

ОТЗЫВ

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 твёрдого тела

Оксидные молибден- и вольфрамсодержащие соединения уже достаточно продолжительное время вызывают интерес благодаря не только наличию у них всевозможных интересных свойств (электрических и оптических, пьезо-, сегнетоэлектрических, сцинтилляционных, ферроэлектрических и ферромагнитных), но и возможностью «варьирования элементного и количественного составов, что делает их удобными модельными объектами для решения принципиальных задач химии твёрдого тела, кристаллохимии и материаловедения, для выявления взаимосвязи состав-структура-свойства». Обоснование соискателем актуальности темы и выбора объекта изучения представляется логичным и убедительным. В цель работы включены вопросы выявления влияния катионного и анионного составов молибдатов и вольфраматов на их строение и физико-химические свойства, определения структуры выявленных соединений, распределения катионов и анионов по позициям структуры, с использованием подходов (3+n)-мерной кристаллографии при определении «реальной» структуры. Диссертант справедливо отмечает, что «Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором контроля свойств данных соединений и позволяет создавать новые функциональные материалы». В процессе исследования ряда двойных молибдатов и вольфраматов РЗЭ, щелочных и щелочноземельных элементов со структурами типа шеелита и пальмиерита, Морозовым В.А. разрабатываются различные варианты синтеза полифункциональных материалов и создаются предпосылки создания принципиально новых материалов с заданными свойствами. Это и есть актуальные проблемы материаловедения, требующие современного комплексного подхода, и соискатель в своей работе постоянно демонстрирует своё оригинальное видение каждой очередной проблемы, путей и комплексных способов (методов) решения в сочетании с отличным владением темы (материала) изучаемых объектов. В работе использован широкий набор современных методов эксперимента и исследования продуктов – получение фаз методом твердофазных реакций, спонтанной кристаллизацией и методом Чохральского, методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, методы просвечивающей электронной микроскопии, микроскопии высокого разрешения, электронной дифракции, спектроскопии потерь энергии электронов, метод дифракции электронов с прецессией электронного пучка, люминесцентной спектроскопии, ДСК, ГВГ и др. Это обеспечило получение результатов, обладающих принципиальной новизной. И хотя в конкретных задачах диссертации планировалось: 1) определить особенности упорядочения катионов в двойных молибдатах со структурой шеелита, влияния условий получения полиморфных модификаций $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ и характера упорядочения катионов К и Еu в их структурах на люминесцентные свойства; 2) выявить особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в катион-дефицитных фазах с шеелитоподобной

структурой, влияния катионного и анионного составов на люминесцентные характеристики, корреляции параметров, характеризующих люминесценцию Eu^{3+} , с отдельными структурными элементами; 3) выявить особенности упорядочения катионов в пальмиеритоподобных структурах полиморфных модификаций $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой пальмиерита; - диссертантом были проведены более широкие и весомые исследования, компактно представленные в научной новизне и практической значимости автореферата диссертации соискателя.

В защищаемых положениях автор изложил подробный план основных своих научных достижений, на которые он хотел бы акцентировать наше внимание, и которые, конечно же, впечатляют большим объемом выполненной работы. Видно, что классический подход в исследованиях объектов автор успешно сочетает с принципиально новыми решениями проблем. Так, при определении и уточнении структур полиморфных модификаций $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ рассматривается также несоразмерно модулированная структура β -фазы, выявлена роль второй координационной сферы для катионов K^+ и Y^{3+} в образовании несоразмерно-модулированных пальмиеритоподобных структур. В результате определения несоразмерно модулированных структур двойных молибдатов $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) были выявлены особенности распределения катионов K^+ и R^{3+} в структурах и определены влияния условий их получения, типов структуры и упорядочения катионов K^+ и Eu^{3+} в полиморфных модификациях на их люминесцентные характеристики. Фактически, выявлены механизмы влияния катионного и анионного составов на свойства, в том числе, на люминесцентные.

Диссертантом было показано, что интенсивность люминесценции Eu -содержащих фаз с шеелитоподобной структурой в области перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ катиона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 616$ нм) зависит от их катионного и анионного составов, что указывает на перспективность применения данных соединений в качестве красных люминофоров. На основе полученных результатов Морозовым В.А. высказано обоснованное предположение, что материалы на основе шеелитов могут представлять интерес в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры и потенциальных термолюминофоров.

Важным вкладом в исследование соединений на основе молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита и пальмиерита является установление взаимосвязи «состав-структура-свойства» с помощью эффективного подхода – развития и применения метода $(3+n)$ -мерного формализма и $(3+n)$ -мерной кристаллографии при определении структуры материалов.

При изучении строения полиморфных модификаций двойного молибдата $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ и особенностей распределения катионов в их структурах, соискателем проделана существенная работа по определению и уточнению их структур и сделан важный вывод, что $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ – первый представитель обширного семейства несоразмерно-модулированных пальмиеритоподобных соединений.

Результаты исследований двойных молибдатов $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) со структурой шеелита, структур их полиморфных модификаций и особенностей распределения катионов K^+ и R^{3+} в шеелитах стехиометрического состава, показали, что причиной структурной модуляции является упорядочение катионов K^+ и R^{3+} , фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ является необратимым независимо от условий охлаждения. Упорядочение катионов в α -фазе приводит к образованию двумерной

сетки из европиевых шестичленных колец, а в β -фазе также встречаются кольца, но фрагментарно.

При изучении катион-дефицитных фаз со структурой шеелита Морозовым В.А. было замечено, что «структуры α - $Gd_2(MoO_4)_3$ и β' - $Eu_2(MoO_4)_3$ мало отличаются от аналогичных модификаций молибдатов других РЗЭ, известных в литературе. Замещение Ca^{2+} на катионы Gd^{3+} в структуре $CaMoO_4$ приводит к образованию катион-дефицитного соединения α - $Gd_2\Box(MoO_4)_3$ со структурой искажённого шеелита, в котором 1/3 катионных позиций вакантны. Образующиеся катионные вакансии упорядочены вдоль направления $[110]$ в шеелитной субъячейке...» Проведённое уточнение структуры позволило провести корректирование структурных данных, что и было приведено автором в Таблице 6. Результаты уточнения структур α - $Gd_2(MoO_4)_3$ и β' - $Eu_2(MoO_4)_3$. «При фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta'$ происходит изменение координационного полиэдра от RO_8 к RO_7 , и в структуре β' -фазы имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов $R(R1$ и $R2)$ и три позиции атомов Mo ($Mo1, Mo2, Mo3$)». Поэтому, и автор справедливо на это указывает, «формулу ромбической нешеелитоподобной β' -модификации корректней записывать как катион-дефицитную β' - $R_2\Box_2(MoO_4)_3$, поскольку в её структуре также образуются полости $\Box 1$ и $\Box 2$ ».

Большой объём работы Морозова В.А. посвящён люминесцентным свойствам Eu -содержащих соединений, вследствие чего были получены интересные результаты, компактно представленные в автореферате диссертации. Например, были выявлены влияния: катионного состава и структуры на люминесцентные свойства рассматриваемых твёрдых растворов, концентрации Eu^{3+} на интенсивность перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ для $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R=Gd, Sm$) (увеличение концентрации приводит к увеличению интенсивности люминесценции). Определён оптимальный состав среди твёрдых растворов $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R=Gd, Sm, 0 \leq x \leq 2$) для использования его в качестве «красного» люминофора в WLED – $Gd_{1.50}Eu_{0.50}(MoO_4)_3$.

В работе решены конкретные научные и технические задачи: выявления влияния катионного и анионного составов молибдатов и вольфраматов со структурами шеелита и пальмиерита на их строение и физико-химические свойства; определения реальной структуры полученных соединений и распределения катионов и анионов по позициям структуры; развития метода $(3+n)$ -мерного формализма с применением подходов $(3+n)$ -мерной кристаллографии при определении реальной структуры. Структурная характеристика изучаемых соединений, проведённый подробнейший анализ объектов исследования, изучение модификаций шеелитов-пальмиеритов, катионно-дефицитных фаз со структурой шеелита и изучение люминесцентных свойств Eu -содержащих соединений – основные, связанные друг с другом, вытекающие последовательно один из другого, этапы законченного научного исследования с рекомендациями практического применения.

Представленная работа своевременна в свете тенденций поиска новых полифункциональных материалов и выполнена с использованием современного высокоточного оборудования; это гарантия высокой востребованности результатов работы как в теоретическом, так и в прикладном плане.

Основные результаты диссертации опубликованы в 27 работах, в том числе, в 16 центральных журналах из списка ВАК по специальности диссертации. Личный

вклад соискателя в исследования подтверждается как участием в публикациях, так и докладами на научных конференциях и совещаниях.

Подводя итоги, следует отметить, что диссертационная работа Морозова Владимира Анатольевича удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, представляет собой завершённое исследование, с чётко поставленными целями и, несомненно, достоверными результатами и выводами. Автор работы, Морозов Владимир Анатольевич, достоин присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - «химия твёрдого тела».

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Байкальского института
природопользования СО РАН

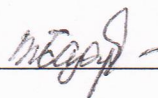


Б.Г. Базаров

26.05.2016 г., г. Улан-Удэ

Базаров Баир Гармаевич,
доктор физико-математических наук, 01.04.07 – физика конденсированного состояния, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433380, e-mail: info@binm.bscnet.ru

доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Байкальского института
Природопользования СО РАН



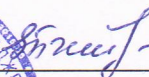
Ж.Г. Базарова

26.05.2016 г., г. Улан-Удэ

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, 02.00.01 – неорганическая химия, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433380, e-mail: info@binm.bscnet.ru

Подписи Б.Г. Базарова и Ж.Г. Базаровой заверяю:

Учёный секретарь ФГБУН Байкальский
институт природопользования СО РАН

Е.Ц. Пинтаева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433676, e-mail: info@binm.bscnet.ru