

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Дьяковой Ю.А. «**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 Юлии Алексеевны посвящена структурным исследованиям органических пленок порфирина-фуллереновых диад на жидкой и твердой поверхностях приготовленных по технологиям Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера на основе специально синтезированных донорно-акцепторных диад, представляющих серьезный интерес для современной наноэлектроники и нанопотоники. Пленки, исследуемые автором диссертации, находят применение в качестве достаточно дешевых преобразователей солнечной энергии.

Процесс конструирования принципиально новых материалов и структур на основе слоев с нанометровыми толщинами в значительной степени определяются уровнем развития методов характеристики подобных систем. В процессе работы Дьякова Ю.А. использует целый комплекс методов - брестеровская микроскопия, метод дифракции электронов, метод рентгеновской рефлектометрии, метод стоячих рентгеновских волн и др.

Сказанное выше позволяет утверждать что тема диссертационной работы Дьяковой Ю.А. безусловно является актуальной, а достоверность полученных результатов не вызывает никаких сомнений.

Диссертационная работа Дьяковой Ю.А. построена по классической схеме: в первой главе дан большой и интересный обзор литературы по теме «Особенности применения органических тонких пленок в молекулярной электронике. Фотовольтаические элементы на основе органических полупроводников», вторая глава посвящена методам исследования структуры

монослоев порфириин-фуллереновых диад, в третьей и четвертой главах приведены результаты экспериментальных исследований автора - структурные исследования монослоев диады DHDбее и структурные исследования монослоев диады TBDба, далее приводятся выводы и основные результаты полученные автором диссертации.

В первой главе описана схема фотоиндуцированного переноса заряда в органических материалах, а также дан обзор по наиболее распространенным материалам, проявляющим донорные и акцепторные свойства, типам органических фотоактивных слоев и фотовольтаических ячеек на их основе. Приведены параметры органической фотоактивной пленки, оказывающие влияние на эффективность преобразования солнечного света в электричество. Особое внимание в первой главе уделено способам получения органических тонких пленок, в том числе технологии Ленгмюра-Блоджетт, которая применялась для получения образцов, исследовавшихся в работе. Также приведены результаты исследования функциональных свойств молекул донорно-акцепторных диад TBDба и DHDбее и пленок на их основе, структурные исследования которых стали предметом диссертационной работы.

Во второй главе дано достаточно подробное описание методов структурных исследований, применявшихся в работе. Описан метод брюстеровский микроскопии, приведены основные положения молекулярного моделирования, описан метод дифракции электронов, в том числе построение теоретических электронограмм, методы рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, а также процедура обработки экспериментальных данных. Сделано заключение о необходимости применения указанных методов в комплексе, для получения детальной информации о структуре органического слоя толщиной в одну молекулу.

В третьей и четвертой главах описаны условия получения монослоев донорно-акцепторных диада (Zn)DHDбее и TBDба соответственно, а также

представлены результаты исследования полученных монослоев как на поверхности жидкости (методами брюстеровской микроскопии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения), так и после переноса монослоев на твердые подложки (методами дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии, стоячих рентгеновских волн). Методом дифракции электронов показано, что монослой диад представляет собой пластинчатую текстуру, установлено наличие в монослоях кристаллических доменов размером 10-20 нм. С привлечением молекулярного моделирования определены параметры элементарных ячеек кристаллических областей в монослоях диад. Показано, что в монослое диад формируются упорядоченные трехмерные области малого размера (порядка 3 нм в латеральном направлении). Результаты рентгеновских исследований показали, что обе диады формируют монослой, при этом молекулу в монослое имеют преимущественную ориентацию.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Вместе с тем в диссертации имеются определенные погрешности.

1. В первой главе на стр.44 на рис.1.12 приведена общая схема ленгмюровской ванны и далее в описании рисунка приведены детали 1-5, но их обозначения отсутствуют на самом рисунке. Поэтому не очень понятно, как измеряется поверхностное давление, при помощи специальных весов Вильгельми и далее как строится изотерма сжатия.
2. На стр.48 описаны методики переноса монослоев на твердые подложки. Здесь возникает вопрос, может ли изменяться структура пленки при переносе на твердую подложку. Автор считает, что никаких изменений в монослоях пленки не происходит. Откуда это следует? По-видимому оценивать качество переноса по коэффициенту переноса не совсем корректно.
3. В разделе 1.4 описываются структуры донорно-акцепторных порфирина-фуллереновых диад  $TBD6_A$  и  $DHD6_{EE}$  однако неясно откуда известна структура этих молекул.
4. В разделе 2.2, 3.3.2, обсуждаются вопросы моделирования структуры мономолекулярных слоев на поверхности подложки. Хотелось бы иметь хотя бы какие-то оценки надежности получаемых моделей. В диссертации этот вопрос, к сожалению не обсуждается.

5. На рис.3.8 приводится сравнение экспериментальной и модельной электронограмм монослоя ZnDHDбее. Экспериментальная электронограмма очень слабая и по-видимому положения линий по ней определяются с большой ошибкой. К сожалению оценок этих ошибок, в работе нет.
6. Не очень понятны выводы из анализа электронограммы на рис.3.9.
7. Аналогичные замечания имеются и к главе 4.
8. У рецензента есть ряд замечаний редакционного характера (например, на некоторых рисунках отсутствуют обозначения, имеющиеся в подписях, иногда нарушены согласования в предложениях, в подписях к некоторым рисункам не приводятся расшифровки сокращений, некоторые рисунки выходят за формат страницы и пр.) Все эти замечания переданы автору диссертации и по возможности скорректированы.

Отмеченные недостатки не снижают высокого уровня представленной диссертационной работы и не затрагивают основные выводы, поэтому не являются принципиальными для её общей положительной оценки.

Наиболее интересной и важной частью диссертации на мой взгляд являются две последние главы, в которых приведены результаты экспериментальных исследований монослоев порфирин-фуллереновой диад DHDбее и TBDба с использованием методов молекулярного моделирования, брьюстеровской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии.

Личный вклад соискателя состоит в приготовлении образцов, исследовании формирования монослоев диад при помощи брьюстеровского микроскопа, проведении моделирования отдельных молекул и их упаковки в монослоях, определении параметров элементарных ячеек и координаты атомов, в проведении рентгеновских и ЭМ экспериментов, анализе полученных результатов.

Среди научных результатов, имеющих важное научное и практическое значение, следует отметить следующее:

1. Получена новая информация об организации донорно-акцепторных диада в монослоях, установлено наличие плотной упаковки диад в монослоях, а также преимущественной ориентации донорно-акцепторных

пар. Полученные в работе данные о структуре монослоев донорно-акцепторных диад в сопоставлении с имеющимися данными об их функциональных свойствах, позволят установить взаимосвязь структуры и свойств, а также получить новую информацию, важную для понимания фундаментальных закономерностей процесса фотоиндуцированного направленного переноса заряда.

2. В работе показаны возможности предложенного комплексного подхода для структурных исследований органических пленок толщиной в одну молекулу. В применении к рассмотренным в работе монослоям диад на поверхности жидкости и твердой подложке показано, что такой подход позволяет получать достаточно полную информацию о структуре органических планарных наносистем.

Полученные результаты могут найти практическое применение в организациях занимающихся исследованиями в области развития методик создания, контроля и управления свойствами мономолекулярных органических пленок. Автором диссертации разработан оригинальный комплексный подход к исследованию структуры органических монослойных пленок, основанный на сочетании нескольких методов структурного анализа (дифракции электронов, брестеровской микроскопии, рентгеновской рефлектометрии и метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения) и молекулярного моделирования, позволяющий получать достаточно полную информацию об организации слоев на различных стадиях их формирования. Этот подход может быть применен к широкому классу органических и биоорганических структур.

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в научных журналах из списка ВАК и апробированы на 8-и семинарах, научных школах и российских международных конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Получены новые важные

научные результаты о формировании и строении мономолекулярных пленок на основе диад TBD6a и DHD6ee.

Выводы и рекомендации автора достаточно обоснованы. Работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации и установленным постановлением правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней», а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник ИФТТ РАН  
проф., д.ф.-м.н.



Э.В. Суворов

Подпись Суворова Э.В. заверяю  
Ученый секретарь Ученого Совета ИФТТ РАН  
д.ф.-м.н.



Г.Е. Абросимова

142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Ю.А.Осипьяна,  
д. 2, ИФТТ РАН, Лаборатория структурных исследований.

Телефон: 8 (49652) 28403.

e-mail: [suvorov@issp.ac.ru](mailto:suvorov@issp.ac.ru)