

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертационную работу Петрова Бориса Владимировича

«Оптические свойства низкоразмерных органических проводников на основе молекул EDT и BEDT», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.8 - физика конденсированного состояния

Актуальность работы. Гибкая электроника — одно из ключевых направлений современных технологий, объединяющее преимущества органических и печатных материалов с механической податливостью. Она применяется в гибких дисплеях, носимых датчиках, умной одежде, медицинских пластырях и свёртываемых солнечных батареях. Благодаря лёгкости, тонкости и устойчивости к деформациям такие устройства открывают новые возможности для интернета вещей, персонализированной медицины и мобильной электроники. Использование органических полупроводников и проводящих полимеров делает производство более дешёвым и экологичным по сравнению с традиционной кремниевой электроникой. Диссертационная работа Петрова Бориса Владимировича посвящена оптическим исследованиям структур, состоящих из линейных цепочек плоских органических молекул с развитой системой π -электронов, чередующихся с цепочками противоионов. Данные соединения являются органическими проводниками и полупроводниками и могут применяться для создания компонентов молекулярной электроники (органические полевые транзисторы (OFET), светодиоды (OLED), органические фотогальванические элементы (OPV)), сверхпроводников на основе органических соединений, материалов для хранения энергии (суперконденсаторы и органические батареи), хемосенсоров и биосенсоров. В научных публикациях имеются разрозненные данные об оптических свойствах проводников с подобной структурой, и лишь малая часть этих работ содержит в себе результаты оптических исследований. Для направленного синтеза перспективных катион-радикальных солей требуется знание базовых параметров электронной энергетической структуры, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий, которые могут быть определены посредством количественного анализа поляризованных спектров отражения в ИК области.

Научная новизна. В представленной диссертации представлены новые результаты о влиянии структуры квазидвумерных органических проводников на энергетические параметры их электронной системы, что позволит более эффективно подойти к выбору структурных мотивов синтезируемых низкоразмерных органических соединений, в том числе проводящих и сверхпроводящих соединений. Полученные Петровым Б.В. новые экспериментальные данные спектров отражения как в ИК области, так и видимой части спектра позволили впервые получить по соотношениям Крамерса-Кронига оптические функции соединений: а) группы кристаллов k -фазы $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br_xCl_{1-x}$ при различных поляризациях, б) группы кристаллов $(EDT-TTF)_3[Hg_2Br_6]$ и $(EDT-TTF)_3Hg(SCN)_3I_{0.5}(PhCl)_{0.5}$, и в) монокристаллов органических металлов $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{0.973}$ и $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]$. В работе сформулированы критерии применимости трех теоретических подходов, используемых для описания спектров оптического отражения указанных кристаллов. В зависимости от применяемой модели, с

высокой точностью получены наборы значений, определяющих энергетическую структуру исследуемых кристаллов. Даны объяснения сложным температурным зависимостям рассчитанных энергетических параметров моделей.

Практическая значимость. Для направленного синтеза перспективных катион-радикальных солей с целью разработки новых типов компонентов микроэлектроники требуется знание базовых параметров электронной энергетической структуры, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий. В диссертационной работе Петрова Б.В. подробно рассмотрены теоретические основы влияния структуры квазидвумерных органических проводников на энергетические параметры их электронной системы, и на основе наиболее подходящих теоретических моделей создано новое программное обеспечение с удобным графическим интерфейсом для анализа оптического отражения и оптических функций. Одним из важнейших преимуществ разработанного программного пакета является то, что он позволяет в режиме реального времени наблюдать совпадение экспериментальных и теоретических спектров при варьировании энергетических параметров изучаемых соединений. Приложение можно использовать для количественного анализа спектров оптического отражения множества молекулярных соединений, которым присуще электронно-колебательное взаимодействие. Данный программный продукт содержит алгоритмы трех наиболее известных модельных подходов (Друде, модель фазовых фононов, кластерная модель), а получаемые параметры моделей имеют значительно большую точность, чем в ранее применяемых методиках.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. **Во введении** раскрывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, ставятся задачи работы, формулируются научная новизна и практическая значимость представляемой работы. В конце главы изложены основные положения, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена обзору литературных данных о составе и кристаллической структуре изучаемых соединений на основе молекул BEDT-TTF и EDT-TTF, которые обладают различными электрическими свойствами. Упомянуты опубликованные результаты экспериментальных оптических исследований. В главе кратко изложены теоретические подходы, используемые в работе для интерпретации спектров отражения. **Вторая глава** раскрывает методику оптических исследований. В главе приведены оптические схемы используемых спектральных приборов и их характеристики. Описаны применяемые при обработке спектров оптического отражения методы сглаживания, приведены формулы экстраполяции и интерполяции спектров. Кратко перечислены численные методы, используемые в расчетах теоретических спектров. **Третья глава** посвящена оптическим исследованиям квазиодномерных соединений $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$, сравнительному анализу их свойств и полученных значений энергетических параметров моделей Друде и «фазовых фононов». Четвертая глава содержит оптические исследования диэлектриков $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Структура проводящих слоев этих соединений состоит из стопок молекул EDT-TTF, а внутри стопок молекулы сгруппированы в тримеры и гексамеры. В пятой главе приведены результаты исследований оптических свойств соединений $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$. Эти

квазидвумерные соединения обладают как сверхпроводящими свойствами (k -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, $T_c = 11.6$ K), так и диэлектрическими ((BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl). В заключении перечислены основные результаты работы.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Петрова Б. В. основывается на большом числе полученных экспериментальных данных. Материалы выполненных исследований опубликованы в международных научных журналах, неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Замечания и рекомендации по диссертации:

1. В главе 3 диссертации говорится о фазовом переходе металл-диэлектрик в соединениях (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] при $T < 35$ K. Этому переходу соответствует возникновение псевдощели на уровне энергии Ферми. В работе не раскрыто подробно, как появление этого энергетического зазора выражено в изменениях структуры спектров отражения, и в какой конкретно области частот?

2. Расчетные спектры во всех трех главах с высокой точностью описывают экспериментальные кривые, хотя используются теоретические модели с большим количеством переменных. В главе 3 указывается метод итерационных приближений, который позволил получить хорошее совпадение теории и эксперимента, но не раскрыта его суть.

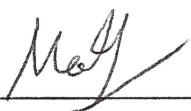
3. Имеется ряд замечаний к оформлению рисунков. В диссертации рисунки с подгонкой спектров (рис. 3.7, рис. 4.5, рис. 5.3) хоть и подчеркивают большой объем проделанных вычислений, но, на мой взгляд, перегружены. Количество спектров, одновременно отображаемых на одном рисунке, лучше сделать около четырех, например для двух соединений и двух характерных температур.

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают общую положительную оценку научного уровня работы и носят скорее рекомендательный характер. Диссертационная работа Петрова Б.В. представляет собой целостный научный труд. Автором диссертации, несомненно, достигнута поставленная в работе цель.

Считаю, что диссертационная работа Петрова Б.В. полностью удовлетворяет 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.

Официальный оппонент,
Мерещенко Андрей Сергеевич
доктор химических наук, специальность 02.00.09 - Химия высоких энергий
доцент кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения,
Институт Химии,
Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26.
Телефон: +79516775465
Электронная почта: a.mereshchenko@spbu.ru

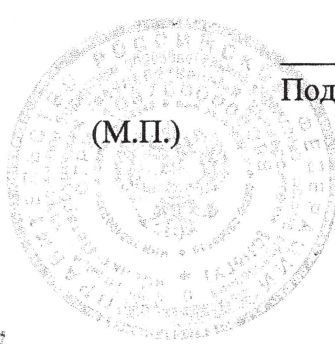
Я, Мерещенко А.С., согласен на включение моих персональных данных в документы,
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.


_____/Мерещенко А.С./
Подпись

«Подпись Мерещенко А.С. заверяю»

И.О. начальника отдела кадров №3

Санкт-Петербургского государственного университета


_____/Константинова И.И./
Подпись

(М.П.)



Дата

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>