

## 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.

Диссертация Севостьяновой Т.С. посвящена решению важной задачи по получению кубических фторидных кристаллических фаз твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов путем кристаллизации из фтороборатных свинцово-бариевых системах, исследованию их физико-химических свойств, созданию стеклокристаллических материалов на основе стеклянных прекурсоров. Большой интерес представляет получение оксифторидных стекол и стеклокристаллических материалов, сочетающих свойства оксидных и фторидных систем. При получении стеклокристаллических материалов, в которых кристаллическая фаза распределена в стеклянной матрице, важно, чтобы при управляемой кристаллизации стекла выделялась нужная фаза, а при получении легированной стеклокерамики необходимо, чтобы легирующая примесь распределялась в основном в кристаллической фазе материала. Прозрачные материалы, содержащие фторидные кубические кристаллические фазы твердых растворов с лантаноидами, могут быть перспективны в оптике и фотонике в качестве люминесцентных и лазерных материалов. Таким образом, выбранная Севостьяновой Т.С. тема исследования является **актуальной, научно и практически значимой.**

**Обоснованность научных положений**, которые касаются результатов получения прозрачных стеклокристаллических материалов, содержащих кубические фторидные кристаллические фазы твердых растворов фторидов свинца, бария и лантаноидов, подтверждены экспериментальным путем, таблицами и рисунками, а также сходимостью, в некоторых случаях, с данными других авторов, которые приведены в обзоре литературы. **Обоснованность и достоверность** результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ, спектрально-абсорбционный анализ, спектрально-люминесцентный анализ. Достоверность полученных данных подтверждается статистически значимым массивом полученных результатов и их воспроизводимостью. Подтверждением **достоверности и новизны**, результатов работы, являются также публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

**Практическая значимость** работы заключается в возможности использования прозрачных материалов, содержащих фазы твердого раствора фторидов свинца, бария и лантаноидов, в качестве люминесцентных и лазерных материалов. Кроме того, полученные экспериментальные данные параметров кристаллических решеток тройных фторидов (Pb-Ba-Pr, Pb-Ba-Nd, Pb-Ba-Eu, Pb-Ba-No, Pb-Ba-Er) и обобщающие уравнения, связывающие ионные радиусы и параметры решетки, являются данными справочного характера, которые в дальнейшем могут быть использованы при анализе кристаллических фаз и в учебном процессе.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники и были опубликованы в следующих рецензируемых журналах: Оптика и спектроскопия и Physica Status Solidi A, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертация Севостьяновой Татьяны Сергеевны состоит из введения, пяти глав, итогов работы и списка литературы, общим объемом 167 страниц, включая 86 рисунков, 39 таблицы и 132 литературных ссылки.

**Во введении** автор диссертационной работы обосновывает актуальность работы, показывает научную новизну и практическую значимость. Изложены цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а также соответствие содержания работы паспорту специальности.

**В первой главе** приводится обзор литературы, в котором автор рассматривает оксофторидные и боратные стекла и кристаллизацию фторидных фаз из стекла, стеклокристаллические материалы и способы их получения, применение фторидов в фотонике и лазерной технике, проводит сравнение свинцовой и бариевой фтороборатных систем ( $\text{BaF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ) с точки зрения получения в них стекол, их оптических и механических свойств, характеристических температур и кристаллизации, приводит сравнение структуры, полиморфизма, оптических теплофизических и механических свойств  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , показывает особенности и проблемы синтеза фторидных и оксофторидных материалов. Кроме того, стоит отметить проведенный анализ литературных данных по получению СКМ в различных стеклюющихся системах с кристаллическими фазами на основе  $\text{PbF}_2$  или  $\text{BaF}_2$ . Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства фторидных кристаллов, стекол, СКМ, активированных различными РЗЭ -  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Вторая глава** – методическая часть, описывает используемые материалы и реактивы, оборудование и методы исследования. Приводятся методики синтеза стеклянных прекурсоров, твердых растворов фторидов твердофазным методом и методом соосаждения.

**В третьей главе** представлены полученные стекла в нескольких системах, легированные РЗЭ, определены границы стеклования в этих системах в условиях эксперимента, реальные составы стекол, характеристические температуры, по которым в дальнейшем были выбраны режимы отжига и термооб-

работки, исследованы свойства полученных стекол, выведены уравнения зависимости плотности и микротвердости стекол от содержания свинца, исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ .

**Четвертая глава** посвящена синтезу и исследованию свойств твердых растворов в тройных, впервые синтезированных системах, рассчитаны параметры решетки и выведено обобщенное уравнение зависимости параметра решетки от ионного радиуса РЗЭ, измерены показатели преломления твердых растворов. Установлено, что при увеличении концентраций фторида РЗЭ показатель преломления возрастает в диапазоне 0-5 мол.% и при дальнейшем росте концентрации вплоть до 20 мол.% его величина стабилизируется и определяется соотношением величины Pb/Ba в твердом растворе. Кроме того, методом соосаждения были синтезированы твердые растворы с фторидом европия. Показано, что увеличение концентрации фторида европия при соосаждении способствует кристаллизации твердых растворов на основе высокотемпературной кубической фазы  $\text{PbF}_2$ . Для стабилизации высокотемпературной фазы достаточно около 7 мол. % фторида европия. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства порошковых препаратов твердых растворов с Nd, Eu и Er. Установлены особенности спектров люминесценции, которые зависят от концентрации компонентов.

**Пятая глава** посвящена получению фторидных кристаллических фаз из свинцово-бариевых фтороборатных стеклянных прекурсоров и исследованию их свойств. Проведены термообработки стекол в различных температурно-временных режимах. Показано, что и фторид бария, и фториды РЗМ стабилизируют высокотемпературную кубическую фазу на основе  $\text{PbF}_2$ . В свинцово-бариевых стеклах получены гетерофазные стеклокристаллические материалы с одной кристаллической фазой кубического твердого раствора фторидов свинца и бария. Далее автор исследует изменения плотности, микротвердости и показателя преломления полученных СКМ, приводя обобщающую таблицу сравнения с исходными стеклянными прекурсорами. Автор приводит измене-

ние спектров люминесценции полученных СКМ по сравнению с исходными стеклами. Получение твердых растворов, включающих РЗМ, при кристаллизации из фтороборатных систем подтверждается изменением спектров люминесценции.

### Основные замечания и вопросы по работе

1. Большое внимание в работе уделено изменению спектрально-люминесцентных свойств стеклянных материалов после их частичной кристаллизации. Большую информацию можно было бы получить, проведя исследования при низких (77 К) температурах и измерив кинетику затухания люминесценции. Такие исследования позволили бы более детально описать изменения в окружении люминесцентных центров.
2. Запись составов тройных твердых растворов в форме, описанной в п. 4.2 ( $Pb_xBa_{1-x}Ln_yF_{2+3y}$ , сумма долей Pb, Ba и Ln составляет больше 1), хотя и обоснована, но не очень удобна при сопоставлении результатов, полученных автором, с литературными данными. Тут же можно отметить не совсем корректную запись составов, активированных стекол, в которых фторид РЗМ добавлен «сверх 100%».
3. В таблице 3.3. представлены результаты элементного анализа стекол только по ограниченному ряду элементов (Pb, Ba, F, O, B, Al и для активированных стекол дополнительно Nd, Er). Неясно, проводился ли анализ по другим примесям.
4. Просим пояснить влияние температурных режимов на появление кристаллической фазы, степень ее распределение и количество в исследуемых образцах?
5. В работе представлены зависимости оптических и механических свойств от содержания свинца и режимов термообработки, почему были выбраны именно эти переменные?
6. В качестве общего замечания следует отметить, не всегда удачный стиль при написании автореферата (стр. 5 и 7) и диссертации.

Автором выполнен большой объем экспериментальных работ, связанных с синтезом и исследованием свойств новых материалов. Рассмотрен широкий диапазон составов исходных стеклянных прекурсоров. Данные по тройным твердым растворам полно систематизированы. Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

### **Заключение**

Высказанные замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку научных исследований. Диссертационная работа обладает актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ. Автореферат 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, кристаллизующихся из фтороборатных систем», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании экспериментальных исследований определена зависимость параметра решетки твердых растворов со структурой  $Fm\bar{3}m$  в системах  $xPbF_2 - (1-x)BaF_2 - yLnF_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Eu, Er, Ho$ ) от ионного радиуса РЗМ, показана стабилизация фазы  $Fm\bar{3}m$  при образовании твердых растворов при кристаллизации из фтороборатной стеклофазы, определены свойства, полученных стеклокристаллических материалов. Считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, личному вкладу автора диссертационная работа 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. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 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,  
гл. науч. сотр., профессор кафедры физической и коллоидной химии, директор ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий» Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
доктор технических наук

Л. В. Жукова



Жукова Лия Васильевна

Адрес: 620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, улица Мира, 19

E-mail: [l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:l.v.zhukova@urfu.ru)

Официальный телефон: +7(343)375-47-13

Подпись руки гл. науч. сотр., профессора кафедры физической и коллоидной химии, директора ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий» Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доктора технических наук, Жуковой Л.В. удостоверяю:

