

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Гайдаржи Виктории Петровны

**«Взаимосвязь химического строения и морфологии функциональных
слоев тонкопленочных органических полевых транзисторов с их
сенсорными свойствами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Диссертационная работа Гайдаржи В.П. посвящена важной проблеме разработки научных основ производства многослойных тонкопленочных органических полевых транзисторов для использования их в качестве сенсоров на различные газообразные аналиты. Актуальность этой работы связана с необходимостью внедрения таких сенсоров в индустрии для контроля качества воздуха и наличия в нем опасных примесей, а также в медицине для диагностики различных опасных заболеваний по составу выдыхаемого пациентом воздуха. Очевидно, что для достижения поставленной в диссертации Гайдаржи В.П. цели необходимо иметь четкие представления о влиянии химической структуры и морфологии каждого из функциональных слоев органического полевого транзистора на его сенсорные свойства, такие как чувствительность и селективность. Кроме того, для практической реализации и широкого внедрения таких газовых сенсоров необходимо разрабатывать экономически благоприятные методы их изготовления, и среди таких методов одним из наиболее перспективных является метод струйной печати всех слоев сенсорного устройства. При этом следует отметить, что полностью печатные газовые сенсоры практически не описаны в современной научной литературе. Поэтому постановка диссертантом задачи создания таких полностью печатных сенсоров на основе многослойных органических полевых транзисторов является актуальной и своевременной.

Диссертационная работа Гайдаржи В.П состоит из трех глав. *Глава 1* представляет собой подробный и хорошо структурированный **литературный обзор**, состоящий из трех разделов, посвященных анализу современного состояния в области исследования влияния структуры и морфологии активных функциональных слоев органических полевых транзисторов на их электрические и сенсорные свойства. Также в обзоре проанализированы достоинства и недостатки различных способов нанесения таких слоев, включая методы Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера, вакуумного напыления и струйной печати.

Итоги анализа состояния исследований в области, в которой выполнена диссертационная работа Гайдаржи В.П., подведены в заключительной части литературного обзора, который позволил выявить существенные «пробелы» в этой области. В частности, из анализа, приведенного в литературном обзоре, следует, что в литературе отсутствуют не только систематические данные о взаимосвязи структуры и морфологии функциональных слоев на электрические и сенсорные свойства органических полевых транзисторов, но и данные о взаимосвязи электрических и сенсорных свойств газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов. Таким образом, диссертационная работа Гайдаржи В.П., направленная на восполнение этих пробелов имеет как высокое научно-фундаментальное значение, так и несомненную практическую ценность.

Кроме того, в литературном обзоре обоснован выбор кремнийорганических полупроводников с различным сопряженным ядром ([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (ВТВТ) и тиено[3,2-b]тиено[2',3'':4,5]тиено[2,3-d]тиофен (ТТА)) и варьируемой длиной концевых алифатических групп (от H- до C₁₃H₂₇-) для построения полупроводниковых слоев, а также металлосодержащих порфиринов для формирования рецепторных слоев органических полевых транзисторов. Этот выбор определяется сочетанием высоких функциональных свойств указанных соединений с их хорошей растворимостью в органических растворителях, которая необходима для

отвечают и выбранные в качестве материалов для диэлектрических слоев различные промышленные полимеры (полистирол, полиметилметакрилат и др.).

Глава 2 содержит детальное описание методик, использованных для изготовления и исследования многослойных и тонкопленочных органических полевых транзисторов на кремниевых подложках, а также печатных полимерных устройств. Описаны материалы, методы и оборудование, с помощью которого изучали электрические и сенсорные свойства изготовленных устройств.

В *главе 3* изложены и обсуждаются основные результаты диссертационной работы Гайдаржи В.П., причем первые три раздела этой главы посвящены изучению зависимости электрических и сенсорных свойств органических полевых транзисторов от структуры и морфологии полупроводникового, диэлектрического и сенсорного слоев, соответственно.

При изучении влияния морфологии полупроводникового слоя на свойства органических полевых транзисторов большое значение имели результаты, полученные автором с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Было показано, что наилучшие электрические свойства характерны для слоев с наименьшей шероховатостью. Автором предложено интересное объяснение этому факту, состоящее в том, что обуславливающие высокую шероховатость протяженные кристаллические фрагменты на поверхности полупроводникового слоя служат ловушками зарядов. При этом установлена и подтверждена экспериментально важная закономерность: наиболее высокую сенсорную чувствительность к диоксиду азота проявляет 2,7-октил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (C8-ВТВТ-C8), образующий гладкие слои с низким числом дефектов. В то же время, не имеющий концевых групп димер ВТВТ, склонный к формированию поликристаллических структур, образует слои с высокой шероховатостью, препятствующей сорбции диоксида азота.

Исследование влияния материала диэлектрического слоя органических

многофакторность этого влияния. Так, использование полиметилметакрилата обеспечивает долговременную стабильность базовой линии в отсутствие аналита, тогда как наибольшую сенсорную чувствительность и наименьшее время восстановления свойств после возвращения в атмосферу, не содержащую аналита, обеспечивает использование октилдиметилхлорсилана.

В качестве материала для рецепторных слоев были использованы различные металлопорфирины. Было показано, что слои металлопорфиринов могут быть нанесены на полупроводниковый монослой методом Ленгмюра-Шеффера без потери электрических и сенсорных свойств, а отклик на определенный тип аналита может быть обеспечен правильным выбором химической структуры металлопорфирина. Это позволило разработать сенсорные устройства, способные работать в воздушной атмосфере с относительной влажностью до 95%. Кроме того, в диссертационной работе Гайдаржи В.П. был создан прототип портативного «электронного носа» на основе микрочипа из двадцати различных сенсоров на одной подложке. Получены диаграммы токсичных газов (аммиак, сероводород, этилмеркаптан, диоксид азота) и порчи белковых продуктов (на примере куриного мяса) по совокупности откликов каждого из устройств микрочипа в интервале концентраций аналитов от 100 ppb до 1,5 ppm. Показано, что «электронный нос» позволит заранее предупредить пользователя о необходимости переработать портящееся мясо, задолго до того, как его употребление станет небезопасным.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что диссертационная работа Гайдаржи В.П. в полной мере отвечает критериям актуальности, научной новизны и практической значимости. Тем не менее, по диссертационной работе следует сделать несколько замечаний.

1. На микрофотографиях пленок ТТА-производных, приведенных на рисунке 6, отсутствует размерный масштаб.
2. В таблице 1 приведены характеристики тонкопленочных полевых

основе DBS-ТТА имеет на два порядка более низкие характеристики по сравнению с двумя другими устройствами, приведенными в этой таблице. Хотелось бы видеть какое-то объяснение этому факту, пусть и гипотетическое.

3. В качестве одного из материалов для диэлектрического слоя автор использует материал СУТОР про который указано, что это торговая марка фторполимера, зарегистрированная в Японии. Хотелось бы знать структуру этого полимера. Тем более, что он используется в комбинации с неким «специальным коммерческим растворителем от производителя СУТОР» (стр. 63). Чем он лучше, например, политетрафторэтилена, который также коммерчески доступен и про который все известно?

4. Из данных таблицы 2 (стр. 78) следует, что метод вакуумного напыления позволяет достичь более высоких значений подвижности носителей заряда, по сравнению с методом вращающейся подложки. Если это так, то почему?

5. Автор показал, что зависимости усредненных значений подвижности носителей заряда и сенсорной чувствительности от длины концевой алкильной группы силоксановых димеров ВТВТ (рисунок 44) немонотонны: эти характеристики «увеличиваются с увеличением длины концевой алкильной группы от нуля до восьми атомов углерода, однако далее наблюдается ее снижение до уровня, соответствующего средним значениям для димеров с концевыми группами С2 и С4» (стр. 82). Следовало бы как-то объяснить этот важный в научном и прикладном отношениях факт.

Необходимо отметить, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертация Гайдаржи Виктории Петровны на тему: «Взаимосвязь химического строения и морфологии функциональных слоев тонкопленочных органических полевых транзисторов с их сенсорными свойствами»

диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ от № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г. Тема и содержание работы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а ее автор, Гайдаржи Виктория Петровна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
Директор ИВС РАН, руководитель лаборатории 14 Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)

Якиманский Александр Вадимович

30 октября 2023 г.

Контактные данные:

Тел.: +7-812-3237407, e-mail: yakimansky@yahoo.com

Специальность, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация:

02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений

Адрес места работы:

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)

Подпись А. В. Якиманского заверяю:

Ученый секретарь ИВС РАН, к.х.н.



Скуркис Юлия Олеговна

30 октября 2023 г.