

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Романов Николай Михайлович**

**Оптические свойства органических нанокomпозитных пленок  
и влияние на них ионизирующего облучения**

Направление подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия»

---

*Код и наименование*

Направленность 03.06.01\_07 «Физика полупроводников»

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы  
(диссертации)

Автор работы:

Романов Николай Михайлович

Научный руководитель:

доцент, кандидат физико-  
математических наук,

Захарова Ирина Борисовна

Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре физики полупроводников и наноэлектроники Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Зав. каф. физики  
полупроводников и  
наноэлектроники:

*Фирсов Дмитрий Анатольевич,  
профессор, доктор физико-  
математических наук*

Научный руководитель:

*Захарова Ирина Борисовна,  
доцент, кандидат физико-  
математических наук*

Рецензент:

*Нащекин Алексей Викторович  
кандидат физико-  
математических наук, ФТИ им.  
А.Ф.Иоффе, лаборатория  
Диагностики материалов и  
структур твердотельной  
электроники, с.н.с.*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Органическая электроника как альтернатива классической кремниевой электронике развивается опережающими темпами. Наиболее перспективной и промышленно освоенной областью применения органических полупроводниковых наноструктур являются светоизлучающие приборы и фотоприемники. Органические солнечные элементы, несмотря на недостаточно высокий КПД (около 10-12%), имеют много преимуществ, таких как большая площадь, малый вес, возможность нанесения на гибкие подложки, простая технология и потенциально низкая себестоимость. Поэтому развитие фотовольтаики на основе органических полупроводников и их композитов показывает высокие темпы роста по сравнению с другими типами солнечных батарей. Основой таких солнечных фотоэлементов являются донорно-акцепторные смеси (нанокомпозиты) различных типов (низкомолекулярные, полимерные, органо-неорганические, с квантовыми точками и т.д. [1].

Для эффективного разделения образующегося при поглощении кванта света экситона на границе донорно-акцепторной смеси требуется обеспечить реализацию объемного гетероперехода или упорядоченной системы молекулярных комплексов. Изучение оптических свойств, в частности фотолюминесценции, является одним из самых информативных методов получения информации о электронной структуре материалов, тушение люминесценции в композитах позволяет сделать выводы о миграции экситона и эффективности достижения носителями донорно-акцепторной границы раздела.

В связи с расширяющейся областью применения устройств органической оптоэлектроники, в том числе в том числе перспективной космических применений и работы в специальных условиях встает вопрос о стабильности свойств органических компонент под действием жесткого

облучения. С другой стороны, воздействие ионизирующего облучения может привести к модификации свойств органических полупроводников в нужном направлении, актуален и вопрос создания датчиков излучения на основе органо-неорганических нанокомпозитов. Взаимодействие гамма-излучения с веществом выражается в электронном возбуждении, электронной ионизации, что в органических материалах приводит к появлению возбужденных молекул, ионов, свободных радикалов, разрыву или образованию ковалентных связей и, в присутствии кислорода, к возможному окислению фрагментов. При этом изменение свойств органических материалов под действием гамма-облучения может вести как к ухудшению значимых для применения параметров, так и к модернизации свойств и появлению новых полезных характеристик. Малое сечение поглощения органических материалов, по сравнению с многими классическими полупроводниками, может обеспечить значительную стабильность некоторых соединений и структур. Таким образом, исследование влияния различных видов ионизирующего облучения, в особенности имеющих большую проникающую способность, на оптические свойства органических нанокомпозитов, используемых для создания солнечных элементов, датчиков и светоизлучающих структур является актуальной прикладной и фундаментальной научной задачей. К настоящему моменту этот вопрос изучен слабо [2], в основном имеются разрозненные данные о влиянии гамма-облучения на полимеры и отдельные низкомолекулярные компоненты [3].

#### **Цель и задачи исследования**

**Целью** работы является исследование оптических свойств, морфологии поверхности и электронной структуры основных типов нанокомпозитных тонких пленок, используемых в органических фотовольтаических структурах, и влияния на них гамма- и рентгеновского облучения. Необходимо исследовать три типа применяемых нанокомпозитов: 1.  $C_{60}/CdTe$ , как типовой органо-неорганических композит для солнечных приемников; 2.  $C_{60}/ZnTPP$ , как типовой низкомолекулярный композит с молекулярными донорно-

акцепторными комплексами; 3. Наноконпозиты на основе проводящего полимера МЕН-PPV с примесью низкомолекулярных компонент ( $C_{60}$  и тетрафенилпорфирина ТРР) и полупроводниковых квантовых точек (КТ) PbS.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Получение тонких композитных пленок исследуемых материалов методами вакуумного напыления (для низкомолекулярных композитов) и методом спин-коутинга для композитов на основе проводящего полимера.
2. Исследование морфологии, состава и структуры полученных пленок методами растровой электронной спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа.
3. Исследование полученных образцов оптическими методами до и после воздействия различных доз гамма- и рентгеновского излучения.
4. Анализ полученных результатов, теоретические и практические выводы.

#### **Научная новизна**

В результате проведенных исследований были получены результаты, являющиеся новыми. В работе впервые доказано образование гомогенных систем в пленках наноконпозитов  $C_{60}/CdTe$ , полученных при вакуумном термическом испарении, и исследована их стабильность под действием жесткого облучения. Впервые исследована морфология поверхности тонких пленок тетрафенилпорфирина цинка, меди и хлорида железа (MeТРР); показано влияние структуры на фотолюминесцентные свойства наноконпозитных тонких пленок на основе молекулярных комплексов  $C_{60}/MeТРР$ . Впервые получены результаты влияния гамма и рентгеновского излучения на данные материалы, определены пороговые дозы деградации фотолюминесценции, изучен эффект перестройки спектральной зависимости фотолюминесценции. Исследованы оптические свойства наноконпозитных материалов на основе МЕН-PPV/ $C_{60}$ , МЕН-PPV/ТРР, МЕН-PPV/КТ(PbS) и влияние на них гамма-излучения. Изучена модификация спектральных зависимостей ФЛ, сделаны выводы о изменении электронной структуры материалов.

## **Теоретическая и практическая значимость**

**Практическая значимость** работы заключается в определении области стабильности и характера изменения свойств, применяемых в органической электронике нанокompозитов и материалов под действием жесткого ионизирующего облучения, анализе способов улучшения эксплуатационных свойств и исследовании возможных деградиационных процессов.

**Теоретическая значимость** работы связана с развитием теоретических представлений о тушении и характере изменений спектральных зависимостей фотолюминесценции в нанокompозитах под действием жесткого излучения.

**Достоверность.** Достоверность полученных результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, применением совокупности современного высокоточного измерительного оборудования и откалиброванных источников, а также согласованностью полученных результатов с данными рецензируемых научных изданий и с теоретическими моделями.

**Личный вклад.** Автор разрабатывал методологию экспериментальных исследований, лично и совместно с соавторами проводил экспериментальные исследования, анализировал и обрабатывал результаты экспериментов, активно участвовал в обсуждении результатов и теоретических моделей, а также в публикации и оформлении печатных трудов. Исследования композитов на основе проводящих полимеров выполнены под руководством С.Ф.Мусихина, квантово-химические расчеты под руководством О.Е.Квятковского.

## **Апробация работы**

Основные результаты исследований докладывались на всероссийских и международных научных конференциях: Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Россия, Санкт-Петербург (2014, 2015, 2016, 2017); Advanced Carbon NanoStructures, Россия, Санкт-

Петербург (2013, 2015, 2017); Physics days, Финляндия, Тампере (2014); Saint–Petersburg OPEN, Россия, Санкт-Петербург (25 - 27 марта 2014, 3 – 6 апреля 2017); Электроника и микроэлектроника СВЧ, Россия, Санкт-Петербург (2-5 июня 2014); Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика Наноматериалов и Наноструктур», Россия, Рязань (2015); International Conference on Nanostructured Materials, Россия, Москва (2014); Аморфные и микрокристаллические полупроводники Россия, Санкт-Петербург (2014, 2016.); Неделя науки СПбПУ: научно-практической конференция с международным участием (2015); Open Science, Россия, Гатчина (16 - 18 ноября 2016); Всероссийская конференция по наноматериалам, Россия, Москва (22 - 25 ноября 2016); Международная конференция "Радиационная физика твёрдого тела", Россия, Севастополь (10 - 15 июля 2017), Всероссийский научный форум «Наука будущего – наука молодых», Россия, Нижний Новгород (12 - 14 сентября 2017)

### **Публикации**

По теме научного доклада опубликованы 14 печатных работ, 10 из которых изданы в научных журналах из списка ВАК, 4 в трудах конференций.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Объекты и методы исследования.** Для получения нанокompозитных пленок использовались коммерчески-доступные материалы фирмы Sigma-Aldrich: теллурид кадмия CdTe (99,98%), фуллерен C<sub>60</sub> (99,5%), тетрафенилпорфирин цинка C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Zn (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc, или ZnTPP) и свободный тетрафенилпорфирин C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>, или TPP (99,9%), сопряженный полимер поли(2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилен) (МЕН-PPV), коллоидные квантовые точки (КТ) PbS. Тонкие пленки получены на подложке Si марки КДБ-10 и слюде методами вакуумного испарения в квазизамкнутом объеме и методами спин-коутинга. Использовались гамма облучатель твердотельных изделий (ГОТ) с 84 источниками гамма излучения <sup>137</sup>Cs, с энергией гамма квантов 661,7 КэВ; рентгеновский излучатель исследовательский (РЕИС) с вольфрам–рениевой рентгеновской трубкой, работающий в режиме работы 40 кВ, 90 мА, линии K<sub>α1</sub> и K<sub>β1</sub> с энергиями 59,3 КэВ и 67,2 КэВ. Исследования структуры и состава проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390 с топографическим разрешением 3 нм, оснащенный энергодисперсионной приставкой микроанализа Oxford INCA Energy с предельной чувствительностью 0,1 масс. % и на дифрактометре Bruker X8 PROTEUM diffractometer. Для снятия ИК-спектров использовался фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ–08 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения PIKE MIRacle; спектры пропускания снимались на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, спектры фотолюминесценции (ФЛ) изучались на модульной установке Horiba Jobin Yvon на базе монохроматора FHR 640 с дифракционной решеткой 1200 шт/мм, детектора Symphony II 1024\*256 Cryogenic Open-Electrode CCD и полупроводникового лазера (410 нм, 50 мВт). Квантово-химические расчеты электронной структуры димеров выполнялись методом DFT-B3LYP и TD DFT с базисными наборами гауссовых функций 6-311G(d) с поляризующей d функцией.



## Глава 1. Влияние гамма и рентгеновского излучения на оптические свойства тонких пленок на основе фуллерена C<sub>60</sub>.

Композитные материалов на основе фуллерена широко используются при создании устройств органической оптоэлектроники, поскольку фуллерен является молекулой с сильными акцепторными свойствами (средство к электрону около 4,1 эВ). В настоящее время фуллерен и его производные используются в качестве составляющих солнечных элементов, тонкопленочных органических транзисторов, как компонент функциональных слоев в органических светодиодных дисплеях. Проведенные исследования физико-химических свойств данных материалов, кванто-химические расчеты взаимодействия молекул C<sub>60</sub> и CdTe показали перспективность создания таких нанокompозитов [4] методами вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме (КЗО) и из ячейки Кнудсена [5]. Нами было показано, что в нанокompозитах проявляется дополнительный пик люминесценции фуллерена на длине волны около 600 нм, связанный с тем, что запрещенный по симметрии в молекуле C<sub>60</sub> синглет-синглетный переход S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> становится разрешенным из-за понижения симметрии за счет влияния молекулярно-диспергированного теллурида кадмия. Нами исследовано влияние гамма- и рентгеновского излучения на тонкие нанокompозитные пленки [6, 7]. Пленки как фуллерена, так и C<sub>60</sub>/CdTe с примесью теллурида кадмия от 5 до 20 масс % были получены методами термического испарения в вакууме. Исследованы процессы переноса состава шихты и структура поликристаллических пленок. В спектрах ИК-пропускания показано наличие Cd–O и Te–O связей, олигомеризованных состояний фуллерена (дополнительная линия 1562 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует о активном взаимодействии с кислородом и/или парами воды примесных атомов (рис. 1). Сделан вывод, что CdTe, а также отдельные молекулярные и атомарные включения Cd и Te<sub>2</sub>, заполняющие октаэдрические пустоты фуллерита, могут окисляться, захватывая кислород, который интеркалирует по этим пустотам.

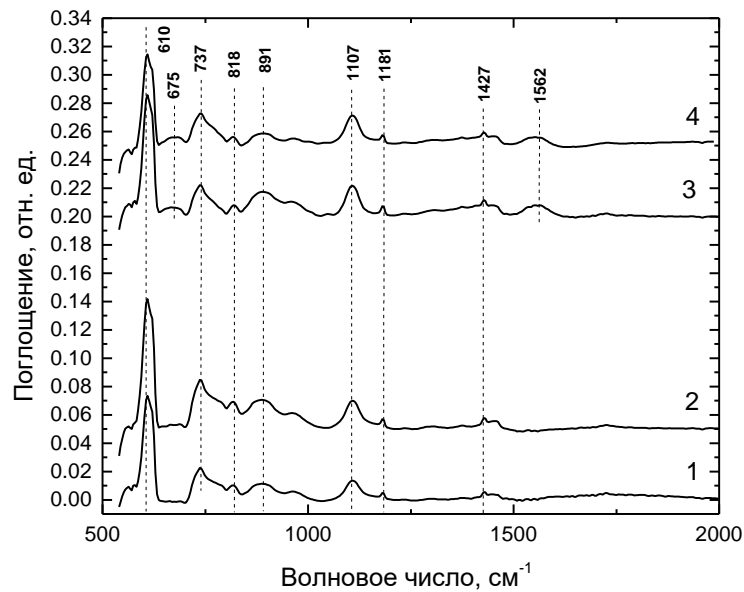


Рис.1. Спектры ИК поглощения тонких плёнок на Si подложке. 1, 2 —  $C_{60}$ , 3, 4 —  $C_{60}/CdTe$ . Кривые 1, 3 — плёнки до облучения, кривые 2, 4 — после облучения дозой  $7,5 \cdot 10^5$  Р. Спектры 2, 3 и 4 сдвинуты по вертикали для лучшего восприятия.

Влияние рентгеновского облучения с дозой  $7,5 \cdot 10^5$  Р на фуллереновые и тонкие нанокompозитные пленки  $C_{60}/CdTe$ , содержащие 20 масс. % CdTe, представлено на рис. 1 и 2. Показано [8], что облучение рентгеновскими квантами  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  с энергиями 59,3 КэВ и 67,2 КэВ слабо меняет ИК-спектр колебаний молекул в пленке, что свидетельствует о высокой стабильности самой молекулы фуллерена. Олигомеризация (в основном образование димеров  $(C_{60})_2$  и оксидимеров  $C_{120}O$ ), зафиксированная при облучении, проявляется в виде слабоинтенсивных линий в районе  $1450 \text{ см}^{-1}$ ,  $1273 \text{ см}^{-1}$ ,  $797\text{--}720 \text{ см}^{-1}$ ,  $622\text{--}607 \text{ см}^{-1}$ . Линии при  $1427 \text{ см}^{-1}$ , связанные с образованием димера  $C_{120}O$ , присутствуют на спектрах как до, так и после облучения, что свидетельствует о значительном взаимодействии с кислородосодержащей атмосферой. В спектрах ФЛ (рис. 2) как чистого фуллерена, так и нанокompозита после облучения рентгеновскими квантами появляется пик в области длин волн 600-620 нм (около 2 эВ), для композитной пленки после облучения он становится преобладающим.

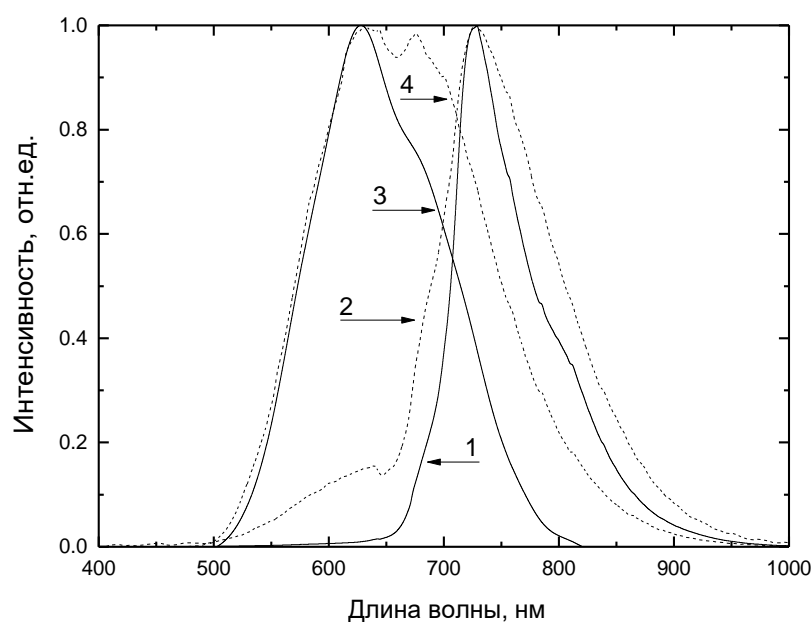


Рис.2. Нормализованные спектры фотолюминесценции фуллереновых и композитных плёнок, полученные при 300 К. 1, 3 —  $C_{60}$ , 2,4 —  $C_{60}/CdTe$ . Кривые 1, 4 — плёнки до облучения, кривые 2, 3 — после рентгеновского облучения дозой  $7,5 \cdot 10^5$  Р

Квантово-химические расчеты показали, что данный пик можно связать с процессами фотополимеризации и фотоокисления. Димеризация приводит к выигрышу в энергии порядка 0,15 эВ на молекулу. В электронной структуре димеров  $(C_{60})_2$  и  $(C_{60})_2O$  появляются, в отличие от изолированной молекулы фуллерена, разрешенные синглетные переходы с наибольшей силой осцилляторов при энергиях 1,92 эВ, и 2,12 эВ. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) композитных тонких под действием гамма облучения дозой 55 кГр представлены на рис. 3. После облучения проявляется пик в области длин волн 600-620 нм, связанный с процессами фотополимеризации и фотоокисления; при этом влияние гамма облучения на данные нанокompозитные пленки ниже, чем влияние рентгеновского облучения. Из-за малой атомной массы органические материалы имеют малое эффективное сечение реакций с гамма-излучением. Взаимодействие с гамма излучением описывается экспоненциальным законом ослабления интенсивности первичного пучка:  $I(x) = I(0) \exp(-\sigma N x)$ , где  $\sigma$  — полное эффективное сечение взаимодействия гамма- квантов с веществом поглотителя, равное сумме эффективных сечений всех физических процессов,

ответственных за взаимодействие фотона с веществом при данной энергии,  $N = N_A \rho / A$ , где  $N_A$  - число Авогадро,  $A$  — массовое число (суммарное число нуклонов),  $\rho$  — плотность вещества поглотителя,  $x$  — толщина поглотителя в единицах длины.

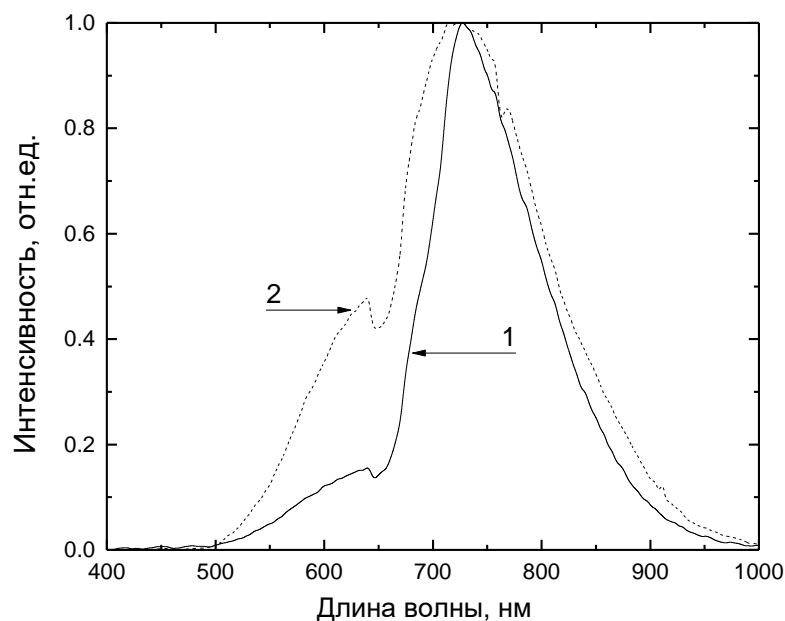


Рис.3. Спектры фотолюминесценции пленок  $C_{60}/CdTe$ . 1 – до облучения, 2 – после гамма-облучения дозой 55 кГр.

**Выводы:** показано что влияние рентгеновского и гамма-облучения на тонкие пленки  $C_{60}$  и нанокompозита  $C_{60}/CdTe$  ведет к существенной перестройке электронной структуры, связанной с димеризацией и фотоокислением фуллерена и появлением разрешенных синглет-синглетных излучательных переходов. Добавка  $CdTe$  способствует протеканию процессов полимеризации из-за уменьшения свободной ротации молекул в кристалле. Колебательный спектр молекулы  $C_{60}$  и связанная с ней часть спектральной зависимости ФЛ остается стабильной при больших дозах как рентгеновского, так и гамма-излучения.

## Глава 2. Структура тонких пленок на основе ZnTPP и влияние на них гамма и рентгеновского излучения

Порфирины, являющиеся производными порфина  $C_{20}H_{14}N_4$ , и их металлокомплексы (рис. 4) как органические полупроводники обладают сильным поглощением в УФ и видимой области спектра. Люминесцентные свойства порфирина используются в устройствах оптической памяти; в области солнечной энергетики на основе порфирино-фуллереновых систем создаются донорно-акцепторные комплексы, молекулярные и объемные гетеропереходы, в том числе системы искусственного фотосинтеза. [9].

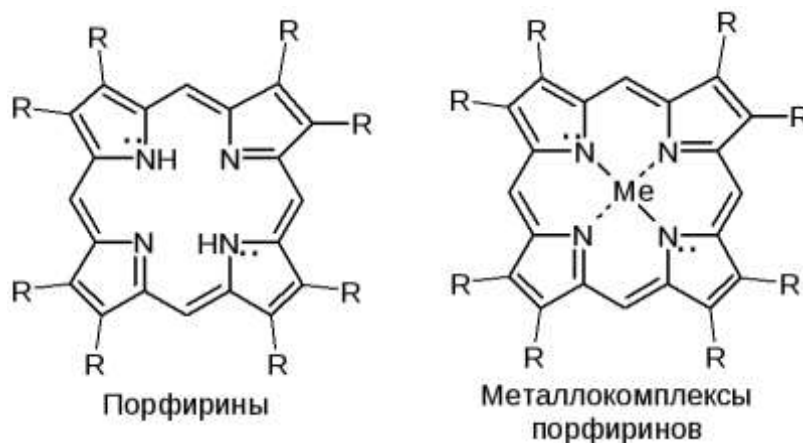


Рис. 4. Схематическое обозначение порфирина и его производного.

Молекула порфирина состоит из четырех пиррольных колец, соединённых метиновыми мостиками, представляя макроциклическую структуру с большой степенью  $\pi$ -сопряжения. В металлокомплексах в центре тетрапиррольного макроцикла два атома водорода замещены на ион металла (рис 4). Порфирин (донор) и его производные могут образовывать с фуллереном  $C_{60}$  (акцептор) различные ковалентно и нековалентно связанные супрамолекулярные структуры, молекулярные и донорно-акцепторные комплексы. Проводимость порфириновых твердотельных структур связана с величиной перекрытия  $\pi$ -электронных подсистем соседних молекул, а также конформацией и структурой пленок. Для исследования нами был выбран свободный тетрафенилпорфирин (TPP) и металлокомплекс на основе цинка (ZnTPP), которые промышленно используются в электронике для

создания сенсоров, датчиков, органических светодиодных дисплеев, фотоприемников[10,11].

Были исследованы процессы формирования и структура различных порфириновых пленок [12] и нанокompозитных порфирин-фуллереновых структур [13, 14]. Показано, что структура тонких пленок (размер и ориентация кристаллитов) зависит от условий роста, от способа испарения и типа подложки. Методом рентгеноспектрального микроанализа получено, что пленки имеют состав, соответствующий стехиометрическому, а в нанокompозитных порфирин-фуллереновых пленках массовое содержание углерода и металла заместителя примерно соответствует расчетному, что означает адекватный перенос исходной шихты на подложку. Зафиксированное содержание кислорода и азота в пленках (порядка 1 - 3 масс %) зависит от структуры (рельефа) пленок, что связано с процессами физической адсорбции. При фотовозбуждении фуллерен-порфиринового молекулярного комплекса происходит быстрый фотоиндуцированный перенос заряда на фуллерен, что приводит к тушению люминесценции порфирина. Данные кванто-химических расчётов показали, что расстояние в комплексе составляют порядка 3 Å, что способствует большей вероятности фотоиндуцированного переноса заряда по сравнению с механизмом Ферстера. При этом формирование молекулярного комплекса приводит к уширению и расщеплению линии электронного перехода (0,0). Симметричность спектральных зависимостей фотолюминесценции и оптического поглощения, наблюдаемая для растворов ZnTPP (правило Левшина), свидетельствует о примерно одинаковом распределении колебательных энергий в основном и возбужденном состоянии, что частично нарушается в твердотельной фазе тонких пленок, полученных в квазиравновесных условиях (рис.5) [15]. По сравнению с раствором спектральная зависимость ФЛ порфириновых пленок сдвинута в красную область на 20-30 нм, при этом относительная интенсивность составляющих ее излучательных полос изменяется.

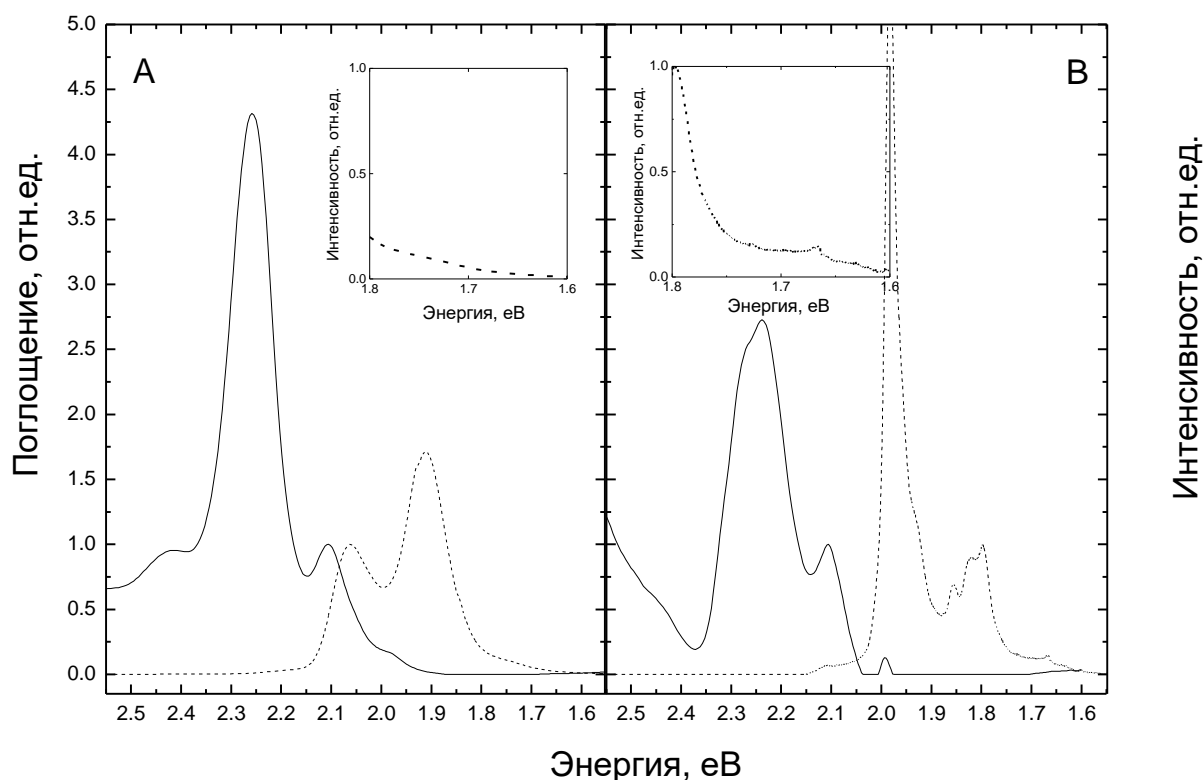


Рис. 5. Спектральные зависимости оптической плотности (сплошные линии) и фотолуминесценции (пунктирные линии): А для раствора ZnTPP в толуоле и В пленок ZnTPP толщиной 300 нм на подложке Si (111).

Исследуемые металлопорфирины имеют симметрию молекулы  $D_{4h}$  и для них Q-зона обычно содержит 2 полосы оптического поглощения - 2.11 эВ (588 нм) и 2,25 эВ (550 нм), отвечающих квазизапрещенному электронному переходу и его электронно-колебательному повторению. В пленках вибронная полоса поглощения расщепляется на две составляющих с энергиями 2,22 эВ (559 нм) и 2,27 эВ (546 нм), что свидетельствует о расщеплении в молекулярном кристалле соответствующего вырожденного уровня. В спектре ФЛ пленок наиболее интенсивным является электронный переход, а не вибронный, что связано с частичным снятием запрета при формировании молекулярного кристалла. В спектре электронно-колебательного перехода наблюдается появление тонкой структуры. В длинноволновой области (см. врезку на рис. 5 а, б) в нанокристаллических пленках по сравнению с раствором проявляется слабый пик фосфоресценции на длине волны 745 нм, связанный с

запрещенным триплетным переходом T1-S0, что согласуется с данными работы [16], полученными для триплетного перехода в ковалентно связанных димерах порфиринов, где димеризация приводит к частичному снятию интеркомбинационного запрета. Интегральная кинетика излучения для пленки хорошо описывается двумя экспоненциальными составляющими с временами 277 пс и 468 пс, что, по-видимому, можно связать с временами электронных и электронно-колебательных переходов. При этом времена переходов на порядок меньше, чем в растворе ZnTPP, что связано с упорядоченной (димеризованной) структурой пленки. Совместное проявление таких свойств, как красное смещение спектра ФЛ порфиринов, ранее наблюдаемое для J-агрегатов, и проявление фосфоресценции, характерной для димеров порфирина, позволяет сделать вывод, что при конденсации в квазиравновесных условиях молекулярный кристалл формируется самоорганизованными димерами порфирина. Морфологии поверхности пленок ZnTPP представлена на рис. 6. Слой образуется упорядоченной, с хорошо выраженной кристаллизацией, совокупностью кристаллитов ZnTPP размерами около 1 мкм.



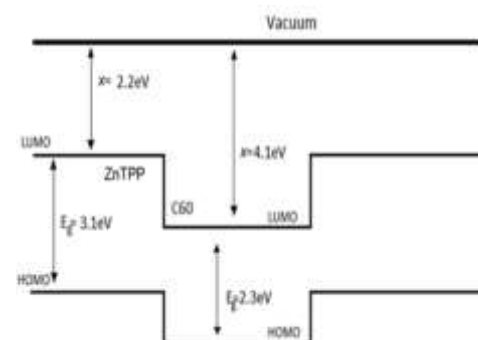
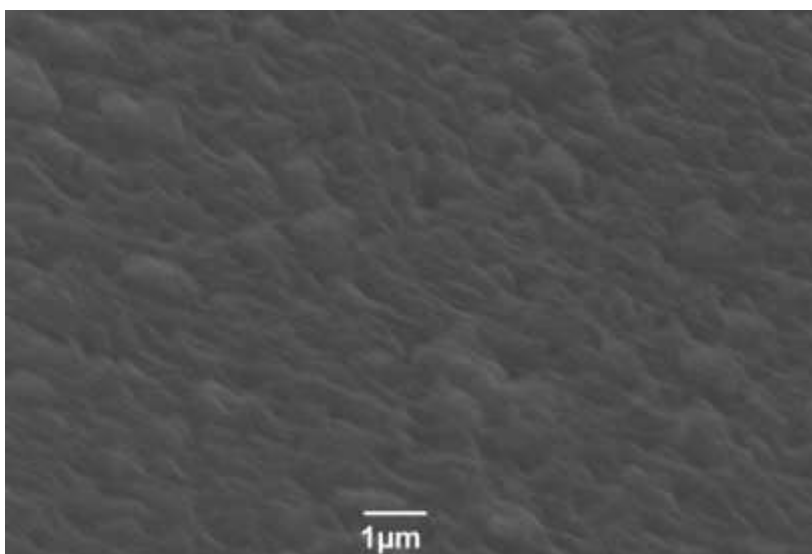


Рис. 6. Морфология пленки ZnTPP

Рис. 7. Зонная диаграмма нанокompозита ZnTPP/C<sub>60</sub>

В работе [17, 18] нами было изучено влияние гамма и рентгеновского облучения на тонкие пленки чистого порфирина и нанокompозита ZnTPP/C<sub>60</sub>. Зонная диаграмма нанокompозита металлопорфирин цинка/фуллерен ZnTPP/C<sub>60</sub> представлена на рис.7. Показано, что  $\gamma$ -облучение (рис. 8) вплоть до больших доз не меняет спектрального положения полос ФЛ и не приводит к появлению новых линий, что свидетельствует о стабильности электронной структуры молекулы порфирина. При этом наблюдается тушение (уменьшение интенсивности) ФЛ пленок как чистого металлопорфирина, так и нанокompозита ZnTPP/C<sub>60</sub>, что можно объяснить появлением дефектов, создающих каналы быстрой безызлучательной рекомбинации. Однако эта зависимость носит пороговый характер, а пороговая доза составляет достаточно большую величину  $\sim 20$  кГр для пленок чистого ZnTPP. При этом

интенсивность электронно-колебательной части ФЛ в области энергий 1.85 – 1.8 эВ (670–690 нм) возрастает при начальных дозах облучения и при дальнейшем увеличении дозы уменьшается слабее, чем для электронного перехода. Такие зависимости ФЛ порфиринов проявляются также и в полимер-порфириновых композитах (см. далее гл.3) и, видимо, объясняются едиными причинами. Добавление фуллерена и образование нанокompозитных пленок в  $\sim 2.5$  раза увеличивает пороговую дозу деградация ФЛ пленок (рис.9). При этом видно, что две дополнительные линии, связанные с проявлением излучения фуллерена 591 нм (S1-S0) и 755 нм (T1-S0) ведут себя иначе, чем линии, связанные с излучательными переходами в порфирине. Интенсивность этих переходов возрастает с дозой излучения вплоть до дозы 40 кГр. Это свидетельствует, что при облучении вероятность фотоиндуцированного переноса заряда на фуллерен увеличивается. Исследование пленок, подвергнутых большим дозам  $\gamma$ -облучения, показало, что эта тенденция сохраняется для увеличенных в 1000 раз сверхбольших доз порядка  $1,6 \cdot 10^7$  Гр. Отмеченные особенности свидетельствуют о высокой стабильности фуллерена к  $\gamma$ -облучению.

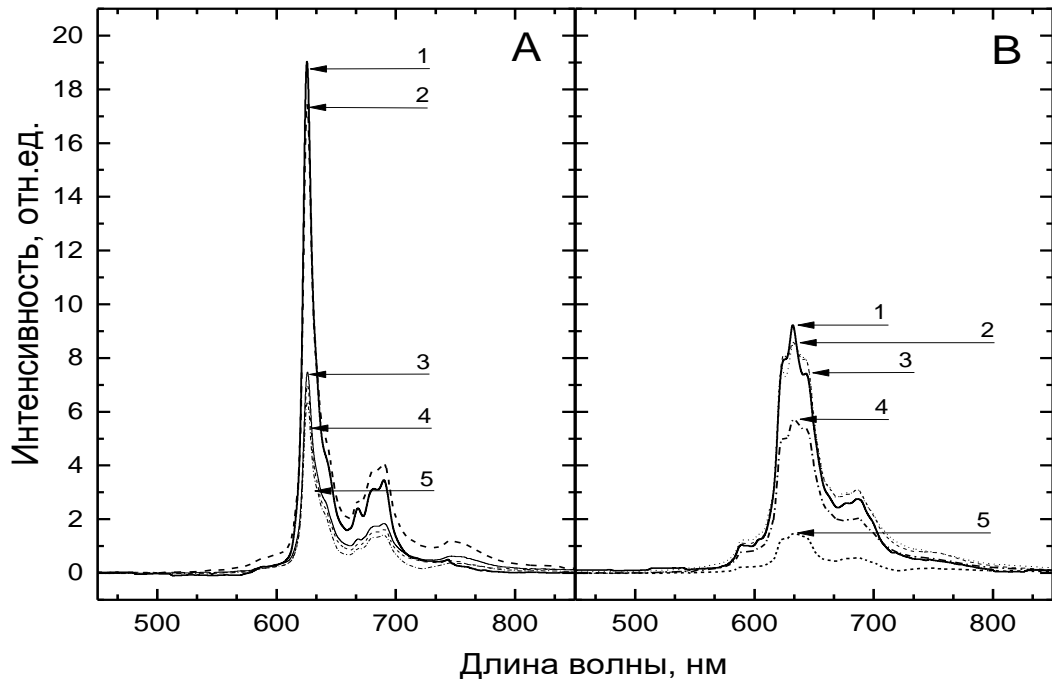


Рис.8. Спектральная зависимость фотолуминесценции ZnTPP (А) и нанокompозита ZnTPP/C<sub>60</sub> (В): 1 — необлученные, 2—5 после воздействия гамма-облучения с дозами 2-17 кГр, 3 - 30.5 кГр, 4 - 55 кГр, 5 — 79.5 кГр

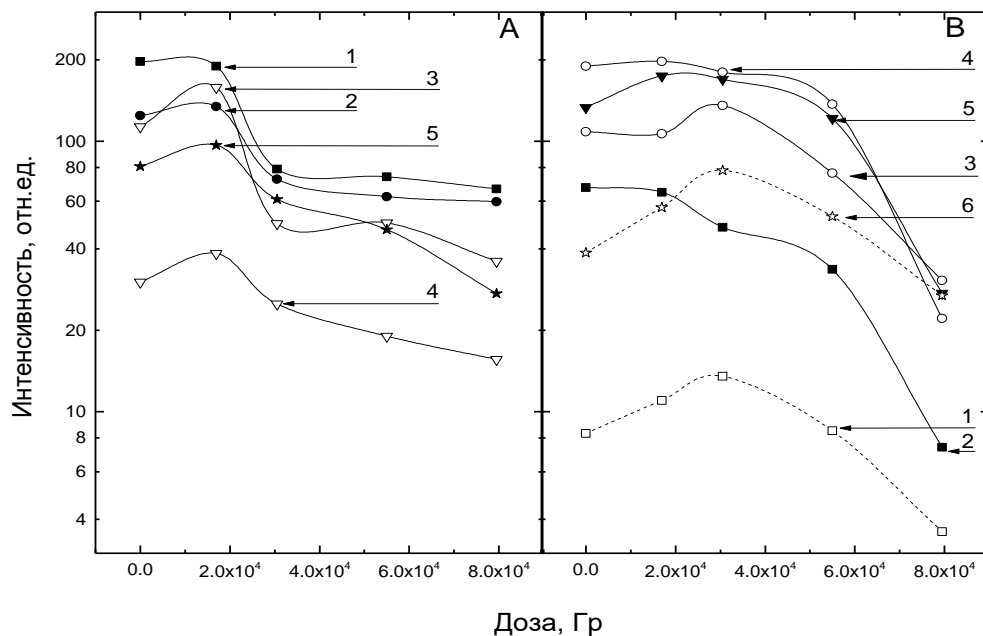


Рис.9. Зависимость интенсивности ФЛ для различных спектральных составляющих ФЛ пленок от дозы  $\gamma$ -облучения: а — пленка ZnTPP, где 1 — 626, 2 — 636, 3 — 677, 4 — 690, 5 — 745 нм; б — пленка ZnTPP/C<sub>60</sub>, где 1 — 591, 2 — 622, 3 — 632, 4 — 640, 5 — 685, 6 — 755 нм.

Анализ изменения спектров ФЛ тонких пленок ZnTPP и нанокомпозитных пленок ZnTPP/C<sub>60</sub> после рентгеновского облучения дозами от  $1 \cdot 10^5$  до  $3 \cdot 10^5$  Р, показал, что кристаллические пленки чистого ZnTPP стабильны к воздействию данных доз рентгеновского излучения (рис. 10), положение излучательных полос не изменяется, отмечен небольшой спад интенсивности из-за появления центров безызлучательной рекомбинации. Дозовые зависимости интенсивности ФЛ различны для электронного и электронно-колебательного вклада, что отмечалось и для гамма-облученных пленок.

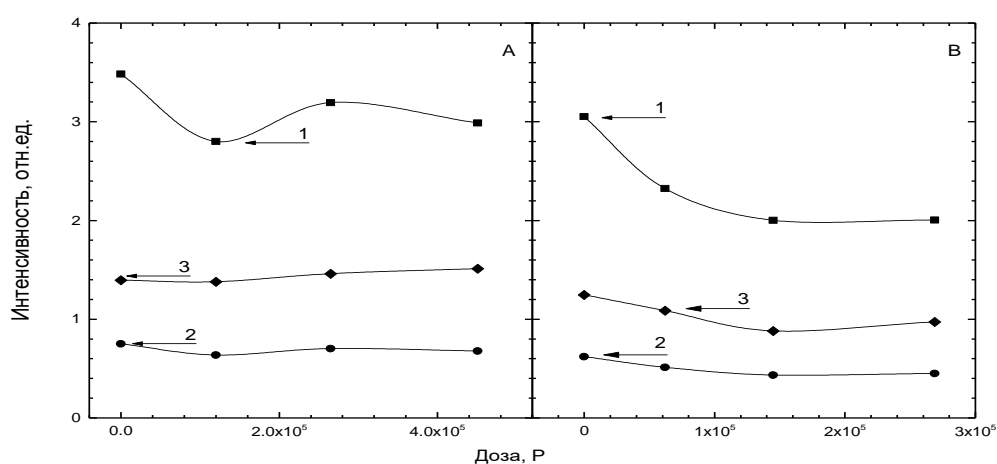


Рис.10. Зависимости относительной интенсивности полос флуоресценции (1, - 620 нм, 2- 690 нм) и фосфоресценции (3 – 745 нм) от дозы рентгеновского излучения для образцов ZnTPP (a) и ZnTPP-C60 (b).

**Выводы:** Исследования влияния гамма-и рентгеновского облучения на порфириновые и нанокомпозитные пленки ZnTPP/C<sub>60</sub> показали: спектральное положение линий излучения не изменяется, что свидетельствует о стабильности электронной структуры; уширения линий не происходит; интенсивность излучения для электронного перехода уменьшается, причем эффект носит пороговый характер, а для вибронного повторения стабильна или даже возрастает. Пороговая доза начала деградации для нанокомпозитов с фуллереном увеличивается в 2 раза по сравнению с чистым ZnTPP.

### Глава 3. Исследования фотолюминесценции нанокompозитов на основе полупроводникового полимера МЕН-PPV с фуллереном C<sub>60</sub>, тетрафенилпорфирином TPP, полупроводниковыми КТ( PbS) и влияние на них гамма-излучения

Нанокompозиты на основе проводящего сопряженного полимера МЕН-PPV используется в промышленном производстве в качестве базового слоя или компонента электролюминесцентных полупроводниковых светоизлучающих устройств, солнечных элементов, датчиков и биосенсоров [19]. Структурное звено полимера представлено на рис. 11.

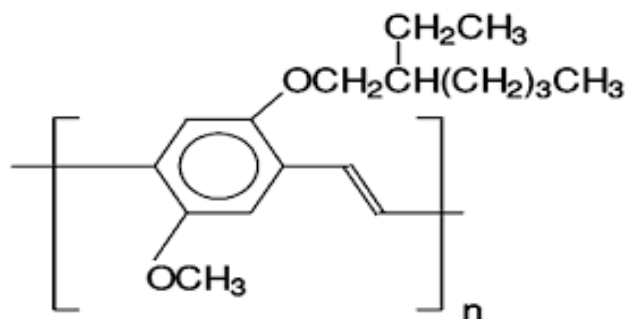


Рис.11. Структурное звено полупроводникового полимера МЕН-PPV

Нановключения могут представлять из себя как неорганические [20], так и органические [21] материалы в зависимости от цели применения нанокompозитов. Среди способов улучшения фотоэлектрических характеристик пленок нанокompозитов изучается воздействие ионизирующего облучения, которое может вызывает изменения в физической и\или электронной структуре сопряженных полимеров [22]. Воздействие гамма-излучения на полимеры может вызвать как образование поперечных связей (сшивание), так и разрыв основной цепи, изменяя количество и характер двойных связей и эффективную длину сопряжения. При этом зависимость влияния излучения на нанокompозиты в твердотельном состоянии практически не исследована.

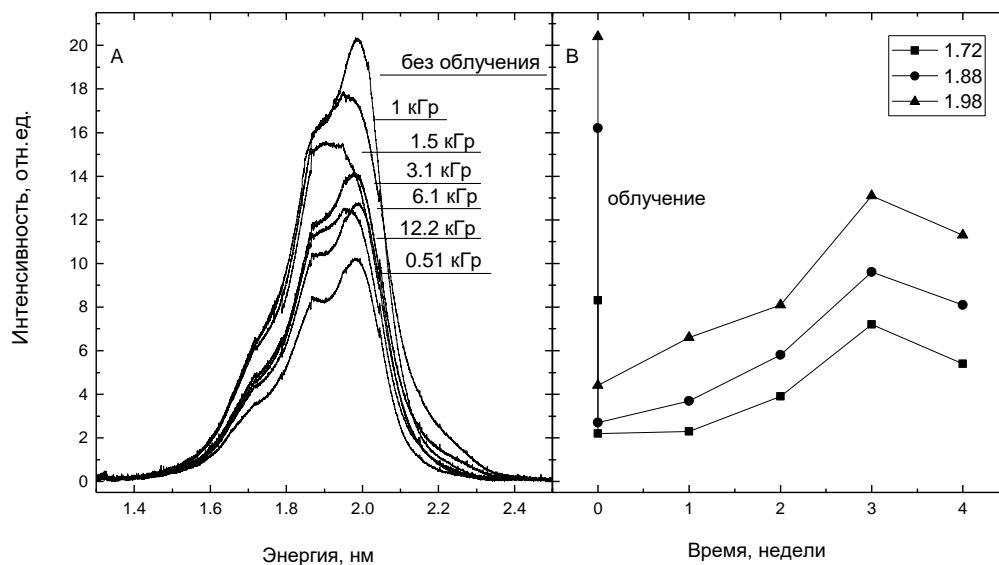


Рис.12. ФЛ МЕН-PPV под действием различных доз гамма облучения (А) и интенсивности пиков фотолюминесценции от времени после облучения (В)

Изменение спектральной зависимости фотолюминесценции МЕН-PPV под действием гамма-облучения представлена на рис. 12 А. Спектр состоит из трех линий, отвечающих электронному излучательному переходу (1, 98 эВ) и двум его колебательным повторениям. Обнаруженный немонотонный характер тушения ФЛ в зависимости от дозы облучения можно связать с конкурирующими структурными изменениями, происходящими в полимере. При малых дозах облучения основную роль играет сшивка полимерных цепей, что способствует безызлучательному распаду возбужденного при активации экситона. Увеличение дозы облучения приводит к внесению дефектов и уменьшению длины сопряжения, что приводит к затруднению распада экситонов за счет перехода электронов или дырок на соседние сопряженные участки и, соответственно, к росту интенсивности люминесценции. Поскольку перенос носителей с одного сопряженного участка на другой происходит по прыжковому механизму, этот процесс затрудняется при увеличении разброса

по длине сопряженных участков и соответствующего увеличения разброса по энергии. В результате интенсивность люминесценции возрастает. При дальнейшем увеличении дозы растет число центров безызлучательной рекомбинации вследствие конформации и происходит постепенное снижение интенсивности люминесценции. Исследования релаксации ФЛ со временем после облучения дозой 12.2 кГр показали, что интенсивность ФЛ МЕН-PPV в значительной степени восстанавливается за время порядка 3-4 недель, что, видимо, связано с залечиванием дефектов (рис. 12В).

Наноккомпозит МЕН-PPV/C<sub>60</sub> используется как перспективный компонент органических солнечных элементов, в котором происходит фотоиндуцированный перенос заряда на акцептор C<sub>60</sub> в объемном гетеропереходе [23]. Влияние гамма облучения на такие наноккомпозиты с содержанием фуллерена от 10 до 30 масс% представлено на рис. 13.

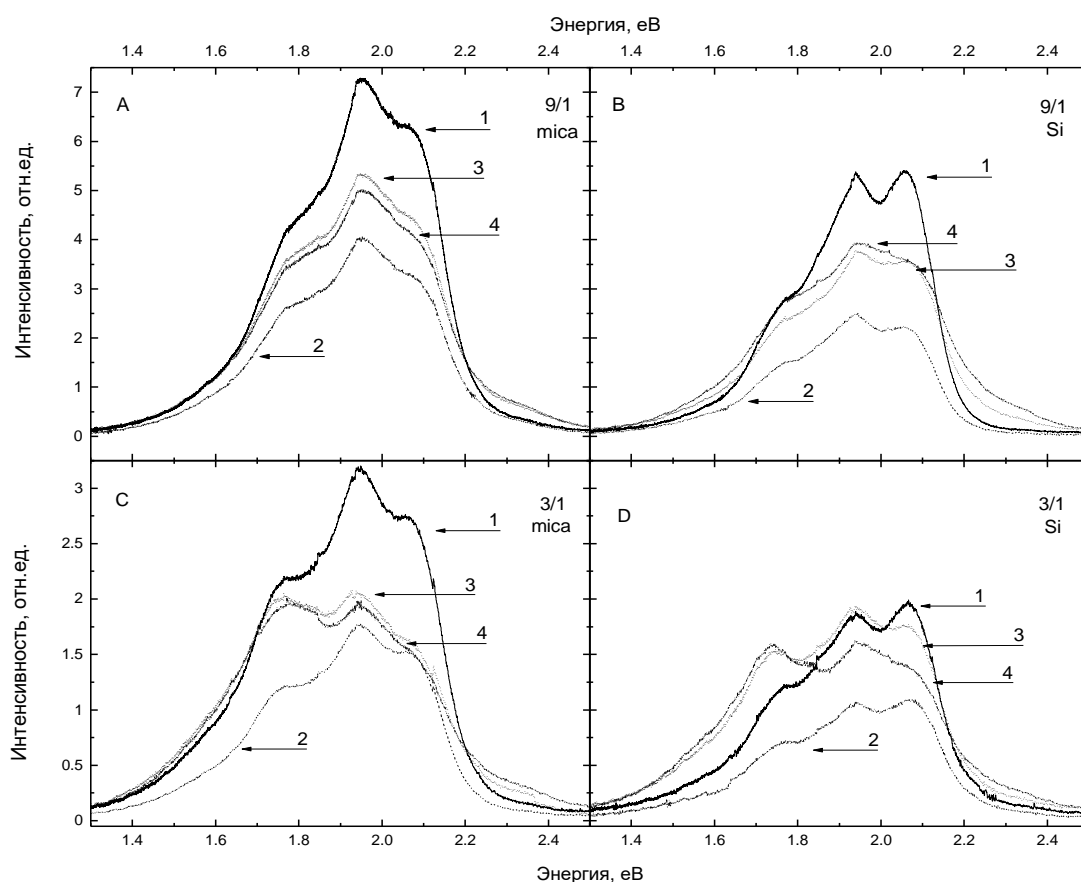


Рис.13. Спектральная зависимость ФЛ пленок МЕН-PPV/C<sub>60</sub> на слюде (А,С) и Si подложке (В,Д).1 – до облучения, 2 – 4 после облучения с дозами: 2- 18,3 кГр, 3 – 42,8 кГр, 4 – 67,3 кГр. А, В– состав композита 9:1 С, D - состав композита 3:1

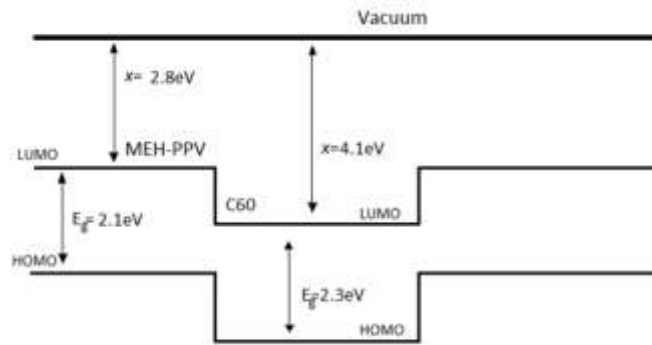


Рис. 14. Зонная диаграмма нанокompозита MEH-PPV/C<sub>60</sub>

Добавка фуллерена приводит к эффективному тушению ФЛ композитных пленок примерно на порядок в связи с фотоиндуцированным переносом заряда на акцептор. Под действием гамма-облучения в нанокompозите, в отличие от чистого полимера, интенсивность ФЛ в длинноволновой части спектральной зависимости (1,7-1,9 эВ) практически не уменьшается, а для композитов с большим содержанием фуллерена даже возрастает. Это может свидетельствовать как о разном механизме тушения электронной и электронно-колебательной составляющих излучательных переходов MEH-PPV, так и о росте вклада ФЛ C<sub>60</sub> в этой области под действием облучения в связи со стабильностью его свойств.

Изучены структуры их двух светоизлучающих компонент с переносом заряда и/или энергии, такие как полимер-порфирин [24], на основе которых могут быть созданы электролюминесцентные приборы органической оптоэлектроники. Спектры ФЛ нанокompозитной пленки MEH-PPV/TPP [25] после различных доз гамма-облучения показаны на рис. 15. В данном нанокompозите в соответствии с зонной диаграммой (рис. 16) происходит тушение ФЛ полимера. Ввиду близкого положения зон НОМО-LUMO и молекулярного диспергирования можно предположить перенос энергии по механизму Ферстера на излучающую молекулу порфирина. Ферстеровский перенос энергии основан на резонансном диполь-дипольном взаимодействии донорных и акцепторных молекул, которые испускают и поглощают виртуальный фотон. Отсутствие красного смещения линий спектра по сравнению с раствором свидетельствует о молекулярном диспергировании



тетрафенилпорфирина и отсутствии агрегации в композите. Под действием гамма-облучения положение полос ФЛ не изменилось, наряду с этим произошли изменение относительной величины пиков, отвечающих электронному и электронно-колебательному (вибронному) излучательным переходам в молекуле тетрафенилпорфирина. Результат согласуется с результатом, полученным в главе 2 для фуллерен-порфириновых композитов, где спектр ФЛ также определяется в основном излучательными переходами в порфириновой молекуле. Такое поведение можно объяснить конформацией молекул под действием гамма-излучения и, соответственно, изменением положения  $S_0$  и  $S_1$  в конфигурационном пространстве, что приводит к изменению вероятности излучательных переходов (рис. 17).

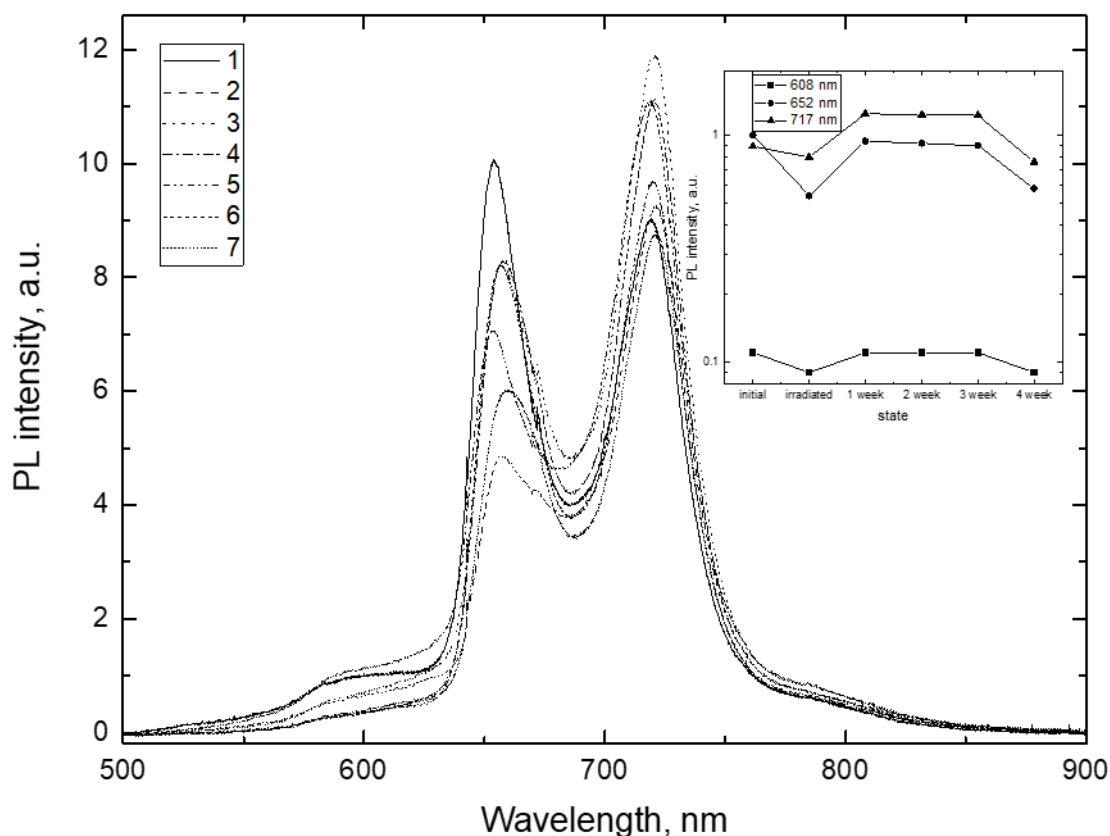


Рис.15. Спектральные зависимости фотолуминесценции тонких пленок МЕН-РРV/ТРР после облучения различными дозами: 1 – 0 кГр 2 – 0.51 кГр; 3 – 1.02 кГр; 4 – 1.53 кГр; 5 – 3.06 кГр; 6 – 12.2 кГр; Вставка – Релаксация спектральных составляющих ФЛ

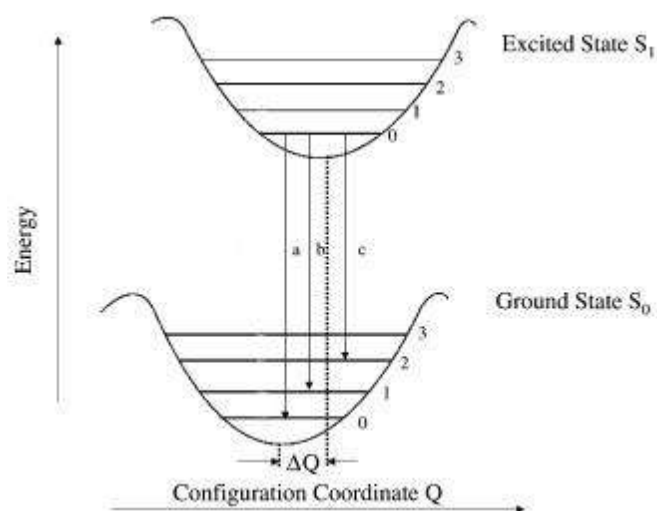
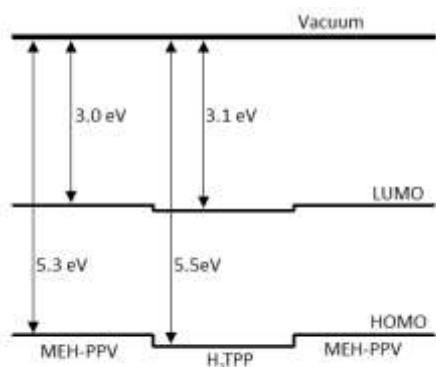


Рис. 16. Зонная диаграмма нанокompозита Рис.17 Конфигурационная координатная пол  
MEH-PPV/TPP диаграмма многоатомной молекулы

Нанокompозитам на основе сопряженных проводящих полимеров и полупроводниковых квантовых точек [26] посвящено большое число работ, однако действие гамма-излучения на такие системы ранее не изучалось. Стабильность данных нанокompозитов под действием гамма облучения изучена нами в работе [27]. Спектральная зависимость ФЛ при формировании нанокompозита, в соответствии с зонной диаграммой (рис. 18), определяется, в основном, излучательными переходами в КТ PbS и полосой небольшой интенсивности в области ФЛ полимера. Тушение свидетельствует о эффективном фотоиндуцированном переносе заряда на КТ.

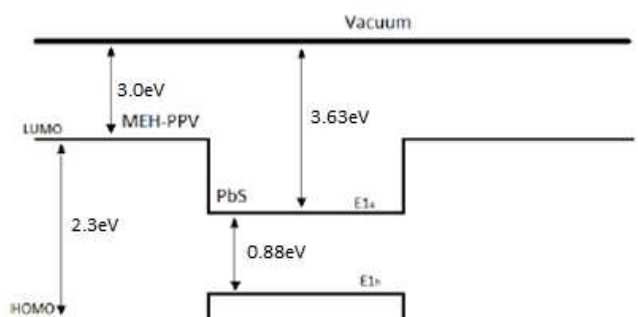


Рис. 18. Зонная диаграмма нанокompозита полимер/КТ MEH-PPV/PbS

Гамма-облучения оказывает влияние как на на матрицу – полимер, так и на нановключения – КТ. Как было показано ранее, облучение приводит к

немонотонному уменьшению фотолюминесценции полимера, этот эффект сохраняется для соответствующей полосы ФЛ и в нанокompозите. Интенсивность ФЛ в области излучения КТ в интервале доз облучения от 0 вплоть до 12,2-18 кГр меняется незначительно, и происходит малый сдвиг пика ФЛ в длинноволновую область, который не изменяется в дальнейшем с ростом дозы облучения (рис. 19). Для изучения стабильности разных типов КТ проведены сравнительные эксперименты для промышленных КТ CdSe/ZnS и перовскитных CsPbBr<sub>3</sub>. [28]. Последние проявили наибольшую стабильность люминесцентных свойств. При сверхбольших дозах 2, 3 МГр образец КТ CsPbBr<sub>3</sub> обладает в ~ 20 раз более яркой люминесценцией, чем образец CdSe/ZnS при близких исходных значениях ФЛ [28].

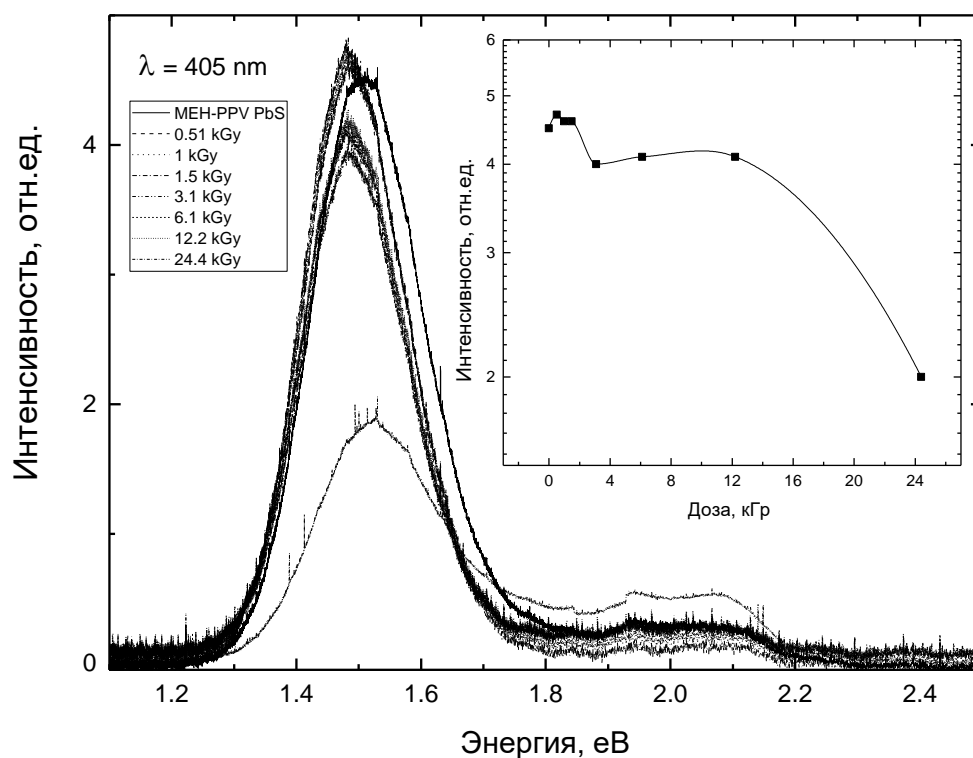


Рис.19. Спектральная зависимость ФЛ пленок MEH-PPV/PbS : 1 – необлученный; 2 – 8 облученные дозами 2-0,51 кГр; 3 –1 кГр; 4 –1,5 кГр; 5 –3,1 кГр; 6 –6,1 кГр; 7 12,2 кГр; 8 – 24,4 кГр;

## Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Молекула  $C_{60}$  стабильна до высоких доз жесткого излучения. В тонких пленках  $C_{60}$  и нанокompозита  $C_{60}/CdTe$  рентгеновское и гамма-облучение приводит к образованию димеров и оксидимеров, что приводит к появлению разрешенных синглет-синглетных излучательных переходов в области 1,9-2,1 эВ. Эффект полимеризации сильнее в композитах, поскольку затруднение ротации молекул в молекулярном кристалле при заполнении  $CdTe$  окта- и тетраэдрических пустот решетки способствует полимеризации.
2. В порфириновых и фуллерен-порфириновых тонких пленках под действием гамма- и рентгеновского облучения происходит уменьшение интенсивности электронного излучательного перехода  $S1-S0$ ; эффект носит пороговый характер с пороговой дозой для гамма-излучения порядка 20 кГр, при этом добавка фуллерена приводит к увеличению пороговой дозы деградации ФЛ в 2 раза. Относительная интенсивность электронно-колебательного (вибронного) перехода после гамма облучения возрастает, что связано с изменением положения в конфигурационном пространстве и соответствующем изменении вероятности излучательных переходов.
3. Композиты МЕН-PPV- $C_{60}$  показывают большую стабильность свойств под действием гамма-излучения, чем чистый полимер, что связано со стабильностью свойств  $C_{60}$  и быстрым фотоиндуцированным переносом заряда на фуллерен. В композитах, где в соответствие с зонной диаграммой происходит фотоиндуцированный перенос заряда (для МЕН-PPV-КТ(PbS)) или энергии по механизму Ферстера (МЕН-PPV-ТРР), вид спектральной зависимости ФЛ определяется акцепторной компонентой с соответствующей дозовой зависимостью. Для КТ PbS

отмечена высокая стабильность люминесцентных свойств до доз порядка 12 кГр, КТ на основе CsPbBr<sub>3</sub> имеют повышенную стабильность вплоть до доз 2 МГр.

4. В полимерных композитах наблюдается частичное восстановление измененных оптических свойств после облучения в течении 3-4 недель, вызванное залечиванием дефектов, являющихся каналами безызлучательной рекомбинации.

### Список литературы

- [1] *R. Stephen. Forrest* The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic // *Nature* – 2004 – V. 428 – P. 428.
- [2] *Siddhartha, S. Arya, K. Dev, S.K. Raghuvanshi, J.B.M. Krishna, M.A. Wahab.* Effect of gamma radiation on the structural and optical properties of Polyethyleneterephthalate (PET) polymer // *Radiation Phys. and Chem.* – V. 81 – P. 458.
- [3] *V.A. Basiuk, G. Albarrán, E.V. Basiuk, and J.-M. Saniger.* Stability of interstellar fullerenes under high-dose  $\gamma$ -irradiation: new data advances in space research // *Adv. Space Res.* – 2005 – V. 36 – P. 173.
- [4] *Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л.* Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия // *Физика твердого тела* – 2014 – Т. 56 – 5 – С. 1024.
- [5] *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova and N.M. Romanov.* Obtaining and investigation of C60<A2B6> semiconductor compounds with a view to create effective solar cells // *Journal of Physics: Conference Series* – 2015 – 541 – P. 012030.
- [6] *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova and N.M. Romanov.* Obtaining and investigation of C60<A2B6> semiconductor compounds with a view to create effective solar cells // *Journal of Physics: Conference Series* – 2015 – 541 – P. 012030.
- [7] *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova and N.M. Romanov.* X-ray radiation influence on photoluminescence spec-tra of composite thin films based on C60<CdTe> // *Journal of Physics: Conference Series* – 2015 – 586 – P. 012002.
- [8] *Н.М. Романов, И.Б. Захарова, Е. Lähderanta.* Диагностика тонких плёнок фуллерен/теллурид кадмия и их стабильности под действием рентгеновского излучения методом ИК спектроскопии // *Оптический журнал* – 2017 – Т. 84 – 12 – С. 50.
- [9] *A. Suzuki, K. Nishimura, T. Oku.* Effects of Germanium Tetrabromide Addition to Zinc Tetraphenyl Porphyrin / Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells // *Electronics* – 2014 – V. 3 – 1 – P. 112.
- [10] *S.K. Sugunan, B. Robotham, R.P. Sloan, J. Szmytkowski, K.P. Ghiggino, M.F. Paige, R.P. Steer.* Photophysics of Untethered ZnTPP–Fullerene Complexes in Solution // *Steer. J. Phys. Chem. A* – 2011 – V. 115 – 44 – P. 12217.
- [11] *I. Fratoddi, C. Battocchio, R. D’Amato, G.P. Di Egidio, L. Ugo, G. Polzonetti, M.V. Russo.* Diethynyl-Zn-porphyrin-based assemblies: optical and morphological studies of nanostructured thin films // *Mater. Sci. Eng.* – 2003 – V. 23 – 6 – P. 867.
- [12] *Н.М. Романов, И.Б. Захарова, Е. Lähderanta.* Диагностика тонких плёнок фуллерен/теллурид кадмия и их стабильности под действием рентгеновского излучения методом ИК спектроскопии // *Оптический журнал* – 2017 – Т. 84 – 12 – С. 50.
- [13] *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova, N.M. Romanov, O.E. Kvyatkovskii, I. Zakharchuk, E. Lahderanta and T. L. Makarova.* Electronic structure, optical and magnetic properties of

tetraphenylpor-phyrins-fullerene molecular complexes // Journal of Physics: Conference Series – 2016 – 690 – P. 012012.

[14] *Елистратова М.А., Захарова И.Б., Романов Н.М., Паневин В.Ю., Квятковский О.Е.* Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов ZnTPP–C<sub>60</sub> и CuTPP–C<sub>60</sub> // Физика и техника полупроводников – 2016 – Т. 50 – 9 – С. 1213.

[15] *И.Б. Захарова, М. А. Елистратова, Н. М. Романов, О.Е. Квятковский.* Особенности электронной структуры агрегированных форм ZnTPP по данным оптических измерений и квантово-химических расчетов // Физика и техника полупроводников – принята в печать.

[16] *R.L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, G. Porter.* Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 11.—Energy transfer in zinc–metal-free porphyrin dimers // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 – 1986 – V. 85 – 5 – P. 219.

[17] *Н.М. Романов, М.А. Елистратова, Е. Lahderanta, И.Б. Захарова.* Деградация фотолюминесценции тонких пленок ZnTPP и ZnTPP–C<sub>60</sub> под действием гамма-облучения // Физика и техника полупроводников – 2018 – Т.52 – 8 – С. 931.

[18] *Н.М. Романов, И.Б. Захарова, М.А. Елистратова, Э. Лахдеранта.* Структура тонких пленок ZnTPP, ZnTPP–C<sub>60</sub> и влияние рентгеновского излучения на их фотолюминесценцию // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки – 2018 – 11 – 2 – С. 26.

[19] *К.М. Nimith, M.N. Satyanarayan, G. Umesh* Enhancement in fluorescence quantum yield of MEH-PPV:BT blends for polymer light emitting diode applications // Optical Materials – 2018 – V.80 – P. 143.

[20] *S. Musikhin, L. Bakueva, E. H. Sargent, and A. Shik* Luminescent properties and electronic structure of conjugated polymer-dielectric nanocrystal composites // Journal of Applied Physics – 2002 – 91 – P. 6679.

[21] *M.T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz.* P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research // Adv. Mater. – 2011 – V. 23 – 31 – P. 3597.

[22] *M.S. AlSalhi, S. Prasad, D. Devaraj and Z. S. Abo Mustafa.* Gamma-Irradiation Effects on the Spectral and Amplified Spontaneous Emission (ASE) Properties of Conjugated Polymers in Solution // Polymers 2017 – V. 9 – 1 – P. 7.

[23] *A. Ltaief, A. Bouazizi, J. Davenas, R.B. Chaabane, H.B. Ouada.* Electrical and optical properties of thin films based on MEH-PPV/fullerene blends // Synthetic Metals – 2004 – 147 – P. 261.

[24] *C. Xing, Q. Xu, H. Tang, L. Liu, and S. Wang.* Conjugated Polymer/Porphyrin Complexes for Efficient Energy Transfer and Improving Light-Activated Antibacterial Activity // J. Am. Chem. Soc. – 2009 – V.131 – 36 – P. 13117.

[25] *Н.М. Романов, С.Ф. Мусихин, И.Б. Захарова, Э. Лахдеранта.* Спектральная зависимость фотолюминесценции нанокompозита MEH-PPV/H<sub>2</sub>TPP и ее изменения под действием гамма-излучения // Оптический журнал – принята в печать.

[26] *L. Bakueva, S. Musikhin, E.H. Sargent, H.E. Ruda, A. Shik.* Luminescence and photovoltaic effects in polymer-based nanocomposites // Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites – 2003 – V. 2 – P. 181.

[27] *Н.М. Романов, С.Ф. Мусихин.* Воздействие гамма-излучения на люминесценцию нанокompозитов проводящего полимера MEH-PPV с квантовыми точками сульфида свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки – 2018 – 11 – 2 – С. 41.

[28] *Л.Б. Матюшкин, Н.М. Романов.* Влияние гамма-облучения на фотолюминесценцию нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> и CdSe/ZnS // Оптический журнал – 2017 – Т.85 – 2 – С. 72.

### **Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)**

### Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Захарова И.Б., Зимин В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия // Физика твердого тела – 2014 – Т. 56 – 5 – С. 1024.
2. Елистратова М.А., Захарова И.Б., Романов Н.М., Паневин В.Ю., Квятковский О.Е. Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов  $ZnTPP-C_{60}$  и  $CuTPP-C_{60}$  // Физика и техника полупроводников – 2016 – Т. 50 – 9 – С. 1213.
3. Н.М. Романов, И.Б. Захарова. Состав и структура тонких пленок на основе металлопорфириновых комплексов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки – 2106 – Т. 2– 242 – С. 9.
4. Н.М. Романов, И.Б. Захарова, Е. Lähderanta. Диагностика тонких плёнок фуллерен/теллурид кадмия и их стабильности под действием рентгеновского излучения методом ИК спектроскопии // Оптический журнал – 2017 – Т. 84 – 12 – С. 50.
5. Л.Б. Матюшкин, Н.М. Романов. Влияние гамма-облучения на фотолюминесценцию нанокристаллов  $CsPbBr_3$  и  $CdSe/ZnS$  // Оптический журнал – 2017 – Т.85 – 2 – С. 72.
6. Н.М. Романов, М.А. Елистратова, Е. Lahderanta, И.Б. Захарова. Деградация фотолюминесценции тонких пленок  $ZnTPP$  и  $ZnTPP-C_{60}$  под действием гамма-облучения // Физика и техника полупроводников – 2018 – Т.52 – 8 – С. 931.
7. Н.М. Романов, И.Б. Захарова, М.А. Елистратова, Э. Лахдеранта. Структура тонких пленок  $ZnTPP$ ,  $ZnTPP-C_{60}$  и влияние рентгеновского излучения на их фотолюминесценцию // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки – 2018 – 11 – 2 – С. 26.
8. Н.М. Романов, С.Ф. Мусихин. Воздействие гамма-излучения на люминесценцию нанокompозитов проводящего полимера МЕН-PPV с квантовыми точками сульфида свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки – 2018 – 11 – 2 – С. 41.
9. И.Б. Захарова, М. А. Елистратова, Н. М. Романов, О.Е. Квятковский. Особенности электронной структуры агрегированных форм  $ZnTPP$  по данным оптических измерений и квантово-химических расчетов // Физика и техника полупроводников – принята в печать.
10. Н.М. Романов, С.Ф. Мусихин, И.Б. Захарова, Э. Лахдеранта. Спектральная зависимость фотолюминесценции нанокompозита МЕН-PPV/ $H_2TPP$  и ее изменения под действием гамма-излучения // Оптический журнал – принята в печать.

### Публикации в других изданиях

1. *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova and N.M. Romanov.* X-ray radiation influence on photo-luminescence spectra of composite thin films based on C60<CdTe> // Journal of Physics: Conference Series – 2015 – 586 – P. 012002.
2. *M. Elistratova, N. Romanov, I. Zakharova and O. Kvyatkovskii.* Optical spectroscopy of organic materials based on C60<A2B6> // Journal of Physics: Conference Series – 2014 – 541 – P. 012021.
3. *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova and N.M. Romanov.* Obtaining and investigation of C60< A2B6> semiconductor compounds with a view to create effective solar cells // Journal of Physics: Conference Series – 2015 – 541 – P. 012030.
4. *M.A. Elistratova, I.B. Zakharova, N.M. Romanov, O.E. Kvyatkovskii, I. Zakharchuk, E. Lahderanta and T. L. Makarova.* Electronic structure, optical and magnetic properties of tetraphenylpor-phyrins-fullerene molecular complexes // Journal of Physics: Conference Series – 2016 – 690 – P. 012012.

Аспирант \_\_\_\_\_ **Н.М. Романов**