

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Турика Павла Михайловича
«Органічні світловипромінювальні наноструктури з довготривалою
флуоресценцією для оптичних сенсорів», поданої на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.27.01 – твердотільна електроніка

Актуальність теми дисертації

В останні роки багато уваги приділяється розробленню і дослідженню органічних структур для електронної техніки. Це зумовлено цілим рядом унікальних властивостей, якими володіють органічні матеріали і структури на їхній основі. До них можна зарахувати відносно прості та доступні технології синтезу, низькі собівартості як лабораторного, так і промислового виготовлення, широкий вибір полімерних та інших органічних матриць і включень до них, специфічний набір фізико-хімічних властивостей та інші. Для наукових досліджень останній фактор відіграє чи не найважливішу роль. Ось, наприклад, специфіка хімічних зв'язків в органічних матеріалах, а саме слабких зв'язків Ван дер Ваальса, спричиняє меншу кількість розривів цих зв'язків на поверхнях, а значить, і нижчу густину центрів рекомбінації носіїв струму, що дуже важливо при розробленні елементів електронної техніки. І таких особливостей не мало. В дисертації Турика П. М. досліджувались оригінальні багатокомпонентні структури на основі похідних карбазолу, холестеричних рідких кристалів та неорганічних наночастинок перовскиту, зокрема, їхні флуоресценційні властивості та можливості використання в оптичних сенсорних пристроях. Вивчення фізичних закономірностей світловипромінювання таких структур з подальшим практичним застосуванням є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному плані.

Актуальність дисертації підтверджується також зв'язком із науково-дослідними та міжнародними проектами, серед яких науково-дослідна робота кафедри «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі» та міжнародний проект 7-мої Рамкової угоди «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів».

Поставлена в дисертації **мета** – розроблення високоефективних органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих фосфоресцентних, ексиплексоутворювальних матеріалів та їхня реалізація на квантових точках для джерел випромінювання оптичних сенсорів – досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів, зокрема, рентгеноструктурного аналізу, атомно-силової мікроскопії, Раман-

спектроскопії, оптичних методів дослідження, вольтамперометрії, комп'ютерної обробки сигналів та ін.

Найсуттєвіші наукові результати дисертаційного дослідження та їх новизна

До **найвагоміших наукових результатів** автора дисертаційної роботи слід віднести наступні:

1. Розроблено світловипромінювальні структури на основі багатокомпонентних карбазолвмістимих органічних матеріалів, в яких досягнуто відносно низькі (порядку 3 В) напруги увімкнення і відносно високі значення яскравості, струмової ефективності та квантової ефективності електролюмінісценції.
2. Реалізовано світловипромінювальну систему «гість-господар» на основі похідних карбазолу та індолу, яка забезпечує ефективну передачу енергії до фосфоресцентного емітера.
3. Встановлено наявність довготривалої флуоресцентної природи випромінювання в гетероструктурах на основі донорних похідних карбазолу і триазину з додаванням відповідних акцепторних матеріалів.
4. Розроблено гібридні органо-неорганічні структури для джерел випромінювання оптичних сенсорів з покращеними експлуатаційними характеристиками за рахунок впровадження квантових точок BaZrO_3 в органічний експлексний інтерфейс.
5. Запропоновано оригінальну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової полімерної матриці із впровадженими багатостінковими вуглицевими нанотрубками, яка володіє відносно високим коефіцієнтом спектральної чутливості.

Практичне значення результатів даної роботи полягає насамперед в тому, що проведенні дослідження можуть бути використані для серійного виробництва різних типів сенсорів, у яких джерелом інформації про зовнішній вплив є оптичний сигнал від розроблених і досліджених автором багатокомпонентних органічних світловипромінювальних структур.

Загальна оцінка роботи

Дисертація Турика П. М. є завершеною роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень, викладені на 160 сторінках машинопису в 5 розділах.

У першому розділі дисертації «Огляд сучасного стану розвитку органічних світловипромінювальних та сенсорних структур» описано сучасний стан розвитку і використання органічних світловипромінювальних структур у сенсорних технологіях. Проаналізовано електролюмінісценцію в органічних напівпровідниках, зокрема, описана відмінність між флуоресцентними та фосфоресцентними молекулами. Показано, що для ефективної передачі енергії в системі «гість-господар» необхідно, щоб спектр випромінювання господаря значно перекривався зі спектром поглинання лежучої домішки. Висвітлена природа ексіплексної рекомбінації та її використання в органічних світловипромінювальних структурах. Показано, що протягом останніх десятиліть велика увага була зосереджена на квантових точках. Їхньою властивістю є забезпечення квантування енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху дебройлівською довжиною хвилі у всіх трьох осевих напрямках. Відповідно до вище зазначеного сформульовано задачі досліджень.

Другий розділ дисертаційної роботи «Вибір матеріалів, методики досліджень та технології отримання зразків» присвячений детальному обґрунтуванню вибору об'єктів дослідження, проведено розрахунки рухливості носіїв зарядів синтезованих органічних матеріалів різними способами та представлено методику визначення ефективності передачі енергії між донорними та акцепторними компонентами. Показано, що для досліджуваних фосфоресцентних органічних світловипромінювальних структур рухливість носіїв заряду, рівень триплетної енергії і температура склування є визначальними параметрами. Описана методика формування чутливого елемента та підсилювача оптичного сенсора на основі холестеричних рідких кристалів

У третьому розділі «Сині фосфоресцентні ОСВС на основі похідних карбазолу з високоенергетичним положенням триплетних рівнів» представлено результати досліджень синтезованих матеріалів-господарів похідних карбазолу та індолу. Здійснено формування та розрахунок фосфоресцентних світловипромінювальних структур на їх основі. Досліджено електрофізичні та люмінесцентні властивості нанорозмірних органічних тонких плівок матеріалів з карбазол-індольними фрагментами. Представлено результати формування фосфоресцентних органічних світловипромінювальних структур та дослідження їхніх вольт-амперних і світловипромінювальних характеристик. Підтверджено, що всі синтезовані структури є електрохімічно стабільні. Проаналізовано їхні піки окислення та потенціали іонізації. Оптимізовано за складом і технологією досліджувані світловипромінювальні структури з метою покращення їх квантової ефективності.

Четвертий розділі дисертації «Високоєфективні сині ОСВС ексіплексного типу на основі похідних карбазолів» присвячений дослідженню складових органічних світловипромінювальних структур, які містять у своїй структурі триазин. Проаналізовано їхні електрохімічні властивості, визначено потенціали іонізації і досліджено флуоресцентні та ексіплексоутворювальні властивості плівок відповідних карбазольних матеріалів, представлено порівняльні характеристики сформованих на їх основі ексіплексних органічних світловипромінювальних структур. Виявлено і пояснено тенденцію зниження потенціалу іонізації зі збільшенням кількості карбазольних радикалів. Встановлено, що тривалість життя запропонованих ексіплексів описується двома компонентами часу, на відміну від кривої загасання фотолюмінесценції для вихідного матеріалу, яка моделюється одною експонентою.

П'ятий розділі дисертації «Наночастинки BaZrO_3 як емісійний матеріал для органічно/неорганічних гібридних світловипромінювальних діодів» присвячений дослідженню гібридної структури з використанням наночастинок BaZrO_3 та розробленню оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової матриці із впровадженими вуглицевими нанотрубками. Для цього вивчено люмінесцентні властивості наночастинок BaZrO_3 , проведено морфологічний аналіз органо-неорганічного інтерфейсу органічної матриці із вказаними наночастинками та досліджено характеристики відповідної гібридної світловипромінювальної структури. Досліджено також оптичні властивості чутливого елемента та підсилювача на основі холестеричних рідких кристалів. Встановлено, що спектр вказаних наночастинок характеризується трьома смугами випромінювання і багатофононними та багаторівневими процесами з релаксацією кількома шляхами. Показано, що використання вуглицевих нанотрбок в первинних перетворювачах оптичних сенсорів є ефективним, при застосуванні їх для підсилення чутливості з використанням плазмонного резонансу.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи

Основні результати дисертаційного дослідження повністю опубліковані у фахових наукових періодичних виданнях, широко обговорювалися за участю автора на профільних наукових конференціях міжнародного рівня. Для проведення досліджень автор використав сучасні, добре апробовані й адекватні до задач, що вирішуються, технологічні та експериментальні методики. Обробку й аналіз отриманих результатів здійснено на основі сучасних уявлень про досліджувані органічні матеріали. У тій частині проведених досліджень, де результати автора перекриваються з відомими літературними даними, вони добре узгоджуються з ними. Все вищезазначене забез-

печує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних наукових результатів та сформульованих на їхній основі висновків дисертаційної роботи.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації автора в наукових журналах та матеріалах конференцій (12 праць), а також патент України відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів. Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Зауваження щодо дисертаційної роботи

Попри те, що у дисертаційному дослідженні Турика П. М. одержано низку цікавих і важливих наукових і практичних результатів, сама робота не позбавлена певних вад. До таких, на мою думку, можна віднести наступні.

1. У другому розділі дисертації автор аргументовано обґрунтовує вибір похідних карбазолу та індолу для органічних світловипромінювальних структур, а також цирконату барію в якості наночастинок, однак не приводить аналізу і вибору способів і технологічних параметрів синтезу досліджуваних матеріалів і структур, які, як відомо, суттєво впливають на їх властивості.
2. На стор. 90 дисертації автор вказує, що органічні світловипромінювальні структури були ним оптимізовані для забезпечення покращення їх параметрів, однак не вказує за рахунок хімічного складу, технології синтезу, топології структури чи інших факторів була реалізована дана оптимізація.
3. На стор. 105 дисертації автор вказує, що розроблені ним органічні світловипромінювальні структури володіють вищою ефективністю емісії у порівнянні із подібними структурами, але самого порівняння не представлено.
4. На стор. 119 дисертації представлені спектри залежності інтенсивності оптичного пропускання полімер-диспергованого рідкокристалічного термоіндикатора від температури та вологості і одночасно запропоновано його використання для вимірювання вологості. Аргументи на користь того, що температура не впливатиме на покази сенсора вологості не переконливі.
5. Для кращого порівняння рис. 5.12 *a* і 5.12 *b* варто було б сумістити, і на одному рисунку розташувати спектри гліцерину та його сумішей із вуглецевими нанотрубками.
6. Не зовсім вдалий вираз «Експеримент підтверджується експериментальними дослідженнями ...» на стор. 120 дисертації.
7. Дисертаційна робота Турика П. М. написана грамотно і в доступному стилі. До недоліків можна віднести поодинокі стилістичні огріхи та опіски.

Однак ці зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації та не применшують її наукової та практичної цінності.

Результати досліджень можуть стати рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях дисертанта. Дисертація є завершеною працею, в якій отримані нові наукові результати, важливі для розвитку органічної електроніки. Ознайомлення з нею дає змогу повністю зрозуміти проблематику теми та основні шляхи її вирішення.

Все сказане вище дозволяє мені зробити загальний висновок, що дисертаційна робота на тему «Органічні світловипромінювальні наноструктури з довготривалою флуоресценцією для оптичних сенсорів» має значний науковий інтерес, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Турик Павло Михайлович заслуговує присвоєння йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін і контролю якості продукції
Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С. З. Гжицького



Б. Р. Ціж

Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського
національного університету
ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького



Н. А. Конопленко