

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
Университет ИТМО

д.т.н. Никифоров Владимир Олегович  
«20» ноября 2021 г.



### **Отзыв ведущей организации**

на диссертационную работу 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

### **Актуальность темы исследования**

Диссертационная работа Горячего Д.О. направлена на исследование органических светоизлучающих диодов (ОСИД) на основе ряда новых металл-органических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции. Органические светоизлучающие диоды широко применяются как в прикладных задачах так и в научных исследованиях. В качестве активного слоя ОСИД наиболее изучены и часто используются на практике люминесцентные материалы на основе комплексов иридия и платины. Они обладают высокими яркостями, но их полосы излучения очень широкие и люминесценция обычно ограничивается видимым диапазоном. Помимо этого иридий и платина, дорогостоящие материалы, количество которых ограничено в природе. Поэтому ведутся работы по поиску более дешевых люминесцентных материалов, а также материалов излучающих в инфракрасном диапазоне. Комплексы на основе редкоземельных элементов могут позволить получить электролюминесценцию, обладающую узкими полосами излучения. Комплексы на основе меди, обладающие эффектом термически активируемой задержанной флуоресценции могут позволить

получить более дешевые высоколюминесцентные материалы. Также изучение возможных путей повышения квантового выхода люминесценции материалов, излучающих в ближней инфракрасной области спектра, является важной задачей, поскольку полученные рекордные значения внешнего квантового выхода ОСИД в этом диапазоне спектра слишком малы для практического использования и составляют 1-2%. Поэтому тематика диссертационной работы Д.О. Горячего представляется актуальной на сегодняшний день.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, благодарностей, списка работ по теме диссертации, списка литературы, списка рисунков. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков. Список литературы включает 116 наименований.

Во введении обоснована актуальность исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы цели, задачи работы и научные положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад автора, представлена апробация работы на конференциях и семинарах.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике диссертации. Изложены принципы работы органических светоизлучающих диодов. Описаны основные типы материалов необходимые для создания эффективных светоизлучающих диодов. Представлены базовые типы органических люминесцентных материалов, описаны их преимущества и недостатки, а также возможные пути решения проблем, связанных с недостаточными стабильностью и квантовым выходом люминесценции. Представлены основные методы для изготовления тонких однородных пленок.

Во второй главе диссертации описаны экспериментальные методики, которые были освоены и применены автором во время выполнения работы. Детально описан процесс изготовления органических светоизлучающих диодов. Описаны методы расчета внешней квантовой эффективности ОСИД излучающих, как в видимой, так и в ближней инфракрасной области спектра.

В третьей главе диссертации исследованы новые комплексы редкоземельных элементов на основе тербия, европия и неодима. Было установлено, что использование оксидов арилфосфинов в качестве



проводящей матрицы для комплексов тербия повышает проводимость люминесцентного слоя, а также увеличивает показатель внешнего квантового выхода ОСИД благодаря возможности прямого переноса возбуждения на излучающий ион. Описано влияние длины фторированной цепи основного лиганда металл-органических дикетонатных комплексов европия и неодима на показатели внешней квантовой эффективности ОСИД. На примере комплексов неодима показано влияние метода получения тонких плёнок люминесцентных материалов на излучающие свойства ОСИД. Получено близкое к рекордным значение внешней квантовой эффективности для ОСИД с напыленным дикетонатным комплексом неодима.

Четвертая глава посвящена исследованию люминесцентных свойств новых комплексов меди обладающих эффектом термически активированной задержанной флуоресценции (ТАДФ). Было показано, что присутствие тяжелого атома брома в составе комплекса может существенно изменить природу излучения органических материалов на основе меди. Так при замене атома водорода на бром комплексы могут потерять свойства ТАДФ материалов и стать фосфоресцентными. Описано влияние весовой доли комплекса меди в активном слое светоизлучающего диода на электролюминесценцию. Было показано, что увеличение доли комплекса приводит к смещению полосы излучения в длинноволновую область. Также в главе изучена возможность применения ряда новых полимерных материалов на основе тиенотиофенов в качестве дырочного транспортного слоя. Было показано, что растворимость и плёнокообразующие свойства являются ключевыми параметрами для использования исследуемых материалов в ОСИД.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

#### **Научная новизна исследования**

К числу наиболее значимых результатов, обладающих новизной, следует отнести впервые полученную электролюминесценцию органических светоизлучающих диодов на основе ряда новых металл-органических комплексов редкоземельных элементов, а также новых комплексов меди обладающих эффектом термически активированной задержанной флуоресценции. Впервые для металл-органических комплексов меди(I) обнаружено смещение максимума полосы электролюминесценции в

зависимости от весовой доли комплекса в активном слое светоизлучающего диода. Этот эффект, вызванный самополяризацией, дает возможность перестройки длины волны электролюминесценции органических светоизлучающих диодов.

### **Обоснование и достоверность результатов и выводов**

Все результаты, представленные в диссертации Д.О. Горячего, являются достоверными и обоснованными. Выводы диссертации и положения, выносимые на защиту, основаны на результатах экспериментальных исследований, выполненных на научном оборудовании известных фирм-производителей, а также на анализе этих результатов с использованием апробированных методов.

### **Научная и практическая значимость**

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы для создания органических светоизлучающих диодов, излучающих в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Обнаруженный эффект самополяризации в активном слое светодиода на основе новых комплексов меди позволяет получать электролюминесценцию различной длины волны излучения без изменения исходного материала и структуры светодиода. С научной точки зрения важным является результат по установлению оптимальной длины фторированной цепи в составе лигандов новых металл-органических комплексов редкоземельных элементов европия и неодима. Данный результат позволяет повысить эффективность люминесценции ОСИД в красной и ближней инфракрасной областях спектра.

Полученные в работе результаты представляют несомненный научный и практический интерес и могут быть рекомендованы для использования в организациях, работающих в области оптики, оптической спектроскопии: Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте спектроскопии РАН, Университете ИТМО, Московском государственном университете, Московском физико-техническом институте, Новосибирском государственном университете.

### **Оценка работы**

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и представления работы на научном семинаре факультета фотоники ИТМО, ведущая организации считает, что диссертационная работа Горячего



Дмитрия Олеговича представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Представленные в диссертации материалы свидетельствуют об авторе как о квалифицированном исследователе, владеющем как экспериментальной техникой оптической спектроскопии, так и средствами теоретического анализа полученных экспериментальных данных. Диссертация написана понятным языком и хорошо структурирована. Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 1.3.6 — оптика. Автореферат полно и правильно отражает содержание работы, ее результаты и выводы. Полученные результаты прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах, и в полном объеме опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

#### **Замечания по работе**

1. В работе не приведены сравнения спектров фотолюминесценции и электролюминесценции для комплексов  $Tb^{+3}$ , но при этом сделаны выводы об эффективном переносе энергии с матрицы на комплекс только на основе спектров электролюминесценции и вольт-амперных характеристик, хотя сами комплексы с новыми лигандами в матрице больше никак не изучались. Также не представлены вольт-яркостные характеристики светодиодов на их основе.
2. В частях, связанных с исследованием транспортных свойств новых полимеров, не проводились измерения подвижностей зарядов и зависимостей эффективности электролюминесценции от толщины слоев полимера.
3. В работе говорится про фононы в органических молекулах, что, видимо, подразумевает колебательные или вращательные моды молекул.

#### **Заключение**

Диссертационная работа «Органические светоизлучающие диоды на основе металлоорганических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с

Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор – Горячий Дмитрий Олегович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 — оптика.

Доклад Горячего Д.О. по материалам диссертации был заслушан и обсужден на семинаре факультета фотоники ИТМО 21 октября 2021 г (протокол № 211021-25731).

Отзыв подготовлен главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук Макаровым Сергеем Владимировичем и одобрен на заседании семинара.

Главный научный сотрудник,  
Декан Факультета фотоники,  
руководитель  
Лаборатории гибридной нанофотоники и  
оптоэлектроники Университета ИТМО,  
д.ф.-м.н., профессор  
Макаров Сергей Владимирович  
тел.: 89117609635  
e-mail: s.makarov@metalab.ifmo.ru

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный  
исследовательский университет ИТМО»  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А.  
телефон: +7 (812) 480-00-00  
e-mail: od@itmo.ru

Подпись Макарова С.В.  
удостоверяю  
Менеджер ОПС  
Шипик В.А.





Список основных научных публикаций сотрудников федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» по теме диссертации Горячего Дмитрия Олеговича «Органические светоизлучающие диоды на основе металлоорганических комплексов лантанидов и комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции» в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. V.A. Milichko, S.V. Makarov, A.V. Yulin, A.V. Vinogradov, A.A. Krasilin, E. Ushakova and P.A. Belov, «van der Waals Metal-Organic Framework as an Excitonic Material for Advanced Photonics» *Advanced Materials* 29(12), 1606034 (2017)

2. D Gets, M Alahbakhshi, A Mishra, R Haroldson, Alexios Papadimitratos, Artur Ishteev, Danila Saranin, Sergey Anoshkin, Anatoly Pushkarev, Eduard Danilovskiy, Sergey Makarov, Jason D. Slinker, Anvar A. Zakhidov «Reconfigurable Perovskite LEC: Effects of Ionic Additives and Dual Function Devices» *Advanced Optical Materials* 2001715 (2020)

3. Masharin MA, Berestennikov AS, Baretin D, Voroshilov PM, Ladutenko KS, Di Carlo A, Makarov SV. «Giant Enhancement of Radiative Recombination in Perovskite Light-Emitting Diodes with Plasmonic Core-Shell Nanoparticles» *Nanomaterials*. 11(1), 45 (2021)

4. Liashenko TG, Pushkarev AP, Naujokaitis A, Pakštas V, Franckevičius M, Zakhidov AA, Makarov SV. Suppression of Electric Field-Induced Segregation in Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Electrochemical Cells. *Nanomaterials*. 10(10), 1937 (2020)

5. Gets Dmitry, Saranin Danila, Ishteev Arthur, Haroldson Ross, Danilovskiy Eduard, Makarov Sergey, Zakhidov Anvar «Light-emitting perovskite solar cell with segregation enhanced self doping» *Applied Surface Science* 476, 486-492 (2019)