

«УТВЕРЖДАЮ»

директор ФГБУН Института  
«Международный томографический  
центр» Сибирского отделения  
Российской академии наук  
д.ф.-м.н., профессор РАН Федин  
Матвей Владимирович



28 октября 2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу 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.

Диссертация Лукиной Екатерины Александровны посвящена изучению механизмов разделения зарядов под действием света в перспективных системах фотовольтаики – композитах полупроводящих полимеров и производных фуллерена – методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

На сегодняшний день развитие эффективных способов преобразования и запасаения энергии является ключевым вызовом человечества, и, в первую очередь, это относится к преобразованию солнечной энергии в наиболее востребованную электрическую. Разработано достаточно много различных материалов и устройств, часть из которых уже нашли практическое применение; однако все они обладают определенными недостатками, такими как низкие коэффициенты преобразования энергии, недолговечность, токсичность производства и, наконец, дороговизна. Усовершенствование данных характеристик требует детального понимания механизмов действия таких фотовольтаических материалов, и здесь ключевой стадией является детальное понимание процессов фотоиндуцированного разделения зарядов при фотооблучении. Работа Лукиной Е.А. направлена на решение именно этого круга задач.

В качестве основного метода исследования в работе Лукиной Е. А. используется импульсная ЭПР спектроскопия, которая на сегодня является высокоинформативным экспериментальным методом изучения парамагнитных (в том числе короткоживущих)

интермедиатов физикохимических процессов. Вместе с тем, применение импульсного ЭПР к конкретным системам в области фотовольтаики требует адаптации существующих и развития новых экспериментальных подходов для получения целевой информации. В работе Лукиной Е. А. проведен ряд актуальных исследований и предложены новые актуальные подходы, позволившие, в частности, определить магнитные и структурные характеристики серии исследованных композитов. В частности, получены следующие важные результаты:

- Подтверждена спин-коррелированная природа светоиндуцированных состояний в исследуемых композитах;
- Развита методология определения распределений по расстояниям между парамагнитными центрами при фотооблучении;
- Предложены подходы к разделению вкладов различных состояний в наблюдаемые светоиндуцированные спектры;
- Оценены корреляции между наблюдаемыми сигналами спин-коррелированных радикальных пар и коэффициентом фотоэлектрического преобразования.

Полученные в диссертации результаты, а также их апробация и публикация, говорят о высокой квалификации Лукиной Е. А. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и представлены доклады на международных конференциях. Таким образом, можно сделать вывод о том, что тема диссертации является весьма актуальной и интересной для широкого круга специалистов в области химической физики.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с основными результатами и выводами, списка используемых обозначений и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 109 страниц. Список литературы включает 150 наименований.

Во Введении отражена актуальность темы диссертации, степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, описаны новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология исследования, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, указан личный вклад автора, структура и объем диссертации.

В Главе 1 представлен литературный обзор, включающий в себя базовую информацию об органической фотовольтаике, типах фотовольтаических материалов и ЭПР исследованиях в данной области.

В Главе 2 приведены исследования состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ. В частности, в результате исследований импульсного ЭПР определено распределение по расстояниям в состоянии с переносом заряда и предложена структурная модель данного состояния, а также оценено время жизни формирующейся спин-коррелированной пары.

В Главе 3 приведены исследования состояния с переносом заряда в родственном композите РЗНТ/РС<sub>70</sub>ВМ. Используя сигнал электронного спинового эхо вне фазы и различные задержки между импульсом лазера и детектирующей импульсной последовательностью, была определена и проинтерпретирована временная эволюция распределения по расстояниям в состоянии с переносом заряда.

Глава 4 посвящена изучению светоиндуцированных состояний с переносом заряда в ряде композитов различных полупроводящих полимеров и РС<sub>60</sub>ВМ. Если в Главах 2 и 3 исследования проводились в X-диапазоне частот ЭПР, то в Главе 4 приведены результаты исследований в Q-диапазоне, где более высокое спектральное разрешение позволило получить детальную информацию о спиновой динамике в процессе разделения зарядов. В частности, стало возможным разделить наблюдаемый сигнал на составляющие от тесно-связанных поляронных пар и разделенных зарядов. Также в процессе исследований был предложен оригинальный способ выделения сигнала пар, что позволило сделать ряд ключевых выводов.

В разделе “Заключение” автор формулирует основные результаты и выводы своей работы.

Подробное описание проведенных исследований, разрабатываемых методик, детальное сравнение с имеющимися литературными данными, а также публикация результатов в ведущих рецензируемых научных журналах позволяют сделать однозначный вывод о достоверности исследования и высокой степени обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

Работа Лукиной Е. А. выполнена на высоком уровне, обладает целостностью и понятной логикой. В работе решены все поставленные научные задачи, а объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию.

Тем не менее, можно отметить несколько замечаний и рекомендаций:

1. На рисунке 7 шкала расстояний не имеет цифровых значений. Для литературного обзора диссертации следовало бы привести цифровую шкалу.

2. На стр. 23 в последнем абзаце формулировка о невозможности детектировать спад свободной индукции является неудачной. Ряд методов импульсного ЭПР основан именно на детектировании спада свободной индукции, который часто бывает длиннее времени затухания звона резонатора.
3. На стр. 26 в формулах (2) и (3) непонятно использование термина «эффективный g-фактор». Полагая, что магнитное поле традиционно направлено по оси Z лабораторной системы координат, речь идет о z-компоненте g-тензора в лабораторной системе координат?
4. Есть ли какая-то причина, почему измерения стационарного ЭПР были проведены при 80 К (Рис. 9 на стр.30), а измерения импульсного ЭПР при 65 К (описание на стр.29)? Теоретически, температура 65 К подошла бы для обоих типов экспериментов.
5. На стр. 28, 31, 32 и далее введен термин СКПП (ранее использовался термин СКРП) для спин-коррелированной поляронной пары. Его следует расшифровать при первом использовании. Далее по тексту автор порой чередует использование обоих терминов. Есть ли какой-то смысл в таком дуализме?
6. На стр. 33 обсуждается биэкспоненциальный спад зависимости эха от  $T_{DAF}$ , где два вклада предположительно относят к спин-решеточной релаксации и гибели состояния с переносом заряда. Можно ли было бы подтвердить это предположение варьированием температуры, которое должно более существенно варьировать  $T_1$ ?
7. В разделе 3.3.2 сказано, что эксперименты проводились при 65 К, при этом в разделе 3.4.3 (Рис.21)  $T=80$  К.
8. В спин-гамильтониане (9) на стр. 40 введена величина  $\Gamma$  как «сумма дипольного и обменного взаимодействий». При этом остается непонятным, с каким знаком входит обменное взаимодействие в спин-гамильтониан. Это становится важным, когда на стр.52 обсуждается знак обменного взаимодействия  $J$  и утверждается, что  $J<0$  соответствует S-T<sub>+</sub> переходам, а  $J>0$  – S-T<sub>-</sub> переходам. Это вопрос конвенции и способа введения  $J$  в спин-гамильтониан, но в ряде работ используются противоположные обозначения.
9. На стр. 80 обсуждаются оценки на величины обменного и дипольного взаимодействий по данным нутационного эксперимента. Необходимо пояснить, каким образом разделялись эти вклады, принимая во внимание, что  $J$  и  $D$  входят аналогичным образом в выражения для частот.
10. В диссертации содержится определенное количество опечаток.

Указанные замечания являются стилистическими либо дискуссионными, они не снижают качество полученных автором научных результатов и не снижают достоинства диссертационного исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Лукиной Екатерины Александровны «Светоиндуцированное разделение зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов по данным импульсной ЭПР спектроскопии» по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов представляет собой полноценное законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а автор работы, Лукина Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на ученом совете МТЦ СО РАН (протокол № 14 от 28.10.2022 г.).

Отзыв подготовил:

Кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества старший научный сотрудник МТЦ СО РАН лаборатории ЭПР спектроскопии

Крумкачева Олеся Анатольевна 

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской  
академии наук (МТЦ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А  
Телефон: +7 (383) 333-14-48, Факс. +7 (383) 333-13-99  
E-mail: olesya@tomo.nsc.ru, itc@tomo.nsc.ru

Подпись Крумкачевой О.А. заверяю  
Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.

28.10.2022



Яньшолле Л.В.