

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу В.А. Морозова
*«СТРУКТУРНЫЕ МОДУЛЯЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНИСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА В ГРУППАХ ШЕЕЛИТА И ПАЛЬМИЕРИТА»,*

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Диссертационная работа В.А. Морозова посвящена изучению сложнооксидных систем. Задача, сформулированная в диссертации, относится к области исследований, лежащих на стыке химии и физики твердого тела, физической химии и материаловедения. Её **актуальность** определяется тем, что в последние годы одной из фундаментальных проблем стала проблема создания материалов с комбинированными свойствами. В этом отношении многочисленное семейство соединений молибдена и вольфрама со структурой типа шеелита и пальмиерита является перспективным. Это семейство материалов представляет собой многокомпонентную систему, поэтому существует возможность целенаправленного регулирования свойств его представителей путем варьирования в широком интервале их составов, изменяя присущие им физико-химические, электрофизические и оптические характеристики, благодаря которым они находят применение в современной технике. Кроме того эти материалы являются удобными модельными объектами для решения фундаментальных задач химии твёрдого тела, кристаллохимии и материаловедения. Для интерпретации свойств и дальнейшего дизайна новых функциональных материалов крайне важны систематические прецизионные структурные исследования, позволяющие изучать довольно тонкие эффекты и процессы, происходящие в твердых телах такие как: особенности распределения электронной плотности в кристаллах, специфика определенных химических связей, степень заселенности атомных позиций, наличие вакансий, характер упорядочения и др.

Работа В.А. Морозова представляет собой обобщение большого, хорошо известного специалистам, цикла исследований, проводимых в течение ряда

последних лет на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Объектами исследования диссертанта выбраны модулированные кристаллы. Следует отметить, что задача, сформулированная в диссертации, относится к совершенно новой области исследований в современной кристаллографии. Ее **актуальность** определяется ещё и тем, что несоразмерно и соразмерно модулированные кристаллы встречаются в широком диапазоне кристаллических веществ: минералах, биологически активных кристаллах, высокотемпературных и органических сверхпроводниках, ионных проводниках, фазах высокого давления химических элементов и др. Выяснение природы модуляций важно для химии и физики твердого тела, оно вносит существенный вклад в общую проблему «состав – структура – свойства» кристаллов.

Цель работы четко сформулирована автором и заключалась в проведении структурных исследований ряда несоразмерных модулированных кристаллов, установлении характера, причины и атомного механизма структурных модуляций, выработке целостного представления о структурном анализе модулированных кристаллов. Это потребовало использования специальных методов рентгеноструктурного анализа с выходом в n-мерное пространство – что само по себе «пугает» «традиционных» кристаллографов, если еще учесть отсутствие соответствующих полных методических руководств. Все вышесказанное убедительно свидетельствует об **актуальности темы** научного исследования, безусловной **научной новизне** и высокой **практической значимости** результатов.

Основной текст диссертационной работы 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 из 296 наименований и 27 работ с лидирующим участием В.А. Морозова, в которых опубликовано основное содержание диссертационной работы, и Приложения. Приложение содержит таблицы уточненных

структурных параметров для каждой изученной структуры, рисунки и таблицы, не вошедшие в основной текст. Диссертация аккуратно и красиво оформлена, хотя и не лишена отдельных опечаток и не совсем удачных выражений. Автореферат оформлен аккуратно и достаточно полно, адекватно и лаконично отражает содержание диссертации. Сделанные по результатам работы выводы соответствуют защищаемым положениям.

Во **введении** убедительно сформулирована **актуальность** выбранной темы диссертационной работы Морозова В.А., приведены цели и задачи работы, а также компактно представлены обоснования **научной новизны** и **практической значимости**. Во введении также сформулированы шесть основных положений, выносимых на защиту.

В **литературном обзоре** показано, что исследования автора были начаты не «с белого листа». Но, несмотря на большое количество примеров успешных определений структур молибдатов и вольфраматов, до сих пор практически отсутствуют работы, посвященные систематическому исследованию закономерных связей «состав - структура - свойства». Установление таких связей открывает пути к целенаправленному изменению свойств этих материалов методом изоморфных замещений. Поэтому диссертация В.А. Морозова, в которой впервые проведены **систематические** исследования строения кристаллов молибдатов и вольфраматов крайне важна и своевременна. Кроме того, во второй части литературного обзора обобщены данные по влиянию катионного и анионного состава на оптические свойства соединений: лазерные и люминесцентные свойства. Раздел заканчивается квалифицированными критическими выводами, сделанными на основании анализа приведенных в литературе данных по строению и свойствам соединений со структурами пальмиерита и шеелита.

Экспериментальная часть представляет комплексное исследование, включающее два части: 1) получение образцов и описания экспериментальных методик (гл. 2), 2) результатов исследований полученных образцов (гл. 3–6). Первая часть не менее важна, хотя автор и не делает особого акцента на ней.

Самим автором методом твёрдофазного синтеза и выращиванием кристаллов методом Чохральского получен ряд двойных молибдатов и вольфраматов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов, принадлежащих к структурным типам шеелита и пальмиерита. Вторая оригинальная экспериментальная часть работы включает результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований.

Несомненным, заслуживающим специального внимания, достоинством работы В.А. Морозова является использование в его работе большого арсенала физических и физико-химических методов исследования веществ в твердом состоянии: рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ (по монокристалльным данным и синхротронным данным для поликристаллов), рентгенофлуорисцентная спектроскопия, рентгеноспектральный анализ, оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, методы просвечивающей электронной микроскопии, микроскопия высокого разрешения, электронная дифракция, люминисцентная спектроскопия и др. Это характеризует В.А. Морозова как экстра-класса экспериментатора.

Наибольшими по объему и количеству информации являются в сумме три последующие главы (гл. 3–5), 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. Следует подчеркнуть, что изученные в работе модулированные кристаллы относятся к чрезвычайно сложным объектам исследования с точки зрения кристаллографии и кристаллохимии. И не существует универсальных схем для понимания механизмов аperiodического упорядочения.

В третьей главе приведены результаты исследования строения трех полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$ со структурами искаженного пальмиерита ($K_2Pb(SO_4)_2$). Показано влияние условий получения на структуру полиморфных модификаций, причем впервые, на примере β - $K_5Yb(MoO_4)_4$, установить в данном структурном семействе образование фаз с аperiodическим

характером структуры. Позднее, использование данных о структуре β - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ и последовательность распределение в ней K и Yb позволило другим авторам не только сгенерировать семейство модулированных фаз $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$, как это отмечено в гл. 7, но и показать, что распределение K и Yb в структуре является специфичным для каждого члена семейства.

Важность и эффективность привлечения для уточнения их структуры $(3+n)$ -мерного подхода наглядно продемонстрировано в диссертации на примере кристаллов $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ (гл. 4.1). Уточнение усреднённой структуры дало $R=22\%$, в то время как уточнение модулированной структуры с учетом сателлитов 1-3 порядка привело к хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей ($R=3.59\%$, Таблица 8). Проведенные рентгеноструктурные исследования позволили автору выявить особенности распределения катионов в структурах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu}$) (гл. 4).

Самая большая часть диссертации Морозова В.А. (гл. 5) посвящена исследованию строения катион-дефицитных фаз со структурой шеелита. Проведенные исследования позволили автору впервые не только обнаружить, но и расшифровать $(3 + 1)$ - и $(3 + 2)$ -мерные несоразмерно-модулированные структуры катион-дефицитных шеелитоподобных молибдатов. Определение строения катион-дефицитных фаз со структурой шеелита позволило автору утверждать, что причиной структурной модуляции является образование и упорядочение катионных вакансий в A -подрешетке шеелита. Проведенные исследования позволили установить все тонкие детали структуры изученных кристаллов и показали, как они соотносятся с их люминесцентными свойствами (гл. 6).

Приведенные в главе 6 результаты исследования люминесцентных свойств Eu^{3+} -содержащих молибдатов показали их сложную зависимость как от концентрации катионов Eu^{3+} , так и строения изученных фаз, приводящего к разному характеру распределения люминесцентных центров Eu^{3+} , выявленному в гл. 4-5. Полученные данные позволили определить оптимальные люминесцентные составы, а также выяснить перспективность использования

шеелитоподобных материалов в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры или термографических люминофоров, на примере $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$

Заключительная глава (гл. 7) обобщает результаты структурных исследований, полученные автором при использовании $(3+n)$ -мерного формализма, которые невозможно было бы получить, основываясь только на представлениях классической 3-мерной кристаллографии. Автор продемонстрировал уникальные возможности $(3+n)$ -мерной кристаллографии применительно к оптически активным функциональным материалам.

Научная новизна диссертационной работы Морозова В.А. обусловлена тем, что впервые получены детальные данные о структурах 19 молибдатов (вольфраматов) семейств пальмиерита и шеелита, из которых 15 являются аперiodическими или несоразмерно модулированными. Впервые автором выявлены особенности упорядочения катионов и/или катионных вакансий, приводящие к структурным модуляциям в указанных выше структурных семействах, установлены зависимости характера структурных модуляций от природы РЗЭ, степени замещения и дефектности структуры. Сделано предположение о влиянии отдельных структурных фрагментов на люминесцентные свойства шеелитоподобных соединений.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что полученные в работе рентгенографические данные по 25 молибдатам и вольфраматам включены в базу данных ICDD PDF-2 и найдут применение при изучении фазовых равновесий в сложнооксидных системах. Кристаллографические данные для 19 структур включены в Базу Данных Структур неорганических Кристаллов (ICSD). Методика систематического уточнения структуры $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ уже приведена в качестве образца в руководстве по уточнению структур аперiodических кристаллов в международных программах JANA2000 и JANA2006. Всё это, несомненно, служит одним из основных критериев достоверности работы.

К **практической значимости** работы также следует отнести то, что показана перспективность использования ряда изученных в работе Eu^{3+} -

содержащих соединений в качестве красных люминофоров для WLED и термографических люминофоров. Работа представляет законченное исследование, результаты которого важны для понимания физических свойств большого семейства материалов и целенаправленного модифицирования этих свойств. Материалы диссертации могут также использоваться в ряде учебных курсах, посвященных как вопросам и проблемам кристаллохимии и химии твердого тела, так и касающихся проблемам материаловедения.

Эффективность использованного автором $(3+n)$ -мерного подхода блестяще проиллюстрирована в многочисленных оригинальных определениях структур, которые составляют базу кристаллохимической части диссертации. Фактически в экспериментальной части заложен огромный «скрытый» объем работы, который только частично проявился при получении структурных данных для конкретных исследованных соединений. Создана основа для структурных данных по семействам шеелита и пальмиерита, которая может быть использована при интерпретации физических свойств, а также при разработке физико-химических основ получения материалов с заданными свойствами.

Результаты и выводы диссертации могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях и учебных курсах МГУ им. М.В. Ломоносова, Уральского федерального, Сибирского федерального, Санкт-Петербургского государственного и других университетов, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ИХТТМ СО РАН, ИХТТ УрО РАН и др.

Приятно отметить, что все содержание диссертационной работы В.А. Морозова свидетельствует о том, как органично и гармонично вписался комплексный подход автора с использованием разнообразных экспериментальных методов к исследованию сложных функциональных материалов.

В. А. Морозов проявил себя как высококвалифицированный профессионал в области химии твёрдого тела, дифракционных методов

исследования вещества, имеющий прекрасную теоретическую подготовку и широкий кругозор по неорганической кристаллохимии. Установленные в работе оригинальные кристаллохимические закономерности в строении неорганических соединений получены автором на основе принципов $(3+n)$ -мерной кристаллографии и с использованием целого комплекса физико-химических экспериментальных методов.

Имеются несколько замечаний, которые в основном относятся к оформлению диссертации:

- **Сводная** таблица с основными кристаллографическими данными, параметрами эксперимента и уточнения для всех изученных материалов была бы вполне уместна в тексте.
- Не удачный термин «реальная структура», который принято использовать когда речь идёт о таких свойствах кристаллов как дефекты, дислокации и пр., а не об атомной структуре.
- В тексте следовало бы дать объяснение: почему экспериментальные данные для структуры $\text{KSm}(\text{MoO}_4)$ получены в малом интервале углов 2θ (до 41°)- таблица 11, тогда как для изоструктурного молибдата $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ – таблица 8, этот интервал составляет 7- 120° .
- В таблице П5 (стр. 304) значения заселённостей корректнее было бы приводить с тремя цифрами после запятой.

Однако эти замечания не существенны и не затрагивают основное содержание диссертации и не умаляют ее высокую оценку.

В целом диссертация В.А. Морозова является оригинальной по сформулированной цели и фундаментальной по полученным результатам, которые были изложены в научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, а также проиллюстрированы в многочисленных докладах на Российских и Международных конференциях.

Диссертационная работа В.А. Морозова представляет собой целенаправленное, логически законченное научное исследование, выполненное на высоком современном научном уровне, являющееся

