

офіційного опонента Саввової Оксани Вікторівни
на дисертаційну роботу Матвієнко Оксани Олегівни

«Закономірності формування та властивості нанокompозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми. Дисертація присвячена актуальній темі створення та практичного впровадження полімер-неорганічних нанокompозитів на основі напівпровідникових наночастинок CdZnSeS у якості емісійних матеріалів в техніці одержання нових типів світловипромінюючих діодів (PQDLED). Інтенсивні розробки та початкові етапи виробництва пристроїв на основі напівпровідникових наночастинок ведуться провідними компаніями США, Європи, Кореї та Японії. Основні області використання – надтонкі, економічні, високоефективні, екологічні системи відтворення інформації (дисплеї) та джерела освітлення.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджується й тим, що здобувач як виконавець проводила дослідження у відповідності з планом 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), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Матвієнко О.О., є достатньо високою та базується на аналізі літературних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети й задач дослідження, зіставленні та критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з опублікованими результатами інших дослідників, забезпечується застосуванням цілого ряду сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх

взаємоузгодженістю і відповідністю відомим даним. Висновки дисертації і рекомендації ґрунтуються на отриманих особисто здобувачем результатах і відбивають новизну і практичну значимість роботи та сформульованих в ній результатів дослідження.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-практична задача розробки способу керування фазовим розподілом полімер-неорганічних нанокompatитів шляхом варіювання хімічними взаємодіями та концентрацією вхідних компонентів.

Вперше:

- визначено склад полімер-неорганічних нанокompatитів (тип матеріалів, концентрацію наночастинок) що відповідають максимальному світловому виходу люмінесценції: PVK-CdSeZnS/CD ($C_{\text{нч}} = 54$ об.%, $\varphi_{\text{відн.}} \approx 37\%$), PFO-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 50$ об.%, $\varphi_{\text{відн.}} \approx 33\%$);
- встановлено механізм фазового розподілу та визначено концентраційний емісійний діапазон для нанокompatиту PVK-CdSeZnS/TOPO. Максимальний світловий вихід спостерігається за концентрації НЧ $C_{\text{нч}} = 39$ об.%, яка відповідає формуванню щільнопакованого моношару наночастинок на органічній плівці;
- виявлено особливості механізму формування кластерів НЧ при вертикальному фазовому розподілі PVK-CdSeZnS/AD нанокompatиту, що обумовлено перекриттям ланцюгів молекул інтерфейсних модифікаторів наночастинок;
- встановлені закономірності формування відповідного фазового стану (вертикального, латерального, однорідного) полімер-неорганічного нанокompatиту відповідної відносної міжфазної енергії взаємодії в залежності від типу модифікації поверхні НЧ.

Практичне значення одержаних результатів для «гілки» PQDLED технології полягає в розробці способу одержання емісійного матеріалу необхідного фазового розподілу, що задає відповідний механізм транспорту електронних збуджень та носіїв заряду. Розроблена та оптимізована технологічна схема виготовлення монохромного матричного світлодіода з емісійним шаром на основі полімер-неорганічного нанокompatиту. Для реалізації планарного гетеропереходу розроблено спосіб формування

емісійного шару на основі бішарової плівки з наночастинок, отриманої методом Ленгмюра-Шефера.

Повнота викладення результатів роботи у наукових працях. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 18 наукових публікаціях, у тому числі, 1 розділі колективної монографії, 7 статтях у профільних наукових виданнях, 1 патенті на корисну модель, 9 – у матеріалах конференцій.

Аналіз основного змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг дисертації складає 130 сторінок, серед них: 43 рисунка за текстом; 9 таблиць по тексту; список використаних джерел із 163 найменувань на 14 сторінках, 2 додатки на 7 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено об'єкт і предмет досліджень, сформульовано мету та задачі досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу науково-технічної та патентної літератури з питань сучасних наукових та технологічних досліджень, що необхідні для одержання напівпровідникових матеріалів на основі наночастинок халькогенідів для створення емітерів світла видимого діапазону з регульованим спектром випромінювання. Зростаючий інтерес до створення полімер-неорганічних нанокompозитних матеріалів обумовлений перспективами їхнього використання в системах телекомунікації (світловипромінюючі діоди), енергетики (фотовольтаїчних пристрої) тощо.

Одна з проблем – відносно низький квантовий вихід фотолюмінесценції емісійних матеріалів, а також, в цілому, низька ефективність електролюмінесценції існуючих електролюмінесцентних світлодіодів. Тому використання НЧ напівпровідників, таких як CdSeZnS, дизайн їх оптичних характеристик через створення відповідної структури і оптимізацію методів їх синтезу, забезпечення сумісності компонент нанокompозиту є актуальним завданням. Підвищення зовнішнього квантового виходу світловипромінюючого діода на основі наночастинок може бути досягнуто за рахунок створення відповідної архітектури, фізичних параметрів органічних і неорганічних матеріалів, що використовуються,

товщини відповідних шарів, концентрації і розподілу наночастинок в полімерній матриці, хімічній структурі і товщини інтерфейсних модифікаторів НЧ, відносному положенні рівнів енергії органічних напівпровідників і НЧ. Саме ці актуальні проблеми аналізувалися у дисертаційній роботі. Успішне виконання цієї важливої частини роботи показало достатньо високий рівень знань дисертанта за темою роботи, дозволило йому виявити невирішені питання та обґрунтувати конкретні завдання.

У другому розділі наведено відомості щодо методики синтезу напівпровідникових наночастинок CdZnSeS, методики модифікації поверхні наночастинок інтерфейсними модифікаторами, такими як PY (піридин), AD (алкілдендрон), CD (ціанодендрон). Описано методики формування полімер-неорганічних нанокompatитних плівок методом spin-coating та Ленгмюра-Шефера. Описані методики підготовки зразків та експериментальні методи досліджень (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, просвічуюча електронна та атомно-силова мікроскопії та методи оптичної спектроскопії. Проведено розрахунок експериментальних функцій радіального розподілення та потенціалу середньої сили для визначення відносної між фазної енергії взаємодії між полімером і наночастинками.

Обґрунтовано вибір матеріалів, визначені технологічні параметри одержання полімер-неорганічних нанокompatитних плівок відповідної товщини та багатшарових світловипромінюючих структур на їх основі методом spin-coating та Ленгмюра-Шефера.

Використання сучасного інструментарію для виконання досліджень обумовлює достовірність отриманих результатів. Детальний опис застосованих найсучасніших методів дослідження і обробки результатів свідчить не тільки про високий рівень експериментального виконання даної роботи, але й достатньо суттєву та всебічну підготовку автора як дослідника - матеріалознавця.

Третій розділ дисертації присвячений дослідженню нанокompatитів на основі напівпровідникових наночастинок CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором ТОРО та двох типів полімерних матриць PVK та PFO, визначено тип фазового розподілу для кожної наносистеми та встановлено кореляцію фазового стану та оптичних властивостей нанокompatитів. Проаналізовано еволюція фазового стану нанокompatиту від концентрації

наночастинок та встановлено оптимальну концентрацію наночастинок, що відповідає максимальному переносу енергії від матриці на наночастинки та відповідно максимальному світловому виходу нанокompозитного матеріалу емітера кожного складу. За допомогою побудованих експериментальних функцій радіального розподілення зроблена оцінка значення відносної міжфазної енергії взаємодії між полімером та CdZnSeS/ТОРО.

У четвертому розділі представлено результати дослідження впливу типу модифікації поверхні наночастинок на фазовий розподіл полімер-неорганічного нанокompозиту PVK-CdZnSeS. Проаналізовано механізми фазового розподілу нанокompозиту від концентрації РУ у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора. Визначено відмінності та обґрунтовано вплив інтерфейсних модифікаторів AD та CD на фазовий стан нанокompозиту PVK-CdZnSeS. Встановлено вплив модифікації поверхні наночастинок на фазовий стан та оптичні властивості матеріалів емітера. Визначено склад та оптимальну концентрацію наночастинок, що відповідають максимальному світлову виходу люмінесценції.

На основі модельного експерименту з використанням нанокompозиту МЕН-PPV та ZnO з відповідними інтерфейсними модифікаторами, перевірено дію запропонованих механізмів керування фазовим станом полімер-неорганічних нанокompозитів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню і визначенню умов створення високоефективних багат шарових PQDLED структур на основі двох тонких (80 нм) нанокompозитних плівкових матеріалів, які будуть використані в якості емісійних шарів: а) - структура з об'ємним гетеропереходами (отримана методом spin-coating з сумісного розчину); б) – структура з планарним гетеропереходом (отримана методом Ленгмюра-Шефера).

Список використаних джерел включає 163 посилань, які достатньо повно охоплюють сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації, а також здобутки автора.

Загальні висновки по дисертації в цілому відповідають поставленим завданням, змісту проведених досліджень та тексту дисертації.

У **додатках** наведено список публікацій за темою дисертації, лабораторний технологічний регламент на виготовлення монохромного матричного світлодіодного пристрою на основі нанокompозиту з наночастинками CdZnSeS та довідка щодо використання матеріалів

дисертаційної роботи у відділі кристалічних матеріалів складних сполук Інституту монокристалів НАН України.

Зміст роботи та послідовність викладення матеріалу відповідають поставленій меті і задачам. Дисертація оформлена у відповідності до існуючих вимог, добре ілюстрована та структурована. Повнота висвітлення всіх етапів вирішення поставлених задач дає вичерпне уявлення про використані методи та одержані результати.

При ознайомленні з дисертацією виникли наступні запитання та загальні зауваження.

Зауваження: 1. Перший розділ надто великий та його об'єм можливо зменшити за рахунок більш стислого огляду існуючих методів формування полімер-неорганічних нанокомпозитів, що зводиться до порівняння найважливіших характеристик з точки зору їх застосування у технології світловипромінюючих діодів.

2. У дисертаційній роботі відсутній критичний аналіз відмінностей між використаними для дослідження полімерами, які визначають напрямок фазового розподілу полімер-неорганічного нанокомпозиту.

3. В дисертаційній роботі зустрічаються стилістичні, граматичні та синтаксичні помилки.

Запитання: 1. Як висновок чітко не зрозуміло, яка структура емісійного шару світловипромінюючого діода більш ефективна: з планарним чи об'ємним гетеропереходом?

2. На стор. 52 вказано, що: «НЧ безпосередньо з синтезу вкриті органічним шаром, який складається з олеїнової кислоти, ТОРО, та невеликої кількості фосфонієвих кіслот», а при дослідженні властивостей нанокомпозитів лише зазначається ТОРО? Чи можливо, що олеїнова чи фосфонієві кислоти впливають на відстань між НЧ, а не полімерний прошарок, як описується при характеристиці кластерів нанокомпозиту PVK-CdZnSeS?

3. З чим пов'язана різниця кута нахилу лінійності концентраційної залежності інтенсивності люмінесценції для інтерфейсних модифікаторів ТОРО, AD, CD? (рис.4.8)

4. Чи не вплине на процес фазового розподілу полімер-неорганічного нанокомпозиту, отриманого методом spin-coating модифікація підкладки?

Вказані недоліки та зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною і має наукову цінність та практичну значущість.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Матвієнко Оксани Олегівни «Закономірності формування та властивості нанокомпозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок» є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує важливу науково-практичну задачу розробки нової технології одержання світловипромінюючих діодів на основі напівпровідникових наночастинок. Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною і практичною цінністю, об'ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, кандидатська дисертаційна робота повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

професор кафедри

«Хімії та інтегрованих технологій»

Харківського національного університету

міського господарства ім. О.М. Бекетова

доктор технічних наук, професор



Оксана САВВОВА

Підпис Саввової О.В. засвідчую:

Вчений секретар ХНУМГ ім. О.М. Бекетова



Дмитро ТУГАЙ