

Отзыв официального оппонента о диссертации

Сизова Алексея Сергеевича

«Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа А. С. Сизова посвящена актуальному, быстро развивающемуся направлению – разработка материалов для органической электроники. В работе рассмотрена возможность использования олиго- и полимерных кремнийорганических соединений для решения ряда задач: 1. Создание самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ); 2. Модификаторов поверхности для печати проводящих контактов и дорожек; 3. Барьерных материалов для инкапсулирования, защиты активных слоев от воздействия окружающей среды.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования разработанных материалов, методов и подходов для создания монослойных полевых транзисторов, которые возможно интегрировать в реальные приборы. Создавать гибкие электрические устройства, не теряющие своих свойств при многократном изгибе и растяжении. Инкапсулировать элементы электронных устройств, чувствительных к кислороду и влаге воздуха. Таким образом, актуальность и своевременность диссертационной работы А. С. Сизова не вызывают сомнения.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, описания экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов.

Литературный обзор состоит из трех разделов, посвященных самособирающимся полупроводниковым монослоям, интерфейсным и барьерным материалам. В разделе, посвященном полупроводниковым монослоям приведены сведения о строении и свойствах органических транзисторов. Отдельно рассмотрены методы расчета характеристик органических полевых транзисторов, поскольку при переходе от архитектуры МДП-транзисторов (металл-диэлектрик-проводник) к архитектуре ТПТ (тонкопленочный полевой транзистор) в используемые формулы и выражения должны быть внесены соответствующие корректировки. Выработан алгоритм оценки корректной оценки электрических свойств органических полевых транзисторов. Затем описаны основные материалы для создания ОПТ на основе производных тиофена. Приведены данные по методам получения их тонких пленок, морфологии материалов и свойств ОПТ на их основе. Далее рассмотрены основные принципы,

и подходы для создания самособирающихся монослойных материалов для создания ОПТ. Обсуждаются типы молекулярных систем для создания самособирающихся монослоев, химия поверхности, на которой происходит взаимодействие органического и неорганического слоев. Приводятся методы формирования устройств на основе СМОПТ и их свойства.

В следующем разделе литературного обзора обсуждаются самособирающиеся интерфейсные слои, используемые для различных целей, таких как: смещение порогового напряжения открытия, варьирование плотности электронных состояний в канале, модификации работы выхода проводников, создания подзатворных диэлектриков и, наиболее важное для этой работы, модификация адгезионных свойств. Рассмотрены основные типы и классы молекулярных и полимерных материалов, позволяющих модифицировать поверхности составных частей ОПТ для достижения необходимых свойств и параметров.

В последнем разделе обзора литературы рассмотрены основные типы барьерных покрытий, используемые для создания ОПТ. Методы получения прекурсоров, создания барьерных пленок, морфология пленок. Обсуждается влияние барьерных материалов на свойства, стабильность работы, время работы ОПТ.

Важно отметить, что литературный обзор хорошо структурирован, охватывает все основные вопросы, которые рассматриваются далее в диссертационной работе. Прочтение литературного обзора дает возможность даже неспециалисту в данной области получить необходимый объем информации для адекватной оценки содержания представленной диссертационной работы.

Раздел 2 диссертации посвящен описанию методов исследований. Важно отметить то разнообразие методов и подходов, которое было необходимо использовать для решения поставленных задач. В работе было использовано более десяти разных инструментальных методов. Кроме того, в рамках работы был создан программно-аппаратный комплекс, позволяющий проводить объективную оценку электрических свойств монослойных транзисторов.

Раздел 3.1 посвящен разработке методов создания и исследованию свойств самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ). Монослои были сформированы методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера. Исследованы полупроводниковые материалы на основе олиготиофенов, бензотиенобензотиофена, производных бисфенилбитиофена. Установлена морфология монослоев. Исследована зависимость электрических свойств ОПТ в зависимости от типа концевой группы на органическом радикале. Показано, что свойства монослоев, полученных как из хлорсиланов, так и из дисилоксанов, слабо различаются. Установлено влияние способности тиофеновых производных образовывать водородные связи с водой на морфологию получаемых монослоев. Также важно отметить, что было установлено принципиальное значение наличия концевых

алифатических групп на электрические свойства СМОПТ. Установлено, что на свойства получаемого монослоя влияют предварительная обработка подложки, а также постобработка, отжиг пленки в парах растворителя. Это позволяет на порядок увеличить свойства СМОПТ.

В разделе 3.2 обсуждаются результаты исследований по разработке самособирающихся интерфейсных слоев. На поверхность полимеров автору удалось нанести модифицирующие кремнийорганические покрытия терминированные меркапто- и amino-группами. Нанесение проводилось методами осаждения из газовой фазы, вращающейся подложки и струйной печати. На модифицированные поверхности были нанесены серебряные покрытия. Было показано, что модификация приводит к увеличению адгезии до 100%. Полученные проводящие структуры оказались достаточно устойчивыми к растяжению полимерной подложки.

В заключительном разделе 3.3 обсуждаются создание барьерных слоев из наноразмерного силиказоля. Для увеличения целевых характеристик барьерных слоев были оптимизированы параметры нанесения покрытий: 1. Метод нанесения, из раствора и методом вращающейся подложки. 2. Предварительная плазменная обработка подложки или нанесение модификатора – 3-аминопропилтриметоксисилана. 3. Добавление аммиака в качестве активатора сшивки наночастиц или высококипящего растворителя для регулирования кинетики образования пленки. В результате был разработан метод нанесения покрытия подходящего для инкапсулирования ОПТ.

Следует отметить, что новизна разработанных методов и подходов как для создания СМОПТ, так и интерфейсных и барьерных слоев на основе кремнийорганических олигомеров заключается в том, что впервые такие покрытия были сформированы быстрыми и технологичными растворными методами. Также важно отметить, что результаты работы были опубликованы в семи статьях в высокорейтинговых журналах, что обуславливает достоверность полученных результатов и правомерность сделанных выводов.

По диссертации А. С. Сизова следует сделать ряд замечаний:

1. Основной темой диссертационной работы, вынесенной в заглавие, является исследование самособирающихся слоев органических молекул. Термин «самосборка» широко используется в современной литературе и является «модным». Действительно, эффекты самосборки наблюдаются на разных уровнях организации материи. Особенно часто, в объектах живой природы: самосборка макромолекул ДНК в хромосомах, образование трехмерной структуры белков, самосборка белковых фрагментов с образованием капсидов вирусов и т.д. Хорошо известно, что для реализации эффектов самосборки на молекулярном уровне необходимо, чтобы у молекул были некоторые признаки, или их комбинация: элементы симметрии, функциональные группы, обеспечивающие межмолекулярные контакты, специфическая пространственная структура, обуславливающая направленность

межмолекулярных контактов и т.д. В других терминах, должна присутствовать движущая сила самосборки, позволяющая снижать энергию системы за счет эффектов упорядочения. Дискуссионным является правомерность использования термина «самосборка» в некоторых разделах диссертации. Так, в случае формирования СМОПТ (раздел 3.1) применение термина «самосборка» выглядит вполне обоснованным: используются дифильные молекулы, образующие монослой аналогичный ПАВ, кроме того, в состав молекул входят ароматические фрагменты, дополнительно структурирующие монослой за счет эффектов π -стекинга. С другой стороны, по моему мнению, в разделах 3.2 и 3.3 эффекты самосборки обсуждать излишне. Так, в разделе 3.2 обсуждается обработка поверхности полимера плазмой, образование на поверхности активных гидроксильных групп с последующей пришивкой через эти активные группы функционализированных алкоксисиланов. На мой взгляд, здесь идет речь о простой химической модификации поверхности. В используемых молекулярных материалах нет каких-либо специфических групп и функций, обуславливающих эффекты самосборки. Аналогично в разделе 3.3 барьерный слой формируется из наноразмерного силиказоля. Действительно, при различных режимах обработки и при использовании различных модификаторов получаются пленки разной морфологии. Однако совершенно неясно за счет каких факторов можно было бы ожидать образования именно «самособирающихся» систем.

2. В диссертации отдельно отмечается, что свойства пленок СМОПТ почти не зависят от типа концевой группы исходного кремнийорганического производного: хлорсилановая и дисилоксановая. При этом утверждается, что в случае обработки хлорсиланом, образуются ковалентные связи молекул с подложкой. Однако, в диссертации не приведены сведения, однозначно указывающие на образование ковалентных связей, а сделаны лишь предположения. Исходя из схожести свойств получаемых пленок можно сделать предположение об альтернативном пути образования СМОПТ в случае хлорсиланов. При нанесении на поверхность воды происходит достаточно быстрый гидролиз хлорсиланов с образованием силанолов. Далее, поскольку концентрация силанольных групп в монослое очень высока, логично предположить димеризацию с образованием дисилоксановых мостиков. Т.о. пленка в обоих случаях формируется из одного и того же дисилоксана. Только в первом случае дисилоксан получается из хлорсилана *in situ*, а во втором, используется уже готовый дисилоксан.

Однако, необходимо подчеркнуть, что приведённые замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают высокой положительной оценки работы.

В заключении следует отметить, что диссертационная работа А. С. Сизова «Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для органической электроники», представляет собой актуальное научное исследование, в результате которого

получены новые данные, имеющие важное фундаментальное и практическое значение. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Основные результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных журналах, докладывались на представительных международных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. Диссертация по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Сизов Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова» химический факультет МГУ
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

Кафедра Органической химии

Ведущий научный сотрудник

Доктор химических (02.00.08), профессор РАН

Михаил Сергеевич Нечаев

Тел. +7 903 2506080

E-mail: mikhail.s.nechaev@hotmail.com

10.01.2018

Подпись Нечаева М. С. заверяю.

Декан Химического ф-та МГУ

Акад. РАН, проф.



Гушин В. В.