

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 специальностям 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Актуальность диссертационной работы Р. И. Аветисова связана с развитием физико-химические основ технологии высокочистых люминесцентных МКС установлением закономерностей между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами высокочистых материалов на их основе. а также использованием разработанных основ для технологий изготовления различных устройств фотоники и электроники,

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

Раздел 1 посвящен фундаментальному анализу Р-Т-Х-У диаграмм тройных систем с целью определения условий синтеза фаз с заданными составом и свойствами. Для детального анализа процессов фазообразования на изотермических сечениях Т-Х-У проекций области гомогенности автор предложил изображать в неоднородном масштабе: вблизи областей гомогенности масштаб сильно увеличивается, что позволяет более детально провести анализ возможных вариантов расположения области гомогенности относительно стехиометрического состава. Достоверность построения осуществляется экспериментально путем синтеза образцов с последующей их закалкой и идентификации фаз методом рентгеновской дифракции.

Рассмотренный подход внедрен автором в учебный процесс при подготовке кадров по программе магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология»

Раздел 2 посвящен обсуждению результатам синтеза и глубокой очистки люминесцентных координационных соединений благородных и редкоземельных металлов, демонстрирующих люминесценцию в видимом и ИК диапазонах спектра. Автором разработаны схемы синтеза новых лигандов и координационных соединений на их основе. Всего было синтезировано 24 новых металлоорганических комплексных соединения, изучены их люминесцентные свойства, предложены энергетические схема реализации процесса люминесценции как по схемам MLCT (Metal-to-Ligand-Charge-Transition) для металлокомплексов благородных металлов, так и по схеме переноса заряда с лиганда на трехвалентные

ионы РЗМ -металл-центрированная люминесценция. Для ИК-люминофоров с ионами РЗМ автор показал возможность реализации смешанной люминесценции.

Для многих синтезированных и очищенных препаратов впервые установлена кристаллическая структура, информация о которой внесена в базу данных CCDB.

В данном разделе представлены результаты детальной разработки методики сублимационной очистки, включая разработку оригинальной дешёвой и надёжной оснастки для сбора и выгрузки высокочистых продуктов. Приводятся режимы ступенчатого сублимационного отжига, выход конечного продукта и его химическая чистота. Практически для всех продуктов установлены режимы получения препаратов с чистотой не ниже 99,995 мас.%. При этом выход продуктов в зависимости от их строения варьируется от 35 до 79%.

Раздел 3 посвящен разработке одностадийного синтеза люминесцентных металлокомплексных препаратов с 8-оксихинолином. Основная идея заключается в экономической целесообразности получения высокочистых препаратов из минимального количества реактивов: высокочистого 8-оксихинолина и оксидов алюминия или бора.

В случае с оксидом алюминия автор получил высокочистый трис(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) – первый в истории электролюминофор, который позволил создать действующий прототип OLED дисплея. В настоящее время Alq_3 широко используется в коммерческих OLED технологиях. При этом, несмотря на относительную простоту традиционного «мокрого» синтеза, цена на высокочистый Alq_3 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 с использованием простой аппаратуры получить препарат Alq_3 с чистотой 99,998 мас.%. Данный препарат оказался таким же хорошим электролюминофором, как и препарат Alq_3 , полученный «мокрым» синтезом и дополнительно очищенный сублимацией.

Интересными представляются исследования по получению люминесцентных борсодержащих комплексов с 8-оксихинолином (БЛК). Хотя автору не удалось до конца разобраться в том, что же было синтезировано, однако новый материал БЛК продемонстрировал хорошие фотолюминесцентные свойства и впервые для данного класса соединений на этом препарате удалось наблюдать катодолюминесценцию при ускоряющем напряжении 20кВ.

Раздел 4 представляется одним из самых оригинальных как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. Автор предложил рассматривать координационные соединения металлов с органическими лигандами как квазибинарные химические соединения. Руководствуясь этим допущением, разработана методика исследования p - T диаграмм для металло-

комплексных соединений. В качестве летучего компонента i автор выбран 8-оксихинолин и впервые с учетом областей стабильности различных модификаций.

построил $p_{8-нq}-T$ диаграммы для трис (8-оксихинолинов) алюминия, галлия и индия.

Раздел 5 посвящен исследованиям монолигандных металлокомплексов на примере трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия. На основе $p_{8-нq}-T$ диаграмм были выбраны условия и синтезированы однофазные препараты различных модификаций. Автору удалось установить, что, изменение условий синтеза – температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина приводит к статистически значимому изменению фото- и электролюминесцентных характеристик ОСИД структур. Оказалось, что синтез при повышенном давлении пара 8-оксихинолина приводит к повышению стабильности препаратов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия к УФ-облучению, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.

Полученные экспериментальные факты объяснены в рамках квазихимической модели дефектообразования. Косвенная оценка позволила предположить, что концентрация атомных дефектов, обусловленных нестехиометрией фазы Alq_3 находится на уровне 5×10^{-3} мол.%, так как результаты исследования становились статистически воспроизводимыми при достижении чистоты препарата не ниже 99.998 мас. %.

В результате исследований по разделу 5 на вопросы «Возможно ли существование нестехиометрических кристаллов металлоорганических координационных соединений? Имеет ли смысл контролировать нестехиометрию кристаллически металлоорганических полупроводников?» автором даны положительные ответы.

Раздел 6 посвящен изготовлению и исследованию характеристик OLED структур, в которых в качестве материалов эмиссионного слоя использованы высокочистые препараты, изготовленные автором. Всего были изготовлены 21 OLED структура, излучающие в видимой и ближней ИК областях спектра.

По результатам проведенных исследований установлено, что материалы начинают демонстрировать электролюминесценцию при химической чистоте не менее 99,993 мас. %. При этом автор доказал, что для получения стабильных характеристик OLED структур требуется химическая чистота эмиссионных материалов не менее 99,995 мас. %.

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

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

даже наиболее эффективные комплексы Pt не позволяют достигать таких длинных волн, как лантаноиды, и не имеют таких узких спектральных линий.

Оптимизации структуры лиганда при создании металлокомплексов иттербия, излучающих в ближней ИК области, 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.

Раздел 7 посвящен исследованию люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов. Проведен синтез и анализ люминесцентных свойств объемных и пленочных органо-неорганических гибридных материалов, в которых в качестве люминесцентного агента выступают координационные соединения металлов с органическими лигандами. Разработанные люминесцентные гибридные материалы были использованы при создании 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 данном разделе описаны исследования по созданию новых гибридных люминесцентных материалов на основе SiO₂ аэрогелей с люминесцентными агентами на основе комплексов алюминия и бора с 8-оксихинолином, LightSil и BoronLightSil, соответственно. Гидрофобизация SiO₂-аэрогеля позволила получить BoronLightSil со стабильной фотолюминесценцией при длительной экспозиции материала при нормальных атмосферных условиях. С учетом сверхнизкой плотности материалов LightSil и BoronLightSil на уровне 0,078-0,162 г/см³, данные материалы перспективны для конструирования новых люминесцирующих теплоизоляционных материалов.

В этом же разделе описана разработка ультра-низкофонового гибридного материала на основе комплекса гадолиния с ацетилацетонатом в полимерной матрице полиметилметакрилата. Отличительная особенность данной разработки заключается в получении методом термической полимеризации объемного материала с остаточной концентрацией урана и тория на уровне 10⁻¹¹ г/г. С учетом способности ядра гадолиния эффективно поглощать нейтроны, данный материал используется для защиты измерительной камеры установки по поиску «темной материи» от тепловых фоновых нейтронов. Автор приводит описание методов очистки и изготовления гибридного материала Gd-ПММА. Данная 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 сформулиро-

ваны наиболее значимые результаты научной работы.

В диссертации имеется три приложения, в которых приведены акты о внедрении результатов исследования, а также 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 трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия. По результатам проведенных исследований определены условия получения однофазных, с учетом полиморфизма высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами.

Автором показано, что возможно контролируемое управление структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы металлорганического координационного соединения путем изменения условий синтеза.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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 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 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. Данная 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 тонкопленочные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.

Получены справочные данные о кристаллической структуре восьми 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.

Разработан метод получения пленочных структур на основе гибридных люминесцентных материалов на сложнопрофильных поверхностях с различной шероховатостью при высокой эффективности переноса материала. Данный метод позволяет создавать люминесцентные маркировки для идентификации, учета и защиты объектов повышенной ценности от подделки.

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

Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования обеспечивается широким комплексом методов анализов и исследований, разумной обработкой, проведением экспериментов с достаточной 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 ИХВВ РАН, ИОФ РАН, ИНХ СО РАН, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», ИСПМ РАН, АО «ЦНИИ «Циклон», АО НИИ «Материаловедения им. А. Ю. Малинина» и других заинтересованных организациях.

Замечания по работе:

1. Следовало бы более четко сформулировать закономерности между условиями синтеза и свойствами получаемых веществ.
2. При синтезе с использованием органических растворителей, например, ацетилаcetона возможно образование соответствующих сольватов. Это может повлиять на структуру и свойства конечного продукта. В диссипации такую возможность следовало бы оценить.
3. При анализе результатов изучения фазовых равновесий полезно было бы указать критерии достижения равновесия.

Работа Романа Игоревича Аветисова вносит серьезный вклад в развитие технологии высокотемпературных неорганических веществ, химию твердого тела, материаловедение, а также разработки технологий материалов для устройств фотоники и электроники. 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.

Результаты исследований автора опубликованы в ведущих научных российских и международных журналах, доложены на отечественных и международных 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. Диссертационная работа Аветисов Р.И. «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники» представляет собой завершённую 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 плазмохимической конверсии оптически активных примесей и синтеза конечных материалов, инициированием химических превращений за счёт электронного удара в плазме без нагрева стенок реактора, 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
химических наук, профессор, ведущий науч-
ный сотрудник Химического
факультета ФГБОУ ВО «Московский государ-
ственный университет имени М.В. Ломоносо-
ва»

В.З. Зломанов
19.06.2025

Зломанов
Владимир Павлович

119899, Москва, Ленинские горы, дом 1, стро-
ение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет,
zlomanov@inorg.chem.msu.ru Тел.+7(495)939-
2086

Подпись д.х.н., профессора Зломанова Владимира Павловича

И.о. декана Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова



/С.С. Карлов/