

Отзыв официального оппонента

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

Высокий уровень развития методов современного органического синтеза позволяет целенаправленно получать целые классы близкородственных соединений – гомологичных, олигомерных, с варьируемыми гетероатомами и заместителями. Как следствие, имеется возможность целенаправленно и систематически исследовать влияние вышеобозначенных факторов молекулярной структуры на физико-химические свойства получаемых соединений. Следующим шагом к углублению понимания функциональных свойств материалов является исследование влияния на них межмолекулярных взаимодействий, текстуры, морфологии и микропримесей, в том числе для дальнейшего улучшения «целевых» характеристик. Диссертационная работа А.Д. Куимова посвящена систематическому исследованию доступных подходов молекулярного легирования применительно к нескольким классам органических π -сопряженных полупроводников, уже достаточно давно зарекомендовавших себя в качестве высокоэффективных фото- и электролюминофоров.

В настоящее время в литературе и в практике четко обозначен ряд преимуществ органических светоизлучающих материалов, по сравнению с их неорганическими аналогами. К таким преимуществам можно отнести их зачастую более высокую устойчивость к воде и едким средам, «удобные» механические характеристики, синтетическую доступность и биосовместимость. Очевидны и определенные недостатки всего класса соединений (в случае «органики» это низкая термическая и фотостабильность). Однако, различных недостатков не лишён любой тип люминофоров, и их систематическое исследование и дальнейшее развитие отнюдь не теряет от этого ни научной, ни прикладной ценности. По накопленным на данный момент фундаментальным знаниям, практическим наработкам и внедрению в промышленность, органические π -сопряженные соединения являются одним из наиболее перспективных классов светоизлучающих материалов, а посему высокая актуальность настоящего исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна полученных соискателем результатов заключается в систематическом и многостороннем исследовании молекулярного допирования как инструмента регулирования оптоэлектронных свойств сопряженных органических соединений. Впервые показан и изучен эффект молекулярного самодопирования фуран-фениленового соолигомера побочными

продуктами его синтеза, проанализирован механизм влияния допирования на оптические/люминесцентные свойства материала и полностью обоснован нетривиальный вывод о *положительном* влиянии небольших концентраций допанта на эффективность фотолюминесценции. На примере бис(арил)алкенового производного впервые реализован синтетический подход к контролю степени его самодопирования как замена затратным и ограниченно применимым процедурам очистки. На представительном наборе фотоактивных молекул-«хозяев» и «гостей» проанализирован ряд параметров их структурной совместимости для возможности внешнего допирования, что привело к набору, на мой взгляд, понятных весьма широкому кругу читателей (почти что мнемонических) правил, имеющих очевидно высокую ценность как база для дальнейших прикладных работ.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в закономерностях молекулярного допирования светоизлучающих материалов и его влияния на свойства, исследованных на высоком методическом и инструментальном уровне. Выявлены примеры повышения квантовой эффективности люминофоров и сильного регулирования цвета эмиссии с использованием данных подходов. Отдельную ценность в рамках проведенного исследования безусловно представляет конструирование модельных светоизлучающих устройств. Полученные результаты значительно расширяют фундаментальную базу для исследования органических оптоэлектронных материалов и в перспективе могут послужить основой для целенаправленного дизайна светоизлучающих диодов, материалов для солнечных батарей, лазеров и оптических сенсоров.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 107 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения и списка литературы, включающего 150 наименований.

Во **введении** сформулированы актуальность исследования, его научная новизна, детально представлена степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы. Также в этом разделе кратко изложены теоретическая и практическая значимость исследования, его методология, представлены выносимые на защиту положения, апробация и степень достоверности результатов, указан личный вклад автора.

Литературный обзор структурирован на четыре раздела, вводящих читателя в современное состояние релевантных исследований. В первом разделе рассматриваются основные подклассы светоизлучающих полупроводников, особенности их строения и электронных свойств. Во втором более детально рассматриваются корреляции строение-свойство и, в частности, приводится обзор известных примеров допирования люминесцентных органических кристаллов. В третьем разделе кратко представлены основные механизмы переноса энергии в органических полупроводниках, а в заключительном – проанализировано возможное влияние состава и строения активного слоя (среди других характеристик и общей конфигурации) на

эффективность и особенности работы органического полевого транзистора. Литературный обзор по содержанию полностью соответствует теме диссертации, даёт обоснование выбору задач и методов исследования и, кроме того, совмещает в себе «научную» емкость с явно просматриваемой отчасти «обучающей» направленностью, что свидетельствует о безусловно высокой, в т.ч. и методической, компетентности его автора.

Экспериментальная часть содержит описание использованных реактивов и процедур их очистки, физико-химических методов и приборов, подробно приведены технические детали синтеза кристаллических образцов, проведение измерений люминесценции и проводимости, обработка полученных данных. Представленная информация свидетельствует о том, что экспериментальная работа проведена на высоких научном, инструментальном и методическом уровнях.

В третьей главе детально обсуждаются результаты исследования само- и целенаправленного допирования фуранфениленового олигомера FP5 его более «тяжелым» аналогом FP8. Убедительно показано, что FP8 образуется как примесь при синтезе FP5 из-за особенностей механизма реакции Сузуки и, при отсутствии дополнительных степеней очистки, заметно влияет на люминесцентные свойства готового продукта даже при мольной доле этой примеси порядка десятых и сотых процента. При столь малых концентрациях FP8, которые действительно трудно верифицировать «стандартными» методами, очень элегантным научным решением оказался разностный анализ спектров продукта разных степеней очистки, который позволил сделать предварительные выводы о природе примеси, затем блестяще подтвержденные результатами характеристики FP8, синтезированного в чистом виде. Дальнейшими экспериментами по контролируемой сокристаллизации этих двух соединений было установлено, что содержание FP8 в сокристалле хорошо соответствует взятому для смешения, что именно примесь FP8 ответственна за варьирование люминесцентных характеристик «компози́та», и вплоть до содержания 0.025 мольн. %, приводит к увеличению (до двух раз; до 85%) квантового выхода без значимого ухудшения полупроводниковых свойств.

В четвертой главе обсуждаются результаты применения оригинального подхода к дизайну и синтезу «самодопированных» кристаллов 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена с варьлируемым содержанием примеси без прямого синтеза допанта, что может оказаться незаменимым в распространенных случаях невозможности разделения «хозяина» и «гостя» стандартными методами из-за их недостаточной стабильности. Подход заключается в проведении синтеза 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена двумя принципиально разными методами, один из которых (реакция МакМёрри) даёт относительно чистый продукт, в то время как второй – реакция Сузуки – как и в предыдущей главе, приводит к образованию около 0.3 мольн. % примеси фотоактивного допанта. Последующее смешивание этих образцов в различных пропорциях для пере-сокристаллизации даёт «компози́ты» с контролируемым содержанием примеси. Как и в предыдущей части, автором получена возможность управляемого

увеличения (до 1.7 раз) квантового выхода люминесценции конечных образцов, что показывает практическую применимость и чрезвычайный интерес предложенного метода.

Пятая глава является образцово-показательным фундаментальным научным трудом, дающим ряд простых ответов на конкретные, понятные, но очень важные вопросы. Для достаточно широкого ряда π -сопряженных органических молекул, выбор которых обоснован их спектроскопическими характеристиками, систематически исследовано влияние таких структурных факторов, как 1) конформационная планарность 2) осевые размеры молекул 3) наличие гетероатома и конкретное строение ароматических циклов и 4) природа и положение заместителей на качественную возможность внешнего допирования. Сформулированные по результатам данной части исследования «методические рекомендации» убедительны, разумны и обоснованно могут быть распространены на более широкий круг аналогичных объектов. В частности, для всех пар «гостя» и «хозяина», для которых по результатам люминесцентных измерений не наблюдался значимый перенос энергии, аналогичный вывод (об отсутствии сокристаллизации) был на качественном уровне получен и по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Заключения к главам и краткое **общее заключение** вполне справедливо выделяют основные достоинства работы и подчеркивают дальнейшие фундаментальные и практические перспективы полученных результатов. **Выводы** диссертации основываются на полученных результатах, достоверность которых сомнений не вызывает.

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации написан простым и понятным языком, информативен, изложен последовательно и логично, хорошо иллюстрирован, литературный обзор хорошо отражает современные достижения и имеющиеся проблемы в исследуемой области. Обсуждение результатов также проведено на высоком уровне, с дальнейшим активным привлечением литературных источников как за авторством диссертанта и его коллег, так и других мировых научных коллективов, что четко располагает проведенное исследование в необходимом научном контексте и показывает значимость его результатов и выводов.

Ряд вопросов и замечаний, чего не избежать любой серьезной научной работе, тоже имеется. Помимо (0) местами кажущего чрезмерно «разговорным» стиля обсуждений и сопутствующих ему не совсем удачных, на взгляд оппонента, выражений («длина цепи сопряжения у данного олигомера выше, а значит, он имеет большую массу» на стр. 49; «растворов кристаллов» на стр. 50; «сдвиг спектра» на стр. 59; «морфология молекул» на стр. 83), по результатам ознакомления с диссертацией можно выделить следующие замечания и вопросы:

1) Из текста не совсем ясно, являлись ли разработка методик синтеза и «базовая» характеристика FP8 и 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена *непосредственной частью* работы над диссертацией, или же первичной для них была работа группы с участием автора над более обширными задачами *за рамками* диссертации. В первом случае, вероятно, стоило бы

включить блоки «синтеза и характеристики» в экспериментальную часть и/или в приложение, даже если эту работу выполнял не лично диссертант. Справедливости ради, замечание является исключительно формальным, так как в разделе «личный вклад» этот момент упомянут, а обсуждаемые данные, разумеется, присутствуют в опубликованных статьях.

2) Как определялась полнота протекания реакции Сузуки и, в частности, есть ли у автора непосредственные данные о наличии/отсутствии остаточных элементов (палладий, бор, бром) в синтезированных сокристаллах? Может ли иметь место частичный вклад дополнительных «допантов» (например, следов непрореагировавших органических бромпроизводных) в полученные количественные характеристики оптических свойств?

3) Интересным вопросом/проблемой кажется гомогенность распределения допанта по кристаллу. Может ли «легирующий» компонент преимущественно скапливаться не в объемной структуре кристалла, а в его приповерхностных дефектах, которых, очевидно, намного больше, чем внутренних? Или, наоборот, концентрироваться преимущественно в объеме кристалла хозяина по каким-либо «супрамолекулярным» причинам? Если негомогенность возможна или имеет место, нужны ли в таком случае какие-то дополнительные допущения для сохранения цельности рассуждений?

4) Каким способом и до каких характерных размеров частиц измельчались образцы для учета реабсорбции? Вообще, имеют ли перспективу методы механохимии для такого молекулярного легирования в каких-то случаях?

5) Может ли наблюдаемый перенос энергии в сокристаллах «99% **A** + 1% **B**» относиться не к состоянию «**A**_{хозяин}–**B**_{гость}», а к состояниям «**B**_{хозяин}–**A**_{гость} и **A**_{чистый}» или «**A**_{хозяин}–**B**_{гость} + **B**_{хозяин}–**A**_{гость}? Исследовалось ли систематически в литературе влияние каких-либо других химических/пространственных факторов на формирование молекулярно-легированных кристаллических фаз на основе аналогичных соединений, помимо тех факторов, что рассмотрены автором в разделе 5.5?

Представленные вопросы и замечания носят либо технический, либо глубоко дискуссионный характер и не затрагивают качества, выводов и значимости работы. Полученные результаты опубликованы в **3 статьях** в рецензируемых международных научных журналах **высокого уровня**, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК. Публикации свидетельствуют о признании работы мировым научным сообществом, ее **актуальности** и **значимости**, а также, помимо вышеупомянутых детального описания экспериментальных процедур, воспроизводимости и взаимного согласования результатов, полученных различными методами, являются еще одним подтверждением **достоверности результатов**, их **новизны**, адекватности **выводов** и общего **качества** проведенного исследования. Помимо статей, автором опубликованы **4 тезисов** докладов на международных и всероссийских конференциях.

Таким образом, диссертация Анатолия Дмитриевича Куимова на тему «Молекулярное легирование как эффективный метод контроля оптоэлектронных свойств органических

«Светоизлучающих полупроводников» является завершенной научно-квалификационной работой высокого уровня, в которой систематически исследуются различные подходы к допированию органических светоизлучающих полупроводников и корреляции между условиями синтеза, особенностями структуры и свойствами. Как следствие, работа безусловно направлена на практический дизайн функциональных материалов, что имеет большое значение для развития физической химии, органической химии и науки о материалах. Представленная диссертация соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г (в его действующей редакции), а ее автор, Куимов Анатолий Дмитриевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук,

Научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского

Отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3.

Тел. +7(383)3309490

e-mail: demakov@niic.nsc.ru

14.03.2024

Демаков Павел Андреевич

Подпись Демакова П.А. заверяю
И.о. ученого секретаря ИНХ СО РАН, к.х.н.



Филатов Е.Ю.

« 14 » 03 2024 г.