

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Посоховой Светланы Михайловны
«Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

В настоящее время ведётся активный поиск новых эффективных люминесцентных материалов, способных обеспечить надёжную и интенсивную передачу красной компоненты цвета для использования в разнообразных оптических устройствах. Двойные молибдаты $M_5R(MoO_4)_4$ ($M = K, Rb; R = PЗЭ$) со структурой пальмиерита рассматривают в качестве перспективных материалов, отвечающих этим запросам. Дополнительные возможности в регулировке свойств таких материалов может предоставить использование не одного РЗЭ, а дополнительное легирование ещё одним РЗЭ, то есть переход к тройным молибдатам. В подобных поисковых работах представляется необходимым изучение большого количества соединений разного состава, с разной степенью легирования, полученными различными методами синтеза, определение их кристаллических структур для надёжного анализа зависимостей в формуле “состав-структура-свойства”. В своей диссертационной работе С.М. Посохова поставила целью анализ влияния условий синтеза и элементного состава на строение и люминесцентные свойства $K_5R(MoO_4)_4$ ($R = PЗЭ$) со структурой пальмиерита, и эта цель представляется **актуальной и практически значимой**.

Диссертационная работа, изложенная на 128 страницах, оформлена в традиционном стиле, содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием методов получения соединений и их исследования, главу с результатами и их обсуждением, заключение, выводы, список литературы, включающий 135 ссылок, и приложение. Во введении соискатель обосновывает актуальность выбранной темы, перечисляет цель и задачи, объекты и методы исследования, обосновывает практическую

значимость работы. В литературном обзоре (глава 2) дано представление о кристаллической структуре минерала пальмиерита, рассмотрены особенности кристаллохимического строения сложных молибдатов со структурой пальмиерита, приведены данные по их люминесцентным свойствам. Отдельный небольшой раздел посвящен определению структурных модуляций. Детально разобраны опубликованные люминесцентные свойства сложных молибдатов. Выводы из обзора литературы, собранные в разделе 2.7, представляются вполне обоснованными.

В экспериментальной части (глава 3) подробно описаны методы синтеза образцов и аналитические методы их исследования, такие как порошковая дифракция с использованием синхротронного излучения, электронная дифракция, СЭМ и ПЭМ, масс-спектрокопия с индуктивно связанной плазмой, ДСК и ТГ, люминесцентный спектральный анализ, генерация второй оптической гармоники. Экспериментальный материал представлен в удобном формате и позволяет читателю самостоятельно увидеть характерные изменения особенностей кристаллических структур при изменении условий синтеза или концентраций катионов заместителей, которые влияют на люминесцентные свойства получаемых образцов. После ознакомления с экспериментальной частью диссертации **достоверность** экспериментальных данных, приведенных в Таблицах и Рисунках, не вызывает сомнений.

Обсуждение результатов (глава 4) проведено довольно обстоятельно, что представляется обоснованным ввиду того, что многие результаты были получены впервые, в частности, впервые установлено строение четырёх соединений с пальмиеритной структурой; впервые синтезированы тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$ при различных условиях охлаждения; впервые структуру β - $K_5Tb(MoO_4)_4$ уточняли как несоразмерно модулированную. Эти впервые полученные результаты подчеркивают **научную новизну**, содержащуюся в диссертационной работе С.М. Посоховой.

По итогам своей работы соискатель в сжатой форме перечислил результаты (глава 5) и сформулировал выводы (глава 6), которые показывают, что все поставленные задачи выполнены и цель работы достигнута.

Основные результаты работы опубликованы в международных научных журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая представляет из себя законченное научное исследование. Вместе с тем, при внимательном прочтении диссертационной работы, у меня возникли следующие вопросы:

1. В разделе 3.2.1, на с. 39, в качестве исходных веществ состава R_2O_3 перечислены $R = Eu, Yb, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$. В работе же приведены результаты только для соединений с Eu и Yb . Получали ли соединения с остальными РЗЭ ($Nd...Tm$)?

2. Почему лазерный анализатор CILAS 1180 определения размера частиц использовали только для двух образцов – $ss-K_5Eu(MoO_4)_4$ и $sg893-K_5Eu(MoO_4)_4$? Чем был обусловлен такой выбор? И почему размеры частиц, полученные этим методом (микроны, Рис. 13), отличаются от размеров кристаллитов, приведенных в Таблице 5 (<100 нм) на порядок?

3. На Рисунке 14 приведены дифрактограммы трёх образцов – 1, 2 и 3, и на с. 43 сказано, что все их пики индицируются в гексагональной ячейке с пр. гр. $R-3m$. Однако, на дифрактограмме 1 можно видеть дополнительные слабые пики, самый заметный из которых при 15 градусах. Образец 1 - неоднофазный?

4. На с. 44, внизу, соискатель пишет, что a_R^* и b_R^* - векторы ромбоэдрической ячейки, что неправильно, так как они являются векторами обратного пространства. И там же следует утверждение – “наличие двух компонент в векторе модуляции q свидетельствует о моноклинном искажении ромбоэдрической ячейки пальмиерита”. Обоснуйте, каким образом количество

компонент вектора модуляции (который не всегда может быть однозначно определён) может свидетельствовать об изменении сингонии элементарной ячейки?

5. В разделе 4.1.4 обсуждается уточнение структуры $K_5Eu(MoO_4)_4$ по порошковым дифракционным данным, измеренным с использованием СИ. Непонятно, почему при наличии монокристаллов значительных размеров для этого образца не использовали стандартный РСА, который позволяет собрать гораздо большее количество достоверно измеренных сателлитов?

6. В тексте диссертации встречаются термины «внутрицентровое возбуждение», «атомный домен», и при этом непонятно, что подразумевается под этими терминами, что означает «длина атомного домена»? На с. 47 идёт речь о «трёх моноклинных доменах $K_5Eu(MoO_4)_4$ », и неясно, связаны ли они каким-либо образом с «атомными доменами».

7. Раздел 4.2.4 заканчивается следующим утверждением

“Локальные максимумы интенсивности Tb^{3+} при $x=0.4$ и Eu^{3+} при $x=0.8$, по-видимому, связаны с белым цветом этих образцов ...”. Хотелось бы узнать о предположениях соискателя, как может выглядеть эта связь.

8. В образцах $\alpha-K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ наблюдается обратная зависимость между параметром x и объемом элементарной ячейки (Таблица 20 на с. 87), хотя ионный радиус Eu^{3+} больше ионного радиуса Yb^{3+} . Чем можно объяснить такую несколько неожиданную зависимость?

Также есть несколько стилистических замечаний по отдельным формулировкам:

- на с. 22 вверху, «метод, основанный на применении суперпространственной кристаллографии», и тут же в следующем предложении «Данный подход,

основанный на изменении вектора модуляции ...». Так на чём же основан метод?;

- на с. 23 внизу, «изучение ванадата $Va_2Y_{0.67}\delta_{0.33}V_2O_8$...». Что означает δ , вакансии?;

- на с. 42 появились обозначения ss-КЕМО и sg893-КЕМО, без определения, нет их в списке сокращений и в дальнейшем они не использовались;

- на с. 57 вверху, встречаются выражения «моноэкспоненциальный спад» и «одноэкспоненциальный характер распадов», которые скорее всего описывают одно явление. И там же встречается странный термин «короткий компонент»;

- на с. 73 внизу, "а для атомов О уточНЕНИЕ проводили совместно" - что именно уточняли совместно?;

- на с. 75 в Таблице 16, судя по всему значения R и R_w рассчитывали по интенсивностям рефлексов. Откуда брались экспериментальные значения интенсивностей (F^2_{hkl}) для каждого рефлекса, если уточнение проводили методом Ритвельда?;

- на с. 77 в Таблице 18, непонятно зачем нужен столбец со средними величинами межатомных расстояний;

- на с. 79 на Рис. 33 (а), на вставках отсутствуют спектры для $x=0.6$;

- на с. 93 в Таблице 23, количество рефлексов (все/набл.) – 1395/1394 – подозрительно идеальное с учетом того, что сателлиты обычно слабые. И среди всех рефлексов Основных – 492/493, вероятно, должно быть наоборот;

- на с. 94 вверху, выражение "коэффициент заселенности модулируется как две взаимодополняющие волны" не поддаётся осмыслению;

- на с. 97 и 99 также есть выражения, которые вызывают недоумение - "аперриодическое чередование (упорядочение) $K1$ и $R1$ катионов ...", "Кислородный полиэдр для $K1$ равен только $K1O12$...", "Пересечение линейной аппроксимации с нулем позволяет оценить ..." - линейная аппроксимация чего? с каким нулём?;

- на с. 106 обсуждаются "термографические люминофоры" и вводятся параметры абсолютной (S_A) и относительной (S_R) чувствительности, хотя более обоснованно было бы включить эти определения в Литературный обзор;
- на с. 107 упомянуты "самореферентность" и "ап-конверсия", а что это такое?
- в Выводах на с. 112 следовало бы указать границы изменений x , а в пункте 5 упомянут "новый класс неорганических соединений", что не совсем корректно сформулировано;
- и в тех же Выводах имеют место досадные опечатки, которые, однако, отсутствуют в Автореферате.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы С.М. Посоховой. Содержание диссертации отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода и соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твердого тела» (по химическим наукам) и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а сама диссертация 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 Светлана Михайловна Посохова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник

лаборатории структурной химии

кафедры общей химии

химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Чернышев Владимир Васильевич

07.03.2024 

Контактные данные:

Тел.: +7-495-9393654, эл. почта: vladimir@struct.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – «Физическая химия».

Адрес места работы: 119991 ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

