

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Института проблем химической физики  
Российской академии наук (ИПХФ РАН)



Бадамшина Э. Р.

«12» января 2018 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Сизова Алексея Сергеевича «Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.06 - высокомолекулярные соединения.**

Диссертационная работа Сизова А. С. соответствует перспективному междисциплинарному направлению исследований – органической электронике. Разработка и систематическое исследование полупроводниковых материалов на основе органических соединений имеет значительные перспективы создания нового поколения технологий и устройств, имеющих большой потенциал практического внедрения. Среди преимуществ устройств органической электроники, открывающих для них принципиально новые области использования, можно отметить низкую стоимость и высокую эффективность их производства с использованием рулонных печатных (roll-to-roll) технологий, легкость, гибкость, оптическую прозрачность, возможность тонкой настройки свойств под конкретные приложения. Среди многочисленных групп органических полупроводниковых и диэлектрических материалов особый интерес представляют полимерные и олигомерные кремнийорганические соединения, поскольку они характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью в сочетании с обширными возможностями их химического дизайна, легкой масштабируемостью синтезов и возможностью их реализации в полупромышленных масштабах.

Новизна данной работы заключается в том, что автором впервые были использованы ленгмюровские методы для формирования упорядоченных монослойных полупроводниковых пленок в структуре органических полевых транзисторов. Созданы

высокоэффективные и стабильные на воздухе монослойные органические полевые транзисторы (SAM-FETs) с подвижностями носителей заряда до  $0,01 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  и отношением токов  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  до  $10^6$ , что близко к лучшим результатам, полученным на сегодняшний день для таких систем. В диссертационной работе было также впервые убедительно показано, что для эффективной работы полупроводникового монослоя в органических полевых транзисторах совершенно не обязательно формирование ковалентных связей с нижележащим диэлектрическим или буферным слоем. Этот результат открывает принципиально новые возможности в создании SAM-FETs и электронных схем на их основе. Можно также отметить, что большинство использованных в работе соединений являются новыми и были впервые опубликованы в последние 2-4 года.

Текст диссертационной работы Сизова А.С. построен классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 133 литературных источников. Работа изложена на 153 страницах и проиллюстрирована 85 рисунками и 6 таблицами.

Во введении автор подчеркивает актуальность области исследования, формулирует и обосновывает цели и задачи работы, а также выбор объектов исследования. Кратко обсуждает научную новизну работы, ее практическую значимость, положения, которые выносятся на защиту. В заключительной части введения приводится информация об апробации работы: автор имеет внушительный список из 8 публикаций по теме работы в ведущих российских и международных научных журналах, является соавтором заявки на международный патент и авторского свидетельства о регистрации прав на программу для ЭВМ. Кроме того, результаты работы докладывались и обсуждались на 9 международных школах и конференциях.

В литературном обзоре диссертации, включающем три основных раздела, представлен анализ современного состояния исследований самособирающихся функциональных полупроводниковых, адгезионных и барьерных слоев на основе органических соединений различного состава и строения. В первой части обзора автор обсуждает архитектуру органических полевых транзисторов (ОПТ), подходы к их изготовлению, методы и алгоритмы их корректной характеристики. Далее приводится детальный анализ различных групп полупроводниковых материалов для ОПТ, в том числе способных к самоупорядочению в виде монослоев на подложках. Во второй части обзора внимание уделено самособирающимся интерфейсным слоям, их функциям и влиянию, оказываемому на электрические характеристики ОПТ. В третьей части обсуждаются последние достижения в области создания самоорганизующихся барьерных слоев для органической электроники. Стоит отметить, что литературный обзор является обширным

(60 стр.) и в полной мере вводит читателя в текущее состояние исследований, непосредственно связанных с целью и задачами данной диссертационной работы.

В экспериментальной части детально описаны методы формирования самособирающихся монослоев на основе кремнийорганических полупроводниковых олигомеров, а также самособирающихся слоев алкоксисиланов и молекулярных силиказолей. Приведены использованные в работе методики изучения морфологии и структуры полученных слоев, а также методы оценки электрических, электромеханических, адгезионных и барьерных свойств. Указаны все использованные материалы и приборы.

Основные результаты диссертации изложены в главе «Результаты и их обсуждение», которая включает в себя три раздела. Первый раздел посвящен полупроводниковым монослоям на основе широкого ряда кремнийорганических соединений, изготовленных при помощи ленгмюровских методов. Приводятся результаты исследования структуры и морфологии таких монослоев и анализ их корреляций с электрическими характеристиками, полученными в транзисторах. Обсуждаются взаимосвязи между составом и строением материалов, условиями нанесения и обработки монослоев и характеристиками изготовленных на их основе органических полевых транзисторов. Нужно подчеркнуть, что в рамках данного исследования были получены полупроводниковые монослои, обладающие рекордными на момент написания работы величинами подвижности носителей заряда. Автор также последовательно изучил влияние различных методов дополнительной обработки слоев (выдерживание в парах растворителя, предварительная модификация подложки и др.) на их электрические свойства. Важным и весьма оригинальным результатом работы стало установление корреляции термодинамических характеристик сопряженного фрагмента в олигомерах с морфологией и электрическими свойствами полупроводникового монослоя на их основе.

Во втором разделе «Результатов и их обсуждения» описаны разработка и исследование морфологии и поверхностных свойств самособирающихся пленок на основе меркапто-, аминоалкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов, предназначенных для улучшения печатаемости проводящих серебряных чернил и повышения их адгезии к полимерной подложке. Важно отметить, что в данной работе впервые достигнуто 100% удержание высокопроводящих серебряных чернил на многократно деформируемой полимерной подложке за счет ее обработки кремнийорганическими модифицирующими агентами. Очевидно, полученный результат имеет большой потенциал практического использования.

Третий раздел посвящен разработке и исследованию барьерных покрытий с низкой газопроницаемостью для устройств органической электроники. В качестве основы для барьерных слоев был использован молекулярный силиказоль, способный сшиваться в единую монолитную структуру при обработке аммиаком. Автор обсуждает методы изготовления, морфологию и газопроницаемость полученных в работе барьерных слоев. Практическим результатом этой части работы стало создание барьерного покрытия, которое позволило увеличить время полного окисления кальция в 3 раза по сравнению с немодифицированной полимерной пленкой. С фундаментальной точки зрения, значительный интерес представляет установление поверхностных и структурных факторов, влияющих на газопроницаемость барьерных слоев.

Нельзя не отметить, что в результате выполнения диссертационной работы был создан программно-аппаратный комплекс, с помощью которого в полуавтоматическом режиме можно проводить испытания транзисторов с произвольной геометрией электродов и осуществлять объективную оценку их электрических свойств. По сути, в работе создано конкурентоспособное научное оборудование, реализующие перспективные инженерные решения и оснащенное уникальным программным обеспечением. Разработанный комплекс успешно тиражирован и на данный момент уже установлен в нескольких исследовательских лабораториях в различных научных учреждениях России.

Рецензируемая работа не лишена определенных недостатков, в числе которых можно отметить следующие:

1. В литературном обзоре диссертации отсутствуют данные о полупроводниковых моно- и бислоях на основе динафтогениотиофенов, для которых в 2016-2017 годах опубликованы новые рекордные значения подвижности носителей заряда, превосходящие  $\sim 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .
2. В работе часто используется термин «отжиг полупроводникового слоя в парах растворителя», тогда как по сути температурной обработке образцы не подвергаются. Они попросту выдерживаются в атмосфере, содержащей пары растворителя. Потому корректнее было бы писать «выдерживание полупроводникового слоя в парах растворителя».
3. На стр. 91 работы есть весьма спорное утверждение: «Стоит отметить, что при выдержке в воздушной атмосфере происходит медленное смещение порогового напряжения в область положительных значений (около 8 В за месяц хранения). Данный эффект может быть обусловлен сорбцией заряженных ионов в канал транзистора, что в свою очередь вызывает допирование полупроводникового слоя.» Что автор подразумевает под «сорбцией заряженных ионов»? Разве

бывают ионы незаряженные? Откуда они берутся в системе? Как «сорбция ионов» может вызывать допирование полупроводника? Кажется весьма вероятным, что при выдержке пленок на воздухе попросту происходит легирование полупроводника молекулярным кислородом. В результате, на молекуле олиготиофена локализуется положительный заряд, а в качестве противоиона выступают продукты деградации супероксид-аниона  $O_2^-$ . Этот механизм в полной мере объясняет наблюдаемый сдвиг порогового напряжения.

4. В тексте диссертации, как, впрочем, и в любой другой, встречаются опечатки.

Например:

- стр. 75, заголовок раздела 2.1.11 – «оптического калиевого теста» - речь идет о кальциевом тесте;
- стр. 78 «выдержку токе озона»;
- стр. 80 «проводилась на»;
- стр. 84 «перспективности методов Ленгмюра ля создания»;
- Стр. 89 «диперилена бис-имида» - явная вольность в названии химического соединения и т.д.

Есть также недочеты в тексте автореферата:

- на рисунке 1 есть «а», «б», «в», но они не расшифрованы в названии;
- в названии рисунка 9, наоборот, указаны «а», «б», «в», но на самом рисунке этих обозначений нет;
- название табл. 2 оказалось под таблицей, а для остальных таблиц оно приводится, как полагается, сверху;
- стр. 21 – «число молекул кальция в данный момент времени» - что имеется в виду под «молекулой кальция»?

Сделанные замечания носят скорее технический характер и не умаляют достоинства работы. Диссертационная работа Сизова А.С. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на хорошем экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, и, безусловно, имеет высокую научную и практическую значимость. Все основные выводы диссертации полностью подтверждены несколькими комплементарными экспериментальными методами.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы. Основные положения диссертации опубликованы в виде 8 статей в высокорейтинговых российских и международных научных журналах, прошли апробацию на престижных международных конференциях, подана 1 международная РСТ заявка на патент, получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Полученные в диссертационной работе

результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, активно работающих в области органической электроники (МГУ им. Ломоносова, ИПХФ РАН, ИВС РАН, ФТИ им. Иоффе РАН и др.).

Таким образом, диссертационная работа Сизова А.С. «Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники» представляет собой законченную научно квалификационную работу и по своей актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов и их практическому значению удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №824, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор, Сизов Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Кандидат химических наук,  
зав. Лабораторией функциональных  
материалов для электроники и медицины  
ИПХФ РАН

Трошин Павел Анатольевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем  
химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)  
Адрес: 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, пр. академика  
Семенова, 1

Тел.: +7 (495) 993-57-07

Эл. почта: [director@icp.ac.ru](mailto:director@icp.ac.ru)

Веб-сайт: [www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)

Подпись П.А. Трошина удостоверяю  
Ученый секретарь ИПХФ РАН,



д.х.н. Психа Борис Львович