

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Іванюк Христини Богданівни
«Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних
світловипромінювальних структур із заданими спектрально-
енергетичними характеристиками» подану на здобуття наукового
ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 –
технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

1. Актуальність теми дисертації

Дисертація Іванюк Х.Б. присвячена проблематиці створення світловипромінювальних структур, включаючи їх вибір, синтез, комплексне дослідження властивостей та реалізацію конструкторсько-технологічних розробок високоефективних світлодіодних пристроїв різних типів генерації. Така тематика є актуальною, враховуючи динаміку розвитку сучасних світловипромінювальних систем, активного переходу на квантовоточковий принцип формування джерел світла, зростання потреб новітніх схемотехнічних рішень, бурхливого розвитку сучасної сенсорики тощо. Одним із шляхів вирішення таких потреб є створення та дослідження комбінованих гетероструктурних органо-неорганічних систем різноманітної конфігурації, складу і способів формування з новими властивостями. В цьому плані перспективною є дисертація Іванюк Х.Б., оскільки вона спрямована на комплексне вирішення основних прикладних задач в галузі органічної світловипромінювальної електроніки і включає проведення фундаментальних та прикладних досліджень природи люмінесценції молекулярних плівок та гетероструктур на їх основі, розробку нових методів технологічної імплементації сполук органічної та неорганічної природи в світловипромінюючу гетероструктуру та ефективних архітектурних рішень побудови OLED пристроїв для багатоколірних систем дисплейних технологій та білого кольору свічення систем освітлення на основі екологічно чистих матеріалів.

Тому комплексні дослідження способів препарування і вивчення властивостей високоефективних пристроїв покращення яскравості, ефективності та якості кольору приладів сучасних дисплейних технологій, чому і присвячена дисертація Іванюк Христини Богданівни є **актуальними** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також зв'язком із напрямком наукової діяльності кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» – «Розробка нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсориці», держбюджетними науково-дослідними роботами Міністерства освіти та науки України: «Вплив структурної організації органічних напівпровідників на люмінесцентні та фотоелектричні параметри приладів органічної електроніки» (№ д/р 0119U100259); «Розроблення плазмонних наноструктурованих підкладок для

підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин» (№ д/р 0124U000823); науковим проектом, що фінансувався за кошти ДФФД, в якій дисертантка була керівником «Розробка інтегрованих органічних електронних пристроїв ближньої інфрачервоної області», (83/89-2018, 2018) та міжнародними науковими проектами «Багатокольорові амбіполярні провідні полімери для однополімерних оптоелектронних пристроїв» (AmbiPOD), 2014–2017 рр.; «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019–2023); «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексіплексної та уповільненої флюоресценції для новітніх систем освітлення» (2020) M57/2020.

Поставлена в дисертації **мета** – покращення яскравості, ефективності та якості кольору приладів сучасних дисплейних технологій та систем дифузного освітлення – досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів, зокрема, прецизійних способів синтезу тонких металевих та органічних плівок, методів оптичної та інфрачервоної спектроскопії, електронної, оптичної та атомно-силової мікроскопії, рентгенівського структурного аналізу, комплексу вимірювального технологічного обладнання, в т.ч. вакуумного, рентгеноструктурного і термодинамічного аналізу, імпедансної та фотоелектричної спектроскопії, оптичних методів дослідження, вольтамперометрії, комп'ютерного моделювання і обробки сигналів та ін.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До **найвагоміших наукових результатів** авторки дисертації слід віднести наступні:

1. Показано, що на основі інтеграції інтерфейсного та об'ємного ексіплексу, оптимізації енергетичних рівнів компонент для активації зворотного міжсистемного переходу (RISC) і використання ексіплексів як матриці для емісійних компонент вдається забезпечити затриману флуоресценцію та підвищити ефективність органічних світловипромінювальних діодів (OLED).
2. Встановлено, що використання ексіплексів як складових багатоканальної емісії дозволяє покращити параметри світловипромінювальних гетероструктур OLED. Зокрема, реалізація передавання енергії в інтерфейсі між ексіплексом та флуоресцентним емітером за механізмом Ферстера (FRET) сприяє підвищенню квантової ефективності (EQE) пристрою.
3. Запропоновано спін-чутливий метод діагностики (електролюмінесценція в умовах парамагнітного резонансу) внутрішньо-молекулярної та міжмолекулярної затриманої флуоресценції емітера та багатоканальної емісії на його основі, що дозволяє оцінити вплив процесу зворотного міжсистемного переходу (RISC) триплетного стану молекули або молекулярної системи у синглетний стан і в свою чергу вплив на ефективність роботи органічних світлодіодів.
4. Розроблено новий технологічний метод виготовлення світловипромінювальних пристроїв на основі квантових неорганічних

наноструктур, що дозволяє покращити колірні характеристики та стабільність пристроїв при високих напругах живлення. Вперше застосовано метод «сухого розпилення» нанопорошку цирконату барію та модель переносу енергії між органічними та неорганічними компонентами, що дозволяє значно підвищити ефективність передачі енергії та покращити спектральні властивості пристроїв.

5. Показано, що двоканальна емісія в гібридній гетероструктурі на основі квантових точок CdTe/CdS (ядро-оболонка), яка поєднує два механізми світловипромінювання емітера в межах структури, сприяє перенесенню енергії між квантовими точками та органічними молекулами, забезпечуючи стабільність структури, зменшуючи втрати енергії та підтримуючи рівновагу між енергетичними станами в процесі рекомбінації носіїв заряду.

6. Продемонстровано, що на основі нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, розроблені та сформовані різні типи органічних світловипромінювальних гетероструктур (COLED, IBOLED, QLED).

3. Практичне значення результатів дисертації визначається можливістю використання синтезованих авторкою структур у цілому ряді пристроїв електронної техніки в якості активних елементів, зокрема, у високоефективних гібридних органічних світлодіодах, системах дифузного освітлення, лазерах з розподіленим зворотним зв'язком та ін. завдяки запропонованого в роботі вибору та оптимізації елементного складу, топології і технології виготовлення комбінованих гетероструктур.

4. Загальна оцінка дисертації

Дисертація Іванюк Х.Б. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 487 сторінок, у тому числі 140 сторінок основного тексту, 15 таблиць, 73 рисунки, список використаних джерел із 120 найменуваннями та додатки на 290 сторінках.

У першому розділі дисертації «Сучасний стан розвитку органічних та гібридних світловипромінювальних структур» проведено огляд літератури щодо органічних донорно-акцепторних сполук і гетероструктур на їх основі, з аналізом методів та способів підвищення їх світловипромінювальної ефективності та колірних характеристик. На основі виявлених тенденцій сформульовано наукову проблему та визначено завдання дослідження, спрямовані на створення високоефективних органічних сполук і гібридних структур з використанням квантових точок і наночастинок ZnO.

У другому розділі дисертації «Дослідження механізмів затриманої флуоресценції (TADF та TTA) в амбіполярних сполуках з метою їх застосування як емітерів у високоефективних органічних світловипромінювальних структурах» представлено особливості експериментальних комплексних методів дослідження кінетики загасання швидкої та довготривалої

флуоресценції новосинтезованих органічних сполук як емітерів для світловипромінювальних гетероструктур. Наведено розроблені конструктивно-технологічні рішення формування вискоефективних органічних світловипромінювальних структур на основі донорно-акцепторних новосинтезованих сполук з наявною довготривалою флуоресценцією різної природи. Зокрема, на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних сполук запропоновано і реалізовано технологічний підхід системи «гість-господар», що уможливило ефективне задіяння триплетних екситонів в процес довготривалої флуоресценції з мінімізацією полярон-триплетної анігіляції, досягнуто максимального значення зовнішньої квантової ефективності за рахунок оптимізації триплетних екситонів в поєднанні з максимальними квантовими виходами фотолюмінесценції, розроблені органічні світловипромінювальні структури на основі карбазоловмісних ціанотрифенілбензолів, з рекордними значеннями зовнішньої квантової ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору, доведено наявність механізмів довготривалої термоактивованої флуоресценції і триплет-триплетної анігіляції у досліджуваних сполуках та вивчено їхні особливості, показана можливість використання синтезованих авторкою сполук в якості емітерів в нелегованих блакитних OLED з підвищеними значеннями зовнішньої квантової ефективності та яскравості.

Третій розділ дисертації «Розроблення конструкторсько-технологічного методу реалізації міжмолекулярних донорно-акцепторних комплексів з метою отримання затриманої флуоресценції для повноколірних світловипромінювальних структур» містить інформацію про розроблення повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі об'ємного та пошарового ексиплексів і багатоканальної емісії.

В даному розділі вивчено ексиплексні властивості новосинтезованих сполук як акцепторної складової для комерційних донорних матеріалів для формування пошарових та композитних ексиплексів і розроблені нові підходи формування гетероструктур з багатоканальною емісією, розроблений нових підхід формування повноколірних органічних світловипромінювальних гетероструктур з високою зовнішньою квантовою ефективністю і продемонстровано різноколірну електролюмінесценцію легованих і нелегованих пристроїв, розроблено дизайн та технологічні підходи формування повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі багатоканальної емісії, що включає флуоресцентне, внутрішньомолекулярне та міжмолекулярне TADF випромінювання, розроблені вискоефективні пристрої синього, зеленого та білого кольору свічення з яскравістю свічення більше 10^4 кд/м² і зовнішньою квантовою ефективністю більше 9 %, показана технологічна реалізація перенесення енергії від ексиплексного господаря до флуоресцентної домішки, розроблено OLED з зовнішнім квантовим виходом до 4,5 % для глибоко червоного нелегованого пристрою з максимальною інтенсивністю електролюмінесценції, що спостерігається при 662 нм, показано конструктивно-технологічну реалізацію ексиплекса в якості господаря для покращення продуктивності пристрою із підвищеними яскравістю, зовнішнім квантовим виходом та поточною ефективністю.

У четвертому розділі дисертації «Дослідження електролюмінесценції повноколірного OLED з багатоканальною TADF емісією в умовах парамагнітного резонансу» проведено дослідження електролюмінесценції від внутрішньо- та міжмолекулярних TADF OLED в умовах парамагнітного резонансу і представлено технологічно-конструктивне поєднання TADF і ексиплексного випромінювання для ефективних «тепло-білих» OLED.

Зокрема, експериментально досліджено багатоканальну електролюмінесценцію повноколірної восьмишарової гетероструктури в умовах парамагнітного резонансу. На основі експериментальних даних розраховано екситонний радіус та значення енергетичних щілин між першим збудженими синглетним та триплетним станами для внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного екситонів; експериментально показано картину механізмів генерації світла в OLED і в ексиплексних системах розроблених пристроїв; розроблені нові підходи формування гетероструктур з багатоканальною емісією із залученням емітерів з довготривалою флуоресценцією; досліджено як внутрішньомолекулярний так і міжмолекулярний TADF, а новосинтезована сполука використана як зелено-синій емітер, та акцепторна складова ексиплексного випромінювання для виготовлення OLED; показано, що поєднання зелено-блакитної електролюмінесценції з випромінюванням ексиплексного типу підвищує ефективність розробленого зелено-блакитного пристрою на основі чистої електролюмінесценції та розширює спектр електролюмінесценції на весь видимий діапазон.

Встановлено, що отриманий авторкою дисертації пристрій характеризується випромінюванням теплого білого кольору свічення та яскравістю, струмовою ефективністю, енергоефективністю і зовнішньою квантовою ефективністю із значеннями, які перевищують відомі на сьогодні параметри білих OLED.

У п'ятому розділі дисертації «Розроблення технологічних підходів реалізації каналів перенесення енергії від органічної компоненти до неорганічної гостьової компоненти в світловипромінювальних композитних гетероструктурах» експериментально обґрунтована доцільність формування наночастинок перовскіту BaZrO_3 як емісійного матеріалу для органічних/неорганічних гібридних світлодіодів та ефективність застосування багатоканальної електролюмінесценції квантових точок ядро-оболонка CdTe/CdS в пристрої QLED.

Запропонований та застосований технологічний процес легування нанодисперсним порошком цирконату барію інтерфейсної зони TCTA/Bphen ексиплексу в гібридній світловипромінювальній гетероструктурі; розроблений технологічний метод «сухого розпилення» в вакуумі нанопорошку цирконату барію, який імплементований в архітектуру гібридної світловипромінювальної структури, що демонструє високі значення яскравості, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності; досліджено можливість застосування квантових точок CdTe/CdS як емісійного шару QLED без використання матриці. Показано, що отриманий спектр електролюмінесценції містить три основні смуги випромінювання, які відповідають багатоканальному випромінюванню через різні шляхи рекомбінації електрон-дірка. Порівнявши спектр електролюмінесценції приладу зі спектрами фотолімінесценції тонких і товстих плівок квантових точок ядра /оболонки CdTe / CdS , зроблено висновок, що вони мо-

жуть володіти лише поведінкою типу II при фотозбудженні та змішаною поведінкою типу I/II при електрозбудженні. Практично реалізована електролюмінесценція квантових точок CdTe/CdS в гібридних гетероструктурах з яскравістю свічення $> 10^4$ кд/м².

У шостому розділі дисертації «Багатофункціональне застосування новосинтезованих 2d-сполук для розроблення різних типів органічних світловипромінювальних гетероструктур» представлені результати розроблення механохромних електролюмінесцентних світловипромінювальних гетероструктур на гнучких підкладках із застосуванням похідних карбазолу як багатофункціонального матеріалу для органічних світловимірюючих приладів, а також застосування планарної 2D молекули для світловипромінюючих гетероструктур.

В цьому розділі представлені результати дослідження механоелектролюмінесцентних властивостей новосинтезованої сполуки як емітера для багатофункціональних органічних гетероструктур на гнучких підкладках. Дисертанткою розроблена органічна світловипромінювальна гнучка гетероструктура на основі пропілкарбазоліл-сульфобензіміду, яка характеризується високою відтворюваною деформаційною чутливістю електролюмінесценції, що робить даний матеріал перспективним в області неруйнівного контролю при виявленні ударних ушкоджень конструкції в авіа- та автопромисловості. Проведено дослідження багатофункціонального застосування синтезованої авторкою сполуки, якій властивий ефект агрегації як синього емітера акцепторної складової експлексного емісійного шару в матриці для органічних світловипромінювальних структур на основі квантових точок. Розроблено флуоресцентні OLED глибокого синього кольору з півшириною спектру по піввисоті 45 нм та стабільною струмовою ефективністю з яскравістю $> 2 \cdot 10^4$ кд/м² і зовнішньою квантовою ефективністю > 5 %, та QLED зеленого кольору свічення з яскравістю понад 10^4 кд/м² на основі квантових точок CdSeS/ZnS. Досліджені новосинтезовані сполуки в якості емітерів флуоресцентних OLED, а також реалізована лазерна генерація похідних трифенілвінілфенілу і дигідроіндолакарбазолу в безрезонаторній рідкокристалічній фотонній структурі. Розроблені OLED з емісією синього, зеленого та жовтого кольору свічення та зовнішньою квантовою ефективністю 3,0 % при 20 мА/см², що робить їх перспективними для застосування в дисплейних та освітлювальних технологіях. Отримана також гетероструктура, яка характеризується лазерною генерацією з максимумом на довжині хвилі 515 нм та шириною спектральної лінії випромінювання 3,5 нм.

У сьомому розділі дисертації «Технологічні особливості побудови RGB систем на основі флуоресцентних та фосфоресцентних емітерів» експериментально і теоретично обґрунтовані оптимальні умови формування і топологія досліджуваних випромінювачів для нелегованих синіх органічних світлодіодів RGB, системи на основі бензокарбазолу і похідних індола та ефективних емітерів зеленого кольору свічення RGB, системи на базі дифенілетеніл- та метилфенілетенілзаміщених трифеніламінів.

Досліджено фотофізичні та кінетичні параметри новосинтезованих сполук і їх імплементація як емісійних шарів для флуоресцентних OLED глибокого

синього, синього, зеленого та червоного кольору свічення для RGB колірної системи. Показано, що розроблені пристрої характеризуються високими значеннями світлових параметрів для флуоресцентних світловипромінювальних структур а також стабільною струмовою ефективністю на всіх значеннях густин струму живлення досліджуваних гетероструктур. Досліджено вплив морфологічних особливостей функціональних шарів на ефективність світловипромінювальної гетероструктури.

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 авторки на профільних наукових конференціях, семінарах та школах міжнародного рівня. Для проведення дослідження авторка використала як сучасні, добре апробовані, так і нові 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 дисертації проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації авторки у наукових журналах та матеріалах конференцій відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Реферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що у дисертації Іванюк Х.Б. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, вона не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В дисертаційній недостатньо уваги приділено технологічним аспектам отримання багат шарових тонкоплівкових структур, не представлено значень технологічних параметрів синтезу, їх вибору та оптимізації.
2. В дисертації представлено цілий спектр багат шарових структур, в яких кількість шарів досягає 8 і 9. Однак не приведено переконливих обґрунтувань необхідності такої великої кількості шарів, а кожен шар ускладнює технологію виготовлення і обмежує практичне застосування структур.
3. В дисертації представлені топографічні зображення АСМ деяких синтезованих авторкою тонкоплівкових структур (рис. 5.2 і 7.12). Було б добре представити такі зображення для структур з великою кількістю шарів, що дозволило б оцінити морфологію їх поверхні.

4. В дисертації відсутні кількісні порівняння експлуатаційних параметрів розроблених дисертанткою гетероструктур із відомими, в т.ч., із такими, які використовуються на практиці.
5. В дисертації є ряд граматичних та стилістичних недоліків і неточностей.

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

Вважаю, що представлена дисертація «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками» 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 технічних наук, а її авторка, Іванюк Христина Богданівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри процесів та
апаратів харчової інженерії
Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького



Підпис професора Б.Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського
національного університету
ветеринарної медицини та
біотехнологій імені С.З. Гжицького
к. е. н., доцентка

Н.Є. Стойко