

ВІДГУК

офіційного опонента,
доктора технічних наук, професора,
завідувача кафедри процесів та апаратів харчової інженерії
Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

ЦІЖА Богдана Романовича

на дисертацію *ДЕВИ Лілії Ростиславівни*

«Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» галузі знань 10 «Природничі науки»

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження. Сучасна прикладна фізика зіштовхується з численними викликами, пов'язаними з пошуком результативних рішень для розширення функціональності та підвищення ефективності електронних пристроїв нового покоління. Особливої уваги заслуговують органічні електронні компоненти, які демонструють значний потенціал у напрямку створення гнучких, легких і доступних пристроїв. У цьому контексті розроблення нових матеріалів на основі амбіполярних молекул з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду (D-A структур) є надзвичайно актуальним. Завдяки можливості тонкого налаштування їхніх електронних і оптичних властивостей на нанорівні, ці молекули відкривають нові горизонти у створенні ефективних OLED-дисплеїв, фотодетекторів ближнього та інфрачервоного діапазону, сенсорів, а також компонентів фотодинамічної терапії. Особливо перспективним є застосування таких матеріалів у технологіях, що потребують високої селективності й чутливості, зокрема в інфрачервоній сенсоріці.

Попри значний прогрес, розроблення ефективних червоних та інфрачервоних випромінювачів залишається складним завданням через необхідність досягнення оптимального балансу між геометрією молекули та енергетичними параметрами. Це підкреслює необхідність нових науково обґрунтованих підходів до синтезу та дослідження функціональних органічних матеріалів, здатних відповідати високим вимогам прикладної електроніки.

Таким чином, дисертаційне дослідження Деви Л.Р., присвячене вивченню нових підходів до застосування амбіполярних D-A сполук в органічній наноелектроніці, є не лише науково своєчасним, а й безпосередньо пов'язаним із ключовими тенденціями розвитку сучасної прикладної фізики та технологій органічної електроніки.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертація відповідає науковому напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсориці». Дисертаційне дослідження виконано в межах наступних держбюджетних науково-дослідних робіт і міжнародних грантів:

- «Стратегія досліджень та інновацій Національного університету «Львівська політехніка» з біловипромінювальних органічних систем освітлення» (ЄС, грантова угода № 101155017 – HELIOS – HORIZON-WIDERA-2023-ACCESS-02-02, тривалість проєкту 2024 – 2027 рр.);

- «Низькорозмірні структури для підсилення квантового виходу люмінесценції у високоефективних фосфоресцентних світловипромінюючих пристроях» (НФДУ, номер державної реєстрації 0124U003833, термін виконання 2024 – 2026 рр.);

- «Теоретичні та експериментальні основи хімічного синтезу модифікованих плівкових напівпровідників типу A^2B^6 для альтернативної енергетики» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U000522, термін виконання 2024-2026 рр.);

- «Ефективні нанокристалічні матеріали на основі халькогенідів металів для оптико-електронних систем» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U000760, термін виконання 2024–2026 рр.);

- «Розроблення високоефективних світловипромінювальних наноструктур на квантових ямах для органічних електролюмінесцентних пристроїв, що випромінюють в червоній та інфрачервоній областях спектру» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U002941, термін виконання 2024-2025 рр.);

- «Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра» (МОН України, номер державної реєстрації 0123U101690, термін виконання 2023-2025 рр.);

- «Випромінювачі, які не містять важких металів для джерел освітлення нового покоління» (ЄС, грантова угода № 823720 – MEGA- H2020-MSCA-RISE-2018, тривалість проєкту 2019 – 2023 рр.).

3. Наукова новизна одержаних результатів полягає в обґрунтуванні та експериментальному підтвердженні нових підходів до нанотехнологічного налаштування архітектури органічних електронних пристроїв на основі амбіполярних напівпровідникових молекул. Уперше продемонстровано низку ефектів і властивостей, які розширюють можливості прикладної фізики в галузі органічної наноелектроніки:

- Встановлено, що молекулярна суміш AnCzPO:TCTA проявляє незвичну фотопровідність у ближньому інфрачервоному діапазоні, що пояснюється активацією пасток, пов'язаних із триплетними комплексами перенесення заряду під впливом ІЧ-випромінювання;

- Виявлено, що новосинтезована сполука QBr2 функціонує як ефективний емітер з флюоресцентним механізмом випромінювання в наносекундному діапазоні (0,64 нс), що є перспективним для високошвидкісних фотонних застосувань;

- У тонких плівках сполук на основі феноксазину та акридину (QPhox2 і QAcrr2) вперше виявлено термічно активовану затриману флуоресценцію з зеленим свіченням, що відкриває можливості для покращення OLED у видимому спектрі;

- Для сполуки QAcrr2 зафіксовано поєднання TADF та фосфоресценції при кімнатній температурі із тривалим часом згасання фотолюмінесценції до 7 мс, що робить її цікавою для розробки багатофункціональних світлоактивних систем;

- Продемонстровано біполярний транспорт заряду у похідних з фрагментами акридину та феноксазину: мобільність дірок і електронів досягає 10^{-5} – 10^{-4} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, що є важливим для створення збалансованих електронно-діркових шарів у органічних приладах;

- Новосинтезовані матеріали QBr2, QAcrr2 і QPhox2 мають високу термічну стабільність (втрата 5 % ваги при 330–460 °C), а також вигідні енергетичні характеристики плівок: потенціали іонізації 5,66 eV і 5,52 eV та електронна спорідненість 2,9 eV і 2,83 eV відповідно.

Таким чином, результати дослідження роблять вагомий внесок у розвиток матеріалознавства та фізики органічних напівпровідників, відкриваючи нові можливості для впровадження органічних наноматеріалів у сучасні сенсори, фотонні пристрої та інші прикладні технології.

4. Наукове та практичне значення проведеного дослідження полягає у вдосконаленні технологічних підходів до створення приладів органічної наноелектроніки з розширеним функціоналом. Запропоновані рішення сприяють підвищенню ефективності OLED-дисплеїв, світлових панелей, оптичних сенсорів і фотодетекторів ближнього інфрачервоного діапазону. Основні прикладні результати включають:

- Створення високоефективного органічного світлодіода з зеленим свіченням на основі амбіполярного матеріалу з TADF-механізмом. Світловипромінювальний шар на основі похідної бензодіоксинохіноксаліну з фрагментами феноксазину (QPhox2) забезпечив яскравість понад 28000 cd/m^2

при щільності струму 10 mA/cm^2 і зовнішню квантову ефективність 12,3 %. Колірні координати (0,37; 0,53) відповідають стандарту CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), що підтверджує якість передачі кольору;

- Вирішення проблеми спектрального зсуву червоного випромінювання OLED у короткохвильову область шляхом інтеграції наноструктур квантових ям у приладову архітектуру. Розроблені MQW-OLED-структури продемонстрували вузький спектр електролюмінесценції ($\text{FWHM} = 70 \text{ nm}$) і спектрально чисте червоне світло з координатами (0,54; 0,35) та (0,58; 0,33), що супроводжувалося стабільністю випромінювання;

- Визначення оптимальної товщини функціональних шарів у квантових ямах (5 nm), яка забезпечує ефективну локалізацію екситонів та стабільне функціонування органічних емітерів;

- Розроблення концептуально нового органічного фотоприймача для детектування низькоінтенсивного ближнього ІЧ-випромінювання (750–950 nm). Виготовлена структура ITO/AnCzPO:TCTA/Ca/Al характеризується високою чутливістю, зокрема значним зменшенням провідності (на три порядки) під впливом слабкого ІЧ-сигналу. Також встановлено оптимальне масове співвідношення компонентів активного шару (20 % : 80 %), що забезпечує найкращі параметри детектування.

Отримані технологічні рішення можуть бути безпосередньо використані у створенні нових енергоефективних органічних пристроїв для оптоелектроніки, сенсорики та фотоніки, сприяючи розвитку прикладної фізики в напрямку гнучких і адаптивних електронних систем.

5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях.

Результати дисертаційного дослідження опубліковано у 5 статтях, що індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus, причому три з них в наукових журналах, що входять до першого квартилю (Q1) і одна одноосібна. Також опубліковані 1 патент України на корисну модель та 7 тез доповідей на конференціях різних рівнів, зокрема: XI Міжнародній конференції «Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology» (RAD 2023 Conference), Герцег-Нові, Чорногорія, 19–23 червня 2023 року; XXV Міжнародній конференції-школі «Advanced Materials and Technologies», Паланга, Литва, 21–25 серпня 2023 року; XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень», Луцьк, Україна, 14–15 травня 2024 року; Міжнародній науковій конференції «Наукові горизонти XXI століття: мультидисциплінарні дослідження», Ужгород, Україна, 16–17 травня 2024 року; XII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній

та нафтохімічній промисловості (APGIP-12)», Львів, Україна, 20–24 травня 2024 року; XXVI Міжнародній конференції-школі «Advanced Materials and Technologies», Паланга, Литва, 26–30 серпня 2024 року; XXII Міжнародній науковій конференції «Baltic Polymer Symposium (BPS 2024)», Бірштонас, Литва, 17–19 вересня 2024 року. Таким чином, зазначені публікації за змістом та науковим наповненням повністю відображають основні положення, експериментальні результати та теоретичні узагальнення, отримані в межах дисертаційного дослідження Деви Л.Р. Вони засвідчують комплексність виконаної роботи, актуальність тематики, а також наукову й практичну цінність проведених досліджень.

6. Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам. Дисертація Деви Лілії Ростиславівни є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису і складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (265 найменувань) та двох додатків. Основна частина роботи викладена на 162 сторінках. Загальний обсяг дисертації становить 216 сторінок та містить 64 рисунки, 24 таблиці.

У *вступі* обґрунтовано тему та актуальність роботи, сформульовано її мету та завдання, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено особистий внесок здобувача.

У *першому розділі* представлено аналіз сучасного стану досліджень, фізичних принципів та відомих методів створення органічних світловипромінювальних пристроїв і фоточутливих структур, що базуються на амбіполярних органічних напівпровідниках. Розглянуто ключові механізми випромінювання в органічних матеріалах. Детально проаналізовано молекулярний дизайн донорно-акцепторних сполук із внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, а також використання термічно активованої затриманої флуоресценції як засобу підвищення ефективності органічних світлодіодів. Особливу увагу приділено технології створення квантових ям у випромінювальних структурах, що дає змогу контролювати локалізацію носіїв заряду та спектральні характеристики випромінювання. Крім того, розглянуто сучасні підходи до проєктування органічних фотодетекторів для фіксації сигналів низької інтенсивності в ближньому інфрачервоному діапазоні, з урахуванням вибору матеріалів, конструкцій структур і перспектив їх оптимізації.

У *другому розділі* наведено комплексне дослідження властивостей новосинтезованих амбіполярних похідних бензодіоксинохіноксаліну: 3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксаліну (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксаліну

(QAc2) та 2,3-біс(4-(10Н-феноксазин-10-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-*g*]хіноксаліну (QPhox2). Вивчено транспортні характеристики носіїв заряду у тонких плівках зазначених сполук із застосуванням часопролітних вимірювань, за результатами яких визначено електронну та діркову рухливість, а також встановлено амбіполярний характер перенесення зарядів для QPhox2. Термічний аналіз, проведений за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметрії, засвідчив високу термостабільність досліджуваних матеріалів. Електрохімічні дослідження методом циклічної вольтамперометрії дозволили оцінити енергетичні рівні HOMO та LUMO. Фотофізичні вимірювання охоплювали спектри поглинання, фотолюмінесценції та кінетику згасання люмінесценції в розчинах і твердих плівках. Установлено, що сполука QBr2 характеризується фосфоресцентним випромінюванням, QPhox2 – термічно активованою затриманою флуоресценцією (TADF), а для QAc2 спостерігається поєднання обох механізмів випромінювання. З урахуванням високої ефективності SSE-TADF у твердому стані, яку демонструють QAc2 і QPhox2, на їх основі виготовлено органічні світлодіоди зі структурою ITO/CuI(7 нм)/TCTA(40 нм)/EML(25 нм)/TSPO1(10 нм)/TPBi(20 нм)/Ca/Al, де в ролі активного випромінювального шару виступали леговані системи типу «гість-господар» на основі досліджуваних сполук у матриці 3,3'-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (mCBP). Аналіз електролюмінесцентних характеристик отриманих OLED, зокрема залежностей яскравості, спектрів випромінювання та зовнішньої квантової ефективності (EQE) від прикладеної напруги, продемонстрував високу ефективність пристрою на основі QPhox2, що досягла 12,3 %.

Третій розділ присвячено дослідженню електролюмінесцентних властивостей органічних 2D-гетероструктур з квантовими ямами на основі помаранчевого TADF-емітера 4CzTPN-Ph. Розглянуто проблему зниження ефективності OLED у червоній і ближній інфрачервоній області спектра та способи її усунення. Було виготовлено два типи пристроїв: еталонний OLED на основі системи «гість-господар» та структури з потрійним каскадом квантових ям, сформованих шляхом чергування шарів mCBP і TSPO1. Проаналізовано спектральні та електричні характеристики, а також вплив товщини бар'єрів на рекомбінаційні процеси. Встановлено оптимальні умови формування квантових ям, що забезпечують мінімальний спектральний зсув і максимальну ефективність у червоному діапазоні. Хоча OLED із каскадною структурою продемонстрували нижчі значення EQE (1,13 % і 1,29 %) порівняно з легованим зразком (EQE = 1,9 %), вони забезпечили вузький спектр випромінювання та чистіші координати червоного кольору за стандартом CIE — (0,54; 0,35) та (0,58; 0,33) проти (0,51; 0,38). Це дозволяє ефективно компенсувати зсув спектра у бік синьої області, характерний для OLED із системою «гість-господар».

У четвертому розділі досліджено новосинтезовані похідні антрахінону з гетеродонорними замісниками — AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO — для створення органічних фотоприймачів, чутливих до слабких сигналів у ближньому ІЧ-діапазоні. Проведено аналіз їхніх структурних, термічних, електрохімічних, фотофізичних та фотоелектричних властивостей. Для вивчення впливу молекулярної будови на спектральні характеристики порівняно експериментальні та теоретичні ІЧ-спектри, що дозволило виявити між- та внутрішньомолекулярні взаємодії. Встановлено, що тонкі плівки сумішей ACzD':TCTA поглинають у видимій та ближній ІЧ-областях, з найбільш вираженим поглинанням для AnCzPO. На основі цієї сполуки виготовлено два фотоприймачі: на чистій плівці (Пристрій А) та молекулярній суміші AnCzPO:TCTA (Пристрій Б). Імпедансна спектроскопія показала, що Пристрій Б демонструє аномальне зростання фотопровідності в ІЧ-діапазоні, що пояснюється активацією пасток зарядів у триплетному комплексі AnCzPO:TCTA.

Відсутність порушень академічної доброчесності. Дисертаційне дослідження є самостійною науковою працею авторки. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну, одержані здобувачкою особисто. Порушень академічної доброчесності не виявлено. Результати досліджень інших авторів використовуються з належним цитуванням їхніх праць.

7. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації. Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, зроблених у роботі базуються на обробці значних масивів даних, використанні перевірених теоретичних даних та доброму узгодженні отриманих результатів із експериментальними та теоретичними даними інших дослідників. Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментальних, так і теоретичних даних, які одержано з використанням сучасного обладнання й сучасних експериментальних методів досліджень. Безумовно, сильною стороною роботи є використання низки сучасних методів, таких як часопролітний метод для визначення рухливості носіїв заряду в тонких органічних плівках; диференціальна сканувальна калориметрія та термогравіметричний аналіз для оцінки термічної стабільності сполук; циклічна вольтамперометрія для дослідження окисно-відновних властивостей; фотоелектронна емісійна 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. Отримані результати мають чітку та наочну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень у галузі природничих наук.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації. Загалом, дисертаційна робота Деви Лілії Ростиславівни справляє дуже добре враження, але до тексту рукопису можна зробити наступні зауваження:

1. У розділі 2, п. 2.4 вказано, що для сольватохромного аналізу обрано 10 розчинників, однак не пояснено, чому саме ці – чи це типовий набір, чи за стандартом Ліпперта-Матаги, чи з метою покриття всього діапазону полярностей?

2. У розділі 3, п. 3.1 акцентовано, що сполука 4CzTPN-Ph має високу фотолюмінесцентну квантову ефективність, однак не надано конкретних числових значень або порівнянь з іншими популярними матеріалами (наприклад, з іншими карбазоловими сполуками), що використовуються в комерційних OLED-дисплеях.

3. У роботі відсутні дані щодо довговічності та стабільності отриманих плівок. Було б корисно включити додаткові дослідження, зокрема аналіз зміни товщини та електрооптичних характеристик плівок під впливом часу, температури чи інших зовнішніх факторів. Це дозволить оцінити придатність матеріалів для тривалого використання у фотоприймачах та визначити потенційні механізми деградації (Розділ 4, п.4.4).

4. На мою думку, у висновках до розділів 2-4 слід вказати, у яких наукових працях здобувачки ці результати опубліковано.

5. В тексті дисертації зустрічаються певні неточності та друкарські помилки, наприклад:

– у підпункті «Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами» (ст. 20) у переліку держбюджетних тем і міжнародних грантів як розділовий знак замість **крапки з комою** використано крапку;

– у третьому розділі виявлено неоднорідність мовного оформлення підписів до рисунків: частина графіків має осі, підписані англійською мовою.

Однак відзначені недоліки не знижують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертації результатів, їхнього практичного значення, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, які виносяться на захист.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам. Дисертація «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» за актуальністю, науковою новизною, загальним переліком отриманих результатів, а також їх взаємозв'язком та повнотою

викладу в наукових публікаціях та апробацією цілком відповідає 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 від 12 січня 2022 року № 44 (з останніми змінами № 507 від 03.05.2024 року), а також «Вимогам до оформлення дисертацій», затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її авторка – **Дева Лілія Ростиславівна** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

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



Богдан ЦІЖ

Підпис д.т.н., проф. Ціжа Б.Р. засвідчую:

Вчений секретар

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

Наталія СТОЙКО