

## ВІДГУК

**офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника, ЄЛІСЄЄВА Євгена Анатолійовича, на дисертацію ВЕРБИЦЬКОГО Анатолія Борисовича «Фотоелектронні процеси в молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників», поданої на здобуття ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.**

**Преамбула.** Дисертація «Фотоелектронні процеси в молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників», оформлена у вигляді наукової доповіді, є оригінальною, цікавою, ґрунтовною та важливою науковою працею світового наукового рівня. Тема та назва роботи сформульовані чітко, вони безумовно відповідають спеціальності 01.04.07 — фізика твердого тіла. Робота є завершеним науковим дослідженням і становить значний інтерес для розуміння фізичних основ фундаментальних фізичних процесів у молекулярних композитах.

### **Актуальність теми дисертаційної роботи**

Актуальність теми дисертаційної роботи в першу чергу забезпечена тим, що органічні молекулярні напівпровідники є дуже цікавими та водночас надзвичайно складними об'єктами фундаментальних досліджень взаємодії їх електронної підсистеми з молекулярною коливально-обертовою (по суті фононою) підсистемою за умов поглинання та/або випромінювання фотонів. Потрійна електрон-фонон-фотонна взаємодія обумовлює розмаїття фотоелектричних та електрохімічних процесів в органічних молекулярних напівпровідниках, які потребують вивчення (зокрема за допомогою сучасних методів спектроскопії) та викликають значний фундаментально-науковий інтерес. Також, органічні напівпровідники є практично-важливими матеріалами вибору для електронних технологій, зокрема у виробництві радіочастотних міток, електронних штрих-кодів, органічних польових транзисторів, органічних світлодіодів та дисплеїв на їх основі, з'явилися комерційні зразки органічних сонячних елементів. Розроблена відносно проста та дешева технологія нанесення органічних молекулярних напівпровідників на гнучкі підкладки при відносно низьких температурах, є можливість застосування технології 3D-друку з розчину. Область фундаментальних наукових досліджень та можливості практичного застосування органічних молекулярних напівпровідників матеріалів, зокрема нанокompозитів,

активно розширюються, про що свідчать істотне щорічне збільшення наукових публікацій та патентів. Отже, виходячи з викладеного вище, практично-орієнтовані фундаментальні дослідження молекулярних композитів на основі органічних напівпровідників є актуальними як з наукової точки зору, так і з огляду на потенціал практичного застосування досліджуваних структур.

Актуальність дисертаційної роботи додатково підтверджується її безпосереднім зв'язком з науковими програмами, планами, темами, які успішно виконувалися у Відділі молекулярної фотоелектроніки Інституту фізики Національної академії наук України у рамках багатьох бюджетних та грантових тем, серед яких «Розробка та дослідження нових багатофункціональних матеріалів на основі низьковимірних молекулярних кристалів» (2017-2021 рр.), «Вивчення фотоелектронних властивостей нових нанокompозитних матеріалів перспективних для молекулярної електроніки» (2022-2026 рр.), грант «Нові макромолекулярні комплекси для швидкого детектування небезпечних речовин» (SfP 984189, Macrosensor) у рамках програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» (2012-2014 рр.) в яких здобувач є науковим керівником.

### **Мета, об'єкт, предмет досліджень і структура дисертаційної роботи**

Мета дисертаційної роботи – встановлення фізичних механізмів та характерних особливостей фотоелектронних процесів у молекулярних композитних системах на основі широкого класу органічних сполук.

Об'єкти досліджень – широкий спектр перспективних композитних систем на основі барвників різного типу, з додаванням вуглецевих нанотрубок, поліаценів, фулеренів, ксерогелів.

Предмет досліджень – фотоелектронні процеси у зазначених у композитних системах вказаних вище типів, а також фізико-хімічна характеристика цих композитних систем, фізичні явища та процеси, які визначають структурні та фізико-хімічні властивості даних систем; встановлення зв'язку між структурними та фотоелектронними та фізико-хімічними параметрами композитних систем; шляхи оптимізації перспективних композитних систем для їх практичного використання в оптоелектроніці.

Таким чином, мета, об'єкт та предмет дослідження повністю відповідають темі дисертаційної роботи.

Наукова доповідь складається з анотації, вступу та шести розділів.

У першому розділі «Механізм взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками, вивчення агрегації поліметинового барвника на поверхні нанотрубок» визначені

механізми взаємодії вуглецевих нанотрубок з органічними барвниками за допомогою люмінесцентної спектроскопії, вивчена агрегація ціанінового барвника – астрафлосіну на вуглецевих нанотрубках з аніонною поверхнево-активною речовиною. Одержані нові знання про явища, що виникають в трикомпонентній системі, які можуть бути використані для розробки ефективнішого зонда для виявлення вуглецевої нанотрубки та/або візуалізації вуглецевих нанотрубок, а також як платформи для розробки і використання наноструктур із заданою молекулярною структурою. Проаналізовано самовпорядкування двох типів молекулярних агрегатів, а саме цис-ізомерів барвника на поверхні вуглецевої нанотрубки з сильними піками передачі енергії фотолюмінесценції в ближньому інфрачервоному діапазоні, та вільних агрегатів транс-ізомерів барвника, які представляють великий інтерес для практичного застосування в біомедичній візуалізації, оптоелектронних і нанофотонних пристроях.

У другому розділі «Дослідження процесів взаємодії діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками» вперше було досліджено та проаналізовано властивості діоксаборинових барвників для детектування амінів та вуглецевих нанотрубок, що є потенційними забруднювачами навколишнього середовища.

У третьому розділі «Дослідження структури, оптичних та фотовольтаїчних властивостей тонких плівок, гетеоструктур та композитів на основі поліаценів, їх похідних та фулерену  $C_{60}$ » досліджено та проаналізовано спектри поглинання та фотовольтаїчний відгук тонких плівок тетрацену, напилених у вакуумі на різні підкладки при кімнатній температурі, тетраціанхінодиметану, гетероструктур і композитів тетрацен–тетраціанхінодиметан та тетратіотетрацену з фулереном  $C_{60}$ , вивчено вплив кисню на фотоелектричні властивості бар'єрних структур на основі пентацену, композитів і гетероструктур фулерену  $C_{60}$  з рідкими кристалами та полімерами.

У четвертому розділі «Оптичні та фотоелектричні властивості плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників фоточутливих у ближній ІЧ-області» проаналізовано оптичні та фотоелектричні властивості плівок та полімерних композитів на основі поліметинових барвників в інфра-червоній області спектру та запропоновано напрямки створення полімерних композитів на їх основі.

У п'ятому розділі «Створення полімерних композитів фоточутливих у широкій спектральній області на основі ксерогелю оксиду ванадію та Ni металорганічної сполуки та електролюмінесцентних композитних структур мероціанінового барвника» показано, що плівки металорганічної сполуки на основі ксерогелю оксиду ванадію та нікелю можуть бути основою для створення багатошарових структур з фулереном, які є фоточутливими в широкому

спектральному діапазоні (від 400 до 1000 нм). Ці структури є перспективними для фотовольтаїчних елементів з розширеною областю фоточутливості.

У шостому розділі «Шляхи релаксації збуджених станів у поліметинових барвниках: поліметинові та полієнові форми, вплив термінальних груп на релаксацію збуджених станів поліметинових барвників катіонного типу» проаналізовані шляхи релаксації збуджених станів у ціанінових барвниках, виявлені за допомогою часорозділеної флюоресценції поліметинові та полієнові форми, виявлені порушення правила Каші у вищих збуджених станах 4-пірилоціанінів, досліджено спектральні властивості катіонних поліметинових барвників, виявлено стаціонарну довгохвильову флуоресценцію з найнижчого збудженого стану та флуоресценцію з вищих збуджених станів, виявлено вплив радикалів (зокрема термінальної групи) на температурно-залежну релаксацію збудженого стану в катіонних барвниках.

### **Основні результати дисертації, що складають предмет її наукової новизни та практичної значимості**

У дисертації розв'язано важливу фундаментально-наукову проблему встановлення фізичних основ створення композитних систем на базі широкого класу органічних барвників, вуглецевих нанотрубок, поліаценів та продемонстровано перспективи їх практичного застосування у молекулярній фотоелектроніці, зокрема, як сенсорів та фоточутливих шарів. Для розв'язання даної проблеми було ґрунтовно досліджено фундаментальні фізичні процеси у молекулярних композитах з метою створення наукової бази для використання таких систем у молекулярній електроніці.

Найважливіші фундаментальні результати дисертації, які складають предмет її наукової новизни, на мою думку, є такими:

1. В роботі вперше створено іонні комплекси типу «вуглецеві нанотрубки – органічний барвник» з високочутливим селективним фотолюмінесцентним відгуком. Показано, що фотолюмінесцентне збудження барвника може бути передане до нанотрубок, що обумовлює істотне селективне підсилення світлового випромінювання з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок.

2. Вперше виявлено одночасне утворення двох типів агрегатів барвника у композиті з нанотрубками, яке виникає завдяки агрегації цис-ізомерів молекул барвника на поверхні нанотрубок (перший тип) та «вільних» агрегатів, утворених з транс-ізомерів молекул барвника (другий тип). Детально проаналізовано фізичні характеристики обох типів агрегатів.

3. Вперше експериментально виявлена можливість створення фоточутливих полімерних композитів на основі різних модифікованих карбазольних полімерів та поліметинових барвників з довгим поліметиновим ланцюгом з фоточутливістю до довжини хвилі 1,4 мкм.

4. Вперше виявлена додаткова фотолюмінесценція барвника у видимій області завдяки агрегації на поверхні вуглецевих нанотрубок, яка дозволила візуалізувати окремі нанотрубки.

5. Вперше виявлена наявність трьох шляхів релаксації збуджених станів для симетричних поліметинових барвників: одного симетричного шляху із збереженням симетрії для електронної структури барвника, і двох несиметричних шляхів із різними порушеннями симетрії. Один несиметричний механізм приводить до поліметинового стану, а другий – до донорно-акцепторного полієнового стану.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Створені іонні комплекси «вуглецеві нанотрубки – органічний барвник» з високочутливим та селективним фотолюмінесцентним відгуком зі значно підсиленим випромінюванням з екситонних рівнів вуглецевих нанотрубок. Це дозволило створити надчутливий сенсор нанотрубок, які є потенційними забруднювачами навколишнього середовища. Гранична чутливість сенсора є порядку одиниць нанограм на мілілітр, що відповідає рівню кращих світових стандартів.

2. Було продемонстровано можливість використання діоксаборинових барвників з аліфатичними амінами та вуглецевими нанотрубками як швидкодіючих флуоресцентних зондів для амінів та вуглецевих нанотрубок, що є важливим для біомедичних застосувань.

3. Створені фоточутливі композити на основі різних полімерів та поліметинових барвників з максимумом фоточутливості в області потоку фотонів сонячного світла (750 – 800 нм), які можуть бути використані як матеріали для органічних сонячних елементів, а з фоточутливістю до 1,4 мкм - як детектори ІЧ-випромінювання.

4. Створені фоточутливі у широкій спектральній області композити на основі нікельмісткої металорганічної сполуки з фулереном C<sub>60</sub> та ксерогелю оксиду ванадію з поліметиновим барвником, які можуть бути використані для створення органічних сонячних елементів з розширеною областю фоточутливості.

Таким чином, отримані під час дисертаційних досліджень наукові результати, як фундаментальні, так і прикладні, мають світову новизну, вони розширюють уявлення про фотоелектронні процеси, що відбуваються у молекулярних композитних матеріалах. Одержані знання дозволяють проводити оптимізацію перспективних композитних систем. Загальний

науковий рівень роботи є дуже високими, він безумовно відповідає вимогам МОН України до дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.

### **Переваги та недоліки в оформленні дисертації**

В цілому дисертаційна робота у формі наукової доповіді написана зрозуміло та чітко, гарною науковою мовою та змістовно проілюстрована, містить велику бібліографію. Автор вичерпним чином розкриває фізичну суть досліджуваних явищ та отриманих результатів, відмінно обґрунтовує висновки. Основні результати отримані за допомогою сучасних і класичних спектроскопічних методів, добре обґрунтовані. Представлені до захисту основні результати, згідно яких сформульована наукова новизна та практична значимість роботи, отримані вперше, і їх достовірність не викликає сумнівів. Проте, відзначаючи загальне позитивне враження від роботи, є певні питання та зауваження (в основному до розділу б):

1. Розділ б доповіді по суті присвячений дослідженню дуже цікавих та майже недосліджених питань порушення симетрії в органічних барвниках, які мають різне розташування некомпенсованого заряду, що (як виявилось) суттєво впливає на їх фотолюмінесцентні властивості. Наведені основні (симетричні) форми хімічної структури барвників та визначено можливий тип порушення симетрії при фото-збудженні, але ніде не представлені результати теоретико-групового аналізу можливих порушень симетрії у таких барвниках при фото-збудженні. Такий аналіз, якщо він проводився чи може бути проведений у майбутньому, суттєво покращить фізичне розуміння та прогнозування особливостей фотолюмінесценції у значно ширшому класі барвників, пов'язаних однією симетрією.

2. В доповіді наголошується, що фотозбудження органічних барвників приводить до значних геометричних змін їх хімічної структури, що супроводжуються суттєвим перерозподілом електронної густини. Наведені багато посилань на літературу (наприклад, на стор. 144 доповіді) та коментарів, що цей перерозподіл може бути нетривіальним, часом утворюючи солітонні (топологічні) хвилі. Водночас не наведено жодної ілюстрації того чи іншого перерозподілу електронної густини, одержаного експериментально або за допомогою квантово-механічних розрахунків. Відомо, що утворення хвиль зарядової густини є істотно нелінійним процесом (часто пов'язаним з самоорганізацією в системі), який викликає підвищений науковий інтерес з огляду на особливості його фізичної природи та можливі передові застосування. Було би бажано

у майбутньому провести детальним аналіз виникнення того чи іншого перерозподілу густини у досліджуваних органічних барвниках.

3. На Рис.6.2 та Рис.6.11 наведені схематичні енергетичні діаграми шляхів релаксації збуджених станів барвника з різними часами життя та енергією (в довжинах хвилі лазера збудження). Чи можливо візуалізувати таку діаграму (наприклад, за допомогою методу ARPES) та встановити реальну форму асиметрії та енергетичну ширину збуджених рівнів?

4. На Рис.6.3 та 6.12 наведене схематичне зображення особливостей розподілу заряду для різних форм барвника. Варто було би навести реальну та/або розраховану густину заряду, якщо такі розрахунки проводилися методами теорії функціонала густини чи/та іншими методами квантово-хімічних розрахунків.

5. Технічні зауваження до всієї доповіді:

Використано різні стилі рисунків (кольорові та чорно-білі, з різним шрифтом легенд та підписів). Присутня велика кількість скорочень, які не наведено в переліку (SDBS, OLED, OFET, LED, TR-PL), деякі з них використовуються лише один раз.

Термінологія: Під Рис. 1.10 замість «ПАР» використано термін «сарфактант».

Для Рис. 6.6 не наведені підписи під координатними осями.

Вказані питання та зауваження ніяк не впливають на загальну цілком позитивну високу оцінку дисертації, більшість з них варто розглядати як побажання на майбутнє.

### **Обґрунтованість та достовірність наукових положень і висновків дисертації, повнота викладу результатів в наукових публікаціях та апробація роботи**

Основні результати дисертаційної роботи добре відомі міжнародній науковій спільноті, вони опубліковані у 50 наукових публікаціях, з яких 1 розділ в колективній монографії “*Solar Cells Research Progress*” міжнародного видавництва Nova Publishers, 14 статей опубліковані в високорейтингових наукових журналах першого та другого кuartилів Q1 – Q2, таких як 4 статті опубліковані в наукових журналах третього та четвертого кuartилів Q3 – Q4 відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, серед яких *Light: Science & Applications*, *J. Phys. Chem. C.*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, *Chemical Physics*, *J. Phys. Chem. A.*, *Synthetic Metals*, *Dyes Pigments*, *Ukr.J.Phys.*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* та *Key Engineering Materials*. 6 статей

опубліковано у журналах, які на даний момент індексуються Web of Science Core Collection та Scopus, серед яких *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*, *NATO Science Series*, *Materials Science* та *Functional Materials*. Зроблено 25 доповідей та відповідних публікацій у матеріалах міжнародних конференцій.

Таким чином якість та кількість публікацій є відмінною та задовольняє всім вимогам до публікацій робіт на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук у формі наукової доповіді.

Детальне вивчення дисертації та статей здобувача дозволяють стверджувати, що дослідження були проведені надійними сучасними оптичними, електричними та спектроскопічними методами на сучасному обладнанні за чітко описаними відтворюваними та добре апробованими методиками досліджень. В наукових публікаціях наводяться оригінальні експериментальні результати, що незалежно можуть бути проаналізовані читачем. Зроблені в роботі висновки добре узгоджуються з існуючими літературними даними. Все вищезгадане забезпечує обґрунтованість та достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків. Особистий внесок здобувача в опубліковані зі співавторами наукові праці за темою дисертаційної роботи вбачається визначальним у формулюванні основної ідеї роботи, обробку та узагальнення експериментальних даних, а також підготовку більшості ілюстрацій, обговоренні результатів і написанні тексту статей, що свідчить про наукову зрілість ВЕРБІЦЬКОГО А.Б. та його провідну роль в складі наукової команди (включаючи міжнародну співпрацю).

### **Відсутність академічного плагіату, фабрикації та фальсифікації**

Дисертація «Фотоелектронні процеси в молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників», оформлена у вигляді наукової доповіді, підготовлена здобувачем самостійно. Використані в дисертації та в наукових публікаціях ідеї та результати досліджень інших науковців мають відповідні посилання.

Згідно зі звітом про подібність онлайн-сервісу Plag для пошуку запозичених частин тексту в оригінальній частині розглядуваної дисертації, фактична доля співпадіння з відкритими джерелами в Інтернеті не перевищує одного %, причому більшість співпадінь припадає на термінологію та усталену професійну лексику. Все вищезазначене вказує на відсутність ознак академічного плагіату, фабрикації або фальсифікації в дисертації.

**Реферат** дисертації повністю відповідає змісту доповіді та адекватно передає основні наукові результати.

## Висновок

Оцінюючи весь комплекс наукових досліджень, результати яких приведені у дисертаційній роботі, кількість та якість наукових публікацій, можна зробити висновок, що дисертація є завершеним дослідженням дуже високого наукового рівня, яке містить розв'язання актуальних задач фізики твердого тіла, фізики напівпровідників та молекулярної фотоелектроніки, безпосередньо пов'язаних з сучасними потребами розвитку фундаментальної фізики та нанотехнологій, зокрема створення композитних структур на основі органічних напівпровідників з використанням нанооб'єктів.

Таким чином, за обсягом та якістю проведених досліджень, за ступенем актуальності обраної теми, науковою новизною, достовірністю та повнотою отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень та висновків, вважаю, що дисертаційна робота «Фотоелектронні процеси в молекулярних композитних структурах на основі органічних напівпровідників» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних методів досліджень, повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук, зокрема п.7 та 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктор наук, затвердженого постановою Кабінетів Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор, ВЕРБИЦЬКИЙ Анатолій Борисович, безумовно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

ЄЛІСЄЄВ Євген Анатолійович,

док. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник,

завідувач відділу функціональних оксидних матеріалів № 4

Інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича

Національної академії наук України

Підпис док. фіз.-мат. наук Євгена ЄЛІСЄЄВА, засвідчую

Денис МИРОНІОК,

канд. фіз.-мат. наук, старший дослідник,

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича

Національної академії наук України

