

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Раскиной Марии Владимировны**  
«Катион-дефицитные соединения со структурой шеелита и их свойства»  
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.21 – химия твердого тела

Одной из важных задач современного материаловедения является поиск эффективного красного люминофора, используемого в светодиодах, излучающих белый свет (WLED). Молибдаты и вольфраматы, содержащие катионы  $\text{Eu}^{3+}$ , рассматриваются как перспективные материалы, способные заменить коммерчески выпускаемые красные люминофоры на основе окисульфидов и сульфидов благодаря значительному ряду преимуществ: высокой интенсивностью свечения, простоте получения и термической стабильности. Тщательное изучение люминесцентных характеристик соединений с шеелитоподобной структурой в зависимости от их структуры и состава (в частности, катионного) позволит найти оптимальный состав красного люминофора и тем самым решить актуальную прикладную задачу по повышению светоотдачи WLED.

Другой фактор, обуславливающий интерес к исследованию соединений со структурой шеелита, связан с кристаллографическими особенностями данных соединений. Благодаря возможности гетеровалентного замещения катионов в структуре  $\text{ABO}_4$  в структурном типе шеелита могут образовываться катион-дефицитные соединения нестехиометрического состава ( $A:B < 1$ ), в которых возможно упорядочение катионов и катионных вакансий, что приводит, в свою очередь, к образованию дополнительного порядка в структурах. Несколько лет назад исследователи еще не уделяли должное внимание к сверхструктурным рефлексам, наблюдающимся на рентгенограммах некоторых катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой. Развитие современных методов анализа, в частности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, а также применение аппарата 3+D мерной кристаллографии позволяет корректно индцировать данные рефлекссы и описывать структуры на более глубоком уровне, что, несомненно, представляет большой интерес с точки зрения фундаментальной науки.

Диссертационная работа **Раскиной М.В.** посвящена исследованию катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой: выявлению влияния катионного и анионного состава на их свойства, а также определению их структур. Для решения поставленных задач **Раскина М.В.** использует большое количество современных методов

исследования: дифракционные методы (рентгеновской дифракции с монокристалльных и поликристаллических образцов, электронная дифракция), методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, локальный рентгеноспектральный анализ, метод дифракции электронов с прецессией электронного пучка, люминесцентную спектроскопию, импедансную спектроскопию, метод генерации второй оптической гармоники, дифференциальную сканирующую калориметрию и многие др.

Совместное использование этих методов позволило **Раскиной М.В.:**

- 1) исследовать особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в шеелитоподобной структуре катион-дефицитного соединения  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  и изучить его проводящие характеристики вдоль различных направлений в кристалле;
- 2) исследовать образование катион-дефицитных твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$ ) с шеелитоподобной структурой;
- 3) расшифровать несоразмерно-модулированную структуру  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  с применением  $(3+n)\text{D}$  формализма и изучить влияние катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики;
- 4) исследовать условия образования твердых растворов  $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях и изучить влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.

Также следует отметить, что в своей работе **Раскина М.В.** исследовала не только образцы, полученные твердофазным методом, но также и монокристалл, выращенный методом Чохральского, т.е. освоила специфическую аппаратуру по получению монокристалла из расплава.

Каких-либо противоречий или ошибок в тексте автореферата не обнаружено, судя по автореферату, работа выполнена на очень высоком экспериментальном уровне. Единственное замечание, которое следует отметить, заключается в том, что при постановке цели диссертационной работы, направленной во многом по сути на поиск эффективного красного люминофора, диссертанту следовало бы сравнить спектры люминесценции полученных красных люминофоров, отвечающих оптимальным составам, с коммерчески выпускаемыми люминофорами.

Однако, высказанное замечание не снижает научной и практической ценности работы. По объему выполненного эксперимента, его актуальности, уровню их обсуждения, по научной и научно-прикладной значимости результатов, их новизне и достоверности работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и

установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ (от 24.09.2013 г. № 842), ее автор **Раскина Мария Владимировна** заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Вед. научн. сотр. ИФТТ РАН  
Доктор химических наук

 Кедров В.В.

Подпись В.В.Кедрова удостоверяю  
Ученый секретарь ИФТТ РАН  
Доктор физ.-мат. наук



Абросимова Г.Е.

2 декабря 2011