

**Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету «Львівська політехніка»
доктору технічних наук, професору
Яремчук І.Я.**

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, професора

Вісьтак Марії Володимирівни

на дисертаційну роботу

Куція Степана Андрійовича

**на тему «Розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та експлексоутворюючих органічних емітерів»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 171 «Електроніка»
в галузі знань 17 «Електроніка та телекомунікації»**

Актуальність теми дисертації. Загально відомо, що виготовлення неорганічних світлодіодів пов'язане з серйозними труднощами: дуже жорсткими вимогами до чистоти напівпровідників і примхливістю технології. Навіть зараз, через півстоліття після початку промислового виробництва, ці труднощі остаточно не подолані. Тому зрозумілий оптимізм дослідників, які у 80-х роках створили світлодіоди на органічних матеріалах. Здавалося, проблему отримання дешевих світлодіодів вирішено. Адже саме це завдання спочатку ставили дослідники собі. Причому, на відміну від LED, які є точковими джерелами випромінювання, в джерелах OLED світло випромінюється фронтально, через прозорі електроди. А це відкрило шлях до створення плоских, великорозмірних та економічних панелей. Слід зауважити, що станом на сьогодні існують ряд причин, які не дозволяють вже сьогодні OLED-панелям знайти широке

застосування в побутовому освітленні, зокрема вкрай висока ціна виробів. Нещодавно встановлено, що суттєвим чином зменшити собівартість OLED можна шляхом впровадження у їх виробництво органічні світловипромінюючі донор-акцепторні матеріали або ексиплексні сполуки, які спроможні залучати триплетні екситони методом термоактивованої довготривалої флуоресценції (TADF). Однак контролювати міжмолекулярний ексиплекс досить проблематично оскільки в твердому стані молекули перебувають на близькій відстані між собою і характеризуються малою степеню свободи, що часто негативно впливає на геометрію формування ексиплексу. Вирішити проблему можна за рахунок загального прогресу в синтезі і технологічних підходах отримання нових донор-акцепторні матеріалів з внутрішньомолекулярними станами. Таким чином, спрямування дисертаційної роботи на розроблення та дослідження вискоефективних гібридних органічних структур білого кольору випромінювання на основі ново синтезованих сполук, зокрема донорних ексиплексоутворюючих компонентів та OLED синього кольору з амбіполярними TADF емітерами, а також чутливих елементів оптичних сенсорів з притаманною довготривалою флуоресценцією є актуальною науково-практичною проблемою.

Актуальність роботи підтверджується участю дисертанта при виконанні науково-дослідних робіт згідно наукового напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» «Структури та пристрої органічної електроніки на основі нанорозмірних матеріалів, зокрема: «Розробка вискоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексної та уповільненої флуоресценції для новітніх систем освітлення» (0120U103659); міжнародного проекту FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів» (7-ма Рамкова угода). Українсько-литовський міжнародний науковий проект: «Розробка вискоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексу та уповільненої флуоресценції для нових систем освітлення». Для вирішення поставлених завдань при виконанні роботи

використовувалися: технологічна база формування органічних пошарових та композитних шарів, гетероструктур (методом термовакуумного осадження); сучасні методи дослідження структури та морфології (рентгеноструктурний аналіз); часопролітний метод, вольтамперометрія, термогравіметрія і диференційна сканувальна калориметрія та імпедансна спектроскопія.

Найважливіші наукові результати дисертаційної роботи та їх новизна. До найважливіших наукових результатів та новизни дисертаційної роботи можна віднести наступне:

Встановлено, що повноколірні спектри електролюмінесценції структур WOLED зумовлені широким спектром випромінювання досліджених ексиплексів (bFPC:PO-T2T та bTfPC:PO-T2T), синього випромінювання TFB та червоної фосфоресценції Ir (pic)₂ (acac).

Висока якість білого кольору електролюмінесценції, високі значення квантової ефективності електролюмінесценції спостерігалися в структурах за рахунок ефективного залучення триплетів двох TADF випромінювачів на основі ексиплексу (bFPC:PO-T2T або bTfPC:PO-T2T) та фосфоресцентного випромінювача Ir (pic)₂ (acac).

Функціональна залежність часів загасання TADF ексиплексної емісії bFPC:PO-T2T характеризується біекспоненційною залежністю, що виникає в результаті процесу RISC. Участь триплетних збуджених станів у TADF процесі робить цей випромінювач сприйнятливим до гасіння флуоресценції від триплетного кисню. Дослідна плівка bFPC:PO-T2T:Zeonex демонструє емісію люмінесценції в діапазоні від 470 до 650 нм (з максимумом на 550 нм).

- Встановлено, що два нових дифенілбікарбазоли (bFPC та bTfPC), які синтезовані, як донорно складові фрагменти міжмолекулярних TADF ексиплексних випромінювачів, характеризуються високим енергетичним положенням триплетних рівнів (2,99eV). Сполуки характеризувалися п'ятивідсотковою втратою маси при температурах до 374°C. Потенціали іонізації

твердих плівок оцінювалися в межах 5.78 eV і 6.04 eV відповідно для bFPC і bTfPC, а їхня спорідненість до електрона становить 2.42eV та 2.83eV.

- Встановлено, що міжмолекулярні ексиплекси, в яких у якості донорних складових структур використано сполуки bFPC і bTfPC, а акцепторною складовою є PO-2T2, характеризуються максимумом в околі 520 нм. Понад 90% загальної інтенсивності випромінювання ексиплексів пов'язано з TADF механізмом. Значення величини синглетно-триплетних енергетичних щілин (ΔE_{S1T1}) для bFPC:PO-2T2 і bTfPC:PO-2T2 відповідно становить 0,02 eV і 0,04eV, що уможливило RISC-процес.

Практичне значення та практична цінність отриманих результатів визначається тим, що отримані результати обумовлюють значний внесок у розвиток електроніки, оскільки є основою для створення систем освітлення на основі повноколірних OLED та оптичних газових сенсорів визначення концентрації кисню. Результати дисертаційного дослідження використані при виконанні науково-дослідних робіт та можуть знайти подальше практичне застосування. До найбільш цінних технічних рішень слід віднести:

- Розроблення високоефективного гібридного OLED білого кольору випромінювання, технологія виготовлення якого ґрунтується на поєднанні термовакuumного нанесення та технології центрифугування.

- Розроблення технологічного підходу до формування OLED темно-синього кольору випромінювання, методом пошарового формування функціональних нанорозмірних органічних плівок.

- Запропонована конструкція та технологія виготовлення приймального елемента оптичного сенсора кисню ключовою особливістю конструкції якого є чутливість до кисню ексиплексноутворюючої структури з можливістю високочутливого визначення концентрації кисню (у діапазоні від 0 % O₂ до 20 % O₂).

Оцінка змісту дисертації, її завершеності. Можна відмітити, що дисертація представляє собою завершену наукову працю, яка складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, 2 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету досліджень та пов'язані з нею предмет та об'єкт дослідження. Відповідно до визначеної мети визначені основні завдання дослідження та напрямки їх розв'язання, наведено зв'язок роботи з науковими програмами, наведено дані щодо особистого внеску здобувача та апробації результатів роботи, а також відомості про структуру дисертації та апробацію роботи.

У першому розділі увага зосереджена на особливостях явища уповільненої термічноактивованої флуоресценції (TADF) в ексиплексних сполуках та в амбіполярних молекулах. Доведено актуальність цих матеріалів і гетероструктур для практичного використання в якості світловипромінювальних емітерів, що не містять рідкоземельних металів, та перспективи їх використання в області біомедицини для флуоресцентної візуалізації біологічних систем з можливістю усунення перешкод, зумовлених фоновими сигналами.

У другому розділі досліджено новосинтезовані сполуки на основі дифенілбікарбазолу, модифікованого електроноакцепторними фтор- 9,9-Нітрифторметильними ланками та 9,9-дифенілбікарбазолом ((bFPC та bTfPC) як донорні компоненти міжмолекулярного ексиплексного утворення. Проведено аналіз температурної поведінки дослідних органічних сполук, зокрема теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації, склування). Для bFPC і bTfPC сполук характерним є процес сублімації, а не термічна деструкція. Діркова природа носіїв струму в плівках bFPC і bTfPC сполук підтверджена отриманими експериментальними значеннями дрейфової рухливості. Величина рухливості дірок для bFPC ($\mu_h=1,1 \cdot 10^3 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, за напруженості електричного поля $1,6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$,) в двадцять разів перевищує аналогічний параметр для bTfPC. Потенціали іонізації твердих плівкових матеріалів оцінювались у межах 5,78 еВ – 6,04 еВ, електронна спорідненість перебувала в межах 3,21–3,36 еВ. Спектри

флуоресценції для толуольних розчинів bFPC та bTfPC характеризувались вібронною структурою з двома максимумами на 385 и 405 нм.

У третьому розділі вивчається ексиплексоутворююча система bFPC:PO-T2T, як активна зондувальна компонента конструкції оптичного сенсора, що демонструє можливість високоточного вимірювання концентрації кисню – до 4% в діапазоні від 0 до 20 % O₂. Досліджено bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T ексиплекси, які показали хороші перспективи використання їх як високоефективних зелених TADF емітерів білих OLED структур. Розроблені з використанням методу «мокрої» технології, білі OLED показали високу якість тепло-білої електролюмінесценції з індексом передавання кольору на рівні 92, колірною температурою 3655 К і координатами CIE1931 (0,384, 0,399).

У четвертому розділі наведено результати дослідження п'яти органічних сполук донорно-акцепторного типу на основі трет-бутилкарбазолу татрифторметилбензолу, які були синтезовані з метою мінімізації впливу твердофазної сольватації на емісійні властивості синіх OLED емітерів. Вакуумно сформовані плівки на основі цих сполук показали високий квантовий вихід фотолюмінесценції, що досягав 75%. Яскравість розроблених OLED перевищувала 39000 кд м⁻², зовнішня квантоваефективність досягала 15,9% за максимальної струмової ефективності 42,6 кд·А⁻¹ і максимальної енергетичної ефективності 24,1 лм Вт⁻¹.

Повнота викладення результатів дисертації в наукових виданнях. Основні результати дисертаційного дослідження з вичерпною повнотою опубліковані в опубліковано у 14 наукових публікаціях, в 2 статтях, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 3 статтях у фахових виданнях з технічних наук із переліку МОН України; в 5 статтях в матеріалах конференцій, індексованих у наукометричних базах Scopus та Web of Science, та 3 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Анотація повно та чітко відображає основні положення, результати та висновки дисертаційної роботи, ступінь новизни та практичне значення результатів досліджень, їх сутність та особистий внесок здобувача.

Відсутність порушень академічної доброчесності підтверджує наявна довідка про результати перевірки на академічний плагіат дисертації Куція С.А.

Серед недоліків дисертаційної роботи можна зазначити такі:

1. При розгляді дизайну розроблених гібридних електролюмінесцентних гетероструктур автор зазначає значення товщини функціональних нанорозмірних шарів, як термовакuumно нанесених так і товщини плівок отриманих з використанням «мокрих» технологій. Виникає питання, що до методу та точності вимірювання нанорозмірної товщини, зокрема товщини гібридної плівки TFB:Ir (piq) 2 (асас).

2. З досліджень часових характеристик затухання фотолюмінесценції встановлено, що понад 90% загальної інтенсивності ексиплексів на основі bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T пов'язано з уповільненою флуоресценцією термоактивізаційної природи, однак сенсорні властивості досліджуються тільки для киснево - чутливої плівки на основі bFPC:PO-T2T.

3. Функціональна залежність уявної складової імпедансу $Im(Z)$ від реальної $Re(Z)$ структур ITO/mCP:FIrpic/Ca/Al та ITO/m-MTDATA/P 6 /Ca/Al досліджується при максимальному значенням прямого зміщенні 3 В при цьому відсутня інформація чи дана напруга перевищує значення напруги включення OLED структури.

4. Мають місце окремі неточності, а також певна недбалість в оформленні рисунків. Наявні не обґрунтовані скорочення (для прикладу PL – спектр фотолюмінесценції). В роботі відсутнє посилання на Рис. 3.8.

Ці зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. У цілому науковий рівень дисертації, достатньо високий; новизна, достовірність, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликають сумнівів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам, які пред'являються до наукового ступеня наукового ступеня доктора філософії. Дисертація Куція Степана Андрійовича «Розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та ексиплексоутворюючих органічних емітерів» є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить нове вирішення важливої наукової задачі сучасної електроніки в розробці високоефективних гібридних світлодіодів білого кольору випромінювання, а також чутливих елементів газових сенсорів.

Дисертація за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю основних положень та висновків повністю відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», вимогам освітньо-наукової програми, яку успішно завершив здобувач, вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України 12 сен 2022 р. № 44), а її автор Куцій Степан Андрійович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка».

Офіційний оппонент
професор кафедри біофізики
Львівського національного медичного університету
Ім. Данила Галицького
Доктор технічних наук, професор

Підпис д.т.н., проф. Вісьтак М В. засвідчую

