

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук
Решение диссертационного совета МГУ.014.8 от «19» апреля 2024 г. № 154

О присуждении Дейнеко Дине Валерьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Люминофоры на основе трикальцийфосфата» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «9» февраля 2024 г., протокол № 148.

Соискатель Дейнеко Дина Валерьевна, 1988 года рождения, в 2010 году окончила Химический факультет федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2013 году окончила аспирантуру Химического факультета. В 2013 г. защитила диссертацию «Сегнетоэлектрические фосфаты, содержащие свинец» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» под руководством д.ф.-м.н., профессора С.Ю. Стефановича.

С декабря 2011 г. Дейнеко Д.В. работает на кафедре химической технологии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». С 2013–2014 гг. работала в должности младшего научного сотрудника, с 2014–2016 гг. – научного сотрудника, с 2016–2017 гг. – ассистента кафедры Химической технологии и новых материалов, с 2017–2018 гг. – старшего преподавателя, с 2018 г. по настоящее время работает в должности доцента кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова», в лаборатории технологии функциональных материалов.

Научный консультант

Лазорьяк Богдан Иосипович – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Официальные оппоненты:

Морозов Игорь Викторович – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, профессор кафедры неорганической химии;

Федоров Павел Павлович – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, лаборатория технологии наноматериалов для фотоники, главный научный сотрудник;

Беккер Татьяна Борисовна – доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», старший преподаватель кафедры химии твердого тела

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 140 работ, из них 37 по теме диссертации, в том числе 36 статей опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела». Наиболее важные из публикаций:

1. **Deyneko D.V.**, Titkov V.V., Fedyunin F.D., Spassky D.A., Volkov S.N., Borovikova E.Yu., Lazoryak B.I., Aksenov S.M. «Ellestadite»-type anionic $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ substitutions in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type compounds: a new route to design the inorganic phosphors // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – P. 24012-24020. (Вклад Дейнеко 65%, 0.5 п.л., JIF 5.2).
2. **Deyneko D.V.**, Nikiforov I.V., Lazoryak B.I., Aksenov S.M. The role of anionic heterovalent $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$ substitution on the luminescent properties in inorganic phosphors with the $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ type structure: new data based on accurate crystal structure refinement // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – P. 655-663. (Вклад Дейнеко 65%, 0.5 п.л., JIF 4.0).
3. Никифоров И.В., **Дейнеко Д.В.**, Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И. Зеленые люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – № 10. – С. 1725-1735. (Вклад Дейнеко 30%, 0.6 п.л., ИФ РИНЦ 0.391).
4. **Deyneko D.V.**, Spassky D.A., Morozov V.A., Aksenov S.M., Kubrin S.P., Molokeev M.S., Lazoryak B.I. Role of the Eu^{3+} distribution on the properties of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ phosphors: structural, luminescent, and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy study of $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$ // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 6. – P. 3961-3971. (Вклад Дейнеко 60%, 0.6 п.л., JIF 5.4).
5. **Deyneko D.V.**, Aksenov S.M., Nikiforov I.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Symmetry inhomogeneity of $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ phosphor determined by second-harmonic generation, dielectric and photoluminescence spectroscopy // *Crystal Growth and Design*. – 2020. – Vol. – 10. – P. 6461-6468. (Вклад Дейнеко 60%, 0.5 п.л., SCI 3.8).
6. **Deyneko D.V.**, Morozov V.A., Zhukovskaya E.S., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Belik A.A., Lazoryak B.I. The crystal site engineering and turning of cross-relaxation in green-emitting $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related phosphors // *Journal of Luminescence*. – 2020. – Vol. 223. – № 117196. (Вклад Дейнеко 65%, 0.5 п.л., JIF 3.6).

7. **Deyneko D.V.**, Morozov V.A., Zhukovskaya E.S., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Belik A.A., Lazoryak B.I. The influence of second coordination-sphere interactions on the luminescent properties of β -Ca₃(PO₄)₂-related compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 815. – № 152352. (Вклад Дейнеко 60%, 0.6 п.л., JIF 5.3).
8. **Deyneko D.V.**, Nikiforov I.V., Spassky D.A., Dikhtyar Yu.Yu., Aksenov S.M., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Luminescence of Eu³⁺ as a probe for determination of the local site symmetry in the β -Ca₃(PO₄)₂ related structures // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 21. – P. 5235-5242. (Вклад Дейнеко 55%, 0.5 п.л., JIF 3.1).
9. **Deyneko D.V.**, Zheng Yu., Barbaro K., Lebedev V.N., Aksenov S.M., Borovikova E.Yu., Gafurov M.R., Fadeeva I.V., Lazoryak B.I., Giacomo G., Cicione C., Tilotta V., Russo F., Vadalà G., Rau J.V. Dependence of antimicrobial properties on site-selective arrangement and concentration of bioactive Cu²⁺ ions in tricalcium phosphate // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 13. – P. 21308-21323. (Вклад Дейнеко 50%, 0.9 п.л., JIF 5.2).
10. Dikhtyar Yu.Yu., Spassky D.A., Morozov V.A., Polyakov Sergey N., Romanova V.D., Stefanovich S.Yu., **Deyneko D.V.**, Baryshnikova O.V., Nikiforov I.V., Lazoryak B.I. New Series of Red-Light Phosphor Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}(PO₄)₇:0.1Eu³⁺ ($x = 0-1$) // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – № 352. (Вклад Дейнеко 30%, 0.9 п.л., JIF 4.6).
11. Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Antipin A.M., Volkov A.S., Evdokimov A.I., Gurbanova O.A., Dimitrova O.V., **Deyneko D.V.** Crystal structures of biocompatible Mg-, Zn-, and Co-whitlockites synthesized via one-step hydrothermal reaction // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2023. – Vol. 238. – № 9-10. – P. 301–309. (Вклад Дейнеко 40%, 0.6 п.л., JIF 1.2).
12. **Deyneko D.V.**, Fadeeva I.V., Borovikova E.Yu., Dzhevakov P.B., Slukin P.V., Zheng Yu., Xia D., Lazoryak B.I., Rau J.V. Antimicrobial properties of co-doped tricalcium phosphates Ca_{3-2x}(M'M')_x(PO₄)₂ (M = Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ and Sr²⁺) // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 20 (15). – P. 29770-29781. (Вклад Дейнеко 50%, 0.7 п.л., JIF 5.2).
13. Dikhtyar Yu.Yu., **Deyneko D.V.**, Boldirev K.V., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Morozov V.A., Lazoryak B.I. Crystal structure, dielectric and optical properties of β -Ca₃(PO₄)₂-type phosphates Ca_{9-x}Zn_xLa(PO₄)₇:Ho³⁺ // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Vol. 236. – № 118083. (Вклад Дейнеко 50%, 0.6 п.л., JIF 4.1).
14. Dikhtyar Yu.Yu., **Deyneko D.V.**, Boldyrev K.V., Borovikova E.Yu., Lipatiev A.S., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Luminescent properties of Er³⁺ in centrosymmetric and acentric phosphates Ca₈MEr(PO₄)₇ (M = Ca, Mg, Zn) and Ca_{9-x}Zn_xLa(PO₄)₇:Er³⁺ // *Materials Research Bulletin*. – 2021. – Vol. 138. – № 111244. (Вклад Дейнеко 60%, 0.6 п.л., JIF 5.4).
15. **Deyneko D.V.**, Nikiforov I.V., Lazoryak B.I., Spassky D.A., Leonidov I.I., Stefanovich S.Yu., Petrova D.A., Aksenov S.M., Burns P.C. Ca₈MgSm_{1-x}(PO₄)₇:xEu³⁺, promising red phosphors for WLED application // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 776. – P. 897-903. (Вклад Дейнеко 60%, 0.4 п.л., JIF 4.6).

Во всех опубликованных работах по теме диссертации вклад автора был определяющим. Автор принимал основное участие в постановке научных задач,

проведении синтетических работ и интерпретации результатов исследований, а также представлении их в печати.

На диссертацию и автореферат поступило 11 дополнительных отзывов от ведущих российских ученых, в том числе членов Российской академии наук. Все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Морозов Игорь Викторович, Беккер Татьяна Борисовна и Федоров Павел Павлович обладают высокими компетенциями в области химии твердого тела, неорганической химии, включая синтетические, структурные аспекты и исследования фотолюминесцентных свойств. Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной работы и посвящена получению новых неорганических соединений, функциональных материалов, изучению кристаллических структур, исследованию фотолюминесцентных свойств и анализу взаимосвязи «состав–структура–свойства» неорганических материалов для фотоники.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие существенное значение для развития прикладных аспектов химии твердого тела при получении люминесцентных материалов – разработаны фундаментальные основы управления люминесцентными свойствами в люминофорах со структурным типом трикальцийфосфата и определена их взаимосвязь с кристаллохимическими особенностями структуры.

Конкретно в диссертационной работе:

1. Определены концентрационные границы существования твердых растворов со структурой β -трикальцийфосфата при катионных и анионных замещениях; установлено формирование двухфазных областей в фосфатах $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ вне зависимости от типа ионов M^{2+} и R^{3+} . Показано, что за распределение ионов РЗЭ по кристаллографическим позициям структуры β -трикальцийфосфатов отвечают следующие факторы: координационный полиэдр позиции и его объем, размер катиона РЗЭ.
2. Установлена корреляция между химическим составом и кристаллической структурой для серий твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Cu}$, $\text{R}^{3+} = \text{РЗЭ}$. Установлена последовательность структурных изменений, определяющая переход из нецентро- в centrosymmetric фазы.
3. Установлены корреляции между строением, катионным составом фосфатов и их фотолюминесцентными и диэлектрическими свойствами. Доказано, что статистическое распределение ионов РЗЭ по большому количеству неэквивалентных окружений сопровождается снижением интенсивности фотолюминесценции и приводит к росту вероятности безызлучательных потерь и обменного взаимодействия между центрами люминесценции.

4. Разработаны принципы повышения эффективности люминесцентных свойств люминофоров на основе β -трикальцийфосфата. Показано, что улучшение люминесцентных свойств реализуется за счет увеличения однородности излучательной релаксации при снижении числа неэквивалентных локальных окружений ионов R_3E^{3+} и их контролируемого распределения по кристаллографическим позициям.

5. Получены серии новых люминофоров с высокой температурной стабильностью фотолюминесценции вплоть до 500 К, а также получены чувствительные термографические люминофоры, которые могут работать в широком температурном диапазоне 100–500 К.

Необходимость создания новых эффективных люминесцентных материалов для применения в области светодиодного освещения и люминесцентной термометрии определяет практическую значимость работы:

- Установленные взаимосвязи между составом, строением и свойствами позволили сформулировать новые экспериментально обоснованные подходы для повышения эффективности неорганических люминофоров на основе трикальцийфосфатов, применимые к другим структурным семействам.

- Разработаны люминофоры с высокой температурной стабильностью фотолюминесценции, излучающие узкие спектральные полосы (не превышающие 10 нм) за счет 4f-4f переходов для создания светодиодных устройств высокой мощности.

- Фосфаты $Ca_{9-x}M^{2+}_xEu^{3+}(PO_4)_7$ ($M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$) могут быть использованы для создания люминесцентных термометров, работающих в широком температурном диапазоне 100–500 К с высокой чувствительностью за счет различного температурного поведения полос излучения $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$.

- На основе синтезированных фосфатов $Ca_8ZnR^{3+}(PO_4)_7$ ($R^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$) изготовлены опытные прототипы светодиодных устройств с улучшенными цветовыми характеристиками.

- Предложенные схемы замещений и установленные границы изоморфной емкости в трикальцийфосфатах могут использоваться для дизайна бионеорганических материалов, в частности, для получения костных имплантатов и биовизуализации.

- Результаты определения кристаллического строения более 40 новых представителей фосфатов вошли в международные базы дифракционных и структурных данных.

- Ряд результатов диссертационного исследования включен в межфакультетский лекционный курс МГУ имени М.В. Ломоносова, а также курс лекций «Современные методы создания функциональных материалов», читаемых для студентов химического факультета.

Диссертация Дейнеко Д. В. представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о существенном личном вкладе автора в научные представления в области химии твердого тела и содержат новые научные результаты:

- Концентрационные пределы замещения активаторами и области существования фаз при замещениях в катионной и анионных частях структуры β -трикальцийфосфата.
- Температурные и концентрационные области существования сегнето- и антисегнетоэлектрических фаз – продуктов замещений в структуре β -трикальцийфосфата.
- Закономерности влияния состава и структуры на фотолюминесцентные и диэлектрические свойства и механизмы передачи возбуждений в синтезированных фосфатах.
- Факторы, ответственные за повышение эффективности фотолюминесценции и эффективной передачи электронных возбуждений и однородности излучательной релаксации.

На заседании 19 апреля 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Дейнеко Д.В. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
Диссертационного совета
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.х.н.

Хасанова Н.Р.

«19» апреля 2024 г.