

Отзыв

официального оппонента 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

Диссертационная работа Гайдаржи Виктории Петровны посвящена исследованию влияния химического строения, морфологии и способа нанесения полимерных и олигомерных функциональных слоев на электрические и сенсорные свойства органических полевых транзисторов, изготовленных на основе этих слоев.

Органическая электроника – это современная быстро развивающаяся область науки, объединяющая усилия широкого круга ученых: физиков, химиков, а также материаловедов. Органические полевые транзисторы (ОПТ), являющиеся неотъемлемой частью устройств органической электроники, нашли широкое применение в сенсорных технологиях благодаря быстрому и специфическому отклику датчиков на основе ОПТ на изменения состава окружающей среды. Широкий спектр используемых методов изготовления ОПТ, разнообразие материалов для их функциональных слоев, а также возможность гибко варьировать архитектуру устройства обуславливают высокую перспективность использования ОПТ в качестве основы для газовых сенсоров. Грамотный подбор различных функциональных слоев (полупроводниковых, диэлектрических, рецепторных и интерфейсных) в

составе ОПТ позволяет «настраивать» электрические и сенсорные свойства готового устройства.

Особенно привлекательными являются монослойные ОПТ с органическим полупроводником в качестве чувствительного слоя для детектирования токсичных газов, поскольку в таких устройствах определяемый газ взаимодействует непосредственно с токонесущим слоем, что значительно повышает чувствительность газового сенсора. Следует отметить, что использование только одного типа полупроводникового материала, как правило, не позволяет обеспечить достаточную селективность устройства, поэтому использование рецепторных слоев является необходимым условием практического применения газовых ОПТ-сенсоров.

Все вышеперечисленное позволяет утверждать, что поиск взаимосвязи между химическим строением материалов, используемых для создания функциональных слоев, морфологии тонких пленок на их основе и электрическими и сенсорными свойствами изготовленных из них ОПТ является актуальной задачей на сегодняшний день. В работе Гайдаржи В.П. были сформулированы рекомендации по подбору материалов и методов изготовления функциональных слоев ОПТ для достижения желаемых сенсорных характеристик устройств на их основе.

Научная новизна диссертационной работы Гайдаржи В.П. заключается в том, что в результате систематических исследований влияния химического строения и морфологии олигомерных и полимерных функциональных слоев на сенсорные свойства ОПТ на их основе впервые была установлена взаимосвязь между морфологией полупроводникового монослоя и сенсорной чувствительностью ОПТ, а также разработаны подходы к созданию печатных полимерных сенсорных устройств. Кроме того, была разработана методика нанесения рецепторных слоев металлопорфиринов поверх

полупроводникового монослоя без потери электрических и сенсорных свойств ОПТ, что позволило разработать подход к созданию «электронного носа» на основе массива полу-селективных ОПТ-сенсоров с различными рецепторами. Продемонстрирована возможность применения «электронного носа» для обнаружения ряда токсичных газов и выявления ранней порчи продуктов на примере куриного мяса. Сформулированные рекомендации по изготовлению каждого функционального слоя многослойного ОПТ для достижения необходимых электрических и/или сенсорных характеристик готового устройства позволяют еще раз подчеркнуть **практическую значимость** данной диссертационной работы.

Таким образом, **актуальность и практическая значимость** работы В.П. Гайдаржи не вызывают сомнений. Все выполненные диссертантом исследования проведены **впервые**, а все полученные ей результаты являются **новыми**.

Диссертационная работа Гайдаржи В.П. представлена на 144 страницах, включает 76 рисунков, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 135 наименований.

Структура диссертационной работы выстроена традиционно и состоит из введения, трех основных глав: литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, описана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, определена практическая значимость исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор, изложенный в Главе 1, посвящен исследованиям влияния строения и морфологии активных функциональных слоев на

электрические и сенсорные свойства ОПТ, а также известным из литературы полимерным печатным устройствам.

В **Экспериментальной части** Главы 2 приводится список используемых соединений, материалов и растворителей для изготовления функциональных слоев ОПТ и полимерных печатных сенсорных устройств (ППСУ), подробно описаны методики формирования функциональных слоев таких устройств. Приведены методики измерения электрических и сенсорных характеристик полученных ОПТ и ППСУ, а также описаны методы, при помощи которых исследовали морфологию функциональных слоев на основе ОПТ и ППСУ.

В Главе 3, **Результаты и их обсуждение**, состоящей из четырех основных разделов, представлены основные результаты диссертационной работы.

Первый раздел посвящен влиянию материалов и морфологии полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ на их основе: подробно рассмотрены влияние природы сопряженного фрагмента и длины алифатической концевой группы органического полупроводника, а также способа его нанесения. Роль сопряженного фрагмента рассматривали на примере полупроводниковых димеров с бензотиенобензотиофеновыми (ВТВТ) и тетратиеноаценовыми (ТТА) ядрами, содержащих силоксановую «якорную группу», способствующую самоорганизации материала в Ленгмюровских слоях на поверхности воды.

Второй раздел посвящен влиянию полимерного интерфейсного диэлектрического слоя на электрические и сенсорные характеристики ОПТ. В качестве материалов для изготовления интерфейсных слоев использовали стандартные для таких применений в органической электронике полимеры: ПММА, ПС, ОДМС и СУТОР, а в качестве полупроводника - ЛШ-монослой силоксанового производного бензотиенобензотиофена. Исследование электрических и сенсорных характеристик ОПТ с интерфейсным

диэлектриком показало, что его выбор должен определяться планируемыми целями использования газового сенсора, поскольку максимальной чувствительностью обладают ОПТ на ОДМС, максимальным временем жизни и стабильностью электрических свойств при длительных измерениях – ОПТ на ПММА, минимальным пороговым напряжением, позволяющим работать при низких рабочих напряжениях – ОПТ на СУТОР.

В Третьем разделе описана методика последовательного переноса на подложку с полупроводниковым ЛШ-монослоем нескольких дополнительных рецепторных слоев на основе различных металлосодержащих порфиринов. Добавленные рецепторные слои не ухудшали ни электрические характеристики ОПТ, ни время отклика и время восстановления газового ОПТ-сенсора, а также позволили настраивать отклик устройства на различные газы-аналиты. Показано, что правильный выбор металлосодержащих порфиринов значительно повышает селективность сенсора по отношению к водяному пару, что позволяет использовать разработанное устройство даже в воздушной среде с относительной влажностью до 95 %. Разработанный подход позволил создать массив из 5 типов полу-селективных сенсоров на одной подложке, что в совокупности с алгоритмом обработки полученного набора сенсорных откликов представляет собой реализованную концепцию портативного «электронного носа».

Четвертый раздел включает разработку подхода к изготовлению печатных полимерных устройств для использования в качестве газовых сенсоров на токсичные газы на примере аммиака и толуола, с описанием технологии последовательного нанесения аддитивных печатных слоев и перечислением проблем, типичных для процессов печати, а также методик измерения электрических и сенсорных свойств полученных 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.

К представленной диссертации можно сформулировать следующие замечания и пожелания:

1. Несмотря на внушительный список статей в ведущих научных журналах, в которых были опубликованы результаты работы, только в одной из них диссертантка занимает первое место в авторском списке. В связи с этим автору следовало бы более подробно описать личный вклад в диссертационную работу, ее непосредственное экспериментальное содержание и методологию (какие именно эксперименты и в каком объеме были выполнены лично автором, роль автора в разработке подходов к созданию и изучению выбранных объектов и в анализе полученных данных).
2. Автор обосновывает выбор метода Ленгмюра-Шеффера как основного для создания полупроводниковых и рецепторных слоев сенсорных устройств, описанных в разделах 3.1-3.3, тем, что этот метод отличается (наряду с другими растворными методами) «относительной простотой, масштабируемостью и высокой скоростью изготовления конечного устройства» (с.74). В заключении автор отмечает, что «перенос таких слоев на твердые подложки представляет собой недорогой технологичный процесс, поскольку совместим с рулонными технологиями, не требует дорогостоящего оборудования». С этими утверждениями сложно согласиться. При сравнении с другими широко используемыми растворными методами

(послойная сборка, жидкостная эпитаксия и адсорбция из раствора) метод монослоев Ленгмюра и соответствующие ему техники переноса монослоев с межфазной границы воздух/вода на твердые подложки (методы Ленгмюра-Шеффера и Ленгмюра-Блоджетт) являются наиболее трудо- и времязатратными, требующими как тщательной подготовки всего инструментария, так и сложного, капризного в обслуживании и дорогого оборудования (самые дешевые автоматизированные весы Ленгмюра стоят более 20 тысяч долларов), значительной доли ручного труда и высокой квалификации исполнителя. Наконец, в отличие от других растворных методов, они не могут быть масштабированы на производственных линиях по фундаментальной причине – подавляющее большинство ленгмюровских монослоев являются метастабильными системами, чрезвычайно чувствительными к условиям формирования. Это относится и к объектам данной работы, в которой автор наблюдала гистерезис практически для всех исследованных систем. Природа монослоев, формирующихся на поверхности жидкости, которые получают сжатием подвижных барьеров до нужной плотности молекулярной упаковки, делает принципиально невозможной стандартизацию таких систем в промышленности, если речь идет о широком выпуске продукции, а не об изготовлении небольшой партии дифракционных решеток из монослоев (например, из солей стеариновой кислоты) с хорошо воспроизводимыми характеристиками в стандартных условиях. Главная ценность этого метода заключается в возможностях, которые он предоставляет для фундаментальных исследований, позволяя контролировать толщину и плотность упаковки слоев на

наномасштабе и сопоставлять их с физикохимическим поведением таких систем.

3. Описания микрофотографий, сделанных с помощью микроскопии угла Брюстера, неполные и не дают возможности понять, насколько правомочны сделанные на их основе утверждения о толщинах монослоев на поверхности жидкости. В частности, при описании рис.39 на с.77 автор утверждает, что молекулы образуют бислои при сжатии, однако из прямого сравнения микрофотографий без дополнительной обработки и расчетов (в работе не приводятся) это утверждение само по себе не следует.
4. На с. 77 утверждается, что «все исследованные димеры способны образовывать протяженные ЛШ слои с толщиной, близкой к монослою (3-5 нм)». Следовало привести геометрические/кристаллографические параметры для использованных соединений, чтобы обосновать это утверждение. Разница в 2 нм отвечает длине алкильного хвоста примерно в C18-C22 в зависимости от наклона цепи. Соотносятся ли полученные данные о толщине исследованных систем с различиями в структуре молекул?
5. На сс. 77-81 автор утверждает, что были получены монослои ЛШ на твердых подложках со степенью заполнения поверхности, близкой к 100%. Это слишком категоричное утверждение, поскольку в работе не приводятся АСМ-профили краевых участков подложки, которые при таком методе переноса могут быть сильно дефектными или пустыми (из-за срыва мениска) на глубину до нескольких мм, в зависимости от условий переноса, что, в том числе, служит ограничивающим фактором для применения метода ЛШ в условиях

реального производства. Кроме того, в работе не указаны характеристики самих подложек, прежде всего, латеральные размеры.

6. При обсуждении зависимости электрического и сенсорного поведения слоистых элементов, сформированных методом ЛШ, в измерениях сенсорной чувствительности на диоксид азота автор делает вывод о том, что «чувствительность сенсора определяется эффективностью сорбции аналита». Это утверждение находится в противоречии с обнаруженной автором прямой корреляцией между гладкостью поверхности и сенсорным откликом. Очевидно, что шероховатые пленки обладают более развитой поверхностью и должны сорбировать большее количество молекул газа, но демонстрируют худшие сенсорные характеристики. Логичнее было бы предположить, что гладкая морфология является косвенным свидетельством упорядоченности упаковки тиофеновых фрагментов, от степени сопряжения которых в одной плоскости зависят проводящие свойства слоя. Соответственно, лучшими характеристиками будут обладать те пленки, где эта степень сопряжения максимальна, то есть, с копланарной упаковкой, а пленки, в которых она не достигается, будут иметь худший отклик, независимо от количества сорбированного газа. В этой связи стоит отметить, что использование рентгеновских методов для анализа строения таких слоев могло бы быть очень информативным и помочь автору в интерпретации полученных результатов.
7. Обоснование выбора порфиринов металлов для формирования рецепторных слоев производит неоднозначное впечатление. Автор никак не обсуждает собственно химию взаимодействий этих

макроциклических комплексов с целевыми определяемыми веществами, а она принципиально зависит от природы металлоцентра. Следовало хотя бы привести литературные данные о строении соответствующих комплексов с координированными молекулами аналитов и константы связывания, что позволило бы в значительной степени рационализировать выбор объектов. Отсутствие отдельной главы в литобзоре, посвященной свойствам порфиринов, сказалось и на качестве анализа поведения монослоев выбранных макроциклов. Автор утверждает, что различия в поведении металлокомплексов одинакового строения, но с разным металлоцентром, обусловлены тем, что у некоторых из них «выше склонность к спонтанной кристаллизации на поверхности воды...из-за отсутствия боковых заместителей и смещенного в сторону гидрофобности гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы». В то же время, ни один из этих порфиринов не является ПАВ, а все использованные порфирины состава Me-TPP имеют одинаковое строение заместителей и не растворимы в воде. Различия между ними заключаются в способности металлоцентра к координации молекул воды. Следовало также учесть, что все порфирины это дискотические молекулы, которые могут изменять свою ориентацию с так называемой планарной face-on на наклонную edge-on при сжатии монослоев. Принятие во внимание этих особенностей позволило бы дать более глубокое и корректное объяснение наблюдаемому поведению монослоев и рационализировать их выбор для интеграции в сенсорные устройства.

8. Вызывает вопросы и методика получения этих пленок, и интерпретация АСМ данных о толщине пленок порфиринов на

твердых подложках. В методике указано, что на поверхность водной субфазы наносили «растворы металлопорфиринов, полученные в диапазоне концентраций 0,2-0,5 г/л, в объеме 200-300 мкл», не поясняя, с чем связано различие как в концентрации, так и в объеме. Следовало привести молярные концентрации, чтобы показать, что количество нанесенных на поверхность субфазы молекул было одинаковым во всех случаях, поскольку в противном случае сравнительный анализ изотерм сжатия и поведения таких пленок становится бессмысленным. Вполне очевидно, что в толщине пленок из MnCl-DPP-F20 (30 нм) и остальных порфиринов (от нескольких нанометров до нескольких десятков нм) обусловлена или ошибкой эксперимента, или неучтенным различием в количестве нанесенного вещества, поскольку при сплошной морфологии на всей поверхности подложки и незначительном различии в размере/строении этой молекулы и молекул MeTPP трудно представить себе такую молекулярную упаковку, даже аморфную, которая позволяла бы получить такую толщину. Утверждение о том, что FeCl-TPP и TiOTPP образуют «очень близкие к монослойным структурам с толщиной слоя 4,5-6 нм, а другие (Zn-TPP, Cu-TPP) пленки толщиной в несколько монослоев (до 30 нм) также не вполне корректно и не соотносится с молекулярными размерами использованных соединений. Все порфирилаты с такой молекулярной структурой в монослое в конфигурации face-on имеют толщину слоя около 1 нм, а в конфигурации edge-on от 1.5 до 2.5 в зависимости от угла наклона плоскости макроцикла к подложке.

9. Автор отмечает, что лучшие сенсорные свойства проявляют те пленки на основе порфирилатов металлов, которые обладают

неоднородной структурой, а однородные сплошные пленки демонстрируют худшие сенсорные характеристики в то время, как в пленках на основе кремнийорганических полупроводников наблюдается обратная зависимость. Как автор объясняет это различие?

Перечисленные вопросы и замечания никак не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Гайдаржи В.П. В целом диссертационная работа производит хорошее впечатление, она является законченным, самостоятельным, полноценным научным исследованием, обладающим всеми признаками актуальности, новизны и практической значимости. Полученные в работе результаты интересны, актуальны и имеют большое фундаментальное и прикладное значение, а выводы работы достоверны и хорошо обоснованы. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию текста диссертационной работы. Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации представлены в виде 9 статей в ведущих научных журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science» и входящих в перечень ВАК, а также в виде десяти докладов на российских и международных научных конференциях.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам), полностью удовлетворяет 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.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник, лаборатория биоэлектрохимии,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук (ИФХЭ РАН)

КАЛИНИНА Мария Александровна

«_19_» октября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495) 952-55-82, e-mail: kalinina@phycche.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия, 02.00.11 – Коллоидная химия

Адрес места работы:

119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., д.31, к.4

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук (ИФХЭ РАН), лаборатория биоэлектрохимии

Подпись сотрудника ИФХЭ РАН

М.А. Калининой заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,



Гладких Наталья Андреевна

19.10.2023