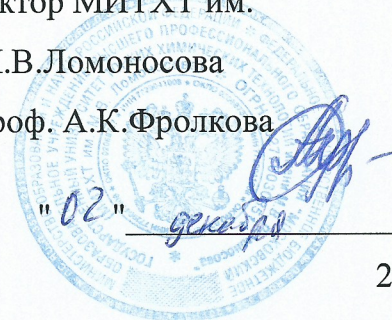


УТВЕРЖДАЮ

Ректор МИТХТ им.

М.В.Ломоносова

Проф. А.К.Фролкова



2014

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Раскиной Марии Владимировны на тему: «Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»)

Создание материалов с заданными свойствами и управления этими свойствами – одна из важнейших целей современного материаловедения. Согласно высказыванию академика И.В.Тананаева «Материал – вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение». Это в полной мере относится к молибдатам и вольфраматам, содержащие редкоземельные ионы. Необходимо отметить, что диссертантом выбраны не только *актуальные и перспективные* с научной и практической точек зрения объекты для исследования, но и довольно сложные, которые характеризуются многокомпонентным составом, возможностью изменения соотношения катионов в одной позиции, дефектностью в катионной и кислородной позициях и большой вероятностью изменения симметрии кристаллов в силу разных причин.

Диссертационная работа состоит из *введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы*. Работа прекрасно методологически построена, четко изложены литературные данные и используемые в работе методы исследования и полученные результаты.

Во Введении довольно логично и аргументировано объясняется необходимость изучения выбранных объектов как с прикладной точки зрения (молибдаты и вольфраматы перспективны для использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения), так и научной (ограниченное число работ по

особенностям дефектообразования, в частности, виде, концентрации и состоянии точечных дефектов), от чего, в свою очередь, зависят и прикладные направления (в частности, катион-дефицитные фазы – принципиально новый круг объектов в рамках широко известного семейства шеелитоподобных фаз). Эта часть заканчивается формулировкой цели и задач, которые нужно решить для достижения поставленной цели, и положений, выносимых на защиту.

В Литературном обзоре приведен краткий, но информативный, аналитический обзор литературных данных по тем разделам, которые впоследствии обсуждаются в *Экспериментальной части*. Диссертант начинает литературный обзор с прикладной области объектов исследования: ею описаны общие характеристики светодиодов и их принцип работы, особое внимание уделено светодиодам белого свечения, весьма перспективных и широко распространенных, показаны сильные и слабые стороны уже известных материалов, представлены основные направления технологического совершенствования неорганических светодиодов и обоснована перспективность применения в данной области молибдатов и вольфраматов редкоземельных металлов.

Структура шеелита описана с разных позиций, представлено разделение $KR^{3+}(MoO_4)_2$ на шеелитоподобные и их разновидности и на не шеелитоподобные фазы, дано описание структур $R_2(MoO_4)$ как относящихся к шеелитоподобным, так и отличных от них. Очень подробно соискатель описала строение известных катион-дефицитных двойных молибдатов и вольфраматов, особенности эксперимента, позволяющие выявить модуляции, т.е. именно то, что использовала М.В.Раскина в своей работе при изучения своих объектов.

Далее в диссертации даны методы получения монокристаллов и поликристаллов сложных молибдатов и вольфраматов, известных в литературе (6 методов), оптические и лазерные свойства, ионная проводимость объектов, выбранных для исследования, или близких к ним. Самое главное и самое ценное для материаловедов - диссертант представила имеющиеся в литературе данные о влиянии катионного и анионного составов и размерности объектов на люминесцентные характеристики, что потом, частично, нашло отражение и в ее работе. Раздел заканчивается квалифицированными критическими выводами, сделанными на основании знакомства с литературными источниками, и формулировкой методологии планируемого эксперимента.

В Экспериментальной части описаны методы характеристики образцов (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, рентгенофлуоресцентная

спектроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, электронная дифракция и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия) и изучения их свойств (методы импеденсной спектроскопии, генерация второй оптической гармоники; калориметрические и дилатометрические исследования; люминесцентная спектроскопия). Необходимо отметить, что соискатель использовала совместно рентгенографию (рентгеновское и рентгеновское синхротронное излучение), электронографию, ПЭМ, СЭМ и ПЭМВР, что наблюдается довольно редко, но способствующее получению нетривиальных и абсолютно новых результатов. Синтезу образцов уделено мало внимание, хотя именно от их предыстории зависит их дальнейшая судьба (состав полученного соединения или выращенного кристалла, их строение и свойства).

Квалифицированный подход к выбору методов, комплекс многочисленных современных методов и методик исследования дает основание диссертанту в разделе *Результаты и их обсуждение* обсуждать и интерпретировать полученные результаты и формулировать выводы. Именно в этой главе соискателем описаны полученные ею научные результаты, которые имеют очень **высокую научную ценность и методическую значимость**.

Безусловно, украшением этой главы являются не только результаты определения кристаллической структуры кристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, но и методологический путь, описанный М.В.Раскиной, который она прошла для их получения: анализ дифракционной картины в традиционных группах симметрии и при наличии найденной модуляции, определение «средней» структуры и модулированной, рассмотрение остаточной электронной плотности, построение схемы упорядочения найденных катионных вакансий, анализ межатомных расстояний и т. д. Довольно необычным результатом является найденная слабая анизотропия проводимости для образцов с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ семейства шеелита, характеризующихся квазислоистой структурой.

«Изюминкой» данного раздела является глава, посвященная изучению твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}$), именно на этих объектах получены **новые результаты**: найдены различия симметрии вольфраматов и молибдатов (отличаются как пространственные группы, так и суперпространственные), обнаружено изменение в дифракционной картине в зависимости от степени замещения молибдат-иона на вольфрамат-ион. Наиболее интересные результаты

получены диссертантом при определении и уточнении структуры $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_2$ по данным дифракции электронов, которые показали различную природу появления и исчезновения запрещенных рефлексов для $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, и структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_2$ по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка. Основная трудность, которую соискатель успешно преодолела при изучении этих объектов, - необходимость учета динамических эффектов на фоне кинематических. Необходимо выделить наиболее важный с *научной точки зрения результат*: связь вида спектра люминесценции с различными типами упорядочений катионов и вакансий, т.е. с локальной структурой, что, отчасти, подтверждает результаты дифракционных исследований.

Изучение соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_2$ и их твердых растворов рентгенографическими методами позволили соискателю найти температурную область существования фаз разных модификаций, а данные электронной дифракции объяснили причину появления запрещенных рефлексов. Основной *практический результат работы* - получение структурно охарактеризованных красных люминофоров, среди которых наиболее эффективными оказались твердые растворы в системе $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_2$, в частности, состава $\alpha\text{-Gd}_{0.75}\text{Eu}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ семейства шеелита с выявлением механизма возбуждения люминесценции.

Результаты работы, описанные в этом разделе, характеризует М.В.Раскину как квалифицированного и грамотного методиста и структурщика, прекрасно разбирающегося, чувствующего и понимающего тонкости структурного анализа и кристаллохимии, что позволило получить серию структурно охарактеризованных объектов с обоснованной перспективой их применения, что представляет *практическую ценность* диссертации. *Практическая и научная значимость* работы определяется двумя грантами РФФИ, которые финансово поддерживали проводимые М.В. Раскиной исследования.

В *Выводах* (6 выводов) подведены итоги выполненных исследований: результаты прекрасно выполненного структурного анализа с использованием комплекса современных методов и связь структурных параметров с характеристиками свойств (проводимость, люминесценция).

Таким образом, несмотря на то, что молибдаты и вольфраматы редкоземельных металлов привлекают внимание исследователей уже не один десяток лет и известны многочисленные статьи, посвященные изучению этих соединений, М.В.Раскина нашла свою нишу, получила новые результаты и, тем самым, внесла свой вклад в

копилку знаний об этом семействе. Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования; необходимо отметить ясный стиль изложения материала и прекрасный русский и «химический» язык. Все результаты работы оригинальны, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в двух статьях, а также доложены на отечественных и международных конференциях.

Тем не менее, несмотря на то, что *цель и задачи*, заявленные автором диссертации, соответственно *достигнута и решены* и в работе есть *новизна и практическая значимость*, есть ряд существенных замечаний к материалам, представленных в диссертационной работе, и к интерпретации полученных результатов или их отсутствию:

1. Основное замечание к выполненному автором обзору и анализу литературных данных:

- в ряде случаев ссылка в диссертации не соответствует имеющемуся в статье тексту (стр.21 [19, 24, 58,60]; стр. 28, 37 [98]);

- отсутствуют ссылки на важные работы по шеелитоподобным структурам, для которых тоже найдены дополнительные рефлексы, свидетельствующие о понижении симметрии и имеющие отличную от модуляции природу (кинетический эффект). Причем этот эффект, который часто обнаруживается в структурных исследованиях кристаллов, выращенных методом Чохральского, в работе даже не упоминается, хотя ссылка на статью, в котором он проявился ([66]) в диссертации есть;

- на стр. 22 представлен катионный переход от структуры флюорита к структуре шеелита без ссылки на работу, в которой он описан;

- на стр. 23 диссертации написано: «Большинство шеелитоподобных соединений, описанных в литературе, имеют состав $(A'+A''):(B'O_4+B''O_4) = 1:1$, без каких-либо вакансий в катионной или анионной подрешетке»; «.....При этом для некоторых из них обнаружено изменение симметрии кристаллической ячейки с $I4_1/a$ (соответствующей $CaWO_4$) на $I\bar{4}$: $LiYb(MoO_4)_2$ [65], $NaGd(WO_4)_2$ [66], $NaBi(WO_4)_2$ [67]» Однако это не так. Есть целая серия работ (Жариков Е.В. и др; Zharikov et al. 2003-2014 гг!!!!), в которых именно эти фазы с дефектами во всех позициях кристаллической структуры весьма подробно описаны, как и представлено на примерах изменение симметрии и не только такое, как указано у диссертанта;

- в ряде случаев осталось непонятным, на каких образцах (монокристаллических какого размера или поликристаллических) определялась структура, в том числе и

модулированная (стр. 28), так как автор делает вполне законный вывод «... устойчивость различных кристаллических модификаций зависит не только от редкоземельного элемента, но и от условий получения этих соединений» (стр. 25).

2. В литературе известны полиморфные фазовые переходы I-го рода, среди которых есть переход со смещением, и фазовые переходы II-го рода, основным из которых переход порядок-беспорядок. Из диссертации осталось непонятным, что такое «фазовый переход I-ого рода типа смещения, близкий к фазовому переходу II-ого рода» (стр. 67, 70)? О каком смещении и смещение чего идет речь?

3. Из диссертации осталось неясным:

- Как определялась заселенность додекаэдрической позиции в шеелитоподобной структуре кристалла с исходным составом $(\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7})(\text{MoO}_4)_7$, в которой найдены вакансии? Какой уточненный состав этого кристалла? Чем вызван его светло-фиолетовый цвет (стр. 58)? Вполне понятно, что если нет конкретного вида точечных дефектов или их ассоциатов в данной фазе, то образец должен быть бесцветным. Какой размер выращенного кристалла? Из какой части кристалла вырезан объект для структурного исследования? В диссертации очень скупо описано выращивание данного кристалла методом Чохральского (стр. 51-52), в частности, не представлена атмосфера роста, материал тиглей, что является важным для этих фаз.

- Как связаны между собой структура шеелита и структура $\alpha\text{-PbO}_2$? Как из последней получить шеелит (стр. 22)?

- Почему элементный состав кристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, представленный в статье диссертанта (Morozov V., Arakcheeva A., Redkin B., Sinitsyn V., Khasanov S., Kudrenko E., Raskina M., Lebedev O., Van Tendeloo G. « $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties» // *Inorganic Chemistry* – 2012. – Т. 51 – № 9 – 5313–5324с), отличается от состава того же кристалла, который дан в диссертации (стр. 55). Причем состав, приведенный в диссертации, с учетом специфики применяемого метода, не исключает дефектность и в других позициях структуры, а не только в додекаэдрической.

4. Соискатель предприняла попытку объяснения отличия в симметрии вольфрамов и молибдатов различной величиной электроотрицательности W^{6+} и Mo^{6+} , не принимая во внимание разницу их размеров (диссертант приводит некорректный радиус вольфрама [105] вместо используемой в кристаллохимии системы *Shannon R.D*, которую применяет для R-ионов [141]) и «эффектом Яна-Теллера второго порядка (искажения октаэдрических полиэдров Mo^{6+} и W^{6+})» (стр. 82). О каких октаэдрических

полиэдрах идет речь? Являются ли ионы Mo^{6+} и W^{6+} «ян-теллеровскими» ионами?

Эти замечания хотя и не вызывают сомнения в полученных результатах, но свидетельствует о неполном знании доступного литературного материала, ограничивают полное восприятие работы из-за отсутствия ссылок на аналогичные фазы и сопоставления дефектных и бездефектных фаз как известных, так и полученных автором, не позволяет четко выделить изученные структуры с их спецификой среди аналогичных шеелитоподобных дефектных фаз, у которых отсутствует модуляция.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию на физическом и геологическом факультетах Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и С. Петербургского государственного университета, ОАО «НИИ «Полус» им. М.Ф.Стельмаха» (г. Москва), в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г.Москва), ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (г. С. Петербург), Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН (г. Москва), Новочеркасском политехническом университете, Тюменском и Новосибирском государственных университетах, Институту химии СО РАН, НИИ Монокристалл (Харьков, Украина), а также предприятиям и научно-исследовательским институтам, занимающихся получением, исследованием и применением монокристаллов и учебным заведениям в курсах лекций по материаловедению, в частности, в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 («Химия твердого тела») и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. 9 нового положения «О порядке присуждения ученых степеней», установленного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям: в научно-квалификационной работе представлены результаты изучения комплексом современных методов с корреляциями параметров структурных и свойств (проводимость, люминесценция) ряда катион-дефицитных молибдатов и вольфраматов, имеющие значение для развития материаловедения функциональных объектов.

Результаты работы, их актуальность, перспективность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения Раскиной М.В. искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»).

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация обсуждена на заседании кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур» (МиТФМиС) Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (МИТХТ им. М.В.Ломоносова), отзыв на диссертацию утвержден 18 ноября 2014 г (протокол № 8).

Ученый секретарь кафедры МиТФМиС
Заведующий кафедрой МиТФМиС



доц. В.В.Арбенина
проф. А.Г.Яковенко

Отзыв составлен профессором кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур» (МиТФМиС) Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (МИТХТ им. М.В.Ломоносова), доктором химических наук Галиной Михайловной Кузьмичевой



galina_kuzmicheva@list.ru

+7 (499)246 00 18

Москва, 119571, пр. Вернадского, 86

МИТХТ им. М.В.Ломоносова