

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Р. И. Аветисова «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Актуальность работы

Создание современных функциональных материалов с рекордными характеристиками невозможно без использования веществ с высокой примесной чистотой. При этом речь идет как о легирующих примесях, так и собственных примесях, которые образуют дефекты нестехиометрии. В связи с бурным развитием наноматериалов в последние годы появилось большое количество инструментальных методов исследования дефектов структуры на атомарном уровне. Однако, их применение возможно только если можно разделить собственные и легирующие примеси за счет контроля над процессом их внедрения в кристаллическую структуру.

Современные неорганические полупроводники характеризуются примесной чистотой на уровне 10^{-9} - 10^{-11} г/г. Новые неорганические полупроводниковые материалы на основе координационных соединений металлов с органическими лигандами уже нашли широкое применение в органических светоизлучающих диодных структурах (ОСИД-OLED), однако уровень их примесной чистоты для различных ОСИД-структур является предметом коммерческой тайны. В этой связи диссертационная работа, в которой на примере люминесцентных неорганических соединений решается комплексная научная проблема по разработке технологий особоочистых неорганических материалов, с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки, несомненно, является актуальной как с теоретической, так и с практической точки зрения для создания отечественных технологий люминесцентных материалов для устройств фотоники и электроники.

Актуальность работы также подтверждается тем, что результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, были включены в отчетные материалы грантов и программ, финансируемых по линии фондов РНФ, РФФИ, а также выполненных

в рамках субсидий и государственного задания на проведение научно-исследовательских работы по линии Министерства науки и высшего образования РФ.

Практическое значение для развития отечественной фотоники имеют разработанные автором новые методы получения особочистых металлоорганических электролюминофоров, которые позволили провести успешное импортозамещение зарубежных продуктов при организации производства отечественного ОСИД-OLED микродисплея на АО «ЦНИИ «Циклон».

К значимым практическим результатам следует отнести совместные с ФГУП 18 ЦНИИ Министерства обороны РФ разработки в области создания технологий люминесцентных маркировочных композиций для учета и сохранности объектов культурных ценностей.

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 Р-Т-Х-У диаграмм тройных систем на базе метода графической термодинамики. Разработанная методология позволяет определить условия синтеза однофазных в пределах областей гомогенности фаз легированных третьим компонентом бинарных фаз, а также химических фаз тройных соединений. Детальный анализ процессов фазообразования автор проводит в неоднородном масштабе с сильным увеличением вблизи областей гомогенности фаз химических соединений на изотермических сечениях Т-Х-У проекций. Валидация построения осуществляется экспериментальным путем посредством синтеза в равновесных условиях предполагаемого моновариантного равновесия, с последующей его закалкой и идентификации фаз методом рентгеновской дифракции.

Раздел 2 посвящен исследованиям по синтезу и глубокой очистке координационных соединений благородных и редкоземельных металлов, демонстрирующих люминесценцию в видимом и ИК диапазонах спектра. Приведены разработанные схемы синтеза новых лигандов и 24 координационных соединений на их основе. Приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных свойства, предложены энергетические схемы реализации процесса люминесценции.

Из многих синтезированных высокочистых препаратов были выращены монокристаллы и методом рентгеноструктурного анализа впервые была установлена

их кристаллическая структура.

В разделе 1 описана разработка методики сублимационной очистки, включая разработку оригинальной оснастки для сбора и выгрузки высокочистых металлоорганических комплексов. Приводятся режимы ступенчатого сублимационного отжига для 32 металлокомплексов, выходы конечных продуктов, химическая чистота. Для большинства металлокомплексов определены режимы сублимационной очистки, обеспечивающие получение препаратов с химической чистотой не ниже 99,995 мас.% при этом выходе продуктов в интервале от 35 до 79%.

Раздел 3 посвящен разработке одностадийного синтеза люминесцентных металлокомплексных препаратов алюминия и бора с 8-оксихинолином. Суть метода заключается в проведении обменной гетерофазной реакции между парообразным 8-оксихинолином и твердым оксидом алюминия или бора. С учетом коммерческой доступности высокочистых оксидов и 8-оксинолина по разумным ценам, экономическая эффективность данного метода не вызывает сомнений.

Используя коммерческий оксид алюминия (99,999 мас.%) и 8-оксихинолин (99,9999 мас.%) автор получил (8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) электролюминофор, который до сих пор используется в коммерческих ОСИД-OLED технологиях, с чистотой 99,998 мас.%. Данный препарат позволил изготовить ОСИД-OLED структуру с характеристиками, не уступающими характеристиками структуры, изготовленной с использованием дорогостоящего препарата Alq_3 , полученного «мокрым» синтезом и дополнительно очищенный сублимацией.

В разделе приводятся результаты исследований по получению люминесцентных борсодержащих комплексов с 8-оксихинолином (БЛК). Показано, что новый материал БЛК обладает интенсивной фотолюминесценцией. Впервые для координационных соединений металлов с органическими лигандами автор удалось зафиксировать устойчивую катодолюминесценцию при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Раздел 4 представляется ключевым с точки зрения новизны в научном плане. Рассматривая координационные соединения металлов с органическими лигандами как квазибинарные химические соединения, автор разработал методику исследования p_i - T проекций металлокомплексных соединений. В качестве летучего компонента i был выбран 8-оксихинолин. Впервые для данного класса соединений были построены $p_{8\text{-Hq}}-T$

диаграммы трис(8-оксихинолинов) алюминия, галлия и индия. На данных диаграммах были определены области стабильного существования различных полиморфных модификаций.

Раздел 5 посвящен исследованиям металлокомплексов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия. Используя построенные $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграммы, автор выбрал условия синтеза однофазных препаратов в пределах заданной полиморфной модификации. Варьируя условия синтеза в пределах области существования заданной полиморфной модификации, были синтезированы серии препаратов, на которых проведены исследования структурных и люминесцентных характеристик. Показано, что варьирование температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина приводит к значимым изменениям фото- и электролюминесцентных характеристик ОСИД-OLED структур. Установлено, что синтез при повышенном давлении пара 8-оксихинолина повышает стабильность препаратов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия по отношению к УФ-облучению. Также происходит повышение химической инертности и улучшение энергоэффективности ОСИД-OLED структур.

В рамках квазихимической теории дефектообразования автор объяснил полученные экспериментальные данные и провел оценку концентрации атомных дефектов, образующих в результате отклонения состава фазы Alq_3 от стехиометрии, согласно которой эта концентрация находится на уровне 5×10^{-3} мол. %.

Раздел 6 посвящен изготовлению и исследованию характеристик ОСИД-OLED структур, в которых в качестве материалов эмиссионного слоя были использованы синтезированные и очищенные металлокомплексы. Было изготовлено двадцать одна ОСИД-OLED структура, излучающие в видимой и ближней ИК областях спектра.

В результате проведенных исследований установлено, что ОСИД-OLED структуры начинают демонстрировать стабильную электролюминесценцию при химической чистоте металлокомплексов свыше 99,995 мас. %.

Показано, что использование препаратов с различной дефектной структурой на уровне атомарных точечных дефектов значимо влияет на характеристики OLED структур.

Впервые благодаря высокой химической чистоте были получены ОСИД-OLED структуры с эмиссионными материалами на основе металлокомплексов платины с хи-

нолиновыми производными, излучающие в зеленой области спектра с широкой полосой электролюминесценции.

При создании металлокомплексов иттербия, оптимизировав структуру лиганда, автору удалось получить БИК ОСИД-OLED структуры с максимальными плотностями мощности 2,17 (978 нм) и 1,92 (1005 нм) мкВт×см⁻². Полученные мощности превосходят структуры, описанные в литературе, хотя автор и произвел оптимизацию самой OLED структуры.

Раздел 7 посвящен исследования люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов. Синтезированы объемные и пленочные органо-неорганические гибридные материалы, в которых в качестве матрицы выступают оксиды или фториды, а в качестве люминесцирующего агента выступают координационные соединения металлов с органическими лигандами. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики гибридных материалов, которые были успешно использованы для создания люминесцентных маркировок, обеспечивающих сохранность, учет и идентификацию музейных предметов, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника.

В разделе 7 описаны исследования по созданию новых гибридных люминесцентных материалов на основе SiO₂ аэрогелей с люминесцентными агентами на основе комплексов алюминия и бора с 8-оксихинолином. Данные гибридные материалы автор назвал *LightSil* и *BoronLightSil*, соответственно. Увеличение стабильности фотолюминесценции *BoronLightSil* при продолжительной экспозиции материала при нормальных атмосферных условиях было достигнуто за счет гидрофобизации SiO₂-аэрогеля. Учитывая сверхнизкую плотность *LightSil* и *BoronLightSil*, данные материалы можно рассматривать как перспективные для создания новых люминесцентных теплоизоляционных материалов.

В разделе 7 также описаны исследования по созданию ультра-низкофонового гибридного материала на основе комплекса гадолиния с ацетилацетонатом в матрице полиметилметакрилата. Гибридный материал Gd-ПММА получают методом термической полимеризации объемного материала с остаточной концентрацией урана и тория на уровне 10⁻¹¹ г/г. Перед этим автор описывает исследования по получению и очистке

безводного ацетилацетоната гадолиния. С учетом способности ядра гадолиния поглощать нейтроны, данный гибридный материал нашел применение для создания защиты от тепловых фоновых нейтронов измерительной криогенной камеры, в которой детектируются события, связанные с «темной материей». Разработанная методика 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 Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr.

Научная новизна

Выполнен анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O и определены условия синтеза фаз тройных и легированных бинарных химических соединений с различным отклонением от стехиометрии.

Исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых комплексов трис(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия. Определены условия получения однофазных, с учетом полиморфных модификаций, высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами.

Показано, что путем изменения условий синтеза можно контролируемо управлять структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы металлорганического координационного соединения.

Экспериментально доказано, что управление дефектной структурой трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия позволяет изменять химическую активность кристаллических препаратов и функциональные характеристики изготавливаемых на их основе ОСИД-OLED структуры.

Впервые показана возможность получения люминесцентного гибридного материала путем внедрения на молекулярном уровне металлорганического люминофора в структуру аэрогеля на основе диоксида кремния.

Создан ультра-низкофоновый гибридный материал на основе ацетилацетоната

гадолиния в органической матрице полиметилметакрилата (Gd-ПММА), пригодный для снижения фона тепловых нейтронов при создании защиты криогенных детекторов, предназначенных для проведения экспериментов по изучению редких физических процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы

На основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений, разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем. Уточнены условия получения тройных и легированных бинарных фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии в системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O.

Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, которые пригодны для изготовления ОСИД-OLED 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.

Экспериментально доказано, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.%, позволяет получать тонкопленочные ОСИД-OLED структуры со стабильными характеристиками, излучающие в видимой и ближней 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 SiO₂ аэрогелей с люминесцентными металлокомплексами алюминия (*LightSil*) и бора (*BoronLightSil*) с 8-оксихинолином.

Разработан метод получения пленочных структур на основе гибридных люминесцентных материалов на сложнопрофильных поверхностях с различной шероховато-

стью при высокой эффективности переноса материала. Метод позволяет создавать люминесцентные маркировки для идентификации, учета и защиты объектов повышенной ценности от подделки.

Разработан новый ультра-низкофоновый гибридный материал на основе матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) со сверхнизким содержанием урана и тория. Коллаборация DarkSide-20k акцептировала технологию данного материала для создания защитной конструкции реакционной камеры, в которой осуществляется поиск «темной материи», от тепловых нейтронов.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается широким комплексом методов анализов и исследований, выполненных с использованием современной аппаратной базы, проведением экспериментов со статистической воспроизводимостью; согласием результатов, полученных разными методами, а также сравнением с аналогичными результатами, описанным в научно-технической литературе.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

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

Замечания и вопросы по работе

1. Автор в работе оперирует термином «химическая чистота», выражая ее в мас.%. При этом выражение «99,999 мас.%» характеризует содержание основного вещества. То есть данное число характеризует и фазовую и примесную чистоту одновременно. Что касается примесной чистоты, то автор использовал современный высокочувствительный метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. А каким образом подтверждалась фазовая чистота препаратов?
2. В выводах по разделу 1 автор пишет «Анализ лазерных характеристик изготовленных элементов показал, что на их основе возможно создание эффективного ZnSe:Fe^{2+} лазера, работающего при комнатных температурах с энергией излучения $E=1,52$ Дж с КПД 50% по отношению к поглощенной энергии.», однако экспериментальных доказательств этому утверждению в диссертации не приведено.
3. В разделе 3 автор описывает результаты исследования одностадийного синтеза высокочистых люминесцентных координационных соединений алюминия и бо-

ра с 8-окисхинолином. В разработке автору действительно удалось получить высокочистые люминесцентные препараты простым, дешевым способом по практически экологически чистой технологии. Однако автор не указывает какие объемы, выходы продукта могут быть реализованы с помощью разработанного метода.

4. В работе приводятся результаты исследования люминесцентных гибридных органо-неорганических объемных, пленочных материалов, а также принципиально новых аэрогельных люминесцентных гибридных материалов. Особое внимание уделяется синтезу люминесцентных борсодержащим гибридным материалам. Однако автору так и не удалось установить фактическое химическое строение и структуру данных гибридных материалов. Возможно ли это сделать? И какие методы для этого нужны?

Работа Романа Игоревича Аветисова вносит серьезный вклад в развитие химии твердого тела, технологии высокотемпературных неорганических веществ, а также технологий материалов для устройств электроники и фотоники. Диссертация является законченной квалификационной работой, решающей важную научную задачу по развитию научных основ технологий высокочистых материалов на основе неорганических и органических соединений с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки.

Результаты исследований автора опубликованы в ведущих научных международных и российских журналах, доложены на профильных международных и отечественных конференциях. Текст диссертации соответствует тексту диссертации, размещенному в сети «Интернет» и тексту автореферату.

Заключение

Приведенные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность рецензируемой диссертации.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и практических рекомендаций 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, U1, U2. Получено 6 патентов Российской Федерации.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту 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.

Диссертация написана грамотным языком, характерным для научно-технических работ. Автореферат и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание диссертации. В целом, диссертационная работа Аветисов Р.И. «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, в частности, технологические решения в области глубокой очистки веществ посредством вакуумной сублимационной очистки, имеющие 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 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук., а ее автор Аветисов Роман Игоревич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, директор
инновационно-инжинирингового центра
микросенсорики ФГБОУ ВО «МИРЭА -
Российский технологический университет»



23.06.2025

Гребенников
Евгений Петрович

119454, Москва, пр. Вернадского, д. 78
ФГБОУ ВО «МИРЭА -
Российский технологический университет»
Тел. +7-985-259-02-78
E-mail: grebennikov@mirea.ru

Подпись руки д.т.н., доцента Гребенникова Евгения Петровича заверяю

Ученый секретарь

РТУ МИРЭА



/Н.В. Милованова/