

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
АО «НИИ материаловедения  
им. А.Ю. Малинина»,

Сомов А.В.

2018 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Акционерного общества «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина»  
на диссертационную работу Севостьяновой Татьяны Сергеевны  
«Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизующихся из фтороборатных систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Во всем мире растет интерес к галогенидам. Благодаря прозрачности в ИК-диапазоне и низкой энергии фононов оптические и люминесцентные свойства галогенидных материалов представляют большой интерес для оптоэлектроники и фотоники. Фториды в этом ряду занимают место наиболее исследованных и технологичных материалов, однако их получение связано с рядом еще не преодоленных трудностей. Создание новых материалов с заданными спектральными свойствами на основе фторидов тяжелых металлов, представляется актуальной задачей. Диссертационная работа Севостьяновой Татьяны посвящена одному из путей решения этой важной задачи: получению кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов кристаллизацией из фтороборатных свинцово-бариевых стеклующихся систем.

Несмотря на очевидные преимущества оксифторидных материалов, в работе указан ряд проблем, с которыми сталкиваются технологи при создании стеклокристаллических материалов - выпадение паразитных фаз и неэффективное вхождение активаторов. Диссертационная работа нацелена на решение выявленных в ходе литературного обзора проблем, путем объединения свойств двух выбранных стеклюющихся систем.

Автором впервые было изучено стеклообразование в системах  $PbO-BaF_2-B_2O_3$ ,  $PbF_2-BaO-B_2O_3$ ,  $PbF_2-BaF_2-B_2O_3$ , в том числе и легированных  $NdF_3$ ,  $EuF_3$ ,  $ErF_3$ , исследованы свойства этих стекол. Видно, что проведено большое количество экспериментов в рамках работы. Кроме того, впервые синтезированы однофазные твердые растворы с флюоритовой структурой в системах  $PbF_2-BaF_2-LnF_3$  в области составов до 20 мол.%  $LnF_3$ . Получены уравнения параметров решетки для тройных твердых растворов. 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. Был проведен синтез фторидов в низкотемпературной области методом соосаждения из водных растворов нитратов бария и свинца. Очень интересным представляется сравнение результатов кристаллизации фторидных фаз из растворов при низкой температуре и из неравновесной стеклофазы при температурах выше температуры стеклования стекла. В процессах кристаллизации, в стабилизации высокотемпературной фазы примесями, выделены общие тенденции.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов и опубликованы в рейтинговых международных журналах.

Диссертация Севостьяновой Татьяны состоит из введения, пяти глав и итогов работы. Содержание работы изложено на 167 страницах, включая 86 рисунков, 39 таблиц и библиографию, содержащую 132 литературные ссылки.

Во введении автор диссертации обосновывает актуальность темы, уточняет объекты и методики исследований, приводит сведения о научной новизне работы и практической значимости, достоверности результатов, личном вкладе и апробации результатов, излагает цель и задачи работы. Также в данном разделе приведена информация о соответствии содержания работы пас-

порту специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Первая глава - обзор литературы, в котором рассмотрены общие сведения о стекле и стеклокристаллических материалах, получение и применение стеклокристаллических материалов, боратные и оксофторидные стекла, способы стабилизации кубической фазы фторида свинца, приведена обширная таблица сравнения свойств свинцовой и бариевой фтороборатных систем. Один из наиболее больших разделов первой главы диссертации посвящен возможности получения твердых растворов в системе фторид свинца-фторид бария, в нем изложены общие сведения о твердых растворах, приведены характеристики фторидов свинца и бария, свойства которых в следующем разделе сведены в обобщающую таблицу. Далее рассмотрена спектроскопия стекол, стеклокристаллических материалов и кристаллов, легированных неодимом, эрбием и европием.

Согласно проведенному анализу на момент постановки диссертационной работы в литературе не была представлена информация о твердых растворах в подобных системах, стеклах и стеклокристаллических материалах.

В результате анализа литературных данных автор сформулировал основную цель исследования и показал актуальность работы в связи с перспективностью применения материалов в качестве люминесцентных и лазерных.

Во второй главе автор диссертации приводит характеристики реактивов и материалов, описывает используемое в работе оборудование. Далее приводятся методики синтеза стеклянных прекурсоров, методика термообработки стеклянных прекурсоров для получения фторидных кристаллических фаз, методика синтеза твердых растворов фторидов твердофазным синтезом и методом соосаждения. Описаны все методы исследования, которые автор использовал в своей работе.

Третья глава диссертации посвящена синтезу и исследованию свойств свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров. В данной главе приведено получение стеклянных прекурсоров, обозначены области стеклования в системах, определены характеристические температуры, по которым в дальнейшем выбраны режимы контролируемой кристаллизации, приведен анализ реального состава полученных стекол, измерены свойства стекол, такие как плотность, микротвердость, показатели преломления и дисперсия, выведены уравнения зависимости свойств стеклянных прекурсоров от состава

ва. Исследованы спектры поглощения и люминесценция стекол, рассчитаны сечения поглощения ионов-активаторов в стелах.

В четвертой главе приводится синтез и свойства впервые полученных твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов с флюоритовой структурой. Все результаты обобщены уравнением зависимости параметра решетки от ионного радиуса лантаноидов. Далее описан метод соосаждения твердых растворов с фторидом европия. Показано, что увеличение концентрации фторида европия при соосаждении способствует кристаллизации твердых растворов на основе высокотемпературной кубической фазы фторида свинца. Для стабилизации кубической фазы необходимо около 7 мол.% фторида европия. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученных порошков, установлены особенности спектров люминесценции, зависящих от концентрации компонентов.

В пятой главе представлено получение фторидных кристаллических фаз из свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров и их свойства. Проведены термообработки полученных стекол в различных временно-температурных режимах. Пики кристаллических фаз описаны двумя соединениями: ромбическим фторидом свинца и кубическими твердыми растворами. В случае активированных образцов доля кубической фазы заметно увеличивается, наблюдается сдвиг рефлексов. Из этого следует, что и фторид бария, и фториды лантаноидов стабилизируют высокотемпературную кубическую фазу на основе фторида свинца. В свинцово-бариевых стеклах получены стеклокристаллические материалы с одной кубической кристаллической фазой твердого раствора фторидов свинца и бария. Способ введения фтора в шихту влияет на состав образующихся кристаллитов. Исследованы изменения свойств полученных стеклокристаллических материалов, приведена таблица сравнения свойств со свойствами исходных стеклянных прекурсоров. Приведены спектры люминесценции, демонстрирующие, что ионы лантаноидов эффективно встраиваются в кубические кристаллические фазы твердых растворов.

#### **Основные замечания и вопросы по работе**

1. В работе не уделено внимания таким достаточно важным для стеклообразных материалов вопросам, как размер кристаллитов и возможность образования полиморфных модификаций в их составе.
2. При получении стеклянных прекурсоров определены области стеклова-

ния для небольших объемов расплава до 30 мл (в среднем для 2-3 мл расплава). Не проведено исследований и не высказано предположений о возможном масштабировании процесса.

3. Не исследован спектр пропускания стекол и стеклокристаллических материалов в ИК-области далее 3 мкм.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Севостьяновой Татьяны Сергеевны «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизуемых из фтороборатных систем» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизуемых из фтороборатных систем» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утверждённой Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. В связи с изложенным, автор работы **Севостьянова Татьяна Сергеевна**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 –Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация и автореферат Севостьяновой Т.С. «Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизуемых из фтороборатных систем» обсуждены, а отзыв заслушан и утверждён на научно-техническом семинаре АО «Научно-

исследовательский институт материаловедения им. А.Ю. Малинина» (протокол № 3/18 от 23.04.2018 г.).

Ученый секретарь  
д.т.н.



Калашник О.Н.

Почтовый адрес: 124460, Москва, Зеленоград, Георгиевский просп., дом 5,  
стр. 2

Тел. (8) 499-731-14-76

e-mail: [info@niimv.ru](mailto:info@niimv.ru)