

Оптические свойства гибридных нанокompозитов поли-*n*-фениленвинилен—сульфид кадмия

© П.В. Морозов,^{1,2,3} Е.И. Григорьев,^{1,3} С.А. Завьялов,^{1,3} В.Г. Клименко,¹ А.А. Несмелов,^{1,3}
А.Ю. Вдовиченко,^{1,2,3} С.Н. Чвалун^{1,3}

¹ Государственный научный центр „Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова“, 105064 Москва, Россия

² Московский педагогический государственный университет, 119992 Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия
e-mail: morozov@cc.nifhi.ac.ru

(Поступило в Редакцию 18 января 2012 г. В окончательной редакции 20 июля 2012 г.)

Пиролитической полимеризацией из газовой фазы дихлор-*n*-ксилола и совместным осаждением паров CdS с последующей термообработкой прекурсора получены тонкопленочные гибридные нанокompозиты на основе поли-*n*-фениленвинилена с различным содержанием полупроводниковых наночастиц CdS. Изучена структура нанокompозитов и проведен анализ оптических свойств полученных материалов. Установлено, что, изменяя концентрацию неорганической компоненты в полимерной матрице, можно варьировать максимум длины волны флуоресценции и оптическую ширину запрещенной зоны. Определены параметры материала: степень сопряжения поли-*n*-фениленвинилена, ширина запрещенной зоны, фактор Хуанга–Риса, стоксов сдвиг, вибронная энергия молекул.

1. Введение

Полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами, являются объектом интенсивного изучения как перспективные материалы для фотовольтаических и электролюминесцентных устройств [1]. Они имеют ряд привлекательных свойств: варьирование ширины запрещенной зоны и потенциала ионизации путем химической модификации полимерной цепи. Увеличивая или уменьшая длину цепи сопряжения полимера, можно регулировать длину волны максимума флуоресценции и край полосы поглощения. Одним из перспективных полимеров, обладающих проводящими свойствами, является поли-*n*-фениленвинилен (PPV) [2]. Однако нужно отметить, что эффективность электролюминесценции таких материалов зачастую ограничена в связи с отсутствием достаточно сбалансированного транспорта как электронов, так и дырок. Это замечание относится к однослойным структурам, в которых электронно-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов, что приводит к тушению возбужденных состояний на поверхности металла [3].

Еще одним недостатком сопряженных полимеров является низкая квантовая эффективность, для повышения которой в сопряженные полимеры вводят неорганические наночастицы [4]. Диссоциация экситонов на отдельные заряды в таких материалах эффективно происходит на межфазной границе (сопряженный полимер)—наночастица. Если наночастица обладает более сильным сродством к электрону, то будет энергетически выгоден перенос электрона от полимерной матрицы к наночастице. Процесс разде-

ления зарядов в нанокompозитах на основе поли-*n*-фениленвинилена наблюдали в следующих системах: PPV–C₆₀ [5], PPV–CdSe [4], PPV–TiO₂ [6], в производных PPV–CdSe [7], PPV-одностеночные углеродные трубки [8], PPV-многостеночные углеродные трубки [9]. В этих случаях наблюдали уменьшение фотолюминесценции сопряженного полимера и увеличение фототока. Если ширина запрещенной зоны сопряженного полимера больше, чем у наночастицы, возможен перенос энергии с полимера на наночастицу, такой процесс наблюдали в PPV–PbS-нанокompозитах [10,11]. Если сродство к электрону наночастиц (например, SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃) меньше, чем у PPV, то разделения зарядов не происходит и фотофизические свойства нанокompозитов определяются воздействием наночастиц на структуру сопряженного полимера. Так, в работах [12,13] было показано, что в нанокompозитах PPV–SiO₂ при увеличении концентрации наночастиц эффективная длина сопряжения PPV уменьшается, что выражается в коротковолновом сдвиге спектров поглощения и люминесценции по сравнению с пленкой PPV. Этот эффект объяснили влиянием наночастиц на структуру PPV. В [14] наблюдали коротковолновый сдвиг люминесценции в нанокompозитах PPV–Al₂O₃ и PPV–Y₂O₃, который авторы объяснили изменением степени поляризации полимера вблизи наночастиц, влияющих на расположение его молекулярных орбиталей.

В [15] было показано, что в нанокompозитах PPV–SiO₂, содержащих наночастицы размером 5 nm, уменьшение длины сопряжения полимера было больше по сравнению с нанокompозитом с наночастицами 20 nm. В [8] методом рамановского рассеяния было пока-

зано, что длина сопряжения полимера уменьшается при повышении концентрации одностеночных углеродных трубок. В нанокompозитах PPV-многостеночные углеродные трубки длина сопряжения также уменьшалась, но слабо [9]. В работах [16,17] замечено, что длина сопряжения PPV незначительно уменьшалась при увеличении концентрации наночастиц TiO_2 , тогда как в [14] уменьшения длины сопряжения не наблюдали.

В ряде случаев для нанокompозитов на основе PPV наблюдали увеличение длины сопряжения. В [18] в нанокompозитах PPV-clay (montmorillonite) наблюдали значительный сдвиг полосы 0-0 люминесценции PPV в длинноволновую область. Увеличение длины сопряжения объясняли интеркаляцией полимера, что приводит к планаризации цепей PPV. Аналогичный эффект обнаружили в [19] в нанокompозитах производный PPV-органически модифицированный алюмосиликат (bentonite 34).

Другим эффектом, ярко проявляющимся в нанокompозитах на основе PPV, является увеличение интенсивности вибронной моды 0-0 в спектрах фотолюминесценции. Так, в [9] при добавлении в PPV-многостеночных углеродных трубок значительно увеличивалась интенсивность коротковолновой полосы люминесценции (2.41 eV). В нанокompозитах PPV-одностеночные углеродные трубки [20] при повышении концентрации углеродных трубок наблюдалось увеличение интенсивности полосы люминесценции (2.43 eV). Также появилась полоса 2.57 eV, которую отнесли к люминесценции более коротких фрагментов PPV. В [12,21] аналогичный эффект наблюдали в нанокompозитах PPV- SiO_2 . Поведение интенсивностей полос люминесценции PPV также связывали с наличием двух электронно-возбужденных состояний: более высокоэнергетическое состояние соответствует молекулярному экситону, а низкоэнергетическое — связанному межцепному экситонному состоянию. При увеличении концентрации наночастиц SiO_2 люминесценция низкоэнергетического состояния подавляется, а интенсивность люминесценции высокоэнергетической полосы увеличивается.

В композитах PPV- TiO_2 [13,16,17] и PPV-GaP [22] также наблюдали увеличение интенсивности коротковолновой полосы люминесценции PPV при повышении концентрации неорганической составляющей. В ряде работ [9,13,22] этот эффект связывают с уменьшением толщины PPV при увеличении концентрации наночастиц, ссылаясь на работу [23], где наблюдали увеличение интенсивности коротковолновой полосы люминесценции пленки PPV при уменьшении ее толщины.

Целью настоящей работы было получение гибридных нанокompозитов PPV-CdS методом полимеризации из газовой фазы (VDP), содержащих от 8 до 14 vol.% сульфида, и изучение их структуры и оптических свойств.

2. Экспериментальная часть

Нанокompозиты PPV-CdS получали методом полимеризации из газовой фазы на поверхности [24], схема установки приведена в [25]. Исходным соединением для формирования полимерной матрицы был дихлор-*n*-ксилол, 98% (Sigma-Aldrich), мономеры образуются в ходе пиролиза исходного вещества над поверхностью кварца при температуре 700°C, пары CdS получали прямым испарением сульфида из танталовой лодочки, нагреваемой переменным током, все процессы идут в вакууме 10^{-5} mmHg, соконденсацию мономеров и паров сульфида проводили при криогенной температуре подложки. Далее образец нагревали до комнатной температуры, при этом проходили процессы полимеризации мономеров, а также формирования и стабилизации наночастиц. Для формирования PPV отжиг пленок прекурсора осуществляли при температуре 250°C в течение 1 h. В процессе термической обработки идет реакция вторичного дегидрогалогенирования с образованием сопряженных связей PPV [2], агрегацией наночастиц и окончательной их стабилизацией в матрице.

Впервые методом VDP были получены образцы нанокompозитов PPV-CdS, которые содержали от 8 до 14 vol.% сульфида, известно, что порог перколяции для подобных систем составляет около 10 vol.%. Количественный состав композитов определяли рентгено-спектральным микроанализом с помощью сканирующего электронного микроскопа „JSM 7500F“ (JEOL, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором „INCA Penta FET-x3“ (Oxford Instruments, Великобритания).

Пленки прекурсора были прозрачными, зеленовато-го цвета, при дальнейшей термообработке в вакууме образцы приобретали зеленый или желто-зеленый насыщенный цвет, что свидетельствует о формировании сопряженных связей поли-*n*-фениленвинилена.

3. Результаты и обсуждение

Структуру нанокompозитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа в больших углах на дифрактометре „D8 Advance“ (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -линии, выделенной с помощью германиевого монохроматора. Средний эффективный размер кристаллитов l в кристаллографическом направлении определяли из интегральной ширины линии соответствующего рентгеновского рефлекса с помощью формулы Селякова–Шеррера [26]. Установлено, что полученные пленки являются частично кристаллическими, на дифрактограммах зарегистрировали рефлексы, соответствующие решетке PPV (табл. 1), известная кристаллическая фаза которой описывается моноклинной ячейкой [27]. Для рефлекса 110 PPV с межплоскостным расстоянием $d = 4.43 \text{ \AA}$ размер кристаллитов в композите составил 7.5 nm, это меньше чем 12 nm в чи-

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в нанокomпозите PPV-CdS, содержащем 14 vol.% CdS

PPV, <i>d</i> (Å)	α -форма CdS, <i>d</i> (Å) (гексагональная)	β -форма CdS, <i>d</i> (Å) (кубическая)
7.89 vs (100)	3.61 vs (100)	3.39 m (111)
4.43 w (110)	3.16 m (101)	2.87 vs (200)
4.22 vs (200)	2.44 m (102)	2.4 w (220)
3.09 s (210)	2.08 w (110)	
2.52 vs (020)		
2.33 m (310)		
2.13 m (220)		

Примечание. vs — очень сильная, s — сильная, m — средняя, w — слабая, vw — очень слабая.

стом PPV [28]. Нужно отметить, что на рентгенограммах наблюдали рефлексы, соответствующие кубической и гексагональной решеткам CdS (табл. 1). Расчет размеров наночастиц α формы CdS из пика 3.61 Å дает величину 15 nm, для максимума β формы CdS с межплоскостным расстоянием 2.87 Å размер составил 15.5 nm. Таким образом, можно говорить о полиморфизме CdS в полученных нанокomпозитах, при этом частицы сульфида достаточно крупные, что может являться следствием спекания наночастиц в результате отжига прекурсора при 250°C.

Оптические свойства полученных материалов исследовали методом УФ-спектроскопии. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре „Lambda-9“, спектры флуоресценции и синхронного сканирования на флуориметре „LS-5“ (Perkin Elmer, США) и на спектрофлуориметре „FluoroLog-3“ (HORIBA Jobin Yvon, США). Спектры поглощения записывали с интегральной сферой и фокусирующей линзой. Измерения проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены спектры поглощения отожженных пленок PPV и PPV-CdS. Все спектры характеризуются широкой полосой поглощения в УФ- и видимом диапазоне длин волн, однако максимум и край полосы варьируют в зависимости от концентрации CdS: при большом содержании сульфида наблюдается сдвиг спектров в коротковолновую область (рис. 1, кривые 4, 5) относительно пленки PPV (рис. 1, кривая 3); заметим, что при небольших концентрациях CdS край полосы поглощения смещается в длинноволновую область (рис. 1, кривые 1, 2). Следует обратить внимание на отсутствие поглощения нанокomпозитов в области длин волн более 510 nm.

На рис. 2 представлены спектры возбуждения тех же образцов. Видно, что интенсивность полос возбуждения в длинноволновой области (450–510 nm) зависит от концентрации CdS. При небольших концентрациях сульфида 8–9 vol.% (рис. 2, кривые 1, 2) спектры обнаруживают более длинноволновое возбуждение, чем в пленке PPV; при большом содержании CdS наблюдается монотонный спад в области длин волн 425–510 nm.

Сложность анализа полученных данных для нанокomпозитов заключается в перекрывании спектров поглощения полимера и наночастиц, так как край полосы поглощения этих материалов приблизительно равен 2.5 eV.

Были получены спектры синхронного сканирования с расстройкой 10 nm (рис. 3). Обычно этот метод применяют для сложных многокомпонентных систем, в которых есть несколько центров поглощения и флуоресценции, когда их спектры перекрываются. На всех спектрах регистрировали интенсивную полосу с максимумом, зависящим от концентрации сульфида, эта полоса является интегралом перекрывания между спектрами поглощения и флуоресценции. Для пленки PPV энергия пика равна 2.50 eV; в образце, содержащем 11 vol.% сульфида, максимум энергии был 2.55 eV; нанокomпозит с 14 vol.% CdS характеризовался полосой с пиком при 2.62 eV.

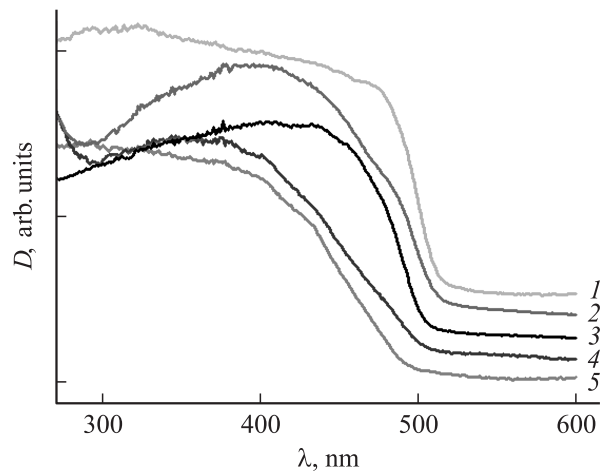


Рис. 1. Спектры поглощения образцов PPV-CdS, содержащих разное количество сульфида: 1 — 8, 2 — 9, 3 — PPV, 4 — 11, 5 — 14 vol.%.

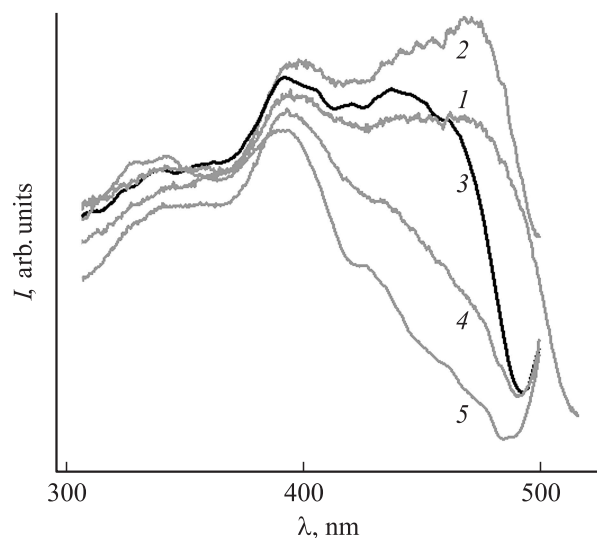


Рис. 2. Спектры возбуждения нанокomпозитов PPV-CdS: 1 — 8, 2 — 9, 3 — PPV, 4 — 11, 5 — 14 vol.%.

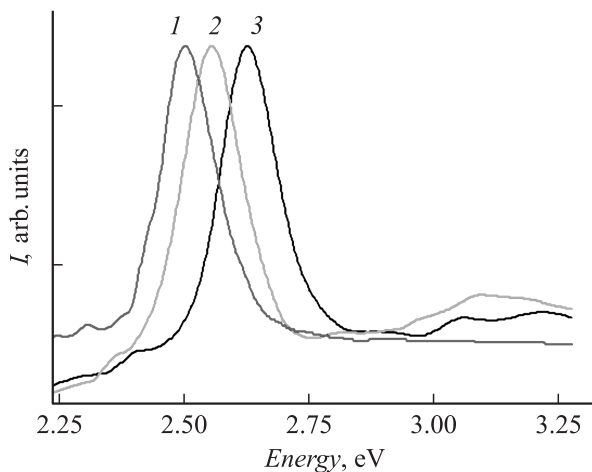


Рис. 3. Спектры синхронного сканирования нанокomпозитов PPV-CdS с расстройкой 10 nm: 1 — PPV, 2 — 11 vol.% CdS, 3 — 14 vol.%.

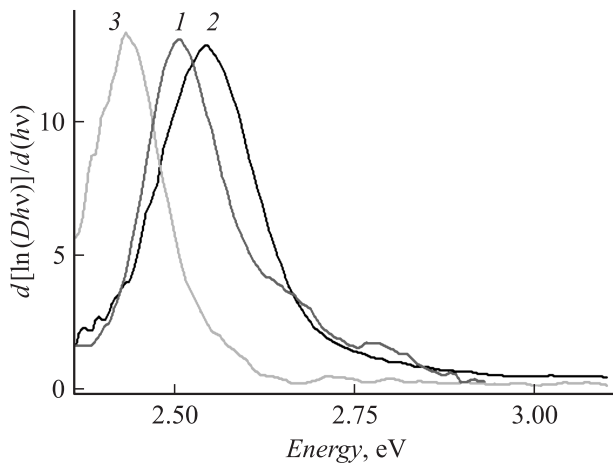


Рис. 4. Зависимость $d[\ln(Dhv)]/d(hv)$ от энергии, для образцов с разным содержанием CdS: 1 — PPV, 2 — 11, 3 — 8 vol.%.

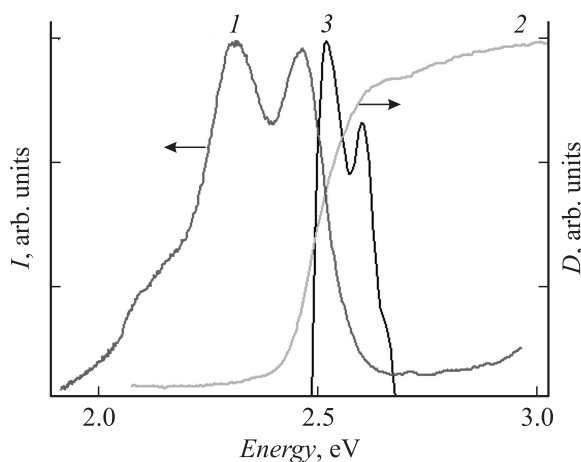


Рис. 5. УФ-спектры образца PPV-CdS (8 vol.% CdS): 1 — флуоресценция ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$), 2 — поглощение, 3 — отрицательная вторая производная спектра поглощения.

Для интерпретации полученных данных был проведен анализ оптических спектров нанокomпозитов, который осуществляли в рамках полупроводниковой зонной модели и модели молекулярных кристаллов.

Ширину запрещенной зоны определяли из уравнения Тауца (Таус)

$$\frac{d[\ln(Dhv)]}{d[hv]} = \frac{k}{hv - E_g}.$$

Здесь D — оптическая плотность, hv — энергия фотона, E_g — ширина запрещенной зоны, k — константа, равная 0.5 для прямых межзонных переходов. На рис. 4 показана зависимость $d[\ln(Dhv)]/d(hv)$ от hv для образцов PPV-CdS, содержащих разные концентрации сульфида кадмия, E_g определяли из максимума при $hv = E_g$. В табл. 2 представлены данные по расчету запрещенной зоны разными способами. Видно, что при концентрациях сульфида 8–9 vol.% величина E_g в нанокomпозитах меньше, чем в поли- n -фениленвиниле, при увеличении содержания CdS до 11–14 vol.% ширина запрещенной зоны возрастает.

Ширину запрещенной зоны также определяли другим способом. На рис. 5 приведены спектры поглощения и люминесценции образца PPV-CdS (8 vol.% сульфида). Следуя [29], низкоэнергетический пик, наблюдаемый на графике отрицательной второй производной спектра поглощения (рис. 5, кривая 3), можно отнести к значению E_g , положение пика при 2.51 eV несколько выше величины, определенной из края полосы фундаментального поглощения (табл. 2).

Фактор Хуанга–Риса (S) характеризует величину электрон-фононного взаимодействия в материале, его определяли из соотношения интегральных интенсивностей вибронных полос люминесценции. Из табл. 2 следует, что величина фактора Хуанга–Риса для всех образцов нанокomпозитов была ниже, чем в чистом PPV, это говорит об уменьшении электрон-фононного взаимодействия при введении наночастиц CdS.

Таблица 2. Обобщенные данные характеристик нанокomпозитов PPV-CdS, рассчитанных из оптических спектров

CdS, vol.%	E_g , eV		L , nm	S
	способ			
	1	2		
0	2.51	2.50	12.1	1.80
8	2.44	2.51	13.6	1.62
9	2.48	2.51	8.3	1.77
11	2.54	2.55	9.7	1.44
14	2.60	2.61	12.1	1.73

Примечание. Способ 1 — E_g определяли по максимуму при $hv = E_g$ из зависимости $d[\ln(Dhv)]/d(hv)$ от hv (рис. 4). Способ 2 — определение E_g по первому максимуму отрицательной второй производной спектра поглощения (рис. 5).

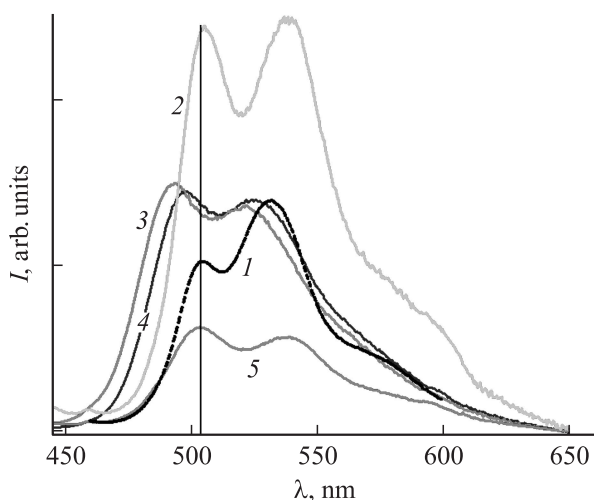


Рис. 6. Спектры флуоресценции PPV и образцов PPV-CdS: 1 — PPV, 2 — 8, 3 — 9, 4 — 11, 5 — 14 vol.%. Вертикальной линией отмечен коротковолновый максимум пленки PPV.

Значения энергии колебательных мод, возбужденных фрагментов молекул ($\Delta\hbar\omega$), определенные из спектров люминесценции, совпадают с величиной для пленки PPV. Таким образом, наночастицы сульфида не влияют на колебательную энергию возбужденных молекул в полимере, однако при этом происходит уширение отдельных линий спектра флуоресценции (рис. 6), что может свидетельствовать о более широком распределении фрагментов полимера по длинам цепи сопряжения (L).

Была оценена длина цепи сопряжения PPV в композите, расчет проводили методом, рассматриваемым в рамках модели молекулярных кристаллов [30]. Установлено, что количество повторяющихся звеньев *n*-фениленвинилена зависит от содержания CdS, в табл. 2 представлены данные расчетов эффективной длины сопряжения. Видно, что при концентрациях сульфида вблизи порога перколяции (10 vol.%) длина сопряжения резко уменьшается, по-видимому, за счет ограничения свободного объема наночастицами CdS.

Необходимо отметить, что на спектрах флуоресценции (рис. 6) наблюдали значительное увеличение интенсивности вибронной моды 0-0 полосы люминесценции при увеличении концентрации сульфида, аналогичный эффект был обнаружен многими авторами [9,12,13,15–17,20–22]. На рис. 6 также видно увеличение интенсивности люминесценции в образце, содержащем 8 vol.% CdS. При малых концентрациях сульфида, по-видимому, идет процесс переноса возбуждения с наночастиц CdS в полимерный слой PPV. При концентрации 14 vol.% CdS эффект проявляется иначе: наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции в нанокomпозите по сравнению с пленкой полимера, что предположительно может свидетельствовать о переносе энергии с полимерной матрицы на наночастицы CdS, однако данный факт требует дополнительных исследований.

4. Заключение

Проведенные исследования методами рентгеновского рассеяния в больших углах и УФ-видимой спектроскопии, а также анализ оптических спектров нанокomпозитов PPV-CdS, содержащих разные концентрации неорганической составляющей, свидетельствуют об изменении молекулярного строения полимера: средний размер кристаллитов в композите, определенный рентгеноструктурным анализом, составил 7.5 nm, это меньше чем в пленке PPV; диаметр наночастиц CdS составил 15.5 nm, при таких размерах частицы сульфида кадмия характеризуются макроскопическими свойствами. Длина цепи сопряжения *n*-фениленвиниленовых фрагментов (L), рассчитанная из оптических спектров, была заметно меньше при концентрациях сульфида вблизи порога перколяции. Таким образом, изменяя параметры процесса формирования нанокomпозитов, можно получать материалы с заданным комплексом характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00286 и 11-03-01108-а) и ГК № 16.513.12.3020.

Список литературы

- [1] *Handbook of conducting polymers* (3rd edition) / Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. CRC Press: Boca Raton, FL. 2007. P. 1680.
- [2] Morosov P.V., Grigor'ev E.I., Zavyalov S.A., Klimenko V.G., Chvalun S.N. // *Polym. Sci. A*. 2012. Vol. 54. N 5. P. 330–342.
- [3] *Organic light emitting devices: Synthesis, Properties and Applications* / Eds K. Mullen, U. Scherf. Wiley-VCH: Weinheim, 2006. P. 410.
- [4] Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. N 24. P. 17 628–17 637.
- [5] Halls J.J.M., Pichler K., Friend R.H. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. N 22. P. 3120–3122.
- [6] Salafsky J.S. // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. N 16. P. 10 885–10 894.
- [7] Ginger D.S., Greenham N.G. // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. N 16. P. 10 622–10 629.
- [8] Mulazzi E., Perego R., Aarab H., Mihut L., Lefrant S., Faulgues E., Wery J. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. P. 155 206–155 215.
- [9] Ago H., Shaffer M.S.R., Ginger D.S., Windle A.H., Friend R.H. // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 2286–2290.
- [10] Warmer H.J., Watt A.R., Thomsen E., Heckenberg N., Meredith P., Rubinstein-Dunlop P. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. P. 9001–9005.
- [11] Chang T.-N.F., Musikhin S., Bakueva L., Levina L., Hines M.A., Cyr P.W., Sargent E.H. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. N 21. P. 4295–4297.
- [12] Ho P.K.H., Friend R.H. // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. N 15. P. 6782–6795.
- [13] Yang S.H., Nguyen T.P., Rendu P.Le., Hsu C.S. // *Composite. Pt A*. 2005. Vol. 36. P. 509–513.
- [14] Musikhin S., Bakueva L., Sargent E.H., Shik A. // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. N 1. P. 6679–6683.

- [15] *Yoon K.H., Park S.B., Yang B.D.* // Mater. Chem. Phys. 2004. Vol. 87. P. 39–43.
- [16] *Yang B., Yoon K., Chung K.* // Mater. Chem. Phys. 2004. Vol. 83. P. 334–339.
- [17] *Yang B.D., Yoon K.H.* // Synt. Met. 2004. Vol. 142. P. 21–24.
- [18] *Samaras D., Martin D., Magaraphan R.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 5. N 3. P. 199–204.
- [19] *Winkler B., Dai L., Man A.W.-H.* // Mater. Sci. Lett. 1999. Vol. 18. P. 1539–1541.
- [20] *Wery J., Aarab H., Lefrant S., Faulgues E., Mulazzi E., Perego R.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 115 202–115 207.
- [21] *Ho P.K.H., Kim J.S., Burroughes J.S., Becker H., Li S.F.Y., Brown T.M., Cacialli F., Friend R.H.* // Nature. 2000. Vol. 404. P. 481–484.
- [22] *Rendu P.Le., Nguyen T.P., Lakchal M., Ip J., Tiginyanu I.M., Sarna A., Irmer G.* // Optic. Mater. 2001. Vol. 17. P. 175–178.
- [23] *Cimrova V., Nener D.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 6. P. 3299–3306.
- [24] *Errede L.A., Szwarc M.* // Quart. Rev. (London). 1958. Vol. 12. P. 301.
- [25] *Morosov P.V., Khnykov A.Yu., Grigor'ev E.I., Zavyalov S.A., Klimenko V.G., Chvalun S.N.* // Nanotech. in Rus. 2012. Vol. 7. N 1–2. P. 41.
- [26] *Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А.* // Зав. лаб. 1986. Т. 52. № 1. С. 20.
- [27] *Zheng G.* // J. Phys. C. 2004. Vol. 16. P. 8609–8620.
- [28] *Morosov P.V., Grigor'ev E.I., Zavyalov S.A., Klimenko V.G., Shtakova N.A., Chvalun S.N.* // Polym. Sci. B. 2010. Vol. 52. N 3–4. P. 151–164.
- [29] *Hagler T.W., Pakbaz K., Voss K.F., Heeger A.J.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 16. P. 8652–8666.
- [30] *Woo H.S.* // Synth. Met. 1993. Vol. 59. P. 13–28.