

## 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 М.О. посвящена актуальным вопросам создания новых функционально эффективных органо-неорганических гибридных материалов (ГМ), выгодно сочетающих в себе свойства органических и неорганических компонентов, и исследованию их свойств. Непрерывный рост и развитие технологий в области оптики и микроэлектроники стимулируют поиск новых функциональных материалов с характеристиками, превосходящими их предшественников. Гибридные органо-неорганические материалы исследуются с 60-х годов прошлого столетия. Некоторые из этих материалов нашли свое применение в промышленности, например, в качестве люминофоров для фотоники. В настоящее время существует еще ряд нерешённых вопросов, связанных с эффективностью и устойчивостью этих соединений, ограничивающих практическую возможность применения и их долговечность. Исследования, посвященные поиску, как новых гибридных материалов устойчивых при практическом использовании, так и новых методов их синтеза, сохраняющих функциональные характеристики органического компонента ГМ, весьма **актуальны** и позволяют существенно расширить существующий спектр новых

материалов для фотоники и других перспективных современных направлений развития науки и техники.

В представленном диссертационном исследовании использован **принципиально новый метод синтеза** гибридных материалов. Впервые расплавленным методом были получены люминесцентные ГМ на основе различных стеклянных матриц и координационных соединений  $\beta$ -дикетонатов с РЗМ (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb), металлоорганических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы, индивидуальных лигандообразующих соединений. Исследованы спектрально-люминесцентные **характеристики новых материалов**. Предложен механизм формирования гибридных материалов путем обменной реакции в расплаве стекла при распаде органического металлокомплекса, путем образования комплексов лигандов с ионами матрицы стекла и встраивания атома металла в матрицу стекла. Показана стабильность полученного гибридного материала к воздействию ряда факторов окружающей среды.

**Обоснованность научных положений**, касающихся результатов синтеза и исследования структуры, свойств, механизма формирования гибридных материалов подтверждены экспериментальными результатами, наглядными рисунками и соответствием, в ряде случаев, с результатами других авторов, приведенных в литературе. **Обоснованность и достоверность** результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгенофлуоресцентным зондовым анализом, порошковая рентгеновская дифрактометрия, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции, спектрально-абсорбционный анализ. Исследования проведены с использованием современного оборудования ведущих зарубежных производителей. Достоверность полученных данных обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных и их воспроизводимостью. Подтверждением **достоверности и**

**новизны**, полученных в работе результатов, является публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

**Практическая значимость** выполненной Ануровой Марией Олеговной диссертационной работы заключается в подтверждении принципиальной возможности получения гибридных материалов с разными функциональными свойствами расплавленным методом, технологически более простым и дешевым. Автором диссертационной работы получен широкий спектр новых гибридных соединений, имеющих координаты цветности близкие к белому цвету, что свидетельствует о перспективности их практического применения, в частности, для люминофорных светодиодных источников света.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники и 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, показывает научную новизну и практическую значимость. Изложены цели и задачи диссертационной 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 автор рассматривает различные классы гибридных материалов и области их применения, в частности, в оптике и фотонике. Приведено описание существующих методов синтеза гибридных материалов, и проведен анализ их точки зрения получения эффективных и устойчивых материалов. Показана возможность и обоснован выбор метода расплавленной технологии. Рассмотрены возможные варианты ис-

ходных компонентов: неорганических – различных стеклянных матриц и органических - металлокомплексов 8-оксихинолина с металлами I, II и III групп периодической таблицы и фенантолиновых и β-дикетонных комплексов РЗЭ материалов для синтеза ГМ по данной технологии. Основываясь на особенностях метода получения, автором сделан выбор составов легкоплавких стекол, расплавы которых имеют низкую вязкость и относительно неагрессивны. На основании выполненного обзора литературных данных сделаны выводы возможности и актуальности разработки расплавной методики синтеза новых ГМ на основе выбранных соединений, а также перспективности их использования в качестве люминесцентных материалов.

**Вторая глава** описывает используемые материалы и реактивы, оборудование, методы исследования. Приводятся методики синтеза стекломатриц и гибридных материалов. Разработана и описана методика проверки устойчивости гибридных материалов к различным факторам среды, которые могут привести к потере свойств материалов.

**В третьей главе** представлены результаты синтеза и исследования характеристик различных стеклянных матриц для получения объемных гибридных материалов. На основе полученных данных произведен анализ влияния на свойства стекла замены PbO на PbF<sub>2</sub> в составе шихты. Показано, что стекла, содержащие PbF<sub>2</sub>, имеют более низкие характеристические температуры, что является предпочтительным для синтеза гибридных материалов по расплавной технологии. Замена оксида свинца на фторид приводит как к снижению показателя преломления и микротвердости, так и к расширению диапазона прозрачности стекол в видимой области, что важно для данных гибридных материалов.

**Четвертая глава** посвящена синтезу новых ГМ на основе β-дикетонных металлокомплексов редкоземельных элементов и изучению их спектрально-люминесцентных характеристик. Синтезированы новые ГМ на основе органических люминофоров β-дикетонатов Eu с различными лигандами и исследованы их спектральные характеристики. Показано, что широкая полоса люминес-

ценции в диапазоне 400-600 нм формируется в ГМ разных составов, но с различной интенсивностью в случае разных лигандов. Выдвинуто предположение о механизме формирования новых люминесцентных материалов. Для уточнения природы появления широкой полосы в области 400-600 нм в ГМ был проведён ряд экспериментов, в ходе которых было выявлено, что широкая полоса в зелёной области не связана с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , а связана с образованием комплекса, образованного в ходе обменной гетерофазной реакции между лигандами и ионами стекломатрицы. Анализ спектров ГМ на основе  $\beta$ -дикетонатов РЗМ, имеющих полосы люминесценции в ИК-области (Nd, Er, Yb), не имеющих собственных полос люминесценции (Y, Gd), а также отдельных лигандообразующих органических соединений, показал, что характерная для всех этих ГМ широкая полоса люминесценции в области 400-700 нм связана с образованием координационных связей между лигандами и катионами матрицы стекла.

**В пятой главе** представлены результаты синтеза гибридных материалов на основе различных 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы ( $\text{Mq}_x$ ) (Liq, Kq, Naq, Rbq, Mgq<sub>2</sub>, Srq<sub>2</sub>, Znq<sub>2</sub>, Scq<sub>3</sub>, Alq<sub>3</sub>, Gaq<sub>3</sub> и Inq<sub>3</sub> и  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$  матрицы. Координаты цветности всех гибридных материалов на основе люминофоров 8-оксихинолятов смещены в белую область по сравнению с исходными люминофорами.

**В шестой главе** автор изучил устойчивость люминесцентных характеристик полученных гибридных материалов к различным факторам, а также предложил методы модификации ГМ путем частичной кристаллизации с помощью либо термообработки, либо лазерного воздействия.

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

### **Основные замечания и вопросы по работе**

1. В работе в качестве механизма образования гибридного материала предложена гетерофазная обменная реакция. Для подтверждения этого

- проведены спектрально-люминесцентные исследования. Не рассмотрены какие-либо другие структурные методы, подтверждающие распад исходного органического комплекса и образование нового в объеме стекла. Не рассмотрены вопросы термодинамики и кинетики термической деструкции органических компонентов и обменной реакции.
2. При декларированной «высокой цветопередаче» автором не проводятся эксперименты по определению индекса цветопередачи при использовании ГМ в качестве излучающего элемента осветительных устройств.
  3. В литературном обзоре автор уделяет много внимания основным понятиям, касающимся гибридных материалов стекол, люминофоров, что хорошо изложено в учебных пособиях и делает весьма большим объем обзора (почти 50 стр из 137). При этом мало внимания в обзоре уделено обсуждению литературных данных о методах и результатах исследования структурных, спектральных характеристик ГМ, соответствующих тематике диссертации.
  4. Присутствуют опечатки и имеются некорректные выражения в тексте и подписях к рисункам. Например:
    - на стр.34 приведен спектр люминесценции пленок, а подпись - «Рис.1.13. Интенсивность люминесценции пленок Alq3 (а) и Inq3 (б) под воздействием УФ и белого света на воздухе с течением времени».
    - на стр.34 в подписи к Рис. 3.4. «Построение в координатах Тауца для определения оптической запрещенной зоны стеклянных матриц» пропущено слово «ширины»;
    - на стр. 76 в тексте вместо 185мкс (микросекунд)-185 мс (миллисекунды)

Автором выполнен большой объем экспериментальных работ, связанных с синтезом и исследованием свойств новых материалов. Эти работы являются по своей сути пионерскими в области синтеза неоргани-

ческих гибридных материалов. Результаты работы показывают как перспективность развития этого направления исследований, так и необходимость дальнейших исследований для решения целого ряда возникших вопросов. Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

### **Заключение**

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», 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 разработана методика расплавного синтеза, получены новые гибридные материалы, предложен механизм образования гибридных материалов в расплаве стекла, исследованы их характеристики, предложено практическое применение материалов для фотоники. Считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, личному вкладу 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). Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», в

