

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Калимуллиной Луизы Раяновны
«Физико-химия потенциальных барьеров на границе раздела
металл/полиарилефталид», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы диссертации

В настоящее время полимеры широко применяются в различных областях науки, промышленного производства, сельского хозяйства и медицины. Колоссальное значение для науки и практического использования имеют сопряженные полимеры. Сопряженные полимеры обладают рядом преимуществ: они имеют простую химическую структуру, широко используются на практике, легко поддаются обработке, стабильны на воздухе, могут быть смешаны с другими полимерами для получения составов с заданной электропроводностью. К сожалению, подавляющее большинство сопряженных структур не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к приборам современной электроники. К недостаткам сопряженных полимеров относятся следующие: низкая электропроводность в невозбужденном состоянии, невозможность переработки некоторых видов полимеров, а, следовательно, очистки и характеристики, низкая подвижность и низкая концентрация носителей заряда, демонстрация низкой прочности и эластичности однокомпонентных материалов.

В тоже время существует обширный класс несопряженных полимеров, которые могут обеспечивать высокие технологические характеристики материалов: пленкообразующие свойства, хорошая растворимость, формуемость, высокая тепло- и термостойкость, химическая устойчивость к агрессивным средам, механические свойства (твердость, эластичность, прочность на растяжение, сжатие и изгиб), физико-химические свойства (гигроскопичность, влагопроницаемость, смачиваемость). Несмотря на отсутствие ряда подобных технологических проблем у несопряженных полимеров существует довольно важная проблема интерпретации их электронных свойств.

Среди несопряженных полимеров с уникальными свойствами можно выделить группу карбоновых полимеров – полиарилефталидов. Данные полимеры обладают высокой термо- и хемостойкостью, хорошей растворимостью в некоторых органических растворителях и хорошими пленкообразующими свойствами. Кроме того, в тонких пленках полиарилефталидов при инъекции носителей заряда из электродов было обнаружено множество эффектов, связанных с переключением проводимости пленок из низкопроводящего состояния в высокопроводящее. Электронное переключение может быть индуцировано давлением, электрическим полем, магнитным полем, изменением граничных условий на контакте металл-

полимер. Причем подавляющее большинство эффектов наблюдается в двух типах контактных систем: контакт металл/полимер/металл (полупроводник) и контакт трехмерного электрода с двумерной органической областью, при этом свойства подобных структур зависят как от параметров контактирующих металлов, так и от энергетических характеристик полимеров. Поэтому чрезвычайно актуальным является вопрос о том, как меняются параметры системы при изменении условий на границе раздела (изменение используемого полимера либо материала электрода).

Квантово-химические оценки энергетических параметров модельных систем полимеров исключительно важны, поскольку позволяют до проведения экспериментов оценить возможность применения конкретного полимера в определенной барьерной структуре. Поскольку полимеры являются чрезвычайно сложными объектами для квантово-химических расчетов, то возникает необходимость рационального упрощения расчетного метода и выбранной модели, а также применения достоверных упрощающих процедур, таких, как масштабирование со сдвигом результатов квантово-химических расчетов.

Актуальным является вопрос о влиянии окружающей среды на электрофизические параметры тонких пленок несопряженных полимеров в структуре металл/полимер/металл (полупроводник), поскольку процесс изготовления экспериментальных структур и большая часть опубликованных результатов измерений была получена на открытом воздухе при нормальных условиях.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается применением хорошо зарекомендовавших себя квантово-химических методов и программ, использованием стандартных экспериментальных методов и хорошим соответствием полученных результатов расчетов с экспериментальными данными и известными из литературы научными результатами.

Содержание диссертационной работы опубликовано в работах автора, а также апробировано на международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Основные научные результаты и их новизна

1. Показано влияние кислорода на проводимость пленок полидифениленфталида и возможность возникновения в полимере глубоких кислородных ловушек.

2. С использованием ряда экспериментальных структур с различными полимерами и контактирующими металлами показано, что величина потенциального барьера соответствует разности энергий уровня Ферми металла и эффективной работы выхода электрона из полимера.

3. Для ряда производных хинона предложено масштабирующее уравнение, позволяющее количественно оценить величину сродства молекулы к электрону.

4. Показано, что изменение электронных свойств вдоль границы раздела двух полимерных пленок определяется результирующим параметром Δ , зависящим от величины дипольного момента и его ориентации относительно плоскости поверхности и плотности размещения боковых групп на поверхности.

5. На основании проведенного квантово-химического анализа выявлены группы соединений, параметры которых могут быть наиболее чувствительными к различным внешним воздействиям.

Значимость основных результатов для науки и практики

Представленные в диссертационной работе результаты представляют научную и практическую значимость, поскольку позволяют прогнозировать и оценивать относительные изменения потенциальных барьеров в многослойных структурах на границе раздела металл/полимер при изменении вида металла или полимера, а также электронные свойства вдоль границ раздела полимер/полимер в зависимости от свойств полимера.

Содержание диссертационной работы

Общий объем диссертационной работы составляет 136 страниц, она включает в себя введение, три главы, заключение, выводы и список использованной литературы. В работе представлены 54 рисунка и 22 таблицы. Список литературы включает в себя 167 источников.

Во **введении** отражена актуальность темы, указаны цель и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимость, описана методология и методы исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена свойствам сопряженных и несопряженных полимеров. Подробно рассматриваются свойства такого сопряженного полимера, как полиацетилен, в частности увеличение проводимости полиацетилена на несколько порядков в случае допирования. Рассматривается ряд теоретических моделей, объясняющих свойства сопряженных полимеров, такие как солитонная модель, модель Су, Шриффера и Хигера (SSH), модель полярона Мотта и другие. Приведены примеры других электропроводящих сопряженных полимеров: полианилина, полипарафениленсульфида, полидиацетилена, полипиррола, полипарафениленвинилена, полипарафенилена, политиофена, полифлуорена и т.д. Отдельный параграф первой главы посвящен несопряженным полимерам и теоретическим моделям, описывающим электропроводящие свойства полимеров. Кроме того, проведен обзор работ, в которых проводились квантово-химические исследования полиариленфталидов.

В **параграфе 2.1 второй главы** перечислены основные свойства полиариленов, являющихся объектами исследования, их химическая

структура и схема экспериментальных образцов для измерения проводимости вдоль границы полимер-полимер и для измерения вольт-амперных характеристик.

В параграфе 2.2 описана методика проведения квантово-химических расчетов и экспериментов. В качестве основных экспериментальных методов в работе использовались методы анализа вольтамперных характеристик и спектроскопии оптического поглощения. Экспериментальные образцы были подготовлены с использованием методов центрифугирования и вакуумного термического напыления. Контроль качества полученных образцов осуществлялся с использованием методов атомно-силовой микроскопии, интерферометрии и сканирующей зондовой микроскопии.

В параграфе 2.3 проведена апробация расчетных методов, найдены зависимости линейного вида для оценки сродства к электрону с использованием расчетных значений энергий нижних вакантных орбиталей для производных хинона.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные в ходе выполнения работы.

В параграфе 3.1 описаны результаты изучения влияния азота, кислорода, углекислого газа, аргона и гелия на электропроводящие свойства тонких пленок полимерного диэлектрика. В качестве полимерного материала использовались пленки полидифениленфталаида. Экспериментальные образцы представляли собой многослойные пленочные структуры ИТО-Полидифениленфталаид-Сурьма, где ИТО – смесь окислов индия и олова. Измерения проводились в камере с регулируемой атмосферой. Были получены вольтамперные характеристики экспериментальной структуры в зависимости от давления в измерительной камере. Показано, что по мере уменьшения давления ток, протекающий через полимерную пленку, увеличивался от 3 до 5 раз. Подобное увеличение проводимости связано с уменьшением концентрации определенной компоненты воздушной смеси. Показана обратимость данного процесса: при увеличении давления путем напуска воздуха в вакуумную камеру величина тока уменьшалась до первоначального газа. В случае напуска инертного газа уменьшения проводимости с ростом давления не наблюдалось. Автором высказано предположение, что уменьшение электропроводности при наличии атмосферы может быть связано с возникновением ловушек, образованных комплексом полимера с кислородом. Результаты проведенных в работе квантово-химических расчетов подтверждают влияние кислорода на полидифениленфталаид и возможное возникновение глубоких кислородных ловушек в полимерной пленке.

В параграфе 3.2 проведено исследование влияния работы выхода электрона из электродов и энергетических параметров полимеров на электрофизические характеристики структуры металл/полимер/металл (полупроводник). Были изготовлены две серии экспериментальных структур: 1) медь/полимер/кремний, где в качестве полимера использовались полимеры класса полиариленов; 2) металл/полидифениленфталаид/кремний, где в

качестве металлов использовались медь, золото и алюминий. С использованием вольтамперных характеристик структуры медь/полимер/кремний была вычислена высота потенциального барьера на границе металл/полимер для каждого использованного в работе полимера. Кроме того, был проведен анализ влияния химической структуры полимеров на величину потенциального барьера путем теоретической оценки методами квантово-химического моделирования энергетических параметров модельных систем полимеров, а также исследованием спектров поглощения. Результаты проведенного анализа позволили сделать вывод, что химическая структура полимера и вид используемого металла влияют на величину потенциального барьера, причем потенциальный барьер определяется как разность энергии Ферми металла и работы выхода электрона из полимера.

В параграфе 3.3 проведено исследование влияния химической структуры полимеров на электрофизические свойства вдоль границы раздела полимер/полимер. На границе раздела двух полимерных пленок формируется высокопроводящая область, основным механизмом формирования которой является поверхностное упорядочение боковых фталидных групп. Спонтанная дипольная переориентация боковых фталидных групп поверхностных молекул полимерных пленок приводит к поверхностной поляризации, создающей благоприятные условия для переноса зарядов. Благодаря этому формируется локальное поле, величиной которого можно управлять путем изменения химической структуры используемых материалов. Величина поля поверхностной поляризации определяется параметром Δ , зависящим от геометрических и энергетических параметров полимеров. Таким образом, с помощью выбора подходящей химической структуры полимера можно изменять электронные свойства двумерной органической структуры в довольно широких диапазонах.

В параграфе 3.4 представлен квантово-химический анализ эффективности применения различных полиариленов в интерфейсных структурах. Проведены квантово-химические расчеты для 27 молекулярных структур, представляющих собой модельные системы полимеров класса полиариленов – полиариленфталидов, полиариленфталимидинов, полиариленсульфофталидов. Проведенный анализ полученных энергетических характеристик молекул позволил выявить параметры и конкретные соединения, которые могут быть наиболее управляемыми при помощи различных внешних воздействий.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Замечания по диссертационной работе

1. Чем обусловлен выбор взаимного расположения молекул газов относительно модели мономера (дифенилфталида) при расчете комплекса, состоящего из этих молекул (параграф 3.1)?

2. Не в полной мере раскрыт физический смысл параметра « Δ » применительно к транспорту носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер (параграф 3.3).

3. Вывод, сделанный в параграфе 3.4, требует большего объема экспериментального материала в сравнении с приведенным в диссертации.

4. В тексте диссертации встречаются опечатки и ошибки редакторского характера, в частности на стр. 14 отсутствуют пробелы между словами, на стр. 56 пропущены слова в предложении, на стр. 57-59 некорректно оформлена таблица (заголовок и содержимое таблицы находятся на разных страницах), на стр. 61 и 66 подписи к рисунками расположены отдельно от рисунков и т.п.

5. Ряд библиографических ссылок оформлен не в соответствии с государственным стандартом ГОСТ Р 7.0.5-2008.

Однако сделанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинств диссертационной работы.

Публикации, отражающие основное содержание работы, и апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы изложены в 30 публикациях, 6 из которых входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК. Работа докладывалась и обсуждалась на международных, всероссийских и региональных научных конференциях и семинарах.

Заключение по диссертационной работе

Несмотря на перечисленные выше замечания, диссертационная работа Калимуллиной Луизы Раяновны «Физико-химия потенциальных барьеров на границе раздела металл/полиарилефталид» представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, выполненную на достаточно высоком научном уровне, в которой содержатся решения научных задач, имеющих теоретическую и практическую ценность для оценки применимости определенных полимеров в барьерных структурах разного вида.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Л.Р. Калимуллиной «Физико-химия потенциальных барьеров на границе раздела металл/полиарилефталид» является завершённой научно-квалификационной работой и соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Калимуллина Луиза Раяновна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Я, Михайлова Татьяна Анатольевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Михайлова Татьяна Анатольевна

Кандидат физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

доцент кафедры математического моделирования Стерлитамакского филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Адрес: 453103, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, проспект Ленина, 49.

Тел.: +7-986-703-09-00

Электронная почта: T.A.Mihailova@yandex.ru

«27» декабря 2019 года

Михайлова Т.А.

