

ОТЗЫВ официального оппонента

**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Посоховой Светланы Михайловны на тему: «Получение и свойства
соединений со структурой пальмиерита», по специальности 1.4.15 – Химия
твёрдого тела**

Поиск новых эффективных люминесцентных, лазерных, нелинейно-оптических материалов имеет практическое и общенаучное значение. В силу разнообразия строения и перспективных физико-химических свойств молибдатов они могут быть отнесены к высокоэффективным функциональным материалам. Преимуществами сложных молибдатов со структурой пальмиерита являются востребованные люминесцентные свойства и низкая температура синтеза. Элементный состав, структура, особенности и дефекты структуры оказывают существенное влияние на все свойства материалов. Изучение реальной структуры молибдатов со структурой пальмиерита и их особенностей является определяющим для установления взаимосвязи «состав-структура-свойства». Результаты таких исследований приблизят к получению материалов с заданными востребованными свойствами.

В рамках диссертационной работе Посоховой С.М. синтезированы образцы двойных и тройных молибдатов со структурой пальмиерита, исследованы их структура и свойства. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 128 страниц (включая 2 страницы приложения). Работа содержит 54 рисунка, 27 таблиц и список литературы из 135 наименования.

Автором собран большой литературный материал по рассматриваемой теме и представлен его систематический анализ. Показано, что соединения изоструктурные пальмиериту $K_5Pb(MoO_4)$, представляют собой многофункциональные материалы, структурные особенности которых позволяют успешно внедрять в матрицу РЗЭ, что обуславливает возможности создания эффективных люминесцентных соединений. Для создания светодиодов белого излучения с настраиваемыми излучением перспективными материалами являются

твердые растворы $K_5R_{(1-x)}Eu_x(MoO_4)$ ($R=Yb, Tb$). Материалы со структурой пальмиерита характеризуются сложным строением, возможны различные комбинации внедряемых катионов в основные позиции: изовалентные замещение катионами одного или разного типа, гетеровалентные замещения; статистическое либо упорядоченное распределение атомов по позициям; смещение атомов кислорода из идеальных позиций, вращение тетраэдров MoO_4 и т.п. Строение даже известных пальмиеритоподобных материалов пересматриваются и уточняются. Выявлено, что для разных методов синтеза характерно различное упорядочивание катионов/анионов.

Связи с этим, исследования новых материалов со структурой пальмиерита требует особой тщательности и понимания особенностей формирования подобных структур.

В работе в первую очередь разными методами получен ряд образцов со структурой пальмиерита:

- образцы $K_5Eu(MoO_4)_4$ получены тремя методами: твердофазным синтезом, золь-гель синтезом и методом Чохральского;
- образцы $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ получены методом твердофазного синтеза и методом Чохральского;
- образцы $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ получены методом твердофазного синтеза.

При проведении экспериментальных исследований использованы следующие методы: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; просвечивающая электронная микроскопия; генерация второй оптической гармоники; определение размера частиц; дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрии; сканирующая электронная микроскопия; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; люминесцентный спектральный анализ.

Основные результаты, полученные в диссертации Посоховой С.М., являются оригинальными и состоят в следующем:

1. Различными методами синтезированы $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$) и выявлено влияние условий получения на структуру и фотолюминесцентные

свойства полученных фаз. Показано, что наиболее интенсивную люминесценцию демонстрируют кристаллы, выращенные методом Чохральского, или фазы, характеризующиеся аperiodическим/periodическим чередованием катионов в слоях пальмиеритоподобной структуры.

2. Установлены условия образования непрерывных рядов твердых растворов α - $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$) с $R-3m$ структурой пальмиерита и статистическим распределением катионов K^+ и R^{3+} . Показано, что формирование таких твердых растворов возможно только в случае заклинания фаз из расплава в жидкий азот.

3. Методами рентгеновской и электронной дифракции, выявлено формирование соединений с несоразмерно-модулированными структурами и $(3+1)D$ суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$. Установлено, влияние элементного состава на характер упорядочения катионов K^+ и R^{3+} в фазах с несоразмерно-модулированными структурами: статистическое распределение катионов в случае Tb^{3+} и Eu^{3+} и аperiodическое в случае Yb^{3+} .

4. Установлено влияние элементного состава и условий получения на люминесцентные свойства $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$). Показано, что молибдаты $K_5Eu(MoO_4)_4$ (66.5%) и $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ (62.0 %) характеризуются высокими значениями квантовых выходов и могут найти применение в качестве эффективных красных люминофоров для светодиодов.

5. Установлено на примере $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$, что пальмиериты являются новым классом неорганических соединений, которые можно рассматривать в качестве люминесцентных термометров или термографических люминофоров.

Диссертационная работа Посоховой С.М. написана хорошим научным языком, характеризуется последовательностью, полнотой и ясностью изложения и представляет собой вполне законченное, целенаправленное исследование.

В качестве замечаний к данной диссертации отметим следующие:

1. В работе не указано, каким образом обеспечивалась достоверность и точность результатов.

2. Параметр решетки приводится в ангстремах с точностью 5-го знака, каким образом достигалась подобная точность?

3. В работе не рассматриваются дефекты материалов, дефекты вакансионного типа, в том числе, анионные вакансии. Хотя в самой работе предполагается наличие дефектов, например, с. 53 «Такое поведение свидетельствует о худшем качестве $sg\text{-K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ по сравнению с другими образцами и *предполагает наличие дефектов*, перехватывающих энергию от центров Eu^{3+} ».

4. «Выбор центросимметричной пространственной группы $C2/m(0\beta0)00$ сделан на основании незначительного значения сигнала ГВГ (<0.1) для $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ » и «Исследование структуры ЛТ-КТМО и перетертого кристалла КТМО, проведенное методом ГВГ, показало слабую величину сигнала ГВГ (~ 0.1), что указывало на центросимметричную структуру фаз». Сама методика ГВГ описана не подробно, поэтому возникает ряд вопросов. Непонятно, «0,1» чего или относительно чего? Низкая интенсивность ГВГ может быть обусловлена рядом причин. Например, в случае монокристаллов при низкой величине двулучепреломления условия для ГВГ могут не реализовываться. В случае, когда исследования проводились на перетертых кристаллах, то соотносились ли размеры частиц с длиной когерентности?

Указанные недостатки не являются принципиальными и не затрагивают сути и основных выводов работы. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ автора, в том числе 3 публикации в реферируемых иностранных журналах. Результаты работы были представлены на 11 международных и всероссийских конференциях. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. В целом диссертационная работа Посоховой С.М., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, может рассматриваться как законченная научно-квалификационная работа.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете

имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Посохова Светлана Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
кандидат физико-математических наук,
заведующая лабораторией «Монокристаллы и заготовки на их основе»
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

Забелина Евгения Викторовна _____ . ____ .2024 г.

Контактные данные:

рабочий телефон: 8-495-638-45-60; E-mail: zabelina.ev@misis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы: 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Подпись Забеліной Е.В. заверяю

Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»