

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Посоховой Светланы Михайловны «Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Кандидатская диссертация Светланы Михайловны Посоховой имеет традиционную структуру. За введением и обзором научной литературы следует основная часть, разбитая на три главы. Завершают работу заключение, выводы и список литературы. Основные результаты работы изложены в 14 публикациях, включая 3 публикации в реферируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по указанной специальности и отрасли наук, и 11 тезисов докладов на конференциях.

Во **введении** обоснованы актуальность и практическая значимость работы. Там же сформулирована цель работы и перечислены основные задачи. Раздел «Научная новизна» состоит из восьми пунктов, выстроенных по порядку от общего к частному. Показан личный вклад автора и перечислены пять положений, выносимых на защиту. Сразу замечу, что название работы «Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита», хотя формально верное, более соответствует докторской диссертации. Существует множество соединений со структурой пальмиерита, интересные многими полезными свойствами. В данной работе изучение ограничено по химическому составу двумя семействами тройных молибдатов, а именно $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ (далее КЕТМО) и $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$, (далее КЕУМО) и двойными молибдатами $K_5Eu(MoO_4)_4$ и $K_5Tb(MoO_4)_4$. По свойствам изучение ограничено люминесцентными свойствами соединений. Все изученные соединения получены в рамках настоящей работы. Такая конкретизация вполне уместна и правильна для кандидатской диссертации, тем более, что кристаллы получены разными способами, обладают сложной структурой, а их люминесцентные свойства зависят от того и другого. Интерес к люминесцентным свойствам в значительной степени обусловлен поиском эффективных материалов для люминофорных белых светодиодов, состоящих из полупроводникового (часто синего) излучателя и люминофорного конвертера. Спектр переизлучения от люминофора должен охватывать область от красного до зеленого, чтобы в комбинациях с синим создавать оттенки белого. Редкоземельные молибдаты со структурой пальмиерита характеризуются выгодными для применений показателями продолжительности времени жизни и интенсивности люминесценции в сочетании с относительно невысокими температурами синтеза. Структура изученных соединений тонко реагирует на изменения в химическом составе и условиях синтеза. Изменения в структуре, даже незначительные, могут существенно менять люминесцентные свойства. Тот факт, что все

соединения получены в рамках одной диссертационной работы и в ней же планомерно изучены их структура и свойства, является сильной стороной работы, повышает достоверность и практическую значимость результатов.

За вводной главой следует **обзор литературы**, формирующий представление о соединениях с базисной структурой пальмиерита, $K_2Pb(SO_4)_2$. Этот довольно редкий минерал обладает тригональной структурой (группа симметрии $R-3m$), в которой выделяют два слоя, перпендикулярных оси Z . Первый слой состоит из полиэдров свинца PbO_{12} и тетраэдров серы SO_4 , второй образован полиэдрами калия KO_{10} . Соединения, изоструктурные пальмиериту, имеют общую формулу $M_1M_2(XO_4)_2$, $X = P, V, As, Mo, S$, в которой символами M_1 и M_2 обозначают позиции, соответствующие позициям свинца и калия в структуре пальмиерита. Обозначения M_1, M_2 сохраняются в описании структур, производных от пальмиерита, даже если тригональная симметрия нарушена и параметры решетки изменились. Как явствует из обзора, известно множество соединений со структурой пальмиерита или родственной пальмиериту, и с катионами разного сорта в позициях M_1, M_2 . В молибдатах, изученных в настоящей работе, смешанная позиция M_1 в центре 12-вершинника на 50% заселена редкоземельными катионами одного или двух сортов, в зависимости от состава образца, и на 50% катионами калия. Позиция M_2 в центре 10-вершинника заселена калием.

В детальном обзоре представлены сведения о ранее изученных сложных молибдатах, перспективных для применения в белых светодиодах и ИК лазерах. Ионы РЗЭ обладают достаточно сложной структурой электронных термов. Число разрешенных переходов зависит от локального окружения иона РЗЭ в кристалле и от симметрии позиции. Структурной особенностью изученных молибдатов является взаимная удаленность РЗЭ катионов в позициях M_1 , благодаря чему люминофоры на их основе обладают слабым концентрационным тушением, выгодным для практических применений. В обзоре обсуждаются люминесцентные свойства материалов с РЗЭ ионами Eu^{3+}, Tb^{3+} и Yb^{3+} в составе. Люминофоры, активированные Eu^{3+} , характеризуются интенсивным красным излучением с высокой чистотой цвета. Путем совместного допирования ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} достигается переход цвета в диапазоне от красного (Eu^{3+}) до зеленого (Tb^{3+}). Допирование молибдатов ионами Yb^{3+} имеет свои преимущества, но и свои недостатки, которые компенсируют добавкой неодима.

Специализация оппонента – структурный анализ, в том числе – структурный анализ модулированных кристаллов, поэтому основное внимание в отзыве уделено роли структуры кристаллов в триаде состав – структура – свойства. Как можно заключить из обзора, материалы, допированные двумя или более РЗЭ, во многих случаях более эффективны, а комплексное изучение структуры и свойств таких систем в зависимости от состава весьма и весьма актуально. Между тем, как отмечается в заключительной части обзора, в литературе отсутствуют данные о спектральных характеристиках соединений

со структурой пальмиерита, совместно допированных несколькими РЗЭ. Думаю, об этом стоило сообщить во введении, чтобы подчеркнуть новизну результатов, полученных С.М. Посоховой.

Глава 3 посвящена способам получения и методам исследований молибдатов редкоземельных элементов со структурой пальмиерита или структурно близких пальмиериту. Глава начинается с описания методов исследований. Их многообразие является несомненным достоинством и сильной стороной диссертационной работы. Это рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, люминесцентный спектральный анализ. Далее следует описание методов получения молибдатов. Поликристаллические образцы были получены твердофазным синтезом и золь-гель методом; монокристаллы выращены методом Чохральского.

Глава 4, содержащая результаты исследований и их обсуждение, разбита на три раздела, по числу групп молибдатов, различных по катионному составу. Каждый раздел, в свою очередь, состоит из подразделов, в которых по порядку обсуждаются получение, структура и люминесцентные свойства представителей данной группы.

Как отмечалось выше, важной деталью в соединениях со структурой типа пальмиерита является элементный состав двух катионных позиций $M1$ и $M2$. Молибдаты разного состава, полученные разными методами, кристаллизуются в разных группах симметрии, нередко с формированием несоразмерно модулированных структур.

Раздел 4.1 содержит результаты по двойному молибдату $K_5Eu(MoO_4)_4$. Образцы были получены тремя способами. Поликристаллы - твердофазным синтезом при температуре 893К и золь-гель синтезом с последующим отжигом при температуре 893К. Монокристаллы выращены методом Чохральского. Изучены картины электронной дифракции (ЭД) от частицы измельченного монокристалла. Кроме рефлексов в узлах обратной решетки, характерной для группы $R-3m$, наблюдались слабые дополнительные рефлексы (сателлиты) в междоузлиях решетки, что указывало на модуляцию структуры, а ориентация сателлитов относительно основных рефлексов могла быть признаком двойникования. После перехода из тригональной решетки в моноклинную стало ясно, что образец является двойником из трех компонент, связанных тройной осью – элементом симметрии в $R-3m$. Структура компонент модулирует с периодом, несоразмерным периоду решетки и соответствует в пространстве $(3+1)D$ группе симметрии $C2/m(0\beta 0)00$. Символ β относится к вектору модуляционной волны $\mathbf{q} = \beta \mathbf{b}^* \approx 0.68 \mathbf{b}^*$, направленному по оси моноклинности. Все наблюдаемые рефлексы индицируются четырьмя индексами в базисе, составленном из векторов обратной решетки и вектора \mathbf{q} . К сожалению $(3+1)D$ модель здесь не была

использована для уточнения модуляционных параметров из-за слабости и немногочисленности сателлитов. Забегая вперед, замечу, что суперпространственный подход был дважды успешно реализован для других образцов. В данном же случае «обычная» 3D структура без учета модуляций была установлена по основным рефлексам в группе симметрии $C2/m$. Важный для свойств характер распределения катионов калия и европия по сортам в смешанной позиции $M1$ охарактеризован как статистический, за неимением других вариантов в 3D модели. Впрочем, слабость сателлитов согласуется с таким распределением.

Достаточное внимание уделено влиянию структуры $K_5Eu(MoO_4)_4$ на люминесцентные характеристики. Уширение спектральных линий эмиссии Eu^{3+} объясняются статистическим распределением ионов K^+ и Eu^{3+} в смешанной позиции. Интенсивность люминесценции существенно зависит от локального окружения ионов европия, чувствительного к понижению симметрии. Важно отметить, что не только структура помогает в трактовке свойств, но и свойства дают информацию о структуре. Например, об отсутствии центра инверсии в структуре можно судить по переходам между уровнями, запрещенным при наличии центра.

В разделе 4.2 изучены тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$, коротко КЕТМО, и двойной молибдат $K_5Tb(MoO_4)_4$. Низкотемпературные ЛТ фазы и высокотемпературные НТ фазы, полученные закалкой из расплава, были синтезированы с шагом 0.1 по x на интервале $0 \leq x \leq 1$. Смешанная позиция $M1$ в тройных молибдатах наполовину заселена калием, и наполовину – катионами двух сортов, Eu^{3+} и Tb^{3+} , что повышает вероятность искажения базисной структуры пальмиерита. Как оказалось, структура соединений зависит и от способа получения образцов. Закаленные НТ фазы сохраняют симметрию $R-3m$ на всем интервале составов. Однако, ЛТ-КЕТМО имеют тригональную структуру, лишь пока в составе преобладает европий ($x < 0.4$), а в диапазоне $0.4 \leq x \leq 1$ переходят в моноклинную β -форму $C2/m$. Нарушения симметрии не всегда заметны на порошковой рентгенограмме. Порошкограмма фазы ЛТ- $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ не содержит явных свидетельств нарушения тригональной структуры, но уточнение структуры по порошку в группе $R-3m$ дает худший результат по сравнению с $C2/m$, даже если допустить в тригональной модели разупорядочение атомных позиций. В итоге, структура была установлена в $C2/m$.

Структура моноклинной β -фазы $K_5Tb(MoO_4)_4$ модулирует с волновым вектором $\mathbf{q} \approx 0.68\mathbf{b}^*$, аналогично $K_5Eu(MoO_4)_4$. Факт модуляции установлен по дополнительным пикам на рентгенограмме, и в данном случае информации о сателлитах хватило для уточнения модулированной структуры по порошковым данным в $(3+1)D$ группе симметрии $C2/m(0\beta 0)00$. В моноклинных фазах с модулированной структурой модулируют не только координаты атомов, но и заселенность смешанной позиции $M1$ катионами разного сорта, в данном случае K^+ и Tb^{3+} . Из двух способов описания

модуляции заселенности – плавной гармонической функцией или ступенчатой функцией-кренелем – предпочтение отдано гармонической функции. Но позиционная модуляция атомов кислорода O1 из окружения M1 лучше соответствует описанию ступенчатой функцией.

В разделе 4.3 изучены тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$, коротко КЕУМО. Твердофазный синтез соединений с шагом 0.1 по x на интервале $0 \leq x \leq 1$ завершился тремя способами: (1) охлаждением от 893 К; (2) быстрой закалкой из расплава; (3) медленным охлаждением из расплава. От каждой группы образцов были получены рентгенограммы, анализ которых позволил судить о симметрии образцов. По аналогии с НТ-КЕТМО, все закаленные НТ-КЕУМО обладали симметрией $R-3m$. В других случаях ситуация оказалась более сложной. Как ЛТ-КЕУМО, так и НТ-КЕУМО, полученные медленным охлаждением из расплава, остаются тригональными при содержании европия 80% и более. На интервале $0.3 \leq x \leq 0.7$ это моноклинные $C2/m$ фазы. Выбор группы симметрии для ЛТ-КЕУМО с $x=0.1$ и $x=0.2$ неоднозначен. Предложены две группы в разных решетках, $C2/m$ и $C2/c$. Структура полученного охлаждением из расплава $K_5Yb(MoO_4)_4$, как установлено ранее по данным от порошка, является модулированной и соответствует нестандартной $(3+1)D$ группе $X2/m(0\beta 0)00$. Для составов $x=0.1$ и $x=0.2$ выбор между $X2/m(0\beta 0)00$ и $C2/m$ для НТ фаз также неоднозначен. Эти фазы в работе названы incommensurate modulated (IM) фазами, чтобы отличать от тригональных НТ фаз. Неоднозначность выбора группы объясняется в работе присутствием в порошке двух фаз. Рентгенограммы ЛТ фаз содержат пики от структур $C2/c$ и $C2/m$. На рентгенограммах IM фаз присутствуют пики от $X2/m(0\beta 0)00$ и $C2/m$.

В рамках диссертационной работы, несоразмерно модулированная структура β -фазы $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ установлена по порошку методом Ритвельда в моноклинной $(3+1)D$ группе $C2/m(0\beta 0)00$, $\mathbf{q} \approx 0.69\mathbf{b}^*$. В отличие от модулированной структуры β -фазы $K_5Tb(MoO_4)_4$, где замещение одного катиона другим в смешанной позиции M1 происходит по гармоническому закону, здесь модуляция заселенности задана ступенчатой функцией-кренелем. Катионы калия и РЗЭ существуют каждый на своем полупериоде модуляционной волны.

Итак, в работе изучены четыре новые структуры молибдатов, три по рентгеновским порошковым данным и одна – с привлечением данных электронной дифракции. Симметрия всех структур моноклинная. Две структуры, $K_5Eu(MoO_4)_4$ и $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$, изучены в 3D группе $C2/m$. Две другие, $K_5Tb(MoO_4)_4$ и $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ изучены как несоразмерно модулированные в $(3+1)D$ группе $C2/m(0\beta 0)00$. Работа с несоразмерно модулированными структурами в суперпространстве требует отдельной подготовки и специальных навыков. Даже если вклад С.М. Посоховой состоял в получении и обработке рентгенограмм и в интерпретации

полученных результатов, это означает, что суть подхода к изучению модулированных структур ею усвоена.

Обсуждению люминесцентных свойств изученных молибдатов и зависимостям этих свойств от способа синтеза и состава соединений в работе уделено много места. Обсуждение подробное и детальное, с большим количеством рисунков и таблиц. Получено множество новых результатов. Как отмечалось выше, все спектральные характеристики соединений со структурой пальмиерита, допированных несколькими РЗЭ, получены впервые. Важным научно-прикладным результатом работы следует считать получение и исследование структуры и свойств красных люминофоров, перспективных для практических применений. Установлено, что интенсивности спектров люминесценции α -фазы $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ линейно меняются в широком температурном диапазоне 80-500 К, что позволяет использовать данный материал в качестве термографического люминофора для контроля температуры.

Установление взаимосвязи «состав – структура – свойства» является одной из основных задач работы. Цепочку взаимосвязей можно удлинить: «способ получения – состав – структура – свойства». Фактически, взаимосвязи в длинной цепочке представлены в пунктах научной новизны. Влияние метода получения на структуру и через нее на свойства присутствует в трех из пяти основных положений, вынесенных на защиту. В одном из положений утверждается, что выращивание кристаллов $K_5Eu(MoO_4)_4$ методом Чохральского является оптимальным для получения максимальной интенсивности свечения. Неоднократно обсуждается влияние моноклинного искажения тригональной структуры на локальное окружение редкоземельного катиона в позиции $M1$, что, в свою очередь, влияет на интенсивность люминесценции. Выявлено, что упорядочение катионов К и РЗЭ в позиции $M1$ моноклинной фазы дает более интенсивную люминесценцию, чем их статистическое распределение в позиции $M1$ тригональной фазы. К сожалению, интересные выводы часто «разбросаны» по тексту и теряются в нем. Возникает ощущение, что результатов много больше, чем выводов. Хотелось бы, чтобы текст был лучше структурирован, а перечисление результатов по свойствам всегда завершалось кратким, но ясным выводом о роли способа синтеза, состава и структуры.

Если оценивать структуру работы в целом, хотелось бы видеть при чтении больше параллелей между изученными кристаллами разного состава. Изложение в работе последовательное: каждому семейству кристаллов, от получения до свойств, посвящен свой раздел. Сравнения и параллели было бы проще провести и донести до читателя, если сгруппировать методы получения всех изученных кристаллов в одном разделе, структуры в другом и свойства в третьем.

Замечания частного порядка. Описание структуры пальмиерита в литературном обзоре начинается с перечисления позиций атомов в

обозначениях Уайкова, однако группа симметрии $R-3m$ названа впервые двумя страницами ниже, хотя очевидно, что обозначения «привязаны» к группе и без нее частично утрачивают смысл.

Там же, чуть ниже, есть фраза: «Например, фаза $\alpha\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$, относящаяся к тригональной сингонии, описывается увеличением линейных параметров ее решетки по сравнению с пальмиеритом» и приведены расчетные формулы, из которых получаются три неравных параметра. Как такая фаза может быть тригональной?

Есть замечание к описанию процедуры твердофазного синтеза, которым получено большинство изученных поликристаллических образцов. Из описания на с. 39 у читателя формируется представление, что все образцы получали твердофазным синтезом при 893 К, затем плавил при 1123 К и понижали температуру либо быстрой закалкой, либо медленным охлаждением. Иными словами, расплав – обязательная часть процедуры. Однако в следующей главе обсуждаются низкотемпературные (LT) фазы, полученные без расплава медленным охлаждением от 893 К до $T_{\text{комн}}$. Следовало бы сразу в главе 3 пояснить, что в работе изучались низкотемпературные (LT) фазы, полученные при конечной температуре 893 К и высокотемпературные (HT) фазы, полученные из расплавленных LT кристаллов двумя способами – медленным охлаждением или быстрой закалкой.

На с. 47 сказано: «На основе данных электронной дифракции реальная структура $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ уточнена в моноклинной пространственной группе $C2/m$ ». Данные ЭД получены от частицы монокристалла. Между тем, табл. 6 содержит R-факторы (R_p , R_{wp}), типичные для уточнения по порошку, а на рис. 17б показаны фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм (!). По каким же все-таки данным уточнялась структура?

Формулировка общего вывода в конце работы нуждается в уточнении. Вывод гласит: «Показано, что наиболее интенсивную люминесценцию демонстрируют кристаллы, выращенные методом Чохральского, или фазы, характеризующиеся апериодическим/периодическим чередованием катионов в слоях пальмиеритоподобной структуры.» Катионы в слоях структуры чередуются всегда, если продвигаться вдоль с-оси тригональной решетки. Очевидно, речь идет о чередовании катионов калия и РЗЭ в позиции M1.

Работа содержит и другие недочеты, объясняемые в значительной степени отсутствием опыта в написании и редактировании больших текстов со сложной внутренней структурой. Сюда относятся отдельные смысловые неточности, повторы, стилистически неудачные конструкции, наконец, опечатки и грамматические ошибки. Оппонент надеется, что в будущих трудах молодого автора эти недостатки будут сведены к минимуму. Отмеченные недостатки не сказываются на общей положительной оценке диссертации, которая по всем параметрам – по объему и многообразию проделанной работы, богатству содержания и по числу новых результатов –

является законченной научной работой. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. По актуальности, важности, новизне полученных результатов, уровню и количеству публикаций диссертационная работа соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Автор работы Посохова Светлана Михайловна является самостоятельным, творческим исследователем, обладает необходимым набором знаний и профессиональных навыков и заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Болотина Надежда Борисовна,
доктор физ.-мат. наук по специальности «Кристаллография, физика кристаллов», ведущий научный сотрудник Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»

119333, Москва, Ленинский проспект, 59
E-mail: bolotina@ns.crys.ras.ru
Тел. +7(905)767-19-01

Я, Болотина Надежда Борисовна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

29.02.2024 г.

Болотина Н.Б.

Подпись Болотиной Н.Б. удостоверяю

Главный ученый секретарь НИЦ «Курчатовский институт»

Борисов К.Е.