

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата физико-математических наук Маннанова Артура Линаровича**  
на тему: «Органические солнечные элементы на основе звездообразных и  
линейных донорно-акцепторных сопряженных молекул»  
по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

**Актуальность темы.** В настоящее время физика органических полупроводников претерпевает бурное развитие в связи с возрастающими потребностями в современных наукоемких материалах. Фундаментальные исследования электронных процессов в твердых слоях органических соединений и прикладные разработки материалов для электронных устройств (светодиоды, фотодиоды, солнечные элементы и т.д.) являются актуальными проблемами физики, химии и инженерных наук.

Перспективным направлением органической электроники стала разработка тонкопленочных солнечных элементов, в которых фотовольтаический эффект вызван взаимодействием между электронодонорными и электроноакцепторными молекулами. Наноразмерные фазы донорных (Д) и акцепторных (А) молекул образуют объемный гетеропереход в фотоактивном слое. Процесс формирования Д-А гетероперехода сложно контролировать, т.к. он сильно зависит от методов и условий нанесения слоя и его последующей обработки. По этой причине в новом подходе в разработке органических солнечных элементов используют слои на основе Д-А молекул, донорные и акцепторные фрагменты в которой ковалентно связаны.

Диссертация Маннанова А.Л. посвящена актуальной теме - исследованию связи между структурой и фотоэлектрическими свойствами донорно-акцепторных органических молекул перспективных для использования как в гетеропереходных, так и в однокомпонентных слоях солнечного элемента.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка литературы и четырех приложений. Работа

изложена на 178 страницах, включая 114 рисунков, 24 таблицы, 177 библиографических наименований.

**Во введении** дана основная характеристика работы, представлены актуальность темы, цель и решаемые задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о достоверности и апробации результатов исследования, публикациях по теме диссертации.

**В первой главе** приведен литературный обзор по органическим солнечным элементам (ОСЭ). Глава состоит из пяти разделов. В ней рассмотрены особенности органических полупроводников, физические принципы работы ОСЭ и расчет рабочих характеристик устройства, материалы для фотовольтаических систем, теоретические модели, применяемые для описания фотогенерации носителей заряда.

**Во второй главе** описаны все используемые в работе материалы, процедуры изготовления образцов ОСЭ, их структуры, методы измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), спектров внешней квантовой эффективности (ВКЭ) фотогенерации и подвижности носителей заряда, а также представлены разработанная Маннановым А.Л. спектральная методика для точного измерения КПД солнечных элементов в лабораторных условиях и анализ погрешности измерений.

**Третья глава** посвящена исследованию фотоэлектрических характеристик пленок трех звездообразных Д-А молекул с донорным трифениламиновым ядром и акцепторными дициановинильными группами и их композитов с фуллереном  $PC_{71}BM$ . Показано, что напряжение холостого хода и фактор заполнения выше в ОСЭ нормальной архитектуры, чем в инвертированных ОСЭ. Для тока короткого замыкания наблюдалась противоположное соотношение. На основании результаты дополнительных измерений контактного угла смачивания и атомно-силовой микроскопии для фотоактивных слоев композитов Д-А молекула: $PC_{71}BM$  сделано предположение о том, что наблюдаемые корреляции связаны с разделением фаз донора и акцептора по толщине активного слоя.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования фотогенерации и рекомбинации носителей заряда в слоях звездообразных Д-А молекул с трифениламином в качестве донора и алкил- или фенилдициановинилом в качестве акцептора, связанных друг с другом через сопряженный олиготиофеновый  $\pi$ -спейсер, и перспектива их использования в однокомпонентных ОСЭ. На основании линейного роста фототока с внутренним электрическим полем автор применил модель Онзагера в пределе низкой напряженности электрического поля для интерпретации полевой зависимости ВКЭ фотогенерации носителей заряда. По результатам измерения ВАХ в зависимости от интенсивности освещения образцов установлено, что в токе короткого замыкания и в токе, соответствующем максимальной выходной мощности ОСЭ, преобладает мономолекулярная рекомбинация носителей заряда, а бимолекулярная рекомбинация - проявляется в режиме открытой цепи ОСЭ. В исследованных однокомпонентных ОСЭ самые высокие значения КПД, ВКЭ и напряжения открытой цепи показали устройства на основе молекул с алкилдициановинилом в качестве акцептора  $N(\text{Ph-2T-DCV-Et})_3$  показали самые высокие КПД и ВКЭ; при этом в пленках данного соединения транспорт электронов и дырок сбалансирован. В слое рассматриваемого соединения, как предположено, фотогенерация носителей заряда происходит преимущественно в объеме активного слоя, а не на границе раздела с электродом. Полученные в Главе 4 результаты показали, что для повышения эффективности фотогенерации носителей заряда в исследованных однокомпонентных ОСЭ желательны Д-А соединения с высокой межмолекулярной делокализацией заряда в слое.

**Пятая глава** состоит из двух разделов. **В разделе I** представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств тонких пленок шести звездообразных Д-А молекул с концевыми гексилдициановинильными акцепторными блоками, связанными через битиофеновый сопряженный  $\pi$ -спейсер с различными донорными ядрами. На основе этих соединений и их смесей с фуллереном  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  были приготовлены и измерены характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ. В однокомпонентных ОСЭ

установлена прямая корреляция между подвижностью дырок в пленках и КПД устройства. Для обоих типов ОСЭ показано, что наиболее перспективны фотоактивные слои на основе Д-А молекул с донорным фрагментом из трифениламина (ТФА) и бензотрииндола.

**Во втором разделе II** представлены результаты исследования влияния длины олиготиофенового  $\pi$ -спейсера в серии молекул с ТФА центром и гексилдициановинильными акцепторными группами на транспорт носителей заряда, ВКЭ и фотоэлектрические характеристики однокомпонентных и гетеропереходных ОСЭ.

В итоге было установлено, что длина  $\pi$ -сопряженного спейсера в Д-А звездообразных молекулах сильно влияет на фотофизические свойства пленок и КПД ОСЭ. В частности показано, чем длиннее  $\pi$ -спейсер, тем эффективнее происходит диссоциация внутри- и межмолекулярных экситонов и, следовательно, генерируется больше свободных носителей заряда.

**Шестая глава** посвящена исследованию фотоэлектрических свойств слоев на основе линейных Д-А олиготиофенов, содержащих пять (5Т) или семь (7Т) сопряженных тиофеновых звеньев и метилдициановинильные (DCV) или этилдицианоацетатные (CNA) акцепторные группы на концах. На примере объемных гетеропереходов из донорного олиготиофена 5Т или 7Т и нефуллереновых акцепторов установлено, что фотовольтаические параметры ОСЭ на основе молекул с фрагментами 7Т или CNA значительно выше, чем параметры ОСЭ на основе молекул с группами 5Т или DCV. Результаты исследования морфологии поверхности фотоактивных слоев и измерения подвижности носителей заряда в смесях олиготиофеновых молекул с акцепторными молекулами полностью согласуются с полученными параметрами ОСЭ.

**В заключении** работы автор изложил основные результаты и выводы, которые соответствуют выносимым на защиту положениям.

В работе **впервые представлена и опробована** на различных образцах ОСЭ спектральная методика для точных измерений КПД ОСЭ. Изучены ОСЭ на основе новых звездообразных молекул на основе донорного ТФА ядра и алкил-

или фенилдициановинильных концевых групп с эффективностью более 1%. Фотогенерация носителей заряда в однокомпонентных ОСЭ на основе новых молекул впервые описана моделью Онзагера диссоциации зарядовых пар.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что установленные корреляции структура-свойства в исследованных донорно-акцепторных молекулах послужат базовыми положениями для дизайна эффективных молекул как для органических солнечных элементов, так и для других связанных с ними оптоэлектронных применений. Таким образом, диссертационная работа Маннанова А.Л. содержит как фундаментальные, так и важные прикладные результаты исследования. Достоверность представленных в диссертации экспериментальных результатов базируется на использовании современных методов исследования структуры и фотоэлектрических свойств материалов и электронных устройств. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Тем не менее, к диссертационной работе имеются следующие **замечания**.

1. В рамках модели Онзагера оценки начального разделения электрон-дырочной пары дали значения от 2,9 нм до 5,8 нм, которые превышают размеры соответствующих молекул не менее, чем в два раза. Автор не обсуждает такое соотношение между размером молекул и начальным радиусом внутриварного разделения зарядов.
2. В параграфе 5.2.2. (стр. 90) Главы 5 автор предполагает, что в пленках на основе смесей разных Д-А молекул с РС<sub>71</sub>ВМ подвижность электронов примерно одинакова во всех смесях, т.к. они определяются в основном РС<sub>71</sub>ВМ. Автору следовало проверить экспериментально это предположение. Поскольку в Главе 3 он показал, что в пленках смеси донорных и акцепторных молекул фазы донора и акцептора разделяются в зависимости от строения донорной молекулы, то размеры и распределение этих фаз должны влиять на подвижность как дырок, так и электронов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени

М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8. – «физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), а также 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 Маннанова Артур Линарович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов  
в полимерных наноматериалах Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина Российской академии наук

Тамеев Алексей Раисович

13 сентября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: 8495 955 4032; e-mail: [tameev@elchem.ac.ru](mailto:tameev@elchem.ac.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.04 — физическая химия

Адрес места работы:

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория электронных и  
фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Тел.: 8 495 955 46 01; e-mail: [dir@phyche.ac.ru](mailto:dir@phyche.ac.ru)

Подпись сотрудника ИФХЭ РАН А.Р. Тамеева удостоверяю.

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,

кандидат химических наук

13 сентября 2023 г.