

ОТЗЫВ

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

Молибдаты и вольфраматы со структурой шеелита с люминесцентными элементами интересны как люминофоры для светодиодов. Актуальной задачей является поиск эффективного «красного» люминофора, для чего были выполнены исследования различных по составам катион-дефицитных шеелитов. Полученные в работе кристаллы оказались весьма сложными для исследования, а именно несоразмерно модулированными. Основными методами были рентгеновская (включая синхротронное излучение) и электронная дифракция порошков и монокристаллов, электронная микроскопия высокого разрешения, а также люминесцентная спектроскопия.

К недостаткам работы нужно отнести не показанные на рис. 2 и 7 выбранные ячейки, в которых считались усредненные структуры как Na,Gd-молибдата, так и Ca,Eu-вольфрамата. Для первого соединения сделан вывод об упорядочении вакансий, однако его характер совершенно неясен из рис.2. В соответствии с дифракционной симметрией кристалла вектора q_1 и q_2 являются связанными, однако специфика расчетов модулированных структур для тетрагональных кристаллов, как выяснилось из обсуждения, применяет данное описание, что следовало пояснить в тексте. График удельной теплоемкости (не теплоемкости), данный на рис.3, демонстрирует характер превращения по типу λ -аномалии, что является признаком фазового перехода II, а не I рода, как указано в автореферате. Таблица 1 содержит не результаты определения структуры, а лишь рентгенографические характеристики, и в автореферате нет факторов расходимости и иных структурных результатов для обоих кристаллов, хотя эти результаты входят в защищаемые положения. Упоминание синхротронных экспериментов и сделанных на их основе выводов в [12] следовало связать с полученными в работе результатами, поскольку диссертантка не являлась автором этой работы. В обсуждении результатов по твердым растворам следовало привести хотя бы некоторые цифры, подтверждающие описываемые закономерности. «Орторомбическая» сингония – неверный перевод с английского, также как и «...модель... осталась содержать в себе...».

К положительным сторонам работы, представленной в автореферате, следует отнести конкретное разнообразие составов кристаллов, определение структур сложных несоразмерных фаз и полученные характеристики свойств. Успешно применение метода электронной дифракции и

