

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Цветкова Николая Викторовича на диссертацию Мирошниченко Анны Сергеевны на тему «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.

Одной из важнейших задач, связанных с эффективным развитием оптоэлектроники, является разработка и усовершенствование гибких дисплеев. Такие устройства должны сочетать в себе как высокую стабильность к механическим, термическим и химически воздействиям, так и требуемые функциональные характеристики. При этом, перспективность их использования в коммерческих целях, напрямую связана с простотой их производства на всех этапах технологической цепочки. Существуют различные способы решения этих задач, однако на данный момент, все они не лишены ряда недостатков. Одним из классов неорганических материалов перспективных при создании гибких экранов, обладающих высокой стабильностью, являются нитевидные нанокристаллы (ННК) A3B5 полупроводниковых соединений.

Полностью гибкие светодиоды могут быть получены путем инкапсуляции нанокристаллов в полимерную матрицу с последующим отделением от жесткой ростовой подложки и нанесением гибких электрических контактов. Очевидно, что помимо механической прочности, материал полимерной матрицы должен достаточно легко отделяться от подложки. Это представляет собой отдельную задачу, важную для последующего развития технологического процесса.

Не менее важной задачей при разработке гибких RGB-дисплеев является внедрение гибких фотоломинофоров. Перспективной методикой их создания являются гибкие металлополимерные комплексы (МПК) на основе координационных соединений лантаноидов, которые отличаются высоким квантовым выходом и узкими спектральными линиями фотолуминесценции. Использование лантанид-содержащих комплексов полисилоксанов может также придать фотоломинофору гибкость, эластичность и стабильность при длительной эксплуатации, а также обеспечить им эффект «самовосстановления».

Таким образом, диссертационная работа А.С. Мирошниченко посвящена исследованиям в двух органично связанных между собой направлениях: 1) получению силиконовых материалов с уменьшенной адгезией к ростовой Si подложке путем модификации полисилоксанов за счет введения различных функциональных групп; 2) получение металлополимерных комплексов на основе силоксанов и лантаноидов и их апробация в качестве фотоломинофоров для неорганических светодиодов.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, описания полученных результатов и их обсуждения, детального описания используемых методов, благодарностей и списка литературы, включающего 129 ссылки. Материалы диссертации изложены на 121 страницах машинописного текста и содержат 54 рисунков и 6 таблиц. Диссертантом вынесено на защиту 5 положений.

Первая глава представляет собой обширный литературный обзор по тематике, имеющей непосредственное отношение к выполненному автором исследованию. В частности, подробно рассмотрены свойства полисилоксанов, критически важные для их применения в оптоэлектронике. Детально описаны морфология и адгезионные свойства силиконовых материалов, приведены схемы изготовления светодиодов на основе нанокристаллов, инкапсулированных в полимерную матрицу. Детально описаны механические характеристики и принципы «самозалечивания» для силиконовых материалов. Особое внимание в первой главе уделяется люминесцентным характеристикам силиконовых материалов. Материал этой главы изложен грамотно, хорошо иллюстрирован, и логично подводит к содержанию второй главы диссертации.

Вторая глава диссертации – основная. В ней изложены полученные автором результаты и дано их всестороннее обсуждение. Из наиболее значимых результатов, которые представлены автором во второй главе диссертации, отмечу следующие. Установлено, что синтезированные в работе силиконовые резины ССР25 и МСР25 обладают однородной морфологией и являются оптически прозрачными в УФ - и видимой областях спектра. Значения адгезии к ростовой кремниевой подложке для ССР25 и МСР25, примерно в два раза ниже, чем в случае коммерчески доступного Sylgard 184. Обнаружено, что ССР25 и МСР25 позволяют полностью инкапсулировать ННК благодаря своим плёнкообразующими свойствам. Впервые создан гибкий светодиод с новой архитектурой ССР25/n-GaP ННК CsPbBr₃/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (538 нм) при рабочем напряжении 5 В. Полученный светодиод способен сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгиба/релаксации.

Синтезированы металлополимерные комплексы на основе полидиметилсилоксанов и лантаноидов (Tb^{3+} и Eu^{3+}). Установлено, что они обладают свойством неавтономного самозалечивания (эффективность самозалечивания равна 90% при 100 °С). Показана возможность регулирования цвета фотолюминесценции путем наложения тонких пленок (толщиной 100 мкм), содержащих разные лантаноиды. Показано, что пленки могут быть преобразованы в монолитные системы путем нагрева и при этом обладают различными цветами фотолюминесценции, что важно с практической точки зрения.

В третьей главе детально изложены способы синтеза всех продуктов – как итоговых, которые в дальнейшем исследованы в работе, так и промежуточных. Подобно описаны физико-химические методы исследования, использованные в работе. Особо отмечу, что автор применил чрезвычайно широкий набор методов, при изучении синтезированных им объектов. Это обуславливает достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных выводов.

Диссертационная работа Анны Сергеевны Мирошниченко хорошо и грамотно написана, текст удобно структурирован, данные в полном виде отражены в таблицах и иллюстрациях. Выводы, сделанные по результатам диссертации, логично вытекают из текста работы. Основные результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в ведущих научных журналах, из которых три в журналах первой четверти (Q1).

Вместе с тем, после прочтения работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. На стр. 52-54 показано, что наилучшими механическими свойствами (модуль Юнга) обладает ССР25 (в сравнении с ССР50). Это также касается и термических характеристик этих полимерных материалов. Однако в тексте работы я не увидел какого-либо (пусть качественного) объяснения данного эффекта.
2. Этот вопрос вытекает из первого. А если взять не 25%, а например 10-15 мол.% фенилэтильных групп? Может быть, характеристики полимерного материала были бы еще лучше?
3. Из каких соображений выбиралось содержание металлов при создании металл-содержащих комплексов (например, на стр. 66-68 диссертации)? Считает ли автор, что ей удалось подобрать именно оптимальное содержание металла в комплексе и если да, но на чем эта уверенность основана?

Возникшие вопросы и замечания ни в коей мере не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, в которой решена важная задача

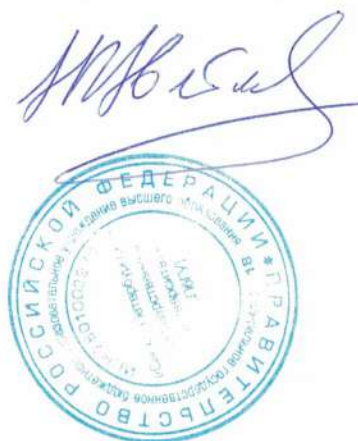
– синтезированы и исследованы силиконовые материалы для гибких неорганических светодиодов на основе нитевидных нанокристаллов и металлополимерные комплексы лантаноидов. Особенно важным является то обстоятельство, что исследуемые объекты рассмотрены с точки зрения их практических применений, что создает прекрасные предпосылки для их дальнейшего использования.

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

Доктор физ.-мат. наук,
Профессор, член.-корр. РАН,
Профессор, Санкт-Петербургский
Государственный университет
30 мая 2024 года

Цветков Н.В.



30.05.2024