

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
доктору фізико-математичних наук,
професору
ЛИСЕЦЬКОМУ Лонгіну Миколайовичу

ВІДГУК

**рецензента, доктора фізико-математичних наук, старшого дослідника,
завідувача лабораторії наноструктурних органічних матеріалів
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України
СЕМІНЬКА Владислава Вікторовича**

на дисертаційну роботу

ПІСКЛОВОЇ Поліни Валеріївни

«Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах», подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки

Актуальність обраної теми дисертації. Сучасний розвиток оптоелектроніки та фотоніки вимагає нових матеріалів з унікальними оптичними властивостями. Наноструктуровані матеріали, зокрема ті, що базуються на органічних люмінесцентних барвниках, представляють значний інтерес для розробки високопродуктивних пристроїв, таких як сонячні елементи, інтегровані фотонні системи та світлодіоди нового покоління.

Ціанінові барвники, відомі своєю здатністю формувати H- та J-агрегати, мають потенціал для створення матеріалів з великим стоксовим зсувом завдяки ефективному безвипромінювальному перенесенню енергії. Проте вузькі екситонні смуги J-агрегатів, хоча й привабливі для розробки фотодетекторів, обмежують ефективність органічних сонячних елементів.

Дослідження взаємодії між J-агрегатами з різними енергетичними рівнями, викладені у дисертації Пісклової Поліни Валеріївни, є ключовим завданням для розробки багатосарових композитів з широкою спектральною чутливістю, що дозволить подолати обмеження, пов'язані з вузькими екситонними смугами.

Результати дисертаційного дослідження Пісклової Поліни Валеріївни дадуть змогу оптимізувати композитні матеріали на основі J-агрегатів для створення

ефективних органічних сонячних елементів з розширеним діапазоном поглинання світла.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів. Дисертація Пісклової Поліни Валеріївни складається з переліку умовних позначень, вступу, огляду сучасного стану досліджень, опису матеріалів і методів дослідження, трьох розділів, у яких викладено оригінальні дослідження автора, висновків та списку використаної літератури з 285 найменування. Розділи сформовано логічно, структуровано, без редакційних огріхів, а робота загалом сприймається легко та доступно.

У вступі автор детально обґрунтував актуальність наукової тематики дисертаційних досліджень, виклав мету та завдання дослідження; визначив об'єкт та предмет дослідження. Автор чітко визначає методи формування та характеристики наноструктур, які були використані у дослідженні; вказує наукову новизну та практичне значення; описує особистий внесок, наукові публікації та апробацію матеріалів дисертації, а також зв'язок проведеної роботи з пріоритетними програмами та грантами.

Розділ «Оптичні характеристики та структура агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матрицях. Огляд літератури» є оглядовим і складається з 4 підрозділів. У розділі подана загальна характеристика молекулярних агрегатів органічних люмінофорів та проведено аналіз досліджень за останні роки, які пов'язані із визначенням структури та особливостей формування J-агрегатів у наноструктурованих середовищах.

Другий розділ присвячено опису експериментальних методів, які використовувались в роботі, а саме: методи формування наноструктур, методи характеристики наноструктур та методи нанесення тонких плівок. Також детально описано процес введення J-агрегатів у пористі матриці TiO_2 , який було використано для дисертаційного дослідження.

Третій розділ «Особливості формування J-агрегатів ТСС» складається з трьох підрозділів. Підрозділ 3.1 присвячено спектральним та морфологічним властивостям барвника тіакарбоціаніну. У підрозділі описано дослідження, пов'язані з характеристикою водного розчину барвника ТСС, який виявляє здатність до

утворення двох типів агрегатів (як J-, так і H-типу), що вказує на потенційний структурний мотив «риб'яча кістка». Однак, автор стверджує, що існують певні спектроскопічні особливості, які не узгоджуються з цією запропонованою моделлю, та встановлює майже повну відсутність взаємодії між H- і J-агрегатами барвника ТСС. Підрозділ 3.2 присвячено керуванню оптичними властивостями J-агрегатів ТСС в різних умовах. Здобувач підкреслює, що утворення J-агрегатів ТСС в електролітах і кислих водних розчинах забезпечує ефективну J-агрегацію при знижених концентраціях барвника, а також що ці J-агрегати виявляють покращені екситонні властивості, включаючи більшу довжину когерентності екситонів і коротший час життя. Підрозділ 3.3 присвячено дослідженню агрегації барвника ТСС в «твердих» середовищах, що дає можливість дійти висновку про різну морфологію агрегатів ТСС у полімерних плівках.

Четвертий розділ присвячено дослідженню взаємодії двох карбоціанінових барвників, а саме TDBC і ТСС, у водних розчинах і LbL плівках, утворених полікатіоном PDDA. Здобувачем проведено комплексне дослідження умов формування зразків для досягнення ефективного перенесення енергії в щільному упакуванні J-агрегатів, беручи до уваги застосування тонких плівок, необхідних для ефективного поглинання світла в більш широкому спектральному діапазоні. Встановлено, що на перенесення енергії впливає також утворення поверхневих екситонних поляритонів, яке підсилює його ефективність. Як наслідок, у J-агрегатів обох барвників при найменшій відстані між ними зростає довжина когерентності екситонів та скорочується час життя.

П'ятий розділ дисертаційного дослідження присвячено особливостям формування та взаємодії J-агрегатів ціанінових барвників у пористих матрицях оксиду титану. Показано, що ціанінові барвники ефективно адсорбуються на поверхні TiO_2 , ефективне перенесення енергії екситонних збуджень між ними може бути реалізовано на різних типах матриць TiO_2 : між J-агрегатами TDBC і ТСС – на позитивно зарядженій матриці TiO_2 і між J-агрегатами PIC і ТСС – на негативно зарядженій матриці TiO_2 . Це відкриває шляхи створення ефективних органічних фотовольтаїчних комірок на основі J-агрегатів з необхідними оптичними та фотовольтаїчними властивостями.

Основні висновки по результатам досліджень Пісклової Поліни Валеріївни є обґрунтованими і підтверджують відповідність завданням та меті досліджень.

Перелік посилань містить 285 джерел, оформлених згідно вимог.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основний зміст дисертаційної роботи викладений у 3 статтях, що індексуються у наукометричній базі Scopus. Також зроблено 2 публікації за матеріалами конференцій та отримано 1 патент на корисну модель. Результати, представлені в роботі, були оприлюднені на 19 міжнародних конференціях та школах. Наведені публікації містять всі основні результати, що виносяться дисертантом на захист.

Значущість дослідження для науки і практики. Практичне значення отриманих результатів полягає в одержанні нових фундаментальних знань стосовно взаємодії J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких полімерних плівках та пористих матрицях. Отримані експериментальні результати щодо керування спектральними характеристиками J-агрегатів можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями на основі органічних сполук. Методи формування J-агрегатів у полімерних плівках та пористих матрицях, що відпрацьовано при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань. Методика покращення стабільності твердих зразків J-агрегатів через осадження тонких металевих плівок з газової фази, що була застосована у цій роботі, може бути використана для покращення фотостабільності органічних люмінофорів. Ідеї та підходи, розвинуті в роботі, можуть бути використані при створенні нових оптичних матеріалів з ефективним поглинанням та перетворенням сонячної енергії. Результати, викладені в дисертаційній роботі, можуть бути застосовані для поглиблення уявлення про мікроскопічну природу екситонних збуджень у молекулярних системах.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. В тексті дисертації автор використовує терміни «плівки TiO_2 » та «матриці TiO_2 » (наприклад, стор. 65). Чи є якась різниця між наведеними термінами та в чому

вона полягає? Також з Рис. 2.20 не є зрозумілим процес осадження J-агрегатів ціанінових барвників – вони розподіляються на поверхні чи відбувається осадження у порах матриці? І якщо це осадження відбувається на поверхні, то якою є роль пор?

2. У розділі 4 дисертаційної роботи (стор. 135-142) розглядається вплив поверхневих екситон-поляритонів на взаємодію J-агрегатів різних барвників в тонких полімерних плівках, але ані в огляді літератури, ані під час висвітлення досліджень у цьому розділі немає ніякого посилання на те, що це за стани.

3. У висновку зазначено «Також, взаємодія між J-агрегатами спостерігається на відстанях, що перевищують відстані ефективного безвипромінювального перенесення енергії за механізмом Ферстера». Чи це означає, що механізм перенесення не є ферстерівським? Тоді треба зазначити, який механізм пропонується як альтернатива ферстерівському у ваших системах.

4. Процес перенесення енергії між J-агрегатами ціанінових барвників був досліджений як в полімерних плівках, так і в пористих матрицях TiO_2 (розділ 4 та 5). У роботі зроблені висновки стосовно перенесення енергії у цих системах, але немає загального висновку в якій системі це перенесення енергії є більш ефективним (полімерні плівки чи матриці оксиду титану) та чому?

5. На початку літературного огляду автор пише: «Ціанінові барвники, які ще іноді називають поліметиновими...», але ціанінові барвники є підкласом поліметинових барвників, тому невірно казати, що ці поняття є синонімічними.

Зроблені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну цінність дисертаційної роботи.

Відсутність порушення академічної доброчесності. У дисертації та наукових публікаціях Пісклової Поліни Валеріївни відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Дисертаційна робота Пісклової Поліни Валеріївни є результатом завершених наукових досліджень в межах поставлених у дисертації завдань. У дисертаційних дослідженнях розв'язано наукову проблему по встановленню механізмів взаємодії між J-агрегатами ціанінових барвників TDBC і TCC, зокрема особливостей процесу безвипромінювального перенесення енергії між ними, у тонких полімерних плівках

та нанопористих матрицях. Зауваження та дискусійні положення не мають принципового характеру, вони не знижують загальне гарне враження від професійно виконаних досліджень здобувачем наукового ступеня доктора філософії.

Дисертаційна робота Пісклової Поліни Валеріївни «Взаємодія J-агрегатів ціанінових барвників, сформованих у тонких плівках та пористих матеріалах» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а Пісклова Поліна Валеріївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали».

Рецензент:

завідувач лабораторії
наноструктурних органічних матеріалів
Інституту скінтіляційних матеріалів
Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник

Владислав СЕМІНЬКО

Підпис засвідчую:

В.о. начальника відділу кадрів
Інституту скінтіляційних матеріалів
Національної академії наук України



Інна СКОРИКОВА