

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу 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

Робота Турика Павла Михайловича присвячена **актуальній** темі-створенню та дослідженню світловипромінювальних структур для джерел випромінювання та сенсорів і вивчення механізмів їх функціонування. Вирішення проблеми створення ефективних органічних світловипромінювальних структур розглядається на основі термічно активованої затриманої флуоресценції (ТАЗФ).

Про **актуальність** роботи свідчить її зв'язок з державною науковою програмою у рамках держбюджетної теми «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі», (номер держреєстрації 0116U004141) та міжнародним проектом FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів» (7-ма Рамкова угода).

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 249 найменувань .

У **вступі** наведено всі необхідні формальні.

У **першому** розділі детально подаються літературні відомості про сучасний стан проблеми у досліджуваній темі. Описано унікальну можливість інтегрувати світловипромінювальні структури у сенсорні технології, використовуючи одну чи дві платформи. Описано умови та структура в системі гість- господар для ефективної люмінесценції при наявності електричного збудження. Детально розглянуто механізм ТАЗФ, надано структури молекул та умови (співвідношення між енергіями тощо) при яких матеріали можуть бути використані як світловипромінювальні структури. Сформульовано правила для конструювання ТАЗФ емітерів та основні задачі дослідження.

У **другому** розділі обґрунтовано вибір матеріалів для досліджень, наведено структури виготовлених для дослідження зразків та методику проведення експериментів. Відомо, що для створення ефективних світловипромінювальних

структур необхідно отримати відомості про енергії HOMO-LUMO рівнів, рухливість носіїв заряду, енергетична відстань між синглетним та триплетним рівнями, ефективності флуоресценції та\ або фосфоресценції, стабільність структури тощо. Саме цим методам, структурам різних матеріалів господаря на основі карбазолу та індолу, а також можливості використання цирконату барію в гібридних орґано-неорґанічних світловодах присвячений другий розділ. Останнє, як стверджують автори, може привести до високої ефективності в передачі енергії за фьорстеровським механізмом (до 50%).

У **третьому** розділі подано результати досліджень нових синтезованих матеріалів на основі карбазолу та індолу та розраховано фосфоресцентні властивості освітлювальних структур на їх основі. Оцінена ширина забороненої зони, яка виявилась для всіх матеріалів-господарів рівною 3.53 eV, Стоксів зсув склав 24 нм, положення піків флуоресценції розчинів матеріалів-господарів були ідентичними. Виготовлено плівки з цих матеріалів та доведено їхню стабільність за допомогою циклічної вольтамперометрії. Показано, що потенціал іонізації матеріалів-господарів ($\approx 5,7$ eV) близький до HOMO рівня синього фосфоресцентного емітера FIrpic, що було запропоновано використати як гість для створення світловипромінювальної структури. Були виготовлені нові структури для покращення параметрів, що дало змогу знизити енергетичні бар'єри, зменшити напруги увімкнення (2,4В і 2,7В при 1 кд/м^2), при цьому зовнішня квантова ефективність була 18 % та 14,8% , відповідно.

Четвертий розділ присвячений вивченню синіх ексиплексних освітлювальних структур на основі похідних карбазолу в плечах та 1,3,5-триазину в ядрі молекули. В якості донора для перевірки ексиплексних властивостей було взято карбазольний матеріал з найвищим квантовим виходом 3CzNC та було використано відомі акцептори Bphen та TPBi. Матеріали 3CzNC:BPhen та 3CzNC:TPBi 3CzNC показали наявність фотолюмінесценції на 503 та 515 нм, що знаходиться відносно далеко від флуоресценції використаних молекул. Кінетика фотолюмінесценції вказує на можливість утворення ексиплексів. Сформовані структури показали випромінювання в області від 400 нм до 600 нм та характеризувались високою яскравістю порядку $13000-18000 \text{ кд/м}^2$.

У **п'ятому** розділі досліджуються емісійні властивості плівок цирконату барію та освітлювального елемента з композиту на його основі. Спочатку методом АСМ досліджували поверхню плівок , потім цирконат барію поєднали

з похідною карбазолу – ТСТА і (Vphen) і почали їх досліджувати та визначати характеристики отриманого гібридного матеріалу. В результаті отримали сенсор на оксид азоту в діапазоні концентрацій 0-100 мг\м³.

У цілому робота виконана на високому науковому рівні на базі існуючих на кафедрі «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» ґрунтовних розробок з застосуванням складної дослідницької апаратури та свідчить про високий фаховий рівень здобувача. Основні результати є **новими** і вперше отриманими. Матеріали опубліковані в міжнародних журналах та доповідались на міжнародних конференціях.

Всі наукові положення та висновки є **обґрунтованими** завдяки повноті отриманих експериментальних та розрахункових даних та порівнянню з результатами інших досліджень.

Достовірність результатів не викликає сумніву оскільки вони отримані з використанням надійних експериментальних методик, ретельно оброблені та проаналізовані.

Текст дисертації та автореферат добре написані, гарно проілюстровані. **Автореферат** вірно відображає зміст дисертації. Основні результати, що наведено у роботі, вчасно і повністю опубліковано в 5 статтях у фахових вітчизняних та міжнародних журналах, 4 з яких індексуються базою даних Scopus, та 7 тезах доповідей. Робота пройшла **апробацію** на міжнародних наукових конференціях та захищена патентом України на корисні моделі.

Разом з тим, робота не позбавлена деяких **недоліків**:

1. Бажано в роботі використовувати правильні фізичні терміни або правильно перекладати відповідні англійські, наприклад, «**thermally activated delayed fluorescence (TADF)**» перекладається як «термоактивована затримана флуоресценція (ТАЗФ)», відповідно, це впливає на розуміння фізичного змісту процесу. Неточно дано визначення наноструктур - там не вистачає додатку- в одному з просторових напрямків (стор.49), не має «знормованої» інтенсивності або поглинання (стор.10 автореферату, стор. 98 – дисертації, рис.4.4) не існує довшої довжини хвилі (стор.10 автореферату), слово «умірний» (стор. 10 автореферату, стор.4, 5, 86, 100, 124) треба замінити на співмірний; «енергійно» близьку (стор.66) замінити на «енергетично близьку», «Ферстер» на «Фьорстер» (3, 13, 36 дисертації тощо), крива спаду на кінетику (стор.10, 11

автореферату, стор.85 дисертації, «стоксів зсув» а не «стоксове зміщення» (стор.8 автореферату, стор.3, 93 дисертації); нанотрубки слід називати одностінними, а не одностінковими, с. 120, 123 дисертації, «структурного розкиду» частинок не існує (стор.14 автореферату) тощо.

2. Okремо про плазмонний резонанс. Все що написано в останньому абзаці стор.73 – це некоректний переклад з англійської. Плазмонним резонансом підсилити люмінесценцію дуже непросто і часто це десятки процентів, в дуже окремих випадках це рази – і не більше десяти, причому плазмони можуть не бути причиною. Набагато легше загасити люмінесценцію, включивши додатковий температурний канал релаксації. Про реальні умови, при яких автор хоче підсилити чутливість оптичного сенсора не згадується, форма частинки у вигляді еліпсоїда може забезпечити тільки частотне положення резонансу.

І дуже хочеться дізнатись в яку «оману» може ввести термін визначення плазмону (стор.74).

3. Твердження про те, що «при збільшенні міжмолекулярної відстані R в діапазоні від 3,1 до 10 Å спостерігається різке збільшення константи швидкості та ефективності передачі енергії (табл. 2.1) (стор.69)» мабуть помилкове або потребує пояснення.

4. Зареєстровані автором спектри комбінаційного розсіяння (с.112) не вказують на те, чи був карбонізований матеріал через наявність сильного люмінесцентного фону та можливий збіг положень ліній молекул та структур вуглецю. Для доведення цього твердження потрібні додаткові експериментальні дослідження. Тому даний висновок не можна вважати обґрунтованим. Однак можна припустити про наявність вуглецю в структурі через зменшення люмінесцентного фону. Додатково - факт взаємодії не доводиться по наявності ліній 2-х матеріалів, бо це може бути просте адитивне складання, а не взаємодія.

5. Погоджуюсь з твердженням про зростання ефективності в оптичних сенсорах (с.123) при наявності нанотрубок, однак плазмони не мають до цього відношення, оскільки плазмони у вуглецевих структурах знаходяться в ультрафіолетовій та терагерцовій області, а не у видимій (див. роботу G. I. Dovbeshko, V. R. Romanyuk, D. V. Pidgirnyi, V. V. Cherepanov, E. O. Andreev, V. M. Levin, P. P. Kuzhir, T. Kaplas, Yu. P. Svirko. Optical properties of pyrolytic carbon films versus graphite and graphene. Nanoscale Res. Lett., 10, 234 (2015) та посилання в ній).

6. Логіка послідовності дій та експериментів в 5 розділі потребує нового опису.

7. Граматичні помилки в слові «фосфоресценція» та «форсфоресцентна домішка» недопустимі- стор. 10, 11, автореферату, стор.87 дисертації. «вуглецевий» (від вуглець) написано неправильно, стор.24,120,121,123, 125 дисертації, та стор.4. 13, 16 автореферату, слово «експериментальні» навіть не вимовляється с. 120 дисертації.

8. Не вказано у переліку тем роки їхнього виконання - стор. 2 автореферату, стор.20 дисертації

Але наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи у цілому. Дисертаційна робота є Турика Павла Михайловича «Органічні світловипромінювальні наноструктури з довготривалою флуоресценцією для оптичних сенсорів» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності вирішують науково-технічну проблему створення унікальних нових матеріалів для органічних світловипромінювальних структур.

За обсягом проведених досліджень, якістю, новизною і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота Турика Павла Михайловича повністю задовольняє вимогам ДАК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.

провідний науковий співробітник
відділу фізики біологічних систем
Інституту фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор,



Г.І. Довбешко

Підпис проф. Довбешко Г.І. засвідчую:



ВІРНО
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
ІФ НАН УКРАЇНИ
В.С.МАНЖАРА

