

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету «Львівська політехніка»
доктору технічних наук, професорці
КЛИМ Галині Іванівні

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, професора

ЦЖА Богдана Романовича

на дисертаційну роботу

МЕЛЬНИКОВА Сергія Олександровича

на тему «**Використання ефекту сповільненої флуоресценції для
підвищення ефективності органічних світлодіодів**»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 171 «Електроніка»
в галузі знань 17 «Електроніка та телекомунікації»

1. Актуальність теми дисертації

На сьогоднішній день стрімкий розвиток електронної техніки постійно вимагає розроблення нових матеріалів, методів, технологій, елементів для різноманітних функціональних вузлів та пристроїв. В багатьох таких вузлах застосовують різного роду світловипромінювальні діоди, а останнім часом зріс інтерес до органічних світловипромінювальних діодів (OLED). Вони володіють рядом переваг перед іншими технологіями, наприклад, OLED-дисплеї у порівнянні із рідкокристалічними дисплеями є тоншими, легшими, характеризуються ширшим кутом огляду та вищою контрастністю кольорів, дозволяють використовувати гнучкі підкладки для можливості згинання та розгортання екрану, мають ряд інших переваг. При цьому методи їх виготовлення часто простіші та економніші. Для подальшого вдосконалення та оптимізації дієвим може бути використання в OLED-структурах ефекту термічно-активованої уповільненої флуоресценції (TADF).

Тому питання підвищення ефективності OLED-структур на основі термічно-активованої сповільненої флуоресценції, пошуку нових та перспективних органічних напівпровідникових матеріалів для формування активних елементів функціональних пристроїв сучасної електронної техніки на їхній основі, чому і присвячена дисертація Мельникова С. О. є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також участю автора в науково-дослідних темах в рамках наукового напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» «Розроблення OLED-структур для дисплейних технологій та новітніх систем освітлення, а також пристроїв електроніки на основі органічних та композитних матеріалів, із залученням різних технологічних методів формування та комплексного дослідження їх параметрів», зокрема, в проєктах:

– «Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра» (2023-2025 рр., МОН України, № 0123U101690),

– «Розроблення плазмонних наноструктурованих підкладок для підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин, (2024-2026 рр., МОН України, № д/р 0124U000823),

– «Розроблення гнучких механолюмінісцентних органічних гетероструктур з агрегаційно-індукованим підсиленням електролюмінесценції для систем освітлення» (2024-2026 рр., МОН України, № д/р 0121U109506),

а також проєкту міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019-2022 рр., ID:823720.

Поставлена в дисертації **мета** дисертаційного дослідження досягнута в результаті застосування сучасних методів наукових досліджень фізичних властивостей новосинтезованих функціональних плівок та гетероструктур на їх основі, а саме, методів циклічної вольтамперометрії, диференціальної скануючої калориметрії, термогравіметричного аналізу, оптичної та ультрафіолетової спектроскопії, фото-іонізаційної спектроскопії, вольт-амперної характеристики та ряду інших.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До найважливіших наукових результатів автора дисертації слід віднести наступні:

1. Виявлено явище термічної активованої уповільненої флуоресценції в міжмолекулярних структурах на основі синтезованої автором багаточислової структури з донорною та акцепторною органічними складовими з максимумом випромінювання фотолюмінесценції на довжині хвилі 553 нм і часом затухання випромінюючої рекомбінації 5,2 нс.

2. Розроблено ефективні структури повноколірних OLED на основі міжмолекулярного TADF-механізму із широкосмуговим випромінюванням на основі

відповідних донорних і акцепторних матеріалів, які володіють електролюмінесценцією із колірними координатами близькими до природнього білого світла, високою зовнішньою квантовою ефективністю від 5 до 7 %, напругою включення 6 В і максимальною яскравістю світловипромінювання 10^4 кд/м².

3. Розроблено OLED-структуру із зеленим кольором випромінювання із стабільними спектрами електролюмінесценції в околі довжини хвилі 537 нм, яскравістю близько 10^3 кд/м², і зовнішньою квантовою ефективністю 7 % при 10 В.

4. Запропоновано та досліджено нові активні середовища підсилення для лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі синтезованих автором органічних напівпровідників з оптичним накачуванням на основі холестерико-нематичної рідкокристалічної суміші.

5. Сформовано і синтезовано світловипромінювальну гетероструктуру на основі запропонованих автором органічних напівпровідників з електролюмінесценцією в блакитній області спектру з двома максимумами довжин хвиль при 428 нм і 478 нм і встановлена залежність їх колірних координат від напруги.

3. Практичне значення результатів роботи визначається можливістю використання отриманих результатів досліджень при розробленні органічних світловипромінювальних діодів та органічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком, перспективних для промислового використання у дисплейних технологіях та лазерній техніці, зокрема, у створенні OLED білого кольору випромінювання з колірними координатами близькими до природнього білого світла широкого спектру випромінювання з яскравістю 10^3 кд/м² і зовнішньою квантовою ефективністю 7 % та ін.

4. Загальна оцінка роботи

Дисертація Мельникова С. О. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури із 155 найменувань та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 136 сторінок, із них 98 сторінок основного тексту, 62 рисунки та 10 таблиць.

У першому розділі дисертації «Застосування TADF-матеріалів в OLED-структурах та органічних напівпровідників в активних елементах РЗЗ-лазерів» представлено огляд наукової літератури за темою дисертації, зокрема, проведено аналіз механізму утворення термічно-активованої сповільненої флуоресценції в ексиплексоутворюючих системах. Підтверджено

актуальність та практичну цінність органічних TADF-матеріалів з точки зору застосування їх в OLED-структурах. Розглянуто нові підходи у використанні органічних напівпровідникових матеріалів в якості активного середовища підсилення лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком. Показано, що використання TADF-матеріалів як емітерів або як матриці компонента господаря для інших випромінювачів у OLED за останні кілька років швидко прогресує та вважається технологією OLED наступного покоління. На основі аналізу літературних даних встановлено, що дослідження TADF-матеріалів все ще перебувають на стадії розвитку, тому існує необхідність розробки нових стратегій молекулярного дизайну та детальних теоретичних напрацювань для створення матеріалів на TADF-ефекті. Показано також, що органічні напівпровідники мають великий потенціал як матеріали для лазерного підсилення завдяки поєднанню високого доступного оптичного підсилення та широкого спектру випромінювання.

Другий розділ роботи «Дослідження новосинтезованої сполуки TPA-TZ та розроблення OLED-структур на її основі» присвячено опису та обґрунтуванню методів синтезу та дослідженню і аналізу електрохімічних, термічних, фотофізичних та ексиплексоутворюючих властивостей органічного напівпровідника на основі дифеніламінібifenілтріазолу. За допомогою термогравіметричного аналізу встановлено його температуру плавлення та склування, а також значення потенціалу іонізації та спорідненості до електрона. Досліджено спектри флуоресценції та фосфоресценції донорної молекули TPA-TZ у рідкому та твердому середовищах за різних температур у діапазоні від 77 до 300 К. Встановлено, що інтенсивна флуоресценція досліджуваної сполуки пояснюється внутрішньомолекулярним переходом із перенесенням заряду від донорної до центральної частини барвника з характерним перерозподілом електронів у акцепторі. На основі спектрів фотолюмінесценції та фосфоресценції встановлено енергії збуджених станів новосинтезованої системи, що добре узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків. Експериментально підтверджено наявність TADF-ефекту і сформовано OLED-структуру з електролюмінесценцією блакитного кольору при 8 і 14 В із зовнішньою квантовою ефективністю 3.5 % і яскравістю 8400 кд/м². На основі вказаної міжмолекулярної ексиплексоутворювальної системи сформовано багатошарову світловопроміньовальну гетероструктуру із яскравістю 3995 кд/м² і зовнішньою квантовою ефективністю 7 % при 10 В.

У третьому розділі дисертації «Розроблення повноколірних OLED-структур на основі новосинтезованих органічних напівпровідників

2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy» представлено результати дослідження трьох новосинтезованих органічних карбазоловмісних напівпровідників, а саме, похідних бензолу з різною кількістю піридинільних і ді-трет-бутилкарбазолільних замісників для застосування в повноколірних OLED-пристроях. Наведено результати вивчення їх електрохімічних, оптоелектронних, інжекційних, транспортних, електролюмінесцентних та фотофізичних властивостей. Показано, що дані сполуки демонструють темносиню флуоресценцію з квантовою ефективністю до 33 % у твердому стані в результаті релаксації гібридизованих локальних станів і станів перенесення заряду. Під час електричного збудження біла електролюмінесценція з регульованим кольором досягається завдяки перекриттю випромінювання досліджуваних сполук і електроплаксового випромінювання шару, що транспортує дірки. На основі отриманих даних шляхом поєднання електролюмінесценції екситонного, експлексного та ексімерного типу розроблено білі повноколірні органічні світловипромінювальні діоди із регульованою колірністю з близькими до природнього білого світла координатами, яскравістю порядку 10^4 кд/м² та квантовою ефективністю від 5 до 7 %.

В четвертому розділі дисертації «Розроблення лазерів із розподіленним зворотнім зв'язком на основі органічних напівпровідників у рідкокристалічному середовищі» розглянуто можливості та перспективи застосування отриманих результатів для створення нових активних середовищ підсилення для лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі новосинтезованих органічних напівпровідників. Проведено дослідження рідкокристалічних комірок, легованих органічними напівпровідниками, як складових елементів лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком. Вивчено вплив концентраційної флуоресцентної домішки на параметри генерації. Дослідження показали, що рідкокристалічна комірка на основі запропонованої суміші нематичного рідкого кристалу та органічного напівпровідника генерує випромінювання на довжині хвилі 625 нм під час накачування випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм. При зміні параметрів накачування випромінювання залишалося стабільним, без змін інтенсивності та ширини спектру випромінювання. Отримано генерацію лазерного випромінювання з використанням новосинтезованого матеріалу на довжині хвилі 545 нм при енергії накачування 686 нДж імпульсним лазером із довжиною хвилі випромінювання 447 нм та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс. Показано, що положення спектра генерації збігається з правим краєм смуги високого коефіцієнта відбиття, що відповідає

теорії лазерів з розподіленим зворотним зв'язком, а спектр відбиття від комірки повністю відповідає зображенню комірки на відбитому світлі.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових виданнях України, вони широко обговорювалися за безпосередньої участі автора на профільних наукових конференціях та семінарах міжнародного рівня. Для проведення дослідження автор використав сучасні, добре апробовані експериментальні методи. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів. Все вищезгадане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації автора у наукових журналах та матеріалах конференцій відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Анотація дисертації повністю відповідає її змісту, вона адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що в дисертації Мельникова С. О. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В п. 4.1 дисертації (с. 97) автор описує залежність довжини хвилі випромінювання рідкокристалічного лазера від кроку спіралі холестерика і створення для цього холестерико-нематичної суміші. Бажано було б детальніше описати як саме хімічний склад такої суміші впливає на крок спіралі і як це пов'язано з відповідними довжинами хвиль.

2. В п. 4.1 дисертаційної роботи (с. 99) зазначено, що оптимальний кут падіння променя накачування рідкокристалічної структури підбирався експериментально, однак не вказано, який саме кут був оптимальним та із чим це можна пов'язати.

3. При описі практичного значення отриманих результатів (с. 17) автор декларує розроблення нових OLED-структур та органічних РЗЗ-лазерів, перспективних в різних напрямках сучасної електроніки. Бажано було б в дисерта-


ційній роботі представити порівняльні характеристики розроблених структур із відомими, а також окремо виділити їхні переваги.

4. В роботі зустрічаються незначні граматичні помилки та описки.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її автор, Мельников Сергій Олександрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка».

Офіційний опонент, доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького



Б.Р. Ціж

Підпис проф. Б.Р. Ціжа завіряю

Вчена секретарка Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького
кандидатка сіл.-госп. наук, доцентка



І.М. Сливка