

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Морозова Владимира Анатольевича «**Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмиерита**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела в диссертационный совет Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова

Объектами диссертационной работы В.А. Морозова в основном являются несоразмерно-модулированные РЗЭ-содержащие молибдаты и вольфраматы, принадлежащие к крупным структурным семействам шеелита CaWO_4 и пальмиерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, которые отличаются значительными вариациями катионного состава, строения и свойств. Число подобных твердых веществ, важных с точки зрения полезных свойств, но не обладающих трехмерной периодичностью строения (фазы внедрения, нестехиометрические, дефектные, композитные структуры, суперионики, сверхпроводники, квазикристаллы и т. д.) непрерывно растет, а их исследования приобретают всё большее значение для химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения. Не менее важной научной задачей практического плана является поиск новых, более эффективных красных люминофоров для светодиодов белого свечения (WLED), где одними из возможных кандидатов на эту роль также рассматриваются шеелито- и пальмиеритоподобные молибдаты и вольфраматы. Поэтому **актуальность темы** рецензируемой диссертации определяется как значительным научным интересом к несоразмерным оксидным фазам с частичным упорядочением катионов и катионных вакансий, так и возможностями создания на базе двух названных семейств соединений новых и нетрадиционных люминесцентных и лазерных материалов.

Структура диссертации состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), основных результатов работы (гл. 3–6), обсуждения (гл. 7), выводов, списка цитируемой литературы (296 ссылок) и приложения. Общий объем работы – 343 страницы (в том числе 44 страницы приложений) с 152 рисунками и 31 таблицей. Диссертация хорошо оформлена, хотя и не лишена отдельных опечаток и не совсем удачных выражений.

Актуальность работы, ее цель и задачи, научная новизна, практическая значимость и защищаемые положения сформулированы во **введении** и подкреплены **литературным обзором**, где представлены необходимые данные по тематике диссертации. Описаны составы, особенности фазообразования и строения РЗЭ-содержащих пальмиерито- и шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов с комплектными и частично дефицитными катионными

подрешетками, приведены сведения о люминесцентных и лазерных свойствах ряда этих фаз. Хорошим дополнением к этому во многом интересному обзору являлся бы параграф с кратким описанием истории развития исследований аперидических кристаллов, материал которого перенесен автором в главу 7. Здесь уместно было бы привести и классификацию несоизмерно-модулированных фаз по причинам их образования, а также упомянуть о других известных в литературе молибдатах и вольфраматах с несоизмерными структурами.

Вторая глава диссертации традиционно посвящена описанию методов синтеза и исследования. Искомые соединения и твердые растворы получены с помощью твердофазных реакций, спонтанной и направленной кристаллизации из расплавов и растворов-расплавов, но при этом, к сожалению, не указано использованное для синтеза оборудование. Полученные образцы исследованы методами РФА, порошкового и монокристалльного РСА, электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ДСК, ГВГ, люминесцентной, EXAFS-спектроскопии и др. Такой комплекс взаимно дополняющих современных методов, оборудования и программ, квалифицированно использованный диссертантом, не оставляет сомнений в решении поставленных в работе задач и **достоверности** полученных результатов.

В третьей главе приведены результаты исследования строения трех полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$ и показано, что высоко- и низкотемпературные α - и γ -формы изоструктурны соответственно пальмиериту и β - $K_5In(MoO_4)_4$, а строение β - $K_5Yb(MoO_4)_4$ промежуточно между структурами первых двух фаз и имеет несоизмерный характер, что впервые установлено для соединений семейства пальмиерита. Найдено, что структурная модуляция β -фазы вызвана частичным упорядочением катионов K^+ и Yb^{3+} , согласованным с поворотами тетраэдров MoO_4 и изменением кислородного окружения калия.

Наиболее богаты по содержанию **четвертая и пятая главы**, где изложены результаты исследования строения шеелитоподобных соединений и твердых растворов: $KR(MoO_4)_4$ ($R = Nd, Sm, Eu$), а также пяти различных серий катион-дефицитных фаз, в которых происходит гетеровалентное замещение одно- или двухзарядных катионов на ионы РЗЭ с образованием катионных вакансий. Структуры $KR(MoO_4)_2$ ($R = Nd, Sm$), β - $KEu(MoO_4)_2$, $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ ($R = La-Tb$), $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$ ($0.134 \leq x \leq 0.25$), $CaEu_2(WO_4)_4$ и $CaGd_{2-x}Eu_x\square(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ ($y > 2$) описываются (3+1)-мерной пространственной группой $I2/b(\alpha\beta)00$, а $Na_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$ ($R = Gd, Eu$) и $CaEu_2(MoO_4)_4$ имеют (3+2)-мерные несоизмерно-модулированные структуры. Подтверждено, что структуры α - $KEu(MoO_4)_2$, $Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$, $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Eu$) и твердых растворов $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Sm$) являются соразмерными. Общей причиной возникновения несоизмерных модуляций в

изученных группах фаз является частичное апериодическое упорядочение разнозарядных катионов и/или вакансий в структуре шеелита с согласованным смещением молибдат-ионов, при этом каждая из изученных несоизоморфных структур фактически отличается своим, иногда весьма сложным, способом упорядочения.

В шестой главе изучено влияние условий получения, структуры, катионного состава и упорядочения ионов Eu^{3+} на люминесцентные свойства $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$, $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 4$), $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}$) как потенциальных фосфоров для WLED. Проведенные исследования показали сложную зависимость спектрально-люминесцентных свойств от концентрации Eu^{3+} и строения изученных фаз, отражающую, в частности, и их несоизоморфный характер. Полученные данные позволили определить оптимальные люминесцентные составы, а также выяснить перспективность $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ как термографического люминофора.

Седьмая глава посвящена обсуждению полученных результатов, однако начало главы, описывающее краткую историю изучения несоизоморфно-модулированных фаз, лучше бы подошло для обзора литературы (см. выше). В последующих двух параграфах на основе данных о строении $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ выведена серия родственных модулированных пальмиеритоподобных структур и сделана попытка построения обобщенной структурной карты шеелитоподобных соединений $(\text{A}'\text{A}'')_{1-x}\text{BO}_4$ ($\text{B} = \text{Mo}, \text{W}$) с некоторыми заключениями относительно влияния упорядочения ионов Eu^{3+} на люминесцентные свойства ряда шеелитов. В целом эта глава выглядит довольно скромной на фоне предыдущих глав, хотя перенесение из них элементов обсуждения результатов (разделы 3.6, 4.1.3, 4.1.6, 4.2.4, 5.4.6), несомненно усилило бы данную часть диссертации и сделало ее более цельной, глубокой и обстоятельной.

Научная новизна диссертационной работы связана с тем, что впервые получены представительные данные о структурах молибдатов (вольфраматов) семейств пальмиерита и шеелита, из которых 15 являются несоизоморфными. Установлены особенности упорядочения катионов и/или катионных вакансий, приводящие к формированию различных видов модулированных структур в зависимости от природы РЗЭ, степени замещения и дефектности структуры. Впервые показано влияние условий получения, катионного состава и особенностей строения $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$, $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$, $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}$) на их люминесцентные свойства.

Практическая значимость работы в первую очередь связана с выявлением несоизоморфных структур в молибдатах (вольфраматах) семейств пальмиерита и шеелита, что является принципиально новым и важным результатом в химии твердого тела и

кристаллохимии этой обширной группы соединений, влияющим на сложившиеся представления об их строении и виде фазовых диаграмм. Полученные структурные и рентгенографические данные, депонированные в международных базах, могут служить справочной информацией и основой для исследований более сложных систем. Найденные закономерности упорядочения катионов и катионных вакансий в несоразмерных структурах можно использовать для дизайна функциональных материалов с шеелитоподобной структурой. Ряд изученных в работе европийсодержащих молибдатов и вольфраматов перспективны в качестве красных люминофоров для WLED и термографических сенсоров. Материалы диссертации могут также использоваться в учебных курсах по рентгенографии, неорганической химии, химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедению.

Нужно отметить определяющий личный вклад диссертанта, огромный объем, тщательность и глубину проведенных экспериментальных исследований, что обусловило высокий уровень работы, позволило установить точную картину строения и люминесцентных свойств изученных фаз и найти объективные и значимые корреляции их состава, структуры и свойств. Сложность и индивидуальность большинства изученных несоразмерных структур потребовали особых подходов и владения комплексом методов для получения достоверных результатов, что также характеризует автора как высококвалифицированного специалиста.

Главный теоретический и практический вклад представленной работы в неорганическую химию и химию твердого тела обусловлен новым качеством знаний о фазообразовании и особенностях кристаллохимии молибдатов (вольфраматов) семейств пальмиерита и шеелита, связанным с выявлением в них несоразмерно-модулированных структур. Полученные данные по несоразмерным фазам, не поддававшимся в течение долгого времени традиционному рентгеноструктурному анализу, позволяют снять вопросы об их строении и заполнить ряд пробелов в классификации шеелитоподобных соединений и твердых растворов. Можно расценивать основные результаты диссертации по модулированным шеелитоподобным фазам как новое особое направление структурных исследований этого многочисленного семейства молибдатов и вольфраматов. Полученные знания о способах упорядочения катионов и вакансий в несоразмерных фазах и корреляциях с их люминесцентными свойствами являются беспрецедентными для данной группы соединений и расширяют арсенал возможностей управления их структурой и свойствами. Найденные в работе связи «синтез – состав – структура – свойства» успешно применены для поиска новых люминесцентных составов. Безусловно, накопленный автором опыт структурного анализа модулированных фаз и изучения взаимосвязей их состава, строения и свойств будет востребован для других групп соединений и создания на их основе новых функциональных материалов.

При несомненных достоинствах работы, связанных с трудоемкостью и большим объемом исследований, богатством и глубиной полученных результатов, определенную неудовлетворенность вызывает недостаточное обсуждение структурных данных как в сравнении с публикациями по другим несоизмеримым фазам, так и с точки зрения кристаллохимического обобщения. Располагая аппаратом $(3+n)$ -мерной кристаллографии, ряд внешне разрозненных структур можно представить как семейство фаз, отличающихся величиной векторов модуляции материнской структуры, как это было убедительно показано в главе 7 для пальмиеритоподобных структур. Весьма интересным было бы увидеть этот продуктивный подход в приложении и к шеелитоподобным структурам, составляющим основную часть объектов диссертации. Это же позволило бы предсказать теоретические возможности существования новых видов шеелитоподобных структур, что, безусловно, еще больше усилило бы научную ценность диссертации.

Другие замечания к работе не столь существенны и носят более частный характер.

- 1) Неудачно сформулированы положения, выносимые на защиту: они не имеют вида утверждений, нуждающихся в обосновании. Кроме того, термографические люминофоры названы «новым классом неорганических соединений», что вряд ли применимо к довольно узкой группе фаз.
- 2) Автор слишком вольно трактует понятие структурного типа, то применяя его к семейству гомеотипных структур (табл. 1 на с. 24, с. 25, с. 27, с. 36), то называя структурные типы типами кристаллизации (с. 28, 29).
- 3) Позиции Уайкова в диссертации неоднократно ошибочно названы как «симметрия».
- 4) Рис. 53 на с. 107 – черно-белый, а пометки на нем расшифрованы как цветные. На с. 160 указано, что структуры $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ уточнены в пр. гр. $I2_1/a$, а в табл. 19 для них дается пр. гр. $I2/b$.
- 5) В тексте присутствует ряд неудачных и даже курьезных фраз: «соединения, содержащие катионы Eu^{3+} со структурами шеелита и пальмиерита» (с. 11); « Ag_2NO_3 » (с. 59); «лицевой диагонали куба» (с. 82); «октаэдрических полиэдров» (с. 191); «вследствие 3-мерного каркаса взаимного расположение ионов Eu^{3+} в структуре β -фазы» (с. 227) и др.

Однако эти и некоторые другие недостатки относятся скорее к оформлению и подаче результатов, а не к главному содержанию диссертации, и не умаляют ее высокую оценку. Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают главное содержание диссертации. Результаты представленной работы могут быть использованы в высших учебных и научно-

исследовательских учреждениях, научная деятельность которых связана с развитием химии твердого тела, кристаллографии и кристаллохимии модулированных фаз.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствующее паспорту специальности **02.00.21 – химия твердого тела**. По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа Владимира Анатольевича Морозова отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор

С.Ф. Солодовников

« 27 » мая 2016 г.

Сергей Фёдорович Солодовников, доктор химических наук,
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: solod@niic.nsc.ru.



Подпись С.Ф. Солодовникова
Завещаю _____
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"27" 05 2006 г.