

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, професора Музики Катерини Миколаївни на дисертацію Іванюк Христини Богданівни *«Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками»*, яка подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

1. Актуальність роботи

У сучасних умовах глобальних енергетичних викликів, стрімкого розвитку електроніки та підвищених вимог до енергоефективності проблема створення інноваційних джерел світла з оптимальними спектрально-енергетичними характеристиками є надзвичайно актуальною. Одним із перспективних напрямів вирішення цієї проблеми є розвиток органічної та гібридної оптоелектроніки, зокрема дослідження й удосконалення світловипромінювальних структур на основі органічних матеріалів, які поєднують високу ефективність, екологічну безпечність, технологічну гнучкість і низькі енергетичні витрати на виробництво.

Особливої актуальності набуває проблема керованого формування електролюмінесцентних властивостей — зокрема, створення структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками, що дає змогу адаптувати джерела світла під конкретні прикладні завдання: від точного кольоропередавання в дисплеях до біологічно комфортного освітлення в архітектурі та медицині. Реалізація такої керованості потребує глибокого розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час синтезу й формування активних шарів, а також технологічних підходів до їх структуризації.

Незважаючи на значні досягнення в галузі органічної електроніки, багато аспектів, пов'язаних з оптимізацією структурних параметрів, підвищенням стабільності, керованістю спектру та ефективністю перетворення енергії, залишаються відкритими. Вивчення фізико-технологічних основ формування таких структур дозволить не лише покращити розуміння фундаментальних механізмів їхньої роботи, а й забезпечити створення практично застосовуваних зразків для подальшого впровадження в реальні пристрої.

Таким чином, тематика дисертаційної роботи є своєчасною, затребуваною та такою, що відповідає як сучасним науковим тенденціям, так і нагальним техніко-економічним потребам суспільства, сприяючи переходу до енергоефективного й технологічно незалежного майбутнього..

2. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, базуються на:

- детальному аналізу літературних джерел, у яких висвітлено результати досліджень і сучасні уявлення щодо стану проблеми впливу конструктивних та технологічних особливостей побудови світловипромінювальних гетероструктур на люмінесцентні й електрофізичні параметри органічних і гібридних світловипромінювальних пристроїв;
- великому обсязі експериментальних досліджень, проведених із використанням сучасного науково-дослідного обладнання, результати яких є достовірними та відтворюваними;
- науковій обґрунтованості отриманих результатів, що не суперечать існуючим науковим і методологічним підходам та підтверджуються сучасними знаннями, опублікованими в рецензованих міжнародних і вітчизняних виданнях.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом Всі положення і результати, сформульовані автором у пункті “Наукова новизна”, є новими і вперше отримані та описані Іванюк Х.Б. зі співавторами. Особистий внесок автора наведений для кожної статті і підтверджений листом погодження співавторів, академічного плагіату не виявлено. Зокрема дисертантом особисто проведено аналіз природи внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного перенесення енергії у світловипромінювальних структурах новосинтезованих сполук та сумішей на їх основі. На основі проведених досліджень розроблено архітектури та сформовано гетероструктури з використанням різних конструкторських підходів для підвищення основних параметрів, а саме яскравості свічення, ефективності та кольорних параметрів. До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

- дизайн та технологічно-конструкторська реалізація повноколірної гетероструктури та її складових з багатоканальною емісією. Структури

сформовані на основі флуоресцентних та TADF сполук, а також ексиплексів та досліджені основні електрофізичні параметри сформованих світловипромінювальних структур;

- конструкторські та технологічні рішення багатофункціонального застосування 8 новосинтезованих планарних сполук (похідні карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу) для розроблення різних типів органічних світловипромінювальних гетероструктур (COLED, IBOLED, QLED) RGB системи для дисплейних технологій;
- запропонована концепція та технологічне рішення підвищення ефективності світловипромінювальної гетероструктури за допомогою використання розроблених архітектурних рішень: використання системи «гість-господар», інтерфейсного та об'ємного типів ексиплексів, перенесення енергії від ексиплексної складової до гостьової компоненти, введення додаткових функціональних шарів.

4. Повнота опублікування основних результатів дисертації

Новизна та актуальність роботи підтверджуються 52 науковими публікаціями, зокрема в 20 статтями в наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science (із них 18 статей у журналах з Q1 та Q2, 2 статті в спеціалізованих фахових виданнях категорії Б), 3 патентами України на корисну модель, 2 монографіями та 27 матеріалами і тезами доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Результати досліджень опубліковані у наступних головних рейтингових виданнях: «*The journal of physical chemistry letters*», «*Applied Materials Today*», «*Dyes and Pigments*», «*Advanced Electronic Materials*», «*Organic Electronics*», «*Journal of Materials Chemistry C*» «*RSC Advances*»

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.

5. Цінність одержаних результатів для науки і практики.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у розробці технологічних та конструктивних засад формування мультифункціональних світловипромінювальних органічних і гібридних гетероструктур. У роботі розглянуто особливості та методи дослідження органічних донорно-акцепторних сполук, встановлено закономірності електролюмінесцентних

властивостей гетероструктур від хімічної структури сполук, архітектури побудови та технологічних методів формування гетероструктур. Зокрема:

1. Продemonстровано, що створення умов, які мінімізують полярон-триплетну анігіляцію, та впровадження нових архітектур емітерів, дозволяють підвищити зовнішню квантову ефективність і яскравість глибоко-синіх OLED до рекордних значень.

2. 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).

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Продemonстровано можливість підсилення вузьконаправленого (лазерного) випромінювання флуоресцентного матеріалу (похідні тетрафенілетилену і дигідроіндолокварбазолу) у безрезонаторній рідкокристалічній фотонній структурі.

7. 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.

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

Особливістю дисертації Іванюк Х.Б. є її яскрава практична спрямованість. Усі отримані результати досліджень та їх теоретична інтерпретація спрямовані на вирішення проблем, що відносяться до спеціальності 05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки і походять з конкретної прикладної задачі.

Практична цінність дисертації полягає у дослідженні конструкторсько-технологічного впливу системи «гість – господар», створеної на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних ціанотрифенілбензолів, на підвищення зовнішньої квантової ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору. Досягнута ефективність у діапазоні від 10,9% до 14,1% підтверджує ефективність конструкції та застосування цих матеріалів у RGB - колірній моделі для сучасних дисплейних технологій.

Запропоновано та реалізовано технологічний підхід, що поєднує флуоресцентне, затримане флуоресцентне та ексіплексне випромінювання в межах однієї гетероструктури. Це дозволяє забезпечити багатоканальну емісію з регульованими характеристиками «теплого» білого та білого випромінювання, що відкриває нові можливості для створення ефективних світловипромінювальних пристроїв із широким спектром застосувань.

Розроблено технологічний метод створення РЗЗ-лазера, заснованого на органічних сполуках - похідних індокарбазолу та рідкокристалічній холестерико-нематичній суміші, з оптичною накачкою на довжині хвилі 352 нм. Запропонований технологічний підхід до створення РЗЗ-лазерів на основі органічних сполук і рідкокристалічних сумішей відкриває нові можливості для розробки лазерів з налаштованими параметрами випромінювання на основі цілої серії сполук похідних індокарбазолу та

дозволяє адаптувати спектральні характеристики та й ефективність лазерів під конкретні, наперед задані вимоги.

Показано технологічну реалізацію електролюмінесценції квантових точок CdTe/CdS та CdSeS/ZnS в гібридних гетероструктурах, що забезпечують високу яскравість свічення понад 10 000 кд/м². Інтеграція різних типів квантових точок згідно з наведеними конструктивно-технологічними підходами в органічну світловипромінювальну гетероструктуру дозволила досягти високої чистоти кольору (FWHM= 30 нм) та значної ефективності (EQE до 4.5%) розроблених пристроїв.

Розроблений технологічний метод «сухого розпилення» у вакуумі (dry spray process) нанопорошку цирконату барію, імплементованого в архітектуру гібридної світловипромінювальної структури (ITO/TCTA/BaZrO₃/Bphen/Ca/Al), дозволив отримати електролюмінесценцію високотемпературного нанопорошку цирконату барію. Розроблений метод сприяє інтеграції високотемпературних матеріалів (перовскит-цирконатів) у гібридні електронні структури з використанням термовакuumного осадження.

Багатофункціональне використання нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, дозволяє спростити технологічні процеси виготовлення RGB - дисплейних структур.

Основні теоретичні положення роботи, висновки та рекомендації відображені в публікаціях автора в рейтингових наукових журналах, доповідях на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях. Стиль викладу матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація є завершеним і цілісним науковим дослідженням, яке відзначається високим рівнем виконання. Водночас, як і будь-яка складна наукова праця, вона не позбавлена окремих недоліків і питань, які потребують уточнення. Серед них варто зазначити такі:

1. Доцільно було б навести залежність квантової ефективності OLED глибокого синього кольору, сформованого на основі системи «гість–матриця», від напруги живлення, оскільки за високої інжекції зарядів можливе зниження ефективності внаслідок нерадіаційних втрат, зокрема через деградацію триплетних екситонів, задіяних у механізмі триплет-триплетної анігіляції.

2. Варто було б навести порівняльний спектральний розподіл електролюмінесценції гібридної гетероструктури з квантовими точками CdSeS/ZnS, імплантованими в органічну матрицю, для кращого аналізу внеску фосфоресцентної компоненти CdSeS/ZnS у загальне світловипромінювання пристрою.

3. У шостому розділі зазначено наявність зворотної деформаційної чутливості електролюмінесценції гетероструктури на гнучкій підкладці, однак варто було б доповнити дослідження кількісним аналізом оборотності цього ефекту, зокрема залежності параметрів випромінювання від кількості згинальних циклів.

4. У конструкції повноколірного OLED на основі новосинтезованої сполуки RuPhDMAC діркопровідний та електронопровідний шари мають різну товщину та утворені з матеріалів із відмінною рухливістю носіїв заряду. Варто було б проаналізувати, як така незбалансованість може впливати на ефективність інжекції зарядів, що, у свою чергу, може пояснювати підвищене значення напруги вмикання пристрою.

5. Автором описано залежність довжини хвилі випромінювання рідкокристалічного лазера, однак варто було б більш докладно розкрити, як хімічний склад і відсоткове співвідношення компонентів впливають на крок спіралі (тобто на просторовий період гвинтової структури молекул у холестеричній фазі), та як це, у свою чергу, визначає довжину хвилі випромінювання лазера на основі органічного барвника.

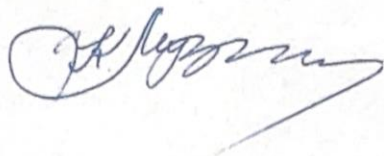
Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Висновок

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, зокрема п. 7 та 9 Порядку

присудження та позбавлення наукового ступеня доктор наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197, а її автор, **Іванюк Христина Богданівна**, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Д.т.н., проф., проф.
кафедри БМІ, ХНУРЕ



Катерина МУЗИКА

Підпис проф. Музики К.М. засвідчую.
Учений секретар ХНУРЕ
к.т.н., доц.



Ірина ЖАРІКОВА