

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

проф. Д. А. Ендовицкий

«19» июля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертационную работу Маяковой Марии Николаевны «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертационная работа Маяковой Марии Николаевны представляет собой комплексное завершенное научное исследование на актуальную тему материалов электроники и фотоники, направленное на получение новых знаний по химии нанофторидов щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) и разработку способов их синтеза из водных растворов при заранее заданном составе, структуре и размерах наночастиц. Задача о взаимосвязи состава, структуры и свойств (а для нано-объектов – еще и размеров частиц) относится к фундаментальной научной проблеме. Ее решение позволяет получать ценную информацию о физико-химических свойствах и превращениях соответствующих систем. В случае адекватности полученных результатов открывается возможность решения другой фундаментальной научно-технической проблемы – синтеза материалов с заданными свойствами.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что смешанные фториды ЩЗЭ и РЗЭ, переведенные в нанодисперсное состояние, проявляют новые, отличные от объёмных образцов, свойства. Установлено, что за счёт сильно развитой поверхности возрастает ионная проводимость; изменяется фонный спектр. Взаимодействие излучения с адсорбированными на по-

верхности наночастиц слоями влияют на люминесцентные характеристики образцов, что, в ряде случаев, выводит эти характеристики в особо перспективные. При наличии огромного количества сведений по синтезу конкретных соединений или твердых растворов в системах $MF_2 - RF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ$) при низких температурах отсутствует системная информация по фазообразованию в (квази)бинарных системах фторидов при комнатной температуре. Это обстоятельство определяет актуальность данной работы по исследованию фазообразования в бинарных системах неорганических фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов и отработки синтеза функциональных порошков фторидов для фотоники.

Актуальность работы также подтверждается поддержкой грантами РФФИ №№ 15-08-02481 *a*, 12-03-31645 мол_а, 15-32-21152 мол_а_вед, 16-29-11784 офи_м, 18-29-12050 мк).

В диссертационной работе Маяковой М. Н. решены следующие конкретные задачи:

- синтез методом соосаждения из водных растворов и характеристика индивидуальных фторидов MF_2 и RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ, Bi$);
- получение методом соосаждения из водных растворов и характеристика нанофторидов в квазибинарных системах $MF_2 - RF_3$, а также выявление закономерностей и особенностей осаждения;
- синтез и исследование порошков нанофторидов с функциональными свойствами (люминофоры, сцинтилляторы, композитные материалы).

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, изложена на 141 странице машинописного текста, включая 13 таблиц, 68 рисунков; библиографический список содержит 148 литературных источников.

Во введении формулируются актуальность работы, формулируются цели и задачи диссертационного исследования, обоснованы актуальность и практическая значимость работы и полученных результатов, отражено соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

В первой главе содержится обзор литературы, в котором рассмотрены свойства фторидных материалов, применения фторидов для фотоники. Рас-

смотрены особенности такой области знаний как нанофториды. Проведено сравнение различных методов синтеза нанопорошков фторидов, таких как сольвотермальный (гидротермальный) синтез, золь-гель метод, соосаждение из растворов, механохимический и другие. Большое внимание уделяется описанию кристаллохимических особенностей основных структурных типов, реализующихся во фторидах MF_2 , RF_3 и смешанных фторидах $MF_2 - RF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = PЗЭ$) как в обычном кристаллическом, так и в нанодисперсном состоянии. Подробно рассматриваются возможные затруднения в синтезе, связанные, например, с высокотемпературным гидролизом. Важное обобщение состоит в том, что данные о низкотемпературных фазовых реакциях и равновесиях в системах $MF_2 - RF_3$ носят фрагментарный, обрывочный характер. По мнению составителей отзыва, при творческом и самостоятельном (как видно из текста) написании данной главы Маякова М. Н. проявила способности не только к аналитическому, но и к синтетическому мышлению. Это характеризует диссертанта как грамотного и состоявшегося научного работника.

Вторая глава посвящена описанию методики синтеза порошков фторидов из водных растворов и обзору большого числа используемых в работе современных методов исследования полученных веществ.

Третья глава содержит результаты исследования фазообразования в квазибинарных системах при формировании кристаллической фазы (в том числе, и в нанодисперсном состоянии) при соосаждении из водных растворов солей ЩЗЭ, РЗЭ и фторидов. В качестве модельных систем рассмотрены девять следующих систем: $CaF_2 - YF_3$, $CaF_2 - HoF_3$, $SrF_2 - YF_3$, $BaF_2 - YF_3$, $BaF_2 - BiF_3$, $BaF_2 - LaF_3$, $BaF_2 - ScF_3$, $BaF_2 - CeF_3$ и $PbF_2 - EuF_3$, а также чистые фториды соответствующих элементов.

К наиболее научно значимым и новым результатам по данной главе относятся следующие.

1. При соосаждении из водных растворов в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов некоторые нанофториды образуют неравновесные (или метастабильные) широкогомогенные твердые растворы при относительно низких температурах, т.е., в условиях, когда эти фазы не должны существовать в условиях равновесия. Обосновывается предположение о том, что ширина области гомогенности полученного рассматриваемым мето-

дом твердого раствора совпадает с расположением линии спинодали на диаграмме «температура-состав» соответствующей системы.

2. В системах неорганических фторидов получены новые соединения: $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При корректном удалении из этих веществ связанной воды, они могут оказаться перспективными материалами в новых технологиях.

В четвертой главе продемонстрированы особенности фазообразования при синтезе из водных растворов, влияние условий синтеза на морфологию частиц получаемых порошков и нанохимические эффекты. Получены следующие научно значимые и новые результаты.

В этой главе получены следующие научно значимые и новые результаты.

3. Установлено, что синтез нанофторидов сложного состава, как правило, осуществляется посредством неклассического механизма роста кристаллов, а именно – путем агломерации наночастиц.

4. На примере модельной системы $\text{BaF}_2 - \text{BiF}_3$ показано, что при образовании наночастиц происходит повышение симметрии фазы по сравнению с обычными (макро) кристаллическими частицами. При неклассическом росте кристаллов путем агломерации наночастиц эффект повышения симметрии образующейся структуры сохраняется.

5. При сушке осадков, образовавшихся в процессе синтеза нанопорошков фторидов из водных растворов, получено прозрачное вещество, которое имеет выраженный субмикрогетерогенный характер. Это вещество относится к классу ксерогелей и содержит, помимо твердой кристаллической фазы, хемосорбированный гидратный слой, который стабилизирует структуру. Оптическая прозрачность таких образцов позволяет надеяться на создание на их основе оптических материалов нового типа.

В пятой главе рассматриваются практические применения нанофторидов. Исследован синтез люминесцентных порошков неорганических фторидов. В качестве примера рассматривается фторид кальция, легированный либо ионами Ho^{3+} , либо парой $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Материал на основе первого вещества может служить для получения визуализатора для лазерной настройки и работы в диапазоне спектра 2 мкм, на основе второго – для получения ап-конверсионных люминофоров.

Исследован синтез порошков-прекурсоров на основе фторида бария, легированного церием или скандием для изготовления сцинтилляционной керамики. Были рассмотрены особенности рентгенолюминесценции порошков – прекурсоров, полученных соосаждением фторидов бария и церия из водных растворов.

В качестве научно значимых и новых результатов по пятой главе, отметим следующие:

6. Осуществлен синтез наночастиц фторидов требуемого фазового и гранулометрического составов для последующего их внедрения в композитные алмазные матрицы.
7. Осуществлен синтез и исследование люминесцентных наночастиц фторидов требуемого фазового и гранулометрического составов для последующего совместного соосаждения с получением композитных полимерно-неорганические пленок.

Семь отмеченных при анализе работы по главам новых и значимых результатов вносят заметный вклад в развитие неорганической химии, химии твердого тела и технологии материалов и приборов электронной техники. Практическая значимость работы состоит не только в применимости полученных закономерностей для синтеза твердых растворов в системах $MF_2 - RF_3$ ($M = \text{ЩЗЭ}, R = \text{РЗЭ}$), но и в ее технологической направленности, позволившей оптимизировать составы конкретных люминесцентных ($\text{Ca}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$) и сцинтилляционных ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}, \text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$) порошков, разработать прекурсор для синтеза оптической фторидной керамики ($\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$) и получить функциональные нанопорошки для введения в композиционные материалы.

Вместе с тем, рассматриваемая работа имеет ряд недостатков. Имеются следующие основные замечания и вопросы по работе:

1. Реакции дефектообразования, протекающие во флюорите, а также возможность образования низких (+2) степеней окисления для ряда фторидов РЗЭ могут, в принципе, приводить к формированию фаз систем $M - R - F$, не отвечающих квазибинарным сечениям тернарных фазовых диаграмм. По этой причине для рассмотрения систем $MF_2 - RF_3$ как бинарных необходимо дополнительное обоснование.

2. Для описания ряда получаемых веществ автор использует термин «неравновесный». Однако для высокосимметричных модификаций, описываемых в диссертации на стр. 67, 79, 99 и 121 ($\text{Ba}_4\text{V}_3\text{F}_{17}$, $\alpha\text{-EuF}_3$ и др.), речь идет, скорее всего, о метастабильных состояниях. Для таких фаз могут возникать состояния равновесия (например, ионные равновесия «раствор – осадок», квазихимические равновесия в реакциях дефектообразования и пр.).
3. Как автор доказывает тот факт, что агломерирующие в ходе «неклассического» роста наночастицы образуют именно монокристалл?
4. Какое влияние оказывают на структуру наночастиц и ксерогелей дегидратация и удаление HF (в случае кислых солей или оксониевых комплексов)?
5. Можно ли фазу $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представить как комплекс, содержащий ионы $[\text{ScF}_4]^{2-}$ (тетраэдрическое окружение иона скандия) или $[\text{ScF}_4(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ (октаэдрическое окружения иона скандия)? Такие формы вполне бы соответствовали стехиометрии $\text{BaSc}_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналогичный вопрос можно задать и по поводу оксониевого соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, особенно, в том отношении, что диссертант отмечал кластерную природу фрагмента Y_3F_{10} .
6. При выборе фторида MF_2 вполне обоснован выбор в качестве компонента M кальция, стронция, бария и свинца. Однако почему для RF_3 без видимой преимущественности выбираются церий, гольмий и, особенно, висмут? Более обоснованным был бы выбор лантаноидов среди внутренних аналогов. Например, La, Gd и Lu. Или – Ce и Tb.
7. При работе со фторидами на воздухе (особенно при высоких температурах) возможны гидролитические реакции с формированием не только гетерогенных включений оксидов и оксофторидов, но и с вхождением кислорода в структуру фторида в виде твердого раствора. Каким методом и как измеряли концентрацию кислорода в образцах фторидов? Какова погрешность этих методов? Какое минимальное содержание примесного кислорода можно зафиксировать при использовании таких методов?

Замечания и вопросы не влияют на общую, в целом, положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию на кафедре общей и неорганической химии Воронежского государственного университета, в Институте общей

и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Казанском (приволжском) федеральном университете, Институте кристаллографии РАН, Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, ВНИИ Химической технологии, Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики, Мордовском государственном университете им. Н. П. Огарева.

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 российских и зарубежных журналах. По материалам диссертации опубликовано более 80 работ, в том числе 12 работ – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации. 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 «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. (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. 335 «О внесении изменений Положение порядке присуждения ученых степеней»), 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 существенное значение для развития страны.

Автор работы **Маякова Мария Николаевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Отзыв подготовлен профессором кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» («ВГУ»), доктором химических наук Завражновым А.Ю.

Диссертация Маяковой М.Н. «Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов» обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «ВГУ» 4 июля 2019 г., протокол № 12 от 4.07.2019.

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»,
доктор химических наук (специальность 02.00.01),
профессор  Семенов Виктор Николаевич
394018, Россия, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1,
e-mail: office@chem.vsu.ru;
тел.: +7(473)2208404

Профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «ВГУ»,
доктор химических наук (специальность 02.00.01),
доцент  Завражнов Александр Юрьевич
394018, Россия, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1,
e-mail: alzavr08@rambler.ru;
тел.: +7(915)5431126

