

УДК 544.522.15:544.175

**СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРА СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫХ СПИН-КОРРЕЛИРОВАННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР РСВМ<sup>-</sup>/РЗНТ<sup>+</sup>****М.Н. Уваров<sup>1</sup>, А.Г. Попов<sup>1,2</sup>, Е.А. Лукина<sup>1,2</sup>, Л.В. Кулик<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

E-mail: uvarov@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 21 июня 2013 г.

Методом электронного спинового эха (ЭСЭ) были определены времена спиновой релаксации долгоживущих светоиндуцированных радикалов и короткоживущих спин-коррелированных радикальных пар (СКРП), образующихся при облучении импульсами лазера композита, состоящего из метилового эфира фенол-С<sub>61</sub>-бутановой кислоты, РСВМ, и поли-(3-гексилтиофена), РЗНТ, при 80 К. Обнаружено, что зависимости сигнала ЭСЭ, записанные для определения времен продольной релаксации СКРП РЗНТ<sup>+</sup>/РСВМ<sup>-</sup> и свободного радикала РЗНТ<sup>+</sup> могут быть аппроксимированы зависимостью вида  $\exp(-t/T_1)^{0.6}$  с параметрами  $T_1$ , лежащими в микросекундном диапазоне. С помощью модели мгновенной диффузии было объяснено различие времен поперечной спиновой релаксации радикальной пары РЗНТ<sup>+</sup>/РСВМ<sup>-</sup> при полном и неполном возбуждении эхотекстированного ЭПР спектра СВЧ-импульсами, откуда оценена величина энергии магнитного взаимодействия между электронными спинами в СКРП РЗНТ<sup>+</sup>/РСВМ<sup>-</sup>,  $E/\hbar \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** спин-коррелированная радикальная пара, фуллерены, проводящие полимеры, электронный парамагнитный резонанс, электронное спиновое эхо.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время активно развивается органическая фотовольтаика: уже созданы модели органических тонкопленочных фотовольтаических элементов с эффективностью фотоэлектрического преобразования более 10 % [1]. Ключевым процессом генерации фототока является образование в таких элементах фотовозбужденных состояний с разделенными зарядами в донорно-акцепторной системе [2]. На величину коэффициента фотоэлектрического преобразования существенно влияют как состав, так и структура активного слоя фотоэлектрического элемента [3]. Наиболее простыми при изготовлении являются фотоэлектрические элементы на основе "объемного гетероперехода", их активный слой — это композит, состоящий из молекул донора и акцептора.

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран композит, состоящий из метилового эфира фенол-С<sub>61</sub>-бутановой кислоты и проводящего полимера региорегулярного поли-(3-гексилтиофена), обозначаемых РСВМ и РЗНТ соответственно (рис. 1).

Композит РСВМ:РЗНТ активно используется в качестве модельного активного слоя в фотоэлектрических элементах [4]. В результате поглощения света композитом РСВМ:РЗНТ происходит фотоиндуцированный перенос электрона с полимерной цепи РЗНТ на молекулу РСВМ за времена порядка 100 фс [5] с высоким квантовым выходом фотоиндуцированного разделения зарядов, достигающим 90 % [6] и зависящим от наноструктуры композита [7]. К настоя-

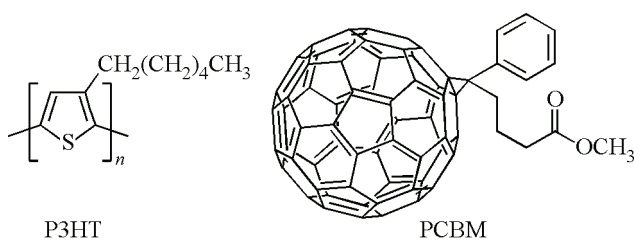


Рис. 1. Структурные формулы поли-(3-гексил-тиофена) (P3HT) и метилового эфира фенил- $C_{61}$ -бутановой кислоты (PCBM)

шему времени существует ряд работ, посвященных исследованию динамики фотоиндуцированных радикалов в композите PCBM:P3HT как методами времяразрешенной оптической спектроскопии с пикосекундным временным разрешением [8–11], так и методами ЭПР с микросекундным временным разрешением [12–16]. Методы ЭПР, в отличие от методов оптической спектроскопии, позволяют определять параметры магнитного взаимодействия образующихся носителей заряда. Были определены главные значения  $g$ -тензоров ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ), а также средние значения  $g$ -факторов ( $g_{iso}$ ) катион-радикала P3HT<sup>+</sup> ( $g_{xx} = 2,00380$ ,  $g_{yy} = 2,00230$ ,  $g_{zz} = 2,00110$ ,  $g_{iso} = 2,0024$ ) и анион-радикала PCBM<sup>-</sup> ( $g_{xx} = 2,00058$ ,  $g_{yy} = 2,00045$ ,  $g_{zz} = 1,99845$ ,  $g_{iso} = 1,9998$ ) [17]. Методами ЭПР было установлено, что после поглощения света композитами образуются спин-коррелированные радикальные пары (СКРП) PCBM<sup>-</sup>/P3HT<sup>+</sup> [12, 15, 16], имеющие времена жизни порядка 10 мкс при температурах 80–100 К, а в результате их диссоциации образуются свободные, не имеющие между собой значительного магнитного взаимодействия, носители зарядов — радикалы PCBM<sup>-</sup> и P3HT<sup>+</sup>, которые при температурах около 100 К имеют времена жизни порядка десятков минут [13, 14]. Светоиндуцированный сигнал ЭПР композита PCBM:P3HT при комнатной температуре не наблюдается, предположительно вследствие быстрой рекомбинации зарядов при этой температуре [18].

Время спада сигнала ЭСЭ СКРП PCBM<sup>-</sup>/P3HT<sup>+</sup> при увеличении задержки после вспышки лазера составляет 9 мкс при температуре 77 К [16]. Такое значение времени согласуется с данными работы Бехрендса и др. [12], в которой представленные спектры времяразрешенного ЭПР СКРП при температуре 100 К полностью исчезли при задержке 30 мкс. Однако в работе Кобори и др. [15] при моделировании формы линии аналогичных спектров времяразрешенного ЭПР были заложены очень короткие времена продольной и поперечной релаксации СКРП, величины которых на порядок меньше полученных методом ЭСЭ в работе [16]. В работе Криничного и др. [19] из анализа уширения линий спектров стационарного ЭПР композита PCBM:P3HT были получены величины времен поперечной релаксации меньше  $10^{-7}$  с, а продольной релаксации меньше 1 мкс. Таким образом, в настоящее время в литературе имеется большое количество противоречивых данных о временах электронной спиновой релаксации в этих композитах.

Основной задачей данной работы являлось уточнение этих величин с помощью прямых измерений методом ЭСЭ и оценка величины магнитного взаимодействия между радикалами в СКРП PCBM<sup>-</sup>/P3HT<sup>+</sup>. Полученные данные о спиновой релаксации необходимы для надежного определения структурных параметров СКРП из моделирования их спектров ЭПР.

### ТЕОРИЯ

Точные выражения для энергий состояний спин-коррелированных радикальных пар представлены в работе Хоффа и др. [20]. Пренебрегая сверхтонким взаимодействием с магнитными ядрами, в случае слабого магнитного взаимодействия спиновый гамильтониан СКРП записывают в виде суммы гамильтонианов взаимодействия Зеемана и магнитного взаимодействия между спинами  $A$  и  $B$  в паре:

$$H = \hbar(\omega_A S_{Az} + \omega_B S_{Bz} + \Omega(S_{Az} S_{Bz})),$$

где  $\omega_A$  и  $\omega_B$  — ларморовы частоты спинов  $A$  и  $B$ ;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $S_{Az}$  и  $S_{Bz}$  — проекции спинов  $A$  и  $B$  на направление магнитного поля;  $\Omega$  — величина магнитного взаимодействия в паре

$$\Omega = D(1 - 3\cos^2\theta) + 2J,$$

где  $D$  и  $J$  — константы магнитного дипольного и обменного взаимодействия между спинами  $A$

и  $B$  соответственно;  $\theta$  — угол между вектором внешнего магнитного поля  $B_0$  и линией, соединяющей электроны со спинами  $A$  и  $B$ . Такой гамильтониан имеет место в приближении слабого магнитного взаимодействия  $|\omega_A - \omega_B| \gg |\Omega|$ .

В приближении точечных диполей константа дипольного взаимодействия определяется расстоянием  $r$  между спинами в радикальной паре. В случае одинаковых  $g$ -факторов спинов  $A$  и  $B$ ,  $g = g_A = g_B = 2$  [21]:

$$(r / nm)^3 = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{g^2 \beta^2}{D} = \frac{52 \cdot 10^{-3}}{D / \text{рад} \cdot \text{с}^{-1}},$$

где  $\beta$  — магнетон Бора;  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума.

Эффект мгновенной диффузии заключается в ускорении спиновой релаксации спина  $A$  вследствие изменения проекции спина  $B$  СВЧ-импульсом в случае, когда между спинами  $A$  и  $B$  имеется магнитное взаимодействие  $\Omega$  [22]. Для спиновой системы в термодинамическом равновесии при высокой температуре,  $\hbar\omega \ll kT$ , в работах Эмшуиллера и др. [23] для спинов ядер и Юданова и др. [24] для электронных спинов было получено выражение, описывающее поперечную релаксацию спинов  $A$  вследствие мгновенной диффузии:

$$V_A(t) = V_0(t) \cos(\Omega t), \quad (1)$$

где  $V_0(t)$  — амплитуда сигнала ЭСЭ спина  $A$  в отсутствие взаимодействия со спином  $B$ .

Выражение (1) имеет наглядный физический смысл. В последовательности двух СВЧ-импульсов  $\pi/2 - \tau - \pi$  — ЭСЭ второй СВЧ-импульс изменяет проекцию спина  $B$ , вследствие чего после второго СВЧ-импульса спин  $A$  прецессирует с измененной на величину  $\Omega$  частотой.

Предполагая, что плотность вероятностного распределения величины магнитного взаимодействия  $\Omega$  описывается функцией Лоренца с дисперсией  $\Omega_{av}$ , можно усреднить выражение (1) по ансамблю сигналов ЭСЭ от радикальных пар. Выражение для величины сигнала ЭСЭ, усредненное таким образом, имеет вид

$$\langle V_A(t) \rangle = V_0(t) \exp(-\Omega_{av} t). \quad (2)$$

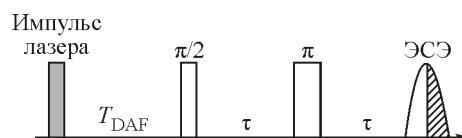
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества РЗНТ и РСВМ (Sigma-Aldrich) были взяты по 1 мг и растворены в 60 мкл хлорбензола, раствор был помещен в ампулу наружным диаметром 2,8 мм, хлорбензол выпарен. Полученный на внутренних стенках ампулы образец был отожен при температуре 140 °С при давлении 0,1 торр в течение 10 мин, после чего ампула была запаяна. Измерения проводили на ЭПР-спектрометре ELEXSYS E-580 при температуре 80 К с использованием резонатора Bruker ER 4118 X-MS-3 либо Bruker ER 4118 X-MD-5 внутри криостата с термоконтроллером OXFORD ITC-503.

Образец облучали импульсами второй гармоники Nd:YAG лазера Surelite-10 с длиной волны света 532 нм и длительностью 10 нс, которые подавали с частотой 10 Гц. При этом энергия вспышки, поглощаемая композитом, была оценена в 5 мДж.

Исследования проводили методом ЭСЭ с использованием последовательности двух СВЧ-импульсов,  $\pi/2 - \tau - \pi$  — ЭСЭ, подаваемой через время  $T_{DAF}$  после вспышки лазера (рис. 2). Использовали импульсы  $\pi/2$  и  $\pi$  с длительностью 8 и 16 нс соответственно, либо 80 и 160 нс соответственно, подаваемые с задержкой  $\tau = 160$  нс. Амплитуду СВЧ-импульсов с длительностью 8 и 16 нс устанавливали около 10 Гс, а СВЧ-импульсов с длительностью 80 и 160 нс — около 1 Гс. Поскольку в экспериментах наблюдался сигнал ЭСЭ сложной формы общей длительностью около 500 нс, величина задержки  $\tau = 160$  нс была недостаточной для детектирования всего

Рис. 2. Последовательность СВЧ-импульсов после импульса лазера, применявшаяся для формирования ЭСЭ. Заштрихована часть сигнала ЭСЭ, которая была интегрирована для получения интенсивности ЭСЭ



сигнала ЭСЭ. Принимая во внимание, что форма сигнала ЭСЭ в данной работе была симметричной, интенсивность сигнала ЭСЭ измеряли посредством численного интегрирования второй половины временной зависимости ЭСЭ по интервалу 240 нс. Эхо-детектированным (ЭД) ЭПР спектром названа зависимость интенсивности сигнала ЭСЭ от внешнего магнитного поля  $B_0$ .

Для определения времени продольной релаксации при непрерывном облучении образца видимым светом от лампы накаливания (мощность света, поглощаемая образцом, порядка 50 мВт) применяли метод инверсии-восстановления, в котором в последовательности трех СВЧ-импульсов  $16 \text{ нс}—T—8 \text{ нс}—\tau—16 \text{ нс}—\text{ЭСЭ}$  увеличивалась задержка  $T$ , начиная с величины  $T = 400 \text{ нс}$ ,  $\tau = 140 \text{ нс}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены ЭД ЭПР спектры композита РСВМ/РЗНТ, полученные при температуре 80 К с использованием двухимпульсной последовательности  $\pi/2—160 \text{ нс}—\pi—\text{ЭСЭ}$  с длительностью  $\pi/2$  СВЧ-импульса 8 нс (А) и 80 нс (В). Представленные ЭД ЭПР спектры были получены при задержках после импульса лазера  $T_{\text{DAF}} = 100 \text{ нс}$  (штриховые линии) и  $T_{\text{DAF}} = 95 \text{ мс}$  (пунктирные линии). ЭД ЭПР спектр, записанный с задержкой  $T_{\text{DAF}} = 95 \text{ мс}$ , имеет две линии свободных носителей зарядов РСВМ $^-$  и РЗНТ $^+$  с характерными значениями  $g$ -фактора [17]. Аналогичный ЭД ЭПР спектр, полученный при  $T_{\text{DAF}} = 100 \text{ нс}$ , имеет несколько иную форму линии, поскольку в нем содержится сигнал ЭСЭ как от свободных носителей заряда, так и от СКРП РСВМ $^-$ /РЗНТ $^+$ , имеющих времена жизни порядка 10 мкс [12, 16]. Следовательно, разность ЭД ЭПР спектров, записанных при задержках  $T_{\text{DAF}} 95 \text{ мс}$  и  $100 \text{ нс}$ , является спектром СКРП РСВМ $^-$ /РЗНТ $^+$ . Спектры, представленные на рис. 3, А и В, хорошо согласуются с полученными ранее данными [12, 16].

ЭД ЭПР спектры СКРП РСВМ $^-$ /РЗНТ $^+$  состоят из двух бесструктурных линий, имеющих эмиссионную поляризацию для низкополевой части и абсорбционную для высокополевой. Анализ их формы весьма затруднен, поскольку достаточного разрешения ЭД ЭПР спектры спин-коррелированных радикальных пар не имеют. При этом использование более селективной последовательности СВЧ-импульсов, возбуждающей лишь часть спектра шириной около 1 Гс, не привело к существенному увеличению спектрального разрешения ЭД спектра ЭПР СКРП РСВМ $^-$ /РЗНТ $^+$ . Аналогичная проблема была выявлена в работе [12], в которой представлена лишь оценка величины магнитного взаимодействия между радикалами в паре,  $\Omega \sim 1 \text{ МГц}$ .

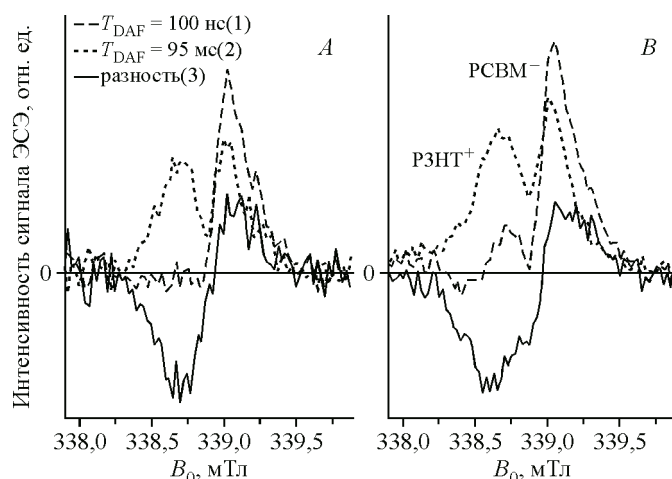


Рис. 3. ЭД ЭПР спектры композита РСВМ/РЗНТ, полученные с использованием двухимпульсной последовательности  $\pi/2—160 \text{ нс}—\pi—\text{ЭСЭ}$  с длительностью  $\pi/2$  СВЧ-импульса 8 нс (А) и 80 нс (В).

Задержки после импульса фотовозбуждения 100 нс (штриховые линии) и 95 мс (пунктирные линии). ЭД ЭПР спектры СКРП при задержке 100 нс после фотовозбуждения (сплошные линии)

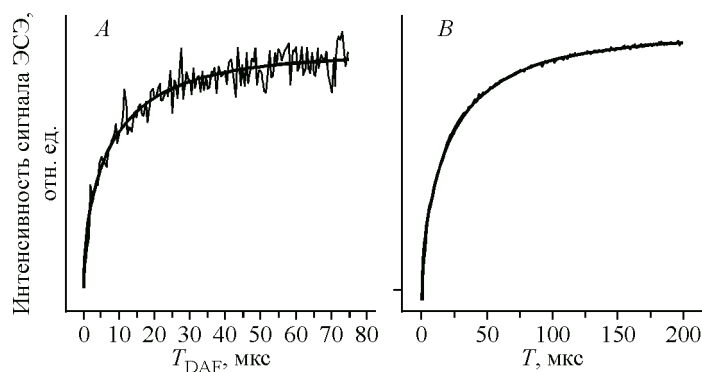


Рис. 4. Тонкие линии — зависимости сигнала ЭСЭ от задержки  $T_{\text{DAF}}$  (A) при величине магнитного поля  $B_0 = 3387$  Гс и инверсия-восстановление сигнала ЭСЭ в этом же положении ЭД ЭПР спектра (B). Толстые линии — аппроксимации экспериментальных кривых зависимостями вида (3) с параметрами  $T_1 = 9 \pm 1$  мкс (A) и  $T_1 = 24 \pm 1$  мкс (B),  $\beta = 0,6$

В положении эмиссии ( $B_0 = 3387$  Гс) ЭД ЭПР спектра СКРП была записана зависимость сигнала ЭСЭ от задержки  $T_{\text{DAF}}$  (рис. 4, A, тонкая линия). При этом вклад в скорость исчезновения сигнала вносят процесс гибели спин-коррелированных радикальных пар и продольная спиновая релаксация [ 25 ]. Кривая не описывается экспоненциальной зависимостью, она была аппроксимирована зависимостью Кольрауша—Уильямса—Уоттса

$$f(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right] \quad (3)$$

с параметрами  $T_1$  и  $\beta$ . Из аппроксимации экспериментальной зависимости (см. рис. 4, A, толстая линия) были получены параметры  $T_1 = 9 \pm 1$  мкс,  $\beta = 0,6$ .

В этом же положении ЭД ЭПР спектра, при  $B_0 = 3387$  Гс, под непрерывным световым облучением была получена зависимость инверсии-восстановления сигнала ЭСЭ свободных носителей зарядов РЗНТ<sup>+</sup> (см. рис. 4, B, тонкая линия). Для аппроксимации зависимости также удачно подходит функция (3) с параметром  $\beta = 0,6$ , который уже использовали для аппроксимации предыдущей зависимости (см. рис. 4, A, толстая линия). Полученное значение  $T_1 = 24 \pm 1$  мкс характеризует времена продольной релаксации несвязанных носителей зарядов — радикалов РЗНТ<sup>+</sup>, поскольку такая величина  $T_1$  слишком мала по сравнению со временем их жизни, имеющим величину порядка десяти минут при температуре 80 К [ 14 ].

Для определения величин времен поперечной релаксации были измерены зависимости сигнала ЭСЭ от задержки  $\tau$  между СВЧ-импульсами при  $B_0 = 3387$  Гс и различных длительностях СВЧ-импульсов, возбуждающих либо весь ЭД ЭПР спектр (рис. 5, A), либо его часть шириной около 1 Гс (см. рис. 5, B). Как уже обсуждалось выше, разность между зависимостями, полученными при задержке  $T_{\text{DAF}}$  100 нс и 95 мс, происходит лишь от СКРП (см. рис. 5, тонкие сплошные линии). Полученные зависимости для СКРП были аппроксимированы экспоненциальными зависимостями (см. рис. 5, толстые линии), откуда были получены времена поперечной релаксации. При использовании СВЧ-импульсных последовательностей с различными длительностями СВЧ-импульсов наблюдались различные времена поперечной релаксации: для последовательности 8 нс— $\tau$ —16 нс—ЭСЭ время  $T_2^{\text{эфф}} = 0,5 \pm 0,1$  мкс, а для последовательности 80 нс— $\tau$ —160 нс—ЭСЭ — аналогичное время  $T_2^0 = 1,0 \pm 0,2$  мкс. То есть, при возбуждении СВЧ-импульсной последовательностью всего ЭД ЭПР спектра СКРП наблюдается время поперечной релаксации короче, чем в случае возбуждения импульсной последовательностью только одной компоненты ЭД ЭПР спектра.

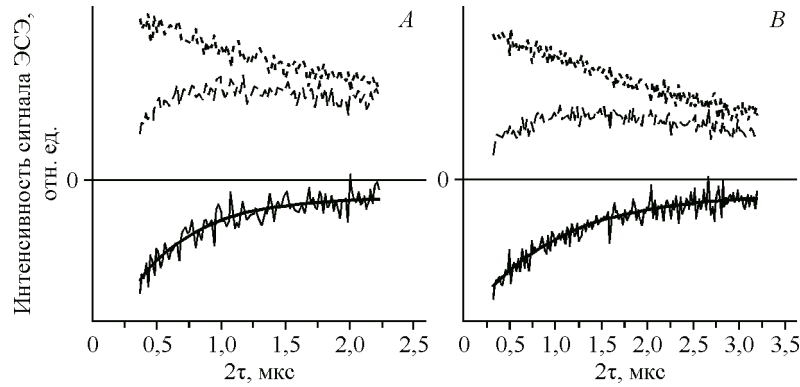


Рис. 5. Зависимости сигнала ЭСЭ при  $B_0 = 3387$  Гс от задержки  $\tau$ , полученные с использованием двухимпульсной последовательности  $\pi/2-\tau-\pi$ -ЭСЭ с длительностью  $\pi/2$  СВЧ-импульса 8 нс (А) и 80 нс (В). Величина задержки  $T_{\text{DAF}} = 100$  нс (штриховые линии) и  $T_{\text{DAF}} = 95$  нс (пунктирные линии). Зависимости сигнала ЭСЭ СКРП (тонкие сплошные линии) аппроксимированы экспоненциальными зависимостями (толстые линии) с временами  $T_2^{\text{эфф}} = 0,5 \pm 0,1$  мкс (А) и  $T_2^0 = 1,0 \pm 0,2$  мкс (В)

Такое явление может быть описано с помощью модели мгновенной диффузии. Предполагая, что мгновенная диффузия СКРП происходит так же, как и в системах, находящихся в термодинамическом равновесии, вклад в скорость поперечной спиновой релаксации за счет мгновенной диффузии можно описать выражением (2). Если полагать, что при использовании селективной импульсной последовательности (80 нс— $\tau$ —160 нс—ЭСЭ) эффекта мгновенной диффузии нет, в этом случае время поперечной релаксации  $T_2^0$  определяют другие механизмы, сигнал ЭСЭ уменьшается по закону

$$V_0(\tau) \sim \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^0}\right).$$

При возбуждении всего спектра, а значит обоих спинов, в СКРП происходит увеличение скорости поперечной релаксации, согласно изложенной выше модели. В этом случае временная зависимость сигнала ЭСЭ может быть описана формулой:

$$V_{\text{эфф}}(\tau) \sim \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^0}\right) \exp(-\Omega_{\text{ав}}\tau).$$

Отсюда следует, что за счет процесса мгновенной диффузии скорость поперечной релаксации увеличивается на величину  $\Omega_{\text{ав}}$

$$\Omega_{\text{ав}} = 2\left(\frac{1}{T_2^{\text{эфф}}} - \frac{1}{T_2^0}\right).$$

Поэтому имеет место оценка величины магнитного взаимодействия в СКРП  $\text{PЗНТ}^+/\text{PCBM}^-$   $\Omega_{\text{ав}} \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ . В данном случае с помощью метода ЭСЭ в  $\Omega_{\text{ав}}$  невозможно разделить обменное и дипольное взаимодействия. Если предположить, что преобладает дипольное взаимодействие,  $D \gg J$ , то можно оценить характерное расстояние  $r$  между радикалами СКРП  $r \sim 4$  нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что кинетики сигнала ЭСЭ, записанные при температуре 80 К для определения времен продольной релаксации СКРП  $\text{PЗНТ}^+/\text{PCBM}^-$ , так и свободного радикала  $\text{PЗНТ}^+$  могут быть аппроксимированы уравнением вида  $\exp(-t/T_1)^{0,6}$  с параметрами  $T_1 = 13$  мкс для  $\text{PЗНТ}^+$  в СКРП  $\text{PЗНТ}^+/\text{PCBM}^-$  и  $T_1 = 22$  мкс для свободных радикалов  $\text{PЗНТ}^+$ . В рамках модели мгновенной диффузии объяснено различие времен поперечной спиновой релаксации комплекса



РЗНТ<sup>+</sup>/PCBM<sup>-</sup> при полном и неполном возбуждении ЭД ЭПР спектра СВЧ-импульсами и оценена величина энергии магнитного взаимодействия между спинами в СКРП РЗНТ<sup>+</sup>/PCBM<sup>-</sup>,  $E/\hbar \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ . В предположении, что основной вклад в магнитное взаимодействие СКРП вносит дипольное взаимодействие, оценено характерное расстояние  $r$  между радикалами СКРП,  $r \sim 4 \text{ нм}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-00238-а, Программы Президиума РАН (проект № 24.48) и Министерства образования и науки Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. et al. // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2013. – **21**, N 1. – P. 1.
2. Bredas J.L., Norton J.E., Cornil J. et al. // Acc. Chem. Res. – 2009. – **42**, N 11. – P. 1691.
3. Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. // Росс. Нанотехнологии. – 2008. – **3**, № 5-6. – С. 56.
4. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. // Adv. Mater. – 2011. – **23**, N 31. – P. 3597.
5. Cook S., Katoh R., Furube A. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – **113**, N 6. – P. 2547.
6. Mihailetschi V.D., Xie H.X., de Boer B. et al. // Adv. Funct. Mater. – 2006. – **16**, N 5. – P. 699.
7. Grzegorzczak W.J., Savenije T.J., Dykstra T.E. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**, N 11. – P. 5182.
8. Meskers S.C.J., Hal P.A., Spiering J.H. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, N 15. – P. 9917.
9. Singh S., Vardeny Z.V. // Materials. – 2013. – **6**, N 3. – P. 897.
10. Piris J., Dykstra T.E., Bakulin A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – **113**, N 17. – P. 14500.
11. Guo J.M., Ohkita H., Benten H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **133**, N 17. – P. 6154.
12. Behrends J., Sperlich A., Schnegg A. et al. // Phys. Rev. B. – 2012. – **85**, N 12. – P. 125026.
13. Tanaka H., Yokoi Y., Hasegawa N. // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**, N 8. – P. 083708.
14. Carati C., Boholdi L., Po R. // Phys. Rev. B. – 2011. – **84**, N 24. – P. 245205.
15. Kobori Y., Noji R., Tsuganawa S. // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**, N 4. – P. 1589.
16. Uvarov M.N., Kulik L.V. // Appl. Magn. Res. – 2013. – **44**, N 1. – P. 97.
17. Poluektov O.G., Filippone S., Martin N. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**, N 45. – P. 14426.
18. Sperlich A., Kraus H., Deibel C. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**, N 46. – P. 13513.
19. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Spitsina N.G. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**, N 39. – P. 16756.
20. Hoff A.J., Gast P., Dzuba S.A. et al. // Spectrochim. Acta A. – 1998. – **54**, N 14. – P. 2283.
21. Schiemann O., Prisner T.F. // Quart. Rev. Biophys. – 2007. – **40**, N 1. – P. 1.
22. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. – Новосибирск: Наука, 1976.
23. Emshwiller M., Hahn E.L., Kaplan D. // Phys. Rev. – 1960. – **118**, N 2. – P. 414.
24. Юданов В.Ф., Салихов К.М., Жудомиров Г.М., Цветков Ю.Д. // ТЭХ. – 1969. – **5**, № 5. – С. 663.
25. Poluektov O.G., Paschenko S.V., Utshig L.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**, N 31. – P. 6750.