

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Шапошник Полины Алексеевны
на тему: «Разработка новых функциональных олигомерных и полимерных
материалов на основе производных бензотиенобензотиофена для
органических полевых транзисторов с электролитическим затвором»
по специальности 1.4.7.— Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы. За последние десятилетия химия и физика органических полупроводников претерпевает бурное развитие в связи с возрастающими потребностями в новых научноемких материалах для устройств органической электроники. Перспективными разработками в электронике стали органические полевые транзисторы с электролитическим затвором (ОПТЭЗ). Наиболее востребованным практическим применением ОПТЭЗ выступает его способность детектировать биологические объекты (биомолекулы, вирусы, клетки и т.п.), вводимые в раствор электролита, путем регистрации электрических характеристик. Устройства ОПТЭЗ обладают высокой чувствительностью. Однако стабильность электрических сигналов со временем падает. Актуальной научной задачей является разработка полимерных полупроводников, служащих основным функциональным слоем в ОПТЭЗ, и фундаментальное исследование физико-химического механизма отклика транзистора на изменение состава электролита. В диссертации разработаны новые олигомерные и полимерные полупроводники на основе производных бензотиенобензотиофена и детально рассмотрено взаимное влияние функциональных слоев ОПТЭЗ с учетом кислотности раствора электролита. Таким образом, тема диссертационной работы П. А. Шапошник является весьма актуальной и имеет большую практическую значимость.

Объем и структура работы. Основное содержание диссертации состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 146 страницах, включая 69 рисунков, 8 таблиц, 139 библиографических наименований.

Во введении дана основная характеристика работы, представлены актуальность темы, степень разработанности темы, цель и решаемые задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о достоверности и апробации результатов исследования, перечень публикаций по теме диссертации.

В первой главе приведен литературный обзор по органическим полупроводниковым материалам. Глава состоит из пяти разделов. В ней рассмотрены физико-химические особенности органических полупроводников и, в частности, таковых на основе бензотиенобензотиофена; материалы для органического полевого транзистора с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) и принцип работы устройства, применение в качестве биосенсоров.

Во второй главе описаны все используемые в работе материалы, процедуры изготовления тонких пленок и образцов ОПТЭЗ на их основе, методы исследования морфологии тонких пленок, количественной оценки биотина, иммобилизованного на поверхности органического полупроводника, а также методы измерения электрических и сенсорных свойств изучаемых органических полупроводников.

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение. Глава состоит из трех разделов. **В разделе 3.1** изложены результаты исследования физико-химических свойств тонких пленок производных бензотиенобензотиофена – С8-ВТВТ, силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6, смесей С8-ВТВТ с полимерами. **Раздел 3.2** посвящен результатам изучения влияния кислотности электролита на характеристики устройства ОПТЭЗ на основе смеси С8-ВТВТ и полистирола PS, показан механизм взаимодействия протонов с полупроводником С8-ВТВТ/PS. В разделе 3.3 подробно изложена функционализация поверхности органического полупроводника биомолекулами с применением двух подходов - с помощью (1) метода клик-химии и (2) метода Ленгмюра-Шеффера для нанесения монослоя биорецептора. Автор убедительно показал преимущества второго

подхода перед первым, провел оптимизацию соотношения BTBT-biotin и D2-C7-BTBT-C6 в ленгмюровских слоях и выявил, что 30% содержание BTBT-biotin является оптимальным в биорецепторном слое. На основе полученных знаний автор изготовил устройство ОПТЭЗ с максимальным откликом в модельной реакции с вирусом птичьего гриппа А.

В заключении диссертации автор подвел итоги выполненного исследования, изложил основные результаты и выводы, которые соответствуют выносимым на защиту положениям, а также выделил основные рекомендации по использованию новых результатов и указал направления дальнейшей разработки перспективной темы.

В работе **впервые представлен и опробован** новый подход к изготовлению полупроводникового слоя в полевом транзисторе с электролитическим затвором. Он заключается в использовании органического полупроводника - силоксанового димера [1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена (BTBT), тонкие слои на основе которого обладают стабильной морфологией. Это позволило достичь рекордно долгого срока хранения устройства на данном этапе разработок.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен механизм взаимодействия молекул C8-BTBT и протонов, содержащихся в электролите, контактирующем с полупроводниковым слоем.

Практическая значимость работы заключается, во-первых, в разработке функциональных олигомерных и полимерных органических полупроводниковых материалов, позволяющих создавать полевые транзисторы с высокими электрическими характеристиками и длительным сроком хранения, во-вторых, в разработке подхода, позволяющего проводить биомодифицирование полупроводникового слоя быстрым и масштабируемым методом.

Диссертационная работа Шапошник П.А. содержит как фундаментальные, так и важные прикладные результаты исследования. Достоверность представленных в диссертации экспериментальных результатов базируется на использовании современных методов исследования

структуры и электрических свойств материалов и электронных устройств.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Тем не менее, к диссертационной работе имеются следующие **замечания**.

1. В диссертационной работе подробно рассмотрена стабильность тонких пленок разработанных полупроводниковых материалов при хранении на воздухе. Однако интерес представляет также то, как долго транзисторы на основе разработанных материалов могут функционировать в водных средах, близких к условиям, используемым для биосенсорных измерений.
2. В разделе 3.1.2. упоминается изменение структуры пленки димера D2-C11-BTBT-C6 при хранении, которое также называется «холодным отжигом». Не сказано, за счет чего это происходит. Возможны ли аналогичные процессы в пленках на основе C8-BTBT?
3. В тексте имеются стилистические ошибки, например: "скорость вращения спин-коутера" вместо "скорость вращения подложки образца" (стр.64).
4. В Таблице 3 (стр.84), Таблице 5 (стр.87) и Таблице 6 (стр.93) не указана единица измерений шероховатости поверхности пленки.
5. На стр.106 опечатка номера рисунка: автор ссылается на рисунок 54 вместо рисунка 58, на котором в действительности приведены обсуждаемые результаты клик-реакций между азидной группой молекул C11-BTBT-C6-N3 и молекулой biotin-3C.
6. На стр.117 дана ссылка на рисунок 65г вместо ссылки на рисунок 67г.

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 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете

имени М.В. Ломоносова, а также оформлена 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 **Шапошник Полина Алексеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7.— высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина Российской академии наук

Тамеев Алексей Раисович

13 декабря 2023 г.

Контактные данные:

тел.: 8495 955 4032; e-mail: tameev@elchem.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 — физическая химия

Адрес места работы:

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория электронных и
фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Тел.: 8 495 955 46 01; e-mail: dir@phyche.ac.ru

Подпись сотрудника ИФХЭ РАН А.Р. Тамеева удостоверяю.

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук



13 декабря 2023 г.