

ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата фізико-математичних наук, старшого дослідника, доцента кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка
МАЛОГО Тараса Сергійовича
на дисертаційну роботу Деви Лілії Ростиславівни
«Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» галузі знань 10 «Природничі науки»

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження

Інтенсивний розвиток органічної електроніки актуалізує потребу у створенні нових матеріалів з покращеними функціональними характеристиками, здатних ефективно конкурувати з традиційними неорганічними компонентами. Особливої уваги набувають амбіполярні органічні сполуки з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, які демонструють великий потенціал для застосування в OLED-дисплеях, фотоперетворювачах, сенсорах та приладах фотодинамічної терапії.

Водночас створення ефективних матеріалів, чутливих до червоного та ближнього інфрачервоного діапазонів, залишається складним завданням через необхідність балансування між структурною складністю молекул та енергетичними параметрами. В умовах нанотехнологічного підходу, що передбачає точне налаштування архітектури гетероструктур на молекулярному рівні, системи, побудовані за принципом донор–акцептор (D-A), дають змогу досягти високої ефективності процесів генерації, перенесення та вилучення заряду. Окремий інтерес викликають безметалеві випромінювачі, здатні забезпечувати термічно активовану затриману флуоресценцію, що є перспективним напрямом розвитку OLED-технологій.

У цьому контексті дослідження Деви Л.Р., спрямовані на створення та впровадження нових концепцій до застосування амбіполярних D-A молекул у приладах органічної наноелектроніки, є своєчасним і важливим як з точки зору фундаментальної науки, так і для подальшого розвитку прикладних технологій.

Мета дослідження — розроблення нових підходів щодо застосування новосинтезованих донорно-акцепторних напівпровідникових сполук у приладах органічної наноелектроніки, зокрема органічних світловипромінювальних діодах і фотоприймачах, чутливих у ближній інфрачервоній області спектра.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка», зокрема таких держбюджетних тем і міжнародних грантів: Проєкт міжнародного обміну Горизонт Європа HELIOS «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 pp.); «Низькорозмірні структури для підсилення квантового виходу люмінесценції у високоефективних фосфоресцентних світловипромінюючих пристроях» (Національний фонд досліджень України, номер державної реєстрації 0124U003833, термін виконання 2024 – 2026 pp.); «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 pp.); «Ефективні нанокристалічні матеріали на основі халькогенідів металів для оптико-електронних систем» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U000760, термін виконання 2024–2026 pp.); Українсько-литовський міжнародний науково-дослідний проєкт: «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 pp.); «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 pp.); Проєкт міжнародного обміну Горизонт 2020 MEGA «Випромінювачі, які не містять важких металів для джерел освітлення нового покоління» (ЄС, грантова угода № 823720 – MEGA- H2020-MSCA-RISE-2018, тривалість проєкту 2019 – 2023 pp.).

3. Наукова новизна одержаних результатів

Дисертанткою вперше встановлено, що:

- молекулярна суміш $AnCzPO:TCTA$ характеризується аномальною фотопровідністю в NIR-діапазоні, зумовленою активізацією пасток на триплетних комплексах перенесення заряду при освітленні ІЧ-випромінюванням;

- емітер на основі новосинтезованої похідної QBr2 характеризується флюорисцентним механізмом випромінювання в наносекундному діапазоні (0,64 нс);
- в тонких плівках сполук на основі феноксазину і акридину (QPhox2 і QAc2) виявлено явище термічно активованої затриманої флуоресценції зеленого кольору світіння (SSE-TADF);
- характерною особливістю плівки сполуки QAc2 є поєднання двох механізмів, зокрема TADF-випромінювання з фосфоресценцією при кімнатній температурі (RTP) із часом згасання фотолюмінесценції (PL), що наближається до 7 мс;
- похідні, які містять фрагменти акридину та феноксазину, виявили біполярний транспорт заряду (рухливість дірок і електронів для сполук QAc2 та QPhox2 становлять $2,7 \times 10^{-5}$; $3,5 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, і $3,2 \times 10^{-4}$; $1,5 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, відповідно);
- новосинтезовані сполуки QBr2, QAc2, QPhox2 характеризуються високою термічною стабільністю і 5 %-ою втратою ваги при температурах 330 °C, 432°C і 460°C, відповідно. Потенціали іонізації твердих плівок матеріалів QAc2 і QPhox2 рівні 5,66 еВ та 5,52 еВ, а значення електронної спорідненості - 2,9 еВ та 2,83 еВ, відповідно.

4. Наукове та практичне значення

Результати дисертаційного дослідження Деви Л.Р. можуть бути використані для вдосконалення технології виготовлення приладів органічної наноелектроніки, зокрема OLED-дисплеїв, світлових панелей, оптичних сенсорів та інфрачервоних детекторів. На основі запропонованого у роботі концептуального підходу детектування сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра (750–950 нм), здобувачкою розроблено і виготовлено органічний фотоприймач на основі молекулярної суміші похідної антрахінону з феноксазиновим замісником (AnCzPO) та TCTA зі структурою ITO/AnCzPO : TCTA (55 нм)/Ca (50 нм)/Al (200 нм). Крім того, оптимізовано склад активного шару, зокрема емпірично визначено оптимальне масове співвідношення компонентів 20 % : 80 %. Характерною особливістю функціонування виготовленої структури є зменшення провідності на три порядки внаслідок дії слабого інфрачервоного випромінювання ($\lambda > 750$ нм). Також розроблено високоефективний органічний світлодіод зеленого кольору світіння на основі нового амбіполярного матеріалу із TADF-механізмом випромінювання. Електролюмінесцентний прилад зі світловипромінювальним шаром на основі

похідної бензодіоксинохіноксаліну, що містить фрагменти феноксазину (QPhox2), продемонстрував максимальні значення яскравості понад 28000 кд/м² при 10 мА/см² і зовнішньої квантової ефективності 12,3 %. Колірні координати (x, y) цього пристрою становлять (0,37; 0,53), що відповідає стандарту Міжнародної комісії з освітлення CIE (Commission Internationale de l'Éclairage).

В роботі вирішена проблема зсуву спектра червоного випромінювання в короткохвильову область, що притаманна OLED-структурам FR/NIR область випромінювання, шляхом впровадження нанотехнологічного підходу в архітектуру пристрою квантових ям. В результаті розроблені MQW-OLED-структури характеризувалися вузьким спектром електролюмінесценції з випромінюванням (FWHM = 70 нм) спектрально чистого червоного кольору (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) і стабільністю роботи. Емпіричним шляхом встановлено оптимальні технологічні товщини функціональних шарів для формування квантових ям (5 нм) з метою забезпечення ефективної локалізації екситонів в органічних емітерах.

5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 5 статей, що індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus: 3, які віднесені до першого (Q1) квартилю, 1 – до другого (Q2) та 1 – до третього (Q3) квартилю, відповідно до класифікації SCImago Journal Rank. Також опубліковані тези 7 доповідей на: 11 Міжнародній конференції з радіації, природничих наук, медицини, техніки, технологій та екології (RAD 2023 Conference), Герцег-Нові, Чорногорія, 19–23 червня 2023 року; 25 Міжнародній конференції-школі «Прикладні матеріали і технології», Паланга, Литва, 21–25 серпня 2023 року; 18 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 ХХІ століття: мультидисциплінарні дослідження», Ужгород, Україна, 16–17 травня 2024 року; 12 Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості (APGIP-12)», Львів, Україна, 20–24 травня 2024 року; 26 Міжнародній конференції-школі «Прикладні матеріали і технології», Паланга, Литва, 26–30 серпня 2024 року; 22 Міжнародній науковій конференції «Балтійський полімерний симпозіум (BPS 2024)», Бірштонас, Литва, 17–19 вересня 2024 року. Отже, можна констатувати, що вищенаведені публікації своїм наповненням та змістом повністю відображають результати дисертаційного дослідження Деви Лілії Ростиславівни.

Відсутність порушень академічної доброчесності

В дисертаційному дослідженні Деви Л.Р. «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» та у наукових публікаціях за темою дисертації порушень академічної доброчесності не виявлено. При використанні праць інших вчених для аргументації актуальних положень дослідження вказано посилання на відповідні праці.

6. Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам

Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації».

Дисертаційне дослідження Деви Лілії Ростиславівни є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису і складається з анотації, вступу, 4 розділів, висновків, переліку використаних джерел з 265 найменувань та двох додатків (4 ст.). Зміст основної частини викладений на 162 сторінках машинописного тексту та містить 64 рисунки та 24 таблиці.

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

В **першому розділі** наведено огляд сучасного стану, фізичних механізмів і відомих підходів до розробки органічних світловипромінювальних пристроїв та фоточутливих структур на основі амбіполярних органічних напівпровідників. Розглянуто основні процеси випромінювання в органічних матеріалах. Проаналізовано молекулярний дизайн донорно-акцепторних сполук з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, а також особливості застосування термічно активованої затриманої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів. Окрему увагу приділено технології формування квантових ям у світловипромінювальних структурах, що дозволяє керувати локалізацією носіїв заряду і спектральними характеристиками випромінювання. Також проведено аналіз сучасних підходів до створення органічних фотодетекторів, орієнтованих на реєстрацію сигналів низької інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра, з урахуванням вибору матеріалів, архітектури структур та можливостей їхнього вдосконалення.

В **другому розділі** проведено комплексне дослідження властивостей новосинтезованих амбіполярних похідних бензодіоксинохіноксаліну: 3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксалін (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-

диметилакридин-10(9H)-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QAc2) і 2,3-біс (4-(10H-феноксазин-10-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QPhox2). Досліджено транспортні властивості носіїв заряду у плівках сполук QBr2, QAc2 і QPhox2, визначено рухливості електронів і дірок методом часопротітних вимірювань, а також встановлено амбіполярний характер перенесення зарядів для сполуки QPhox2. Проведено термічний аналіз матеріалів з використанням диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметрії, що підтвердило їхню високу термічну стабільність. Вивчено електрохімічні властивості новосинтезованих сполук методом циклічної вольтамперометрії, визначено енергетичні рівні найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) та найнижчої вільної молекулярної орбіталі (LUMO). Фотофізичні дослідження охоплювали аналіз спектрів поглинання, фотолюмінесценції та кінетики згасання люмінесценції у розчинах і твердих плівках. Виявлено, що бромвмісна сполука QBr2 демонструє фосфорисцентне випромінювання, сполука на основі феноксазину QPhox2 – TADF-випромінювання, а для акридинвмісної сполуки QAc2 випромінювання визначається одночасно цими двома механізмами. З урахуванням високоефективної термічно активованої затриманої флуоресценції у твердому стані (SSE-TADF), яку продемонстрували сполуки QAc2 і QPhox2, на їх основі виготовлено органічні світлодіоди зі структурою ITO/CuI(7нм)/TCTA(40нм)/EML(25нм)/TSPO1(10нм)/TPBi(20нм)/Ca/Al, де активним випромінюючим шаром (EML) виступали леговані структури (система «гість-господар») з досліджуваними сполуками в матриці 3,3'-ди(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (*mCBP*). Проаналізовано електролюмінесцентні характеристики виготовлених OLED, зокрема залежності яскравості, спектрів випромінювання та зовнішньої квантової ефективності (EQE) від напруги, що показало високу ефективність пристрою (12,3 %) на основі емітера QPhox2.

В третьому розділі здійснено дослідження електролюмінесцентних властивостей органічних 2D-гетероструктур зі структурою квантових ям, виготовлених на основі помаранчевого емітера 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен (4CzTPN-Ph) з термічно активованою затриманою флуоресценцією. Розглянуто проблеми зниження ефективності OLED у червоній і ближній інфрачервоній області спектра та проаналізовано механізми їхнього усунення. Для формування світловипромінювальних структур створено два типи пристроїв: еталонний — на основі системи «гість-господар», та пристрої з потрібним каскадом квантових ям із чергуванням шарів 3,3'-ді(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфенілу (*mCBP*) і дифеніл[4-(трифенілсиліл) феніл]

фосфіноксиду (TSPO1), відповідно. Проведено аналіз спектральних характеристик, електричних параметрів, а також досліджено вплив товщини потенціальних бар'єрів на процеси рекомбінації екситонів. Визначено оптимальні умови формування квантових ям, за яких забезпечується мінімальний зсув спектра електролюмінесценції та максимальна зовнішня квантова ефективність у червоній області спектра. Як результат, пристрої другого типу показали дещо нижчі значення квантової ефективності (1,13%; 1,29%), проте перевагою OLED з потрібним каскадом квантових ям, завдяки наявності вузької ширини квантових ям (5 нм), є характерне звуження спектру електролюмінесценції та координати спектрально чистішого червоного кольору Міжнародної комісії з освітлення (CIE) (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) відповідно, відносно спектру легованого OLED з координатами CIE (0,51; 0,38) та EQE = 1,9 %. Таким чином вирішується проблема зсуву спектра червоного випромінювання в синю область, що притаманна OLED структурам з системою «гість-господар».

В четвертому розділі представлено дослідження новосинтезованих похідних антрахінону (2-(3',6'-ди-*трет*-бутил-9*H*-[3,9'-бікарбазол]-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzDCz), 2-(3-(2,7-ди-*трет*-бутил-9,9-диметилакридин-10)(9*H*)-іл)-9*H*-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzAc) та 2-(3-(10*H*-феноксазин-10-іл)-9*H*-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzPO), з гетеродонорними замісниками для створення органічних фотоприймачів, здатних реєструвати сигнали низької інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра. Проведено аналіз структурних, термічних, електрохімічних, фотоелектричних та фотофізичних властивостей досліджуваних сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO. Здійснено порівняння експериментальних і теоретично розрахованих інфрачервоних (ІЧ) спектрів для аналізу молекулярної структури, зокрема взаємодії між молекулярними фрагментами, вивчення внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій, а також оцінки впливу молекулярної будови на спектральні характеристики сполук. На основі результатів комплексних досліджень властивостей новосинтезованих сполук виявлено, що тонкі плівки сумішей ACzD' : TCTA демонструють характерні спектри з посиленням поглинання у видимій та ближній інфрачервоній областях. Найбільше поглинання зафіксовано для сполуки AnCzPO, тому на основі чистої плівки AnCzPO та її твердотільної молекулярної суміші з TCTA виготовлено фотоприймачі зі структурами ITO/AnCzPO (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій А) та ITO/AnCzPO:TCTA (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій Б). В результаті досліджень фотопровідності цих структур за допомогою імпедансної

спектроскопії встановлено, що для Пристрою Б, виготовленого на основі молекулярної суміші $\text{AnCzPO} : \text{TCTA}$, спостерігається аномальне підвищення фотопровідності у ближньому інфрачервоному діапазоні. Такий ефект зумовлений активацією пасток для електричних зарядів у триплетному комплексі AnCzPO:TCTA .

В додатках приведено акт про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес та список публікацій здобувачки за темою дисертації.

7. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації

Дисертаційну роботу написано грамотно, послідовно та логічно. Достовірність висновків добре обґрунтовано завдяки комплексу взаємодоповнюючих методів досліджень, таких як 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 спіноутинг (метод центрифугування) для формування тонких плівок досліджуваних сполук, а також гетероструктур на їх основі; комплекс вимірювального обладнання для дослідження електролюмінесцентних властивостей органічних наноструктур.

Рукопис дисертації є завершеною науковою роботою, написаний українською літературною мовою.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації.

Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувачки. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, можна висловити наступні зауваження:

1. У Розділі 2, п. 2.1 вказано, що через високу кристалічність плівки QBr2 метод TOF був неефективним. Доцільно детальніше пояснити, яким чином кристалічність вплинула на результати та чи розглядалися альтернативні методи вимірювання.

2. У підрозділі 2.4 Розділу 2 наведено результати порівняльного аналізу фотолюмінісцентних властивостей сполук QBr_2 , QAc_2 і QPhox_2 у твердій фазі та в рідкому розчині. Водночас ці дані не знайшли відображення у висновках до Розділу 2, а також не враховані при формулюванні наукової новизни. Це викликає запитання щодо доцільності включення відповідних досліджень до структури дисертації та їх ролі у досягненні поставленої мети роботи.

3. У тексті згадується, що для отримання дискретних рівнів було використано чисельні методи, але не зазначено, чи використовувалася певне програмне забезпечення або алгоритм для розрахунку (Розділ 3, п. 3.3).

4. Є певні термінологічні описки. Зокрема, на ст. 66 дисертантка вказала: «time off light (TOF)». Правильна назва методу: *time-of-flight* (TOF).

5. Текст дисертаційної роботи не позбавлений технічних та стилістичних помилок, зокрема:

- окремі речення є дуже довгими та насиченими уточненнями, що ускладнює сприйняття тексту;
- підписи осей в Рис. 3.5- 3.8 ст. 128-131 (Розділ 3) наведено англійською мовою.

Але усі зазначені зауваження жодною мірою не знижують загальної позитивної оцінки представленого дисертаційного дослідження, не стосуються новизни роботи, практичної значимості та її основних висновків.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам

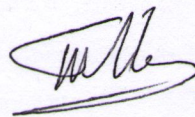
Дисертаційна робота Лілії ДЕВИ містить нові, науково-обґрунтовані результати, які є важливими для розвитку суміжних галузей – прикладної фізики і матеріалознавства. Логіко-структурна побудова дисертаційної роботи демонструє володіння авторкою методологією наукового дослідження, забезпечує доступність сприйняття викладеного матеріалу. Усі положення, винесені на захист, містять наукову новизну. Висновки ґрунтуються на достатньому масиві експериментальних даних, а робота в цілому є завершеним в рамках поставлених завдань науковим дослідженням.

Таким чином, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичним та фундаментальним значенням дисертаційна робота здобувачки на тему «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» 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 за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» галузі знань 10 «Природничі науки».

Офіційний опонент:

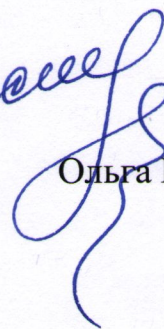
кандидат фізико-математичних наук,
старший дослідник, доцент кафедри
експериментальної фізики
Львівського національного
університету імені Івана Франка



Тарас МАЛИЙ

Підпис к.ф.-м.н., ст. дослідника Малого Т.С.
засвідчую:

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка,
к.філол.н., доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА