

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию **В.А. Морозова**
«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

Особый интерес к молибдатам и вольфраматам с редкоземельными элементами (РЗЭ = Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), кристаллизующимися по типу шеелита CaWO_4 и пальмиерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, обусловлен перспективами их использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes, WLED), широко востребованных на мировом рынке. WLED базируются на трех компонентах, излучающих красный, зеленый и синий цвет. Интенсивности коммерческих красных люминофоров непропорционально низкие по отношению к двум другим, поэтому поиск новых кандидатов на эту роль интенсивно ведется по всему миру. Перспективными кандидатами являются Eu-содержащие вольфраматы и молибдаты со структурами на основе шеелита и пальмиерита. Интенсивность люминесценции некоторых из них в красном диапазоне в разы выше по сравнению, например, с коммерческим окисульфидным люминофором $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. На рентгенограммах шеелитоподобных кристаллов многими ранее наблюдались, но не учитывались сверхструктурные рефлексы неизвестной природы. Возможные искажения структуры кристаллов и степень их влияния на люминесценцию оставались неизученными. Владимиром Анатольевичем Морозовым впервые показано, что многие катион-дефицитные кристаллы шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов претерпевают структурные модуляции, часто несоразмерного характера, которые и проявляются на дифрактограммах как сателлитные рефлексы с дробными индексами. Причина структурных модуляций кроется в упорядочении катионов и катионных вакансий по периодическому закону с периодом, соразмерным или несоразмерным периоду базисной кристаллической решетки и предложен способ описания модуляций заселенности позиций ступенчатыми функциями-кренелями. Более того, В. А. Морозовым впервые выявлены цепочки взаимосвязей между сателлитной составляющей дифракционной картины, характером упорядочения люминесцентных центров Eu^{3+} и люминесцентными свойствами кристаллов. Избранный им подход к анализу взаимосвязи «состав – структура – свойства» позволяет не только отслеживать, но и прогнозировать структурные изменения и соответствующие изменения люминесцентных свойств в

зависимости от изменений состава, что принципиально важно для создания новых материалов с заданными свойствами.

Несоразмерно модулированные кристаллы утрачивают трансляционную периодичность атомного строения, и традиционные методы структурного анализа недостаточны для таких структур. Необходимая для полноценного анализа периодическая структура может быть восстановлена как математическая модель в пространстве $(3+d)$ измерений, где $d=1,2,3$ – размерность модуляции, т.е. число разнонаправленных модуляционных волн. Структурный анализ модулированных вольфраматов и молибдатов развивается Владимиром Анатольевичем Морозовым как особое направление на большом экспериментальном материале, полученном на порошках и монокристаллах.

Все вышесказанное убедительно свидетельствует об **актуальности темы** научного исследования, безусловной **научной новизне** и высокой **практической значимости** результатов. Хотелось бы отметить многообразие использованных методов исследования и тот факт, что основная экспериментальная часть работы выполнена **лично автором**. Начало работ по данной тематике обозначено 2003 годом. Объем работ, проделанных за период 2003-2016, можно без преувеличения назвать огромным. Простой перечень полученных поли- и монокристаллических образцов разных групп различных по составу кристаллов занял бы немало места, а количество разных методов исследования, с учетом всех модификаций, приближается к двум десяткам.

Основной текст диссертационной работы включает введение, семь глав, список цитируемой литературы из 296 наименований и список из 27 работ с лидирующим участием В.А. Морозова, в которых опубликовано основное содержание диссертационной работы. Далее следует Приложение, куда вынесены таблицы уточненных структурных параметров для каждой изученной структуры, графики и таблицы, не вошедшие в основной текст.

Во введении убедительно доказывается актуальность выбранной темы, формулируются цели и задачи работы, в компактном виде представлены обоснования научной новизны и практической значимости, кратко перечислены методы исследований. Здесь же сформулированы шесть основных положений, выносимых на защиту.

Первая глава традиционно посвящена литературному обзору, который дает достаточно полное представление о структурном многообразии, лазерных и люминесцентных свойствах простых и двойных молибдатов с общей формулой $M(A)_x B_y (MoO_4)_z$, как без катионных вакансий, так и катион-дефицитных. Из обзора еще раз с очевидностью следует актуальность обсуждаемой диссертационной работы, поскольку до исследований В.А. Морозова не было данных, полученных с учетом сверхструктурных

рефлексов, об упорядочении катионов и вакансий в катион-дефицитных фазах и об их влиянии на физико-химические свойства.

Вторая глава полностью посвящена методам получения поли- и монокристаллов и методам исследований их структуры и свойств. Наибольшими по объему и количеству информации являются в сумме три последующие главы, посвященные подробному анализу новых и ранее известных структур молибдатов и вольфраматов на основе шеелита и пальмиерита по данным рентгеновской и электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, с особенным упором на впервые изученные модулированные структуры. Одна из глав полностью посвящена полиморфным модификациям двойного молибдата $K_5Yb(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита. Шеелитоподобные молибдаты и вольфраматы определяют содержание двух других глав, будучи разделенными по составам на две группы, по признаку наличия или отсутствия вакансий в катионной подрешетке. Первую группу образуют двойные молибдаты $KR(MoO_4)_4$, $R = Nd, Sm, Eu$. Структурные модуляции заселенности в кристаллах этой группы вызваны сверхструктурным упорядочением разновалентных и разноразмерных катионов K^+ и R^{3+} . Во второй группе соединений модуляции заселенностей позиций естественным образом сочетаются с модуляцией вакансий в узлах катионной подрешетки.

Богатая и совершенно новая информация о структурных модуляциях в группах шеелита и пальмиерита могла бы сама по себе стать предметом докторской диссертации, которая послужила бы прекрасным подспорьем для будущих исследователей свойств, в том числе люминесцентных. Владимир Анатольевич Морозов, однако, не ограничился структурным анализом и представил еще одну, богатую по содержанию главу (шестую по счету), в которой изложил собственные результаты измерений и анализа люминесцентных свойств Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов с учетом выявленных структурных особенностей кристаллов. Приведем в качестве примера анализ сложной нелинейной зависимости интенсивности люминесценции перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ от числа Eu^{3+} в фазах переменного состава $Na_xEu_{(2-x)/3} \square_{(1-2x)/3} MoO_4$ на интервале $0 \leq x \leq 0.5$ (рис. 128б, ошибочно указанный на с. 231 как рис. 130). Локальные минимумы интенсивности вблизи $x=0.2$ и $x=0.286$ воспроизводятся при тех же x -значениях на рис 129 как минимумы времен жизни люминесценции, общих и внутренних квантовых выходов. Примечательно, что картины электронной дифракции двух фаз $Na_{0.286}Eu_{0.571} \square_{0.143} MoO_4$ и $Na_{0.200}Eu_{0.600} \square_{0.200} MoO_4$ (рис. 92, с.167) очень похожи. Первая (рис. 92б) является двумерно модулированной фазой, в которой два волновых вектора связаны осью 4. Вторая фаза содержит фрагменты с одномерной (рис. 92в) и предположительно двумерной (рис. 92в) модуляцией структуры. Изображение HRTEM на рис. 95 подтверждает гипотезу о существовании двумерно

модулированных фрагментов в фазе $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{□}_{0.200}\text{MoO}_4$. Автор приходит к заключению (с. 233), что минимумы на спектрах люминесценции (рис. 128, 129) соответствуют существованию структурных фрагментов с двумерной модуляцией. Автор предполагает также, что уменьшение эмиссии $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ с увеличением концентрации катионов европия объясняется не только влиянием концентрационного тушения, как принято считать, но и структурной модуляцией с появлением Eu^{3+} -димеров. Изменения распределения катионов в модулированных структурах ведут к существенным изменениям спектров потерь энергии электронов (EELS), как можно заключить из рис. 96.

Вышеприведенный пример анализа взаимосвязи «состав-структура-свойства» для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{□}_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ является лишь одним из целого ряда подобных примеров, представленных в диссертационной работе для других групп молибдатов и вольфраматов.

Седьмая, заключительная глава суммирует результаты структурных исследований, достичь которых было бы в принципе невозможно, ограничиваясь представлениями о кристаллах только как о твердых телах с трехмерной периодичностью атомного строения. Несоразмерно модулированные кристаллы, будучи трансляционно аперiodическими в 3D, являются полностью упорядоченными объектами, структуры которых получают полноценные описания с использованием суперпространственных периодических моделей. Владимир Анатольевич Морозов своими результатами демонстрирует богатые возможности $(3+d)$ -мерной кристаллографии применительно к функциональным материалам, свойства которых требуют углубленного анализа с опорой на тонкие детали атомного строения. Из формальных соображений, начало седьмой главы можно было бы переместить в литературный обзор. По моему мнению, однако, глава обретает более цельный характер в своем настоящем виде.

Столь объемная и актуальная по содержанию работа дает простор для дискуссий и не может не вызвать замечаний и вопросов. Перейдем к дискуссионной части отзыва.

1. Обозначенная на с. 12 цель работы декларирует в качестве объектов исследования молибдаты и вольфраматы со структурами типа шеелита и пальмиерита, однако литературный обзор (Глава 1) ограничен молибдатами, информация о вольфраматах (замечу, термически более стойких) отсутствует. Почему?

2. Первым из шести положений, выносимых на защиту, являются «данные по определению и уточнению структур трех полиморфных модификаций $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой пальмиерита, в том числе несоразмерно модулированной структуры β -фазы» (с. 16). Этому посвящена отдельная глава работы, хотя в той же работе изучены многие структуры, в том числе 19 новых, несоразмерно модулированных. Почему кристаллам

одного состава отдано столь явное предпочтение? Вопрос можно поставить в более общем виде: из каких соображений кристаллы отбирались по составам для анализа? Что учитывалось в первую очередь – структурная малоизученность, необычность дифракционной картины, фундаментальный или практический интерес к свойствам?

3. Эксперименты от порошков и монокристаллов в основном получены на синхротронном излучении, на длинах волн в рентгеновском диапазоне. Структура $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$, единственная из многих, изучена по данным электронной дифракции с прецессией электронного пучка и затем изучена еще раз по синхротронным данным. Судя по тексту, второй эксперимент восполнил недостаток информации по данным электронной дифракции. Хотелось бы получить более подробный комментарий, сравнивающий возможности двух методов.

4. Как отмечается на с. 95 и других, в базах данных можно найти рентгенограммы модулированных шеелитоподобных кристаллов, подобные представленным в данной работе, которые в свое время не удалось проиндексировать тройками целочисленных индексов. Теперь можно вернуться к этим рентгенограммам для индексирования четверками или пятерками индексов в идеологии (3+d)-мерной кристаллографии. В какой мере реализована такая возможность?

5. Глава 5 начинается вводным абзацем, обсуждающим исключительно замещения двухвалентных катионов A^{2+} на трехвалентные R^{3+} в структурах ABO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}; B = \text{Mo}, \text{W}$). Однако, следующий за этим абзацем раздел 5.1 посвящен фазам $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$, катион-дефицитным, в соответствии с названием главы, но полученным замещением одновалентных катионов M^+ на R^{3+} . Соединения, обсуждаемые в разделах 5.2 и 5.3, также содержат в своем составе одновалентные катионы Na^+ . Вводный абзац в строгом смысле соответствует содержанию главы начиная с раздела 5.4 и явно требует дополнений.

6. Изложение не свободно от неточностей, в основном терминологического характера. Ступенчатые функции-кренели (crenel – амбразура) названы функциями Кренеля, фактор Лорентца – фактором Лоренца (с. 181). Странно звучит «природный минерал» (какой же еще?) на с. 19, и в еще большей степени странно – «апериодичная волна» на с. 114 (подразумевается волна с периодом, несоизмеримым периоду базисной решетки). Два разных параметра: интервал существования функции-кренеля и вероятность заселенности атомной позиции иногда обозначаются одинаково абстрактно как «параметр заселенности», затрудняя понимание сути.

Еще несколько мелких замечаний. На рис. 46 представлен разностный синтез Фурье, поэтому шаг изолиний вряд ли так велик как $10 \text{ e}/\text{\AA}^3$. В табл. 10 приведены

межплоскостные, а не межатомные расстояния, как указано в подписи. Матрицу трансформации T на с. 126 следовало бы снабдить более информативным пояснением, чем «уравнение матрицы $A_P = A_I * T$ » - не вполне ясно, что же именно трансформируется. На рис. 72 обозначен вектор $0.85\mathbf{a}^* + 0.59\mathbf{b}^*$, но не $1.15\mathbf{a}^* + 0.59\mathbf{b}^*$, как указано в тексте на с. 139. Упомянутая на той же странице « $I4_1/a$ ячейка» пополняет список терминологических небрежностей, как и «сверхструктурные рефлексы, не описываемые в тетрагональной пространственной группе $I4_1/a$ » на с. 160. Симметрия дифракционной картины точечная, но не пространственная. В подписи к рис. 150 нужно пояснить, что буквой q обозначен теперь не вектор, а скаляр (модуль вектора).

Эти и подобные неточности легко редактируются и не сказываются на общей, высоко положительной оценке диссертации, представляющей собою законченное научное исследование. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По актуальности поставленных задач, объему исследований и значимости полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Владимир Анатольевич Морозов заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Ведущий научный сотрудник,
доктор физико-математических наук,

 _____ Н.Б. Болотина

«23» мая 2016 г.

Болотина Надежда Борисовна
119333 г. Москва, Ленинский проспект 59
Тел. (499)135-3110; email: nb_bolotina@mail.ru
Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Подпись Н.Б. Болотиной удостоверяю.

Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н. Алексеева О.А.



