

О Т З Ы В

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.

Применение органических материалов в создании светоизлучающих устройств (ОСИД или OLED) является одним из новых и перспективных направлений развития современной электроники. ОСИД-устройства обладают рядом повышенных технических характеристик. Среди них наиболее важными являются: малое энергопотребление, цветовое разрешение, быстродействие, широкие углы обзора, температурный диапазон и др. По этим показателям ОСИД-изделия превосходят аналогичную продукцию, изготовленную по жидкокристаллической или плазменной технологии. В этой связи разработка новых методов синтеза и аналитического контроля органических электролюминесцентных материалов, изучение их свойств, поиск и внедрение новых технологических решений при создании соответствующих промышленных производств на основе ОСИД-технологий, являются актуальной задачей.

В ходе выполнения работы автором диссертации получен целый ряд важных результатов, обладающих научной новизной. Так, для различных классов органических и координационных соединений подробно изучены закономерности синтеза и люминесцентные свойства. При этом часть органических электролюминофоров была получена впервые. Для координационных соединений металлов III группы впервые установлены общие закономерности полиморфных переходов в интервале от комнатной температуры до температуры плавления индивидуального соединения. Разработан новый способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (патент РФ № 2584208 С1) и впервые исследованы поверхностные свойства синтезированных комплексов европия. При синтезе координационных соединений иридия впервые подробно исследован процесс микроволнового инициирования, обнаружен экстремальный характер зависимости выхода промежуточных и конечных продуктов реакции от времени микроволнового воздействия, установлены условия одновременного получения фронтальных и меридианальных изомеров без выделения промежуточного интермедиата. Впервые

исследовано влияние условий окружающей среды на деградационную устойчивость синтезированных координационных и органических соединений и выданы рекомендации по их хранению и условиям эксплуатации. Разработаны оригинальные аналитические методики (патенты РФ № 2544047 и № 154433) для определения параметров чистоты и люминесцентных характеристик органических электролюминесцентных материалов.

Использование экспериментальных результатов диссертации в конструкторско-технологической документации, создание на их основе двух опытных производств органических электролюминесцентных материалов (ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва и АО «ВНИИХТ» г. Москва), а также применение полученных данных при разработке отечественных микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в полной мере отражает большую практическую значимость работы.

Диссертационная работа включает введение, семь разделов основных результатов (один из которых является литературным обзором и еще один - экспериментальной частью), итогов работы, списка цитируемой литературы и Приложения, включающего акты практического использования результатов диссертационного исследования, первичные материалы синтетических и аналитических экспериментов, список публикаций. Содержание диссертации представлено на 485 страницах, содержит 244 рисунка и 67 таблиц, список цитируемой литературы, включающий 325 ссылок. Материалы исследования изложены последовательно и грамотно, хорошо иллюстрированы.

Во введении диссертации обоснованы актуальность темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также их соответствие паспорту специальности, указаны положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

В первом разделе диссертации рассмотрены теоретические и практические аспекты электролюминесценции органических и координационных соединений. Проведен анализ имеющихся данных и определены особенности синтеза органических электролюминесцентных материалов различного химического строения и функционального назначения.

Во втором разделе представлены результаты исследований по разработке новых подходов к анализу и определению качества порошков

электролюминесцентных полупроводниковых материалов. Для определения неорганических примесей и содержания нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения в порошках электролюминофоров автором был предложен и в дальнейшем успешно использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и разработана методика анализа при помощи оптической люминесцентной микроскопии (патент РФ № 2544047). Методика анализа люминесцентных характеристик с использованием специально изготовленной конструкции кюветы (патент РФ № 154433) обеспечила высокую воспроизводимость результатов регистрации спектров порошков исследуемых материалов. Все разработанные в диссертации методики были успешно внедрены в производственный процесс получения органических электролюминофоров в ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ» г. Москва.

В третьем разделе были изучены условия синтеза и разработана технология получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов I-III группы с органическими лигандами. Проведенные сравнительные исследования различных способов синтеза и очистки бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил) бензоксазолята) цинка позволили определить оптимальные условия их получения. На примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) показана возможность синтеза электролюминесцентного материала с рекордным для отечественных люминофоров такого состава содержанием основного вещества (более 99,998 % масс). Разработанная для изучения полиморфизма методика позволила провести регистрацию спектров КРС и люминесценции в интервале температур от комнатной до плавления материала и получить обобщенную картину полиморфных переходов для всех изученных координационных соединений металлов III группы: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$.

В ходе проведенных экспериментов была впервые 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 исследования, связанного с разработкой технологии получения координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с органическими лигандами. Кроме того, приведены примеры их использования в формировании эмиссионных слоев ОСИД-устройств.

Исследование влияния свойств реакционной среды, строения исходных реагентов, температуры и гидродинамического режима на ход реакции позволило существенно увеличить выход и качество синтезированных материалов. Выявленные закономерности позволили разработать новый способ получения координационных соединений европия (патент РФ № 2584208С1). В разделе представлены также результаты климатических испытаний синтезированных люминофоров, которые показали негативное влияние окислительной атмосферы и УФ-излучения на их устойчивость. В случае синтеза разнолигандных координационных соединений иридия для интенсификации процесса превращения промежуточного димера в конечное координационное соединение необходимо использовать дополнительные реагенты: трифлат серебра или тетрафторборат серебра. Применение процесса микроволнового иницирования позволило существенно сократить время обеих стадий реакции. При этом впервые был отмечен экстремальный характер воздействия микроволнового излучения на выход промежуточного и конечного продуктов реакции. При использовании безводного хлорида иридия в условиях микроволнового иницирования впервые была получена смесь *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия без выделения промежуточного продукта. В результате проведенных исследований были разработаны технологии получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия и иридия, составлена конструкторская, технологическая документация и осуществлен выпуск опытных и опытно-промышленных партий продукции.

В пятом разделе диссертации представлены методики синтеза и результаты исследования свойств органических электролюминесцентных материалов различного функционального назначения, необходимых для производства полноцветных флуоресцентных ОСИД-устройств. Процессы получения дырочно-транспортных материалов рассмотрены на примере синтеза *N,N'*-ди-(1-нафтил)-*N,N'*-дифенилбензидина (ДНФБ) и *N,N'*-ди-(3-метилфенилил)-*N,N'*-дифенилбензидина (ДМФБ). Для получения высокоэффективных матричных материалов на основе производных 9,10-дифенилантрацена была исследована реакция 9,10-дибромантрацена с соответствующими арилбороновыми кислотами (реакция Судзуки). Этим методом с выходом от 47,2 до 93,3 % были синтезированы 8 различных производных 9,10-дифенилантрацена и изучены их люминесцентные свойства. Было отмечено, что независимо от электронной природы заместителя наблюдается сдвиг полосы люминесценции в коротковолновую область на величину около 15 нм по сравнению с незамещенным 9,10-

дифенилантраценом. Наиболее эффективным материалом для формирования матричного слоя в разрабатываемой флуоресцентной ОСИД-структуре получено новое соединение - 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА). Для формирования эмиссионного слоя синего цвета свечения был синтезирован 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил] стильбен (ДТАСС), а в качестве эмиттера красного цвета свечения - новый электролюминесцентный материал N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрubiцен-7,14-диамин (ТДРД).

На основе полученных результатов была разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД), а также соответствующие технические условия (ТУ266290-001-11473569-2014).

В шестом разделе диссертации рассмотрены вопросы использования синтезированных электролюминесцентных материалов при разработке и производстве отечественных серийных органических активно-матричных микродисплеев серии МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения.

В седьмом разделе диссертации приведены сведения об использованных материалах, методиках синтеза, очистке и аналитических исследованиях.

В Приложении приведены акты о практическом использовании результатов диссертационной работы, первичные экспериментальные данные, а также список публикаций по основным результатам диссертации в научных изданиях.

Строение, состав и свойства всех синтезированных в диссертационной работе материалов были изучены с помощью современных методов физико-химического анализа: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ЯМР-спектроскопии, термического элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, электронной и оптической микроскопии, жидкостной хромато-масс-спектрометрии, люминесцентной спектроскопии.

К немногочисленным замечаниям можно отнести:

1. В диссертации кроме материалов, в дальнейшем используемых в процессе изготовления ОСИД-структур, синтезировано много соединений с аналогичными качественными показателями, но не дошедших до процесса изготовления и испытаний их опытных образцов. Причины не указаны.

2. С научно-практической точки зрения, сам факт одновременного получения fac- и mer-изомеров при синтезе три-(2-фенилпиридината) иридия является очень интересным. По нашему мнению, следовало провести разделение изомеров и детально исследовать каждый из них.

3. В тексте диссертации на рисунках 4.37 (с. 267) и 4.39 (с.269) нечетко пропечатаны графические обозначения осей, хотя в электронной версии этого недостатка нет.

4. Имеется несколько досадных опечаток и неточностей, например, на страницах 20 и 409.

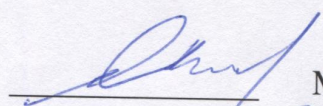
Несмотря на высказанные замечания, диссертация Чередниченко А.Г., безусловно, является целостным научным исследованием, имеющим большое практическое значение. По мнению официального оппонента, изложенные в диссертационной работе Чередниченко А.Г. результаты и сделанные выводы не вызывают сомнений.

Следует отметить, что полученные данные вносят значительный вклад в химию и технологию органических электролюминесцентных соединений. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации (42 статьи, из которых 21 статья в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 3 патента РФ и 3 учебных пособия). Материалы диссертации многократно докладывались на российских и международных научных конференциях различного уровня.

Считаю, что по своему научному содержанию и полученным результатам диссертация Чередниченко А.Г. «Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств» является законченным исследованием, которое можно квалифицировать как новое крупное достижение в области химии, технологии и производства органических полупроводниковых материалов и электронных устройств на их основе. По критериям оценки актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов представленная диссертация, несомненно, соответствует паспорту специальности 05.27.06 (Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники) и 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.), 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».

Главный научный сотрудник Лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)», доктор химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия), профессор.



Мальцев Евгений Иванович

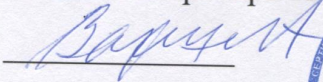
30.11.2016г

Адрес места работы: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

тел. 8 (495) 955 4032; адрес электрон. почты: eugenemalt@rambler.ru

Подпись д.х.н., профессора Мальцева Евгения Ивановича заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН,



кандидат химических наук



Варшавская И.Г.