

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
член-корреспондент РАН,
Никитов С.А.

« 01 » февраля 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института радиотехники и электроники им В.А. Котельникова РАН
на диссертационную работу Ануровой Марии Олеговны
“Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц”, представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06
– Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Наиболее очевидным преимуществом гибридных материалов является то, что они могут выгодно связывать воедино разнородные свойства органических и неорганических компонентов в одном материале. Скомбинировать органический и неорганический компоненты — значит получить материал, превосходящий по характеристикам каждый из них в отдельности — интересная задача для материалововеда. Диссертация Ануровой Марии Олеговны посвящена актуальной задаче — синтезу новых люминесцентных гибридных органо-неорганических функциональных материалов для фотоники и изучению взаимосвязи между характеристиками исходных компонентов, свойствами конечного материала и условиями их получения.

В данной работе в качестве органической составляющей гибридного материала используются различные металлокомплексы, которые неустойчивы на воздухе в связи с чем нуждается в создании защиты - неорганической «оболочки», в качестве которой выступают легкоплавкие стёкла. Благодаря люминесцентным свойствам оксихинолиновые металлокомплексы нашли широкое применение в различных областях в том числе в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED) уже более 20 лет на-

зад, однако до сих пор не решена проблема их деградации при выдержке на воздухе и облучении УФ и видимым светом. Применение β -дикетонатных комплексов также ограничено низкой фотостабильностью при ультрафиолетовом облучении и плохих пленкообразующих свойствах.

Свинцовые фторборатные стёкла обладают хорошими механическими свойствами и химической стабильностью, а также низкой по сравнению с оксидными стеклами, энергией фононов. По сравнению с полимерами легкоплавкие стёкла обладают высокой прозрачностью и устойчивостью.

Актуальность исследований по получению гибридных материалов на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений.

Автором впервые были получены гибридные материалы расплавным методом на основе металлоорганических комплексов 8-оксихинолятов и люминофоров β -дикетонной группы с различными РЗЭ элементами, исследованы их спектрально люминесцентные характеристики и предложены механизмы образования ГМ. Исходя из спектров люминесценции автором выявлено, что при взаимодействии органической части – лигандов и неорганического стекла происходит взаимодействие лигандов с матрицей и образуется новый комплекс, который проявляется интенсивной полосой люминесценции в диапазоне 400-600 нм. На основе серии дополнительных экспериментов автором было полностью доказано, что интенсивная полоса, которая появляется в ГМ принадлежит новому комплексу, образовавшемуся в ходе обменной реакции между люминофором и стеклом.

Автором была проведена большая работа по анализу пригодности различных стеклянных матриц для синтеза гибридных материалов. На основе полученных данных о свойствах матриц и выбранных органических люминофоров разработана методика синтеза и набрано значительное количество экспериментальных данных по синтезу различных ГМ.

В работе были предложены реакции, описывающие процесс формирования ГМ. Спектрально люминесцентные характеристики полученных ГМ показали перспективу их дальнейшего изучения для применения в устройствах в качестве белых источников света.

ных международных конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов, а также были опубликованы в рейтинговых международных журналах Journal of Non-Crystalline Solids, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Optical Materials.

Диссертация Ануровой Марии Олеговны состоит из введения, шести глав и заключения. Содержание работы изложено на 137 страницах, включая 67 рисунков, 24 таблицы, и 210 литературные ссылки.

Во **введении** автор обосновывает актуальность работы, приводит сведения о научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов, излагает цель и задачи работы, дает описание объектов и методов исследования. Также в данном разделе приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и информация о соответствии содержания работы паспорту специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором даётся определение понятию гибридного материала, рассматриваются классификации и основные методы синтеза гибридных материалов. На основе изученной литературы автор делает вывод о перспективности применения ГМ в оптоэлектронике и фотонике.

Анализируя существующие методы получения люминесцентных ГМ диссертант выявляет недостатки и проблемы традиционных методов синтеза и предполагает, что новый метод позволит избежать их. На основе литературных данных, исходя из предполагаемых условий синтеза и желаемых характеристик ГМ, автор проводит тщательный подбор возможных вариантов неорганической части ГМ, останавливая свой выбор на свинец-содержащих легкоплавких стёклах. В качестве люминесцентной части гибрида автор рассматривает органические люминофоры на основе различных металлокомплексов, применяемых в технологии ОСИД..

Согласно проведенному анализу, на момент постановки диссертационной работы в литературе не была представлена информация о гибридных материалах на основе выбранных автором соединений.

В результате анализа литературных данных автор сформулировал основную цель исследования и показал актуальность работы в связи с перспективностью применения таких материалов в качестве люминофорных свето-

диодов.

Во второй главе автор приводит характеристики используемых в работе материалов и реактивов, описывает используемое оборудование и методы исследования. Кроме этого, в данной главе детально описаны основные методические аспекты диссертационной работы: методика измерения фотолюминесценции (ФЛ) и кинетики затухания ФЛ, методика синтеза стекломатриц, методика синтеза ГМ в стеклоуглеродном тигле (М1), методика синтеза ГМ в корундовом тигле (М2), разработана методика проверки устойчивости ГМ и методика лазерной обработки ГМ.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию характеристик легкоплавких стеклянных матриц для получения объёмных гибридных материалов. Были изучены характеристические температуры и КТР матричного стекла, реальный состав, оптические и механические свойства. В результате проведенного исследования по совокупности исследованных свойств были установлены наиболее подходящие матрицы для внедрения органических люминофоров.

В четвертой главе приведены результаты исследования гибридных материалов на основе β -дикетонных металлокомплексов редкоземельных элементов (РЗЭ). Сначала автор приводит результаты синтеза ГМ в различных стекловидных матрицах по методике М1 (оксид бора разной степени осушки, оксифторидное стекло). Анализируя спектры люминесценции и качество гибрида, приходит к выводу о перспективе применения в дальнейших экспериментах только оксифторидного стекла. Недостаточное перемешивание компонентов в расплаве приводит автора к разработке новой методики, которая бы обеспечивала равномерность распределения компонентов.

Следующую серию гибридных материалов автор синтезировал с разными металлорганическими комплексами, но в одной матрице. Полученные ГМ имели широкую полосу в области 400-600 нм и показали широкий набор цветов свечения, в том числе близкий к белому цвет.

Автор предположил, что в результате синтеза ГМ происходит обменная реакция между матрицей стекла и металлорганическим комплексом, в ходе которой образуется новый комплекс между лигандами металлокомплекса и активными ионами матрицы, который обладает широкой полосой в коротковолновой области. Автор привёл доказательство своего предположения получив аналогичные линии в спектрах ГМ на основе лигандов. Кроме того, ав-

тор синтезировал стекло, аналогичное по составу матрице ГМ с Eu^{3+} , и при отжиге в графите частично восстановил Eu^{3+} до Eu^{2+} , получив тем самым широкую полосу с максимумом (435 нм), смещённым в более коротковолновую область по сравнению с линией в ГМ. Таким образом, суммируя все представленные эксперименты, доказал, что широкая полоса в спектрах ГМ принадлежит новому комплексу.

В пятой главе автор представил результаты синтеза ГМ на основе 8-оксихинолиновых комплексов металлов I, II и III групп. Автор провёл анализ оптических, механических свойств ГМ и сравнение их с характеристиками исходной матрицы. Была построена зависимость интенсивности ФЛ в зависимости от атомной массы комплексообразующего металла. Выявлена зависимость снижения интенсивности ФЛ ГМ на основе металлов I и III групп от роста атомного веса металла. Рассчитаны и нанесены на треугольник координаты цветности исходных люминофоров и ГМ на их основе. Для всех ГМ прослеживается тенденция смещения координат цветности в белую область. Определена зависимость интенсивности люминесценции от времени синтеза для двух эффективных ГМ на основе Srq_2 и Liq .

В шестой главе представлены результаты изучения устойчивости гибридных материалов к факторам среды. Показано, что наилучшую стабильность имеют ГМ на основе различных стеклянных матриц.

Термообработка при температуре выше T_g различных ГМ показала, что частичная кристаллизация стеклянной матрицы приводит к увеличению интенсивности люминесценции от 1,5 до 5 раз.

Основные замечания и вопросы по работе:

1. Основой главного технологического приема работы является введение металлоорганического соединения в расплав стекла при температурах выше температур разложения органики. Поэтому в целом работу можно рассматривать как “Технологический нонсенс”. Тем не менее, автору удалось получить положительный эффект. Очевидно, какое-то количество лигандов металлокомплексов остается в композите, как конечном продукте. Можно дискутировать о перспективах, или отсутствии таковых, практического использования разработанного технологического приема, но с научной точки зрения автор, очевидно, добился поставленной цели. В результате, вся работа при-

ла смысл и значение. Собственно нашим замечанием является факт, что автор в текстах диссертации и автореферата не отметил наличия очевидного технологического диссонанса.

2. Поскольку известно, что применяемые в работе металлокомплексные люминофоры склонны к заметной деградации при воздействии влажного воздуха, то вполне закономерным выглядит желание автора повысить стабильность люминесцентных свойств гибридных материалов относительно исходных органических металлокомплексов. Однако в работе не установлена закономерность между влажностью воздуха и люминесцентными свойствами ГМ.

3. Не для всех экспериментальных величин приводится погрешность определения, например, она не приведена для координат цветности свечения материалов. Обозначение гибридных материалов в тексте диссертации не унифицировано, так чаще всего встречается обозначение “ГМ (матрица + люминофор)”, но встречаются обозначения с указанием только матрицы или только люминофора. По тексту диссертации и автореферата встречаются пропуски в указаниях степени коэффициентов в таблицах и рисунках.

4. Величины показателей преломления полученных стекол, приведенные в таб. 3.4, вызывают некоторые сомнения. Кроме того эти величины не вполне согласуются со спектрами пропускания, приведенными на рис. 3.3.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Ануровой Марии Олеговны «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. В связи с изложенным, автор работы **Анурова Мария Олеговна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.**

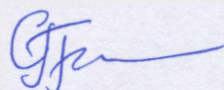
Диссертация и автореферат Ануровой М.О. «Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц» обсуждены, а отзыв заслушан и рекомендован к утверждению дирекцией на научно-квалификационном семинаре №9 «Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники» ФГБУНИРЭ им. В.А. Котельникова РАН (протокол №7 от 01.02.2018 г.).

**Зам. руководителя семинара, заведующий лабораторией,
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник**



Копылов Ю.Л.

**Ученый секретарь, ведущий научный сотрудник,
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник**



Садовский П.И.

Почтовый адрес: площадь академика Б.А. Введенского, д.1, Фрязино, Московской обл., Российская Федерация, 141190.

Тел. +7 903 220 51 18

e-mail: ylk215@ire216.msk.su