

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Манышиной Алины Анвяровны на диссертацию  
Мирошниченко Анны Сергеевны

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛИКОНОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИБКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДНЫХ УСТРОЙСТВ,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Мирошниченко Анны Сергеевны посвящена разработке новых силиконовых материалов, перспективных для создания гибких неорганических светодиодных устройств. Исследования в этой области чрезвычайно востребованы для создания гибких дисплеев, RGB-экранов и носимой оптоэлектроники нового типа. В работе развивается два подхода к решению указанной проблемы – создание гибких светоизлучающих диодов на основе массивов нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых соединений AZB5 в матрице функционализированных силиконовых материалов и разработка гибких металлополимерных комплексов на основе координационных соединений лантаноидов в качестве фотолюминофоров для неорганических светодиодов из ННК.

Создание гибких дисплеев является одним из ключевых трендов развития современной оптоэлектроники. Значительный прогресс в данной области, безусловно, подтверждает и перспективность такой концепции, и значимость преодоления имеющихся технологических проблем. В связи с этим, чрезвычайно востребованы оригинальные научные подходы для обеспечения эффективности, стабильности работы и масштабируемости производства гибких оптоэлектронных устройств. Таким образом, решаемые диссертантом в работе задачи являются, безусловно, **актуальными**.

Объектами исследования являются важные компоненты устройств гибкой электроники – поддерживающие матрицы на основе фенилэтил-функционализированных силиконовых резин и светоизлучающие слои на основе люминесцентных металлополимерных комплексов – бипиридиндикарбоксамид-co- полидиметилсилоксанов с  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ . Эффективность разработанных в диссертации объектов демонстрируется в составе сложных многокомпонентных структур – (i) гибких светодиодов, в которых разработанные полимерные матрицы обеспечивают требуемые оптические и механические свойства, а включения ННК играют роль распределенного электрода для светоизлучающего перовскитного слоя; (ii) металлополимерные комплексы – в качестве фотолюминесцентного слоя в составе гибкого УФ-светодиода на основе ННК

GaN/AlGaN. Следует отметить, что демонстрация функциональных свойств таких многокомпонентных структур требует от исследователя выполнения большого объема работ по оптимизации не только разрабатываемого компонента, но и способов его интеграции в общую структуру. В результате выполнения исследований диссертанту удалось продемонстрировать примеры реализации гибких неорганических светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5 соединений, а также самозаживляемых фотолюминофорных покрытий с возможностью изменения цвета люминесценции для гибких светодиодов на основе массивов GaN/AlGaN ННК. Таким образом, **практическая значимость** представленной работы не вызывает сомнений.

**Научная новизна диссертации** Мирошниченко А.С. определяется следующими факторами – разработкой силиконовых резин, характеризующихся в 2 раза уменьшенной адгезией к Si подложке по сравнению с коммерчески доступным Sylgard 184, а также улучшенными механическими свойствами – пределом прочности при растяжении, относительным удлинением при разрыве, высоким значением модуля Юнга. Также впервые получены люминесцирующие полисилоксаны Eu-Viру-ПДМС и Tb-Viру-ПДМС обладающие свойством самозалечивания при температуре 100 °С и возможностью настройки цвета фотолюминесценции от зеленого к красному через промежуточные желтый и оранжевый путем наложения друг на друга тонких пленок МПК различного состава.

Отдельно хочу отметить комплексность подхода к решению поставленных задач. В работе представлены не только разнообразные синтетические подходы, но и широчайший перечень методик характеристики полученных объектов. Экспериментальная часть диссертации (глава 3) представлена подробно, **достоверность** представленных **результатов** не вызывает сомнения.

Диссертационная работа изложена на 121 странице, содержит 6 таблиц, 54 рисунка и 129 ссылок на литературу. Структура диссертации традиционная, состоит из введения, внимательного обзора современной литературы и трендов в области гибкой оптоэлектроники, обсуждения результатов, экспериментальной части, а также, выводов. Логика представления материалов не вызывает нареканий. Автор последовательно обсуждает получение стирол- и метилметакрилат-содержащих силиконовых резин, их оптические, адгезионные и инкапсулирующие свойства, изучает механические и термические характеристики, а также демонстрирует применение в качестве инкапсулирующей поддерживающей матрицы для гибких неорганических светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5. Раздел, посвященный металлополимерным комплексам на основе бипиридиндикарбоксамид-со-полидиметилсилоксанов и редкоземельных ионов,

также последовательно описывает все стадии получения, структурной характеристики, изучения функциональных свойств и апробации в качестве фотоизлучающего слоя в составе гибкого УФ светодиода.

Диссертация написана хорошим научным языком, практически без орфографических ошибок и опечаток. Заключение и выводы, сделанные автором, соответствуют содержанию диссертации. В работе четко прописан объем выполненных автором исследований и его личный вклад. Работа прошла хорошую апробацию – по результатам работы опубликовано 4 статьи индексируемых в базах данных WoS и Scopus, из них три в журналах первой четверти (Q1), а также представлены в виде 3 устных и 1 стендового докладов на международных и всероссийских конференциях.

Мирошниченко А.С. выполнила впечатляющий объем разноплановой экспериментальной работы, провела обстоятельный анализ полученных результатов, однозначно продемонстрировала их достоверность, а также научную и практическую значимость. Содержание диссертации полностью соответствует научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Как к любой большой научной работе есть вопросы и замечания, не умаляющие ее значимость:

#### **Вопросы**

- В рамках диссертации решалась задача уменьшения адгезии резин к Si, что необходимо для облегчения отделения мембраны с ННК от ростовой подложки и создания эффективных оптоэлектронных устройств большой площади (более 3 кв. дюйма).

В работе анонсируются силиконовые резины SSP25 и MSP25, которые обладает в 2 раза меньшей адгезией к ростовой подложке относительно коммерческого продукта Sylgard 184. Позволило ли это получить образцы мембран с ННК большой площади, например, более 3 кв. дюйма?

- Как указывается в работе, прочность полимерной матрицы с инкапсулированными ННК значительно зависит от параметров ННК на ростовой подложке – длина и плотность их расположения. Каковы были параметры (в частности плотность расположения на подложке) ННК при инкапсулировании массивов ННК фосфида галлия (GaP) (раздел 2.1.3)? Возможно ли сравнение по этому параметру с известными аналогами с точки зрения оценки преимущества предлагаемых в работе материалов?

- Указано что, «в отличии от перовскитных светодиодов со стандартной архитектурой использование мембран SSP25/n-GaP ННК в качестве распределенного электрода позволяет увеличить толщину слоя перовскита (стандартная толщина перовскитного

слоя 400–500 нм). Это потенциально приводит к увеличению объема светоизлучающего материала и, следовательно, интенсивности светового излучения без увеличения рекомбинационных потерь». Таким образом использование мембран  $\text{SSP25/n-GaP}$  НК должно обеспечивать значимое преимущество. Какую по итогу толщину перовскитного слоя удалось получить в работе для продемонстрированных светодиодов с архитектурой  $\text{SSP25/GaP НК/CsPbBr}_3/\text{OУНТ}$ ? Оптимизировался ли этот параметр? Возможно ли проанализировать преимущества продемонстрированных светодиодов по сравнению со стандартными перовскитными светодиодами за счет увеличенной толщины слоя?

### Замечания

- В работе указано, что «Ть–Виру–ПДМС5000 и Ть–Виру– ПДМС25000 демонстрируют значения квантовых выходов 18.5% и 11.0%, что выше значений аналогичных европий-содержащих МПК – 10.5% и 7.0% для Eu–Виру–ПДМС5000 и Eu–Виру– ПДМС25000, соответственно». Сравнение квантовых выходов разных ионов неинформативно.

- В разделе 2.1.7 описывается создание гибкого светодиода на основе  $\text{SSP25/n-GaP}$  НК/ $\text{CsPbBr}_3/\text{OУНТ}$ , где слой инкапсулированных GaP НК должен обеспечивать электрический контакт со светоизлучающим перовскитным слоем. Однако вставка СЭМ на рис 27 дает ощущение очень плохого контакта вследствие буквально 2 НК, достигающих перовскитного слоя в представленной области. Просьба прокомментировать рисунок.

Представленные вопросы и замечания не затрагивают основные результаты и выводы работы.

Диссертация Мирошниченко Анны Сергеевны на тему: «Разработка и исследование функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных устройств» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Мирошниченко Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета  
Д.х.н. профессор  
Институт химии СПбГУ

04.06.2024



Маньшина Алина Анвяровна

