

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
«Международный томографический
центр» Сибирского отделения Российской
академии наук, доктор физико-
математических наук, профессор РАН



М.В.Федин

«15» марта 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Куимова Анатолия Дмитриевича
**«Молекулярное легирование как эффективный метод контроля
оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих
полупроводников»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия.

Органические светоизлучающие полупроводники в последние годы заняли значимое место в разработке новых материалов для оптоэлектроники, благодаря их уникальным свойствам, таким как гибкость, легкость, потенциально низкая стоимость производства и возможность создания устройств с новыми функциональными возможностями. Эти материалы позволяют реализовывать широкий спектр устройств, включая органические светоизлучающие диоды, полевые транзисторы, лазеры с оптической или электрической накачкой, сенсоры и фотовольтаические ячейки. Органические светоизлучающие полупроводники обладают также рядом преимуществ, таких как ударопрочность, полупрозрачность и биосовместимость, что расширяет область их потенциального применения. Разработка и применение органических светоизлучающих полупроводников сталкиваются с рядом сложностей, связанных с отсутствием методологии

дизайна таких систем и с необходимостью контроля их оптоэлектронных свойств, таких как эффективность фотолюминесценции, подвижность носителей заряда и стабильность. Эти свойства зависят как от внутримолекулярных факторов — природы молекулы, эффективности сопряжения, степени аннелирования, так и от межмолекулярных взаимодействий, включая кристаллическую упаковку, тип агрегации и наличие дефектов. Молекулярное легирование представляет собой эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических люминесцентных полупроводников, что обуславливает высокую **практическую значимость** представленной диссертации. Молекулярное легирование подразумевает под собой введение малого количества соединения-допанта в матрицу или кристалл основного соединения, что позволяет значительно изменять и улучшать его оптические и полупроводниковые характеристики. Эффект допирования широко используется в неорганической полупроводниковой электронике, однако его потенциал в органической оптоэлектронике в настоящее время недооценивается, и такие материалы начали активно изучаться лишь недавно. Систематические исследования показали, что свойства органических светоизлучающих полупроводников могут существенно зависеть от концентрации допанта, его химической природы и способности к эффективному переносу энергии или сокристаллизации.

Диссертационная работа Куимова Анатолия Дмитриевича посвящена детальному изучению и развитию молекулярного легирования как эффективного подхода для дизайна органических светоизлучающих полупроводников и контроля их оптоэлектронных свойств. В контексте стремительного развития оптоэлектроники и востребованности новых материалов с улучшенными характеристиками, данная работа акцентирует внимание на важности тонкого управления свойствами материалов через молекулярное легирование. Высокая **актуальность** исследования обусловлена не только потребностью индустрии в эффективных светоизлучающих диодах, полевых транзисторах и других устройствах, но и стремлением к пониманию фундаментальной связи между молекулярной

структурой и оптическими, а также электрическими свойствами материалов, что открывает двери к разработке нового поколения органических электронных устройств.

Выбранная тема исследования сформулирована во **Введении**, где Куимов А. Д. обсуждает ключевую роль органических люминесцентных полупроводников в современной оптоэлектронике и необходимость глубокого понимания механизмов, лежащих в основе их функциональных свойств. Также во введении подчеркивается актуальность разработки новых методов контроля и управления этими свойствами, с особым вниманием к молекулярному легированию, как мощному инструменту для настройки и улучшения характеристик материалов. Четко сформулированы цель и задачи исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость, также обсуждаются степень достоверности выполненных исследований и личный вклад автора.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, где Анатолий Дмитриевич проводит анализ существующих данных в области органических светоизлучающих полупроводников. В данной главе представлены несколько классов органических молекул, проявляющих как полупроводниковые, так и люминесцентные свойства. Детально обсуждаются свойства органических светоизлучающих полупроводников, существующие подходы для их дизайна, методы синтеза и характеристики, а также механизмы транспорта энергии и зарядов в этих материалах. Особое внимание уделено анализу различных подходов к контролю оптоэлектронных свойств, в том числе с использованием супрамолекулярной химии, включая и молекулярное легирование. Глава предоставляет читателю комплексный взгляд на современное состояние и перспективы развития данной области науки.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части исследования, в которой диссертантом подробно описаны методики и процедуры, использованные в работе для получения образцов и изучения их оптоэлектронных свойств в частности эффекта молекулярного легирования. Следует отметить, что в работе в качестве одного из основных методов

исследования использовалась оптическая спектроскопия как в растворе, так и в твердом теле. Автор детализирует использованные подходы к синтезу органических светоизлучающих полупроводников, методы их характеристики, включая спектроскопические и электрофизические методы. Особое внимание уделяется описанию экспериментальных условий для исследования процессов транспорта зарядов, фотолюминесценции и влияния молекулярного легирования на эти процессы.

Третья глава диссертации посвящена исследованию эффекта самодопирования кристаллов соединения 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, синтезированного различными методами, с использованием методов оптической спектроскопии и других физико-химических методов. Можно отметить, что такие фуран-содержащие производные являются перспективными люминесцентными полупроводниками, активно синтезируются и исследуются в НИОХ СО РАН. Автором были получены кристаллические образцы соединения различными методами – из раствора и из пара и выявлено, что их фотолюминесцентные свойства зависят от метода роста. Это послужило мотивацией к детализированному исследованию влияния молекулярного легирования на свойства данных материалов. Диссертантом было изучено, как изменяется фотолюминесценция и электропроводность этих веществ при введении допанта, являющегося побочным продуктом химического синтеза. Особое внимание в данной главе уделяется влиянию концентрации допанта на эффективность излучения и оптимизации его содержания для достижения наилучших характеристик, в том числе сохранения эффективного переноса заряда. В главе представлены результаты сравнительной характеристики легированных и нелегированных кристаллов, позволяющие оценить потенциал молекулярного легирования как стратегии для настройки и улучшения оптоэлектронных характеристик. В частности, на примере соединения FP8 показано, что его введение в концентрации ≥ 0.025 моль. % усиливает фотолюминесценцию кристаллов 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, при этом не оказывая значительного влияния на их структуру и электрофизические свойства. Однако с дальнейшим ростом концентрации допанта наблюдается увеличение

пороговых напряжений и снижение подвижности зарядов, за счет образования глубоких и мелких ловушек зарядов, что указывает на необходимость оптимизации содержания допанта.

Четвертая глава диссертации посвящена разработке нового принципа дизайна производных арилен-виниленов и соответствующих синтетических подходов к молекулярному легированию. На примере 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена (С8-ВРТЕ) диссертантом было продемонстрировано молекулярное самодопирование в действии и, также как и в 3 главе, изучено влияние самодопирования на оптоэлектронные свойства полупроводникового материала. В этой главе автор описывает два подхода для получения С8-ВРТЕ – с использованием реакции кросс-сочетания и реакции МакМерри на последней стадии, демонстрируя, как изменение синтетической последовательности позволяет варьировать концентрацию допанта, что, в свою очередь, может использоваться для управления светоизлучающими и полупроводниковыми свойствами получаемых материалов. В данной части работы особое внимание уделяется дизайну и демонстрации влияния смешивания образцов, полученных разными методами на фотофизические характеристики получаемого материала. Следует отметить, что данный подход позволяет в полной мере реализовать потенциал молекулярного самолегирования для материалов, нестабильных в условиях химической очистки, например при сублимации или жидкостной хроматографии. Такое решение, безусловно, вносит существенный вклад в развитие физической химии материалов. Как и в 3 главе, на примере С8-ВРТЕ показано улучшение фотолюминесцентных характеристик, в частности увеличение квантового выхода фотолюминесценции практически в 2 раза.

Пятая глава диссертации Куимова А.Д. посвящена исследованию внешнего допирования целого ряда органических сопряженных малых молекул, с акцентом на разработку руководства для дизайна высокоэффективных допированных материалов. Эта задача носит как фундаментальный характер с точки зрения понимания механизмов формирования кристаллических материалов, так и прикладной, поскольку позволяет проводить целенаправленный дизайн допированных органических

полупроводниковых материалов. В данной главе была систематически составлена библиотека соединений с возможностью проверки влияния различных молекулярных характеристик на процессы сокристаллизации. Диссертантом были выделены различные параметры — такие, как планарность молекул, морфология, влияние гетероциклического фрагмента, концевые необъемные заместители. В главе в основном использовался метод фотолюминесцентной спектроскопии в твердом теле, а также порошковая рентгеновская дифракция, полностью отвечающие задачам данной части работы. В результате экспериментального исследования, выполненного диссертантом, были разработаны критерии совместимости молекул для получения высокоэффективных органических светоизлучающих полупроводниковых кристаллов. В частности, интересным результатом выступает необходимость соответствия конформации молекул, латеральных размеров, короткой молекулярной оси и отсутствия сильных акцепторных заместителей. Автор подчеркивает, что правильный выбор и сочетание сопряженных ароматических систем позволяют целенаправленно получать допированные материалы, что в свою очередь, как было показано в предыдущих главах, значительно улучшает оптоэлектронные характеристики конечных устройств, делая их более пригодными для применения в оптоэлектронике.

Текст диссертационной работы завершается основными результатами и выводами, достоверность которых сомнений не вызывает, и списком цитируемой литературы, содержащим 150 источников, по большей части представленных статьями в современных зарубежных журналах в области материаловедения и физической химии.

Материалы работы представлены достаточно подробно и наглядно; приведение данных в виде разнообразных таблиц и рисунков способствует хорошему восприятию полученных результатов. Выводы, представленные в конце каждой главы, а также в конце диссертации, обоснованы и логичны. Материал диссертации изложен хорошим, понятным языком. Личный вклад автора не вызывает сомнений. Автореферат в достаточной степени передает содержание диссертационной работы.

При прочтении текста диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В третьей главе диссертационной работы для большинства измерений квантового выхода фотолюминесценции в растворах использовался тетрагидрофуран, который, в свою очередь, может содержать пероксидные соединения. Эти соединения могут оказывать влияние на тушение люминесценции. Оценивалось ли как-то влияние растворителя на фотофизические свойства?
- 2) Представленные результаты в последней главе диссертационной работы могут вызвать вопросы относительно воспроизводимости. Был ли спектр фотолюминесценции и значения квантового выхода фотолюминесценции представлены только для одного образца, или же проведены эксперименты на нескольких образцах (кристаллах) для подтверждения воспроизводимости полученных результатов?
- 3) Было бы полезно обосновать выбор оптической спектроскопии в качестве основного метода для выявления примесей в работе, а не других методов физической химии, таких как масс-спектрометрия, рентгеновская дифрактометрия или ЯМР. Также стоит уточнить, было ли проведено количественное определение содержания примесей для образцов, представленных в последней главе. Имеется ли информация о том, как увеличение концентрации примесей влияет на физические свойства исследуемых кристаллов?

Указанные замечания и вопросы не снижают общей положительной оценки диссертационной работы и во многом носят дискуссионный характер. Содержание диссертации и автореферата соответствуют паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по пункту 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Отзыв на диссертационную работу Куимова А.Д. «Молекулярное легирование как эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников» заслушан и утвержден на

общеинститутском научном семинаре МТЦ СО РАН 12 марта 2024 года (протокол № 3 от 12.03.2024 г.).

Диссертационная работа Куимова Анатолия Дмитриевича на тему «Молекулярное легирование как эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников» является цельным законченным исследованием, содержит достоверные новые результаты, по своей новизне, актуальности, практической и теоретической значимости соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор А.Д. Куимов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Отзыв подготовил:

Доктор физико-математических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия, старший научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН

С. Л. Вебер

Контактные данные

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

Сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>

Телефон: +7 (383) 333-14-48

Адрес электронной почты: itc@tomo.nsc.ru



Подпись
С. Л. Вебера
Ученый секретарь
МТЦ СО РАН
12 марта 2024г.