

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
Акционерного общества

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

Сомов А.В.

2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

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.

Во всем мире растет интерес к люминесцентным материалам как для видимого диапазона, так и для ИК-области. Благодаря прозрачности в ближнем ИК-диапазоне и низкой энергии фононов, по сравнению с оксидными материалами, оптические и люминесцентные свойства оксогалогенидных материалов представляют большой интерес. Создание новых материалов, сочетающих высокую технологичность и стойкость с уникальными спектральными свойствами, представляется актуальной задачей. Диссертационная работа Петровой Ольги Борисовны посвящена одному из путей решения этой важной задачи: получению гетерофазных люминесцентных материалов, сочетающих фазы различной упорядоченности и химической природы. В работе рассмотрен широкий ряд сочетаний фаз: оксидные стеклянные матрицы и галогенидные кристаллические фазы, оксофторидные стеклянные матрицы и оксидные кристаллические фазы, оксофторидные стеклянные матрицы и органические люминесцентные кластеры, фторидные кристаллические матрицы и органические люминесцентные кластеры. Получены люминесцентные материалы, которые обладают узкими линиями

люминесценции в заданных областях спектра либо широкой полосой, покрывающей практически весь видимый диапазон.

Обоснованность научных положений, выносимых на защиту в рамках диссертационной работы подтверждена экспериментальными результатами, поддержкой работы грантами РФФИ, ФЦП, госзадания и внедрением результатов работы для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах ведущих государственных музеев. **Достоверность** результатов обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных, их воспроизводимостью при применении комплекса современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ, спектроскопия динамического рассеяния, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектрально-абсорбционный анализ, комплекс спектрально-люминесцентных методов. Исследования проведены с использованием современного оборудования ведущих производителей. Подтверждением **достоверности и новизны**, полученных в работе результатов, является публикации в рецензируемых высокорейтинговых международных научных журналах.

Практическая значимость выполненной Петровой О.Б. диссертационной работы заключается в применении полученных стеклокристаллических материалов в качестве люминесцентных компонентов маркировочных составов для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына. Данные по стеклообразованию, кристаллизации и люминесценции стекол в оксогалогенидных бариевых, свинцовых, лантановых, гадолиниевых системах, активированных Nd, Eu, Er, Yb, носят справочный характер и могут применяться для дальнейшей разработки материалов фотоники. Материалы на основе боратов гадолиния, активированного Nd^{3+} , являются перспективными в качестве препарата

одновременной диагностики и терапии опухолей

Научная новизна работы состоит в разработке и экспериментальном подтверждении концепции повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая – за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы, получении и характеристике новых люминесцентных композиций, создании нового метода синтеза люминесцентных гибридных материалов в виде объемных, тонкопленочных и порошковых препаратов путем проведения высокотемпературной обменной реакции между органическими компонентами и неорганическими матрицами на основе оксогалогенидных легкоплавких стекол и Pb-содержащих соединений.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники и были опубликованы в следующих международных рецензируемых журналах: Оптика и спектроскопия, Неорганические материалы, Квантовая электроника, Оптический журнал, Optical Materials, Physica Status Solidi A, Journal of Non-Crystalline Solids, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Crystal Growth, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Russian Microelectronics, 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** обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость. Изложены цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования. Приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные по апробации работы, а также соответствие содержания работы паспорту специальности.

Первая глава посвящена стеклянным и стеклокристаллическим люминес-

центным материалам, рассмотрены барий-боратные, лантан-боратные, свинцово-боратные и свинцово-силикатные оксогалогенидных материалы, активированные различными РЗЭ. Для всех систем рассмотрены пределы введения галогенидных компонентов, основные свойства стекол – характеристические температуры, показатели преломления, плотность, твердость, диапазон прозрачности. Затем проведена контролируемая кристаллизация в различных температурно-временных режимах и охарактеризованы полученные прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные стеклокристаллические материалы. Так как основной целью было получение прозрачных материалов с одной кристаллической галогенидной фазой и эффективным вхождением РЗЭ в эту фазу, то для всех стеклокристаллических материалов оценивалось вхождение РЗЭ в кристаллические фазы. Исследование показало, что в лантан-боратных системах формируется ряд кристаллических фаз, в том числе оксидные, в барий-боратных системах может формироваться одна фторидная фаза, но коэффициент распределения РЗЭ между ней и остаточной стеклофазой довольно мал, в свинцово-боратных и свинцово-силикатных системах формируются фторидные фазы и наблюдается большой коэффициент распределения РЗЭ между кристаллитами кубического фторида свинца и стеклофазой. В результате именно свинцово-боратных и свинцово-силикатных оксофторидные системы были признаны наиболее перспективными. На их основе была разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая – за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы

Вторая глава посвящена разработке люминесцентных материалов, которые могут применяться в качестве комплексного препарата для диагностики и лечения раковых опухолей. Предложен препарат на основе порошка стекла в гадолиний-боратной системе, активированного неодимом, который одновременно может быть контрастирующим агентом в МТР-диагностике, носителем активно-го иона во флуоресцентной диагностике и носителем изотопа ^{10}B в нейтронозах-

ватной терапии. Такой препарат позволит совместить обнаружение и локализацию опухолей разных размеров и на разной глубине и терапию пораженных тканей. Были исследованы спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции препаратов в виде объемного стекла, коллоидного раствора частиц 50-200 нм и биотканей лабораторной мыши через 1 час после внутривенного введения. Отмечены изменения контура спектра и времени жизни возбужденного состояния $^4F_{3/2}$. Исследования на лабораторных мышах показали, что частицы препарата не вызывают токсического эффекта, и имеют тенденцию накапливаться преимущественно в легких и печени.

Третья глава посвящена разработке и получению органо-неорганических гибридных материалов на основе неорганических матриц и органических люминофоров. Были применены три методики: расплавная методика, методика осаждения из растворов и методика напыления тонких пленок с последующей лазерной обработкой. В качестве неорганических матриц применяли оксид бора, фторид и оксид свинца и легкоплавкие оксофторидные свинцово-боратные стекла, в качестве органических компонентов γ -оксихиноляты и β -дикетонаты металлов и отдельные лиганды. Все методики синтеза привели к формированию близких по спектрально-люминесцентным свойствам материалов, что позволило предложить ряд химических обменных реакций формирования гибридной структуры. Методом ИК-спектроскопии показано, что синтез даже в жестких температурных условиях (расплавная методика) позволяет сохранять в полученном гибридном материале органические фрагменты, формирующие центры свечения. Гибридные материалы обладают широким гладким спектром люминесценции, близким к белому цвету.

Основные замечания и вопросы по работе

1. При получении объемных люминесцентных материалов использованы небольшие объемы расплава (до 50 мл). Не проведено исследований влияния увеличения объемов на область стеклования составов и улетучивания компонентов расплава, и не высказано предположений о возможном масштабировании методики.

2. Не проведены исследования стеклокристаллических и гибридных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии, который показал бы размеры кристаллитов или органо-неорганических кластеров более точно и наглядно.

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 актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических международных и российских конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах (25 статей в журналах, входят в системы цитирования Web of Science и Scopus). 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 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;
- – разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов.

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.

- – разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов и предложена ее физико-химическая модель.

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

- – исследованы физико-химические принципы формирования кристаллических фаз в фтороборатных прекурсоров и люминесцентных гибридных материалов (область исследования п. 5).

Диссертационная работа Петровой Ольга Борисовны «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем», представленная на соискание учёной 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 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 материалов для фотоники (разработаны новые методики получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов и повышения эффективности люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных 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 люминес-

центные 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 вышеизложенным, 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.

Диссертация и автореферат Петровой О.Б. «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на научно-техническом семинаре АО «Научно-исследовательский институт им. А.Ю. Малинина» (протокол № 8/19 от 25.06.2019).

Председатель

НТС,

Сомов А.В.

Генеральный директор

Ученый секретарь НТС, д.х.н.

Калашник О.Н.

Почтовый адрес: 124460, Москва, Зеленоград, Георгиевский просп., дом 5, стр.2
Тел. (8) 499-731-14-76
e-mail: info@niimv.ru