

ОТЗЫВ

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

Диссертация Морозова В.А. посвящена структурной характеристике молибдатов и вольфраматов семейства шеелита и пальмиерита, включающей определение их «реальной» структуры и распределения ионов по позициям, а также обнаружению взаимосвязей состав-структура-люминесцентные свойства. Работа выполнена с привлечением огромного числа методик, что вызывает восхищение: порошковые (в том числе синхротронные) и монокристалльные рентгенодифракционные методики, рентгенфлуоресцентной спектроскопии, методики локального рентгеноспектрального анализа, просвечивающей электронной спектроскопии, электронной дифракции, микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов с прецессией электронного пучка, люминесцентной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, методики генерации второй гармоники, спектроскопии потерь энергии электронов и др. Качество полученных образцов не вызывает сомнений, и все эксперименты выполнены на высочайшем уровне.

Несомненным достоинством работы является поиск несоразмерно модулированных структур, что встречается в литературе не так часто, так как это требует больших усилий, а также специальных знаний и навыков. А генерация «реальных» структур из полученных данных встречается еще реже, но именно она позволила автору обнаружить особенности в упорядочении катионов, стремящихся формировать колонки из блоков. При этом существует аperiodичное чередование как одиночных/сдвоенных, так и сдвоенных/строенных блоков, что является причиной возникновения несоразмерности.

Особое внимание заслуживает обнаруженный в кристаллах $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ фазовый переход по концентрации y (Mo/W) от тетрагональной фазы с (3+2)-мерной модуляцией $I4_1/a(\alpha\beta)00(-\beta\alpha)00$ в моноклинную с (3+1)-мерной модуляцией $I2/b(\alpha\beta)0$. Причем установлено, что изменение концентрации по x (Gd/Eu) не приводит к фазовым переходам. Получение таких интересных результатов стало возможным, благодаря тщательному и систематическому исследованию кристалла, с использованием всех доступных экспериментальных методик, что положительно характеризует Владимира Анатольевича как учёного.

В качестве замечаний, не умаляющих научной и практической значимости работы, можно отметить следующее:

1) на стр. 27 автореферата написано, что «...на синхротронных рентгенограммах $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}[\]_{1/7}\text{MoO}_4$ не наблюдалось дополнительных сверхструктурных рефлексов, не описываемых в пространственной группе $I4_1/a$ ». Однако, на изображении электронной дифракции (рисунок 15 б) показаны дополнительные рефлексы, и в тексте на стр. 28 написано «...структура $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\text{MoO}_4$ так же как и структура $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, является (3+2)D несоразмерно модулированной». Необходимо отметить, модулированная структура обязана давать сверхструктурные рефлексы, но синхротронные рентгенограммы их не показали. Такие несоответствия требуют дополнительных объяснений;

2) в таблице 3 автореферата представлены параметры моноклинной ячейки ($I2/b(\alpha\beta)0$) $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}[\]_{1/4}\text{MoO}_4$: $a = 5.30131(4) \text{ \AA}$, $b = 5.30131 \text{ \AA}$, $c = 11.74072(11) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.00^\circ$. Во-первых, параметры b и γ даны без стандартных отклонений, во-вторых, параметр a в точности равен параметру b , а угол моноклинности равен 90° . Эти данные дают основание считать, что ячейка

тетрагональная. В таких случаях желательно проверить и показать наличие расщеплений или уширений основных рефлексов на порошковых рентгенограммах. Если же их нет, то это говорит в пользу тетрагональной симметрии. Желательно так же провести анализ наличия или отсутствия дополнительных элементов симметрии в структуре, например, при помощи программы PLATON или на сайте <http://checkcif.iucr.org/>. Для этого, конечно, требуется «усредненная структура» без несоразмерной модуляции, которую можно получить, уточнив модель без учета сверхструктурных рефлексов. На данный момент необходимо считать, что структура $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}[\]_{1/4}\text{MoO}_4$ тетрагональная с симметрией $I4_1/a$ или $I-4$ с соответствующей модуляцией;

3) в тексте автореферата встречаются досадные опечатки:



- стр. 14 автореферата, таблица 1, « $X2/m$ » надо заменить на « $C2/m$ »,
- стр. 23, таблица 3, « $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}[\]_{1/4}\text{MoO}_4$ » должно быть « $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}[\]_{1/4}\text{MoO}_4$ »,
- стр. 36, подпись к рисунку 26, « β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (a) and Mo_3O_4 » должно быть « β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (a) и Mo_3O_4 », а так же « $[\]_1$ and $[\]_2$ » должно быть « $[\]_1$ и $[\]_2$ »,
- стр. 42, « $S_{\text{отн.}}$ » должно быть « $S_{\text{отн.}}$ ».

Научная и практическая значимость проведенных исследований не вызывает сомнений. Результаты диссертационной работы опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых журналах и представлены на конференциях. Считаем, что диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Морозов Владимир Анатольевич, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Старший научный сотрудник
лаборатории Кристаллофизики
ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского,
кандидат физ.-мат. наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного
состояния
г. Красноярск, Академгородок д.50, стр. 38
тел.8-950-437-17-72,
E-mail: msmolokeev@gmail.com

Согласен на обработку моих персональных данных.

Молокеев Максим Сергеевич


Подпись заверяю
участник секции
к.ф.-м.н.  Денисов С.В.

Профессор базовой кафедры физики
твёрдого тела и нанотехнологий
Сибирского федерального университета
док.физ.-мат.наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного
состояния,
г.Красноярск пр.Свободный 79,
тел.8-913-532-03-53,
E-mail: smisyul@sfu-kras.ru

Согласен на обработку моих персональных данных

Мисюль Сергей Валентинович



ФГАОУ ВО СФУ
Подпись С. В. Мисюль заверяю
Начальник общего отдела Денисов С.В.
« 05 » 04 2016 г.

05 апреля 2016 г.