

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Лукиной Екатерины Александровны «СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертационная работа, выполненная Екатериной Александровной Лукиной, представляет собой экспериментальное исследование в области химической физики и направлена на развитие фундаментальных основ создания новых функциональных материалов с фотоактивными молекулами, что важно для органической электроники, спинтроники, оптоэлектроники и квантовой информатики. Процессы переноса и разделения заряда, рекомбинация зарядов, интеркомбинационные переходы и спиновая динамика интенсивно изучаются, так как они определяют основные фотоиндуцированные процессы в таких материалах и возможности создания и применения новых материалов в указанных областях.

Диссертационная работа Лукиной Е.А. посвящена экспериментальным исследованиям процесса фотоиндуцированного разделения заряда в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, которые наиболее широко используются в органической фотовольтаике. Для повышения эффективности органических фотоэлементов на основе данных композитов необходимо детальное исследование механизмов фотоиндуцированных процессов, поэтому результаты данного исследования должны способствовать созданию новых эффективных фотоэлементов на основе этих композитов. Эти данные важны как для фундаментального изучения фотохимии переноса заряда, так и для применения в искусственном фотосинтезе, фотокатализе, фотовольтаике. В этом заключается **актуальность** и **практическая значимость** работы. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, результаты эксперимента детально проанализированы.

К наиболее важным научным результатам можно отнести:

1. Первое наблюдение индуцированного вспышкой лазера сигнала электронного спинового эха (ЭСЭ) вне фазы от состояния с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, что экспериментально подтверждает образование спин-коррелированных пар поляронов (СКПП) при

светоиндуцированном переносе заряда в исследованных композитах, аналогично образованию СКРП в синглетном состоянии при фотосинтезе.

2. Доказательство образования пар поляронов с малым расстоянием между поляронами и ненулевым обменным взаимодействием, названных в работе «тесно-связанными СКПП», что указывает на более сложную светоиндуцированную спиновую динамику в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов, чем модель СКРП, успешно использованная ранее для описания разделения зарядов в процессе фотосинтеза.

3. Определение величины взаимодействия между поляронами в тесно-связанных СКПП и скоростей рекомбинации тесно-связанных СКПП по синглетному и триплетному каналам на основе анализа эволюции сигнала тесно-связанных СКПП РЗНТ⁺ /РС60ВМ[•] с течением времени после вспышки лазера, выполненное в рамках модели спин-селективной рекомбинации.

4. Демонстрация связи между интенсивностью эхо-детектируемого спектра этих пар поляронов в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов и коэффициентом фотоэлектрического преобразования.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего в себя 150 наименований. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 2 таблицы.

Во **введении** автор формулирует актуальность, степень разработанности и цель диссертационной работы, а также перечисляет конкретные задачи, которые были решены в данной работе с указанием их новизны и практической значимости. Представлены публикации по теме диссертации.

Первая глава состоит из двух частей. В первой части дан краткий обзор литературных данных по органическим фотоэлементам, о предполагаемых механизмах процесса разделения зарядов в композитах проводящих полимеров и фуллеренов, анализ известных в литературе примеров исследования состояний с переносом зарядов в данных композитах. Вторая часть главы посвящена описанию основ методов ЭСЭ в фазе и вне фазы. Обосновывается необходимость исследования, обсуждаются возможности и перспективы применения метода ЭСЭ для исследования состояния с переносом заряда в выбранных композитах.

Во **второй главе** представлены результаты экспериментальных исследований состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС60ВМ. Исследования выполнены методами ЭСЭ в фазе и вне фазы, причем результаты последнего метода представляют наибольший интерес, так как это первое наблюдение сигнала ЭСЭ вне фазы в данной системе, и оно показывает, что индуцированное светом состояние с переносом заряда соответствует

спин-коррелированной радикальной паре. Определены некоторые характеристики этого сигнала: его время жизни и эволюция при увеличении задержки между СВЧ-импульсами. В рамках предложенной модели электронной структуры состояния с переносом заряда определено предположительное распределение пар поляронов по расстоянию между поляронами, возникающее из-за неупорядоченности структуры исследуемого композита. Несмотря на приблизительный характер описания, главным здесь является вывод, что в данном композите нет фиксированного расстояния между поляронами в паре, система характеризуется распределением по расстояниям между поляронами. К сожалению, осцилляции интенсивности сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении времени задержки между СВЧ импульсами для данного композита не наблюдались.

В третьей главе представлено исследование методом ЭСЭ в фазе и вне фазы еще одного популярного в органической фотовольтаике композита, состоящего из полупроводящего полимера РЗНТ и производного фуллерена РС70ВМ. Эта система оказалась более информативной для исследования методом ЭСЭ, и в диссертации детально обсуждаются экспериментальные результаты и их анализ. Так показано, что усреднение сигналов ЭСЭ вне фазы по всему спектру позволяет выделить чистый сигнал от СКРП в синглетном состоянии и убрать другие вклады, что важно для правильного определения расстояния между спинами в РП. Это показано аналитически и подтверждено экспериментально. На основании анализа «чистого» сигнала определено распределение по расстояниям между поляронами в парах $\text{P3NT}^+/\text{PC70BM}^-$ в зависимости от времени задержки. Дополнительное подтверждение, что сигнал вне фазы обусловлен СКПП, получено из наблюдения сигналов нутации в фазе и вне фазы. Определено время жизни состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС70ВМ. Также обсуждается возможная природа наблюдаемого сигнала в фазе.

В четвертой главе продолжено рассмотрение спиновой динамики светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и РС60ВМ по данным импульсного ЭПР в фазе. В этой главе представлены результаты исследования композитов методом импульсного ЭПР в Q-диапазоне, который обладает более высоким спектральным разрешением по сравнению с X-диапазоном СВЧ поля. Было установлено несколько вкладов в наблюдаемый ЭД сигнал композитов. Благодаря разработанному методу подавления сигнала от изолированных поляронов, выделен сигнал от пар поляронов с сильным взаимодействием между поляронами, названных в работе «тесно-связанными», так как поляроны в них находятся на близком расстоянии. Этот сигнал достаточно детально изучен экспериментально и теоретически. В результате даны оценки величины обменного взаимодействия в этих парах между поляронами для композита

P3HT/PC60BM, экспериментально наблюдаемая эволюция сигнала этих пар от времени задержки T_{DAF} описана рекомбинацией тесно-связанных СКПП по синглетному и триплетному каналам. Представлено сравнение интенсивности сигнала тесно связанных СКПП для композитов с разными по эффективности полимерами.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

Однако, по данной диссертации имеется несколько замечаний:

1. Во второй главе представлены результаты первого наблюдения ЭСЭ вне фазы для композита P3HT/PC60BM, но анализ результатов представлен не совсем корректно, о чем в диссертации написано в главе 3. Логично было выполнить анализ сигнала ЭСЭ вне фазы для композита P3HT/PC60BM аналогично тому, как для композита P3HT/PC70BM в главе 3.
2. Во введении к главе 3 (стр.39) и в выводах диссертации говорится о вкладе в сигнал ЭСЭ от невзаимодействующих поляронов с неравновесной поляризацией, однако на стр. 50 и стр.58 говорится о вкладе «радикальные пары с неравновесной поляризацией» и о присутствии «A/Э поляризованных поляронных пар». Непонятно, это разные вклады или неточная формулировка описания одного и того же эффекта.
3. В таблице 1 главы 3, где приведены параметры распределения по расстояниям, точность определения параметров не указана, и достоверность параметров для задержки 3.3 мкс вызывает сомнение, так как сигнал в этом случае практически равен нулю.
4. Термин «тесно-связанные спин-коррелированные поляронные пары» не совсем удачный, во-первых, связь обычно характеризуется силой связи (сильная, слабая), во-вторых, в такой формулировке непонятно, кто тесно связан, поляроны в паре или пары поляронов. Термин «СКПП с ненулевым обменным взаимодействием» более правильно отражает ситуацию.
5. В диссертации не всегда последовательно используются термины: радикал, СКРП и полярон и СКПП. И хотя полярон можно назвать радикалом в некоторых случаях, но радикал в СКРП не является поляроном, так как он локализован, а в диссертации один и тот же спин в спин-гамильтониане, относят то к радикалу, то к полярону: «Спин-гамильтониан спин-коррелированной радикальной пары (2) состоит из Зеемановского взаимодействия каждого из **радикалов** с магнитным полем, а также дипольного и обменного взаимодействия между спинами **поляронов...**» (стр.25).

- Кроме того, в тексте диссертации имеются опечатки. Например,
- на стр.10 нет названия журнала в п.3.
 - на стр.11 «РЗНТ с из упорядоченной ориентацией»
 - на стр.16 «взаимодействие между электроном и дыркой в состоянии с переносом заряда должно быть очень сильно»
 - На стр.25 «при определенных угле поворота», а также «сверхтонкое взаимодействие в пренебрежимо мало»
 - на стр.46 «Видно, что частота нутации сигнала вне фазы приблизительно в 2 раза больше, чем сигнала вне фазы»
 - на стр.52 «Знак поляризации определяется начальным состоянием, а также от скоростью рекомбинации синглетного и триплетного состояний поляронной пары»
 - на стр.53 «и для всех распределение электронной спиновой плотности на анион-радикале является несимметрично»
 - на стр.59 «синглетных РП»
 - на стр.62 «Начальная населенность уровней в поляронной паре (сразу после разделения зарядов) предполагается 0 для уровней 1 и 2, $\cos^2 \psi$ для уровня 2 и $\sin^2 \psi$ для уровня 3»
 - на стр.63 «Следует отметить, что сигнал тесно-связанных СКПП искажается в ходе описанной выше процедуры искажается»
 - на стр.75 «Полученная в результате разность при TDAF=300нс (синяя линия на правом графике) соответствует сигналу тесно-связанных СКПП, который благодаря магнитному взаимодействию иначе зависящему от мощности СВЧ, чем сигнал спинов $S=1/2$ »
 - на стр.77 «Аналогично сигналу тесно-связанных СКПП, ЭСЭ вне фазы в фотосинтетических СКРП P^+QA^- пропорционально фактору мультиплетной поляризации $p_1 - p_2 - p_3 + p_4$ и подвержено влиянию спин-зависимой рекомбинации»

Замечания к диссертационной работе не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы. Автореферат отражает основные результаты диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Светоиндуцированное разделение зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов по данным импульсной ЭПР спектроскопии», соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от

24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Екатерина Александровна Лукина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Воронкова Виолета Константиновна
Доктор физико-математических наук
специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений
ведущий научный сотрудник лаборатории Спиновой физики и спиновой химии
Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного
структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской
академии наук» (КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН)
420029, Россия, г. Казань, ул. Сибирский тракт 10/7
Тел. 8(843) [2720503](tel:8432720503)
Электронная почта: vio@kfti.knc.ru
17.10.2022

Я, Воронкова Виолета Константиновна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Воронковой В.К. заверяю



Ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН



С.А. Зиганшина