

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
доктор физ.-мат. наук, доцент
Германенко Александр Викторович



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу Аветисова Романа Игоревича «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и 2.6.7 – «Технология неорганических веществ»

1. Актуальность темы диссертационной работы

Современное развитие фотоники и электроники требует материалов с экстремальными свойствами, которые достигаются в том числе за счет управления состоянием отдельных атомов в кристаллической решетке. Такое управление возможно только в том случае, если вклад фоновых примесных атомов будет меньше, чем концентрации атомов, которые регулируют функциональные свойства. То есть концентрации фоновых примесей должны быть сведены к минимуму.

В случае классических неорганических полупроводников речь идет о концентрациях на уровне $10^{-5} - 10^{-9}$ мас. %. Для металлоорганических полупроводниковых материалов современные требования по примесной чистоте находятся на уровне $10^{-2} - 10^{-3}$ мас. %, так как эти материалы переживают стадию становления, которую классические неорганические полупроводники прошли 50 лет назад.

В этой связи диссертационная работа на примере люминесцентных неорганических соединений, к которым относятся и координационные соединения металлов с органическими лигандами, решает актуальную задачу по разработке научных основ технологий высокочистых неорганических материалов, с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки. При этом автор существенно расширил круг веществ, для которых проводятся исследования нестехиометрии. Переход OLED технологий от стадии исследований к широкой коммерциализации ставит перед производителями вопрос о совершенствовании технологий материалов с целью улучшения их характеристик при снижении себестоимости. Поэтому разработка и применение новых подходов к синтезу и очистке данных материалов, которые составили значительную часть диссертационной работы, несомненно является актуальной.

Актуальность диссертационной работы подтверждается также и тем, что результаты исследований были включены в отчетные материалы грантов и программ, финансируемых по линии фондов РФФИ, а также выполненных в рамках субсидий и государственного задания на проведение научно-исследовательских работ по линии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

2. Научная новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В результате выполнения работы автор провел анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Fe}$, $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Cr}$, $\text{Zn} - \text{S} - \text{Fe}$, $\text{Pb} - \text{Eu} - \text{F}$, $\text{Pb} - \text{Er} - \text{F}$, $\text{Bi} - \text{Ge} - \text{O}$ и определил условия синтеза фаз тройных и легированных бинарных химических соединений с различным отклонением от стехиометрии.

Впервые проведены исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия. По результатам исследований определены условия получения однофазных высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами.

Показано, что путем изменения условий синтеза можно целенаправленно изме-

нять структурно-чувствительные характеристики кристаллической фазы металлоорганического координационного соединения, которые позволяют варьировать химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе ОСИД структур.

В области органо-неорганических гибридных материалов автором впервые показана возможность получения люминофора путем внедрения на молекулярном уровне металлоорганического люминофора в структуру аэрогеля на основе диоксида кремния.

Создан ультранизкофоновый гибридный материал на основе ацетилацетоната гадолиния в органической матрице полиметилметакрилата (Gd-ПММА), который используется для снижения фона тепловых нейтронов при создании конструкционной защиты криогенных детекторов при проведении экспериментов по изучению редких физических процессов.

3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

В рамках выполнения работы автором разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. На основе построенных тройных диаграмм в системах $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Fe}$, $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Cr}$, $\text{Zn} - \text{S} - \text{Fe}$, $\text{Pb} - \text{Eu} - \text{F}$, $\text{Pb} - \text{Er} - \text{F}$, $\text{Bi} - \text{Ge} - \text{O}$ уточнены условия получения тройных и легированных бинарных фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии.

Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас. %, пригодные для изготовления ОСИД структур, излучающих в видимой и ближней ИК области спектра.

Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов во

всем температурном интервале существования химического соединения при контролируемой парогазовой атмосфере. Методика позволяет исследовать p – T диаграммы люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными лигандами.

Автором экспериментально доказано, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас. % позволяет получать стабильные тонкопленочные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра. Получены справочные данные о кристаллической структуре 8 новых электролюминесцентных асимметричных комплексов платины и редкоземельных элементов (РЗМ).

Созданы новые люминесцентные материалы на основе SiO_2 аэрогелей с люминесцентными металлокомплексами алюминия (*LightSil*) и бора (*BoronLightSil*) с 8-оксихинолином, которые перспективны для создания конструкционных теплоизоляционных люминесцирующих панелей.

Разработан метод получения пленочных структур на основе гибридных люминесцентных материалов на сложнопрофильных поверхностях с различной шероховатостью при высокой эффективности переноса материала.

В диссертационной работе разработана технология ультра-низкофонового гибридного материала на основе матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) со сверхнизким содержанием урана и тория, которую коллаборация DarkSide-20k приняла для создания конструкции по защите реакционной камеры, в которой осуществляется поиск «темной материи».

К важным практическим результатам следует отнести разработанные автором новые методы синтеза и глубокой очистки металлоорганических электролюминофоров, которые позволили провести успешное импортозамещение зарубежных продуктов при организации производства отечественного OLED-микродисплея на предприятии АО «ЦНИИ «Циклон».

Большое практическое значение имеет разработка технологий люминесцентных маркировочных композиций для обеспечения сохранности объектов повышенной

ценности, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника. Данная работа была реализована автором в сотрудничестве с ФГУП 18 ЦНИИ Министерства обороны РФ.

Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования обеспечивается использованием широким комплексом современных методов исследований, проведением экспериментов со статистической воспроизводимостью, согласием результатов, полученных разными методами, а также сравнением с аналогичными результатами, полученными другими авторами.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты работы следует рекомендовать для использования в АО «ЦНИИ «Циклон», ИСПМ РАН, ИХВВ РАН, ИОФ РАН, ИНХ СО РАН, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», АО НИИ «Материаловедения им. А. Ю. Малинина» и других заинтересованных организациях.

4. Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, семи разделов, заключения списка цитируемых источников, основных публикаций по теме работы и трех приложений.

Раздел 1 посвящен разработке методологии анализа $P - T - X - Y$ диаграмм тройных систем с целью определения условий синтеза однофазных в пределах областей гомогенности фаз легированных третьим компонентом бинарных фаз, а также химических фаз тройных соединений на базе метода графической термодинамики. С целью анализа процессов фазообразования автор предложил изображать на изотермических сечениях $T - X - Y$ проекций области гомогенности фаз химических соединений в неоднородном масштабе. Проверка правильности построения осуществляется экспериментально путем синтеза в равновесных условиях предполагаемого моновариантного равновесия, с последующей его закалкой и идентификации фаз методом рентгеновской дифракции.

Разработанная методология была внедрена в учебный процесс по программе магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

Раздел 2 посвящен результатам получения координационных соединений благородных и редкоземельных металлов, люминесцирующих в видимом и ИК диапазонах спектра. Автором было синтезировано 24 новых металлорганических комплексных соединения с новыми лигандами и изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Для металлокомплексов благородных металлов предложены энергетические схема реализации процесса люминесценции как по схемам MLCT, так и по схеме переноса заряда с лиганда на трехвалентные ионы РЗМ -металл-центрированная люминесценция. Для люминофоров с ионами РЗМ, излучающими в ИК области спектра, автор показал возможность реализации смешанной люминесценции. Для многих высокочистых металлокомплексных препаратов впервые установлена кристаллическая структура.

Детально описана разработка методики сублимационной очистки, включая разработку оригинальной дешёвой, но функциональной оснастки для сбора и выгрузки высокочистых продуктов в сублимационном реакторе. Разработаны режимы ступенчатого сублимационного отжига с выходом конечного продукта от 35 до 79 % и химической чистоте не ниже 99,995 мас. %.

Раздел 3 целиком посвящен вопросу разработки одностадийного синтеза люминесцентных металлокомплексных препаратов с 8-оксихинолином. При прямом гетерофазном синтезе твердого оксида алюминия с парообразным 8-оксихинолином автор в одну стадию получил высокочистый трис(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3). Цена на высокочистый Alq_3 , полученного по стандартной схеме «мокрого» синтеза с последующей сублимационной очисткой, остается на уровне 100 тыс. долларов США. Поэтому выполненная разработка одностадийного синтеза из доступного коммерческого оксида алюминия (99,999 мас. %) и 8-оксихинолина (99,9999 мас. %), в результате которой удалось получить препарат Alq_3 с чистотой 99,998 мас. %, который по своим электролюминесцентным свойствам оказался таким же хорошим, как и препарат Alq_3 , полученный «мокрым» синтезом и дополни-

тельно очищенный сублимацией.

Очень интересными представляются исследования по получению борсодержащих люминесцентных комплексов с 8-оксихинолином (БЛК). Несмотря на то, что автору не удалось до конца установить структуру синтезированного люминофора, новый материал БЛК продемонстрировал отличные фотолюминесцентные свойства. Также впервые для данного класса соединений на этом БЛК удалось зафиксировать катодолюминесценцию.

Раздел 4 один из самых интересных как с точки зрения теории, так и с точки зрения проведения эксперимента. Рассматривая координационные соединения металлов с органическими лигандами как квазибинарные химические соединения, автор разработал методику исследования p_i - T проекций металлокомплексных соединений. В качестве одного из компонентов (i) автор выбрал 8-оксихинолин. Впервые были построены $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграммы трис(8-оксихинолинов) алюминия, галлия и индия. На этих диаграммах линия SLV описывает фазовое пространство, в котором существуют твердые полиморфные модификации изученных соединений.

Раздел 5 посвящен исследованиям металлокомплексов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия. На базе построенных $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграмм были выбраны условия и синтезированы однофазные препараты в пределах заданной полиморфной модификации. Варьируя условия синтеза в пределах области гомогенности заданной полиморфной модификации, автор синтезировал ряд кристаллических препаратов и показал, что приводит к статистически значимому изменению структурных, фото- и электролюминесцентных характеристик. Установлено, что синтез при повышенном давлении пара 8-оксихинолина приводит к повышению стабильности препаратов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия относительно УФ-облучения, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.

На вопрос «Возможно ли существование нестехиометрических кристаллов металлоорганических координационных соединений?», автор дал положительный ответ.

Раздел 6 посвящен исследованию характеристик двадцати одной OLED структур, излучающих в видимой и ближней ИК областях спектра. В качестве материалов

эмиссионного слоя в данных OLED структурах использовались высокочистые препараты, полученные в работе.

Установлено, что металлокомплексные люминофоры начинают демонстрировать электролюминесценцию при химической чистоте не менее 99,993 мас. %, а для получения стабильных характеристик OLED структур необходима химическая чистота эмиссионных материалов не менее 99,995 мас. %.

Впервые автор показал, что использование препаратов с различной дефектной структурой на уровне собственных точечных дефектов оказывает влияние на характеристики OLED структур.

Благодаря высокой химической чистоте впервые были получены OLED структуры с эмиссионными материалами на основе комплексов платины с хинолиновыми производными.

При создании металлокомплексов на основе иттербия, излучающих в ближней ИК области, оптимизации структуры лиганда позволила получить OLED структуры с максимальными плотностями мощности 2,17 (978 нм) и 1,92 (1005 нм) мкВт · см⁻², что превосходит структуры, описанные в литературе, хотя автор и не произвел оптимизацию самой OLED структуры.

Раздел 7 посвящен исследованию люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов. Автор синтезировал и изготовил объемные и пленочные органо-неорганические гибридные материалы. В качестве люминесцентного агента в гибридных материалах использовались координационные соединения металлов с органическими лигандами, а в качестве неорганической матрицы использовались бинарные оксиды и фториды. Разработанные люминесцентные гибридные материалы и способы их нанесения на различные объекты (бумага, стекло, металл, дерево, пластик) были использованы для создания люминесцентных маркировок для обеспечения сохранности, учета и идентификации музейных предметов, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника.

В разделе 7 также описаны исследования по созданию новых гибридных люминесцентных материалов на основе SiO_2 -аэрогелей с люминесцентными агентами на основе комплексов алюминия (*LightSil*) и бора с 8-оксихинолином (*BoronLightSil*) со сверхнизкой плотностью на уровне 0,078–0,162 г/см³. Гидрофобизированный *BoronLightSil* продемонстрировал стабильную фотолюминесценцию при длительной экспозиции материала в нормальных атмосферных условиях. Разработанные материалы перспективны для конструирования новых люминесцирующих теплоизоляционных панелей.

В этом же разделе описана разработка ультра-низкофоновых гибридных материалов на основе комплекса гадолиния с ацетилацетонатом в матрице полиметилметакрилата. Особенность разработки заключается в получении методом термической полимеризации объемного материала с остаточной концентрацией урана и тория на уровне 10^{-11} г/г. Учитывая способность ядра гадолиния эффективно поглощать нейтроны, данный материал может быть использован для защиты измерительной камеры установки по поиску «темной материи» от тепловых фоновых нейтронов. Приведены описание методов очистки и изготовления гибридного материала Gd-ПММА. Разработанная технология была принята коллаборацией DarkSide-20K и реализована компания Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) при производстве 18 тонн гибридного материала.

Текст диссертационной работы заканчивается «**Заключением**», в которых сформулированы наиболее значимые результаты научной работы.

В диссертации имеется три приложения, в которых приведены акты внедрения результатов исследования и результаты построений изотермических сечений тройных систем $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Fe}$, $\text{Zn} - \text{Se} - \text{Cr}$.

5. Основные замечания и вопросы по работе

1. В диссертационной работе особое внимание уделяется изучению и построению фазовых диаграмм «парциальное давление пара–температура». Какую практическую информацию автор работ получает из данных диаграмм при синтезе рассматриваемых в диссертационной работе высокочистых веществ.

2. В выводах к Главе 1 автор указывает, что «изготовлены активные элементы ZnSe:Fe²⁺ лазера. Анализ лазерных характеристик изготовленных элементов показал, что на их основе возможно создание эффективного ZnSe:Fe²⁺ лазера, работающего при комнатных температурах с энергией излучения E=1,52 Дж с КПД 50% по отношению к поглощенной энергии.» На какой длине волны будет работать данный лазер и какие параметры накачки необходимы для достижения данных параметров.

3. Насколько разработанные лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов масштабируемы в условиях современных химических производств Российской Федерации.

4. Особое внимание при получении люминесцентных борсодержащих гибридных материалов автор уделяет простому ходу протекания реакции синтеза. Однако состав и структуру синтезированных люминесцентных комплексов автору так и не удалось установить? С чем это связано?

5. Каким образом проводился контроль дефектности полученных материалов. На чем основывались принципы контроля дефектности?

6. В диссертационной работе многие рисунки не переведены на русский язык.

В целом, приведенные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность рецензируемой диссертации.

Диссертация написана современным научно-техническим языком. Результаты исследований автора опубликованы в ведущих научных российских и международных журналах, доложены на отечественных и международных конференциях. Текст диссертации и автореферата соответствует тексту диссертации и автореферата, размещенных в сети «Интернет». Автореферат и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

6. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «.

Новизна научных положения, выводов и практических рекомендаций, а также достоверность полученных данных не вызывает сомнений. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Полнота исследований подтверждается наличием 48 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, из них 43 статьи в журналах, входящих в Q1, Q2 (Web of Science,

Scopus), У1, У2 (Белый список), кроме того получено 6 патентов Российской Федерации.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспортам научных специальностей 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по направлению исследований п. 3 и 2.6.7. Технология неорганических веществ по направлениям исследований пп. 1, 4.

В целом, диссертационная работа Романа Игоревича Аветисова «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники» является законченной научно-квалификационной работой, решающей важную научную проблему по развитию научных основ технологий высокочистых материалов на основе неорганических соединений, включая металлокомплексные соединения с органическими лигандами, с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки, которая вносит серьезный вклад в развитие технологии высокотемпературных неорганических веществ, химию твердого тела, материаловедение, а также разработку технологий материалов для устройств фотоники и электроники, и имеет существенное значение для развития страны.

По актуальности, научной новизне, теоретической практической значимости и достоверности результатов диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Аветисов Роман Игоревич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по научным специальностям 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв подготовлен:

1. Профессором кафедры физической и коллоидной химии, доктором технических наук, Лией Васильевной Жуковой;
2. Заведующим кафедрой Физической и коллоидной химии, доктором химических наук Вячеславом Филипповичем Марковым.

Диссертационная работа заслушана, отзыв обсужден и единогласно одобрен на заседании кафедры Физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (протокол № 6 от 30.06.2025 г.).

Заведующий кафедрой Физической
и коллоидной химии,
доктор химических наук

 Вячеслав Филиппович Марков

Профессор кафедры Физической и
коллоидной химии,
доктор технических наук

 Лия Васильевна Жукова

Ученый секретарь, доцент кафедры
Физической и коллоидной химии,
кандидат химических наук

 Андрей Владимирович Поздин

Почтовый адрес: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Тел.+7 (343) 375-47-13.

E-mail: l.v.zhukova@urfu.ru, v.f.markov@urfu.ru

Подписи заведующего кафедрой Физической и коллоидной химии, д.х.н. В. Ф. Маркова, профессора кафедры Физической и коллоидной химии, д.т.н. Л. В. Жуковой и доцента кафедры Физической и коллоидной химии, к.х.н. А. В. Поздина удостоверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

