

УТВЕРЖДАЮ

ИО директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
чл.-корр. РАН Трифонов А.А.

27 октября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе КУЗНЕЦОВОЙ Лидии Ильиничны «Разработка полевых транзисторов на основе малотоксичных органических полупроводниковых материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Актуальность темы диссертационного исследования. В связи с нарастающими темпами потребления электронных гаджетов и развития таких направлений, как носимые сенсоры для мониторинга состояния организма и электронная кожа, актуальным становится использование в изготовлении устройств биосовместимых и биоразлагаемых компонентов. Органические полупроводники из класса индигоидных красителей и перилендиимидов являются перспективными материалами для создания органических полевых транзисторов и других устройств «зелёной электроники». Они биосовместимы и доступны в больших количествах, хотя уступают в подвижности носителей зарядов классическим полупроводникам (пентацену, фуллерену). Однако в литературе отсутствуют систематические исследования, позволяющие сделать вывод о влиянии строения молекул производных индиго и перилендиимида на их оптоэлектронные свойства, что затрудняет дизайн материалов с требуемыми свойствами. Диссертационная работа Кузнецовой Л.И., выполненная в группе молекулярной и гибридной электроники Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии

РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), посвящена такому исследованию влияния строения молекул малотоксичных органических проводников – производных перилендиимида и индиго – на оптоэлектронные свойства и эксплуатационные характеристики органических полевых транзисторов на их основе.

Структура и содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа (всего 150 стр.) включает список использованных сокращений, введение, обзор литературы (на 26 стр.), экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы (213 библиографических записей) и четыре приложения, содержащие результаты измерения подвижностей заряда для всех исследованных материалов, характеристики изготовленных на их основе органических полевых транзисторов и другую дополнительную информацию. Материал диссертации содержит 16 таблиц и 60 рисунков. Представленная автором диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объём диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам.

Во **введении** Кузнецова Л.И. обосновывает актуальность темы исследования, научную новизну работы, её теоретическую и практическую значимость, формулирует цель и задачи исследования, приводит положения, выносимые на защиту и список публикаций по работе, описывает методологию и методы исследования, степень достоверности и апробации результатов.

Литературный обзор состоит из трёх основных частей, в которых рассмотрены архитектура и принцип работы органических полевых транзисторов, хемосенсоры на их основе и различные классы органических полупроводников, в том числе биосовместимые. В обзоре систематизированы полученные к настоящему моменту данные о перспективах использования производных индиго и перилендиимида в качестве компонентов полупроводникового слоя биосовместимых органических транзисторов и

хемосенсоров. Таким образом, литературный обзор соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Кузнецовой Л.И. в данной области и дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Очевидно, что обзор позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы и оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

В экспериментальной части Кузнецова Л.И. подробно описывает реактивы, материалы, приборы и оборудование, используемые в работе, приводит методики изготовления и характеристики органических полевых транзисторов и хемосенсоров на их основе, методику оценки биосовместимости материалов.

При проведении собственных исследований по теме диссертации автором показано, что адсорбирующиеся из электролита примеси в пленках оксида алюминия, полученных анодным окислением металла, негативным образом сказываются на работе транзисторов. Разработан электролитный состав на основе изолейцина, позволивший подавить гистерезис в вольтамперных характеристиках и избежать нежелательного смещения порогового напряжения органических полевых транзисторов (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. Выявлена корреляция между максимальными подвижностями носителей зарядов и величинами энтальпии фазовых переходов ПДИ.

Впервые показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул

индиго в тонких пленках. Использование широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке показало, что углеводородные диэлектрики приводят к образованию новой полиморфной формы индиго, особенности кристаллического строения которой обеспечивают улучшение зарядово-транспортных характеристик более чем на порядок.

Систематическое исследование широкого ряда производных индиго позволило установить корреляции между особенностями молекулярного строения соединений, их оптоэлектронными свойствами и электрическими характеристиками транзисторов, изготовленных на их основе. В частности, введение в структуру индиго электронодефицитных заместителей (F , CF_3) приводит к улучшению электронного транспорта и снижает подвижность дырок. Показана возможность создания стабильных на воздухе ОПТ n-типа на основе производных индиго с повышенным сродством к электрону.

Установлена взаимосвязь между кристаллической структурой тонких пленок производных индиго и их электрическими характеристиками в ОПТ. Показано, что при малых углах наклона молекул в формируемых ими колончатых структурах достигается эффективное межмолекулярное перекрывание π -орбиталей, что обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда в канале транзисторов.

Показано, что дибензо[ff]индиго линейного строения демонстрирует высокие подвижности носителей зарядов, сопоставимые с характеристиками часто используемых органических полупроводников: пентацена, динафтотиенотиофена и фуллерена C_{60} . Установлена низкая токсичность дибензоиндиго на клетках человека, что делает его одним из наиболее перспективных органических полупроводников для биосовместимой электроники. Изготовлены полевые транзисторы на основе дибензоиндиго с использованием биоразлагаемого пластика и бумаги в качестве подложек.

Показана возможность создания газовых сенсоров для обнаружения аммиака на основе ОПТ с полупроводниковым слоем дибензоиндиго.

Выводы четко сформулированы, полностью отражают результаты работы и свидетельствуют о достижении поставленной в рамках работы цели.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертации Кузнецовой Л.И. и полностью соответствует диссертационной работе.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Из приведенной выше информации можно заключить, что в результате выполнения данной диссертационной работы исследован ряд ПДИ с разной длиной алкильной цепи и впервые установлена зависимость подвижности носителей заряда от энтальпии фазового перехода материалов. С помощью этой зависимости можно проводить быструю оценку потенциальных полупроводников для органических транзисторов по их термическим характеристикам.

Разработан новый способ получения чистого оксида алюминия путём анодного окисления металла с использованием аминокислоты изолейцина в качестве электролита. Применение этой технологии в изготовлении слоя диэлектрика для органических полевых транзисторов положительно повлияло на их характеристики и позволило избежать гистерезиса. Это технологическое достижение, без сомнения, обеспечивает практическую значимость работы наряду с другими научными результатами диссертационной работы.

Впервые продемонстрировано, что диэлектрик может влиять на упаковку молекул производных индиго в полупроводниковом слое и, как следствие, на электрические характеристики полевых транзисторов на их основе.

В качестве полупроводника для ОПТ впервые использован дибензоиндиго. Показано, что характеристики изготовленных ОПТ не уступают соответствующим характеристикам для ОПТ на основе классического

полупроводника пентацена. Продемонстрирована высокая стабильность разработанного материала на воздухе, его биосовместимость и возможность использования в газовом сенсоре на аммиак.

Достоверность основных положений и выводов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физических методов исследования и подтверждается воспроизводимостью данных. Свойства материалов и ОПТ были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей кельвин-зондовой микроскопии, атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии. Таким образом, достоверность полученных результатов не выражает сомнений.

Результаты работы были апробированы на восьми международных и российских конференциях. По теме диссертации автором работы опубликовано семь публикаций в рецензируемых научных журналах мирового уровня. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы. Выводы работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите, однако в присланном экземпляре диссертационной работы обнаружены недостатки, связанные с оформлением:

- 1) Таблица 1 на стр. 28: приведены данные для соединений, представленных на рисунке 12. Для некоторых соединений (например, M9) на рисунке в структуре обозначен R, но из подписи к рисунку («R – это H, алкил, алкилфенил или фторированный алкил») и информации в таблице непонятно, к какому конкретно

соединению относится приведённая информация. Рекомендуется в таблице обозначить R (например, M9, $R = CH_3$).

- 2) На стр.112 в описании эксперимента по исследованию отклика газового сенсора указана продолжительность продувок 30 сек. Однако, учитывая цену деления по оси абсцисс и подписи на рисунке 59б, иллюстрирующем результат эксперимента, можно сделать вывод, что продолжительность продувок составляла примерно 45 сек. Вероятно в описании присутствует опечатка.

При ознакомлении с предоставленной автором диссертационной работой также возникли следующие вопросы:

- 1) Почему в качестве альтернативы лимонной кислоте при анодном окислении алюминия выбран именно изолейцин? Исследовались ли другие аминокислоты и их соли в составе электролита для окисления?
- 2) Какое время составляет продолжительность работы газового сенсора на основе дибензо[f',f]индиго до его полной потери чувствительности к наличию аммиака в газовой смеси?
- 3) Каким образом протекает взаимодействие компонентов газового сенсора без рецепторного слоя с аммиаком (механизм отклика)? Есть ли предположения, что происходит с полупроводниковым слоем после сорбции аммиака и можно ли каким-то образом вернуть чувствительность сенсора в исходное состояние (например, прогреть сенсор в вакууме)?

Перечисленные выше замечания и вопросы не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления. В целом, диссертационная работа

Кузнецовой Л.И. является логически завершенной научно-квалификационной работой, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи.

Заключение по работе.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Разработка полевых транзисторов на основе малотоксичных органических полупроводниковых материалов» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), и другим требованиям ВАК. **Автор работы, Кузнецова Лидия Ильинична, без сомнения, заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.**

Отзыв подготовлен кандидатом химических наук (по специальности 02.00.04 – Физическая химия), научным сотрудником Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Алиевым Теймуром Мовлановичем и доктором химических наук (по специальности 02.00.04 – Физическая химия), ведущим научным сотрудником Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Айсиным Ринатом Равильевичем.

Отзыв рассмотрен и утвержден на научном семинаре лаборатории «Центр исследования строения молекул» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (протокол № 14 от 16 октября 2023 г).

Кандидат химических наук,
научный сотрудник
лаборатории «Центр исследования строения молекул»
ФГБУН ИНЭОС РАН



Алиев Теймур Мовланович

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории молекулярной спектроскопии
ФГБУН ИНЭОС РАН




Айсин Ринат Равильевич

Подпись к.х.н. Т.М. Алиева, д.х.н. Р.Р. Айсина заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



М П

/ Е. Н. Гулакова

«27» октября 2023 г.

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Институт
элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

e-mail: a.teimur1990@gmail.com (Т.М. Алиев)

aysin.rinat@gmail.com (Р.Р. Айсин)

тел.: +7 (499) 135-92-02

Сайт организации: <https://ineos.ac.ru>