

ОТЗЫВ

Официального оппонента

на диссертационную работу Аккузиной Алины Александровны «Высокочистые координационные соединения 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов для органических светоизлучающих диодных структур», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Актуальность диссертационной работы Аккузиной Алины Александровны связана с определением взаимосвязи между условиями синтеза и свойствами материалов на основе металлорганических координационных соединений (МКС) высокой чистоты для светоизлучающих диодных структур.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, заключаются в следующем:

- а) впервые установлены новые полиморфные модификации 8-оксихинолята лития.
- б) впервые разработан новый метод исследования Р-Т-х диаграмм, определена фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинолята) галлия и установлены области гомогенности различных полиморфных модификаций.
- в) впервые доказано, что путем изменения условий синтеза можно контролировать состав, структуру и свойства полиморфных модификаций металлорганических координационных соединений (МКС).

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- а). получены данные справочного характера о температурной (386 – 482 К.) зависимости давления насыщенного пара 8-оксихинолина
- б) разработана методика анализа температурной зависимости люминесцентных характеристик металлорганических координационных соединений, что позволяет исследовать *p*-*T* диаграммы МКС с симметричными лигандами.
- в) предложена модель дефектной структуры три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия, что позволяет контролировать состав и функциональные характеристики OLED-структур

Общая характеристика работы

Диссертация Аккузиной Алины Александровны состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включающей три раздела, обсуждения результатов

и списка литературы. Общий объем диссертации – 132 страницы, включая 80 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 122 наименования.

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обоснованы надежность и достоверность результатов, приведены сведения об апробации работы, а также показано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06.

В первой главе представлен обзор основных методов исследования p - T фазовых диаграмм. Изложены основные сведения об OLED-технологии. Рассмотрены металлоорганические координационные соединения 8-оксихинолина с s - и p -элементами. В результате анализа литературных данных автором сделан вывод о противоречивости информации по температурам полиморфных переходов и их последовательности для три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия и об отсутствии в литературе исследований по дефектообразованию в кристаллических металлоорганических координационных соединениях.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов и исследований спектрально-люминесцентных характеристик порошковых МКС препаратов и OLED-структур на их основе. В этой главе подробно описаны методики анализа p - T диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик препарата на основе 8-оксихинолята металла 13-ой группы (Mq_3) в условиях контролируемой температуры и состава пара. Объяснен подход к изучению моно- и бивариантных равновесий и определения точек фазовых переходов в Mq_3 .

Третья глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов s -элементов. Детально описана методика синтеза металлокомплексов 8-оксихинолина с s -элементами в виде порошковых кристаллических препаратов. Проведена оценка влияния различных технологических факторов на примесную и фазовую чистоту полученных порошковых МКС. В результате анализа спектральных и структурных характеристик закаленных от различной температуры препаратов 8-оксихинолята лития сделан вывод о его полиморфизме.

Четвертая глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов p -элементов. Определена температурная (351 – 539 К) зависимость давления насыщенного пара 8-оксихинолина. Построена p - T фазовая диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия (Gaq_3) и определены границы областей существования (гомогенности) различных полиморфных модификаций Gaq_3 . Также установлена область существования α -полиморфной модификации три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3). Представлены результаты анализа сканирующей электронной микроскопии, кинетики затухания фотолуминесценции, рентгенофазового анализа и спектрально-люминесцентных исследований различных препаратов Mq_3 , синтезированных в пределах области гомогенности α - Mq_3 . Оценена их химическая активность и стабиль-

ность относительно деградации спектрально-люминесцентных характеристик под действием УФ-облучения. Показано влияние условий синтеза α -Mq₃ на получаемые характеристики и свойства анализируемых препаратов. Доказано влияние примесной чистоты и условий синтеза напыляемых α -Mq₃ на характеристики формируемых OLED-структур.

В пятой главе диссертации проведено обсуждение результатов исследования. Доказана возможность существования нестехиометрических кристаллических препаратов на основе высокочистых металлорганических координационных соединений.

Основные замечания по работе

1. Следовало бы уточнить понятия квазикомпонент и квазибинарное соединение для координационных соединений типа Mq₃.
2. Недостаточно четко объясняется связь температурной зависимости особенностей спектральных пиков фотолюминесценции (ФЛ) (рис 2.14 и 2.15), с составом и структурой исследованных образцов
3. При использовании модели дефектов для объяснения зависимости проводимости и фазового контраста (потока электронов обратного рассеяния) (рис 4.6) от давления пара 8-Hq следовало бы оговорить возможное влияние потоков электронов и дырок из анода и катода.
4. Немонотонный характер зависимости кинетики затухания ФЛ (Рис.4.8., Таблица 4.4.) автор объясняет изменениями симметрии кристаллического поля в кристаллах α -Alq₃ с различным содержанием Al-вакансий. Однако не исключено, что это может быть связано с изменением размещения лигандов.
5. Недостаточно четко объясняется зависимость стабильности образцов от давления пара 8-Hq
6. Следовало бы подробнее обсудить влияние взаимодействия молекулярных орбиталей и металлических вакансий на особенности спектров ФЛ препаратов α -Alq₃ и α -Gaq₃, синтезированных при фиксированной температуре и различных p_{8-Hq} . (Рис 4.7).

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом экспериментальных данных полученных с использованием взаимодополняющих современных методов. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в отечественных рецензируемых научных изданиях (Доклады Академии наук, Оптика и спектроскопия) и в высокорейтинговых зарубежных журналах (Journal of Crystal Growth, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Luminescence, CrystEngComm). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность и новизна диссертации подтвер-

ждена поддержкой научных грантов.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет критериям, установленным п. 9 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335,

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение важной научной задачи создания обоснованных технологий высокочистых кристаллических МКС с заданной дефектной структурой, что имеет существенное практическое значение для развития технологии полупроводников и приборов электронной техники.. Её автор - Аккузина Алина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, лауреат государственной премии СССР,
заслуженный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор кафедры. неорганической химии
химического факультета МГУ

Зломанов Владимир Павлович

14 марта 2019 года

Контактные данные:

тел.: тел.+7(945)939-20-86, e-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.01-неорганическая химия

Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, Москва, 119991

И.о. декана химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

чл.-корр. РАН, профессор



Калмыков Степан Николаевич