

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Труля Аскольда Альбертовича «Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью органических полевых транзисторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Современный уровень развития науки и технологий диктует задачи разработки и исследования новых перспективных материалов. Во многих лабораториях мира ведутся исследования по созданию на основе проводящих полимеров технологичных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленных спецификой электронной структуры полисопряженных полимеров. В последнее десятилетие возрос интерес исследователей к созданию на основе проводящих олигомеров и полимеров органических полевых транзисторов и возможности использования их в качестве чувствительных газовых сенсоров. Однако к настоящему времени остаются нерешенными проблемы, связанные с селективностью отклика сенсора и нестабильностью электрических свойств во влажной атмосфере. Не выявлены зависимости сенсорных характеристик полевого транзистора от химической структуры полупроводникового слоя. Не исследованы механизмы взаимодействия токсичных газов с полупроводниковым слоем полевого транзистора. В этой связи олигомеры и полимеры на основе тиофенов привлекают особое внимание исследователей благодаря характерной для этого класса соединений высокой подвижности носителей заряда. К настоящему времени синтезировано большое количество олигомерных и полимерных структур различного строения на основе тиофена. В частности, в ИСПМ РАН разработан подход к изготовлению монослойных органических полевых транзисторов на основе силоксановых производных олиготиофенов и показано влияние химического строения полупроводникового слоя на их электрические параметры.

С учетом вышеизложенного диссертационная работа Труля А.А., направленная на установление взаимосвязей между химической структурой, методом формирования тонких полупроводниковых слоев тиофенсодержащих олигомеров и полимеров и электрическими характеристиками полевых транзисторов на их основе, а также исследование возможностей использования полученных полевых транзисторов в качестве высокочувствительных сенсоров на такие токсичные газы, как аммиак, сероводород, диоксид азота, представляется актуальной как в научном, так и в прикладном аспектах.

Научная новизна диссертационной работы Труля А.А. определяется тем, что им впервые показано влияние алифатического заместителя в структуре силоксановых димеров бензотиенобензотиофенов и условий формирования на их основе тонких пленок на структуру, морфологию и электрические свойства полупроводниковых слоев

органического полевого транзистора. Впервые установлено влияние ультранизких концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в воздушной атмосфере на электрические характеристики монослойных и печатных органических полевых транзисторов. Впервые предложен механизм взаимодействия чувствительных полупроводниковых слоев с исследуемыми токсичными газами. Разработан алгоритм измерения электрического отклика разработанных полевых транзисторов, позволяющий селективно определять токсичные газы и их концентрацию.

Практическая значимость работы определяется тем, что на основе тиофенсодержащих олигомеров и полимеров созданы высокочувствительные газовые сенсоры, позволяющие определять в атмосферном воздухе примеси аммиака, сероводорода и диоксида азота в количествах от 10^{-9} до 10^{-6} долей. Разработан и создан портативный газоанализатор, позволяющий с высокой точностью измерять сенсорный отклик полевого транзистора.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 166 наименования. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 80 рисунков и 6 таблиц.

Во введении сформулирована цель работы, определена ее актуальность и новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, обоснованы использованные в работе подходы и методы исследования, приведены сведения об апробации работы и статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Обзор литературы, изложенный в первой главе диссертации, представляет собой критический анализ существующей на сегодняшний день научной литературы, касающейся принципов действия органических полевых транзисторов, их строения, методов изготовления и используемых материалов, в особенности для чувствительных полупроводниковых слоев. Отдельное внимание уделено описанию газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов. Обсуждается и влияние определяемых газов на характеристики чувствительности органических полевых транзисторов.

Во второй экспериментальной главе диссертации описаны объекты исследования, методики изготовления тонких тиофенсодержащих олигомерных и полимерных полупроводниковых пленок и полевых транзисторов на их основе, методики измерения электрических и сенсорных свойств, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования структуры и морфологии полупроводниковых пленок, охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в третьей главе, состоящей из трех частей.

В первой части рассмотрены структура, морфология и электрические свойства полупроводниковых слоев на основе силоксановых димеров бензотиенобензотиофена в зависимости от структуры алифатических звеньев и условий получения однородных пленок с малым количеством дефектов. Для получения тонких полупроводниковых слоев автор использовал простые и технологичные методы, а именно, методы вращающейся подложки (ВП), Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Варьируя концентрации растворов, количество монослоев, скорость вращения подложки в методе ВП и давление переноса слоя с поверхности воды в Ленгмюровских методах автору удалось найти оптимальные условия для получения однородных пленок с минимальным количеством дефектов. Исследование морфологии полученных пленок показало, что ЛБ и ЛШ пленки представляют собой однородные монослои с небольшим количеством двух- и трехслойных участков при отсутствии доменной структуры, тогда как пленки, полученные методом вращающейся подложки, содержат до половины таких участков, для которых в ряде случаев наблюдается доменная структура нижнего мономолекулярного слоя.

Детальный рентгеноструктурный анализ слоев на основе димера бензотиенобензотиофена с ундецильным спейсером и гексильной концевой группой, позволил рассчитать распределение электронной плотности и молекулярную упаковку для слоев, полученных Ленгмюровскими методами. Установлено, что пленки имеют однородную морфологию с минимальным количеством мультислойных участков. При этом было установлено, что пленки, полученные методом ЛШ, содержат существенно большее количество мультислойных образований. Пленки, полученные методом ВП, имеют доменную структуру с высоким содержанием би- и трислойных участков. При этом большое влияние на морфологию пленки оказывает наличие в структуре димера концевой алифатической группы и длина спейсерной цепочки.

Исследование электрических свойств органического полевого транзистора с полупроводниковым слоем на основе димеров бензотиенобензотиофенов позволило автору установить, что подвижность носителей заряда для пленок на основе димеров, не имеющих концевых гексильных групп, на несколько порядков величины ниже, чем для пленок димера, имеющего в своей структуре концевую гексильную группу. При этом величина подвижности не зависит от способа нанесения активного слоя. Установлено влияние степени заполнения нижнего мономолекулярного слоя на величину подвижности носителей тока. Максимальные значения найдены для полевых транзисторов с полностью заполненным мономолекулярным слоем.

Исследование зависимости электрических параметров полевого транзистора от длины алифатического спейсера убедительно показало, что независимо от метода нанесения слоя

увеличение длины алифатического спейсера приводит к росту подвижности носителей заряда в ОПТ благодаря лучшей упаковке в слое.

Анализируя результаты исследования электрических характеристик, автор приходит к выводу, что токи транзисторов определяются в основном подвижностью носителей заряда. Лучшими и хорошо воспроизводимыми электрическими характеристиками, а, следовательно, и более высоким потенциалом для практического использования обладают монослои на основе силоксанового димера бензотиенобензотиофена с ундецильным спейсером и гексильной концевой группой, полученные методом Ленгмюра-Шеффера. Именно с использованием таких монослоев автор исследовал сенсорные свойства органического полевого транзистора, обсуждению которых посвящена вторая часть третьей главы.

Анализируя временные зависимости основных параметров изготовленного полевого транзистора, а именно сдвига порогового напряжения и подвижности носителей заряда, исследованные для различных концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота, автор приходит к заключению, что для всех исследуемых газов существует монотонная зависимость времени релаксации от их концентрации. Наличие такой концентрационной зависимости времени релаксации дает возможность по соответствующим калибровочным кривым селективно определять содержание аммиака, сероводорода и диоксида азота в воздушной атмосфере. Хорошая воспроизводимость полученных результатов для различных концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота позволило автору предложить исследуемый полевой транзистор в качестве сенсора для мониторинга окружающей среды в реальном времени. Безусловным достижением автора является создание на основе результатов проведенных исследований портативного газоанализатора. На основе полученных экспериментальных данных представлены соображения о механизме взаимодействия полупроводникового слоя с аммиаком, сероводородом и диоксидом азота, в основу которого положено изменение электрических свойств, обусловленное физической сорбцией газа. Установлена зависимость механизма от природы газа.

В третьей части обсуждаются сенсорные свойства печатных полевых транзисторов на основе тиофенсодержащих полимеров по отношению к аммиаку, сероводороду и диоксиду азота и механизмы взаимодействия токсичных газов с электрочувствительным слоем. Показана высокая чувствительность полученных сенсоров, предел детектирования составляет для разных газов 50 – 200 млрд⁻¹. При этом чувствительность (электрические свойства) в сильной степени зависят от влажности и температуры воздушной атмосферы. В отличие от монослойных сенсоров на основе силоксановых димеров полимерные полевые

транзисторы характеризуются очень медленным откликом и медленным восстановлением. Даже по прошествии 20 часов после прекращения подачи газа сенсор полностью не восстанавливается, что ведет к снижению его чувствительности. Это делает невозможным многократное использование таких сенсоров. Низкую скорость отклика полимерных сенсоров автор объясняет медленной диффузией молекул токсичных газов в относительно толстом полимерном слое.

В целом диссертационная работа Труля А.А. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию и науку о материалах.

К сожалению работа не лишена недостатков:

1. По результатам морфологических и структурных исследований полученные Ленгмюровскими методами монослойные пленки силоксановых димеров, бензотиенобензотиофенов, имеющих концевую гексильную группу, «не имеют выраженной доменной структуры» (стр. 96) или другими словами «слои обладают однородной недоменной морфологией» (стр. 99). Однако, обсуждая на стр. 124-127 поведение полевого транзистора с полупроводниковым монослоем в атмосфере воздуха, содержащего малые концентрации сероводорода, автор на основании экспериментальных данных приходит к заключению, что механизм взаимодействия с токсичным газом связан с изменением сопротивления доменных границ при сорбции сероводорода. Противоречие требует объяснения.
2. В выводе 1 часть фразы «предложены механизмы взаимодействия олигомерного и полимерного полупроводниковых слоев с определяемыми газами» практически полностью повторяет начало вывода 6.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. В диссертации решена важная для полимерной науки задача, а именно, установлено влияние химической структуры и способов формирования тонких пленок тиофенсодержащих олигомеров и полимеров на электрические и сенсорные свойства полевых транзисторов на их основе. Диссертация написана хорошим грамотным языком и читается с интересом. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и имеют фундаментальное научное значение. Сделанные в работе выводы вполне обоснованы и базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а так же по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа А.А. Труля «Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью органических

полевых транзисторов» полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), соответствует паспорту специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения (п. 9). Ее автор Аскольд Альбертович Труль заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор
главный научный сотрудник ИНХС РАН

Г.П. Карпачева

10.11.2020

Карпачева Галина Петровна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.
т. 8(495) 955-42-55
Электронная почта: gpk@ips.ac.ru
www.ips.ac.ru

Подпись руки Г.П.Карпачевой удостоверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН
кандидат химических наук, доцент



Ю.В. Костина