



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Іван ДЕМІДОВ

" 6 " 03. 2024 р.

Висновок

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» здобувача наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 Електроніка (галузь знань 17 Електроніка та телекомунікації) Сергія МЕЛЬНИКОВА міжкафедрального наукового семінару Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки

1.Актуальність теми дисертації обумовлена:

1) комерційною привабливістю систем освітлення на основі органічних світлодіодів та OLED дисплеїв, що володіють низкою переваг над рідкокристалічними дисплеями. Зокрема, OLED-дисплеї є тоншими, мають меншу вагу, характеризуються широким кутом огляду та вищою контрастністю кольорів, низьким енергоспоживанням та відсутністю токсичних речовин в їх конструкції. Усі ці переваги створюють передумови як до глобальної економії енергоресурсів, так і до зменшення промислового навантаження на стан довкілля;

2) низкою технологічних та конструктивних факторів, притаманних OLED, що потребують покращення. До них слід віднести: високі енергетичні бар'єри для інжекції електронів і дірок на межі електрод/органіка та транспортоспроможність носіїв через гетероструктуру та доволі суттєвий відсоток невипромінювальної рекомбінації. Застосування ефекту термічно активованої уповільненої флуоресценції (TADF) в органічних світловипромінюючих матеріалах (емітерах) створює чудові передумови до підвищення ефективності OLED-пристроїв.

3) прикладним значенням напівпровідникових матеріалів у застосуванні їх при виробництві органічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком (РЗЗ). Перспектива даного напрямку полягає у використанні ефекту короткотривалої випромінюючої люмінесценції, що притаманна флуоресцентним матеріалам у якості активного середовища у лазерах із РЗЗ. Суттєвою проблемою при розробленні РЗЗ-лазерів на основі органічних матеріалів є мінімізація енергії накачування, необхідної для досягнення генерації, отже необхідна оптимізація як структури оптичного зворотного зв'язку, так і поглинання органічного матеріалу на довжині хвилі генерації.

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Робота виконана у відповідності з науковим напрямком 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». Робота поетапно виконана в межах таких науково-дослідних робіт:

- «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 (№ 0124U000823);
- «Розроблення гнучких механолюмінісцентних органічних гетероструктур з агрегаційно-індукованим підсиленням електролюмінесценції для систем освітлення», 2021-2022 рр., МОН України (№ 0121U109506),

та в межах проекту міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019-2022, (ID:823720).

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Основні результати роботи та положення, які відображають наукову новизну, одержано за безпосередньої участі автора, або автором самостійно. Автором особисто проведено експериментальні дослідження електрохімічних, термічних та фото-фізичних властивостей новосинтезованих органічних напівпровідників TRP-TZ, 2tCzPy, 3tCzPy, 4tCz2Py. На основі даних напівпровідників сформовано багат шарові гетероструктури та вдосконалено методику формування OLED-структур методом термовакуумного осадження. Досліджено параметри та характеристики виготовлених OLED-пристроїв. Автором роботи розроблено активне підсилююче середовище для лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі органічного напівпровідника DG-21 та рідкокристалічної

холестерично-нематичної суміші. Формулювання завдання та інтерпретацію отриманих даних проведено у співпраці з науковим керівником та співавторами наукових праць. Усі висновки та положення, що формують суть дисертації, сформульовані автором самостійно, на основі досліджень, що проводились в межах науково-дослідних робіт кафедри електронної інженерії («SERS», «Інфра», «Пластик»).

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором рішень, висновків, рекомендацій

Експериментальні результати отримано, використовуючи спеціалізоване обладнання та програмне забезпечення. Чисельні результати отримано за допомогою перевірених та апробованих математичних методів, які базуються на фундаментальних законах математики та фізики. Експериментальні дослідження корелюють із проведеними теоретичними розрахунками та демонструють узгодженість із публікаціями інших авторів за даною тематикою.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

Вперше встановлено, що в OLED-структурах CuI/TAPC/DPEPO:2tCzPy/TPbI/Ca:Al, CuI/TAPC/DPEPO:3tCzPy/TPbI/Ca:Al та CuI/TAPC/DPEPO:4tCz2Py/TPbI/Ca:Al спектри випромінювання характеризуються трьома інтенсивними смугами, що зумовлені високоенергетичною областю оптичного випромінювання флуоресцентного типу новосинтезованих органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy, 4tCz2Py, широкими інтенсивними смугами у діапазоні 460-550 нм ексиплексного типу та довгохвильового ексимерного випромінювання TAPC. Як результат, отримано OLED-структури з кольірними координатами білого кольору емісії (0.31;0.35), (0.32;0.34) та (0.38;0.34), близького до природнього білого кольору (0.33; 0.33) згідно стандарту CIE 1931.

Експериментально доведено, що міжмолекулярний ексиплекс на основі донорної новосинтезованої сполуки TRA-TZ з акцепторною складовою на основі PO-T2T характеризуються часами затухання фотолюмінесценції довготривалою ($\tau_{DF}=5,2$ мкс) складовою. Ефект TADF у сформованій ексиплексній системі був підтверджений незначним синглет-триплетним розщепленням енергії (ΔE_{ST} , $T_1 = 0,1$ еВ), що уможливило TADF-процес.

Вперше досліджено, що у сполуках 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy енергетичне положення першого триплетного (T_1) рівня енергії є близьким до значення 3 еВ, тоді як положення синглетних рівнів енергії S_1 змінюються від 3,3 до 3,17 еВ. У результаті синглет-триплетне розщеплення (ΔE_{ST}) сполуки зменшилися з 0,25 еВ для 2tCzPy до 0,14 еВ для 4tCzPy. Сполуки 3tCzPy і 4tCzPy показали відмінну термічну стабільність. Температура втрати маси 5% була зареєстрована при 362, 411 і 409 °C відповідно та температура плавлення 432 і 386°C. Жодна з синтезованих сполук не була охарактеризована температурами склування (T_g), що дозволяє їх використання для технології термовакуумного нанесення.

Встановлено, що інтенсивність генерації лазерного випромінювання з використанням новосинтезованого матеріалу DG-21 отримується при енергії накачування 686 нДж імпульсним лазером із довжиною хвилі випромінювання 447 нм та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс. Довжина хвилі генерації становила 545 нм.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

Основний зміст та висновки дисертації висвітлено у 9 наукових публікаціях. Серед них: 3 – у наукових фахових виданнях України, 1 – у виданні України, що включене до міжнародних науко-метричних баз Scopus та Web of Science, 1 – у науковому виданні іншої держави, яке включене у науко-метричні бази Scopus та Web of Science; 4 - тези доповідей на міжнародних конференціях.

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. P. Stakhira H. Petrovska, I. Yaremchuk, S. Melnykov, D. Volyniuk. (2022) Study of liquid crystal cell doped with BODIPY for lasing application. Information and communication technologies, electronic engineering, 2 (1), 102–109. <https://doi.org/10.23939/ictee2022.01.102>.

2. С. Мельников, Т. Булавінець, П. Стахіра, І. Яремчук. (2023) Моделювання плазмонних властивостей частинок моносульфіду міді в ближньому іч діапазоні. Infocommunication Technologies and Electronic Engineering, 3(2), 187–193. <https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.187>.

3. Melnykov, S., Bilas, O. (2024). Development of white organic light emitting diodes based on carbazole-derived compounds. Technology Audit and Production Reserves, 2 (3 (76)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.301770>.

Стаття у науковому виданні України, що включене до наукометричної бази Scopus:

4. Serhii Melnykov, Ihor Helzhynskyi, Tetiana Bulavynets, Pavlo Stakhira. (2024) Thermally activated delayed fluorescence in organic semiconductors and its application in light emitting diodes. East European Journal of Physics, 1, 31-42, <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-02>.

Стаття у науковому виданні іншої країни, що включене до наукометричної бази Scopus:

5. Boris Minaev, Pavlo Stakhira, Olexander Panchenko, Valentina Minaeva, Stepan Kutsiy, Serhii Melnykov, Iryna Danyliv, Dmytro Volyniuk, Juozas Vidas Grazulevicius, Agnieszka Kudelko, Monika Olesiejuk, Hans Ågren. (2024) Theoretical and experimental investigation of exciplex-forming and electroluminescent properties of 4-ethyl-3,5-bis[40-(N, N-diphenylamine)biphenyl-4-yl]-4H-1,2,4-triazole, Optical Materials, 147, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114606>.

Тези доповідей на міжнародних конференціях:

6. Pavlo Stakhira, Khrystyna Ivaniuk, Iryna Danyliv, Serhii Melnykov, Yan Danyliv, Michael Pittelkow. (2021) Application of Dianthracenylazatrioxa[8]circulene in OLEDs and QLEDs. 23rd International Conference-School "Advanced Materials and Technologies". Palanga, Lithuania.

7. Taras Dyhdalovych, Andriy Fechan, Stepan Kutsiy, Serhii Melnykov. (2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), 694-697.

8. Булавінець Т., Яремчук І., Мельников С., Стахіра П. (2023) Плазмонні властивості несферичних наночастинок моно сульфїду міді. Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали V міжнародної наукової конференції (Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2023 року). С. 44.

9. Ivaniuk K., Stakhira P., Yaremchuk I., Kutsiy S., Melnykov S., Bulavinets T., Volyniuk D.; Klymenko I., Sych G., Karaush-Karmazin N., Ali A. (2023) (Tetrafluorovinylphenyl) carbazole as a multifunctional Material for OLED applications. The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023). – P.640.

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо

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).

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Наукові та практичні результати роботи були впроваджені у навчальній програмі для спеціальності 171 *Електроніка* кафедри електронної інженерії, зокрема, у лабораторному курсі для освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр»: «Функціональна електроніка, ч.1».

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі народного господарства, де вони можуть бути застосовані

Створено OLED білого кольору випромінювання з колірними координатами близькими до природнього білого світла, отриманих

змішуванням електролюмінесценції екситонного, експлексного та ексимерного типу для застосування у новітніх системах освітлення. Розроблена високоефективна багатошарова нанорозмірна світловипромінююча гетероструктура на основі новосинтезованого експлексоутворюючого донорного матеріалу ТРА-TZ із комерційно-доступним експлексоутворюючим акцепторним матеріалом РО-T2T широкого спектру випромінювання та гетероструктуру ІТО/CuI/ТСТА/ТРА-TZ/BCP/Са:Al із подальшим застосуванням у дисплейних технологіях. Запропоновано простий метод дослідження нових активних лазерних середовищ і оптимізації концентраційної флуоресцентної домішки на параметри генерації для виробництва лазерів із розподіленим зворотним зв'язком.

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел (155 найменувань). Загальний обсяг роботи становить 135 сторінок: з них 98 сторінок основного тексту, 37 сторінок зі списком використаних джерел та додатками.

Встановлено, що дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

У ході обговорення дисертації до неї не було висунуто жодних зауважень щодо самої суті роботи.

11. З урахуванням зазначеного, на міжкафедральному науковому семінарі Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки ухвалили:

11.1. Дисертація Мельникова Сергія Олександровича «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» є завершеною науковою працею, у якій розв'язано конкретне наукове завдання із розроблення високоефективних повноколірних OLED-структур на основі експлексоутворюючих карбазоло-модифікованих TADF-матеріалів, а також флуоресцентних матеріалів для пристроїв відображення інформації та органічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком, що має важливе значення для галузі знань 17 *Електроніка та телекомунікації*.

11.2. Основні наукові положення, методичні розробки, висновки та практичні рекомендації, викладені у дисертаційній роботі, логічні, послідовні, аргументовані, достовірні, достатньо обґрунтовані. Дисертація характеризується єдністю змісту.

11.3. У 9 наукових публікаціях повністю відображені основні результати дисертації, з них 3 статті у наукових фахових виданнях України та 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави; 1 стаття у виданні України, яке входить до міжнародної науко-метричної бази; 4 тези доповідей наукових конференцій.

11.4. Дисертація відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від

12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, зі змінами).

11.5. Дисертація є результатом самостійних досліджень, не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату та запозичень, що констатує відсутність порушення академічної доброчесності. Використання текстів інших авторів мають належні посилання на відповідні джерела.

11.6. З урахуванням наукової зрілості та професійних якостей Мельникова С.О. дисертація «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

За затвердження висновку проголосували:

за	-	16 (шістнадцять)
проти	-	(немає)
утримались	-	(немає)

Головуючий на
міжкафедральному науковому
семінарі ІТРЕ,
зав. кафедри ЕЛІ,
д.т.н., професор



Ірина ЯРЕМЧУК

Рецензенти:

д.ф.-м.н., професор, професор
кафедри НІПЕ



Орест МАЛИК

д.т.н., професор, професор
кафедри НІПЕ



Олег БУРИЙ

Відповідальний у ІТРЕ
за атестацію PhD
д.т.н., доц.



Микола БЕШЛЕЙ