

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»



Филонов М.Р.

2015 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Дьяковой Юлии Алексеевны

«Комплексное исследование структуры монослоев порфирина-фуллереновых диад»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Диссертационная работа Дьяковой Ю.А. посвящена изучению структуры ленгмюровских монослоев фотоактивных молекул – порфирина-фуллереновых диад с привлечением комплекса методов исследования.

Актуальность проблемы создания принципиально новых устройств для солнечной энергетики, фотовольтаики, молекулярной электроники на основе органических материалов не вызывает сомнения. Органические материалы относительно недороги, не требуют сложных технологий обработки, кроме того, широкие возможности химического синтеза позволяют придавать необходимые свойства молекулам. Органические активные слои фотовольтаических устройств должны обеспечивать эффективный направленный фотоиндуцированный перенос заряда. Для решения задачи повышения эффективности органических фотовольтаических устройств помимо исследований их функциональных свойств необходимо проведение структурных исследований, позволяющих получить полную информацию об организации активных слоев. Выявление взаимосвязи «структура-свойства» позволит определить рекомендации как для изменения условий синтеза функциональных молекул, так и для методики формирования пленок на их основе.

Одним из способов создания таких слоев является использование специально синтезированных молекул – донорно-акцепторных диад, при этом добиться структурной упорядоченности молекул в слое можно используя ленгмюровскую технологию. В таком случае активный слой будет представлять собой пленку толщиной в одну молекулу. Получение детальной информации о структуре таких пленок является сложной и, вместе с тем, крайне актуальной задачей и требует привлечения комплекса взаимодополняющих методов структурных исследований, дополненных молекулярным моделированием. При этом особое внимание необходимо уделять условиям создания образцов, их подготовки к экспериментальным исследованиям каждым из методов.

Методология работы. В работе монослои донорно-акцепторных порфирин-фуллереновых диад были сформированы на поверхности жидкости и перенесены на твердые подложки с помощью ленгмюровской технологии. Исследования полученных образцов проведены комплексом методов структурного анализа, позволившим получить информацию как о процессе формирования монослоя, так и после их переноса на твердые подложки. Анализ изотерм сжатия и молекулярное моделирование позволили построить адекватные модели монослоев, которые легли в основу обработки экспериментальных данных, полученных методами структурного анализа. Необходимость привлечения молекулярного моделирования обоснована сложностями, возникающими при исследовании слоя толщиной в одну молекулу. Метод брестервской микроскопии позволил получить информацию о процессе формирования монослоя и его структуре в латеральном направлении и на микронном уровне. Метод дифракции электронов позволил определить степень упорядоченности, упаковку молекул в монослое. Методы рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения позволили определить профиль распределения электронной плотности и атома металла в монослое, сделать выводы об ориентации молекул. В целом, в работе предложен комплекс взаимодополняющих методов, позволяющий получить обширную информацию о структуре тонких органических пленок и монослоев.

Научная новизна работы заключается, во-первых, в предложенном и успешно апробированном подходе к исследованию структуры тонких органических пленок и монослоев, основанном на сочетании

взаимодополняющих методов структурного анализа, а также молекулярного моделирования.

Во-вторых, с применением предложенного подхода в работе впервые получена информация о структуре монослоев специально синтезированных порфирин-фуллереновых диад (TBD6a и DHD6ee). В частности, методом брюстеровской микроскопии получены изображения монослоев в процессе их формирования на поверхности жидкости; анализ изотерм сжатия и молекулярное моделирование позволили установить наличие плотной упаковки диад в монослоях, построить модели элементарных ячеек; методом дифракции электронов в пленках на твердых подложках показано формирование монослойной пластинчатой текстуры с присутствием малых трехмерных кристаллических областей; рентгеновскими методами установлено наличие преимущественной ориентации диад в монослоях как на поверхности жидкости, так и при переносе на кремниевые подложки.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении обозначена цель работы и сформулированы решаемые задачи, обоснована актуальность и практическая значимость и новизна.

В первой главе приводится литературный обзор по современным проблемам использования органических материалов для создания новых фотовольтаических устройств и солнечных элементов. Дано представление о возможных органических материалах для создания солнечных элементов. Представлены различные архитектуры активных слоев фотовольтаических устройств, способы их формирования и методам проведения исследования их функциональных свойств. Приведена имеющаяся на текущий момент информация о функциональных свойствах монослоев диад, структурным исследованиям которых посвящена работа.

Вторая глава посвящена описанию комплексного подхода к исследованию органических монослоев на поверхности жидкости и на твердой подложке. Дано описание, и оценка возможностей каждого из методов в отдельности для исследования тонких органических слоев. Обоснована необходимость применения комплексного подхода к исследованию монослоев диад с привлечением молекулярного моделирования. Представлены алгоритмы и подходы к обработке полученных экспериментальных данных.

В третьей и четвертой главах подробно изложены полученные результаты исследования монослоев порфирин-фуллереновых диад на поверхности жидкости и на твердых подложках. Описаны условия формирования монослоев диад и их переноса на твердые подложки. Приведены данные исследований процесса формирования монослоев диад TBD6a и DHD6ee методом брюстеровской микроскопии, которые показывают, что сплошной однородный монослой образуется путем объединения отдельных доменов. Описан процесс построения молекулярных моделей и упаковок молекул в монослоях на основе анализа изотерм сжатия. Представлены данные исследования монослоев диад методом дифракции электронов и анализ полученных данных на основе сопоставления полученных экспериментальных электронограмм с теоретическими; описаны принципы построения теоретических электронограмм; показано наличие пластинчатой текстуры в монослоях всех исследованных диад с присутствием малых трехмерных кристаллических областей; определены параметры ячеек кристаллических областей. Представлены результаты исследования монослоя на поверхности жидкости диады ZnDHD6ee, имеющей атом цинка в порфириновом кольце методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения на синхротронной станции «Ленгмюр» КИСИ. Показано наличие преимущественной ориентации молекул диад в монослое. Также представленные исследования показали сохранение ориентации таких молекул в монослоях при их переносе на твердые подложки различными способами. Для диад DHD6ee и TBD6a, не имеющих атомов металлов, ориентация молекул в монослоях изучалась с использованием метода рентгеновской рефлектометрии, для чего были построены подробные модели профилей распределения электронной плотности, которые сравнивались с экспериментальными кривыми, восстановленными из угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения.

В заключении сформулированы основные результаты работы и приведены выводы, среди которых следует отметить, что в работе предложен подход к исследованию органических пленок, толщиной в одну молекулу, с помощью которого получена очень подробная информация о структуре органических пленок фотоактивных молекул – порфирин-фуллереновых диад.

Следует отметить практическую значимость работы. Полученные в работе результаты позволили определить взаимосвязь между условиями получения монослоев, их функциональными характеристиками и структурной организацией донорно-акцепторных молекул в монослоях.

Предложенный и разработанный подход, основной идеей которого является проведение исследований органических монослоев и тонких пленок целым комплексом взаимодополняющих методов структурного анализа с привлечением молекулярного моделирования, может быть успешно применен для изучения широкого класса подобных объектов. Такой подход может быть полезен, прежде всего, в области создания различных гетероструктур – основы для приборов электроники и диагностики нового поколения. Предложенный подход позволяет получить полную информацию о структурной организации органических слоев на различных стадиях их формирования, устанавливать связь между структурой и функциональными свойствами планарных наносистем, корректировать в процесс химического синтеза веществ, оптимизировать условия и методы изготовления пленок, что является залогом успешного создания новых конкурентоспособных приборов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в организациях, занимающихся созданием тонких органических пленок, фотовольтаических устройств и гибридных систем на основе молекулярных полупроводников, моделей клеточных мембран и исследованием их структурных и функциональных свойств: в лабораториях ИК РАН, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", ИОФ РАН, физический факультет МГУ, НИЦ КИ, Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Института высокомолекулярных соединений РАН.

По диссертационной работе Ю.А. Дьяковой можно сделать следующие замечания:

1. В литературном обзоре недостаточно подробно описаны данные об исследованиях структуры и установлении взаимосвязи с функциональными свойствами органических фотоактивных слоев.

2. В работе отсутствует оценка эффективности (к.п.д. преобразования солнечной энергии в электрическую) полученных монослоев порфириновых фуллереновых диад и конкретные рекомендации по ее повышению.

3. Не проведена оценка предложенного комплексного подхода к исследованию структуры тонких пленок с точки зрения полноты получаемой информации (степень однородности, кристалличности, наличие преимущественной ориентации молекул, агрегатов) и возможностей привлечения дополнительных методов структурных исследований.

Отмеченные недостатки не снижают высокой ценности работы и не затрагивают основные выводы, поэтому не влияют на ее общую положительную оценку.

Необходимо отметить личный вклад соискателя, который состоит в получении всех исследованных образцов. Автором диссертации лично проведены исследования формирования монослоев с помощью брюстеровской микроскопии, проведено молекулярное моделирование, предложена упаковка молекул в монослоях, построены стартовые модели для обработки всех экспериментальных данных. Автор участвовал в проведении рентгеновских экспериментов, в том числе на источнике СИ, электронно-дифракционных исследованиях и в обработке экспериментальных данных.

Материал диссертации изложен достаточно четко. Наглядные рисунки, графики и таблицы хорошо иллюстрируют полученные автором результаты. Выводы в конце каждой главы помогают в восприятии материала диссертации. Диссертация представляет собой цельную, завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Материалы диссертации опубликованы в 11 публикациях, из которых 3 статьи в научных журналах, входящих в список реферируемых ВАК, и апробированы на семинарах, научных школах и международных конференциях. Результаты диссертации могут найти практическое применение в исследовании тонких органических пленок и монослоев для создания активных слоев фотовольтаических элементов, датчиков, приборов молекулярной электроники. *Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертационной работы.*

Диссертационная работа Дьяковой Ю.А. может быть отнесена к научно-квалификационной работе, в которой содержится решение актуальной задачи, имеющей важное значение для создания новых устройств на основе органических функциональных слоев. Рассматриваемая диссертационная работа является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным

п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а её автор, Дьякова Юлия Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Диссертационная работа Дьяковой Ю.А. «Комплексное исследование структуры монослоев порфиринов-фуллереновых диад», заслушана и обсуждена на заседании семинара кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», протокол № 03/15 от 20 января 2015 года.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании семинара кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» протокол № 01/15 от 20 января 2015 года.

Отзыв составил:

Доктор физ.-мат. наук, профессор

Бублик В.Т.

Руководитель семинара

Зав. кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков доктор физ.-мат. наук, профессор

Пархоменко Ю.Н.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, зав. кафедрой

телефон: 8 (495) 236-05-12

e-mail: parkh@rambler.ru