

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Байбуловой Галии Шафкатовны

на тему «**Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых со-полиариленэфиркетон**ов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. - физическая химия

Актуальность. Диссертационная работа Байбуловой Галии Шафкатовны на тему «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых со-полиариленэфиркетон

ов» посвящена исследованию корреляции химической структуры полимеров класса полиариленэфиркетон

ов и электронных свойств их тонких пленок. В настоящее время физика органических полупроводников претерпевает бурное развитие в связи с возрастающими потребностями в современных наукоемких материалах. В этой связи актуальными проблемами становятся как фундаментальные исследования электронных процессов в полимерных системах, так и прикладные разработки материалов для электронных устройств. Особый интерес исследователей направлен на изучение связи между молекулярным строением и электронными свойствами пленочных материалов перспективных в разработке устройств органической электроники. К таким материалам относятся ряд полимеров класса полигетероариленов. Для них характерно сочетание высокой термической стабильности, химической стойкости, надежных механических свойства пленок и резистивного переключения электрической проводимости от диэлектрического до уровня высокой проводимости. Важно подчеркнуть, что высокая проводимость достигается без введения в полимер электропроводящих наполнителей. Для полигетероариленов с флуореновыми и фталидными группами выявлено, что в запрещенной зоне (энергетической щели между ВЗМО и НСМО) присутствуют электронные состояния, которые определяют электрофизические свойства их пленок. При этом связь между количественным содержанием функциональных фрагментов в макромолекуле и электропроводностью полигетероариленов остается не ясной. В этой связи установление корреляции между физико-химическим строением и

электронными свойствами со-полигетероариленов является чрезвычайно актуальной проблемой.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертация изложена на 169 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы.

Введение посвящено обоснованию темы диссертации, ее актуальности, сформулированы цель, задачи, научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, названы основные положения, выносимые на защиту. **В первой главе** представлен литературный обзор. Соискатель рассматривает химическую структуру, физические и химические свойства полимеров класса полиариленфталидов, приводит результаты исследования полиариленов и их производных с применением квантово-химических методов. **Вторая глава** посвящена описанию конкретных полимерных объектов исследования, методов компьютерного моделирования, методов приготовления образцов для оптических измерений и образцов гетероструктур для электрических измерений и анализа ошибок измерений.

В третьей главе представлены результаты исследования и их обсуждение. В разделах 3.1 и 3.2 изложены результаты исследования, выполненные с помощью квантово-химических расчетов. Для полидифениленфталида выявлено, что линейная синдиотактическая и спиральная изотактическая конфигурациями макромолекул являются энергетически наиболее выгодными. Управление свойствами сополимеров возможна путем изменения содержания функциональных групп одного полимера («гость»), входящего в состав сополимера вместе с базовым полимером («хозяин»). К со-полиариленэфиркетонам обосновано применение модели примесных электронных состояний. В качестве «хозяина» был выбран гомополимер с изопропилиденовой группой (I), в качестве «гостя» – фталид- или флуоренсодержащие функциональные группы. В рамках модели рассмотрены возможные комбинации молекул «хозяина» и «гостя» в виде мономерных соединений, димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров, для которых определены соответствующие изменения в энергетической электронной структуре сополимера. В частности, было установлено, что с увеличением числа звеньев в гомополимере уменьшаются значения потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и ширины запрещенной зоны, а дипольный момент молекул повышается. Квантово-химическое

описание со-полиариленэфиркетонов на основе модели не взаимодействующих функциональных групп (функциональных центров) полимерной цепи было применено для сопоставления экспериментальных данных по термостимулированным токам и термостимулированной деполяризации. Подход позволил определить энергию Урбаха (ширину хвостов локализованных состояний в запрещенной зоне) и характеризовать степень порядка в полимере. Флуоренсодержащие сополимеры показали меньший разброс по энергиям, т.е. в них выше электронное упорядочение и степень кристалличности, что согласуется с представлением о молекулярном строении таких сополимеров. На мой взгляд, получены важные результаты, которые позволяют прогнозировать электронные свойства со-полимерных материалов.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования электронных спектров поглощения и пропускания пленок со-полиариленэфиркетонов. Выполнены оценки оптической ширины запрещенной зоны с помощью метода Тауца, энергии Урбаха, расчет толщины полимерной пленки методом Свейнпола.

В разделе 3.4. показаны электрофизические свойства со-полиариленэфиркетонов, вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов диодной структуры Si/сополимер/ITO, оценка ширины «хвоста» зоны проводимости из ВАХ. Проведен сравнительный анализ результатов компьютерных расчетов, оптических и электрофизических характеристик тонких пленок со-полиариленэфиркетонов. Показана корреляция между экспериментальными результатами и квантово-химическими расчетами, которые отражают немонокотное изменение электрофизических свойств со-полимеров при увеличении концентрации флуореновой группы.

В работе представлены три защищаемых научных положения. Все положения обоснованы, доказаны экспериментально и теоретически.

Безусловной заслугой автора является стремление к выработке неких рекомендаций по дальнейшему использованию полученных результатов. Это в полной мере можно отнести к выводу о том, что разница между энергиями нижних вакантных молекулярных орбиталей базового полимера (полиизопропилиден) и соответствующих орбиталей функциональных центров сополимера определяет распределение электронных состояний вблизи границы зоны проводимости.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде 10

научных статей в рецензируемых журналах и 21 работы в трудах научных конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений. Она обеспечивается следующим: применением стандартных программных продуктов для расчетов методами квантовой химии, использованием многократно апробированных экспериментальных методов, непротиворечивостью полученных результатов, как внутренней, так и с известными из мировой научной литературы данными, уровнем публикаций и апробации результатов диссертации.

Новизна. Полученные в диссертационной работе результаты обладают научной новизной и вносят вклад в развитие физики в части электроники полимерных материалов. Следует особо отметить предложенную интерпретацию немонотонного изменения электронных свойств со-полиариленэфиркетонов, основанного на гипотезе о различном строении функциональных центров в макромолекуле в зависимости от содержания функциональных групп в сополимере.

Недостатки и замечания

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. В разделе 3.3.2 в ряду со-полиариленэфиркетонов оптическая ширина запрещенной зоны в тонких пленках монотонно изменяется с ростом содержания флуореновых фрагментов (Таблица 3.16). При этом в разделе 3.4 (Таблица 3.19) подвижность и концентрация носителей заряда в тонких пленках и значение потенциального барьера на границе со-полимер/металл и со-полимер/ITO изменяются немонотонно с ростом содержания флуореновых фрагментов. Следовало обратить внимание на это обстоятельство и обсудить.
2. В разделе 3.3.2 оценки оптической ширины запрещенной зоны выполнены двумя методами, рассматривающими прямой и непрямой электронный переход. Однако в тексте не указан, какой переход в характерен для со-полиариленэфиркетонов с флуореновыми группами.
3. В работе желательно было обсудить, какие квантово-химические закономерности наблюдаются при переходе от мономеров к олигомерам.
4. Квантово-химические расчеты были выполнены для большой группы со-полиариленэфиркетонов. Однако для экспериментальных исследований

выбраны со-полиариленэфиркетоны с изопропилиденовой и флуореновой функциональными группами. Сделанный выбор следовало обосновать.

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 физическая химия по направлениям исследований п.1, п.2 и п.5

Заключение

Диссертационная работа «Физико-химические особенности строения и электронные свойства некоторых со-полиариленэфиркетонов» выполнена на высоком научном, является законченной квалификационной работой и соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор - Байбулова Галия Шафкатовна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4 - физическая химия.

«2» сентября 2024 г.

Официальный оппонент:

Тамеев Алексей Раисович,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
электронных и фотонных процессов в
полимерных наноматериалах,
ФГБУН Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Подпись Тамеева А. Р. заверяю.
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,
к.х.н.



И.Г. Варшавская

Докторская диссертация защищена по специальности
02.00.04 – физическая химия.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Адрес места работы: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Рабочий телефон: 8 495 955 4032

Адрес эл. почты: tameev@elchem.ac.ru