

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Матвієнко Оксани Олегівни «Закономірності формування та властивості нанокompозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми. Дисертаційна робота Матвієнко Оксани Олегівни присвячена розробці технології одержання нових емісійних матеріалів на основі напівпровідникових наночастинок та фоточутливих полімерів для структур світловипромінюючих діодів та виявлення основних закономірностей, що дозволяють оптимізувати їх використання з максимальним світловим виходом люмінесценції.

На теперішній час пошук та розробка технології одержання нових наноструктурованих полімерних композитів з можливістю керування функціональними властивостями є актуальним напрямом дослідження сучасного матеріалознавства. Полімер-неорганічні нанокompозити (ПНН) на основі напівпровідникових наночастинок вигідно подносять у собі властивості притаманні як полімеру так і напівпровідниковим наночастинкам, обумовленими квантово-розмірними ефектами. ПНН характеризуються технологічністю, широким діапазоном випромінювання, великою міжфазною поверхнею тощо. Подальша розробка таких ПНН та світловипромінюючих структур різної архітектури на їхній основі потребує більш детального дослідження та глибокого розуміння процесів фазового розподілу наночастинок у полімерній тонкій плівці. Фазовий стан ПНН залежить від значення міжфазної взаємодії між полімером та НЧ, тому доцільним є контроль взаємодії між компонентами системи на нанорівні. Таким чином, актуальність теми дисертаційної роботи Матвієнко О.О. не викликає сумнівів і обумовлена необхідністю у створенні нових типів емісійних матеріалів на

основі напівпровідникових наночастинок (НЧ), які визначають спектрально-люмінесцентні характеристики, для використання у технології вискоефективних світловипромінюючих діодів видимого діапазону оптичного спектру. Представлену роботу можна кваліфікувати за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Об'єктами дослідження є спряжені полімери полівінілкарбозол (PVK), полідиоктилфлуорен (PFO) як матриці, напівпровідникові наночастинок CdZnSeS, отримані сучасним методом «градієнтного сплаву», та інтерфейсні модифікатори наночастинок: триоктилфосфін оксид (ТОРО), піридин (PY), ціанодендрон (CD), алкілдендрон (AD). Суттєвою особливістю ПНН одержаних методом spin-coating є збереження унікальних оптичних характеристик наночастинок, а підібраний інтерфейсний модифікатор наночастинок дозволяє отримати необхідний фазовий стан нанокомпозитної системи. Це є перевагою порівняно з методом введення спеціальних функціональних груп до складу органічного напівпровідника, який набуває можливості до щільного зв'язування з поверхнею наночастинок, що дозволяє отримати інтенсивну люмінесценцію плівки, але з дуже широким спектром, напівширина полоси понад 250 нм.

На момент початку роботи фазовий стан наповнених нанокомпозитів розглядався лише з позиції посилення механічних властивостей, а покращення багатьох фізичних характеристик (механічні, люмінесцентні, показник заломлення тощо) обмежується відповідним концентраційним діапазоном. Необхідно зазначити, що, не дивлячись та велику кількість публікацій відносно використання полімерних нанокомпозитів, має місце дефіцит експериментальних даних відносно фазового стану нанокомпозитів, впливу на нього структури матриці та інтерфейсного модифікатора, концентрації та розміру НЧ.

Дисертаційна робота є частиною фундаментальних досліджень згідно планів науково-дослідницьких робіт Інституту монокристалів НАН України, а саме відповідно до Державної цільової науково-технічної програми

«Розроблення і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і систем на їх основі» на 2008-2012 рр. за проектом «Створення принципово нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів, компонентів для мікроелектроніки» (шифр «Прометей-2», 2008-2011 рр, номер держреєстрації 0108U004820).

Повнота опублікування положень дисертації. Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення викладені у розділі колективної монографії, 7 статтях профільних наукових виданнях, 1 патенті України на корисну модель, а також у 9 тезисах доповідей міжнародних наукових конференцій.

Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Структура роботи. Дисертаційна робота Матвієнко О.О. складається зі вступу, 5 розділів, першим з яких є огляд літератури, висновків та списку посилань, що налічує 163 джерела, 3 додатки. Загальний обсяг дисертації складає 130 сторінок.

У **вступі** та **першому розділі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету, задачі, предмет та об'єкт дослідження. У огляді літератури приведено критерії відбору складових ПНН, а саме типу полімерної матриці, типу наночастинок та інтерфейсного модифікатора, зроблено аналіз існуючих методів одержання ПНН як активного шару у структурі світловипромінюючого діода та обрано оптимальний метод формування та склад ПНН. На основі аналізу літературних даних виявлено відсутність інформації щодо закономірностей фазового розподілу полімерних наноконструкцій систем з наночастинками, що важливо для отримання високоефективного функціонального матеріалу. Було розглянуто існуючі теоретичні моделі для дослідження фундаментальних аспектів твердих наночастинок у полімерних системах.

У **другому розділі** приведені характеристики методів одержання та дослідження модельних полімер-неорганічних наноконструкцій.

Достовірність та обґрунтованість отриманих наукових результатів та висновків представленої роботи підтверджується використанням науково-дослідного обладнання, зокрема використанням спектроскопії оптичного поглинання, люмінесцентної спектроскопії, атомно-силової мікроскопії (АСМ), просвітлюючої електронної мікроскопії (ПЕМ), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС).

Третій розділ роботи присвячено дослідженню основних закономірностей фазового розподілу ПНН, отриманих методом spin-coating, на основі наночастинок CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором ТОРО та двох полімерних матриць (PVK, PFO) в залежності від відносної концентрації компонентів. Визначено тип фазового розподілу для кожної модельної системи та досліджено квантову ефективність люмінесценції з визначенням оптимального складу. Побудовані експериментальні функції радіального розподілення, оцінено значення відносної енергії взаємодії між макромолекулами полімеру та наночастинками для досліджуваних модельних композитів. Досліджено ефективність переносу енергії фотозбудження від матриці до наночастинок.

В **четвертому розділі** досліджені процеси фазового розподілу наночастинок CdZnSeS у полімерній матриці PVK в залежності від типу інтерфейсного модифікатора, якими обрано PY, CD, AD. Просторовий розмір інтерфейсного модифікатора має перевищувати діапазон дії сил взаємодії між наночастинками, що необхідно для забезпечення стабільності нанокompозитних дисперсій. Окрім того, щоб забезпечити однорідний розподіл наночастинок у полімерній плівці, необхідна термодинамічна спорідненість між макромолекулами матриці та інтерфейсним модифікатором наночастинок. Встановлено, що хімічна модифікація поверхні наночастинок органічними лігандами не менш значно впливає на фазову поведінку нанокompозиту, ніж тип полімерної матриці. Визначений тип фазового розподілу для кожної модельної системи та досліджений світловий вихід люмінесценції з визначенням оптимального складу.

П'ятий розділ присвячено створенню та дослідженню багатошарових електролюмінісцентних структур з активним шаром на основі досліджуваних полімер-неорганічних нанокмпозитних плівок. Характеристичні параметри світловипромінюючих конструкцій залежать від балансу електронного та діркового струму, що протікають через структуру, що визначає розміщення емісійної зони. Встановлено, що електролюмінесценція індукується у результаті захвату та рекомбінації екситонів безпосередньо на наночастинки. Вони є лише центрами люмінесценції і не беруть участі у транспорті заряду. Досліджені основні електролюмінісцентні характеристики для оптимізованої за складом світловипромінюючої структури.

Детальне ознайомлення з дисертацією показало, що авторка досягнула мети роботи і успішно виконала поставлені наукові задачі. В дисертаційній роботі Матвієнко О.О. розвинуто наукові підходи до розробки нових типів високоефективних світловипромінюючих діодів на основі полімер-неорганічних нанокмпозитів з напівпровідниковими наночастинками з керованою довжиною хвилі випромінювання.

Серед **нових результатів** отриманих в роботі слід відмітити наступні:

1. Вперше виявлено, досліджено еволюцію вертикального фазового розподілу полімер-неорганічної нанокмпозитної плівки PVK-CdZnSeS/TOPO товщиною 80-100 нм в залежності від концентрації наночастинок. Встановлена оптимальна відносна концентрація наночастинок, що відповідає максимальному світловому виходу люмінесценції. Описано структуру кластерів з наночастинок, розміщених на поверхні полімерної плівки, що притаманні для відповідного концентраційного діапазону.
2. Виявлено термодинамічну сумісність PFO та CdZnSeS/TOPO, що проявляється однорідним розподілом наночастинок у об'ємі полімерної плівки, ефективним переносом енергії фотозбудження при максимальних значеннях концентрації НЧ. Даний склад нанокмпозиту відповідає максимальному значенню світлого виходу фотолюмінесценції.

3. Досліджено еволюцію фазової поведінки та тушіння люмінесценції нанокompозиту PVK-CdZnSeS при збільшенні відносної концентрації інтерфейсного модифікатора PY відносно ТОРО на поверхні наночастинки.
4. Модифікацією поверхні CdZnSeS довголанцюговими інтерфейсними модифікаторами AD та CD отримано два типи фазового розподілу, для яких відсутнє концентраційне тушіння люмінесценції.
5. Проведено систематичне дослідження фазових станів та побудовані експериментальні морфологічні функції радіального розподілення та потенціалу середньої сили для досліджуваних модельних нанокompозитних систем. Показано, що напрям фазового розподілу полімер-нерганічних нанокompозитів на основі напівпровідникових наночастинок залежить від відносної міжфазної енергії взаємодії між макромолекулами полімеру та інтерфейсним модифікатором наночастинки.
6. Вперше запропоновано спосіб та досліджено та оптимізовано умови формування бішарової структури емісійного шару світловипромінюючого діода на основі PFO та CdZnSeS/ТОРО методом Ленгмюра-Шефера.
7. Вивчені електролюмінісцентні характеристики та встановлена залежність ефективності електролюмінесценції від концентрації наночастинок у нанокompозиті у оптимізованій багат шаровій структурі світловипромінюючого діода.

Практичним доробком дисертаційної роботи можна вважати її внесок у розвиток сучасних напрямків конструкції нових світловипромінюючих діодів, перспективних для дисплейних, інформаційних технологій та сонячної енергетики.

Всі основні результати висвітлені у достатній кількості статей. Автореферат оформлений у відповідності до сучасних вимог та передає суть дисертаційної роботи. Наукові положення, висновки, узагальнення, викладені у роботі підкріплені значним експериментальним матеріалом. Аналіз отриманих даних та висновки є ґрунтовними, що свідчить про високу

кваліфікацію здобувача. Практичне значення отриманих результатів не викликає сумніву.

Наші зауваження та дискусійні запитання:

1. У літературному огляді не вистачає більш детального аналізу типів можливих взаємодій між розгалуженою будовою макромолекул та структурою інтерфейсного модифікатора. Що саме є рушійною силою того чи іншого фазового розподілу? Було б цікаво отримати більше інформації про досліджувані полімери: синтез, спосіб та ступінь очищення, вміст, розташування ланок, молекулярно-массові характеристики (зокрема ступінь полідисперсності).

2. У літературному огляді відсутній узагальнюючий аналіз електролюмінісцентних характеристик уже відомих світловипромінюючих діодів. Які показники необхідні, які уже досягнуті? Було б доцільно коротко навести економічні показники виготовлення, оцінити вартість, перспективність запропонованої технології в порівнянні з існуючими.

3. Не зрозуміло вираження: «...у випадку PVK-CdZnSeS/TOPO нанокompозиту тушіння люмінесценції спостерігається при концентрації НЧ вище 39 об.%, що обумовлено формуванням щільнопакованих агрегатів з делокалізацією безвипромінювального енергетичного збудження за механізмом Декстера». Емісія наночастинок виникає у результаті переносу енергії за механізмом Ферстера. Між полімером та наночастиною теж можливий механізм Декстера.

4. З тексту дисертації не зрозуміло чи враховувались при дослідженні фазового розподілу нанокompозиту такі показники як діаметр наночастинок та тип розчинника? Було б доцільно при порівнянні PVK та PFO, привести реологічні характеристики полімерів, а саме криві плинності або в'язкості.

5. Дисертацію написано грамотно українською мовою, але зустрічаються деякі граматичні та лексичні помилки. Шороховатість = шорсткість; тушіння=тушіння, ПВК=PVK.

В цілому, оцінюючи дисертацію Матвієнко О.О. «Закономірності формування та властивості нанокомпозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок», слід визнати, що вона має закінчений характер, розроблені авторкою наукові положення, висновки достатньо обґрунтовані.

Зауваження, які були зроблені під час розгляду дисертації, не впливають на безумовно позитивну загальну оцінку роботи, що представляє собою **цілісне і завершене наукове дослідження** з чітко поставленою і досягнутою метою. Результати роботи мають велике значення для розвитку теорії і практики розробки високоефективних світловипромінюючих діодів, перспективних для дисплейної технології нового покоління.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Матвієнко Оксани Олегівни «Закономірності формування та властивості нанокомпозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок» відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, зокрема п.9,11,12 «Порядку присудження наукових ступенів» щодо кандидатських дисертацій, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Офіційний опонент:

завідувач кафедри
технології пластичних мас і
біологічно активних полімерів
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»,
кандидат технічних наук, професор
16.08.21 р.

Вячеслав АВРАМЕНКО

Підпис к.т.н. професора Авраменко В.Л. засвідчую:

Вчений секретар НТУ «ХПІ»
доктор технічних наук, професор



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ