

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 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.

Тематика исследований строения сложных фторидов довольно известна, что связывалось с перспективностью соединений в качестве активных и пассивных оптических материалов, твердых электролитов с фтор-анионной проводимостью, со временем пик модности прошел, в силу ряда факторов. В оппонируемой диссертации сделана попытка реанимировать интерес к теме использованием современного нанотехнологического рассмотрения материалов, что сделало исследования, проведенные в диссертации, **оригинальными** и бесспорно **актуальными**.

В диссертационной работе проведенное обширное и системное изучения синтеза и структурного строения бинарных систем фторидов MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, R = Sc, Y, Bi, La, Ce, Eu, Ho$), что позволило получить наноразмерные порошки структурных типов флюорита и тисонита методом соосаждения из водных растворов. Важным в работе, с точки зрения **новизны**, стало установление неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц. Этот результат важен не только для понимания природы формирования и строения фторидов сложного состава, но и понимания механизмов роста кристаллов в целом. Вопрос механизма роста кристаллов принципиальный, поскольку скорость роста кристаллов является примером наибольшего расхождения в физике между экспериментом и расчетами по классической модели встраивания атомов в кристаллическую

решетку. Проведенными исследованиями установлено, что переход фторидов сложного состава к наноразмерному масштабу повышает симметрию элементов и приводит к исчезновению огранки кристаллов.

Достоверность полученных в диссертации результатов следует из принадлежность автора к команде исследователей, которая длительное время и на высоком уровне занимается синтезом сложных фторидов щелочноземельных, редкоземельных металлов и изучением их строения. В тексте диссертации продемонстрировано знание диссертантом методов синтеза нанофторидов металлов, а также логичность и современность интерпретации экспериментальных данных. Полученные результаты исследований опубликованы в высокорейтинговых научных журналах и доложены на различных международных и российских конференциях, они (результаты) известны в кругу специалистов, занимающихся получением и исследованием фторидов.

Для полноты исследований в диссертации использовался обширный ряд физические методы: рентгенофазового анализа (Дрон-4 и Bruker D8); просвечивающей электронной микроскопии (Zeiss Libra 200 FE и Leo 912 AB Omega); атомно-силовой микроскопии (Ntegra Prima); сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40 и JSM 67600F JEOL); рентгено-спектрального микроанализа (Carl Zeiss NVision 40, Oxford Instruments X-MAX); инфракрасной спектроскопии (Bruker IFS 125HR); анализ методом ЛИЭС (лазерный анализатор элементного состава вещества и материалов LEA-S500); дифференциально-термический анализ (MOM-1500). Такой набор методов обеспечивает **достоверность** экспериментальных данных и их теоретическую интерпретацию.

Практическая значимость выполненной М. Н. Маяковой работы состоит в получении фторидов щелочноземельных и редкоземельных металлов сложного состава перспективных к использованию в качестве сцинтилляционных и люминесцентных материалов, а также композитов, содержащих отмеченные материалы в качестве их компонентов. Выявленные в результате исследований закономерности, применимы для разработки технологий синтеза функциональных нанофторидов MF_2 – RF_3 .

Исследования позволили определить оптимальные составы и разработать методику синтеза сцинтилляционных порошков $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, ($R = Ce, Sc$). Исследования позволили не только осуществить синтез фторидных нанопорошков с контролируемой гранулометрией, но и использовать их в качестве компонентов в композиционных материалах. Диссертантом установлен прекурсор оптической керамики – $BaF_2 \cdot HF$, позволяющий получать материалы с улучшенными функциональными характеристиками.

Диссертация Маяковой М. Н. состоит из введения, 5 глав, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 141 страница, включая 71 рисунок, 13 таблиц и библиографию, содержащую 148 наименований.

Во введении в лаконичной, но содержательной, форме описаны способы получения фторидов типа MF_2-RF_3 , обсуждены особенности их строения и продемонстрирована важность и значимость получения, исследование наноразмерных образований.

В первой главе проведен обстоятельный литературный обзор сложных фторидов металлов с описанием физико-химических свойств, которые и обеспечивают их использование соединения в качестве: конструкционных оптических материалов, прозрачных от УФ до ближнего ИК; активных оптических сред твердотельных лазеров; сцинтилляторов и люминофоров. Изучаемые нанофториды как представители ныне модной области материаловедения практически не изучались. Проведенный системный анализ методов синтеза нанопорошков фторидов позволил выбрать метод осаждения из водных растворов как наиболее оптимальный.

Во второй главе сделано описание реактивов и используемого оборудования при синтезе и исследованиях создаваемых фторидов. Качество исходных реактивов, используемое оборудование, наряду с технологическим опытом диссертанта, обеспечили синтез качественных материалов, что подтвердили проведенные исследования.

В третьей главе описана большая группа модельных бинарных систем MF_2-RF_3 , что позволило установить границы существования фаз твердых растворов, которые не претерпевают преобразований при нагревании. Проведен анализ методик синтеза функциональных нанопорошков фторидов и

выявлены оптимальные фторирующие реагенты. Исследованиями установлено наличие воды в некоторых порошках, что приводит к гидролизу фторида висмута, или к образованию кристаллогидратов и гидратов солей оксония, а также формированию гидратных оболочек на поверхности наночастиц. Впервые получены соединения: $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что можно оценить как важный кристаллохимический результат.

В четвертой главе обсуждаются особенности осаждения неорганических фторидов и изучение их свойств и строения. Установлено существенное влияние природы прекурсоров и их концентрации на морфологию и размеры кристаллитов в синтезированных порошках. Проведенные исследования позволили автору не только провести синтез нанофторидов сложного состава, но высказать гипотезу неклассического механизма роста кристаллов через агломерацию наночастиц, а также установить повышение симметрии фаз при переходе к наноуровню и исчезновению огранки кристаллов.

Особо следует отметить наличие пятой главы, в которой обсуждается возможные применения созданных материалов, что отображает стремление диссертанта к практическому использованию исследований. Описаны методики синтеза люминесцентных порошков неорганических фторидов. Отработаны методики синтеза порошков-прекурсоров на основе фторида бария, легированного церием или скандием для изготовления сцинтилляционной керамики. Осуществлен синтез нанофторидов требуемого фазового и гранулометрического составов для последующего их применения в качестве компонентов композитных материалов с алмазной матрицей и для получения композитных полимер-неорганические пленок.

Поставленные в диссертации цель и задачи достигнуты и решены в полном объеме. Результаты диссертационного исследования были доложены на ведущих научных международных и отечественных конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов, а также опубликованы в рейтинговых российских и иностранных журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus.

При чтении диссертации серьезных замечаний по научной части не возникло. Работа написана ясным языком, свидетельствующим о компетенции

диссертанта по синтезу нанофторидов и их квалифицированному исследованию физическими методами, а также видению их применения. В тоже время, в тексте диссертации просматриваются небрежность и досадные опiski: наличие надписей на английском в рисунках (к примеру, рис.5.10) и таблицах (5.1), что связано с переносом файлов из англоязычных текстов. Имеются досадные опiski в перечне литературы, так в ссылке 119, один из соавторов зашифрован как Ф.П.П. При описании метода рентгеновской дифракции говорится о спектрах рентгенофазового анализа (стр.43), тогда как спектры предполагают частотные зависимости, которых нет в дифрактограммах. В выводах первой главы исчез пункт четыре, в пятой главе второй пункт.

При выполнении исследований использовался исчерпывающий набор физических методов, однако отсутствует метод ядерного магнитного резонанса, который был бы полезен при изучении подвижности фтор-ионов в наноразмерных частицах и выявлении особенностей строения фторидов с содержащими протоны молекулярными группами. Это скорее не замечание, а пожелание на дальнейшие исследования. Замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию, что отмечено в пятой главе.

Работа Маяковой М.Н. «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов» представляет законченное научное исследование на актуальной теме. Сформулированные выводы и положения адекватно следуют из проведенных исследований. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и иностранных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (более 80 публикаций, из которых 20 публикаций в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена и связно изложена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники по ряду пунктов.

В диссертации разработаны методы и осуществлен синтез сложных наноразмерных фторидов. (Области исследований, пункт 1 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники.).

Осуществлено системное исследование созданных материалов, позволивших понять механизм их образования путем агломерации наноразмерных частиц. (Области исследований, пункт 4 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования.).

Проведены исследования сцинтилляционных и люминесцентных свойств созданных материалов, которые демонстрируют возможности их практического применения. (Области исследований, пункт 5 - Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники.).

По актуальности, научной новизне и практической значимости, а также 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, утвержденной 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 перспективными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для создания технических устройств.

В силу изложенного, Маякова М. Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

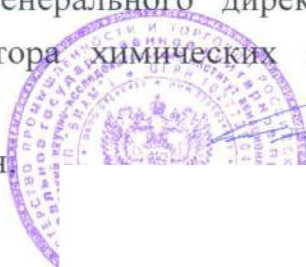
Официальный оппонент,
академик РАН,
доктор химических наук, профессор,
советник Генерального директора
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

 В.М. Бузник

Бузник Вячеслав Михайлович
Адрес: 105005, Москва, ул. Радио, д. 17
E-mail: bouznik@ngs.ru
Официальный телефон: +7 (499) 263-88-22

Подпись советника Генерального директора ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ,
академика РАН, доктора химических наук, профессора, В.М. Бузника
удостоверяю:

Ученый секретарь, к.т.н.





Д.С. Свириденко