РЕЦЕНЗІЯ

д.х.н., професора, професора кафедри напівпровідникової електроніки
Національного університету «Львівська політехніка»
ВАСИЛЕЧКА Леоніда Орестовича
на дисертаційну роботу Деви Лілії Ростиславівни
на тему: «**Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки**»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Актуальність теми дослідження. Підвищення функціональності та конкурентоспроможності органічних електронних пристроїв порівняно з традиційними залишається складним викликом. Для застосувань, як-от органічні світловипромінювальні пристрої (OLED-дисплеї), фотоперетворювачі, сенсори та ін., перспективним напрямом є використання нанотехнологій для точного формування органічних гетероструктур із функціональних молекул, здатних проявляти специфічні властивості в межах 1–100 нм.

Особливу увагу привертають органічні сполуки з донорно-акцепторною будовою та внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, які забезпечують термічно активовану затриману флуоресценцію (TADF) і є ефективними емітерами для OLED, що не містять важких металів. Водночас створення випромінювачів червоного і NIR-діапазону цього типу ускладнюється необхідністю поєднання ортогональної структури з оптимальною енергетичною щілиною (ΔE_{ST})між синглетними й триплетними станами.

Такі матеріали також є перспективними для створення органічних сенсорів ближнього ІЧ-діапазону, здатних забезпечувати високу чутливість і спектральну селективність. Наявні рішення базуються на органічних напівпровідниках, типових для сонячних елементів, однак вони не повністю відповідають вимогам до фотодетекторів, зокрема за характеристиками поглинання та перенесення заряду.

Відтак, розробка нових підходів до застосування D-A напівпровідників у органічній електроніці з урахуванням наноструктурного налаштування є актуальним і важливим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тематика дисертації відповідає науковому напряму 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». Крім того, дисертаційне дослідження виконане в межах наступних науково-дослідних тем і грантів:

- HELIOS – проєкт програми «Горизонт Європа»: «Стратегія досліджень та інновацій Національного університету «Львівська політехніка» з біловипромінювальних органічних систем освітлення» (грант № 101155017, 2024–2027 рр.);
- НФДУ – «Низькорозмірні структури для підсилення квантового виходу люмінесценції у високоефективних фосфоресцентних світловипромінюючих пристроях» (№ 0124U003833, 2024–2026 рр.);
- МОН України – «Теоретичні та експериментальні основи хімічного синтезу модифікованих плівкових напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ для альтернативної енергетики» (№ 0124U000522, 2024–2026 рр.);
- МОН України – «Ефективні нанокристалічні матеріали на основі халькогенідів металів для оптико-електронних систем» (№ 0124U000760, 2024–2026 рр.);
- МОН України / Литва – українсько-литовський проєкт «Розроблення високоефективних світловипромінювальних наноструктур на квантових ямах для органічних електролюмінесцентних пристроїв, що випромінюють в червоній та інфрачервоній областях спектру» (№ 0124U002941, 2024–2025 рр.);
- МОН України –«Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра» (№ 0123U101690, 2023–2025 рр.);
- MEGA – проєкт програми «Горизонт 2020»: «Випромінювачі, які не містять важких металів для джерел освітлення нового покоління» (грант № 823720, 2019–2023 рр.).

Оцінка змісту дисертації, структура, її завершеність в цілому та оформлення. Дисертація логічно структурована, включає анотацію українською та англійською мовами, список публікацій, перелік скорочень, вступ. Робота містить 4 розділи, висновки та список використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 216 сторінок, а основний зміст роботи

викладений на 161 сторінці друкованого тексту, містить 24 таблиці та 64 рисунки. Бібліографічний список складається з 265 найменувань.

У <u>першому розділі</u> узагальнено сучасний стан досліджень у галузі органічних світловипромінювальних і фоточутливих пристроїв, заснованих на амбіполярних напівпровідниках. Розглянуто ключові фотофізичні механізми, особливості молекулярного дизайну донорно-акцепторних сполук, принципи TADF та технологію квантових ям для керування характеристиками OLED. Також проаналізовано підходи до створення органічних фотодетекторів для NIR-діапазону.

<u>Другий розділ</u> присвячено комплексному дослідженню нових похідних бензодіоксинохіноксаліну (QBr2, QAcr2, QPhox2). Вивчено їхні зарядотранспортні, термічні, електрохімічні та фотофізичні властивості. Виявлено, що QPhox2 демонструє TADF, QBr2 — фосфоресценцію, а QAcr2 поєднує одночасно ці два механізми випромінювання. На основі QAcr2 і QPhox2 виготовлено OLED зі структурою "гість-господар", зокрема проаналізовано електролюмінесцентні характеристики виготовлених OLED.

У <u>третьому розділі</u> досліджено OLED з квантовими ямами на базі помаранчевого TADF-емітера 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен (4CzTPN-Ph). Порівняно референтні та каскадні структури з потрійним чергуванням бар'єрних шарів, що дозволило оптимізувати спектральну чистоту й досягти CIE-координат (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) відповідно. Попри дещо нижчу EQE (1,13–1,29 %), такі OLED мають переваги у стабільності спектра в червоній області, порівняно з легованим OLED з координатами CIE (0,51; 0,38) та EQE = 1,9 %.

<u>Четвертий розділ</u> присвячено дослідженню властивостей новосинтезованих похідних антрахінону з гетеродонорними фрагментами (AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO), призначених для створення NIR-фотоприймачів. Наведено результати досліджень їхньої термостабільності, оптичних і електронних властивостей. Показано, що ці матеріали придатні для ефективної реєстрації сигналів низької інтенсивності у ближньому ІЧ-діапазоні.

Сформульовані **висновки** достатньо повно відображають вирішення завдань, що були поставлені у роботі, містять основні наукові та практичні результати дисертаційного дослідження.

Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає встановленим вимогам МОН України.

Наукова новизна дисертаційного дослідження. До найважливіших наукових результатів дисертаційної роботи належать такі положення, встановлені вперше:

- Виявлено, що молекулярна суміш AnCzPO:TCTA демонструє аномальну фотопровідність у ближній інфрачервоній області спектра за рахунок активації пасток, пов'язаних із триплетними комплексами перенесення заряду під дією ІЧ-випромінювання.
- Встановлено, що новосинтезована сполука QBr2 функціонує як флуоресцентний емітер із тривалістю випромінювання близько 0,64 нс.
- Виявлено SSE-TADF-випромінювання у тонких плівках сполук QPhox2 і QAcr2, що містять фрагменти феноксазину та акридину.
- Для плівки QAcr2 зафіксовано комбіноване TADF- і RTP-випромінювання при кімнатній температурі з часом затухання фотолюмінесценції до 7 мс.
- Встановлено амбіполярний характер переносу заряду у сполуках на основі акридину та феноксазину, з відповідними значеннями рухливості дірок і електронів для сполук QAcr2 та QPhox2, які становлять $2{,}7\times10^{-5}$; $3{,}5\times10^{-6}$ $см^2В^{-1}с^{-1}$, і $3{,}2\times10^{-4}$; $1{,}5\times10^{-4}$ $см^2В^{-1}с^{-1}$, відповідно.
- Показано, що синтезовані матеріали характеризуються високою термічною стабільністю (5%-ва втрата маси за температур 330–460 °C) і мають придатні для органічної електроніки значення іонізаційного потенціалу (5,52–5,66 еВ) та електронної спорідненості (2,83–2,9 еВ).

Практична цінність одержаних результатів. Результати дослідження мають прикладне значення для вдосконалення технологій виготовлення OLED-пристроїв, інфрачервоних фотодетекторів та оптичних сенсорів. Зокрема:

- Розроблено високоефективний OLED, що випромінює в зеленому діапазоні спектра, на основі новоситезованого амбіполярного TADF-емітера QPhox2, який забезпечує яскравість понад 28 000 кд/м² та зовнішню квантову ефективність 12,3 %, з координатами кольору (0,37; 0,53) за стандартом CIE.
- Запропоновано нанотехнологічний підхід до формування MQW-OLED-структур із покращеним спектральним позиціюванням випромінювання у червоній області (координати кольору (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33); FWHM = 70 нм) та стабільною роботою.
- Визначено оптимальні технологічні параметри для формування квантових ям в OLED, зокрема товщину функціонального шару 5 нм, що забезпечує ефективну локалізацію екситонів.

- Розроблено концептуально новий органічний фотоприймач для детектування слабких NIR-сигналів (750–950 нм) на основі суміші AnCzPO:TCTA. Встановлено оптимальне масове співвідношення компонентів (20:80), що забезпечує значне зниження провідності під дією ІЧ-випромінювання (>750 нм) — на три порядки.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків. Дисертаційні положення та висновки, які зробила здобувачка наукового ступеня доктора філософії Дева Л.Р., характеризуються високим ступенем обґрунтованості та достовірності. Вони базуються на особистих дослідженнях авторки та відображають виявлені закономірності під час аналізу отриманих експериментальних результатів, що узгоджуються з теоретичними розрахунками, а також з літературними даними та результатами інших авторів за цією тематикою.

Результати роботи повністю відображені у 13 наукових публікаціях, з них 5 статей у високорейтингових наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus та Web of Science), 7 тез доповідей та матеріалів міжнародних і вітчизняних конференцій, 1 патент України на корисну модель. Це свідчить про відповідність результатів досліджень сучасному рівню розвитку науки та їхню апробацію у фаховому середовищі.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності. За результатами аналізу дисертаційної роботи та публікацій автора порушення академічної доброчесності не виявлено. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

Зауваження, питання, рекомендації до дисертації. Дисертаційна робота побудована логічно, структурована, матеріал і результати викладені зрозуміло, висновки грунтуються на результатах великої кількості експериментального матеріалу. Суттєвих чи принципових заперечень і зауважень немає. Разом з тим є деякі запитання та побажання, зокрема:

1) У Розділі 2, п. 2.3 згадано про використання Fc/Fc^+ як внутрішнього стандарту, проте не уточнено чи враховувалася корекція відносно Ag/AgCl, що важливо для точності розрахунків рівнів HOMO та LUMO.

2) На мою думку, дисертаційна робота перевантажена параметрами та характеристиками синтезованих матеріалів, що не є обов'язковим для спеціальності 105 Прикладна фізика і наноматеріали та мала б бути винесена у додатки. Наприклад, таблиця 2.4 ст. 82 «Спектроскопічні параметри розчинів сполук QBr2, QAcr2, QPhox2 у розчинниках різної полярності».
3) У розділі 2, п. 2.2 зазначено, що термічні властивості оцінювали для перевірки як термічної стабільності, так і морфологічних змін плівок, проте морфологічні особливості саме плівок у результатах фактично не аналізуються. Було б доцільно уточнити, як проводили дослідження морфологічних змін, якщо такі дослідження проводились.
4) У Розділі 4 (п.4.5) дисертаційної роботи зазначено, що в струмопровідній гетероструктурі (ITO/AnCzPO:TCTA/Ca/Al) сполука TCTA забезпечує діркову провідність та посилює поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні, а гостьова компонента AnCzPO в низькочастотному діапазоні прикладеної напруги характеризується аномальною фотопровідністю. Слід було б провести дослідження щодо виявлення або відсутності наведеного ефекту у випадку використання інших дірково-транспортних органічних напівпровідників як матричної компоненти.
5) У тексті дисертаційної роботи зустрічаються технічні та стилістичні недоліки. Зокрема, окремі речення є надмірно ускладненими через велику кількість уточнень, що ускладнює сприйняття викладеного матеріалу.

Наведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не знижують наукової цінності одержаних результатів.

Висновок щодо дисертації про її відповідність вимогам МОН. Аналіз дисертаційної роботи Деви Лілії Ростиславівни дозволяє дійти висновку, що дисертація виконана на високому науковому рівні та має міждисциплінарне значення, оскільки її результати поєднують напрямки прикладної фізики, органічної електроніки, оптоелектроніки, фотоніки та нанотехнологій. Проведене дослідження охоплює як вивчення властивостей нових амбіполярних органічних сполук, так і розробку наноструктурованих

оптоелектронних приладів (OLED, фотоприймачів), що актуально для розвитку сучасної органічної наноелектроніки.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, що вирішують завдання розроблення нових підходів до застосування молекулярних D-A напівпровідникових сполук у приладах органічної електроніки з нанотехнологічним налаштуванням, що має істотне значення для розвитку енергоефективних оптоелектронних пристроїв, зокрема OLED-дисплеїв, сенсорів та фотоприймачів нового покоління.

Дисертація на тему «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» за актуальністю, науковою новизною, рівнем виконання, обсягом отриманих результатів і глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», а також положенням пунктів 6, 7, 8 і 9 «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 від 12 січня 2022 року № 44 (із змінами). Робота відповідає також вимогам чинних регламентуючих документів Міністерства освіти і науки України щодо дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а авторка дисертаційного дослідження Дева Лілія Ростиславівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент:
доктор хімічних наук, професор
професор кафедри
напівпровідникової електроніки
Національного університету
«Львівська політехніка» Леонід ВАСИЛЕЧКО

Підпис доктора хімічних наук, професора **Василечка Л.О.** засвідчую:

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