

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора физико-математических наук, профессора Иванова Анатолия Ивановича на диссертацию Киана Мохаммадамина Фарамарза на тему **«Физико-химические особенности транспорта носителей заряда в двуслойных пленках полиарилефталидов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность. Диссертационная работа Киана Мохаммадамина Фарамарза на тему «Физико-химические особенности транспорта носителей заряда в двуслойных пленках полиарилефталидов» посвящена многостороннему физико-химическому исследованию влияния химической природы полимеров класса полиарилефталидов на перенос заряда в тонких пленках, содержащих границы раздела полимер/полимер. Полимерные материалы характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием и потому следует ожидать заметных изменений их физико-химических свойств при относительно слабом изменении межмолекулярного взаимодействия. Такие изменения можно вносить различными способами, например, путем вариации химического строения полимеров, либо внося изменения в физическую структуру материала. Не менее эффективным подходом может быть использование эффектов пониженной размерности. Например, уменьшая толщину полимерной пленки до размеров сопоставимых с длиной волны Дебая в полимерном материале или формируя внутри пленок соответствующие двумерные области. Такие подходы активно используются как в научных исследованиях, так и при разработке конкретных приборов. Наиболее известные примеры можно найти в области развития органических электролюминесцентных диодов, дисплеев, транзисторов, сенсоров и др.. В связи с этим, поиск и исследование не только новых органических соединений

с уникальными свойствами, но и физико-химических аспектов модификации электронных свойств известных материалов является чрезвычайно актуальной задачей.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертационная работа состоит из трех глав, введения, заключения и выводов, и списка цитированной литературы. **Во Введении** представлены актуальность диссертационной работы и сформулирована ее цель.

В первой главе дан обзор современных представлений об электронном транспорте в органических материалах, включая не только традиционные сопряженные структуры, но и более близкие к теме диссертации несопряженные полимерные материалы. В большей части последнее касается полимеров класса полиариленфталидов.

Во второй главе приводится описание объектов исследования, которыми являются полимеры класса полиариленфталидов. Всего в работе используются 6 полимеров. Эти полимеры были выбраны из таких соображений, чтобы были отличия в строении мономерных звеньев в части скелетной части макромолекулы и строении боковых фрагментов. Для соискателя это было важно, так как позволяло проследить влияние молекулярных орбиталей указанных соединений, принимающих участие в формировании верхних занятых молекулярных состояний (НОМО) и нижних вакантных (LUMO). Этот подход был основан на ранее полученной информации на примере полидифениленфталидов о локализации НОМО на скелетной части молекулы, а LUMO на орбиталях боковых фрагментов. Также приводится подробное описание методов приготовления экспериментальных образцов и методов их контроля, включая методы зондовой микроскопии, методы измерения электрофизических и оптических параметров, а также раздел с анализом ошибок измерений. Необходимо отметить, что соискатель использовал в своей работе современные методы подготовки и изготовления

сложных многослойных экспериментальных образцов. И самое главное это грамотное применение современных методов контроля качества тонкопленочных органических структур.

В третьей главе представлены основные результаты проведенного исследования. Обращает на себя внимание то, что прежде, чем приступить к решению основной поставленной задачи, соискатель много внимания уделил исследованию влияния состава окружающей атмосферы при приготовлении образцов на их электрофизические свойства (§1). Это представляется важной задачей так как известно, что не только органические материалы очень чувствительны к воздействию окружающей среды, особенно, если в ее состав входит кислород. В результате проведенных физико-химических исследований получен важный практический результат – пленки полидифениленфталида изготовленные в вакууме обладают меньшей электропроводностью по сравнению с пленками, изготовленными в условиях открытой атмосферы. Причем этот вывод обоснован обнаруженными закономерностями изменения концентрации и подвижностей носителей заряда в полимерной пленке. В §2 эти исследования получили развитие с точки зрения изучения оптических свойств полимерных пленок. Для этого были использованы методы ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии. Обнаруженные изменения в спектрах поглощения позволили установить, что наиболее вероятный механизм взаимодействия кислорода с полимером в области карбонильной группы бокового фталидного фрагмента. В 3 параграфе представлены результаты исследования влияния положения границ раздела внутри полимерной пленки на электрофизические и оптические свойства материала. При этом под оптическими свойствами в данном случае подразумевается излучательная рекомбинация электронов и дырок – электролюминесценция. Суть представленного эксперимента можно свести к следующему. В тонкой полимерной пленке толщиной менее 1 мкм создается граница раздела типа полимер/полимер. Положение этой границы внутри пленки фиксируется. Затем создается другой образец той же толщины с

границей раздела полимер/полимер, но с другим положением границы раздела относительно поверхности пленки. Таких образцов с разным положением границ раздел было создано восемь. Подразумевалось, что наличие границы раздела внутри полимерной пленки должно повлиять на характер распределения электрического поля внутри полимера и тем самым отразиться на транспорте зарядов внутри пленки. Идея эксперимента, безусловно, интересная при условии, что граница раздела полимер/полимер хотя бы в виде переходного слоя от одной пленки к другой реально существует. Проведенные эксперименты убедительно показали, что положение границы раздела влияет на транспорт носителей заряда. Причем существует оптимальное положение границы раздела, при котором проводимость образца максимальна, так же, как и интенсивность электролюминесценции. Тем самым фактически показано, что изменением переноса носителей заряда можно эффективно управлять, изменяя структуру полимерной пленки путем создания в ней дополнительных границ раздела типа полимер/полимер.

Четвертый параграф третьей главы посвящен изучению влияния химической структуры полимеров на транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер. В отличие от результатов, представленных в §3, где транспорт носителей заряда происходил в направлении перпендикулярном поверхности пленки (плоскости границы раздела), в данном случае перенос носителей заряда происходил вдоль пленки и вдоль границы раздела. В этом разделе диссертации предпринимается попытка выяснить закономерности влияния химической структуры полимерных молекул на электронные свойства, возникающие вдоль границ раздела полимер/полимер. В качестве рабочей гипотезы в диссертации предлагается использовать известную модель поляризационной катастрофы, в которой важную роль играет поверхностная поляризация границ раздела. Эксперимент построен таким, образом, чтобы можно было учесть различные параметры полимерных молекул (энергии HOMO и LUMO, дипольные моменты фрагментов молекул, потенциалы ионизации, энергия электронного сродства

и др.). В качестве модельных соединений были выбраны 4 полимера из класса полиариленфталидов. Все они относятся к несопряженным соединениям и отличаются строением скелетных частей и боковых групп молекул. По-видимому, по замыслу соискателя это позволяло варьировать в соединениях энергии НОМО, LUMO, а также величины дипольных моментов. Эксперименты выполнены в широком интервале температур от 5,6К до 300К. В качестве контроля электрофизических свойств были использованы результаты измерения вольтамперных характеристик. В результате получена информация об изменении концентрации носителей заряда, их подвижности и высоты потенциального барьера. Проведенный анализ показал, что изменение электрофизических свойств вдоль границы раздела полимер/полимер разных полимеров наилучшим образом коррелирует с таким параметром, как поверхностная поляризация. Мне представляется это вывод важным, так как позволяет прогнозировать электронные свойства границ раздела полимерных пленок.

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

Работа построена таким образом, что после каждого тематического раздела содержатся краткие выводы, которые позволяют сконцентрировать внимание на важных результатах раздела. Такой подход позволил соискателю в разделе «Основные результаты и выводы» сформулировать в обобщенной форме наиболее важные результаты, которые полностью обоснованы.

Безусловной заслугой автора является стремление к выработке неких рекомендаций по дальнейшему использованию полученных результатов. Это можно отнести и к выводам о влиянии условий подготовки полимерных образцов на их электронные свойства, о влиянии положения границы раздела внутри пленки на свойства многослойной полимерной пленки.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается несколькими факторами. Первый – это использование методов независимого контроля полимерных пленок и многослойных гетероструктур. В качестве основных использовались методы зондовой микроскопии, которые хорошо себя зарекомендовали во всех ведущих лабораториях мира. Второй – использование высокотехнологичных научных методов и приборов при проведении электрофизических измерений. Третий – привлечение классических теоретических моделей для расчета электронных параметров исследуемых образцов и интерпретации полученных закономерностей. Четвертый – непротиворечивость полученных результатов, как внутренняя, так и известным из мировой научной литературы данным. Пятый – уровень публикаций и апробация результатов диссертации. По результатам диссертации опубликовано 17 работ, из которых 6 статей в рецензируемых научных журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, а также 11 работ в сборниках трудов научных конференций.

Новизна

Установлено, что электронные свойства границы раздела полимер/полимер, характеризующиеся высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда, зависят от таких параметров химической структуры полимера, как наличие боковых дипольных групп, поверхностной плотности этих групп и проекции дипольного момента на нормаль к поверхности пленки. Показано, что наличие границы раздела полимер/полимер влияет на проводимость полимерной пленки, увеличивая ее. Причем существует положение границы, при котором проводимость максимальна. Установлено, что граница раздела может быть местом локализации фронта рекомбинации электрон-дырочных пар, что приводит к значительному возрастанию эффективности излучательной рекомбинации экситонов.

Недостатки и замечания

Очевидно, что представленная к защите диссертационная работа не может быть лишена определенных недостатков.

- С моей точки зрения было бы полезно проанализировать не только область колебательного спектра вблизи энергий карбонильной группы, но в других областях ИК-спектра. Это позволило бы более точно интерпретировать влияние взаимодействия молекулярного кислорода, например, на перераспределение спиновой плотности, как в боковом фталидном фрагменте, так и в скелетной части макромолекулы. Возможно, это позволило бы экспериментально обнаружить ранее предсказанную тенденцию к sp^2 - sp^3 гибридизации четвертичного углерода.

- Хотелось бы видеть более подробное обсуждение рекомендаций по отбору полимеров для реализации двумерной проводимости вдоль границы раздела с учетом сделанных в работе выводов. В качестве рекомендации можно предложить в дальнейшем довести эти рекомендации до уровня новой технологии по созданию электропроводящих полимерных материалов на основе несопряженных структур.

- Не лишена работа и ошибок редакторского характера, например, на рисунке 1.1 присутствует ошибка в названии полимера полиацетилена; на странице 37 в названии соединения тетрагидрофульвалена; на странице 45 опечатка в слове анод. Изредка встречаются термины и подписи на английском языке, в частности, рис. 1.16 на странице 39. В тексте диссертации и автореферате есть грамматические ошибки, что вполне ожидаемо, поскольку русский язык для соискателя является иностранным. В автореферате присутствуют два рисунка под одним номером 10.

Однако указанные недостатки не умаляют достоинств представленной диссертации.

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 транспорта носителей заряда в двуслойных пленках полиарилеэфталидов» выполнена на высоком научном уровне, является законченной квалификационной работой и отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Киан Мохаммадамин Фарамарз – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор

Профессор кафедры теоретической физики

и волновых процессов,

Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования

«Волгоградский государственный университет»

Иванов Анатолий Иванович

Докторская диссертация защищена



по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Даю согласие на обработку персональных данных.

Адрес места основной работы: 400062, г. Волгоград, Проспект университетский, 100

Рабочий телефон: +7 917 649 17 22

Адрес эл. почты: Anatoly.Ivanov@volsu.ru