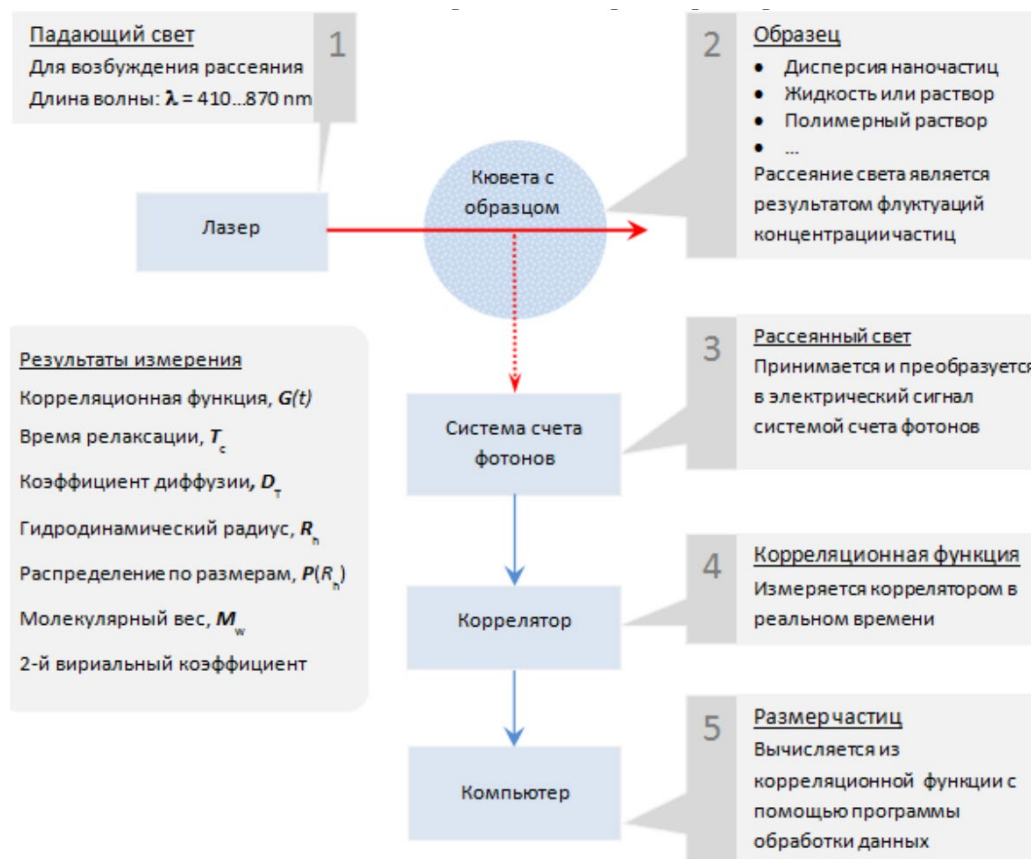


Рисунок 21 - Схема процесса измерения размеров частиц.

Процедура измерения размеров частиц включает следующие шаги:

1. Кювета, содержащая анализируемый раствор, устанавливается в специальное отделение анализатора.

2. Лазерный луч, проходя через раствор, рассеивается на находящихся в нем полимерных молекулах или диспергированных частицах. Система детекции фотонов регистрирует рассеянный свет, а полученный сигнал передается на вход коррелятора. Далее, коррелятор анализирует функцию корреляции флуктуаций интенсивности рассеянного света.

3. После завершения заданного интервала времени измерений полученная корреляционная функция отправляется в компьютер. На основе анализа этой функции компьютером выполняется расчет размера частиц или молекулярной массы полимерных молекул.

2.9. Оптическая спектроскопия

Метод абсорбционной спектроскопии, также известный как спектрофотометрия, относится к классу оптических методов анализа. Он базируется на явлении поглощения молекулами вещества электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Этот процесс поглощения связан с переходами электронов между молекулярными орбиталями различной энергии в УФ и видимой области, а также с возбуждением колебательных (ИК область) и вращательных уровней (область микроволн) молекулы. Спектр поглощения, который представляет собой зависимость оптической плотности раствора от длины волны, является уникальной характеристикой вещества и отражает его молекулярное строение. Данный спектр обычно визуализируется в форме графика, на котором длины волн или частоты отложены по оси абсцисс. Спектрофотометры, снабженные монохроматизаторами, обеспечивают выделение значительно более узкого диапазона длин волн, что позволяет детализированно анализировать изменения оптической плотности в узком частотном диапазоне.

Основой методики измерения интенсивности светопоглощения является сравнение ослабления светового потока, проходящего через раствор поглощающего вещества, с потоком, проходящим через раствор сравнения (не содержащий анализируемого вещества) или чистый растворитель. Поглощение раствора сравнения устанавливается как нулевое значение, относительно которого измеряется поглощение анализируемого раствора. Интенсивность световых потоков определяется фотоэлектроколориметрически, путем преобразования излучения в

электрический сигнал, с использованием фотоэлемента как приемника и анализатора светового потока. Фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую, обеспечивая количественное измерение светопоглощения.

Метод фотолюминесцентного анализа опирается на количественное определение интенсивности излучения (люминесценции), генерируемого атомами, ионами или молекулами в ответ на их облучение светом. Для возбуждения люминесценции, анализируемое вещество должно первоначально поглотить некоторое количество энергии и перейти в возбужденное состояние, обладающее повышенным уровнем энергии. Затем поглощенная энергия перераспределяется между колебательными и вращательными уровнями молекулы, и часть энергии возбуждения может быть потрачена на фотохимические реакции, либо рассеиваться в форме тепла. В процессе возвращения вещества в основное состояние, определенная доля поглощенной энергии испускается в форме излучения с большей длиной волны, т.е., молекула преобразует абсорбированную энергию в люминесцентное свечение.

Продолжительность возбужденного состояния люминесцирующих веществ варьируется от фемтосекунд до нескольких часов или даже суток, в случае кристаллофосфоров, но она всегда превышает (10^{-10}) секунд, что является значительно больше, чем длительность световых колебаний. Этот параметр является одной из ключевых характеристик люминесценции и позволяет различать ее от других явлений, таких как тепловое излучение, отражение света, рассеяние.

Спектр люминесценции представляет собой уникальную характеристику каждого вещества и зависит от природы излучателя, энергий его возможных состояний, а также вероятности электронных переходов между этими состояниями.

Вещество поглощает и излучает свет отдельными порциями - квантами. Эти кванты света, соответствующие лучам с разной длиной волны,

различаются по энергии; например, энергия квантов синего света превосходит энергию квантов красного света. С увеличением длины волны света энергия соответствующего кванта уменьшается. Повышенная химическая активность ультрафиолетовых лучей по сравнению с активностью видимого света частично объясняется абсорбцией квантов с большей энергией.

Энергия квантов света, испускаемого в процессе люминесценции, оказывается меньше, чем энергия квантов возбуждающего света, поскольку в процессе возвращения в исходное состояние часть энергии теряется в виде тепла. Следовательно, длина волны люминесцентного излучения всегда превышает длину волны возбуждающего света, за исключением случаев, когда спектральные полосы возбуждения и люминесценции перекрываются. Это явление подтверждено простыми наблюдениями и известно как правило Стокса: "Спектр люминесценции всегда смещён в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения".

Спектры поглощения плёнок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, а также этих же плёнок, покрытых слоем [60]PCBM (толщиной около 1 мкм), нанесённых на кварцевые подложки, были исследованы с использованием спектрометра Cary-50 (Varian) в диапазоне от 190 до 1100 нм с спектральным разрешением 0.1 нм.

Спектры фотолюминесценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ возбуждались с использованием ультрафиолетового светодиода UVTOP280TO39HS с длиной волны 285 нм. Фокусировка излучения светодиода на поверхности образцов осуществлялась при помощи кварцевой линзы под углом приблизительно 10° к нормали поверхности, формируя пятно диаметром 2 мм. Регистрация спектров фотолюминесценции и поглощения производилась с использованием высокочувствительного волоконно-оптического спектрометра с ультрашироким спектральным диапазоном "AVANTES" – AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM (спектральный диапазон 322-1100 нм, спектральное разрешение 4 нм).

Аналогичным образом, спектры поглощения и фотолюминесценции углеродных квантовых точек, нанесенных на кварцевые подложки, регистрировались с использованием того же высокочувствительного волоконно-оптического спектрометра “AVANTES” – AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM.

Для изучения оптических свойств пленок углеродных квантовых точек и CQDs+MAPbBr₃ были проведены исследования спектров поглощения и фотолюминесценции в ультрафиолетовом диапазоне, используя упомянутый высокочувствительный волоконно-оптический спектрометр “AVANTES” – AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM.

2.10. Вольт-амперные характеристики

Измерение вольт-амперных характеристик является фундаментальным методом исследования электрических свойств материалов, в том числе углеродных наноструктур, их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами. Данный метод позволяет определить зависимость тока через образец от приложенного напряжения, что дает важную информацию о электронных и транспортных свойствах материала. Исследование вольт-амперных характеристик углеродных наноструктур способствует анализу их проводимости, типа проводимости (n- или p-типа), мобильности носителей заряда, а также возможных механизмов рассеивания. Измерения вольт-амперных характеристик композитов с полупроводниковыми полимерами могут выявить, как интерфейсные эффекты между компонентами влияют на электрические свойства. Кроме того, вольт-амперные характеристики композитов на основе перовскитов и углеродных наноструктур или полупроводниковых полимеров предоставляют информацию о механизмах разделения и транспорта фотогенерированных носителей заряда.

Измерение вольт-амперной характеристики проводится путем приложения внешнего напряжения к образцу и измерения проходящего через

него тока. Варьирование величины и направления приложенного напряжения позволяет получить кривую, отражающую зависимость тока от напряжения, которая может быть как линейной, так и демонстрировать нелинейное поведение, указывающее на различные механизмы транспорта заряда, включая туннелирование и инжекцию носителей заряда.

Измерения вольт-амперных характеристик образцов проводились в сэндвич-геометрии по двухзондовой схеме при температуре 290К как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487.

Температурные вольт-амперные характеристики измерялись в плоской геометрии с двумя зондами в диапазоне температур от 290 до 100 К в темноте и при освещении имитатором солнечного света, используя азотный оптический криостат optCRYO198 с функцией стабилизации температуры, а также электронную автоматизированную измерительную систему на базе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника напряжения АКПП-1124. Изменение напряжения на контактах осуществлялось с переменным шагом, при этом контакты с плоскими электродами формировались с использованием серебряной проволоки и углеродной, а также серебряной пасты.

2.11. Импедансная спектроскопия

Импедансная спектроскопия представляет собой методологию исследования, позволяющую оценить электропроводящие характеристики материалов через анализ спектров импеданса, то есть комплексного сопротивления, которое образец оказывает переменному току при поддержании постоянного уровня поляризующего напряжения. Используя импедансметр, возможно измерение как активных, так и реактивных

компонентов импеданса, приложив к изучаемому образцу или системе переменное напряжение с заранее заданной амплитудой сигнала.

Прибор (рис. 22) является электронным устройством, включающим в себя процессор для обработки сигналов, два канала аналого-цифрового преобразования (АЦП), цифровой генератор для синусоидального напряжения, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) для поляризующего напряжения постоянного тока, электрометрический усилитель для регистрации потенциала (напряжения), преобразователь тока в напряжение, переключатель режимов работы (измерение импеданса или внешнего напряжения, ЭДС), усилитель мощности для выходного напряжения, а также преобразователь интерфейса USB.

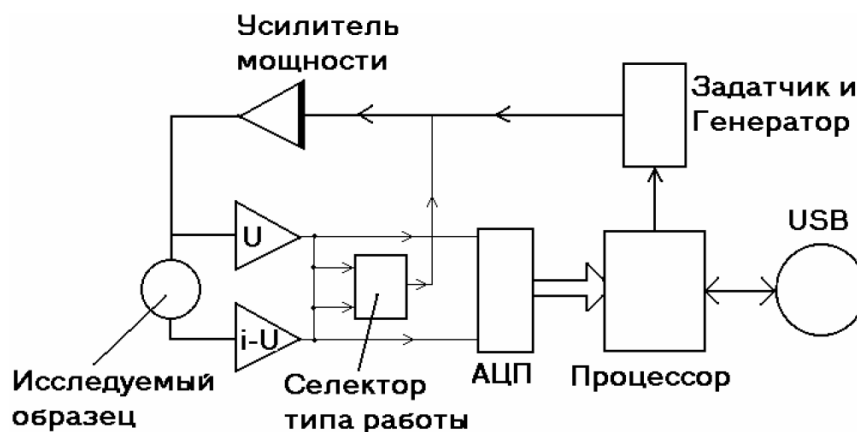


Рисунок 22 - Структурная схема импедансметра «Z-500PX».

Принцип работы прибора базируется на использовании инвертора, в качестве входных сигналов которого выступают постоянное напряжение от внутреннего источника постоянноточковой поляризации, сигнал от генератора синусоидального напряжения, а также сигнал обратной связи по напряжению. Электрометр для измерения потенциала и преобразователь тока в напряжение усиливают данные сигналы и передают их на селектор режимов работы и входы аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Далее происходит обработка сигналов тока и приложенного напряжения, и на основании анализа фазового сдвига между этими сигналами, а также их амплитудного отношения, вычисляются значения реальной и мнимой частей импеданса

исследуемого образца. Эти данные затем могут быть преобразованы в значения активного сопротивления и емкости образца.

Импедансные измерения проводились в условиях отсутствия света, используя импедансметр Elins Z-500PX. Измерения проводились в диапазоне напряжений прямого смещения от 0 до 1 В, на частотах от 1 Гц до 0,5 МГц. Полученные результаты анализа импедансной спектроскопии были обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения Z-View. Для минимизации влияния внешних электромагнитных помех исследуемые образцы размещались в медной экранирующей коробке толщиной 1 мм, которая была электрически соединена с заземлением импедансного устройства.

Глава 3. Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов

Глава посвящена исследованию 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. 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.

3.1. Изготовление композитных пленок на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов

Для изготовления образцов использовались порошки металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с ширинами запрещённых зон $E_g \approx 2.3 \text{ eV}$ и $E_g \approx 1.55 \text{ eV}$ (для краткости обозначаемые как MAPbBr₃ и MAPbI₃) [351]. Эти материалы были приобретены у Xi'an Polymer Light Technology Corporation и использовались без дополнительных модификаций. В качестве второго компонента композитов выбрали частицы оксида графена, приобретённые в ООО "АкКоЛаб". Для создания образцов сэндвич-структуры, предназначенных для ячеек RRAM, использовались стеклянные подложки с нанесённым слоем ИТО ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$), водная дисперсия проводящего полимера PEDOT:PSS с массовой долей 0.013 и производные фуллеренов: [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester ([60]PCBM, $(\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2)$, $M_w \sim 9.1 \cdot 10^2$), приобретённые у Sigma Aldrich. Порошки

перовскитов и частицы оксида графена растворяли и диспергировали в N,N-диметилформамиде (DMF, C_3H_7NO) или N,N-диметилацетамиде (DMA, C_4H_9NO). Растворы смешивались в весовом соотношении приблизительно 9.7:0.3, после чего диспергировали ультразвуком в течение 10 минут с использованием ультразвуковой мешалки Bandelin Sonopuls HD 2070 на частоте 20 kHz. Полученные растворы в объёме 20 мкл наносились на стеклянные подложки с ITO электродами методом центрифугирования (в два слоя), начиная со скорости 500 об/мин и завершая 2000 об/мин. Затем образцы высушивали при температуре 100 °C в течение 15 минут для испарения растворителя. На подготовленные образцы дополнительно наносили плёнки [60]PCBM (20 мкл раствора [60]PCBM в хлороформе) с использованием методики, аналогичной методике нанесения растворов перовскитов с частицами оксида графена. Толщина рабочего слоя готовых ячеек RRAM составила 300–400 нм. Перед проведением измерений образцы хранились в вакуумном эксикаторе.

На рисунке 23 показаны структуры металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3(I_3)$ (а), оксида графена (б), [60]PCBM (в), а также исследованных образцов ячеек RRAM (г).

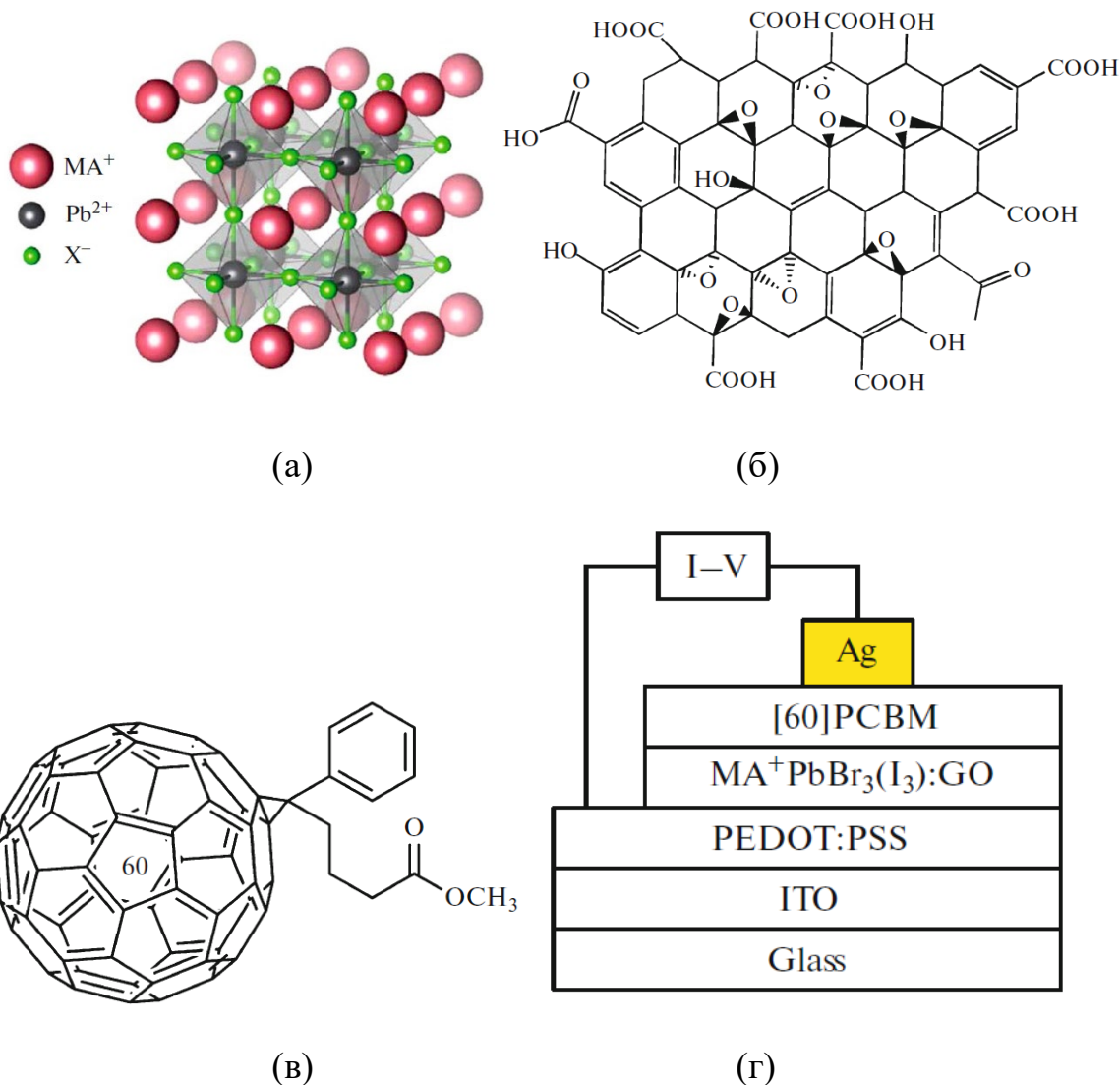


Рисунок 23 – (а) Структуры металлоорганического перовскита MA^+PbX^- , где $MA^+ = CH_3NH_3$, X^- — Br_3 или I_3 , (б) оксида графена, (в) $[60]PCBM$, и (г) исследованных ячеек RRAM.

3.2. Исследование спектров поглощения пленок металлоорганических перовскитов и этих же пленок со слоем $[60]PCBM$

Спектры поглощения для пленок металлоорганических галогенидных перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$, а также аналогичных пленок, покрытых слоем $[60]PCBM$ (с толщиной примерно 1 мкм), нанесенных на кварцевые подложки, были исследованы с использованием спектрометра

Cary-50 (Varian) в диапазоне от 190 до 1100 нм при спектральном разрешении 0,1 нм. Вольт-амперные характеристики данных образцов измеряли в сэндвич-конфигурации с двумя электродами при температуре 290 К как в темноте, так и при освещении, имитирующем солнечный свет, используя автоматизированную измерительную систему на базе пикоамперметра Keithley 6487. Диапазон приложенного напряжения колебался от $-1,5$ В до $1,5$ В с изменяющимся шагом. Для установления контакта с электродами использовались серебряная проволока и углеродная, а также серебряная паста.

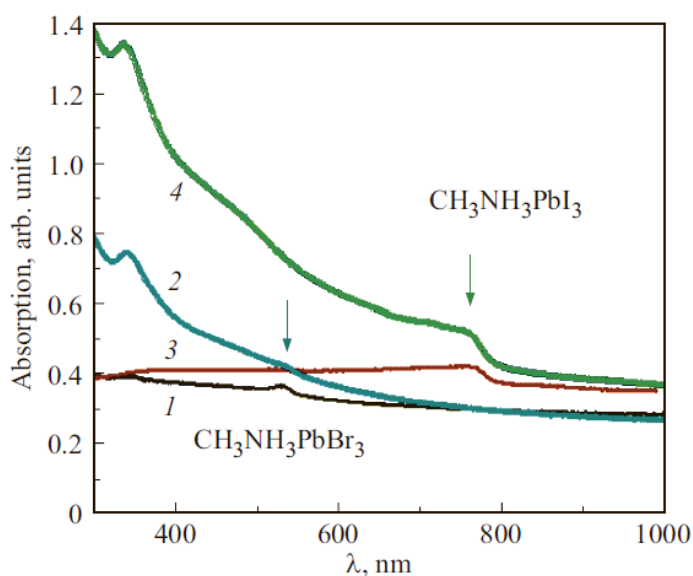


Рисунок 24 - Спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (1) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (3) и этих же пленок со слоем [60]PCBM (2) и (4) соответственно. Стрелки указывают на край поглощения исследованных металлоорганических перовскитов.

На представленных на рисунке 24 графиках демонстрируются спектры поглощения для пленок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (обозначено как кривая 1) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (обозначено как кривая 3), а также для аналогичных пленок, но покрытых слоем [60]PCBM (представлено кривыми 2 и 4 соответственно), нанесенных на кварцевые подложки. Из анализа рисунка 24 видно, что край поглощения для металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ располагается в спектральной области около 540 нм (с соответствующей энергией запрещенной зоны E_g примерно 2.3 эВ), в то

время как для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ эта граница находится в области около 800 нм (E_g приблизительно 1.55 эВ). Применение слоя [60]PCBM на пленки металлоорганических перовскитов ведет к существенному увеличению уровня поглощения в этих структурах (согласно кривым 2 и 4), что находит широкое применение при создании как полимерных, так и перовскитных солнечных элементов.

3.3. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света

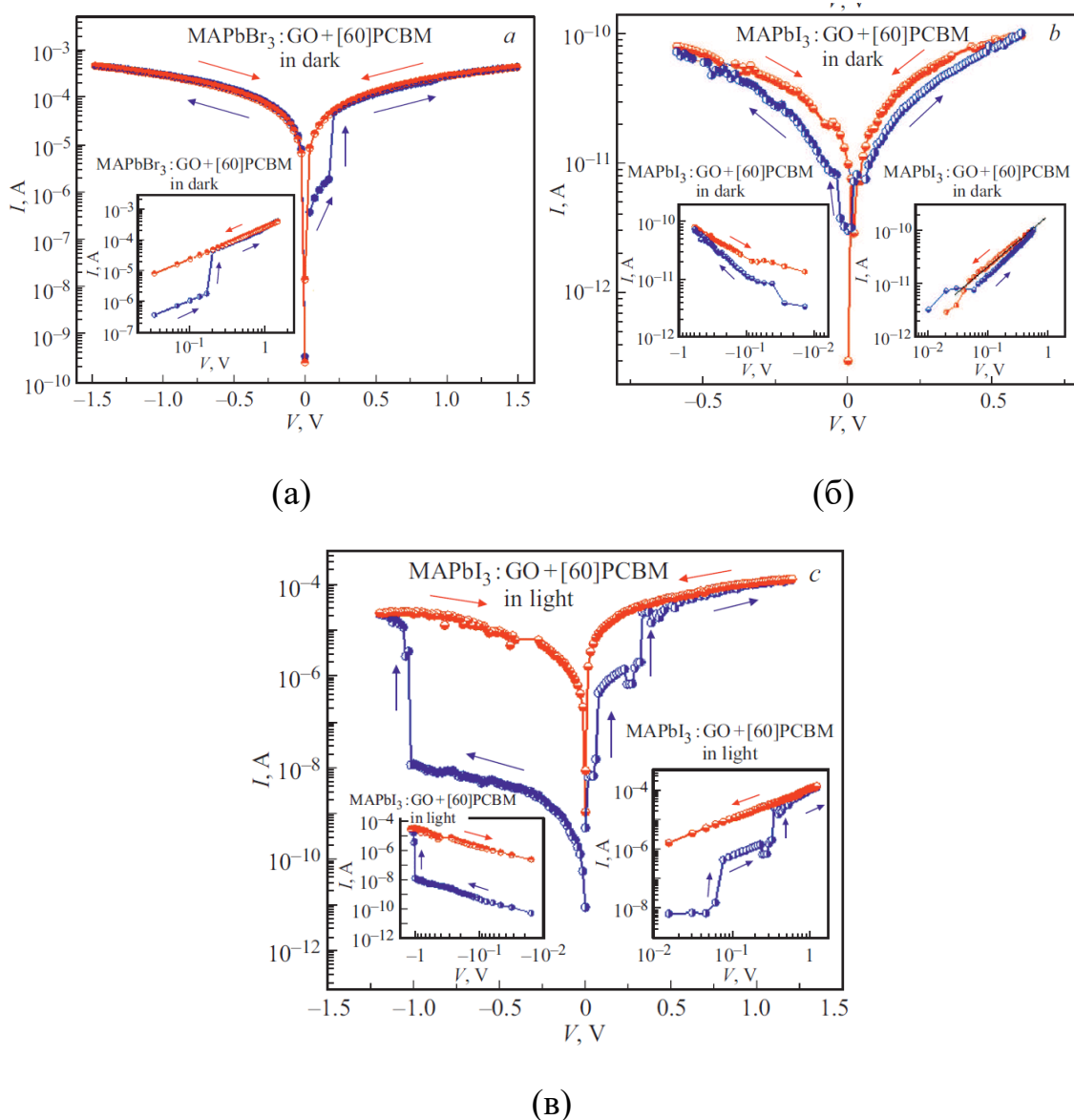


Рисунок 25 - Вольт-амперные характеристики образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}$ в темноте (а), вольт-амперные характеристики образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}$ в темноте (б) и того же образца при облучении имитатором солнечного света (в).

Результаты измерений вольт-амперных характеристик образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в темноте и при освещении имитатором солнечного света представлены на рисунке 25. Из данных результатов следует, что для данных образцов наблюдается переход из состояния низкой

проводимости в состояние относительно высокой проводимости при приложении как положительного, так и отрицательного напряжения в диапазоне приблизительно 0.1–1.0 В к электродам из серебра (Ag) и оксида индия и олова (ITO), что соответствует напряженности электрического поля порядка 10^5 – 10^6 В/см. Этот эффект проявляется как в отсутствие освещения (рис. 25 (а,б)), так и при воздействии имитатора солнечного света (рис. 25 (в)). Наиболее ярко переключение тока заметно в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ при напряжении около 0.2 В (рис. 25 (а)), при этом, как показано на вставке к рисунку 25 (а), вольт-амперные характеристики образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ демонстрируют линейную (омическую) зависимость как до, так и после переключения, с отношением токов до и после переключения, достигающим примерно 10^2 . Образцы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ сохраняют активированное состояние даже при обратном напряжении и при многократном изменении полярности приложенного напряжения, без значительного гистерезиса вольт-амперных характеристик, что указывает на тип переключения, характерный для одноразовой RRAM-памяти типа WORM (write once read many). Подобные результаты были получены для других образцов композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с содержанием оксида графена (GO) в пределах 1–3 мас.%. Стоит отметить, что наблюдаемый эффект переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ напоминает характер переключения, ранее зафиксированный для композитных пленок поливинилкарбазола (PVK) с оксидом графена - PVK:GO, описанный в литературе [352]. В случае композитных пленок на основе другого перовскита с более узкой запрещенной зоной и частиц GO — $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ — эффект переключения в темноте был менее выражен по сравнению с пленками $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Однако при освещении имитатором солнечного света вольт-амперные характеристики пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ демонстрируют ярко выраженный эффект фотоиндуцированного переключения с отношением токов порядка $3 \cdot 10^3$ при обратном смещении и эффект каскадного фотоиндуцированного переключения при прямом смещении. Наблюдаемые различия в характере

эффекта переключения могут быть связаны с меньшей шириной запрещенной зоны перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, что приводит к их большей фоточувствительности и, следовательно, к эффекту фотоиндуцированного переключения в таких пленках. В ряде исследованных образцов наблюдался эффект обратного переключения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в относительно низкопроводящее состояние.

В рамках исследования механизма эффекта переключения в структурах типа $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{ITO}$, были проанализированы вольт-амперные характеристики данных образцов, представленные в двойном логарифмическом масштабе (вставки на рис. 25 (а-в)). Из этих графиков следует, что в большинстве случаев угловые коэффициенты вольт-амперных характеристик стремятся к значению около 1 как в низко-, так и в высокопроводящих состояниях, что указывает на омический характер проводимости композитных пленок в соответствии с законом $I(V)=V^m$, где $m \approx 1$. Учитывая, что эффект переключения наблюдался при относительно низких напряжениях смещения (менее 1 В), то отсутствие зависимости вольт-амперных характеристик типа $I(V) \sim kV^2$, характерного для механизма токов, ограниченного пространственным зарядом [353], предполагает, что данный механизм не играет ключевой роли в проявлении наблюдаемого эффекта переключения.

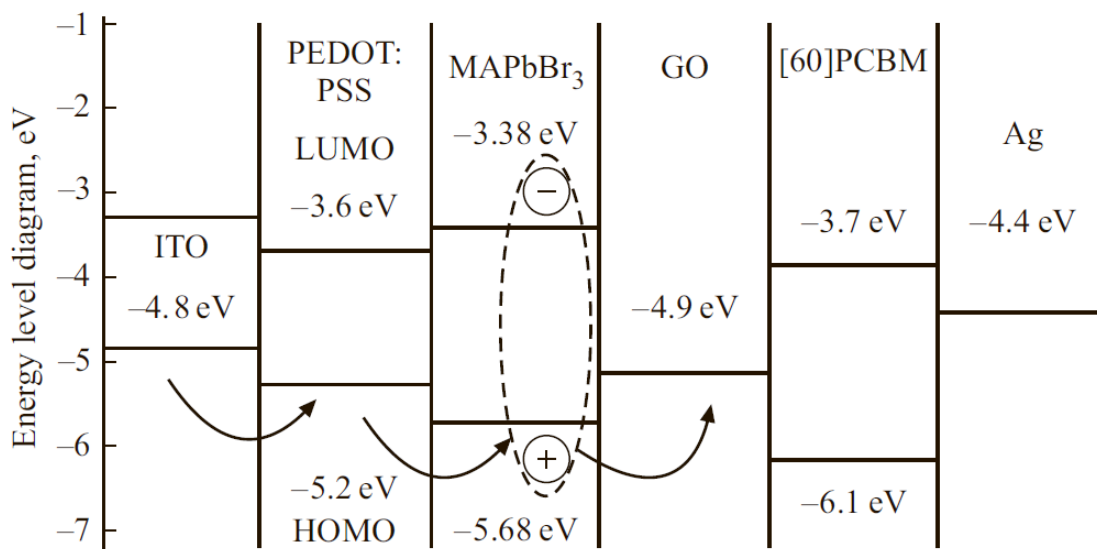


Рисунок 26 - Зонная энергетическая диаграмма структуры Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass.

На рисунке 26 приведена зонная энергетическая диаграмма структуры Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass. Как видно из рисунка 26, приложение напряжения к ITO–Ag электродам приводит к переносу носителей заряда из перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ в частицы GO посредством внутримолекулярного транспорта, что приводит к эффекту RRAM памяти.

В контексте изучения композитных структур на базе металлоорганических перовскитов, таких как Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO/PEDOT:PSS/ITO/glass, взаимосвязь с результатами, представленными в исследовании [354], позволяет предполагать, что формирование проводящего канала между верхним и нижним электродами может быть обусловлено миграцией собственных ионных дефектов в перовските, в частности галогенидными вакансиями, а также наличием вакансий кислорода и электронных ловушек в частицах GO. Отмечается, что присутствие вакансий кислорода в GO может свидетельствовать о частичном восстановлении GO, ведущем к доминированию sp²-гибридизации над sp³, что, в свою очередь, способствует образованию проводящего канала из-за образования восстановленного r-GO. Аналогичный процесс описывается в работе [355], демонстрирующей, что наличие ионов кислорода в слое GO способствует переходу от sp²- к sp³-гибридизации и обратно, что может лежать в основе эффекта переключения, включая его обратимость, в структурах, включающих пленки GO. Далее, частицы GO служат ловушками для носителей заряда, инжектированных из электродов, создавая локальные электрические поля внутри композитного слоя, что приводит к изменениям проводимости. Значимость глубины ловушек при определении параметров эффекта памяти в подобных гибридных устройствах подчеркивается в исследованиях [356-357]. Следовательно,

предполагается, что формирование проводящего канала между верхним и нижним электродами в перовскитных структурах аналогично полимерным композитам с GO [352] и связано с наличием кислородных вакансий и электронных ловушек в GO [358]. В контексте эффекта фотоиндуцированного переключения, наблюдаемого в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$, генерация носителей заряда может ассоциироваться с эффективным поглощением света в структуре $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ с присутствием слоя [60]PCBM.

3.4. Выводы к Главе 3

В данной главе представлены результаты изучения эффекта резистивного переключения в композитных пленках, основанных на металлоорганических перовскитах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, содержащих частицы GO с концентрацией от 1 до 3 мас.%. Было установлено, что в структурах $\text{Ag}/[\text{60}]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{ITO}/\text{glas}$ 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 демонстрируют значительный потенциал для применения в энергонезависимых ячейках RRAM памяти, поддерживающих как электрическую, так и оптическую запись информации.

Глава 4. Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов

В данной главе описываются оптические и электрические характеристики чистых пленок углеродных квантовых точек и пленок CQDs+MAPbBr₃ в температурном интервале от 89 до 293 К. 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. В исследовании был обнаружен

эффект положительного температурного коэффициента удельного сопротивления в диапазоне температур от 89 до 293 К.

4.1. Изготовление образцов с использованием углеродных квантовых точек и порошков металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Углеродные наночастицы были синтезированы в одностадийном процессе микроволнового пиролиза из L-лизина (Sigma-Aldrich). К 1 г L-лизина добавили 10 мл дистиллированной воды, и смесь обрабатывали на магнитной мешалке в течение 10 минут для полного растворения. Затем раствор перенесли в круглодонную колбу и обрабатывали в бытовом микроволновом реакторе в течение 5 минут при мощности 650 Вт. В процессе пиролиза раствор изменил цвет с бесцветного на темно-коричневый, при этом большая часть воды испарилась. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавили 10 мл воды, после чего его фильтровали в центрифужном концентраторе (Vivaspin, Sartorius) с мембраной 300 кДа. Сухой порошок углеродных наночастиц получили методом сублимационной сушки при 3 Па и температуре -50°C в течение 4 дней.

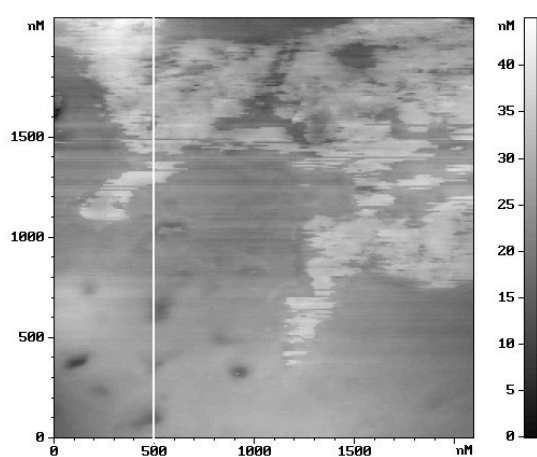
Композиты были изготовлены с использованием порошков металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) с энергетическим зазором около 2,3 эВ, полученных от Xi'an Polymer Light Technology Corp. и использованных без дополнительной обработки. Для изготовления композитных пленок CQDs и CQDs+ MAPbBr_3 , растворы водной дисперсии этих материалов смешивали в соотношении 1:1. Процесс смешивания проводили при температуре 300 К, используя ультразвуковой миксер Bandelin SONOPULS с частотой 20 кГц в течение 2 минут, для достижения однородной консистенции раствора.

После тщательного перемешивания растворы наносили на стеклянные подложки с покрытием из оксида индия и олова (ИТО) методом капельного

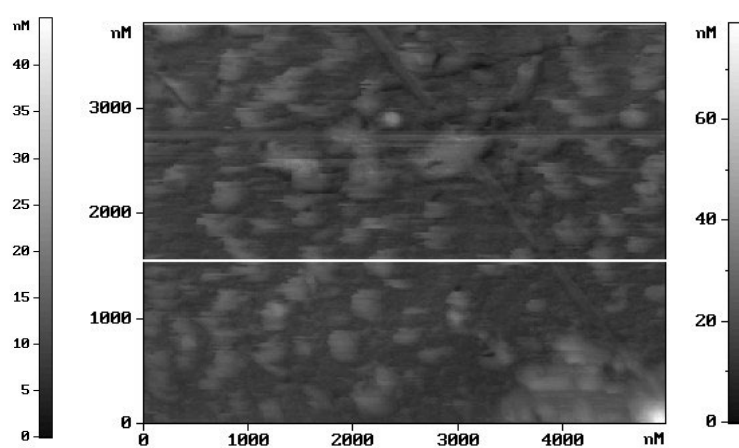
литья, используя стеклянные пластины с ITO-покрытием от Sigma Aldrich. Расстояние между плоскими ITO-электродами составляло приблизительно 200 мкм, а ширина электродов — около 5 мм. Образцы, нанесенные на подложки, затем сушили на нагревателе Heidolph HG 3001 K (Швабах, Германия) при температуре 100°C в атмосфере азота (N₂). Процесс сушки длился 15 минут и проводился в инертном боксе DX-2. Эта методика позволила получить композитные пленки CQDs и CQDs+MAPbBr₃, которые в последующем были исследованы для определения их электронных свойств.

4.2. Исследование морфологии полученных композитных пленок

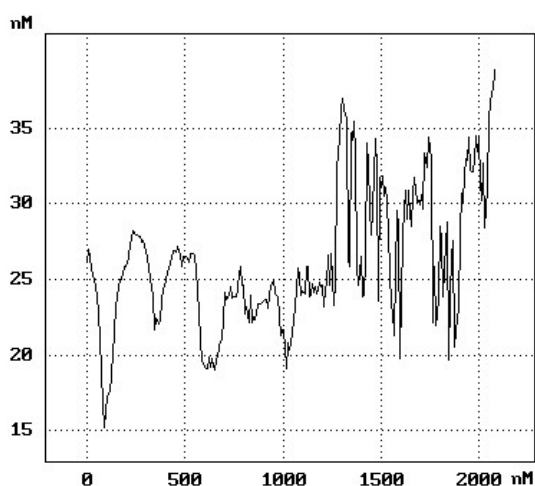
Морфология композитных пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ была проанализирована с использованием атомно-силовой микроскопии, результаты которой представлены на рисунке 27 (А, Б и В). Исследования показали, что пленка CQDs+MAPbBr₃ обладает более шероховатой структурой по сравнению с пленкой CQDs; однако последняя демонстрирует большую неоднородность. Среднеквадратичные высоты морфологических неровностей составили 4,79 нм для пленки CQDs и 5,07 нм для композитной пленки CQDs+MAPbBr₃.



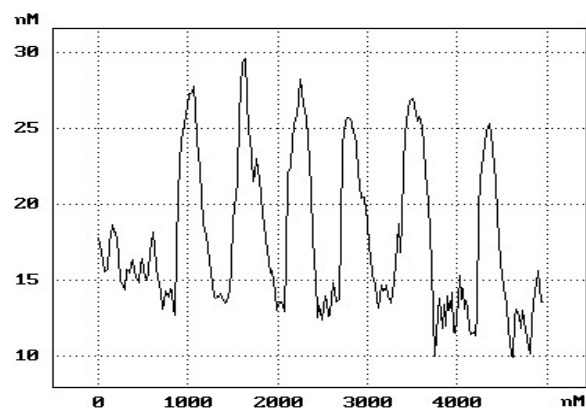
(aA)



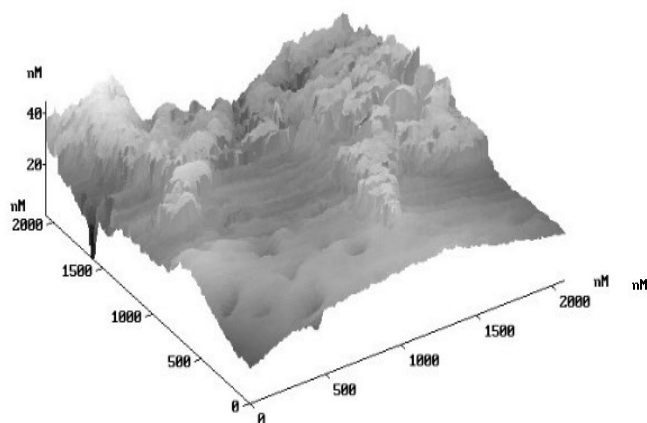
(бА)



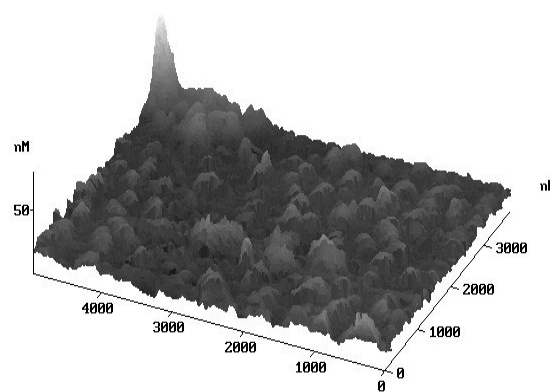
(аБ)



(бБ)



(вА)



(вБ)

Рисунок 27 - Морфология поверхности пленок (а) CQDs(L-лизин) (А, Б и В) и (б) CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (А, Б и В) с использованием атомно-силовой микроскопии.

4.3. Исследование распределения углеродных квантовых точек

Рисунок 28 иллюстрирует распределение CQDs по размерам. Судя по данным, представленным на этом рисунке, средний размер частиц колеблется от 1 до 30 нм. Максимальный размер находится в диапазоне от 2 до 15 нм, при этом размер пика наблюдается при 4 нм.

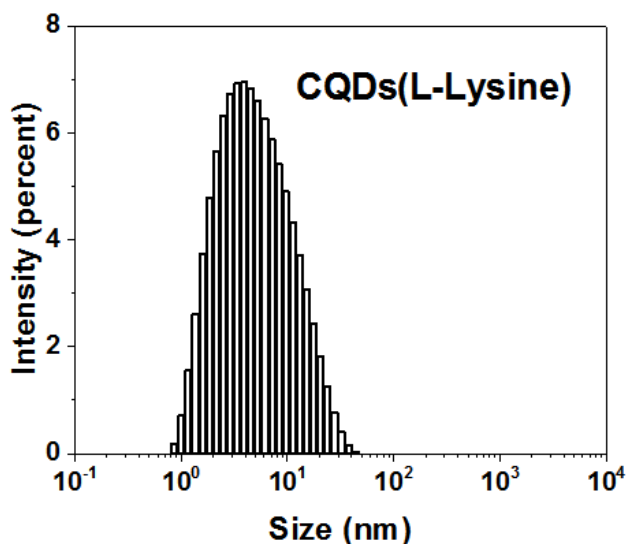


Рисунок 28 - Распределение CQDs по размерам (L-лизин).

4.4. Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции пленок CQDs, CQDs+MAPbBr₃ и MAPbBr₃

Спектры поглощения и фотолюминесценции обеих пленок представлены на рисунках 29 и 30. Из анализа данных видно, что пики поглощения и максимальные значения фотолюминесценции для пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ совпадают по длине волны 610 нм и 500 нм соответственно. 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.

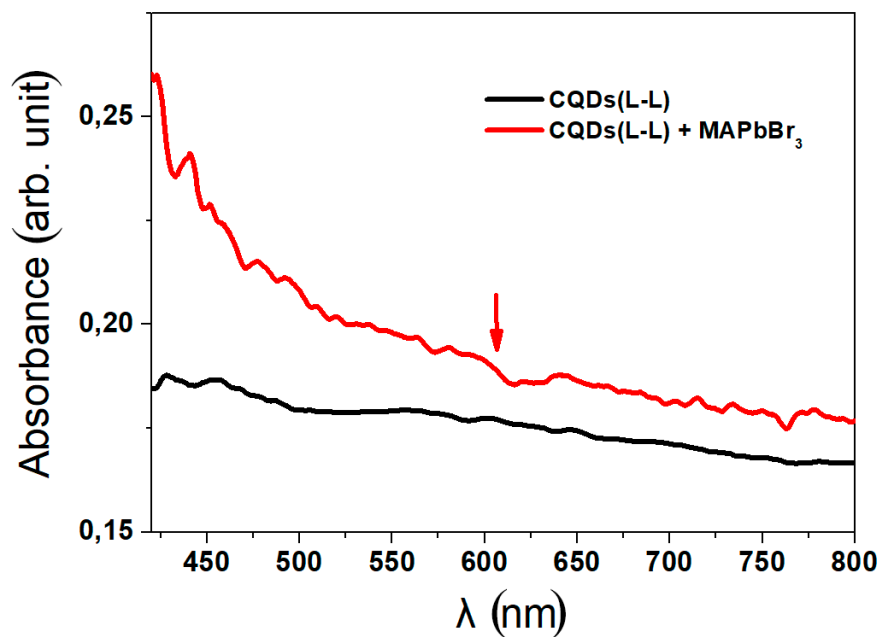


Рисунок 29 - Спектры поглощения образцов CQDs(L-лизин) (черная линия) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (красная линия).

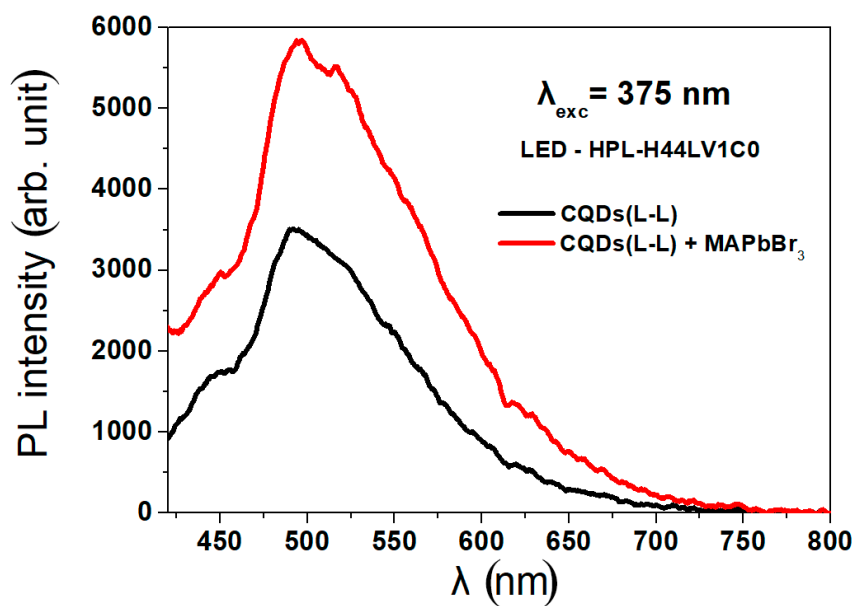


Рисунок 30 - Спектры фотолуминесценции образцов CQDs(L-лизин) (черная линия) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (красная линия).

Аналогичные спектры поглощения и фотолуминесценции демонстрируются для чистого MAPbBr₃ на рисунке 31 [359]. Как показано на рисунках 29 и 30, максимум фотолуминесценции для чистого перовскита смещен к коротковолновой стороне и охватывает диапазон от 500 до 600 нм,

что меньше по сравнению с металлоорганическими композитными пленками CQDs.

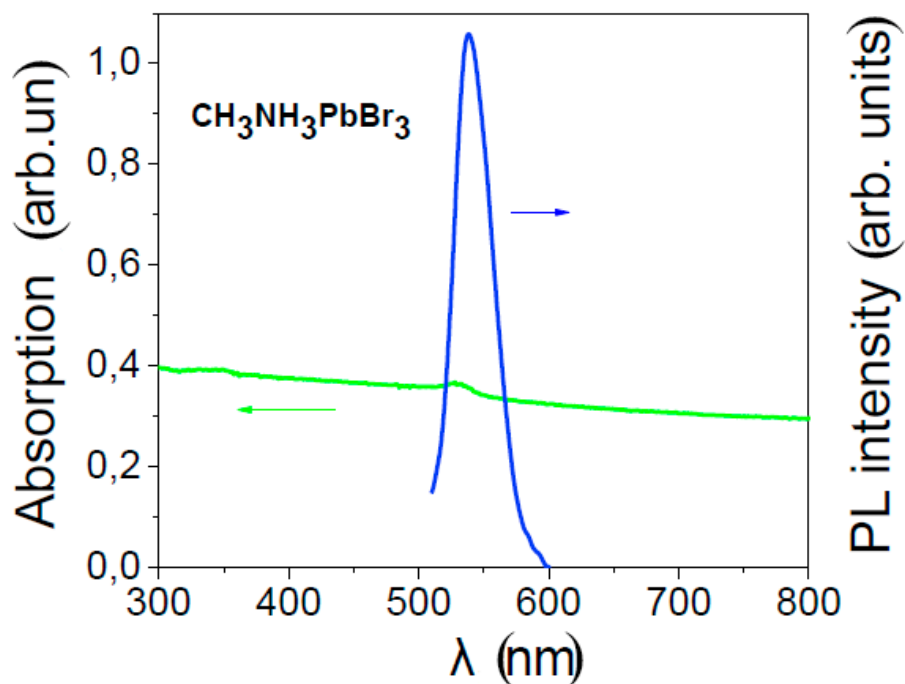
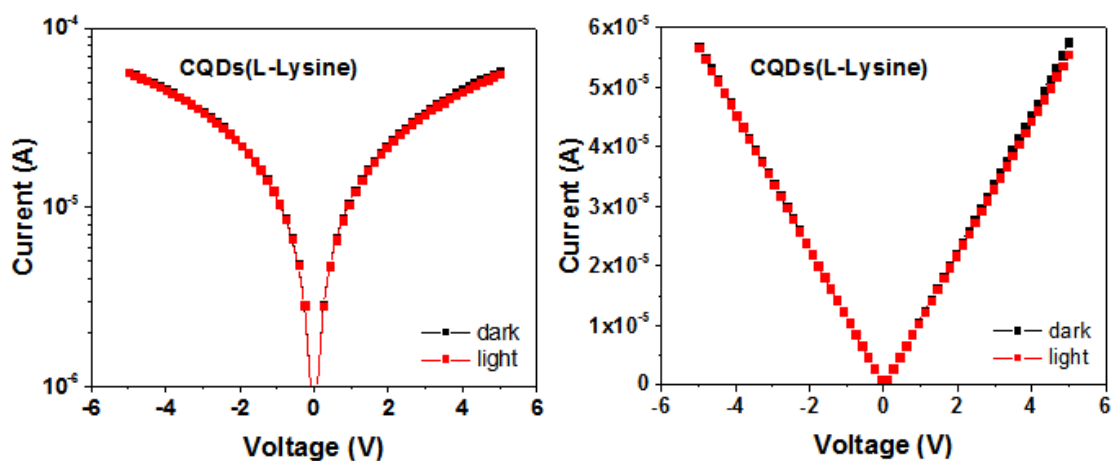


Рисунок 31 - Спектры поглощения (зеленая линия) и фотолюминесценции (синяя линия) образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

4.5. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света

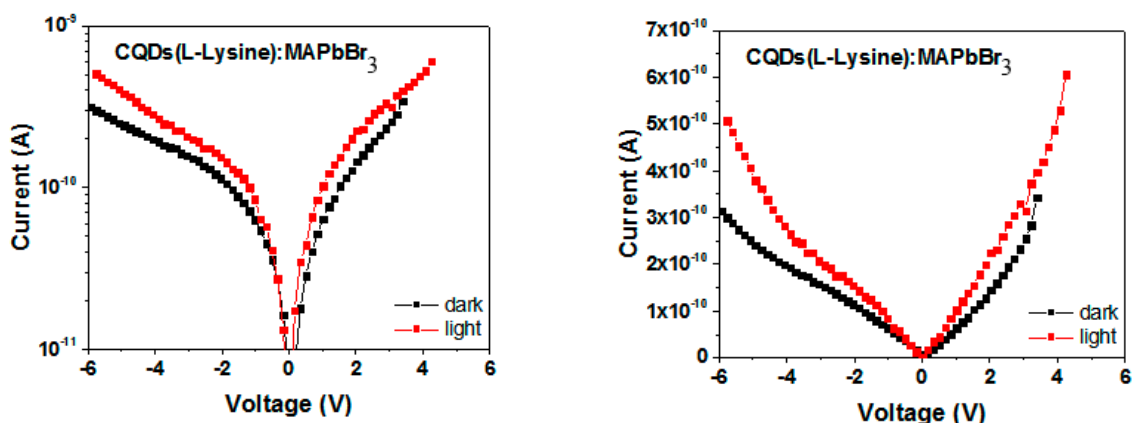
Вольт-амперные характеристики пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃, полученные при прямом и обратном смещении как в линейном, так и в полулогарифмическом масштабе в темноте и при освещении искусственным солнечным светом при комнатной температуре, представлены на рисунках 32 и 33.



(a)

(б)

Рисунок 32 - Вольт-амперные характеристики CQDs (L-лизина) в темноте (черная линия) и при освещении (красная линия) в полулогарифмическом (а) и линейном масштабе (б).



(a)

(б)

Рисунок 33 - 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).

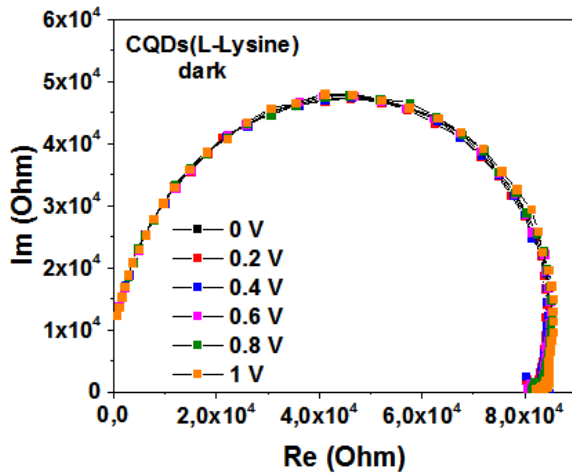
Как показано на рисунке 32, вольт-амперные характеристики пленки CQDs демонстрируют линейный профиль при как прямом, так и обратном смещениях, причем кривые в темноте и при освещении практически не отличаются, что свидетельствует о низкой фотопроводимости пленок CQDs в видимом диапазоне. В отличие от этого, для пленки CQDs+MAPbBr₃, как

видно из рисунка 33, вольт-амперные характеристики нелинейны и различаются в условиях освещенности и темноты, указывая на увеличение проводимости под воздействием света, хотя темновая проводимость значительно снижается по сравнению с пленкой CQDs.

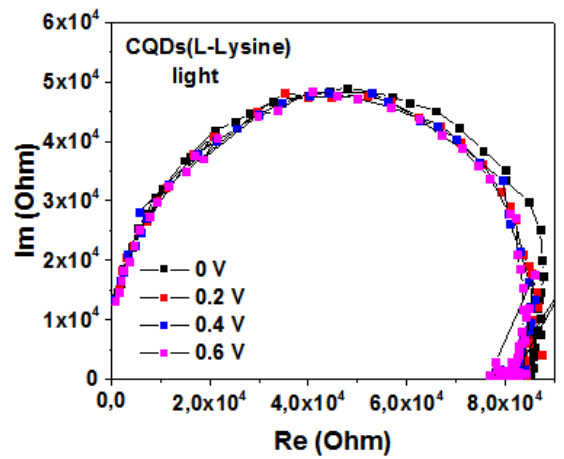
4.6. Исследование импедансных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света

На рисунке 34 (а, б, в и г) представлены графики Коула-Коула для образцов CQDs, измеренных в темноте и при освещении имитатором солнечного света при различных смещениях. Эти графики отображают данные импедансных характеристик, где $\text{Im}(\text{Om})$ обозначает мнимую часть реактивного сопротивления, а $\text{Re}(\text{Om})$ — действительную часть сопротивления. Графики Коула-Коула были анализированы с использованием эквивалентных схем, представленных на рисунке 34 (д), состоящих из последовательно соединенного резистора R_1 , а также резистора R_2 и конденсатора C_1 , подключенных параллельно. Эта RC-комбинация позволяет точно аппроксимировать импедансные данные в широком диапазоне смещений [360]. Анализ импеданса подтверждает отсутствие фоточувствительности в CQDs, что обуславливает незначительные различия между измерениями в темных и освещенных условиях. Элемент R_1 отражает резистивные потери на электродах, R_2 соответствует диаметру полукруга на графиках, а C_1 представляет собой геометрическую емкость устройства.

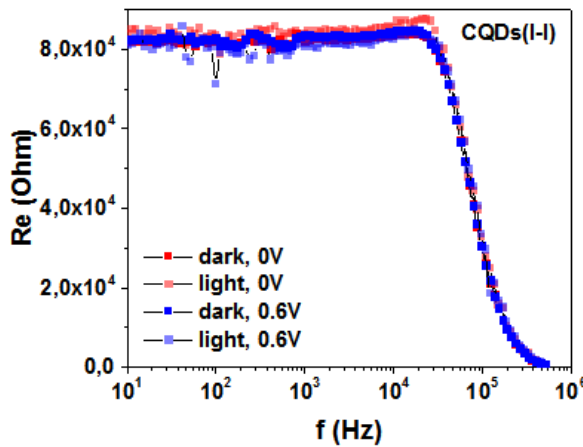
Изменения диаметра полукруга на графиках Коула-Коула наблюдаются только в области низких частот, оставаясь стабильными на высоких частотах. Линейный характер вольт-амперных характеристик пленки CQDs соответствует результатам импедансных измерений для пленки CQDs (L-лизин), что также согласуется с одинаковыми импедансными характеристиками для пленки CQDs (L-лизин) в темноте (а) и при освещении (б).



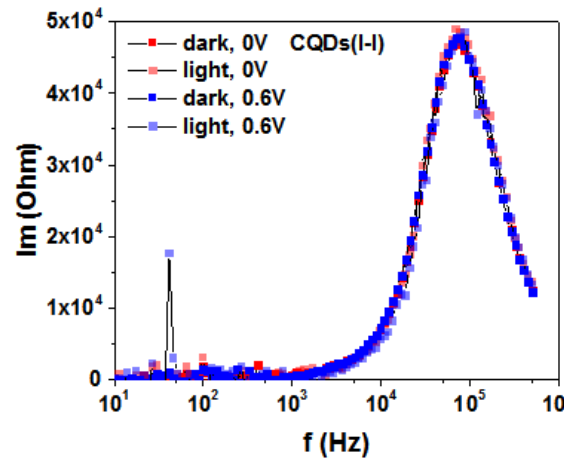
(a)



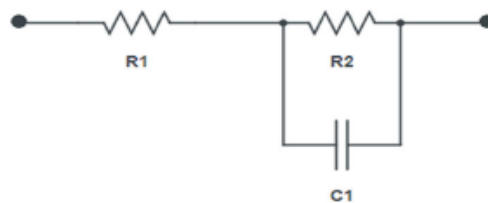
(б)



(в)



(г)

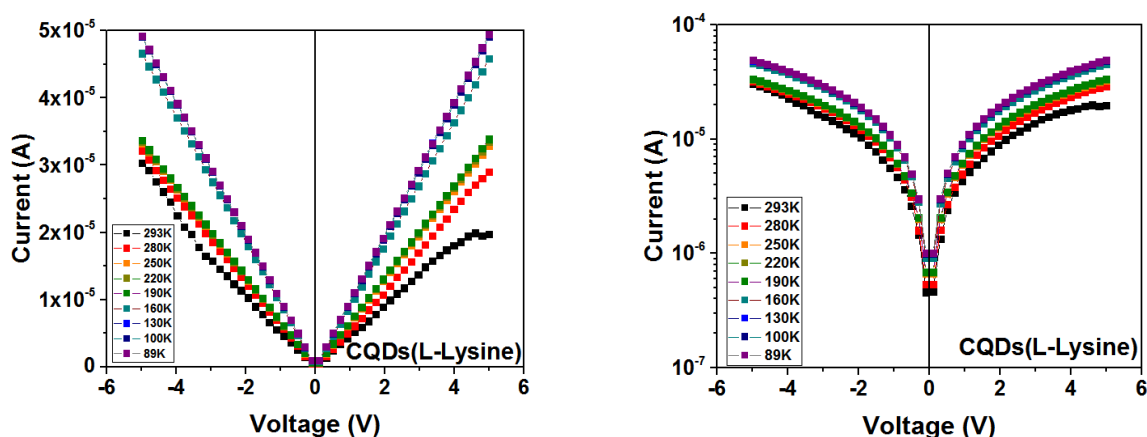


(д)

Рисунок 34 - Репрезентативная характеристика импеданса для CQDs (L-лизин) в темноте (а) и на свету (б); частотные зависимости действительной (в) и мнимой (г) частей сопротивления для образца CQDs (L-лизин) в темноте и на свету при различных смещениях; эквивалентная схемотехническая модель для CQDs (L-лизина) (д).

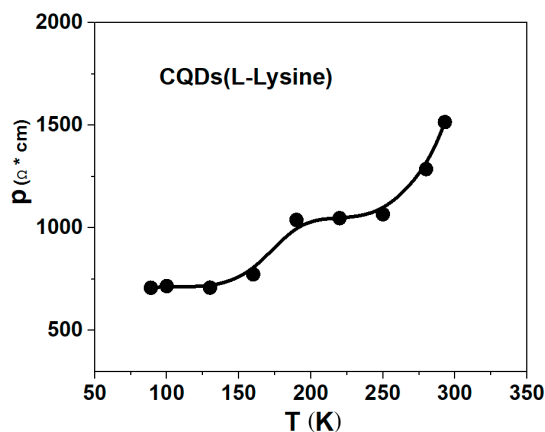
4.7. Исследование механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs

Температурные зависимости вольт-амперной характеристики пленки CQDs (L-лизин) при прямом и обратном смещениях, представленные в полулогарифмическом и линейном масштабах, показаны на рисунке 35 (а, б). Температурная зависимость удельного сопротивления, рассчитанная на основе линейного режима вольт-амперных характеристик пленки CQDs (L-лизин), показана на рисунке 35 (в).



(а)

(б)



(в)

Рисунок 35 - 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).

Как следует из этого рисунка, пленка CQDs (L-лизин) обладает низким удельным сопротивлением при комнатной температуре, которое уменьшается с понижением температуры. Это явление можно объяснить положительным температурным коэффициентом удельного сопротивления, наблюдаемым в некоторых углеродных структурах [361]. Удельное сопротивление пленки CQDs (L-лизин) составляет приблизительно 440 Ом·см, в то время как удельное сопротивление пленки CQDs+MAPbBr₃ составляет приблизительно 7,3*10⁷ Ом·см.

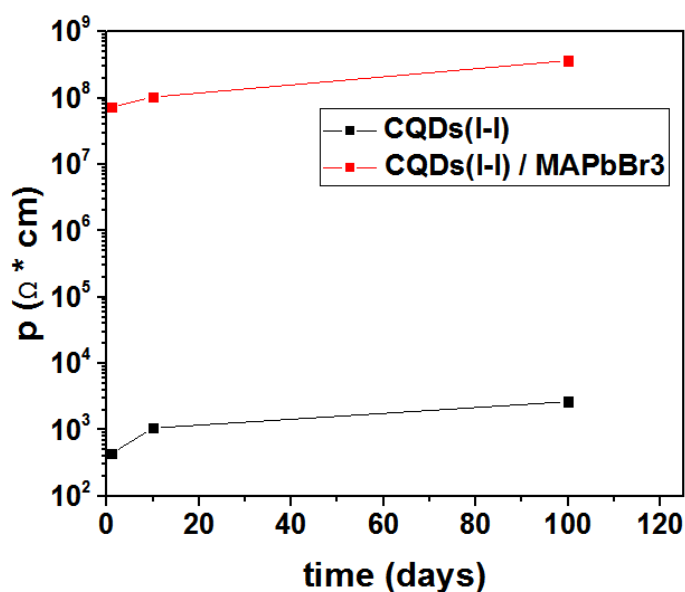


Рисунок 36 - Зависимости удельного сопротивления от времени хранения образцов CQDs и CQDs+MAPbBr₃.

Зависимости удельного сопротивления от времени хранения пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ представлены на рисунке 36. Оба образца демонстрируют деградацию в течение 100 дней, причем характер деградации одинаков для обоих образцов. Вольт-амперные характеристики пленок CQDs и CQDs+MAPbBr₃ в темноте, показанные в логарифмическом масштабе, представлены на рисунке 37.

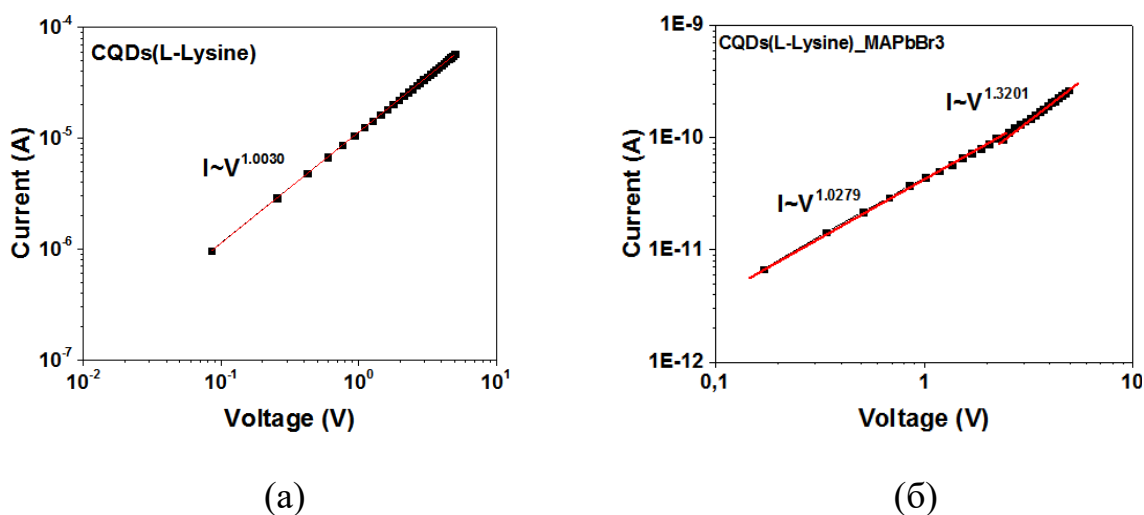


Рисунок 37 - Вольт-амперные характеристики CQDs(L-лизин) (а) и CQDs(L-лизин)+MAPbBr₃ (б) в логарифмическом масштабе.

Зависимость для всех точек является линейной для пленки CQDs и частично линейной для пленки CQDs+MAPbBr₃. Основываясь на экспериментальных 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.

4.8. Выводы к Главе 4

Углеродные квантовые точки были синтезированы из L-лизина с использованием микроволнового метода синтеза и были получены их композиты с перовскитом CH₃NH₃PbBr₃. Электрические свойства этих композитов были исследованы в диапазоне температур от 89 до 293 К. Было 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 пленка CQDs не реагирует на свет, что указывает на то, что пленка CQDs не обладает заметной фотопроводимостью в видимом

спектральном диапазоне. В то же время, композитная пленка CQDs+MAPbBr₃ реагирует на свет, что указывает на добавление светочувствительности благодаря перовскиту, хотя это снижает электропроводность образца. Характеристика импеданса для CQDs на основе L-лизина подтверждает данные, полученные из вольт-амперных характеристик. Температурные зависимости вольт-амперных характеристик пленки CQDs демонстрируют положительный температурный коэффициент удельного сопротивления, что является редким и уникальным явлением для углеродных структур и может быть использовано для создания уникальных органических устройств.

Глава 5. Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером

В этой главе рассматривается влияние концентрации углеродных квантовых точек (CQDs) на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером PEDOT:PSS. 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. Температурные зависимости удельного сопротивления для композитов CQDs+PEDOT:PSS с различным содержанием PEDOT:PSS (3%, 5%, 50%) демонстрируют слабый активационный характер. Также были изучены изменения удельного сопротивления композитов CQDs+PEDOT:PSS и чистого PEDOT:PSS в течение времени хранения. Было выявлено, что добавление CQDs к PEDOT:PSS способствует формированию более стабильного композита по сравнению с чистым PEDOT:PSS, что делает его перспективным для применения в качестве устойчивых слоёв переноса дырок в устройствах гибкой органической электроники.

5.1. Изготовление образцов с использованием глюкозы и водного раствора PEDOT:PSS

Композиты CQDs+PEDOT:PSS были синтезированы гидротермальным методом, используя глюкозу и водный раствор PEDOT:PSS (Sigma Aldrich) с содержанием PEDOT:PSS 3%, 5% и 50%. Для получения растворов CQDs 2,7 г глюкозы растворяли в 15 мл дистиллированной воды. Затем, для синтеза 3% раствора CQDs+PEDOT:PSS, комбинировали 0,45 мл раствора CQDs с 0,45 мл раствора PEDOT:PSS. Для 5% раствора смешивали 0,75 мл раствора CQDs с 0,75 мл раствора PEDOT:PSS, а для 50% раствора — 5 мл каждого раствора. После тщательного перемешивания, растворы нагревали в стальном мини-автоклаве при температуре 160°C в течение 6 часов, после чего проводили

центрифугирование при 4000 об/мин в течение 10 минут для удаления крупных частиц. Дополнительное очищение от побочных продуктов химического воздействия осуществлялось методом диализа с использованием диализной мембраны (12 кДа) в течение пяти дней с ежедневной заменой воды. Отмечается, что все исходные компоненты, использованные при синтезе, представляли собой водные дисперсии, что способствовало их совместимости при приготовлении композиционных растворов.

Для анализа электронных свойств были приготовлены композитные пленки CQDs+PEDOT:PSS с различной концентрацией CQDs. В качестве подложек использовались стеклянные пластины с покрытием ITO (Sigma Aldrich). Расстояние между плоскими электродами ITO составляло приблизительно 200 мкм, а их ширина — около 5 мм. Растворы водных дисперсий CQDs и PEDOT:PSS были смешаны в следующих соотношениях: CQDs – 100%; CQDs:PEDOT:PSS – 0,8:0,2; 0,5:0,5; PEDOT:PSS – 100%, при температуре 300 К с использованием ультразвукового миксера Bandelin SONOPULS на частоте 20 кГц в течение 2 минут для достижения однородной консистенции. Полученные растворы наносились на стеклянные подложки с ITO-электродами методом капельного литья или центрифугирования в прецизионной центрифуге KW-4A (Chemat) при скорости 2000 об/мин в защитной атмосфере азота (N₂) в боксе DX-2. Осушение образцов проводилось с использованием нагревателя Heidolph HG 3001 К при 100°C в атмосфере N₂ в течение 15 минут в инертном боксе DX-2. Химический процесс преобразования глюкозы в CQDs во время гидротермального синтеза, а также молекулярная структура PEDOT:PSS представлены на рисунке 38.

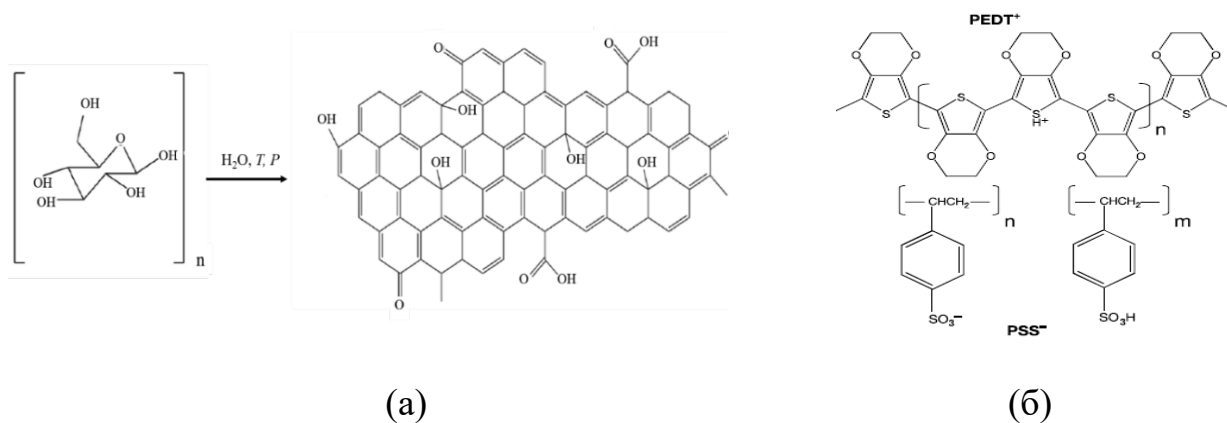


Рисунок 38 - Химический процесс превращения глюкозы в CQDs при гидротермальном синтезе (а) и молекулярная структура PEDOT:PSS (б).

5.2. Исследование размеров частиц полученных композитов

Определение размеров частиц композитов CQDs+PEDOT:PSS было выполнено с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments, Великобритания), как показано на рисунке 39 (а,б,в). Размеры частиц варьировались в следующих диапазонах: от 20 до 90 нм, от 90 до 900 нм и от 30 до 100 нм, с размерами пиков в 40, 110 и 50 нм для композитов CQDs+PEDOT:PSS с концентрациями 3%, 5% и 50% соответственно. Композит CQDs+PEDOT:PSS (5%) дополнительно демонстрировал второй пик размера частиц при 500 нм.

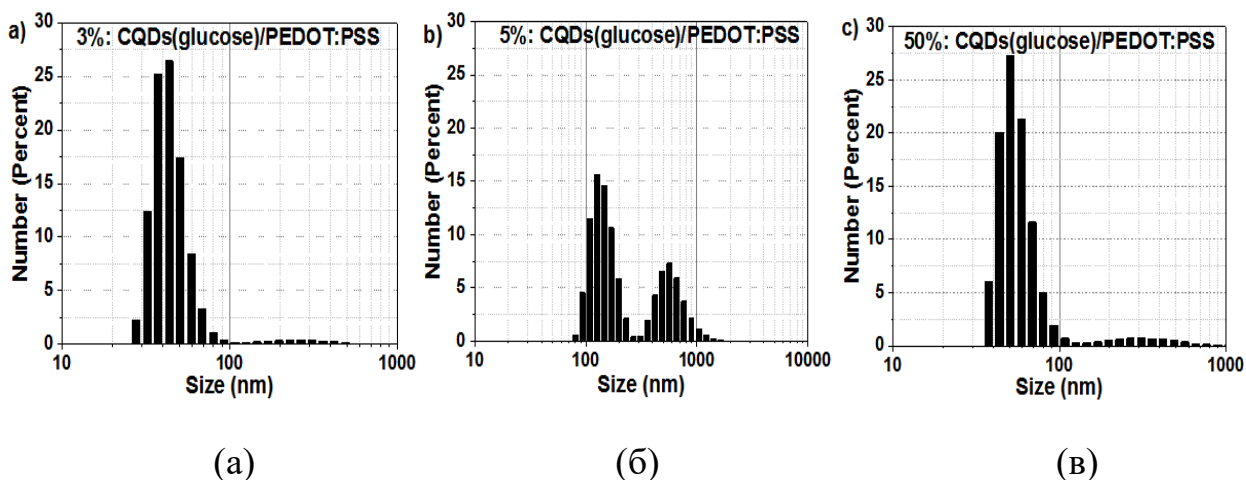


Рисунок 39 - Распределение размеров частиц для композитов CQDs+PEDOT:PSS с концентрациями (а) 3% (б) 5% и (в) 50%.

5.3. Исследование морфологии полученных композитов

Морфология композитов CQDs и CQDs+PEDOT:PSS была изучена с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) для концентраций CQDs: 3%, 5% и 50%. Результаты АСМ-исследований чистых CQDs показывают, что пленки CQDs обладают сложной поверхностью с гетерогенной морфологией, на которой присутствуют глобулы с четко выраженными границами. Средний диаметр зерен в этих пленках варьируется в пределах примерно 50-100 нм, а их высота составляет около 50 нм, что соответствует размерам самих CQDs. Композиты CQDs+PEDOT:PSS с концентрациями 3%, 5% и 50% оказались более неоднородными и шероховатыми по сравнению с чистыми CQDs. Углеродные наночастицы в этих композитах имеют сферическую форму с размерами, составляющими 150 нм для 3% CQDs+PEDOT:PSS, 250 нм для 5% CQDs+PEDOT:PSS и 50-100 нм для 50% CQDs+PEDOT:PSS. АСМ-спектроскопия выявила регулярную структуру на поверхностях CQDs+PEDOT:PSS (3%, 5%, 50%), характеризующуюся чередованием пиков и впадин. Высота наночастиц составляла 2-4 нм для 3% CQDs+PEDOT:PSS, 1-3 нм для 5% CQDs+PEDOT:PSS и 0,5-1 нм для 50% CQDs+PEDOT:PSS. Отмечается, что с увеличением доли PEDOT:PSS в растворе увеличивается количество наночастиц, но уменьшается их высота, что может свидетельствовать о влиянии PEDOT:PSS на процесс формирования наночастиц.

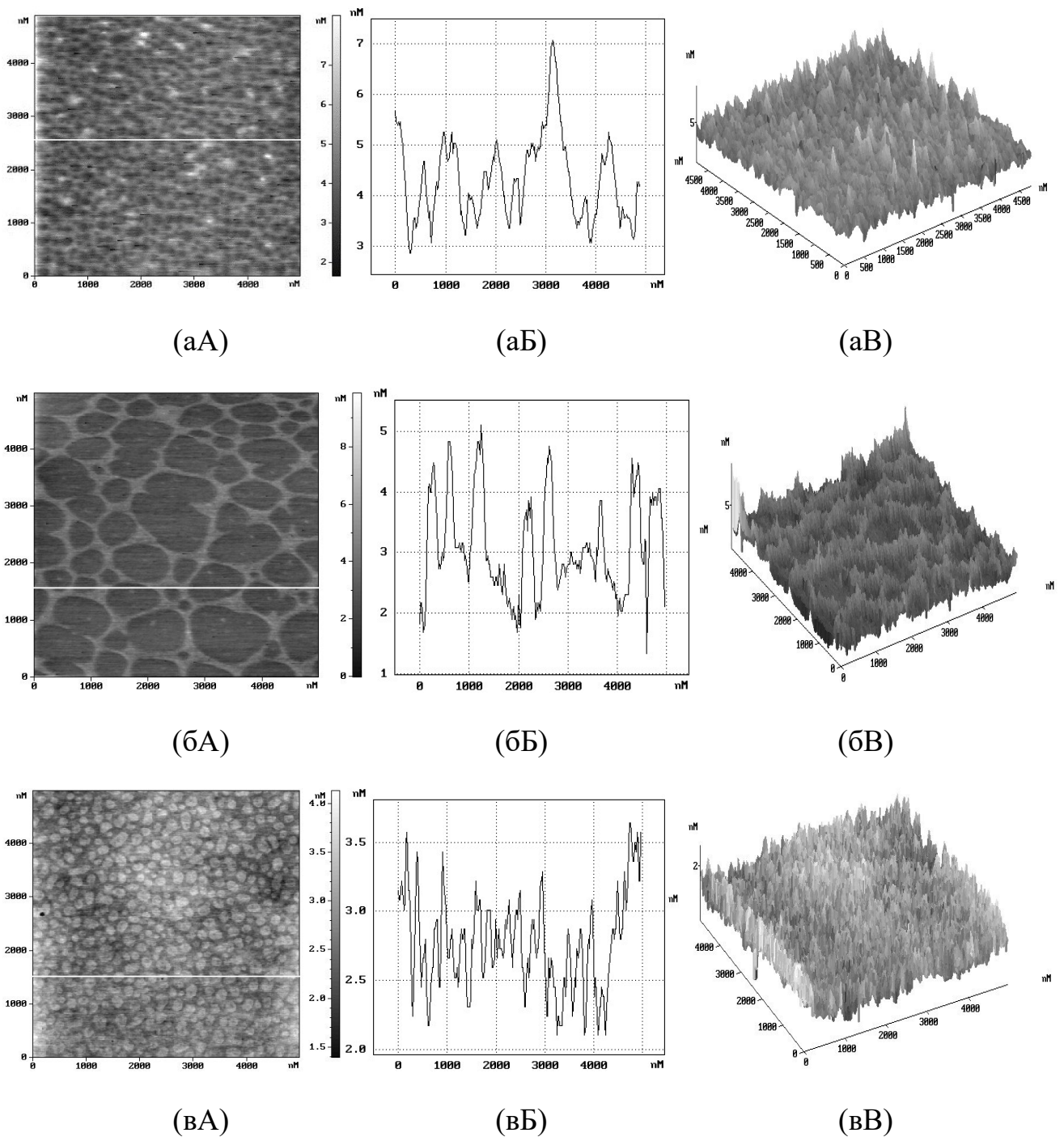
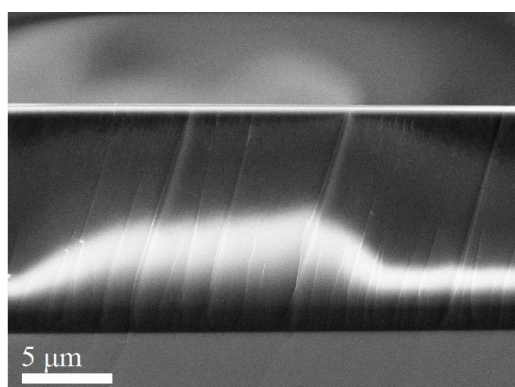


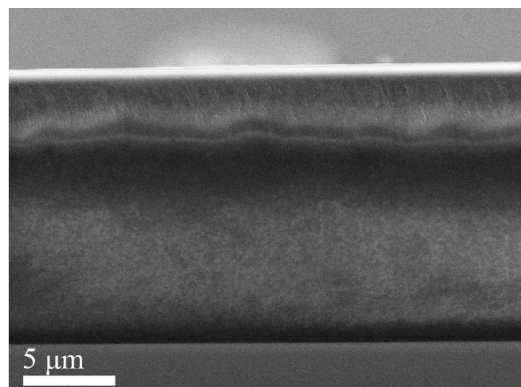
Рисунок 40 - Результаты АСМ-исследований морфологии (а) 3% CQDs+PEDOT:PSS (А,Б, В), (б) 5% CQDs+PEDOT:PSS (А,Б, В), (в) 50% CQDs+PEDOT:PSS (А,Б, В) композитов.

СЭМ-изображения представлены на рисунке 41. Как четко видно на изображениях (рис. 41 (а, б)), морфология исследуемых образцов CQDs и CQDs+PEDOT:PSS (3%) имеет незначительные визуальные различия. Однако

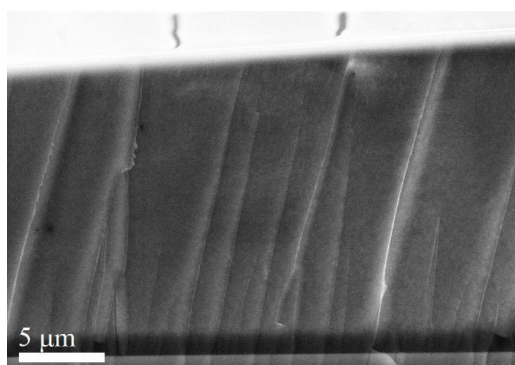
морфология образцов CQDs+PEDOT:PSS с концентрацией 5% и 50% заметно отличается от всех других исследованных образцов (рис. 41 (в, г)). Композитный материал CQDs+PEDOT:PSS характеризуется равномерным распределением всех компонентов, без дефектов, таких как комки. При концентрациях 5% и 50% наблюдалось отслаивание слоев и образование складок, особенно при 5%.



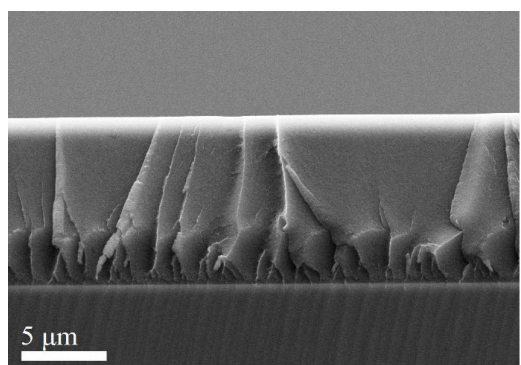
(а)



(б)



(в)



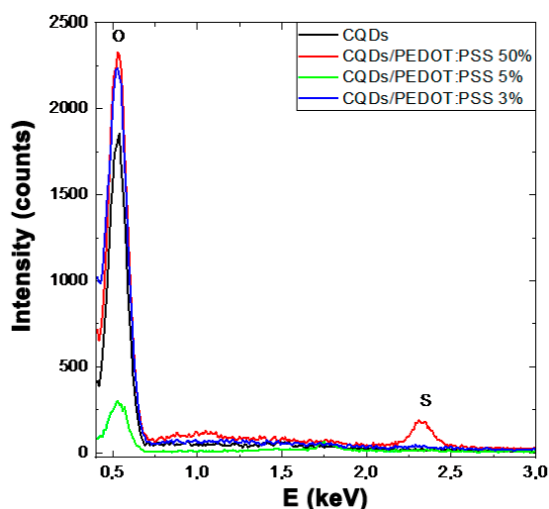
(г)

Рисунок 41 - Изображение СЭМ: (а) чистых CQDs, (б) композита 3% CQDs+PEDOT:PSS, (в) композита 5% CQDs+PEDOT:PSS и (г) композита 50% CQDs+PEDOT:PSS, покрытого коллоидным раствором на кремниевой подложке.

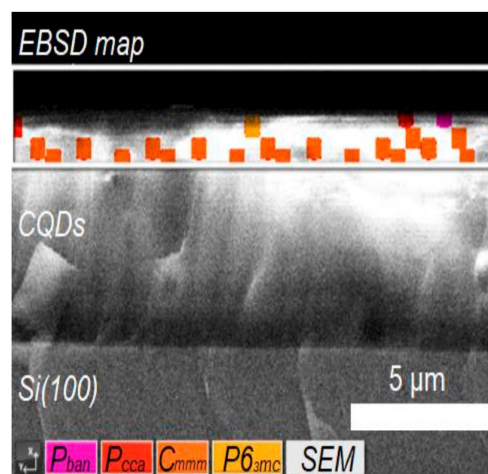
На рисунке 42 (а) представлены спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для композитов CQDs и CQDs+PEDOT:PSS (3%, 5%, 50%) на подложке Si(100). Спектры демонстрируют практически одинаковую интенсивность пиков,

соответствующих сигналам от атомов кислорода (O), для всех образцов, за исключением 5%-ного. Повышение интенсивности O-пика при введении PEDOT:PSS в состав композита может быть связано с гидрофильными свойствами полимера. Для образца PEDOT:PSS с концентрацией 50% был зафиксирован низкоинтенсивный высокоэнергетический пик серы (S), связанный с PEDOT:PSS, который отсутствовал при других концентрациях [362-363]. Пик, связанный с углеродом (C), возникающий из-за скопления углерода под воздействием электронного пучка, не был проанализирован из-за низкой атомной массы элемента и недостаточного разрешения детектора вблизи бериллиевого окна. Кроме пиков, относящихся к высокоэнергетической области, других сигналов обнаружено не было.

На рисунке 42 (б) представлена карта EBSD для приповерхностной области CQDs. Анализ дифракционных картин обратного рассеяния электронов позволил оценить фазовый состав CQDs, который оказался преимущественно графитовым, с пространственными группами P_{6an} (50), P_{cca} (54) [364], C_{mmm} (65) [364] и $P6_3mc$ (186) [365]. Появление таких графитовых кластеров может быть связано с агломерацией коллоидных частиц в высушенном слое.



(a)



(б)

Рисунок 42 - (а) Спектры EDX композитов CQDs+PEDOT:PSS (3%, 5%, 50%) и (б) карта EBSD CQDs.

5.4. Исследование спектров отражения FT-IR для пленки CQDs+PEDOT:PSS

Спектры отражения FT-IR для пленки CQDs+PEDOT:PSS представлены на рисунке 43. Интенсивная полоса при 3278 см^{-1} связана с гидроксильными группами. Полосы при 2883 см^{-1} и 800 см^{-1} соответствуют C–H связям. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп обеспечивает высокую растворимость в воде и стабильность пленки, что важно для биомедицинских применений [366]. Полосы при 1553 см^{-1} (C=C), 1256 см^{-1} (C-C) и 933 см^{-1} (S-O) происходят от тиофенового кольца в составе PEDOT [367]. Пик при 1179 см^{-1} указывает на связи C-O-C в этилендиоксигруппе [368]. Полоса при 1553 см^{-1} , характерная для свободных аминогрупп, что подтверждает N-легирование углеродного ядра [369]. Полосы на 3278 , 2883 и 800 см^{-1} связаны с CQDs, тогда как полосы на 1256 , 1179 и 933 см^{-1} связаны с PEDOT:PSS. Полоса при 1553 см^{-1} ассоциируется с обоими компонентами. Наличие полос, связанных с CQDs и PEDOT:PSS, свидетельствует о межмолекулярных химических взаимодействиях между этими компонентами.

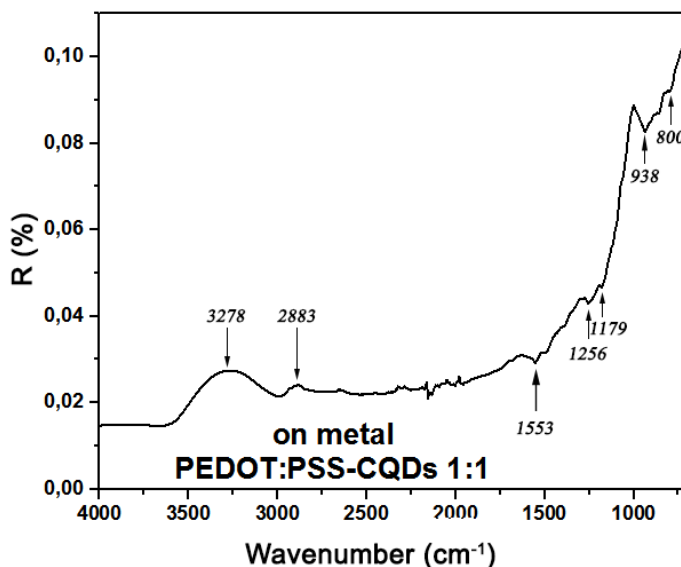


Рисунок 43 - ИК-спектры отражения пленки CQDs+PEDOT:PSS на металле.

5.5. Исследование спектров фотолюминесценции и поглощения для композитной пленки CQDs+PEDOT:PSS

На рисунке 44 и во вставке к этому рисунку представлены типичные спектры фотолюминесценции и поглощения для композита CQDs+PEDOT:PSS (50%). Из данных рисунков видно, что максимум фотолюминесценции для данного композита приходится на длину волны 490 нм, за которой следует постепенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции. Спектр поглощения композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) характеризуется более сложной структурой. Согласно вставке к рисунку 44, 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 [370], тогда как диапазон от 600 нм до 900 нм совпадает с поглощением чистого PEDOT:PSS [367]. Особенно примечательно, что синергетический эффект увеличивает общую поглощающую способность композита по сравнению с чистыми CQDs и PEDOT:PSS.

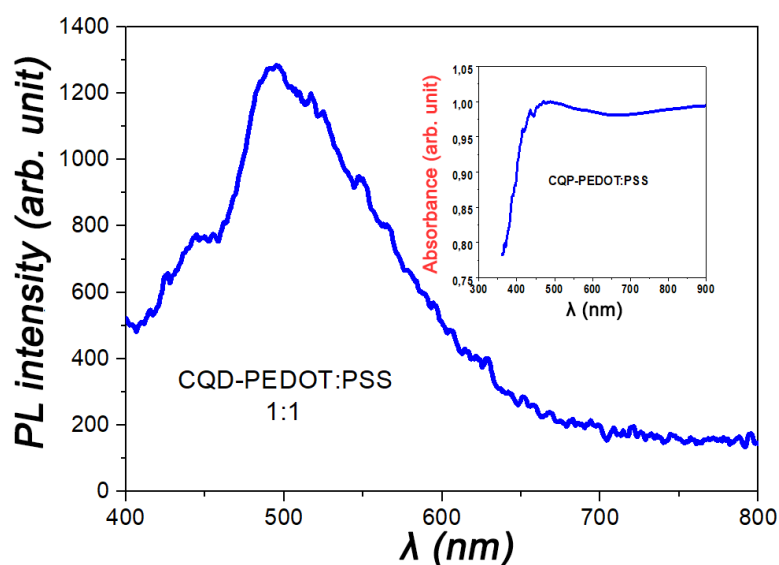


Рисунок 44 - Спектры поглощения и фотолюминесценции для CQDs+PEDOT:PSS (50%).

5.6. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света

Вольт-амперные характеристики композитных материалов CQDs+PEDOT:PSS с различными концентрациями (3%, 5%, 50%) и чистого PEDOT:PSS при прямом и обратном смещении, измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 45 (а) в линейном масштабе. Из анализа данного рисунка 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. 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.

Температурные зависимости вольт-амперных характеристик для композитов CQDs+PEDOT:PSS (50%) при прямом и обратном смещении в полулогарифмическом масштабе демонстрируются на рисунке 45 (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.

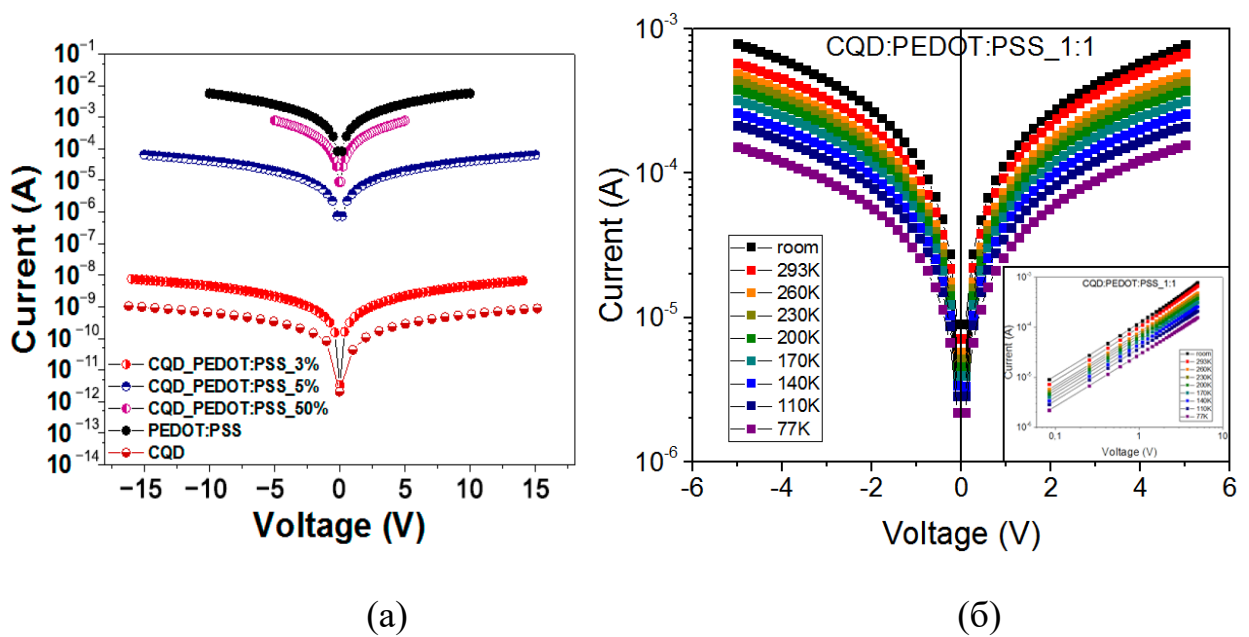


Рисунок 45 - Вольт-амперные характеристики композитов CQDs+PEDOT:PSS и чистого PEDOT:PSS в темноте (а). CQDs+PEDOT:PSS (50%) с прямым и обратным смещением в полулогарифмическом масштабе при различных температурах (77-300 K) (б).

5.7. Исследование температурной зависимости удельного сопротивления образца CQDs+PEDOT:PSS

Температурная зависимость удельного сопротивления для образца CQDs+PEDOT:PSS (50%) показана на рисунке 46. Эта зависимость $\rho(T)$ имеет слабый активационный характер и может быть описана выражением (6):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (6)$$

где E_a - энергия активации, T - температура, а k_B - постоянная Больцмана. Энергия активации была рассчитана из температурных зависимостей $\rho(T)$ по формуле (7):

$$E_a (meV) = (200 \Delta \log \rho) / (\Delta 1000/T) \quad (7)$$

где ρ - удельное сопротивление пленки.

Полученное значение энергии активации для композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) составило приблизительно 7,5 мэВ. Это указывает

на скачкообразную 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.

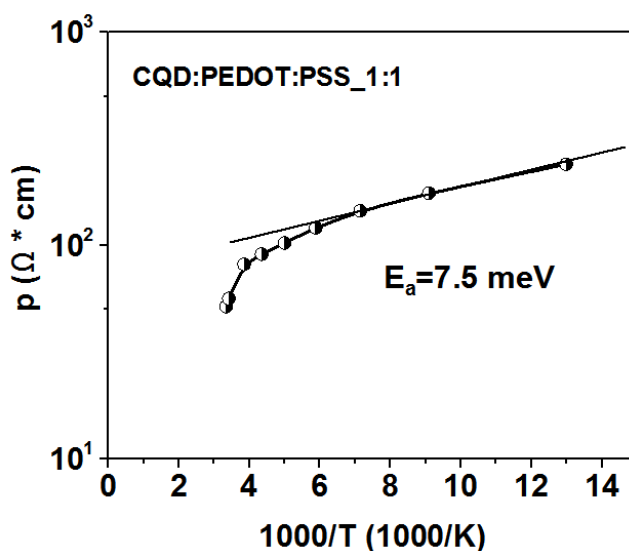


Рисунок 46 - Зависимости удельного сопротивления от обратной температуры композита CQDs+PEDOT:PSS (50%).

5.8. Исследование стабильности полученных образцов

Зависимости удельного сопротивления от времени хранения композитов PEDOT:PSS и CQDs+PEDOT:PSS показаны на рисунке 47. Образец CQDs+PEDOT:PSS (50%) обладает лучшей стабильностью по сравнению с другими образцами. Образцы CQDs+PEDOT:PSS (3%) и CQDs+PEDOT:PSS (5%) демонстрируют явную деградацию, которая выражается в высоких значениях сопротивления образцов.

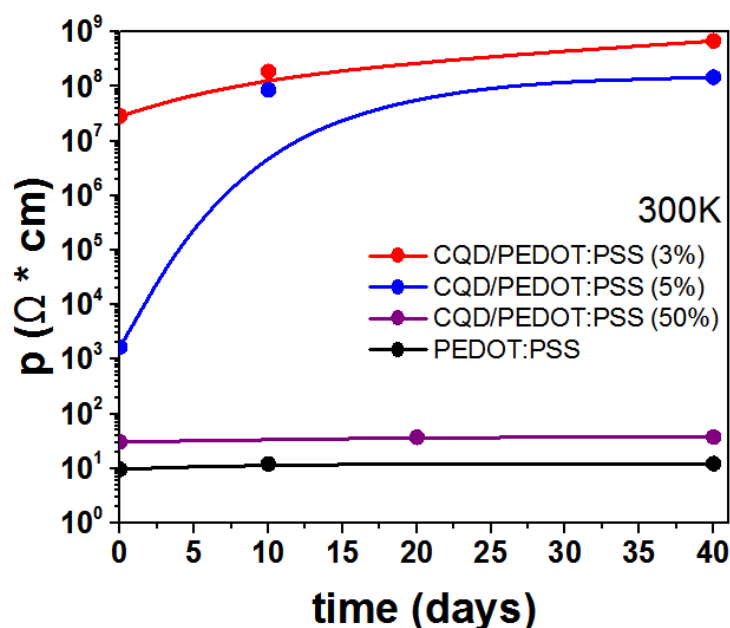


Рисунок 47 - Зависимости удельного сопротивления от времени хранения образцов PEDOT:PSS и CQDs+PEDOT:PSS с различным содержанием CQDs и PEDOT:PSS.

Таким образом, полученные результаты показывают, что концентрация углеродных точек сильно влияет на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером PEDOT:PSS.

5.9. Выводы к Главе 5

Углеродные квантовые точки были синтезированы гидротермальным методом из глюкозы, после чего были получены их композиты с проводящим полимером PEDOT:PSS в различных концентрациях. Исследования электрических и оптических свойств данных композитов показали, что морфология композитов CQDs+PEDOT:PSS (3%, 5%, 50%) характеризуется неоднородностью, шероховатостью и более сложной структурой по сравнению с чистыми CQDs, которые обладают развитой поверхностью. Отмечено, что шероховатость поверхности увеличивается с ростом концентрации PEDOT:PSS. При этом PEDOT:PSS способствует формированию областей, свободных от CQDs, что оказывает значительное влияние на электрические характеристики композитов. Были получены вольт-

амперные характеристики как для чистых композитов PEDOT:PSS, так и для CQDs+PEDOT:PSS, включая зависимости удельного сопротивления от температурных изменений для образца CQDs+PEDOT:PSS (50%). Исследования показали, что 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.

Глава 6. Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций

Данная глава посвящена исследованию двухполюсного перезаписываемого мемристор на основе металлоорганического перовскита, который был создан на основе эффекта резистивного переключения и памяти (представленный в прошлой главе). 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.

6.1. Изготовление образцов с использованием порошков металлоорганических перовскитов и частиц GO

Образцы были изготовлены с использованием порошков металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbBr_3), которые были представлены компанией Xi'an Polymer Light Technology Corp. и которые использовались без дополнительных модификаций. Вторым компонентом композитов были частицы GO, которые были приобретены в ООО "АкКоЛаб". Структуры металлоорганических перовскитов и частиц GO [371] показаны на рисунке 48 (а,б).

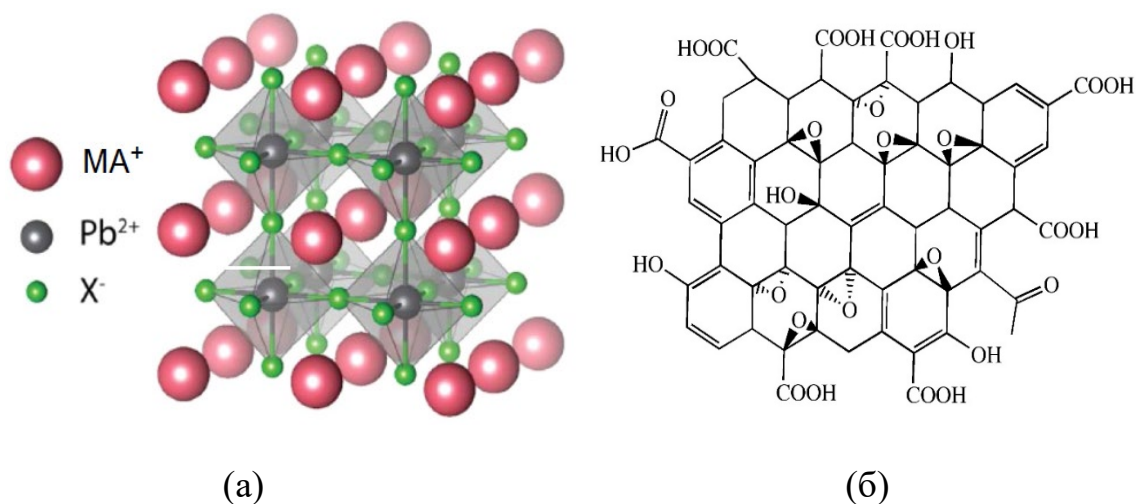


Рисунок 48 - (а) Структуры металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и (б) оксид графена.

Все образцы были изготовлены в планарной геометрии с использованием подложек Si – SiO₂ с золотыми (Au) и алюминиевыми (Al) электродами с расстоянием между электродами около 7 мкм. Порошки перовскита и частицы GO растворяли и диспергировали в растворителе DMA (N,N-диметилацетамид, C₄H₉NO). Затем растворы смешивали в различных весовых пропорциях $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:GO и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:GO в диапазоне ~ 0-10 мас.%, и полученные смеси диспергировали ультразвуком в течение 10 мин с использованием ультразвуковой мешалки Bandelin Sonopuls HD 2070 с частотой 20 кГц. Полученные растворы объемом 20 мкл наносили методом центрифугирования при 2000 об/мин в виде пленок на подложки Si-SiO₂ с электродами Au-Al. Поскольку была использована ультразвуковая обработка для раствора перовскита с частицами GO размером 400 нм во время подготовки образца, то это могло привести к уменьшению размера частиц GO до 100-200 нм. В связи с этим можно утверждать, что как начальный, так и конечный размеры частиц GO намного меньше расстояния между электродами на подложке, которое составило 7 мкм. После этого образцы сушили при температуре 100°C в течение 15 мин для удаления растворителя. Перед измерениями образцы выдерживали в вакуумных эксикаторах.

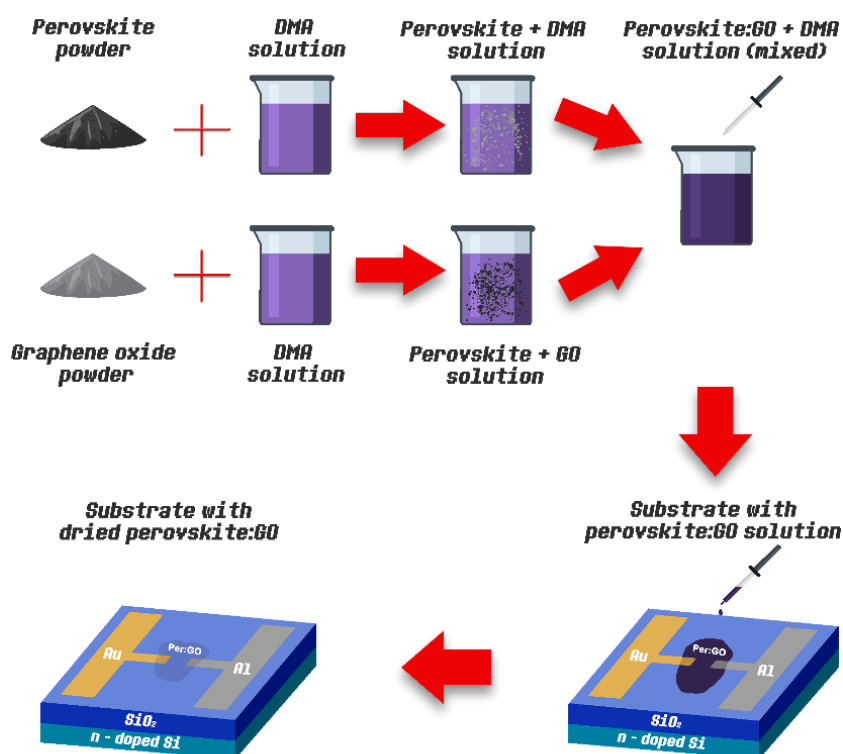
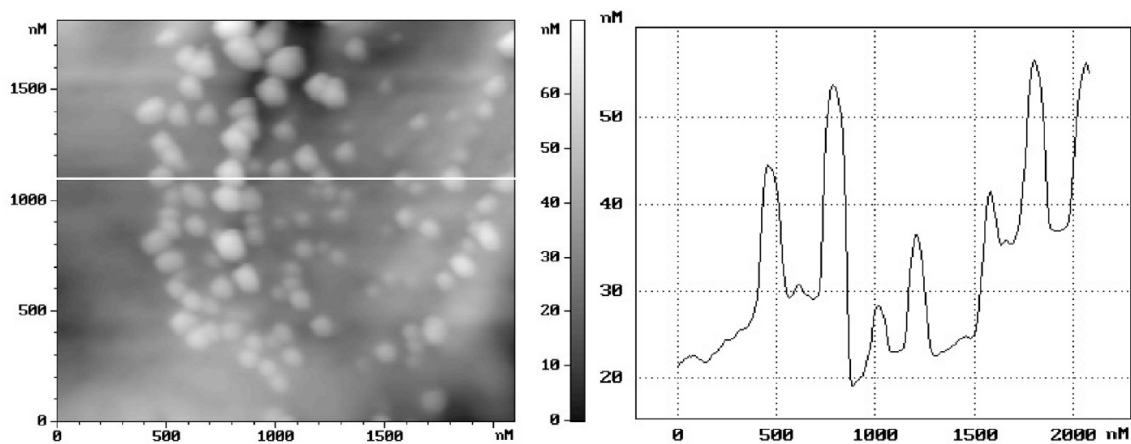


Рисунок 49 - Схематическое приготовления образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$.

На рисунке 49 показано схематическое представление процесса получения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$, а также представлена структура мемристорного образца на основе пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$.

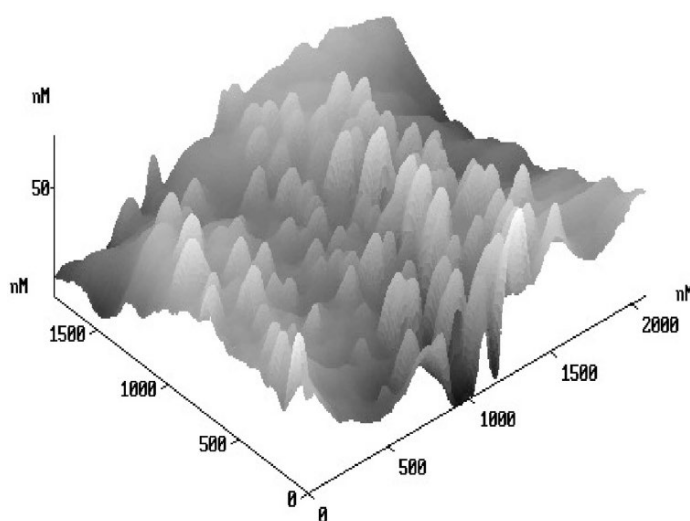
6.2. Исследование морфологии полученных композитных пленок

Шероховатость перовскитных пленок является ключевой проблемой, ограничивающей производительность устройств на их основе. На рисунке 50 представлены результаты исследования морфологии пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (с содержанием GO около 2,5 мас.%), полученных методом капельного литья на полированные подложки Si, с помощью атомно-силовой микроскопии.



(a)

(б)



(в)

Рисунок 50 - Изображения АСМ топографии (а), профилей сечения (б) и 3D рельефа поверхности (в) образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (с содержанием GO около 2,5 мас.%) на кремниевой подложке.

Морфология композитных пленок характеризуется неоднородностью и значительной шероховатостью. Среднеквадратичное значение шероховатости (RMS) для данных пленок достигло приблизительно 9,9 нм. В рамках подбора оптимального образца для исследований по резистивному переключению, были проанализированы спектры фотолюминесценции и поглощения композитных пленок металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с различной концентрацией GO, в диапазоне от 0 до 10 мас.%. Результаты анализа представлены на рисунке 51 и во вставке к рисунку 51.

6.3. Исследование спектров фотолюминесценции полученных композитных пленок и влияния освещения имитатором солнечного света

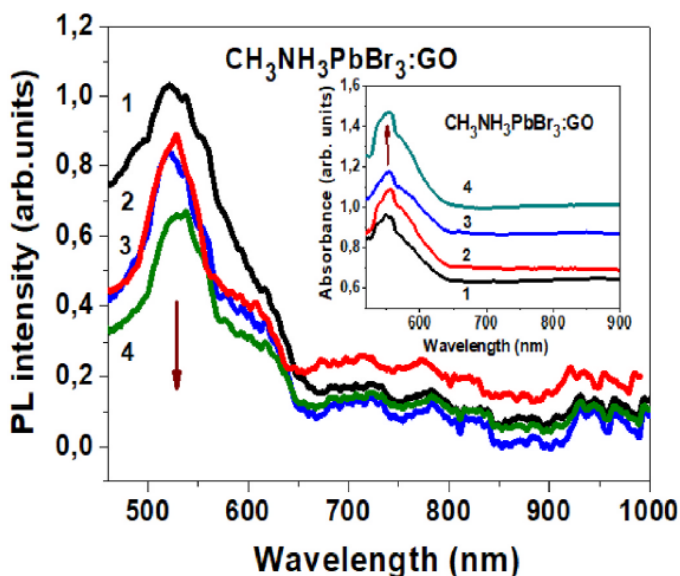


Рисунок 51 - Спектры фотолюминесценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с различной концентрацией GO, мас.-%: 1- отсутствие GO; 2 - 2%; 3 - 5%; 4 - 10%; вставка: спектры поглощения для одних и тех же пленок.

Как видно из вставки к рисунку 51, край поглощения чистого $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ находится в спектральном диапазоне ~ 560 нм. Результаты показывают, что добавление 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 $\sim 30\%$).

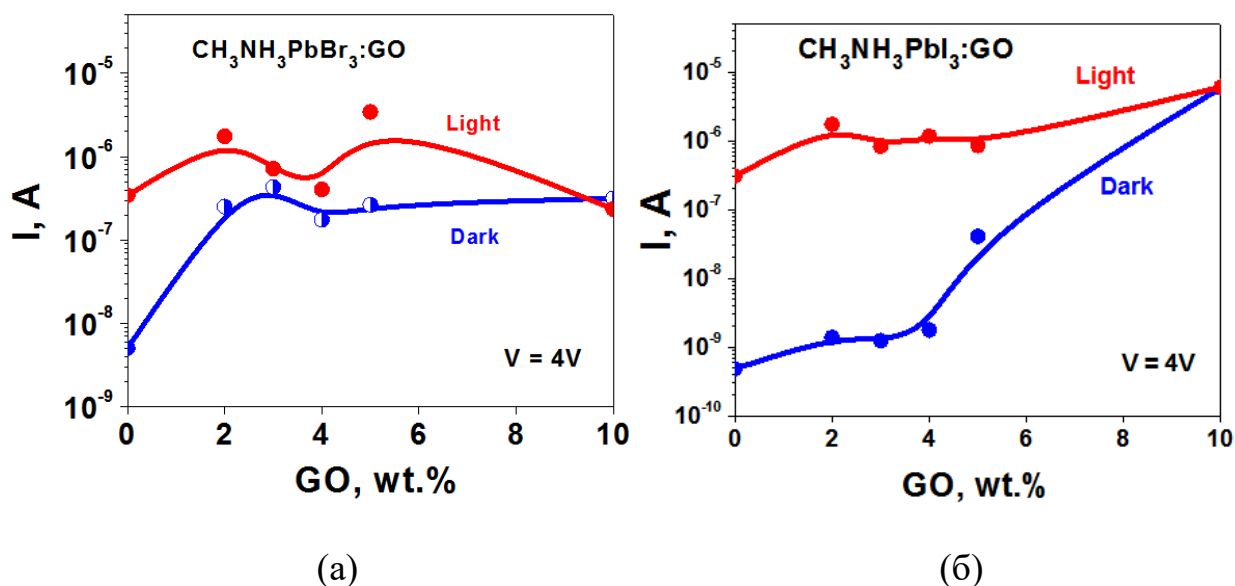


Рисунок 52 - Эффект освещения имитатором солнечного света металлоорганических перовскитных пленок (а) $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ и (б) $CH_3NH_3PbI_3:GO$ с различными концентрациями GO мас.% при температуре 290 К.

На рисунке 52 представлено влияние освещения имитатором солнечного света на фотоэлектрические свойства пленок металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ и $CH_3NH_3PbI_3:GO$ с различной концентрацией GO при температуре 290 К. Как видно из рисунка 52, увеличение концентрации частиц GO в растворе металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ и $CH_3NH_3PbI_3:GO$ приводит к снижению фотоэлектрического отклика. При этом темновой ток пленок $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ достигает насыщения при концентрации GO около 2 мас.%, в то время как для пленок $CH_3NH_3PbI_3:GO$ насыщение темнового тока наблюдается при концентрации GO около 4 мас.%. Исходя из полученных результатов, для дальнейших экспериментов по резистивному переключению были выбраны композитные пленки металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ с содержанием GO около 2,5 мас.% и $CH_3NH_3PbI_3:GO$ с содержанием GO около 3 мас.%.

6.4. Исследование вольт-амперных характеристик образцов в темноте и при освещении имитатором солнечного света

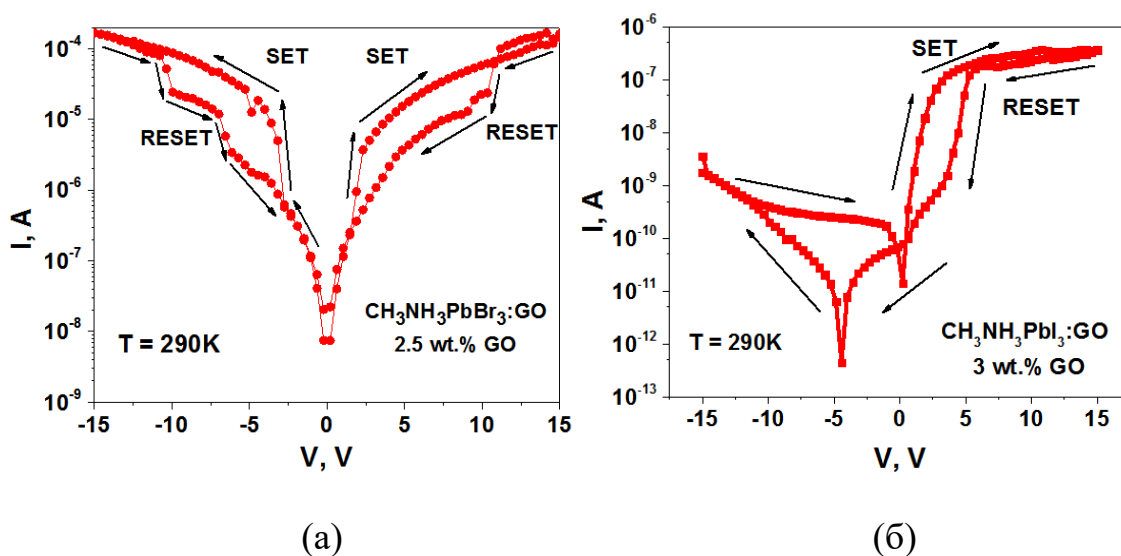


Рисунок 53 - Вольтамперные характеристики образцов (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и (б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ при температуре 290 К.

На рисунке 53 представлены вольт-амперные характеристики запоминающих образцов на основе $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$ (с содержанием GO около 2,5 мас.%) и $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}/\text{Al}$ (с содержанием GO около 3 мас.%), зарегистрированные в отсутствие света при температуре 293 К. Изучение процессов резистивного переключения осуществлялось путем приложения напряжения смещения к планарным электродам Au-Al. Последовательность приложения напряжения состояла из следующих шагов: $0\text{ В} \rightarrow +15\text{ В} \rightarrow 0\text{ В} \rightarrow -15\text{ В} \rightarrow 0\text{ В}$. Значения измеренного тока на графиках представлены в логарифмическом масштабе.

Можно заметить, что при температуре 290 К 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 низкой проводимости, соответствующее переходу из включенного состояния в выключенное во время процесса "стирания".

При изменении напряжения от нуля до отрицательных значений около -2-3 В образец демонстрирует низкую проводимость 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 низкой проводимости. Это состояние низкой проводимости может поддерживаться во время последующей положительной развертки напряжения для следующего цикла измерений.

В исследованной структуре Au/CH₃NH₃PbI₃:GO/Al наблюдаются два различных состояния проводимости, которые проявляются только при приложении положительного напряжения. При изменении напряжения в диапазоне от 0 В до +5 В фиксируется резкое увеличение электрического тока на четыре порядка величины. Данный эффект свидетельствует о переходе структуры из состояния с низкой проводимостью (так называемого выключенного состояния) в состояние с высокой проводимостью (или включенное состояние), что аналогично процессу "записи" в памяти устройства. С последующим увеличением напряжения до +15 В происходит более медленное нарастание тока. Однако, при обратном смещении напряжения с +15 В до +7 В, образец сохраняет высокую проводимость; при этом, при дальнейшем уменьшении напряжения ниже +7 В, происходит

возврат к состоянию низкой проводимости, что соответствует переходу из включенного в выключенное состояние в процессе "стирания". Минимальный ток наблюдается при напряжении -5 В. При дальнейшем изменении напряжения от -5 В до -15 В зафиксировано постепенное возрастание тока без переключений между состояниями. С обратным переходом напряжения от -15 В к 0 В структура демонстрирует постепенное снижение проводимости, возвращаясь к исходному состоянию при достижении 0 В. Описанный процесс изменения проводимости воспроизводится на протяжении нескольких циклов, что демонстрируется на рисунке 54.

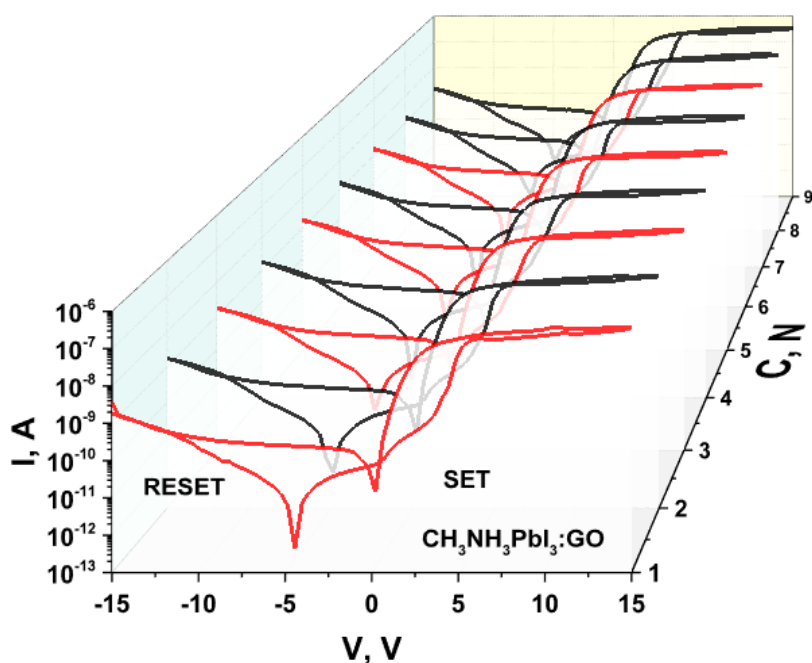


Рисунок 54 - Циклическая вольтамперная характеристика образца $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ при температуре 290 К на 9 циклов.

Вольт-амперные характеристики, зарегистрированные для образца $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$, демонстрируют типичное поведение, свойственное биполярному переключению. Заметный гистерезис вольт-амперной характеристики, наблюдаемый в обоих образцах, предположительно, обусловлен миграцией катионов CH_3NH_3 в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при температуре 290 К.

6.5. Исследование характеристик запоминающего устройства

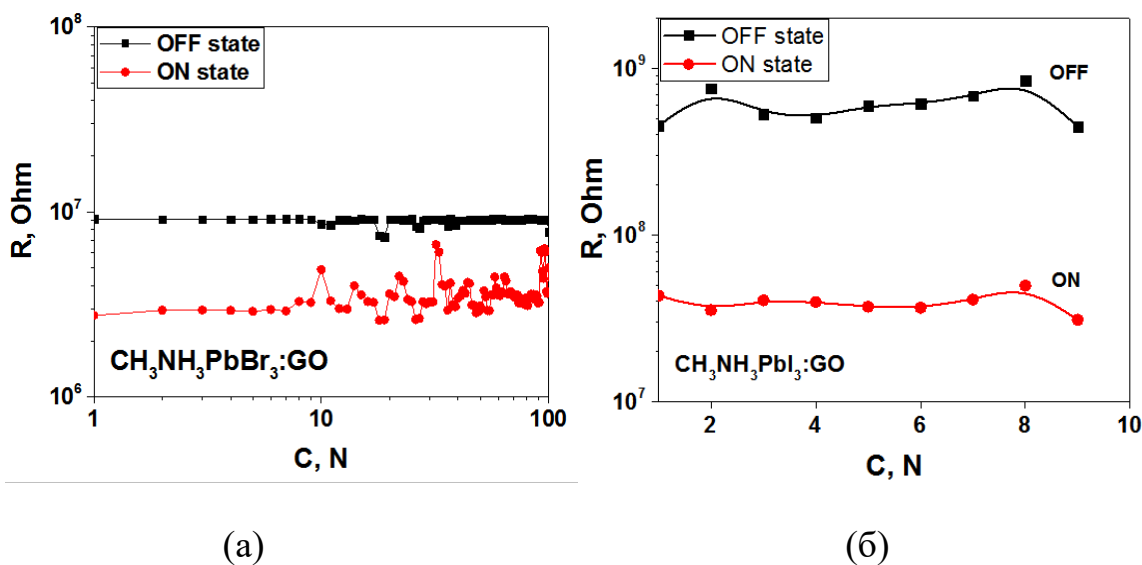


Рисунок 55 - Тест на цикличность запоминающих приборных структур на основе (а) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и (б) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в выключенном (черный) и включенном (красный) состояниях при 2В для каждого С цикла.

Длительность переключения является важным параметром, определяющим надежность устройств энергонезависимой памяти, а также ключевой синаптической характеристикой. На рисунке 55 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 выносливости 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. Тем не менее, 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. Было обнаружено, что другие аналогичные ячейки демонстрировали среднее соотношение токов во включенном и выключенном состояниях без значительных отклонений. Ранее подобное обратимое переключение сопротивления в планарной геометрии наблюдалось в структурах композитных полевых транзисторов $\text{poly}(9-$

vinylcarbazole):GO с повышенной подвижностью. Однако коэффициент соотношения токов во включенном и выключенном состояниях для приборных структур памяти на основе перовскита выше, чем у структур полимер:GO.

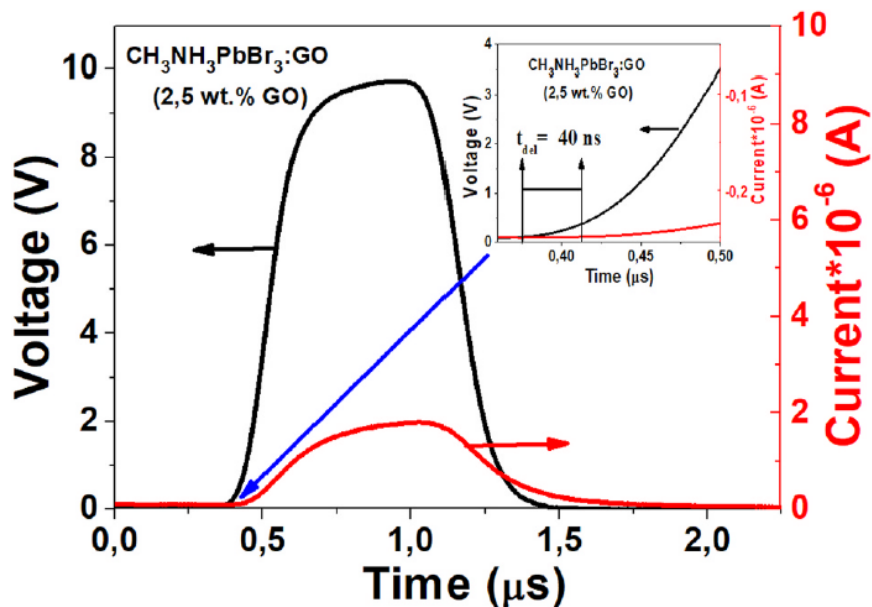


Рисунок 56 - Задержка между импульсами напряжения и тока после подачи импульсного напряжения на электроды Au–Al запоминающего устройства Au/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{Al}$; вставка: задержка между импульсами напряжения и тока составила около 40 нс.

В контексте исследования запоминающего устройства на основе 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 Au–Al подавалось импульсное напряжение. Анализируя данные, представленные на рисунке 56 и во вставке к рисунку 56, 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.

6.6. Исследование механизмов переключения сопротивления запоминающего устройства

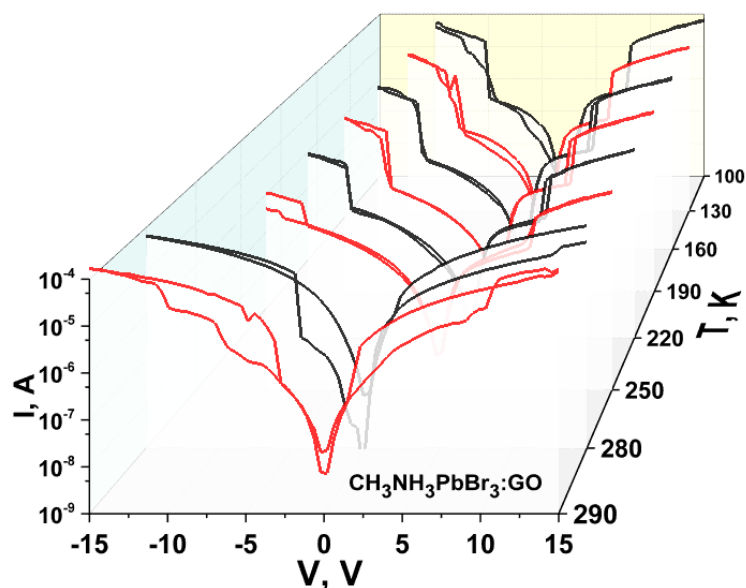


Рисунок 57 - Температурная вольт-амперная характеристика двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (GO ~ 2,5 мас.%) при температурах 290 - 100 К.

Для глубокого понимания механизмов переключения сопротивления и его потенциала в применении в искусственных синапсах, критически важно провести анализ температурных зависимостей вольт-амперных характеристик в условиях низких температур. Как демонстрируется на рисунке 57, изучено изменение поведения мемристивного устройства с двумя контактами на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ (содержание GO составляет приблизительно 2,5% по массе) в диапазоне температур от 290 до 100 К. Из результатов, представленных на данном рисунке, очевидно, что эффект переключения сопротивления становится более выраженным при температурах ниже 200 К. При этом, подобно поведению при комнатной температуре, эффект переключения сопротивления проявляется как при приложении положительного, так и отрицательного напряжения, однако замечается сдвиг эффекта в сторону более высоких отрицательных

напряжений, в то время как гистерезис вольт-амперной характеристики заметно сокращается.

Исследование долговечности запоминающего устройства, выполненное на той же пленке $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, как показано на рисунке 58, демонстрирует значения сопротивлений в включенном (красный) и выключенном (синий) состояниях, зафиксированные для каждого цикла в диапазоне температур от 290 до 100 К.

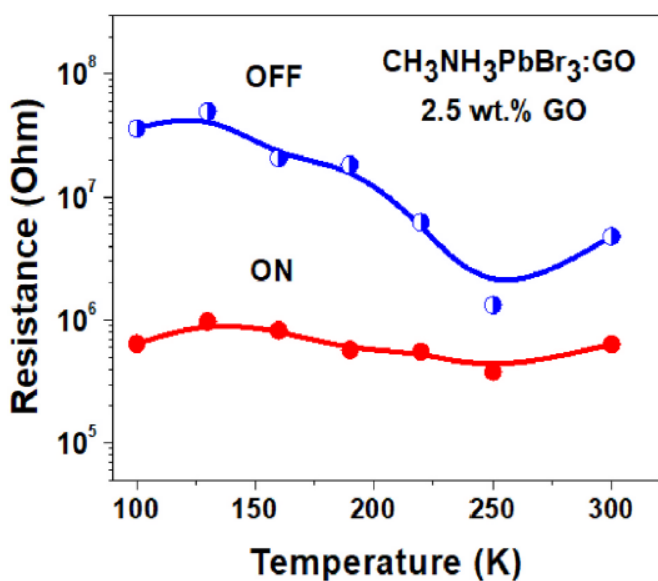


Рисунок 58 - Сопротивление мемристора при различных температурах от 290 до 100 К запоминающего устройства на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ ($\text{GO} \sim 2,5$ мас. %); измерялись значения сопротивления в выключенном (синем) и включенном (красном) состояниях, измеренные для каждого цикла.

Как видно из рисунка 58, сопротивление мемристора во включенном состоянии не демонстрирует существенной зависимости от температуры при ее понижении. В то же время сопротивление в выключенном состоянии проходит через минимум при 250 К и резко возрастает при дальнейшем охлаждении ниже этой температуры. Все эти особенности, наблюдаемые при анализе вольт-амперных характеристик и испытаниях на долговечность в условиях низких температур, по нашему мнению, могут быть объяснены

замораживанием ионной проводимости при $T < 250$ К, связанным с подавлением миграции катионов CH_3NH_3 в решетке $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и преобладанием электронного переноса заряда при низких температурах.

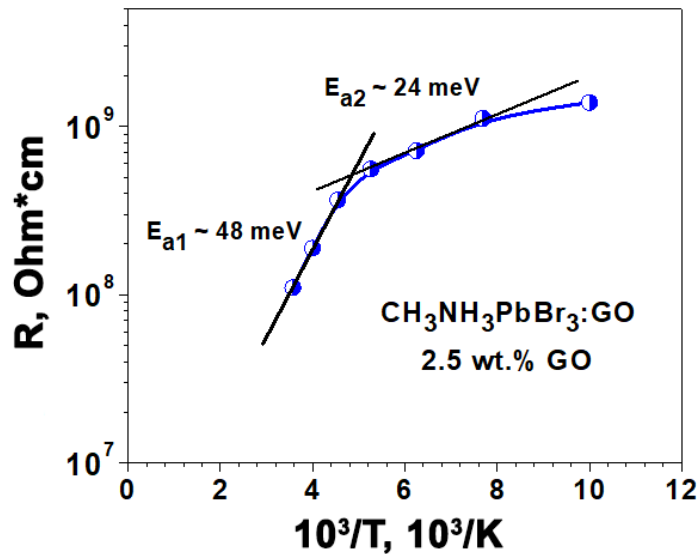


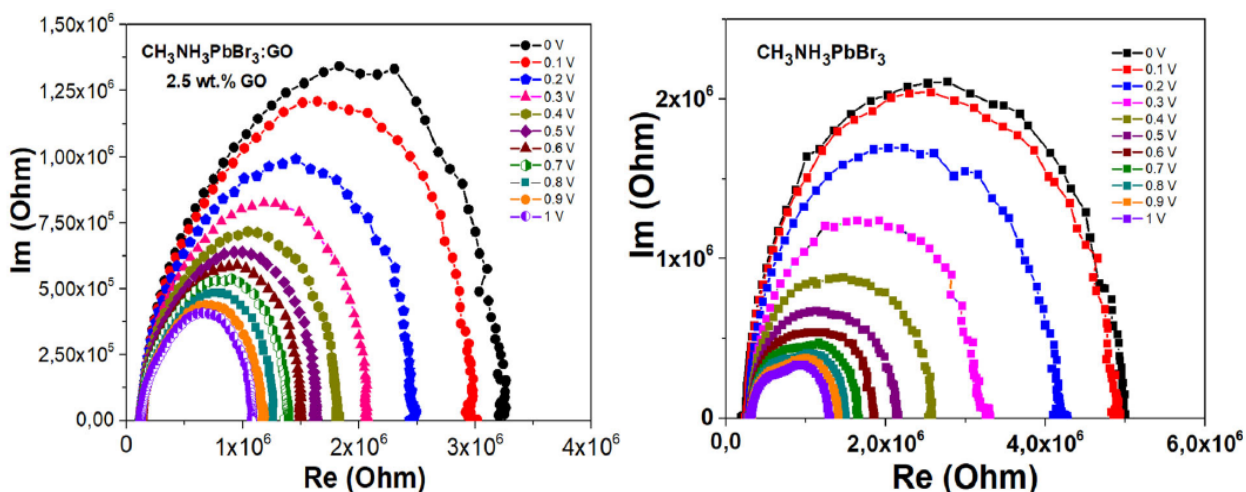
Рисунок 59 - Температурная зависимость удельного сопротивления перезаписываемого мемристора на базе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с добавлением графенового оксида в концентрации приблизительно 2,5% по массе в диапазоне температур от 290 до 100 К.

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 59. Наблюдаемая зависимость $\rho(T)$ типична для модели прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка (VRH), где показатель степени отличается от значений 0,25 и 0,5, что характерно для Моттовской модели переноса VRH [372] и транспортной модели гранулированных пленок, что может быть объяснено относительно узким температурным интервалом доступным в экспериментах. Была определена локальная энергия активации E_a при различных температурах, что показано на рисунке 59. Было обнаружено, что локальные энергии активации E_a для уравнения (8):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8)$$

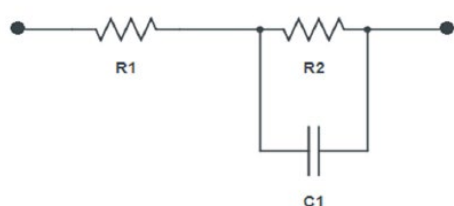
составляют $E_{a1} \sim 48$ мэВ и $E_{a2} \sim 24$ мэВ для $T > 200$ К и $T = 200-130$ К. Эффект переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ проявляется более отчетливо при температурах ниже 250 К, что совпадает с условиями, когда ионная проводимость подавляется, а электронный транспорт становится преобладающим. Это утверждение находит подтверждение на рисунке 57. 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 [352]. Также стоит 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 [351]. 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 . Наблюдаемые при температуре 250 К минимум в испытаниях на выносливость, 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 исследуемых образцах было выполнено изучение импеданса в условиях, идентичных предыдущим экспериментам.

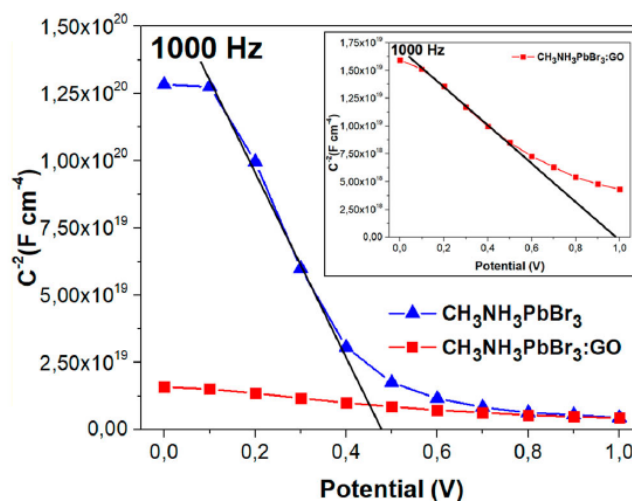


(а)

(б)



(в)



(г)

Рисунок 60 - Характеристика импеданса для (а)

Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au и (б) Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au композитных пленок при различных смещениях в условиях окружающей среды; (в) модель эквивалентной схемы; (г) 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.

На рисунке 60 (а,б) представлены графики Коула-Коула для двух образцов: образца 1 (Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au с содержанием GO 2,5 мас.%) и образца 2 (Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au без GO), полученные в темноте и при различных смещениях. Данные графики отражают импедансные характеристики, где Im обозначает мнимую часть реактивного сопротивления,

а Re - действительную часть сопротивления. Высокочастотный полукруг коррелирует с процессами переноса и рекомбинации заряда через интерфейс перовскит/контакты [373], тогда как полукруг на низких частотах связан с рекомбинацией носителей заряда, релаксацией диэлектрика и миграцией ионов в перовскитном слое [373]. Анализ образцов осуществлялся с использованием одиночного полукруга, диаметр которого значительно зависит от приложенного смещения.

Моделирование графиков Коула-Коула проводилось с использованием эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 60 (в). Схема состоит из резистора R_1 , включенного последовательно, а также резистора R_2 и конденсатора C_1 , соединенных параллельно. Параллельная комбинация RC-элементов обеспечивает оптимальную аппроксимацию данных на всем диапазоне приложенных смещений [374]. Элемент R_1 отражает резистивные потери в подложке Si – SiO₂ с золотыми электродами и соответствует точке пересечения полукруга с осью Re на высоких частотах. Данное значение остается неизменным для обоих образцов и равняется приблизительно $2 \cdot 10^5$ Ом, не зависимо от приложенного смещения. Слабые искажения на высоких частотах были приписаны эффекту паразитной емкости [375]. Искажение полукруга в области высоких частот для образца 2, становящееся более заметным при увеличении напряжения смещения, указывает на деградацию устройства под воздействием воздуха с высокой влажностью [376]. Учитывая идентичные условия хранения обоих образцов в вакуумном эксикаторе, можно предположить большую стабильность образца с добавлением GO по сравнению с чистым перовскитным образцом без GO.

На рисунке 60 (г) показаны графики Мотта - Шоттки для образцов Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au и Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au, измеренных при частоте зондирования 1 кГц в темноте. На графике Мотта–Шоттки C⁻² и V связаны (9) [377]:

$$\frac{1}{C_s^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left(V - V_{bi} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (9)$$

где C_s - емкость объемного заряда на единицу площади; q, e и ε₀ - 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. Значение V_{bi} определяется по пересечению линейной области, которая представляет приложенный потенциал. Стандартная теория солнечных элементов с p–n переходом предсказывает, что напряжение разомкнутой цепи устройства при освещении ограничено V_{bi} перехода [378]. 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. Следовательно, 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.

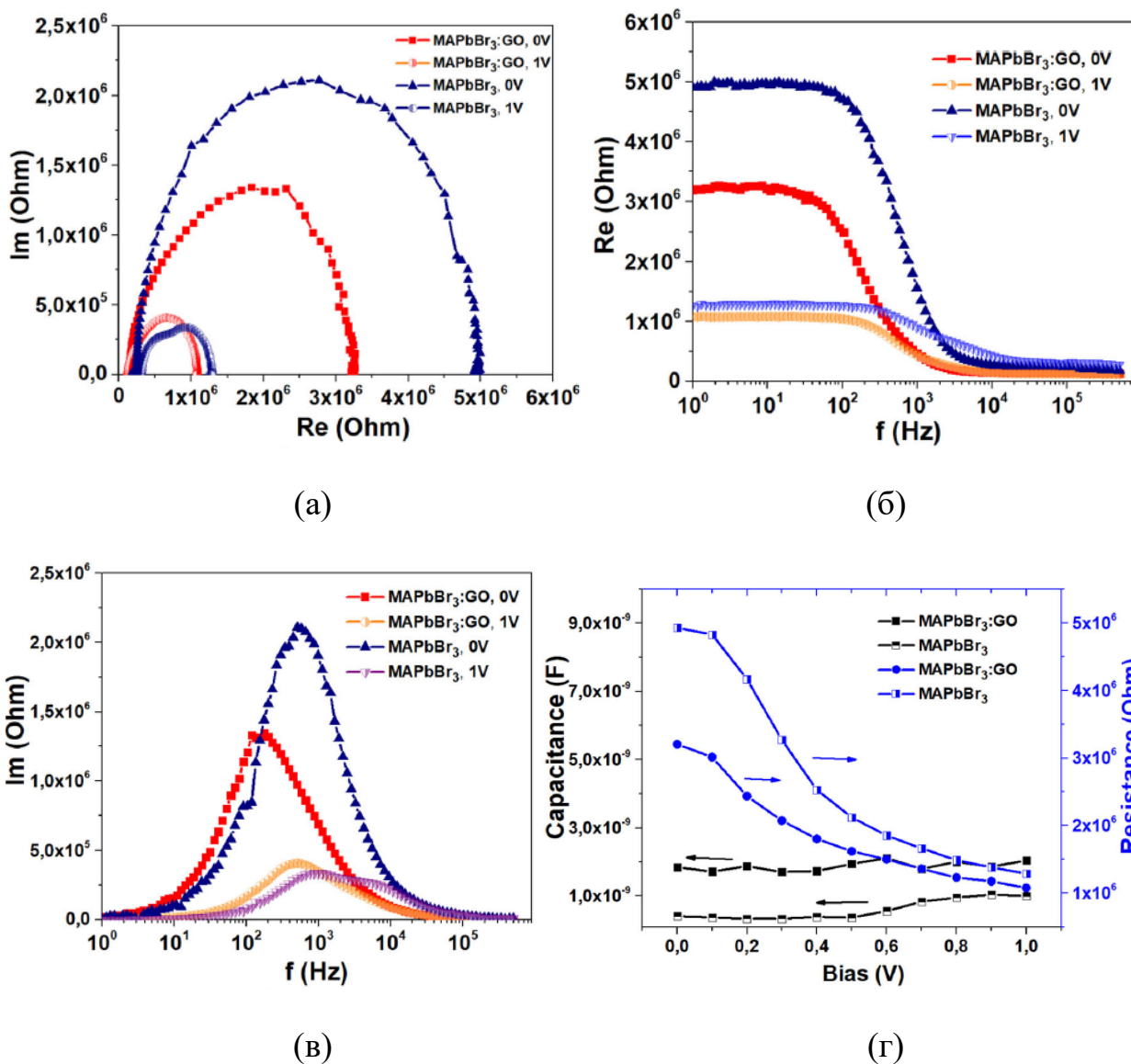


Рисунок 61 - Характеристика импеданса для пленок Au/CH₃NH₃PbBr₃:GO/Au и Au/CH₃NH₃PbBr₃/Au со смещением 1 В и без смещения: (а) график Коула–Коула; частотные зависимости действительной (б) и мнимой (в) частей сопротивления и емкости (г).

Диаметр полукруга на импедансных графиках 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. Полученные данные согласуются с рассчитанными значениями из вольт-амперной характеристики [20]. Емкость C_1 отражает геометрическую емкость устройства, которая для образца 1 и образца 2 составляет примерно 1,8 нФ и 0,4 нФ соответственно. 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 [379-380].

6.7. Выводы к Главе 6

В данной главе представлено исследование двухполюсных перезаписываемых мемристоров, разработанных на основе металлоорганических перовскитов с использованием пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$, ориентированных на применение в нейроморфных вычислениях. Проведен анализ вольт-амперных характеристик обоих мемристоров и температурных вариаций в поведении ВАХ двухполюсного металлоорганического мемристора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с возможностью перезаписи в плоской геометрии. Было обнаружено, что эффект переключения демонстрирует время переключения порядка ~ 40 нс и более заметен при температурах ниже 250 К, что объясняется прекращением ионной проводимости и преобладанием электронного переноса. Данный эффект проявляется как при положительном, так и при отрицательном напряжении, при этом гистерезис вольт-амперной характеристики значительно снижается при температурах $T < 250$ К. Результаты измерений импедансной спектроскопии подтверждают, что полученные графики Коула-Коула для исследуемых пленок коррелируют с моделью эквивалентной схемы,

отражая последовательное сопротивление, сопротивление рекомбинации и геометрическую емкость, связанные с накоплением заряда, сопротивлением переносу заряда и/или присутствием дополнительных межфазных электронных состояний. Изменение проводимости в диапазоне температур от 290 К до 100 К можно объяснить переходом от ионной миграции к электронной проводимости под воздействием внешнего электрического поля, что может быть связано с фазово-структурным переходом в перовскитной пленке при $T < 200$ К. Разработанные двухполюсные перезаписываемые мемристоры, демонстрирующие стабильные характеристики в широком диапазоне температур, открывают перспективы для их использования в будущих биомедицинских применениях.

Заключение

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 мемристоровые, 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 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., Brauninger 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] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments // *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12736 (2004).

[24] Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence // *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7756 (2006).

[25] Baker S. N., Baker G. A., Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6726 (2010).

[26] Li H., Kang Z., Liu Y., Lee S.-T., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications // *J. Mater. Chem.*, **22**, 24230 (2012).

[27] Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C., Graphenequantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices // *Chem. Commun.*, **48**, 3686 (2012).

[28] Zhao Q.-L., Zhang Z.-L., Huang B.-H., Peng J., Zhang M., Pang D.-W., Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite // *Chem. Commun.*, 5116 (2008).

[29] Deng Y., Zhao D., Chen X., Wang F., Song H., Shen D., Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots // *Chem. Commun.*, **49**, 5751 (2013).

[30] Lin Z., Xue W., Chen H., Lin J.-M., Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots // *Chem. Commun.*, **48**, 1051 (2012).

[31] Teng P., Xie J., Long Y., Huang X., Zhu R., Wang X., Liang L., Huang Y., Zheng H., Synthesis of Doped/Hybrid Carbon Dots and Their Biomedical Application // *J. Lumin.*, **146**, 464 (2014).

[32] Dou X., Lin Z., Chen H., Zheng Y., Lu C., Lin J.-M., Production of superoxide anion radicals as evidence for carbon nanodots acting as electron donors by the chemiluminescence method // *Chem. Commun.*, **49**, 5871 (2013).

[33] Zhao L., Di F., Wang D., Guo L.-H., Yang Y., Wan B., Zhang H., Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties // *Nanoscale*, **5**, 2655 (2013).

[34] Xu Y., Wu M., Feng X. Z., Yin X. B., He X. W., Zhang Y. K., Reduced Carbon Dots versus Oxidized Carbon Dots: Photo- and Electrochemiluminescence Investigations for Selected Applications // *Chem.–Eur. J.*, **19**, 6282 (2013).

[35] Jia X., Li J., Wang E., One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence // *Nanoscale*, **4**, 5572 (2012).

[36] Zong J., Zhu Y., Yang X., Shen J., Li C., Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors // *Chem. Commun.*, **47**, 764 (2011).

[37] Wen X., Yu P., Toh Y.-R., Ma X., Tang J., On the upconversion fluorescence in carbon nanodots and graphene quantum dots // *Chem. Commun.*, **50**, 4703 (2014).

[38] Wang X., Cao L., Lu F., Meziani M. J., Li H., Qi G., Zhou B., Harruff B. A., Kermarrec F., Sun Y.-P., Photoinduced electron transfers with carbon dots // *Chem. Commun.*, 3774 (2009).

[39] Yu P., Wen X., Toh Y.-R., Lee Y.-C., Huang K.-Y., Huang S., Shrestha S., Conibeer G., Tang J., Efficient electron transfer in carbon nanodot–graphene oxide nanocomposites // *J. Mater. Chem. C*, **2**, 2894 (2014).

[40] Li H., He X., Kang Z., Huang H., Liu Y., Liu J., Lian S., Tsang C. H. A., Yang X., Lee S. T., Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and

photocatalyst design // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 4430 (2010).

[41] Hu S.-L., Niu K.-Y., Sun J., Yang J., Zhao N.-Q., Du X.-W., One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation // *J. Mater. Chem.*, **19**, 484 (2009).

[42] Fang Y., Guo S., Li D., Zhu C., Ren W., Dong S., Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles // *ACS Nano*, **6**, 400 (2011).

[43] Mao X.-J., Zheng H.-Z., Long Y.-J., Du J., Hao J.-Y., Wang L.-L., Zhou D.-B., Study on the fluorescence characteristics of carbon dots // *Spectrochim. Acta, Part A*, **75**, 553 (2009).

[44] Bourlinos A. B., Zbořil R., Petr J., Bakandritsos A., Krysmann M., Giannelis E. P., Luminescent Surface Quaternized Carbon Dots // *Chem. Mater.*, **24**, 6 (2011).

[45] Srivastava S., Gajbhiye N. S., Carbogenic nanodots: photoluminescence and room-temperature ferromagnetism // *ChemPhysChem*, **12**, 2624 (2011).

[46] Das S. K., Liu Y., Yeom S., Kim D. Y., Richards C. I., Single-particle fluorescence intensity fluctuations of carbon nanodots // *Nano Lett.*, **14**, 620 (2014).

[47] Zhu B., Sun S., Wang Y., Deng S., Qian G., Wang M., Hu A., Preparation of carbon nanodots from single chain polymeric nanoparticles and theoretical investigation of the photoluminescence mechanism // *J. Mater. Chem. C*, **1**, 580 (2013).

[48] Zheng H., Wang Q., Long Y., Zhang H., Huang X., Zhu R., Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway // *Chem. Commun.*, **47**, 10650 (2011).

[49] Wang L., Zhu S.-J., Wang H.-Y., Qu S.-N., Zhang Y.-L., Zhang J.-H., Chen Q.-D., Xu H.-L., Han W., Yang B., Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots // *ACS Nano*, **8**, 2541 (2014).

[50] Yang S.-T., Cao L., Luo P. G., Lu F., Wang X., Wang H., Mezziani M. J., Liu Y., Qi G., Sun Y.-P., Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo // *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11308 (2009).

[51] Cao L., Wang X., Mezziani M. J., Lu F., Wang H., Luo P. G., Lin Y., Harruff B. A., Veca L. M., Murray D., Carbon dots for multiphoton bioimaging // *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11318 (2007).

[52] Wang Y., Anilkumar P., Cao L., Liu J.-H., Luo P. G., Tackett K. N., Sahu S., Wang P., Wang X., Sun Y.-P., Carbon dots of different composition and surface functionalization: cytotoxicity issues relevant to fluorescence cell imaging // *Exp. Biol. Med.*, **236**, 1231 (2011).

[53] Dong Y., Wang R., Li G., Chen C., Chi Y., Chen G., Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions // *Anal. Chem.*, **84**, 6220 (2012).

[54] Wang Y., Bao L., Liu Z., Pang D.-W., Aptamer biosensor based on fluorescence resonance energy transfer from upconverting phosphors to carbon nanoparticles for thrombin detection in human plasma // *Anal. Chem.*, **83**, 8130 (2011).

[55] Wang X., Cao L., Yang S. T., Lu F., Mezziani M. J., Tian L., Sun K. W., Bloodgood M. A., Sun Y. P., Bandgap-Like Strong Fluorescence in Functionalized Carbon Nanoparticles // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **122**, 5438 (2010).

[56] Yang S.-T., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P. G., Cao L., Mezziani M. J., Liu J.-H., Liu Y., Chen M., Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents // *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18110 (2009).

[57] Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene // *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).

[58] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).

[59] Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K., Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer // *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602 (2008).

[60] Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*, **321**, 385 (2008).

[61] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Z., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).

[62] Cai W., Zhu Y., Li X., Piner R. D., Ruoff R. S., Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes // *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123115 (2009).

[63] Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R. D., Colombo L., Ruoff R. S., Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive ElectrodesArticle link copied // *Nano Lett.*, **9**, 4359 (2009).

[64] Taghioskoui M., Trends in graphene research // *Mater. Today*, **12**, 34 (2009).

[65] Segal M., Selling graphene by the ton // *Nat. Nano*, **4**, 612 (2009).

[66] Fasolino A., Los J. H., Katsnelson M. I., Intrinsic ripples in graphene // *Nat. Mater.*, **6**, 858 (2007).

[67] Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Booth T. J., Roth S., The structure of suspended graphene sheets // *Nature*, **446**, 60 (2007).

[68] Stolyarova E., Rim K. T., Ryu S. M., Maultzsch J., Kim P., Brus L. E., Heinz T. F., Hybertsen M. S., Flynn G. W., High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **104**, 9209 (2007).

[69] Deshpande A., Bao W., Miao F., Lau C. N., LeRoy B. J., Spatially

resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂ // Phys. Rev. B, **79**, 205411 (2009).

[70] Zhang Y. B., Brar V. W., Girit C., Zettl A., Crommie M. F., Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene // Nat. Phys., **5**, 722 (2009).

[71] Teague M. L., Lai A. P., Velasco J., Hughes C. R., Beyer A. D., Bockrath M. W., Lau C. N., Yeh N. C., Evidence for strain-induced local conductance modulations in single-layer graphene on SiO₂ // Nano Lett., **9**, 2542 (2009).

[72] Xu K., Cao P., Heath J. R., Scanning tunneling microscopy characterization of the electrical properties of wrinkles in exfoliated graphene monolayers // Nano Lett., **9**, 4446 (2009).

[73] Bao W., Miao F., Chen Z., Zhang H., Jang W., Dames C., Lau C. N., Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes // Nat. Nanotechnol., **4**, 562 (2009).

[74] Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K., Iijima S., Direct evidence for atomic defects in graphene layers // Nature, **430**, 870 (2004).

[75] Meyer J. C., Girit C. O., Crommie M. F., Zettl A., Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene // Nature, **454**, 319 (2008).

[76] Lee Z., Jeon K. J., Dato A., Erni R., Richardson T. J., Frenklach M., Radmilovic V., Direct imaging of soft-hard interfaces enabled by graphene // Nano Lett., **9**, 3365 (2009).

[77] Meyer J. C., Kisielowski C., Erni R., Rossell M. D., Crommie M. F., Zettl A., Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes // Nano Lett., **8**, 3582 (2008).

[78] Girit C. O., Meyer J. C., Erni R., Rossell M. D., Kisielowski C., Yang L., Park C. H., Crommie M. F., Cohen M. L., Louie S. G., Zettl A., Graphene at the edge: stability and dynamics // Science, **323**, 1705 (2009).

[79] Jia X. T., Hofmann M., Meunier V., Sumpter B. G., Campos-Delgado J.,

Romo-Herrera J. M., Son H. B., Hsieh Y. P., Reina A., Kong J., Terrones M., Dresselhaus M. S., Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons // *Science*, **323**, 1701 (2009).

[80] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature*, **438**, 197 (2005).

[81] Zhang Y. B., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene // *Nature*, **438**, 201 (2005).

[82] Durkop T., Getty S. A., Cobas E., Fuhrer M. S., Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes // *Nano Lett.*, **4**, 35 (2004).

[83] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.*, **6**, 652 (2007).

[84] Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E. Y., Approaching ballistic transport in suspended graphene // *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 491 (2008).

[85] Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S. V., Stormer H. L., Zeitler U., Maan J. C., Boebinger G. S., Kim P., Geim A. K., Room-temperature quantum Hall effect in graphene // *Science*, **315**, 1379 (2007).

[86] Gusynin V. P., Sharapov S. G., Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146801 (2005).

[87] Peres N. M. R., Guinea F., Neto A. H. C., Electronic properties of disordered two-dimensional carbon // *Phys. Rev. B*, **73**, 125411 (2006).

[88] Miller D. L., Kubista K. D., Rutter G. M., Ruan M., de Heer W. A., First P. N., Stroscio J. A., Observing the quantization of zero mass carriers in graphene // *Science*, **324**, 924 (2009).

[89] Neto A. H. C., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K.,

The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).

[90] Apalkov V. M., Chakraborty T., Fractional Quantum Hall States of Dirac Electrons in Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 126801 (2006).

[91] Toke C., Jain J. K., SU(4) composite fermions in graphene: Fractional quantum Hall states without analog in GaAs // *Phys. Rev. B*, **75**, 245440 (2007).

[92] Du X., Skachko I., Duerr F., Luican A., Andrei E. Y., Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene // *Nature*, **462**, 192 (2009).

[93] Bolotin K. I., Ghahari F., Shulman M. D., Stormer H. L., Kim P., Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene // *Nature*, **462**, 196 (2009).

[94] Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Ponomarenko L. A., Jiang D., Geim A. K., Strong Suppression of Weak Localization in Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 016801 (2006).

[95] Katsnelson M. I., Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene // *Eur. Phys. J. B*, **51**, 157 (2006).

[96] Stander N., Huard B., Goldhaber-Gordon D., Evidence for Klein Tunneling in Graphene p - n Junctions // *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 026807 (2009).

[97] Van Lier G., Van Alsenoy C., Van Doren V., Geerlings P., Ab Initio Study of the Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene // *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 181 (2000).

[98] Reddy C. D., Rajendran S., Liew K. M., Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene // *Nanotechnology*, **17**, 864 (2006).

[99] Kudin K. N., Scuseria G. E., Yakobson B. I., C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations // *Phys. Rev. B*, **64**, 235406 (2001).

[100] Frank I. W., Tanenbaum D. M., Van Der Zande A. M., McEuen P. L.,

Mechanical properties of suspended graphene sheets // *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 2558 (2007).

[101] Poot M., Van Der Zant H. S. J., Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes // *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 063111 (2008).

[102] Dikin D. A., Stankovich S., Zimney E. J., Piner R. D., Dommett G. H. B., Evmenenko G., Nguyen S. T., Ruoff R. S., Preparation and characterization of graphene oxide paper // *Nature*, **448**, 457 (2007).

[103] Park S., Lee K. S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. T., Ruoff R. S., Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking // *ACS Nano*, **2**, 572 (2008).

[104] Park S., Dikin D. A., Nguyen S. T., Ruoff R. S., Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine // *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15801 (2009).

[105] Guo P., Song H. H., Chen X. H., Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.*, **11**, 1320 (2009).

[106] Chen H., Muller M. B., Gilmore K. J., Wallace G. G., Li D., Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper† // *Adv. Mater.*, **20**, 3557 (2008).

[107] Gusynin V. P., Sharapov S. G., Carbotte J. P., Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 256802 (2006).

[108] Peres N. M. R., The transport properties of graphene, **21**, 323201 (2009).

[109] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*, **320**, 1308 (2008).

[110] Mak K. F., Sfeir M. Y., Wu Y., Lui C. H., Misewich J. A., Heinz T. F., Measurement of the Optical Conductivity of Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **101**,

196405 (2008).

[111] Wang F., Zhang Y. B., Tian C. S., Girit C., Zettl A., Crommie M., Shen Y. R., Gate-variable optical transitions in graphene // *Science*, **320**, 206 (2008).

[112] George P. A., Strait J., Dawlaty J., Shivaraman S., Chandrashekhara M., Rana F., Spencer M. G., Ultrafast Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy of the Carrier Relaxation and Recombination Dynamics in Epitaxial Graphene [Click to copy article link](#) // *Nano Lett.*, **8**, 4248 (2008).

[113] Rana F., George P. A., Strait J. H., Dawlaty J., Shivaraman S., Chandrashekhara M., Spencer M. G., Carrier recombination and generation rates for intravalley and intervalley phonon scattering in graphene // *Phys. Rev. B*, **79**, 115447 (2009).

[114] Xia F., Mueller T., Lin Y.-M., Valdes-Garcia A., Avouris P., Ultrafast graphene photodetector // *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 839 (2009).

[115] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).

[116] Ferrari A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).

[117] Piscanec S., Lazzeri M., Mauri F., Ferrari A. C., Optical phonons of graphene and nanotubes // *Eur. Phys. J. Special Topics*, **148**, 159 (2007).

[118] Ni Z., Wang Y., Yu T., Shen Z., Raman spectroscopy and imaging of graphene // *Nano Res.*, **1**, 273 (2008).

[119] Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.*, **473**, 51 (2009).

[120] Rohrl J., Hundhausen M., Emtsev K. V., Seyller T., Graupner R., Ley L., Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001) // *Appl. Phys. Lett.*, **92**,

201918 (2008).

[121] Ni Z. H., Chen W., Fan X. F., Kuo J. L., Yu T., Wee A. T. S., Shen Z. X., Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate // *Phys. Rev. B*, **77**, 115416 (2008).

[122] Wang Y. Y., Ni Z. H., Yu T., Shen Z. X., Wang H. M., Wu Y. H., Chen W., Wee A. T. S., Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect // *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10637 (2008).

[123] Yan J., Zhang Y. B., Kim P., Pinczuk A., Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 166802 (2007).

[124] Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C., Mauri F., Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene // *Nat. Mater.*, **6**, 198 (2007).

[125] Robinson J. A., Wetherington M., Tedesco J. L., Campbell P. M., Weng X., Stitt J., Fanton M. A., Frantz E., Snyder D., VanMil B. L., Jernigan G. G., Myers-Ward R. L., Eddy C. R., Gaskill D. K., Correlating Raman Spectral Signatures with Carrier Mobility in Epitaxial Graphene: A Guide to Achieving High Mobility on the Wafer Scale // *Nano Lett.*, **9**, 2873 (2009).

[126] Yu C. H., Shi L., Yao Z., Li D. Y., Majumdar A., Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube // *Nano Lett.*, **5**, 1842 (2005).

[127] Berber S., Kwon Y. K., Tomanek D., Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000).

[128] Nika D. L., Pokatilov E. P., Askerov A. S., Balandin A. A., Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering // *Phys. Rev. B*, **79**, 155413 (2009).

[129] Guo Z., Zhang D., Gong X.-G., Thermal conductivity of graphene nanoribbons // *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 163103 (2009).

[130] Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N., Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 151911 (2008).

[131] Hsu I. K., Pows M. T., Bushmaker A., Aykol M., Shi L., Cronin S. B., Optical absorption and thermal transport of individual suspended carbon nanotube bundles // *Nano Lett.*, **9**, 590 (2009).

[132] Calizo I., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N., Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers // *Nano Lett.*, **7**, 2645 (2007).

[133] Cai W., Moore A. L., Zhu Y., Li X., Chen S., Shi L., Ruoff R. S., Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition // *Nano Lett.*, **10**, 1645 (2010).

[134] Seol J. H., Jo I., Moore A. L., Lindsay L., Aitken Z. H., Pettes M. T., Li X., Yao Z., Huang R., Broido D., Mingo N., Ruoff R. S., Shi L., Two-dimensional phonon transport in supported graphene // *Science*, **328**, 213 (2010).

[135] Elie A. G., Electroconductive hydrogels: synthesis, characterization and biomedical applications // *Biomaterials*, **31**, 2701 (2010).

[136] Yue K., Synthesis, properties, and biomedical applications of gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogels // *Biomaterials*, **73**, 254 (2015).

[137] Ullah F., Othman M. B., Javed F., Ahmad Z., Akil H. M., Classification, processing and application of hydrogels: A review // *Mater. Sci. Eng. C*, **57**, 414 (2015).

[138] Shalla A. H., Yaseen Z., Bhat M. A., Rangreez T. A., Maswal M., Recent review for removal of metal ions by hydrogels // *Sep. Sci. Technol.*, **54**, 89 (2019).

[139] Shalla A. H., Rangreez T. A., Rizvi M. A., Yaseen Z., Strength and Sorption Capacity Modulation of Carboxymethylcellulose Hydrogels in Presence of

Ester-Bonded Gemini Surfactants // *J. Mol. Liq.*, **238**, 215 (2017).

[140] Shalla A. H., Bhat M. A., Yaseen Z., Hydrogels for Removal of Recalcitrant Organic Dyes: A Conceptual Overview // *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 5938 (2018).

[141] Palmese L. L., Thapa R. K., Sullivan M. O., Kiick K. L., Hybrid Hydrogels for Biomedical Applications // *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **24**, 143 (2019).

[142] Wang Y., Coa Z., Wu J., Qiu C., Zhao Y., Shao F., Wang H., Zheng J., Huang G., Mechanically Robust, Ultrastretchable and Thermal Conducting Composite Hydrogels and its Biomedical Applications // *Chem. Eng. J.*, **360**, 231 (2019).

[143] Fang H., Wang J., Li L., Xu L., Wu Y., Wang Y., Fei X., Tian J., Li Y., A Novel High-Strength Poly(Ionic Liquid)/PVA Hydrogel Dressing for Antibacterial Applications // *Chem. Eng. J.*, **378**, 122043 (2019).

[144] Qu J., Zhao X., Liang Y., Xu Y., Ma P. X., Guo B., Degradable Conductive Injectable Hydrogels as Novel Antibacterial, Antioxidant Wound Dressings for Wound Healing // *Chem. Eng. J.*, **362**, 548 (2019).

[145] Wu Y., Chen Y. X., Yan J., Quinn D., Dong P., Sawyer S. W., Soman P., Fabrication of Conductive Gelatin Methacrylate-Polyaniline Hydrogels // *Acta Biomater.*, **33**, 122 (2016).

[146] Bredas J. L., Street G. B., Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers // *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985).

[147] MacDiarmid A., Chiang J., Richter A., Epstein A. J., Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers // *Synth. Met.*, **18**, 285 (1987).

[148] MacDiarmid A. G., Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581 (2001).

[149] Hodgson A. J., Gilmore K., Small C., Wallace G. G., Mackenzie I. L., Aoki T., Ogata N., Reactive Supramolecular Assemblies of Mucopolysaccharide,

Polypyrrole and Protein as Controllable Biocomposites for a New Generation of “Intelligent Biomaterials” // *Supramol. Sci.*, **1**, 77 (1994).

[150] Gaharwar A. K., Peppas N. A., Khademhosseini A., Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications // *Biotechnol. Bioeng.*, **111**, 441 (2014).

[151] Choi S., Han S. I., Kim D., Hyeon T., Kim D.-H., High-Performance Stretchable Conductive Nanocomposites: Materials, Processes, and Device Applications // *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1566 (2018).

[152] Smart S., Cassady A., Lu G., Martin D., The Biocompatibility of Carbon Nanotubes // *Carbon*, **44**, 1034 (2006).

[153] Hussain M., Kabir M., Sood A., On the Cytotoxicity of Carbon Nanotubes // *Curr. Sci.*, **96**, 664 (2009).

[154] Wu Y., Wang L., Guo B., Ma P. X., Interwoven Aligned Conductive Nanofiber Yarn/Hydrogel Composite Scaffolds for Engineered 3D Cardiac Anisotropy // *ACS Nano*, **11**, 5646 (2017).

[155] Wu Y., Wang L., Guo B., Shao Y., Ma P. X., Electroactive Biodegradable Polyurethane Significantly Enhanced Schwann Cells Myelin Gene Expression and Neurotrophin Secretion for Peripheral Nerve Tissue Engineering // *Biomaterials*, **87**, 18 (2016).

[156] Xie M., Wang L., Guo B., Wang Z., Chen Y. E., Ma P. X., Ductile Electroactive Biodegradable Hyperbranched Polylactide Copolymers Enhancing Myoblast Differentiation // *Biomaterials*, **71**, 158 (2015).

[157] Li L., Ge J., Wang L., Guo B., Ma P. X., Electroactive Nanofibrous Biomimetic Scaffolds by Thermally Induced Phase Separation // *J. Mater. Chem. B*, **2**, 6119 (2014).

[158] O’Connor T. F., Rajan K. M., Printz A. D., Lipomi D. J., Towards Organic Electronics with Properties Inspired by Biological Tissue // *J. Mater. Chem. B*, **3**, 4947 (2015).

[159] Sun K. H., Liu Z., Liu C. J., Yu T., Shang T., Huang C., Zhou M., Liu C., Ran F., Li Y., Shi Y., Pan L. J., Evaluation of In Vitro and In Vivo Biocompatibility of a Myoinositol Hexakisphosphate Gellated Polyaniline Hydrogel in a Rat Model // *Sci. Rep.*, **6**, 23931 (2016).

[160] Zozoulenko G. V., Singh A., Singh S. K., Gueskine V., Crispin X., Berggren M., Polarons, Bipolarons and Absorption Spectroscopy of PEDOT // *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 83 (2019).

[161] Stejskal J., Conducting Polymer Hydrogels // *Chem. Pap.*, **71**, 269 (2017).

[162] Mawad D., Lauto A., Wallace G. G., Conductive Polymer Hydrogels in Polymeric Hydrogels as Smart Biomaterials // In: Kalia S. (Ed.), Springer International Publishing, Cham, **19** (2016).

[163] Ido Y., Takahashi D., Sasaki M., Nagamine K., Miyake T., Jasinski P., Nishizawa M., Conducting Polymer Microelectrodes Anchored to Hydrogel Films // *ACS Macro Lett.*, **1**, 400 (2012).

[164] Pan L., Yu G., Zhai D., Lee H. R., Zhao W., Liu N., Wang H., Tee B. C.-K., Shi Y., Cui Y., Bao Z., Hierarchical Nanostructured Conducting Polymer Hydrogel with High Electrochemical Activity // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **109**, 9287 (2012).

[165] Hoffman A. S., Hydrogels for Biomedical Applications // *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64**, 18 (2002).

[166] Kakuta T., Takashima Y., Nakahata M., Otsubo M., Yamaguchi H., Harada A., Preorganise Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups // *Adv. Mater.*, **25**, 2849 (2013).

[167] Tuncaboylu D. C., Sari M., Oppermann W., Okay O., Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions // *Macromolecules*, **44**, 4997 (2011).

[168] Gonzalez M. A., Simon J. R., Ghoorchian A., Scholl Z., Lin S., Rubinstein M., Marszalek P., Chilkoti A., Lopez G. P., Zhao X., Strong, Tough, Stretchable and Self-Adhesive Hydrogels from Intrinsically Unstructured Proteins // *Adv. Mater.*, **29**, 1604743 (2017).

[169] Liu M., Wang S., Jiang L., Nature Inspired Superwettability Systems // *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17036 (2017).

[170] Baheiraei N., Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of a Novel Electroactive and Biodegradable Polyurethane for Cardiac Tissue Engineering Application // *Mater. Sci. Eng. C Mater.*, **44**, 24 (2014).

[171] Wang Q., Wang Q., Teng W., Injectable, Degradable, Electroactive Nanocomposite Hydrogels Containing Conductive Polymer Nanoparticles for Biomedical Applications // *Int. J. Nanomed.*, **11**, 131 (2016).

[172] Guo B. L., Glavas L., Albertsson A. C., Biodegradable and Electrically Conducting Polymers for Biomedical Applications // *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1263 (2013).

[173] Green R. A., Hassarati R. T., Goding J. A., Baek S., Lovell N. H., Martens P. J., Warren L. A. P., Conductive Hydrogels: Mechanically Robust Hybrids for Use as Biomaterials // *Macromol. Biosci.*, **12**, 494 (2012).

[174] Xu S., Deng L., Zhang J., Yin L., Dong A., Composites of Electrospun-Fibers and Hydrogels: A Potential Solution to Current Challenges in Biological and Biomedical Field // *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **104**, 640 (2016).

[175] Engler A. J., Sen S., Sweeney H. L., Discher D. E., Matrix Elasticity Directs Stem Cell Lineage Specification // *Cell*, **126**, 677 (2006).

[176] Humpolicek P., Kasparikova V., Saha P., Stejskal J., Biocompatibility of Polyaniline // *Synth. Met.*, **162**, 722 (2012).

[177] Li L. C., Ge J., Ma P. X., Guo B. L., Injectable Conducting Interpenetrating Polymer Network Hydrogels from Gelatin-Graft-Polyaniline and Oxidized Dextran with Enhanced Mechanical Properties // *RSC Adv.*, **5**, 92490

(2015).

[178] Teixeira L. S. M., Patterson J., Pluyten F., Skeletal Tissue Regeneration: Where Can Hydrogels Play a Role? // *Int. Orthop.*, **38**, 1861 (2014).

[179] Mawad D., Single A., Component Conducting Polymer Hydrogel as a Scaffold for Tissue Engineering // *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2692 (2012).

[180] Vidal F., Plesse C., Aubert P. H., Beouch L., Tran-Van F., Palaprat G., Verge P., Yammine P., Citerin J., Kheddar A., Sauques L., Chevrot C., Teyssie D., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Containing Semi-Interpenetrating Polymer Networks: A Versatile Concept for the Design of Optical or Mechanical Electroactive Devices // *Polym. Int.*, **59**, 313 (2010).

[181] Balint R., Cassidy N. J., Cartmell S. H., Conductive Polymers: Towards a Smart Biomaterial for Tissue Engineering // *Acta Biomater.*, **10**, 2341 (2014).

[182] Kim J. Y., Kwon M. H., Min Y. K., Won S. K., Ihm D. W., Self-Assembly and Crystalline Growth of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanofilms // *Adv. Mater.*, **19**, 3501 (2007).

[183] D'Arcy J. M., El-Kady M. F., Khine P. P., Zhang L., Lee S. H., Davis N. R., Liu D. S., Yeung M. T., Kim S. Y., Turner C. L., Lech A. T., Hammond P. T., Kaner R. B., Vapor-Phase Polymerization of Nanofibrillar Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) for Supercapacitors // *ACS Nano*, **8**, 1500 (2014).

[184] Gueye M.N., Carella A., Massonnet N., Yvenou E., Brenet S., Faure-Vincent J., Pouget S., Rieutord F., Okuno H., Benayad A., Demadrille R., Structure and dopant engineering in PEDOT thin films: practical tools for a dramatic conductivity enhancement // *Chem. Mater.*, **28**, 10, 3462–3468 (2016).

[185] Cho B., Park K.S., Baek J., Oh H.S., Koo Y.E., Lee M.M., Single-crystal poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity // *Nano Lett.*, **14**, 6, 3321–3327 (2014).

[186] Shown I., Ganguly A., Chen L.-C., Chen K.-H., Conducting polymer-based flexible supercapacitor // *Energy Sci. Eng.*, **3**, 2–26 (2015).

[187] Kroon R., Mengistie D.A., Kiefer D., Hynynen J., Ryan J.D., Liyang Y., Müller C., Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships // *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 6147–6164 (2016).

[188] Wei Q., Mukaida M., Kirihara K., Naitoh Y., Ishida T., Recent progress on PEDOT based thermoelectric materials // *Materials*, **8**, 732–750 (2015).

[189] Yuk H., Lu B., Zhao X., Hydrogel bioelectronics // *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1642–1667 (2019).

[190] Feig V.R., Tran H., Lee M., Bao Z., Mechanically tunable conductive interpenetrating network hydrogels that mimic the elastic moduli of biological tissue // *Nat. Commun.*, **9**, 2740 (2018).

[191] Lee Y.Y., Kang H.-Y., Gwon S.H., Choi G.M., Lim S.-M., Sun J.-Y., Joo Y.-C., A strain-insensitive stretchable electronic conductor: PEDOT:PSS /acrylamide organogels // *Adv. Mater.*, **28**, 1636–1643 (2016).

[192] Warren H., Panhuis M.I.H., Electrically conducting PEDOT:PSS — gellan gum hydrogels // *MRS Proc.*, **1569**, 219–223 (2013).

[193] Goding J., Gilmour A., Martens P., Poole-Warren L., Green R., Interpenetrating conducting hydrogel materials for neural interfacing electrodes // *Adv. Healthc. Mater.*, **6**, 1601177 (2017).

[194] Bayer A.G., *Eur. Patent*, **440**, 957 (1991).

[195] Kirchmeyer S., Reuter K., Scientific importance, properties and growing applications of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) // *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005).

[196] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R., Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future // *Adv. Mater.*, **12**, 481–494 (2000).

[197] Yin H.-E., Huang F.-H., Chin W.-Y., Hydrophobic and flexible conductive films consisting of PEDOT:PSS-PBA /fluorine-modified silica and their

performance in weather stability // *J. Mater. Chem.*, **22**, 14042 (2012).

[198] Heuer R.W., Wehermann R., Kirchmeyer S., Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene sulfonate) // *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 89–94 (2002).

[199] Jonas F., Crafft W., Muys B., Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties // *Macromol. Symp.*, **100**, 169–173 (1995).

[200] De Paoli M.-A., Casalbore-Miceli G., Girotto E.M., Gazotti W.A., All polymeric solid state electrochromic devices // *Electrochim. Acta*, **44**, 2983–2991 (1999).

[201] Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R., Heeger A. J., Synthetic metals polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode // *Synth. Met.*, **87**, 171 (1997).

[202] Ouyang J., Chu C.-W., Chen F.-C., Xu Q., Yang Y., High-conductivity poly(3,4–ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices // *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 203–208 (2005).

[203] Yoshika Y., Jabbour G. E., Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers // *Synth. Met.*, **156**, 779–783 (2006).

[204] Huang L., Hu J., Lang L., Wang X., Zhang P., Jing X., Wang X., Chen X., Lelkes P. I., MacDiarmid A. G., Synthesis and characterization of electroactive and biodegradable ABA block copolymer of polylactide and aniline pentamer // *Biomaterials*, **28**, 1741–1751 (2007).

[205] Wang H.-J., Ji L.-W., Li D.-F., Wang J.-Y., Characterization of nanostructure and cell compatibility of polyaniline films with different dopant acids // *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2671–2677 (2008).

[206] Bober P., Humpolíček P., Pacherník J., Stejskal J., Lindfors T., Conducting polyaniline based cell culture substrate for embryonic stem cells and embryoid bodies // *RSC Adv.*, **5**, 50328–50335 (2015).

[207] Batisse N., Piñero E. R., A self-standing hydrogel neutral electrolyte for high voltage and safe flexible supercapacitors // *J. Power Sources*, **348**, 168–174 (2017).

[208] Momma K., Izumi F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276 (2011).

[209] Yin W.-J., Shi T., Yan Y., Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance // *Adv. Mater.*, **26**, 4653–4658 (2014).

[210] Mitzi D. B., Introduction: Perovskites // *Chem. Rev.*, **119**, 3033–3050 (2019).

[211] Mitzi D. B., Chondroudis K., Kagan C. R., Design, Structure, and Optical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore // *Inorg. Chem.*, **38**, 6246–6256 (1999).

[212] Liu C., Huhn W., Du K.-Z., Vazquez-Mayagoitia A., Dirkes W., You W., Kanai Y., Mitzi D. B., Blum V., Tunable Semiconductors: Control over Carrier States and Excitations in Layered Hybrid Organic-Inorganic Perovskites // *Phys. Rev. Lett.*, **121**, 146401 (2018).

[213] Ema K., Inomata M., Kato Y., Kunugita H., Era M., Nearly Perfect Triplet-Triplet Energy Transfer from Wannier Excitons to Naphthalene in Organic-Inorganic Hybrid Quantum-Well Materials // *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 257401 (2008).

[214] Braun M., Tuffentsammer W., Wachtel H., Wolf H. C., Tailoring of energy levels in lead chloride based layered perovskites and energy transfer between the organic and inorganic planes // *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 157–164 (1999).

[215] Passarelli J. V., Fairfield D. J., Sather N. A., Hendricks M. P., Sai H., Stern C. L., Stupp S. I., Enhanced Out-of-Plane Conductivity and Photovoltaic Performance in $n = 1$ Layered Perovskites through Organic Cation Design // *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7313–7323 (2018).

[216] Saparov B., Mitzi D. B., Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design // *Chem. Rev.*, **116**, 4558–4596 (2016).

[217] Cortecchia D., Soci C., Cametti M., Petrozza A., Rossi M.-R., Crystal Engineering of a Two-Dimensional Lead-Free Perovskite with Functional Organic Cations by Second-Sphere Coordination // *ChemPlusChem*, **82**, 681 (2017).

[218] Leguy A. M. A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M. I., Weber O. J., Azarhoosh P., van Schilfgaarde M., Weller M. T., Bein T., Nelson J., Docampo P., Barnes P. R. F., Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells // *Chem. Mater.*, **27**, 3397–3407 (2015).

[219] Christians J. A., Miranda Herrera P. A., Kamat P. V., Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air // *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1530–1538 (2015).

[220] Habisreutinger S. N., Leijtens T., Eperon G. E., Stranks S. D., Nicholas R. J., Snaith H. J., Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells // *Nano Lett.*, **14**, 5561–5568 (2014).

[221] Leijtens T., Eperon G. E., Noel N. K., Habisreutinger S. N., Petrozza A., Snaith H. J., Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500963 (2015).

[222] Boyd C. C., Cheacharoen R., Leijtens T., McGehee M. D., Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics // *Chem. Rev.*, **119**, 3418–3451 (2019).

[223] Okpala C. C., The benefits and applications of nanocomposites // *Int. J. Adv. Eng. Tech.*, **12**, 18 (2014).

[224] Kipkorir A., Dubose J., Cho J., Kamat P. V., CsPbBr₃–CdS heterostructure: stabilizing perovskite nanocrystals for photocatalysis // *Chem. Sci.*, **12**, 14815–14825 (2021).

[225] Chen W., Hao J., Hu W., Zang Z., Tang X., Fang L., Niu T., Zhou M.,

Enhanced Stability and Tunable Photoluminescence in Perovskite CsPbX₃/ZnS Quantum Dot Heterostructure // *Small*, **13**, 1604085 (2017).

[226] Qin H., Niu Y., Meng R., Lin X., Lai R., Fang W., Peng X., Single-Dot Spectroscopy of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals: Nonblinking and Correlation with Ensemble Measurements // *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 179–187 (2014).

[227] Liu S., Defilippo A. R., Balasubramanian M., Liu Z., Wang G., Chen Y.-S., Chariton S., Prakapenka V., Luo X., Zhao L., Martin J. S., Lin Y., Yan Y., Ghose S. K., Tyson T. A., High-Resolution In-Situ Synchrotron X-Ray Studies of Inorganic Perovskite CsPbBr₃: New Symmetry Assignments and Structural Phase Transitions // *Adv. Sci.*, **8**, 2003046 (2021).

[228] Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I., Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals // *Science*, **358**, 745–750 (2017).

[229] Liao C. S., Zhao Q. Q., Zhao Y. Q., Yu Z. L., Zhou H., He P. B., Yang J. L., Cai M. Q., First-principles investigations of electronic and optical properties in the MoS₂/CsPbBr₃ heterostructure // *J. Phys. Chem. Solids*, **135**, 109060 (2019).

[230] Zhang Q., Deng X., Tan C., Zhou Y., Chen X., Bai X., Li J., Tang B., Li S., Lin H., Gamma-phase CsPbBr₃ perovskite nanocrystals/polymethyl methacrylate electrospun nanofibrous membranes with superior photo-catalytic property // *J. Chem. Phys.*, **153**, 24703 (2020).

[231] Klejna S., Structural and electronic properties of multifunctional carbon composites of organometal halide perovskites // *J. Mater. Chem. A*, **7**, 25020–25031 (2019).

[232] Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A., Kovalenko M. V., Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut // *Nano Lett.*, **15**, 3692–

3696 (2015).

[233] Makarov N. S., Guo S., Isaienko O., Liu W., Robel I., Klimov V. I., Spectral and Dynamical Properties of Single Excitons, Biexcitons, and Trions in Cesium-Lead-Halide Perovskite Quantum Dots // *Nano Lett.*, **16**, 2349–2362 (2016).

[234] Huang H., Polavarapu L., Sichert J. A., Susa A. S., Urban A. S., Rogach A. L., Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications // *NPG Asia Mater.*, **8**, e328-e328 (2016).

[235] Pan A., Ma X., Huang S., Wu Y., Jia M., Shi Y., Liu Y., Wangyang P., He L., Liu Y., CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystal Grown on MXene Nanosheets for Enhanced Photoelectric Detection and Photocatalytic CO₂ Reduction // *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 6590–6597 (2019).

[236] Ma K., Du X. Y., Zhang Y. W., Chen S., In situ fabrication of halide perovskite nanocrystals embedded in polymer composites via microfluidic spinning microreactors // *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9398–9404 (2017).

[237] Yin W. J., Shi T., Yan Y., Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory // *J. Phys. Chem. C*, **119**, 5253–5264 (2015).

[238] Du J., Yang X., Duan J., Wang Y., Tang Q., Tailoring all-inorganic cesium lead halide perovskites for robust triboelectric nanogenerators // *Nano Energy*, **70**, 104514 (2020).

[239] Ding R., Zhang X., Chen G., Wang H., Kishor R., Xiao J., Gao F., Zeng K., Chen X., Sun X. W., Zheng Y., High-performance piezoelectric nanogenerators composed of formamidinium lead halide perovskite nanoparticles and poly(vinylidene fluoride), **37**, 126–135 (2017).

[240] Eames C., Frost J. M., Barnes P. R. F., O'Regan B. C., Walsh A., Islam M. S., Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells // *Nat. Commun.*, **6**, 7497 (2015).

[241] Yun J. S., Seidel J., Kim J., Soufiani A. M., Huang S. J., Lau J., Jeon N.

J., Seok S. I., Green M. A., Ho-Baillie A., Critical role of grain boundaries for ion migration in formamidinium and methylammonium lead halide perovskite solar cells // *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600330 (2016).

[242] Wu X., Yu H., Cao J., Unraveling the origin of resistive switching behavior in organolead halide perovskite based memory devices // *AIP Adv.*, **10**, 085202 (2020).

[243] Li D., Wu H., Cheng H.-C., Wang G., Huang Y., Duan X., Electronic and Ionic Transport Dynamics in Organolead Halide Perovskites // *ACS Nano*, **10**, 6933–6941 (2016).

[244] Pisoni A., Jaćimović J., Barišić O.S., Spina M., Gaál R., Forró L., Horváth E., Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2488–2492 (2014).

[245] Bi F., Markov S., Wang R., Kwok Y., Zhou W., Liu L., Zheng X., Chen G., Yam C., Enhanced Photovoltaic Properties Induced by Ferroelectric Domain Structures in Organometallic Halide Perovskites // *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11151–11158 (2017).

[246] G. R. Berdiyrov; F. El-Mellouhi; M. E. Madjet; F. H. Alharbi; S. N. Rashkeev, Electronic transport in organometallic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: The role of organic cation orientations // *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 053901 (2016).

[247] Brivio F., Butler K.T., Walsh A., Schilfgaarde M., Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers // *Phys. Rev. B*, **89**, 155204 (2014).

[248] Liu X., Wang C., Lyu L., Wang C., Xiao Z., Bi C., Huang J., Gao Y., Electronic structures at the interface between Au and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 896-902 (2015).

[249] Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K., Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets // *Nano Lett.* **7**, 11, 3499–3503 (2007).

[250] Bhaskaram D.S., Govindaraj G., Carrier Transport in Reduced Graphene Oxide Probed Using Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C* **122**, 19, 10303–10308 (2018).

[251] Pinto N., McNaughton B., Minicucci M., Milošević M.V., Perali A., Electronic Transport Mechanisms Correlated to Structural Properties of a Reduced Graphene Oxide Sponge // *Nanomaterials* **11**, 10, 2503 (2021).

[252] Tao S., Zhang X., Gao Z., Chen T.-Y., Min H., Yang H., Chen H.-Y., Shen X., Wang J., Yang H., Dynamic Electronic and Ionic Transport Actuated by Cobalt-Doped MoSe₂/rGO for Superior Potassium-Ion Batteries // *Small* **19**, 2304200 (2023).

[253] Chen J., Peng Q., Thundat T., Zeng H., Stretchable, Injectable, and Self-Healing Conductive Hydrogel Enabled by Multiple Hydrogen Bonding toward Wearable Electronics // *Chem. Mater.* **31**, 12, 4553–4563 (2019).

[254] Shi Y., Ma C., Peng L., Yu G., Conductive “Smart” Hybrid Hydrogels with PNIPAM and Nanostructured Conductive Polymers // *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1219-1225 (2015).

[255] Wang Y., Shi Y., Pan L., Ding Y., Zhao Y., Li Y., Shi Y., Yu G., Dopant-Enabled Supramolecular Approach for Controlled Synthesis of Nanostructured Conductive Polymer Hydrogels // *Nano Lett.* **15**, 11, 7736–7741 (2015).

[256] Ing N. L., Spencer R. K., Luong S. H., Nguyen H. D., Hochbaum A. I., Electronic Conductivity in Biomimetic α -Helical Peptide Nanofibers and Gels // *ACS Nano* **12**, 3, 2652–2661 (2018).

[257] Zhu R., Sun P., Cui G., Zhao J., Yu Y., Engineering Interconnected Nanofluidic Channel in a Hydrogel Supernetwork toward K⁺ Ion Accelerating Transport and Efficient Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 19, 25246–25255 (2024).

[258] Pustilnik M., Glazman L., Kondo effect in quantum dots // *J. Phys.:*

Condens. Matter **16**, R513 (2004).

[259] Siddiqui L., Ghosh A. W., Datta S., Phonon runaway in carbon nanotube quantum dots // Phys. Rev. B **76**, 085433 (2007).

[260] Bischoff D., Eich M., Zilberberg O., Rössler C., Ihn T., Ensslin K., Measurement Back-Action in Stacked Graphene Quantum Dots // Nano Lett. **15**, 9, 6003–6008 (2015).

[261] Ray S., Saha A., Jana N. R., Sarkar R., Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application // J. Phys. Chem. C, **113**, 18546 (2009).

[262] Tian L., Ghosh D., Chen W., Pradhan S., Chang X., Chen S., Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot // Chem. Mater., **21**, 2803 (2009).

[263] Qiao Z.-A., Wang Y., Gao Y., Li H., Dai T., Liu Y., Huo Q., Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation // Chem. Commun., **46**, 8812 (2010).

[264] Dong Y., Zhou N., Lin X., Lin J., Chi Y., Chen G., Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon // Chem. Mater., **22**, 5895 (2010).

[265] Peng H., Travas-Sejdic J., Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates // Chem. Mater., **21**, 5563 (2009).

[266] Shen L., Zhang L., Chen M., Chen X., Wang J., The production of pH-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging // Carbon, **55**, 343 (2013).

[267] Zhou J., Booker C., Li R., Zhou X., Sham T.-K., Sun X., Ding Z., An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) // J. Am. Chem. Soc., **129**, 744 (2007).

[268] Shinde D. B., Pillai V. K., Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes // *Chem.–Eur. J.*, **18**, 12522 (2012).

[269] Zheng L., Chi Y., Dong Y., Lin J., Wang B., Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite // *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4564 (2009).

[270] Ming H., Ma Z., Liu Y., Pan K., Yu H., Wang F., Kang Z., Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property // *Dalton Trans.*, **41**, 9526 (2012).

[271] Deng J., Lu Q., Mi N., Li H., Liu M., Xu M., Tan L., Xie Q., Zhang Y., Yao S., Electrochemical synthesis of carbon nanodots directly from alcohols // *Chem.–Eur. J.*, **20**, 4993 (2014).

[272] Li X., Wang H., Shimizu Y., Pyatenko A., Kawaguchi K., Koshizaki N., Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents // *Chem. Commun.*, **47**, 932 (2011).

[273] Zhu H., Wang X., Li Y., Wang Z., Yang F., Yang X., Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties // *Chem. Commun.*, **5118** (2009).

[274] Zhai X., Zhang P., Liu C., Bai T., Li W., Dai L., Liu W., Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis // *Chem. Commun.*, **48**, 7955 (2012).

[275] Liu Y., Xiao N., Gong N., Wang H., Shi X., Gu W., Ye L., One-Step Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Green Luminescent Carbon Dots as Optical Nanoprobes // *Carbon*, **68**, 258 (2014).

[276] Hu B., Wang K., Wu L., Yu S. H., Antonietti M., Titirici M. M., Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass // *Adv. Mater.*, **22**, 813 (2010).

[277] Titirici M.-M., Antonietti M., Chemistry and materials options of

sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization // *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 103 (2010).

[278] Yang Z.-C., Wang M., Yong A. M., Wong S. Y., Zhang X.-H., Tan H., Chang A. Y., Li X., Wang J., Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate // *Chem. Commun.*, **47**, 11615 (2011).

[279] Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B., Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging // *Angew. Chem., Int. Ed.*, **125**, 4045 (2013).

[280] Yang Y., Cui J., Zheng M., Hu C., Tan S., Xiao Y., Yang Q., Liu Y., One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan // *Chem. Commun.*, **48**, 380 (2012).

[281] Zhang Z., Hao J., Zhang J., Zhang B., Tang J., Protein as the source for synthesizing fluorescent carbon dots by a one-pot hydrothermal route // *RSC Adv.*, **2**, 8599 (2012).

[282] Sahu S., Behera B., Maiti T. K., Mohapatra S., Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents // *Chem. Commun.*, **48**, 8835 (2012).

[283] Shelton J. C., Patil H. R., Blakely J. M., Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition // *Surf. Sci.*, **43**, 493 (1974).

[284] Eizenberg M., Blakely J. M., Carbon interaction with nickel surfaces: Monolayer formation and structural stability // *J. Chem. Phys.*, **71**, 3467 (1979).

[285] Eizenberg M., Blakely J. M., Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) // *Surf. Sci.*, **82**, 228 (1979).

[286] Hamilton J. C., Blakely J. M., Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co // *Surf. Sci.*, **91**, 199 (1980).

[287] Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., De Heer W. A., Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // *Science*, **312**, 1191 (2006).

[288] Heer W. A., Berger C., Wu X., First P. N., Conrad E. H., Li X., Li T., Sprinkle M., Hass J., Sadowski M. L., Potemski M., Martinez G., Epitaxial graphene // *Solid State Commun.*, **143**, 92 (2007).

[289] Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // *Nat. Mater.*, **8**, 203 (2009).

[290] Li X. S., Cai W. W., Colombo L., Ruoff R. S., Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling // *Nano Lett.*, **9**, 4268 (2009).

[291] Lu X. K., Yu M. F., Huang H., Ruoff R. S., Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets // *Nanotechnology*, **10**, 269 (1999).

[292] Lu X. K., Huang H., Nemchuk N., Ruoff R. S., Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching // *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 193 (1999).

[293] Zhang Y. B., Small J. P., Pontius W. V., Kim P., Fabrication and Electric Field Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 3 (2005).

[294] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z. Y., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563 (2008).

[295] Dato A., Radmilovic V., Lee Z. H., Phillips J., Frenklach M., Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets // *Nano Lett.*, **8**, 2012 (2008).

[296] Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z., Xu S., Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method // *Carbon*, **48**, 255 (2010).

[297] Brodie B. C., Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide // *Ann. Chim. Phys.*, **59**, 466 (1960).

[298] Staudenmaier L., Process for the preparation of graphite acid // *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898).

[299] Hummers W. S., Offeman R. E., Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).

[300] Boehm H. P., Eckel M., Scholz W., Investigations on graphite oxide V. On the formation mechanism of graphite oxide // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **353**, 236 (1967).

[301] Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // *Langmuir* **24**, 10560 (2008).

[302] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon* **45**, 1558 (2007).

[303] Wang G. X., Yang J., Park J., Gou X. L., Wang B., Liu H., Yao J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets // *J. Phys. Chem. C* **112**, 8192 (2008).

[304] Si Y., Samulski E. T., Synthesis of Water Soluble Graphene // *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008).

[305] Dua V., Surwade S. P., Ammu S., Agnihotra S. R., Jain S., Roberts K. E., Park S., Ruoff R. S., Manohar S. K., All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2154 (2010).

[306] Zhou M., Wang Y. L., Zhai Y. M., Zhai J. F., Ren W., Wang F. A.,

Dong S. J., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films // *Chem.* **15**, 6116 (2009).

[307] Shi Y., Peng L., Yu G., Nanostructured conducting polymer hydrogels for energy storage applications // *Nanoscale*, **7**, 12796–12806 (2015).

[308] Shi Y., Ma C., Peng L., Yu G., Conductive “smart” hybrid hydrogels with PNIPAM and nanostructured conductive polymers // *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1219–1225 (2015).

[309] Abidian M. R., Martin D. C., Multifunctional nanobiomaterials for neural interfaces // *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 573–585 (2009).

[310] Dai T., Qing X., Lu Y., Xia Y., Conducting hydrogels with enhanced mechanical strength // *Polymer*, **50**, 5236–5241 (2009).

[311] Kim B. C., Spinks G. M., Wallace G. G., John R., Electro-formation of conducting polymers in hydrogel support matrix // *Polymer*, **41**, 1783–1790 (2000).

[312] Ghosh S., Rasmusson J., Inganas O., Conductivity in conjugated polymer blends: Ionic crosslinking in blends of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(styrenesulfonate) and poly(vinylpyrrolidone) // *Adv. Mater.*, **10**, 1097–1099 (1998).

[313] Mano N., Yoo J. E., Tarver J., Loo Y.-L., Heller A., An electron-conducting crosslinked polyaniline-based redox hydrogel, formed in one step at pH 7.2, wires glucose oxidase // *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7006–7007 (2007).

[314] Dai T., Jia Y., Supramolecular hydrogels of polyaniline-poly(styrene sulfonate) prepared in concentrated solutions // *Polymer*, **52**, 2550–2558 (2011).

[315] Siddhanta S. K., Gangopadhyay R., Conducting polymer gel formation of a novel semi-IPN from polyaniline and crosslinked poly(2-acrylamido-2-methyl propanesulphonic acid) // *Polymer*, **46**, 2993–3000 (2005).

[316] Tang Q., Lin J., Wu J., Zhang C., Hao S., Two-steps synthesis of a poly(acrylate–aniline) conducting hydrogel with an interpenetrated networks

structure // *Carbohydr. Polym.*, **67**, 332–336 (2007).

[317] Srinivasan A., Roche J., Ravaine V., Kuhn A., Synthesis of conducting asymmetric hydrogel particles showing autonomous motion // *Soft Matter*, **11**, 3958–3962 (2015).

[318] Bajpai A. K., Bajpai J., Soni S. N., Designing polyaniline (PANI) and polyvinyl alcohol (PVA) based electrically conductive nanocomposites: preparation, characterization and blood compatible study // *J. Macromol. Sci. Part A*, **46**, 774–782 (2009).

[319] Li Q., Wu J., Tang Z., Xiao Y., Huang M., Lin J., Application of poly(acrylic acid-gelatin)/polypyrrole gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell // *Electrochim. Acta*, **55**, 2777–2781 (2010).

[320] Zhou S., Wang M., Chen X., Xu F., Facile template synthesis of microfibrillated cellulose/polypyrrole/silver nanoparticles hybrid aerogels with electrical conductive and pressure responsive properties // *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 3346–3354 (2015).

[321] Dai T., Qing X., Zhou H., Shen C., Wang J., Lu Y., Mechanically strong conducting hydrogels with special double-network structure // *Synth. Met.*, **160**, 791–796 (2010).

[322] Cheong G.L. M., Lim K.S., Jakubowicz A., Martens P.J., Poole-Warren L.A., Green R.A., Conductive hydrogels with tailored bioactivity for implantable electrode coatings // *Acta Biomater.*, **10**, 1216–1226 (2014).

[323] Sasaki M., Karikkineth B.B., Nagamine K., Kaji H., Torimitsu K., Nishizawa M., Highly conductive stretchable and biocompatible electrode-hydrogel hybrids for advanced tissue engineering // *Adv. Healthc. Mater.*, **3**, 1919–1927 (2014).

[324] Karbarz M., Gniadek M., Donten M., Stojek Z., Intra-channel modification of environmentally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with polyaniline using interphase synthesis // *Electrochem. Commun.*, **13**, 714–718

(2011).

[325] Wu Y., Chen Y.X., Yan J., Yang S., Dong P., Soman P., Fabrication of conductive polyaniline hydrogel using porogen leaching and projection microstereolithography // *J. Mater. Chem. B*, **3**, 5352–5360 (2015).

[326] Tao Y., Zhao J.X., Wu C.X., Polyacrylamide hydrogels with trapped sulfonated polyaniline // *Eur. Polym. J.*, **41**, 1342–1349 (2005).

[327] Valencia L.E., Pérez Martínez C.J., del Castillo Castro T., Castillo Ortega M.M., Encinas J.C., Chemical polymerization of pyrrole in the presence of L-serine or L-glutamic acid: electrically controlled amoxicillin release from composite hydrogel // *J. Appl. Polym. Sci.*, **132** (2015).

[328] Brahim S., Narinesingh D., G-Elie A., Synthesis and hydration properties of pH-sensitive p(HEMA)-based hydrogels containing 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate // *Biomacromolecules*, **4**, 497–503 (2003).

[329] Aouada F.A., Guilherme M.R., Campese G.M., Girotto E.M., Rubira A.F., Muniz E.C., Electrochemical and mechanical properties of hydrogels based on conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) and PAAm // *Polym. Test.*, **25**, 158–165 (2006).

[330] Saidaminov M. I., Abdelhady A. L., Murali B., Alarousu E., Burlakov V. M., Peng W., Dursun I., Wang L., He Y., Maculan G., Goriely A., Wu T., Mohammed O. F., Bakr O. M., High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization // *Nat. Commun.*, **6**, 7586 (2015).

[331] Maculan G., Sheikh A. D., Abdelhady A. L., Saidaminov M. I., Haque M. A., Murali B., Alarousu E., Mohammed O. F., Wu T., Bakr O. M., CH₃NH₃PbCl₃ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector // *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3781–3786 (2015).

[332] Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J., Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single

crystals // *Science*, **347**, 967–970 (2015).

[333] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *CrystEngComm*, **17**, 665–670 (2015).

[334] Pisoni A., Jaćimović J., Barišić O. S., Spina M., Gaál R., Forró L., Horváth E., Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2488–2492 (2014).

[335] Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P. A., Mohammed O. F., Sargent E. H., Bakr O. M., Solar cells. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals // *Science*, **347**, 519–522 (2015).

[336] Zhou H., Nie Z., Yin J., Sun Y., Zhuo H., Wang D., Li D., Dou J., Zhang X., Ma T., Antisolvent diffusion-induced growth, equilibrium behaviours in aqueous solution and optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals for photovoltaic applications // *RSC Adv.*, **5**, 85344–85349 (2015).

[337] Lian Z., Yan Q., Lv Q., Wang Y., Liu L., Zhang L., Pan S., Li Q., Wang L., Sun J.-L., High-Performance Planar-Type Photodetector on (100) Facet of MAPbI_3 Single Crystal // *Sci. Reports*, **5**, 16563 (2015).

[338] Wu H., Si H., Zhang Z., Kang Z., Wu P., Zhou L., Zhang S., Zhang Z., Liao Q., Zhang Y., All-Inorganic Perovskite Quantum Dot-Monolayer MoS_2 Mixed-Dimensional van der Waals Heterostructure for Ultrasensitive Photodetector // *Adv. Sci.*, **5**, 1801219 (2018).

[339] You P., Tang G., Yan F., Two-dimensional materials in perovskite solar cells // *Mater. Today Energy*, **11**, 128–158 (2019).

[340] Xu F., Zhang T., Li G., Zhao Y., Mixed cation hybrid lead halide perovskites with enhanced performance and stability // *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11450–11461 (2017).

[341] Vu T. K. O., Cho I. W., Oh J., Lee D. U., Ryu M. Y., Kim E. K., Defect suppression and photoresponsivity enhancement in methylammonium lead halide perovskites by CdSe/ZnS quantum dots // *J. Colloid Interface Sci.*, **590**, 19–27 (2021).

[342] Balakrishnan S. K., Kamat P. V., Au–CsPbBr₃ Hybrid Architecture: Anchoring Gold Nanoparticles on Cubic Perovskite Nanocrystals // *ACS Energy Lett.*, **2**, 88–93 (2017).

[343] Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S. M., Röthlisberger U., Grätzel M., Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.*, **9**, 656–662 (2016).

[344] Saliba M., Matsui T., Domanski K., Seo J. Y., Ummadisingu A., Zakeeruddin S. M., Correa-Baena J. P., Tress W. R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M., Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science*, **354**, 206–209 (2016).

[345] Koh T. M., Shanmugam V., Schlipf J., Oesinghaus L., Müller-Buschbaum P., Ramakrishnan N., Swamy V., Mathews N., Boix P. P., Mhaisalkar S. G., Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics // *Adv. Mater.*, **28**, 3653–3661 (2016).

[346] Wang Z., Lin Q., Chmiel F. P., Sakai N., Herz L. M., Snaith H. J., Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites // *Nat. Energy*, **2**, 17135 (2017).

[347] Nam J. K., Chai S. U., Cha W., Choi Y. J., Kim W., Jung M. S., Kwon J., Kim D., Park J. H., Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells // *Nano Lett.*, **17**, 2028–2033 (2017).

[348] Krishna A., Akhavan Kazemi M. A., Sliwa M., Reddy G. N. M.,

Delevoye L., Lafon O., Felten A., Do M. T., Gottis S., Sauvage F., Defect Passivation via the Incorporation of Tetrapropylammonium Cation Leading to Stability Enhancement in Lead Halide Perovskite // *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1909737 (2020).

[349] Koh T. M., Thirumal K., Sen Soo H., Mathews N., Multidimensional Perovskites: A Mixed Cation Approach Towards Ambient Stable and Tunable Perovskite Photovoltaics // *ChemSusChem*, **9**, 2541–2558 (2016).

[350] Schrand A. M., Hens S. A. C., Shenderova O. A., Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **34**, 18–74 (2009).

[351] Jung H. S., Park N.-G., Perovskite solar cells: from materials to devices Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices // *Small*, **11**, 10, 10–25 (2015).

[352] Aleshin A. N., Krylov P. S., Berestennikov A. S., Shcherbakov I. P., et al., The redox nature of the resistive switching in nanocomposite thin films based on graphene (graphene oxide) nanoparticles and poly(9-vinylcarbazole) // *Synth. Met.*, **217**, 7–15 (2016).

[353] Kondo T., Lee S. M., Malicki M., Domercq B., et al., A Nonvolatile Organic Memory Device Using ITO Surfaces Modified by Ag-Nanodots // *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1112–1119 (2008).

[354] Joung D., Chunder A., Zhai L., Khondaker S. I., Space charge limited conduction with exponential trap distribution in reduced graphene oxide sheets // *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 093105 (2010).

[355] Khurana G., Misra R., Katiyar R. S., Forming free resistive switching in graphene oxide thin film for thermally stable nonvolatile memory applications // *J. Appl. Phys.*, **114**, 124508 (2013).

[356] Son D. I., Kim T. W., Shim J. H., Jung J. H., et al., Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer // *Nano Lett.*, **10**, 2441–2446 (2010).

[357] Hong S. K., Kim E. J., Kim S. O., Cho B. J., Analysis on switching mechanism of graphene oxide resistive memory device // *J. Appl. Phys.*, **110**, 044506 (2011).

[358] Kim S.-H., Yun S., Choi J., Kim J. H., High contrast fluorescence switching based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles in photochromic composites // *J. Photochem. Photobiol. A*, **353**, 279–285 (2018).

[359] Aleshin A. N., Shcherbakov I. P., Trapeznikova I. N., Petrov V. N., et al., Field-effect transistors with high mobility and small hysteresis of transfer characteristics based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ films // *Phys. Solid State*, **59**, 12, 2486–2490 (2017).

[360] Shehata M. M., Truong T. N., Basnet R., Nguyen H. T., et al., Impedance spectroscopy characterization of c-Si solar cells with SiO_x / Poly-Si rear passivating contacts // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **251**, 112167 (2023).

[361] Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., et al., Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites // *Sci. Rep.*, **4**, 6684 (2014).

[362] Zhang L., Jamal R., Zhao Q., Wang M., Abdiryim T., Preparation of PEDOT/GO, PEDOT/ MnO_2 , and PEDOT/GO/ MnO_2 nanocomposites and their application in catalytic degradation of methylene blue // *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 148 (2015).

[363] Mohammadi M., Khazaei A., Rezaei A., Huajun Z., et al., Ionic-Liquid-Modified Carbon Quantum Dots as a Support for the Immobilization of Tungstate Ions (WO_4^{2-}): Heterogeneous Nanocatalysts for the Oxidation of Alcohols in Water // *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 5283–5291 (2019).

[364] Fayos J., Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition // *J. Solid State Chem.*, **148**, 278–285 (1999).

[365] Hassel O., Mark H., Crystal structure of graphite // *Z. Phys.*, **25**, 317–337 (1924).

[366] Avinash C. L. A., Aditya K., Sandeep P., Vishnu D. B., et al., Carbon Quantum Dots from Coconut Husk: Evaluation for Antioxidant and Cytotoxic Activity // *Mater. Focus*, **5**, 55–61 (2016).

[367] Aleshin A. N., Berestennikov A. S., Krylov P. S., Shcherbakov I. P., et al., Electrical and optical properties of bacterial cellulose films modified with conductive polymer PEDOT/PSS // *Synth. Met.*, **199**, 147–151 (2015).

[368] Sunita R., Prachi S., Verma A. L., Synthesis of PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))/poly(4-styrene sulfonate)/ngps (nanographitic platelets) nanocomposites as chemiresistive sensors for detection of nitroaromatics // *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 2045–2052 (2013).

[369] Janus Ł., Piątkowski M., Radwan-Pragłowska J., Bogdał D., et al., Chitosan-Based Carbon Quantum Dots for Biomedical Applications: Synthesis and Characterization // *Nanomaterials*, **9**, 274 (2019).

[370] Bibekananda D., Niranjana K., A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice // *RSC Adv.*, **3**, 8286–8290 (2013).

[371] He H., Klinowski J., Forster M., A new structure model for graphite oxide // *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53–58 (1998).

[372] Mott N. F., Conduction in glasses containing transition metal ions // *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 1–17 (1968).

[373] Zhang H., Qiao X., Shen Y., Moehl T., et al., Photovoltaic behaviour of lead methylammonium triiodide perovskite solar cells down to 80 K // *J. Mater. Chem. A*, **3**, 11762–11768 (2015).

[374] Khan M. T., Salado M., Almohammed A., Kazim S., Ahmad S., Elucidating the impact of charge selective contact in halide perovskite through impedance spectroscopy // *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1901193 (2019).

[375] Sosa Gallardo A. F., Provis J. L., Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration // *J. Mater. Sci.*, **56**, 1203–1220

(2021).

[376] Kim D., Muckley E., Creange N., Wan T., et al., Exploring Transport Behavior in Hybrid Perovskites Solar Cells via Machine Learning Analysis of Environmental-Dependent Impedance Spectroscopy // *Adv. Sci.*, **8**, 2002510 (2021).

[377] Liu P., Liu Z., Qin C., He T., et al., High-performance perovskite solar cells based on passivating interfacial and intergranular defects // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **212**, 110555 (2020).

[378] Straub A., Gebbs R., Habenicht H., Trunk S., et al., Impedance analysis: A powerful method for the determination of the doping concentration and built-in potential of nonideal semiconductor p-n diodes // *J. Appl. Phys.*, **97**, 83703 (2005).

[379] Song J., Tyagi P., An K., Park M., et al., Degradation of electrical characteristics in low-bandgap polymer solar cells associated with light-induced aging // *Org. Electron.*, **81**, 105686 (2020).

[380] Luck K. A., Sangwan V. K., Hartnett P. E., Arnold H. N., et al., Correlated In-Situ Low-Frequency Noise and Impedance Spectroscopy Reveal Recombination Dynamics in Organic Solar Cells using Fullerene and Non-Fullerene Acceptors // *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703805 (2017).