

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук Саитова Шамиля Рашитовича**  
**на тему: «Неравновесные электронные процессы в органических**  
**полупроводниковых композиционных материалах»**  
**по специальности 1.3.11. Физика полупроводников**

Разработка и производство оптоэлектронных устройств на основе тонких пленок органических полупроводниковых соединений является одним из наиболее быстро развивающихся в настоящее время направлений науки и техники. В частности, органические полупроводники находят применение в светодиодах, дисплеях, солнечных элементах и др. В последние годы значительное внимание привлекают к себе также органико-неорганические композиты, представляющие собой органическую матрицу, содержащую включения из неорганических компонентов. Такие системы позволяют оптимизировать параметры создаваемых на их основе электронных приборов за счет сочетания лучших свойств органических и неорганических составляющих. В то же время многие фундаментальные вопросы, связанные с физическими процессами, происходящими в органических и органико-неорганических полупроводниковых системах, остаются открытыми, что значительно затрудняет их эффективное использование в технике. В частности, нет однозначного понимания связи структуры органических и органико-неорганических соединений с плотностью их электронных состояний и механизмами генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в них. Для решения данной задачи очень важно адаптировать экспериментальные методики, хорошо зарекомендовавшие себя в изучении оптических и фотоэлектрических свойств неорганических материалов, к исследованию органических и гибридных органико-неорганических полупроводниковых систем. Данная задача как раз и решается в диссертации Ш.Р. Саитова, который смог применить целый комплекс электрических, фотоэлектрических и оптических методов исследования для определения

плотности электронных состояний и установления механизмов переноса и рекомбинации носителей заряда в органических и органико-неорганических полупроводниках. Поэтому, безусловно, диссертация Ш.Р. Саитова является **актуальной и значимой**.

Диссертационная работа Ш.Р. Саитова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 155 страниц, включая 53 рисунка, 1 таблицу и 55 формул. Список литературы содержит 124 наименования.

**Введение** представляет собой краткое обоснование актуальности темы исследования, научной новизны, теоретической и практической значимости полученных результатов, их достоверности. Помимо этого, в этом разделе формулируются цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, и приводятся сведения о структуре диссертационной работы. Затем указываются личный вклад автора, апробация работы, публикации по материалам диссертации.

**В первой главе** приведен литературный обзор по теме диссертации. Даны краткие сведения о проводящих полимерах, большое внимание уделено электронным состояниям и энергетической структуре, проводимости, фотопроводимости и спектральным зависимостям коэффициента поглощения органических полупроводников. Проанализированы основные модели распределения плотности электронных состояний и рассмотрены существующие на данный момент механизмы переноса носителей заряда в органических полупроводниках. Отдельный раздел посвящен коллоидным нанопластинам (квантовым ямам) CdSe и их включению в органическую полупроводниковую матрицу. Рассмотренные в этой главе сведения и данные являются в полной мере достаточными для описания явлений и зависимостей, наблюдаемых в оригинальных главах диссертации.

**Во второй главе** представлены схемы используемых в диссертации экспериментальных установок и описаны методики эксперимента. В частности, приведены сведения о конфигурациях электрических контактов на

образцах, описан метод постоянного фототока, даны температурные диапазоны, в которых проводились исследования. Часть главы посвящена описанию автоматизации проводимых в диссертации измерений.

Результаты исследования оптических и фотоэлектрических свойств полимерного композита полифенилхинолина с молекулами 2,1,3-бензотиадиазола (PPQ-DBT) содержатся в **третьей главе**. Выполнен анализ спектральных зависимостей поглощения, полученных методом постоянного фототока, и температурных зависимостей фотопроводимости PPQ-DBT. На основе проведенного анализа установлен характер и определены численные параметры распределения плотности электронных состояний в PPQ-DBT. Изучено также влияние температурного отжига PPQ-DBT на параметры его плотности электронных состояний. В частности, установлено, что отжиг при температуре 150 °С в течение 30 минут приводит к увеличению ширины запрещенной зоны PPQ-DBT, дано объяснение данного факта.

**Четвертая глава** посвящена исследованию электрических, оптических и фотоэлектрических свойств полимера poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT). Применяя ту же методику, что и в предыдущей главе, Ш.Р. Саитов проводит исследование плотности состояний в пленке вблизи краёв разрешённых зон. В результате глубокого анализа полученных экспериментальных данных были установлены области применимости гауссовой и экспоненциальной аппроксимаций распределения электронных состояний вблизи краев зон. Интересным также является результат, полученный путем исследований люкс-амперных зависимостей, о преобладании мономолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда в объеме полимерной пленки F8BT.

Результаты исследований композиционного материала, состоящего из плёнки фотопроводящего полимера Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) с нанопластинками селенида кадмия приведены в **пятой главе**. Отмечается, что добавление нанопластин CdSe в пленку полимера PCDTBT приводит к возникновению

объемного гетероперехода в пленке, что крайне важно для создания солнечных элементов. Анализ энергетической структуры электронных состояний компонентов материала позволил установить, что при разделении носителей заряда на границе раздела фаз в объеме пленки композиционного материала дырки с большей вероятностью окажутся в полимере PCDTBT, а электроны – в нанопластинах CdSe. Также показано, что добавление нанопластинок CdSe в PCDTBT заметно увеличивает фотопроводимость композита, что, по мнению автора диссертации, может объясняться, как изменением плотности электронных состояний в полимере PCDTBT, так и вкладом в проводимость композита переноса носителей заряда по нанопластинам селенида кадмия. Важно отметить, что использование нанопластинок, представляющих собой квантовые ямы, в органических матрицах вместо традиционно применяемых квантовых точек является относительно новым направлением в физике органико-неорганических полупроводниковых композитов.

**В заключении** автор приводит основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Следует отметить, что автором диссертации проведен большой объем работы, применены различные взаимодополняющие друг друга методы к различным органическим полупроводникам, получены новые результаты. В частности, безусловным достоинством работы является показанная возможность получения распределения плотности электронных состояний и определения механизма переноса носителей заряда в органических и органико-неорганических полупроводниковых системах из комплексного анализа спектральных зависимостей коэффициента поглощения, фотопроводимости, люкс-амперных зависимостей и температурной зависимости темновой проводимости. Также нельзя не отметить целый ряд полученных важных данных, например, о разделении неравновесных носителей заряда в объеме двухфазного композиционного материала PCDTBT с нанопластинами CdSe, о плотности электронных состояний и механизмах

электронного транспорта в пленках PPQ-DBT и F8BT, которые представляют интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и важны для **практического использования**.

Диссертация прошла хорошую научную **апробацию**. По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, из которых 4 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности «Физика полупроводников» и физико-математическим наукам. Результаты работы неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

**Достоверность** результатов диссертации обоснована большим количеством многократно повторенных экспериментов, использованием современного измерительного оборудования и современных методов обработки экспериментальных данных, а также непротиворечивостью полученных результатов имеющимся на данный момент литературным сведениям.

Автореферат полно и содержательно отражает основные данные диссертации.

Работа несвободна и от некоторых недостатков.

1. В каждой из оригинальных глав диссертации используются разные органические полупроводники. В третьей главе – это PPQ-DBT, в четвертой главе - F8BT, а в пятой главе – PCDTBT. Желательно было бы пояснить, чем вызван выбор именно этих органических полупроводников и каким образом они дополняют друг друга для получения общих закономерностей по распределению плотности электронных состояний и механизмам переноса и рекомбинации носителей заряда в органических полупроводниках.

2. Методики экспериментов описаны недостаточно полно. В частности, отсутствуют данные об интенсивностях освещения образцов при измерении фотопроводимости и люкс-амперных характеристик, не описано, каким образом измерялись толщины образцов. В оригинальных главах диссертации

приведены результаты по циклической вольтамперометрии, спектральным зависимостям коэффициента пропускания и фотолюминесценции, однако в методике эксперимента эти методы не описаны. Не ясно также, почему эти методы применены не ко всем исследованным образцам.

3. При исследовании влияния объемной доли нанопластин селенида кадмия на проводимость композита PCDTBT:CdSe/CdS говорится о возможности переноса носителей заряда по перколяционному пути, состоящему только из нанопластин CdSe/CdS. При этом максимальные значения объемной доли нанопластин селенида кадмия не превышает 10%, что меньше классического порога перколяции, составляющего в трехмерном случае 16 %. Стоило бы подробнее описать данный вывод, тем более, что механизм проводимости по нанопластинам также детально не проанализирован.

4. Имеются некоторые неточности и опечатки. Например, в формуле на стр. 35 не указано, что понимается под вектором  $\vec{F}$ , на рисунке 10 не расшифрованы, какие зависимости приведены под номерами 2,3,4,5, а номер 1 вообще отсутствует и др.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и носят характер пожеланий. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.11. Физика полупроводников (по физико-математическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Саитов Шамиль Рашитович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,  
ДОЦЕНТ,  
ПРОФЕССОР, кафедра общей физики и молекулярной электроники,  
физический факультет, ФГБОУВО «МГУ имени М.В. Ломоносова».

ФОРШ Павел Анатольевич

Контактные данные:

тел.: +7(495)9393922, e-mail: phors

Специальность, по которой офици  
защищена диссертация:

01.04.10 – Физика полупроводников

29.10.2029

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
ФГБОУВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», физический факультет.  
Тел.: +7(495)9391682; e-mail: info@physics.msu.ru