



«УТВЕРЖДАЮ»

И.О. директора ФИЦ ПХФ и МХ
член-корр. РАН, д.ф.-м.н. Ломоносов И.В.

» _____ 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гайдаржи Виктории Петровны «Взаимосвязь химического строения и морфологии функциональных слоев тонкопленочных органических полевых транзисторов с их сенсорными свойствами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Растущий спрос на газовые сенсоры с широким потенциалом применения, в т.ч. для контроля качества воздуха, определения маркеров в составе выдыхаемого воздуха для ранней диагностики заболеваний, контроля качества продуктов в пищевой отрасли, обуславливает высокий интерес к разработке новых типов сенсорных устройств. Органические полевые транзисторы (ОПТ) представляют собой перспективную основу для газовых сенсоров благодаря высокой чувствительности к изменениям окружающей среды. Применение печатных технологий позволяют создавать экологичные, безопасные и простые в использовании портативные и дешевые датчики, что делает их привлекательными для широкого круга пользователей. Проблема грамотного подбора функциональных материалов для активных слоев ОПТ и разработка технологий последовательного нанесения таких слоев являются краеугольными камнями для развития данной области науки и техники.

Основная цель диссертационной работы заключалась в установлении взаимосвязи между химическим строением, морфологией, способом

формирования функциональных олигомерных и полимерных слоев, входящих в состав многослойного органического полевого транзистора (ОПТ), и электрическими и сенсорными свойствами ОПТ на их основе.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в систематическом исследовании влияния химического строения и морфологии тонких пленок сопряженных полупроводниковых олигомеров, полимерных диэлектриков и рецепторных металлопорфиринов на сенсорные свойства ОПТ с функциональными слоями на основе этих материалов, что позволило впервые установить взаимосвязь между морфологией полупроводникового слоя и сенсорными свойствами ОПТ на их основе. Разработана методика нанесения рецепторных слоев металлопорфиринов поверх полупроводникового слоя без потери электрических свойств ОПТ. Разработан подход к созданию многослойного полимерного сенсорного устройства при помощи печатных методов, систематически изучены их электрические и сенсорные свойства. Сформулирован перечень рекомендаций к выбору функциональных материалов, а также методов изготовления ОПТ с заданными электрическими и сенсорными характеристиками.

Практическая значимость работы заключается в том, что реализованный подход к созданию «электронного носа» в виде массива полуселективных ОПТ-сенсоров на одной подложке позволил создать устройство для детектирования токсичных газов и контроля качества пищевых продуктов на примере куриного мяса.

Результаты диссертации опубликованы в виде 9 научных статей в журналах, индексируемых в базах данных «Web of Science» и «Scopus», а также входящих в перечень ВАК, из них 7 - в журналах первого квартиля, получены 3 российских, 1 американский, 1 немецкий и 1 корейский патенты.

Структура диссертационной работы:

Диссертация состоит из введения, трех основных глав: обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, выводов,

списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах, включает 76 рисунков, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 135 наименований.

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, описана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи, определена практическая значимость исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы включает в себя описание известных на сегодняшний день полупроводниковых материалов на основе сопряженных бензотиенобензотиофеновых и тетратиеноаценовых сопряженных систем, используемых для создания сенсоров. Рассмотрено влияние диэлектрического слоя и модификации его поверхности материалами, способными к самоорганизации, на электрические характеристики полупроводникового слоя в составе ОПТ, представлена роль интерфейсных слоев в ОПТ. Приведен подробный обзор современных печатных методов и полимерных устройств (транзисторов и сенсоров), изготовленных с использованием этих методов.

В **экспериментальной части** приводится описание исходных веществ, материалов и растворителей, подробно описаны методики изготовления пленок, исследования морфологии поверхности полученных тонких пленок, а также методы измерения электрических и сенсорных свойств готовых устройств на основе ОПТ.

Основное содержание работы представлено в главе **«Результаты и их обсуждение»**, состоящей из четырех основных разделов. Первый раздел посвящен влиянию материалов и морфологии полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ: подробно рассмотрены влияние природы сопряженного фрагмента и длины алифатической концевой группы органического полупроводника, а также способа его нанесения. Обнаружено отсутствие корреляции сенсорных и электрических свойств ОПТ, что означает, что лучший ОПТ не обязательно будет лучшим сенсором. Показано, что

наилучшие сенсорные свойства имеют монослойные устройства, при этом ключевую роль в достижении хороших сенсорных характеристик для ОПТ играет морфология полупроводника.

Второй раздел посвящен исследованию влияния полимерного интерфейсного диэлектрического слоя на электрические и сенсорные характеристики ОПТ. В качестве материалов для изготовления интерфейсных слоев использовали ряд традиционных для органической электроники полимеров: полиметилметакрилат, полистирол, сополимер на основе перфтордиоксолана, а также октилдиметилхлорсилан, а в качестве полупроводника - ЛШ-монослой силоксанового производного бензотиенобензотиофена. Показано, что выбор интерфейсного диэлектрика должен определяться планируемыми областями использования газового сенсора, поскольку различные его параметры демонстрируют оптимальные значения при использовании разных диэлектрических слоев.

В Третьем разделе описана методика последовательного переноса на подложку с полупроводниковым ЛШ-монослоем нескольких дополнительных рецепторных слоев на основе различных металлосодержащих порфиринов. Разработанный подход позволил создать массив из 5 типов полуселективных сенсоров с различными рецепторными слоями на одной подложке, что в совокупности с алгоритмом обработки полученного набора сенсорных откликов представляет собой реализованную концепцию портативного «электронного носа».

Четвертый раздел описывает изготовление полимерных сенсорных устройств при помощи печатных методов с целью использования их в качестве газовых сенсоров для обнаружения токсичных газов на примере аммиака и толуола. Подробно описаны методики последовательного нанесения печатных слоев, перечислены проблемы, возникающие в процессе печати, и пути их решения, а также проанализированы методики измерения электрических и сенсорных свойств готовых печатных сенсорных устройств.

В Заключении сформулированы рекомендации к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ, позволяющие достигать заранее заданных сенсорных свойств для описанных устройств.

Выводы диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми. Результаты представляются достоверными и не вызывают сомнений ввиду использования комплекса современных взаимодополняющих методов исследований.

В диссертационной работе есть некоторые недочеты:

1. Топографические изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, нужно приводить со шкалой Z. Вместо этого в работе приводятся случайно выбранные профили поперечного сечения (cross-section) с очень сложно читаемыми надписями по осям (мелкий шрифт, иногда низкое графическое разрешение, например рис. 40).
2. Важная для данной работы информация могла бы быть получена из данных сканирующей электронной микроскопии для поперечных срезов (cross-sections) многослойных тонкопленочных структур и законченных устройств: ОПТ и сенсоров на их основе. В частности, можно было бы непосредственно наблюдать структуру межслоевых границ и подтвердить отдельные предположения, сделанные в работе на основе данных, например, атомно-силовой микроскопии для поверхности пленок.
3. Есть небольшие технические недочеты. В частности, почти все ссылки в конце предложений расположены до точки. Но есть некоторые ссылки, расположенные после точки (например, «сенсоров. [87]» на стр. 52). Пропущена точка после «триметоксисилана (Acros Organics)» на стр. 62, двоеточие вместо точки в «(МВП):» на стр. 64, «Частота» на стр. 63 должна быть со строчной буквы, некоторые сокращения вводятся несколько раз, например «МВП» появляется впервые на стр.

7, потом снова вводится на стр. 14, 63, 73; аналогично «ЛШ». В качестве разделителя в числах используются как запятая, так и точка (например, Таблица 2). Использование термина «АСМ микрофотографии» не вполне корректно с учетом особенностей метода. В таблице 3 и на рисунке 51 чувствительность сенсоров имеет разные размерности.

4. Встречаются опечатки, например «сульфанат» на стр. 62, «полуселективных» на стр. 66, «Таблица3» на стр. 92, «В Разделе» на стр. 93, «верхняя замещенная молекулярная орбиталь» на стр. 129, «поли(виниловый спирт» на стр. 130.

Указанные недочеты не влияют на общую крайне положительную оценку работы. Следует отметить исключительно большой объем проведенных исследований и оригинальность использованных подходов. Автор реализует в работе комплексный подход: не ограничивается исследованием какого-то одного из компонентов устройства, а систематически оптимизирует каждый из слоев ОПТ и соответствующие межслоевые границы, анализирует влияние структурных, морфологических и электронных факторов на характеристики конечных устройств: газовых сенсоров. Данная диссертационная работа является редким примером исследований, охватывающих как важные фундаментальные проблемы, так и число прикладные аспекты, такие как разработка печатных технологий изготовления устройств и демонстрация их работы в реальных «полевых» условиях, например, для контроля качества продуктов питания.

Диссертационная работа Гайдаржи Виктории Петровны соответствует паспорту специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения». Результаты исследования соответствует пунктам 2, 3, 6, 7 и 9 паспорта специальности.

Несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа Гайдаржи Виктории Петровны полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор Гайдаржи Виктория Петровна **заслуживает** присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовил заведующий лабораторией функциональных материалов для электроники и медицины, ФИЦ ПХФ и МХ, кандидат химических наук (специальность 02.00.04, физическая химия)

 / Трошин Павел Анатольевич/
Тел: +7 (496) 522-1418;
e-mail: troshin@icp.ac.ru

Подпись Трошина П.А. заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ
доктор химических наук



 /Психа Борис Львович/

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), г. Черноголовка

Адрес: 142432, Московская область, г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1,

Тел: +7 (49652) 244-74;

e-mail: director@icp.ac.ru

web-site: <https://www.icp.ac.ru/ru/>

«16» октября 2023 г.