

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Федоренко Романа Сергеевича
на тему «Рост, электрофизические и электролюминесцентные свойства
двумерных пленок сопряженных олигомеров»
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Актуальность диссертационной работы

В последнее время бурно развиваются направления органической электроники, связанные с использованием малых сопряженных молекул в конденсированном кристаллическом состоянии для разработки различных устройств: светодиодов, полевых транзисторов, фотовольтаических ячеек, мемристоров и др. Изучаемые в рассматриваемой диссертации линейные сопряженные молекулы с алкильными концевыми заместителями находятся в зоне особого внимания по причине их удивительной способности к формированию на межфазных границах обширных монокристаллических пленок с минимальной возможной толщиной в один мономолекулярный слой. Закономерности кристаллизации такого рода объектов во взаимосвязи с их молекулярным строением и физическими свойствами на сегодняшний день ещё весьма мало изучены, но освоение этих «просторов» имеет большое значение для развития органической электроники в области двумерных кристаллических материалов с высоким структурным совершенством.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения; обзора литературы (Глава 1), в котором изложено состояние области исследований по тематике диссертации; Главы 2, в которой описаны материалы и экспериментальные методы исследования; Главы 3, в которой представлены результаты исследования роста двумерных пленок на основе *n*-децил-замещенных тиофенового (DD-5T) и тиофен-фениленовых олигомеров (DD-PTTP, DD-PTPTP), а также их полупроводниковые и электролюминесцентные свойства в составе полевых (ОПТ) и светоизлучающих (ОСТ) транзисторов; Главы 4, в которой представлены результаты исследования монослойных и тонкослойных ОПТ на основе двумерных пленок частично

аннелированных олиготиофен-фениленов DD-P-BTBT и DH-P-TTA; Главы 5, посвященной исследованию ростовых и электро-люминесцентных характеристик четырех донорно-акцепторных молекул олиготиофен-фениленов; Заключение, состоящего из восьми основных выводов по результатам работы, а также списка цитируемой литературы, включающей 147 источников. Диссертация изложена на 127 страницах, проиллюстрированных рисунками, таблицами и схемами.

Во введении сформулирована актуальность, а также цель и задачи диссертационной работы. Приведены основные результаты, представляющие научную новизну и практическую значимость работы. Основные результаты исследований представлены в 3, 4 и 5 главах диссертации.

Обоснованность, достоверность и новизна полученных результатов

Достоверность и надежность защищаемых положений подтверждены использованием современных экспериментальных техник и методов обработки данных, что отражено в 9 статьях в рецензируемых высокорейтинговых журналах, входящих в список ВАК и индексируемых международными базами (Scopus, WoS). Отдельные положения диссертационной работы прошли апробацию в виде докладов на 12 всероссийских и международных научных конференциях. Представленные в диссертации результаты исследований роста и электрических и электро-люминесцентных свойств двумерных кристаллических пленок относятся к передовым направлениям органической электроники.

Научная ценность и практическая значимость работы

Диссертационная работа Р. С. Федоренко имеет существенную научную ценность для технологии получения двумерных кристаллических пленок на основе органических сопряженных молекул и разработки методов исследования их полупроводниковых свойств. Практическая значимость результатов диссертационной работы связана с перспективой внедрения разработанных методов для производства двумерных электронных устройств на основе сопряженных молекул.

Замечания по диссертации и автореферату

1. К сожалению, автором не проведена оценка растворимости исследуемых олигомеров в текущих температурных условиях, поэтому в работе отсутствует понимание особенностей кристаллизации в связи со статусом растворов, которые в ряде случаев (к примеру, данные, представленные на рис. 5.7) могут быть сильно пересыщенным (метастабильным), в связи с чем в ходе высыхания капли отмечалось образование большого количества центров кристаллизации, т.е. высокая скорость зародышеобразования. Там, где мало центров роста, скорее всего раствор изначально был не насыщенным. Судя по описанию методики, перед нанесением на подложку подготовленные растворы не подвергались фильтрации и их состояние, по-видимому, определялось «на глаз». Однако наличие в растворе нерастворенных частиц субмикронного масштаба может играть существенную роль в процессе кристаллизации, однако фактор фильтрации не был рассмотрен в работе.

2. В качестве основного метода определения степени кристалличности и монокристалличности осажденных из растворов пленок олигомеров автором была использована оптическая С-DIC микроскопия с оценкой «на глаз» по морфологическим признакам и интенсивности света исследуемых в поле зрения областей. Опираясь на данный визуальный способ идентификации фаз, при обсуждении результатов автор допускает высказывания сомнительного характера, т.е. не достаточно обоснованные. Например, на стр. 55 диссертации (3й абзац сверху) есть такие слова: *«...что позволяет выращивать двумерные пленки высокой степени кристалличности»*. Высокой – это какой? Данная фраза подразумевает, что образующиеся пленки не полностью, а частично кристаллические, т. е. содержащие включения, по-видимому, аморфной фазы. А как насчет полиморфных модификаций? Ведь на представленных изображениях можно наблюдать различные по морфологии образцы, в т. ч. и с отсутствием огранки, т. е. бесформенные. Другой пример на стр. 108 – 109: *«В случае, представленном на Рисунок 5.8в, смесь раствора ДХБ:ДМСО = 1:2 разделилась на фракции, в результате чего вещество выпало в аморфном состоянии. ... Для*

двумерных пленок на основе TTFPTT-Rh не было обнаружено свидетельств их кристалличности с использованием оптической микроскопии.» Автор уверенно сообщает об образовании аморфной фазы «на глаз» по картинке, а если средний размер кристаллов в выпавшей фракции в несколько мкм или субмикронных размеров? Строгое научное обоснование фазового состояния исследуемого тонкопленочного материала делается с помощью более точных специальных методов структурного анализа, среди которых одним из наиболее распространенных и исчерпывающих проблему является рентгенофазовый метод.

3. На стр. 92 автор предполагает более низкую подвижность носителей заряда в ОПТ на основе монослойных пленок DD-P-BTBT в связи с их доменной структурой и/или с другой молекулярной упаковкой по сравнению с пленками из нескольких слоев. Т. е. в последнем случае автор допускает наличие полиморфных модификаций. А с чем могут быть связаны более высокие пороговые напряжения у монослойных транзисторов в сравнении с малослойными на основе того же вещества? Ведь, кажется, инжекционный барьер должен быть выше у малослойных кристаллов?

4. Анализ временной устойчивости подвижности ОПТ на основе DD-5T проводился на воздухе, для DD-PTTP – в аргоне, а для DD-PTPTP данные вообще не приводятся. В данном случае трудно корректно сравнивать исследуемые материалы на предмет долговременной устойчивости.

5. По автореферату и диссертации наблюдается ряд неточностей, опечаток и грамматических ошибок:

- 1) на стр. 19 автореферата сообщается, что глава пятая посвящена исследованию двух донорно-акцепторных (Д-А) молекул олиготиофен-фениленов, а по факту в диссертации представлены исследования для 4-х Д-А молекул;
- 2) стр. 27, предпоследнее предложение в нижнем абзаце: ссылка на ур. (1.19) не верна;
- 3) на схематическом изображении рис. 1.8 (стр. 31) указан самый верхний уровень энергии E_V , в подрисуночной надписи сообщается, что это энергия

валентной зоны. Возникает вопрос, к какому материалу относится данная валентная зона? Согласно представленной схеме, E_V – скорее уровень энергии вакуума, от которого до уровня Ферми металла определяется работа выхода электрона;

- 4) стр. 93: автор делает предположение по поводу ухудшения транспорта заряда в связи с большим коэффициентом температурного расширения для кремниевой подложки, чем для (органической) пленки, что ошибочно, поскольку для органической пленки и в целом для органических материалов коэффициент температурного расширения существенно выше, чем у кремния;
- 5) стр. 97: «...более интенсивный красный край спектра ЭЛ может быть связан с возможной поликристаллической структурой пленки...». В данном месте рассуждения автора не ясны, поскольку для приведенного на рис. 4.13г спектра ЭЛ красный край как раз наименее интенсивен в сравнении с остальной частью спектра.
- 6) стр. 92: ссылка на рис. 23 не действительна, по-видимому, в данном случае подразумевается рис. 4.10.
- 7) стр. 33: «Этот метод позволяет создавать кристаллы с латеральными размерами до 1 см^2 ». Размеры – это длина, ширина и высота; в данном случае единица измерения « см^2 » представляется не корректной величиной в контексте данного предложения.
- 8) стр. 35: Рисунок 1.11 не упоминается по тексту – пропущена ссылка на него.
- 9) стр. 55: «Раствор объемом 50 мл наносили методом вращающейся подложки...» и далее указывается про 5 мл. 50 мл и 5 мл раствора на подложке – это, вообще-то, много, видимо автор допустил опечатку - мкл.
- 10) стр. 66: «Пороговое напряжение и соотношение токов во включенном и выключенном состоянии приведены в Таблице 3.2». Ссылка на табл. 3.2 не верна, должна быть на табл. 3.1. Аналогичная опечатка при ссылке на табл. 3.4 вместо табл. 3.3 на стр. 70.

- 11) стр. 66 и др.: « I_{on}/I_{off} – отношение максимального к минимальному току в транзисторе» - не удачная формулировка.
- 12) стр. 28, ур. (1.15): в правой части выражения лишняя скобка;
- 13) Ошибки грамматики:
 - вывод 8: «...можно ожидать, что данные классы соединений могут быть использован в перспективных устройствах органической оптоэлектроники»;
 - стр. 84, 85 и др.: «...представлены на Рисунок 4.3», «На Рисунок 4.6 показаны...», «...представленной на Рисунок 4.5» и т. д. в этом роде.

Тем не менее, приведенные замечания не снижают общую высокую оценку достижений диссертационного исследования, не значительно влияют на общее впечатление о работе и на ее положительную оценку.

Итоговое заключение

Диссертация изложена легким языком, хорошо проиллюстрирована обилием цветных изображений и графиков, табличный материал представлен ясным образом.

Личный вклад соискателя подробно описан, весом и соразмерен представленной работе. Представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Анализ результатов и их интерпретация проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автореферат, за исключением вышеуказанного незначительного замечания, полностью отвечает содержанию диссертационной работы.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (по физико-

математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Роман Сергеевич Федоренко заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент
в. н. с. лаборатории процессов кристаллизации
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ «Курчатовский институт»

Постников Валерий Анатольевич

«28» 04 2026 г.

Контактные данные:

тел. e-mail

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.4 – Физическая химия

Адрес места работы:

117342, Москва г., ул. Бутлерова, д. 17а,
Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
НИЦ «Курчатовский институт»
Тел.: 8 (499) 135-63-11; e-mail: office@crys.ras.ru

Подпись Постникова В.А. заверя
Заместитель директора — главнь
НИЦ «Курчатовский институт»
Алексеева Ольга Анатольевна

Алексеева О. А.