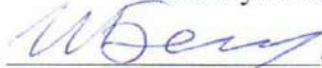


УТВЕРЖДАЮ

Директор

Института Химии СПбГУ

 И.А. Балова/
«16» 01 2024г

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Диссертация Мирошниченко Анны Сергеевны «Разработка и исследование функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных устройств» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

В период подготовки диссертации Мирошниченко Анна Сергеевна была соискателем в Институте химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», направление 04.06.01 — Химические науки, приказ СПбГУ от 02.06.2023 №8216/3 и договор №01/1-54-834-СПбГУ от 22.05.2023 под научным руководством д.х.н., проф. Исламовой Регины Маратовны.

В 2017 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина» по образовательной программе бакалавриата «Химия». В 2019 году окончила магистратуру Университета ИТМО по направлению «Продукты питания из растительного сырья». В период с 2020 по 2023 г. обучалась в аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» по направлению «Приборы и методы контроля окружающей среды» под научным руководством д.ф.-м.н., проф. Мухина Ивана Сергеевича (назначен приказом Университета ИТМО № 2698-уч. от 20.11.2020). С февраля 2020 года является инженером-исследователем лаборатории Возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета им. Ж.И. Алферова Российской академии наук. С августа 2020 г. являлась инженером-исследователем кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии СПбГУ.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 году в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научные руководители: Исламова Регина Маратовна, доктор химических наук, доцент по специальности, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Мухин Иван Сергеевич, доктор физико-математических наук, доцент по специальности, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого.

Назначение двух руководителей обусловлено выраженной мультидисциплинарностью работы.

Диссертационная работа обсуждалась на заседании кафедры химии высокомолекулярных соединений.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа, представленная Мирошниченко А.С., посвящена разработке и оптимизации методов получения силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодов на основе массивов нитевидных нанокристаллов (ННК) АЗВ5 соединений: (1) стирол-содержащих и метилметакрилат-содержащих силиконовых резин, обладающих пониженной адгезией к ростовой кремниевой подложке и (2) люминесцирующих металлополимерных комплексов тербия(III) и европия(III) с 2,2- бипиридиин-6,6'-дикарбоксиамид-*co*-полидиметилсилоксанами, обладающих свойствами самозалечивания.

Актуальность работы определяется высокой востребованностью: а) прозрачных механически прочных силиконовых резин, обладающих уменьшенной адгезией к ростовой кремниевой подложке для производства гибких неорганических светоизлучающих устройств на основе массивов нитевидных нанокристаллов; б) стабильных во времени гибких фотолюминофоров, обладающих регулируемыми спектрами фотолюминесценции для интеграции с полупроводниковыми структурами, люминесцирующими в ультрафиолетовой области спектра. **Практическая значимость** работы определяется достижением необходимого комплекса свойств силиконовых резин для их использования в производстве гибких светоизлучающих устройств, в том числе в качестве фотолюминесцентных покрытий для гибких ультрафиолетовых светодиодов, а также самозалечивающихся защитных покрытий для экранов. Предложенная в работе архитектура $\text{ССР25/ННК } n\text{-GaP/CsPbBr}_3\text{/ОУНТ}$ позволяет получать полностью гибкие светодиоды с электролюминесценцией в зеленом спектральном диапазоне.

Важнейшие результаты работы:

1. Синтезированы С-ПМГС и М-ПМГС по реакции каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и стиролом или метилметакрилатом, соответственно. Сшитые ССР25, ССР50 и МСР25 (содержание фенилэтильных и 2-метил-3-метокси-3-оксопропильных заместителей равно 25 и 50%, соответственно) получены по реакции каталитического гидросилилирования между α,ω -ди(тривинилсилокси)-полидиметилсилоксаном и С-ПМГС или М-ПМГС. С помощью ТГ ЯМР-спектроскопии доказано, что сшивка осуществляется как за счет реакций каталитического гидросилилирования, так и каталитического дегидросочетания между непрореагировавшими Si-H-группами.
2. Установлено, что силиконовые резины ССР25 и МСР25 обладают однородной морфологией, что было подтверждено СЭМ, и являются оптически прозрачными в УФ - и видимой областях спектра. Значения адгезии к ростовой кремниевой подложке для ССР25 и МСР25, полученные с помощью анализа кривых подвода/отвода АСМ, примерно в два раза ниже, чем в случае коммерчески доступного Sylgard 184. Обнаружено, что ССР25 и МСР25 позволяют полностью инкапсулировать массив ННК благодаря своим плёнкообразующими свойствам.
3. Степень сшивки ССР25 ($\rho_{\text{cross}} = 13.3 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$) больше по сравнению с МСР25 и ССР50 ($\rho_{\text{cross}} = 3.2 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$, и $\rho_{\text{cross}} = 0.50 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$, соответственно) и близка к значениям Sylgard 184 ($\rho_{\text{cross}} = 11.6 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$, что делает ССР25 наиболее перспективным среди исследованных силиконовых резин. ССР25 характеризуется удовлетворительным для приложений гибкой оптоэлектроники относительным удлинением при разрыве ($\epsilon = 45\%$) и пределом прочности при растяжении ($\sigma = 1.5 \text{ МПа}$), а также более высоким значением модуля Юнга ($E = 3.4 \text{ МПа}$) в отличие от Sylgard 184 ($E = 1.1 \text{ МПа}$). С помощью ССР25 были получены более прочные и при этом достаточно гибкие тонкие мембраны (толщиной 4 мкм) с инкапсулированными ННК, которые отделяются от кремниевой подложки без повреждений, в отличие от Sylgard 184.
4. Впервые создан гибкий светодиод с новой архитектурой ССР25/n-GaP ННК CsPbBr₃/ОУНГ, демонстрирующий электролюминесценцию в зеленой области спектра (538 нм) при рабочем напряжении 5 В. Полученный PLED способен сохранять свои рабочие характеристики после 30 циклов изгиба/релаксации.
5. Синтезированы металлополимерные комплексы Eu-Vipy-ПДМС и Tb-Vipy-ПДМС на основе 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид-сополидиметилсилоксанов ($M_n = 5000$ и 25000) и лантаноидов (Tb³⁺ и Eu³⁺). С помощью ИК, УФ-спектроскопии, а также РСА, МС-ЭСИ и квантово-химических расчетов модельных низкомолекулярных комплексов [Tb(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ и [Eu(BDCA)₂(H₂O)]Cl₃ доказано, что координационные

сшивки в полученных МПК осуществляются по связям лантаноид – N_{Віру} и лантаноид – O_{carboxyl}.

6. Eu–Віру–ПДМС5000 и Tb–Віру–ПДМС5000 характеризуются более высокими значениями предела прочности при растяжении и модуля Юнга ($\sigma = 1.5$ МПа, $E = 3.6$ МПа) по сравнению с МПК на основе монопиридилных лигандов ($\sigma = 0.45$ МПа, $E = 1.39$ МПа). Полученные Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС отличаются высокой эластичностью (в случае Eu, Tb–Віру–ПДМС5000 относительно удлинение при разрыве равно 185–188%, для Eu, Tb–Віру–ПДМС25000 – 221–255%). Установлено, что Eu–Віру–ПДМС обладают свойством неавтономного самозалечивания (эффективность самозалечивания равна 90% при 100 °С). Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС являются более термостойкими силиконовыми материалами, температура начала разложения которых составляет 400 °С, по сравнению с МПК на основе монопиридилных лигандов (250–300 °С).
7. При длине волны возбуждения 320–340 нм Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС демонстрируют фотолюминесценцию в красной и зеленой спектральных областях, соответственно. Eu–Віру–ПДМС5000 и Tb–Віру–ПДМС5000 обладают наиболее высокими квантовыми выходами фотолюминесценции, равными 10.5% и 18.5%, соответственно. Показана возможность регулирования цвета фотолюминесценции путем наложения тонких пленок (толщиной 100 мкм), содержащих разные виды лантаноидов. За счет свойств неавтономного самозалечивания наложенные друг на друга пленки могут быть преобразованы в монолитные системы путем нагрева при 100 °С. Такие «монолиты» обладают различными цветами (в диапазоне от зеленого до красного) фотолюминесценции, которые определяются соотношением и количеством пленок каждого вида.
8. Eu–Віру–ПДМС и Tb–Віру–ПДМС были апробированы в качестве фотолюминесцентных слоев для гибкого УФ–светодиода (GaN/AlGaN ННК)/Sylgard 184/ОУНТ. Полученные МПК могут быть применены 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 ННК.

Все результаты, изложенные в диссертации, получены Мирошниченко А.С. лично или при её непосредственном участии. Достоверность полученных результатов обусловлена корректной постановкой эксперимента, применением адекватных методов синтеза и исследования структуры полимеров; подтверждается хорошей воспроизводимостью полученных результатов, их согласованностью при использовании независимых методов исследования и соответствием полученных результатов имеющимся литературным данным; работа содержит исчерпывающее

описание протоколов синтеза и выполнения измерений, может быть полностью верифицирована.

Научная новизна работы состоит в разработке состава и получении новых силиконовых резин с уменьшенной адгезией к поверхности кремния и применении их для изготовления гибких перовскитных светодиодов, а также в получении сополисилоксанов, обладающих свойством самозалечивания с эффективностью 90% и содержащих люминесцирующие комплексы лантаноидов в основной цепи с управляемым спектром фотолюминесценции материала.

Работа прошла широкую апробацию. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых журналах и были представлены на международных и всероссийских конференциях. Публикации с достаточной степенью полноты отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) и отвечает следующим областям исследования: химические превращения полимеров — внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия (п.4); 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 (п.9).

Диссертация Мирошниченко А.С. является завершенной и самостоятельной научно-квалификационной работой, обладающей внутренним единством, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями научно-технического развития РФ. Работа содержит решение важной задачи, связанной с производством светоизлучательных портативных устройств отображения информации.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018 г.) «О порядке присуждения ученых степеней».

Нарушения со стороны Мирошниченко Анны Сергеевны п. 11 Приказа СПбГУ от «19» ноября 2021 г. №11181/1 и Приказа СПбГУ от 03.07.2023 № 9287/1 не выявлены.

На основании вышеизложенного коллектив сотрудников кафедры химии высокомолекулярных соединений рекомендует диссертацию Мирошниченко Анны Сергеевны «Разработка и исследование функциональных силиконовых материалов для гибких неорганических светодиодных устройств» к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Заключение принято на заседании кафедры химии высокомолекулярных соединений, протокол № 43/6/10-02-1 от 10.01.2024 г.

Проведено открытое голосование по рекомендации диссертации к защите и проекту заключения по диссертации. В голосовании участвовали 5 человек из 6 человек штатного состава (К.В. Дерябин, И.М. Зорин, С.В. Люлин, П.А. Фетин, П.С. Челушкин).

Результаты голосования: «за» - 5 человек, «против» – нет, «воздержался» – нет.

Заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений, чл.-корр. РАН, профессор, доктор физико-математических наук

С.В. Люлин

