

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Смирнова А.Г. на диссертацию **Мирошниченко Анны Сергеевны** «Разработка и исследование функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных устройств», предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения

### **1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите**

Диссертация Мирошниченко А.С. соответствует специальности 1.4.7 – «высокомолекулярные соединения» и отрасли «химические науки», так как в ней решаются актуальные задачи разработки, синтеза и исследования функциональных силиконовых материалов с целью их применения в гибких неорганических светоизлучающих устройствах на основе массивов нитевидных нанокристаллов  $A_3B_5$  или перовскитных слоев.

Основные научные результаты соответствуют следующим пунктам, описывающим область исследований по рассматриваемой специальности:

- Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров.
- Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.
- Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.
- Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации.
- Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

### **2. Актуальность темы диссертации**

С учетом интенсивного развития электронных технологий, в том числе приборов и устройств так называемой «гибкой» оптоэлектроники, расширения областей их применения разработка новых научно обоснованных подходов решения существующих проблем актуальна и экономически значима.

Хорошо известно, что одним из перспективных направлений развития оптоэлектроники является разработка новых классов гибких приборов, и, в частности, светодиодов, лишённых недостатков, присущих современным OLED (Organic Light Emitting Diode) и AMOLED (Active-Matrix Organic Light

Emitting Diode) технологиям, таких как потеря яркости вследствие деградации пикселей синего цвета и сложной многослойной архитектуры. Возможной альтернативой OLED материалам являются неорганические полупроводниковые материалы – свинец-галогенидные перовскиты состава  $\text{CsPbX}_3$  (где  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ ) и нитевидные нанокристаллы полупроводниковых соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$  с высоким аспектным отношением длины к диаметру, что определяет их особые механические свойства. Полностью гибкие светодиоды могут быть получены инкапсулированием массива нитевидных нано-кристаллов в оптически прозрачную, прочную и эластичную полимерную матрицу с последующим отделением от ростовой подложки и нанесением гибких прозрачных электрических контактов. Считается, что полисилоксаны являются одними из наиболее перспективных материалов для формирования инкапсулирующей матрицы, так как их основная цепь состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, благодаря чему они обладают высокой гибкостью. Кроме того, они обладают высокой оптической прозрачностью в УФ- и видимом спектральном диапазоне.

На основании проведенного анализа оптических, морфологических, механических и функциональных свойств как стандартных, так и модифицированных полисилоксанов и способов их синтеза, Мирошниченко А.С. четко сформулировала задачи, которые надо было решить для достижения поставленной в работе цели.

### **3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту**

Все результаты и положения, выносимые на защиту, актуальны, обладают научной новизной и практической значимостью. К их числу следует отнести следующие:

- впервые синтезированы и комплексно исследованы фенилэтил- и 2-метил-3-метокси-3-оксопропил силиконовые резины, обладающие уменьшенной адгезией к кремнию, что обеспечивает возможность отделять тонкие мембраны с инкапсулированными нитевидными нанокристаллами от кремневой ростовой подложки;
- установлено, что комбинация полупроводниковых нитевидных нанокристаллов  $\text{A}_3\text{B}_5$  с заданным типом проводимости и фотолюминесцирующих перовскитных  $\text{CsPbBr}_3$  тонкопленочных слоев позволяет создавать эластичные и относительно нетрудоемкие в изготовлении гибкие RGB-светодиоды;
- впервые предложено использование гибких фотолюминофоров, обладающих свойствами оптической конверсии УФ-излучения в другие цвета в полноцветных светодиодах на основе нитевидных нанокристаллов  $\text{A}_3\text{B}_5$ . При таком подходе итоговый цвет люминесценции светодиодной структуры определяется не материалом активной области, а цветом силоксановой пленки. Это существенно облегчает процесс разработки полноцветных светодиодов, т.к. химический синтез силиконовых материалов существенно проще эпитаксиальных методов, используемых для роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов  $\text{A}_3\text{B}_5$ ;
- разработаны методики синтеза и исследования металлополимерных комплексов, в которых в качестве центрального звена выступают ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и

$\text{Eu}^{3+}$ , а в качестве полимерного лиганда - 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-со-полидиметил-силоксаны ( $\text{Eu-ViPy-ПДМС}$  и  $\text{Tb-ViPy-ПДМС}$ ), обладающих высокими значениями квантового выхода фотолюминесценции ( $>10\%$ ), а также гибкостью, эластичностью, прозрачностью в видимом спектральном диапазоне, стабильностью при длительной эксплуатации;

- установлено уникальное свойство самозалечивания лантанид-содержащих металлополимерных комплексов на основе сополисилоксанов, то есть способность восстанавливать свою структуру и исходные характеристики после механических повреждений, что потенциально позволяет продлить время службы гибких светодиодов, использующих такие фотолуминофоры.

#### **4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Диссертация Мирошниченко А.С. выполнена на современном научно-техническом и методическом уровне с использованием комплекса независимых методов исследования, взаимодополняющих друг друга.

Обоснованность и достоверность основных результатов, научных положений и выводов представленной диссертации не вызывает сомнений. Они определяются корректным применением известных методов исследования, количественным и качественным соответствием полученных Мирошниченко А.С. результатов с опубликованными данными других авторов, апробированием основных результатов проведенных исследований на международных научно-технических конференциях различного уровня, а также их практической реализацией.

#### **5. Научная и практическая значимость результатов диссертации**

По моему мнению, особый интерес с точки зрения научной и практической значимости представляют следующие результаты;

- синтезированы и детально исследованы силиконовые резины с 25 и 50 мол.% содержанием фенилэтильных или 2-метил-3-метокси-3-оксопропильных групп: ССР25, ССР50 и МСР25, соответственно, обладающие уменьшенной адгезией к кремниевой подложке. Функционализированные силиконовые резины демонстрируют относительно высокие значения предела прочности при растяжении ( $\sigma$ ) вплоть до 1.5 МПа (ССР25) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) до 130% (ССР50), обладают уменьшенной примерно в 2 раза адгезией к кремниевой подложке и высоким по сравнению с импортным материалом Sylgard 184 значением модуля Юнга ( $E = 3.4$  МПа для ССР25), что позволяет отделять тонкие мембраны на их основе толщиной всего 3–4 мкм с инкапсулированными массивами нитевидных нанокристаллов  $\text{A}_3\text{B}_5$  без повреждения мембраны;

- впервые разработан и исследован гибкий стабильный на воздухе пероскитный светодиод с архитектурой ССР25/нитевидные нанокристаллы  $n\text{-GaP/CsPbBr}_3$ /прозрачный электрод, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра с длиной волны излучения 538 нм при рабочем напряжении 5 В. При этом массив нитевидных нанокристаллов GaP, инкапсулированный в полимерный слой и объединенный со слоем из одностенных углеродных нанотрубок, выступает в качестве гибкого распределенного элект-

трода к перовскитному слою. Подобная структура продемонстрировала работоспособность после 30 циклов на изгиб;

- изготовлены и исследованы люминесцирующие полисилоксаны Eu–Vіru–ПДМС и Tb–Vіru–ПДМС, в которых в качестве центрального звена выступают ионы Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, а в качестве полимерного лиганда – 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-со-полидиметилсилоксаны (M<sub>n</sub> = 5000 и 25000). Установлено, что Eu–Vіru–ПДМС и Tb–Vіru–ПДМС обладают свойством самозалечивания при температуре 100 °С (в случае Eu–Vіru–ПДМС с молекулярной массой полисилоксанового фрагмента M<sub>n</sub> = 25000 эффективность самозалечивания составляет 90%);

- установлено, что металлополимерные комплексы с меньшей молекулярной массой полисилоксанового фрагмента (M<sub>n</sub> = 5000) и более высоким содержанием лантаноида (3.9 масс.%) демонстрируют более высокие значения квантового выхода фотолюминесценции по сравнению с металлополимерными комплексами с M<sub>n</sub> = 25000 и содержанием лантаноида, равным 0.4%, а именно 18.5% и 11.0% в случае Tb–Vіru–ПДМС, а также 10.5% и 7.0% в случае Eu–Vіru–ПДМС соответственно;

- установлено, что за счет относительной узости полос спектров излучения металлополимерных комплексов можно осуществлять настройку цвета фотолюминесценции от зеленого к красному через промежуточные желтый и оранжевый цвета путем наложения друг на друга тонких пленок различного состава;

- продемонстрирована работоспособность разработанных металлополимерных комплексов при объединении мембран с гибкими источниками УФ излучения на основе AlGaN/GaN с множественными «ямами» в геометрии «ядро-оболочка».

С практической точки зрения, исследованные в диссертационной работе прозрачные стирол-содержащие силиконовые резины с молярным содержанием фенилэтил-замещенных звеньев 25% (ССР25) можно использовать в качестве гибкой поддерживающей матрицы для массивов нитевидных нанокристаллов при создании полностью гибких, неорганических светоизлучающих устройств различной архитектуры. Предложенная в работе архитектура ССР25/ННК n-GaP/CsPbBr<sub>3</sub>/ОУНТ позволяет формировать полностью гибкие светодиоды с электролюминесценцией в зеленом спектральном диапазоне.

Люминесцирующие металлополимерные комплексы, обладающие относительно высоким квантовым выходом фотолюминесценции и свойством самозалечивания, могут быть использованы в качестве фотолюминесцентных покрытий для гибких ультрафиолетовых светодиодов, а также самозалечивающихся защитных покрытий для экранов смартфонов, планшетов, ноутбуков, «умных» часов и др.

## **6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

По основным положениям и результатам выполненных исследований опубликовано четыре научные статьи, индексируемых в базах данных WoS и Scopus. из которых три - в зарубежных журналах высшей категории:

1. Miroshnichenko A.S. and al./Flexible perovskite CsPbBr<sub>3</sub> light emitting devices integrated with GaP nanowire arrays in highly transparent and durable functionalized silicones // ACS Journal of Physical Chemistry Letters - 2021. - № 12 (39). – С. 9672–9676;
2. Miroshnichenko A.S. and al./Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for lightemitting devices //ACS Applied Polymer Materials - 2022. – № 4 (4). – С. 2683–2690;
3. Miroshnichenko A.S. and al. / Structural features of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>-bipyridinedicarboxamide complexes//MDPI Polymers - 2022. – № 14 (24). – С. 5540.

Кроме того, результаты исследований были представлены в виде 3 устных и 1 стендового докладов на международных и всероссийских конференциях: International workshop and school nanostructures for photonics 2021 (Санкт-Петербург, 2021), XI Конгресс молодых ученых (Санкт-Петербург, 2022), 9<sup>th</sup> International school and conference on optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures (Санкт-Петербург, 2022), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2022).

Опубликованные научные работы Мирошниченко А.С. датированы 2018–2023 годами.

## **7. Оформление диссертации**

Диссертационная работа Мирошниченко А.С. изложена на 121 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (литературного обзора, описания полученных результатов и их обсуждения, экспериментальной части), заключения, списка литературы, включающего 129 наименований. Диссертация включает 6 таблиц и 54 рисунка.

Диссертационная работа Мирошниченко А.С. оформлена в соответствии с основными требованиями, установленными Приказом № 11181/1 от 19.11.2021 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Следует особо отметить высокое качество представления графического материала, а также практически отсутствие стилистических погрешностей при изложении текстового материала.

## **8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Качество изложения материала диссертации, логичность сделанных в работе выводов, высокий научный уровень публикаций, в которых содержатся основные результаты диссертационной работы, применение различных современных методик исследования свидетельствуют о высоком уровне научной квалификации ее автора - Мирошниченко А.С., которая, несомненно, соответствует ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.

## **9. Замечания по диссертации**

В качестве замечаний и пожеланий необходимо отметить следующие:

1. В тексте диссертации я не нашел ответа на вопрос - какой диапазон разброса по высоте используемых нитевидных нанокристаллов? И какая их

часть оказывается полностью погруженной в инкапсулирующую полимерную матрицу?

2. Какова величина квантового выхода используемого в работе УФ светодиода на основе AlGaIn/GaN нитевидных нанокристаллов?

3. В работе показано, что с ростом длины цепи люминесцирующих полисилоксанов их квантовый выход уменьшается. Как это можно объяснить?

4. По моему мнению имеет смысл оценить возможность широко-масштабного синтеза разработанных полисилоксанов и рассмотреть вопросы воспроизводимости процесса синтеза.

5. В первом положении, выносимом на защиту, утверждается, что “...использование ССР25 в качестве гибкой поддерживающей матрицы обеспечивает перенос вертикально ориентированных массивов полупроводниковых ННК n-GaP в силиконовую мембрану и позволяет формировать мембраны n-GaP ННК/ССР25 толщиной 4 мкм”.

А для других толщин оно не работает?

6. Что означает фраза “стабильный на воздухе перовскитный светодиод”?

Следует отметить, что указанные вопросы и замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и результатов работы, которые основаны на тщательно выверенных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. При этом опубликованные работы отражают основное содержание работы.

## 10. Заключение

Считаю, что в целом диссертационная работа Мирошниченко А.С. «Разработка и исследование функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных устройств» представляет собой самостоятельно выполненное завершённое научное исследование, выполненное на высоком научно-техническом уровне, соответствует основным требованиям, установленным Приказом № 11181/1 от 19.11.2021 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения за новые научно-обоснованные результаты, включающие:

- разработанный и исследованный впервые гибкий светодиод с архитектурой ССР25/n-GaP ННК CsPbBr<sub>3</sub>/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (538 нм) при рабочем напряжении 5 В, способный сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгиба/релаксации;

- экспериментально установлено, что замещение Si-H групп на фенилэтильные- или 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные группы в полисилоксанах ССР25 и МСР25 способствует уменьшению адгезии к ростовой кремниевой подложке, а использование ССР25 в качестве гибкой поддерживающей матрицы обеспечивает перенос вертикально ориентированных массивов полупроводниковых нитевидных нанокристаллов n-GaP в силиконовую мембрану и

позволяет формировать мембраны n-GaP нитевидных нанокристаллов / ССР25 толщиной 4 мкм;

- проведен синтез и детальное исследование новых люминесцирующих самозалечивающихся металлополимерных комплексов по реакции комплексообразования, в которых в качестве центрального звена выступают ионы  $Tb^{3+}$  или  $Eu^{3+}$ , а в качестве полимерных лигандов - 2,2-бипридин-6,6'-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксаны, полученные по реакции поликонденсации. Синтезированные  $Eu-Viру-ПДМС$  и  $Tb-Viру-ПДМС$  обладают фотолюминесценцией зеленого и красного цвета соответственно. Подбор оптимальной молекулярной массы ( $Mn = 5000$ ) и содержания лантаноида (~3 масс.%) позволяет увеличить квантовый выход фотолюминесценции на уровень более 10% для  $Eu-Viру-ПДМС$  и 18% - для  $Tb-Viру-ПДМС$ . При этом можно варьировать цвет фотолюминесценции металлополимерных комплексов от зеленого к красному, через промежуточные желтый и оранжевый цвета путем наложения указанных пленок друг на друга и формирования монолитной структуры путем нагрева до 100°C;

- проведена апробация разработанных металлополимерных комплексов  $Eu-Viру-ПДМС$  и  $Tb-Viру-ПДМС$  в качестве фотолюминесцентных слоев для гибкого УФ-светодиода (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184/ОУНТ;

- показана возможность практического использования разработанных металлополимерных комплексов в качестве самозалечивающихся защитных покрытий для экранов смартфонов, планшетов, ноутбуков и «умных» часов, а также люминесцентных слоев в гибких дисплеях и светоизлучающих устройствах на основе массивов нитевидных нанокристаллов.

Заведующий научно-исследовательской лабораторией  
«Устройства обработки и отображения информации»  
учреждения образования «Белорусский государствен-  
ный университет информатики и радиоэлектроники»  
доктор технических наук, профессор



А.Г. Смирнов

