

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «9» декабря 2022 г. № 128

О присуждении Никифорову Ивану Валерьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Центро- и нецентросимметричные люминофоры на основе трикальцийфосфата» по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «30» сентября 2022 г., протокол № 117.

Соискатель Никифоров Иван Валерьевич, 1994 года рождения, в 2018 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 году Никифоров И.В. окончил очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки». С марта 2020 г. по настоящее время соискатель работает в должности техника 1 категории на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена в Лаборатории технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

Лазорьяк Богдан Иосипович – доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета;

Дейнеко Дина Валерьевна – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета.

Официальные оппоненты:

Пресняков Игорь Александрович – доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета;

Политова Екатерина Дмитриевна – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов;

Липина Ольга Андреевна – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 54 работы, в том числе по теме диссертации 19 работ, из которых 8 статей, опубликованных в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.1 – «Неорганическая химия».

1) Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Спасский Д.А., Лазорьяк Б.И. Красные люминофоры $(Ca,Mg)_9Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$, активированные Gd^{3+} и Eu^{3+} //

- Неорганические материалы*. 2019. Т. 55(8). СС. 859–864. Импакт фактор – 1.276 (WoS). Доля участия 60%.
- 2) Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Dikhtyar Yu.Yu., Aksenov S.M., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Luminescence of Eu^{3+} as a probe for determination of the local site symmetry in the $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ related structures // *CrystEngComm*. 2019. V. 21. PP. 5235–5242. Импакт фактор – 3.545 (WoS). Доля участия 30%.
- 3) Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Lazoryak B.I., Spassky D.A., Leonidov I.I., Stefanovich S.Y., Petrova D.A., Aksenov S.M., Burns P.C. $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$, promising red phosphors for WLED application // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 776. PP. 897–903. Импакт фактор – 5.316 (WoS). Доля участия 30%.
- 4) Nikiforov I.V., Deyneko D.V., Spassky D.A., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. Tunable luminescence and energy transfer in Eu^{3+} doped $\text{Ca}_8\text{MTb}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$) phosphors // *Materials Research Bulletin*. 2020. V. 130. P. 110925. Импакт фактор – 4.641 (WoS). Доля участия 60%.
- 5) Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф. Структурные особенности фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Dy}(\text{PO}_4)_7$ ($M=\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62(5). СС. 766–770. Импакт фактор – 1.262 (WoS). Доля участия 60%.
- 6) 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 & Design*. 2020. V. 20(10). PP. 6461–6468. Импакт фактор – 3.69 (WoS). Доля участия 30%
- 7) Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Дускаев И.Ф., Лазорьяк Б.И. Зелёные люминофоры в семействе фосфатов со структурой витлокит // *Журнал структурной химии*. 2021. Т. 10. СС. 1725. Импакт фактор – 0.745 (WoS). Доля участия 60%.
- 8) Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Berdonosov P.S., Dzhevakov P.B., Lazoryak B.I., $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ phosphors derived by different synthesis routes: Solid state, sol-gel and hydrothermal, the comparison of properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 887(20). PP. 161340. Импакт фактор – 5.316 (WoS). Доля участия 30%.

На диссертацию и автореферат дополнительно поступило 9 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Пресняков Игорь Александрович, Политова Екатерина Дмитриевна, Липина Ольга Андреевна обладают высокой квалификацией и опытом научной работы в областях химии твёрдого тела и неорганической химии, подтверждаемых наличием публикаций в данных областях. Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации, и посвящены поиску, синтезу новых неорганических соединений, изучению из фотолюминесцентных, диэлектрических, нелинейно-оптических свойств, а также поиску корреляции между составом соединений, их структурой и физико-химическими свойствами.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1) Золь-гель, твердофазным и гидротермальным методами получены новые фосфаты $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}; 0 \leq x \leq 1$). Установлено влияние метода синтеза на фотолюминесцентные свойства синтезированных фосфатов.

2) Изучены нелинейно-оптические, диэлектрические и фотолюминесцентные свойств новых фосфатов $Ca_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$); $Ca_8MTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$); $Ca_8MGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$); $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$), $0 \leq x \leq 1$. Установлена взаимосвязь между составом фаз, симметрией и проявляемыми свойствами.

3) Рентгенографическими, нелинейно-оптическими и спектроскопическими методами, выявлены две области твердых растворов с центро- и нецентросимметричной структурой для фосфатов $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$

($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{La}^{3+}$). Установлено влияния катионного замещения на фазообразование и функциональные свойства синтезированных фосфатов.

4) Установлены области существования твердых растворов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$) и изучены их фотолюминесцентные и нелинейно-оптические свойства.

Практическая и теоретическая значимость работы Никифорова И.В. заключается в том, что:

Синтезированные фосфаты обладают стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются перспективными материалами для получения люминофоров. Например, квантовый выход ($QY = 49.5\%$ ($x = 0.75$) и 48.9% , $x = 1.0$) для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($QY = 29.5\%$). Результаты исследования новых фосфатов позволили установить влияние состава, локального окружения и общей симметрии кристаллической структуры на фотолюминесцентные, диэлектрические, нелинейно-оптические свойства фаз со структурной $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Полученные экспериментальные данные могут служить основой для направленного синтеза материалов, с заданными полифункциональными свойствами.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- синтез, состав, симметрия кристаллической структуры и свойства (люминесцентные, нелинейно-оптические, диэлектрические) фосфатов $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), $\text{Ca}_8\text{MR}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 \leq x \leq 1$.

- установленная корреляция между методом синтеза, катионным составом и фотолюминесцентными свойствами $Sr_8MSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$).

- выявленная взаимосвязь между катионным составом и симметрией кристаллической структуры и их взаимное влияние на фотолюминесцентные свойства $Ca_8MR_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$, $Ca_8MGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$; $R = Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$; $0 \leq x \leq 1$).

- установление границ существования центро- и нецентросимметричных твердых растворов в фосфатах $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$; $R = Eu^{3+}, Dy^{3+}$), $Ca_{9-x}Mg_xLa(PO_4)_7:Eu^{3+}$, $Ca_{9.5-1.5x}ZnEu_x(PO_4)_7$.

На заседании 9 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Никифорову И.В. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.1 – «Неорганическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 8 докторов наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета (дополнительно введено на разовую защиту 0 человек), проголосовали: за – 20, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета МГУ.014.8

д.х.н., проф., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8

к.х.н.

Хасанова Н.Р.

9 декабря 2022 года