

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор Института

Элементоорганических соединений

Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН)

д.х.н., член-корр. РАН Трифонов А.А.

«10» ноября 2020г.



## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**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.**

Диссертационная работа А.А. Труля соответствует актуальному, быстро развивающемуся междисциплинарному направлению, связанному с определением различных опасных газов в составе атмосферного воздуха с использованием органических полевых транзисторов (ОПТ). Разработка и систематическое исследование таких устройств имеет значительные перспективы для создания нового поколения газовых сенсоров на их основе. Главным преимуществом ОПТ является широкий выбор материалов для создания устройств, а также возможность получать гибкие или прозрачные недорогие устройства при помощи растворных и печатных технологий. Среди возможных практических применений ОПТ особый интерес представляют газовые сенсоры, поскольку электрические характеристики ОПТ могут изменяться даже при наличии малых концентраций примесных газов в атмосфере.

Новизна работы заключается в том, что автором впервые было исследовано влияние химической структуры, а также методов формирования тонких пленок силоксановых димеров бензотиенобензотиофена (ВТВТ) на электрические свойства органических полевых транзисторов на их основе. Исследованы сенсорные свойства таких устройств и впервые установлено влияние малых концентраций токсичных газов, таких как аммиак, сероводород и диоксида азота в составе атмосферного воздуха на ключевые электрические характеристики монослойных и печатных полимерных ОПТ. Результаты, полученные в ходе работы, позволили автору предложить алгоритм селективного определения концентраций перечисленных газов в атмосферном воздухе с помощью

одного устройства – подобная методика измерений нова и отрывает возможность создания новых, более компактных сенсорных устройств. Также следует отметить предложенные автором механизмы взаимодействия олигомерных и полимерных полупроводниковых слоев в составе ОПТ с определяемыми газами – общая модель взаимодействия ОПТ с токсичными газами к настоящему времени не сформулирована, поэтому накопление знаний по возможным механизмам взаимодействия является очень важным этапом для ее построения.

Текст диссертационной работы выстроен классическим образом – она состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, описания экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего в себя 166 литературных источников. Работа изложена на 150 страницах, проиллюстрирована 80 рисунками и включает в себя 3 таблицы.

Во введении автором обоснована актуальность, кратко сформулированы цели и задачи исследования, обсуждена новизна работы и ее практическая значимость. В конце введения автором приведена информация об апробации работы: автор имеет относительно большой список литературы, состоящий из семи статей, четыре из которых входят в первый квартиль по данным Web of Science, а также двух российских патентов. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, были представлены на 13 всероссийских и международных конференциях.

В литературном обзоре, включающем два раздела, представлен анализ современного состояния исследований ОПТ и газовых сенсоров на их основе. В первом разделе приведено описание архитектуры ОПТ, типичных значений их характеристик, принципов работы устройства, а также детально обсуждены нюансы корректной оценки свойств ОПТ. Далее перечислены основные методы изготовления устройств и проведен анализ того, как выбор материалов для функциональных слоев устройства, а именно материала контактов, диэлектрика и полупроводникового слоя, влияет на электрические характеристики ОПТ. Вторая часть обзора посвящена газовым сенсорам. В начале второй части автор уделяет внимание основным параметрам газовых сенсоров и наглядно демонстрирует перспективность использования ОПТ для детектирования газов. После введения основных сенсорных параметров автором проведен анализ текущего состояния области - сравнение сенсорных устройств на основе ОПТ, полученных на основе олигомерных или полимерных материалов с указанием их особенностей и недостатков. Отдельный раздел посвящен рассмотрению того, какие параметры ОПТ могут изменяться при взаимодействии с токсичными газами, и как именно анализ данных параметров может



помочь в определении механизма работы газового сенсора. Следует отметить, что литературный обзор является достаточно обширным (около 60 страниц) и в полной мере позволяет читателю получить необходимую информацию о состоянии области.

В экспериментальной части детально описаны методы формирования полупроводниковых слоев. Приведены методики, которые использовались в работе для изучения морфологии, структуры и электрических свойств слоев, а также представлено описание газового стенда, который был собран автором диссертации в ходе выполнения работы для создания газовых смесей с заданной влажностью и составом.

Основные результаты работы изложены в главе «Результаты и их обсуждение», которая включает в себя три раздела. Первый посвящен полупроводниковым монослоям на основе силоксановых димеров ВТВТ. Приводятся результаты по оптимизации условий применения методов Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера и вращающейся подложки для получения плотно заполненных однородных монослойных пленок, а также результаты исследования морфологии и электрических свойств сформированных слоев. Обсуждаются взаимосвязи между химической структурой материала, морфологией и электрическими свойствами слоев на его основе. Сделаны выводы о критическом влиянии концевой алкильной группы на получение монослоев с высокими электрическими характеристиками, а также показано, что увеличение длины алкильного спейсера силоксановых димеров приводит к росту электрических характеристик вне зависимости от способа формирования слоя. При этом все описанные устройства демонстрировали высокую стабильность и воспроизводимость, а полученные значения подвижности носителей заряда соответствуют мировому уровню для монослойных устройств, опубликованных в ведущих научных журналах.

Во втором разделе описаны сенсорные свойства изученных монослойных устройств. Показано, что присутствие малых концентраций аммиака, сероводорода и оксида азота влияет на различные ключевые параметры ОПТ, что позволило автору предложить метод для селективного определения концентраций указанных газов в атмосферном воздухе при помощи одного устройства. Присутствие паров воды в воздушной атмосфере незначительно снижает чувствительность сенсора с сохранением способности к селективному определению концентраций указанных газов в воздушной атмосфере с влажностью до 60 %. С целью демонстрации возможного практического применения данных сенсорных устройств автором был разработан и представлен портативный газоанализатор с возможностью измерений сенсорного отклика ОПТ с точностью, соизмеримой с точностью лабораторного источника–измерителя.

Третий раздел посвящен исследованию особенностей сенсорных свойств полимерных печатных ОПТ. Показано, что рабочий диапазон и предел чувствительности полимерных ОПТ, полученных методом струйной печати из коммерческих полимерных материалов для органической электроники, не отличаются от монослойных устройств, при этом время отклика и восстановления существенно выше даже для малых концентраций определяемых газов. Высказано предположение, что механизм взаимодействия в случае полимерных устройств не отличается от механизма, предложенного для монослойных устройств, а увеличенное время отклика в случае полимерных ОПТ в основном определяется медленной диффузией детектируемого газа в слое полупроводника.

Следует отметить, что работа не лишена недостатков, в числе которых нужно отметить следующие:

- 1) Автором работы не проведена корреляция между морфологией монослойных ОПТ и их сенсорными свойствами. В связи с этим не вполне понятно, что именно автор работы подразумевает под «доменными границами» – имеются ли ввиду границы между кристаллитами в монослое?
- 2) Автор нигде не обсуждает влияние толщины диэлектрического слоя ОПТ, которая, как хорошо известно, оказывает большое влияние на функционирование устройств.
- 3) Не освещен вопрос о влиянии химической структуры силоксановых димеров на сенсорные свойства устройств – вопрос является очень интересным, и ответ на него также может дать дополнительную информацию о механизме сенсорного отклика.

Приведённые замечания ни в коей мере не умаляют достоинства работы. Работа представляет собой научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и, несомненно, имеет высокую научную и практическую значимость. Автореферат работы полностью отражает содержание работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций семи статей и двух патентов, а также представлены на 13 научных конференциях. Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских институтах, активно работающих по направлению «Органическая электроника» (МГУ им. М.В. Ломоносова, ИПХФ РАН, НИОХ СО РАН и др.)

Таким образом, диссертационная работа А.А. Труля «Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью органических полевых транзисторов» полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых



степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842, а ее автор, Труль Аскольд Альбертович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Годовский Дмитрий Юльевич, 

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория физической химии полимеров.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

+7 (495) 939-73-86,

[dmigo@yandex.ru](mailto:dmigo@yandex.ru)

10.11.2020

*Подпись д. ф.-м. н. Годовского Д. Ю. заверяю*  
*Премьер секретарь, К.Х.Н. Едуф Гуреева Е. Н.*

