

В диссертационный совет Д 212.204.12
при Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева

О Т З Ы В

официального оппонента
на диссертационную работу Петровой Ольги Борисовны
«Гетерофазные люминесцентные материалы
на основе оксогалогенидных систем»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

В диссертации Петровой Ольги Борисовны рассматриваются актуальные вопросы разработки и получения новых люминесцентных материалов в оксогалогенидных системах, включая гетерофазные стеклокристаллические и гибридные материалы, включающие в себя органические и неорганические компоненты. Расширение номенклатуры люминесцентных материалов с управляемыми спектрально-люминесцентными характеристиками представляется **актуальной задачей** для динамично развивающейся фотоники.

Разработанные в диссертационной работе материалы могут применяться в виде твердых объемных прозрачных сред, мелкодисперсных порошков, коллоидных растворов порошков и тонкопленочных структур, в том числе с лазерно-модифицированными областями. Все разработанные материалы объединяет высокая технологичность: они получены при сравнительно низких температурах с использованием технологичных сред и недорогих контейнерных материалов. При этом перспективность применения данных материалов в устройствах фотоники обуславливается уникальным набором спектрально-люминесцентных свойств и структурным особенностям. Для бариевой, лантановой, гадолиниевой, свинцовой фтороборатных стеклующихся систем продемонстрирована возможность варьировать спектрально-люминесцентные, оптические и механические свойства, как изменением состава, так и модифицированием структуры с образованием кристаллических фаз.

В работе Петровой О. Б. предложены и разработаны две новых перспективных концепции синтеза люминесцентных материалов: повышение эффек-

тивности люминесценции стеклокристаллических материалов на примере свинцово-боратных оксогалогенидных систем путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая – за увеличение объемной доли кристаллической фазы твердых растворов на основе β - PbF_2 , и синтеза гибридных материалов на основе органических люминесцентных металлокомплексов путем проведения обменных реакций между ионами элементов в неорганической матрице и органическими лигандами в расплавах легкоплавких неорганических стекол, растворах или в тонкопленочных структурах.

Полученные в работе люминесцентные материалы внедрены в качестве люминесцентных компонентов уникальных маркировочных композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.

Обоснованность и достоверность результатов, включенных в диссертационную работу, обусловлена большим массивом данных, полученных с применением современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ, спектроскопия динамического рассеяния, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопия, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследование спектров испускания и спектров возбуждения фотолюминесценции, кинетики затухания фотолюминесценции, а также исследование люминесценции на живых биообъектах.

Обоснованность и актуальность выполненных исследований подтверждается поддержкой работы грантами Российского Научного Фонда, субсидиями Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России

на 2014-2020 годы», базовой части государственного задания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ).

Практическая значимость диссертационной работы Петровой О.Б. заключается в возможности использования разработанных концепций для синтеза новых перспективных высокоэффективных люминесцентных стеклокристаллических и гибридных материалов и подтверждается использованием разработанных в рамках диссертации конкретных люминесцентных материалов в уникальных композиционных составах для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей в музейных фондах Российской Федерации, биофотоники и медицины, в частности при разработке комплексного препарата для диагностики и лечения некоторых видов рака бор-нейтронозахватной терапией.

Научная новизна выполненной Петровой О.Б. диссертационной работы состоит в:

- получении ряда новых стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$ ($M^1=Ba, Pb, La, Gd$; $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$; $X=F, Cl$), среди которых наиболее интересными люминесцентными свойствами обладали свинцово-боратные оксифторидные стеклокристаллические материалы;

- разработке концептуального подхода к повышению эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух активаторов, один из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а второй – за увеличение объемной доли кубической кристаллической фазы;

- разработке новых эффективных и технологичных методик получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения обменных реакций между неорганической матрицей и органическим прекурсором, причем реакция может инициироваться температурой и лазерным воздействием.

Основные результаты работы доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, лазерной техники, оптики и фотоники, а также опубликованы в 25 статьях в рецензируемых высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах: Оптика и спектроскопия, Неорганические материалы, Квантовая электроника, Оптический журнал, IEEE Xplore, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Crystal Growth, Journal of Non-Crystalline Solids, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Russian Microelectronics Optical Materials, Physica Status Solidi A, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертация Петровой Ольги Борисовны состоит из введения, трех глав, итогов работы и списка литературы, общим объемом 346 страниц, включая 199 рисунков, 82 таблицы и библиографию, содержащую 298 наименований.

Во **введении** описана актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. Изложены цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования. Приводятся положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные по апробации работы, соответствие содержания работы паспорту специальности 05.27.06.

Первая глава посвящена стеклянным и стеклокристаллическим люминесцентным материалам в боратных и силикатных оксогалогенидных системах. В диссертации рассмотрены оксогалогенидные материалы в барий-боратной системе с галогенидными компонентами фторида, хлорида, фторид-хлорида бария, фторида свинца, фторидов лантана, лютеция, смешанными фторидами, активированные Nd, Yb, Er; лантан-боратной системе с галогенидными компонентами фторида и хлорида лантана, активированные Nd; свинцово-силикатной системе с галогенидными компонентами фторида свинца, активированные Nd, Er, Yb; свинцово-боратной системе с галогенидными компонентами фторида свинца, активированные Nd, Eu, Er, Yb, соактивированные Er/Yb, Nd/La, Nd/Lu. Общий подход к исследованию материалов состоял в синтезе стекол с максимальным содержанием галогенидного компо-

нента, определения для этих стекол характеристических температур, реального содержания галогенов в стекле, основных механических, оптических и спектрально-люминесцентных свойств, для некоторых систем исследовано влияние параметров синтеза на улетучивание фтора при синтезе стекол, и влияние замены фтора на хлор на химическую стойкость полученных стекол. Для всех стеклянных материалов проведена контролируемая кристаллизация термообработкой в различных температурно-временных условиях, результаты кристаллизации описаны методами РФА и КРС, а также по изменению механических, оптических свойств и спектров люминесценции РЗЭ.

Таким образом, был получен широкий набор стеклянных (однофазных) и стеклокристаллических (гетерофазных) люминесцентных материалов, с уникальными спектральными особенностями, что является научно и практически значимым результатом диссертационной работы.

В работе ставилась задача увеличения эффективности люминесценции стеклокристаллических материалов, что возможно при изменении локального окружения иона-активатора с оксидного на фторидное и со стеклянного на кристаллическое. Такое изменение возможно при формировании в стекле галогенидной кристаллической фазы и вхождению в нее РЗ-активаторов с большим коэффициентом распределения. Подходящий коэффициент распределения оказался в системах на основе фторида свинца, но для него характерны две фазы – кубическая и ромбическая. Стабилизация более эффективной кубической фазы путем увеличения общей концентрации редкоземельных добавок с параллельным решением проблемы концентрационного тушения является основой концепции увеличения эффективности люминесценции материалов, что является научно значимым результатом диссертационной работы.

Вторая глава посвящена разработке люминесцентных материалов, которые могут применяться в качестве комплексного препарата для диагностики и лечения раковых опухолей методом бор-нейтронозахватной терапии. В работе предложен препарат, сочетающий в себе свойства контрастирующего агента для МТР-диагностики за счет введения Gd, люминесцентного материала для

флуоресцентной диагностики за счет введения Nd и носителя изотопа ^{10}B для бор-нейтронозахватной терапии. Разработанные составы в простейшем приближении соответствует гадолиний-боратному стеклокристаллическому материалу, активированному неодимом.

Исследования свойств стекол в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ показало, что они обладают высокой твердостью, что мешает измельчению до требуемых показателей в 100 нм. Для снижения твердости применены добавки Na_2O или GdF_3 .

Спектрально-люминесцентные свойства исследованы для стеклянных объемных образцов, порошков с размерами 50-200 нм в виде коллоидного раствора и тканей лабораторной мыши через 1 час после введения препарата с применением специализированного спектрометра для биофотоники. Исследования на лабораторных мышках показали, что частицы препарата не обладают токсическим эффектом, и накапливаются преимущественно в тканях легких и печени мыши.

К практически значимым результатам диссертационной работы можно отнести получение и исследования на биообъектах стеклянных материалов на основе боратов гадолиния, активированных неодимом, перспективных при разработке комплексного нетоксичного препарата для диагностики и лечения раковых опухолей методом бор-нейтронозахватной терапии.

Третья глава посвящена получению органо-неорганических гибридных материалов на основе стеклянных неорганических матриц и органических люминофоров с хинолиновыми, фенантролиновыми, пиразиновыми и β -дикетоновыми лигандами. Металл-органические люминесцентные комплексы являются перспективной и бурно развивающейся областью фотоники. Механизмы передачи энергии в них позволяют как резко увеличить эффективность люминесценции хорошо известных активаторов, применяемых в неорганических люминофорах, например, РЗ-активаторов (металл-центрированные люминофоры), так и получить люминесценцию в комплексах без таких активаторов за счёт электронных переходов в органической части (лиганд-

центрированные люминофоры).

В диссертационной работе показана применимость разработанных подходов к обоим типам металл-органических люминофоров, а также к отдельным органическим лигандам. Синтез гибридных материалов позволяет получать новые материалы с высокоэффективной люминесценцией и уникальным спектром, в том числе при применении малых концентраций исходных органических компонентов.

Для синтеза были применены три методики: расплавная методика с использованием легкоплавких оксофторидных стекол, методика соосаждения из растворов с фторидом свинца и методика напыления тонких пленок с последующей лазерной обработкой. Все три методики синтеза позволяют получать близкие по спектрально-люминесцентным и спектрально-кинетическим свойствам излучающие центры. Эти центры обладают спектром и временами затухания люминесценции, характерными для лиганд-центрированных металл-органических люминофоров. Таким образом, связи между лигандами и элементами матриц должны носить тот же координационный характер, что и в известных люминофорах.

На основе полученных результатов и большого массива литературных данных в диссертационной работе сделаны предположения об обменных реакциях, протекающих в расплавах, растворах и пленках и образующихся координационных связях в структуре гибридных материалов. Для гибридных материалов, полученных расплавным синтезом, наличие органических фрагментов подтверждено ИК-Фурье спектроскопией.

Разработка концепции синтеза объемных, порошковых и пленочных люминесцентных гибридных материалов путем проведения обменной реакции и получение ряда новых гибридных материалов являются научно и практически значимым результатом диссертационной работы.

Основные замечания и вопросы по работе

1. В некоторых публикациях, посвящённых получению оксофторидных стеклокристаллических материалов, утверждается, что уменьшение концентрации фтора за счет пирогидролиза происходит не только из расплава при синтезе стеклянных прекурсоров, но и из стекла при термообработках. В работе исследовано только изменение состава стекла по сравнению с составом шихты, а исследования состава стеклокристаллических материалов не проведено.

2. Во второй главе проведен ряд исследований, например, исследования диэлектрических свойств стекол в системе $Gd_2O_3-B_2O_3-Nd_2O_3-Na_2O$ и их кристаллизации, которые не связаны с основной задачей в данном разделе и не влияют на результат.

3. В третьей главе не все материалы охарактеризованы достаточно полно. Например, материалы обозначенные «проплавленный оксид бора», «непроплавленный оксид бора». При обычном проплавлении на воздухе происходит только частичная потеря воды оксидом бора, при этом расплавный синтез гибридных материалов предполагает также расплавление оксида бора. Таким образом, встает вопрос: «Чем же отличается «проплавленный оксид бора» от «непроплавленного оксида бора», если в ходе синтеза они оба подвергаются расплавлению?»

4. Части раздела «Актуальность работы» не слишком связаны друг с другом и дают заниженное представление о важности работы, тогда как в дальнейших разделах диссертации тема актуальности развивается значительно полнее.

5. В работе встречаются опечатки, некоторые ошибки в сносках, использование точки вместо запятой в качестве разделителя дробных чисел, что не принято в отечественной научной литературе, не все рисунки, которые предназначены для сравнения данных, выполнены в едином стиле (шрифты, размерность и т.п.), что затрудняет их восприятие.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию для синтеза оксофторидных гетерофазных люминесцентных материалов с заданными свойствами.

Заключение

Рассмотренная диссертационная работа обладает значительной 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.

Диссертация логично построена и связно изложена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники:

Области исследований, пункт 1: Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники:

- разработана методика получения люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов, физико-технологические (условия синтеза и кристаллизации) и физико-химические (стабилизация высокотемпературной фазы путем образования твердых растворов) принципы увеличения их эффективности;
- разработаны методики синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов: расплавная методика, методика соосаждения из растворов и методика напыления тонких пленок с последующей лазер-

ной обработкой и их и физико-химические принципы (иницирование обменной реакции).

Области исследований, пункт 4: Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и приборов по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования:

– предложены и исследованы физико-химические модели методик синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов.

Области исследований, пункт 5: Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники:

– исследованы физико-химические процессы формирования кристаллических фаз в оксогалогенидных стеклянных прекурсорах и люминесцентных гибридных материалах.

Диссертационная работа Петровой Ольги Борисовны «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем», представленная на соискание ученой степени доктора 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 выполненных автором исследований **решена научная проблема**, имеющая важное хозяйственное и культурное значение (разработаны и внедрены уникальные люминесцентные составы для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах ведущих государственных музеев), и изложены **новые научно обоснованные технологические решения** в области синтеза новых люминесцентных материалов для устройств фотоники (разработаны метод повышения эффективности люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов и новые методики получения люми-

несцентных органо-неорганических гибридных материалов), внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Гетерофазные люминоцентные материалы на основе оксогалогенидных систем» 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 докторским диссертациям.

В связи с выше изложенным считаю, что автор работы Петрова Ольга Борисовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Официальный оппонент,
директор по науке
АО «ЦНИТИ «Техномаш»
доктор технических наук



Гребенников Евгений Петрович

Акционерное общество «Центральный научно – исследовательский технологический институт «Техномаш»

Адрес: 121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4

E-mail: grebennikov@cnititm.ru

Официальный телефон: +7 (495) 278-00-00