

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».

Перспективность использования в электронике и оптоэлектронике органических материалов и структур на их основе уже доказана не только большим количеством теоретических и экспериментальных исследований, но и быстро растущими объемами промышленного применения. Развитие органической электроники определяется многообразием существующих органических соединений и их способностью к изменению структуры и свойств за счет введения определенных заместителей. Изучение новых синтезированных соединений показывает, что существенная доля их может быть использована в электронной промышленности в качестве материалов различного функционального назначения. Технология органических светоизлучающих диодов (ОСИД) является ярким примером использования органических материалов для создания нового поколения высокоэффективных мониторов, микродисплеев, телевизоров, световых индикаторов и приборов освещения. Технические характеристики этих электронных устройств, как и всей органической электроники и оптоэлектроники, во многом определяются наличием современных особо чистых электролюминесцентных материалов для их производства. Поэтому представленные в диссертационной работе Чередниченко А.Г. результаты разработок новых методов синтеза, очистки и аналитического контроля органических соединений, используемых в ОСИД-технологии, является актуальной задачей.

Полученные в диссертации результаты, обладающие научной новизной, тесно связаны с их практической значимостью. Это удалось автору за счет последовательного решения поставленных в диссертационной работе задач. Эта последовательность начинается с разработки метода синтеза и очистки конкретного материала, определения его качественных

характеристик, проведения расчетов и составления необходимой технологической документации и заканчивается созданием опытного производства, выпуском продукции и изготовлением образцов ОСИД-устройств. При этом независимо от строения синтезируемого материала, на отдельных этапах исследования всегда появлялся результат, обладающий научной новизной. Например, при изучении закономерностей синтеза и свойств электролюминесцентных материалов различного назначения на основе органических соединений и координационных соединений различных металлов было синтезировано 12 новых соединений, установлена связь между строением, реакционной способностью и люминесцентными свойствами для всех синтезированных в работе материалов. Для координационных соединений металлов III группы были впервые детально изучены закономерности полиморфных переходов и предложена их обобщенная картина. Для синтеза эффективных электролюминофоров на основе комплексов европия был разработан новый способ их получения без использования дополнительного основания (патент РФ № 2584208 С1) и впервые исследованы поверхностные свойства полученных координационных соединений. При синтезе координационных соединений иридия впервые подробно исследован процесс микроволнового инициирования, показана возможность одностадийного получения смеси фронтальных и меридианальных изомеров без выделения промежуточного комплекса, а также экстремальный характер зависимости выхода промежуточных и конечных продуктов реакции от времени микроволнового воздействия. Несомненной научной новизной обладают разработанные методики анализа органических электролюминесцентных материалов (патент РФ № 2544047 и РФ № 154433). Данные по климатическим испытаниям синтезированных соединений также обладают научной новизной.

Практическая значимость работы подтверждается внедрением результатов по синтезу, очистке и анализу органических электролюминофоров в реальное производство люминесцентных материалов, подтвержденное соответствующими актами, а также разработкой конструкторской, технологической документации и созданием опытных производств синтезированных в диссертации органических электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ

«Циклон» г. Москва. Большое практическое значение имеют результаты применения синтезированных материалов при разработке конструкции и производстве первых отечественных микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ.

Согласно тексту автореферата диссертационная работа включает введение, семь глав (разделов) основных результатов, включая литературный обзор и экспериментальную часть, итогов работы, списка цитируемой литературы и Приложения (акты практического использования результатов диссертационного исследования, первичные материалы исследований, список публикаций). Диссертация написана хорошим научным языком, содержит 485 страниц, 244 рисунка и 67 таблиц, список цитируемой литературы, состоящий из 325 ссылок.

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, обоснована достоверность экспериментальных результатов, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературных данных по электролюминесценции органических соединений. Кроме рассмотрения базовых теоретических положений в ней проведен анализ технических характеристик и определены основные условия синтеза органических электролюминесцентных материалов различного строения, состава и функционального назначения.

Во второй главе диссертации представлены результаты исследований по разработке критериев и методов оценки качества порошков электролюминесцентных материалов. Для определения неорганических примесей в порошковых люминофорах предложено использовать метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), адаптированный для анализа органических и координационных соединений, а для измерений содержания нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения была разработана новая методика с

применением оптической люминесцентной микроскопии (патент РФ № 2544047). Использование специально изготовленной конструкции кюветы (патент РФ № 154433) позволило обеспечить высокую воспроизводимость результатов при изучении эмиссионных характеристик порошков синтезированных соединений. Важным практическим результатом этой части диссертации является внедрение разработанных методик анализа в технологический процесс производства электролюминесцентных материалов в ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ» г. Москва.

В третьей главе представленной работы были подробно изучены условия синтеза электролюминесцентных материалов с необходимыми качественными показателями на основе координационных соединений металлов I-III группы. В ходе исследований была показана связь строения синтезированных материалов с их люминесцентными характеристиками. На примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) показана возможность получения материала с рекордной для отечественных препаратов этого класса чистотой (более 99,998 % масс.).

Для изучения полиморфизма в структурах различных 8-оксихинолятов (Mq_3) была разработана оригинальная методика измерений, которая позволила проводить регистрацию спектров КР и люминесценции от комнатной температуры до температуры плавления материала. В результате анализа полученных результатов была впервые представлена обобщенная картина последовательности полиморфных переходов и описаны свойства отдельных полиморфных модификаций для координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов III группы периодической системы. Кроме того, большой научный интерес представляют результаты по синтезу новых гибридных материалов, обладающих люминесцентными свойствами, на основе боратных матриц и синтезированных координационных соединений.

В четвертой главе диссертации представлены результаты разработки технологии координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с различными органическими лигандами и примеры их практического использования для формирования эмиссионных слоев в ОСИД-устройствах. Полученные данные по влиянию условий проведения исследуемых реакций

на качество и выход целевых продуктов позволили существенно улучшить технические показатели синтезированных материалов и разработать новый метод получения координационных соединений европия (патент РФ № 2584208С1). Показано, что замена малопроизводительной стадии сублимационной очистки на перекристаллизацию с последующей термообработкой увеличивает выход кондиционной продукции в 4,5 раза при сохранении ее качественных показателей. При получении координационных соединений иридия впервые изучен экстремальный характер воздействия микроволнового излучения на выход промежуточного и конечного продуктов реакции и осуществлен одновременный синтез меридианальных (mer-) и фронтальных (fac-) изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия. Полученные результаты климатических испытаний синтезированных материалов позволили выдать практически важные рекомендации по условиям их хранения и использования. Представленные технологические расчеты, конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) были использованы при создании опытной установки и организации выпуска опытно-промышленных партий электролюминесцентных материалов.

В пятой главе работы представлены результаты синтеза органических материалов различного функционального назначения для производства флуоресцентных ОСИД-структур. Так процессы получения дырочно-транспортных материалов подробно рассмотрены на примере синтеза известных N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (ДНФБ) и N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина (ДМФБ). В ходе проведенных исследований было синтезировано 8 различных производных 9,10-дифенилантрацена, являющихся материалами для формирования матричных слоев. Характерной особенностью полученных соединений является одинаковый однонаправленный сдвиг полосы люминесценции их порошков независимо от электронной природы введенных в 9,10-дифенилантрацен заместителей. В результате проведенных исследований был впервые синтезирован высокоэффективный материал 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА). Для использования в качестве эмиссионного материала красного цвета свечения было синтезировано ранее неизвестное

соединение N,N,N',N'-тетраakis-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин (ТДРД), показавшее высокую эффективность в тестовых ОСИД-структурах. Полученных в 4 главе диссертации результаты были использованы в конструкторской и технологической документации (КД и ТД), при разработке технических условий (ТУ266290-001-11473569-2014), при создании опытного производства и выпуске органических эмиссионных материалов.

В шестой главе диссертации представлены результаты применения синтезированных электролюминесцентных материалов в конструкции отечественных органических микродисплеев серии МДО 01ПЦ и МДО 01МБ. Синтезированные соединения были использованы в процессе формирования пиксельной области соответствующего ОСИД-устройства. Показано, что изготовленные с применением синтезированных материалов опытные образцы микродисплейной техники полностью соответствуют техническим требованиям.

Седьмая глава диссертации, представляет собой экспериментальную часть работы, где приведены сведения об использованных материалах, методиках синтеза, очистки и аналитических исследований.

В Приложении представлены акты, подтверждающие практическое использование результатов диссертационной работы, данные по первичным экспериментам и аналитическим исследованиям, а также список опубликованных печатных работ.

Полученные результаты и сделанные выводы не вызывают сомнений. Строение и состав всех синтезированных в диссертационной работе материалов был подтвержден современными методами ЯМР-спектроскопии, термического элементного анализа, КР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии, оптической и электронной микроскопии, рентгеновской дифракции.

В целом, диссертационная работа Чередниченко А.Г. аккуратно оформлена и оставляет положительное впечатление. К немногочисленным замечаниям можно отнести:

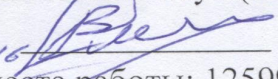
1. В работе недостаточно внимания уделено выявлению механизмов люминесценции в зависимости от состава и строения координационного соединения.
2. При рассмотрении вопроса о практическом использовании координационных соединений РЗМ в качестве эмиссионных материалов для ОСИД автор указывает на общую тенденцию вытеснения их координационными соединениями иридия без анализа причин этого явления.
3. В диссертационной работе осуществлен синтез значительного количества различных электролюминесцентных соединений, из них 12 являются новыми, ранее не описанными в научной литературе материалами, к сожалению, автор не делает попытки на основании этой выборки материалов дать своё видение вектора развития этого явно перспективного направления в материаловедении
4. Для более полного представления о процессе изготовления тестовых ОСИД-структур необходимо было привести данные по режимам формирования тонкопленочных эмиссионных слоев.
5. В тексте диссертации присутствуют несколько мелких опечаток и неточностей (с. 20, с. 317, с. 409, с. 414)

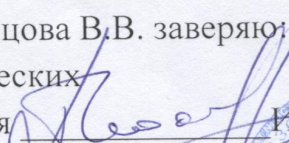
Замечаний к содержанию и оформлению автореферата диссертации нет.

Оценивая диссертацию Чередниченко А.Г. можно констатировать, что она представляет целостное завершённое исследование, имеющее большое научное и практическое значение. Сделанные замечания не снижают ее общей значимости и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и сделанных выводов. Диссертационное исследование вносит существенный вклад в химию и технологию материалов органической электроники и органических люминофоров. 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 крупным научным достижением в области химической технологии материалов для производства органических полупроводников и электронных устройств. По актуальности и объему 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».

Заведующий кафедрой «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» доктор технических наук (специальность 05.27.06), профессор

30.11.2016  Слепцов Владимир Владимирович
Адрес места работы: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.4.
тел.8 916 591 13 38; адрес электронной почты: fraktal@inbox.ru

Подпись д.т.н., профессора Слепцова В.В. заверяю:
Директор института аэрокосмических технологий и систем управления  Иосифов П.А.

