

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

«В» мая 2024 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу 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 специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Разработка новых классов гибких светодиодов на основе неорганических полупроводниковых материалов является одной из ключевых задач для развития области гибкой оптоэлектроники, поскольку такие соединения лишены недостатков, присущих современным OLED (Organic Light Emitting Diode) и AMOLED (Active-Matrix Organic Light Emitting Diode) технологиям, а именно потери яркости вследствие деградации голубых пикселей и многослойной архитектуры. Перспективными неорганическими полупроводниками являются свинец-галогенидные перовскиты состава $CsPbX_3$ (где X – Cl, Br или I) и нитевидные нанокристаллы (ННК) A_3B_5 полупроводниковых соединений. ННК представляют собой структуры с высоким аспектным отношением длины к диаметру, что обеспечивает их механическую прочность и гибкость. Также предполагается, что комбинация полупроводниковых ННК A_3B_5 с заданным типом проводимости и светоизлучающих перовскитов $CsPbX_3$ позволит создать эффективные и относительно нетрудоемкие в изготовлении гибкие светодиоды. Полностью гибкие светодиоды могут быть получены путем инкапсуляции массива ННК в полимерную матрицу, при этом полимерная матрица должны удовлетворять следующим ключевым требованиям: обеспечивать перенос массива ННК с ростовой подложки, что определяет однородность светодиода; обладать достаточной механической прочностью и

33-06-494 от 20.05.2024

устойчивостью при отделении мембраны от ростовой подложки путем механического среза; и, наконец, быть оптически прозрачной для эффективного вывода света из мембраны с ННК. Наиболее перспективными материалами инкапсулирующей матрицы являются полисилоксаны. Основная цепь полисилоксанов состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, благодаря чему они обладают высокой гибкостью, оптической прозрачностью в УФ-видимом спектральном диапазоне, термо-, морозо-, атмосферо-, озono- и хемостойкостью. В настоящее время при создании светодиодов на основе массивов ННК АЗВ5 широко применяется коммерчески доступная силиконовая композиция Sylgard 184 (Dow Corning Corp., США). К недостаткам данного материала следует отнести высокую адгезию Sylgard 184 к ростовой кремниевой подложке (наиболее часто используемой при синтезе ННК) затрудняет эффективность переноса ННК и приводит к нежелательной неоднородности конечной оптоэлектронной структуры и ухудшению ее электрофизических характеристик.

Эффективным решением данной проблемы является разработка прозрачных силиконовых материалов, обладающих уменьшенной адгезией к кремниевой подложке за счёт модификации основной цепи полисилоксана соответствующими функциональными группами. Получение металлополимерных комплексов (МПК) на основе лантанид-содержащих сополисилоксанов может позволить создавать гибкие фотолуминофоры для конверсии УФ-излучения в другие цвета и создавать гибкие RGB-дисплеи. Такие МПК обладают относительно высокими значениями квантового выхода фотолуминесценции (>10%), а также гибкостью, эластичностью и стабильностью при длительной эксплуатации. Уникальное свойство самозалечивания (self-healing) лантанид-содержащих МПК сополисилоксанов, то есть способность восстанавливать свою структуру и исходные характеристики после механических повреждений, позволит продлить время службы гибких светодиодов, использующих фотолуминофоры на основе таких МПК.

В связи с этим тему диссертации, представленную к защите Мирошниченко А.С., следует считать актуальной.

Диссертационная работа Мирошниченко А.С. изложена на 121 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав (литературного обзора, описания полученных результатов и их обсуждения, экспериментальной части), заключения, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (129 наименований). Диссертация включает 6 таблиц и 54 рисунка.

Во *введении* кратко, но емко, сформулированы актуальность, научная новизна, основные задачи и практическая значимость работы.

В главе I (литературный обзор) представлено описание оптических, морфологических, механических и функциональных (пониженная адгезия, люминесценция, электропроводность) свойств полисилоксанов, включая модифицированные полисилоксаны, проведен анализ существующих методов их получения, а также приведено обсуждение светоизлучающих устройств с различной архитектурой и обоснован потенциал использования в данных устройствах полисилоксанов.

В главе II представлены оригинальные результаты работы Анны Сергеевны Мирошниченко. Диссертантом были разработаны и оптимизированы методы синтеза полимерных силиконовых материалов для создания гибких неорганических светодиодов на основе массивов НК АЗВ5 соединений: (1) фенилэтил- и 2-метил-3-метокси-3-оксипропил-функционализированных силиконовых резин (также обозначенных для удобства как стирол- и метилметакрилат-содержащие силиконовые резины, соответственно), обладающих пониженной адгезией к ростовой кремниевой подложке и (2) люминесцирующих металлополимерных комплексов тербия(III) и европия(III) с 2,2-бипиридин-6,6'-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксанами, обладающих свойствами самозалечивания.

В главе III автор описывает экспериментальную часть, а именно все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования (ЯМР, твердотельный ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, спектроскопия фотолюминесценции и электролюминесценции, измерение квантового выхода фотолюминесценции, вольтамперометрия, термогравиметрический анализ, динамометрические испытания, исследование характера сорбции реагентов полимерной матрицей, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия).

Таким образом, основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к следующему:

- Разработаны методы синтеза новых прозрачных полимерных полисилоксановых материалов (реакции каталитического гидросилилирования и дегидросочетания) с 25 и 50 мол.% содержанием фенилэтильных или 2-метил-3-метокси-3-оксипропильных групп: ССР25, ССР50 и МСР25, соответственно, обладающие пониженной адгезией к Si подложке. Проведено описание морфологии и свойств полученных полисилоксановых материалов. Функционализированные полисилоксановые

материалы демонстрируют относительно высокие значения прочности при растяжении (σ) вплоть до 1.5 МПа (ССР25) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) до 130% (ССР50), обладают уменьшенной примерно в 2 раза адгезией к кремниевой подложке и высоким по сравнению с Sylgard 184 значением модуля упругости ($E = 3.4$ МПа для ССР25). Преимущества полученных материалов по сравнению с существующими коммерческими аналогами включают в себя возможность отделения тонких мембран на их основе (толщиной 3–4 мкм) с инкапсулированными массивами ННК без повреждения.

- Впервые разработан гибкий стабильный на воздухе перовскитный светодиод (Perovskite Light-Emitting Diode – PLED) с архитектурой ССР25/ННК n -GaP/CsPbBr₃/ОУНТ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (длина волны излучения 538 нм) при рабочем напряжении 5 В. PLED продемонстрировал работоспособность после 30 циклов изгибания/релаксации.
- Получены люминесцирующие полисилоксаны Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС, в которых в качестве центрального атома выступают Tb³⁺ и Eu³⁺, соответственно, а в качестве полимерного лиганда – 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны ($M_n = 5000$ и 25000).
- Установлено, что Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС обладают свойством самозалечивания при температуре 100°C (в случае Eu–Віру–ПДМС с молекулярной массой полисилоксанового фрагмента $M_n = 25000$ эффективность самозалечивания составляет 90%).
- Показано, что МПК с меньшей молекулярной массой полисилоксанового фрагмента ($M_n = 5000$) и более высоким содержанием лантаноида(III) (3.9 масс.%) демонстрируют более высокие значения квантового выхода фотолюминесценции по сравнению с МПК с $M_n = 25000$ и содержанием лантаноида(III), равным 0.4%: 18.5% и 11.0% в случае Tb–Віру–ПДМС, а также 10.5% и 7.0% в случае Eu–Віру–ПДМС, соответственно.
- Относительная узость полос спектров излучения МПК позволяет осуществлять настройку цвета фотолюминесценции от зеленого к красному через промежуточные желтый и оранжевый путем наложения друг на друга тонких пленок МПК различного состава.

С практической точки зрения, полученные 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 ННК при создании полностью гибких, неорганических светоизлучающих устройств различной архитектуры. Предложенная в работе архитектура ССР25/ННК $n\text{-GaP/CsPbBr}_3/\text{ОУНТ}$ позволят получать полностью гибкие светодиоды с электролюминесценцией в зеленом спектральном диапазоне.

Полученные в диссертационной работе люминесцирующие МПК, 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 других портативных устройств.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний не вызывают.

По проведенному исследованию есть следующие вопросы и замечания:

1. При оценке величины адгезии к ростовой кремниевой подложке методом АСМ при анализе кривых подвода/отвода Si зонда к исследуемым силиконовым резинам следует проводить все испытания при тщательном контроле режимов влажности и температуры во избежание получения неоднозначных и невоспроизводимых результатов.

2. Следует обратить внимание на более подробное описание морфологии и фазового состава (например, исследование методом ДСК, позитронной аннигиляции) полученных полимерных материалов с точки зрения получения материалов с оптимальными свойствами и анализа влияния надмолекулярной структуры на свойства материалов (включая механические свойства и адгезию).

3. При обсуждении механических свойств $Eu\text{-Vіru-ПДМС}5000$ и $Eu\text{-Vіru-ПДМС}25000$ в циклическом режиме следует подробнее описать протокол снятия кривых, а также представить объяснение характера изменения петель гистерезиса и описать механизм данного явления.

4. В качестве пожелания следует отметить недостаточно подробное описание важного эффекта самозалечивания и обоснования механизма действия с учетом возможных альтернативных гипотез.

5. По данным квантово-химических расчетов сделан неверный вывод о наличии состояния с переходом заряда лиганд-металл (LMCT) в спектрах поглощения, приведенных на рис. 37. Там представлены три идентичных спектра - лиганда и двух

комплексов, тербия и европия. В комплексах тербия LMCT принципиально не может наблюдаться, а в составе лиганда и вовсе нет металла.

б. В тексте встречаются опечатки и неточности. Например, раздел 2.2.2 назван «Структура ...», тогда как обсуждаются там ИК спектры. LUMO расшифровано как Last (а не Lowest) Unoccupied Molecular Orbital. Слова «лантаниды» и «лантаноиды» иногда встречаются на одной странице. Транспортные слои иногда названы проводящими и так далее.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в четырех публикациях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, из которых три в журналах первого квартиля (Q1) и тезисах 4 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Значимость результатов, полученных Мирошниченко А.С., для развития области высокомолекулярных соединений заключается в разработке функциональных силиконовых материалов для производства гибких светоизлучающих устройств с новой архитектурой ННК/перовскит. Мирошниченко А.С. впервые были получены прозрачные и прочные фенилэтил- и 2-метил-3-метокси-3-оксипропил-функционализированные силиконовые резины с уменьшенной адгезией к ростовой кремниевой подложке. На основе полученного в работе ССР25 был впервые создан гибкий светодиод ССР25/n-GaP ННК CsPbBr₃/ОУНТ, обладающий электролюминесценцией в зеленой области спектра при напряжении открытия 5 В. Полученный PLED способен сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгиба/релаксации. Также Мирошниченко А.С. были получены фотолюминесцентные металлополимерные комплексы европия и тербия, которые обладают эффективностью самозалечивания до 90%. Впервые была показана возможность регулирования цвета фотолюминесценции путем наложения тонких (100 мкм) пленок МПК с разным типом лантанида друг на друга. На их основе были созданы фотолуминофоры для гибкого УФ-светодиода (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184/ОУНТ.

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 установлены.

Отзыв подготовил

к.х.н., доцент


Аржакова О.В.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 04/24 от «04» апреля 2024 г.

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН


Ярославов А.А.

Почтовый адрес:

119991, Российская Федерация, Москва,

Ленинские горы, д.1, стр.40,

МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,


кафедра высокомолекулярных соединений

Телефон: (495)939-55-83

Электронная почта: yaroslav@belozersky.msu.ru

Секретарь заседания

к.х.н., доцент


Ужинова Л.Д.

Зам. декана Химического факультета МГУ

имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н.


Зверева М.Э.

