

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата
химических наук Кузнецовой Лидии Ильиничны
на тему: «Разработка полевых транзисторов на основе малотоксичных
органических полупроводниковых материалов»
по специальности 1.4.4 – «физическая химия»

Диссертация Кузнецовой Л.И. посвящена исследованию малотоксичных органических полупроводниковых материалов для биосовместимой электроники и влиянию их супрамолекулярного упорядочения в тонких пленках на электрические характеристики органических полевых транзисторов на основе данных материалов. Выбор производных перилендиимида и индиго в качестве полупроводниковых материалов обусловлен их биосовместимостью, нетоксичностью, хорошими электрическими свойствами в составе органических полевых транзисторов (ОПТ), а также возможностью реализации амбиполярного транспорта заряда в полупроводниковых пленках на их основе. На момент постановки задач данной работы такие закономерности не были систематически описаны, а условия экспериментов по исследованию свойств указанных полупроводников, описанных в доступной литературе, значительно различались, что не позволяло сделать достоверных выводов о влиянии супрамолекулярной структуры на свойства ОПТ. При этом фундаментальная важность понимания зависимостей между химическим строением/структурой полупроводниковых материалов и их электрическими свойствами обусловлена широкими перспективами практического применения таких систем в качестве биосовместимых носимых электронных устройств, включая сенсоры различного назначения.

Для решения поставленных задач в работе был использован широкий спектр современных физических и физико-химических методов анализа, позволивших всесторонне изучить строение, структуру и свойства

представительного ряда производных перилендиимида и индиго, а также выявить значимые корреляции между ними.

Таким образом, **актуальность и практическая значимость** работы Л.И. Кузнецовой не вызывают сомнений. Все полученные диссертантом результаты являются **новыми**.

Диссертационная работа состоит из введения, трех основных глав: литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, а также заключения, приложений и списка цитируемой литературы (213 наименований). Она изложена на 152 страницах и содержит 60 рисунков и 16 таблиц.

Во **введении** сформулированы актуальность выбранной проблемы, цели и задачи работы, её научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный органическим полупроводникам и органическим полевым транзисторам на их основе: описана архитектура и принципы работы ОПТ, перечислены их основные характеристики, представлены примеры хемосенсоров на основе ОПТ. Во втором разделе систематизированы данные по электрическим свойствам ОПТ на основе органических, низкомолекулярных и полимерных полупроводников, а также рассмотрены перспективы использования биосовместимых / биоразлагаемых материалов на основе природных красителей в качестве полупроводников в устройствах биосовместимой электроники. В заключении сделаны выводы из обзора литературы, обоснованы цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена **Экспериментальной части** работы, в ней перечислены инструментальные методы исследования материалов, детально описана процедура оценки биосовместимости дибензо[f'f]индиго, приведены методы изготовления и характеристики органических полевых транзисторов, а также методика характеристики газовых сенсоров на основе ОПТ.

В Главе 3, **Результаты и их обсуждение**, состоящей из пяти основных разделов, представлены основные результаты диссертационной работы.

Первый раздел посвящен изучению природы гистерезиса на вольтамперных характеристиках органических полевых транзисторов с использованием оксида алюминия, полученного анодным окислением, в качестве диэлектрика. Показано, что пленки оксида алюминия, полученные анодным окислением металла, могут содержать примесные частицы, сорбирующиеся из электролита. Присутствие указанных частиц оказывает влияние на характеристики ОПТ, а именно приводит к появлению гистерезиса на вольтамперных характеристиках и смещению порогового напряжения, величина которых коррелирует с концентрацией используемого электролита. Предложен вариант нового электролитного состава на основе изолейцина / изолейцината калия, использование которого позволило практически полностью подавить гистерезис и избежать нежелательного сдвига порогового напряжения. Разработанный подход имеет существенную практическую значимость для изготовления высокоэффективных ОПТ для гибкой электроники, газовых хемосенсоров и др.

Второй раздел посвящен исследованию влияния алкильных заместителей и условий термического отжига пленок производных перилендиимидов на характеристики ОПТ на их основе. Рассмотрено влияние термического отжига тонких пленок перилендиимидов на их морфологию и кристаллическую структуру, а также электрические характеристики органических полевых транзисторов, предпринята попытка установления корреляций между энтальпией фазовых переходов перилендиимидов и электрическими характеристиками ОПТ. Показано, что термический отжиг и длина алкильной цепи замещенных перилендиимидов (ПДИ) являются ключевыми параметрами, позволяющими контролировать морфологию и кристаллическую структуру пленок, обеспечивая их

эффективную работу в ОПТ. Установлено, что оптимальные температуры отжига пленок ПДИ расположены вблизи их фазовых переходов.

В третьем разделе изучено влияние темплатного эффекта диэлектрика на кристаллическую структуру и электрические характеристики органического полупроводника индиго. С использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке показано, что органический диэлектрик может быть использован в качестве темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул индиго в тонких пленках, и индуцировать образование новой полиморфной формы индиго, особенности кристаллического строения которой обеспечивают повышение подвижности носителей заряда в пленке более чем на порядок.

Четвертый раздел посвящен влиянию химической функционализации органического полупроводника на электрические характеристики ОПТ. В рамках данного раздела изучены оптические и электрохимические свойства производных индиго в растворе и в тонких пленках, определено влияние заместителей в производных индиго на электрические характеристики и характер транспорта заряда в ОПТ, исследована морфология тонких пленок производных индиго и выявлено влияние полиморфизма производных индиго в кристаллах и в тонких пленках на электрические характеристики транзисторов на их основе, а также проведено исследование стабильности полевых транзисторов n-типа на основе галогензамещенных производных индиго.

На основании систематического исследования девятнадцати производных индиго, показано, что введение в структуру молекулы электронодефицитных заместителей приводит к улучшению транспорта электронов и ухудшению транспорта дырок. Продемонстрирована стабильная работа на воздухе ОПТ n-типа на основе производных индиго с повышенным сродством к электрону. Методами рентгеноструктурного анализа доказано,

что при малых углах наклона молекул в формируемых ими колончатых структурах достигается эффективное межмолекулярное перекрывание π -орбиталей, что обеспечивает хороший транспорт носителей заряда в канале ОПТ. В то же время для молекул, имеющих большие углы наклона, транспорт носителей зарядов затруднен.

В пятом разделе описана разработка функциональных производных индиго с расширенной π -электронной системой, изучены электрические характеристики таких производных индиго в ОПТ, а также проведено детальное исследование дибензо[f,f']индиго как перспективного материала для «зеленой электроники» и в составе газового хемосенсора на аммиак. Показано, что линейный дибензо[f,f']индиго демонстрирует подвижности носителей зарядов, сопоставимые с другими часто используемыми органическими полупроводниками: пентаценом, динафотиенотиофеном и фуллереном C₆₀, обладая при этом низкой токсичностью для эмбриональных клеток человека, что позволяет использовать его в устройствах биосовместимой электроники. Показана возможность изготовления ОПТ на основе дибензо[f,f']индиго с использованием биоразлагаемого пластика и бумаги в качестве подложек, а также возможность создания газовых сенсоров на аммиак, обладающих быстрым откликом и хорошим восстановлением.

Заключение содержит основные выводы по диссертационной работе и перспективы дальнейшей разработки темы. **Выводы** диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми.

К представленной диссертации можно сформулировать следующие замечания и пожелания:

1. Текст содержит довольно много опечаток, и, хотя на суть работы это не влияет, хотелось бы чуть большей аккуратности в оформлении результатов. Кроме того, ряд рисунков, например, рисунок 25 плохо читаемы: на термограммах ДСК PDI-ЕН, приведенных на данном рисунке, сложно отличить пики фазовых переходов от смещения базовой линии.

2. В Разделе 3.1. не приведено объяснение наблюдаемого эффекта снижения гистерезиса проходных характеристик ОПТ при снижении концентрации лимонной кислоты и переходе к изолейцину кроме загрязнения диэлектрика следами электролита. Кажется логичным рассмотреть наблюдаемый эффект с точки зрения количества ловушек носителей заряда, присутствующих на поверхности диэлектрика и происходящих как раз от остаточного загрязнения поверхности электролитом.

3. В Разделе 3.2.1. явно не хватает данных поляризационно-оптической микроскопии, которые позволили бы точнее идентифицировать изменения фазового состояния, наблюдаемые по данным ДСК.

4. В Разделе 3.2.4. скорее нужно рассматривать в качестве критерия не изменение энтальпии, а изменение свободной энергии Гиббса, поскольку только общая энергия учитывает энтропийную составляющую и лучше подходит для оценки упорядочения молекул в тонком слое.

5. В Разделе 3.5.3 удивляет постановка эксперимента с детектированием аммиака в атмосфере азота. Кажется логичным проводить газовые измерения в обычной атмосфере в присутствии кислорода воздуха, поскольку с практической точки зрения детектирование аммиака в азоте не будет востребовано, а судя по данным диссертации, ОПТ на основе дибензо[f'f']индиго демонстрируют устойчивую работу на воздухе.

Перечисленные вопросы и замечания никак не снижают общей очень высокой оценки диссертационной работы Кузнецовой Л.И. Полученные в работе результаты интересны, актуальны и имеют большое фундаментальное и прикладное значение, а выводы работы достоверны и хорошо обоснованы. Это подтверждается семью публикациями в ведущих научных журналах, входящих в базу данных Web of Science (Advanced Optical Materials, Journal of Materials Chemistry C, Organic Electronics и др.) на английском языке, а также семью докладами на российских и международных научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию текста диссертационной работы.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия», полностью удовлетворяет требованиям п. 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Кузнецова Лидия Ильинична, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник, лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

АГИНА Елена Валериевна



27 октября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: 7(495)3325847, e-mail: agina@ispm.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники
Тел.: 7(495)3325847; e-mail: agina@ispm.ru

Подпись сотрудника
ИСПМ РАН Е.В. Агиной удостоверяю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН
К.х.н.



Е.В. Гетманова
27.10.2023

