

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

Развитие фотоники, политроники и электроники с рекордными параметрами требуют использования новых высокочистых материалов с контролируемым составом на уровне точечных дефектов. К таким перспективным материалам относятся люминесцентные координационные соединения металлов с органическими лигандами (металлокомплексные соединения – МКС), и устройства на их основе, которые стремительно завоевывают рынок дисплейных устройств различного функционального назначения от медицины до космоса. Ассортимент полупроводниковых МКС уже существенно обогнал по количеству классические неорганические полупроводники, включая люминесцентные материалы. Самый большой прогресс наблюдается в области устройств отображения информации – органических светоизлучающих диодных (ОСИД- OLED) устройств – ОСИД дисплеев, ОСИД осветителей, умных ОСИД тканей.

Все это стало возможным, когда МКС приблизились по химической чистоте к 99,999 мас.% (5N), что на сегодняшний день является нижней планкой для неорганических полупроводников. Поэтому разработка научных основ технологий высокочистых материалов с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки, установление закономерностей между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе, а также применение полученных закономерностей для разработки технологий устройств фотоники и электроники является актуальной и своевременной задачей. Для исследования нестехиометрии выбран новый класс неорганических соединений - координационные соединения металлов с органическими лигандами. Данные соединения нашли широкое применение в технологии органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД- OLED). В связи со стремительным развитием ОСИД технологий практический интерес к

данным материалам чрезвычайно высок.

Практическая ценность работы подтверждается тем, что результаты исследований диссертационной работы были включены в отчетные материалы целого цикла грантов, финансируемых из фондов РНФ, РФФИ, и проектов, финансируемых Министерством науки и высшего образования РФ. Существенную практическую значимость имеют, разработанные автором новые методы синтеза и глубокой очистки электролюминесцентных металлорганических материалов, которые позволили провести успешное импортозамещение зарубежных продуктов при организации производства отечественного ОСИД микродисплея в АО «ЦНИИ «Циклон». К значимым практическим результатам следует отнести разработку технологий люминесцентных маркировочных композиций для защиты объектов повышенной ценности, произведений искусства от подделки, реализованную совместно с ФГУП 18 ЦНИИ Министерства обороны РФ.

Общая характеристика работы

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

Раздел 1. В данном разделе приведены результаты разработки методологии анализа Р-Т-Х-У диаграмм тройных систем, целью которой является определения условий синтеза однофазных препаратов. Рассматриваются бинарные фазы, легированные третьим компонентом и области гомогенности тройных фаз.

Методология основана на методе графической термодинамики. Для детального анализа процессов фазообразования на изотермических сечениях Т-Х-У проекций предложено изображать области гомогенности фаз химических соединений в неоднородном масштабе: вблизи областей гомогенности масштаб сильно увеличивается, что позволяет провести детальный анализ положения области гомогенности относительно линии стехиометрического состава. Для проверки правильности построенных Т-Х-У сечений проводится высокотемпературный синтез в условиях предполагаемого моновариантного равновесия. Далее осуществляется «закалка» высокотемпературного равновесия и идентификации фаз методом РФА.

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

Раздел 2. В данном разделе приведены результаты синтеза и глубокой очистки координационных соединений благородных и редкоземельных металлов, люминесцирующих в видимом и ИК диапазонах спектра. Описаны схемы синтеза новых лигандов и 24 координационных соединений на их основе. По результатам исследований спектрально-люминесцентных свойств предложены энергетические схема процесса люминесценции: MLCT (Metal-to-Ligand-Charge-Transition) схема для металлокомплексов благородных металлов, и схема металл-центрированной люминесценции с переносом заряда с лиганда на трехвалентные ионы РЗМ. Для ИК-люминофоров с ионами РЗМ показана возможность реализации обеих схем люминесценции.

В данном разделе также описана разработка методики сублимационной очистки. Приводятся режимы ступенчатого сублимационного отжига для различных продуктов, их выход и химическая чистота. Для всех продуктов определены режимы получения препаратов с химической чистотой не ниже 99,995 мас.% с выходом от 35% до 79% в зависимости от структурного строения продукта.

Раздел 3. В данном разделе описывается разработка одностадийного синтеза люминесцентных металлокомплексных препаратов с 8-оксихинолином. Цель разработки - получение высокочистых препаратов, используя минимальное количество реактивов: высокочистого 8-оксихинолина и оксидов алюминия или бора.

В результате успешной разработки автору удалось получить в одну стадию высокочистый трис (8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) (99,998 мас.%), который продемонстрировал в структуре ОСИД такие же характеристики, как и высокочистый препарат, полученный по «мокрой» схеме синтеза с последующей сублимационной очисткой.

Также в данном разделе приведены результаты исследований по синтезу люминесцентных борсодержащих комплексов с 8-оксихинолином (БЛК). Следует отметить, что несмотря на то, что автору не удалось до конца разобраться в структуре синтезированного материала, он продемонстрировал хорошие фотолюминесцентные свойства и впервые для данного класса соединений на БЛК удалось наблюдать катодолюминесценцию при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Раздел 4. На основе допущения о координационных соединениях металлов с органическими лигандами как квазибинарных химических соединений была разработана методика исследования p_i - T проекций металлокомплексных соединений. Были впервые построены $p_{8\text{-Hq}}$ - T диаграммы трис (8-оксихинолинов) алюминия, галлия и индия. Были экспериментально определены области стабильного существования различных полиморфных модификаций на $p_{8\text{-Hq}}$ - T диаграммах.

Раздел 5. Данный раздел посвящен установлению взаимосвязи между условиями синтеза, структурой и физико-химическими свойствами монолигандных металлокомплексов на примере трис (8-оксихинолятов) алюминия и галлия. Построенные $p_{8\text{-Hq}}$ - T диаграммы послужили основой для выбора условия однофазных препаратов в пределах одной полиморфной модификации. Варьируя условия синтеза в пределах области существования той или иной полиморфной модификации, были получены препараты и исследованы их фотолюминесцентные свойства, а также электролюминесцентные характеристики, изготовленных на их основе ОСИД структур. Показано, что повышение давления пара 8-оксихинолина при синтезе приводит к повышению стабильности препаратов трис(8-оксихинолятов) алюминия и галлия к УФ-облучению, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.

В рамках квазихимической теории дефектообразования дано объяснение полученным результатам. Косвенная оценка показала, что концентрация точечных дефектов в нестехиометрическом Alq_3 близка к 5×10^{-3} мол.%. Результаты исследования становились воспроизводимыми химической чистоте препаратов свыше 99.995 мас. %.

Раздел 6. Раздел посвящен исследованию характеристик ОСИД структур, изготовленных методом вакуумного термического испарения, в которых в качестве материалов эмиссионного слоя использованы высокочистые препараты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Приводятся результаты исследования 21 ОСИД структуры, излучающих в видимой и ближней ИК областях спектра.

Установлено, что материалы начинают демонстрировать электролюминесценцию при химической чистоте не менее 99,993 мас. %, а стабильные характеристики ОСИД структур получаются при химической чистоте эмиссионных материалов не менее 99,995 мас. %.

Также впервые было показано, что использование препаратов с различной дефектной структурой на уровне точечных дефектов влияет на характеристики ОСИД структур.

ОСИД структуры с эмиссионными материалами на основе комплексов платины с хинолиновыми производными, благодаря высокой химической чистоте металлокомплексов, были получены впервые.

Для неоптимизированных ОСИД структур, излучающих в ближней ИК области, оптимизация структуры лиганда в металлокомплексах иттербия, позволила получить структуры с плотностями мощности вплоть до 2,17 (978 нм) и 1,92 (1005 нм) мкВт×см⁻², что превосходит структуры, описанные в литературе.

Раздел 7. Данный раздел посвящен исследованию люминесцентных органо-неорганических объемных и пленочных гибридных материалов, в которых в качестве люминесцентного агента выступают координационные соединения металлов с органическими лигандами. Синтезированные гибридные материалы 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.

Созданы новые гибридные люминесцентные материалы на основе SiO₂ аэрогелей с люминесцентными агентами на основе комплексов алюминия и бора с 8-оксихинолином, LightSil и BoronLightSil, соответственно. Гидрофобизированный SiO₂-аэрогель BoronLightSil продемонстрировал стабильную фотолюминесценцию при длительной экспозиции материала при атмосферных условиях. Данные материалы с учетом сверхнизкой плотности на уровне 0,078-0,162 г/см³ перспективны для конструирования новых люминесцирующих теплоизоляционных материалов.

В этом же разделе описана разработка ультра-низкофонового гибридного материала на основе комплекса гадолиния с ацетилацетонатом импрегнированного в полимерную матрицу полиметилметакрилата, получаемого методом термической полимеризации. Особенностью данного материала является низкие остаточные концентрации урана и тория на уровне 10⁻¹¹ г/г. Ядра гадолиния эффективно поглощают нейтроны, поэтому данный материал может быть использован для защиты измерительной камеры с жидким аргоном, в которой предполагается обнаружить «темную материю», от тепловых фоновых

нейтронов. В разделе приводится описание методов очистки и изготовления гибридного материала Gd-ПММА. Коллаборация DarkSide-20K приняла данную методику, которая была масштабирована компанией Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) для производства 18 тонн Gd-ПММА.

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, а также результаты построений изотермических сечений тройных систем Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr.

Научная новизна

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

По результатам исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых 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 контролируемое управлять структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы металлоорганического координационного соединения.

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

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

Создан новый ультранизкофоновый гибридный материал на основе ацетилацетоната гадолиния и матрицы полиметилметакрилата (Gd-ПММА), пригодный для снижения фона тепловых нейтронов при создании защиты криогенных детекторов при проведении экспериментов по изучению редких

физических процессов.

Теоретическая и практическая значимость 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. По результатам построения 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 методики синтеза и очистки органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов до чистоты 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 в интервале от комнатной температуры до максимальной температуры плавления химического соединения при контролируемой парогазовой атмосфере. С помощью разработанной методики возможно построение p - T диаграмм люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными лигандами.

Экспериментально установлено, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.% позволяет получать многослойные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.

Получены справочные данные о кристаллической структуре 8 новых электролюминесцентных асимметричных комплексов платины и редкоземельных металлов.

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 поверхностях с различной шероховатостью и

сложным профилем при эффективности переноса материала свыше 90%. Разработанный 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 VETO по защите реакционной камеры, в которой осуществляется поиск «темной материи».

Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования обеспечивается широким комплексом методов анализов, выполненных с использованием современной аппаратуры, статистической обработкой данных, 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 АО «ЦНИИ «Циклон», АО НИИ «Материаловедения им. А. Ю. Малинина», ИХВВ РАН, ИОФ РАН, ИНХ СО РАН, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», ИСПМ РАН, и других заинтересованных организациях.

Замечания и вопросы по работе:

1. При разработке технологий и создания образцов ОСИД видимого и ИК диапазонов необходимо было провести сравнительный анализ характеристик получаемых ОСИД с известными коммерческими образцами или образцами, описанными в литературе.

2. Автор синтезировал значительное количество металлокомплексов с РЗМ, многие из которых были использованы в качестве материалов эмиссионных слоев ОСИД. По какой причине комплексы самария не использовались для изготовления ОСИД структур? В тоже время в диссертации отмечается, что были изготовлены ОСИД структуры на основе комплекса с эрбием и описаны их характеристики, а в автореферате в Таблице 1 эта информация отсутствует.

3. Наиболее интересным с научной точки зрения можно считать раздел 4

диссертационной работы, в котором автор впервые построил $p_{8-\text{Hq}}-T$ диаграммы трис-(8-оксихинолятов) алюминия, индия, галлия. Данные диаграммы ограничивают области гомогенности фаз. Однако, количественные методики по концентрациям компонентов на границах области гомогенности разработаны не были. Что помешало такой разработке?

4. Автор разработал базовую методику получения гибридного ультранизкофонового материала Gd-ПММА. Однако масштабирование этой технологии было сделано в КНР. Почему не в РФ?

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 (Web of Science, Scopus), U1, U2 (Белый список). 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.

В целом, диссертационная работа Р.И. Аветисова «Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, 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, которая вносит серьезный вклад в развитие химии твердого тела, технологии высокотемпературных неорганических веществ, разработки технологий высокочистых 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 её автор Аветисов Роман Игоревич заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по научным специальностям 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент, доктор
технических наук, профессор,
заведующий кафедрой 1204
«Радиоэлектроника, телекоммуникации
и нанотехнологии» ФГБОУ ВО
«Московский авиационный институт
(национальный исследовательский
университет)» (МАИ)

Адрес: МАИ, г. Москва, 109240,
Берниковская наб., д. 14, каб. 305А;
+7 495 915-33-27,

E-mail: 08fraktal@inbox.ru

Слепцов
Владимир
Владимирович

24.06.2025

Подпись Слепцова Владимира Владимировича заверяю

зам.нач. Управления по работе с персоналом

