

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Чередниченко Александра Генриховича  
**«Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств»**, представленной на соискание  
ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 -  
Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов  
и приборов электронной техники

Диссертационная работа Чередниченко А.Г. посвящена одному из современных и востребованных направлений в электронике – разработке технологии получения органических светоизлучающих диодов (ОСИД или OLED) и устройств отображения информации для создания на их основе (высокоэффективных энергосберегающих индикаторов, мониторов, микродисплеев, телевизоров и осветительных приборов). Большое внимание такие приборы получили благодаря низкому энергопотреблению, высокой яркости, большому углу обзора, высокому качеству изображения, быстродействию и возможности создания гибких экранов. Ведущими корпорациями и научными лабораториями в области электроники сегодня уделяется значительное внимание исследованиям и производству органических полупроводников. Это способствовало созданию новых материалов и технологий, а также резкому увеличению объемов их производства.

Отсутствие нормативной базы и технологической документации до сих пор является основным препятствием для внедрения соответствующих технологий на отечественных предприятиях. Поэтому представленные в диссертационной работе разработки новых подходов к синтезу и оценке качества органических препаратов, используемых в ОСИД-технологии, современных методов контроля, создание отечественных производств и стандартов люминофорной продукции для органической электроники является актуальной задачей.

В плане **научной новизны полученных результатов** в диссертации подробно изучены закономерности синтеза и свойства электролюминесцентных материалов различного назначения на основе органических соединений и координационных соединений различных металлов, установлены закономерности полиморфных переходов в интервале температур от комнатной до температуры плавления индивидуального соединения для высокочистых три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и

индия, установлено влияние условий синтеза и очистки на выход и качество координационных соединений на основе РМ и РЗМ, позволившие увеличить в 4,5 раза выход высококачественного электролюминесцентного материала, разработан новый способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) без использования дополнительного основания на стадии синтеза, впервые исследованы поверхностные свойства синтезированных комплексов европия и обнаружен эффект удерживания азота при его десорбции с поверхности 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия, впервые подробно исследован процесс микроволнового иницирования при синтезе координационных соединений иридия, впервые показано, что при использовании безводного хлорида иридия могут быть получены конечные продукты, содержащие смесь фронтальных и меридианальных изомеров без выделения промежуточного интермедиата, обнаружен экстремальный характер зависимости выхода промежуточных и конечных продуктов реакции от времени микроволнового иницирования. В процессе выполнения работы синтезировано 12 новых, ранее неизвестных, электролюминесцентных соединений и исследованы их свойства. Впервые исследовано влияние условий окружающей среды на деградационную устойчивость синтезированных координационных и органических соединений с использованием климатической установки, благодаря чему установлен характер негативного воздействия окислительной атмосферы и УФ-излучения на стабильность исследованных образцов люминофоров, представлены рекомендации по хранению и условиям эксплуатации синтезированных материалов. Впервые выявлена зависимость светотехнических характеристик ОСИД от скорости формирования эмиссионных и вспомогательных слоев. Разработан комплекс оригинальных аналитических методик для контроля качества органических электролюминесцентных материалов в процессе их синтеза, хранения и практического использования.

**Практическая значимость** работы подтверждается разработкой на основании полученных результатов конструкторской и технологической документации и созданием действующих опытных производств органических электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва, подтвержденных соответствующими актами. Полученные результаты и материалы диссертации были использованы при разработке конструкции и производстве первых отечественных

полноцветных и монохромных микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ с оригинальной топологией.

Диссертационная работа включает введение, семь разделов с основными результатами, итогов работы, списка цитируемой литературы и Приложения. Текст диссертации изложен на 485 страницах, содержит 244 рисунка и 67 таблиц, список цитируемой литературы, включающий 325 ссылок и Приложение. Диссертация написана хорошим научным языком, грамотно изложена и легко читается.

Во **введении** диссертации отражены все необходимые положения, которые определяются рекомендациями ВАК, и включают обоснование актуальности темы, цель и задачи работы, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, а также их соответствие паспорту специальности. Указаны положения, выносимые на защиту, обоснована надежность и достоверность экспериментальных результатов, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

В **первом разделе (литературном обзоре)** диссертации рассмотрены теоретические и практические аспекты электролюминесценции органических и координационных соединений. Проанализированы особенности синтеза органических электролюминесцентных материалов различного химического строения и функционального назначения. Показаны преимущества использования электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов с органическими лигандами в процессах формирования эмиссионных слоев ОСИД-устройств.

Во **втором разделе** представлены результаты исследований по разработке новых подходов к анализу и определению качества порошков электролюминесцентных полупроводниковых материалов. Для определения неорганических примесей в порошках электролюминесцентных материалов автором был предложен и в дальнейшем успешно использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), адаптированный для анализа органических и координационных соединений. Для определения содержания нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения в порошках синтезированных материалов была разработана методика анализа при помощи оптической люминесцентной микроскопии с определением содержания фазовых

загрязнений до 0,005 % масс. Автором разработана методика анализа люминесцентных характеристик порошков органических люминофоров с использованием специальной конструкции кюветы, которая обеспечила высокую воспроизводимость результатов регистрации спектров люминесценции порошков исследуемых материалов. Важным результатом этого раздела диссертации является успешное внедрение комплекса разработанных методик в производственный процесс на ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ».

**В третьем разделе** работы описаны условия синтеза и разработанная соискателем технология получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов I-III группы с органическими лигандами, благодаря чему получены 8-оксихиноляты всех щелочных металлов; 8-меркаптохинолят натрия. бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолят) цинка; три-(8-оксихиноляты) алюминия, галлия и индия. В результате удалось получить материалы с чистотой более 99,998 % масс., что является лучшим показателем для отечественных материалов такого состава.

Для изучения полиморфизма в структурах  $Alq_3$  была разработана оригинальная методика измерений, позволяющая вести регистрацию спектров КРС и люминесценции при различных температурах. Было установлено, что последовательность полиморфных переходов для всех изученных соединений металлов III группы одинакова:  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ .

Впервые экспериментально показана возможность получения из координационных соединений металлов III группы новых перспективных гибридных материалов на основе боратных матриц, обладающих люминесцентными свойствами.

**В четвертом разделе** диссертации представлены результаты по разработке технологии координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с органическими лигандами и примеры их использования для формирования эмиссионных слоев ОСИД-устройств. Оптимизация условий протекания реакции обеспечила увеличение выхода и качества синтезированных материалов. Так, замена вакуумной сублимации при финишной очистке координационных соединений РЗМ на двойную перекристаллизацию с последующей термообработкой в вакууме привела к увеличению выхода продукции в 4,5 раза при сохранении ее качества. Выявленные закономерности помогли разработать автору новый способ

получения координационных соединений европия. В разделе также представлены результаты климатических испытаний синтезированных материалов, которые позволили установить факторы, влияющие на стабильность электролюминофоров и выдать необходимые рекомендации для условий их хранения и использования.

Для интенсификации процесса превращения промежуточного димера в конечное координационное соединение при синтезе комплексов иридия автором предложено использовать дополнительные реагенты: трифлат и тетрафторборат серебра. Применение микроволнового иницирования позволило существенно сократить время обеих стадий реакции. В условиях микроволнового иницирования при использовании безводного хлорида иридия впервые была получена смесь *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия без выделения промежуточного продукта. Важным практическим результатом 4 раздела диссертации является тот факт, что выполненные технологические расчеты, разработанная конструкторская и технологическая документация, созданная установка синтеза обеспечили изготовление опытных партий и проведение испытаний синтезированных материалов.

В пятом разделе диссертации представлены методики синтеза и результаты исследования свойств органических электролюминесцентных материалов различного функционального назначения для производства флуоресцентных ОСИД-структур. В работе показано, что наиболее эффективным методом синтеза матричных материалов на основе производных 9,10-дифенилантрацена является реакция 9,10-дибромантрацена с соответствующими арилбороновыми кислотами. Этим методом с выходом от 47,2 до 93,3 % были синтезированы 8 различных производных 9,10-дифенилантрацена и изучены их люминесцентные свойства. Для формирования матричного слоя в разрабатываемой флуоресцентной ОСИД-структуре был использован впервые синтезированный 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА). В качестве материала для формирования эмиссионного слоя красного цвета свечения был синтезирован новый электролюминесцентный материал N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин (ТДРД).

На основании полученных в 5 разделе диссертации результатов была разработана конструкторская, технологическая документация, технические условия и создан производственный участок в ОАО «ЦНИИ «Циклон» (г.

Москва) и опытные партии электролюминесцентных материалов и ОСИД-устройств, прошедшие промышленные испытания.

В **шестом разделе** диссертации рассмотрены вопросы использования синтезированных электролюминесцентных материалов в конструкции и производстве отечественных серийных органических микродисплеев серии МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения. Проведенные испытания свидетельствуют о высоком научно-техническом уровне полученных результатов.

В **седьмом разделе** диссертации приведены сведения об использованных в работе материалах, методиках синтеза, очистки и анализа.

В **Приложении** представлены акты о практическом использовании результатов диссертационной работы, первичные экспериментальные данные, а также список имеющихся публикаций в различных научных изданиях.

Строение и состав всех синтезированных в диссертационной работе материалов был подтвержден современными методами физико-химического анализа. Полученные результаты и сделанные выводы не вызывают сомнений.

В целом, диссертационная работа Чередниченко А.Г. выполнена на высоком научном и технологическом уровне.

В качестве имеющихся **замечаний и недостатков** диссертационной работы следует отметить следующее:

1. В работе приведены результаты тестовых испытаний полученных структур с максимальной яркостью свечений для различных напряжений 9 В, 12 В (с. 131, 132) и 10 В (с. 139). Однако не указаны сравнительные яркости структур при рабочих напряжениях в приборах.

2. При обсуждении вопросов аномального удерживания азота при его адсорбции на порошках координационных соединений европия автор ограничивается констатацией факта без обсуждения причин этого интересного явления.

3. В тексте диссертации и автореферате имеются опечатки «изреакционной» (с. 14 автореферат), «солей цинка с в спиртовой среде» (с. 133).

4. Несколько раз после полного названия повторяются в скобках сокращенные обозначения, например, ОСИД (с. 196), КД и ТД (с. 382), хотя достаточно один раз использовать полное название.

Оценивая диссертацию Чередниченко А.Г. в целом можно с уверенностью сказать, что это завершённое исследование, имеющее четко направленное практическое значение. Сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Полученные результаты вносят существенный вклад в химию и технологию люминофоров, способствуя расширению и углублению знаний об их синтезе, модифицировании и практическом использовании в ОСИД-технологии. Материалы диссертации опубликованы в 42 статьях (21 статья в журналах, рекомендованных ВАК), 3 патентах РФ, 3 учебных пособиях и неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Считаю, что по своему научному уровню диссертация Чередниченко А.Г. «Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств» является значительной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области получения материалов для производства полупроводников и органических светоизлучающих устройств. По актуальности и объёму проведенных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов представленная диссертация соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. (с изменениями на 02 августа 2016 г.). Результаты работы соответствуют паспорту специальности 05.27.06 (Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники); включающего разделы материаловедения полупроводниковых материалов, разработки технологий их получения и применения, решение научных и технических проблем производства новых и совершенствования существующих материалов и приборов электронной техники, повышения их функциональных и эксплуатационных характеристик, а также эффективности применения; а ее автор, Чередниченко Александр Генрихович, заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Старший научный сотрудник Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, доктор технических наук (специальность 05.27.06), профессор



Кожемякин Геннадий Николаевич

1.12.2016 г.

Адрес места работы: 248033, г. Калуга, ул. Академическая, д. 8. Лаборатория Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

тел. +7 910 705-19-17; адрес электронной почты: [genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)

Подпись д.т.н., профессора Кожемякина Г.Н. заверяю:

Руководитель Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, д.ф.-м.н.





Стрелов В.И.