

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук



Бадамшина Э.Р.

2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии**

Российской академии наук

**142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1,
адрес сайта <http://www.icp.ac.ru>**

Диссертация «Разработка полевых транзисторов на основе малотоксичных органических полупроводниковых материалов» выполнена в Лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины Отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Кузнецова Лидия Ильинична является выпускницей МИРЭА — Российского технологического университета (ранее Московская государственная академия тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова). По окончании обучения в 2006 году ей присуждена квалификация инженер по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров». С 2014 по 2022 год обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ранее ИПХФ РАН).

Документ о сдаче кандидатских экзаменов выдан в 2022 году в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре

проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ранее ИПХФ РАН).

В настоящее время Кузнецова Л. И. работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ранее ИПХФ РАН), Отдел кинетики и катализа, Группа молекулярной и гибридной электроники Комплекса лабораторий функциональных органических и гибридных материалов в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – Трошин Павел Анатольевич, кандидат химических наук, заведующий Комплексом лабораторий функциональных органических и гибридных материалов Отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Кузнецовой Л.И. посвящена актуальной теме современного материаловедения – поиску и исследованию малотоксичных органических полупроводниковых материалов для биосовместимой электроники, а также изучению влияния супрамолекулярного упорядочения молекул в тонких пленках на характеристики их работы в органических полевых транзисторах.

В диссертационной работе решались следующие основные задачи:

- Систематическое исследование влияния термического отжига тонких пленок различных перилендиимидов на характеристики органических полевых транзисторов;
- Исследование электронных и физико-химических свойств, а также электрических характеристик группы производных индиго, содержащих электроноакцепторные заместители или расширенную π -электронную систему;
- Изучение супрамолекулярного упорядочения молекул индиго и его производных в кристаллах и тонких пленках вблизи границы с диэлектрическими материалами различной природы;
- Исследование эксплуатационной стабильности полевых транзисторов на основе различных производных индиго на воздухе;
- Оценка перспектив создания газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов с лучшими из изученных полупроводниковых материалов.

Актуальность темы

В современном быстроразвивающемся мире экологическим аспектам производства отводится важная роль. Разрабатываются новые материалы с улучшенными свойствами. Развитие органической электроники привело к заметному улучшению характеристик органических полевых транзисторов (ОПТ), солнечных батарей, светодиодов и т. д. Благодаря свойству биосовместимости органических материалов, разрабатываются такие продукты как имплантаты, биосенсоры и новое поколение медицинских инструментов. На сегодняшний день большинство потенциальных биоразлагаемых/биосовместимых полупроводников представляют собой пигменты и красители. Благодаря химической функционализации натуральных красителей можно заметно улучшить их полупроводниковые свойства. Производные перилендиимидов (ПДИ) и производные индиго являются одними из наиболее перспективных биосовместимых полупроводников, и они активно исследуются во всем мире. Однако такие исследования не унифицированы, что сильно затрудняет сравнение полученных результатов.

В связи с необходимостью разработки малотоксичных и экологически безопасных органических полупроводниковых материалов для молекулярной электроники, особую важность приобретает проведение систематического исследования, которое позволит выявить закономерности между молекулярным строением полупроводниковых материалов, их супрамолекулярным упорядочением в пленках, электрическими характеристиками и атмосферной стабильностью в ОПТ.

Наиболее существенные результаты, полученные соискателем

1. Показано, что термический отжиг и длина алкильной цепи замещенных перилендиимидов являются ключевыми параметрами, позволяющими контролировать морфологию и кристаллическую структуру пленок, обеспечивая их эффективную работу в ОПТ.
2. Впервые показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул индиго в тонких пленках.
3. Систематическое исследование 19 производных индиго позволило установить корреляции между особенностями молекулярного строения соединений, их оптоэлектронными свойствами и электрическими характеристиками транзисторов, изготовленных на их основе.
4. Показано, что дибензо[*f*,*f'*]индиго линейного строения демонстрирует высокие подвижности носителей зарядов, сопоставимые с характеристиками часто

- используемых органических полупроводников. Установлена низкая токсичность дибензоиндиго на клетках человека, что делает его одним из наиболее перспективных органических полупроводников для биосовместимой электроники.
5. Разработаны чувствительные газовые сенсоры на основе ОПТ с дибензоиндиго в качестве полупроводникового материала.

Личный вклад автора

Вклад автора в диссертационную работу заключается в непосредственном участии в проведении анализа литературных данных, в планировании и проведении экспериментов, а также в анализе, обсуждении и оформлении полученных результатов. Автор выполнила работы по исследованию оптических свойств полупроводников в тонких пленках, термических свойств перилендиимидов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, изучению морфологии пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, изготовлению и характеристике транзисторов и хемосенсоров, а также по подготовке оксидных и полупроводниковых пленок для дальнейших исследований.

Синтез, характеристика и выращивание образцов монокристаллов производных индиго был выполнен И. В. Климович (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Синтез производных перилендиимидов был выполнен А. В. Мумятовым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Синтез отдельных соединений был выполнен А. В. Жиленковым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Эксперименты по широкоуголовому рентгеновскому рассеянию в скользящем пучке и анализ полученных данных были проведены к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и А. А. Пирязевым (МГУ им. М. В. Ломоносова). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов производных индиго был проведен д.х.н. С. И. Трояновым (МГУ им. М. В. Ломоносова) и д.х.н. К. А. Лысенко (МГУ им. М. В. Ломоносова). Электрохимические исследования соединений были осуществлены к.х.н. Д. В. Новиковым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и к.х.н. Л. А. Фроловой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Получение микрофотографий поверхности образцов и элементный анализ образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии были проведены к.ф.-м.н. Н. Н. Дремовой (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование поверхности диэлектриков с помощью кельвин-зондовой силовой микроскопии было проведено к.х.н. С. Ю. Лучкиным (Сколтех), методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии к.ф.-м.н. И. С. Жидковым (УрФУ им. Б. Н. Ельцина), д.ф.-м.н. Э. З. Курмаевым (ИФМ УрО РАН). Исследование токсичности дибензоиндиго было проведено к.б.н. Е. С. Ершовой, В. А. Сергеевой, к.б.н. В. Ю. Табаковой и д.б.н. С. В. Костюк (Медико-генетический научный центр имени академика Н. П. Бочкова).

Степень достоверности полученных результатов

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с использованием комплекса современных физико-химических методов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических и биологических методов исследования. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях:

4-ая международная осенняя школа по органической электронике (IFSOE-2018), Москва, Россия, 2018; 13-ая международная конференция по органической электронике (ICOE-2017), Санкт-Петербург, Россия, 2017; Конкурс научных работ им. С. М. Батурина (г. Черноголовка, 2015 г.); Объединенная конференция по энергетике MRS-EMRS, Лилль, Франция, 2014; XII Международная конференция по наноструктурированным материалам (NANO 2014); Международная осенняя школа по органической электронике (IFSOE-2014), Москва, 2014; Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике / применению и технологии лазеров (ICONO/LAT-2013), Москва, 2013; XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров: «Олигомеры 2013», Ярославль, 2013г.

Степень новизны полученных результатов

На примере серии замещенных перилендиимидов с разной длиной алкильных цепей экспериментально показано, что оптимальные температуры отжига тонких пленок ПДИ расположены вблизи их фазовых переходов. Обнаружена корреляция между максимальными подвижностями носителей зарядов в ОПТ и изменением энтальпии, соответствующей фазовому переходу.

Впервые доказана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул индиго в прилежащих слоях полупроводникового материала в ОПТ и приводящего к формированию новой полиморфной формы индиго.

Показано, что направленная химическая функционализация молекулы индиго, заключающаяся в понижении уровня низшей свободной молекулярной орбитали, позволяет получать новые полупроводниковые материалы (5,5',6,6'-тетрафториндиго, 6,6'-бис(трифторметил)индиго), которые обеспечивают стабильную работу ОПТ на воздухе в течение более чем 2-х месяцев.

Впервые выявлена фундаментальная взаимосвязь между молекулярным строением серии производных индиго, кристаллической структурой их тонких пленок и их электрическими характеристиками в ОПТ. Химическая функционализация молекулы

индиго, заключающаяся в расширении его π -электронной системы, позволила разработать принципиально новый материал, дибензо[1'f]индиго, который ввиду своих хороших зарядово-транспортных свойств, эксплуатационной стабильности, и низкой токсичности имеет большие перспективы практического использования в биосовместимой органической электронике.

Практическая значимость и ценность работ соискателя

Предложен новый электролит на основе аминокислоты лейцина, позволяющий нивелировать гистерезис в характеристиках ОПТ, который возникает из-за включения примесей электролита (лимонной кислоты) в электрохимически выращенных пленках диэлектрика на основе оксида алюминия.

Найденные корреляции между электрическими характеристиками ОПТ на основе перилендиимидов и энтальпиями их фазовых переходов позволяют вести высокопроизводительный скрининг широкого спектра полупроводниковых материалов с помощью простых измерений термических свойств.

Показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул в прилежащих слоях полупроводникового материала. Найденны фундаментальные взаимосвязи между молекулярным строением производных индиго, их электронными и физико-химическими свойствами, а также электрическими характеристиками полевых транзисторов, изготовленных на их основе. Показано, что основным параметром является угол наклона молекул индигоидов в формируемых ими колончатых структурах. При малых углах наклона достигается эффективное перекрывание π -орбиталей соседних молекул, что обеспечивает эффективный транспорт носителей зарядов в канале транзисторов.

Разработаны ОПТ на основе дибензоиндиго, которые показали электрические характеристики, соизмеримые с лучшими органическими полупроводниками р-типа. Относительно легкий синтез дибензоиндиго, низкая токсичность и высокая атмосферная и фотохимическая стабильность ОПТ на его основе свидетельствуют о перспективах использования этого материала для создания стабильных и биосовместимых устройств органической электроники. Разработанный газовый хемосенсор на основе дибензоиндиго, показал высокую чувствительность устройства по отношению к аммиаку в малых концентрациях (100 ppm) и быстрый отклик устройства (менее 10 секунд).

Таким образом, результаты, полученные в данной диссертационной работе, могут быть использованы в разработках биосовместимой органической электроники, а также в создании перспективных хемосенсоров, в том числе электронного носа.

Полнота изложения результатов в работах, опубликованных автором

По материалам работы опубликовано 7 статей в международных научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, и подготовлены тезисы 7 докладов на конференциях.

Статьи:

1. Klimovich, I.V. Novel functionalized indigo derivatives for organic electronics / I.V. Klimovich, A.V. Zhilenkov, **L.I. Kuznetsova**, L.A. Frolova, O.R. Yamilova, S.I. Troyanov, K.A. Lyssenko, P.A. Troshin // *Dyes Pigm.*, 2021. – V. 186. – P. 108966.
2. **Kuznetsova L.I.** Disubstituted perylene diimides in organic field-effect transistors: Effect of the alkyl side chains and thermal annealing on the device performance / L.I. Kuznetsova, A.A. Piryazev, D.V. Anokhin, A.V. Mumyatov, D.K. Susarova, D.A. Ivanov, P.A. Troshin // *Org. Electron.* – 2018. – V. 58. – P. 257-262.
3. **Leshanskaya L.I. (L. I. Kuznetsova)**, Towards understanding the origin of the hysteresis effects and threshold voltage shift in organic field-effect transistors based on the electrochemically grown AlO_x dielectric / L.I. Leshanskaya(L. I. Kuznetsova), N.N. Dremova, S.Yu. Luchkin, I.S. Zhidkov, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *Thin Solid Films.* – 2018. – V. 649. – P. 7-11.
4. **Leshanskaya L.I. (L. I. Kuznetsova)**, Dibenzoindigo: A Nature-Inspired Biocompatible Semiconductor Material for Sustainable Organic Electronics / L.I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova), I.V. Klimovich, D.D. Dashitsyrenova, L.A. Frolova, E.S. Ershova, V.A. Sergeeva, V.Yu. Tabakov, S.V. Kostyuk, K.A. Lyssenko, P.A. Troshin // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – P. 1601033.
5. Klimovich, I.V. Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics / I.V. Klimovich, **L.I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova)**, S.I. Troyanov, D.V. Anokhin, D.V. Novikov, A.A. Piryazev, D.A. Ivanov, N.N. Dremova, P.A. Troshin // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – P. 7621-7631.
6. Anokhin, D.V. Towards understanding the behavior of indigo thin films in organic field-effect transistors: a template effect of the aliphatic hydrocarbon dielectric on the crystal structure and electrical performance of the semiconductor / D.V. Anokhin, **L.I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova)**, A.A. Piryazev, D.K. Susarova, N.N. Dremova, E.V. Shcheglov, D.A. Ivanov, V.F. Razumov, P.A. Troshin // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 7639-7641.
7. Mumyatov, A.V. Organic Field-effect Transistors based on Disubstituted Perylene Diimides: Effect of Alkyl Chains on the Device Performance / A.V. Mumyatov, **L.I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova)**, D.V. Anokhin, N.N. Dremova, P.A. Troshin // *Mendeleev Commun.* – 2014. – V. 24. – P. 306-307.

Тезисы докладов:

1. **L. I. Kuznetsova**, D. D. Dashitsyrenova, L. A. Frolova, P. A. Troshin. Impact of the semiconductor/dielectric interface modification on the performance of OFETs and memory devices. 4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE - 2018), 16-20 September 2018, Moscow Region, Russia (poster)
2. **L. I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, I. V. Klimovich, D. D. Dashitsyrenova, L. A. Frolova, E. S. Ershova, V. A. Sergeeva, V. Yu. Tabakov, S. V. Kostyuk, K. A. Lyssenko, P. A. Troshin, Dibenzoindigo: a new nature-inspired semiconductor material for biocompatible organic electronics, 13th International Conference on Organic Electronics – 2017(ICOE 2017), June 4-8, 2017, Saint-Petersburg, Russia, poster presentation, p.130
3. **L. I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, D. V. Anokhin, E. V. Sheglov, N. N. Dremova, D. K. Susarova, P. A. Troshin, Origin of the advanced charge transport properties of Indigo thin films: influence of the dielectric on the crystal structure of the semiconductor, Spring Meeting E-MRS, May 26-30, 2014, Lille, France, poster presentation
4. **L. I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova.)**, D. V. Anokhin, E. V. Sheglov, N. N. Dremova, D. K. Susarova, P. A. Troshin, Towards Understanding the Behavior of Indigo Thin Films in Organic Field-Effect Transistors: A Template Effect of the Aliphatic Hydrocarbon Dielectric on the Crystal Structure and Electrical Performance of the Semiconductor, XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014, Moscow, Russia, poster presentation
5. **L. I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova)**, I. V. Klimovich, D. V. Anokhin, S. I. Troyanov, A. V. Zhilenkov, D. V. Novikov, N. N. Dremova, P. A. Troshin, Functionalized indigoids as semiconductor materials for organic field-effect transistors, International Fall School on Organic Electronics, 2014, Moscow region, Russia
6. I. V. Klimovich, **L. I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, D. V. Novikov, D. V. Anokhin, Pavel A. Troshin. Design of Indigo-Based Semiconductor Materials for Organic Electronics, ICONO/LAT 2013, June 18-22, 2013, Moscow, Russia, poster presentation
7. **Лешанская Л.И. (Кузнецова Л.И.)**, Анохин Д.В., Щеглов Е.В., Дремова Н.Н., Сусарова Д.К., Трошин П.А. Органические полевые транзисторы на основе индиго: влияние природы диэлектрика на свойства полупроводника. Олигомеры 2013: XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Ярославль, 9-14 сентября 2013 г. Стендовый доклад. Сборник трудов, т. II, с. 147

Диссертационная работа Кузнецовой Л. И. является законченным научным исследованием и удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Рассмотренная работа соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертационная работа «Разработка полевых транзисторов на основе малотоксичных органических полупроводниковых материалов» Кузнецовой Лидии Ильиничны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заключение принято на заседании секции № 2 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Присутствовало на заседании 27 человек.

Результаты голосования: «за» – 27 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 3 от 25 мая 2023 года.

Присутствовали: доктора химических наук: Шестаков А. Ф., Варламов В. Т., Конарев Д. В., Джабиев Т. С., Кирюхин Д.П.; кандидаты физико-математических наук Бабенко С.Д., Емельянов Н. А., Юдина А. В., Юданова Е.И., Кузнецов П.М.; кандидаты химических наук: Шульга Ю. М., Ефимов О. Н., Ткаченко Л. И., Жилиева Е. И., Трошин П. А., Фролова Л. А., Флакина А. М., Лобач А. С., Комиссарова Е. А., Баймуратова Г.Р., Джабиева З.М., Акбулатов А.Ф.; а также научные сотрудники: Мумятов А. В., Мартынов И. В., Устинова М. И., Миронова С. А., Озерова В.В.

Председатель секции № 2
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
д.х.н., профессор



Шестаков А. Ф.