

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_xGd -молибдата, так и Ca_xEu -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 докторантка 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

микроскопии, позволяющих восстанавливать изображения и сопоставлять их с предложенными моделями.

Структурные работы велись большим коллективом, однако в обработке, обсуждении и интерпретации результатов диссертанта принимала непосредственное участие. Подробно изучены люминесцентные характеристики и выявлены оптимальные составы для проявления свойств. Результаты опубликованы в ведущих зарубежных журналах, имеющих максимальные индексы цитирования; сделаны доклады на международных конференциях. По актуальности, выводам и научной новизне работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Раскина Мария Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00. 21 – химия твердого тела.

Доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии
геологического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, профессор

Белоконева

Е.Л. Белоконева
02. декабря 2014 г.

