

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.12 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от 26 августа 2019 года, протокол № 54

О присуждении Петровой Ольге Борисовне,
гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук

Диссертация «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем» в виде рукописи по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, химические науки, принята к защите 23 мая 2019 года, протокол № 25, диссертационным советом Д 212.204.12 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от 20 декабря 2018 года № 373/нк).

Соискатель Петрова Ольга Борисовна, 13 апреля 1977 года рождения, в 2000 году окончила Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования Российской Федерации. Освоила программу подготовки кадров высшей квалификации в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования Российской Федерации в 2003 году. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Стеклообразование и кристаллизация стекол в системах боратов редкоземельных элементов» защитила в 2006 году в диссертационном совете Д.212.204.12, созданном на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации. Работает в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на кафедре химии и технологии кристаллов в должности доцента. Диссертация выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Научного консультанта не имеет.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Скрипачев Игорь Владимирович, гражданин Российской Федерации, старший научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород;

доктор технических наук Жукова Лия Васильевна, гражданка Российской Федерации, профессор кафедры физической и коллоидной химии, директор инновационно-внедренческого центра «Центр инфракрасных волоконных технологий» Химико-технологического института федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург;

доктор технических наук Гребенников Евгений Петрович, гражданин Российской Федерации, директор по науке акционерного общества «Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Москва, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Акционерное общество «Научно-исследовательский институт материаловедения имени А. Ю. Малинина», Зеленоград, в своем положительном заключении, подписанном председателем научно-технического семинара, генеральным директором Сомовым Александром Викторовичем и ученым секретарем научно-технического семинара, доктором химических наук Калашником Олегом Николаевичем указала, что диссертация посвящена актуальной проблеме получения гетерофазных люминесцентных материалов, сочетающих фазы различной упорядоченности и химической природы и содержит практически важные результаты, обеспечившие применение полученных стеклокристаллических материалов в качестве люминесцентных компонентов маркировочных составов для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах, а ее автор Петрова Ольга Борисовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники (отзыв заслушан и одобрен на научно-техническом семинаре 25 июня 2019 года, протокол № 8/19).

Соискатель имеет 145 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 105 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 25 работ. Опубликованные работы общим объемом 213 страниц полностью отражают результаты, полученные в диссертации. Соискателем опубликовано 80 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Работы опубликованы с соавторами, личный вклад соискателя составляет 70%, одна работа опубликована без соавторов. Монографий, патентов, авторских свидетельств, депонированных рукописей соискатель не имеет.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Петрова О.Б., Дмитрук Л.Н., Попов А.В., Шукшин В.Е. Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная $Pb_4Lu_2YbF_{17}$ // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 3. С. 372–377. (*Web of Science, Scopus*)
2. Попов А.В., Рябова А.В., Комова М.Г., Крутько В.А., Петрова О.Б., Лощенов В.Б., Воронько Ю.К. Спектроскопия наночастиц на основе поликристаллов $Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$ и стекол $La_2O_3-B_2O_3$, активированных ионами Nd^{3+} , для диагностики рака // Квантовая электроника. 2010. Т.40. № 12. С. 1094–1097. (*Web of Science, Scopus*)

- Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Optical Materials*. 2017. V. 69. P. 141-147. (*Web of Science, Scopus*)

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

На автореферат поступило 6 отзывов, из которых **5 положительных и 1 отрицательный**. В положительных отзывах указывается, что представленная работа содержит значительное количество релевантных экспериментальных данных, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В положительном отзыве доктора физико-математических наук Исаева Владислава Андреевича, заведующего кафедрой теоретической физики и компьютерных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» отмечено, что сравнения спектров и кинетики затухания люминесценции проведено только между объемными стеклянными образцами и коллоидным раствором частиц, не проведено исследование на «сухих» частицах, таким образом нельзя с уверенностью утверждать, что в изменение кинетики затухания люминесценции вносит вклад только размерный фактор, а не фактор гидратированных оболочек частиц в растворе.

В положительном отзыве доктора физико-математических наук Волошина Алексея Эдуардовича, заместителя директора по научной работе Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук отмечено, что из автореферата не очевидно, какими методами получены данные о структуре материалов.

Положительные отзывы доктора технических наук Ломоновой Елены Евгеньевны, заведующей лабораторией «Фианит» Научного центра лазерных материалов и технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, доктора технических наук Сухова Владимира Васильевича, начальника конструкторского отдела Акционерного общества «Концерн Моринформсистема – Агат», кандидата химических наук Кузьмина Владимира Владимировича, главного научного сотрудника Федерального государственного унитарного предприятия «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, замечаний не содержат.

В отрицательном отзыве заведующего отделом нанотехнологий Института общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, доктора химических наук, профессора Федорова Павла Павловича содержатся замечания (цитата, орфография автора сохранена):

«1. Имеются серьезные вопросы по методике эксперимента. Как можно понять из текста автореферата (с. 8), синтез стекол проводился с использованием корундовых

тиглей. При этом неизбежно происходило частичное растворение оксида алюминия в расплавленной массе, и конечные стекла являются не боратными, а алюмоборатными. На это в свое время указывалось О.Б. Петровой при защите кандидатской диссертации. Таким образом, состав синтезированных стекол является неопределенным, и полученные в результате работы их характеристики не могут рассматриваться как справочные данные (если не рассматривать справочники как кладбище ошибок). Наличие в составе стекол такого активного комплексообразователя, как алюминий, необходимо учитывать и при интерпретации результатов (легкое образование твердых растворов типа $Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}$ и др.).

2. Как следует из текста автореферата, в работе использовано сжигание тефлона на воздухе для создания фторирующей атмосферы (рис.4). В таком процессе образуется чрезвычайно токсичный фторфосген. Хотелось бы понять, какие меры техники безопасности использовались при синтезах.

3. Концептуальное решение (итог № 2) хорошо только для стеклокерамик, в которых кристаллической фазой, обеспечивающей функциональные люминесцентные свойства материалов, являются твердые растворы на основе фторида свинца, обладающего полиморфизмом. Для тех стеклокерамических материалов, в которых в роли фторидных частиц выступают твердые растворы на основе, например, фторидов кальция, стронция, бария, лантана, этот подход не работает. Более того, его можно рассматривать как вредный, поскольку накопление кристаллической фазы обычно ведет к потере прозрачности стеклокерамики. Соответственно, предложенное концептуальное решение касается очень узкого круга «стеклокристаллических оксогалогенидных материалов» и не может претендовать на общность.

4. При описании результатов во второй главе отсутствуют ключевые данные о распределении коллоидных частиц люминофора между здоровой и опухолевой тканью.

5. При синтезе «гибридных люминесцентных материалов» расплавной методикой органические функциональные компоненты помещались в расплавы стекол. При этом температура расплавов очень существенно превышает температуру термолитической деградации органики, которая должна была при этом выгорать. Метод представляется неадекватным с химической точки зрения. На это неоднократно указывалось Петровой и ее сотрудникам при апробации полученных результатов на конференциях. В перечне использованных в работе методов отсутствует такой очевидный метод, как термогравиметрия (желательно, в сочетании с синхронной масс-спектрометрией), который должен был бы продемонстрировать соответствующий процесс или его парадоксальное отсутствие.

6. При представлении результатов о люминесцентных характеристиках полностью отсутствуют данные об энергетическом или квантовом выходах, что нивелирует любые утверждения об их эффективности.

7. В списке публикаций по теме диссертации практически отсутствуют публикации в журналах химической направленности. Более того, этот список содержит признаки подлога: вопреки утверждениям, далеко не все указанные журналы

индексируются в системах Web of Science и Scopus (в частности, №№ 1, 5). Труды ИОФРАН (№1) не входят даже в перечень ВАК.

8. Автореферат очень небрежно оформлен. В тексте имеется недопустимо большое количество орфографических, грамматических и пунктуационных ошибок, жаргонных выражений, которые резко контрастируют с красочными иллюстрациями» (конец цитаты).

На все замечания Ольгой Борисовной Петровой даны полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области технологии и оборудования для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- экспериментально установлены фундаментальные зависимости между условиями синтеза, составом и спектрально-люминесцентными свойствами стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах: $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$ ($M^1=Ba, Pb, La, Gd$; $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$; $X=F, Cl$), которые были включены в базу данных SciGlass;
- установлено, что в системах $PbF_2-NdF_3-PbO-B_2O_3$, $PbF_2-EuF_3-PbO-B_2O_3$, $PbF_2-ErF_3-PbO-B_2O_3$ при контролируемой кристаллизации возможно получение гетерофазных материалов со спектрами люминесценции, близкими к спектрам фторидных кристаллов;
- разработаны научные основы технологии люминесцентных гибридных органо-неорганических материалов на основе металлорганических люминофоров и оксогалогенидных легкоплавких стекол, поликристаллических и тонкопленочных оксидов бора, свинца, фторида свинца.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что разработаны:

- концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы для свинцовых оксогалогенидных систем;

- научный подход к синтезу новых люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения обменной реакции ионов металлов координационных металлорганических комплексов и неорганических стеклообразных и поликристаллических матриц.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- Полученные стеклокристаллические материалы нашли применение в качестве люминесцентных компонентов маркировочных композиций для

идентификационно-учетной маркировки предметов культурных ценностей в музейных фондах федеральных государственных бюджетных учреждений культуры «Государственный Эрмитаж», «Государственный центральный театральный музей им. А.А. Бахрушина» и государственного бюджетного учреждения культуры Краснодарского края «Краснодарский государственный историко-археологический музей-заповедник имени Е.Д. Фелицына».

- Разработан новый метод получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения высокотемпературной обменной реакции между расплавом неорганического легкоплавкого стекла и органическим прекурсором, в качестве которого могут выступать как люминесцентные металлоорганические координационные соединения, так и отдельные органические лиганды.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, Федеральном государственном унитарном предприятии «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, а также для маркировки культурных ценностей в музеях Российской Федерации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены с использованием современного сертифицированного аналитического оборудования с последующим анализом погрешностей определяемых величин и проверкой их воспроизводимости;
- выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о кристаллизации из стеклофазы, о формировании твердых растворов, об образовании и люминесценции металлоорганических комплексов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач исследований, в проведении экспериментов и анализов, в обсуждении, обработке и обобщении результатов, формулировании основных выводов, разработке концепций, подготовке публикаций по выполненной работе, включая доклады на конференциях различного уровня.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники в части:

области исследований, пункт 1 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники» – разработана методика получения люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов, физико-технологические (условия синтеза и кристаллизации) и физико-химические (стабилизация высокотемпературной фазы путем образования твердых растворов) принципы увеличения доли кубической кристаллической фазы фторида свинца; – разработаны методики синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов:

расплавная методика, методика соосаждения из растворов и методика напыления тонких пленок с последующей лазерной обработкой и их физико-химические принципы (инициирование обменной реакции).

области исследований, пункт 4 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и приборов по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования» – предложены и исследованы физико-химические модели методик синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов.

области исследований, пункт 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» – исследованы физико-химические процессы формирования люминесцентных гибридных материалов и кристаллических фаз в оксогалогенидных стеклах.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки в области создания люминесцентных материалов и композиций для скрытой маркировки предметов культурных ценностей, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

На заседании 26 августа 2019 года, протокол № 54, диссертационный совет принял решение присудить Петровой Ольге Борисовне ученую степень доктора химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности и отрасли науки рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 15, против присуждения учёной степени – 2, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета

И.Х. Аветисов

Ученый секретарь
диссертационного совета



Н.А. Макаров