

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
С.-Петербург, Россия

Электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами

1.3.11 – Физика полупроводников

Соискатель: Г.В. Ненашев

Научный руководитель: А.Н. Алешин, д.ф.-м.н., зав. Лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках

Санкт-Петербург

2024

Паспорт научной специальности 1.3.11. «Физика полупроводников» (отрасль науки – физико-математические)

Область науки: 1. Естественные науки

Группа научных специальностей: 1.3. Физические науки

Шифр научной специальности: 1.3.11. Физика полупроводников

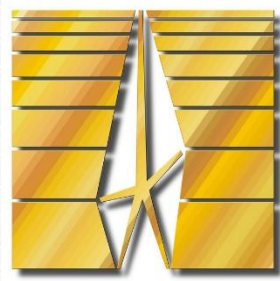
Направления исследований:

2. Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе.

6. Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах.

15. Некристаллические полупроводники. Органические полупроводники.

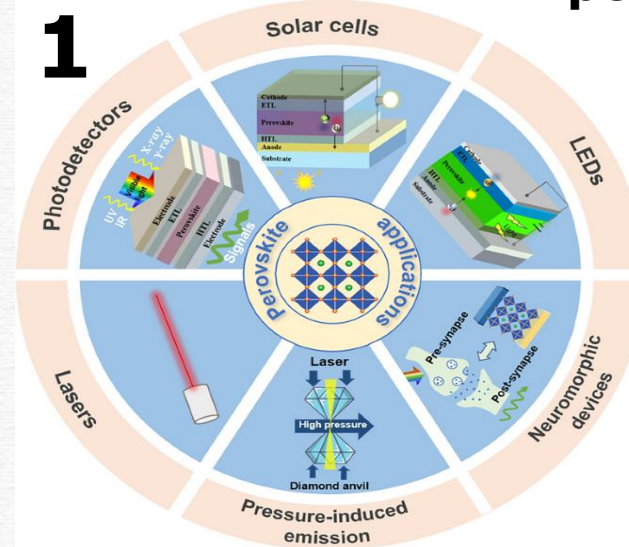
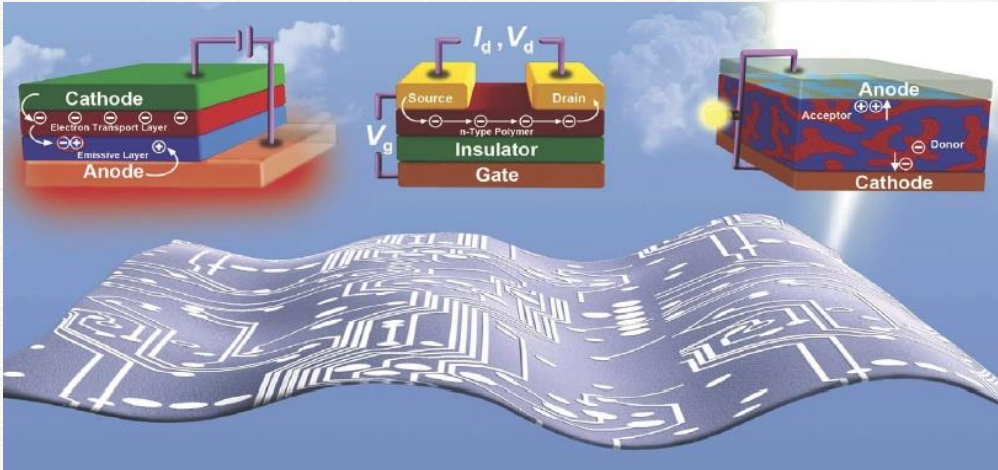
Содержание



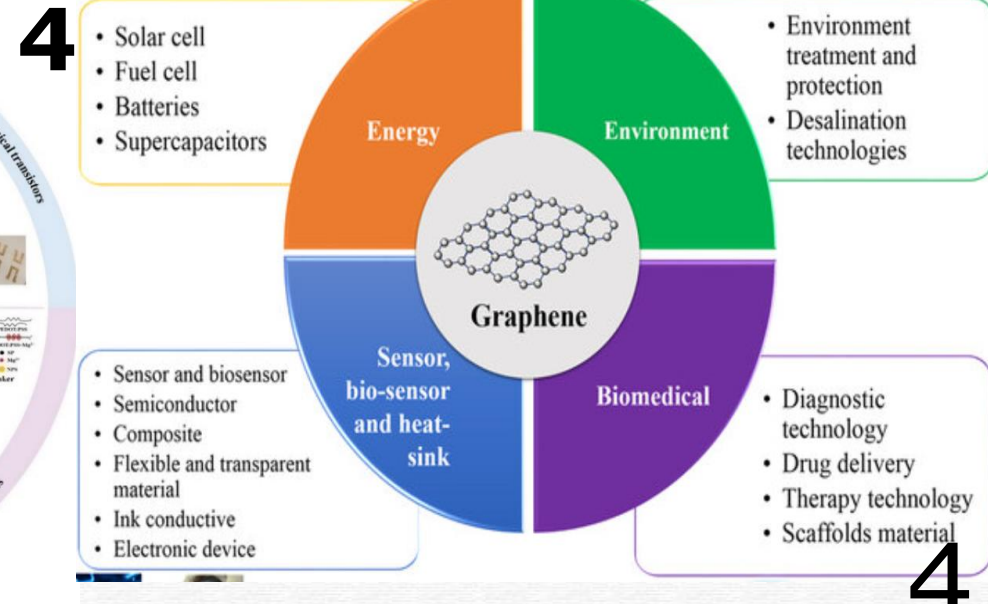
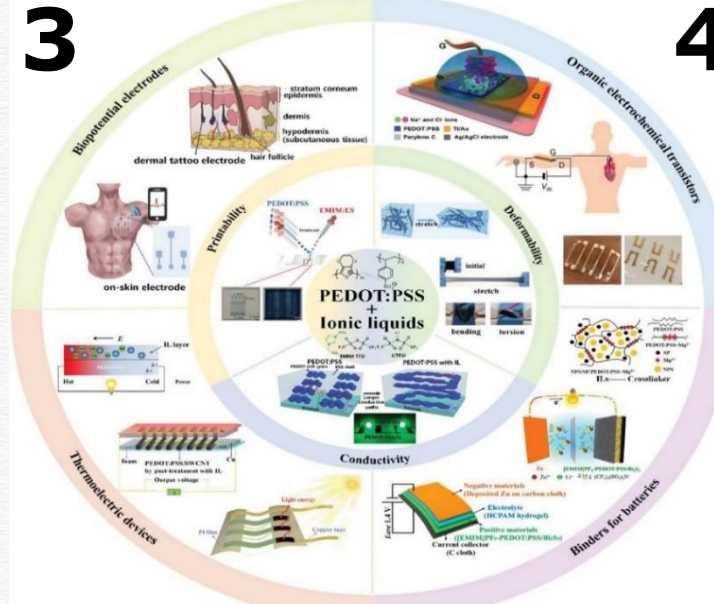
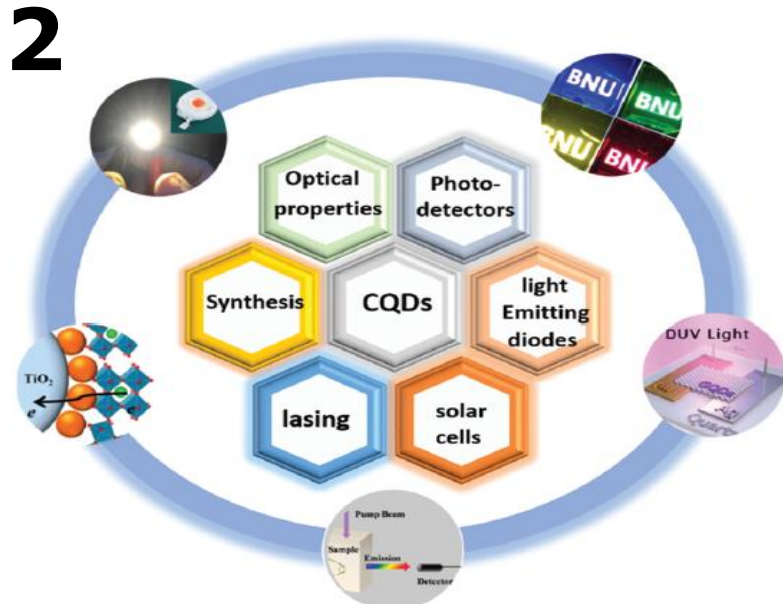
- **Актуальность**
- **Цели и задачи работы**
- **Объекты исследования**
- **Глава 3: Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов**
- **Глава 4: Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов**
- **Глава 5: Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером**
- **Глава 6: Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций**
- **Заключение**
- **Список публикаций**

Актуальность

1. Металлорганические перовскиты
2. Углеродные квантовые точки
3. Проводящие полимеры
4. Производные графена



Углеродные структуры, полупроводниковые полимеры и перовскиты исследованы довольно глубоко, однако композиты на их основе остаются малоизученными, что делает исследование в этой области актуальным.



Цель и задачи работы

Цель работы – Исследование и анализ электрических и оптических свойств углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами с целью объяснения их электрофизических характеристик и оценки потенциала для применения в оптоэлектронике.

Задачи работы:

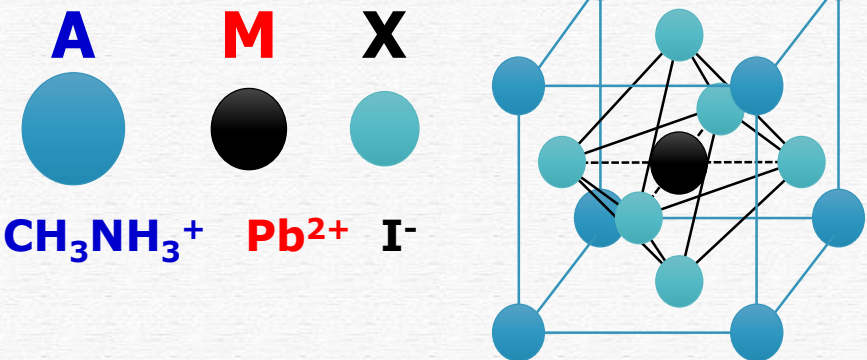
1. Исследование морфологии, оптоэлектронных свойств и механизмов транспорта композитных пленок на основе металлоорганических перовскитов, углеродных квантовых точек, оксида графена и проводящих полимеров.
2. Исследование эффектов резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов и оксида графена.
3. Исследование стабильности и проводящих свойств композитов на основе углеродных квантовых точек и PEDOT:PSS.
4. Формирование и исследование двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита и частиц оксида графена.

Объекты исследования

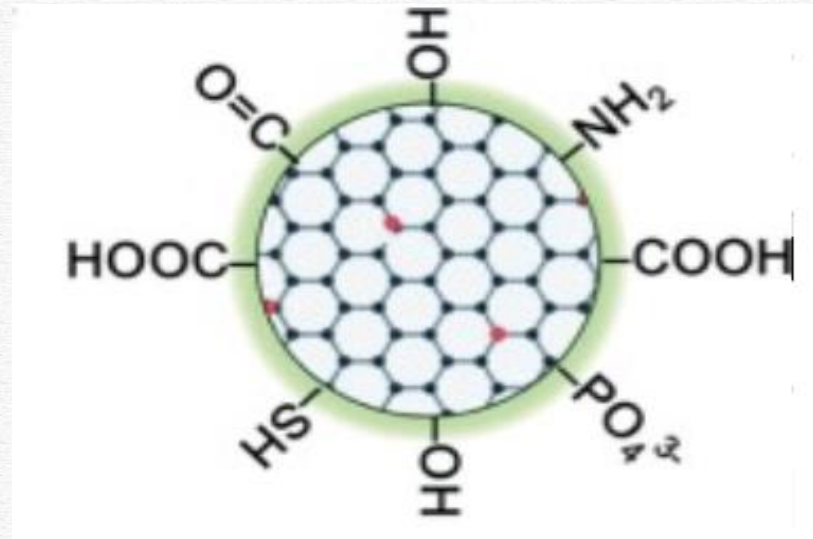
Металлоорганический
перовскит (AMX_3):



Структура: $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$)

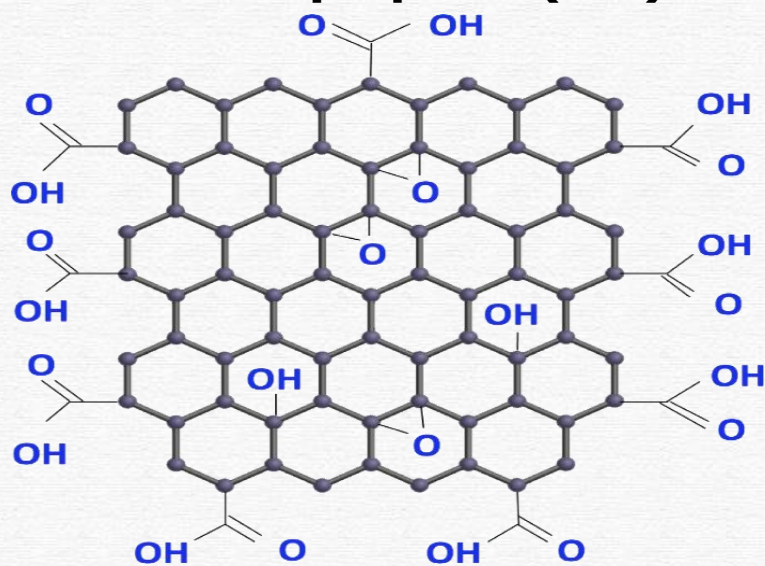


Углеродные квантовые точки (CQDs)

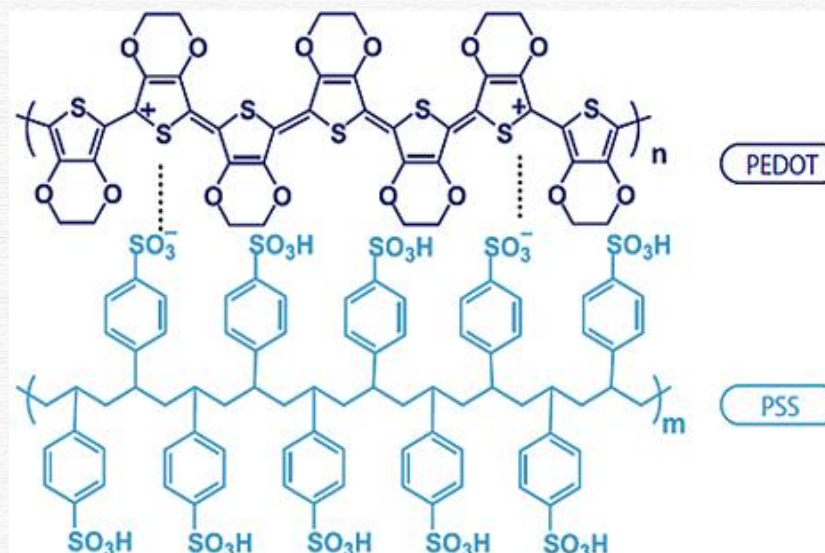


Представлены исходные
компоненты композитов

Оксид графена (GO)

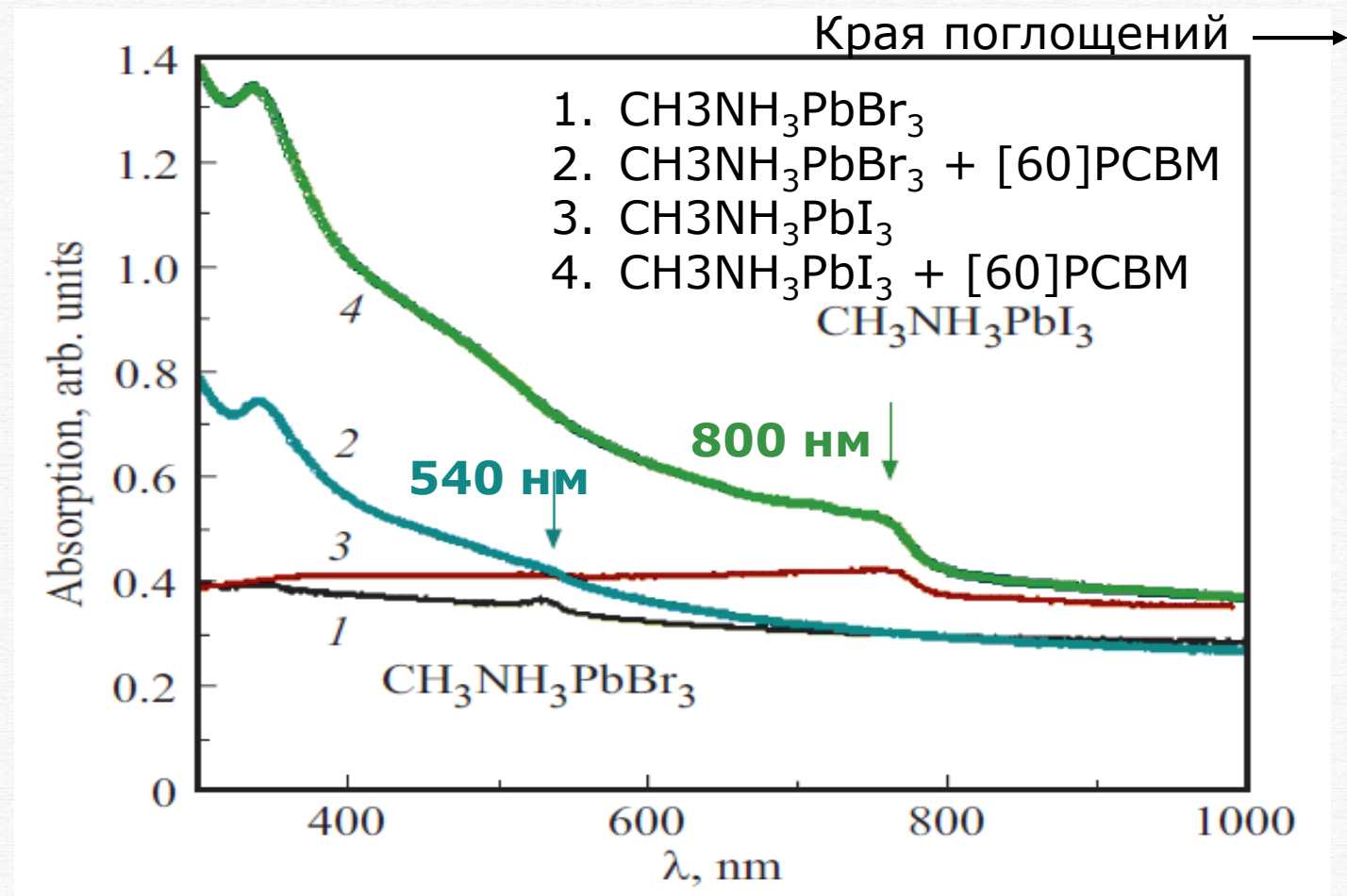
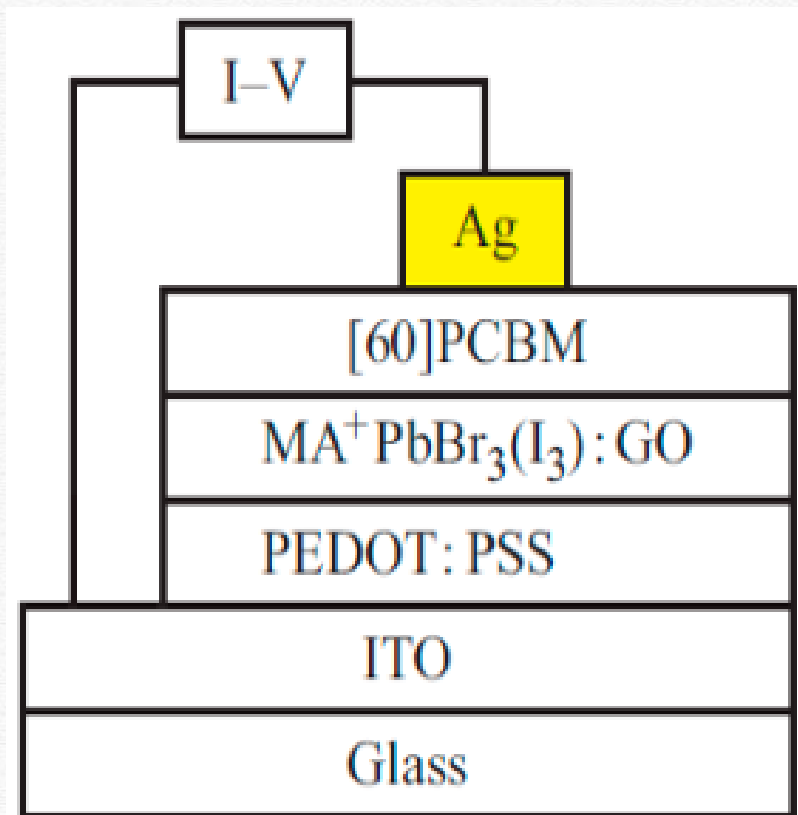


PEDOT:PSS



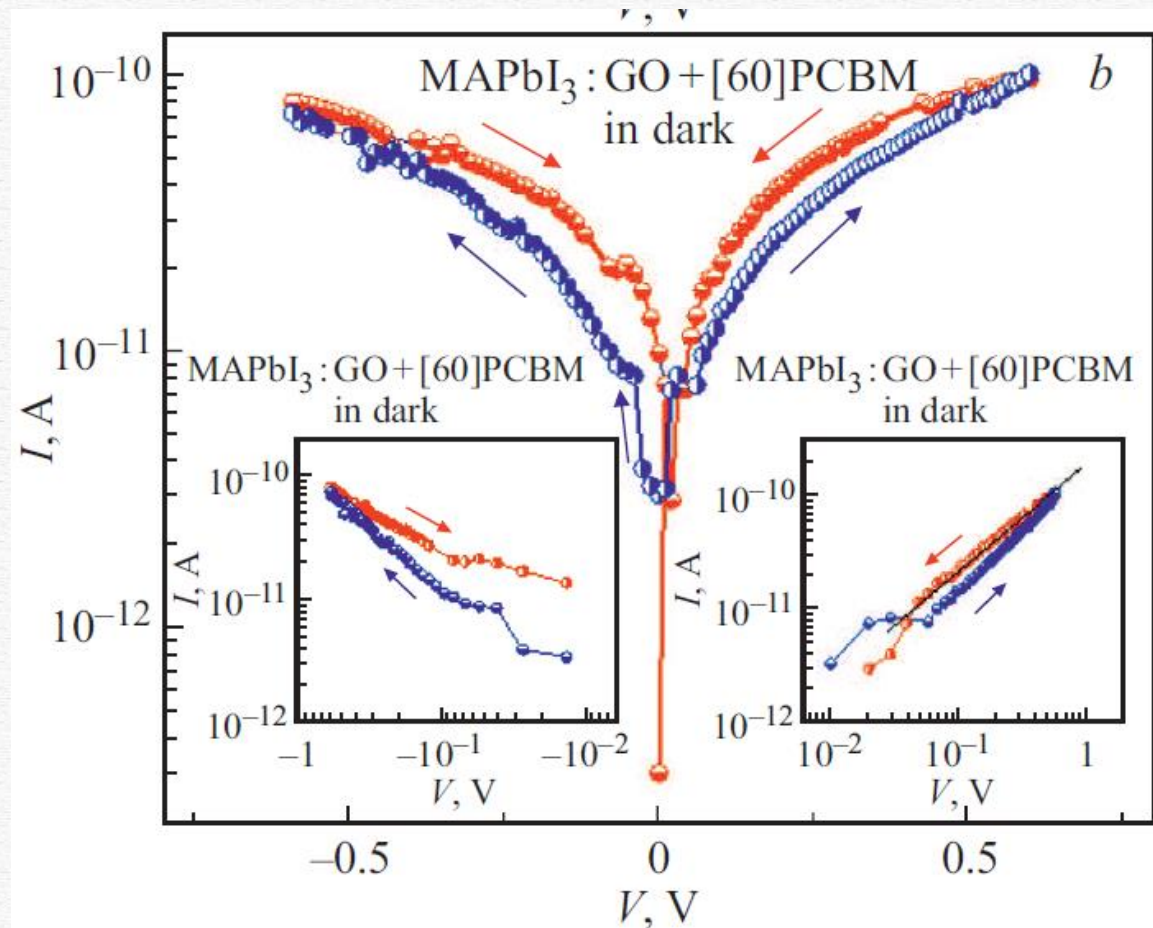
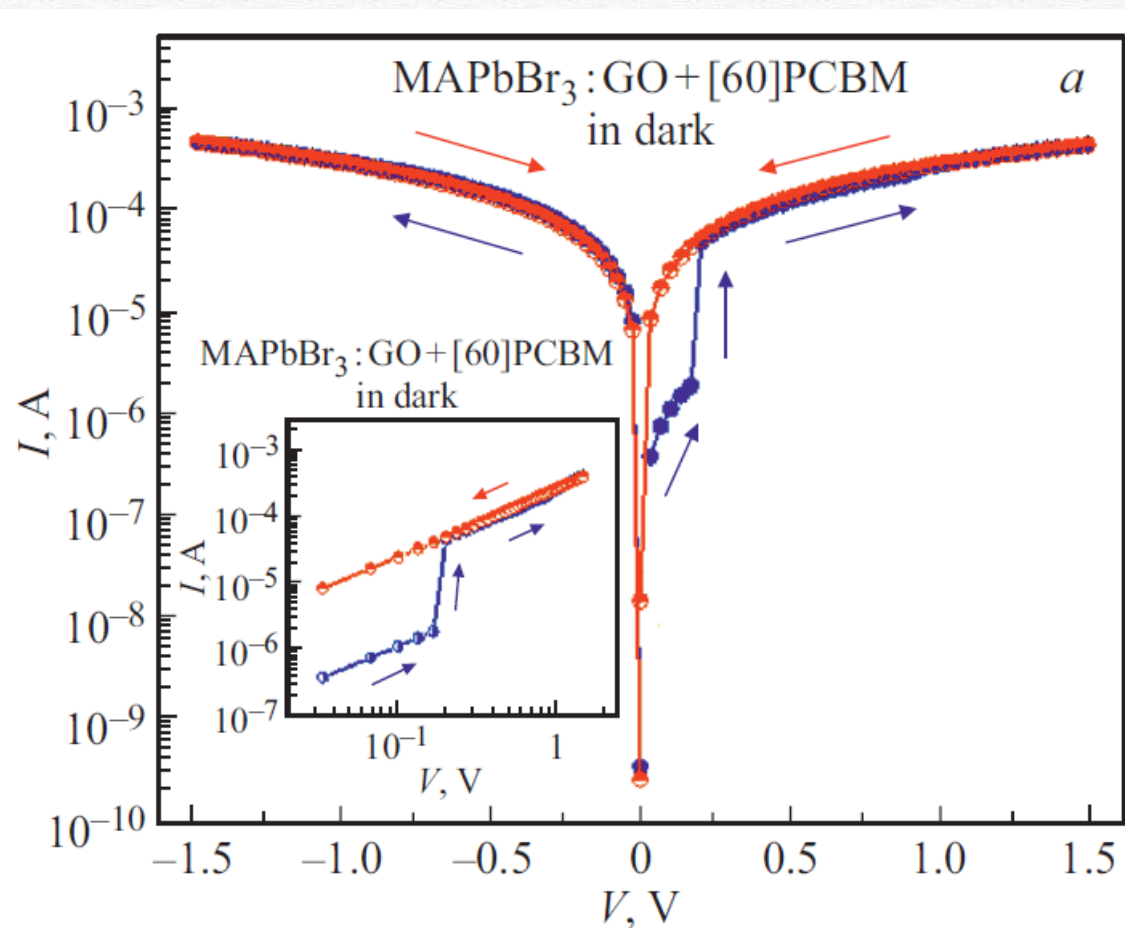
Исследовались следующие
композиты: пленки
 $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$,
при 1-3 мас. % частиц GO;
композиты
CQDs/PEDOT:PSS; пленки
на основе перовскитов и
углерод-ных квантовых
точек (CQDs+MAPbBr₃)

Глава 3: Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



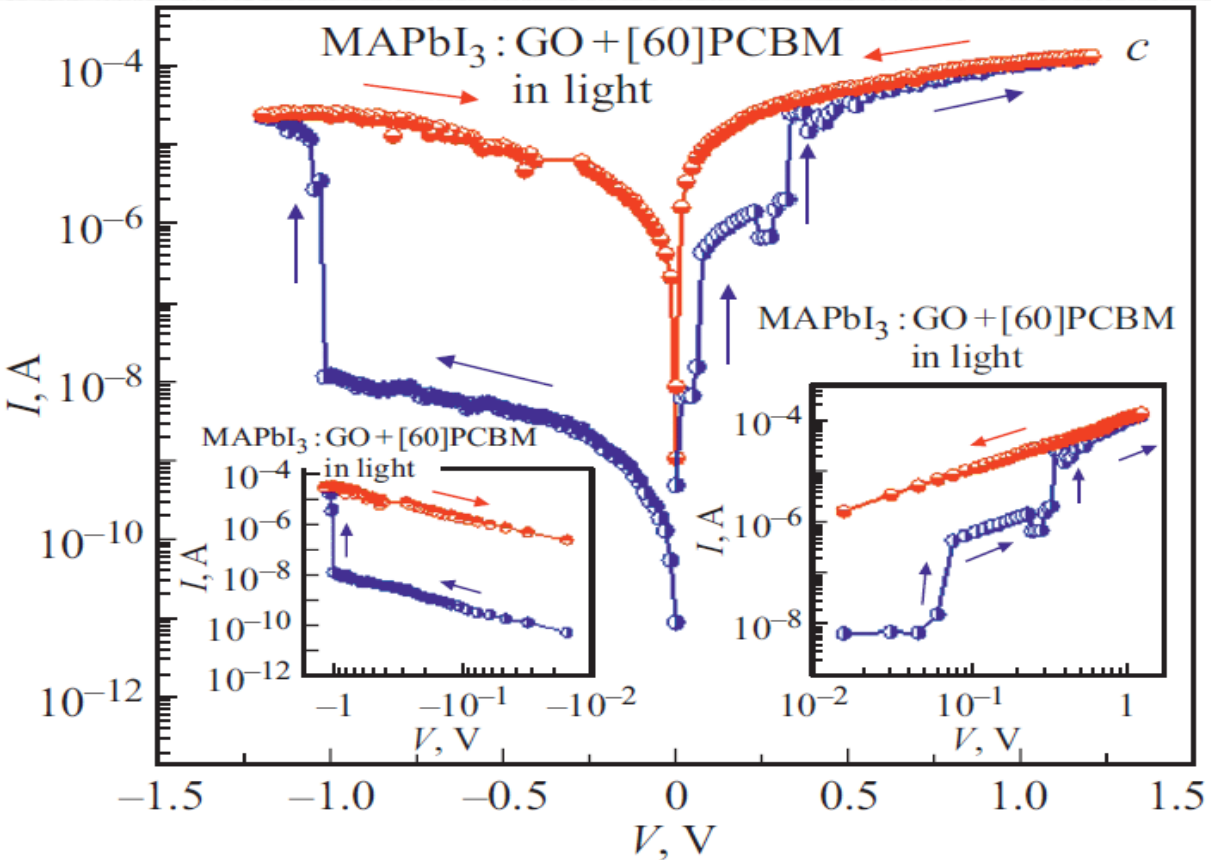
Применение слоя [60]PCBM приводит к изменениям оптических свойств пленок, а именно к существенному увеличению уровня поглощения в этих структурах

Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



Наблюдается переход из состояния низкой проводимости в состояние относительно высокой проводимости (WORM – память)

Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов



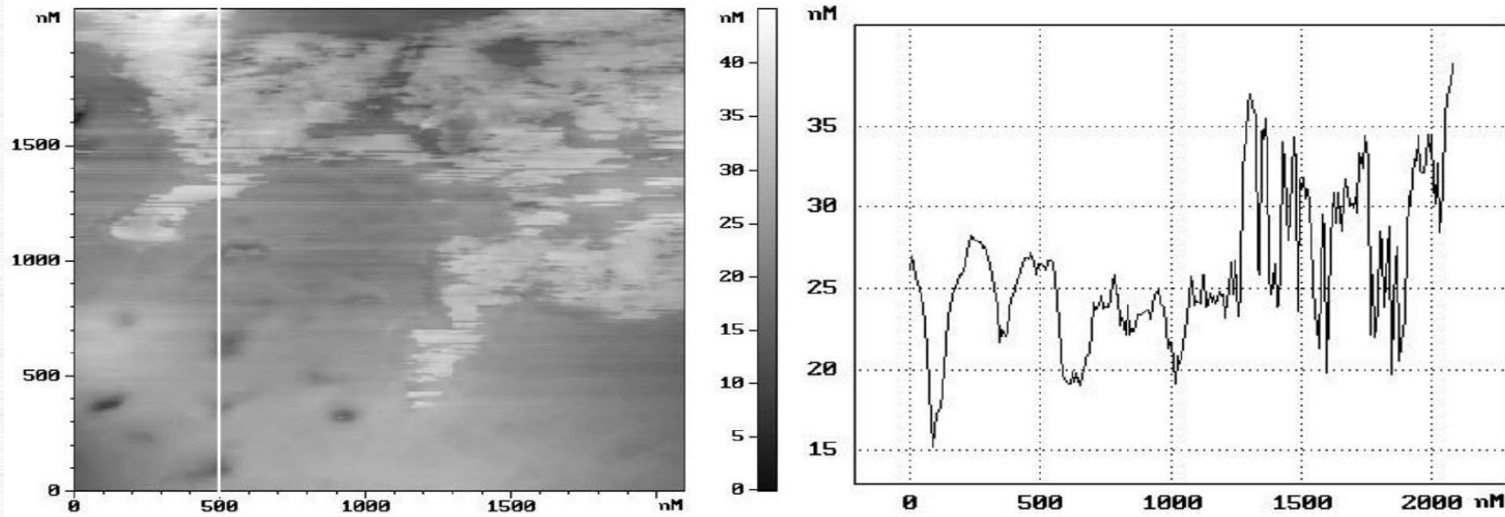
Эффект переключения и возникновение проводящего канала связаны с присутствием вакансий кислорода и электронных ловушек в частицах GO. Это приводит к переходам от sp^2 к sp^3 гибридизации (и обратно) и к частичному восстановлению GO.

Частицы GO служат ловушками для носителей заряда, инжектированных из электродов, создавая локальные электрические поля внутри композитного слоя, что приводит к изменениям проводимости

Научное положение №1

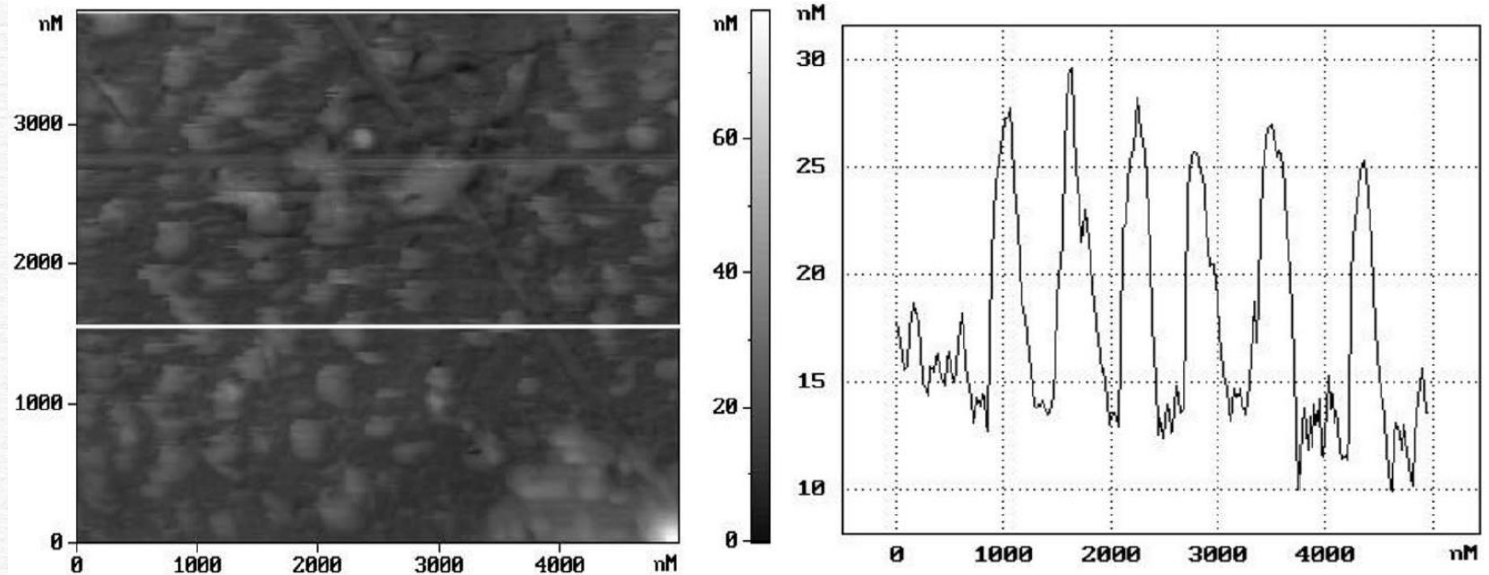
Композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при 1-3 мас. % частиц оксида графена, демонстрируют эффекты резистивного переключения, которые обусловлены механизмами захвата и накопления носителей заряда в частицах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

Глава 4. Анализ влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов



Результаты АСМ: углеродные квантовые точки (L-Lysine)

$$R_{\text{rms}} = 4,79 \text{ нм}$$



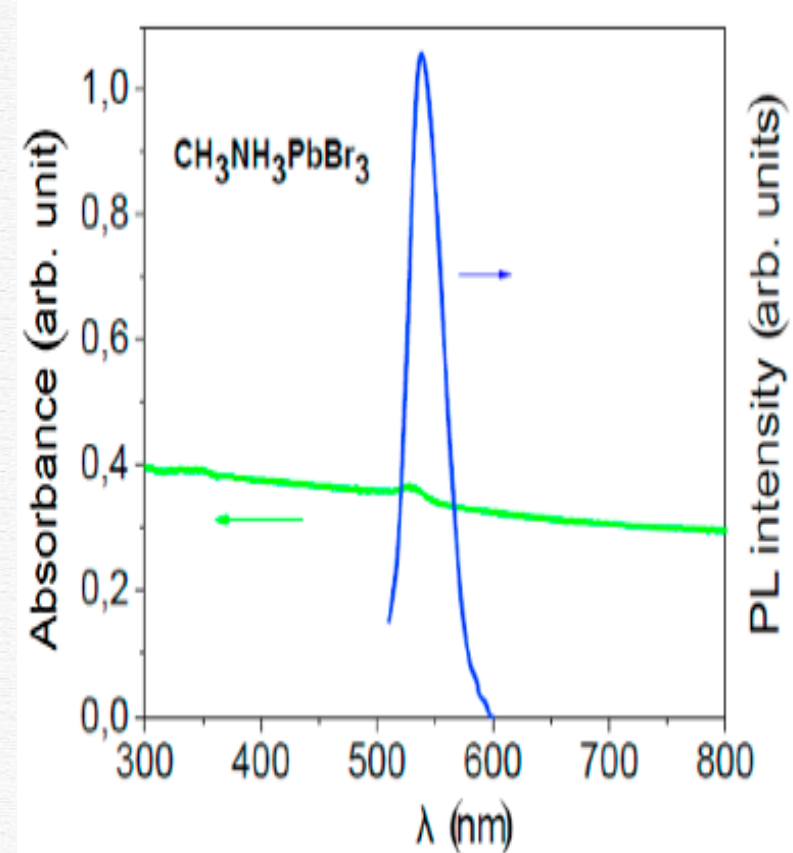
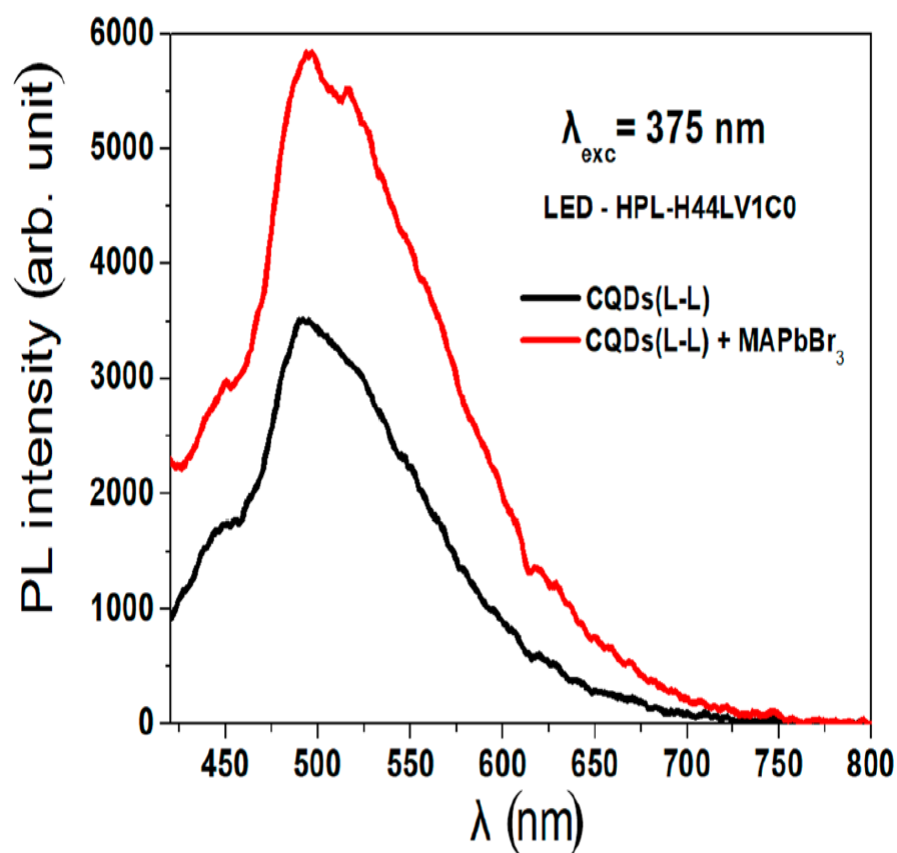
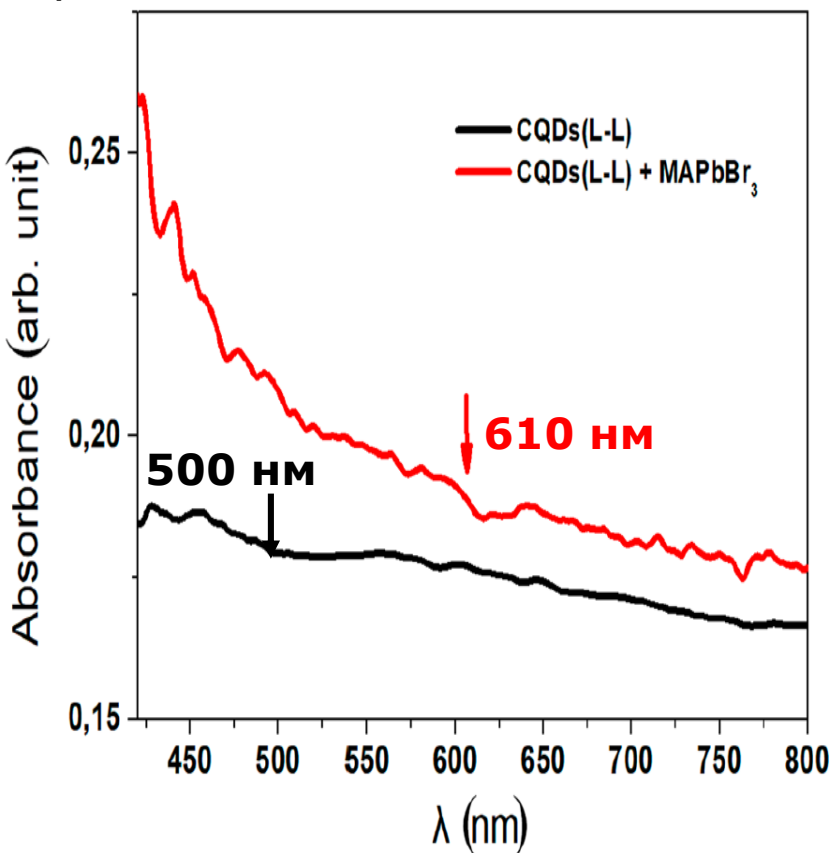
Результаты АСМ: углеродные квантовые точки (L-Lysine) + MAPbBr_3

$$R_{\text{rms}} = 5,07 \text{ нм}$$

R_{rms} - Среднеквадратичная шероховатость

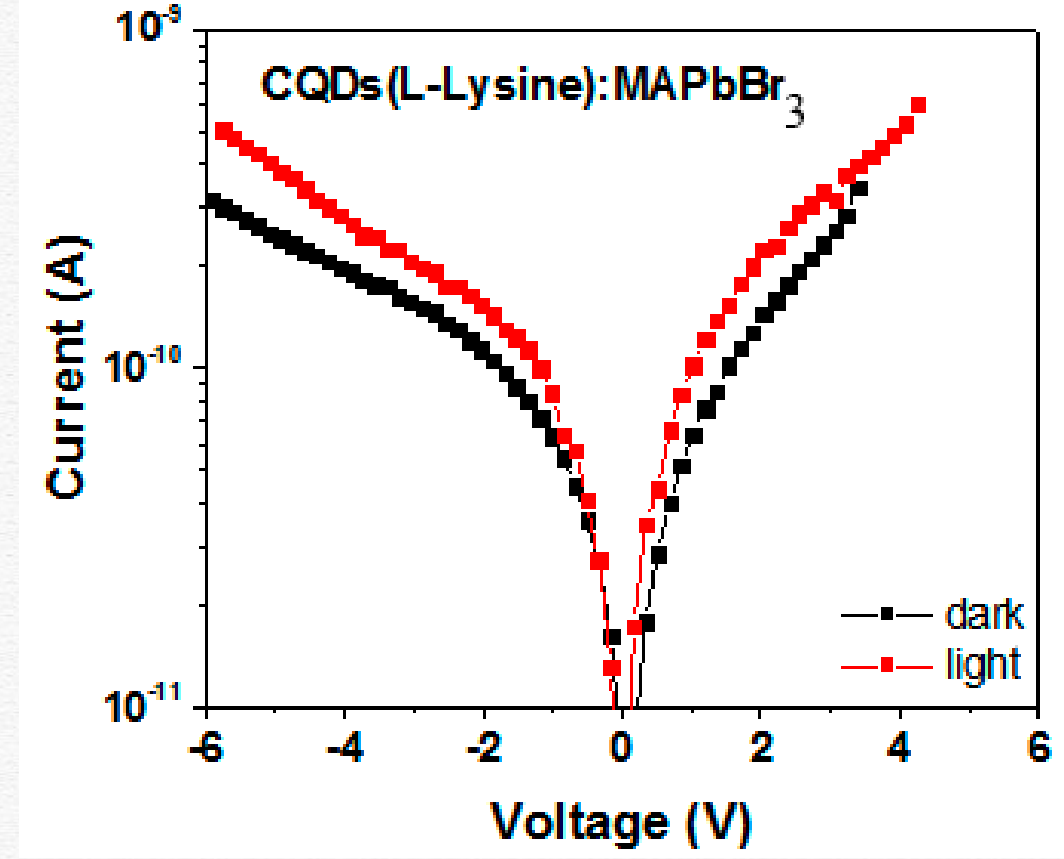
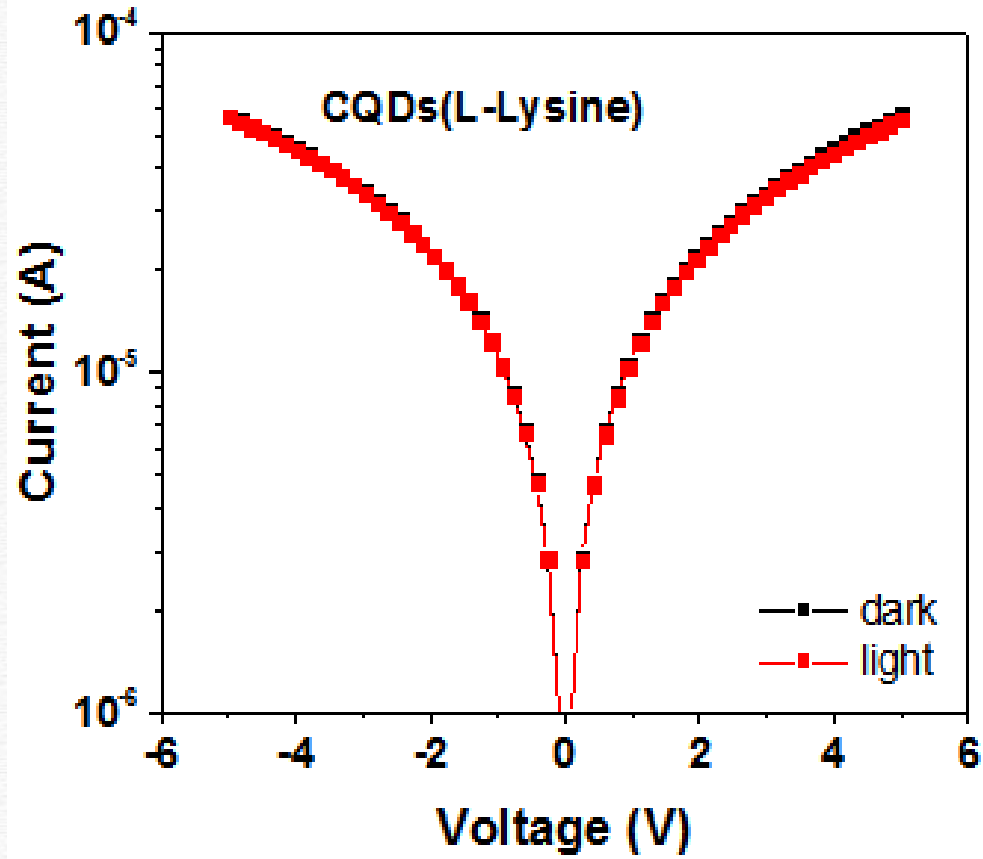
Спектры фотолюминесценции и поглощения образца CQDs (L-Lysine), MAPbBr₃ и CQDs(L-Lysine)+MAPbBr₃

Края поглощений →



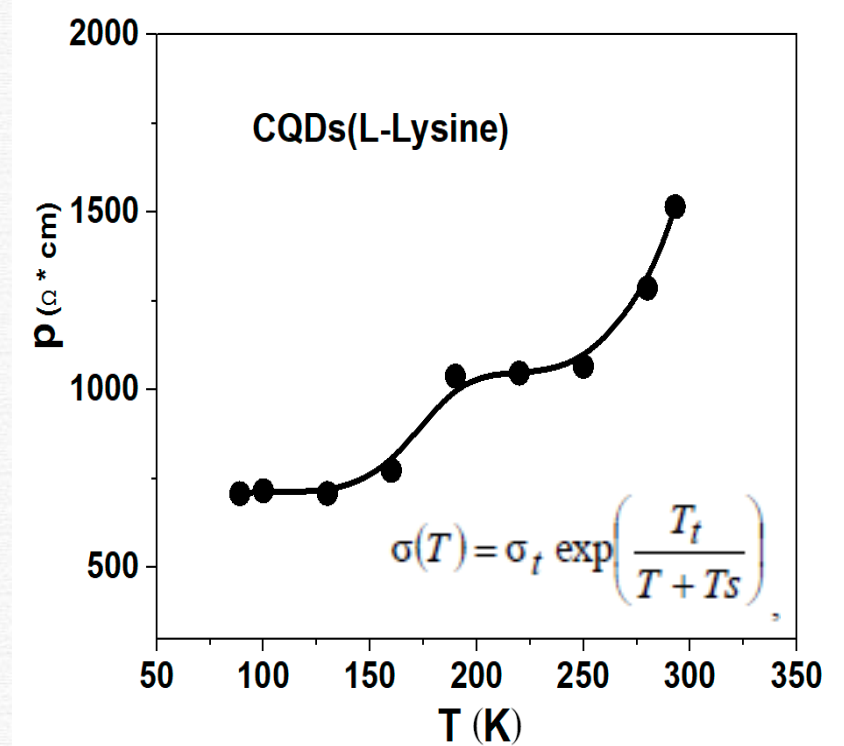
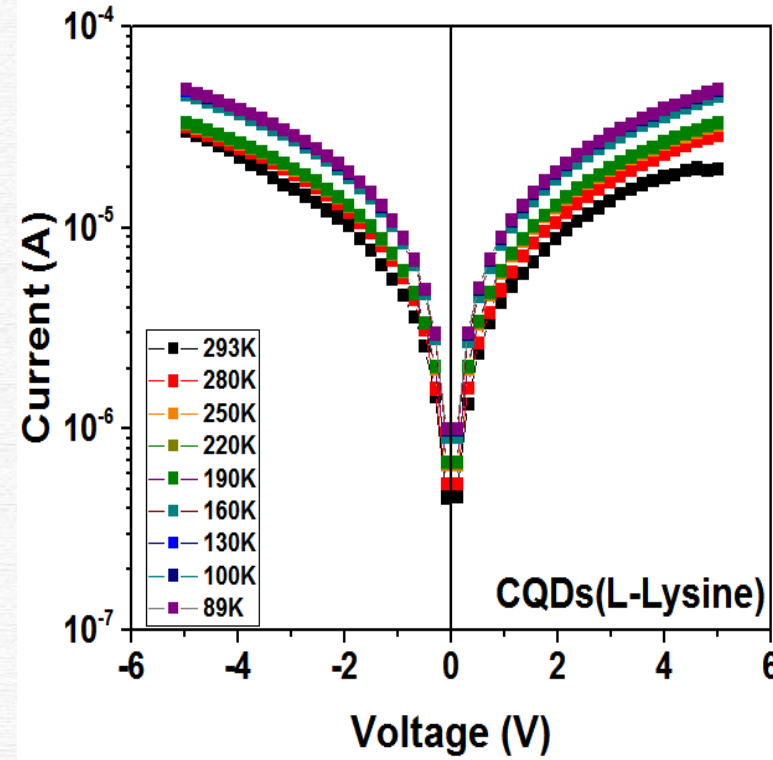
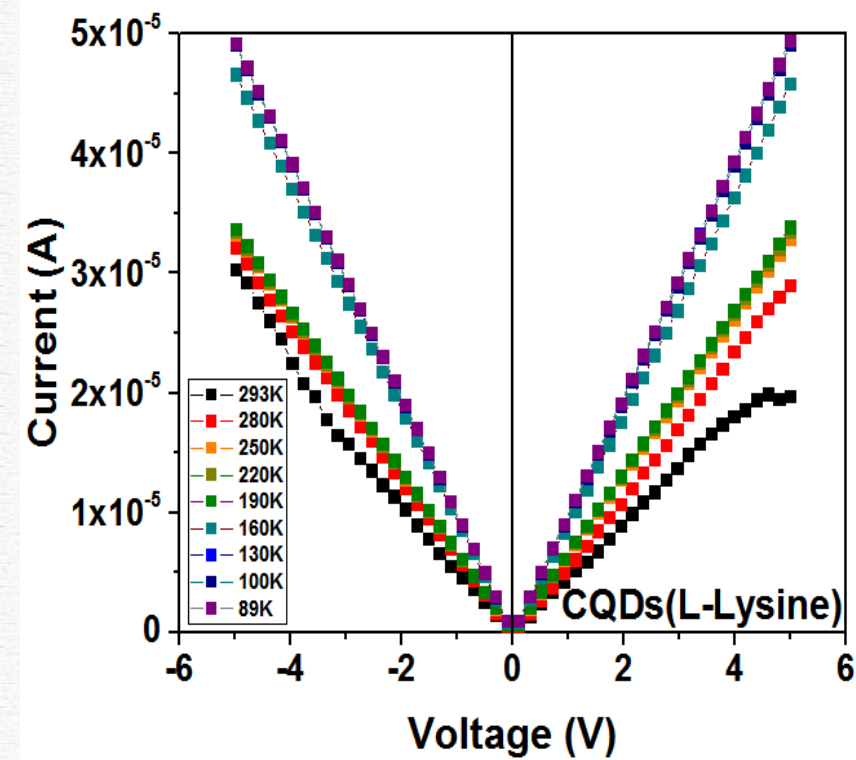
Интенсивность фотолюминесценции для CQDs+MAPbBr₃ в два раза выше, чем для чистых CQDs

Влияния углеродных квантовых точек на свойства перовскитов



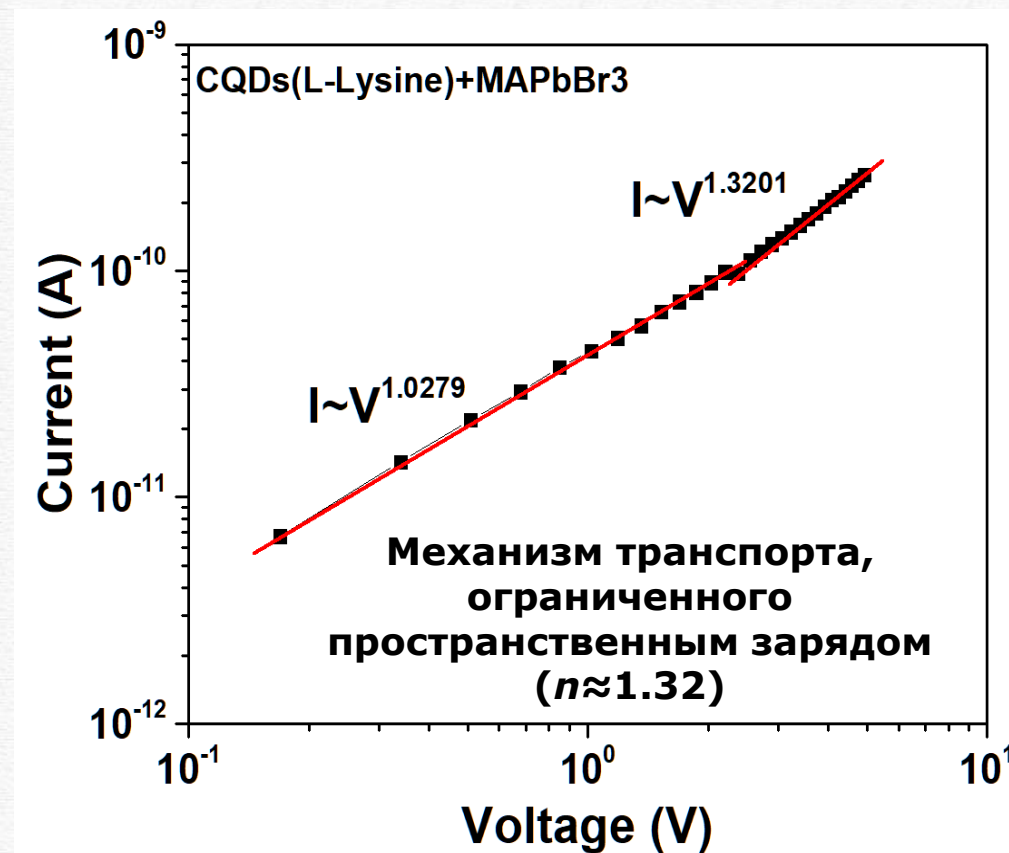
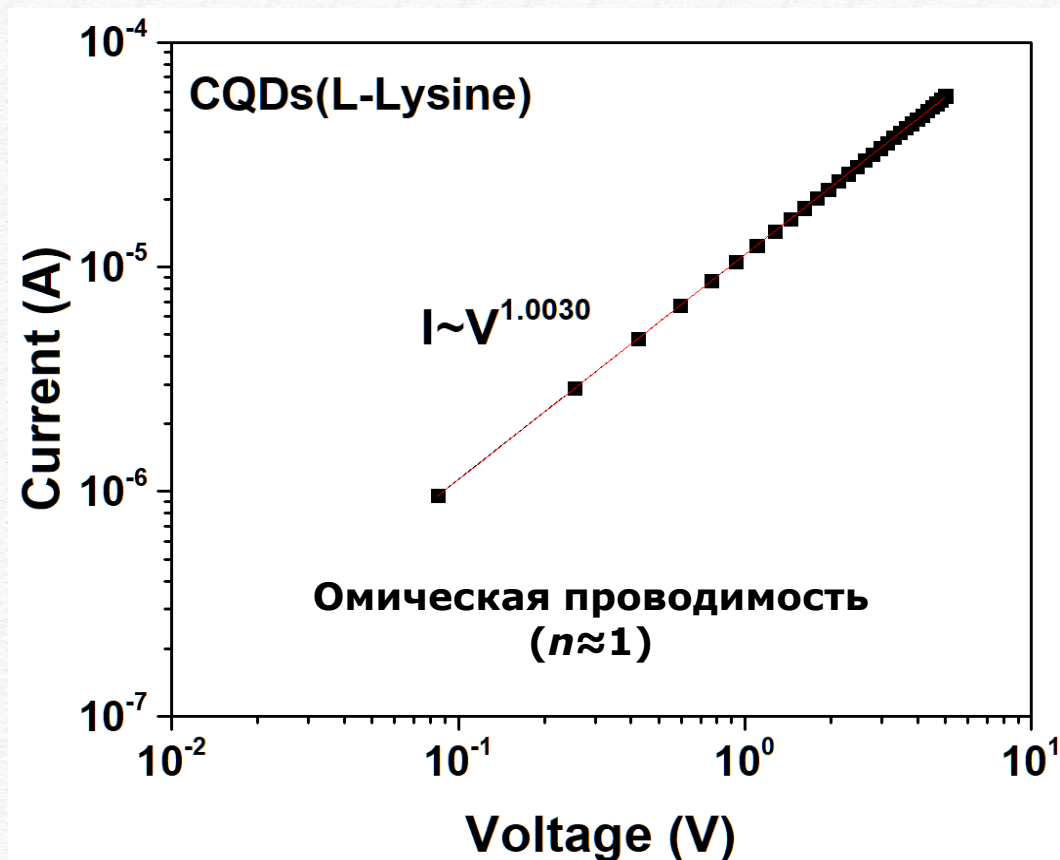
Композитные пленки на основе перовскитов и углеродных квантовых точек (CQDs+MAPbBr₃) демонстрируют меньшую проводимость в сравнении с чистыми углеродными квантовыми точками, но обладают фоточувствительностью.

Вольт-амперные характеристики образца CQDs (L-Lysine)



Пленка CQDs, полученных из L-лизина, обладает низким удельным сопротивлением, которое уменьшается с понижением температуры от 293K до 89K

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образца CQDs (L-Lysine) и CQDs(L-Lysine)+MAPbBr₃

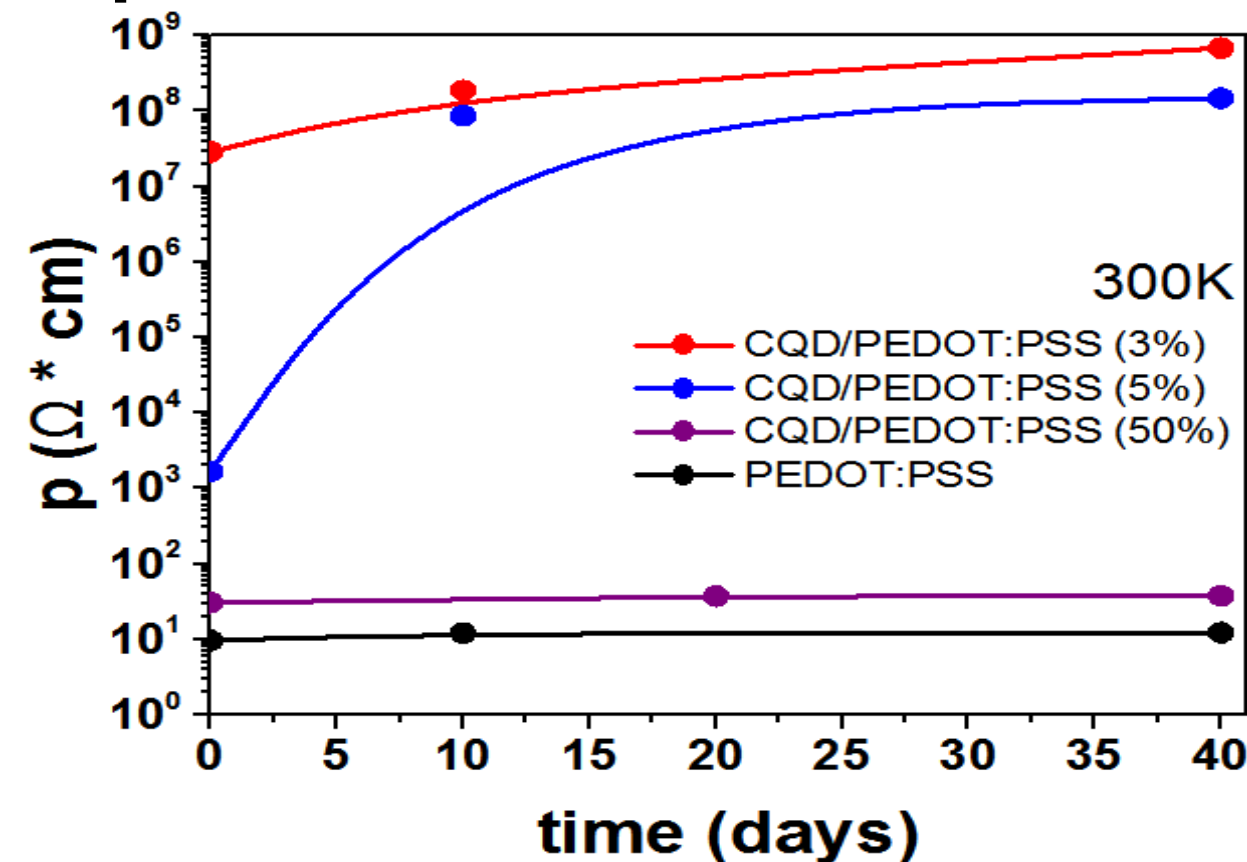
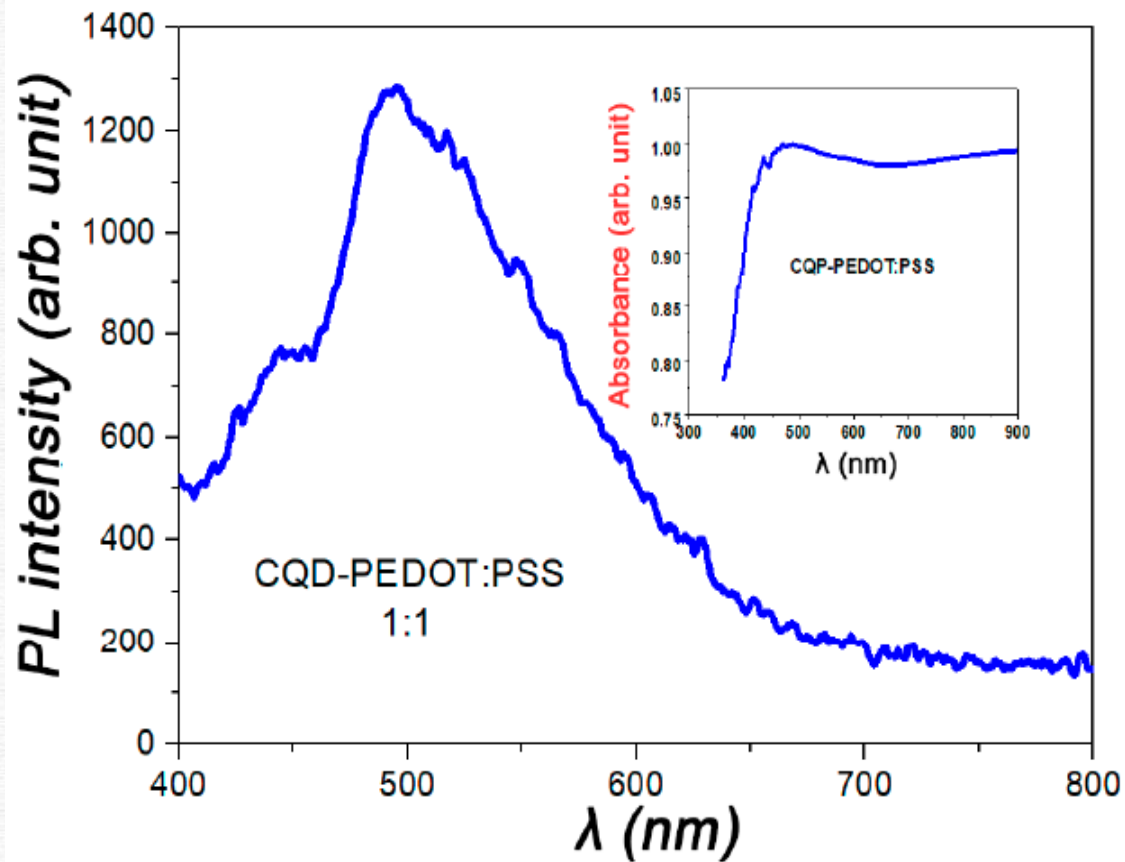


Доминирующим механизмом переноса носителей заряда в пленках CQDs является туннелирование носителей между проводящими кластерами, помещенными в менее проводящую матрицу, аналогично механизму, наблюдаемому в гранулированных металлах.

Научное положение №2

Пленки углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина с использованием микроволнового синтеза, демонстрируют низкое удельное сопротивление, которое уменьшается с понижением температуры от 293 до 89 К. При этом композитные пленки на основе перовскитов и данных квантовых точек обладают меньшей проводимостью по сравнению с пленками углеродных квантовых точек, но показывают фоточувствительность.

Глава 5. Влияние концентрации углеродных точек на электрические и оптические свойства их композитов с проводящим полимером

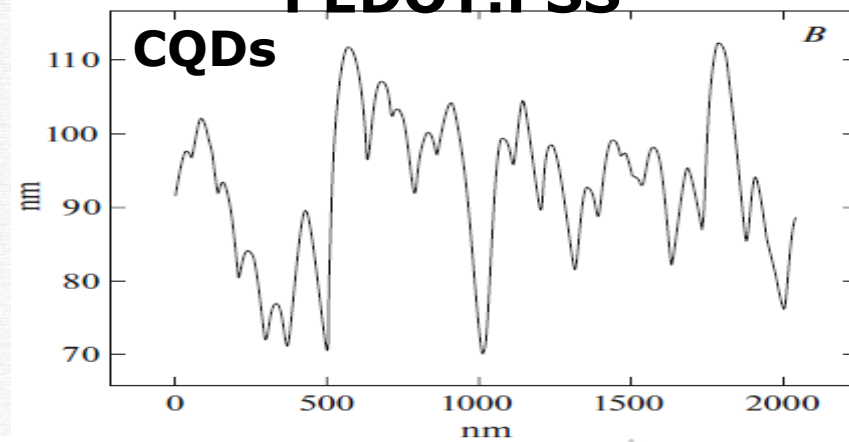
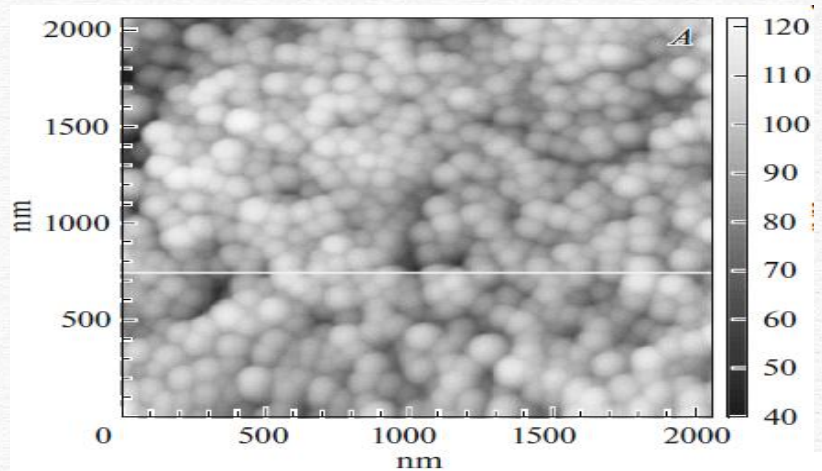


Взаимодействие между CQDs и PEDOT:PSS увеличивает поглощение композита по сравнению с чистыми CQDs и PEDOT:PSS.

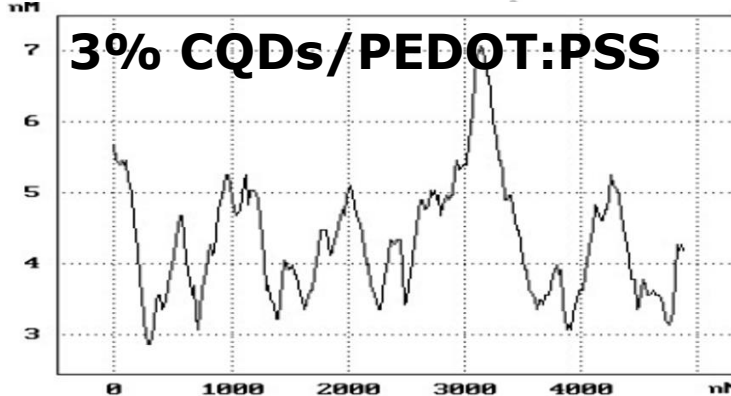
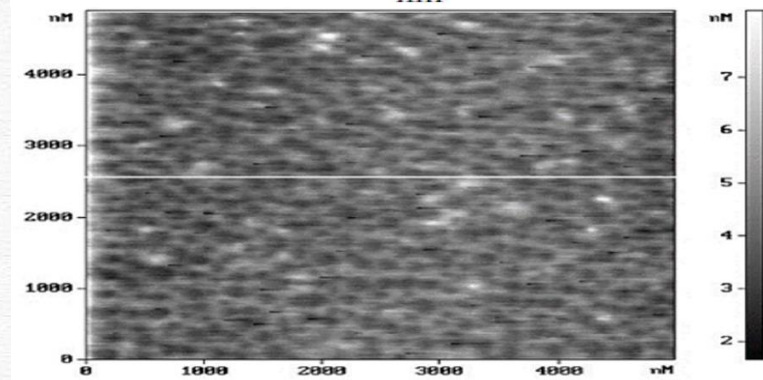
Комбинация CQDs с PEDOT:PSS позволяет создать стабильный композит, который обладает улучшенной стабильностью по сравнению с чистой пленкой PEDOT:PSS

Результаты АСМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером

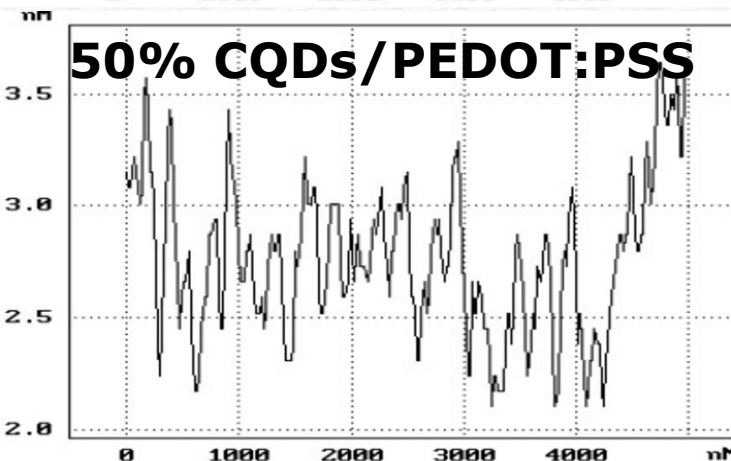
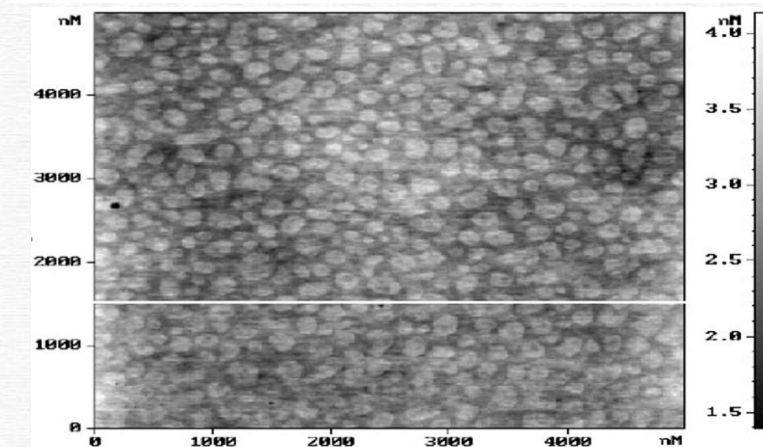
PEDOT:PSS



Средний диаметр зерен варьируется в пределах 50-100 нм, а их высота составляет около 50 нм, что соответствует размерам самих УКТ.



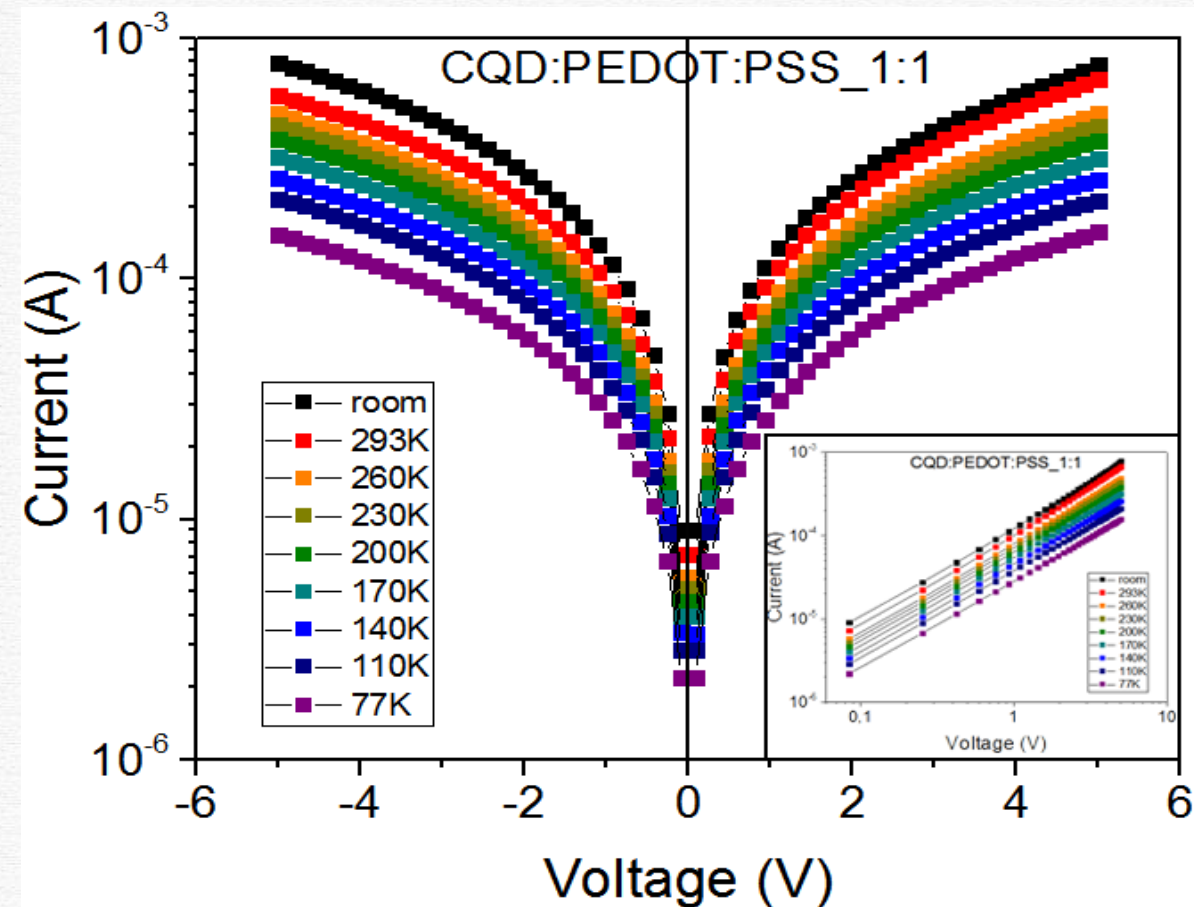
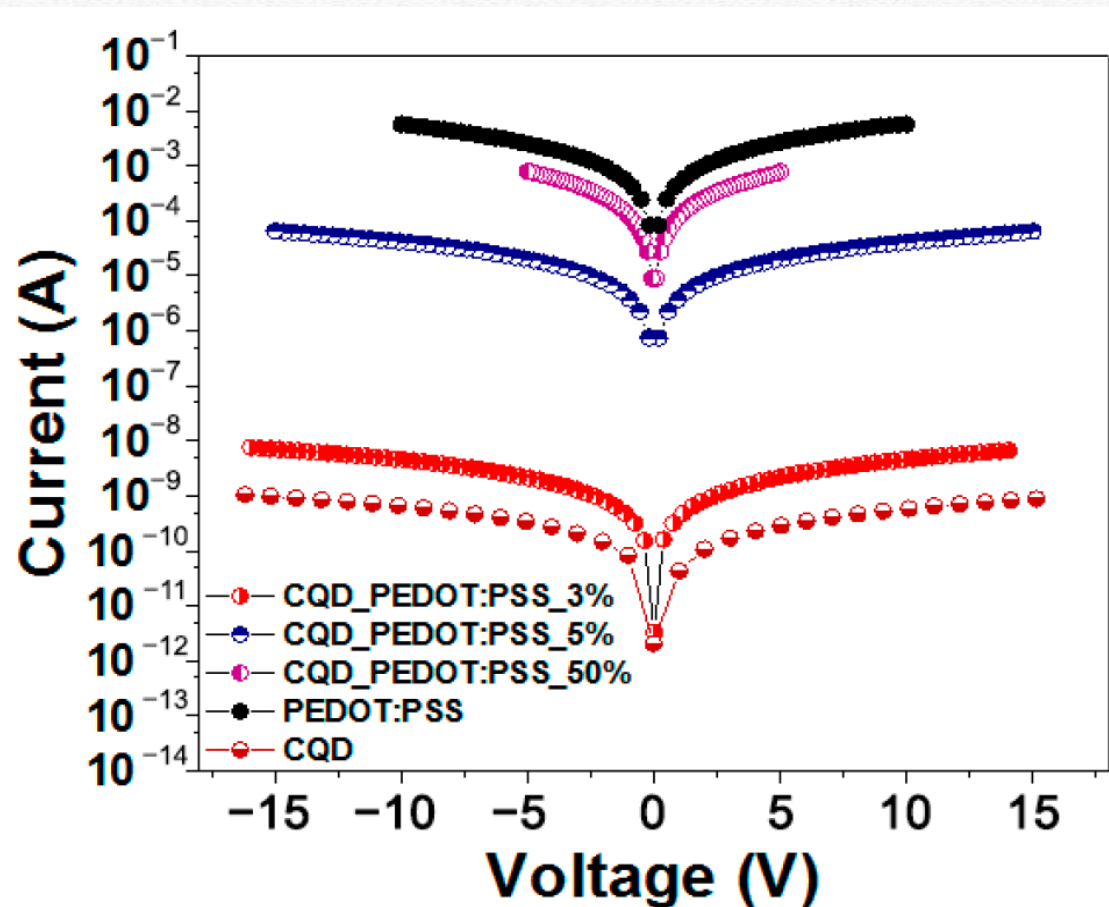
Углеродные наночастицы имеют сферическую форму с размерами 150 нм. Высота наночастиц 2-4 нм.



Углеродные наночастицы имеют сферическую форму с размерами 50-100 нм. Высота наночастиц 0,5-1 нм.

С увеличением доли PEDOT:PSS в растворе увеличивается количество наночастиц, но уменьшается их высота, что может свидетельствовать о влиянии PEDOT:PSS на процесс формирования наночастиц.

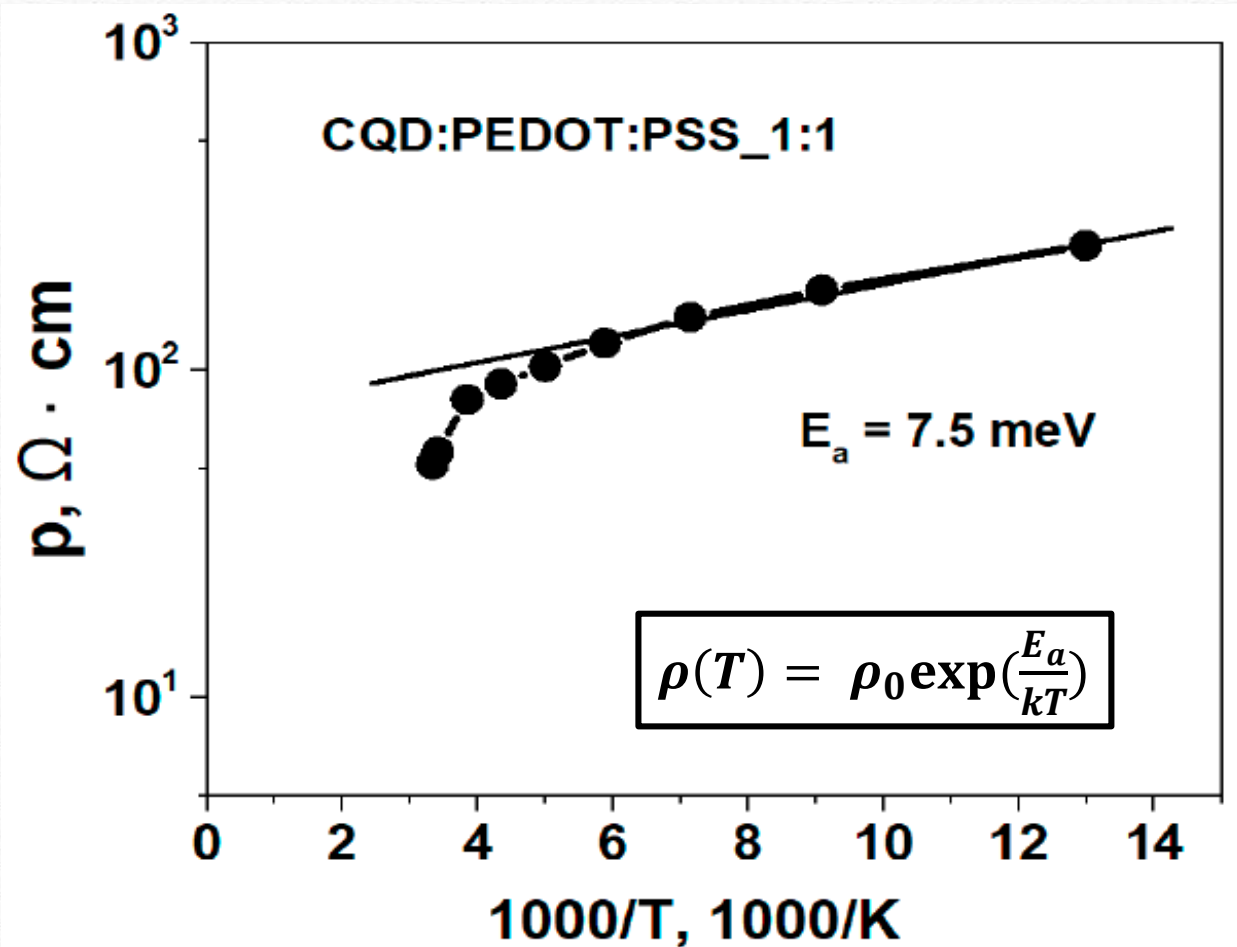
Влияние концентрации углеродных точек на электрические свойства их композитов с проводящим полимером



С уменьшением концентрации PEDOT:PSS электропроводность композитов снижается. Наличие линейности вольт-амперных характеристик делает данный материал перспективным для использования в электронных устройствах.

Nenashev G.V. *et al.* // *Molecules* 27, 8000 (2022).

Влияние концентрации углеродных точек на электрические свойства их композитов с проводящим полимером



Энергия активации (7,5 мэВ) указывает на прыжковую проводимость носителей заряда между примесными состояниями в запрещенной зоне.

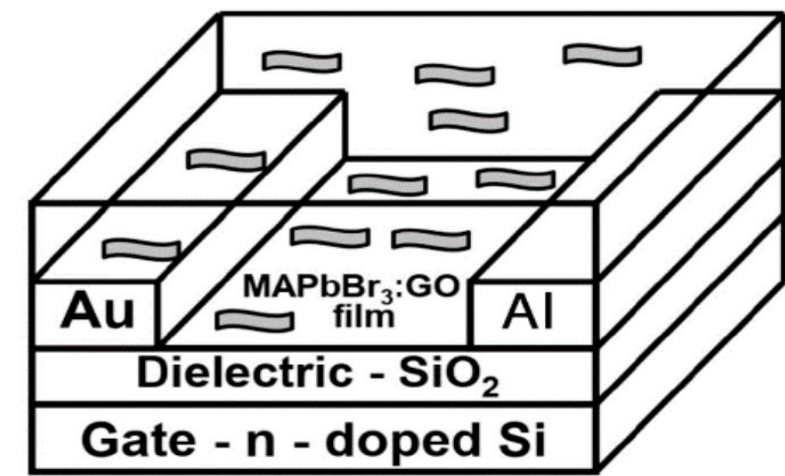
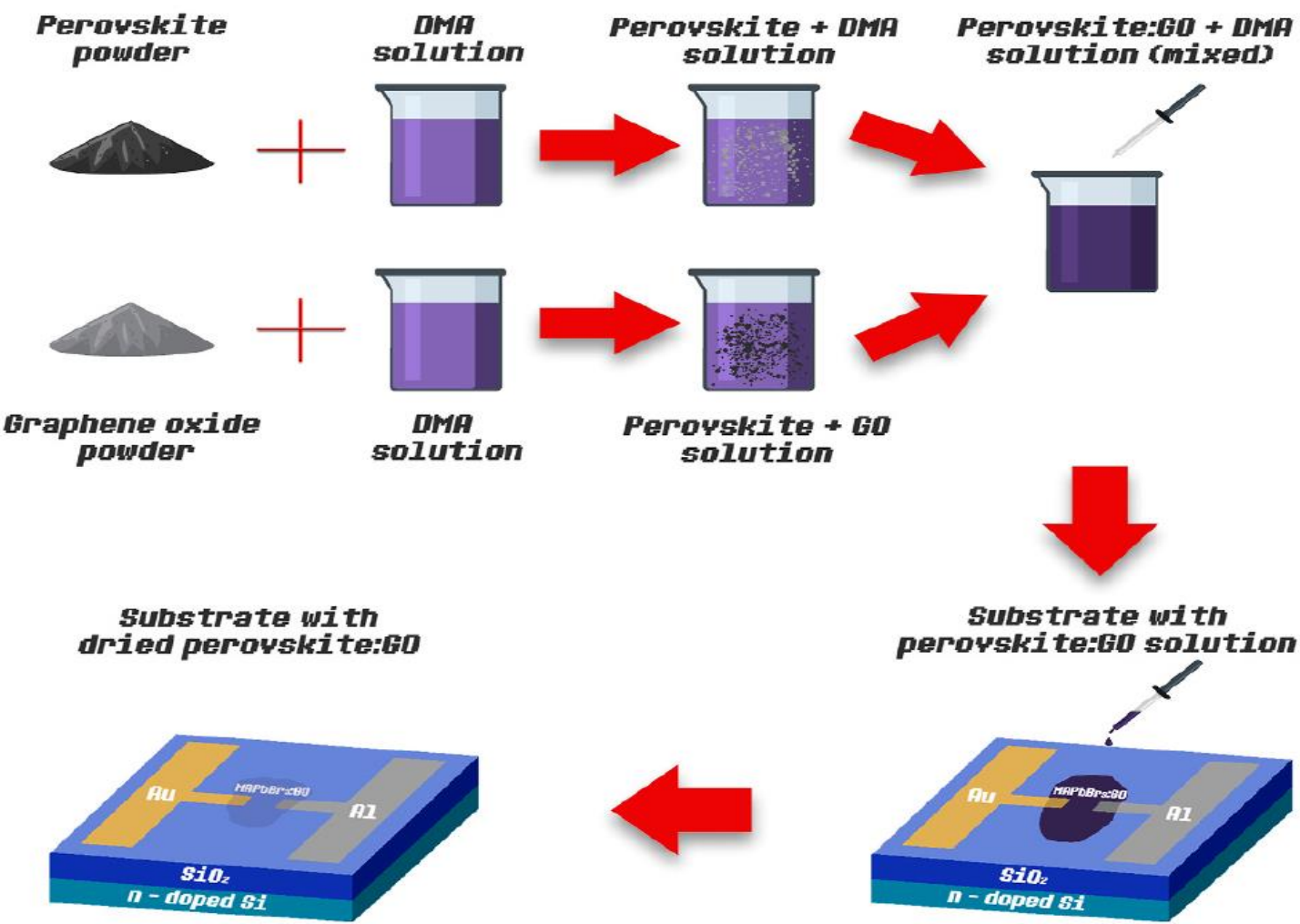
Неравномерное распределение CQDs в матрице PEDOT:PSS приводит к формированию участков на поверхности полимера PEDOT:PSS, не покрытых CQDs. Именно через эти участки происходит основной перенос носителей заряда в таких системах.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right)$$

Научное положение №3

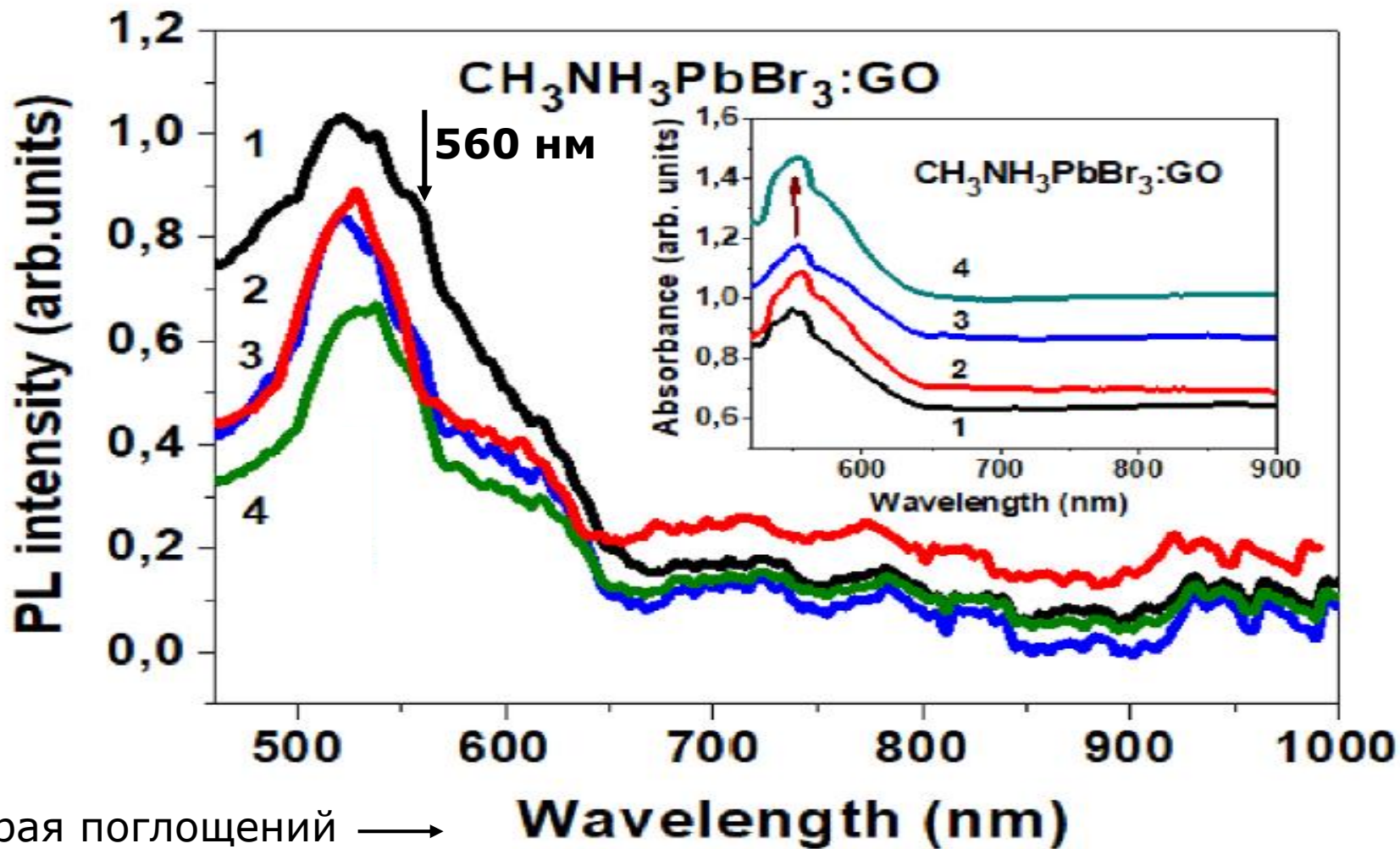
Композитные пленки CQDs+PEDOT:PSS демонстрируют более высокую проводимость, чем чистые пленки CQDs, а также более высокую стабильность, чем чистые пленки PEDOT:PSS.

Глава 6. Влияние изменения температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора для нейроморфных операций



Образцы были изготовлены с использованием порошков металлоорганических перовски-тов и оксида графена в планар-ной геометрии с использованием подложек Si - SiO₂ с золотыми (Au) и алюминиевыми (Al) электродами. Мемристор подразумевает резистивное переключение, обусловленное изменением состояния проводимости устройства под воздействием внешнего электрического поля

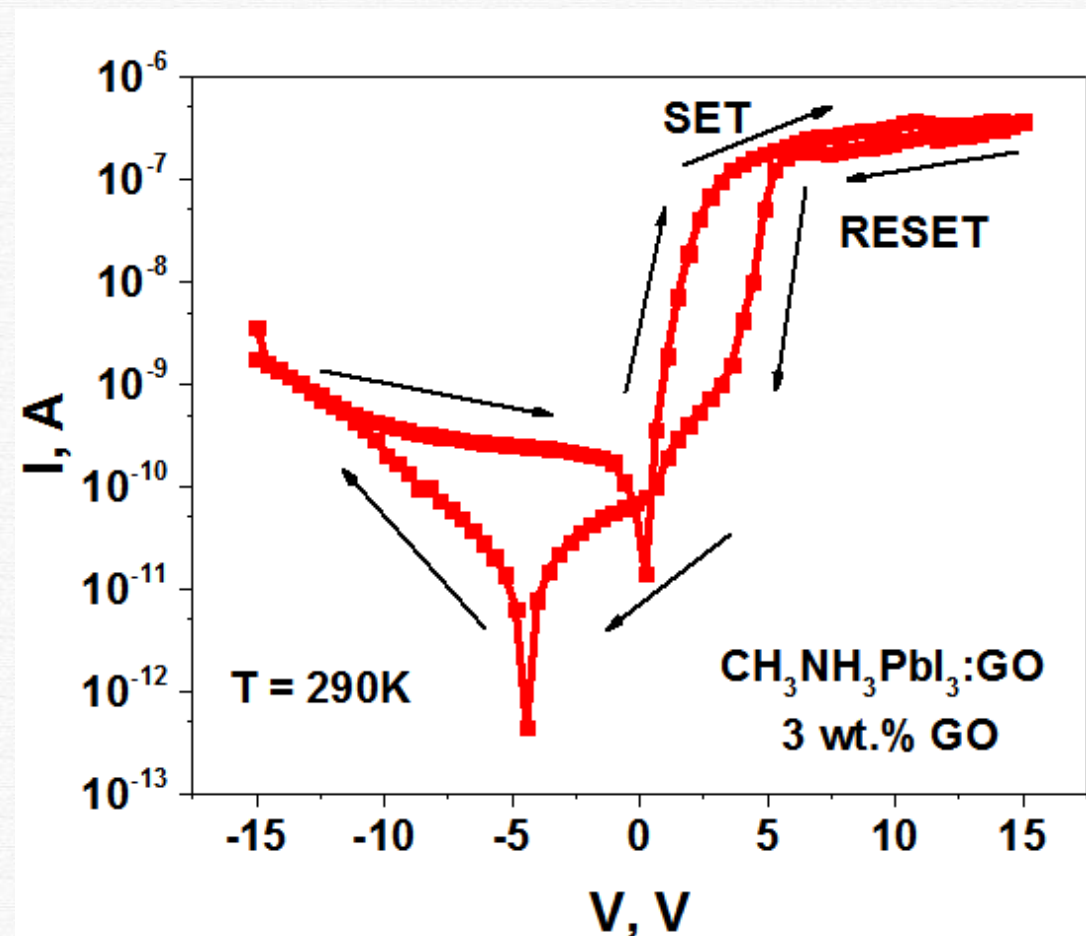
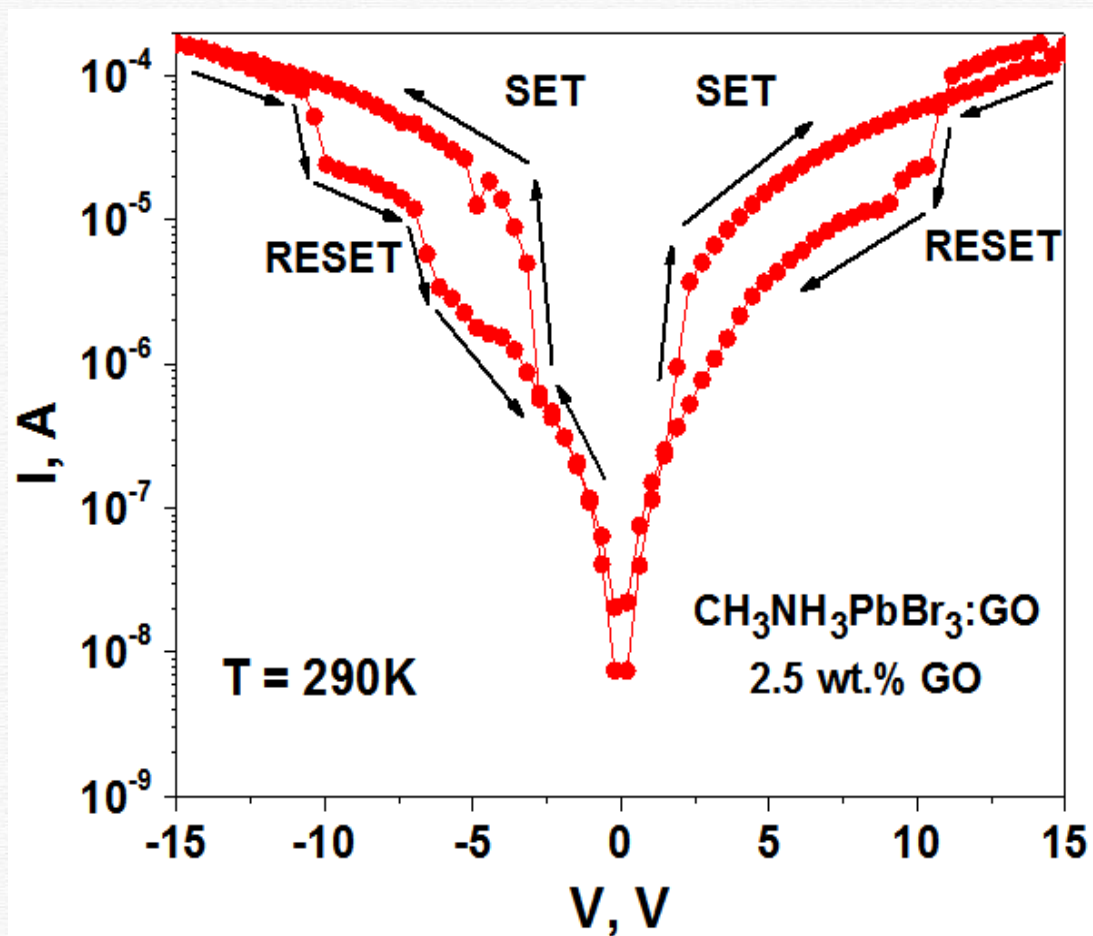
Спектры фотолюминесценции и поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$



1. Нет GO
2. 2% GO
3. 5% GO
4. 10% GO

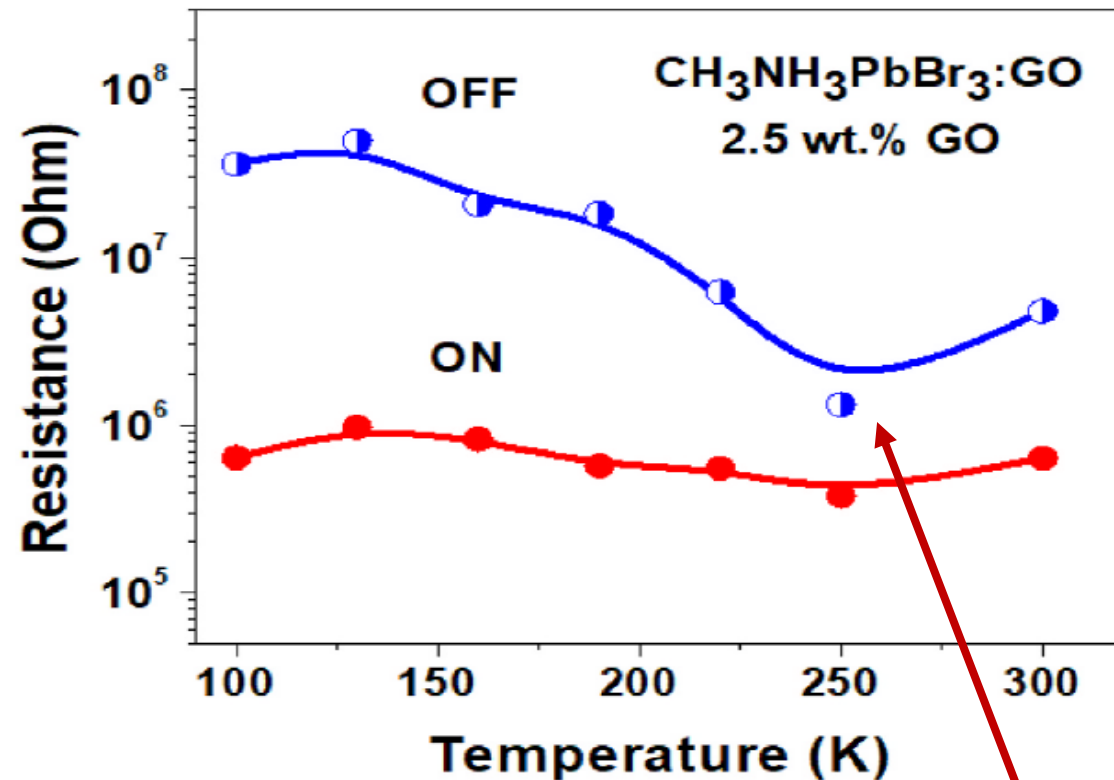
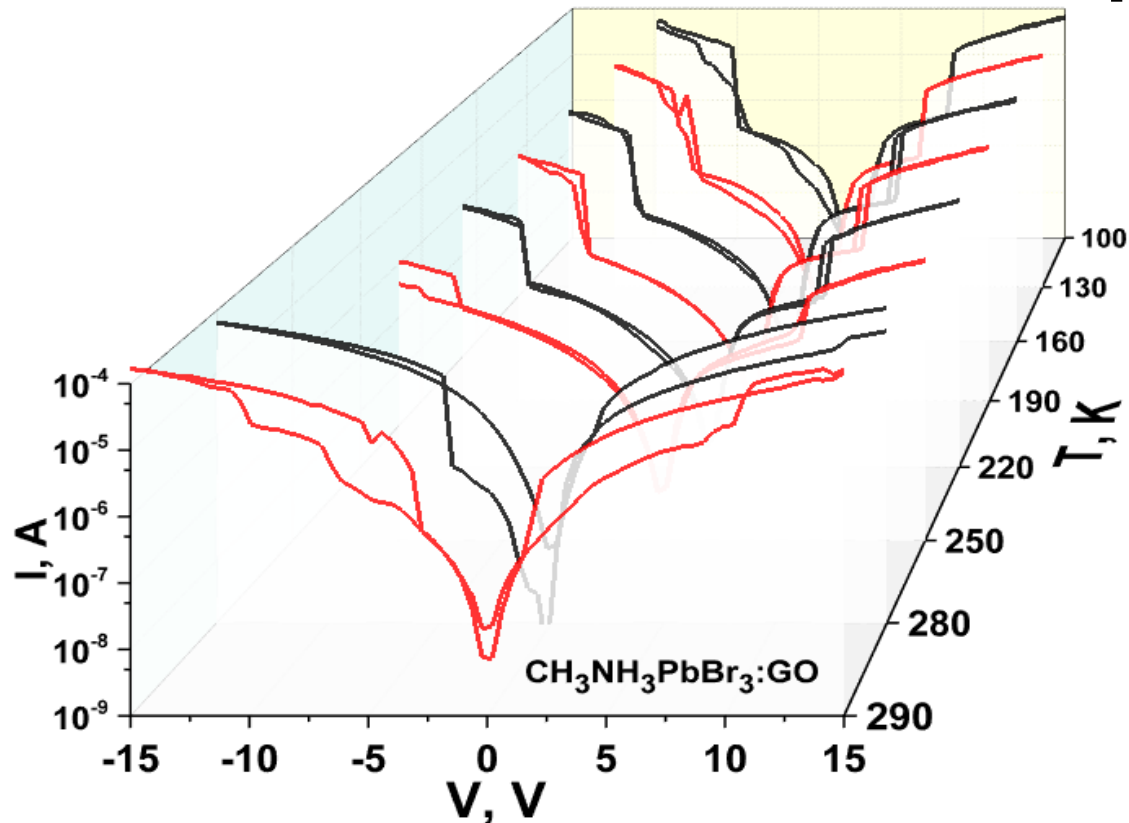
Добавление частиц GO до 10 мас.% в матрицу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ приводит к значительному увеличению поглощения (примерно в два раза) и подавлению интенсивности фотолюминесценции (более чем на ~30%).

Эффект резистивного переключения двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Заметный гистерезис вольт-амперной характеристики (ВАХ), наблюдаемый в обоих образцах, обусловлен миграцией катионов CH_3NH_3 в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при температуре 290 К.

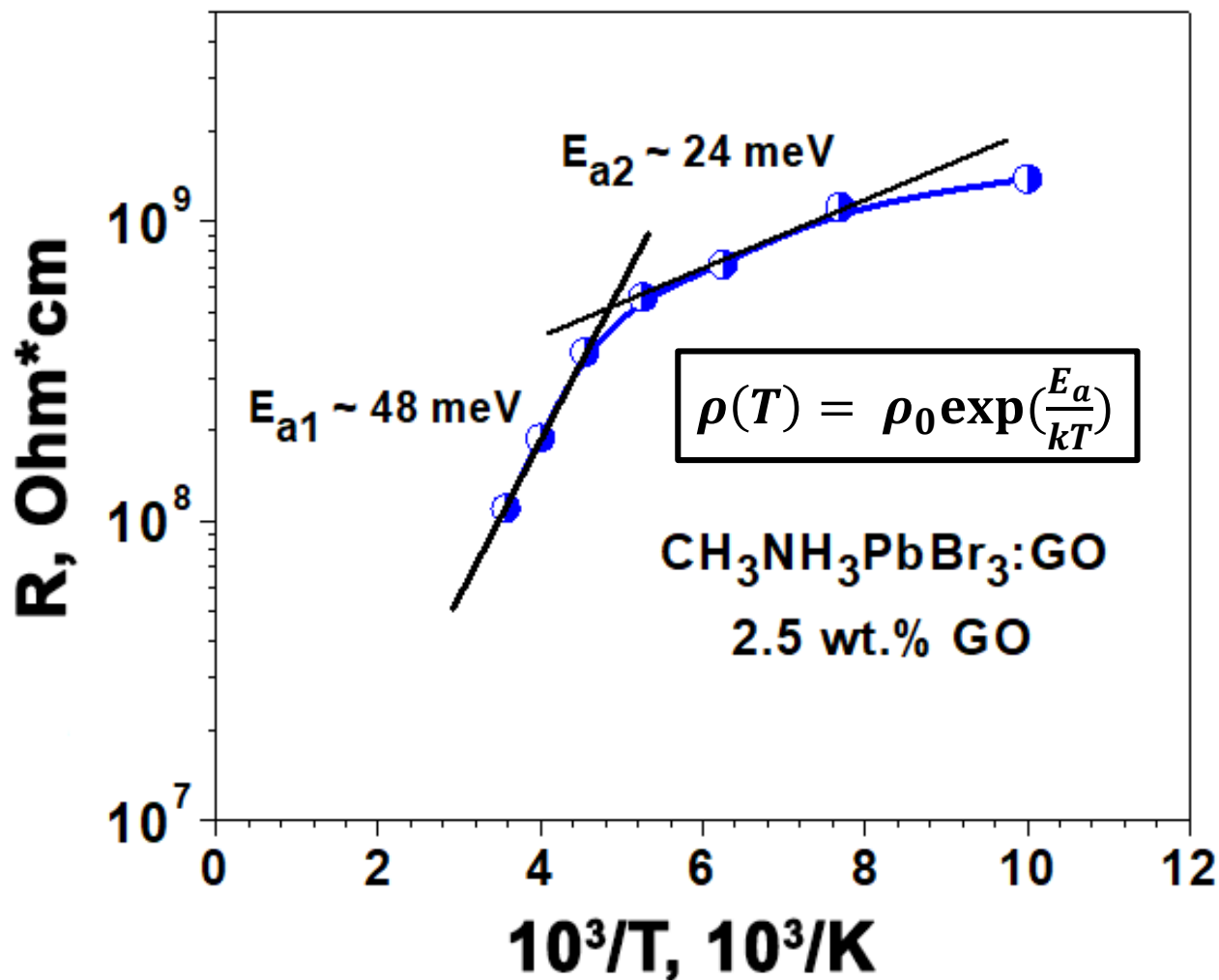
Влияние температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Эффект резистивного переключения более выражен при T ниже 200 K при этом сопротивление в выключенном состоянии проходит через минимум при 250 K и возрастает при понижении температуры. Данный эффект объясняется переходом от миграции ионов к преобладающей электронной проводимости во внешнем электрическом поле с возможным влиянием фазового структурного перехода в пленке перовскита при $T < 200\text{K}$

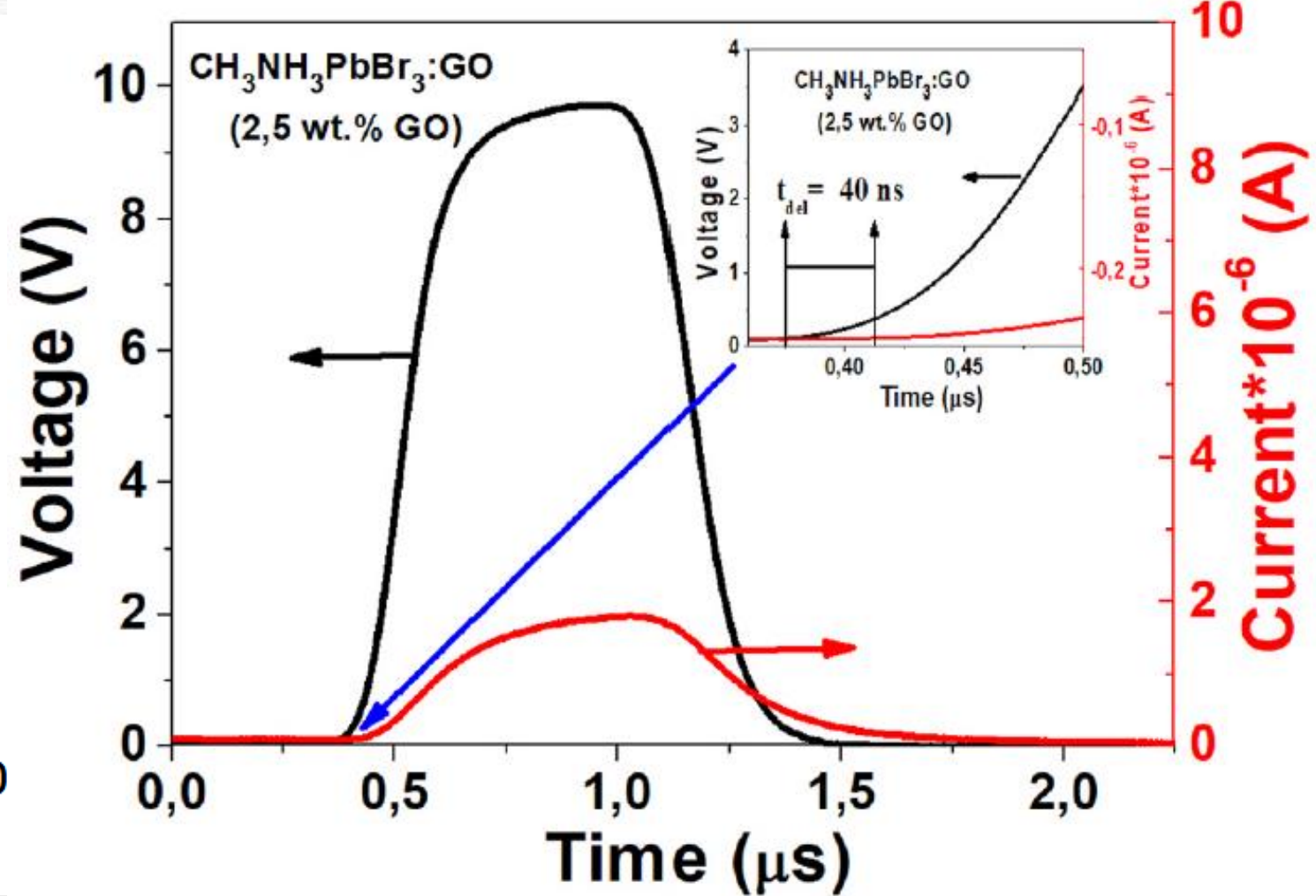
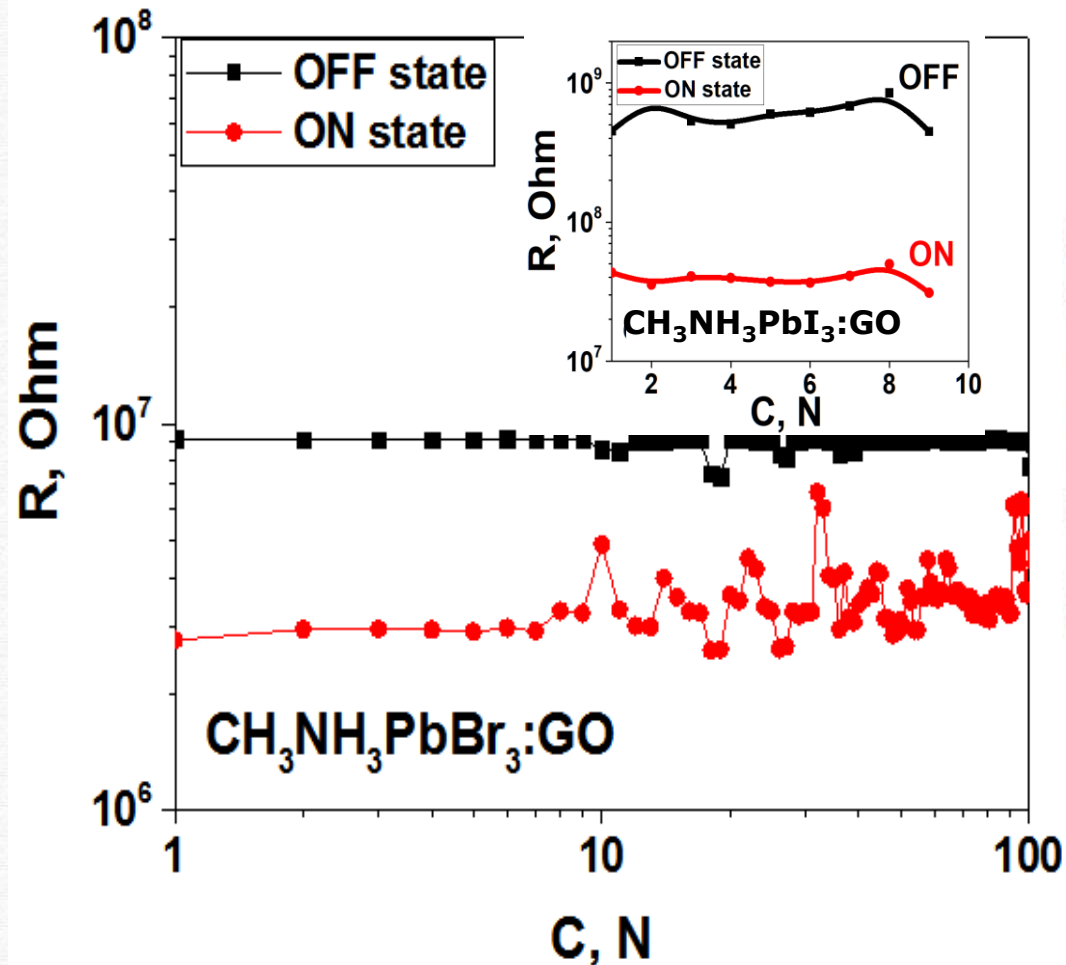
Nenashev G.V. *et al.* // Solid State Commun. 348, 114768 (2022).

Влияние температуры на поведение двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



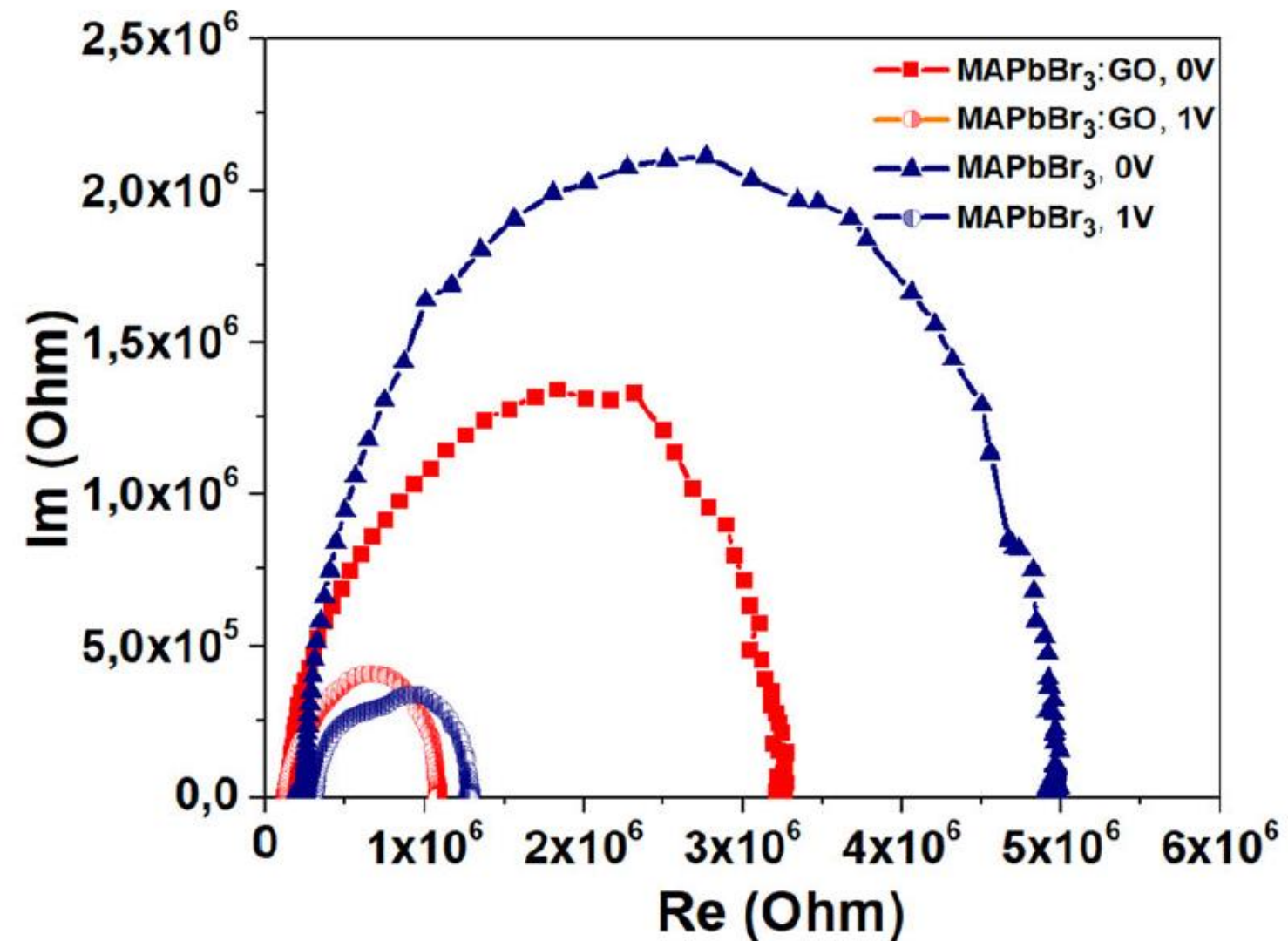
Зависимость удельного сопротивления типична для модели прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка. Проводимость этих материалов при комнатной температуре может быть объяснена миграцией катионов CH_3NH_3 в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и электронной проводимостью через кислородные вакансии в GO под влиянием внешнего электрического поля.

Стабильность двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



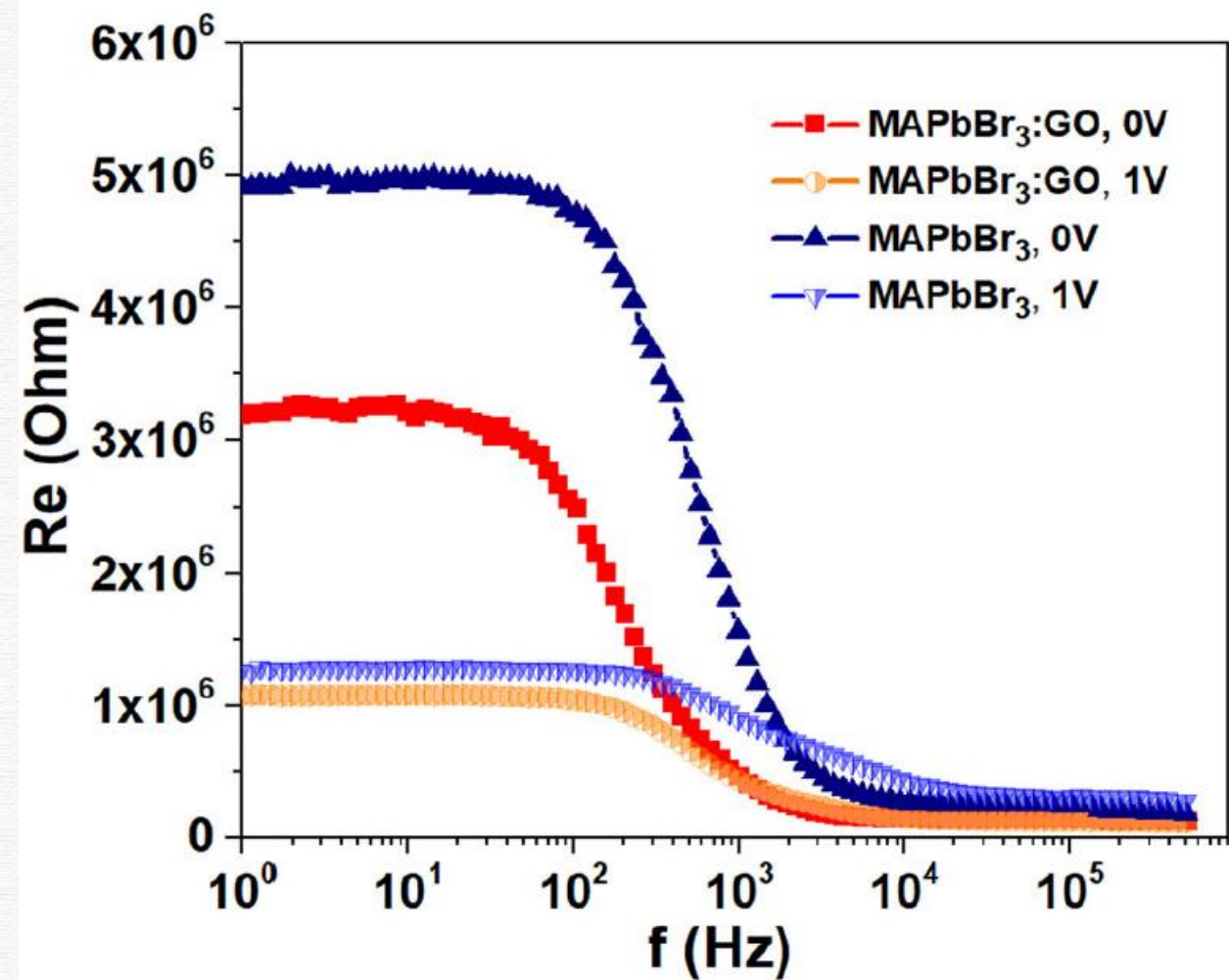
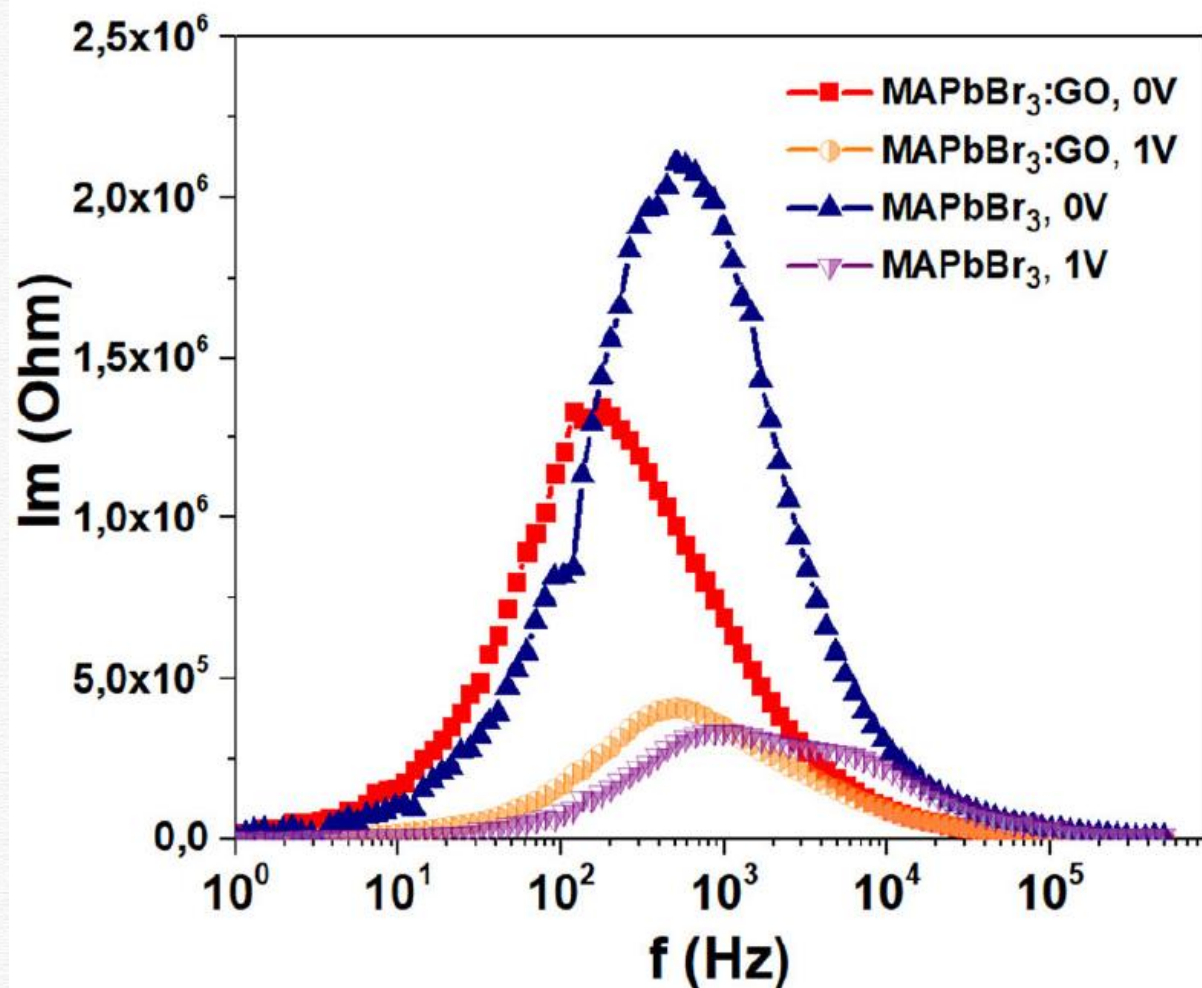
Задержка между моментами подачи импульсов напряжения и регистрации соответствующих импульсов тока составила 40 наносекунд. Значение задержки интерпретировано как время процесса включения в запоминающем устройстве.

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



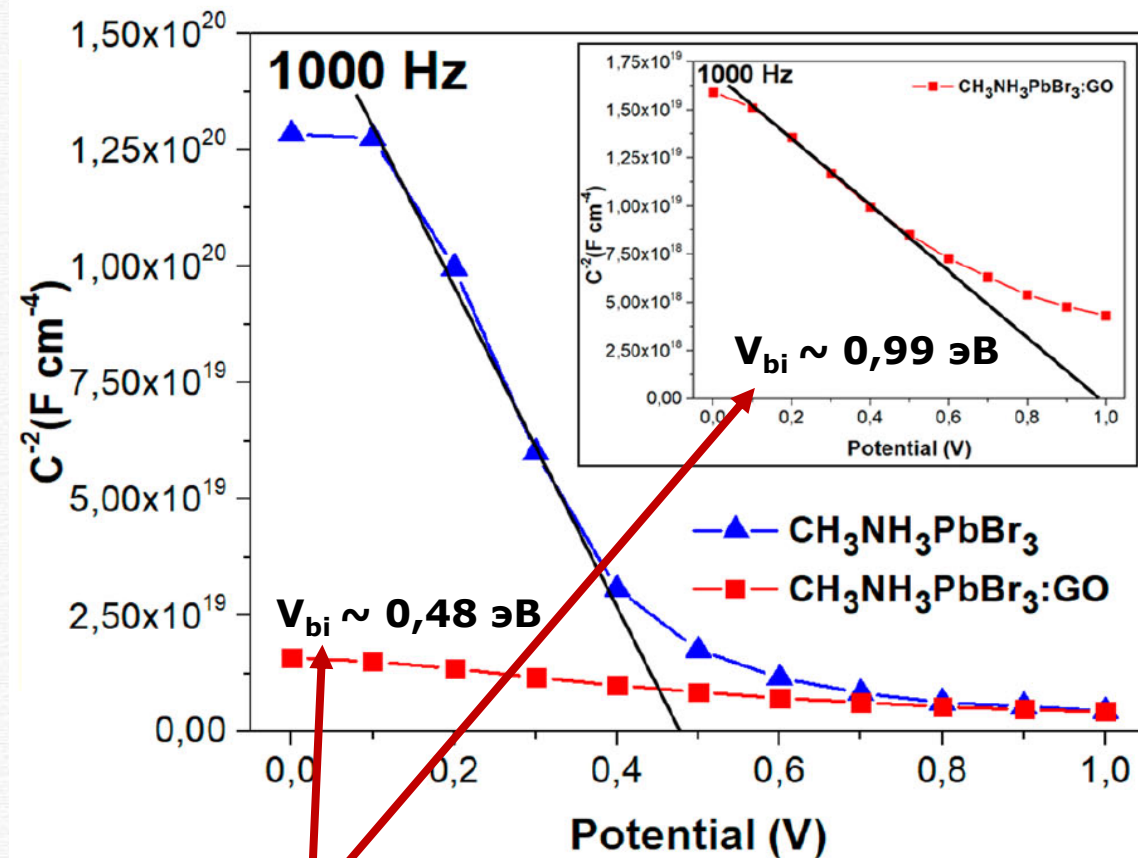
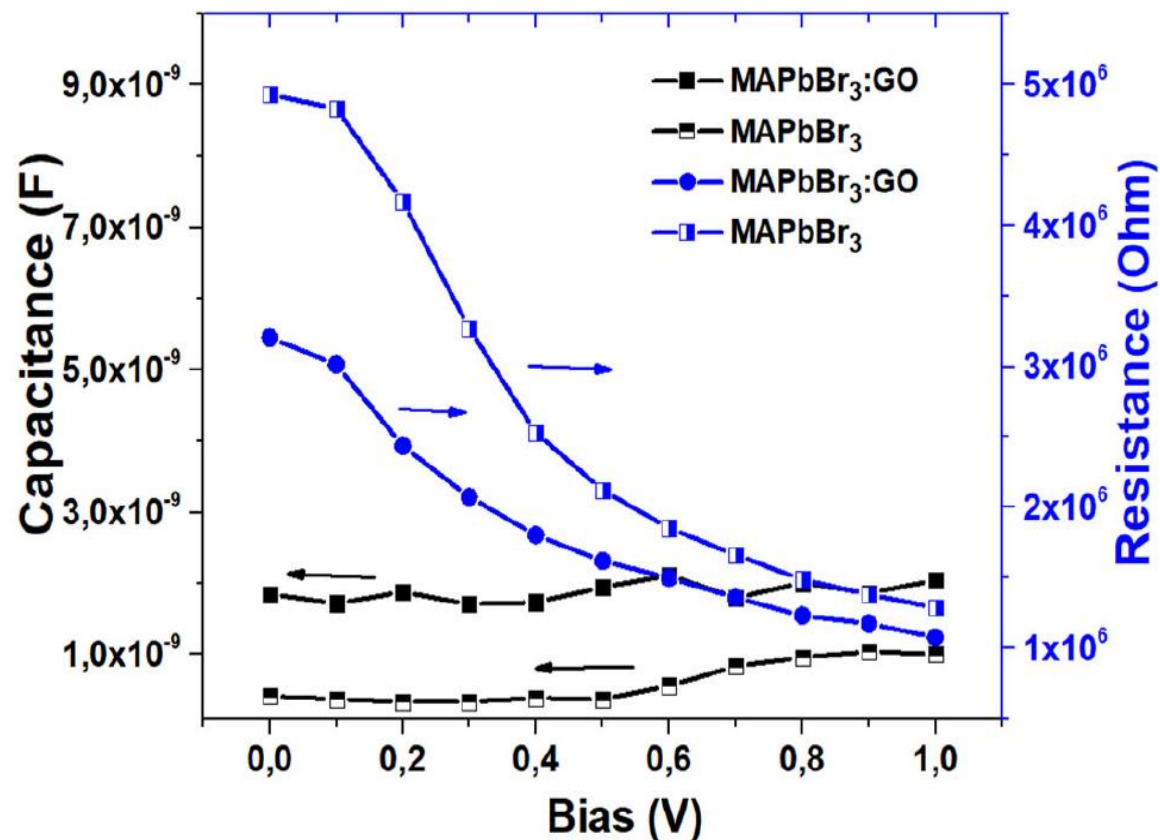
Искажение полукруга в области высоких частот для образца без оксида графена более заметно при увеличении напряжения смещения, что указывает на деградацию устройства под воздействием воздуха с высокой влажностью. Образец с оксидом графена демонстрирует меньшую деградацию

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Частотные зависимости для образцов $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbBr_3:GO$ при различных напряжениях смещения

Импедансная спектроскопия двухполюсного металлоорганического перовскитного перезаписываемого мемристора



Для солнечных элементов с р-п переходом напряжение разомкнутой цепи устройства при освещении ограничено V_{bi} (диффузионным потенциалом) перехода. Разницу в значении V_{bi} можно объяснить более равномерным распределением носителей по поперечному сечению образца благодаря оксиду графена.

Научное положение №4

На основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и частиц оксида графена создан двухполюсный перезаписываемый мемристор для нейроморфных операций. Обнаружено, что время переключения составляет ~ 40 нс и эффект более выражен при температурах ниже 250 К, где преобладает электронный транспорт. Изменение электропроводности при температурах от 290 К до 100 К объясняется переходом от миграции ионов к электронной проводимости во внешнем электрическом поле с возможным влиянием фазового структурного перехода в пленке перовскита при $T < 200$ К.

Заключение

1. Композитные пленки на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при 1-3 мас. % частиц GO, демонстрируют **эффекты резистивного переключения**, связанные с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO.
2. На основе эффекта резистивного переключения пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и частиц GO **создан и исследован двухполюсный перезаписываемый мемристор** для нейроморфных операций. Обнаружено, что время переключения составляет ~ 40 нс и эффект более выражен при температурах ниже 250К, где преобладает электронный транспорт.
3. Композиты CQDs/PEDOT:PSS демонстрируют **более высокую проводимость**, чем чистые пленки CQDs, а также **более стабильны**, чем чистая пленка PEDOT:PSS.
4. Пленки углеродных квантовых точек, полученных из L-лизина, **демонстрируют высокую проводимость**, которая увеличивается с понижением температуры от 293 до 89 К. Композитные пленки на основе перовскитов и квантовых точек обладают меньшей проводимостью по сравнению с CQDs, но демонстрируют фоточувствительность.

В работе исследованы электрические и оптические свойства углеродных наноструктур и их композитов с полупроводниковыми полимерами и перовскитами

Список публикаций

- A1. Arkhipov A.V., **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N. Resistive Switching and Memory Effects in Composite Films Based on Graphene Oxide in a Matrix of Organometallic Perovskites // ФТТ 63, 525–529 (2021).
- A2. **Nenashev G.V.**, Istomina M.S., Shcherbakov I.P., Shvidchenko A.V., Petrov V.N., Aleshin A.N., Composite Films Based on Carbon Quantum Dots in a Matrix of PEDOT:PSS Conductive Polymer // ФТТ 63, 1276–1282 (2021).
- A3. Kryukov R.S., Istomina M.S., **Nenashev G.V.**, Podkovyrina E.V., Aleshin A.N., Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQD's) and Research of Composite Films Based on CQD's // Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 978-981 (2022).
- A4. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Effect of temperature variations on the behavior of a two-terminal organic–inorganic halide perovskite rewritable memristor for neuromorphic operations // Solid State Commun. 348, 114768 (2022).
- A5. Ivanov A.M., **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Low-frequency noise and impedance spectroscopy of device structures based on perovskite-graphene oxide composite films // J Mater Sci: Mater Electron. 33, 21666–21676 (2022).
- A6. **Nenashev G.V.**, Istomina M.S., Kryukov R.S., Kondratev V.M., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Effect of Carbon Dots Concentration on Electrical and Optical Properties of Their Composites with a Conducting Polymer // Molecules 27, 8000 (2022).

Список публикаций

A7. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Electrical Behavior of a Two-Terminal Organic–Inorganic Halide Perovskite Rewritable Memristor for Neuromorphic Operations // Известия Российской академии наук. Серия физическая 87, 832–838 (2023).

A8. **Nenashev G.V.**, Kryukov R.S., Istomina M.S., Aleshin P.A., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N., Carbon quantum dots: organic–inorganic perovskite composites for optoelectronic applications // J Mater Sci: Mater Electron. 34, 2114 (2023).

A9. Moshnikov V.A., Muratova E.N., Aleshin A.N., Maximov A.A., **Nenashev G.V.**, Vrublevsky I.A., Lushpa N.V., Tuchkovsky A.K., Zhilenkov A.A., Kichigina O.Y., Controlled Crystallization of Hybrid Perovskite Films from Solution Using Prepared Crystal Centers // Crystals, 14, 4, 376 (2024).

A10. **Nenashev G.V.**, Aleshin A.N., Ryabko A.A., Shcherbakov I.P., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Kondratev V.M., Vrublevsky I.A., Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // Solid State Commun., 388, 115554 (2024).

A11. **Nenashev G.V.**, Ivanov A.M., Aleshin P.A., Kryukov R.S., Aleshin A.N., Impedance spectroscopy and low-frequency noise in thin films of carbon quantum dots // ФТТ, 66, 7, 1189–1194 (2021).

По результатам диссертации опубликована 21 работа, в том числе 11 публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 10 тезисов в трудах российских конференций.

**Благодарю за
внимание !**

Ответы на замечания оппонента: д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н. С.

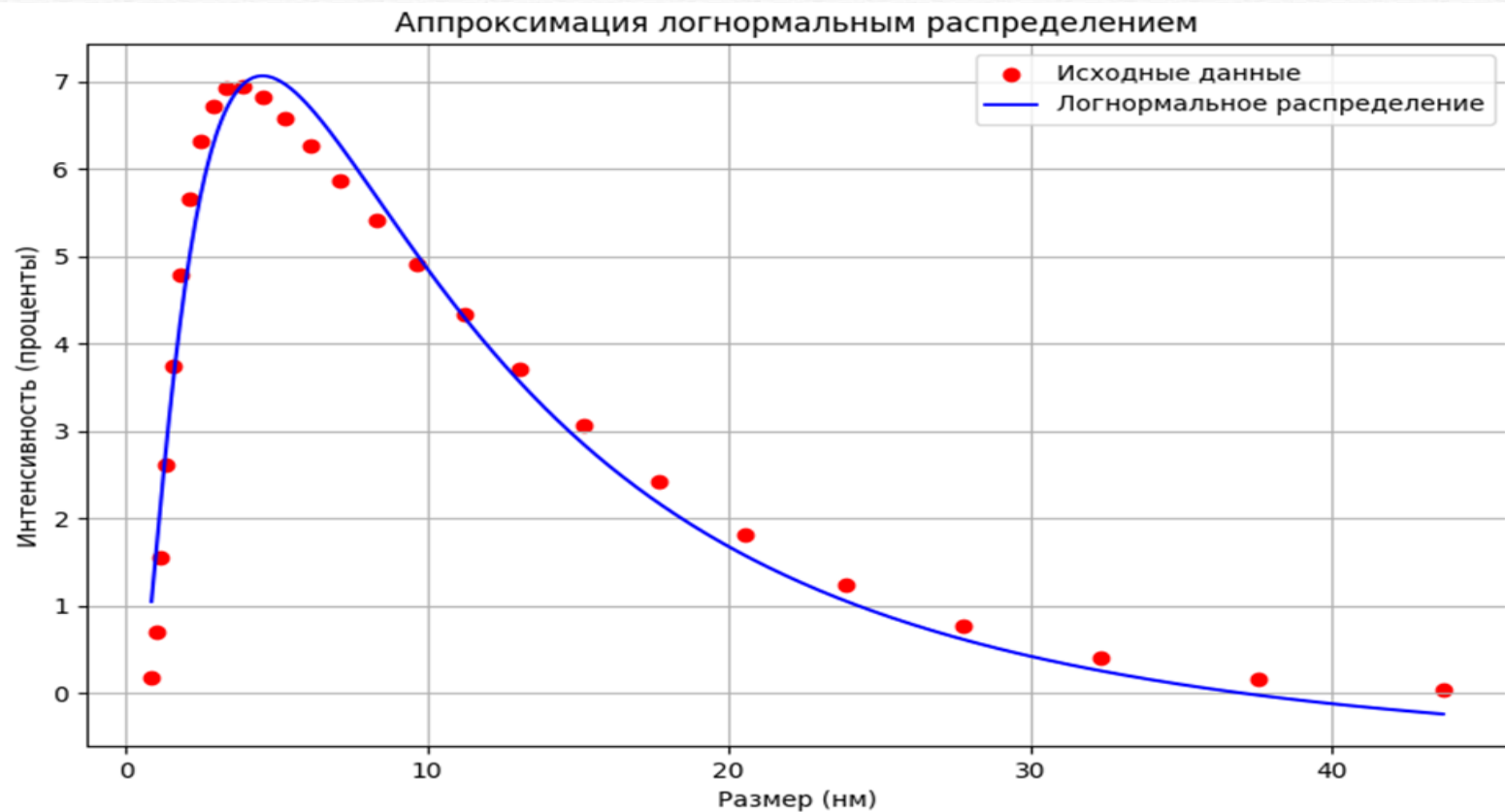
Замечание №1: Стр.95. Указано, что для перовскита с бромом начало края поглощения находится при длине волны около 540 нм, однако из рис.24 это не очевидно. Необходимы пояснения. Возможно, покрытие полимером помогает установить край, тогда на это надо указать.

Ответ: Благодарю за замечание! Начало края поглощения для перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в области около 540 нм действительно требует дополнительных пояснений. В тексте диссертации уточняется, что добавление слоя [60]PCBM приводит к увеличению уровня поглощения, однако влияние этого покрытия на более четкое определение края поглощения в данной работе не исследовалось. Графики демонстрируют только повышение общего уровня поглощения пленок. Действительно, некоторые основания для указания длины волны в 540 нм не были приведены, однако данное значение согласуется с литературными данными, где для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ фиксируется аналогичная длина волны поглощения. Для уточнения данного вопроса и более точного установления края поглощения в дальнейших работах планируется внесение изменений в методики оптических измерений.

Ответы на замечания оппонента : д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н.С.

Замечание №2: Стр.106. На рис.28 приведенное распределение наночастиц по размерам надо аппроксимировать логнормальным распределением, поскольку именно это распределение наиболее адекватно экспериментальным данным по распределению частиц по размерам, поскольку оно и несимметрично и определено только для положительных величин.

Ответ: Благодарю за замечание! Ниже привожу аппроксимацию логнормальным распределением с параметрами x_c (мат ожидание логарифма случайной величины) = 1.5 и w (стандартное отклонение логарифма случайной величины) = 0.5.



Ответы на замечания оппонента: д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н. С.

Замечание №3: Стр.111. На рис.34 а и б изображены мнимые и вещественные части импеданса. Из рис. 34 не ясно, насколько выполнен закон Ома, когда должно быть $(\text{Im}/Z)*(\text{Im}/Z)+(\text{Re}/Z)*(\text{Re}/Z)=1$.

Ответ: Благодарю за замечание! На представленных графиках (рис. 34 а и б) визуально невозможно проверить выполнение данного соотношения, так как там представлены только вещественная и мнимая части импеданса без нормализации на модуль $|Z|$. Поэтому для окончательного вывода требуется математическая обработка данных через библиотеки pandas и numpy. Такая обработка была сделана. Вывод для первого графика: 0.0 (никаких отклонений). Вывод для второго графика: 0.0 (никаких отклонений).

Значения полностью соответствуют закону Ома для обоих наборов данных этих графиков.

Ответы на замечания оппонента: д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н.С.

Замечание №4: Стр. 113
Указано, что пленка с углеродными квантовыми точками обладает низким сопротивлением при комнатной температуре и оно уменьшается с понижением температуры. Необходимо пояснить, какие эффекты могут объяснять такое поведение сопротивления.

Ответ: Благодарю за замечание! Этот эффект может быть связан с уменьшением теплового рассеяния электронов (уменьшается энергия тепловых колебаний решетки), что снижает вероятность их захвата локальными энергетическими ловушками и, следовательно, способствует более эффективному туннелированию между квантовыми точками. Пленки УКТ могут проявлять определенную степень структурной упорядоченности при понижении температуры. Вследствие этого увеличивается плотность состояния проводящих электронов, что уменьшает удельное сопротивление. На границах между квантовыми точками могут существовать потенциалы, которые тормозят движение электронов. При понижении температуры происходит стабилизация зернограничных барьеров, что может улучшать проводимость пленки за счет изменения величины сопротивления на границах. Также понижение температуры может приводить к перераспределению носителей заряда в более низколежащие энергетические состояния, что снижает потери энергии при их переносе и уменьшает сопротивление материала.

Для точного объяснения данного явления в дальнейшем будет целесообразно провести исследования по изучению этого эффекта, включая изучение структурных характеристик полученных пленок и моделирование процессов переноса заряда.

Ответы на замечания оппонента: д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н. С.

Замечание №5: Стр.124 На рис.44 приведены спектры поглощения и фотолюминесценции композитной пленки из углеродных квантовых точек и полимеров и указано, что их оптические свойства могут быть объяснены синергетическим эффектом взаимодействия между квантовыми точками и полимером. Это не объяснение, синергетических эффектов нет, это жаргон. Необходимо пояснение на физическом языке. В целом в диссертационной работе имеется заметное число не вполне устоявшихся терминов, на которые соискателю было указано.

Ответ: Благодарю за замечание! Термин "синергетический эффект" действительно может вызывать неоднозначность в интерпретации. С учетом замечания, корректнее будет уточнить, что спектры поглощения композита CQDs+PEDOT:PSS (50%) обусловлены сложным взаимодействием между компонентами композита.

Ответы на замечания оппонента: д.ф.-м.н., профессор, Аверкиев Н.С.

Замечание №6: Стр.147. Приведена формула похожа на выражение для емкости рп перехода, но формула для емкости рп перехода содержит при слагаемом kT/e множитель $\ln(p_p/n_p)$. В (9) этого множителя нет и нет пояснений. Тогда вопрос-правильна ли оценка для потенциального барьера V_{bi} ?

Ответ: Благодарю за замечание! Формула, приведённая в тексте, указана без множителя $\ln(p_p/n_p)$ так как влияние этого множителя невелико и несущественно для приведенных расчётов. Однако, для повышения точности и полноты описания физических процессов в р-п переходе, в дальнейшем было бы целесообразно указывать данный множитель, особенно, если требуются точные расчеты.

Ответы на замечания оппонента: к.ф.-м.н., доцент Захарова И. Б.

Замечание №1: В работе не везде приведены толщины изученных тонких композитных пленок, что не позволяет оценить значения напряженности электрического поля в образцах и соотношения толщины пленок с размером конгломератов и нановключений.

Ответ: Благодарю за замечание! Для большинства исследований в нашей работе толщина пленок была измерена с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ), однако не все пленки, представленные в работе, были описаны с указанием их точных значений толщины. Тем не менее, они неоднократно измерялись в предыдущих работах нашей лаборатории. Значения без центрифугирования ~600-700 нм, с центрифугированием ~200 нм. В дальнейшем будут проводиться измерения толщины для всех исследуемых пленок с добавлением этих данных в текст работы.

Ответы на замечания оппонента: к.ф.-м.н., доцент Захарова И.Б.

Замечание №2: За счет чего наночастицы GO работают как ловушки? Если это в основном поверхностные (краевые) эффекты, как влияет размер наночастиц?

Ответ: Благодарю за замечание! Оксид графена имеет множество дефектов, таких как гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные группы на своей поверхности, которые могут выступать в роли активных центров для захвата зарядов. Эти дефекты создают локальные энергетические уровни, которые могут служить ловушками для носителей заряда, предотвращая их дальнейшее движение и увеличивая вероятность захвата.

На границах наночастиц GO, где структура материала не так упорядочена, как в его внутренней части, также существуют дополнительные дефекты и активные центры. Эти краевые дефекты значительно повышают вероятность захвата носителей заряда.

Размер наночастиц оказывает значительное влияние на их способность работать как ловушки для зарядов. Для частиц меньших размеров (в несколько нанометров) количество краевых дефектов становится относительно большим по отношению к объему частицы. Это увеличивает число активных центров для захвата носителей заряда на поверхности. С увеличением размера частицы количество краевых дефектов снижается, а основная масса материала (с меньшей плотностью дефектов) становится менее эффективной в качестве ловушки для зарядов. Однако, большие частицы GO могут эффективно задерживать носители заряда за счет наличия дефектов на поверхности.

Ответы на замечания оппонента: к.ф.-м.н., доцент Захарова И.Б.

Замечание №3: На стр. 106 названы пики поглощения 610 нм и фотолюминесценции 500 нм образцов CQDs+MAPbBr₃ (рис. 29 и 30). Очевидно, на длине волны 610 нм мы не наблюдаем пика поглощения материала.

Ответ: Благодарю за замечание! В данном тексте представлена опечатка. В данном случае речь шла о крае поглощения 610 нм.

Ответы на замечания оппонента: к.ф.-м.н., доцент Захарова И. Б.

Замечание №4: Чем может объясняться резкое изменение электропроводности композита CQDs+PEDOT:PSS в диапазоне от 3% до 5% PEDOT:PSS? Как это может быть связано с сильным изменением электропроводности этого образца от времени на рис. 47?

Ответ: Благодарю за замечание! При низких концентрациях PEDOT:PSS взаимодействие между CQDs ограничено, что приводит к высоким барьерам туннелирования для электронов. Увеличение концентрации PEDOT:PSS улучшает проводимость за счет снижения барьеров туннелирования или улучшения электронного транспорта через полимерный матрикс. В композите с низким содержанием PEDOT:PSS также может не быть достаточного количества проводящих путей, что приводит к низкой электропроводности. В композите с высоким содержанием PEDOT:PSS могут проявляться эффекты взаимодействия между CQDs и PEDOT:PSS, например, переноса заряда или формирования энергетических состояний, облегчающих транспорт электронов.

На втором графике видно, что сопротивление образцов с низкой концентрацией PEDOT:PSS (3%, 5%) значительно растет со временем, что может быть связано с диффузией или сегрегацией CQDs, а также с разрушением проводящих путей, которое сформировало то небольшое количество PEDOT:PSS.

Для образца с 50% PEDOT:PSS наблюдается стабильная электропроводность со временем. Это может быть связано с тем, что PEDOT:PSS формирует устойчивую проводящую сеть, которая минимизирует деградацию. А также высокая концентрация PEDOT:PSS защищает CQDs от внешнего воздействия и структурных изменений.

Ответы на замечания: ведущая организация СПбГУ

Замечание №1: Поясните, пожалуйста, фактический размер микрокристаллита металлоорганического перовскита. Вы использовали в работе, так как на Рис. 23, стр. 94 показаны только состав и схематический вид перовскита. Как можно оценить расстояние между соседними микрокристаллитами?

Ответ: Благодарю за замечание! Этот анализ был ранее проведен с помощью атомно-силовой микроскопии. Средний диаметр микрокристаллита составил ~ 800 нм, а их высота ~ 100 нм. Расстояние между микрокристаллитами – 200 нм.

Ответы на замечания: ведущая организация СПбГУ

Замечание №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: ИТО, РСВМ, PEDOT:PSS – эти значения известны из литературы, но и в разных литературных источниках можно встретить различающиеся значения энергий НОМО 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.

Ответ: Благодарю за замечание! На диаграмме отмечено положение: дна зоны проводимости -3,2 эВ и уровень Ферми: -4,9 эВ. Эти два уровня помогают более точно описать электронные свойства ИТО и объяснить его роль в устройствах, где важен перенос и выравнивание уровней энергии. Они указывают на то, что ИТО является сильно легированным n-типа полупроводником с высокой концентрацией свободных электронов.

Значения взяты из литературы (в частности, среди работ нашей лаборатории). Такая точность была определена оптическими методами, выполненными в работах по исследованию чистого материала в прошлом, а именно спектроскопией поглощения.

Ответы на замечания: ведущая организация СПбГУ

Замечание №3: В ходе исследований, описанных в Разделе 4.7, была ли возможность различить, движение носителей какого знака исследовано в ходе проведения экспериментов.

Замечание №4: В Выводах к Главе 4 утверждается, что вольт-амперные характеристики показывают, что пленка CQDs не реагирует на свет, а композитная пленка CQDs+MAPbBr₃ реагирует на свет. В тексте Главы явным образом не указано, какой длины волны, плотности мощности освещение использовали для проведения экспериментов.

Ответ: Благодарю за замечание! Для этого нужно проводить другие исследования с использованием термоЭДС, но в данном случае их не проводили.

Ответ: Благодарю за замечание! Использовалась лампа ОИ-24, которая излучает в инфракрасной (ИК) и видимой области спектра: 0,4–2,5 мкм. Лампа имеет мощность 150 Вт при напряжении 24 В. При этом, излучаемая плотность мощности зависит от расстояния до излучателя и эффективности направленного потока, обычно около 1–10 мВт/см² на расстоянии 1 м.

Ответы на замечания: ведущая организация СПбГУ

Замечание №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.

Ответ: Благодарю за замечание! Согласен, что в будущем следует подробнее рассматривать вопрос влияния факторов окружающей среды на исследуемые материалы. В данном случае, PEDOT:PSS является водорастворимым материалом, и повышенная влажность может вызвать его набухание и размывание, особенно если он не защищён инкапсуляцией. Поглощение воды приводит к изменению морфологии и структуре PEDOT:PSS, что ухудшает проводимость. Влага способствует образованию дефектов на поверхности из-за взаимодействия воды с лигандами, стабилизирующими CQDs. Эти процессы приводят к снижению квантового выхода и ухудшению оптических свойств квантовых точек.

При повышении температуры (обычно выше 100–150°C) PEDOT:PSS может терять структурную стабильность. При экстремальных температурах могут произойти процессы деструкции полимера, что приводит к полному ухудшению электрических свойств. Повышенная температура у CQDs вызывает изменения в структуре и увеличение дефектов, что снижает их квантовый выход.

**Ответы на замечания: член-корр. РАН, профессор, д.ф.-м.н.,
Хохлов Д. Р.**

Благодарю за отзыв!

Ответы на замечания: д.ф.-м.н., г.н.с., Гриценко В.А.

Замечание №1: Эффекты резистивного переключения описаны с точки зрения механизма захвата носителей в оксиде графена. Возникает вопрос: были ли проведены дополнительные расчёты или эксперименты для построения энергетических зонных диаграмм этих структур? Это могло бы уточнить физическую картину процессов переключения.

Замечание №2: Мемристор продемонстрировал время переключения 40 нс. Однако интересно было бы узнать, каковы эксплуатационные ограничения таких устройств, например, стабильность характеристик при длительной эксплуатации и циклировании.

Ответ: Благодарю за замечание! На данном этапе исследования дополнительных расчетов и экспериментов, направленные на построение зонных диаграмм, проведено не было. Они были взяты из литературы.

Ответ: Благодарю за замечание! Мемристоры на основе органических и гибридных материалов, таких как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, могут быть подвержены деградации от воздействия влаги и температуры, что может влиять на их электрические характеристики. Окисление и гидролиз могут ухудшить проводимость и стабильность мемристора. Также постоянное воздействие высокого электрического поля и токов может привести к деградации активного слоя, снижению его проводимости и ухудшению параметров мемристора.

Ответы на замечания: к.х.н., доцент Баранов А. Н.

Замечание №1: В автореферате отсутствует список сокращений.

Ответ: Благодарю за замечание! Список сокращений был заменен на расшифровывание сокращения при первом его упоминании в тексте с учетом ограничений по объему автореферата. Однако, включение их в текст действительно повысило бы удобство чтения.

Замечание №2: В автореферате не описаны ни геометрия измерительных структур, ни состав электродов.

Ответ: Благодарю за замечание! Геометрия измерительных структур описана в полной диссертации, но действительно недостаточно отражена в автореферате из-за требования ограничений по объему автореферата. В работе была использована планарная геометрия с фиксированным межэлектродным расстоянием. Этот параметр был важным для анализа резистивного переключения. Также были использованы серебряные электроды, что позволяет минимизировать контактное сопротивление. Этот выбор обусловлен стабильностью материала и его хорошей совместимостью с пленками.

Замечание №3: Отсутствуют сведения об использованном оксиде графена (содержание кислорода, морфологии частиц и т.п.).

Ответ: Благодарю за замечание! В работе использовался оксид графена – мелкодисперсный порошок темно-серого цвета, произведенный ООО «Акколаб». Элементный анализ: С $58 \pm 1\%$; Н $1.5 \pm 0.5\%$; О $39 \pm 1\%$. Эти данные были взяты из паспорта к данному материалу. Все остальные данные, включая данные из ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, СЭМ изображения, АСМ изображения и XPS-спектра также представлены в этом паспорте.

Ответы на замечания: к.х.н., доцент Баранов А. Н.

Замечание №4: При обсуждении результатов на Рис. 1 возникает полимер [60]PCBM, который до этого не обсуждался в автореферате в качестве объекта исследований.

Замечание №5: Не совсем понятна мотивация исследования пленок из УКТ.

Ответ: Благодарю за замечание! Введение PCBM[60] действительно не упоминалось ранее из-за сокращённого формата автореферата. Данный материал был широко исследован производителем и имеет паспортные данные. В работах использовался без дополнительной обработки

Ответ: Благодарю за замечание! Мотивация исследования пленок из углеродных квантовых точек (УКТ) заключается в их уникальных электрических, оптических и механических свойствах, а также в их экологичности, что делает их перспективными для применения в различных областях, таких как оптоэлектроника, сенсоры, память, а также в технологии гибкой электроники. УКТ обладают высокой фоточувствительностью, что открывает возможности для их использования в фотодетекторах, светодиодах, солнечных батареях и других устройствах, работающих с преобразованием света.

Их исследование является важным шагом к созданию новых функциональных материалов и устройств, которые могут значительно улучшить характеристики существующих технологий и открыть новые возможности для применения в различных высокотехнологичных областях.

Ответы на замечания: к.х.н., доцент Баранов А. Н.

Замечание №6: Вывод о наличии в перовскитах ионной проводимости недостаточно обоснован.

Ответ: Благодарю за замечание! Одним из доказательств ионной проводимости в перовскитах является температурная зависимость проводимости. В материалах, которые проявляют ионную проводимость, можно наблюдать значительное изменение проводимости при температурных колебаниях. В случае представленных в диссертации перовскитов проводимость увеличивается при повышении температуры, что объясняется ускорением миграции ионов при более высоких температурах. При низких температурах (менее 200 К) этот процесс вымораживается, и проводимость становится электронной, что также свидетельствует о значении ионной проводимости в материалах при определённых условиях.

Также для представленных в диссертационной работе перовскитов было показано, что резистивное переключение происходит в том числе и за счёт движения ионов, которые влияют на электрическую проводимость материала. Этот эффект можно наблюдать в области низких температур, где преобладает электронный транспорт.

Ответы на замечания: д.ф.-м.н. Демин В. А.

Замечание №1: Согласно рис. 13, а также подробному описанию процесса резистивного переключения образца мемристорного устройства на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, при низких значениях напряжения и обоих полярностях реализуется состояние с высоким сопротивлением, тогда как состояние с низким сопротивлением возможно только при приложении к структуре высокого по модулю напряжения ($> 2 \text{ В}$). Вообще говоря, в изначальном понимании термина «мемристор», исследованное устройство к нему не относится, так как не является энергонезависимым носителем программируемого резистивного состояния. В то же время, такой элемент можно отнести к более широкому понятию «мемристивное устройство», под которым подразумевают любое устройство с гистерезисом на вольт-амперных характеристиках. Область применения таких устройств ограничена.

Ответ: Благодарю за замечание! Термин «мемристор» действительно исторически определён как энергонезависимый элемент. Однако современное использование этого термина расширилось, особенно в контексте устройств с эффектами переключения сопротивления, которые демонстрируют возможность хранения состояния в зависимости от приложенного напряжения или тока. В литературе такие устройства, особенно с управляемым изменением сопротивления, часто называют мемристорами.

В данном исследовании использован термин «мемристор» в его современном контексте, подразумевающим резистивное переключение, обусловленное изменением состояния проводимости устройства под воздействием внешнего электрического поля. Отмеченные ограничения (энергозависимость и необходимость высокого напряжения) характерны для многих мемристивных материалов на ранних этапах разработки. С учетом высокой переключаемости материала $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$, дальнейшие исследования и модификации структуры могут позволить снизить рабочие напряжения и улучшить энергонезависимость.

Ответы на замечания: д.ф.-м.н., Демин В. А.

Замечание №2: На рис. 17 и в тексте автореферата, к сожалению, не приведены значения показателя степени в температурной зависимости предполагаемого прыжкового типа проводимости для пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и, более того, сам рисунок представлен в неподходящих координатах для выявления такого типа зависимости: не в координатах $\log(\sigma) - T^{-1/2}$, а в координатах $\log(R) - T^{-1}$, из которой сложно установить искомый тип проводимости. Не ясно тогда, на каком основании сделан вывод о предполагаемом типе проводимости.

Ответ: Благодарю за замечание! Использование координат $\log(R) - T^{-1}$ позволяют более наглядно отразить общую тенденцию поведения проводимости в широком диапазоне температур в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Вывод о предполагаемом типе проводимости не был основан исключительно на выборе координат графика, а являлся результатом комплексного анализа экспериментальных данных. Используемая модель для описания проводимости пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ в сочетании с температурной зависимостью сопротивления логично приводит к предположению о прыжковом механизме проводимости. Важно отметить, что качественные выводы о механизме проводимости не изменяются при использовании предложенных вами координат, так как основная цель — выявление тенденций и корреляций в поведении материала при изменении температуры — была достигнута. Рассмотрение графика в предложенных вами координатах может быть использовано в будущем как дополнительный анализ для уточнения моделей проводимости.

Ответы на замечания: д.ф.-м.н., профессор Лукьянов В. Д.

Замечание №1: На рис. 19 (в) приведена эквивалентная электрическая схема для исследуемых пленок, но не приведены характерные значения элементов R и C самой схемы. Для обоснования достоверности эквивалентной схемы полезно было бы привести на графиках на рисунке 19, соответствующие зависимости, полученные для эквивалентной схемы.

Ответ: Благодарю за замечание! Согласен с тем, что указание характерных значений элементов R и C для эквивалентной схемы, а также представление соответствующих расчетных зависимостей могло бы способствовать более полному обоснованию достоверности предложенной эквивалентной схемы.

Ответы на замечания: д.ф.-м.н., профессор Лукьянов В. Д.

Замечание №2: Научная и практическая ценность диссертации раскрыта достаточно формально и не соответствует глубоким научным результатам, полученным соискателем в диссертационной работе.

Ответ: Благодарю за замечание! Я признателен за то, что рецензентом были отмечены глубокие научные результаты, достигнутые в диссертационной работе. В рамках ответа хотел бы уточнить и раскрыть научную и практическую ценность работы более глубоко и предметно.

В данной работе впервые продемонстрированы эффекты резистивного переключения в пленках, содержащих металлоорганические перовскиты и частицы оксида графена, с выявлением механизмов захвата и накопления носителей заряда, что расширяет представления о переносе заряда в таких структурах. Установлено, что углеродные квантовые точки, синтезированные методом микроволнового синтеза, обладают уникальными температурными и электрическими характеристиками. Эти исследования вносят вклад в фундаментальную науку о функциональных наноматериалах.

Практическая ценность работы обусловлена возможностью использования полученных результатов для создания современных устройств. Разработка двухполюсного перезаписываемого мемристора на основе эффектов резистивного переключения открывает перспективы для применения в нейроморфных вычислительных системах и энергоэффективной электронике. Кроме того, исследование композитных пленок CQDs+PEDOT:PSS, демонстрирующих улучшенные проводящие свойства и стабильность, позволяет рассматривать их как перспективные материалы для гибкой электроники, фоточувствительных сенсоров и энергоэффективных устройств. Важным практическим аспектом в данной диссертационной работе также является изучение температурных зависимостей электропроводимости, что способствует созданию материалов с адаптивными свойствами для работы в различных температурных условиях.

Таким образом, работа не только углубляет фундаментальные знания о наноструктурных материалах, но и закладывает основы для разработки новых устройств.

Ответы на замечания: д.ф.-м.н., профессор Лукьянов В. Д.

Замечание №3: В разделе «Публикации» и в списке публикаций не указано, какие из них опубликованы в журналах из списка ВАК.

Ответ: Благодарю за замечание! Хотел бы уточнить, что все представленные в разделе «Публикации» работы опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК. Согласен с тем, что это нужно было дополнительно указать.

**Благодарю за
ОТЗЫВЫ !**

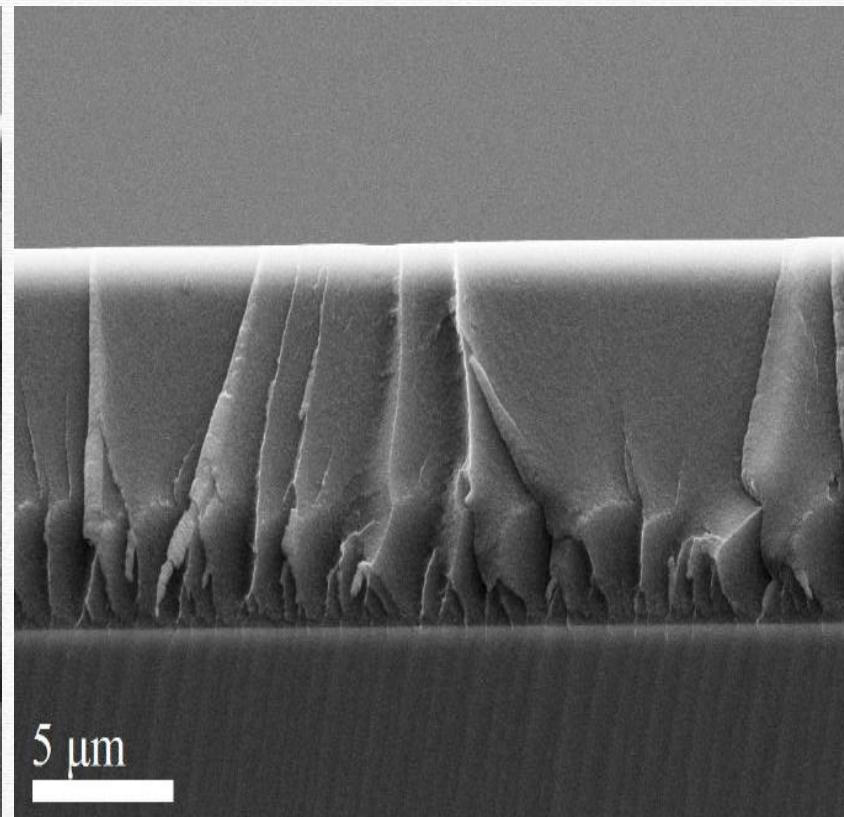
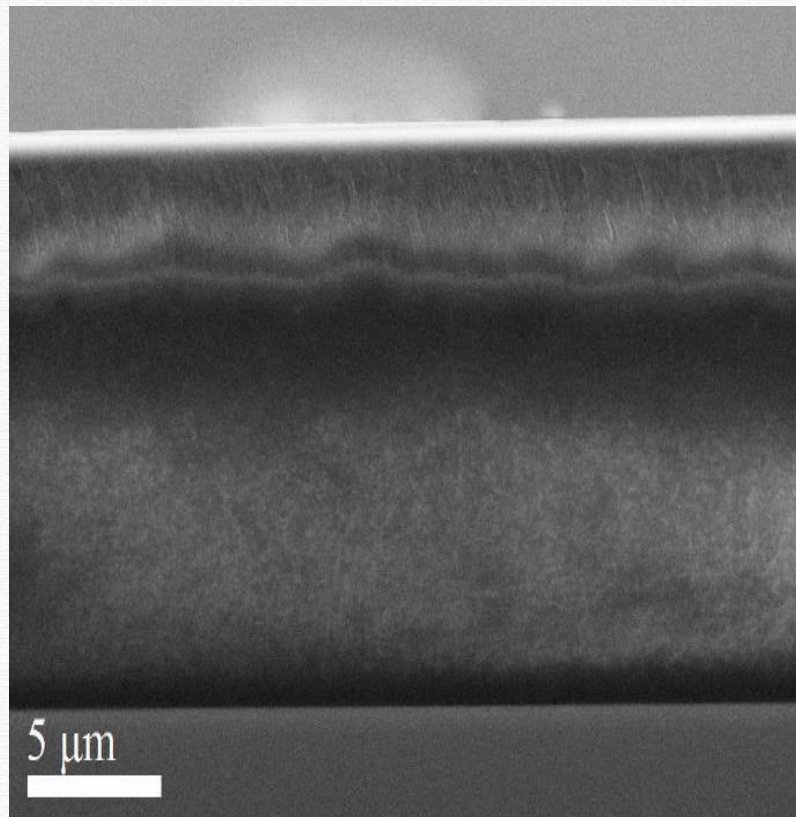
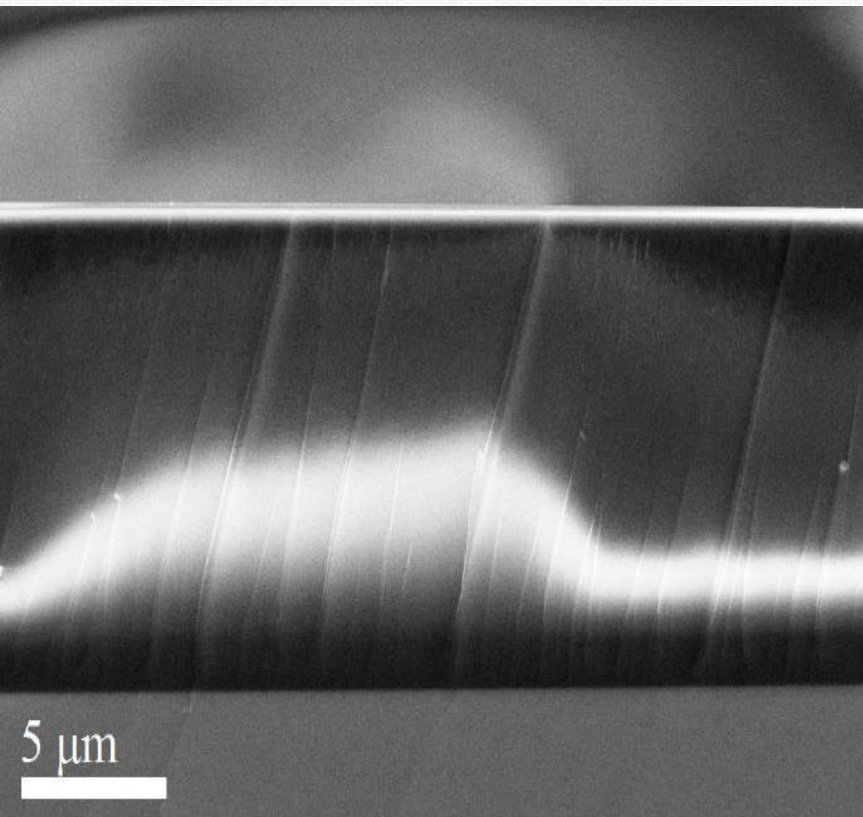
Научный руководитель и оппоненты

Научный руководитель: **Алешин Андрей Николаевич**
доктор физ.-мат наук, заместитель руководителя отделения твердотельной электроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Оппоненты: **Аверкиев Никита Сергеевич**
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий сектором теории оптических и электрических явлений в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, дал положительный отзыв на диссертацию.

Захарова Ирина Борисовна
кандидат физико-математических наук, доцент Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», дала положительный отзыв на диссертацию.

Результаты СЭМ: углеродные квантовые точки с проводящим полимером PEDOT:PSS



- a – чистые CQDs
- b – 3% CQDs/PEDOT:PSS
- c – 50% CQDs/PEDOT:PSS

Морфология исследуемых образцов имеет незначительные визуальные различия. В **данных** образцах CQDs+PEDOT:PSS наблюдаются равномерные распределения всех компонентов.

Прыжковый транспорт

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)^p,$$

где T_0 – параметр и $p = \frac{1}{d+1}$, d – размерность системы.

$p = 0,25; 0,33; 0,5$ для трехмерной (3D), двумерной (2D), и одномерной (1D) VRH соответственно.

Модель прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка

$$\rho(T) \approx \frac{e^2 p_F}{\hbar^2} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^{-\frac{1}{\eta}} \approx T^{-\gamma}$$

где p_F – импульс Ферми, и $1 < \eta < 3$, т. е. $0,33 < \gamma < 1$.

флуктуационной модели туннелирования (FIT – *fluctuation-induced tunneling*)

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp\left(\frac{T_t}{T + T_S}\right),$$

где T_t – температура, при которой флуктуации напряжения на протяжении туннельного перехода становятся достаточно велики, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера, T_S – температура, выше которой становится возможной термоактивационная проводимость поверх барьера, отношение T_t/T_S характеризует туннелирование в отсутствие флуктуаций.

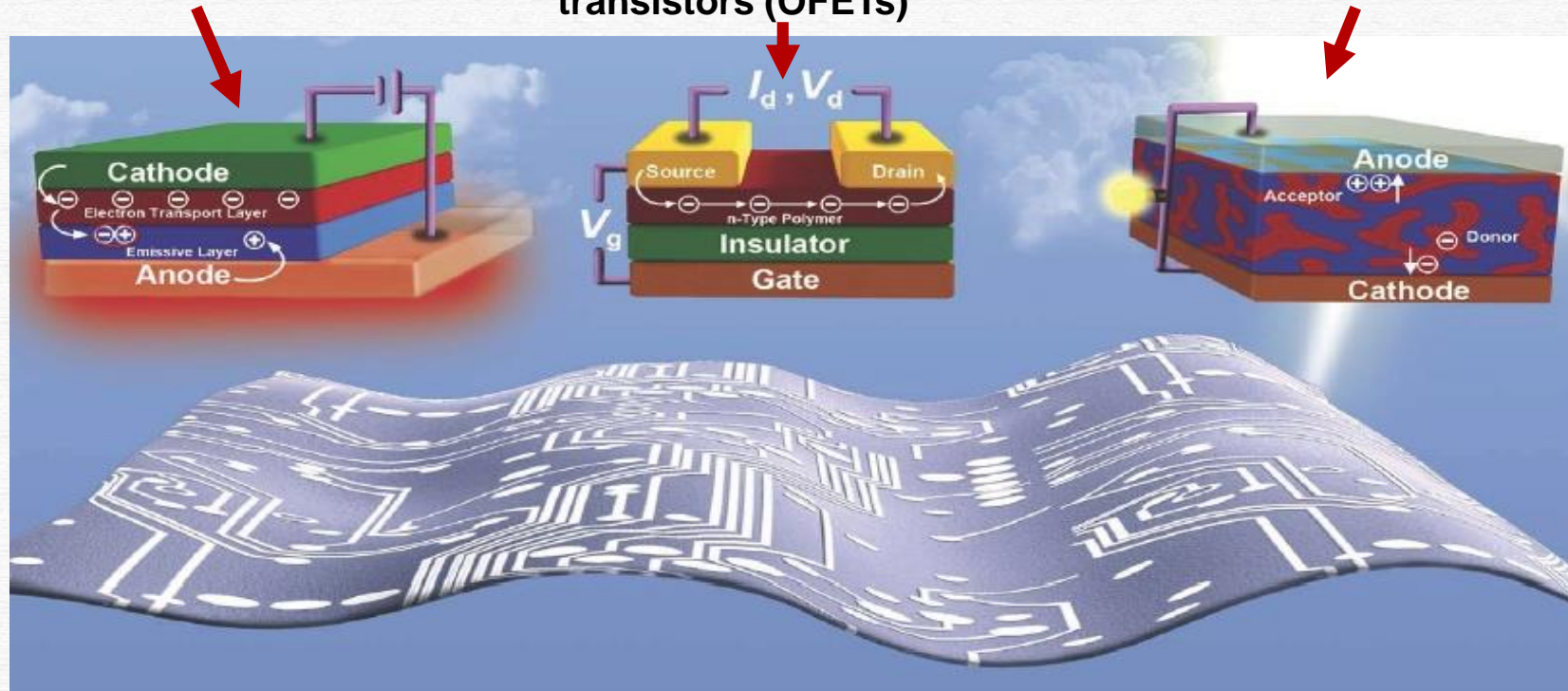
Модель учитывает влияние флуктуаций плотности электронных состояний и локальных энергетических барьеров на процесс туннелирования.

Некоторые компоненты органической электроники

Органические светодиоды
Organic light-emitting diodes (OLEDs)

Органические полевые транзисторы
Organic field-effect transistors (OFETs)

Органические солнечные элементы
Organic solar cells (SC)



Up-to-date trend – синтез и исследование материалов для технологий гибкой печатной органической электроники

