

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»

Диссертация Зайцева Владимира Борисовича посвящена изучению взаимного влияния поверхности твердого тела и адсорбированных систем активных органических молекул – молекул, способных обмениваться с поверхностью энергией или заряженными частицами (электронами, ионами), а также молекул органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов. Все эти типы объектов являются перспективными для применения в современной микро- и нанoeлектронике. Это определяет актуальность диссертационного исследования. Работа Зайцева В. Б. может представлять практическую значимость для ряда направлений связанных с разработкой высокоселективных газовых сенсоров, методов исследования поверхности твердых тел и тонких пленок, а также создания новых органических материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микро- и молекулярной электроники.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включая отдельный список научных публикаций автора, процитированных в работе.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов. Приведена информация о методологии и методах, использованных в работе. Представлены выносимые на защиту научные положения, описана степень достоверности результатов и их апробация, охарактеризован личный вклад автора:

Первая глава посвящена исследованию электронных и вибронных процессов в системах с фотовозбужденными органическими молекулами на

поверхности полупроводников и диэлектриков. Продемонстрирована фотосенсибилизация широкого круга явлений (включая фазовые переходы) на поверхности твердых тел и в тонких пленках за счет переноса энергии от фотовозбужденных молекул. Показано обратное влияние заряженных дефектов на поверхности полупроводников и наноструктур кремния и оксидных полупроводников на люминесценцию адсорбированных молекул красителей. Интенсивный перенос энергии от молекул в полупроводник приводит в первую очередь, к заметному тушению флуоресценции красителя, а также к уширению спектров флуоресценции. Исследованы особенности электронно-колебательных процессов в молекулах красителей, адсорбированных на поверхности полупроводников по сравнению с диэлектриками и растворами. Предложен оригинальный способ создания селективных полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей. Способ основан на использовании резонансной передачи колебательной энергии от молекул красителей в адсорбционной фазе на поверхности полупроводников.

Вторая глава посвящена исследованию взаимодействия с поверхностью полупроводников и диэлектриков адсорбированных активных фотохромных органических молекул, способных обмениваться протонами с поверхностной фазой. Ионные, в том числе протонные, процессы играют важную роль во многих поверхностных явлениях в твердых телах. Обнаружена и исследована фотосенсибилизация собственной протонной проводимости на поверхности кварца за счет передачи колебательной энергии от адсорбированных молекул органических красителей. Показаны особенности диссоциации адсорбированных молекул органических фотокислот (нафтолов) по сравнению с раствором. Поведение таких молекул ранее исследовалось только в растворах. В настоящей работе обнаружено, что депротонизация указанных молекул в поверхностных фазах может протекать в темноте и резко активизируется при освещении и при возбуждении электронной подсистемы полупроводника. Далее обнаружено возникновение

поверхностной протонной фотопроводимости при фотовозбуждении молекул нафтола и исследованы ее параметры в зависимости от состава адсорбционной фазы. Показано, что адсорбированные активные фотохромные молекулы нафтолов являются удобными модельными молекулами-зондами, позволяющими исследовать взаимосвязь протонных и электронных процессов в структурах полупроводник-диэлектрик.

В третьей главе обсуждаются результаты работ по исследованию влияния различных видов гетерогенности поверхностной фазы на люминесценцию молекул красителей. Основное внимание уделено усовершенствованию метода люминесцентных молекулярных зондов (ЛМЗ) для исследования поверхности твердого тела и тонких пленок. Большим преимуществом использования метода ЛМЗ, по сравнению с рентгеновскими и электронно-спектроскопическими методами, является его неразрушающий характер, что позволяет изучать довольно слабые эффекты в таких сложных системах, как тонкие органические пленки и поверхность полимеров. Показано, что 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. С помощью ЛМЗ в работе изучено изменение неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионной имплантации, молекулярном наслаивании, перезарядке поверхностных дефектов, допороговом дефектообразовании в полупроводниках, переполаризации сегнетоэлектрических пленок, структурных и фазовых переходах в подложке и др.

Четвертая глава посвящена результатам изучения взаимодействия поверхности полупроводников и диэлектриков с тонкими упорядоченными слоями органических молекул, получаемыми на поверхности по ленгмюровской технологии. В работе показано, что наличие на поверхности

пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) способно существенно влиять на электрофизические свойства поверхности полупроводников. С другой стороны, обнаружено, что структура сверхтонких (до 10 нм) ЛБ пленок сильно зависит от взаимодействия их первых слоев с подложкой, и на структуру и свойства пленок можно влиять с помощью заряжения поверхности подложки и отжигов. Продемонстрировано, что практически все свойства сверхтонких (толщиной менее 20 нм) ЛБ пленок из активных (сегнетоэлектрических, полупроводниковых, жидкокристаллических) материалов (ПВДФ/ТрФЭ, VOPc, ТДОБАМБЦЦ), а также протекание фазовых переходов в них заметно отличаются от наблюдаемых в более толстых пленках из тех же материалов, что связано с взаимодействием пленок с поверхностью твердого тела. В этой главе также показано, что свойства композитов на основе сверхтонких пленок с внедренными молекулами органических красителей позволяют эффективно использовать их в нано- и микроэлектронике, а также оптоэлектронике.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты диссертации Зайцева В. Б. являются оригинальными и актуальными. Результаты работы можно использовать в ряде технологических применений: разработке высокоселективных газовых сенсоров, методов исследования поверхности твердых тел и тонких пленок, а также при создании новых органических материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микро- и молекулярной электроники. Работа прошла апробацию на большом числе международных и российских конференций.

Представленная работа Зайцева В. Б. – это комплексное исследование важной проблемы определения взаимосвязи электронных, вибронных и ионных процессов в поверхностной фазе, и определению их влияния на свойства получаемых структур на разных стадиях генезиса молекулярной

пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев. Работа носит законченный, фундаментальный характер, а её результаты не вызывают сомнений с точки зрения научной новизны, значимости и обоснованности положений, выносимых на защиту.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеются замечания и пожелания:

1. В первой главе на рисунке 1.5а представлены зависимости ширины запрещенной зоны CdSe от толщины в растворе и в полимерной матрице. На графиках точки соответствуют дробному числу монослоев в пластинках. Однако в диссертации отсутствует необходимая интерпретация.

2. Формула (57) на стр. 258 является повторением формулы (38) на стр. 213, хотя и более развернутым.

3. В работе показано, как заряды на поверхности полупроводника влияют на упорядочение структуры первых слоёв, нанесённой на поверхность ленгмюровской плёнки. Представляется необходимым более детальное исследование этого важного направления.

4. В диссертации содержится описание развиваемого принципа селективного газового анализа и довольно обширная информация по газовым сенсорам. Было бы неплохо, опубликовать обзор или монографию, чтобы эта информация была бы доступна широкому кругу исследователей.

Указанные замечания не снижают общую высокую оценку работы. 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 В.Б. заслуживает присуждения
ученой степени доктора физико-математических наук по специальности
1.3.8. – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.
Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН)
доктор физико-математических наук, профессор
Трахтенберг Леонид Израйлевич

18.09 2023 г.

Адрес организации:

119991, Москва, ул. Косыгина, 4
телефон: +7 499 137-29-51,
электронная почта: icp@chph.ras.ru

Контактные данные:

тел.: 8(903)008-8535, e-mail: littrakh@gmail.com
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
01.04.17 «Химическая физика, горение и взрыв»

Адрес места работы:

119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4,
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.
Семенова РАН, Лаборатория функциональных нанокompозитов
Тел.: 8 (495) 939-7 hph.ras.ru

Подпись сотрудника
Н.Н. Семенова РАН
Ученый секретарь И

ельского центра химической физики им.
зверяю:

М.Н. Ларичев

2023 г.