

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Федеральное государственное

бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский

государственный университет»

 2024 В. Микушев

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Ненашева Григория Васильевича "Электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 - физика полупроводников

Диссертация Г.В. Ненашева, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 Физика полупроводников, посвященная исследованию электрических и оптических свойств углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами, является важным и актуальным научным трудом. Работа затрагивает ряд ключевых вопросов, связанных с разработкой новых функциональных материалов, которые обладают уникальными характеристиками и широким потенциалом применения в электронике, оптоэлектронике и энергонезависимой памяти. Представленные в диссертации результаты имеют высокую значимость как для фундаментальной науки, так и для практических применений.

Актуальность темы исследования обусловлена интенсивным развитием технологий, требующих новых материалов с улучшенными электрическими и оптическими характеристиками. Углеродные наноструктуры, такие как квантовые точки и оксид графена, представляют

собой перспективные компоненты для разработки высокоэффективных композитных материалов. Их применение в сочетании с металлоорганическими перовскитами и полупроводниковыми полимерами, открывает новые возможности для разработки фотовольтаических полупроводниковых устройств, элементов памяти в системах хранения информации с электрорезистивным переключением. Диссертационная работа охватывает широкий спектр таких материалов, в ней исследованы их свойства и предложены механизмы, лежащие в основе наблюдаемых физико-химических явлений.

Новизна представленного исследования заключается в детальном анализе и экспериментальном подтверждении ряда важных явлений, таких как резистивное переключение, фотоиндуцированные эффекты и механизмы переноса заряда в композитных пленках. Автор впервые продемонстрировал эффекты резистивного переключения в пленках на основе композитов перовскита и оксида графена ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{:GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{:GO}$), что позволило предложить использование этих материалов в энергонезависимых ячейках памяти, работающих как в электрическом, так и в оптическом режимах. Фотоиндуцированное переключение в пленках композита перовскита и оксида графена является значимым результатом, открывающим перспективы для оптоэлектронных применений. Описание автором механизма резистивного переключения, обусловленного захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO через процессы восстановления и окисления, внесло существенный вклад в понимание физики электронных процессов, происходящих в исследованных материалах.

Диссертационная работа включает Введение, 6 глав, Заключение, Список литературы.

Во **введении** автором убедительно обоснована актуальность выбранной темы, что подтверждается четким выделением научной новизны работы и значимости полученных результатов для дальнейшего развития области. Сформулированы цели и задачи исследования, которые последовательно раскрываются в каждой из глав, а также указаны ключевые положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой всесторонний литературный обзор, в котором автор систематизирует актуальные исследования и текущий уровень знаний о материалах, используемых в диссертационной работе. Особое внимание уделено углеродным квантовым точкам, проводящим полимерным композитам и металлоорганическим перовскитам. Сформулированы и охарактеризованы их основные свойства, включая механизмы транспорта носителей заряда и области применения.

Во **второй главе** подробно описаны экспериментальные методики, используемые в работе. Автор четко и логично объясняет принципы синтеза углеродных квантовых точек, графена, проводящих полимерных гидрогелей и перовскитов, а также применяемые методы анализа, такие как атомно-силовой микроскоп, сканирующая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия и импедансная спектроскопия. Детально рассмотрены

методики, разработанные или усовершенствованные в рамках исследования, что свидетельствует о высоком уровне экспериментальной работы и оригинальности подхода.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям эффекта резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов с добавлением частиц оксида графена. Автором установлено, что резистивное переключение в этих материалах проявляется как при положительном, так и при отрицательном смещении, что открывает перспективы для применения таких композитов в энергонезависимых ячейках памяти (RRAM). Экспериментальные данные подтверждают теоретические предположения о механизме переключения, основанном на процессах захвата и накопления носителей заряда в частицах оксида графена. Этот результат имеет существенное значение для разработки новых типов энергонезависимой памяти и других устройств на базе таких материалов.

Четвертая глава посвящена исследованию оптических и электрических характеристик пленок углеродных квантовых точек и их композитов с перовскитами. В работе проводится подробный анализ температурных зависимостей фотолюминесценции, электропроводности и импеданса этих материалов, что позволяет выявить уникальные свойства, такие как положительный температурный коэффициент сопротивления для углеродных квантовых точек. Это явление открывает новые перспективы для использования таких структур в органических устройствах.

В пятой главе диссертации автор исследует влияние концентрации углеродных квантовых точек (CQDs) на электрические и оптические свойства композитов с проводящим полимером PEDOT:PSS. Исследования показали, что композиты имеют глобулярную структуру с диаметрами частиц от 50 до 300 нм, что зависит от концентрации PEDOT:PSS. Фотолюминесценция композитов достигает максимума при длине волны 490 нм, а спектры поглощения подтверждают синергетическое взаимодействие между CQDs и PEDOT:PSS, что увеличивает поглощающую способность композитов по сравнению с чистыми компонентами. Вольт-амперные характеристики показывают высокую линейность на всех внешних приложенных напряжениях и уменьшение электропроводности при снижении концентрации PEDOT:PSS. Однако фотопроводимость композитов в видимом спектре не обнаружена, что указывает на отсутствие значимой фоточувствительности в данном диапазоне. Температурные зависимости проводимости подтверждают прыжковую проводимость с активационной энергией около 7,5 мэВ, что указывает на перспективность материалов для применения в устройствах с низким удельным сопротивлением. В данной главе также было продемонстрировано, что добавление CQDs улучшает стабильность композитных пленок.

Шестая глава диссертации посвящена исследованию двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с добавлением частиц оксида графена (GO). Автор подробно

рассмотрел эффекты резистивного переключения и памяти, а также влияние освещения и состава материалов на их свойства. Экспериментальные данные, полученные из вольт-амперных характеристик, подтверждают биполярный переключающий эффект, характерный для мемристоров. Наблюдаемое переключение сопротивления при приложении импульсных напряжений с задержкой 40 наносекунд указывает на высокую скорость реакции устройства, что делает его перспективным для применения в памяти и нейромиметических системах. Особое внимание уделено анализу температурных зависимостей сопротивления, что позволило раскрыть механизмы переноса зарядов в материалах при различных температурах. Были установлены локальные энергии активации, а также выявлена связь между фазовыми переходами в структуре $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и изменениями электрических свойств, что углубляет понимание поведения материалов в условиях изменения температуры. Результаты расчетов и измерений подтверждают, что добавление GO в систему улучшает распределение носителей и способствует лучшему электронному транспорту, что делает устройства более эффективными.

В **Заключении** диссертационной работы формулируются ее основные результаты.

Текст диссертации представлен на 194 печатных листах и включает существенный список литературы (380 источников). Оформление диссертационной работы не вызывает нареканий. Работа хорошо структурирована, достаточно полно проиллюстрирована, материал диссертации изложен грамотно, ясно и последовательно. Имеются незначительные опечатки, которые не портят положительного впечатления от работы.

Среди наиболее важных новых **фундаментальных научных результатов** диссертационной работы отметим следующее.

Впервые установлено, что композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, содержащие 1-3 массовых % частиц оксида графена, демонстрируют эффекты резистивного переключения, которые обусловлены механизмами захвата и накопления носителей заряда в частицах оксида графена.

Впервые установлено, что композитные пленки углеродных квантовых точек (CQDs) и проводящего полимера (PEDOT:PSS) обладают более высокой электропроводностью, чем однокомпонентные пленки CQDs, а также более высокую стабильность, чем однокомпонентные пленки PEDOT:PSS.

При исследовании модельного двухполюсного перезаписываемого мемристора, сформированного на пленках композита перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и частиц оксида графена, впервые установлено, что время переключения составляет приблизительно 40 нс и эффект переключения более выражен при температурах ниже 250 К, когда преобладает электронный транспорт. Изменение электропроводности при температурах в

диапазоне от 290 К до 100 К объясняется изменением преобладающего типа проводимости с ионной на электронную.

Следует отметить глубину проработки темы и высокий уровень экспериментального подхода. Автором проведены многоплановые исследования, которые охватывают как синтез и структурный анализ материалов, так и изучение их физических характеристик в различных условиях с использованием современного экспериментального оборудования. Предложенные механизмы, такие как туннельный перенос в углеродных квантовых точках или электронный транспорт через кислородные вакансии в оксиде графена, подкреплены обширным экспериментальным материалом и теоретическими обоснованиями. Это обеспечивает достоверность результатов и надежность выводов диссертационной работы.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности использования полученных материалов и устройств микроэлектроники, полупроводниковых приборов. Приведем некоторые рекомендации по использованию результатов, полученных автором. Полученные результаты по скачкообразному изменению электропроводности композитных пленок на основе перовскитов и оксида графена могут быть использованы для создания высокоэффективных элементов памяти в системах хранения информации с резистивным переключением, а также для применения в разработке нейроморфных систем. Установленные свойства фотопроводимости углеродных квантовых точек могут быть использованы для создания новых типов фоточувствительных материалов, а также для использования в системах управления тепловыми процессами в нанoeлектронике. Полученные результаты по электропроводности композитов CQDs+PEDOT:PSS могут быть использованы в области разработки органических солнечных элементов, а также в других устройствах, где необходимы материалы с высокой проводимостью и стабильностью при длительной эксплуатации. Мемристоры на основе исследованных в работе композитов перовскита и оксида графена могут быть использованы для создания нейроморфных вычислительных систем и в разработке высокоскоростных информационных систем с низким энергопотреблением. Предложенные в диссертационной работе подходы к синтезу и исследованию таких материалов открывают перспективы для их масштабного применения в промышленности.

Некоторые частные аспекты обсуждаемой диссертационной работы, как и любой большой научной работы, требуют дополнительного пояснения, вследствие чего возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. Поясните, пожалуйста, какой фактический размер микрокристаллита металлоорганического перовскита Вы использовали в работе, так как на Рис. 23, стр. 94 показан только состав и схематический вид перовскита. Как можно оценить расстояние между соседними микрокристаллитами?

2. По Рис 26. «Зонная энергетическая диаграмма» поясните, пожалуйста, следующее. Почему в области ИТО отмечено 2 граничных уровня? При указании энергетических значений расположения граничных орбиталей или уровней не указаны источники этих данных. Понятно, что для достаточно хорошо изученных

материалов: ITO, PCBM, PEDOT:PSS – эти значения известны из литературы, но и в разных литературных источниках можно встретить различающиеся значения энергий HOMO и LUMO в зависимости от условий формирования слоев. Особенно интересует, как автор установил значения энергий граничных уровней исследованного им перовскита MAPbBr_3 с точностью до 0.01 эВ.

3. В ходе исследований, описанных в Разделе 4.7, была ли возможность различить, движение носителей какого знака исследовано в ходе проведения экспериментов.

4. В Выводах к Главе 4 утверждается, что вольт-амперные характеристики показывают, что пленка CQDs не реагирует на свет, а композитная пленка $\text{CQDs}+\text{MAPbBr}_3$ реагирует на свет. В тексте Главы явным образом не указано, какой длины волны, плотности мощности освещение использовали для проведения экспериментов.

5. В дополнение к исследованиям стабильности такого изученного в работе материала, как композит квантовых точек (CQDs) и проводящего полимера (PEDOT:PSS), целесообразно было бы более подробно рассмотреть влияние факторов окружающей среды (например, влажности, температуры). Это повысило бы ценность рекомендаций по практическому применению исследованных материалов в реальных приборных структурах.

Заключение. Диссертационное исследование Ненашева Григория Васильевича «Электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи установления характера взаимодействия углеродных наноструктур с полупроводниковыми материалами для создания новых типов композитов с уникальными электрическими и оптическими свойствами, имеющей важное значение для создания высокоэффективных функциональных материалов для физики полупроводников, микроэлектроники, фотоники и нейроморфных вычислительных систем, а также для разработки новых типов полупроводниковых устройств, таких как сенсоры, солнечные элементы и элементы памяти; оно полностью отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Ненашев Григорий Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 Физика полупроводников.

Работа соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Ненашев Григорий Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 Физика полупроводников.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором кафедры электроники твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Комоловым Алексеем Сергеевичем.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры электроники твердого тела СПбГУ 17.12.2024, протокол № 44/12/16-02-10.

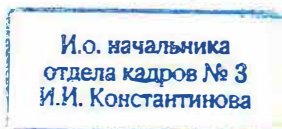
Заведующий кафедрой
электроники твердого тела СПбГУ,
профессор
доктор физико-математических наук

Барабан А.П.

Профессор кафедры
электроники твердого тела СПбГУ,
доцент,
доктор физико-математических наук

Комолов А.С.

Подписи заверяю: *А.П. Барабаня, А.С. Комолов*



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
Телефон +7 (812) 328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru