

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
Акционерного общества

«Научно-исследовательский институт  
материаловедения имени А. Ю. Малинина»

Сомов А.В.

«07» марта 2019 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Акционерного общества «Научно-исследовательский институт материаловедения имени А. Ю. Малинина» 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».

### 1. Актуальность темы диссертационной работы

Диссертация Аккузиной Алины Александровны посвящена актуальной проблеме – исследованию взаимосвязи между свойствами материалов на основе металлорганических координационных соединений (МКС) высокой чистоты, в частности комплексов 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами, и условиями их синтеза.

Комплексы 8-оксихинолина широко используются в технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) в качестве эмиссионных и электронных транспортных материалов. Несмотря на стремительный рост OLED-технологий, в последние годы темп их развития замедлился и, прежде всего, это связано с тем, что технологии на базе нынешних знаний об органических функциональных материалах достигли своего предела. Поэтому на повестку дня встает вопрос о фундаментальном освоении органических полупроводников. В первую очередь это касается получения практически важных зависимостей «условия синтеза – состав – свойство», которые принято отображать в виде *p*-*T*-х фазовых диаграмм.

Изучение фазовых диаграмм органических и металлорганических кристаллических материалов ранее не проводилось, поэтому вполне обосновано, что диссертант начал свои исследования с освоения наиболее простого варианта – изучения *p*-*T* диаграмм. В качестве объектов исследования были выбраны МКС – металлокомплексы 8-оксихинолина, которые к моменту начала работы были сравнительно хорошо изучены и коммерциализированы в рамках OLED-технологий.

Актуальность исследований по установлению закономерностей получения полупроводниковых МКС с контролируемыми функциональными свойствами, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что исследования, выполняемые в рамках диссертационной работы были поддержаны грантом РФФИ и стипендией Президента РФ. Также результаты работы были включены в отчетные материалы трех проектов, финансируемых государственными фондами поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности.

## **2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

В диссертационной работе впервые на основе люминесцентных и структурных исследований установлено существование двух полиморфных модификаций высокочистого 8-оксихинолята лития.

Разработана оригинальная методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере. На основе разработанной методики впервые экспериментально построена фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия. На диаграмме определены области существования (гомогенности) различных полиморфных модификаций. Доказано, что в пределах области гомогенности определенной полиморфной модификации МКС возможно контролируемое управление структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы путем изменения условий синтеза.

## **3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов**

Практическая значимость работы заключается в получении данных справочного характера о зависимости насыщенного давления пара 8-оксихинолина от температуры в интервале температур 386 – 482 К.

Разработанная в рамках диссертационной работы оригинальная методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере позволяет исследовать  $p_r-T$  диаграммы люминесцентных МКС с симметричными лигандами.

Доказано, что варьирование условий синтеза в пределах одной полиморфной модификации три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия позволяет контролировать

химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе OLED-структур.

Полученные результаты, несомненно, будут интересны для производителей металлургических материалов для OLED-технологии. В России в первую очередь речь идет об АО «ЦНИИ «Циклон», первом и пока что единственным производителем OLED-микродисплеев в Российской Федерации.

#### 4. Общая характеристика работы

Диссертация Аккузиной Алины Александровны состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, состоящей из трех разделов, обсуждения результатов, итогов 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  $p_T$ - $T$  фазовых диаграмм. Изложены основные сведения об OLED-технологии. Выполнен критический анализ сведений о структурных и спектрально-люминесцентных свойствах металлургических координационных соединений 8-оксихинолина с  $s$ - и  $p$ -элементами. В результате анализа 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 целенаправленных исследований по формированию дефектов на уровне единичных атомов в кристаллических металлургических 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 главе приведено детальное описание разработанной оригинальной методики анализа  $p_T$ - $T$  диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик препарата на основе 8-оксихинолята металла 13-ой группы ( $Mq_3$ ) в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы. Предложен подход к изучению моно- и бивариантных равновесий и определения точек фазовых переходов в  $Mq_3$ .

Третья глава посвящена исследованию высокочистых координационных соеди-

нений 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 спектрально-люминесцентных и структурных характеристик закаленных от различной температуры препаратов 8-оксихинолята лития сделан вывод о полиморфном характере фазообразования данного соединения.

Четвертая глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *p*-элементов.

Получено уравнение зависимости давления насыщенного пара 8-оксихинолина для интервала температур 351 – 539 К.

Построена *p*-*T* фазовая диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия ( $\text{GaQ}_3$ ) и определены границы областей существования (гомогенности) различных полиморфных модификаций  $\text{GaQ}_3$ . Также определены границы области существования  $\alpha$ -полиморфной модификации три-(8-оксихинолята) алюминия ( $\text{AlQ}_3$ ). Представлены результаты анализа сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и спектрально-люминесцентных исследований различных препаратов  $\text{Mq}_3$ , синтезированных в пределах области гомогенности  $\alpha\text{-Mq}_3$ . Оценена их химическая активность и стабильность относительно деградации спектрально-люминесцентных характеристик под действием УФ-облучения. Установлены закономерности изменения функциональных характеристик  $\alpha\text{-Mq}_3$  и OLED-структур на их основе от условий синтеза и примесной чистоты препаратов  $\alpha\text{-Mq}_3$ .

В пятой главе диссертации проведено обсуждение результатов исследования. Дано заключение о возможности существования нестехиометрических кристаллических препаратов на основе высокочистых металлорганических координационных соединений.

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

1. При исследовании полиморфизма 8-оксихинолята лития не были зафиксированы структурные параметры различных полиморфных модификаций, как это было сделано в работе для три(8-оксхинолятов) галлия и алюминия.
2. При исследовании кинетики растворения препаратов  $\alpha\text{-GaQ}_3$  с различной дефектной структурой следовало рассчитать константы скорости реакций растворения и провести количественное сравнение скорости растворения от концентрации дефектов нестехиометрии.
3. На странице 69 диссертации на рисунке 2.11 перепутаны местами температуры плавления и кипения 8-оксихинолина.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку и не сни-

жают ценности диссертационной работы.

**6. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»**

Диссертационная работа Аккузиной Алины Александровны выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения содержит решение научной задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение для развития технологии полупроводников и приборов электронной техники, в части создания научно обоснованных технологий высокочистых кристаллических МКС с заданной дефектной структурой на уровне дефектов нестехиометрии.

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 проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. 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 подтверждены поддержкой научными грантами.

Таким образом, стоит заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Высокочистые координационные соединения 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов для органических светоизлучающих диодных структур» полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области исследования соответствует специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

В части формулы специальности: п. 1. Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов в широком интервале температур при контролируемой парогазовой атмосфере.

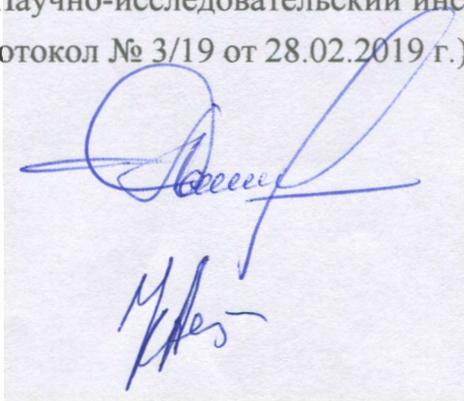
В части формулы специальности: п. 5. Исследованы физико-химические принципы создания металлоорганических полупроводниковых материалов с улучшенными электрофизическими характеристиками для OLED-технологии.

В части формулы специальности: п. 4. Экспериментально исследована фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия.

В связи с изложенным, считаем, что диссертационная работа на тему «Высокоочищенные координационные соединения 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов для органических светоизлучающих диодных структур», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» в полной мере соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с Положением, а ее автор Аккузина Алина Александровна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Диссертационная работа заслушана, отзыв обсужден и единогласно одобрен на научно-техническом совете АО «Научно-исследовательский институт материаловедения имени А. Ю. Малинина» (протокол № 3/19 от 28.02.2019 г.).

Председатель НТС,  
Генеральный директор



Сомов А.В.

Ученый секретарь НТС, д.х.н.

Калашник О.Н.

Почтовый адрес: 124460, г. Москва, Зеленоград, Георгиевский пр., д. 5, стр. 2.

Тел.: +7 (499) 731-14-76

E-mail: info@niimv.ru