

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри напівпровідникової електроніки
Національного університету «Львівська політехніка»

МАЛИКА Ореста Петровича

на дисертаційну роботу **Деви Лілії Ростиславівни**

на тему:

**«Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах
органічної нанoeлектроніки»,**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
(галузь знань 10 Природничі науки)

1. Загальна характеристика роботи та актуальність теми

Сучасна наука про органічні функціональні матеріали перебуває в активній фазі розвитку, зокрема в частині створення електронних і фотонних приладів нового покоління. Серед найбільш перспективних рішень – застосування амбіполярних органічних сполук з термічно активованою затриманою флуоресценцією (TADF), які, на відміну від традиційних напівпровідникових матеріалів, здатні поєднувати властивості перенесення як електронів, так і дірок. Це відкриває широкі можливості для вдосконалення структури органічних світловипромінювальних пристроїв (OLED), фотоприймачів, сенсорів і гібридних елементів, особливо з урахуванням наноструктурованих підходів до їхньої побудови.

Дисертаційна робота Л.Р. Деви присвячена розробленню нових підходів до застосування амбіполярних органічних сполук у приладах органічної нанoeлектроніки, зокрема в органічних світловипромінювальних діодах та фоточутливих структурах, чутливих до ближнього інфрачервоного (NIR) випромінювання. Враховуючи активний розвиток технологій органічної електроніки, що ґрунтуються на функціональних молекулах зі стабільною структурою, ефективними транспортними та емісійними властивостями, дослідження в цьому напрямі є актуальними як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Наукова новизна полягає у вирішенні науково-практичного завдання щодо нанотехнологічного налаштування архітектури приладів органічної електроніки

на основі амбіполярних напівпровідникових сполук. Розроблення нових підходів до керування їхніми фотофізичними властивостями шляхом створення структур типу «гість-господар», використання технології квантових ям в OLED-структурах, а також дослідження нових гетероструктур для NIR-фотоприймачів сприяє розв'язанню актуальних наукових завдань у галузі органічної електроніки.

Зазначене обумовлює наукову новизну, міждисциплінарний характер і прикладне значення теми дисертаційної роботи, що цілком відповідає сучасним напрямкам розвитку прикладної фізики та наноматеріалознавства.

2. Відповідність теми дисертації науковим програмам і її прикладне значення

Тематика дисертації відповідає науковому напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» — «Розроблення нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсориці», а також виконана в межах низки державних і міжнародних наукових програм, зокрема: проєктів МОН України (№ 0124U000522; № 0124U000760; № 0123U101690), НФДУ (№ 0124U003833), а також «Горизонт Європа» (грант № 101155017) та «Горизонт 2020» (грант № 823720). Особливо важливо, що дослідження виконувалось у рамках актуального українсько-литовського проєкту, присвяченого розробленню вискоєфективних світловипромінювальних наноструктур на квантових ямах для органічних електролюмінесцентних пристроїв, що випромінюють в червоній та інфрачервоній областях спектру (№ 0124U002941).

У дисертаційній роботі простежується тісний зв'язок між науковим обґрунтуванням властивостей матеріалів і практичним застосуванням в електронних структурах. Це свідчить про високий рівень інтеграції фундаментальних досліджень із прикладними завданнями.

3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність

Автором дисертаційної роботи було чітко сформульовано мету, об'єкт та предмет дослідження. Основні завдання дисертації є достатньо аргументовані та забезпечують досягнення її мети. Структура роботи є послідовною, логічною та цілісною, в повній мірі відповідає поставленим завданням. У дисертаційній

роботі використано загальнонаукові та спеціальні методи дослідження, зокрема: аналіз літературних джерел за напрямом дисертаційних досліджень; часопротітний метод (TOF) для визначення рухливості носіїв заряду в тонких органічних плівках; диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) та термогравіметричний аналіз (ТГА) для оцінки термічної стабільності сполук; циклічна вольтамперометрія (CV) для дослідження окисно-відновних властивостей; фотоелектронна емісійна (ФЕ) спектроскопія для дослідження електронної структури матеріалів; оптична та ІЧ-спектроскопія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія для вивчення фотофізичних і фотоелектричних властивостей; термовакуумне нанесення і спін-коутинг (метод центрифугування) для формування тонких плівок досліджуваних сполук, а також гетероструктур на їх основі; комплекс вимірювального обладнання для дослідження електролюмінесцентних властивостей органічних наноструктур.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів підтверджується використанням сучасного спеціалізованого обладнання та програмного забезпечення, що забезпечує високу точність вимірювань. Чисельні розрахунки виконані на основі апробованих математичних методів, що базуються на фундаментальних законах фізики та математики. Отримані експериментальні результати узгоджуються з теоретичними розрахунками, а також з літературними даними та результатами інших авторів за цією тематикою.

Крім того, основні положення дисертаційної роботи та їхня достовірність підтверджується участю у семи міжнародних і всеукраїнських науково-практичних конференціях, семінарах, наукових школах в Україні та за кордоном. Достовірність наукових положень підтверджується значною кількістю опублікованих статей у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus та Web of Science).

Таким чином, наукові положення, висновки та рекомендації, наведені в роботі та представлені до захисту, є обґрунтованими, достовірними, забезпечують досягнення поставленої мети.

4. Наукова новизна дисертації

Наукове значення виконаного дослідження полягає у поглибленні розуміння фізичних механізмів, що лежать в основі оптичних і електричних властивостей амбіполярних органічних напівпровідників, та у вирішенні

актуального науково-практичного завдання – нанотехнологічного налаштування архітектури приладів органічної електроніки. Уперше встановлено:

- фоточутливість молекулярної суміші AnCzPO:TCTA до ближнього інфрачервоного випромінювання, що зумовлена активацією пасток на триплетних комплексах перенесення заряду;
- характер випромінювання новосинтезованої сполуки QBr2, що демонструє флуоресценцію з часом згасання 0,64 нс;
- термічно активовану затриману флуоресценцію (SSE-TADF) у плівках новосинтезованих сполук QPhox2 і QAc2;
- комбінацію механізмів TADF і фосфоресценції при кімнатній температурі (RTP) у плівці QAc2 з часом життя до 7 мс;
- біполярний характер переносу заряду у похідних на основі акридину та феноксазину з відповідними значеннями рухливості носіїв;
- високі показники термічної стабільності, відповідні значення рівнів енергії HOMO/LUMO і потенціалів іонізації новосинтезованих сполук.

5. Практична цінність дисертаційної роботи

Практичне значення полягає у впровадженні нових підходів до створення високоефективних пристроїв органічної наноелектроніки з керованими електрооптичними характеристиками, зокрема:

- створено OLED-пристрій на основі амбіполярного TADF-емітера QPhox2 із зовнішньою квантовою ефективністю 12,3 %, яскравістю понад 28000 кд/м² та координатами кольору (0,37; 0,53), що відповідають стандарту Міжнародної комісії з освітлення CIE;
- вдосконалено архітектуру OLED-структур з квантовими ямами (MQW-OLED), які генерують спектрально чисте випромінювання з вузьким спектром електролюмінесценції (FWHM = 70 нм) в FR/NIR області та характеризуються стабільною роботою;
- визначено оптимальні технологічні параметри (товщина квантових ям – 5 нм) для підвищення ефективності локалізації екситонів в органічних емітерах;
- розроблено концептуально новий підхід до детектування NIR-випромінювання, що реалізовано у вигляді органічного фотоприймача зі структурою ITO/AnCzPO:TCTA/Ca/Al, який демонструє сильне зниження провідності під дією ІЧ-випромінювання ($\lambda > 750$ нм);

- оптимізовано склад активного шару фотоприймача, що дозволяє підвищити чутливість пристрою до слабких оптичних сигналів у ближньому ІЧ-діапазоні.

Результати дослідження можуть бути використані при проектуванні OLED-дисплеїв, фоточутливих сенсорів та інфрачервоних детекторів нового покоління, а також у технологіях, що вимагають поєднання високої ефективності, спектральної селективності та стабільності роботи органічних електронних пристроїв.

6. Структура, повнота та якість виконання дисертації

Дисертація є логічно побудованою, чітко структурованою, відповідає усім вимогам до наукових кваліфікаційних робіт такого рівня. Основний матеріал викладено на 161 сторінці основного тексту, який містить численні графічні матеріали (64 рисунки) та аналітичні таблиці (24 таблиці), що демонструють якість і глибину аналізу.

У першому розділі надано розгорнутий огляд літератури з акцентом на механізми TADF, архітектуру OLED з використанням технології квантових ям та принципи побудови фотоприймачів для NIR-області. Другий розділ присвячений детальному дослідженню нових похідних бензодіоксинаноксалину з різними фрагментами, що забезпечують розмаїття механізмів випромінювання (TADF, фосфоресценція, комбіновані процеси), а також розробленню світловипромінювальних структур на їх основі. У третьому розділі авторка запропонувала оптимізацію OLED на основі TADF-емітерів з використанням технології квантових ям. Вперше показано, що каскадна структура з потрібним чергуванням шарів дозволяє досягнути спектрально стабільного червоного випромінювання. Четвертий розділ включає результати щодо нових антрахінонових похідних, що продемонстрували високий потенціал для створення NIR-фотоприймачів із внутрішнім підсиленням.

7. Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності

При ознайомленні з роботою та публікаціями авторки порушень академічної доброчесності, зокрема, плагіату чи фабрикації тексту, не було виявлено. У тексті анотації лаконічно викладено основні положення дисертаційної роботи, які повністю відображають її зміст. Автором належним чином проведено цитування використаних праць та оформлено список використаних джерел.

8. Окремі дискусійні питання та зауваження

Поряд із загальною позитивною оцінкою дисертаційної роботи Деви Л.Р. необхідно відзначити окремі дискусійні положення:

1. У другому розділі дисертаційної роботи представлено результати комплексного дослідження новосинтезованих похідних бензодіоксинаноксалину, зокрема QBr2, QAc2 і QPhox2, а також наведено характеристики електролюмінесцентних пристроїв (OLED) на основі емітерів QAc2 та QPhox2 (п. 2.5). Водночас відсутня інформація щодо електролюмінесцентних властивостей OLED-структури на основі сполуки QBr2, хоча її фотофізичні характеристики також досліджувалися. Доцільно було б розширити аналіз, включивши результати випробування OLED із застосуванням QBr2 як емітера або надати пояснення щодо причин їх відсутності.

2. Існує невідповідність у наведених значеннях максимальної зовнішньої квантової ефективності ($EQE_{\max}$) OLED-пристрою на основі QAc2: згідно з Рис. 2.24(б) $EQE_{\max}$ становить приблизно 10,66 %, тоді як у Таблиці 2.11 для цього ж зразка зазначено значення $EQE_{\max} = 1,66$ %. Очевидно, що останнє є похибкою. Натомість значення $EQE_{\max} = 1,66\%$ слід вважати таким, що відповідає 10,66%.

3. На Рис. 3.2(а) некоректно відображено схематичну архітектуру OLED-структури ITO/CuI/TAPC/mCBP:4CzTPN-Ph/TSP01/TPBi/Ca/Al. Зокрема, домішку емітера 4CzTPN-Ph слід було розмістити в об'ємі матриці mCBP.

4. В розроблених структурах світловипромінювальних пристроїв на основі квантових ям, наведених на Рис. 3.2(б) (Пристрої Б і В), реалізовано каскад з трьох квантових ям. На мою думку, доцільно було б навести також параметри структур пристроїв з аналогічним ультратонким шаром емітера 4CzTPN-Ph, але з різною кількістю квантових ям (однією, двома чи п'ятьма), що дозволило б повніше охарактеризувати вплив кількості квантових ям на електролюмінесцентні властивості OLED.

5. Текст дисертаційної роботи містить значну кількість скорочень і аббревіатур, здебільшого вузькоспеціалізованого характеру (іноді по декілька у межах одного речення), що ускладнює сприйняття матеріалу для ширшого кола читачів. Доцільно було б оптимізувати використання аббревіатур, залишивши лише найбільш усталені, а також надавати розшифрування під час першого згадування для покращення читабельності й доступності викладу.

9. Висновок про відповідність вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертаційна робота Деви Лілії Ростиславівни на тему «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» є самостійним, завершеним, високоякісним науковим дослідженням, що містить низку важливих теоретичних і прикладних результатів. Вона повністю відповідає вимогам чинного законодавства, зокрема, Постанові Кабінету Міністрів України №261 від 23.03.2016 р. «Про затвердження Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)» із змінами та доповненнями, наказу Міністерства освіти і науки України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» зі змінами та доповненнями та постанові Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р. «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії».

Відтак, авторка дисертаційної роботи Дева Лілія Ростиславівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» (галузь знань 10 «Природничі науки»).

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор
професор кафедри
напівпровідникової електроніки
Національного університету
«Львівська політехніка»

Орест МАЛИК

Підпис д.ф.-м.н., проф. **Ореста МАЛИКА** засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
к.т.н., доц.



Роман БРИЛИНСЬКИЙ