

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.192.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

17 мая 2024 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

старшим научным сотрудником Лаборатории органической электроники
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской
академии наук Казанцевым Максимом Сергеевичем на тему: «Структура, физико-
химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилен-
содержащих соолигомеров и сокристаллов арен для органической оптоэлектроники»
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия.

Научный консультант: д.ф.-м.н., доцент **Парашук Дмитрий Юрьевич**

Официальные оппоненты:

Романенко Галина Владиславовна, доктор химических наук, главный
научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Новосибирск;

Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, главный
научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных
наноматериалах, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук, г. Москва;

Захаров Борис Александрович, доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник, отдел физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

На заседании присутствовали 21 членов диссертационного совета из 26, в том числе:

1. Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, Председатель	1.4.16
2. Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., доцент, Зам. председателя	1.4.3
3. Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Учёный секретарь	1.4.16
4. Артемьев Александр Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.4
5. Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., Член совета	1.4.3
6. Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., Член совета	1.4.4
7. Бардин Вадим Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
8. Басова Тамара Валерьевна	д.х.н., Член совета	1.4.4
9. Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
10. Иванов Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
11. Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., Член совета	1.4.3
12. Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., Член совета	1.4.3
13. Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., Член совета	1.4.3
14. Малыхин Евгений Васильевич	д.х.н., Член совета	1.4.3
15. Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., Член совета	1.4.3
16. Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., Член совета	1.4.3

17. Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3
18. Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., Член совета	1.4.4
19. Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., Член совета	1.4.16.
20. Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., Член совета	1.4.4.
21. Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., Член совета	1.4.16

Петрович:

Доброе утро! В зале присутствует 21 член диссертационного совета, из них 5 по специальности защищаемой диссертации при необходимом минимуме 4. И мы можем приступить к работе – кворум есть. Сегодня у нас в повестке дня один вопрос, а именно - защита диссертации, представленной Казанцевым Максимом Сергеевичем на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия. В зале присутствует два оппонента, еще один оппонент участвует в нашем заседании дистанционно, и мы можем приступить к работе. Ольга Анатольевна, Вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Доброе утро, уважаемые коллеги. В деле соискателя имеется заявление, поданное 5 февраля 2024 года, копия диплома кандидата химических наук по специальности «физическая химия», список научных трудов, отзыв научного консультанта, которым является доктор физико-математических наук, доцент Паращук Дмитрий Юрьевич, профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета. Имеется заключение организации, в которой выполнялась диссертация - наш институт. Имеется отзыв ведущей организации - Институт химической кинетики и горения имени Воеводского, три отзыва оппонентов, шесть отзывов на автореферат. Также рассылался проект заключения диссертационного совета. Все необходимые для защиты документы имеются, можно приступать к защите. Максим Сергеевич, пожалуйста.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Доброе утро, уважаемые коллеги. Приятно видеть столь много народа на наших защитах. Тема работы звучит как “Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилена-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов для органической оптоэлектроники”.

Органические светоизлучающие полупроводники востребованы для использования в таких устройствах, как светодиоды, полевые и светоизлучающие транзисторы, лазеры. И для получения таких материалов необходимо сочетание эффективной люминесценции и транспорта зарядов, что не всегда удается добиться. Большинство сопряженных молекул хорошо излучают в растворе, но при агрегации происходит тушение люминесценции. Но ряд таких материалов был найден. Это линейные сопряженные системы, такие как производные дистирилбензола, тиофен-

фениленовые соолигомеры, фуран-фениленовые соолигомеры. Таким соединениям посвящена данная работа.

Еще один вводный слайд. Если рассматривать кристаллическую упаковку таких систем, то здесь можно рассматривать ближайшие мотивы, это димеры молекул, вторичные мотивы упаковки, ну и уже какие-то более сложные третичные мотивы. Мы будем рассматривать в основном ближайшие соседние молекулы. Если описывать их в виде длинной оси и короткой оси молекулы, то упаковку можно описывать следующими способами, можно вести угол сдвига или угол скольжения. Также в некоторых случаях мы будем рассматривать наклон длинных осей молекул относительно главной грани кристалла, о чем я расскажу дальше.

Целью работы было установить связь химической структуры исследуемых соединений, способа роста, структуры и состава кристаллов таких сопряженных систем, перспективных для органической оптоэлектроники с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми характеристиками.

Необходимо было решить следующие задачи:

Это изучить физико-химические свойства серии производных гетероариленсодержащих соолигомеров и аренов;

Предложить подходы для их кристаллизации, варьирования как химической, так и кристаллической структуры. Получить кристаллические образцы, установить их структуру, фазовый состав и люминесцентные характеристики;

Также необходимо было изготовить полевые транзисторы на основе кристаллов, изучить их электрофизические характеристики, провести сравнение характеристик устройств, на основе кристаллов, полученных разными методами, выявить связь структуры, способа роста, молекулярного допирования с оптоэлектронными свойствами кристаллов;

Глобальная цель — это предложить подходы для дизайна и контроля функциональных свойств таких материалов и найти в исследуемой серии соединений наиболее перспективные материалы для органической оптоэлектроники.

Немного расскажу про методы, которые мы использовали. Помимо базовой характеристики синтезированных соединений, мы использовали методы циклической вольтамперометрии, термический анализ, оптическую спектроскопию в растворе. Для получения кристаллов мы использовали растворные методы и метод физического парового транспорта в горизонтальном реакторе, в инертной атмосфере. Для исследования кристаллов мы использовали рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, оптическую микроскопию и люминесценцию в твердом теле. Ну и

электрические характеристики мы исследовали с помощью органических полевых транзисторов, в основном - в геометрии с верхним затвором, которая представлена на слайде. В некоторых случаях использовались еще устройства с нижним затвором. Ну и в ряде случаев использовались квантово-химические расчеты.

Я бы хотел подробнее рассказать, во-первых, про объекты работы, во-вторых, про структуру доклада и некие принципы дизайна таких молекул. Мы начнем с исследования тиофен-фениленовых олигомеров, которые были синтезированы в Институте синтетических полимерных материалов. Дальше мы рассмотрим их производные с флуореновыми фрагментами, которые обладают конформационной подвижностью. За счет этого мы можем менять как структуру, так и свойства. Большая часть работы посвящена исследованию фуран-фениленовых олигомеров, которые были синтезированы у нас в институте и подробно изучены. На их основе мы рассмотрим такие возможности, как введение разных заместителей. Ну и помимо синтетических подходов, когда мы можем менять структуру молекулы, на мой взгляд, также важны и некоторые супрамолекулярные подходы, когда, не прибегая к органическому синтезу, мы можем получить материалы с разной структурой и разными свойствами. Этому посвящены две последние части работы. Доклад построен следующим образом. Мы начнем с относительно известных тиофен-фениленовых олигомеров и будем двигаться дальше.

Первая часть работы посвящена исследованию транспорта зарядов в кристаллах тиофен-фениленов. Здесь представлены их структуры, были получены кристаллы как методом кристаллизации из раствора, так и методом физического парового транспорта.

Здесь представлены кристаллические упаковки данных молекул. Для всех наблюдается паркетная упаковка с практически перпендикулярной ориентацией длинных осей молекул относительно главной грани кристалла. Мы видим, что при введении заместителей, в частности триметилсилильных групп, наблюдается некоторый наклон длинных осей молекул относительно основной грани кристалла. Для всех этих кристаллов, полученных разными методами, были изготовлены несколько серий органических полевых транзисторов с верхним затвором и графитовыми печатными электродами. Были исследованы их электрофизические характеристики. Здесь представлены передаточные вольтамперные характеристики в режиме насыщения, ну и, вот на вставке, в линейном режиме. Мы видим, что подвижность зарядов примерно одинаковая, как в линейном режиме, так и в режиме насыщения. В принципе, устройства имеют достаточно хорошие характеристики с малыми контактными эффектами.

Если проанализировать всю эту серию данных, то можно сделать несколько наблюдений. Во-первых, здесь представлены подвижности зарядов для кристаллов данных соединений, полученных (в линейном режиме и в режиме насыщения) как из раствора, так и из пара. Во-первых, видно, что подвижность как в линейном режиме, так и в режиме насыщения примерно одинаковая и составила порядка пяти сотых-одной десятой сантиметров квадратных на вольт секунду, что, в общем-то, находится на уровне мировых образцов для тиофен-фениленовых соолигомеров и сравнимо с тем, что имеется в литературе. Кроме того, мы видим, что подвижность зарядов принципиально не зависит от длины цепи сопряжения. К чему мы еще вернемся при исследовании фуран-фениленов. Также можно сказать, что подвижность зарядов для кристаллов, полученных из раствора и из пара, также примерно одинакова. Ну и такое наблюдение, что здесь пороговое напряжение для триметилсилильного производного несколько выше, чем для незамещенных, что мы связываем с образованием дополнительного диэлектрического слоя на поверхности кристаллов за счет триметилсилильных групп.

Следующая работа посвящена исследованию тиофен-фениленового соолигомера с гексилными заместителями. Здесь нами были получены игольчатые кристаллы, которые обладают тремя интересными свойствами. Это люминесценция, транспорт зарядов и механическая гибкость. Видно, что такие кристаллы можно сгибать вплоть до радиуса в несколько сотен микрон, многократно, при этом не происходит разрушения кристалла. И если оценить деформацию таких кристаллов, то она составила порядка 5 процентов, что в общем-то, сравнимо с тонкими полимерными пленками и достаточно удивительно для таких толстых кристаллов. Была исследована люминесценция (фотолюминесценция) данных кристаллов, квантовый выход составил порядка 17 процентов. Мы видим, что не наблюдается ухудшение люминесцентных характеристик при многократных циклах сгибания. Если посмотреть на подвижность зарядов, то видно, что для кристаллов, не подвергавшихся механическому воздействию, она составила порядка 6 сотых сантиметров квадратных на вольт секунду. При этом, после механического воздействия подвижность зарядов несколько снижается, что мы связываем с образованием мелких ловушек зарядов на поверхности наших кристаллов при их многократном сгибании.

Следующая часть работы посвящена исследованию производных тиофен-фениленов с флуореновыми фрагментами. Интересно, что они обладают непланарной структурой и конформационной подвижностью. За счет этого мы можем получить разные структуры с разными люминесцентными свойствами. Вот, например, для

данного соединения были получены два типа кристаллов в виде иголок и пластинок, которые обладают, соответственно, люминесценцией в оранжевой области и в зеленой. При этом при термическом или механическом воздействии мы видим фазовый переход первой формы во вторую, что сопровождается также изменением спектра фотолюминесценции. Но при этом квантовый выход остается на уровне кристаллов, не подвергавшихся воздействию. Он составил порядка 40 процентов для обоих типов материалов и при этом, при механическом, при термическом воздействии ухудшения люминесцентных характеристик не наблюдается. Методом рентгеноструктурного анализа была установлена структура данных кристаллов. Видно, что они обладают очень похожей кристаллической упаковкой. Основное отличие заключается в изменении конформации молекул. С помощью квантово-химических расчетов было показано, что изменение конформации является одним из главных факторов, ответственных за изменение люминесцентных характеристик данных материалов. Здесь показано примерно изменение конформации молекул при фазовом переходе.

На основе данного соединения были получены соединения с этильными и октильными заместителями. Здесь повышается растворимость данных соединений, но для этильного производного нами были получены игольчатые кристаллы, установлена их структура. Однако, квантовый выход фотолюминесценции здесь оставил порядка 5 процентов. То есть, мы видим некоторое ухудшение характеристик. А для октил-замещенного производного обычными методами нам вообще не удалось получить монокристаллы приемлемого качества, и для этого мы использовали новый подход кристаллизации в присутствии низкомолекулярной добавки, о чем я расскажу немножко позднее.

Еще одно производное с пиридиновым фрагментом. Для данного соединения нами были получены игольчатые кристаллы, которые обладают такой структурой, и здесь интересным является то, что для данных материалов наблюдается обратимый механофлуорохромизм. То есть, при растирании мы видим сдвиг спектра люминесценции в красную область, и без каких-либо воздействий, при выдерживании образца при нормальных условиях, образец возвращается в исходное состояние. Наверное, такие материалы, подобного рода, можно использовать для каких-то флуоресцентных сенсоров, для нанесения флуоресцентных изображений, может быть, датчиков давления.

Следующая часть работы посвящена исследованию фуран-фениленовых соолигомеров. Большая часть была получена у нас в институте. Можно сказать, что

первые кристаллы фуран-фениленовых соолигомеров были получены из раствора у нас в институте и детально исследованы.

Вот я расскажу про серию фуран-фениленов с различной длиной цепи сопряжения от 4 до 7 фрагментов. Здесь мы опять хотели исследовать влияние увеличения длины сопряжения как на люминесцентные свойства, так и на подвижность зарядов. Для всех соединений были выращены кристаллы методом физического парового транспорта. Здесь представлены их оптические изображения, ну и ниже представлена структура. Видно, что все они имеют паркетную упаковку и примерно схожую структуру, с практически перпендикулярным расположением длинных осей молекул относительно главной грани кристалла. Квантовый выход фотолюминесценции таких соединений в растворе составил порядка 90% и, интересно, что мы обнаружили для соединений с чередующимися фурановыми и фениленовыми фрагментами тонкую структуру спектра поглощения, чего не наблюдается ни для тиофен-фениленов, ни для производных дистирилбензола, ни для других соединений. И это мы связываем с увеличением торсионной жесткости данных молекул за счет введения фуранового фрагмента. Мы видим, что для фуран-фениленов торсионный барьер практически в два раза выше, чем для тиофен-фениленов. Причина данного явления заключается в том, что степень сопряжения для фуран-фениленов выше, чем для тиофен-фениленов.

Были также исследованы люминесцентные свойства кристаллов. Видно, что при увеличении длины цепи сопряжения мы видим сдвиг спектров люминесценции в красную область. Квантовый выход люминесценции составил порядка 50-70%. Принципиальной зависимости квантового выхода люминесценции от длины цепи сопряжения мы не обнаружили. Все они имеют достаточно высокую эффективность. Что касается подвижности зарядов, для всех кристаллов были изготовлены несколько серий полевых транзисторов, исследованы их электрические характеристики. Здесь представлены характерные передаточные характеристики. Если проанализировать эти данные, то видно, что подвижность зарядов принципиально не зависит от увеличения длины цепи сопряжения. Единственный эффект, который мы обнаружили, это снижение порогового напряжения для соединения с семью сопряженными фрагментами. И данный эффект мы связываем с тем, что у нас электронная плотность в молекуле сосредоточена, в основном, в центральной части, и концевые фенильные фрагменты не слишком участвуют в переносе заряда. Данный эффект, наверное, было бы интересно использовать для получения устройств с низким пороговым напряжением, может быть, для светоизлучающих транзисторов и так далее. Таким

образом, можно сделать вывод, что более длинные соединения менее чувствительны к генерации глубоких ловушек заряда на поверхности кристаллов.

Дальше, на основе соединения с пятью сопряженными фрагментами мы исследовали эффект введения различных заместителей. В частности, здесь представлены соединения с метильными группами в пара-положениях и мета-положениях концевых фенильных фрагментов. Были получены кристаллы, они уже имеют игольчатую форму. Также принципиально меняется кристаллическая упаковка. Мы видим, что здесь наблюдается сильный наклон молекул относительно главной грани кристалла. Кроме того, меняется тип агрегации. Такие соединения можно отнести к J-агрегатам, в то время как всё, что я показывал для линейных незамещенных соединений, можно считать H-агрегатами. При этом квантовый выход фотолюминесценции для метил-замещенных производных несколько выше - до 80%. Однако, подвижность зарядов для таких материалов снижается. Для соединения с метильными группами в мета-положениях она составила порядка 0.04 сантиметра квадратных на вольт секунду, а для диметил-замещенного производного, за счет такого сильного наклона и увеличения межмолекулярных расстояний, мы вообще не обнаружили транспорта зарядов. Таким образом, ведение концевых заместителей можно использовать для достижения некоторого баланса между подвижностью зарядов, эффективной люминесценцией и световыводящими характеристиками.

Обобщая эти результаты, можно также рассмотреть соединение с трифторметильными группами. Здесь также было обнаружено несколько типов кристаллической упаковки. Были получены три полиморфные формы, которые соответствуют H-, J- и некоторому смешанному типу агрегации. Третья структура является просто комбинацией первых двух. Они были получены с использованием разных методов кристаллизации: из раствора, из разных растворителей и методом физического парового транспорта. Квантовый выход фотолюминесценции здесь оказался выше для соединений, для которых наблюдается сдвиг молекул вдоль длинных осей, ну или, что эквивалентно, с наклоном относительно главной грани кристалла. Таким образом, можно сказать, что введение таких заместителей является эффективным инструментом для варьирования кристаллической упаковки и изменения относительного расположения молекул в таких структурах.

Переходя дальше, надо сказать, что для таких соединений одной из проблем было отсутствие электронного транспорта. Все, что было сделано нами и представлено в литературе, в основном — это дырочные полупроводники и одной из проблем было

сделать материалы, которые обладают как электронным, так и амбиполярным транспортом.

Для этого мы использовали подход избирательного введения атомов фтора. Была получена серия таких соединений с перфторированными фениленовыми фрагментами, либо с замещенными по концевым фенилам фторами в пара-положениях и в мета-положениях. Здесь представлены структуры и условные обозначения, к которым я буду иногда возвращаться. Первое, что хотелось бы отметить, то, что мы обнаружили, что введение таких заместителей - атомов фтора, позволяет добиться снижения уровней как высшей занятой молекулярной орбитали, так и низшей свободной, при этом оптический зазор сохраняется. Можно сказать, что мы можем понизить уровни энергии молекул, при этом не меняя область излучения для данных соединений. Вторым эффектом, который мы обнаружили — это снижение торсионной жесткости, которая была присуща незамещенным производным. Мы видим, что при чрезмерном введении атомов фтора происходит снижение торсионного барьера, что мы связываем с электростатическим отталкиванием атома фтора и атома кислорода. Из чего можно сделать вывод, что необходимо некоторое избирательное введение заместителей. Также снижение жесткости, несколько, наблюдается в сглаживании тонкой структуры спектров поглощения, ну и квантовый выход люминесценции для таких соединений в растворе тоже немного ниже. В кристаллах мы, естественно, измерили квантовый выход люминесценции для кристаллов данных соединений и принципиальной, какой-то зависимости от количества и положения фторных заместителей обнаружено не было. Все они имеют достаточно хороший квантовый выход порядка 50-60 процентов.

Часто у нас спрашивают про стабильность наших соединений, вот я бы хотел рассказать на примере фтор-замещенных производных и не замещенного соединения. Сначала скажу про кристаллы. Мы исследовали деградацию кристаллов при воздействии света, кислорода и воды, но не обнаружили какое-либо изменение интенсивности люминесценции и снижение подвижности зарядов. Но если мы возьмем наши соединения в растворе, насыщенном кислородом, будем облучать их, то, естественно, будут наблюдаться процессы фотодеградации - что мы видим для незамещенных соединений, ну и практически для всех соединений. Видно, что снижается интенсивность в спектре поглощения и образуются какие-то менее сопряженные продукты. Мы измерили константы фотодеградации, видно, что они существенно ниже для фтор-замещенных производных. Ну и можно сделать вывод, что

введение фторных заместителей — это тоже эффективный подход для увеличения фотостабильности таких производных.

Структура всех соединений была установлена методом рентгеноструктурного анализа. В отличие от незамещенных производных, здесь наблюдается упаковка типа π -стекинг. При этом с помощью изменения положения и количества атомов фтора можно варьировать либо сдвиг вдоль длинной оси молекулы в димерах, либо сдвиг вдоль короткой оси молекулы. При этом если рассмотреть эти структуры, то можно сказать, что, согласно этим данным, структура с перфтор-замещенными концевыми фенильными фрагментами соответствует J-агрегации, все остальные упаковки соответствуют H-агрегации, что в общем-то было также подтверждено спектроскопически. Интенсивность 00 перехода уменьшается для всех соединений, кроме перфторфенил-замещенного производного. Было проведено моделирование анизотропии транспорта заряда в таких кристаллах. Понятно, что, когда мы переходим от паркетной упаковки к π -стекингу, увеличивается анизотропия. И для многих соединений она достаточно большая. Самую большую подвижность зарядов следует ожидать для перфторфенил-замещенного производного, а самая наименьшая анизотропия была обнаружена для соединения с двумя атомами фтора в концевых фенильных фрагментах.

Были исследованы вольтамперные характеристики транзисторов на основе ряда данных кристаллов. Здесь представлены передаточные характеристики для частично замещенных производных. Видно, что подвижность зарядов немного снижается, дырочная подвижность снижается при увеличении количества атомов фтора, но при этом возникает электронный транспорт, чего не было показано раньше ни нами, ни в литературе для фуран-содержащих производных. И, в общем-то, это первый амбиполярный материал на основе фуран-содержащих соединений. Ну и это соединение показалось нам наиболее перспективным из всего ряда исследованных систем. На его основе были изготовлены светоизлучающие транзисторы. Нами были сделаны транзисторы на основе монокристалла с нижним затвором, которые обладают электролюминесценцией и амбиполярным транспортом зарядов. При этом подвижность зарядов составила порядка 10^{-2} сантиметров квадратных на вольт секунду. И, как дырочная, так и электронная подвижность примерно одного уровня. Ну и говоря уже о каких-то рекордных значениях и практической важности таких материалов — нашими коллегами в МГУ были сделаны тонкоплёночные транзисторы на основе наших соединений. Ну и для данного соединения была обнаружена

эффективная электролюминесценция с рекордной внешней квантовой эффективностью порядка 0.6%.

Ну и следующие две части работы посвящены исследованию структуры и свойств материалов, полученных с помощью супрамолекулярных подходов. В частности, нами было обнаружено, что для соединения фуран-фениленового соолигомера FP5, который я показывал ранее, наблюдается эффект самодопирования. Для кристаллов, выращенных из раствора, квантовый выход выше, чем для кристаллов, полученных методом физического парового транспорта, который заведомо более чистый и предполагает более чистые условия. Было обнаружено, что с помощью очистки методом физического парового транспорта можно очистить данный материал от примеси. Причина данного явления заключается в том, что в результате синтеза нашего соединения по реакции Сузуки может происходить обмен лигандами, в результате которого может образовываться соединение с большей длиной цепи сопряжения. Вот структура представлена на слайде. Данное соединение было получено нами в результате отдельного синтеза. Оно было полностью охарактеризовано, и было показано, что с помощью целенаправленного введения и допирования наших материалов можно увеличить квантовый выход фотолуминесценции, при этом наибольший, оптимальный квантовый выход достигается уже при добавлении 0.25%.

Для того, чтобы исследовать, как влияет допирование на транспорт зарядов, мы изготовили также две серии полевых транзисторов, три серии - на основе как недопированных кристаллов, так и кристаллов с намеренным введением допанта. Видно, что при увеличении концентрации допанта наблюдается снижение подвижности зарядов и увеличение порогового напряжения за счет образования мелких и глубоких ловушек зарядов вследствие введения соединения с меньшей оптической щелью.

Таким образом, у нас есть два подхода к допированию. Это внешнее допирование, когда нам необходимо отдельно синтезировать матрицу, допант, дальше смешать их и получить материалы с необходимыми нам свойствами. Есть подход самодопирования, когда в результате синтеза, в частности в результате реакции кросс-сочетания, получают побочные продукты с более длинной цепью сопряжения, которые могут выступать ловушками энергии и зарядов, и, таким образом, улучшать некоторые люминесцентные характеристики. Но что, если мы не можем использовать методы, например, физического парового транспорта ввиду того, что наши соединения нестабильны в условиях сублимации?

И мы предложили подход с использованием сочетания двух реакций. Это реакция Сузуки, про которую я уже говорил, и реакция Макмёри, в результате которой можно получить такое соединение с различной степенью допирования. И нами было показано, что путем простого смешивания образцов, полученных этими двумя подходами, можно варьировать спектр люминесценции и квантовый выход фотолюминесценции для кристаллов, полученных из раствора.

Ну и данное соединение было интересно также своей пленкообразующей способностью. Мы здесь исследовали кристаллизацию данного материала на подложках. Был предложен подход к кристаллизации на наклонной подложке с изменением угла наклона, и нам удалось добиться некоторого ориентирования кристаллических доменов за счет кристаллизации не на плоской поверхности, а с небольшим наклоном. Ну и на основе данных материалов были изготовлены органические полевые транзисторы с нижним затвором и верхними электродами. Подвижность зарядов здесь составила примерно 0.1 сантиметр квадратный на вольт секунду. Ну и при этом, конечно, как и в случае допированных фуран-фениленовых соолигомеров, здесь также наблюдается ухудшение подвижности зарядов и увеличение порогового напряжения при увеличении концентрации допанта.

Следующая часть работы посвящена исследованию внешнего допирования. Здесь мы задались вопросом, какие же вообще критерии для получения допированных материалов из тех или иных соединений? Ну, понятно, что необходимым условием является перекрывание спектров поглощения допанта и люминесценции матрицы для того, чтобы реализовывался перенос энергии. Ну, также предпочтительно, чтобы у допанта была высокая эффективность люминесценции, но и, как считалось в литературе, необходимо, чтобы они имели некоторую схожую структуру. Ну, мы это видим, что побочные продукты синтеза, вроде бы, имеют большую длину сопряжения, но принципиально из того же класса соединений. И мы задались вопросом, что конкретно можно подразумевать под схожей структурой, и решили исследовать разные соединения. Часть из них была получена у нас в группе, часть коммерчески доступных. Мы исследовали сокристаллизацию и допирование данных соединений для того, чтобы выявить какие конкретно факторы наиболее критичные для получения допированных кристаллов. Для того, чтобы обнаружить этот эффект, мы использовали метод фотолюминесцентной спектроскопии, который, как я показал, достаточно чувствительный.

И вот здесь представлены сводные данные. Видно, что наиболее критичными факторами является молекулярная планарность, соответствие как у матрицы, так и у

допанта, а также размеры вдоль короткой молекулярной оси. А такие параметры, как изменение длины цепи сопряжения, расположение, тип гетероциклических фрагментов, а также необъемные терминальные заместители, не препятствуют получению светоизлучающих допированных кристаллов.

Здесь представлены некоторые сводные рекомендации для дизайна таких допированных кристаллов. Можно использовать соединения с разной длиной цепи сопряжения, взаимным расположением фрагментов, типом, наличием гетероциклических фрагментов и терминальными заместителями. Однако, необходимо соответствие молекулярной конформации, размера молекулы вдоль короткой молекулярной оси, и мы не рекомендуем использовать соединения с фторфенильными фрагментами для допирования нефторированных производных.

Ну и последняя часть работы посвящена несколько другой стороне этого вопроса. Как я уже говорил, для соединения с октильными заместителями нам не удалось получить монокристаллы приемлемого качества, какие бы методы и растворители мы ни использовали. Но здесь мы использовали новый подход к кристаллизации в присутствии добавки, мы использовали антрацен, и нам удалось получить игольчатые кристаллы приемлемого качества. Была расшифрована их структура. Оказалось, что был получен метастабильный полиморф данного соединения, который отличается от того, что получается в результате синтеза и наших экспериментов. Причем он обладает большей эффективностью фотолюминесценции, которая еще и увеличивается при охлаждении.

Ну и для того, чтобы более детально исследовать это явление, нам необходима была какая-то более удобная модель. Для этого мы использовали перилен, который имеет две полиморфные формы: стабильная альфа-форма, которая имеет упаковку с димерами с пи-стекингом, и метастабильная бета-форма, которая имеет паркетную упаковку. И была исследована кристаллизация данного соединения в присутствии антрацена, тетрацена, дифенилантрацена и рубрена. И мы обнаружили выраженный эффект направленной кристаллизации метастабильной формы для дифенилантрацена в качестве добавки. При добавлении порядка 50% в маточный раствор, я подчеркиваю, что это в растворе, а не в кристаллах, основная форма, которая получается, это метастабильная бета-форма. Ну и при дальнейшем увеличении концентрации добавки нам удалось получить сокристаллы данных соединений. Они имеют послойную структуру, где слои перилена и дифенилантрацена кристаллизуются в отдельных слоях. При этом было обнаружено, что структура в слое перилена очень близка к таковой для бета-формы, метастабильной бета-формы, которая получается в результате

такого эксперимента. Кроме того, энергии межмолекулярных взаимодействий между слоями перилена и дифенилантрацена оказались несколько выше, чем для чистых форм перилена. Таким образом, эффект кристаллизации в присутствии добавок заключается в том, что дифенилантрацен образует некоторые такие сокристаллы, которые выступают зародышами для формирования метастабильной бета-формы перилена.

Ну и поскольку мы занимаемся органической электроникой, нам также было интересно исследовать и оптоэлектронные свойства новых объектов в виде сокристаллов данных соединений. До нас такие материалы в литературе не были представлены. Мы провели моделирование транспорта зарядов отдельно в слоях перилена и дифенилантрацена. Видно, что здесь разная анизотропия, ну и транспорт зарядов более эффективный в слоях перилена. Экспериментально была исследована подвижность зарядов в полевых транзисторах с верхним затвором на основе данных сокристаллов. Она составила порядка 0.02 сантиметров квадратных на вольт секунду. А что касается люминесценции, мы также измерили квантовые выходы сокристаллов. Они составили порядка 45 процентов, что в общем-то тоже сравнимо с бета-формой перилена, которая была представлена в литературе.

Ну и схожий эффект нами был обнаружен также на примере кристаллизации дифенилантрацена. Здесь мы использовали в качестве добавки тетрацен, и также было обнаружено формирование метастабильных форм бета и гамма дифенилантрацена при использовании такой добавки. Ну и некоторый вывод, который здесь хочется сделать, что кристаллизация в присутствии добавок родственных соединений является эффективным методом для получения каких-либо метастабильных форм, для управления полиморфизмом. Может быть, это будет востребовано коллегами-химиками, когда сложно вырастить кристалл. Ну и в некоторых случаях это позволяет также варьировать люминесцентные характеристики.

По результатам работы было опубликовано 20 статей, большая часть в первом квартале. Было представлено 12 докладов на международных и российских конференциях, в том числе семь приглашенных докладов. Работа поддержана несколькими проектами РНФ, РФФИ, и под руководством соискателя было защищено три кандидатских диссертации.

Ну и переходя к основным результатам - стоит зачитывать?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Да, можно своими словами.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Основной результат — это то, что систематически исследованы структура, физико-химические, оптические свойства серии сопряженных малых молекул на основе тиофен-фениленов, производных флуоренилидена, олигоаценов и фуран-фениленов. Предложены подходы для кристаллизации, варьирования как химической, так и кристаллической структуры соединений, изучены люминесцентные и электрические характеристики серии кристаллов и устройств на их основе. Установлены связи структуры, в частности длины цепи сопряжения, наличия заместителей гетероциклических фрагментов, типа упаковки и агрегации, способа кристаллизации и молекулярного допирования с оптоэлектронными свойствами кристаллов и устройств. Разработаны подходы для дизайна и настройки функциональных характеристик органических светоизлучающих полупроводников, ну и, в частности, для кристаллов линейных тиофен и фуран-фениленов показано, что дырочная подвижность в монокристаллических полевых транзисторах с верхним затвором находится на уровне от 0.05 до 0.3 сантиметра квадратных на вольт секунду и принципиально не зависит от количества сопряженных фрагментов и метода роста кристаллов.

Установлено, что в исследуемой серии транзисторы на основе соединения с семью сопряженными фрагментами имеют существенно меньшее пороговое напряжение, что обуславливается меньшей чувствительностью полупроводника к поверхностным ловушкам зарядов.

Выявлены многофункциональные кристаллы фуран-фениленового соолигомера с гексильными заместителями, которые сочетают транспорт зарядов, люминесценцию и высокую механическую гибкость. Показано, что многократное изгибание кристалла с деформацией порядка 5% не снижает эффективность люминесценции, но приводит к снижению подвижности зарядов примерно в два раза после 50 циклов изгиба. Для производных флуоренилиденметилфенила показан эффект усиления люминесценции в агрегированном состоянии, чувствительность к механическому и температурному воздействию за счет конформационных изменений в кристаллах.

Для фуран-фениленовых соолигомеров показана более высокая торсионная жесткость по сравнению с тиофен-фениленами, что отражается в наличии тонкой структуры спектра поглощения и обуславливается эффективным сопряжением фуран-фениленового фрагмента. Показано, что введение заместителей, в том числе атомов фтора, позволяет варьировать кристаллическую структуру, тип агрегации, фотостабильность, люминесцентные и полупроводниковые свойства. При этом

относительный сдвиг молекул вдоль длинных осей в структурообразующих димерах приводит к увеличению эффективности фотолюминесценции и снижению подвижности зарядов.

Показано, что в исследуемой серии из производных фуран-фениленового соолигомера FP5 избирательное введение атомов фтора в пара- и мета-положения фенильных фрагментов и наличие центрального перфторфенильного фрагмента - наиболее эффективные подходы с точки зрения торсионной жесткости, растворимости, эффективности люминесценции, снижения энергии граничных орбиталей и увеличения фотоокислительной стабильности. Также это позволяет варьировать анизотропию и полярность транспорта зарядов.

Выявлено, что в исследуемой серии фуран-фениленовое соединение с двумя атомами фтора в мета-положениях концевых фенилов является наиболее перспективным, и устройства на его основе проявляют уникальный для фуран-содержащих полупроводников амбиполярный транспорт зарядов и электролюминесценцию.

Установлена связь молекулярного допирования со свойствами серии полевых транзисторов и кристаллов. Показано, что допирование позволяет увеличить эффективность люминесценции, при этом с увеличением содержания допанта наблюдается улучшение полупроводниковых характеристик, что свидетельствует о необходимости контролируемого допирования и использования оптимального содержания допанта.

Показано, что предложенный подход к кристаллизации соединений на наклонных подложках позволяет ориентировать домены вдоль направления наклона и увеличить их литеральные размеры. При этом полупроводниковые пленки соединения C8-BPTE, выращенные из раствора, обладают подвижностью зарядов до 0.1 сантиметра квадратных на вольт секунду. В качестве рекомендации можно сказать, что дизайн допированных светоизлучающих полупроводниковых кристаллов необходимо осуществлять с учетом соответствия молекулярной планарности матрицы и допанта, размеров вдоль коротких осей и отсутствия фторфенильных фрагментов. При этом возможно использовать соединения с различными ароматическими, гетероциклическими фрагментами, их последовательностью, длиной цепи сопряжения и заместителями.

На примере трех модельных планарных и непланарных соединений показана применимость подхода к кристаллизации в присутствии добавок для контролирования полиморфизма, в частности для получения метастабильных форм и настройки

люминесцентных характеристик материалов. И предложено, что влияние добавок заключается в индуцировании зародышеобразования метастабильных полиморфов за счет межмолекулярных взаимодействий матрицы и добавки.

Ну и спасибо за внимание!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Так, вопросы. Давайте, наверное, я начну. У меня пара уточняющих вопросов, и потом на их основе основной. Вот у Вас там был термин внешняя квантовая эффективность. Я просто с ним не сталкивался. Это что такое?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Это я говорил применительно к светотранзисторам. То есть, это эффективность соотношения света, который мы можем из устройства получить, к тому сколько зарядов мы на это потратили. Ну, сколько энергии мы потратили.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

То есть там было 0.1, то есть тысяча фотонов пришла, один вернулся?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Я говорил про электролюминесценцию. А если мы говорим про фотолюминесценцию, то соотношение количества излученных фотонов к тем, которые поглотились.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Так, с этим понял, хорошо. У Вас есть несколько ключевых показателей люминесценции. Там квантовый выход, есть электрическая проводимость, есть внешняя квантовая эффективность. Они где-то больше, где-то меньше. Какие они должны быть для практического применения? Это же должны быть некие идеальные для того, того и того. Они же все должны вместе быть?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Да, мы видим, что нам необходимо сочетание этих свойств, и при некоторых условиях мы можем повысить квантовый выход, но подвижность зарядов при этом может снижаться. Кроме того, нам необходима подвижность как дырочная, так и электронная, что в общем-то не очень просто добиться, в частности для фуран-фениленов. Очень много усилий было потрачено на то, чтобы получить электронные полупроводники.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Числом это как-то может быть выражено? Вот насколько Ваши соединения, Ваши кристаллы или устройства, они далеки от того, что нужно в промышленности? На практике.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Тут сложно сказать про практику, они на уровне мировых образцов. Некоторые, даже рекордные квантовые эффективности были получены для электролюминесценции. А с практикой там есть более, скажем так, технологические вопросы. Те же, как сделать эти устройства, чтобы они были стабильные? Чтобы они там долго работали? И так далее. Может быть тут даже вопрос не только в квантовом выходе и в большой подвижности, но и в других аспектах, например, в электродах, например, в конфигурации устройств и так далее.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Я обратил внимание что у Вас в публикациях нет ни одного патента — это означает что они не имеют практического значения, вот эти вот? Что основной вывод вашей диссертации — это рекомендации, что нужно делать и что не нужно делать или все-таки вот мы уже нашли вот это и, вот это хорошо?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Скажем так, то, что прямо вот сейчас можно было бы применять промышленности, конечно, мы такого сейчас не можем предложить.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Ну так такого нет. Ну почему конечно? То есть пока вот практического значения ни оно из найденных соединений не имеет?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну на уровне промышленного производства, пока нет. Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А чего им не хватает?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну как минимум, наверное, и базы экспериментальной, и все остальное. У нас сейчас даже светодиоды производит всего одно предприятие, а про светотранзисторы мы пока вообще не говорим.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Если Вы не запатентовали, то там уже особо не воткнуть, наверное. Это может делать кто угодно. То есть вот с точки зрения свойств веществ им что не хватает? Не с точки зрения там производства на основе их каких-либо приборов, устройств. А вот с точки зрения веществ самих, вот что не хватает им для того, чтобы иметь практическую привлекательность?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну здесь, наверное, больше может быть не к веществам вопрос, а к устройствам к последующему их изготовлению, применению, их стабильности.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Но они все равно на веществах основывается?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну да, но, принципиально, те физические процессы, которые мы наблюдаем, можно на этих веществах, можно использовать и вот были получены там светотранзисторы, но, чтобы это производить, и использовать уже массово, говорю, может быть больше вопрос к устройствам, а не к веществам.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Да, Андрей Викторович.

Член диссертационного совета – д.х.н., Иванов Андрей Викторович:

Максим Сергеевич, спасибо! Но в защиту хочу сказать — это не фарма, тут не совсем так патентуется, то есть поэтому тут, наверное, патент на вещество - немножко странная идея была бы. Но вопрос у меня такой очень, я думаю, наверное, смешной для специалистов. Вот смотрите, вот 8 и 9 слайд ну там дальше Вы об этом тоже будете говорить, но вот на 9 давайте сразу переключимся. Вот смотрите: один из выводов это то, что физико-химические характеристики не зависят от способа роста. Вот у меня такой вопрос: значит, когда Вы вырастили кристалл, и, ну вернемся на восьмой слайд, и получили его характеристики, Вы сразу должны были увидеть - повлиял ли способ роста или нет? Ну то есть, Вы же должны увидеть, включилась ли у Вас молекула растворителя во вторичные структуры, способ упаковки. Такая же у Вас геометрия элементарной ячейки кристалла? А когда Вы это увидели, Вам нужно еще было снимать характеристики, чтобы понять, что это так? Тогда какие характеристики

и что, при двух идентичных молекулярных структурах, обеспечило бы то, что такой вывод важен? Или, все-таки, этот вывод можно сделать уже просто из кристалла?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну, конечно, структура и растворных, и паровых кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа. И они были идентичны, но рентгеноструктурный анализ не всё видит. То есть, например, допирование мы не увидим, потому что структура как допированных, так и недопированных кристаллов одинаковая. Мы не видим какие-то там поверхностные эффекты. Кристаллы, полученные разными методами, могут иметь, например, разную гладкость, а поскольку транспорт у нас происходит по поверхности, то, соответственно, какие-то там ступени, дислокации и так далее могут давать потенциальные ямы, которые будут ухудшать транспорт. В том числе схожие характеристики достигаются благодаря тому, что при кристаллизации раствора получаются такие же гладкие кристаллы, как и из пара. Кроме того, чистота, естественно. Понятно, что из раствора там могут быть примеси и так далее. Все-таки, когда мы используем более чистый и дорогой метод кристаллизации в инертной атмосфере, то там тоже, соответственно, какие-то эффекты могут быть.

Член диссертационного совета – д.х.н., Иванов Андрей Викторович:

Все понятно. Все, спасибо, исчерпывающе. Можно второй вопрос? Очень короткий вопрос. Буквально пару фраз. Одной из характеристик тоже физико-химических, понятно, является цветность. То есть изначально цвет кристалла. Вот у Вас эти кристаллы такого цвета, эти такого цвета, Вы это констатируете. Но можно буквально пару фраз? Есть какая-то зависимость? Вообще цветности от функции структуры, это тоже понятно. Есть какая-то зависимость, то есть раз Вы делаете закономерности, достаточно хорошие закономерности, по цвету, что-то можете сказать?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

По цвету поглощения Вы имеете в виду, не люминесценции? Ну, конечно, если мы будем брать более протяженные системы, то будет сдвиг в красную область. Но в целом, принципиально каких-то отличий в цвете кристаллов для этих всех соединений я бы сказал, что нет. Они все примерно желтые кристаллы.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна:

Двадцать первый слайд. Вы говорили про то, что введение фтора в разные положения меняет жесткость, иногда жесткость ухудшается. И кроме того, сказали, что

жесткость не повлияла на квантовый выход люминесценции. В какой степени, для чего Вы делаете это? Вы сказали, что почти не повлияла. Вы сказали, что она достаточно хорошая остается. Вот пятьдесят там. Сколько? Пятьдесят-Шестьдесят? Первый вопрос: можно ли повторить, насколько важно сделать жестким или не жестким? Есть какой-то оптимум на свойства самого кристалла, чтобы получить функциональные свойства ваши. И второе: есть ли оптимум по жесткости до тех пор, когда люминесценция падает или, наоборот, увеличивается?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Первый вопрос: насчет кристаллов. Здесь не совсем корректно говорить про кристаллы, потому что жесткость больше будет влиять на свойства индивидуальных молекул, скорее в растворе, в полимерных пленках и так далее.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна:

В идеальном случае, какую жесткость Вам нужно? Жесткие или не жесткие Вам нужно получить? Для того, чтобы функциональные свойства были, практическое применение.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну, жесткие молекулы ведут себя лучше, чем конформационно подвижные, в том числе потому, что мы меньше теряем энергии на все вот эти колебания и тепловые потери. А что касается, какую жесткость мы хотели получить. Сейчас, я забыл, как звучал вопрос.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна:

Я хочу сказать, какая связь между жесткостью и люминесценцией?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Чем более жесткая молекула, тем она лучше излучает в растворе. Но в кристаллах мы можем наблюдать разные эффекты. Для соединений с флуореновыми фрагментами у нас квантовый выход в растворе практически ноль, они слабо излучают. Но, при этом, когда мы переходим к кристаллу за счет фиксирования их конформации в жестком окружении кристалла, они приемлемо излучают, на уровне 40%. Это эффект усиления люминесценции при агрегации. Мы такие эффекты тоже наблюдаем.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Максим Сергеевич, у меня несколько вопросов к Вам. Скажите, пожалуйста, при изготовлении транзисторов как Вы контролировали толщину слоя напыления

вашего кристалла? И контролировалась ли толщина слоя? Как Вы изучали морфологию?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Для ряда кристаллов морфологию изучали методом атомно-силовой микроскопии, но не для всех. Но для растворных кристаллов у нас есть данные в работе, где получались молекулярно-гладкие кристаллы из раствора.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Спасибо, то есть изучалось.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Что касается толщины, здесь, видите, какой момент: в основном мы использовали геометрию с верхним затвором. Соответственно, у нас и контакты, и диэлектрик с одной стороны кристалла, и транспорт происходит по поверхности кристалла. Соответственно, его толщина принципиально не влияет на характеристики. Если мы будем рассматривать другие конфигурации устройств, когда нам нужно инжектировать заряды сквозь кристалл, там могут быть такие эффекты.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Спасибо большое. Второй вопрос связан вот с чем. Вы показали характеристики некоторых ваших полевых транзисторов. Скажите, пожалуйста, вот это, понятное дело, что вот это модельные устройства какие-то. А у Вас характеристики будут меняться при конструировании реальных микросхем на кристалле с помощью Ваших материалов? У вас будут измениться в сторону уменьшения обычных? Это геометрия, геометрические размеры транзистора. У Вас характеристики будут меняться, в частности, пороговое напряжение?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Смотря какие устройства будут изготовлены, реальные.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А Вы не изучали разные матрицы в зависимости от размера транзисторов?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Размеры канала? Нет, мы не изучали, но, конечно, когда мы будем делать более короткий канал, там будет больше эффект контактного сопротивления и инжекции зарядов. Поскольку наши каналы имеют достаточно большую протяжённость, то таких явлений мы не наблюдаем.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно, то есть это все пока модельные такие вот.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну, это позволяет нам охарактеризовать материал с его наилучшей стороны, поскольку эффекты инъекции зарядов наименьшие и кристалл, соответственно, имеет меньше всего дефектов.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно, спасибо. Вопросы еще два. Ещё один вопрос по эффекту, который Вы назвали самодопированием, то есть образование побочного продукта, который улучшает свойства. Скажите, пожалуйста, вот этот материал, если Вы будете его напылять, состав изменится или нет? Понимаете, в чём дело? Тогда у Вас то, что вы напылили, это совершенно другое?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Нет, я думаю, что это можно сделать. Органические светодиоды, собственно, так и производятся. Там ведь происходит напыление одновременно и матрицы, и допанта. Получается плёнка, с нескольких источников. Ну, это не так просто сделать, но тем не менее одновременное напыление нескольких материалов – это реализуемо. Это первое. Второе. Мы не всегда должны напылять. То есть мы можем использовать растворную технологию, например, для одного из соединений, я показывал. Мы можем кристаллизовать наше соединение из раствора на поверхности и можем использовать, соответственно, в раствор добавить всё, что мы хотим.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

То есть, правильно я понял, что материалы, которые самодопированы, это в основном только для растворной технологии нанесения.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Не обязательно. Я думаю, что и напылять можно пробовать.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Но напылять, Вы не исследовали состав напылённого слоя.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

А куда он денется? Ну, то есть если Вы возьмёте образец, содержащий 99% матрицы и 1% допанта, весь его испарите, он весь осадится у Вас на подложке, и дальше Вы будете иметь устройство на основе вашего материала. Ну, я думаю, что коллеги в группе Дмитрия Юрьевича Паращука такое делали. Ну, и на растворных допированных кристаллах транзисторы тоже делали.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. Спасибо. И последний небольшой вопрос по поводу транспорта. Когда Вы исследовали транспорт, Вы не устанавливали природу ловушек для ваших соединений?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Природа ловушек здесь — это ловушки зарядов. Понятно, что у них меньше оптическая щель. И, поскольку, когда мы туда инжектируем электрон или дырку, она соответственно может переходить в более низкоэнергетическое состояние и, таким образом, захватывать.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А ловушки электронные, они при поверхности не глубокие или глубокие?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Они и глубокие, и мелкие есть, разные. Но это зависит не от поверхности, а от энергии. То есть высота потенциальной ямы будет.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Первый влияет на подвижность, а второй на порог.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. Спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н., Басова Тамара Валерьевна:

Спасибо за интересный доклад. У меня тоже несколько вопросов. Первый вопрос по анизотропии подвижности. Вот, помимо моделирования, не проводились ли какие-то эксперименты по исследованию анизотропии подвижности носителей заряда или проводимости?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Да, это хороший вопрос. Ну, смотрите, если может быть есть под рукой слайд. Если мы говорим про незамещенные соединения, то там, как правило, упаковка паркетная. И для таких структур анизотропия низкая. Ну, здесь можно посмотреть, что она не сильно большая. Если мы говорим про анизотропные кристаллы, они, как правило, имеют форму вытянутых пластин. И, естественно, мы, нашими методами, измеряли только вдоль наибольшего перекрывания орбиталей, наиболее сильных межмолекулярных взаимодействий, то есть вдоль направления иголки. За счет того, что кристаллы достаточно маленькие, поперек, в другом направлении, мы не мерили. Но, в литературе есть такие данные. Для некоторых полупроводников это делалось.

Член диссертационного совета – д.х.н., Басова Тамара Валерьевна:

Ну и второй вопрос у меня связан с тем, что в основном большинство экспериментов, конечно, не все, но большинство проведены все-таки на

монокристаллах. Но для практического применения, по-видимому, большое значение имеют и тонкие пленки, слои. И вот насколько, такой совсем уж общий вопрос, насколько Вы теряете в своих свойствах, в той же подвижности носителей заряда и в люминесценции, при попытке переноса это на поверхность какой-либо подложки?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну, вот здесь можно посмотреть пример. Вот у нас на монокристалле было порядка 10^{-3} сантиметров квадратных на вольт секунду. То, что делали коллеги в группе Дмитрия Юрьевича Паращука, для вот этих светотранзисторов. Здесь подвижности были, ну, где-то 10^{-4} , несколько хуже. Конечно, поликристаллическая пленка за счет наличия большого количества доменов и дефектов имеет меньшую подвижность, чем идеальный монокристалл. Но тем не менее, для некоторых применений такой подвижности достаточно.

Член диссертационного совета – д.х.н., Басова Тамара Валерьевна:

Да, конечно. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Александр Викторович.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Спасибо. Спасибо за интересный доклад. У меня такое несколько в общем. Один общий вопрос и один менее глобальный, частный вопрос. Ну, с первого начну. Вот известно, что флуоресцентные эмиттеры квантовой оптоэлектроники, обычно их квантовая эффективность устройств на их основе не превышает 25%. Уточняющий сначала вопрос. Для светоизлучающих транзисторов это тоже верно?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Да. Ну, для тех материалов, которые обладают флуоресценцией, для наших, да, это так. Но если у нас будут какие-то триплетные молекулы, которые будут излучать, то будет по-другому. Ну, и если вдруг нам удастся создать материалы, которые обладают эффектом термоактивируемой задержанной флуоресценции, которые будут обладать транспортом зарядов, то это, конечно, будет прямо очень востребовано.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Понятно. Вот, так сказать, такое любопытство. Во многих Ваших структурах Вы, как бы сказать, упорно вводите фтор. Может быть, в этом смысле было интереснее вводить как раз бром и йод, которые могли бы за счет своего сильного спинорбитального эффекта как раз сделать доступными триплетные состояния?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну, в основном в таких молекулах тогда происходит тушение. Плюс, это достаточно большие, тяжелые атомы. За счет спинорбитального взаимодействия будет скорее, мне кажется, тушение. Но мы не пробовали. Есть в литературе примеры соединений с хлором. Для них там достаточно интересные эффекты наблюдаются. Но мы в основном использовали фтор, потому что это очень хороший способ повысить, улучшить упаковку и инжекцию зарядов, электронов в частности.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Хорошо. И такой более приземленный вопрос. Можно слайд, где у Вас исследуется фотоокисление? Я правильно понимаю, это фотоокисление? Окисление, да. При фотодеградации Вы облучаете ультрафиолетом и мониторите, как изменяется спектр поглощения. У меня такой вопрос. Как Вы это объясняете? Чтобы понятно, что было какое-то взаимодействие, надо активировать, например, перевести кислород в синглетный кислород. И дальше он будет взаимодействовать с ароматикой. Как вот здесь, если тут флуоресценция?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Соответственно, фурановые производные, это известный эффект, что многие дают синглетный кислород. И дальше он циклоприсоединяется по фурановому фрагменту с разрывом этого цикла. Ну и образуются менее сопряженные продукты. В частности, как мы думаем, всё сваливается в дикетон, который уже не излучает. Ну, соответственно, механизм такой.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Можно ещё немного продолжить в этом плане. Вы говорите, что у синглетного кислорода нужно триплетное состояние. Триплетное состояние каким-то образом здесь генерируется в этих соединениях?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Мы конкретно это не изучали. Но многие фурановые производные, тот же дибензофуран, является генератором синглетного кислорода. Я думаю, что многие производные фуранов тоже такой эффект дают.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Ну ладно, спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н., Макаров Александр Юрьевич:

У меня вопрос, аналогичный одному вопросу Александра Викторовича. Вот он спрашивал про бром и йод. А что, если вместо фурана, тиофена взять селенофен, теллурофен? Тоже не пойдёт?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Нет, такие работы тоже проводятся. На основе селена были конденсированные сопряжённые системы, которые обладали полупроводниковыми свойствами. Но мы таким не занимались пока.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Вячеслав Евдокимович, есть вопросы у Вас? Вячеслав Евдокимович, вот микрофон, если хотите задать.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

У меня вопрос касается температур плавления двух веществ, которые у Вас приведены на странице 28 автореферата. Значит там, картинка под буквой в. Вот посмотрите, левое соединение FP5, оно не фторированное. Оно имеет более высокую температуру плавления, примерно 230 градусов, нежели частично фторированный аналог FPF5 с тетрафторфениленовым центральным кольцом, который имеет температуру плавления по этому графику около 200 градусов. Вот это мне показалось странным. И я Вам сейчас приведу в качестве противопоставления сравнение двух веществ. Это пара терфенилен, это соединение, у которого центральное бензольное кольцо, а в пара-положении вместо атомов водорода два фенильных кольца. Это пара терфенилен. И второе соединение, это когда тетрафторбензольное кольцо центральное, вместо пара двух атомов водорода введены два фенильных кольца. Так вот, оказалось, что вот этот тетрафтор пара-терфенилен имеет температуру плавления 259-260 градусов, а нефторированный аналог имеет температуру плавления 214 градусов, что противоречит тому, что у Вас есть, в принципе. Ну и на всякий случай я еще Вам приведу температуру плавления, я их специально выписал, у пентафтордифенила, когда пять атомов фтора находится в одном кольце, а второе не фторированное. Так вот пентафтордифенил имеет температуру плавления 111-112 градусов, а дифенил, сам дифенил, он имеет температуру плавления, не фторированный, 70 градусов. И, наконец, перфтордифенил тоже имеет температуру 67-68 градусов, то есть частично фторированное соединение, ароматическое, имеет более высокую температуру плавления. И вдобавок к этому вопросу у меня такое вот к Вам предложение. Как Вы думаете, нельзя ли с помощью температуры плавления попытаться предсказывать полупроводниковые свойства веществ? В придачу к тому, что я говорил. Спасибо.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну смотрите, фторирование по-разному влияет на энергии взаимодействий и, соответственно, на температуру плавления. Что касается разных соединений, они по-разному себя ведут. Мы видим, что при введении фторов в центральное кольцо не

только плавление, но и растворимость увеличивается. При введении фторов в концевые фрагменты, эффект противоположный, это обуславливается кристаллической структурой этих соединений и разной кристаллической упаковкой. Соответственно для тех соединений, для которых Вы говорите, также можно это все рассмотреть и оценить энергию взаимодействия и так далее. Что касается полупроводниковых свойств, то можем померить температуру плавления для диэлектриков, и соответственно это никак не будет соответствовать реальности. Если говорить, что, гипотетически, представить, что соединения точно обладают полупроводниковыми свойствами и имеют схожую упаковку, например, с π -стекингом, то можно предположить, что чем выше температура плавления, тем сильнее энергия межмолекулярных взаимодействий, тем, скорее всего, будет лучше транспорт зарядов. Но это очень наивно полагать, что по температурам плавления можно что-то предсказать. Тут видно, что даже небольшие эффекты, небольших заместителей, могут кардинально влиять на полупроводниковые свойства.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Ну ладно, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопросы есть?

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

У меня маленький вопрос в развитии возможности практического использования. Может быть не у Вас, может быть, в литературе есть какие-нибудь сведения о том, насколько устойчивы соединения, содержащие фурановые и тиофеновые фрагменты в атмосфере, содержащей кислые или щелочные пары?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Честно говоря, на вскидку не вспомню литературных данных, но я не думаю, что стоит применять такие устройства и такие соединения в таких жестких условиях. Зачем?

Член диссертационного совета – д.х.н., Иванов Андрей Викторович:

У меня уже не вопрос, скорее замечание. Максим, вот смотрим на график, который со столбиками. Вот в веществе FPF5, сколько атомов фтора согласно вашему графику?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Четыре.

Член диссертационного совета – д.х.н., Иванов Андрей Викторович:

По-моему, от трех до пяти. Посмотрите, пожалуйста, оформление. Смотрите внимательно, у вас получается начинается столбик на трех, заканчивается на пяти.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Ну посередине... Поуже столбики можно сделать.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Да, гости не смогли смолчать.

к.х.н. Габриенко Антон Алексеевич:

Но я мало чего понял в докладе, естественно, потому что это вообще не моя область. Но то, что я понял, вот я поэтому и хотел задать вопрос. Во-первых, отличный доклад, отличная работа! Большое спасибо, Максим Сергеевич! А вопрос такой, вот пару раз звучало слово квантово-химические расчеты, это словосочетание даже. И у меня такой вопрос, а можно ли для какой-то интересной молекулы, для которой экспериментов нет, может такие примеры есть, или Вы думали об этом, сперва сделать квантово-химические расчеты необходимые, а потом предсказать, то есть за основу их предсказать и уже проверить? И вот просто очень интересно.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Да, это хороший подход. И было бы очень востребовано в нашей области, если бы так можно было. Но здесь надо сказать, что некоторые свойства можно предсказывать. В частности, это свойства индивидуальных молекул, растворов, там, не знаю, сольватов каких-то. Но если мы переходим в конденсированную фазу, то здесь большая часть свойств определяется кристаллической упаковкой, что сейчас пока мы не умеем предсказывать, и для таких сложных объектов пока это сделать невозможно. Для индивидуальных молекул - да, там можно попытаться предсказать люминесцентные свойства, можно даже попробовать предсказать квантовый выход фотолюминесценции, но для более сложных систем - пока нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Максим Сергеевич, финальный вопрос. У Вас есть рекомендации, выводы из того, что Вы сделали. Насколько эти рекомендации, выводы широки? То есть они касаются именно вот этого типа соединений, или они могут быть распространены на похожие по структуре вещества?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Я думаю, что их, конечно, можно распространить на больший класс соединений, то есть то, что мы показали для фуран-фениленов, естественно, можно применять и, например, для тиофен-фениленов, и для других линейных сопряженных систем. И, более того, даже часть этого мы делали совместно с коллегами, в частности, там, эффекты фторирования и так далее, мы тоже исследовали.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Ладно, я думаю, достаточно. Все желающие задали вопросы. Переходим к следующему пункту, а это у нас выступление научного консультанта. Напомню, что это доктор физико-математических наук Паращук Дмитрий Юрьевич, профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета.

Дмитрий Юрьевич, вы нас слышите?

Научный консультант - д.ф.-м.н. Паращук Дмитрий Юрьевич:

Да, слышу.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Мы Вас тоже замечательно слышим. Вам слово.

Научный консультант - д.ф.-м.н. Паращук Дмитрий Юрьевич:

Спасибо большое за предоставление слова. Уважаемые члены ученого совета, присутствующие. Я был свидетелем роста Максима Сергеевича, такого профессионального, в течение последних 10 лет. И фактически он вошел в область органической электроники, оптоэлектроники, примерно 10 лет назад. Он приехал в МГУ в рамках грантов РФФИ, которые тогда были, на мобильность они назывались. И в течение полугода он, как опытный, такой физхимик, он начал погружаться в эту область органической электроники. И этот опыт оказался таким толчком для уже проведения собственных исследований в Новосибирске. То есть за 10 лет в Новосибирске появилась, в этом институте, в НИОХ, в частности, лаборатория органической электроники под руководством Максима Сергеевича, которая работает на мировом уровне. То есть эту лабораторию видно, ее заметно. Это одна из самых сильных групп в нашей стране. Нужно сказать, что в нашей стране это комьюнити органической электроники не очень велико. Буквально существует порядка десятка групп, которые более-менее что-то могут делать, эффективно работать, именно не

только в плане синтеза материалов для, но и исследовать их свойства, в частности, электронные свойства, электрические. Потому что требования на материалы для электроники очень высоки. Вспомним даже, как устроена кремниевая технология. То есть она не пошла, пока не добились чистоты кремния 6 девяток и выше. В органической электронике это немножко не так, но тем не менее эти требования на материалы самые разные. С точки зрения тех свойств, о которых шла речь, которыми легко управлять в органике. Допустим, спектр поглощения, положения уровня, безусловно, гибкость органических материалов – это очень большой потенциал для создания самых разных устройств. Но, с другой стороны, есть такие узкие места, как стабильность, например. Что сделано в лаборатории Максима Сергеевича за 10 лет. То есть они выбрали в этой области органической электроники несколько классов соединений. И вот была работа сфокусирована именно, чтобы поискать, не то, что даже поискать, я неправильно говорю, как-то сфокусировать свое исследование на соединениях, которые могут обладать полупроводниковыми свойствами, ну электрофизическими, то есть подвижностью носителей заряда, сочетать с люминесценцией. Эта задача очень сложная, многофакторная, и чем больше мы в нее погружаемся, тем больше видим, что очень много факторов на это влияющих. И в принципе, что пытаются делать многие группы: выработать какие-то руководящие указания, по-английски это называется *guidelines*, какие-то подходы, принципы, которые позволили бы создавать такие материалы. Этим озадачено огромное количество научных групп в мире. Чтобы было такое понимание, вот это комьюнити органической электроники в России очень невелико, то есть на конференциях, которые мы делаем, собираются порядка 100 человек, 100 участников немного, а в одном Китае, в одном городе в Китае, в каком-то там средней величины, этих людей, я думаю, больше в несколько раз - в одном городе! Поэтому, нужно понимать, какой масштаб. Идет работа во всем мире, и что тут очень важно, действительно, сфокусироваться на поиске каких-то взаимосвязей, структуры, свойств, которые позволят двигаться вперед осознанно, а не эмпирически, как это делают азиатские группы, в основном. Еще одна важная особенность этой области, которая тут поднималась, что видно в дискуссии, все хотят практического применения. А как будет работать эта вещь? Как найти соединение? Как сделать пленку? Как найти кристалл? Это действительно очень многофакторная задача. Мы улучшаем что-то одно, меняется что-то другое. И все это надо соединить, как бы все эти требования, ну, допустим, люминесценция, подвижность, стабильность, о чем говорилось, в одном материале. Это исключительно сложная задача. Еще раз, если мы посмотрим на то, что реально

есть, то есть органическая электроника, оптоэлектроника показала свой потенциал уже. Мы имеем устройства на рынке, мы можем их купить, мобильный телефон с экраном на органических светодиодах, или ноутбук, или даже телевизор. Все зависит от бюджета. И эти устройства уже на рынке. Но если мы заглянем внутрь, то какие же там соединения применяются? Буквально их порядка там 10-20 штук, хотя синтезировано - десятки тысяч. И вот этот выбор соединений для развития области очень критичен. И что сделано в группе Максима Сергеевича, я считаю, вот имеет такую ценность - именно разработка подходов, принципов для поиска таких материалов для оптоэлектроники. Что сейчас только не пытаются применять? Ну, я думаю, это не только область электроники или оптоэлектроники, это вообще материаловедение. Пытаются подключать искусственный интеллект, машинное обучение, еще какие-то всякие разнообразные подходы. Ну, мне кажется, они, конечно, имеют свою мощь и силу, но без участия человеческого интеллекта — это ничего! И без наличия таких принципов, подходов, которые вот были разработаны, в частности в этой диссертации. Для определенной области оптоэлектроники я считаю ценность очень высока. И по поводу практического применения, допустим, опять же, смотрим на светодиоды. То есть удалось выявить несколько, буквально, соединений, порядка десяти, которые работают. Одна из ключевых вещей — это стабильность. И эти светодиоды, которые работают, стабильные в течение срока службы в пять тысяч часов, десять тысяч часов, в зависимости от применения. Но надо понимать, что эти все технологии тонкопленочные, только из вакуума, и все это работает в условиях очень глубокой, полной герметизации. То есть, исключение паров воды и кислорода. И сам процесс герметизации, вот эти технологии, они не менее сложные, чем сам поиск вот этих материалов. Только в таком виде сейчас это практически применяется в электронике. Поэтому, вот когда мы слышали вопрос, а как ведет себя там на кислороде, а как без кислорода, ну вот в реальной жизни работает то, что полностью изолируют, изолировано от влияния атмосферы. Ну, и имеется в виду это, конечно, электролюминесценция. Помимо электролюминесценции исследованы в данной работе фотолюминесцентные свойства, где в принципе не требуется наличие подвижности зарядов, чтобы делать электронные устройства. И тут, мне кажется, Максим поскромничал в том плане, что, на мой взгляд, тут применения могут быть. Потому что, если материал чувствительный к условиям внешней среды, механическое воздействие, химическое, еще какое-то излучение, облучение, ну и так далее, может быть даже там взаимодействие с элементарными частицами — это сенсорика. То есть плохой, условно не очень стабильный материал — это хороший материал для всяких

типов сенсоров. И вот были тут примеры механохромизма, то есть мы механически воздействуем на пленку, и что-то происходит с люминесцентными свойствами, это прекрасный сенсор, допустим, механических напряжений. Тут, я считаю, потенциал гораздо выше, поскольку для практических применений, о чем вот неоднократно поднимался вопрос. Ну, таким образом, я считаю, что в этой диссертации была попытка, такая смелая, в этой области найти, в области материалов, которые, фотолюминесцентные, электролюминесцентные, имеют потенциал для органической электроники, вот на примере нескольких классов материалов выработать такие принципы и подходы к созданию эффективных материалов для оптоэлектроники, чем, собственно говоря, занимается это комьюнити по всему миру. И резюмируя еще раз, я считаю, что работы выполнены на мировом уровне, что подтверждено соответствующими статьями, выступлениями на конференциях и так далее и так далее. То есть, за 10 лет выросла такая видимая, мощная группа в Новосибирске, в частности, в НИОХ. И мне остается сказать ритуальные слова, что, ну я думаю, что поскольку там все это записывается, я даже, чтобы не мучиться, прочитаю. Диссертационная работа Казанцева Максима Сергеевича соответствует требованиям положения о присуждении ученых степеней, утвержденного соответствующим постановлением правительства, является законченной научно-квалификационной работой. То есть, квалификация показана. Это же подтверждено. В частности, есть целый ряд учеников Максима Сергеевича, дипломники, диссертации. И автор, безусловно, на мой взгляд, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 физическая химия. И я призываю ученый совет проголосовать за присуждение Максиму Сергеевичу искомой степени. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, Дмитрий Юрьевич. Так, тогда переходим к следующему пункту. Ольга Анатольевна озвучит документы, поступившие в адрес Совета.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Заключение, организации, в которой выполнялась диссертация, Новосибирский институт органической химии имени Воровцова. В заключении указано, что диссертация выполнена в период с 2013 по 2023 год, а тема диссертации утверждена ученым советом нашего института 20 июня 2023 года. В заключение указано, что Максим Сергеевич Казанцев в 2010 году окончил Факультет естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «химия». В 2013

году защитил кандидатскую диссертацию по специальности 02.00.04 «физическая химия» на тему «Исследование механизма карбонилирования метанола и диметилового эфира на твердых гетерополикислотных катализаторах методом ЯМР спектроскопии». С 2013 года, во время подготовки диссертации, соискатель работал в должностях научного сотрудника, старшего научного сотрудника и заведующего лабораторией органической электроники НИОХ СО РАН. Материалы диссертационной работы рассмотрены на заседаниях ученого совета НИОХ СО РАН 31 октября 2023 года и 30 ноября 2023 года. По итогам обсуждения принято следующее заключение. Диссертация является самостоятельно выполненной законченной научно-квалификационной работой. Актуальность темы исследования обусловлена высоким интересом к органической оптоэлектронике, обладающей рядом преимуществ перед традиционной неорганической. Научная новизна, теоретическая значимость подтверждается полученными оригинальными результатами. Далее кратко приведены выводы работы. В представленной работе использовался мультидисциплинарный подход, основанный на применении широкого набора физико-химических методов. Достоверность полученных в работе результатов следует из согласованности данных, полученных различными теоретическими и экспериментальными методами, отсутствия противоречий с известными литературными данными и апробации результатов работы на международных и всероссийских конференциях, в том числе в виде устных и приглашенных докладов, а также из экспертной оценки результатов работы редакционными коллегиями высокорейтинговых, престижных, зарубежных изданий. По теме диссертации опубликованы 20 статей в высокорейтинговых, зарубежных, рецензируемых журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science и Scopus. Полученные результаты широко представлены на международных и отечественных профильных конференциях. Результаты настоящей диссертационной работы представлялись автором на международных и всероссийских конференциях в области органической электроники, химии и материаловедения. Автором лично представлены 12 докладов на международных конференциях, в том числе 7 приглашенных докладов. Личный вклад автора заключается в выборе направления исследований, постановке целей, задач, интерпретации, обобщении полученных данных, формулировке выводов. Максим Сергеевич принимал ключевое участие в подготовке и проведении экспериментов, написании и отправке в печать научных публикаций. Обсуждения полученных результатов и многочисленные дискуссии проводились совместно с научным консультантом Парашуком Дмитрием Юрьевичем и коллегами. Далее в заключении приведен полный список сотрудников, которые

участвовали в выполнении ряда работ, входящих в эту диссертацию. Указано также, что научные исследования и результаты, которые включены в диссертацию, выполнены соискателем в соответствии с планами научно-исследовательских работ НИОХ СО РАН, а также в рамках грантов РФФИ. Диссертационная работа соответствует пункту 1 и пункту 12 специальности «физическая химия». Выполненная диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой. По своей новизне актуальности полученных результатов на методическом уровне и практической значимости, диссертация Казанцева Максима Сергеевича отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук и рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности «физическая химия». Заключение принято на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии имени Воровцова 30 ноября 2023 года. Присутствовали 20 членов ученого совета из 26, результаты голосования «за» 20 человек. Заключение подписано председателем Ученого совета Еленой Григорьевной Багрянской, ученым секретарем, утверждено директором института Еленой Григорьевной Багрянской.

Далее я вас ознакомлю с отзывом ведущей организации. Напоминаю, что это Институт химической кинетики и горения имени Воеводского. В отзыве ведущей организации указывается, что диссертационная работа посвящена изучению закономерностей связи структуры органических сопряженных малых молекул, кристаллических материалов на их основе, способа получения с их термическими, электрохимическими, физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми характеристиками для разработки принципов дизайна функциональных материалов для органической оптоэлектроники. В связи с этим, актуальность, научная и практическая значимость докторской диссертации Казанцева Максима Сергеевича не вызывает сомнений. Необходимо также отметить комплексность и мультидисциплинарность представленной диссертационной работы. Все сформулированные соискателем задачи, на решение которых направлено исследование полностью, охватывают весь спектр научных проблем и полученных результатов диссертационной работы. Положения, выносимые на защиту, сформулированы вполне конкретно и соответствуют содержанию работы. Согласно паспорту специальности «физическая химия», представленная диссертационная работа соответствует пункту 1 - экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных

характеристик, и пункту 12 - физико-химические основы процессов, химическая технология и синтез новых материалов. Основные результаты диссертационной работы, изложены в двадцати статьях, структура диссертационной работы является классической. Далее в отзыве ведущей организации подробно анализируется содержание каждой из восьми глав диссертации и приводится заключение. Таким образом, данные, представленные в восьми главах работы, а также результаты и выводы, сформулированные в заключительной части диссертации, позволяют судить о несомненной научной новизне, комплексности и оригинальности работы. Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений.

По тексту диссертации есть несколько замечаний.

1. В разделе 1.5 на стр. 41 указано, что хорошее перекрытие молекулярных орбиталей, необходимое для эффективной передачи заряда, часто приводит к тушению люминесценции. Само по себе перекрытие молекулярных орбиталей приводит к эффективной передаче возбуждения, но прямо не связано с увеличением вероятности тушения люминесценции.
2. Второй абзац на стр. 46 посвящен обсуждению причин относительно низкого квантового выхода флуоресценции в олиготиофенах. При этом дается ссылка на работу [164]. Приведенные выводы не точно передают результаты работы [164]. В цитируемой работе показано, что в олиготиофенах меняется механизм внутренней конверсии по сравнению с тиофеном. В тиофене основной механизм – это внутренняя конверсия S_1/S_0 , а в олиготиофенах – вклад этого механизма падает, но увеличивается вклад S-T конверсии, который дальше сопровождается T- S_0 конверсией. При этом наличие конического пересечения необходимо для реализации любого из рассмотренных механизмов дезактивации (как внутренней, так и S-T конверсии). А их соотношение меняется вследствие изменения положений по энергии конических пересечений, ответственных за реализацию того и другого механизмов.
3. Результаты главы 5 показывают, что для фуран-фениленов с количеством 4-7 ароматических звеньев наблюдается отсутствие существенной зависимости подвижности заряда от длины цепи сопряжения. Приведенное объяснение указывает на то, что электронная плотность в молекуле фуран-фенилена сконцентрирована в ее центре, а на периферии плотность мала. Тот факт, что электронная плотность локализована вблизи центра молекулы, объясняется в диссертации тем, что длина исследованных молекул сопоставима или незначительно превышает размер цепи эффективного сопряжения, составляющей 3-4 ароматических звена. Возникает вопрос,

как такой вывод соотносится с другими результатами, а именно: со смещением спектра поглощения фуран-фениленов в красную сторону, а также понижением энергии нижней свободной молекулярной орбитали при увеличении размера молекулы вплоть до 7 ароматических звеньев. Эти результаты указывают на наличие сопряжения и в цепочках большей длины, чем 3-4 ароматических звена.

4. На стр. 146 используется неудачное словосочетание «рассчитана вращательная степень свободы», что соответствует расчету диапазона значений двугранного угла, доступных при данной температуре с высокой вероятностью. При этом следует отметить, что в целом диссертация хорошо написана и содержит очень мало опечаток.

Приведенные замечания носят, в основном, дискуссионный характер и ни в коей мере не снижают высокой оценки представленной диссертационной работы, которая вносит очень значительный вклад в разработку принципов дизайна и получения перспективных функциональных материалов для органической оптоэлектроники.

Отзыв на диссертационную работу Казанцева Максима Сергеевича заслушан и утвержден на общеинститутском научном семинаре Института химической кинетики горения 25 апреля 2024 года. Диссертационная работа Максима Сергеевича соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации. Является законченной научно-квалификационной работой, в которой решается важная научная проблема - разработка принципов дизайна и получение перспективных функциональных материалов с заданной структурой и свойствами для органической оптоэлектроники. Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности «физическая химия». Отзыв составлен и подписан ведущим научным сотрудником, исполняющим обязанности руководителя группы молекулярной фотодинамики Института химической кинетики и горения имени Воеводского, доктором химических наук Баклановым Алексеем Васильевичем. Отзыв утвержден директором Института химической кинетики и горения доктором химических наук, доцентом Онищуком.

И у нас имеется шесть отзывов на автореферат.

Первый отзыв подписан доктором химических наук по специальностям «органическая химия» и «физическая химия», профессором исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета Постниковым Павлом Сергеевичем и кандидатом химических наук, доцентом Национального исследовательского Томского

политехнического университета Петуниным Павлом Васильевичем. Отзыв положительный. При прочтении автореферата возникает ряд вопросов и замечаний.

Первое. В тексте автореферата практически не упоминаются методы получения исследуемых структур, что стоило бы сделать даже при том, что синтез целевых молекул не является целью исследования.

Второе. Исходя из текста автореферата кристаллическая упаковка определяется слабыми и невалентными взаимодействиями. Анализировались ли данные взаимодействия с использованием теоретических методов?

Приведенные замечания имеют лишь дискуссионный характер и не умаляют значимости полученных результатов.

Следующий отзыв. Подписан доктором химических наук, директором Института органического синтеза имени Постовского Уральского отделения Российской академии наук Вербицким Егором Владимировичем. Отзыв положительный. Единственной обнаруженной неточностью является путаница с подписями к рисункам 5а-в.

Третий отзыв. Подписан доктором химических наук Агиной Еленой Валериевной, заместителем директора по науке Института синтетических полимерных материалов имени Ениколопова, Российской академии наук. Отзыв положительный. В качестве замечания хотелось бы отметить, что при чтении автореферата не хватало общего рисунка с объектами исследования, хотя структурные формулы всех исследованных соединений и приведены в соответствующих главах. Тем не менее, на мой взгляд, общий рисунок позволил бы читателю лучше проследить направление химического дизайна молекул и понять логику развития работы.

Аналогичные замечания касаются расшифровки ряда обозначений, которые приведены на рисунке 3. Однако, первое упоминание одного из них встречается ранее на странице 11. А также касается замечания перечня основных сокращений, которые разумно вынести в отдельную сноску в начале автореферата для упрощения восприятия.

Отзыв, подписанный профессором кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского Государственного университета, доктором физико-математических наук Комоловым Алексеем Сергеевичем. Отзыв положительный, без замечаний.

Отзыв, подписанный главным научным сотрудником, заведующим Лаборатории биоактивных неорганических соединений Института неорганической химии Шестопаловым Михаилом Александровичем, доктором химических наук. Отзыв, положительный без замечаний.

И еще один отзыв, подписанный доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником Лаборатории металлоорганических координационных полимеров Института неорганической химии имени Николаева Потаповым Андреем Сергеевичем. Отзыв, положительный, по содержанию автореферата имеются замечания.

Первое. В ряде случаев в автореферате указывается, что кристаллы исследуемых соединений имели различную форму, очевидно в зависимости от условий кристаллизации, но сами эти условия не приводятся.

Второе. В подписях к рисунку 19 и в других местах автореферата, где речь идет о результатах квантово-химических расчетов, не указан использованный уровень теории.

Третье. Схема синтеза соединений, рисунок 37, была бы более информативной, если бы были расшифрованы реагенты условия проведения реакции, обозначенные на схеме как i, ii, iii. Дополнительно осложняет восприятие то, что в абзаце, предшествующем рисунку, такие же символы используются с другой целью - для обозначения двух путей синтеза.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Так, это все отзывы. Максим Сергеевич, пожалуйста, ответьте на замечания.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

По поводу замечания ведущей организации. Первое замечание, по поводу передачи заряда и возбуждения - согласен. Действительно, это не является ключевым моментом.

По поводу второго замечания, про конические пересечения для тиофена и олиготиофенов - тоже согласен. Действительно, это в литературном обзоре было поверхностно обсуждено.

Третье замечание касается эффекта увеличения длины цепи сопряжения. Мы не говорили про эффективную цепь сопряжения, а, я бы сказал это так, что можно переформулировать. У нас 4 сопряженных фрагмента достаточно для получения транспорта зарядов. Ну, в целом, с замечанием тоже согласен.

И по поводу опечаток, да, не очень удачные словосочетания - согласен.

Замечание Егора Владимировича Вербицкого по поводу подписи к рисункам, тоже согласен.

И, на замечание Елены Валериевны Агиной, хочу сказать, что общий рисунок достаточно хорошо был представлен в докладе, как принципы дизайна данных

молекул, так и структура работы и доклада. Ну, в автореферате, конечно, это более скудно представлено. С обозначениями, представленными для разных напряжений и токов, тоже согласен, можно было в автореферате это более конкретно указать.

Замечания Андрея Сергеевича. Условия кристаллизации не были представлены в автореферате, но, конечно, имеются в тексте самой диссертационной работы.

Со вторым замечанием, по поводу уровня теории тоже согласен. Данные представлены в диссертации. Ну, и схема синтеза была представлена в более упрощенном варианте. С замечанием согласен.

Методы синтеза полученных структур, действительно, не упоминаются в тексте автореферата. Также, в диссертации представлены только для некоторых соединений, там, где это важно, и, действительно, синтез целевых соединений не являлся целью исследования.

По поводу анализа межмолекулярных взаимодействий. Да, мы проводили анализ как с помощью исследования коротких контактов, так и с помощью приведенного градиента электронной плотности.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Максим Сергеевич. Так, принимаем ответы? Все хорошо. Так, тогда переходим к выступлениям оппонентов. И первый оппонент у нас доктор химических наук Романенко Галина Владиславовна, главный научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного томографического центра СО РАН.

Официальный оппонент - д.х.н. Романенко Галина Владиславовна:

Спасибо, господа коллеги. Такая прекрасная работа, на мой взгляд! Конечно же, область электроники — это, на мой взгляд, в общем-то, уникальное явление для химии. По той простой причине, что за 50 лет, с момента открытия подобных соединений, обладающих такими свойствами, это сделало огромный рывок для внедрения в повседневную жизнь, вообще-то, всего человечества. Я не знаю, есть ли еще такие примеры такого экспоненциального роста, увеличения, скажем, и внедрения химических соединений в повседневную жизнь, в промышленность и везде. Ну, что касается самой работы, мы прослушали, конечно, на мой взгляд, прекрасный доклад. То есть, я его слышала на стадии представления диссертации. Могу сказать, что он очень похорошел, то есть, стал более понятен, более, скажем, логично изложен. И в целом, конечно же, по самой работе. Работа построена в классическом варианте. То есть, если смотреть текст диссертации, это вводная часть, где перечисляются цель,

задачи, научная новизна, личный вклад диссертанта и всякие формальные вещи. Далее следует литературный обзор, очень подробный, по которому рассмотрены имеющиеся в литературе данные не только по физико-химическим свойствам этих соединений, по электрофизическим или люминесцентным и так далее, но и по кристаллохимии, что мне в силу моей специальности гораздо ближе. Далее, 6 глав посвящены исследованию определенных групп соединений, причем группы, в которые входят не 2-3 соединения, а достаточное число (6-7), то есть, когда уже можно смотреть свойства и сравнивать конкретные соединения, в силу, например, изменения числа сопряженных циклов в молекуле. Это, конечно же, позволяет уже анализировать ситуацию. То есть, смотреть, как меняется упаковка молекул, как меняются свойства, что может влиять на строение этих соединений. И в целом, что есть огромный плюс работы то, что Максим Сергеевич не только получил эти соединения, изучил их свойства, но и сконструировал на их основе органические полевые транзисторы. То есть, фактически, это движение в сторону именно практического использования данных соединений. Конечно же, это только начальный этап их практического применения, но уже хотя бы в эту сторону сделан шаг, который показывает, что эти соединения реально могут работать при конструировании устройств на основе этих кристаллов.

Конечно же, с моей точки зрения, очень важно отметить то, что Максим Сергеевич исследовал не просто кристаллы, не только закономерности, строение, свойства, но и синтез структур. Потому что, как мы понимаем в нашей работе, в работе нашей лаборатории, синтетический способ получения играет огромную роль в том, что вы получите, какой кристалл вы получите. Это не только, как говорится, элементарная зависимость от того, из чего вы кристаллизуете это вещество, получаете. Ну и, тем более, как здесь показано, особенно последние две главы диссертации, которые касались методов, подходов к синтезу на основе допирования и получения сокристаллов разных соединений. Это, конечно, очень большая часть работы, очень кропотливая, но именно это, может быть, то, что показано в последних главах, позволило Максиму Сергеевичу сделать прогнозы именно для того, какие подходы желательно использовать для получения соединений, обладающих вот этой вот фотолюминесценцией и полупроводниковыми свойствами. То есть, это, как вы видите, и длина молекулы, и ее размер, и получение сокристаллов, это соотношение размера компонентов этого сокристалла и так далее. То есть, в целом, у меня нет никаких сомнений, что данная работа заслуживает, по своему объему, новизне, актуальности и прочим параметрам, заслуживает своего признания в качестве диссертации на

соискание ученой степени доктора химических наук. А специальность именно «физическая химия». То есть, у меня замечаний по работе практически нет. Есть, небольшие какие-то огрехи, ну, где-то есть опечатки, какие-то, может быть, нестандартные термины. Вот то, что, может быть, в одном из отзывов отмечалось, что транспорт зарядов или транспорт носителей зарядов. То есть, такие вот мелкие вещи. Но они ни в коем случае не снижают достоинства данной работы. И что я хочу в целом отметить, что в результате проделанных исследований, на примере отдельных групп сопряжённых малых молекул, включающих тиофен и фуран-фениленовые соолигомеры, производные флуорена, олигоацены, проведено детальное, тщательно спланированное исследование с использованием комплекса современных физико-химических методов, позволившее разработать подходы к конструированию органических светоизлучающих полупроводников и управления их функциональными характеристиками, которые можно квалифицировать как научное достижение и существенный вклад в развитие области органической оптоэлектроники и материаловедения. Ну и в заключении то, что формальное, как говорится, требование: по актуальности, новизне, объёму материала, достоверности результатов, качеству анализа литературы, обсуждению результатов, полученным результатам, диссертационная работа «Структура физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов, сопряжённых гетероарилена-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов для органической оптоэлектроники», в которой развиты подходы к созданию органических светоизлучающих полупроводников и управлению их функциональными свойствами соответствует всем требованиям пунктов 9-14 Положения о присуждении учёных степеней в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук. Автор работы, Максим Сергеевич Казанцев, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени по данной специальности.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо большое, Галина Владиславовна. С техническими замечаниям Вы, наверняка, согласны?

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Согласен.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Тогда мы переходим к отзыву второго оппонента. Это доктор физико-математических наук Тамеев Алексей Раисович, главный научный сотрудник Лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии имени Фрумкина Российской академии наук, который участвует в нашем заседании дистанционно. Алексей Раисович, Вы нас слышите?

Официальный оппонент - д.ф.-м..н. Тамеев Алексей Раисович:

Да, вас хорошо слышно. Меня слышно?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Да, мы Вас хорошо слышим и видим.

Официальный оппонент - д.ф.-м..н. Тамеев Алексей Раисович:

Отлично! Доброе утро, уважаемые коллеги, члены диссертационного совета. Я рад выступить в качестве оппонента такой замечательной работы. Уже неоднократно говорилось об актуальности проблемы, которой посвящена работа Максима Сергеевича. Надо добавить, что если известные полупроводниковые материалы, А2В6, кремний и т.д. уже перешли на стадию технологии, индустрии - на них держится современная электроника, то органическая электроника начала развиваться лет 50 назад. А наиболее бурно уже с того момента, когда нашла свое практическое применение в электролюминесцентных устройствах. Эти красители и полимерные низкомолекулярные соединения. В этом смысле новые материалы и дальнейшие исследования находятся у нас, скажем, где-то на границе между искусством и наукой. Максим Сергеевич начинал свою работу, как я понял — это был еще синтез, некое искусство, то есть надо было подобрать условия, потом изучить, как появляются, как формируются структуры и т.д. И он довел свою работу до состояния фундаментальной науки и показал перспективность этих материалов на практике. Неслучайно, действительно звучало много вопросов от членов диссертационного совета о возможности практического применения его материалов и того, какие зависимости он обнаружил. Отмечу, что актуальность как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, не вызывает никакого сомнения. Я бы отметил, что он изучил, конечно же, стандартную цепочку, то есть это синтез молекул, потом формирование структуры твердофазной и испытание, тестирование этих получаемых объектов, в данном случае слоев твердофазных, в устройстве, а именно, в виде полевого транзистора устройства, использовал и светоизлучающий транзистор. Полевой транзистор, к тому еще, позволил ему из характеристик, вольтамперных характеристик, получать и важный

параметр, ключевой параметр для материалов для электроники — это подвижность носителей заряда в новых соединениях, в новых структурах. Я не буду дальше делать акцент на новизне его результатов, они безусловно все новые, поскольку новые материалы и подходы, которые использовал Максим Сергеевич, тем более здесь неоднократно подчеркивалось. Ну а сам, что было приятно, это читать его диссертацию, она написана очень хорошим языком, и действительно редкий случай, когда практически нет замечаний, стилистических и т.д. по основному тексту. Ну и поражает, конечно, объем - 8 глав в этой диссертации, из них очень хороший обзор, я бы сказал, он очень будет полезен для чтения, особенно аспирантам, которым надо войти в эту область органической электроники. И остальные 6 глав, в которых описаны его новые полученные результаты. Ну и важно, конечно, то, что он охватил очень широкий спектр областей химии, физики, кристаллографии, электроники, материаловедения, то есть эрудиция и объем знаний автора диссертации очень высокие, и поэтому, очевидно, что он стал уже таким крупным специалистом в области органической электроники и материаловедения. Но, тем не менее, конечно, при чтении возникают некие вопросы, и они у меня, эти замечания, скорее касаются не физико-химии, которую он изучил, а то, что хотелось бы еще увидеть в этой работе, само собой вызывает интерес в дальнейшем. А, вот, что будет, если сделать так? Ну, собственно, некоторые вопросы в этом зале звучали именно в таком ключе, что будет, если вот так-то.

Вот замечания у меня следующие, я их позволю себе зачитать.

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.

Второе замечание, в восьмой главе исследована кристаллизация сопряженных малых молекул в присутствии добавок аценов и тому подобное, 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 производного фуллерена.

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

Ну и четвертое, в тексте диссертации следовало бы использовать такие устоявшиеся корректные термины, как транспорт носителей заряда и подвижность носителей заряда вместо транспорта зарядов и подвижности зарядов, поскольку заряды находятся на частицах заряженных.

Ну, собственно, эти замечания никак, никоим образом не снижают ценности выполненной огромной работы, полученных результатов и выводов, сделанных автором. Достоверность полученных результатов в работе обеспечена многократным проведением экспериментов и в строго контролируемых условиях и сравнении результатов расчетов с данными экспериментов.

Результаты работы Максима Сергеевича Казанцева хорошо известны специалистам, опубликованы в высокоцитируемых изданиях, и он выступал неоднократно на различных всероссийских и международных конференциях.

Собственно, диссертация содержит совокупность новых научных результатов, и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, имеет внутреннее единство и свидетельствует об определенном личном вкладе диссертанта. Сделанные выводы строго аргументированы и критически оценены. В диссертации имеются рекомендации о возможности практического применения этих полученных результатов. Диссертация Казанцева является законченной научно-квалификационной работой, в которой сформулированы положения, совокупность которых можно квалифицировать как новые достижения в понимании связи химической структуры соединений и способа роста, структуры и состава кристаллов с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми свойствами.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Максима Сергеевича Казанцева, “Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и сокристаллов арен для органической оптоэлектроники” удовлетворяет всем требованиям ВАК Российской Федерации и Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением правительства Российской Федерации номер 842 от 24 сентября 2013 года в редакции от 25 января 2024 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. И автор, Казанцев Максим Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 «физическая химия».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо большое, Алексей Раисович. Максим Сергеевич, ответьте, пожалуйста, на вопросы.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

В первую очередь я бы хотел поблагодарить всех оппонентов за внимательное и детальное прочтение работы. Это, действительно, достаточно большой труд.

По поводу первого замечания. Вопрос, на самом деле, перекликается с вопросом Вячеслава Евдокимовича по поводу фторирования центрального и концевых фрагментов. И мы это объясняем тем, что в кристаллах у нас образуются разные взаимодействия, и для соединения с центральными фторированными фрагментами наблюдается упаковка с расположением молекул крест на крест.

Второй вопрос посвящен формированию донорно-акцепторных кристаллов. Это, действительно, очень перспективное направление, и у нас даже, частично на эту тему, был проект. Мы занимались сокристаллизацией некоторых наших молекул, в частности, фторированных и нефторированных, но пока убедительных результатов не получилось. Сокристаллы таких молекул не образовывались. Но есть ряд сокристаллов с акцепторами типа тетрацианохинодиметана - для наших соединений. Мы даже оценили степень переноса заряда. И, действительно, было бы интересно продолжить это направление с получением бинарных систем, донорно-акцепторных кристаллов.

По поводу анизотропии подвижности я уже отвечал, тоже уже задавали вопрос, мы, действительно, не исследовали ввиду того, что наши методы неприменимы к таким кристаллам.

Ну и с замечаниями стилистическими - согласен. Спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Алексей Раисович, удовлетворены?

Официальный оппонент - д.ф.-м.н. Тамеев Алексей Раисович:

Да, полностью, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо большое! Тогда, переходим к выступлению третьего официального оппонента. Это доктор химических наук Захаров Борис Александрович, ведущий научный сотрудник Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Института катализа.

Добрый день, уважаемые коллеги. Во-первых, я хотел бы поблагодарить диссертационный совет за доверие и за приглашение выступить в качестве оппонента по данной диссертационной работе. Она мне очень понравилась. Хочу сразу сказать, я получил большое удовольствие, когда я читал и составлял отзыв. Ну и, соответственно, перейду, собственно, к отзыву. В соответствии с требованиями Положения о порядке присуждения ученой степени доктора химических наук, данная работа посвящена решению научной проблемы, как должно быть, и эта научная проблема заключается во взаимосвязи химического строения, кристаллической структуры, ее состава, способа кристаллизации сопряженных гетероариленсодержащих соолигомеров и аренов, перспективных для их применения в оптоэлектронике, с их физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми свойствами. И, в работе также, как того требуется, изложены научно-обоснованные решения и подходы, которые направлены на получение материалов на основе вышеуказанных соединений с целевыми физико-химическими характеристиками. Значит, данная работа является актуальной, и она является поистине междисциплинарной, так как она выполнена в области органической оптоэлектроники, собственно, находится она на стыке таких областей, как физическая химия, органическая химия, оптоэлектроника, кристаллография, квантовая химия и так далее. И, соответственно, то, что возможна потенциальная коммерциализация разработок в данной области, привлекает усилия не только со стороны научного сообщества, но и с точки зрения заказчиков и производителей готовых электронных устройств. Но, как уже отмечалось здесь неоднократно для того, чтобы сделать какое-то готовое устройство нам нужен именно материал, а не вещество. Нет никаких проблем, (насколько это можно говорить, насколько это корректно) - по крайней мере, получить вещество – это гораздо меньшая проблема, чем создать материал. И, собственно, та статистика, которая приводилась здесь, это подтверждает. То есть веществ много, синтезировано порядка десятков тысяч, а, собственно, в качестве материалов-то из них используются буквально единицы. Ну и, собственно, для производства материала недостаточно получить вещество, потому что материал, он, собственно, обладает какими-то целевыми свойствами, которые востребованы с точки зрения данного устройства, в котором этот материал будет использован. Ну и, соответственно, обычно такие проблемы решаются методом проб и ошибок, либо получается удачно какой-то материал синтезировать. Но, собственно, диссертационная работа, она позволяет значительно продвинуться в решении данной проблемы, так как она выполнена в такой концепции, которая в современной литературе называется

основной парадигмой материаловедения. То есть, в ней изучена взаимосвязь между составом, структурой, свойством и способом получения материала. И, собственно, это имеет большое значение для дальнейшего научно-практического применения результатов данной диссертационной работы. Значит, в работе получено большое количество новых результатов, которые имеют большое теоретическое и научно-практическое значение. Они, в принципе, здесь все перечислялись. Я со своей точки зрения приведу те, которые показались для меня наиболее важными. Это 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. Также впервые получены и исследованы многофункциональные кристаллы, которые сочетают в себе свойства, которые могут быть полезны при изготовлении конкретных устройств, такие как люминесценция, механическая гибкость, в которых также наблюдается транспорт носителей заряда. И, соответственно, здесь также был впервые апробирован метод кристаллизации в присутствии добавок для светоизлучающих и полупроводниковых материалов, которые востребованы для органической фотоники и электроники. Для одного из объектов также был продемонстрирован довольно редкий эффект обратимого механохромизма. И, соответственно, эти результаты вносят существенный вклад в современные знания о структуре, молекулярной архитектуре и способах получения, а также функциональных характеристиках материалов на основе фуран- и тиофен-содержащих производных и аценов. Соответственно, данные, полученные в рамках работы, могут быть востребованы в изготовлении устройств для органической электроники, различных транзисторов, сенсоров и так далее. Но, соответственно, полученные знания в концепции «состав, структура, способ получения» могут быть использованы для разработки новых материалов. Диссертация построена традиционным образом, ее структура полностью соответствует тем требованиям, которые предъявляются к диссертациям в соответствующих положениях ВАК и постановлений правительства и ГОСТах. Соответственно, обзор литературы. Он имеет адекватный объем, показывает необходимость проведения данного диссертационного исследования и, соответственно, должным образом отражает все предшествующие работы, которые данному исследованию предшествовали. Методическая часть работы содержит довольно полное описание использованных материалов и методов, а результаты их обсуждения изложены наглядно и сопровождаются соответствующими иллюстрациями и таблицами. Выводы

сформулированы четко и отражают основное содержание диссертации. Ну, как и любая хорошая работа, она вызывает также ряд замечаний и вопросов.

Соответственно, я их зачитаю.

Ну, во-первых, в диссертационной работе неоднократно используется такой термин, как ловушки носителей заряда. Но из текста мне было не до конца ясно, что из себя представляют данные ловушки с точки зрения молекулярной структуры, с точки зрения кристаллической структуры, а также каков механизм действия этих ловушек.

Второе замечание касается главы 3 диссертации. Значит, в данной главе ухудшение подвижности зарядов для 1,4-бис(5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензола объясняется тем, что образуются поверхностные дефекты на кристаллах при их многократном изгибании. Но на самом деле неясно, откуда это следует и почему не рассматриваются объемные дефекты. Например, при изгибании многих кристаллов наблюдается пластическая деформация, то есть образуются дислокации. Дислокации, при скольжении которых обеспечивается пластическая деформация. Это можно легко пронаблюдать на примере, например, алюминиевой проволоки. И, соответственно, могут образовываться такие скопления дислокаций при многократном изгибе кристалла, которые являются линейными дефектами кристаллической структуры. И, собственно, каким образом такие линейные дефекты будут влиять на подвижность заряда? Тоже хотелось бы узнать.

Третье замечание касается главы 4. Значит, в ней делается вывод о том, что полиморфная модификация №1 вещества бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена при нагревании претерпевает фазовый переход в полиморфную модификацию 2, которая является термодинамически стабильной. Но при этом автор отмечает, что при нагревании обеих полиморфных модификаций до температуры 280 градусов Цельсия наблюдается образование трещин и дефектов. Собственно, образование трещин, как раз, могут сопровождать фазовые переходы. Дифрактограммы, которые приведены в диссертационной работе - там качество рисунка при температурах выше 250 градусов Цельсия не позволяет сделать однозначный вывод о том, есть структурный фазовый переход или его нет. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии, которая была получена для смеси двух полиморфных модификаций - там присутствует при температурах порядка 240-290 градусов Цельсия довольно сложный и размытый пик, который может соответствовать тепловому эффекту, соответствующему нескольким фазовым переходам. Для однозначного вывода о термодинамической стабильности формы 2 и отсутствии в ней фазовых переходов при нагревании не хватает ДСК-эксперимента, в

котором были бы исследованы индивидуальные полиморфные модификации, а не их смесь.

И замечание 4. Соответственно, на мой взгляд, в диссертации присутствует несколько не совсем удачных, по моему мнению, выражений и формулировок. Например, далее цитирую «записаны кинетики», «хорошая кристаллическая структура», «чистые условия роста». Но, в принципе, это не влияет никак на восприятие, понятно, что хотел сказать автор, но я бы, например, сформулировал немножко по-другому. И также по положению номер 4, выносимому на защиту, у меня было замечание, что формулировка в нем представляется довольно общей, но, в принципе, понятно, откуда она вытекает при прочтении текста диссертационной работы, но, на мой взгляд, было бы лучше ее разбить, как, например, это сделано в соответствующем выводе номер 5, там уже это сформулировано более удачно и, соответственно, вопросов не возникает.

Ну, данные замечания, они не затрагивают основных выводов и не затрагивают также основных результатов работы, никоим образом не уменьшают общее положительное впечатление от данной работы. Обоснованность и достоверность данных, представленных в диссертационной работе, а также положений, выносимых на защиту, выводов и результатов не вызывают сомнений. Соответственно, данные результаты, они важны для развития таких областей, как кристаллография, органическая химия, органическая оптоэлектроника. Они могут быть использованы как научными коллективами институтов Российской академии наук, так и, собственно, с точки зрения практических применений. Материалы диссертации отражены в 20 статьях в рецензируемых изданиях, которые входят в Web of Sciences и Scopus. Соответственно, автореферат диссертации и опубликованные статьи отражают основное содержание работы.

Значит, представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК и постановления Правительства о порядке присуждения ученых степеней вместе с положением о присуждении ученых степеней, соответствует всем требованиям, 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».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, Борис Александрович. Максим Сергеевич.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Также хотел бы поблагодарить Бориса Александровича за внимательное прочтение работы. Первое замечание мы уже частично обсуждали тут в дискуссии. По поводу кристаллической и молекулярной структуры ловушек мы сказать ничего не можем, поскольку они там представлены, все-таки, в мономолекулярном виде. Но тут главное требование — это их энергетические характеристики, они должны забирать на себя заряд, поэтому они и выступают ловушками зарядов.

Второй вопрос касается поверхностных и объемных дефектов. Действительно при изгибании кристаллов дефекты могут образовываться и в объеме, но дело в том, что, поскольку мы исследуем транспорт зарядов в полевом транзисторе, он происходит на поверхности, поэтому мы можем говорить только про то, что увеличивается количество дефектов на поверхности, но, безусловно, в объеме также могут присутствовать эти дефекты. Ну и вот если всякие там линейные дислокации, всякие пластические деформации - если они будут на поверхности, то они также будут влиять на транспорт зарядов.

Про фазовый переход. С замечанием согласен, да, действительно там порошкограмма была такого среднего качества, нам показалось этого достаточно для того, чтобы подтвердить стабильность этой формы. ДСК-эксперимент, конечно, был бы очень востребован как для первой, так и для второй формы, но там была сложность с тем, чтобы получить необходимое количество образца, поскольку первая форма всегда получается в смеси, а это достаточно мелкие игольчатые кристаллы, не так-то просто набрать необходимое количество.

Ну и последнее замечание, четвертое замечание по стилю - тоже согласен. Действительно, есть несколько неудачных формулировок, которые можно было бы более корректно описать. Ну и пятое замечание касалось положения, тоже согласен, можно было бы несколько более конкретно сформулировать. Спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Борис Александрович, удовлетворены?

Официальный оппонент - д.х.н. Захаров Борис Александрович:

Да. Вопросов нет, спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Так, тогда переходим к общей дискуссии. Кто хотел бы выступить?

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена

Григорьевна:

Я хотела бы сказать, что, как вы знаете, это у нас новая специальность «физическая химия». Да, и мне очень приятно, что вот это первая докторская диссертация по этой специальности такая блестящая, такая замечательная, да. Хотела бы, я очень рада, что сколько там - 10 лет назад Вы пришли к нам в институт из катализа. Максим пришел к нам в институт из катализа, и за это время мы все увидели, что он является таким креативным и объединяет вокруг себя молодежь. И мы все видим, какая у него замечательная группа, как они там в столовой обедают, все дружные такие, это замечательно просто. Мне бы очень хотелось, чтобы вот все наши молодые ученые (вы знаете, у нас семь молодежных лабораторий), чтобы все они были такими же. Ну, Хвостов уже доктор, но, я надеюсь, Семенов защитится тоже, потому что он блестящий руководитель и работы очень хорошие.

То есть, диссертация, с моей точки зрения, замечательна еще тем, что это совершенно новая тема для нашего института, и он ее инициировал. Три кандидатских было за последнее время защищено по этой теме, и я очень надеюсь, что он составит славу нашего института. Диссертация сама по себе очень высокой пробы, очень здорово, что у нас появился такой выдающийся молодой доктор наук, и мы слышали уже отзывы ведущих ученых в этой области. Это дорогого стоит, когда человек полностью начинает новую тему и так блестяще ее ведет. Так что я призываю всех голосовать «за» и полностью поддержать эту диссертацию.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Уважаемые коллеги, химик-синтетик использует рентгеноструктурный анализ довольно часто, чтобы более надежно подтвердить ту структуру, которую он синтезировал. Что касается связи между кристаллической структурой и полупроводниковыми свойствами, то, как правило, они рассматриваются химиком-синтетиком, как говорил известный персонаж фильма, как «дело темное, научному анализу не поддается». Максим Сергеевич показал, что если анализировать с умом - то вполне себе поддается! Более того, процессы сокристаллизации с какими-то примесями, как правило, рассматриваются как явление вредное. Он же показал, что это вполне полезное явление, и можно достичь очень интересных результатов, получить очень интересный эффект. В Советском Союзе был такой подход к докторским диссертациям, что это либо решение важной народнохозяйственной задачи, либо развитие нового научного направления. Из вышеизложенного, я считаю, что полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилена-содержащих соолигомеров и сокристаллов являются развитием нового научного направления. Призываю всех голосовать за эту докторскую диссертацию и за Максима Сергеевича.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Ещё кто-нибудь хочет высказаться? Наверное, достаточно, мне кажется. Когда-то давно я оппонировал кандидатскую диссертацию Максима Сергеевича. Могу сказать, что она не имела ничего общего с этой диссертацией и вызывает уважение, что ему удалось с нуля поднять - с нуля для него, такую сложную тему, уже войти в комьюнити специалистов в этой области. Работа, очевидно, имеет существенное методологическое значение, методическое. Я буду голосовать «за», призываю других членов диссертационного совета сделать так же. Ну а сейчас заключительное слово.

к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич:

Спасибо. Коллеги, я в первую очередь хотел бы поблагодарить научного консультанта Дмитрия Юрьевича Паращука за интерес к органической электронике, за вдохновение, за многочисленные дискуссии, за множество совместных работ. Хотел бы поблагодарить Мостовича Евгения Алексеевича за совместную работу, за синтез многих соединений и за продолжение работы на протяжении многих лет. Также выражаю благодарность Мельниковой-Беккер Кристине Сергеевне за синтез исследуемых соединений, за неоценимый вклад в развитие нашей лаборатории. Ну, так же коллегам из моей группы: Анатолию Дмитриевичу Куимову, Игорю Павловичу Коскину, Сониной Алине Александровне, Чешкиной Дарье Сергеевне и всем, всем коллегам, которые участвовали в выполнении этой работы и сделали множество своих мелких открытий. Также хотел бы выразить благодарность коллективу НИОХ СО РАН за дружественную атмосферу и Инне Казимировной Шундриной за термический анализ исследуемых соединений. Также выражаю благодарность коллегам из Института синтетических полимерных материалов и Сергею Анатольевичу Пономаренко. Хотелось бы также отметить вклад нашего сервисного химического центра, нашего института. Естественно, благодарю все гранты, которые нас поддерживают, все фонды - РФФИ, РФФИ и так далее. Ну и в заключение, хотел бы выразить благодарность Елене Григорьевне Багрянской за поддержку и всему руководству НИОХ СО РАН за поддержку и неоценимую помощь в выполнении всех наших исследований. Спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо, Максим Сергеевич. Итак, мы можем перейти к голосованию. В состав комиссии предлагаются специалисты по физической химии, которые удачно подошли

как раз в числе последних: Багрянская Ирина Юрьевна, Артемьев Александр Викторович и Шундрин Леонид Анатольевич. Кто за такой состав комиссии? Прошу голосовать. Против? Воздержались? – Единогласно! Прошу комиссию приступить к работе.

Член диссертационного совета – д.х.н., Багрянская Ирина Юрьевна:

Результаты счетной комиссии. Присутствовали на заседании 21 член совета. По профилю рассматриваемой диссертации – 5. Роздано бюллетеней – 21. Осталось нерозданных бюллетеней – 5. Оказалось в урне – 21. «За» - 21, «против» - 0 и недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо! Кто, за то, чтобы утвердить результаты голосования? Против? Воздержались? - Единогласно! Поздравляю!

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН

Волчо К.П.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.х.н.

Лузина О.А.

