

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента о диссертации Тютюнико Андрея Сергеевича  
**«Электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых производных изатина, фуллерена и цинковых комплексов»**, представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности  
1.3.11 – «физика полупроводников».

Прогресс в области органических полупроводников был достигнут благодаря созданию новых материалов, свойства которых можно менять под параметры электронных приборов. Наиболее внушительные результаты достигнуты в оптоэлектронике, где, наряду с традиционными полупроводниками проводящими свойствами, органические материалы обладают достаточно высокой флуоресценцией, а квантовая эффективность некоторых видов приближается к 100% в видимом спектре. За последнее десятилетие производные изатина стали доступными фотохромными материалами, эффективно поглощающие и в ряде случаев испускающие электромагнитное излучение в видимом диапазоне. Легкость химической модификации изатинового ядра позволяет осуществлять "тонкую настройку" желаемых свойств. Кроме того, применение производных изатина, обладающих сильными акцепторными свойствами, в фотоэнергетике позволило получить КПД выше 9%. В тоже время металлоорганические комплексы цинка на основании Шиффа зарекомендовали себя как материалы, обладающие сильными фотолюминесцентными свойствами с высокой яркостью  $\sim 1000$  кд / м<sup>2</sup>. Значительную роль имеют углеродные материалы, которые используются в качестве основы для создания органических полевых транзисторов. В частности, фуллерен C<sub>60</sub> является достаточно хорошим органическим полупроводником n-типа, который обеспечивает высокую подвижность электронов 11 (см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>), поэтому широко используется при создании органических полевых транзисторов.

Выбранные в работе в качестве объектов исследования полупроводниковые углеродные, органические и металлогорганические материалы представляют значительный научный и практический интерес. Данные материалы имеют большой потенциал применения в оптоэлектронике и фотovoltaике. Исследования возможности использования фуллерена в качестве одного из компонентов в конфигурации полупроводниковой органо-углеродной гетероструктуры несомненно является важной научной и практической задачей. В связи с этим можно заключить, что диссертация Тютюнико А.С. «Электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых производных изатина, фуллерена и цинковых комплексов», является актуальной.

Диссертационная работу Тютюнико А.С. состоит из введения, четырёх глав, заключения и представлена на 140 страницах, включая 77 рисунков, 8 таблиц и список литературы, который содержит 172 наименования. По

результатам анализа диссертации, можно сделать вывод, что поставленная цель: «исследование электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств азометиновых производных изатина и фуллерена, а также металлоорганических соединений на основе комплексов цинка для возможности создания на их основе органических полупроводников», – была достигнута.

### **Наиболее значимые научные результаты и их достоверность:**

- Для идентификации исходных углеродных, органических и металлоорганических материалов было проведено исследование методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа и установлено что используемые материалы подтвердили свой молекулярный состав;
- Показана возможность получения барьера Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений и алюминиевых тонких плёнок. Рассчитана подвижность носителей заряда, при помощи модели Мотта-Герни:  $\sim 1.47 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $1.18 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . На основе вольт-фарадного анализа рассчитана концентрация носителей заряда, при помощи модели Мотта-Шоттки, которая составила порядка  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Полученные результаты свидетельствуют о перспективах использования исследуемых материалов в полупроводниковой электронике;
- Приведенные в работе результаты исследований люминесцентных свойств металлоорганических соединений наглядно демонстрируют перспективу использования их в качестве активных переизлучающих слоев в органических светодиодах, применение которых возможно для различных OLED-приложений;
- В работе предложены варианты создания композитных органоуглеродных полупроводниковых гетероструктур на основе фуллерена методом центрифugирования с дальнейшим формированием в виде “сэндвич” структуры. Гетероструктуры на основе фуллерена и органических производных гидразона и изатина обладают выпрямляющими вольт-амперными характеристиками с значением фототока в прямой ветви порядка 10 мкА;
- Приведенные в диссертации результаты получены с использованием современного оборудования и методов измерений. Для решения сформулированных в диссертации задач используется комплекс экспериментальных методов, включающий современный рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, атомно-силовую микроскопию, исследование оптических свойств методами фотолюминесценции и спектрофотометрии, построение энергетических диаграмм на основе электрохимических исследований. Всё выше сказанное обеспечило высокую достоверность полученных результатов и выводов.

## **Научная и практическая значимость результатов работы:**

Научная значимость полученных результатов заключается в том, что впервые были установлены физические свойства широкого спектра модификаций органических материалов: изатин-β-анил (IβA); фенилгидразон изатина (PHI); фенилгидразон 5-бромизатина (PHBI); фенилгидразон 5-фторизатина (PHFI) и металлоорганических соединений: Бис-триметил-4-((4-метилфенил)имино) (фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-олат цинка (PBAL); Н<sub>η</sub>-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино—2-пиразолин-5-олат)цинк (PMFP).

Установлено, что добавление органического Hydrazone и IMPH к фуллереновым плёнкам с дальнейшим формированием в виде сложной полупроводниковой “сэндвич” гетероструктуры (ITO-Organic-C<sub>60</sub>-Al), позволило увеличить фототок с 1.96 нА до 57 нА и с 7 нА до 12 мкА в прямой ветви соответственно, по сравнению с фотопроводимостью плёнок C<sub>60</sub>.

Получен выпрямляющий барьер Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений: PBAL; PMFP и алюминиевых тонких плёнок (сила тока в прямой ветви достигает 8 мкА, обратной не превышает 0.1 нА).

Предложена методика изменение химического состава лиганда посредством добавления атома цинка в исходную структуру, позволило увеличить квантовую эффективность до 40% и получить улучшение параметров органической полупроводниковой структуры.

## **Вопросы и замечания по диссертации:**

1. Активационные процессы в исследуемых тонких плёнках проводились в интервале температур от 5 °C до 60 °C. На более низких температурах измерения не проводились, хотя такие исследования имеют практический интерес для более глубокого понимания физики процесса электропереноса.

2. В работе приводится достаточно большой перечень модификаций металлоорганических соединений на основе комплексов цинка. Однако приводится мало описаний сравнительной характеристики представленных материалов между собой.

3. Иногда в тексте встречаются стилистические неточности, так разделе - цель работы выражение «...исследования...» относится к процессу изучения объектов, зачастую бесконечному, более верным было бы выражение «установление закономерностей»;

- задачи работы «Получение и идентификация тонких плёнок, органических структур и композитных материалов с применением, ароматических и неароматических растворителей методом центрифугирования ...» получается и получение и идентификация методом центрифугирования;

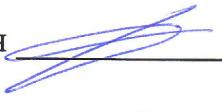
- научная новизна «Установлены физические свойства ... необходимых для создания органических полупроводниковых структур». Предложение не согласовано.

**Заключение по диссертации:**

Имеющиеся вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации. Диссертация Тютюнико А.С. является законченной научно-исследовательской работой. Материал изложен логично, системно и обоснованно. Основные результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, отражены в 25 работах. Среди них 10 публикаций, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 5 в журналах, рекомендованных в перечне ВАК РФ и 10 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Диссертация Тютюнико А.С. «Электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых производных изатина, фуллерена и цинковых комплексов» выполнена на высоком научном уровне, обладает новизной, научной и практической значимостью и полностью удовлетворяет критериям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, согласно «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. Работа соответствует паспорту специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников» в разделах: 4. Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления. 7. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках и в композиционных полупроводниковых структурах. 15. Некристаллические полупроводники. Органические полупроводники. В соответствии с вышеизложенным Тютюник Андрей Сергеевич заслуживает присуждение ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент: доктор физико-математических наук (специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния), ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры физики твердого тела,

Ситников Александр Викторович  «6» июня 2022 г.

Адрес: 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14, ауд. 228, кафедра физики твёрдого тела

Тел.: +7(473) 246-66-47, эл. почта: sitnikov04@mail.ru

заверяю:

Ученый секретарь  
ученого совета ВГТУ



В.П. Трофимов