

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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 в диссертационный совет Д501.001.51.

Развитие современной науки и техники диктует новые требования к поиску новых материалов для светодиодов (LEDs). В этой связи, соединения со структурой шеелита являются наиболее перспективными с точки зрения их коммерческого применения в качестве красного люминофора для светодиодов белого свечения (WLEDs), а упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений позволяет контролировать физические свойства и создавать новые функциональные материалы.

Для комплексного изучения влияния катионного и анионного состава на строение и физико-химические свойства Раскина М.В. выбрала катион-дефицитные соединений с шеелитоподобной структурой:  $\text{Na}_2\text{Gd}_4\text{□}(\text{MoO}_4)_7$ ,  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) и  $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ), перспективные с точки зрения их дальнейшего практического применения. Также следует отметить, что результаты данной работы имеют большое значение для развития кристаллохимии, в частности, (3+d)-мерной кристаллографии. Полученные результаты являются новыми и оригинальными.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы из 142 наименований, списка сокращений и приложений. Ее содержание изложено на 137 страницах печатного текста, включая 79 рисунков и 14 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность выполненного комплексного исследования семейства катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой, обозначены цели и задачи, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость работы, представлены сведения о личном вкладе, а также об апробации работы и основных публикациях.

**Литературный обзор** представляет собой обобщение данных по тематике диссертации. В нем приведены сведения об общем строении и характеристиках коммерческих люминофоров, описаны кристаллические структуры и способы синтеза шеелитоподобных вольфраматов и молибдатов. Особое внимание уделено физическим свойствам шеелитоподобных соединений и их связи с химическим составом.

В **Экспериментальной части** подробно описаны методы исследования шеелитоподобных соединений, которые включают в себя рентгенофазовый и

рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентную спектроскопию и локальный рентгеноспектральный анализ, HRTEM и HAADF STEM, люминесцентную и импедансную спектроскопию, метод ГВГ, а также калориметрические и дилатометрические исследования. Приведены данные по синтезу изученных в работе соединений.

Глава 4 «**Результаты и их обсуждения**» является основной, в ней приведены и проанализированы результаты, полученные различными методами исследования, она состоит из трех крупных разделов.

В разделе 4.1. «**Na<sub>2</sub>Gd<sub>4</sub>□(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>**» приведены результаты уточнения несоразмерно модулированной (3+2)D кристаллической структуры Na<sub>2</sub>Gd<sub>4</sub>□(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Установлена схема упорядочения катионов Gd<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> и катионных вакансий, которая подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Методами ДСК показано наличие фазового перехода при температуре  $T_{ф.п.} = 843 \pm 3$  К. Изучена ионная проводимость и установлена ее слабая анизотропия.

Раздел 4.2. «**CaR<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>□(MoO<sub>4</sub>)<sub>4-y</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> (R = Gd, Nd)**» посвящен результатам исследования твердого раствора при  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ . Несоразмерно модулированная (3+1)D кристаллическая структура CaEu<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> определена методом прецессии дифракции электронов и подтверждена данными HAADF-STEM. Установлено изменение характера модулированных структур и моноклинное искажение при замещении Gd на Eu и Mo на W. Детально изучены люминесцентные свойства твердых растворов и установлены закономерности влияния катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики.

В разделе 4.3. «**R<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>□(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**» приведены результаты комплексного изучения данного твердого раствора, где R = Gd, Sm и  $0 \leq x \leq 2$ . Методом ДСК установлены высокотемпературные  $\alpha \rightarrow \beta'$  ( $\beta$ ) фазовые переходы I-рода с увеличением объема элементарной ячейки. В Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> фазовый переход не обратимый, а в Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Sm<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – обратимый. Кристаллические структуры моноклинной модификации  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и ромбической  $\beta'$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> уточнены методом Ритвельда по массиву данных, полученных с использованием синхротронного излучения. Выполненные рентгенографические исследования показали изоструктурность этих соединений. При исследовании люминесцентных характеристик установлено влияние структуры и катионного состава на них, а также наличие двух механизмов возбуждения люминесценции. Показано, что соединение  $\alpha$ -Gd<sub>0.75</sub>Eu<sub>0.25</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> является наиболее оптимальным в качестве люминофора для WLEDs.

В **Выводах** коротко сформулированы основные результаты диссертационной работы.



**Автореферат** полностью отражает содержание диссертации.

По результатам диссертации опубликовано 2 статьи в престижных научных журналах. Результаты также доложены на трех международных конференциях.

**В диссертационной работе имеется ряд недочетов, перечисленных ниже.**

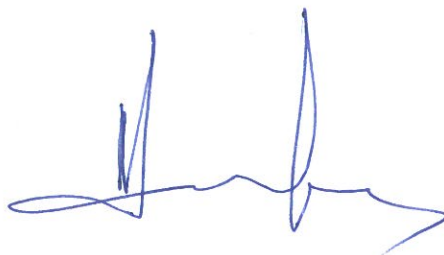
1. Защищаемые положения сформулированы недостаточно четко хорошо. Так, положения 1 и 4 следовало бы объединить, поскольку они касаются расшифровок структур.
2. В русскоязычной литературе сингония ромбическая, а не «орторомбическая».
3. Несмотря на большое количество рисунков в Литературном обзоре их явно недостаточно, так диссертант рассматривает различные способы описания шеелитоподобных соединений, при этом, никак не иллюстрируя их. В главах 2.4.3 «Гидротермальный метод» приводятся данные о давлении и ничего не сказано о температуре.
4. На стр. 22 тетрагональная антипризма  $\text{CaO}_8$  названа «кубооктаэдром».
5. Стр. 26, табл. 1. Пространственная группа названа «тип структуры», в таблице для моноклинного Tb-соединения с пр. гр.  $C2/c$  не приведены значения угла  $\gamma$ . Соединения с пр. гр.  $P2_1/c$  (Vi-фазы) в тексте не описаны, остается неясным, к какому типу они относятся.
6. На стр. 48 неправильно приведено значение длины волны  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 0.154056 \text{ \AA}$ .
7. Стр. 59, табл. 2. С чем связан такой высокий критерий  $I > 3\sigma(I)$  для наблюдаемых отражений. В секции «Уточнение» количество рефлексов указано уже после усреднения эквивалентных отражений, поэтому их правильнее назвать независимыми. Вместо «матрицы двойникования» используется непонятный термин «матрицы двух двойников».
8. Стр. 66, рис. 34. На рисунке приведена удельная теплоемкость вместо теплоемкости.
9. Стр. 67. Диссертант относит фазовый переход к I-роду типа «смещение», близкий к фазовому переходу II-рода. Логичнее было бы интерпретировать его как фазовый переход II-рода типа «порядок-беспорядок».
10. На стр. 80 непонятно, что подразумевается под «толщиной элементарной ячейки» размером  $7a \times 9b \times 1c$ .
11. Стр. 91. Температурный минимум  $T = 1201.7\text{K}$ , отмеченный в тексте, отличается от такового на рис. 57, где  $T_{\min} = 1214.8\text{K}$ .
12. Стр. 103. Исходя из формулы димера  $[\text{Gd}_2\text{O}_{14}]$  полиэдры соединены по ребрам, а не по граням, как написано в тексте.

Отмеченные недостатки не влияют на значимость полученных в диссертационной работе результатов и ее общую положительную оценку. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе Раскиной М.В., получены с применением комплекса современных методов исследования, интерпретация и выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений.

Диссертация Раскиной М.В. «Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне и содержит в себе новые оригинальные результаты, которые имеют важное научное и практическое значение в области химии твердого тела, неорганического материаловедения, кристаллохимии и неорганической химии, и отвечает паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела. По своему научному уровню, новизне полученных результатов, объему, оформлению, языку изложения диссертационная работа Раскиной М.В. полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Раскина Мария Владимировна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

**Официальный оппонент:**

Научный сотрудник  
Института кристаллографии РАН  
Кандидат геолого-минералогических наук  
Аксенов Сергей Михайлович\*



Подпись Аксенова С.М. заверяю  
И.о. ученого секретаря  
Института кристаллографии РАН  
Кандидат физико-математических наук  
Алексеева О.А.



01.12.2014 г.

\* Сведения о месте работы оппонента: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения. 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59. Тел.: 8-499-135-34-00; e-mail: aks.crys@gmail.com.