

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию **МИРОШНИЧЕНКО** **Анны Сергеевны** на тему «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

Диссертационная работа Мирошниченко Анны Сергеевны посвящена исследованию функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных структур. Разработка эластичных/гибких и энергоэффективных светоизлучающих структур является одним из ключевых задач, решение которых приведет к развитию гибких микродисплеев, RGB-экранов, источников освещения, адаптируемых к искривленным поверхностям, и элементов носимой оптоэлектроники. В настоящий момент на промышленном уровне подобные устройства в основной своей массе создаются на базе органических материалов (технология organic light emitting diode, OLED). Такие устройства характеризуются сложной архитектурой, при этом для них характерна проблема ускоренной временной деградации пикселей синего спектрального диапазона. Перспективными материалами для создания механически гибких светодиодов являются полупроводниковые соединения A3B5, а также новый класс материалов - перовскиты неорганических галогенидов свинца (CsPbCl₃, CsPbI₃ и им подобные). Однако, эпитаксиальный синтез планарных гетероструктур полупроводниковых соединений A3B5 осложнен необходимостью согласованием параметров кристаллических решеток растущего слоя и подложки. Это ограничение снимается при использовании нитевидных нанокристаллов (ННК) – структур с высоким аспектным отношением длины к диаметру, в которых за счет развитой боковой поверхности реализуется эффективная релаксация механических напряжений, вызванных рассогласованием кристаллических решеток. Светоизлучающие структуры на основе массивов ННК A3B5 стабильны и не требуют многослойной архитектуры по сравнению с органическими и перовскитными светодиодами. Гибкие светодиоды могут быть получены за счет инкапсуляции массива ННК в полимерную матрицу с последующим отделением от жесткой ростовой подложки и нанесением гибких прозрачных электрических контактов. Для реализации этих перспективных конструкций требуется разработать и исследовать новые полимерные материалы, которые были бы механически прочными и устойчивыми к деформациям при отделении мембраны от ростовой подложки, оптически прозрачными в видимом и УФ спектральных диапазонах. Также возможна реализации полноцветных гибких светодиодов при комбинации люминесцентных полимеров (фотолюминофоров) с настраиваемой длиной волны излучения и источников УФ оптической накачки.

Таким образом задачи, решаемые в работе Мирошниченко Анны Сергеевны, являются актуальными, а результаты, без сомнений, востребованными в современной химии полимеров и физике полупроводников. Тематика и содержание диссертационной работы А.С. Мирошниченко полностью соответствует специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Мирошниченко А.С. состоит из введения, трех глав, заключения, благодарностей, списка сокращений и списка используемой литературы. Полный объем диссертации составляет 121 страницу, включает 54 рисунка и 6 таблиц.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации. Подробно изложена история возникновения данного направления. Приведены данные о разнообразии полисилоксанов, обзор их основных свойств и способов получения. Демонстрируются примеры существующих устройств на основе данных материалов, рассматриваются светоизлучающие устройства различной архитектуры.

Во **второй главе** описаны основные полученные автором диссертации результаты. Первая часть данной главы посвящена получению и исследованию свойств силиконовых материалов с уменьшенной адгезией к ростовой Si подложке путем модификации полисилоксанов за счет введения функциональных групп (фенилэтильные или 2-метил-3-метокси-3-оксопропильные заместители) в основную полимерную цепь по реакции каталитического гидросилилирования. Данные функционализированные силиконовые материалы были применены в качестве поддерживающей (инкапсулирующей) матрицы для создания гибких светоизлучающих диодов на основе массивов ННК АЗВ5 ННК и перовскитов. Вторая часть главы описывает получение металлополимерных комплексов на основе 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксимид-со-полидиметилсилоксана и лантаноидов (Тб(III) и Еu(III)) и их использование в качестве фотолуминофоров зеленого и красного цветов, соответственно. Разработанные материалы характеризуются узкими спектральными полосами излучения, а также достаточно высокими значениями квантового выхода (более 10%). Цвет фотолуминесценции мембран из разработанных материалов при этом можно контролировать за счет объединения тонких пленок данных материалов в стеки. Также показано, что разработанные люминесцирующие силиконовые материалы обладают свойством самозалечивания, что особенно востребовано при создании монолитных стеков требуемого цвета. В итоговой части главы представлена интеграция гибкого источника УФ излучения на основе инкапсулированных ННК нитридных соединений и пленок металлополимерных комплексов.

В **третьей главе** приведено описание экспериментальной части работы, включая реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования.

Следует отметить высокую практическую значимость работы. Полученные Мирошниченко А.С. силиконовые резины ССР25, благодаря своей высокой оптической прозрачности, механической прочности и пониженной адгезии к ростовой кремниевой подложке, были использованы в качестве гибкой поддерживающей матрицы для массивов ННК при создании полностью гибких светоизлучающих структур. Люминесцирующие Еu-Viру-ПДМС и Тб-Viру-ПДМС, обладающие сравнительно высоким квантовым выходом фотолуминесценции и свойством самозалечивания, были применены в качестве фотолуминесцентных покрытий для гибких УФ светодиодов на основе массивов ННК GaN/AlGaN. Полученные МПК также могут потенциально использоваться в качестве самозалечивающихся защитных покрытий для экранов портативных устройств. Цвет фотолуминесценции может быть настроен за счет комбинации в стек мембран различного состава. Весьма ярким результатом, имеющим к тому же очевидную практическую значимость, является продемонстрированный в работе диод на основе перовскитных материалов, в котором ННК служат для инъекции электронов. Насколько можно судить, такая конструкция предложена и реализована впервые благодаря разработкам автора диссертационной работы.

Сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее выводы и практическая значимость существенных замечаний не вызывают. Содержание диссертации А.С. Мирошниченко полностью соответствует специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На наш взгляд, в работе следовало пояснить, как связано требование слабой адгезии полимерной пленки к кремниевой подложке с ее толщиной. Чем определяется ее толщина? Как при этом учитывается разброс ННК по высоте?
2. Следует более полно количественно определить прозрачность разработанных пленок. Кроме того, следует более точно сформулировать критерий годности пленки при многократном растяжении (циклических испытаниях). Возникает ли остаточная деформация при циклических испытаниях пленок с малыми растяжениями (в области действия закона Гука)?

3. Хочется услышать мнение автора, почему квантовый выход оказывается порядка десяти процентов, какова главная ограничивающая причина?
4. Наконец, есть ли пути преодоления невысокой теплопроводности полимерных пленок?

Указанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую **положительную оценку и научную значимость** диссертационной работы Мирошниченко А.С. Работа представляет собой законченное исследование, находящееся на стыки химии полимерных материалов и физики полупроводников.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов обеспечивается корректной постановкой цели и задач исследования, использованием современных экспериментальных и технологических методов. Представленные численные и экспериментальные результаты согласуются с результатами, полученными в других научных группах, не противоречат существующим научным представлениям и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты работы по теме диссертации опубликованы в 4 оригинальных статьях в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Следует подчеркнуть, что среди них есть публикации в высокорейтинговых журналах, таких как ACS Journal of Physical Chemistry Letters, ACS Applied Polymer Materials, MDPI Polymers, MDPI Materials за первым авторством Мирошниченко А.С. Результаты исследований являются достоверными и актуальными. Научные положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают суть полученных результатов. Текст диссертации изложен в доступной форме.

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.

Член диссертационного совета,

20.05.2024 г.  Жуков Алексей Евгеньевич

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН
профессор, руководитель департамента, заместитель декана по научной работе

департамент физики,
Санкт-Петербургская школа физико-математических и компьютерных наук,
Санкт-Петербургский филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ – Санкт-Петербург)

194100, г. Санкт-Петербург, Кантемировская ул., д. 3, корп. 1, лит. А
<https://spb.hse.ru/>, office-spb@hse.ru
тел. (812)6445911#61588 e-mail: aezhukov@hse.ru; zhukale@gmail.com

Подпись Жукова А.Е. заверяю

