

официального оппонента на диссертационную работу Дьяковой Юлии Алексеевны «Комплексное исследование структуры монослоев порфирин-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 исследованию монослоев донорно-акцепторных порфирин-фуллереновых диад на поверхности жидкости и на твердых подложках комплексом методов структурной диагностики, объединяющим брюстеровскую микроскопию, молекулярное моделирование, дифракцию электронов, методы рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

Актуальность

В настоящее время основным направлением поисковых работ в области создания новых органических фотовольтаических устройств является получение соединений с оптимальными параметрами для достижения максимальной эффективности приборов на их основе. При этом основной акцент смещен на поиск новых материалов и получение новых структур.

Одним из факторов, вносящих существенный вклад в эффективность прибора, является структура активного органического слоя. Поэтому проведение исследований, позволяющих получить наиболее полную информацию о структуре органических тонких пленок и слоев - один из важных этапов решения задачи повышения эффективности упомянутых приборов, поскольку позволяет проводить направленную корректировку синтеза материалов, методик и условий формирования активного слоя.

Исследование структуры органических монослоев является сложной задачей. Использование диссертантом в своей работе комплекса взаимодополняющих структурочувствительных методов обеспечивает возможность получения достоверных результатов и построения адекватных моделей сверхтонких пленочных структур.

Все вышеизложенные аргументы позволяют оценить рассматриваемую диссертационную работу как актуальную.

Научная новизна

Пункты научной новизны, сформулированные в диссертации следует признать адекватными и содержательными. Действительно подход к

исследованию структуры органических монослоев, основанный на использовании комплекса методов структурного анализа и молекулярного моделирования в том виде в каком он представлен в диссертационной работе ранее не применялся, а впервые полученные с его помощью результаты по исследованию монослоев на основе порфирин-фуллереновых диад можно считать новыми.

Практическая значимость

Результаты полученные в рассматриваемой работе могут иметь ряд приложений. Данные о наличии преимущественной ориентации и упаковке молекул в монослоях, степени однородности пленок позволяют определить взаимосвязь структурной организации наносистем и их функциональных свойств.

Разработанный комплексный подход к исследованию органических монослойных пленок, основанный на сочетании взаимодополняющих методов структурного анализа и молекулярного моделирования, позволяет получить полную информацию о структурной организации слоев на различных стадиях их формирования и может быть применен к широкому классу органических и биоорганических структур.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для развития методик контроля и управления свойствами пленок, в частности вносить коррективы в процессы химического синтеза, оптимизировать условия и методы изготовления, проводить направленный поиск в области конструирования функциональных элементов наноэлектроники и нанофотоники и тем самым добиваться повышения их эффективности.

Полученные в работе результаты могут найти практическое применение для исследования структуры широкого класса органических гибридных систем и тонких пленок и на их основе с целью выработки рекомендаций по условиям получения таких пленок, выявления взаимосвязи их структуры и свойств и возможности делать выводы о путях увеличения их функциональной эффективности.

Структура работы

Работа изложена на 150 страницах, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 126 наименований, включает 49 рисунков и 5 таблиц.

Во введении к диссертационной работе обоснована ее актуальность, обозначена новизна и практическая значимость, сформулированы цель и основные задачи, выполненные в ходе работы.

В первой главе дан литературный обзор, посвященный проблемам применения органических тонких пленок для создания новых фотовольтаических устройств, солнечных батарей, сенсоров. Представлена модель фотоиндуцированного переноса заряда в органических материалах, дан обзор по исследованию функциональных свойств различных соединений с точки зрения их применения в качестве доноров и акцепторов в органических фотоактивных слоях, описаны типы организации и способы создания таких слоев. Кроме того, в обзоре дано развернутое описание методики получения лэнгмюровских монослоев и пленок.

Вторая глава посвящена описанию примененных в работе методов структурного исследования, их адаптации для исследования тонких органических пленок и методам обработки экспериментальных данных. Описана методика получения изображений монослоев на поверхности жидкости с помощью брюстеровского микроскопа. Представлены основные принципы метода дифракции электронов, получения электронограмм на просвет и отражение с помощью электронографа, обработки полученных изображений и расшифровки полученных данных, уделено внимание особенностям исследования органических монослоев. Описаны основные принципы методов рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, рассмотрены возможности таких методов для исследования структуры органических монослоев на поверхности жидкости и на твердых подложках. Описаны методы обработки экспериментальных данных рентгеновских экспериментов. Так как получение информации о структуре слоя толщиной в одну молекулу является сложной задачей, предложено использовать комплекс методов, а в основу обработки экспериментальных данных закладывать модель монослоя, полученную на основе данных изотермы сжатия.

В третьей главе описана методика получения монослоев диады DHDбее и ее модификации с атомом цинка ZnDHDбее, представлены результаты исследования структуры полученных монослоев. Представлены изображения процесса формирования монослоя, полученные с помощью брюстеровской микроскопии. Предложена модель молекулы и упаковка молекул в монослой, соответствующая данным изотермы сжатия. Предложена модель элементарной ячейки, подтвержденная данными дифракции электронов. Исследования монослоев диады методом дифракции электронов показали, что пленка представляет собой пластинчатую текстуру, определены параметры ячейки кристаллических областей, обнаружено наличие трехмерных областей. Методом стоячих рентгеновских волн определена

ориентация молекул диад в монослое как на поверхности жидкости, так и на твердой подложке для диады, содержащей атом цинка. Методом рентгеновской рефлектометрии определена ориентация диад, не содержащих флуоресцентную метку - атом металла.

В четвертой главе представлена методика получения и результаты структурных исследований монослоев диады ТВДба. Также как и для диады ДНДбее, получены изображения монослоя в процессе его формирования. Исследования, проведенные методом дифракции электронов, показали, что монослои диад формируют пластинчатую текстуру, предложена модель упаковки молекул диад в монослоях, подтвержденная экспериментальными результатами. Определена ориентация диад в монослоях методом рентгеновской рефлектометрии.

Среди основных результатов, полученных в работе можно отметить следующие: в работе получены монослои донорно-акцепторных порфиринофуллереновых диад на поверхности жидкости и твердых подложках. Предложен подход, позволивший получить полную информацию о структуре монослоев органических молекул диад, основанный на сочетании дифракции электронов, рентгеновских методов структурной диагностики, брюстеровской микроскопии и молекулярного моделирования с учетом данных, полученных из изотерм сжатия. Предложенный подход позволил установить, что диады в монослоях имеют преимущественную ориентацию, соответствующую их химической структуре, при этом ориентация сохраняется при переносе монослоя с поверхности жидкости на твердую подложку. Предложенные в работе модели упаковки диад в монослоях подтверждены экспериментально, а также показано, что молекулы формируют слой с толщиной в одну молекулу, при этом имеются области с трехмерными образованиями.

Оценка обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений

Все итоговые выводы работы находят обоснование в соответствующих разделах диссертации. Достоверность полученных результатов и общих выводов, представленных в диссертации и автореферате, обеспечена корректной постановкой проведенных экспериментов, использованием корректных алгоритмов при моделировании и расчетных процедурах и корректной интерпретацией полученных результатов. Все это позволяет считать степень достоверности и обоснованности выводов диссертанта достаточной и соответствующей требованиям «Положения» ВАК РФ.

Апробация работы и публикации по теме диссертации

Работа была представлена на 9 научных мероприятиях (конференции, семинары, конкурсы) национального и международного уровня. Материалы диссертации достаточно полно освещены в периодических научных изданиях: По результатам исследований, включенным в диссертацию, имеется 11 публикаций, из которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Замечания по работе

В оформлении работы имеются погрешности:

1. Ошибки в написании фамилии Шеффер (Schaefer).
2. Ошибки в обозначении угла α (это угол γ) на рис 3.5 и в автореферате.
3. Вместо параметров ячейки диады DHDбее на стр. 91 приведены параметры ячейки диады TBDба, хотя в разделе "Заключение" (стр. 121) и в автореферате все правильно.

Замечания по существу работы:

1. Не ясно как определялась и как учитывалась инструментальная расходимость электронного пучка при оценке размера доменов в монослое из ширины рефлексов на электронограмме.
2. Не приведена оценка площади, занимаемой трехмерными областями в монослоях.
3. Не дана схема структурно-фазовых превращений в монослое по данным анализа π -А изотерм и брюстеровской микроскопии.
4. Не объяснена причина выбора давления в 15 мН/м для переноса монослоев на подложку. Вряд ли следует называть фазу образованного диадами монослоя при этом давлении жидкокристаллической, так как эти соединения не относятся к классу мезогенов.
5. Требуют объяснения гигантские значения плотностей, приведенные в таблице параметров стартовой слоистой модели монослоя молекул диад DHD (таблица 3.3).
6. С учетом малого отличия углов α и γ от 90° в модели косоугольной ячейки диады DHDбее рассматривалась ли возможность перехода к ромбической ячейке?

Нужно отметить, что приведенные замечания не затрагивают основных результатов и выводов и не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе. Основные результаты работы могут быть использованы в институтах Российской академии наук, таких как ФИ имени П.Н.Лебедева РАН, ФТИ имени А.П. Иоффе РАН, ИК имени А.В.Шубникова РАН, МГУ, СПбГУ, ИвГУ и предприятиях, занимающихся разработкой фотовольтаических устройств.

Заключительная оценка диссертационной работы

В целом диссертационная работа Дьяковой Ю.А., представляет собой завершенное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. По актуальности, достоверности, значимости и перспективам практического использования научных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно «Положению о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой
экспериментальной и технической физики
Ивановского государственного
университета
проф., д.ф.-м.н.



А.И. Александров

Подпись <i>Александрова А.И.</i> заверяю
Специалист УК ИвГУ <i>А.И. Александров</i>
" 02 " 02 20 15 г.

153025, Ивановская область, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", кафедра экспериментальной и технической физики, заведующий кафедрой.

Телефон: 8 (4932) 37-12-52.

e-mail: anival@yandex.ru

