

В диссертационный совет Д 212.204.12  
при Российском химико-технологическом университете  
им. Д.И. Менделеева

## О Т З Ы В

Официального оппонента

на диссертационную работу Ануровой Марии Олеговны

«Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация Ануровой Марии Олеговны посвящена сложной проблеме получения новых люминесцентных гибридных функциональных материалов, имеющих в своем составе два противоположных по природе компонента, а именно неорганический – легкоплавкое стекло и органический - металлокомплексы лантаноидов с  $\beta$ -дикетоновыми лигандами и металлокомплексы на основе 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Таблицы Д.И. Менделеева. Актуальность данной проблемы обусловлена необходимостью поиска новых материалов с более совершенными характеристиками, которые сохраняют достоинства исходных веществ, а объединение приводит к устранению их недостатков за счёт взаимодействия.

Одним из наиболее распространённых методов получения гибридных материалов (ГМ) является золь-гель метод. Низкие температуры данного процесса позволяют работать с органическими люминофорами, но так как процесс происходит в растворах, ОН- группы приводят к снижению люминесцентных свойств люминофора и часто к их полному исчезновению. Основной сложностью данной работы было разработать методику синтеза, которая позволяла бы получать ГМ не растворным методом

и сохранить люминесцентные свойства органической части в процессе синтеза.

Перспектива применения ГМ в качестве источников света на данный момент не так очевидна, однако разработки в этой области ведутся во всем мире поэтому актуальность исследований в области получения ГМ на основе металлоорганических люминофоров и стеклянной матрицы не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантами РНФ № 14-13-01074 «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов» и Минобрнауки (постановление Правительства РФ № 220), грант №14Z50.310009 «Лазерное микро и нано модифицирование материалов для фотоники и информационных технологий».

Диссертант впервые расплавленным методом получил люминесцентные гибридные материалы на основе металлоорганических люминофоров  $\beta$ -дикетонной группы с редкоземельными центральными атомами (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb); на основе металлоорганических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы; отдельных органических лигандов и стеклянной матрицы.

С помощью комплекса спектрально-люминесцентных и кинетических методов с привлечением литературы по органическим металлокомплексам автором показано, что полученные гибридные материалы сформировались путем обменной реакции в расплаве стекла, при этом металлокомплекс подвергается деструкции, центральный атом переходит в стекломатрицу, а лиганды соединяются с ионами матрицы. Автор привёл ряд доказательств «от противного»:

- показал, что при использовании Eu-комплексов, люминесцентная полоса в коротковолновой области соответствует новому комплексу, об-

разовавшемуся в стекломатрице, а не является спектральной линией ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , восстановленных при сгорании органических компонентов;

- показал, что применение отдельных лигандов (без центрального атома металла) и металлокомплексов с лиганд-центрированной люминесценцией (Y- и Gd-комплексов), приводит к появлению широкой полосы люминесценции, т.е. эта полоса определяется органической составляющей, а не центральными атомами;

- наконец, показал, что все применяемые стекломатрицы, а так же материалы, полученные по используемой в работе методике с органическими соединениями, не обладающими люминесценцией или не способными к образованию люминесцирующих комплексов с элементами матриц (поливиниловый спирт), никаких люминесцентных полос не имеют.

Практическая значимость выполненной Ануровой Марией Олеговной диссертационной работы заключается в разработке методики синтеза ГМ и получении широкого набора новых люминесцентных гибридных соединений, имеющих координаты цветности близкие к белому цвету, в связи с чем они могут быть перспективными для формирования люминофорных светодиодных источников света. Практический и научный интерес представляют первичные результаты по воздействию на ГМ фемтосекундным лазером для создания в нём локальной кристаллизации, это направление работы, очевидно, должно быть продолжено.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области материаловедения, оптики и фотоники: European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015); E-MRS Spring Meeting 2015, 2016 и 2017; 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts; Laser Optics - 2016, Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» 2015, 2016 и 2017 и др.

Кроме того, результаты, изложенные в диссертации, были опубликованы в следующих рецензируемых журналах: Journal of Non-Crystalline

Solids, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Optical Materials, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертация Ануровой Марии Олеговны состоит из введения, шести глав и заключения, общим объемом 137 страниц, включая 67 рисунков, 24 таблицы и 210 литературных ссылок.

Во введении диссертант обосновывает актуальность работы, её научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов. Также во введении изложены цели работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а также соответствие содержания работы паспорту специальности.

**В первой главе** приводится обзор литературы, в котором на основе литературных источников автор определяет значение термина гибридный материал и рассматривает перспективу их применения в области оптики и фотоники. Основываясь на различных источниках, автор обобщает все существующие стратегии и методики синтеза ГМ, выявляя их достоинства и недостатки.

На основании литературных данных автором были выявлены наиболее перспективные для синтеза легкоплавкие стеклянные свинцовые составы в качестве неорганической матрицы. Автор даёт общее представление о люминофорах и останавливает свой выбор на  $\beta$ -дикетонных и 8-оксихинолиновых комплексах различных металлов в качестве органической составляющей гибридов.

В результате анализа сделанного обзора литературы автор пришёл к обоснованному выводу об актуальности разработки расплавного метода синтеза люминесцентных ГМ и установления взаимосвязи между характеристиками исходных соединений, условиями синтеза и свойствами конечного материала.

**Вторая глава** описывает используемые материалы и реактивы, оборудование и методы исследования. Приводится методика синтеза стекломатриц, а также методики синтеза гибридных материалов: методика синтеза в стеклоуглеродном тигле (M1) и методика синтеза в корундовом тигле (M2). Разработана и описана методика проверки устойчивости гибридных материалов к различным факторам среды, которые могут привести к потере свойств материалов, а также методика лазерной обработки ГМ.

**В третьей главе** изложены результаты синтеза и исследования характеристик различных стеклянных матриц для получения объёмных гибридных материалов. Автор основывается на давно известных стеклующихся составах, однако, эти стекла применялись ранее в качестве растворов-расплавов, флюсов и материалов для герметизации, что обосновано тем, что стекломатрицы должны обладать низкой температурой плавления и низкой вязкостью расплава. Таким образом, оптические свойства стекол были ранее исследованы мало.

**Четвертая глава** посвящена синтезу люминесцентных ГМ на основе  $\beta$ -дикетонных металлокомплексов редкоземельных элементов и изучению их спектрально-люминесцентных характеристик.

Автором были получены ГМ на основе органического металлокомплекса  $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$  и боратных стеклянных матриц (проплавленный и непроплавленный  $\text{V}_2\text{O}_5$ , стекло состава  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{V}_2\text{O}_5$ . Автором впервые показано, что в результате обменной реакции между органическим люминофором и матрицей стекла появляется широкая полоса люминесценции в зеленой области спектра (400-600 нм).

Синтезированы новые ГМ на основе органических люминофоров  $\beta$ -дикетонатов Eu с различными лигандами и матричного стекла состава  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{V}_2\text{O}_5$  и исследованы их спектральные характеристики. Показано, что широкая полоса люминесценции в диапазоне 400-600 нм формируется во всех ГМ, но с различной интенсивностью в случае разных ли-

гандов. Выдвинуто предположение о механизме формирования новых люминесцентных материалов и предложена реакция образования ГМ.

**В пятой главе** представлены результаты синтеза гибридных материалов на основе различных 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы ( $Mq_x$ ) ( $Liq$ ,  $Kq$ ,  $Naq$ ,  $Rbq$ ,  $Mgq_2$ ,  $Srq_2$ ,  $Znq_2$ ,  $Scq_3$ ,  $Alq_3$ ,  $Gaq_3$  и  $Inq_3$  и  $80PbF_2-20B_2O_3$  матрицы.

Определено, что все ГМ на основе оксихинолятов обладают интенсивной широкой полосой в области 400-700нм, а интенсивность ГМ на основе  $Srq_2$  превосходит остальные ГМ. Автором сделано предположение, что повышенная интенсивность люминесценции гибрида на основе бис-(8-оксихинолята)  $Srq_2$  может быть связана с более сложной структурой комплекса на разрыв связей в которой необходимо затрачивать дополнительную энергию.

**В шестой главе** автор изучил устойчивость люминесцентных характеристик, полученных гибридных материалов, к различным факторам и воздействиям, а именно выдерживанию материала на воздухе, нагреву ниже и выше температуры стеклования и воздействию фемтосекундным лазером.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты и выводы обладают новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет существенное практическое значение.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В разделе «2.3.9. Расчет координат цветности» диссертант описывает схему обработки спектральных данных для оценки координат цветности. К сожалению, не указано, о какой конкретно системе координат цветности идет речь, с каким шагом по длине волны проводился расчет. В результатах расчетов координат цветности автор не указывает погрешность определения координат X и Y.
2. Даже сравнительные количественные измерения в люминесценции крайне затруднительны (а тем более, если в образцах после кристаллизации, или частичной кристаллизации изменилось пропуска-

ние и появилось частичное рассеяние). Сразу меняется диаграмма направленности как возбуждения, изменяется возбужденный объем и т.п. Поэтому сравнение абсолютных значений интенсивности люминесценции следовало бы предварить описанием методики, подтверждающей корректность такого сравнения.

3. При описании предполагаемых обменных реакций не проведен анализ термодинамики термической деструкции органического компонента.
4. В разделе 6.1. исследована «устойчивость гибридных материалов к длительной экспозиции на воздухе и нагреванию до температуры ниже  $T_g$  матрицы». На самом деле речь идет о влиянии внешней атмосферы, которая охарактеризована слабо, на свойства гибридных материалов при различных временах воздействия. Известно, что наиболее разрушительное воздействие на органические люминофоры оказывают пары воды. Но влияние именно влажности воздуха проведено не было.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Рассмотренная диссертационная работа обладает актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Ануровой Марии Олеговны «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц», соответствует паспорту специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводни-

ков, материалов и приборов электронной техники», в частности по совокупности физико-химических свойств подобраны составы неорганических матриц, разработаны методики синтеза люминесцентных гибридных материалов, получены новые люминесцентные ГМ на основе координационных соединений  $\beta$ -дикетонатов с РЗМ (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb), индивидуальных лигандообразующих соединений (1,10-фенантролин 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион, 4,4,4-трифторо-1H-пиразол-4-илгексан-1,3-дион) и различных стекломатриц и изучены их характеристики, установлены закономерности изменения спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств ГМ относительно исходных люминофоров.

Диссертационная работа Ануровой Марии Олеговны «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании экспериментальных исследований произведён синтез новых гибридных материалов, определён научно-обоснованный механизм люминесцентных гибридных материалов путем проведения в расплаве стекла обменной гетерофазной реакции между компонентами неорганической матрицы и металлоорганическими координационными соединениями без использования растворителей в неокислительной атмосфере. Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также с учетом личного вклада автора диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ), а также паспорту специальности научных работников 05.27.06 - Технология и оборудование для производства по-



лупроводников, материалов и приборов электронной техники. Автор диссертационной работы «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электро-люминофоров и стеклянных матриц» – Анурова Мария Олеговна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Официальный оппонент,  
Начальник отдела разработки  
оптических материалов,  
ООО Научно-техническое  
объединение «ИРЭ – Полюс»,  
кандидат химических наук  
(специальность 05.27.06)

А.П. Садовский

Садовский Андрей Павлович


141190, Московская обл., г. Фрязино, площадь им. Академика Б.А. Введенского, д. 1, стр. 3

E-mail: sapruss@gmail.com

Официальный телефон (496)2557446, (495)2760159, факс (496)2554308

Подпись руки начальника отдела разработки оптических материалов канд. хим. наук Садовского Андрея Павловича удостоверяю:

Начальник отдела кадров ООО НТО «ИРЭ-Полюс»

 /Л.А. Рыжкова/ «08» февраля 2018 г.  
(подпись) (Ф.И.О.)

