

**Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету «Львівська політехніка»**

доктору технічних наук, професорці

КЛИМ Галині Іванівні

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, професора

ВІСЬТАК Марії Володимирівни

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»

Актуальність теми дисертації. Однією із найбільш значущих галузей застосування органічних напівпровідників є виготовлення органічних світлодіодів (OLED), які широко використовуються в дисплеях та освітлювальних пристроях. Основним завданням при розробці OLED є розробка конкурентоспроможних синіх та повно колірних органічних світлодіодів, вирішуючи тим самим проблеми, пов'язані з терміном служби, чистотою кольору та ефективністю. Комбінація донорних і акцепторних молекул дозволяє отримувати ефективні світловипромінювальні емітери, яким притаманне таке корисне явище, як міжмолекулярна (на основі ексиплексу) термо-активована уповільнена флуоресценція (TADF). Довготривала флуоресценція дозволяє збирати триплетні екситони, що утворюються при електричному збудженні, при цьому значення внутрішнього квантової ефективності органічних світлодіодів може теоретично досягати ста відсотків. Перспективним напрямком

електроніки є також використання TADF матеріалів у якості активного середовища у лазерах із РЗЗ, що уможливорює мінімізацію енергії накачки, необхідної для досягнення генерації. Актуальність роботи також підтверджується участю дисертанта при виконанні науково-дослідних робіт згідно наукового напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка»: «Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра» (2023-2025рр., МОН України, № 0123U101690), «Розроблення плазмонних наноструктурованих підкладок для підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин» (2024-2026рр., МОН України, № 0124U000823), «Розроблення гнучких механолюмінесцентних органічних гетероструктур з агрегаційно-індукованим підсиленням електролюмінесценції для систем освітлення» (2021-2022рр., МОН України, №0121U109506), «Проект міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління» (2019-2022рр., ID:823720). Для вирішення завдань, поставлених у роботі, використано сучасні методи дослідження фізичних властивостей новосинтезованих функціональних плівок та гетероструктур на їх основі (метод циклічної вольтамперометрії, диференціальної скануючої калориметрії, термогравіметричний аналіз, оптична та ультрафіолетова спектроскопія, фото-іонізаційна спектроскопія, вольтамперна характеристика. Отже, напрямок дисертаційного дослідження на використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних приладів є актуальною науково-практичною проблемою.

Найважливіші наукові результати дисертаційної роботи та їх новизна. Найважливіші наукові результати та новизна дисертаційної роботи полягає у комплексному вирішенні науково-технічних задач із дослідження новосинтезованих емітерних матеріалів та високоефективних органічних гетероструктур широкого спектру видимого випромінювання на їх

основі та у дослідженні можливості використання органічних новосинтезованих матеріалів для генерації лазерного випромінювання. Зокрема, встановлено, що

- OLED-структури на основі системи «гість – господар», де у якості легуючих компонентів були використані новосинтезовані емітери 3tCzPy та 4tCzPy, а матричною компонентою слугував шар матеріалу DPPO, характеризуються широким спектром випромінювання з трьома інтенсивними смугами, що зумовлені високоенергетичною областю оптичного випромінювання флуоресцентного типу новосинтезованих органічних напівпровідників 3tCzPy, 4tCz2Py, широкими інтенсивними смугами у діапазоні 460-550 нм ексиплексного типу та довгохвильового ексимерного випромінювання TAPC, що був використаний як дірково транспортний шар.

- 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 ($\Delta E_{ST} = 0,1$ eV).

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

Практичне значення та практична цінність отриманих результатів визначається значним внеском у розвиток електроніки, оскільки є основою для створення систем освітлення на основі повноколірних OLED та органічних P33-лазерів, які можуть бути перспективними для промислового використання у дисплейних технологіях та лазерній техніці. До найбільш цінних технічних рішень слід віднести:

- Запропоновану конструкцію та технологію виготовлення OLED білого кольору випромінювання з кольірними координатами (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) та (0.38, 0.34), що є близькими до природнього білого світла (0.33, 0.33), отриманих

змішуванням електролюмінесценції екситонного, експлексного та ексимерного типу. В розроблених OLED-структурах спостерігається залежність кольорової гами випромінювання від прикладеної напруги. Напруга включення білого OLED становить 6 В, максимальна яскравість світловипромінювальних структур становила 10000 кд/м². Пристрої демонстрували достатньо високу зовнішню квантову ефективність від 5% до 7%.

- Розроблення технологічного підходу до формування високоефективної багат шарової нанорозмірної світловипромінювальної гетероструктура на основі новосинтезованого ексиплексоутворюючого донорного матеріалу ТРА-TZ та комерційно-доступного ексиплексоутворюючого акценторного матеріалу РО-T2T широкого спектру випромінювання, колірні координати якого становлять (0.31, 0.48). OLED-пристрій продемонстрував яскравість 3995 кд/м² і зовнішню квантову ефективність 7% при 10 В.

- Запропонований простий метод дослідження нових активних лазерних середовищ і оптимізації концентраційної флуоресцентної домішки на параметри генерації.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності. Можна відмітити, що дисертація представляє собою завершену наукову працю, яка складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (155 найменувань) та 2 додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 135 сторінок, з яких 98 сторінок основного тексту, та містить 62 рисунка і 10 таблиць.

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 проведений детальний аналіз механізму термічно-активованої сповільненої флуоресценції в міжмолекулярних органічних

системах з точки зору можливості залучення триплетних екситонів до процесу випромінюючої рекомбінації для покращення квантової ефективності OLED-структур. 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.

У другому розділі наведені комплексні дослідження термічних, електрохімічних, фотолюмінісцентних, електролюмінісцентних властивостей ново синтезованого органічного напівпровідника 4-етил-3,5-біс[40-(N,N-дифеніламін)біфеніл-4-іл]-4H-1,2,4-тріазол (TPA-TZ) та наведенні основні люмінесцентні та електролюмінісцентні особливості ексиплексоутворюючої системи TPA-TZ:PO-T2T на основі донорної новосинтезованої сполуки TPA-TZ з акцепторною складовою на основі PO-T2T. Нелегований OLED такий, що був виготовлений з використанням TPA-TZ як емітера демонстрував електролюмінесценцією блакитного кольору із залежними від прикладеної напруги кольірними координатами CIE1931: (0.20, 0.17) при 8 В і (0.20, 0.23) при 14 В. Найкраща ефективність OLED становила зовнішньою квантову ефективність на рівні 3.5 %, та максимальну яскравість - 8400 кд/м² при 13 В. Також на основі міжмолекулярної ексиплексоутворювальної системи TPA-TZ:PO-T2T сформовано багат шарову світловипромінювальну гетероструктуру із кольірними координатами (0.31, 0.48). OLED-пристрій продемонстрував яскравість 3995 кд/м² і зовнішню квантову ефективність 7% при 10 В.

У третьому розділі наведено результати дослідження люмінесцентних характеристик трьох новосинтезованих органічних карбазоловмісних напівпровідників. На їх основі розроблена повно колірна OLED структура на основі змішування електролюмінесценції екситонного, ексиплексного та ексимерного типу створено повноколірні OLED-структури з близькими до природнього білого світла координатами (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) та (0.38, 0.34),

максимальною яскравістю 10000 кд/м² та зовнішньою квантовою ефективністю від 5% до 7%.

У четвертому розділі наведені результати дослідження ефективності застосування новосинтезованого флуоресцентного органічного напівпровідника DG-21 як активного середовища для рідкокристалічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком. Досліджено вплив концентраційної флуоресцентної домішки на параметри лазерної генерації, що відбувалась на довжині хвилі 545 нм при енергії накачки 686 нДж імпульсним лазером із довжиною хвилі випромінювання 447 нм та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс.

Повнота викладення результатів дисертації в наукових виданнях. Основні результати досліджень опубліковано у 9 наукових працях, зокрема у 5 статтях, серед яких 3 – у фахових виданнях України, 1 – у виданні України, що включене 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; 4 матеріалах та тезах 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 Мельникова С.О.

Серед недоліків дисертаційної роботи можна зазначити такі:

1. Аналізуючи спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції молекули ТРА-TZ автор стверджує, що було оцінено енергії першого синглетного (S_1) і триплетного (T_1) збуджених станів, які становили $S_1 = 3,12$ еВ, $T_1 = 2,63$ еВ відповідно, проте при цьому не наводить наочне пояснення. Виникає питання, щодо методу та точності вимірювання.

2. Відсутність порівняльного аналізу фотолюмінесценції та електролюмінесценції ексіплексу TPA-TZ:PO-T2T, а також відсоткових співвідношень вихідних компонентів негативним чином впливає на аналіз розробленого OLED на основі системи «гість – господар».

3. Параграф 3.3 позначений як «Властивості інжекції та транспортування заряду» фактично в даному параграфі наведенні фотоелектронні емісійні дослідження потенціалу іонізації і спорідненість до електрона плівок 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy.

4. Мають місце окремі неточності, а також певна недбалість в оформленні рисунків. Наявні необґрунтовані позначення (для прикладу деоксигенації зразків рис.3.5).

Ці зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. В 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 Мельникова Сергія Олександровича «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить нове вирішення важливої наукової задачі сучасної електроніки в підвищенню ефективності OLED-структур на основі термічно-активованої сповільненої флуоресценції, а також пошуку нових та перспективних органічних напівпровідникових матеріалів для формування ексіплексоутворювальних TADF-структур в OLED з широким спектром випромінювання та органічних лазерах.

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 січня 2022 р. № 44), а її автор Мельников Сергій Олександрович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка».

Офіційний опонент,
професорка кафедри біофізики
Львівського національного медичного університету
ім. Данила Галицького
Доктор технічних наук, професор


Марія ВІСЬТАК

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



