

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету «Львівська політехніка»
доктору технічних наук, професорці Клим Г.І.

РЕЦЕНЗІЯ

професора кафедри напівпровідникової електроніки Навчально-наукового
інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки
Національного університету «Львівська політехніка»

доктора фізико-математичних наук

МАЛИКА Ореста Петровича

на дисертаційну роботу **МЕЛЬНИКОВА Сергія Олександровича:**

«Використання ефекту сповільненої флуоресценції для

підвищення ефективності органічних світлодіодів »

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань
17«Електроніка та телекомунікації» зі спеціальності 171 «Електроніка»

Актуальність теми дисертації. Загально відомо, що на випромінюючу спроможність електролюмінесценції OLED фундаментальним чином впливає залучення триплетних екситонів до процесу термоактивованої довготривалої флуоресценції (TADF) в органічних донорно-акцепторних ексиплексних комплексах. Основна відмінність довготривалого флуоресцентного випромінювання від типової флуоресценції полягає в тому, що перед випромінюванням світла, збуджені молекули деякий час перебувають у триплетному стані. Міжмолекулярний TADF є результатом взаємодії збудженої молекули донорної або акцепторної з молекулою іншої речовини в незбудженому стані, акцепторної чи донорної природи. Подальша релаксація збудженої молекули чи фрагмента молекули в основний стан може супроводжуватись TADF випромінюванням. Зауважимо, що за рахунок триплет-

синглетної взаємодії у випадку TADF внутрішня ефективність OLED може досягати теоретичних 100%. Порівняна простота отримання ексіплексного випромінювання шляхом змішування донорних та акцепторних молекул у твердому стані, а також можливість використання ексіплексних комплексів як емітера та компоненти «господаря» та широкий спектр ексіплексного випромінювання створюють хороші передумови для широкого застосування ексіплексів у технології виготовлення OLED. Подальший прогрес OLED технології вимагає також вдосконалення архітектури OLED структур для досягнення стабільного випромінювання та керованої емісії в широкому діапазоні напруг. Для цього необхідно забезпечити відповідну комбінацію емісійних складових у OLED. Для запобігання анігіляції екситонів в розроблених органічних світлодіодах на основі новосинтезованих емітерів застосована архітектурна система (гість-господар), де емітерні матеріали вводились у твердотільну матричну плівку (в компонент господаря). До матеріалу господаря ставлять низку вимог, зокрема: енергія триплетів матричної молекули має бути вищою ніж у емітера, органічний матричний напівпровідник має характеризуватися широкою забороненою зоною та біполярною рухливістю носіїв заряду для максимізації утворення екситонів в емітерному шарі. Крім того, матриця має бути морфологічно стабільною і володіти хорошими плівко утворювальними властивостями. При виготовленні OLED-структур використовувалась матрична молекула DPEPO з високими триплетними енергіями. В роботі також успішно використаний новосинтезований флуоресцентний матеріал для формування органічних лазерів з розподіленим зворотнім зв'язком, що генерують світло у видимій області спектра. Такі лазери не потребують зовнішніх дзеркал на етапі їхнього виготовлення в об'ємі середовища посилення формується решітка. Фактично решітка є дзеркалом резонатора. Дисертант використав холестеричний рідкий кристал з властивому йому просторовою періодичною зміною показника заломлення. Таким чином було отримане середовище посилення для лазерів з розподіленим зворотним зв'язком. Узагальнюючи, можна з впевненістю стверджувати, що спрямування дисертаційної роботи присвячена підвищенню ефективності OLED-структур на

основі термічно-активованої сповільненої флуоресценції, пошуку нових та перспективних органічних напівпровідникових матеріалів для формування ексиплексоутворювальних TADF-структур в OLED та органічних лазерах є актуальною задачею сучасної електроніки.

Ступінь обґрунтованості та достовірності основних наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджується обґрунтуванням базових положень отриманими експериментальними результатами на сучасному технологічному та вимірювальному обладнанні, доброю відтворюваністю параметрів органічних плівкових ексиплексних структур та OLED на основі опрацьованих технологічних режимів їх формування, а також результатами в цій галузі інших дослідників. Достовірність одержаних результатів відображається у наведених висновках дисертаційної роботи. Результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на міжнародних та всеукраїнських конференціях, семінарах та школах як в Україні, так і за кордоном:

23rd International Conference-School “Advanced Materials and Technologies” (2021, Palanga, Lithuania), IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering TCSET (2022, Zoom), Актуальні проблеми фундаментальних наук: V міжнародна наукова конференція (2023, Луцьк, Україна) The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO-2023 (Bukovel, Ukraine, 2023). Основні результати досліджень опубліковано у 9 наукових працях, зокрема у 5 статтях, серед яких 3 – у фахових виданнях України, 1 – у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 – у науковому періодичному виданні іншої держави, яке включене до наукометричної бази Scopus та Web of Science.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що спектри фотолюмінесценції твердотільних молекулярних сумішей 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy з ексиплексоутворюючою електроноакцепторною сполукою PO-T2T характеризуються додатковими низькоенергетичними смугами. Це

спостереження є свідченням ексиплексутворюючих властивостей новосинтезованих сполук. Спектральна чутливість ефективного TADF ексиплексу зміщується в довгохвильову область відносно темно-синього випромінювання 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy. Імплантація новосинтезованих сполук у матрицю з високими енергетичними положеннями триплетних рівнів таких як mCBP або DPPO продемонстрували емісію 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy з квантовою ефективністю фотолюмінесценції, що досягає 33%.

- виявлено явище термічної активованої уповільненої флуоресценції в міжмолекулярних ексиплексних структурах на основі новосинтезованого матеріалу TPA-TZ як донорної складової та PO-T2T - як акцепторної. Максимум довжини хвилі випромінювання фотолюмінесценції ексиплексу TPA-TZ:PO-T2T спостерігався на довжині хвилі 553 нм, час затухання випромінюючої рекомбінації становив $\tau_{DF}=5,2$ мкс. Ефект TADF у сформованій ексиплексній системі підтверджувався незначним значенням енергетичної щілини $\Delta E_{SIT1} = 0,1$ еВ.
- встановлено, що генерація рідкокристалічної комірки відбувається на довжині хвилі 545 нм. Спектральний максимум генерації співпадає з краєм смуги коефіцієнта відбиття комірки таке положення повністю узгоджується з теорією лазерів з розподіленим зворотним зв'язком.

Практичне значення одержаних результатів роботи є сильною стороною дисертації оскільки в ній наявна значна кількість експериментальних досліджень. Результати дисертаційного дослідження використані при виконанні науково-дослідних робіт та можуть знайти подальше практичне застосування. Встановлені закономірності надають можливості аргументованого вибору технічних рішень відповідно до практичних вимог, зокрема:

- у розробленні високоефективного OLED ексиплексного типу, технологія виготовлення яких ґрунтується на застосовані системи (гість-господар), де емітерний матеріал TPA-TZ вводився у твердотільну матричну плівку PO-T2T (в компонент господаря). Розроблений OLED- продемонстрував яскравість 3995 кд/м², струмову ефективність 22 кд/А, енергоефективність 6,77 лм/Вт і зовнішню

квантову ефективність 7% при 10 В Слід зазначити, що це значення EQE для пристрою В підтверджує можливість збору триплетів у системі етил-ТРА-TZ:PO-T2T, оскільки теоретична межа EQE для OLED на основі коротко часової флуоресценції становить 5%;

- у розроблені високоефективних OLED-пристроїв, що продемонстрували електролюмінесценцію з можливістю налаштування кольору у залежності від прикладеної напруги . За напруги 13 В OLED-пристрої демонстрували білий колір з індексом передачі кольору (CRI), що досягав 80 із хорошою кольоропередачею. Координати CIE були близькі до природного білого (0,33, 0,33). Колірна температура (КТ) коливалась від 3964 до 6368 К . Пристрої продемонстрували зовнішню квантову ефективність на рівні 5,2%;

- у запропонованій конструкції та технології виготовлення РЗЗ-лазера з оптичною накачкою на основі холестерико-нематичної рідкокристалічної комірки, легованої новосинтезованим органічним напівпровідником DG-21 в якості емітерної домішки. Під час імпульсного лазерного накачування на довжині хвилі випромінювання 447 нм з енергією 686 нДж та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс відбувалася лазерна генерація на довжині хвилі 545 нм.

Відповідність теми дисертації профілю спеціальності, відсутність порушень академічної доброчесності. Науковий та практичний напрямок досліджень автора вказує на відповідність його дисертаційної роботи паспорту спеціальності 171 « Електроніка ». У тексті анотації лаконічно викладено основні положення дисертаційної роботи, які повністю відображає її зміст. Жодних підстав для сумнівів у науковій доброчесності дисертанта по результатах детального ознайомлення з дисертацією не виявлено. Посилання на публікації за участю здобувача в повній мірі відображають тематику дисертації.

Зауваження та рекомендації до дисертаційної роботи. Оцінюючи дисертаційну роботу критично можна відмітити декілька недоліків:

- Автор вжив некоректне твердження: *“вимірювання часу прольоту (TOF) було виконано для дослідження властивостей переносу заряду вакуумно-*

осаджених плівок сполук (рис.3.8 б,в)» слід було вжити твердження «часопротитний метод (TOF) для визначення рухливості носіїв заряду в органічних напівпровідниках».

- Енергетична діаграма розроблених OLED-пристроїв рис. 3.9. містить помилку: перемінені місцями матеріали, що відносяться до відповідних гостьової та матричної компонент. В супроводжуючому тексті наведений доволі «туманний» аналіз природи наявних максимумів в електролюмінісцентних спектрах OLED-пристроїв на основі 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy емітерів.
- У четвертому розділі стверджується: *“в комірці (рис.4.12) лазерний промінь генерується в результаті розсіювання частинками пилу в повітрі.”* дане твердження, очевидно є помилкове. Скоріш за все, автор мав на увазі, що генерований лазерний промінь розсіюється на завислих в повітрі пилинках.
- Рисунки, що наведені в першому розділі слід було виконати в одному графічному редакторі.

Відмічені зауваження жодним чином не визначають загальний високий рівень виконаної роботи та на загальну оцінку матеріалу дисертації.

Висновок про відповідність дисертації вимогам, які пред'являються до наукового ступеня наукового ступеня доктора філософії. Дисертація Мельникова С. О. «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» є завершеною науково-дослідною роботою. За своєю актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, обґрунтованістю основних положень та висновків повністю відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.17 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та постанови Кабінету Міністрів від 12 січня 2022 р. №44 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії» з останніми змінами, внесеними постановою КМ №341 від 21.03.2022 р., а її автор Мельников Сергій Олександрович може

бути рекомендований для присудження, за умови розгляду разової спеціалізованої вченої ради Національного університету «Львівська політехніка» йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка».

Рецензент
професор кафедри
напівпровідникової електроніки
Національного університету
«Львівська політехніка»
д.ф-м.н., професор

Орест МАЛИК

Підпис д.ф-м.н., проф. Малика О.П. засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
к.т.н., доцент



Роман БРИЛИНСЬКИЙ