

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Раскиной Марии Владимировны
«Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Раскиной М.В. посвящена выявлению влияния катионного и анионного состава на строение и физико-химические свойства катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой.

На современном этапе развития науки и техники проблема создания функциональных материалов заданного состава, обладающих набором необходимых свойств и качеств, по-прежнему остается актуальной. Большой научный интерес имеет изучение молибдатов и вольфраматов, активированных редкоземельными элементами (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения. Эти светодиоды обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными лампами накаливания и компактными люминесцентными лампами: они более долговечны, нехрупкие, потребляют меньше мощности и реже требуют утилизации. Однако, эти светодиоды, излучающие белый свет, имеют малую интенсивность свечения в «красной» области спектра света (610-740 нм).

Актуальность данной диссертационной работы определяется и значительным научным интересом, который вызывают соединения, где формируются фазы с несоразмерно модулированной структурой, обусловленной частичным упорядочением катионов или катионных вакансий в кристаллической решетке. В настоящее время имеется много работ по применению материалов на основе катион-дефицитных соединений со структурой шеелита в качестве материалов для твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой.

Актуальность темы диссертации Раскиной М.В. не вызывает сомнений, выбор объектов исследований хорошо обоснован.

Цель диссертационной работы: объяснение с кристаллохимических позиций взаимосвязь катионного и анионного состава катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой и физико-химических свойств.

Для достижения указанной цели автором были поставлены и **успешно решены** задачи по исследованию особенностей упорядочения катионов и катионных вакансий в структуре $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, изучению его проводящих характеристик, исследованию образования твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$) и $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$) и выявлению влияния катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики.

Научная новизна и достоверность результатов диссертации.

Диссертант впервые:

- показала существование анизотропии проводимости по направлениям векторов c и a элементарной ячейки кристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, и связала это с упорядочением катионов и катионных вакансий;

- расшифровала несоразмерно модулированную структуру $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, которая является первым примером $(3+2)D$ несоразмерно модулированной структуры среди шеелитоподобных соединений;

- выявила влияние замещения катионов Gd^{3+} на Eu^{3+} в катионной A -подрешетке и замещения Mo^{6+} на W^{6+} в анионной B -подрешетке шеелитоподобной структуры (ABO_4) на люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 4$);

- расшифровала несоразмерно модулированную структуру $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ по данным, полученным методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка;

- установила различный вклад двух механизмов возбуждения люминесценции для твердых растворов $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$).

Диссертант проделала достаточный объем работы по синтезу соединений, умело сочетая различные современные методы исследования: рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ по монокристалльным данным, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, методы просвечивающей электронной микроскопии, метод дифракции электронов с прецессией электронного пучка, люминесцентная спектроскопия, импедансная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и многие др.

Все полученные экспериментальные данные характеризуются воспроизводимостью, многие из них получены впервые. Об обоснованности и достоверности положений, научных выводов и рекомендаций, сформулированных автором, свидетельствуют: подтверждение всех сделанных в работе выводов экспериментами, проведенными на уровне принятых в мире стандартов, тщательный подход к планированию экспериментов, а также объем и большое число параллельных экспериментальных данных, измерений и расчетов.

Практическая значимость.

Выявленные в данной работе зависимости интенсивности люминесценции твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 4$) и $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$; $0 \leq x \leq 2$) в области, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ катиона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 616$ нм), от их

катионного и анионного состава показали перспективность использования данных соединений в качестве красных люминофоров.

Данная работа выполнялась в соответствии с проектами РФФИ (08-03-00593 и 12-03-00124).

Результаты исследований, полученные в процессе выполнения рассматриваемой диссертационной работы, могут быть использованы в качестве справочной информации при практической работе и различного рода расчетах в химии твердого тела, неорганическом материаловедении и кристаллохимии. Они могут войти составной частью в материал лекционных курсов и использоваться при проведении фундаментальных научных и прикладных исследований на физическом и химическом факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова, МГТУ МИРЭА, Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова, Уральском федеральном университете, НИУ МЭИ, МИТХТ имени М.В. Ломоносова, РХТУ имени Д.И. Менделеева и др.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом, замечания по оформлению диссертации.

Диссертация Раскиной М.В. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (142 наименования). Работа изложена на 137 страницах печатного текста, содержит 14 таблиц и 79 рисунков. Изложение материала диссертации построено логично и последовательно.

Оценивая работу положительно, отметим некоторые замечания и пожелания:

1. Желательно было бы провести количественное сравнение интенсивностей люминесценции полученных диссертантом люминофоров (на основе структуры шеелита) с коммерческими люминофорами (на основе окисульфидов или сульфидов).

2. Диссертант указывает в диссертации и автореферате (ссылки [142] и [12], соответственно), что после публикации результатов расшифровки структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ по данным, полученным методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED), эта структура позднее также была уточнена по массивам данных рентгеновских экспериментов, полученных на синхротронной линии. Хотелось бы уточнить, отличаются ли результаты расшифровки структуры по данным, полученным автором по методу PED, с данными, полученными в ходе синхротронного эксперимента.

3. На рентгенограммах синтезированных соединений $\text{CaR}_2(\text{ЭO}_4)_4$ в малоугловой области присутствуют слабые сверхструктурные рефлексы. В таблице 5 (в тексте диссертации) приведены параметры элементарных ячеек для указанных соединений, определенные по методу разложения Ле-Бэйля, однако, диссертант неправильно называет их

«параметрами элементарных ячеек», поскольку эти значения относятся к параметрам субъячеек, так как сверхструктурные рефлексy при данном расчете не учитывались.

4. В работе методом Чохральского получен монокристалл $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, при этом в описании синтеза диссертантом не указана температура вытягивания. Возможно ли изменение состава кристалла по длине (высоте), если у этого соединения есть область гомогенности?

5. В списке литературы есть повторяющиеся ссылки ([1] и [113]), нет ссылок на первые работы по получению и исследованию свойств шеелитоподобных фаз в системах $\text{Ca}\text{ЭO}_4 - \text{R}_2(\text{ЭO}_4)_3$, где Э - Mo, W.

Указанные недостатки не затрагивают, однако, существа диссертации и не снижают ценности полученных в диссертации результатов

Тематика выполненных в диссертации исследований соответствует паспорту специальности 02.00.21 «Химия твердого тела». Основные результаты диссертационной работы в достаточном объеме отражены в 5 научных работах автора, из них 2 работы в изданиях, рекомендованных ВАК. Указанные печатные работы полностью отражают содержание диссертации. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 3 научных всероссийских и международных конференциях.

Все полученные в работе результаты являются новыми и достоверными, а сделанные на их основе выводы – аргументированными и обоснованными. Важное научное и практическое значение имеют результаты по изучению люминесцентных свойств фаз с шеелитоподобной структурой: установлению области наиболее эффективной люминесценции и концентрационного тушения, а также результаты по изучению кристаллографических особенностей этих соединений.

Диссертация Раскиной М.В. «Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства» является законченной научно-квалификационной работой. Основные научные положения и выводы, изложенные в диссертации, оригинальны и являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы автора.

Представленная Раскиной М.В. диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. По актуальности темы, по научной и практической значимости полученных результатов, объему представленного материала и его новизне диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Официальный оппонент,

/ А.А. Евдокимов /

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии

Института электроники МГТУ МИРЭА

119454, Россия, Москва,

пр. Вернадского, д.78

evdokimov@mirea.ru

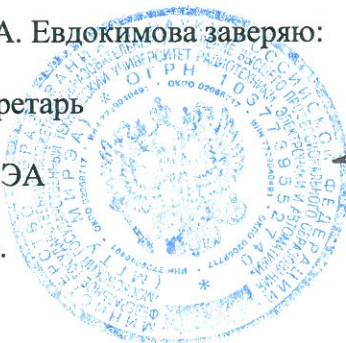
+7 (495) 434-80-29

Подпись А.А. Евдокимова заверяю:

Ученый секретарь

МГТУ МИРЭА

27.11.2014 г.



/ С.В. Булгаков /