

ОТЗЫВ

официального оппонента Магаряна Константина Арутюновича на диссертацию Горячего Дмитрия Олеговича «Органические светоизлучающие диоды на основе металлоорганических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 — оптика

Диссертация Д.О. Горячего посвящена исследованию новых люминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (ОСИД) и относится к современной области оптики.

Создание и исследование ОСИД является активно развивающейся отраслью науки, которая может позволить получить устройства, излучающие в видимой и ближней инфракрасной области спектра и обладающие высокой эффективностью. Металлоорганические материалы на основе редкоземельных элементов могут эффективно излучать люминесценцию с узкими спектральными полосами как в видимой, так и в инфракрасной области спектра. Комплексы на основе меди, обладающие эффектом термически активируемой задержанной флуоресценцией, могут быть альтернативой дорогостоящим материалам на основе иридия и платины. Поэтому тема исследования в представленной работе является актуальной и имеет практическую значимость для создания новых высокоэффективных люминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и изложена на 115 страницах. Список литературы содержит 113 наименований.

Во введении представлена актуальность исследования, в этой связи описаны проблемы и предложены возможные пути их решения. Приведена цель диссертационной работы, а также задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели. Приведены практическая значимость и научная новизна работы. Представлены защищаемые положения и личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы по созданию и работе ОСИД, описаны основные составляющие диодов. Описаны механизмы переноса энергии в многослойных структурах, основные типы

люминесцентных материалов, которые применяются при создании светодиодов.

Во второй главе приведены экспериментальные методики, которые применялись в ходе выполнения работы. Описаны приборы, на которых проводились измерения, детально описан процесс создания светоизлучающих диодов, методы расчета внешней квантовой эффективности.

В третьей главе представлены результаты исследования электролюминесценции ряда новых металлоорганических комплексов на основе редкоземельных элементов тербия, европия и неодима. Для повышения проводимости комплексов тербия использовались новые транспортные материалы, обладающие электронной проводимостью. Было показано, что перенос энергии на излучающий ион проходит как через основной лиганд, так и напрямую с проводящей матрицы, молекулы которой встраиваются в координационную сферу комплекса. Такой подход позволяет получать электролюминесценцию материалов, которые обладают малой проводимостью. Также исследовалось влияние длины фторированной цепи основного лиганда комплексов европия и неодима. Было показано, что цепь с тремя фторированными углеродами является оптимальной с точки зрения квантового выхода люминесценции комплексов. Для комплексов неодима было показано различие эффективности ОСИД в зависимости от метода получения люминесцентного слоя.

В четвертой главе представлены результаты исследования новых люминесцентных комплексов меди, обладающих эффектом задержанной термически активируемой флуоресценции (ТАДФ). Было показано, что наличие тяжелого атома брома в составе комплекса приводит к уменьшению вероятности протекания процессов обратной внутримолекулярной интерконверсии, в связи с чем материалы начинают излучать с триплетного уровня. Также изучено влияние весовой доли комплекса меди на электролюминесценцию ОСИД. Показано, что увеличение доли комплекса меди в неполярной матрице приводит к смещению полосы излучения в длинноволновую область.

Вторая часть главы посвящена изучению возможности применения новых полимерных материалов на основе тиенотиофенов в качестве транспортного слоя. Было показано, что исследованные материалы способны переносить носители заряда p-типа в активный слой ОСИД.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, выводов диссертации и положений, выносимых на защиту, не вызывают сомнений. Результаты апробированы автором на многочисленных конференциях и опубликованы в ведущих физических изданиях. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, 6 из которых - в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 9 — в тезисах конференций.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что впервые была получена электролюминесценция новых материалов. Для комплексов меди впервые наблюдался эффект самополяризации, благодаря которому можно получать ОСИД с различной длиной излучения без изменения структуры. Было установлено оптимальное с точки зрения эффективности люминесценции значение длины фторированной цепи основного лиганда комплексов европия и неодима.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. Все основные результаты получены Д.О. Горячим лично либо при его непосредственном участии.

Переходя к общей оценке диссертационной работы, следует отметить, что Д.О. Горячий выполнил большой объём экспериментальной работы. Было создано и исследовано больше сотни прототипов светоизлучающих диодов. Представленные в диссертации материалы свидетельствуют об авторе как о высококвалифицированном научном работнике, в полной мере владеющем техникой эксперимента и методикой анализа материалов.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе в параграфе 2.2.2, который посвящен пробоподготовке, описывается, как при помощи метода центрифугирования были получены тонкие пленки различной толщины. Как следует из последнего предложения на стр. 43, точное значение толщины плёнки определялось при помощи атомно-силового микроскопа. Далее на стр. 46 внимание привлекает заявление о том, что концентрация толуольного раствора с квантовыми точками была подобрана таким образом, чтобы при помощи центрифуги получать монослой квантовых точек. При этом изображения, полученные на

атомно-силовом микроскопе, приводятся только на рисунке 4.14 в параграфе 4.2 на стр. 86 в количестве двух штук с разрешением 1 и 2 мкм. Также информация о том, какой размер у квантовых точек в тексте диссертации отсутствует.

2. В параграфе 2.3 диссертации в качестве характеристики ОСИД вводится понятие «внешняя квантовая эффективность». В дальнейшем его подменяет понятие «внешний квантовый выход» (как, например, в последнем абзаце на стр. 72), а в таблицах используется англоязычная аббревиатура «EQE» без расшифровки. Для полного понимания сути вещей работа нуждается в дополнительных пояснениях.

3. В таблице 3 приведены сводные значения максимальной яркости и максимальной EQE (внешней квантовой эффективности), причем для первого ОСИД А приведено значение яркости 53 Кд/м^2 , при том, что EQE самая низкая среди всех образцов – $4 \cdot 10^{-4}\%$. Для третьего образца ОСИД С приведены такие значения: яркость – 72 Кд/м^2 , EQE – $7 \cdot 10^{-1}\%$. Далее происходит сравнение образцов только по параметру EQE, и делается вывод о том, что увеличение степени фторирования лигандов в комплексах увеличивает квантовый выход электролюминесценции. Однако из таблицы следует, что первый образец ОСИД А с наименьшей степенью фторирования находится на втором месте, если проводить сравнение по величине яркости, что следовало бы прокомментировать.

4. В параграфе 4.1 на рисунке 4.6 приводятся результаты экспериментов по регистрации спектров люминесценции металлоорганических комплексов меди при комнатной температуре и при температуре 77К. Продемонстрировано, что для первого, второго и четвертого образца наблюдается сдвиг максимума люминесценции в длинноволновую область спектра, для третьего образца сдвиг не зафиксирован. Это различие в спектрах объясняется излучением с синглетного уровня при комнатной температуре и с триплетного уровня при температуре 77К. Для образца, для которого смещение максимума люминесценции при разных температурах не обнаруживается, приводится объяснение, что происходит это из-за наличия в составе образца тяжелого атома брома, ведущее к спин-орбитальному перекрытию. Однако объяснение это приводится без подкрепления фактами и ссылками на известную литературу, что выглядит не убедительным. В качестве доказательства приведенного вывода могли бы послужить измерения кинетики люминесценции при разных температурах для данных

образцов, которые могли бы показать различие времени жизни излучательных состояний, которые можно было бы соотнести с излучением с уровня S_1 или T_1 , но в работе такая возможность не обсуждается.

Также в этом месте указывается, что различие в уровнях энергий у первого, второго и четвертого образца позволяет протекать TADF процессу. Что речь идет об эффекте задержанной флуоресценции (thermally activated delayed fluorescence - TADF) можно только догадываться из заголовка параграфа, т.к. ни расшифровки аббревиатуры, ни ссылок на использованную литературу здесь не приводится.

Перечисленные замечания не уменьшают ценность работы Д.О. Горячего и носят рекомендательный характер.

Автореферат полно и объективно отражает содержание диссертации.

Диссертация Горячего Дмитрия Олеговича «Органические светоизлучающие диоды на основе металлоорганических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Горячий Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 — оптика.

Официальный оппонент:

Директор учебно-научного центра спектроскопии сложных органических соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

кандидат физико-математических наук

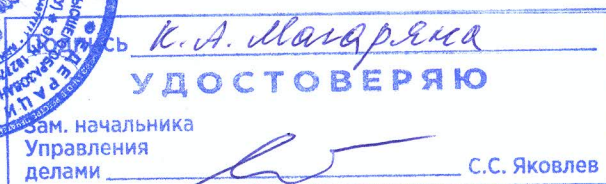
Магарян Константин Арутюнович

«03» декабря 2021 г.

119435, Россия, Москва, улица Малая Пироговская, дом 29/7, строение 1

Телефон: +7 (903) 138 24 32

E-mail: ka.magaryan@phys.mpgu.edu



Список основных научных публикаций директора учебно-научного центра спектроскопии сложных органических соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет», кандидата физико-технических наук Магаряна Константина Арутюновича по теме диссертации Горячего Дмитрия Олеговича «Органические светоизлучающие диоды на основе металлоорганических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 — оптика:

1. Electron-phonon interaction in colloidal CdSe quantum dot embedded in different solid matrices / K.R. Karimullin, A.I. Arzhanov, A.E. Eskova, K.A. Magaryan, A.V. Naumov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V.1461 – P. 012114.
2. Анализ температурной зависимости спектров экситонной люминесценции квантовых точек селенида кадмия, выращенных в жидкокристаллической матрице / Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // *Оптика и спектроскопия*. – 2019. – Т. 126, № 1. – С. 50-52.
3. Inhomogeneous broadening and spectral diffusion of the CdSe nanocrystals in the solid nanocomposites / K. A. Magaryan // *EPJ Web of Conferences*. – 2018. – V. 190. – P. 04013.
4. Luminescent microscopy of the small ensembles of the CdSe nanocrystals synthesized in the liquid crystal matrix of the cadmium octanoate / K. A. Magaryan, I. Y. Eremchev, K. R. Karimullin, I. A. Vasilieva // *EPJ Web of Conferences*. – 2017. – V. 132. – P. 03030.
5. Spatially-resolved luminescence spectroscopy of CdSe quantum dots synthesized in ionic liquid crystal matrices / K. A. Magaryan, M. A. Mikhailov, K. R. Karimullin, M. V. Knyazev, I. Y. Eremchev, A. V. Naumov, I. A. Vasilieva, G. V. Klimusheva // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 169. – P. 799-803.