

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Диссертационная работа М.С. Казанцева посвящена решению научной проблемы, заключающейся в установлении взаимосвязи химического строения, кристаллической структуры и ее состава, способа кристаллизации сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и аренов, перспективных для их применения в оптоэлектронике, с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми свойствами. В работе также изложены научно обоснованные решения и подходы, направленные на получение материалов на основе вышеуказанных соединений с целевыми физико-химическими характеристиками.

Актуальность работы обусловлена тем, что она посвящена разработке и исследованию материалов для органической оптоэлектроники – области знаний на стыке физической и органической химии, материаловедения, кристаллографии, физики конденсированного состояния, физики полупроводников, оптики, квантовой химии и др. Возможность коммерциализации разработок в данной области и промышленного производства устройств обуславливают высокий уровень внимания к органической оптоэлектронике не только со стороны научного сообщества, но и с точки зрения заказчиков и производителей готовых электронных устройств. Так, в настоящее время материалы на основе органических молекул уже используются в мониторах, а также активно изучаются в связи с их возможным применением в солнечных батареях, транзисторах и сенсорах. Некоторые свойства органических материалов, такие, как гибкость, легкость, прозрачность и др., позволяют органической оптоэлектронике конкурировать с традиционной и находить свои уникальные применения. Широко развитая методология органического синтеза позволяет получать обширный ряд органических веществ с различными свойствами. Однако, для производства материала, который будет иметь целевое назначение этого недостаточно.

Необходим целенаправленный молекулярный дизайн соединений с востребованными функциональными свойствами, который в настоящее время все еще не реализуется, и получение материалов с необходимыми характеристиками обычно осуществляется методом «проб и ошибок». Рассматриваемая диссертационная работа позволяет значительно продвинуться в решении данной проблемы, так как она выполнена в рамках «основной парадигмы материаловедения» – а именно, в ней изучена взаимосвязь между составом, структурой, свойствами и способом получения рассматриваемых объектов, что имеет огромное значение для дальнейшего научно-практического применения результатов и выводов данного диссертационного исследования. Диссертация написана хорошим языком, все ее результаты и выводы ясно изложены и обоснованы.

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, являются новыми и имеют большое теоретическое и научно-практическое значение. В качестве примеров таких результатов, полученных в работе, особенно стоит отметить то, что впервые изготовлены и изучены монокристаллические органические полевые транзисторы на основе кристаллов гетероарилена-содержащих линейных сопряженных соолигомеров в геометрии с верхним затвором и верхними электродами. Впервые получены и исследованы многофункциональные монокристаллы, сочетающие транспорт зарядов, люминесценцию и высокую механическую гибкость. Впервые апробирован метод кристаллизации в присутствии добавок для светоизлучающих и полупроводниковых материалов, востребованных для органической фотоники и электроники. Показана применимость данного подхода для получения метастабильных полиморфных форм. Для одного из объектов исследования продемонстрирован редкий эффект обратимого механофлуорохромизма. Результаты данной работы вносят существенный вклад в современные знания о структуре, молекулярной архитектуре, способах получения и функциональных характеристиках материалов на основе новых фуран- и тиофен-содержащих производных, аценов. Полученные в рамках работы материалы могут быть востребованы для изготовления устройств органической оптоэлектроники нового поколения – органических транзисторов, сенсоров, и др. Полученные знания о взаимосвязи «состав – структура – свойство – способ получения», а также предложенные подходы важны для разработки новых материалов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальных и вычислительных методик, пяти глав, посвященных результатам и их обсуждению, основных результатов и выводов, заключения, списка цитируемой литературы. Обзор литературы имеет адекватный объем, обосновывает необходимость проведения диссертационного исследования и должным образом отражает предшествующие работы и текущее состояние научной области, в которой выполнена диссертация. Методическая часть работы содержит довольно полное описание использованных материалов и методов. Результаты и их обсуждение изложены наглядно и сопровождаются соответствующими иллюстрациями и таблицами. Выводы сформулированы достаточно четко и отражают содержание диссертации.

К диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В диссертационной работе неоднократно используется термин «ловушки носителей заряда». Из текста диссертации не до конца ясно, что из себя представляют данные ловушки с точки зрения молекулярной и кристаллической структуры, а также каков механизм их действия.
2. В Главе 3 диссертации ухудшение подвижности зарядов для 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола (DHex-TTPTT) объясняется образованием поверхностных дефектов на кристаллах при их многократном сгибании. Не ясно, откуда это следует, и почему не рассматриваются для объяснения этого явления дефекты, присутствующие в объеме кристалла. Например, при многократном изгибании могут образовываться скопления дислокаций – линейных дефектов кристаллической структуры, скольжение которых может обуславливать возможность пластической деформации кристалла и которые могут быть распределены по всему объему кристалла. Каким образом такие линейные дефекты будут влиять на подвижность зарядов?
3. В Главе 4, делается вывод о том, что полиморфная модификация I бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (BFMPT) при нагревании претерпевает фазовый переход в полиморфную модификацию II, которая является термодинамически стабильной. При этом автор отмечает, что при нагревании обеих полиморфных модификаций до 280 °C наблюдается образование «трещин и дефектов». Образованием трещин как раз могут сопровождаться фазовые переходы. Качество дифрактограмм для формы II при температуре выше 250 °C не позволяет

сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии структурного фазового перехода. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии, полученной для смеси двух полиморфных модификаций ВФМРТ присутствует довольно размытый пик сложной формы, соответствующий экзотермическому процессу в интервале $\sim 240-290$ °С, в который также может укладываться тепловой эффект, соответствующий нескольким фазовым переходам. Таким образом, для однозначного вывода о термодинамической стабильности формы II ВФМРТ и отсутствия в нем фазовых переходов при нагревании, не хватает ДСК эксперимента, в котором были бы исследованы индивидуальные полиморфные модификации I и II, а не только их смесь.

4. В диссертации присутствует несколько не совсем удачных, на мой взгляд, выражений и формулировок, например: «записаны кинетики», «хорошая кристаллическая структура», «чистые условия роста». Также не совсем удачной представляется формулировка выносимого на защиту положения №4, так как она выглядит слишком общей. Несмотря на то, что после прочтения текста диссертации действительно ясно, откуда эта формулировка следует, на мой взгляд, для лучшего восприятия следовало бы разбить соответствующее положение на несколько более конкретных формулировок, как это частично сделано в соответствующем выводе №5.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и результатов работы. В целом, обоснованность, достоверность и научная новизна сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывают сомнений и существенных замечаний. Результаты, полученные в рамках данной диссертационной работы, важны для развития физической химии, кристаллографии, органической химии, материаловедения, оптоэлектроники. Результаты могут быть использованы как для практического применения, так и в работе научных коллективов ИОХ РАН, НИОХ СО РАН, ИНЭОС РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ИОФХ им. А.Е. Арбузова, МГУ, СПбГУ, НГУ, и др. научно-образовательных организаций. Выводы по настоящей диссертации основаны на достоверных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Материалы диссертации отражены в 20 статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных *Web of Science* и

Scopus. Автореферат диссертации и опубликованные статьи отражают основное содержание работы. Представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Казанцев Максим Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5,
тел. +7 (383) 330-87-67, факс: +7 (383) 330-80-56

E-mail: b.zakharov@catalysis.ru

Я, Захаров Борис Александрович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.

Захаров Борис Александрович

«9» апреля 2024 г.

Подпись Захарова Б.А. заверяю. Ученый секретарь ИК СО РАН, канд. хим. наук

Дубинин Юрий Владимирович



«9» апреля 2024 г.