

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Савина Константина
Антоновича

на тему: «Электрические и фотоэлектрические свойства композита
поли(3-гексилтиофена) с наночастицами кремния»
по специальности 1.3.11 – «физика полупроводников»

Диссертационная работа Савина К.А. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук посвящена актуальному направлению исследований – органическим полупроводникам, представляющим высокий интерес в области фотовольтаики и микроэлектроники. **Актуальность** избранной темы работы обусловлена высоким общемировым запросом на разработку улучшенных функциональных материалов, поскольку полимеры с системой сопряженных связей в последнее время интересуют ученых как оптимальное средство по соотношению цена-качество для создания таких устройств, как солнечные батареи, амбиполярные полевые транзисторы, фотоприемники и т.д. Известно, что микроструктура слоев полимера напрямую влияет на качество работы таких устройств, поскольку от нее зависит, например, подвижность носителей заряда, поскольку перенос заряда происходит анизотропно из-за перекрывания π -орбиталей в полимере. Например, в случае полимера РЗНТ (поли-3-гексилтиофена), являющегося объектом исследований в диссертации Савина К.А., подвижность зарядов вдоль π - π стеков составляет $0.1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек.}$, а поперек - на несколько порядков меньше. Таким образом, перенос заряда, его подвижность и оптические свойства напрямую зависят от упорядочения и кристалличности, при этом необходимо отметить, что методов прецизионного контроля над морфологией и упорядочением таких полимеров пока недостаточно. Тем не менее, интенсивные исследования в мире в области органических полупроводников демонстрируют явные достижения. Например, за примерно последние 20 лет

эффективность органических солнечных фотоэлементов выросли многократно, от 0,1...0,5% до величин более 17 %, что стало возможным в том числе и благодаря установлению закономерностей влияния структуры полимеров на их оптические и электронные свойства, и развитию теоретических представлений о физических процессах, ответственных за поглощение квантов света, генерацию носителей зарядов, их транспорт в приэлектродные области и экстракцию на электроды, а также о процессах релаксации экситонов, зарядовой рекомбинации и т.д. Соответственно, работа Савина К.А., направленная на установление влияния кремниевых наночастиц на электрические и фотоэлектрические свойства гибридных органико-неорганических композитов P3НТ/nc-Si и определении оптимальной структуры композитов P3НТ/nc-Si для использования в фотоприемниках, представляется актуальной и востребованной, с высоким потенциалом для практического применения.

Представленная диссертация построена по традиционной для такого рода исследований схеме. В литературном обзоре (**глава 1**) автор представляет обзор литературы о классификации органических полупроводников, их структурных, электрофизических и фотоэлектрических свойствах. Представлены сведения о методах синтеза полимера P3НТ, его структурных, электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойствах. Приведены данные о влиянии добавления в P3НТ неорганических наночастиц на вышеприведенные свойства. Особое внимание уделено литературным сведениям о композитах P3НТ/nc-Si. Описаны литературные данные о типах фотоприемников на основе полимера P3НТ и их характеристиках

Вторая глава посвящена методикам, использованным в работе для изготовления экспериментальных образцов, а также описаны методы изучения структуры, электрофизических и фотоэлектрических свойств. Поскольку в своей работе Савин К.А. использовал различные методы исследований, что в свою очередь потребовало образцов различной конфигурации и структуры, то

в данной главе достаточно подробно описаны подходы для приготовления экспериментальных структур, что является положительным моментом диссертации.

Полученные экспериментальные результаты с элементами обсуждения приведены в главах 3 и 4, которые имеют соответствующие подразделы. **Глава 3** посвящена исследованиям проводимости композита P3HT/nc-Si, и включила в себя работы по влиянию на проводимость таких факторов, как концентрация nc-Si и способ их получения, температура, внешняя атмосфера, отжиг образцов, величина напряженности приложенного электрического поля. Один из наиболее примечательных результатов, описанных в данной главе, - это экстремальные концентрационные зависимости проводимости композита P3HT/nc-Si, которые автор работы связывает со степенью кристалличности полимера. Также достаточно подробно в этой главе проанализирован механизм проводимости в данном композите, что позволило с хорошей степенью достоверности описать температурные зависимости проводимости. Интересны результаты, полученные при изучении проводимости в сильных полях и показавшие, что проводимость в таких условиях описывается законом Пула-Френкеля для всех исследованных концентраций наночастиц кремния.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению фотопроводимости композитов P3HT/nc-Si, а также исследованию характеристик фотоприемников на основе композита P3HT/nc-Si. На основе полученных результатов автор делает вывод о том, что рабочий спектральный диапазон и максимальная токовая фоточувствительность фотосопротивлений на основе композитов P3HT/nc-Si могут варьироваться путем изменения объемной доли nc-Si, что связано с немонотонной зависимостью фоточувствительности композитов P3HT/nc-Si от концентрации nc-Si.

В заключении автор сформулировал основные результаты и выводы диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что автором продемонстрирована возможность изменять в широком диапазоне значения проводимости и фотопроводимости полимера РЗНТ путем его допирования наночастицами кремния. При этом Савин К.А. убедительно показал, что проводимость композитов РЗНТ/nc-Si определяется прыжками дырок по локализованным состояниям, плотность состояний которых описывается законом Гаусса. К новым результатам можно отнести установление факта, что в сильных электрических полях проводимость композита РЗНТ/nc-Si подчиняется закону Пула-Френкеля, при этом изменение фактора Пула-Френкеля определяется изменением распределения плотности локализованных состояний полимера РЗНТ при добавлении в него nc-Si. Также в качестве элемента научной новизны необходимо отметить результат, когда была выявлена оптимальная концентрация nc-Si, позволяющая максимально увеличить чувствительность и расширить в длинноволновую область рабочий спектральный диапазон фотоприемника на основе композита РЗНТ/nc-Si.

Апробация работы состоялась на ряде российских и международных научных конференциях, результаты работы опубликованы в трех статьях, также имеется один патент, что дополнительно подтверждает **новизну, достоверность и обоснованность представленных научных положений, результатов и выводов.**

Практическая значимость работы состоит в том, что Савин К.А. показал возможность использования композита РЗНТ/nc-Si в фотоприемниках, при этом лабораторные прототипы фотоприемников на основе РЗНТ/nc-Si превосходят известные аналоги на основе органических полупроводников.

Вместе с тем, к работе имеются следующие **замечания** (рекомендации):

1. Один из основных экспериментальных результатов данной работы состоит в обнаружении экстремума на концентрационных зависимостях электропроводности, что автор объясняет изменением степени

кристалличности нанокompозита при определенной концентрации наночастиц кремния. К сожалению, в работе отсутствуют какие-либо экспериментальные доказательства, которые могли бы подтвердить эту гипотезу. Наверное, как минимум, какую-то информацию о степени кристалличности можно было бы получить, проведя АСМ измерения пленок, по крайней мере, это один из распространенных методов, позволяющих говорить о кристалличности в отношении полимеров. Но в работе имеются только два АСМ скана пленок из наночастиц кремния. Соответственно, вывод автора о связи наблюдаемого экстремума со степенью кристалличности не имеет экспериментального подтверждения.

2. В диссертации предполагается, что наночастицы кремния, полученные электрохимическим травлением, в отличие от наночастиц, приготовленных лазерной абляцией, содержат оксид кремния, а также следы от плавиковой кислоты и этилового спирта, что, по мнению автора, может сказываться на свойствах и, наверное, их структуре. Однако, каких-либо доказательств, что элементный состав двух видов наночастиц различается, в работе нет, хотя провести аналитические исследования было бы весьма полезным. В качестве примера можно рассмотреть рис.2.1 (с.52), на котором можно видеть отсутствие какой-либо разницы для разных наночастиц. Проведение аналитических исследований самих нанокompозитов было бы также полезным, поскольку позволило бы определить относительно точное содержание наночастиц в нанокompозите, поскольку концентрации в объемных процентах, использованные автором, являются малоинформативными величинами.

3. Часть результатов, представленных на различных рисунках и в тексте, не коррелируют друг с другом. Например, на рис.2 в автореферате (с.13) проводимость чистого полимера составляет около $2 \cdot 10^{-8}$ См/см, в тоже время в тексте диссертации указано (с.62), что «В нашем исследовании проводимость РЗНТ на воздухе составила 6×10^{-6} См/см, что полностью

соответствует литературным данным [101, 103]». Разница весьма значительна, как это можно объяснить?

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 паспорту специальности 1.3.11 – «физика полупроводников» (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 приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Савин Константин Антонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «физика полупроводников».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник лаборатории химии координационных
полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук
Козюхин Сергей Александрович

Контактные данные:

тел.: 8(495)775-65-85 доб.3-71, e-mail: sergkoz@igic.ra.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.4.4 – «Физическая химия»



Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский просп., 31

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Тел.: (495)952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru