

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание учёной степени доктора физико-математических наук Зайцева Владимира Борисовича на тему «Активные молекулярные системы на поверхности твердых тел» по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Интерес исследователей к физике процессов на границе твердого тела и адсорбированной системы органических молекул весьма высок благодаря развитию микро- и нанoeлектроники, а также молекулярной электроники. При построении структуры, состоящей из твердого тела и подсистемы из органических молекул, всегда возникает проблема интерфейса между двумя подсистемами. Активные органические молекулы используются для построения комбинированных систем и материалов, обладающих новыми оптическими и электронными свойствами. Как с фундаментальной, так и с практической точек зрения чрезвычайно интересно исследовать особенности взаимного влияния и взаимодействия органической и неорганической подсистем в таких комбинированных устройствах и материалах. В связи с этим новые экспериментальные исследования в этой области представляются **весьма актуальными**.

На решение указанных задач и направлена диссертационная работа В.Б. Зайцева. **Новизна** этой работы обусловлена установлением закономерностей электронно-колебательных и ионных процессов в различных низкоразмерных органических структурах на поверхности полупроводников и диэлектриков. В работе показана взаимосвязь этих процессов в поверхностной фазе и их влияние на свойства получаемых структур в разных вариантах – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев, а также при структурных перестройках и фазовых переходах в сверхтонких органических слоях.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, 299 страниц основного текста с 179-ю рисунками и 15-ю таблицами, список цитированной литературы включает в себя 549 библиографических ссылок, включая публикации автора.

**Во введении** представлены актуальность темы диссертации, цели работы и решаемые задачи, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, выносимые на защиту положения, сведения об апробации работы и личном вкладе автора.

**В первой главе** приведен краткий обзор литературных сведений о дефектах на поверхности полупроводниковых структур, способных захватывать носители заряда. Обсуждены закономерности фотосенсибилизации электронных процессов в системах с такими дефектами с помощью молекул органических красителей. Далее кратко изложены литературные данные об особенностях протекания электронных процессов в низкоразмерных полупроводниковых структурах. Изложены результаты проведенных автором исследований наночастиц и наноструктур, взаимодействующих с окружающими органическими молекулами и полимерными матрицами. По мере уменьшения размеров наночастиц и повышения в них удельного количества поверхностных атомов растет влияние на электронные процессы в наночастицах ближайшего молекулярного окружения. Продемонстрировано также влияние заряженных дефектов на поверхности монокристаллических полупроводников, наноструктур кремния и оксидных полупроводников на люминесценцию адсорбированных молекул красителей. Обсуждены результаты исследования возможности использования энергии фотовозбужденных молекул красителей для стимулирования более сложных эффектов, таких, как фазовые переходы. Для этого рассмотрены две значительно отличающиеся друг от друга системы – диоксид ванадия (в котором наблюдается фазовый переход (ФП) I рода полупроводник–металл) и сверхтонкие пленки полимерного материала поливинилиденфторида (ПВДФ, в котором существует сегнетоэлектрический ФП I рода). Автору **впервые** удалось через электронную подсистему фотосенсибилизировать с помощью адсорбированных молекул красителя указанные фазовые превращения. Во второй части первой главы рассмотрены вопросы **практического применения** фотосенсибилизации электронных переходов в полупроводниках с помощью молекул красителей для создания селективных полупроводниковых сенсоров. Добиться высокой селективности (включая разделение молекул отличающихся только изотопным составом) автору удалось за счет использования резонансного переноса

колебательной энергии в адсорбционной фазе от красителя на молекулы с близким набором колебательных мод.

**Во второй главе** сначала приведены сведения из литературы, о протонных процессах на поверхности полупроводников и диэлектриков. Представлены оригинальные результаты автора о фотосенсибилизации подвижности протонов на поверхности диэлектрика с помощью переноса энергии от фотовозбужденных молекул органических красителей. Это создает связку с материалом первой главы. Далее приведены результаты исследования взаимодействия с поверхностью полупроводников и диэлектриков адсорбированных органических молекул нафтолов, способных обмениваться протонами с поверхностной фазой. Проведенные измерения люминесценции нафтолов свидетельствуют о существенных отличиях диссоциации нафтолов в адсорбированном состоянии по сравнению с растворами и о значительном влиянии состояния поверхности (в том числе полупроводников) на процесс диссоциации. Данные результаты были дополнены электрофизическими измерениями. Это позволило обнаружить фотостимулированную протонную проводимость на поверхности диэлектрика, а также исследовать взаимодействие фотогенерированных протонов со всеми группами электронных состояний на поверхности полупроводников. Результаты измерений свидетельствуют, что адсорбированные активные фотохромные молекулы нафтолов являются удобными модельными молекулами-зондами, позволяющими исследовать взаимосвязь протонных и электронных процессов в структурах полупроводник-диэлектрик. Измерения позволили показать, что протонные процессы, генерируемые как собственными, так и сторонними протонодонорными центрами, тесно взаимосвязаны с электронными процессами в полупроводнике.

**Третья глава** посвящена развитию метода люминесцентных молекулярных зондов для исследования поверхности полупроводников и диэлектриков, а также тонких пленок. Наиболее чувствительными к состоянию поверхности параметрами зондов являются интенсивность флуоресценции, положение и форма спектральных кривых, степень поляризации люминесценции, а также изменение степени димеризации молекул-зондов. Приведены экспериментальные данные и результаты

квантовохимических модельных расчетов штарковских сдвигов электронного спектра молекул. Проведено сравнение результатов эксперимента и расчетов. Доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных молекул вызваны неоднородными локальными полями заряженных поверхностных состояний. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает с увеличением расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстоянии  $\approx 3$  нм. Далее приведены результаты автора по применению люминесцентных молекулярных зондов для визуализации неоднородностей и детального исследования поверхностей разной природы с изменяющейся степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок. Показана перспективность метода для таких исследований. В работе с помощью люминесцентных молекулярных зондов было изучено изменение неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионная имплантация, молекулярное наслаивание, перезарядка поверхностных дефектов, допороговое дефектообразование в полупроводниках, переполяризация сегнетоэлектрических пленок, структурные и фазовые переходы в подложке.

В четвертой главе представлены результаты исследований тонких упорядоченных слоев органических молекул, получаемых на поверхности полупроводников и диэлектриков по ленгмюровской технологии (ЛБ пленок). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что нанесение ЛБ пленок способно существенно влиять на электрофизические свойства поверхности полупроводников и это необходимо учитывать при использовании ЛБ пленок в микроэлектронике. Показано, что сверхтонкие пленки (до 10 нм) сразу после нанесения могут находиться в термодинамически неустойчивом состоянии, и их структура сильно зависит от взаимодействия их первых слоев с подложкой. На структуру и свойства пленок можно влиять с помощью заряжения поверхности подложки и отжига. Исследованы структурные и фазовые переходы в ЛБ пленках различной толщины. Показано, что практически все свойства сверхтонких (менее 20 нм) ЛБ пленок из сегнетоэлектрических, полупроводниковых, жидкокристаллических материалов (сополимера поливинилиденфторида, фталоцианинаванадила, паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутил-

цианоцинномата), а также протекание фазовых переходов в них заметно отличаются от наблюдаемых в более толстых пленках из тех же материалов. Новые свойства сверхтонких пленок и композитов на их основе с внедренными молекулами органических красителей позволяют эффективно использовать их в нано- и микроэлектронике и оптоэлектронике.

**В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.**

Научные положения, выдвинутые на защиту, представляются **обоснованными** и явились следствием корректности полученных экспериментальных результатов и их подробного и тщательного анализа. Основные результаты проведенных в рамках диссертационной работы исследований представляются **достоверными**. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием различных методов исследований и анализа, хорошей воспроизводимостью результатов измерений и согласием модельных расчетов и экспериментальных данных. Основные результаты были представлены на многих международных и российских конференциях. По материалам диссертации опубликовано 80 статей в отечественных и международных журналах и сборниках (из них 56 – в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности), три книги и получено 2 патента.

Среди результатов, полученных автором, - следует особо отметить доказательство возможности резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе на поверхности твердых тел и применение такого переноса для разработки селективных полупроводниковых газовых сенсоров. Кроме того, хочется отметить применение молекул фотокислот нафтолов для изучения протонных процессов на поверхности полупроводников и диэлектриков. Такие молекулы ранее применялись только в растворах. Большой интерес представляют подробная проработка метода люминесцентных молекулярных зондов и результаты его использования для исследования поверхности твердых тел и тонких пленок.

Автореферат достоверно отражает содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний.

1. В параграфе 1.1.2 приведены сведения о влиянии полимерной матрицы на оптические и электронные свойства нанопластинок (так называемых квантовых ям) CdSe и нанопластинок типа ядро-оболочка CdSe/CdS. Однако представлена «довольно скромная» информация на эту тему. Было бы полезно осветить эту тему более подробно.
2. В параграфе 3.1 третьей главы диссертации показано, что максимум спектра флуоресценции кумарина-47 на незаряженной поверхности  $\text{GeS}_2$  расположен в области 465 нм (рис.3.5), а максимум спектра флуоресценции кумарина-47, адсорбированного на поверхности  $\text{Ge}_2\text{O}_3$  до заряжения ПЭС, расположен в области 480 нм (рис.3.1), т.е. наблюдается фиолетовый сдвиг сопоставимый по величине со сдвигом, возникающим при отрицательном заряде поверхности  $\text{GeS}_2$  (рис.3.5). С чем связан в этом случае наблюдаемый сдвиг и какую информацию можно получить из его направления (фиолетовое, красное) и величины.

3. В параграфе 3.2 третьей главы диссертации приводится, в частности, информация о влиянии гетерогенности поверхности на спектральные характеристики адсорбированных молекул. При этом указано, что для оценки неоднородности поверхности по спектральным характеристикам очень важно учитывать ориентационную релаксацию молекул на поверхности. Однако подробная информация об ориентационной релаксации приведена в первой главе, в параграфе 1.2. Представляется логичным, если эта информация была бы приведена в третьей главе.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на

соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Зайцев Владимир Борисович, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор с возложенными  
обязанностями заведующего кафедрой  
электроники твердого тела  
Санкт-Петербургского государственного  
Университета  
Барабан Александр Петрович

25.09.2023

Контактные данные:

тел.: 7(812)428-44-98, e-mail: [a.baraban@spbu.ru](mailto:a.baraban@spbu.ru)  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
01.04.10 – Физика полупроводников и диэлектриков

Адрес места работы:

198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворец  
Ульяновская, д.1 Санкт-Петербургский  
государственный Университет, физический факультет  
кафедра электроники твердого тела  
тел.: +7 (812) 363-62-20  
e-mail: [physics@spbu.ru](mailto:physics@spbu.ru) <mailto:a.baraban@spbu.ru>