

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ФТИ 34.01.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
по диссертации
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 22.05.2025 № 7

О присуждении Петрову Борису Владимировичу
гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Оптические свойства низкоразмерных органических проводников на основе молекул EDT и BEDT» по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния» принята к защите 11 марта 2025 г., протокол № 2, диссертационным советом ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75, прил. 1 от 12 июля 2019 г., приказами Директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе от № 5 от 19.01.2021, № 13 от 21.01.2022 и № 15 от 26.01.2024 об изменении состава диссертационного совета ФТИ 34.01.01 и приказом Директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 160 от 21.12.2021 о внесении изменений в шифры специальностей диссертационных советов

Соискатель Петров Борис Владимирович, дата рождения – 2 октября 1975 г., в 1998 году окончил программу магистратуры Санкт-Петербургского государственного технического университета по направлению подготовки – «Физика».

В 1999 году поступил в аспирантуру Санкт-Петербургского государственного технического университета (год окончания – 2002). В 2000 году был прикреплен для сдачи кандидатских экзаменов в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Сдал кандидатские экзамены: в 2001 году – по физике конденсированного состояния, в 2021 году – по истории и философии науки.

В 1999 году также сдал экзамен по иностранному языку (английскому) в Санкт-Петербургском государственном техническом университете.

В период подготовки диссертации работал в лаборатории кинетических явлений в твердых телах при низких температурах ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

В настоящее время работает в должности научного сотрудника этой же лаборатории.

Диссертация выполнена в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Научный руководитель:

Волков Михаил Павлович, кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией кинетических явлений в твердых телах при низких температурах, ведущий научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Оппоненты:

Баранов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» предоставил положительный отзыв на диссертацию, содержащий 4 замечания.

Мерещенко Андрей Сергеевич, доктор химических наук, доцент кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» предоставил положительный отзыв на диссертацию, содержащий 3 замечания и рекомендации.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» (РГПУ им. А.И. Герцена) предоставила положительный отзыв на диссертацию, содержащий 4 вопроса и замечания. Отзыв подготовили профессор кафедры общей и экспериментальной физики РГПУ им. А.И. Герцена, доктор физико-математических наук Грабов Владимир Минович и и.о. заведующего

кафедрой общей и экспериментальной физики, кандидат физико-математических наук, доцент Темнов Дмитрий Эдуардович.

Отзыв утвердил проректор по научной работе РГПУ им. А.И. Герцена, доктор педагогических наук, профессор, член-корреспондент РАН Писарева Светлана Анатольевна.

В заключении отзыва сказано, что диссертационная работа Петрова Бориса Владимировича «Оптические свойства низкоразмерных органических проводников на основе молекул EDT и BEDT» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Петров Борис Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они имеют ученые степени доктора наук, работают в различных организациях, не имеют других ограничений, накладываемых п. 3.7 действующего Положения о присуждении ученых степеней. Выбранные оппоненты являются широко известными специалистами и обладают высоким уровнем компетентности в научной области, в которой выполнена диссертационная работа, что подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» ведет активные исследования в области физики конденсированного состояния, в частности в области электронных, оптических и других свойств материалов, актуальных для современной электроники. Кроме того, в РГПУ им. А.И. Герцена действует

диссертационный совет по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Основное содержание диссертации представлено в 10 работах, опубликованных в журналах, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук:

1. Оптические исследования квазидвумерных органических металлов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x=0$ и 0.027) – сравнительный анализ в рамках модели "фазовых фононов". Петров Б.В., Волков М.П. (2022), Оптика и спектроскопия, т. 130, 11, страница: 1653

2. Оптические исследования фазового перехода металл/диэлектрик в органическом низкоразмерном проводнике $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$. Власова Р.М., Петров Б.В., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (2014), Физика твердого тела, т.56, номер 8, страницы: 1564-1570.

3. Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDTTTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А. (2013), Физика твердого тела, т.55, номер 1, страницы: 116-124.

4. Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (2013), Физика твердого тела, т.55, номер 9, страницы: 1797-1803.

5. Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и "свободных" носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н. (2011), Физика твердого тела, т.53, номер 9, страницы: 1691-1698.

6. Процессы переноса заряда в ион-радикальных молекулярных проводниках κ -(BEDTTTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}: сверхпроводнике ($x=0.9$) и проводнике с переходом металл- диэлектрик ($x=0$). Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Mezier C., Batail P. (2009), Физика твердого тела, т.51, номер 5, страницы: 986-996.

7. Disentangling the conductivity spectra of two-dimensional organic conductors. Dressel M., Faltermeier D., Dumm M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Meziere C., Batail P. (2009), Physica B v.404, номер 3-4, страницы: 541-544 7. .

8. Bandwidth-controlled Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}: optical studies of localized charge excitations. Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Mezière C., Batail P. (2007), Physical Review B, Т. 76. № 16. С. 165113.

9. Оптические свойства новых органических проводников на основе молекулы BEDTTSeF - сверхпроводника κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ и металла k -(BETS)₄Hg₃Cl₈ – при 300-15 К. Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилыева Е.И., Любовская Р.Н., Olejniczak I., Kobayashi A., Kobayashi H. (2004), Физика твердого тела, т.46, номер 11, страницы: 1921-1929

11. Электронные и электрон-фононные эффекты в квазидвумерном молекулярном проводнике θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl): оптические исследования при 300--15 К. Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилыева Е.И., Богданова О.А., Любовская Р.Н., Грайа А., (2002), Физика твердого тела, т.44, номер 1, страницы: 9-16.

На автореферат поступило 5 отзывов.

1. Отзыв доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника отдела физики полупроводников ИФМ РАН Андреева Бориса Александровича положительный, содержит 3 замечания:

- В тексте автореферата исследуемые объемные монокристаллы называются «низкоразмерными» объектами. В автореферате отсутствует объяснение правомерности этого термина к слоистым квазидвумерным материалам.
- В автореферате несколько раз сообщается о комплексе программ, разработанных автором, но отсутствует характеристика этого комплекса, степень его оригинальности.
- Размер автореферата превышает рекомендуемый максимальный объем в 24 страницы, что возможно, связано с отсутствием форматирования текста по ширине.

2. Отзыв доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника СПбГУ Беляева Сергея Павловича положительный, содержит 1 замечание:

- В качестве замечания к работе необходимо отметить недостаточную активность соискателя при апробации результатов на научных симпозиумах.

3. Отзыв кандидата физико-математических наук, заведующего отделом конденсированного состояния отделения нейтронных исследований ПИЯФ им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» Зобкало Игоря Александровича положительный, содержит 3 замечания:

- По тексту автореферата имеются неточности, например, на стр.4 указана температура 10-300 К, на стр. 5 температура 15-300 К. В заключении приведена температура 10-300 К. Требуется пояснение.
- На рисунке 12 (стр. 21): желательно сдвинуть левую границу отображаемых частот в более низкие, как это сделано на рисунке 13. Данные отражения в низкочастотной области характеризуют проводящие свойства соединения и необходимы для понимания, где наблюдается металлическое состояние, а где видим спектры диэлектрика.
- В автореферате часто говорится об использовании собственного программного продукта для вычисления параметров структуры. Данное ПО было бы полезно и для других исследований. В диссертации интерфейс программы приведен только в приложении (стр.94), а желательно иметь ссылку на такую разработку.

4. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры коллоидной химии Института химии СПбГУ Носова Бориса Анатольевича положительный, содержит 3 замечания:

- На рисунках 2 и 7 пунктиром указаны короткие S-S контакты, однако на рисунке 11 со структурой κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} их нет. Желательно было их нарисовать.
- Структура проводящего слоя кристаллов (EDTTTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} состоит из гексамеров, но для описания спектров применяется кластерный теоретический подход для трех сгруппированных молекул. Как объяснить это допущение?
- На рисунке 3 (стр. 10) картинки слева и справа имеют различный стиль и шрифт.

5. Отзыв кандидата технических наук, доцента кафедры «Микро-и наноэлектроники», директора института силовой электроники и фотоники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Афанасьева Алексея Валентиновича, положительный, содержит 2 замечания:

- Почему в главах 4 и 5 сопоставляются спектры оптической проводимости (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} и (EDT-TTF)₃[Hg₂Br₆], а не как в главе 3 – показано сравнение коэффициентов отражения?
- Теоретические выкладки «кластерной модели» (стр.17-18) представлены излишне подробно со ссылками на источники [62] и [64], информации о которых в автореферате нет.

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем работ по исследованиям методикой спектроскопии ИК отражения электронной и колебательной структуры монокристаллов трех групп органических соединений: (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973} и (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈], (EDT-TTF)₆[Hg₄Br₁₂] и (EDT-TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} и κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} (x=0–0.9), были получены следующие основные результаты:

1. Для всех исследованных монокристаллов получены спектры отражения в ИК диапазоне до 600-6500 см⁻¹.
2. Для монокристаллов (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} с x=0 обнаружено существенное изменение структуры спектров при уменьшении температуры ниже 35К в области 2500–3500 см⁻¹, обусловленное появлением энергетической щели на уровне Ферми в спектре электронных состояний при

переходе металл-диэлектрик пайерлсовского типа. Для монокристаллов с $x=0.027$ указанный переход не наблюдался, что соответствует сохранению металлического состояния в данной системе до самых низких температур.

3. Показано, что наиболее интенсивная вибрационная особенность в спектрах отражения при 1330 см^{-1} в монокристаллах $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ связана с плоскостными валентными колебаниями двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Получены значения периодического потенциала V , связанного со статической модуляцией молекулярных орбиталей. Сравнение этой величины для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом $x=0$ и $x=0.027$ и, соответственно, различными проводящими свойствами выявило зависимости периодического потенциала от усредненного заряда одной молекулы EDT.

4. Для кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ установлена сильная анизотропия спектров отражения, связанная с тем, что в их структуре проводящие положительно заряженные катионы-радикалы $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ формируют однонаправленные стопки. Для кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ анизотропия незначительна, что обусловлено наличием в структуре двух чередующихся независимых ортогональных подсистем таких стопок.

5. Особенности спектров $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$, связанные с электронно-колебательным взаимодействием и с электронными переходами внутри тримера на основе $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ успешно описаны количественно в рамках предложенной кластерной (тримерная) модели. Установлено, что положение широкого максимума в спектрах, определяемое величиной интеграла переноса, существенно зависит от взаиморасположения противоионов относительно молекул EDT проводящего слоя. Значение константы электронно-колебательного взаимодействия для плоскостного колебания двойной центральной $\text{C}=\text{C}$ связи молекулы EDT-TTF мало отличаются для этих двух соединений.

6. В спектрах группы кристаллов $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ в поляризации $E//c$ для температур 20–300 К в области частот 3500 см^{-1} обнаружен дополнительный широкий максимум, связанный с преобладанием

электронных переходов внутри димеров $(BEDT-TTF)_2^{+1e}$. На основе анализа интенсивности полос электронно-колебательного взаимодействия ($700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) для всего семейства таких кристаллов сделан вывод об участии в переносе заряда двух видов носителей: дырок, локализованных на кластерах из двух ортогональных димеров, и квазисвободных носителей.

Все научные результаты являются новыми на момент их получения и имеют фундаментальную и практическую значимость. Получен большой объём данных об оптических свойствах групп органических кристаллов с проводящими, сверхпроводящими и диэлектрическими свойствами, установлены особенности их электронных и электронно-колебательных спектров и предложена их связь со структурой кристаллов, в частности с характером кластеров, формируемых молекулами EDT. Практическая значимость работы заключается в изучении электронных и колебательных свойств квазидвумерных органических материалов с широким спектром свойств.

Высокая степень достоверности результатов обеспечивается систематическим подходом к изучению оптических свойств кристаллов и их анализом в рамках теоретических подходов. Обоснованность выводов и положений основана также не из непротиворечивости и согласии с имеющимися представлениями об оптических свойствах конденсированных сред.

Полученные результаты позволили соискателю сформулировать и защитить следующие положения:

1. В соединениях $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]$ оптическим методом обнаружен переход металл- диэлектрик пайерлсовского типа. Форма спектров отражения $R(\omega)$ ниже температуры перехода ($T=35\text{ K}$) существенно изменяется, что обусловлено появлением энергетической щели на уровне Ферми. Для монокристаллов $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{0.973}$ металлическое состояние сохраняется до самых низких температур и указанный переход не наблюдается. Модель

«фазовых фононов» адекватно описывает оптические функции монокристаллов группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ и позволяет определить энергетические параметры электронной системы и параметры вибрационных особенностей. Различие параметра Δ (ширина энергетической щели) для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом x и, соответственно, электропроводящими свойствами, связано с отличающейся величиной заряда молекулы EDT-TTF проводящего слоя.

2. В соединениях $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3$ перенос заряда в электрическом поле световой волны E возможен только вдоль стопок катион-радикалов. В кристаллах $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ незначительная анизотропия спектров $R(\omega)$ в проводящей плоскости обусловлена взаимно ортогональным направлением стопок молекул EDT-TTF в соседних проводящих слоях.

Кластерная (тримерная) модель позволяет количественно описать особенности оптических функций, связанные как с электронно-колебательным взаимодействием, так и с электронными переходами внутри кластера. Двойное различие энергии электронного перехода внутри тримера (параметр модели - t) у соединений с одинаковой структурой проводящего слоя связано с различным взаиморасположением противоионов (Hg_2Br_6 и $\text{Hg}(\text{SCN})_3$) относительно молекул EDT-TTF.

3. Перенос заряда для семейства кристаллов k - фазы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ осуществляется двумя видами носителей: локализованными на кластере из двух ортогональных димеров (тетрамер) дырками и квазисвободными носителями. Кластерная (тетрамерная) модель на основе гамильтониана Хаббарда для структур k -фазы позволяет количественно описать спектры оптической проводимости, получить параметры энергетической структуры и параметры электронно-колебательного взаимодействия кристаллов. В рамках модели показано, что экспериментально наблюдаемый в поляризации $E||c$ дополнительный максимум в области 3500 см^{-1} обусловлен переносом локализованного заряда внутри димера.

Основные результаты диссертации получены лично автором. Автор разрабатывал методологию экспериментальных исследований, лично и совместно с соавторами проводил экспериментальные исследования, анализировал и обрабатывал результаты экспериментов, активно участвовал в обсуждении результатов и теоретических моделей. Выбор направления исследований, постановка задачи, обсуждение результатов осуществлялись совместно с первым научным руководителем Р.М. Власовой (ныне покойной), а обсуждение результатов на завершающем этапе работы – с научным руководителем М.П. Волковым.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.3.8 - «физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 12, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

На заседании 22 мая 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Петрову Борису Владимировичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

Председатель

диссертационного совета

доктор физ.-мат. наук

Ю.Г. Кусраев

Ученый секретарь

диссертационного совета

PhD

А.М. Калашникова

22 мая 2025 г.