

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.085.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «26» ноября 2020 г. № 7

О присуждении Трулю Аскольду Альбертовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью органических полевых транзисторов» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 24 сентября 2020 года, протокол № 6, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Труль Аскольд Альбертович 1992 г.р., в 2015 г. окончил Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова (119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, дом 1, строение 2, Физический Факультет) по специальности «Физика конденсированного состояния вещества». С 2015 по 2019 обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, **Агина Елена Валериевна**, ведущий научный сотрудник Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Научный консультант – доктор химических наук, член-корр. РАН **Пономаренко Сергей Анатольевич**, директор ИСПМ РАН.

Официальные оппоненты:

Карпачева Галина Петровна, доктор химических наук, заведующая Лабораторией химии полисопряженных систем, ФГБУН Ордена трудового красного знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.Н. Топчиева РАН, г. Москва,

Трахтенберг Леонид Израйлевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории функциональных нанокompозитов, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Институт элементоорганических соединений РАН в своем положительном отзыве, составленном д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории физической химии полимеров Годовским Дмитрием Юльевичем, и утвержденном директором, чл.-корр. РАН д.х.н. Трифоновым Александром Анатольевичем, отмечает, что диссертационная работа Труля А.А. 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 имеют значительные перспективы для создания нового поколения газовых сенсоров на их основе. 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 диоксид 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 вышеперечисленных газов в атмосферном воздухе с помощью одного устройства – подобная методика нова и открывает возможность создания новых, более компактных сенсорных устройств. Кроме того, важными являются предложенные автором механизмы взаимодействия олигомерных и полимерных полупроводниковых слоев в составе ОПТ с определяемыми газами.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

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 кристаллами 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.

Диссертационная работа Труля А.А. представляет собой научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и, несомненно, имеет высокую научную и практическую значимость. Она полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

На автореферат поступило 4 отзыва:

1. Отзыв к.х.н., заведующего Лабораторией органической электроники Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН Казанцева Максима Сергеевича положительный. Содержит следующие замечания:
 - В главе 3.1.2 меньшая подвижность заряда пленок олигомера без концевых гексильных фрагментов объясняется автором «отличающейся молекулярной упаковкой димера без концевой группы в тонком слое». Также одним из возможных объяснений может являться большая чувствительность к дефектам, в частности, кислороду и влажности воздуха, поскольку концевые гексильные группы могут также служить в качестве «защиты» от внешних воздействий.
 - На рис. 4е подвижность носителей заряда для D2-Нех-ВТВТ-Нех выше в случае слоев, нанесенных МВП, по сравнению с ЛШ. Не совсем понятно, с чем это может быть связано, поскольку морфология полупроводниковых слоев, нанесенных МВП типично, хуже, чем морфология слоев, полученных методами ЛШ и ЛБ, которые дают более однородные пленки.
2. Отзыв профессора Дьяконова Владимира Владимировича, заведующего Кафедрой экспериментальной физики Факультета физики и астрономии Университета Юлиуса-Максимилиана г. Вюрцбурга, Германия положительный. Содержит ряд вопросов к автору:
 - Возможно ли применение синтезированных материалов для создания солнечных элементов, учитывая вертикальную молекулярную упаковку молекул на поверхности подложки и разные геометрии устройств?
 - Какие принципиальные изменения в морфологии активного слоя ожидаются в случае присутствия второй молекулярной компоненты, например, электронного акцептора?
3. Отзыв доцента, д.ф.-м.н., профессора Кафедры электроники твердого

тела Санкт-Петербургского государственного университета Комолова Алексея Сергеевича положительный, замечаний не содержит.

4. Отзыв к.х.н., заведующего Лабораторией ТСД НИИ Светодиодных технологий Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники Иванова Александра Андреевича положительный, содержит следующие замечания:

- На рисунке 2 отсутствует шкала соотношения цвета и высоты поверхности, что немного затрудняет сравнение морфологии представленных пленок.
- На рисунке 4в отсутствует напряжение стока, при котором были измерены передаточные характеристики.

По материалам диссертации А.А. Труля опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах. В процессе выполнения диссертации получены 2 российских патента. Результаты работы представлены на 12 международных и 1 российской научных конференциях.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kirikova, M.N. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxysilanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates / M.N.Kirikova, E.V.Agina, A.A.Bessonov, A.S.Sizov, O.V.Borshchev, **A.A.Trul**, A.M.Muzafarov, S.A.Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №11. – P. 2211-2218. **IF = 5.976**

2. Trul, A.A Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / **A.A. Trul**, A.S. Sizov, V.P. Chekusova, O.V. Borshchev, E.V. Agina, M.A.Shcherbina, A.V.Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C. - 2018. - Vol. 6. - P. 9649-9659. **IF = 5.976**

3. Sizov, A.S. Highly sensitive air-stable easily processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection / A. S. Sizov, **A. A. Trul**, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2018. - Vol.10. - № 50. - P.43831-43841. **IF= 8.097**

4. Trul, A.A. NH₃ and H₂S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs / A. A. Trul, V. P. Chekusova, M. S. Polinskaya, A. N. Kiselev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // Sens. Actuators B Chem. – 2020. – V. 321. P. 128609. IF= 7.100

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований по тематике новых сопряженных олигомерных и полимерных соединений для устройств органической электроники, выполняемых в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них научных публикаций в области исследования физико-химических свойств полисопряженных систем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены **существенные результаты**, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. Впервые установлено влияние химической структуры и методов формирования тонких пленок силоксановых производных бензотиенобензотиофена (ВТВТ) на электрические свойства органических полевых транзисторов на их основе, исследованы их сенсорные свойства в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов и предложены механизмы взаимодействия олигомерного и полимерного полупроводниковых слоев с определяемыми газами, что позволило создать высокочувствительные газовые сенсоры, способные работать в режиме реального времени.

2. Показано, что методы Ленгмюра и вращающейся подложки позволяют сформировать однородные полупроводниковые монослои силоксановых производных ВТВТ с различной упаковкой молекул в слое, определяющей его электрические характеристики, продемонстрирована высокая стабильность и воспроизводимость органических полевых транзисторов, изготовленных на базе таких слоев.

3. Определено влияние длины алифатического спейсера и наличия концевой алифатического фрагмента в составе производных ВТВТ на

электрические свойства монослойных органических полевых транзисторов. Показано, что вне зависимости от метода формирования слоя увеличение длины алифатического спейсера улучшает электрические характеристики создаваемых устройств, а присутствие концевой алифатической фрагмента является критически необходимым для проявления высоких электрических свойств.

4. Показано, что малые концентрации аммиака, сероводорода и оксида азота влияют на различные ключевые характеристики органических полевых транзисторов, а именно на пороговое напряжение и подвижность носителей заряда, что может быть использовано для селективного определения концентраций указанных газов в атмосферном воздухе с влажностью до 60 % при помощи одного устройства в диапазоне концентраций от 10 млрд^{-1} до 5 млн^{-1} . Разработан и создан портативный газоанализатор с возможностью измерений сенсорного отклика органических полевых транзисторов с точностью не хуже коммерчески доступных источников-измерителей.

5. Для печатных полимерных органических полевых транзисторов показано, что их рабочий диапазон и предел чувствительности не отличаются от монослойных устройств, при этом время отклика и восстановления существенно выше даже для малых концентраций определяемых газов.

6. На основании полученного в работе массива экспериментальных данных и выполненного теоретического анализа предложены механизмы взаимодействия полимерного и олигомерного полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами, связанные с физисорбцией газа на поверхность полупроводника или по границам доменов в слое, что вызывает изменение числа носителей заряда или междоменного электрического сопротивления и приводит к изменению электрических свойств. Более низкая скорость отклика полимерных устройств по сравнению с олигомерными обусловлена медленной диффузией молекул токсичных газов в относительно толстом полимерном слое.

Теоретическая значимость работы заключается:

- 1) в установлении влияния алифатических фрагментов в составе силоксановых димеров бензотиенобензотиофена, а также методов и

условий формирования их тонких полупроводниковых слоев на структуру, морфологию и электрические характеристики таких слоев в составе органических полевых транзисторов;

- 2) в установлении влияния малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе атмосферного воздуха на ключевые электрические характеристики монослойных и печатных полимерных органических полевых транзисторов;
- 3) в разработке алгоритма измерения электрического отклика органических полевых транзисторов, позволяющего различить токсичный газ и определить его концентрацию с помощью одного устройства;
- 4) в разработке и обосновании механизмов взаимодействия олигомерных и полимерных полупроводниковых слоев в составе органических полевых транзисторов с определяемыми газами.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров созданы высокочувствительные газовые сенсоры для многократного использования, позволяющие различать аммиак, сероводород и диоксид азота, а также определять их сверхмалые (от 10 млрд^{-1} до 10 млн^{-1} долей) концентрации в составе атмосферного, в т.ч. влажного воздуха. Разработан и создан портативный газоанализатор, позволяющий измерять сенсорный отклик ОПТ с точностью не хуже лабораторного источника-измерителя.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах работы - от постановки задачи, составления планов и выполнения эксперимента до обработки, обсуждения и оформления результатов. Автор лично выполнил работы по нанесению полупроводниковых слоев, исследованию их морфологии, измерению электрических и сенсорных свойств ОПТ, что, в том числе, потребовало разработки и сборки измерительного

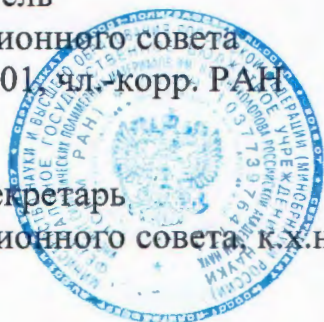
стенда для экспериментов в воздушной атмосфере с фиксированной влажностью, содержащей (сверх)малые заранее заданные концентрации токсичных газов.

Диссертационный совет считает, что диссертация Труля А. А. соответствует критериям, установленным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а именно представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии высокомолекулярных соединений. На заседании диссертационного совета, прошедшем 26 ноября 2020 г., принято решение присудить Трулю Аскольду Альбертовичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 15 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 16, «против» - нет.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01 чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Озерин Александр Никифорович

Солодухин Александр Николаевич

26.11.2020 г.