

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**на диссертационную работу Казанцева Максима Сергеевича**  
**«Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства**  
**кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и**  
**сокристаллов арен для органической оптоэлектроники»,**  
**представленную на соискание учёной степени**  
**доктора химических наук**  
**по специальности 1.4.4 – физическая химия**

В последние десятилетия интерес к органическим полупроводникам неуклонно растет в связи с возрастающими потребностями в современных наукоемких материалах. Фундаментальные исследования электронных процессов и прикладные разработки органических соединений для оптоэлектронных устройств (свето- и фотодиод, солнечный элемент, светотранзистор и т.д.) являются актуальными направлениями физической химии и инженерных наук. Перспективность кристаллических органических полупроводников обусловлена высокой подвижностью носителей заряда, что важно для создания электронных компонентов и устройств с заданным быстродействием.

Диссертационная работа М. С. Казанцева, нацеленная на создание органических полупроводников на основе сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и арен, посвящена установлению связи химической структуры соединений, способа роста, структуры и состава кристаллов с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми характеристиками. Тема работы М. С. Казанцева безусловно является **актуальной и имеет большую практическую значимость.**

В диссертационной работе детально изучены зависимости оптоэлектронных свойств органических материалов от кристаллической структуры и взаимной ориентации соседних молекул, изменения длины и состава сопряженного остова, введения заместителей, полиморфизма и допирования. Ключевая особенность органических полупроводников по сравнению с неорганическими - возможность варьирования их функциональных свойств в широком диапазоне. М. С. Казанцев разработал

ряд подходов для дизайна и настройки свойств исследуемых систем. Введение заместителей и замена гетероатомов позволили получить материалы с желаемой электронной и кристаллической структурой, стабильностью, агрегацией, требуемыми оптическими и энергетическими характеристиками, заданной полярностью и величиной подвижности носителей заряда. Супрамолекулярные подходы позволили (а) оптимизировать ориентацию и размеры кристаллических полупроводниковых доменов в процессе кристаллизации на наклонных подложках, (б) управлять полиморфизмом кристаллов, (в) улучшить люминесцентные характеристики материала при молекулярном допировании в низких концентрациях, (г) повысить качество кристаллов за счет кристаллизации в присутствии добавок.

**Новые результаты**, полученные в работе, имеют большое научное и практическое значение. Среди них стоит выделить следующие:

- предложены критерии структурной совместимости матрицы и допанта, которые позволяют проводить их отбор для получения допированных кристаллов;
- получены многофункциональные монокристаллы органических полупроводников, сочетающие эффективный транспорт носителей заряда, фотолюминесценцию и высокую механическую гибкость;
- продемонстрирована эффективность избирательного введения фтора в фенильные фрагменты для оптимизации структуры и свойств соолигомеров;
- получена и исследована серия материалов на основе фуран-фениленовых соолигомеров, показаны высокий квантовый выход фотолюминесценции и эффективный транспорт носителей заряда в кристаллах фуран-фениленов, полученных из раствора;
- для фуран-содержащих полупроводников достигнут эффективный электронный и амбиполярный транспорт с электролюминесценцией органических полевых транзисторов.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, который содержит 332 наименования, включая публикации автора. **Введение** отражает актуальность темы диссертации, цели работы и решаемые задачи, научная новизна, практическую значимость полученных результатов, выносимые на защиту положения, сведения об апробации работы и личный вклад автора. **В первой** главе (литературный обзор) представлены история и современное состояние разработок материалов для органических полевых и светоизлучающих транзисторов, исследований люминесценции материалов, рассмотрены характеристики и типы кристаллических упаковок органических сопряженных линейных малых молекул, основные классы светоизлучающих материалов, способы кристаллизации. **Во второй** главе перечислены использованные материалы и методы исследования. Главы с **третьей по восьмую** посвящены подробному исследованию физико-химических свойств кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и арен. В **заключении** четко сформулированы основные результаты диссертационной работы и приведены основные выводы, которые полностью отражают содержание работы.

К диссертационной работе имеются следующие замечания и комментарии.

1. В шестой главе показано, что введение атомов фтора в центральный фениленовый фрагмент приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, в то время как замещение концевых фенильных фрагментов приводит к их усилению. Желательно было бы обсудить причины наблюдаемого эффекта.

2. В восьмой главе исследована кристаллизация сопряженных малых молекул в присутствии добавок аценов и т.п., а также формирование сокристаллов с добавками. Однако, автором не обсуждается возможность создания сокристаллов изучаемых молекул, большинство из которых имеют донорную природу, с электроноакцепторными аналогами. В донорно-

акцепторном сокристалле может формироваться гетеропереход аналогичный объемному гетеропереходу, широко применяемому в органической фотовольтаике, например, в смеси донорного полимера и акцепторного фуллерена.

3. Исследованные в работе кристаллы сопряженных молекул, очевидно, имеют анизотропию электрической проводимости и подвижности носителей заряда. В работе отсутствует исследование этой особенности кристаллов.

4. В тексте диссертации следовало использовать корректные термины «транспорт носителей заряда» и «подвижность носителей заряда» вместо «транспорт зарядов» и «подвижность зарядов».

Отмеченные замечания не снижают ценности выполненной работы, полученных результатов и выводов.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечена многократным проведением экспериментов в строго контролируемых условиях, сравнением результатов расчета с данными эксперимента.

Результаты работы М. С. Казанцева хорошо известны специалистам. Они широко обсуждались на российских и международных конференциях. Полученные результаты опубликованы в 20 статьях в ведущих международных журналах, имеющих импакт фактор от 3 до 19. В опубликованных статьях материал работы отражен полностью. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертация содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, имеет внутреннее единство и свидетельствует об определяющем личном вкладе диссертанта. Сделанные выводы строго аргументированы и критически оценены. В диссертации имеются рекомендации о возможностях практического использования полученных результатов. Диссертация М. С. Казанцева является законченной научно-квалификационной работой, в которой сформулированы положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое достижение в понимании связи химической структуры соединений,

способа роста, структуры и состава кристаллов с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми свойствами.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Казанцева Максима Сергеевича «Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов для органической оптоэлектроники» удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ и Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от 25.01.2024), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и автор работы, Казанцев Максим Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

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 (ИФХЭ РАН)

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

тел.: 8 495 955 4032; e-mail: tameev@elchem.ac.ru

Я, Тамеев Алексей Раисович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.

Тамеев Алексей Раисович

22 апреля 2024 г.

Подпись А.Р. Тамеева заверяю.

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН,

к.х.н.



И.Г. Варшавская