

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Морозова Владимира Анатольевича  
«Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах  
шеелита и пальмиерита», представленной на соискание ученой степени доктора  
химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Шеелитоподобные соединения, содержащие катионы  $\text{Eu}^{3+}$ , в настоящее время рассматриваются как перспективные красные люминофоры для трехцветных WLED, способные заменить коммерчески выпускаемые красные люминофоры на основе оксисульфидов и сульфидов благодаря значительному ряду преимуществ: высокой интенсивности свечения, простоте получения и термической стабильности. Это обуславливает **актуальность** диссертационной работы **В.А. Морозова**: работа направлена на исследование несоразмерно-модулированных молибдатов и вольфраматов, содержащих катионы редкоземельных элементов и принадлежащих к структурным семействам шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ) и пальмиерита ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ).

Несомненно, **актуальность** данной работы обусловлена также возможностью использования фаз этих семейств для решения фундаментальных задач химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, и, прежде всего, выявления корреляций «состав – структура (в том числе несоразмерная модуляция) – свойства» в результате варьирования элементного состава соединения в широких пределах, благодаря чему молибдаты и вольфраматы  $A_xB_y(\text{XO}_4)_z$  являются удобными модельными объектами.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач автор использовал комплекс современных взаимодополняющих методов исследования: *методы структурного анализа* (рентгеноструктурного (по монокристалльным данным и синхротронным данным для поликристаллических образцов), электронной дифракции, дифракции электронов с прецессией электронного пучка), *методы исследований элементного состава* (рентгенофлуоресцентной спектроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), *методы просвечивающей электронной микроскопии* (сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM), микроскопии высокого разрешения (HRTEM), спектроскопии потерь энергии электронов (EELS)), люминесцентной спектроскопии и др.

Автором получены следующие важные фундаментальные результаты:

1. Впервые определены и уточнены структуры **19** соединений с пальмиерито- и шеелитоподобной структурой, из которых около 3/4 обладают несоразмерно-модулированной структурой, показано формирование (3+1)- и (3+2)-мерных несоразмерно-модулированных структур в семействах пальмиерита и шеелита и выявлены особенности упорядочения катионов / катионных вакансий в зависимости от вариаций катион-анионного состава.
2. Автору удалось выявить движущую силу структурной модуляции – упорядочение фрагментов структуры (катионы и вакансии) в структурах пальмиерита и шеелита.

3. Предложен ряд составов на основе молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита для их использования в качестве «красного» люминофора в WLED.

4. Показано, что соединения с шеелитоподобной структурой можно применять в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе можно рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.

Среди многочисленных достоинств работы необходимо особенно отметить высокую степень изученности фаз семейств пальмиерита и шеелита, а также достоверность впервые полученных новых структурных данных. Критерием новизны и корректности уникальной информации может служить, в частности, включение результатов настоящего исследования в международные базы дифракционных и структурных данных (ICSD, ICDD. PDF-2 и др.).

При прочтении автореферата возникло к автору несколько вопросов.

1. **Стр. 13, 1-й абзац.** Относительно полиморфизма  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ : как установили метастабильность  $\gamma$ -полиморфа? Часто из расплава первой кристаллизуется именно метастабильная фаза. Есть ли доказательства, что до плавления сохраняется  $\gamma$ -полиморф, а не переходит обратимо в другой полиморф за 5–20 °С до плавления. Она может быть стабильной в некотором, возможно достаточно узком, интервале температур. Это могла бы показать терморентгенография.
2. **Стр. 19.** В таблице 2 структуры всех соединений описаны в нестандартных установках, принятых для данных пространственных групп. Нельзя ли их все представить с использованием стандартных установок, выбирая при этом также сходные элементарные ячейки?
3. **Стр. 32-33.** Что автор думает о полиморфных переходах в твердых растворах  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ : являются ли полиморфы стабильными, а переходы обратимыми или какие-то из них метастабильны?
4. **Стр. 6.** «Выявлены две причины, или движущие силы, структурной модуляции: 1) упорядочение катионов в структурах пальмиерита и шеелита и 2) число и упорядочение катионных вакансий в шеелитах». Фраза представляется не очень удачной, м. б. лучше: «выявлена движущая сила структурной модуляции – упорядочение фрагментов структуры (катионы и катионные вакансии) в структурах пальмиерита и шеелита» в соответствии с представлениями классиков кристаллохимии Г.Б. Бокия, С.К. Филатова и др. Если образуются вакансии при замещении  $R^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + \text{вакансия}$ , то упорядочиваться и те и другие будут в зависимости от их наличия.
5. По-видимому, не следует называть соединения с шеелитоподобной структурой «новым классом неорганических соединений...» ни с точки зрения химической, ни кристаллохимической систематики.

**Резюме.** Рассматриваемая работа производит хорошее впечатление, материал в автореферате логично изложен, хорошо иллюстрирован; диссертация, судя по автореферату, представляет собой *законченное научное исследование*, выполненное на высоком научном уровне, содержащее оригинальные фундаментальные и практически

3. Предложен ряд составов на основе молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита для их использования в качестве «красного» люминофора в WLED.

4. Показано, что соединения с шеелитоподобной структурой можно применять в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе можно рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.

Среди многочисленных достоинств работы необходимо особенно отметить высокую степень изученности фаз семейств пальмиерита и шеелита, а также достоверность впервые полученных новых структурных данных. Критерием новизны и корректности уникальной информации может служить, в частности, включение результатов настоящего

Заведующая Лабораторией структурной химии оксидов  
ИХС РАН, д.х.н.

Р.С. Бубнова

09 июня 2016 г.

**Бубнова Римма Сергеевна**

Доктор химических наук

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

Заведующая Лабораторией структурной химии оксидов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов

им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ИХС РАН

Тел.: (812)328-87-72 Факс: (812)328-22-41

e-mail: [rimma\\_bubnova@mail.ru](mailto:rimma_bubnova@mail.ru)

**Подпись** Бубновой Р.С.  
**удостоверено**

И.о. зав. о/к



*Р.С. Бубнова*