

Отзыв
официального оппонента на диссертационную работу Сизова А.С.
"Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для
органической электроники",
представленную к защите на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Актуальность работы.

В настоящее время органическая электроника является бурно развивающейся междисциплинарной областью знания на стыке физики и химии. Практическую значимость развития органической электроники трудно переоценить. Так, в настоящее время наиболее перспективны с точки зрения коммерциализации разработки в области полимерной фотовольтаики, органических светодиодов, сенсоров на основе сопряженных полимеров, транзисторов на основе органических материалов.

Разработка полевых транзисторов на основе органических материалов – одно из ключевых и наиболее близких к коммерциализации направлений органической электроники. Успехи таких компаний, как Flexenable, PolyIc, Thin Film Electronics на пути коммерциализации устройств на основе органических полевых транзисторов говорят о большом потенциале этой технологии. Несмотря на коммерциализацию ряда прототипов, многое в этой области находится на стадии научных исследований.

В этой связи использование самособирающихся кремнийорганических слоев в качестве материалов канала полевого транзистора, равно как и в качестве усилителей адгезии серебрянных чернил для печатной электроники и в качестве герметиков устройств органической электроники, предложенные автором являются актуальными как с точки зрения развития технологии органических полевых транзисторов и печатной электроники, так и с научной точки зрения – представляя собой оригинальные подходы в химии и описывая новые материалы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и главы «Результаты и их обсуждение» содержащей 3 подраздела. Работа изложена на 150 страницах, содержит 85 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 133 наименований.

Во введении указаны актуальность направления исследований, цель, научная новизна и практическая значимость настоящей работы.

В Литературном Обзоре представлен достаточно подробный и хороший по написанию обзор литературы по теме диссертационной работы. Изложены сведения из истории создания и современное состояние химии самособирающихся функциональных полупроводниковых, адгезионных и барьерных слоев на основе органических соединений различного химического строения. Литературный обзор обширен по охвату и дает

детальное понимание уровня и современного состояния исследований в области самособирающихся слоев в применении как к органически полевым транзисторам, так и чернил для печати проводящих слоев и барьерных слоев, служащих для герметизирования устройств органической электроники.

Экспериментальная часть

В Экспериментальной части описаны методы изготовления самособирающихся монослоев на основе кремнийорганических полупроводниковых олигомеров, а также самособирающихся слоев алкоксисиланов, силоксанов и молекулярных силиказолей. Описаны использованные в работе методики изучения морфологии и структуры полученных слоев, а также методы оценки электрических, электромеханических, адгезионных и барьерных свойств.

Результаты и их обсуждение

Глава «Результаты и их обсуждение» состоит из трех разделов.

В первом разделе содержатся результаты собственно по созданию самособирающихся слоев для каналов полевых транзисторов на основе кремнийорганических полупроводниковых олигомеров - олиготиофенов, бензотиенобензотиофенов и бисфенилбитиофенов. Необходимо подчеркнуть, что данные материалы были применены впервые. Впервые также были получены и слои канала органических полевых транзисторов методами Ленгмюра-Блоджетт и методами Ленгмюра-Шеффера. Изучены параметры полученных полевых транзисторов в зависимости от длины алифатического хвоста молекул, собственно морфологии слоя, наличия или отсутствия ковалентной связи между материалом канала и материалом подзатворного диэлектрика. Все электрофизические свойства исследовались специально разработанным автором программно-аппаратным комплексом Probe Station.

Автор не только изготовил отдельные органические полевые транзисторы, но и микросхемы на их основе – «инвертер» и «осциллятор» и исследовал их свойства.

Показано, что химическая природа якорной группы очень незначительно влияет на морфологию и электрические свойства полупроводниковых монослоев сопряженных олигомеров. Исследованы зависимости полупроводниковых свойств от химического строения олигомера и методов изготовления слоев. Было показано отличие свойств и главное подвижности монослоев, имеющих доменную и однородную структуры.

Изготовленные транзисторы демонстрируют высокую стабильность, воспроизводимость характеристик и могут быть использованы для создания реальных устройств органической электроники. Хотелось бы еще раз отметить пионерский характер этой работы – новизна состоит как в материалах, использованных для изготовления слоев транзисторов, так и в

методах их получения – а именно Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.

Во втором разделе описываются работы по созданию интерфейсных слоев на основе кремнийорганических олигомеров с целью улучшения печатаемости проводящих серебряных наночернил. Исследовались различные модифицирующие агенты, такие как (3-меркаптопропил)триметоксисилан, (3-аминопропил)триметоксисилан и олиго(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан. В качестве полимерных подложек были использованы полиэтиленнафталат и полидиметилсилоксан.

Было показано, что применение промотеров адгезии позволяет кардинально улучшить адгезию серебрянных чернил к полимерным подложкам, что было продемонстрировано путем скотч-тестов. Промоутеры позволяют добиться практически 100% адгезии чернил к полимерной подложке.

Данная работа имеет безусловную ценность для печатной электроники, так как печать проводящих слоев на основе серебрянных чернил является одной из основных операций, применяемых при изготовлении устройств печатной и органической электроники, а адгезия чернил – ключевое свойство, способное ограничить применимость чернил при отсутствии адгезии.

Третий раздел диссертации посвящен самособирающимся кремнийорганическим барьерным покрытиям. Покрытия изготавливались на основе молекулярного силиказоля, являющегося формой кремнезема, способного находиться в растворенном виде в среде безводного растворителя в виде отдельных наночастиц. Последующее приготовление слоев путем сшивки частиц позволяет получать барьерные слои с газопроницаемостью, достаточной для использования при инкапсуляции некоторых устройств органической электроники таких как полевые транзисторы. Жидкостной метод нанесения покрытий является хорошей технологичной и дешевой альтернативой традиционным тонкопленочным методам изготовления барьерных покрытий.

Научная новизна работы определяется прежде всего описанной автором возможностью создания монослоевых органических транзисторов с использованием растворных методов, таких как метод Ленгмюра-Блоджетт и метод Ленгмюра-Шеффера а также новыми материалами, предложенными автором для этих слоев – олигомерами на основе хлорсилильных и силоксановых производных тиофенсодержащих олигомеров. Разработан ряд принципиально новых промоутеров адгезии серебрянных частиц к полимерной подложке. Также разработаны принципиально новые барьерные слои на основе силиказолей и определены факторы, определяющие гаопроницаемость таких слоев

Практическая значимость работы состоит в возможности использования полученных автором результатов для создания устройств органической

электроники. Так, созданные автором полевые органические транзисторы с довольно высокой подвижностью зарядов в канале могут быть использованы для создания целого ряда устройств, включая высокочувствительные газовые сенсоры. Повышение адгезии серебрянных чернил к полимерной подложке обладает несомненной практической пользой, так как печать проводников на основе серебра – одна из наиболее распространенных операций в печатной и органической электронике и улучшение адгезии чернил к пластиковой подложке – актуальная задача современной печатной технологии.

Создание барьерных слоев на основе силиказоля также обладает высокой практической значимостью ввиду необходимости герметизировать устройства органической электроники. Барьерные слои на основе силиказоля являются дешевой и более технологичной растворной альтернативой традиционным барьерным слоям, получаемым при помощи тонкопленочных технологий. По результатам работы получены 2 патента как российский так и международный (WPO).

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения – результаты опубликованы автором в 8 журналах с высоким импакт фактором а также докладывались на ведущих международных конференциях.

Однако, необходимо отметить следующие критические замечания:

В разделе 3.1.3, где обсуждаются полученные экспериментальные результаты зависимости подвижности носителей заряда от длины канала полевого транзистора в доменных и однородных ленточных пленках, приведенные зависимости измерены для разных диапазонов длин каналов, в то время как более корректно проводить оценку для одного фиксированного диапазона длин каналов.

Кроме того, в разделе 3.1.2, где приводятся данные о фазовом поведении исследованных дисилоксановых производных сопряженных олигомеров в блоке, в Таблице 2 отдельные ячейки таблицы переставлены друг относительно друга, по-видимому, в процессе редакторских правок текста работы.

В разделе 3.3, посвященном барьерным покрытиям, не представлены данные о газопроницаемости полислоистых инкапсулирующих слоев, в то время как известно, что на сегодняшний день именно такие покрытия демонстрируют наилучшие характеристики.

Все указанные замечания не затрагивают выводов, сделанных на основании представленных данных, а также основных выводов и защищаемых положений диссертационной работы.

Результаты диссертации опубликованы в восьми статьях в рецензируемых международных журналах, в том числе в таких международно признанных журналах как "Langmuir" и "Journal of Materials Chemistry", "Applied Physics Letters", "ACS Applied Materials and Interfaces",

были поданы две патентные заявки, результаты также представлены на многочисленных международных и всероссийских конференций.

Диссертация оценивалась в соответствии с требованиями "Положения о порядке присуждения ученых степеней". Кандидатская диссертация А.С. Сизова является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда актуальных задач, имеющих существенное значение в области органической электроники.

Диссертация Сизова А.С. является завершенной научно-квалификационной работой. Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения. Автореферат достаточно полно и адекватно отражает содержание диссертации.

Считаю, что по объему полученных результатов, их научной и практической значимости, актуальности проблем диссертация Сизова А.С. соответствует критериям, установленным Положением ВАК "О порядке присуждения ученых степеней" для кандидатских диссертаций, а ее автор Сизов Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Годовский Дмитрий Юльевич.

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Лаборатория физической химии полимеров,

Федеральное Государственное Учреждение Науки Институт
Элементоорганических Соединений им. А.Н.Несмеянова Российской
Академии Наук (ИНЭОС РАН),
Адрес: ул.Вавилова, д.28, 119991

Телефон: (499) 135-92-02

Электронная почта: larina@ineos.ac.ru

Адрес в интернете: www.ineos.ac.ru

25.12.2017

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

