

О Т З Ы В

официального оппонента

Олега Валерьевича Андреева

на диссертационную работу Маяковой Марии Николаевны

«Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных
и редкоземельных элементов из водных растворов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

1. Структура диссертационной работы, автореферат

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов. В главах 3, 4, 5 представлены экспериментальные результаты. Библиография включает 148 наименований литературных источников. Большинство литературных источников являются иностранными статьями, опубликованными после 2000 года, в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus. Общий объем кандидатской диссертации составляет 141 страницу. Диссертация хорошо структурирована и изложена в соответствии с правилами ВАК. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. В автореферате представлено 20 статей, опубликованных в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Результаты исследований докладывались на 60 международных и российских конференциях. Диссертационная работа и автореферат аккуратно оформлены.

2. Актуальность темы диссертации

Сложные и простые фториды металлов являются конструкционными оптическими материалами, прозрачными от УФ до ближнего ИК диапазонов, твердотельными лазерами, сцинтилляторами, люминофорами, материалами просветляющих покрытий.

Получение фторидов металлов в нанодисперсном состоянии создает новые

возможности формирования функциональных свойств, отличных от объёмных образцов. Увеличение поверхности образцов определяет возрастание ионной проводимости, изменение фононного спектра. Взаимодействие излучений с адсорбированными на поверхности наночастиц слоями влияет на люминесцентные характеристики образцов.

На основе нанофторидов металлов создаются новые поколения сцинтилляторов, дисплеев, источников освещения, катализаторов, ионных проводников и т.д.

Отсутствие системной информации по фазообразованию в бинарных системах фторидов $MF_2 - RF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ$) при проведении синтезов в водных растворах, а также по составу, структуре и свойствам образующихся фаз определяет актуальность диссертационной работы М.Н. Маяковой.

3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В работе выполнен объёмный и технически сложный эксперимент. Все результаты исследований, изложенные в третьей, четвертой, пятой главах, являются новыми. Диссертация логически построена. В третьей главе рассматривается фазовое равновесие в системах сложных фторидов при синтезе образцов в водных растворах. В четвертой главе рассмотрены закономерности влияния условий синтеза на морфологию частиц и нанохимические эффекты, вызванные размерностью частиц наноматериалов. В пятой главе на основе полученных экспериментальных материалов разрабатываются методики получения люминофоров, сцинтилляционных материалов и нанофторидов в алмазной матрице, что представляет особенный интерес.

В третьей главе автором впервые систематически изучены фазовые равновесия в водных растворах систем $CaF_2 - YF_3$, $CaF_2 - HoF_3$, $SrF_2 - YF_3$, $BaF_2 - YF_3$, $BaF_2 - BiF_3$, $BaF_2 - LaF_3$, $BaF_2 - ScF_3$, $BaF_2 - CeF_3$, $PbF_2 - EuF_3$. Установлены фазовые составы образцов при изменении соотношения компонентов во всем интервале концентраций. Сравнение результатов с равновесными фазовыми диаграммами систем позволило установить границы образования стабильных и метастабильных

фаз. Неравновесные фазы типа твердого раствора не разлагаются и не претерпевают фазовых превращений при нагреве до 600 градусов Цельсия. Проведено сравнение сульфидирующих реагентов. Использование фторирующих реагентов фтороводородной кислоты и фторида аммония приводит к получению фторидов металлов. Фторид натрия малоприменим, поскольку натрий входит в кристаллическую решетку. В водных системах образуются кристаллогидраты ($\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), соли оксония ($(\text{H}_3\text{O})\text{R}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) либо гидролизированные продукты BiF_3 . В бинарных системах неорганических фторидов впервые получены соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В четвёртой главе автором впервые представлены данные изучения особенностей синтеза неорганических фторидов металлов осаждением из водных растворов. Осаждение фторида бария приводит к образованию гидрофторида бария, инконгруэнтное растворение которого происходит при длительной отмывке. При термической обработке длиннопризматические частицы гидрофторида бария разлагаются на микро- и наночастицы.

Использование фтороводородной кислоты способствует формированию кристаллов от пластинчатой формы до нано- и микроразмерных кубов. При применении фторида аммония увеличиваются размеры кристаллитов, протекают процессы взаимодействия осадков с матричным раствором, образуются сростки кристаллов, с повышением температуры формируется огранка микро- и нанокубов. Фторирующий реагент влияет на протяженность областей твердых растворов в системах.

Автором впервые сделаны теоретически значимые заключения о том, что при переходе на наноуровень повышается симметрия фаз и проявляется тенденция к исчезновению огранки кристаллов. Данные положения в недостаточной мере доказаны в диссертации, однако для определенных условий они представляются справедливыми. Желательно продолжить развивать данные заключения.

В диссертации убедительно показано, что прозрачные, тонкие слои высушенных нанопорошков фторидов (ксерогели) являются субмикрорегетерогенными системами и образованы из наночастиц, соединенных в

агломераты порядка 1000 нанометров. Молекулы воды в образующейся ажурной структуре находятся в объеме пор на поверхности и входят в состав структуры.

Изложение экспериментальных результатов заканчивается пятой главой, которая посвящена возможному практическому применению исследуемых объектов. Отработаны лабораторные методики синтеза люминесцентных порошков неорганических фторидов как визуализаторов для лазерной настройки и ап-конверсионных люминофоров. Проведена попытка получения новых сцинтилляционных материалов на основе фторида бария, легированного церием. Образование в водном растворе гидрофторида бария препятствует формированию однофазных образцов. В процессе горячего прессования ионы церия (III) вошли в кристаллическую решетку фторида бария.

Безусловно важным результатом работы является создание опытных образцов пленок с использованием фторидов. Разработан образец алмазоподобной пленки, в которой расположены микро- и наноразмерные частицы фторида европия. Найден метод размещения частиц сложного фторида твердого раствора в целлюлозной матрице.

Следует заключить, что в диссертационной работе проведены фундаментальные исследования по фазовым равновесиям водных растворов, что может быть реализовано в любых лабораториях – от технологически высоко оснащенных до заводских; отработаны методики синтеза сложных и простых фторидов металлов и получены опытные образцы материалов ксерогелей, люминофоров на основе легированных фторидов, фторида европия, размещенного в алмазоподобной матрице, и частиц твердого раствора в целлюлозной матрице.

4. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Все сформулированные соискателем пункты научной новизны и выводы диссертации полностью обоснованны. По существу, в научной новизне и в выводах диссертации дана обобщающая оценка, осмысление новых экспериментальных результатов и установленных частных закономерностей.

Эксперимент выполнен на высоком научном уровне с использованием

высокотехнологичного современного оборудования и современных расчетных программ. Автором использованы вещества, имеющие квалификацию ос.ч. и хч. Применялось вспомогательное оборудование (весы аналитические, магнитная мешалка, водяная баня, центрифуга, бидистиллятор, муфельная печь) современных марок и последних лет производства. В качестве исходных применены общепринятые методики синтеза, в которых автор целенаправленно подобрала условия повышения надежности и качества эксперимента.

Синтезированное вещество изучено комплексом современной методики исследования. Спектры рентгенофазового анализа получены на дифрактометрах Дрон-4 и Bruker D8 с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения TOPAS, Difwin, Powder 2.0. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывался с помощью программного обеспечения TOPAS и по формуле Селякова-Шерера.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения проводилась на микроскопах Zeiss Libra 200 FE и Leo 912 Ab Omega, Ntegra Prima. Растровые изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением получены на сканирующих (растровых) электронных микроскопах Cfrl Zeiss NVision 40 и JSM 67600F JEOL. Элементный анализ проводился на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision с помощью микрозондового анализатора Oxford Instruments X-MAX. Анализ методом лазерно-эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) проводился на лазерном анализаторе элементного состава вещества и материалов LEA-S 500. Содержание фтористого водорода во влажных осадках определялось титриметрическим методом. Исследования люминесценции проводились с использованием установки для лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии, включающей волоконно-оптический спектроанализатор ЛЭСА-01-Биоспек и лазер на 974 нм. Спектры люминесценции измеряли на спектрометре КСВУ-23 в области 200-700 нм. Дифференциально-термический (ДТА) и гравиметрический анализ (ТГА) проведены на дериватографах MOM Q-1500 D и NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus.

Исследования методом инфракрасной (ИК) спектроскопии осуществляли при помощи вакуумного фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR.

В диссертации корректно проводятся все необходимые расчеты, используются общепринятые формулы.

Результаты, представленные в диссертации, являются достоверными.

Полученные в диссертации результаты полностью согласуются с общепринятыми естественнонаучными законами и представлениями.

5. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Результаты диссертационной работы в научном аспекте представляет собой комплекс новых знаний по фазовым равновесиям в системах фторидов металлов, полученных методом соосаждения из водных растворов.

Впервые сформулированы научные положения о преимущественном образовании в системах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов металлов неравновесных фаз переменного состава со структурами типа флюорита $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонита $R_{1-y}M_yF_{3-y}$. При синтезе нанофторидов сложного состава преимущественно реализуется неклассический механизм роста кристаллов путем агломерации наночастиц. Впервые получены соединения $(H_3O)Y_3F_{10} \cdot nH_2O$, $BaSc_2F_8 \cdot 2H_2O$.

Выполненные исследования по фазовым равновесиям, установление структурных свойств фаз, разработка лабораторных методов синтеза позволили автору получить опытные образцы новой продукции. Получен образец оптической керамики $BaF_2:Ce^{3+}$. Оптимизированы состав и лабораторная методика синтеза ап-конверсионного порошкового люминофора $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$. Получены образцы сцинтилляционных порошков $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$, $Ba_{1-x}Sc_xF_{2+x}$.

Научная и практическая значимость диссертации определяет необходимость рекомендовать направить результаты диссертации в следующие академические институты, университеты, научно-исследовательские институты, на промышленные предприятия:

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Институт кристаллографии РАН,
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Институт химии твердого тела УрО РАН,
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Северо-Кавказский федеральный университет,
завод люминофоров (город Ставрополь).

Новые результаты, полученные диссертантом, безусловно, должны быть использованы в учебном процессе. По тематике диссертации следует разработать дисциплину либо раздел дисциплины для магистерских программ. Рекомендуется по результатам диссертации издать учебное пособие. Новые знания, сформулированные в диссертации, будут использованы в дисциплине «Физико-химический анализ» магистерской программы «Физико-химический анализ природных технических систем в макро- и наносостояниях» Тюменского государственного университета.

6. Замечания по содержанию и оформлению диссертации.

1. В пункте научной новизны 3 говорится о повышении симметрии кристаллической структуры фаз при переходе на наноуровень. Результат получен для систем $MF_2 - YF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) (экспериментальные результаты изучения систем представлены для трёх образцов и изложены менее чем на одной странице, с. 99 – 100). Систематического исследования фазовых состояний образцов из области высокотемпературных твёрдых растворов не приведено. Форма представления положения 3 в научной новизне без конкретизации систем позволяет ошибочно рассматривать заключение как обобщение для всех изученных систем, что необоснованно.

2. Из описания фазовых равновесий, представленных в главе 3, сложно понять, в каких фазах находятся фториды щелочноземельных и редкоземельных элементов. Из образцов сложных составов получено химическое соединение $(\text{H}_2\text{O}^+)\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом не ясно, в какой фазе находится компонент системы фторид щелочноземельного элемента. Желательно было бы составить уравнения материального баланса фазовых равновесий

3. Реакции термического разложения гидратов сложных фторидов (3.1, 3.5) записаны в виде балансных уравнений. Подобные реакции разложения протекают, как правило, стадийно. В тексте приведены обобщённые результаты исследования реакций методами DSC, TG. Не представлены экспериментальные DSC, TG зависимости и не определены особенности протекания реакций разложения.

4. На многих дифрактограммах, представленных в диссертации, не обозначена фазовая принадлежность дифракционных максимумов, фазовый состав образцов. Для впервые синтезированных соединений $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не представлены дифрактограммы, снятые в широком диапазоне углов и обработанные методом Ритвельда.

5. Имеются замечания по тексту диссертации. В тексте диссертации содержатся отдельные непонятные предложения (стр. 28, 46, 56, 99), предложения с грамматическими «шероховатостями» (стр. 22, 28, 32, 35, 75, например: «Это соответствует реакции следующей разложения»), пунктуационные ошибки и опечатки (стр. 4, 6, 10, 12, 14, 16, 17, 20, 22, 25, 27, 28, 30, 31, 33, 37, 41, 42, 48, 49, 51, 53, 55, 58, 62, 64, 66, 70, 76, 79, 80, 81 и т.д.). В разделе 3.1 в названии фторидов не указана степень окисления атомов металла, при этом не приводятся химические формулы фторидов металлов. В названии таблицы 3.5 не указан состав фазы, рентгенометрические данные которой приводятся. В диссертации не обнаружен список принятых сокращений.

Указанные замечания в основном касаются представления экспериментальных данных и их обсуждения. Замечания не касаются фундаментальных экспериментальных результатов, научной новизны, выводов по диссертации и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

7. Заключение по диссертации

Диссертация Маяковой Марии Николаевны на тему «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. В диссертации изложены новые научно обоснованные данные по фазовым равновесиям в водных системах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов, особенностям химии фторидов металла в нано- и микросостояниях, по практическому применению простых и сложных фторидов. Научная новизна, практическая значимость, выводы в диссертации обоснованы и сформулированы по результатам обобщения экспериментов.

Результаты диссертационной работы представлены на международных и российских конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и иностранных журналах (всего более 80 публикаций, из которых 20 статей в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus). В статьях представлены данные, обобщённые в диссертации. Автореферат соответствует содержанию диссертации. По числу публикаций рецензируемая диссертация заметно превышает критерии п. 13 раздела II «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утверждённой Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация логично построена и связно изложена, её структура и содержание соответствуют и паспорту специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники по пунктам 1, 4, 5.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по личному вкладу автора диссертационная работа «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов» 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 диссертации содержится решение задачи, имеющей значение для развития фотоники и электроники, изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза

материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие значение для развития страны. Автор диссертации Маякова Мария Николаевна безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой
неорганической и физической химии

О.В. Андреев

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

Адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

Телефон: +7(3452) 29-76-27

e-mail: o.v.andreev@utmn.ru

Подпись заведующего кафедрой
неорганической и физической химии
доктора химических наук, профессора
О.В. Андреева удостоверяю:

Проректор по науке и международным связям
Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Тюменский
государственный университет»



А.В. Толстиков