

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт химии

твердого тела УрО РАН

член-корр. РАН Кожевников В.Л.



«19» мая 2016 г.

ОТЗЫВ

**ведущей организации Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела
УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)**

на диссертационную работу МОРОЗОВА ВЛАДИМИРА АНАТОЛЬЕВИЧА «Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмиерита», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Актуальность темы.

Создание материалов с заданными свойствами и управление этими свойствами являются одними из важнейших целей современного материаловедения. Особый интерес академической и прикладной науки вызывают твердотельные функциональные материалы. К веществам, являющимся основой для получения таких материалов, можно отнести сложнооксидные соединения молибдена и вольфрама, которые благодаря возможности варьирования их составов, физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне находят применение в современной технике. Так, большое число работ посвящено изучению сложных оксидов молибдена и вольфрама с общей формулой

$A_xB_y(XO_4)_z$ со структурами шеелита ($CaWO_4$) и пальмиерита ($K_2Pb(SO_4)_2$). Среди соединений указанных структурных типов найдены лазерные материалы, люминофоры, пьезо- и сегнетоэлектрики. Кроме практического использования, значительные возможности варьирования элементного и количественного составов (отношения $x:y:z$) делают молибдаты и вольфраматы $A_xB_y(XO_4)_z$ удобными модельными объектами для решения принципиальных задач химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, и, прежде всего, выявления взаимосвязи состав-структура-свойства. Другим фактором, определяющим актуальность данной работы, являются кристаллографические особенности строения соединений со структурой шеелита и пальмиерита, делающие их перспективными материалами для использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения. Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором контроля свойств данных соединений и позволяет создавать новые функциональные материалы на их основе. С учетом вышесказанного тематика диссертационной работы В.А. Морозова, является, несомненно, актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

Структура работы и основные результаты.

Диссертация состоит из *введения, обзора литературы, описания экспериментальных методик, результатов и их обсуждения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы*. Работа изложена на 343 страницах печатного текста, содержит 152 рисунка и 31 таблицу, а также 296 наименований цитируемой литературы. Работа прекрасно методологически построена, четко изложены литературные данные, использующиеся в работе методы исследований и полученные результаты.

Во *Введении* четко и логично обосновывается актуальность работы, формулируются ее основные цели и конкретные задачи исследований. Там же выделена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Эта часть заканчивается положениями, выносимыми на защиту, и описанием личного вклада автора.

В *Главе 1* приводится обзор литературы, состоящий из двух частей и заключения. В *Литературном обзоре* проведен краткий, но информативный аналитический обзор литературных данных. Первая часть литературного обзора посвящена описанию строения шеелита (CaWO_4) и пальмиерита ($\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$), рассмотрено фазообразование в системах $M_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Li, Na, Ag, K; } R = \text{PЗЭ}$), особенностям строения двойных молибдатов однозарядных катионов и катионов РЗЭ со структурами шеелита и пальмиерита. Особое внимание автор уделил катион-дефицитным шеелитоподобным молибдатам $(A',A'')_x[(B',B'')\text{O}_4]_y$, и детально приведено описание структур $R_2(\text{MoO}_4)_3$, как относящихся к шеелитоподобным, так и отличных от них. Во второй части литературного обзора приведены данные по оптическим свойствам соединений: лазерным свойствам Nd^{3+} и Yb^{3+} -содержащих кристаллов, люминесцентным свойствам Eu^{3+} -содержащих молибдатов. Обобщены данные о влиянии различных замещений как в катионной *A*-подрешетке, так и замещения Mo^{6+} на W^{6+} в анионной *B*-подрешетке шеелита на люминесцентные свойства Eu^{3+} -содержащих молибдатов. Раздел заканчивается квалифицированными критическими выводами, сделанными на основании анализа литературных данных.

В *Главе 2* описаны методы получения поликристаллических образцов, приведены условия выращивания монокристаллов, представлены методы исследований образцов (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция, электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия), методы элементного анализа (локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой), генерация второй оптической гармоники,

калориметрические исследования и люминесцентная спектроскопия, спектроскопия потерь энергии электронов и спектроскопия развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей). Совместное использование методов рентгенографии, электронографии и просвечивающей электронной микроскопии позволило автору получить нетривиальные и абсолютно новые результаты.

Квалифицированный подход к выбору современных методов и методик исследований позволил диссертанту в разделе *«Результаты и их обсуждение»*, состоящем из *5 Глав*, обсуждать и интерпретировать полученные результаты, и формулировать выводы. Именно в этом разделе описаны полученные им научные результаты, имеющие очень *высокую научную ценность и методическую значимость*.

Глава 3 посвящена исследованию полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита. Методами просвечивающей электронной микроскопии (электронная дифракция, микроскопия высокого разрешения) выявлен несоразмерно-модулированный характер структуры β -модификации $K_5Yb(MoO_4)_4$, методом рентгеновской дифракции выявлено влияние условий получения (температуры и условий охлаждения) на формирование полиморфных модификаций. Структуры низкотемпературной γ -фазы и высокотемпературной α -модификации $K_5Yb(MoO_4)_4$ уточнены методом Ритвелда, в то время как несоразмерно-модулированная структура β -фазы определена на кристалле, выращенном методом спонтанной кристаллизации из расплава. На основании определения структуры β - $K_5Yb(MoO_4)_4$ и ее детального анализа *установлена* роль второй координационной сферы для катионов K^{1+} и Yb^{3+} в образовании несоразмерно-модулированных пальмиеритоподобных структур. Показано, что причиной структурной модуляции является упорядочение катионов K^{1+} и Yb^{3+} . Выявлена корреляция расстояний в полиэдрах MO_n (первая координационная сфера) и в кубических структурных фрагментах M второй координационной сферы ($[K_1Mo_6K_2]$ и $[YbMo_6K_2]$).

Показано, что β - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ является первым структурно охарактеризованным представителем обширного семейства пальмиеритоподобных соединений, обладающих несоразмерно модулированной структурой.

В *Главе 4* приведены результаты исследований стехиометричных двойных молибдатов $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) со структурой искаженного шеелита. Несоразмерно модулированный характер структур $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}$) и β - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ выявлен методом электронной дифракции, а методом рентгенографии на поликристаллических образцах показано влияние условий получения (температуры и условий охлаждения) на характер упорядочения катионов калия и РЗЭ в A -подрешетке шеелитоподобной структуры. Проведенные далее рентгеноструктурные исследования позволили автору выявить особенности распределения катионов в структурах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$. Украшением главы являются не только результаты уточнения структур $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), но и методологический путь, описанный Морозовым В.А., для выявления функции, описывающей структурные модуляции для катионов калия и Sm^{3+} в структуре $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$. Предложенный алгоритм систематического уточнения структуры $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ в настоящее время используется в качестве примера в руководстве по уточнению структур аперриодических кристаллов в комплексах программ JANA2000 и JANA2006 и работе школ по аперриодической кристаллографии на Международных конференциях.

В самой большой в диссертации *Главе 5* приведены результаты исследований строения катион-дефицитных фаз со структурой шеелита. Проведенные исследования позволили Морозову В.А. впервые обнаружить и расшифровать $(3 + 1)$ - и $(3 + 2)$ -мерные несоразмерно-модулированные структуры молибдатов, катион-дефицитных по A -подрешетке шеелита ($\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$, $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$, $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}, \text{W}$), а также фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ($0.015 \leq x \leq 0.5$). Определение

строения катион-дефицитных фаз со структурой шеелита позволило автору утверждать, что причиной структурной модуляции является упорядочение катионных вакансий, в отличие от изученных в *Главах 3 и 4* стехиометричных молибдатов с шеелито- и пальмиеритоподобными структурами, в которых причиной структурной модуляции является упорядочение катионов. Следует отметить приведенное детальное определение и анализ кристаллической структуры кристалла $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$, выращенного методом Чохральского, включающие в себя: 1) анализ изображений электронной дифракции и доказательство того, что, в отличие от ранее изученных моноклинных (3 + 1)-мерных несоразмерно модулированных структур $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$, структура является тетрагональной (3 + 2)-мерной, впервые обнаруженной для шеелитоподобных соединений; 2) построение схемы упорядочения катионов и катионных вакансий в структуре; 3) анализ межатомных расстояний.

Изучение строения фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ($0.015 \leq x \leq 0.5$) и выявление характера упорядочения катионов натрия, европия и катионных вакансий в структуре позволило выделить два типа Eu^{3+} -агломератов: 1) димеры Eu^{3+} ; 2) сложные слои, параллельные оси c и перпендикулярные вектору модуляции \mathbf{q} . Показано, что димеры Eu^{3+} изолированы от других катионов Eu^{3+} катионами Na^+ и катионными вакансиями.

Настоящей «изюминкой» данного раздела является часть 5.4., посвященная изучению твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$: найдены различия симметрии молибдатов и вольфраматов. Несоразмерно модулированный характер структур $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ выявлен методом электронной дифракции, причем молибдаты и вольфраматы характеризуются разным характером структурных модуляций. Установлено, что замещение Gd^{3+} на Eu^{3+} в твердых растворах $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 4$) не влияет на характер

несоразмерной модуляции, в то время как замещение $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ на $\text{W}^{(\text{VI})}$ изменяет характер модуляции с $(3 + 2)$ -мерной на $(3 + 1)$ -мерную. Впервые на примере $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ несоизмерно модулированная структура *определена* по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

Изучение строения твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$) позволило соискателю найти условия получения фаз разных модификаций, а данные электронной дифракции объяснили причину появления рефлексов, запрещенных симметрией элементарной ячейки.

Глава 6 посвящена исследованию люминесцентных свойств Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов. Показано влияние условий получения, катионного состава, особенностей структур и распределения катионов и катионных вакансий на люминесцентные характеристики Eu-содержащих составов. В частности: 1) для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ выявлена корреляция между числом димеров Eu^{3+} и параметрами, характеризующими люминесценцию Eu^{3+} ($Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}, Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}, \tau_{\text{obs}}$); 2) **выявлено** влияние структуры и элементного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 4$) и $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$); 3) установлено влияние температуры на люминесцентные свойства $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$, что позволило показать, что шеелиты являются новым классом неорганических соединений, которые можно применять в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе можно рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров. Найденные зависимости интенсивности люминесценции Eu-содержащих фаз с шеелитоподобной структурой в области, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ катиона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 616$ нм), от их катионного и анионного составов свидетельствуют о перспективности применения данных соединений в качестве красных люминофоров.

Глава 7, названная «*(3+n)-мерная кристаллография, как ключ к химии твердого тела, материаловедению и свойствам*», по сути является не только обобщением и обсуждением результатов по исследованию строения соединений с пальмиерито- и шеелитоподобными структурами, но и содержит краткий исторический экскурс в историю развития $(3+n)$ -мерной кристаллографии. Детальный анализ и обобщение результатов соискателя по строению шеелитоподобных соединений и литературных данных позволили соискателю построить структурную карту шеелитов $(A',A'')_{1-x}BO_4$ ($B = Mo, W$), показывающую зависимость типа упорядочения в А-подрешетке от разницы ионных радиусов А-катионов $r(A')$ - $r(A'')$ и количества катионных вакансий x .

В *Выводах* (9 выводов) подведены итоги выполненных исследований: результаты прекрасно выполненного структурного анализа с использованием комплекса современных методов и связь структурных параметров с люминесцентными свойствами.

Таким образом, несмотря на то, что молибдаты и вольфраматы, содержащие редкоземельные элементы, привлекают внимание исследователей уже не один десяток лет, и на обилие публикаций, посвященных изучению этих соединений, соискатель Морозов В.А., используя метод $(3+n)$ -мерного формализма и подходов $(3+n)$ -мерной кристаллографии, получил новые результаты и, тем самым, внес вклад в копилку знаний об этом семействе неорганических соединений. Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследований. Все результаты работы оригинальны, не имеют аналогов и опубликованы в 16 статьях, а также доложены на отечественных и международных конференциях. *Цели и задачи*, заявленные автором диссертации, соответственно *достигнуты и решены*, в работе есть *новизна и практическая значимость*.

Вместе с тем, в качестве замечаний, следует отметить следующие:

- 1) Использование термина «кластер» для кубических структурных фрагментов $[PbS_6K_2]$ и $[M1Mo_6K_2]$ представляется не совсем

правильным, так как подразумевает наличие химической связи между атомами в «кластере».

- 2) Желательно было бы провести количественное сравнение интенсивностей люминесценции полученных соискателем люминофоров с шеелитоподобной структурой с коммерческими люминофорами, например, сульфидными или оксосульфидными.
- 3) Какова причина повышения квантового выхода при увеличении числа димеров Eu^{3+} в структуре $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$?
- 4) Большая часть расчетов структуры выполнены для образцов, полученных твердофазным способом. Изменится ли упорядочение катионов при получении образцов, например, золь-гель методом?
- 5) Возможна ли диффузия катионов в катиондефицитных шеелитоподобных молибдатах?
- 6) Линия ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ в спектрах люминесценции для европийсодержащих молибдатов является широкой, что может быть связано с различными типами оптических центров. Можно ли оценить количество таких оптических центров?

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию на: факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химическом, физическом и геологическом факультетах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и С.-Петербургского государственного университета, ОАО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха (г. Москва), в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (г. С.-Петербург), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова (г. Москва),

Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН(г. Москва), Бурятском государственном университете и Байкальском институте природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ), Тюменском и Новосибирском национальном исследовательском государственных университетах, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Институте физики им. Л.В. Киренского (г. Красноярск), ЗАО «НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь), а также предприятиях и научно-исследовательских институтах, занимающихся получением, исследованием и применением люминесцентных материалов, учебных заведениях в курсах лекций по материаловедению.

Заключение.

Диссертационная работа Морозова В.А. «Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмиерита» в целом представляет собой обширное законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена использованием современного, в том числе уникального оборудования, и согласованностью теоретических представлений и результатов, полученных разными методами. Автором проведен глубокий анализ по строению молибдатов и вольфраматов со структурами пальмиерита и шеелита, а также по влиянию элементного состава на люминесцентные свойства соединений указанных структурных типов. Поставленные в работе цели достигнуты решением следующих задач: 1) определением особенностей упорядочения катионов в несоразмерно-модулированных шеелитоподобных структурах двойных молибдатов $KR(MoO_4)_2$ ($R = Nd, Sm, Eu$); выявлением влияния условий получения полиморфных модификаций $KEu(MoO_4)_2$ и характера упорядочения катионов K^+ и Eu^{3+} в их структурах на их люминесцентные свойства; 2) выявлением особенностей упорядочения катионов и катионных вакансий в катион-дефицитных фазах с несоразмерно-модулированными шеелитоподобными

структурами и влиянием катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики; выявлением корреляции параметров, характеризующих люминесценцию Eu^{3+} , с отдельными структурными элементами; 3) выявлением особенностей упорядочения катионов в пальмиеритоподобных структурах полиморфных модификаций двойного молибдата калия и иттербия $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой пальмиерита.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 («Химия твердого тела») и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям: в научно-квалификационной работе представлены результаты изучения комплексом современных методов с корреляциями структурных параметров и люминесцентных свойств ряда молибдатов и вольфраматов, имеющие значение для развития материаловедения функциональных объектов.

Совокупность выполненных в работе исследований, сформулированных и обоснованных научных положений может быть классифицирована как ***существенный вклад в развитие нового научного направления – установление взаимосвязи «состав – структура – свойства» для соединений с апериодическими (несоразмерно модулированными) пальмиерито- и шеелитоподобными структурами через развитие метода (3+n)-мерного формализма и подходов (3+n)-мерной кристаллографии для определения структуры материалов.***

Результаты работы, их актуальность, перспективность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения ***Морозову Владимиру Анатольевичу*** искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»).

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация обсуждена на семинаре лаборатории оксидных систем (протокол № 3 от 17 мая 2016 г.), отзыв на диссертацию утвержден на заседании Ученого совета ИХТТ УрО РАН (протокол № 2 от 19 мая 2016 г.).

Отзыв составлен главным научным сотрудником Лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), доктором химических наук Михаилом Валентиновичем Патракеевым

Патракеев Михаил Валентинович

доктор химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Телефон: +7 (343) 362-31-64

e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

Лаборатория оксидных систем

Подпись М.В. Патракеева заверяю

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,

д.х.н., с.н.с.



Денисова Т.А.