

В диссертационный совет Д 212.204.12
при Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева

О Т З Ы В

Официального оппонента

на диссертационную работу Севостьяновой Татьяны Сергеевны
«Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизующихся из фтороборатных систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Актуальность диссертационной работы

Диссертационная работа Севостьяновой Татьяны Сергеевны посвящена решению задачи получения прозрачных материалов, содержащих кубические фторидные кристаллические фазы твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов, путем кристаллизации во фтороборатных свинцово-бариевых стеклах. Актуальность данной проблемы вытекает из желания получить прозрачные материалы, содержащие фторидные кристаллические кубические фазы твердых растворов с лантаноидами. Такие материалы могут быть полезны при применении в оптике и фотонике как люминесцентные и лазерные среды. Кроме того фториды обладают коротким фононным спектром, большим диапазоном прозрачности по сравнению с оксидами, большей химической стойкостью и механической прочностью, чем другие галогениды и высокой теплопроводностью. При активировании кристаллов лантаноидами можно получить люминесцентные материалы со свечением в видимой и ИК-области.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при

поддержке Российским научным фондом, грант №14-13-01074 «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов» и Минобрнауки (постановление Правительства РФ № 220), грант №14Z50.310009 «Лазерное микро и нано модифицирование материалов для фотоники и информационных технологий».

Научная новизна работы

Диссертантом впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой в системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Eu, Er, Ho}$) в области составов до 20 мол.% LnF_3 , получены уравнения параметров решетки для тройных твердых растворов, изучено стеклообразование в следующих системах: $\text{PbO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, из фтороборатных систем кристаллизованы фторидные фазы. В свинцово-бариевых системах получены прозрачные материалы с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов.

Практическая значимость работы

Практическая значимость выполненной диссертационной работы Севостьяновой Татьяны Сергеевны заключается в получении прозрачных материалов, содержащих фазы твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов, которые могут быть использованы в качестве люминесцентных и лазерных сред. Как результат исследования свойств полученных материалов собрано и обобщено большое количество данных справочного характера о параметрах структуры флюоритовых фаз твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов в области составов до 20 мол.% фторидов лантаноидов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих современных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ, спектрально-абсорбционный и спектрально-люминесцентный анализ. Все методы были реализованы с использованием современного специализированного оборудования. Достоверность полученных данных обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области оптики и фотоники и опубликованы в рецензируемых журналах, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Севостьяновой Т.С. состоит из введения, пяти глав, итогов работы и списка литературы, общим объемом 167 страниц, включая 86 рисунков, 39 таблиц и 132 литературных источника.

Во введении диссертант дает обоснование актуальности темы работы, научной новизне и практической значимости, достоверности результатов. Также во введении изложены цели работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, соответствие содержания диссертации паспорту специальности.

Первая глава- обзор литературы, в котором на основе литературных источников автор диссертации приводит общие сведения о стекле и стеклокристаллических материалах, способах их получения, применение в фотонике. Подробно рассмотрены боратные и оксифторидные стекла, описаны их строение и свойства. Собранные данные представлены в обобщенной таблице, в ко-

торой сведены составы, методы получения и исследования стеклокристаллических материалов, содержащих кристаллические фазы на основе фторидов свинца и бария.

Вторая глава – методическая часть, в которой описаны используемые материалы, реактивы, оборудование, методики синтеза образцов, методы и оборудование для исследования свойств получаемых материалов.

Третья глава – относится к содержательной части работы. В главе изложено описание получения свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров, обозначены области стеклования в данных системах и характеристические температуры стекол с помощью дилатометрического анализа и ДТА. Исходя из полученных данных, автором выбраны режимы отжига и термообработки, проведен элементный анализ, и определен, таким образом, реальный состав стекол. Определены значения плотности стекол, по которым далее вычислены абсолютные концентрации активаторов, используемые для расчета сечений переходов в спектрально-люминесцентной части работы, рассчитаны значения микротвердости для каждого состава, измерены показатели преломления стекол, выведены уравнения зависимостей плотности и микротвердости стекол от содержания свинца. Приведены спектры поглощения и люминесценции стекол и показано, что полосы поглощения и люминесценции в полученных стеклах имеют стандартный вид.

Четвертая глава - посвящена синтезу и свойствам твердых растворов в системах фторид свинца - фторид бария - фторид лантаноидов. Приведены результаты синтеза при различных температурах и на основании их анализа выбраны оптимальные температуры для получения однофазных, неокисленных порошков твердых растворов. По данным РФА определены фазы и рассчитаны параметры решеток. Получены эмпирические уравнения для параметров решетки твердых растворов с различными РЗМ и общее уравнение зависимости параметра решетки для тройных твердых растворов от ионного радиуса РЗМ. Измерены показатели преломления твердых растворов, исследованы спектры люминесценции порошковых препаратов твердых растворов, уста-

новлены особенности спектров люминесценции, которые зависят от концентрации компонентов.

Пятая глава – описано получение фторидных кристаллических фаз из свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров и их свойства. Приведены условия термообработок стекол в различных температурно-временных режимах. В свинцово-бариевых стеклах получены СКМ с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца и бария. Показано, что способ введения фтора в шихту стеклянного прекурсора влияет на состав образующихся кристаллитов. Исследованы изменения свойств (плотности, микротвердости и показателя преломления) при частичной кристаллизации стекол. Исследованы спектры люминесценции в СКМ, показывающие, что ионы РЗМ эффективно встраиваются в кубические кристаллические фазы твердых растворов.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные диссертантом результаты обладают научной новизной, а выполненная работа имеет практическое значение.

Основные замечания по работе

1. Представляется неочевидным вывод о влиянии способа введения фтора в шихту стекла на состав образующихся кристаллитов (рис. 5.5). Этому аспекту можно было бы посвятить больше внимания и попытаться установить причину такого поведения стекла, например, исследовав строение стеклянной сетки методами колебательной спектроскопии.
2. Объем главы «Обзор литературы» составляет 56 страниц. Вся содержательная часть работы занимает 86 страниц. Обзор довольно подробен, однако столь большая его сравнительная доля не оправдана скудостью выводов сделанных в его конце и отсутствием постановки задачи работы.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Заключение

Рассмотренная диссертационная работа Севостьяновой Татьяны Сергеевны обладает актуальностью, представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на конференциях и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат диссертанта и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Севостьяновой Татьяны Сергеевны «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизуемых из фтороборатных систем», соответствует паспорту специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой в системах $\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$ в области составов до 20 мол.% LnF_3 , из фтороборатных систем кристаллизованы заданные фторидные фазы и получены прозрачные материалы с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов.

Считаю, что данная диссертационная работа по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также с учетом личного вклада автора в полной мере соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ), а также паспорту специальности научных работников 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники. Автор диссертационной работы «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизуемых из фтороборатных систем» – Севостьянова Татьяна Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 -

Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.


Официальный оппонент,
Заведующий Лабораторией
микро- и нанотехнологий
Фрязинского филиала Института
радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН,
кандидат физико-математических наук

Ю.Л. Копылов

Подпись Копылова Ю.Л. заверяю

Начальник отдела кадров


(подпись)  

Копылов Юрий Леонидович 

Адрес места работы:

141190, Московская обл., г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1.

Контактный телефон +7-496-565-24-00; E-mail: ylk215@ire216.msk.su