

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

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, професора Когута Ігоря Тимофійовича на дисертаційну роботу Куція Степана Андрійовича на тему: **«Розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та ексиплексоутворюючих органічних емітерів»**, представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка» в галузі знань 17 «Електроніка та телекомунікації»

1. Актуальність теми дисертації. Швидкий прогрес у створенні й використанні нових високоефективних неорганічних та органічних випромінюючих матеріалів, що спостерігається протягом останніх двох десятиліть призвів до появи на ринку освітлювальної техніки конкурентоспроможних, напівпровідникових світловипромінюючих приладів. Вже тепер спостерігається домінування неорганічних білих світлодіодів, як базових елементів систем внутрішнього, зовнішнього та автомобільного освітлення. В цьому контексті білі органічні світловипромінюючі діоди (WOLED) також мають потужний комерційний потенціал за перевагами у порівнянні з неорганічними аналогами, а саме, низькою собівартістю, простотою виготовлення та можливістю застосування доступних методів хімічної модифікації базових матеріалів, з яких формують органічні діоди для налаштування світловипромінювання. Окрім того, вони можуть бути виготовлені у вигляді гнучких панелей з широким кутом огляду та чудовим балансом білого кольору. Існує низка конструктивних та технологічних підходів виготовлення WOLED, проте в основному комерційно успішними виявились прилади, структура яких включає комбінування синього (близько 430 нм) випромінювача з жовтим або з червоним емітером, переважно ексиплексної природи. Іншим успішним підходом є формування органічних структур, які містять три окремих емітери, кожен з яких випромінює світло на різній довжині хвилі (червоний, зелений та синій (RGB)). Варто зауважити, що досягнення конкурентоспроможної WOLED при таких підходах вимагає значного ускладнення конструкції органічної гетеро структури, окрім того, при цьому виникають значні проблеми пов'язані з налаштуванням білого світла, особливо у випадку використання комбінації емітерів із кількох джерел світла. Отже, спрямування дисертації на розроблення білих світловипромінювальних

структур на основі синіх та ексиплексоутворюючих органічних емітерів, є **актуальною науково-практичною розробкою**. Актуальність роботи автора також підтверджується його участю у виконанні завдань наукового напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» «Структури та пристрої органічної електроніки на основі нанорозмірних матеріалів». Робота поетапно виконана за такими темами: «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексної та уповільненої флюоресценції для новітніх систем освітлення» (0120U103659), «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі», (номер держреєстрації 0116U004141). Українсько-литовський міжнародний науковий проект: «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексу та уповільненої флюоресценції для нових систем освітлення» - 2020-2021. Проект міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019-2022. Поставлена мета в роботі досягається в результаті залучення до виконання роботи сучасної бази для наукових досліджень зокрема: рентгеноструктурного аналізу, атомносилової мікроскопії, часопролітного методу для визначення рухливості носіїв зарядів в органічних напівпровідниках, вольтамперометрії, термогравіметрії та імпедансної спектроскопії. Використовувалась також технологічна база формування органічних пошарових шарів, гетероструктур методом термовакuumного осадження.

2. Найважливіші наукові результати та їх новизна.

До найважливіших наукових результатів дисертаційної роботи Куція С.А слід віднести: .

1. Розроблення технологічних підходів формування високоефективних WOLED структур гібридного типу, технологія виготовлення яких ґрунтується на поєднанні термовакuumного нанесення та «мокрих технологій». Розроблені структури продемонстрували високу зовнішню квантову ефективність 6,3% й високу якість електролюмінесценції теплого білого кольору з індексом кольору 92 і координатами CIE1931 (0,384, 0,399).

2. Встановлено, що новосинтезовані матеріали на основі чотирьох 3,6-ді-трет-бутилкарбазольних фрагментів як донорів і 5 метил акцепторних фрагментів піримідину характеризуються близькими енергетичними положеннями першого синглетного збудженого рівня та першого триплетного (енергетична щілина становить 0,3-0,05 eV). Також сильно закручена структура донорно-акцепторних похідних 3,6-ді-трет-бутилкарбазолу та трифлуотолуолу

характеризується високими квантовими виходами синьої фотолюмінесценції (до 76 % у твердому стані).

3. Розроблено високоефективний OLED синього кольору випромінювання на основі амбіполярих TADF емітерів з максимальними значеннями зовнішньої квантової ефективності 8,4% і 15,9%, світловипромінюючі гетероструктури характеризувалися максимальною яскравістю 19735 кд м^{-2} і 39226 кд м^{-2} та струмовою ефективністю $42,6 \text{ кд А}^{-1}$ і $20,5 \text{ кд А}^{-1}$ відповідно.

4. Встановлено, що крива залежності часу загасання TADF ексиплексної емісії bFPC:PO-T2T характеризується біекспоненціальною залежністю з короткою складовою ($<10 \text{ нс}$) флуоресценції безпосередньо з першого збудженого S_1 синглетного стану ($\tau_{PF}=4\%$), а також другою, довготривалою компонентою мікросекундного діапазону ($\tau_{DF}=52\%$), що виникає в результаті процесу RISC.

5. На основі комплексного дослідження кінетики затухання фотолюмінесценції, зокрема, в кисневій атмосфері, ексиплексноутворюючої bFPC:PO-T2T структури. Запропоновано конструкцію та технологію виготовлення приймального елемента оптичного сенсора кисню з можливістю високочутливого визначення концентрації кисню (у діапазоні від 0 до 20 % O_2).

3. Практична значення результатів роботи полягає в розробленні чутливих елементів сенсорів кисню та органічних світловипромінювальних структур, які функціонують на TADF ефекті для комерційного виробництва новітніх систем освітлення та сенсорної техніки. Зокрема розроблено ряд технологічних підходів до формування випромінюючих повноколірних структур та структур темно-синього кольору випромінювання. З цієї метою був запропонований метод як шарового формування функціональних нанорозмірних світловипромінюючих органічних плівок, так і технологічний прийом системи «гість-господар».

4. Загальна оцінка змісту та завершеності дисертації. Дисертація Куція С.А. є завершеною науковою роботою, що містить нові, науково-обґрунтовані результати досліджень. Дисертаційна робота викладена на 135 сторінках, складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (147 найменувань), містить 51 рисунок, 11 таблиць та 2 додатки.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано мету, яка корелює з темою та конкретизується у завданнях, окреслено об'єкт, предмет

роботи та систему використаних в роботі дослідницьких методів, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі значну увагу зосереджено на особливостях явища уповільненої термічно активованої флуоресценції (TADF) в ексиплексних сполуках та у амбіполярних молекулах OLED структур. 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 у біологічних системах.

У другому розділі проаналізовано температурну поведінку досліджуваних новосинтезованих сполук на основі дифенілбікарбазолу, модифікованого електроноакцепторними фтор- 9,9-Н трифторметильними ланками та 9,9-дифенілбікарбазолом (bFPC та bTfPC), зокрема теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації та склування). Температури плавлення для обох bFPC і bTfPC зразків є доволі високими і становлять 246°C і 253°C відповідно. Температури п'ятивідсоткової втрати маси для bFPC і bTfPC спостерігаються в діапазоні температур 374°C і 350°C. Повна втрата маси зразків спостерігається в діапазоні температур в околі 450°C. Отже, можна стверджувати, що для bFPC і bTfPC сполук характерним є процес сублимацій, а не термічна деструкція. Потенціали іонізації твердих плівок цих матеріалів оцінювались у межах 5,78 eV – 6,04 eV, електронна спорідненість перебувала в межах 3,21–3,36 eV. Спектри флуоресценції для толуольних розчинів bFPC та bTfPC характеризувались вібральною структурою з двома максимумами на 385 и 405 нм. Органічні сполуки bFPC і bTfPC було вибрано як донорні складові фрагменти міжмолекулярного TADF ексиплексного випромінювача, а в якості акцепторної складової компоненти дослідних ексиплексів використовувався 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин. Спектри bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T характеризувались максимумами випромінювання в околі довжини хвилі 520 нм.

У третьому розділі досліджено ексиплексоутворюючу систему bFPC:PO-T2T, як активну компоненту 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 «микрої» технології, білі OLED показали високу якість тепло-білої електролюмінесценції з індексом передавання кольору на рівні 92, колірною температурою 3655 K і координатами CIE1931 (0,384, 0,399).

У четвертому розділі наведено результати дослідження п'яти органічних сполук донорно-акцепторного типу на основі трет-бутилкарбазолу та трифторметилбензолу. Вакуумно сформовані плівки на основі цих сполук показали високий квантовий вихід фотолюмінесценції, що досягав 75%. Використовуючи емітер на основі 9,9',9'',9'''-(3-(Пірімідін-5-іл)-6-(трифторметил)бензен-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді-терт-бутил-9Н-карбазол), було сформовано небесно-блакитний OLED з випромінювальним шаром цієї сполуки, диспергованої в 1,3-біс(N-карбазоліл) бензолі, який характеризувався максимумом випромінювання в околі 477 нм. Яскравість OLED перевищувала 39000 кд м^{-2} , зовнішня квантова ефективність досягала 15,9%.

Висновки, які впливають зі змісту роботи є логічними, і виходячи з аналізу основної частини дисертації, можна стверджувати, що дисертація є завершеною науковою кваліфікаційною працею.

5. Повнота викладення в опублікованих працях отриманих результатів здобувача не викликає сумнівів. За темою дисертації опубліковано 14 наукових праць, де повністю відображені основні результати дисертації, з них 3 статті у фахових виданнях України, 1 – у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 статтю у наукових періодичних виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus, Web of Science); 5 статтях в матеріалах конференцій, індексованих у наукометричних базах Scopus та Web of Science, 3 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Анотація повністю відображає основні положення дисертації, вона адекватно передає основні наукові та практичні результати дисертанта.

Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Куція С.А. засвічує оригінальність поданого здобувачем тексту рукопису дисертації з врахуванням опублікованих праць та **відсутність** в тексті дисертації академічного плагіату.

6. Зауваження до дисертації.

Однак, як і кожна наукова робота, розглянута дисертація Куція С.А. не позбавлена певних недоліків та зауважень, серед них такі:

1. Нажаль, в роботі відсутня інформація про часову стабільність розроблених світло випромінюючих структур.

2. При вивченні можливості оптичного зондування концентрації кисню міксованою плівкою на основі bFPC:PO-T2T було використане програмне забезпечення для управління двома регуляторами витрат газу (для O_2 та N_2), а також точно контролювалася температура для забезпечення повторюваності

даних калібрування, на яку не впливала б зміна температури. При цьому в роботі відсутня інформація про вплив топологічних розмірів елементів сенсора на зміну чутливості та відтворюваності функціонування.

3. Автор стверджує, що подібність електролюмінесцентного випромінювання OLED на основі нелегованих емітерів (CN_1-CN_5) та легованих ($mCBP:C_{N_{1-5}}$) підтверджує концепцію мінімізації впливу твердотільної сольватації на емісійні властивості TADF випромінювачів (CN_1-CN_5). На мою думку, для більшої достовірності не слід було обмежуватись тільки однією твердотільною матрицею ($mCBP$).

4. В розроблених гібридних органічних діодах білого кольору випромінювання в якості червоного емітера використаний іридієвий комплекс $Ir(piq)_2(acac)$. Оскільки основною концепцією роботи є використання TADF ексиплексів, що є альтернативою іридієвим комплексам в технології виготовлення OLED не зрозуміло доцільність використання металоорганічного комплексу в структурі розробленого приладу.

5. Використаний у якості темно-синього емітера органічний напівпровідник $4-CzPyCl_4$ позиціонується як матеріал з присутністю в ньому внутрішньо-молекулярного TADF, проте відносно високе значення енергетичної синглет – триплетної щілини ($\Delta E_{ST} = 0,15$ eV) та порівняно не високе значення квантової ефективності фотоліумінесценції (16%) вимагають додаткових підтверджень наявності внутрішньо-молекулярного TADF в даному емітері. Таким доказом може слугувати метод «кисневого гасіння триплетного випромінювання».

6. Автор використовує в роботі різні системи одиниць, зокрема, градуси Цельсія та градуси Кельвіна для температури, а також позначення кирилицю та латиницю для позначення одних і тих самих величин у тексті та на рисунках (eV та eV).

Відмічені зауваження не впливають на рівень виконаної роботи, її наукове і прикладне значення й на загальну оцінку матеріалу дисертації.

Загальний висновок. Матеріал дисертації в повній мірі і вчасно опублікований у наукових журналах високого рівня. Він доповідався також на авторитетних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях. За змістом питань, що розглядаються в дисертації, вона, без сумніву, належить до спеціальності 171 «Електроніка». За кількістю публікацій, їх науковим рівнем та апробацією робота відповідає вимогам до наукового ступеня доктора філософії. У публікаціях здобувача повністю відображені основні положення дисертації. Таким чином, дисертаційна робота «Розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та

ексиплексоутворюючих органічних емітерів» повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а здобувач Куцій Степан Андрійович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка».

Офіційний опонент – д.т.н., проф.,
завідувач кафедри комп'ютерної
інженерії та електроніки
Прикарпатського національного університету
ім. В. Стефаника
ЕЦП:5602454308 4940889015

[Handwritten signature]
Колут І. Т.



Підпис *I. T. Koluta* ЗАВІДУВАЧА
Кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Державного вищого навчального закладу
01 08 2023