

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8 по диссертации на
соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «22» марта 2024 г. №152

О присуждении Посоховой Светлане Михайловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом 09.02.24, протокол № 147.

Соискатель Посохова Светлана Михайловна, 1994 года рождения, в 2018 году с отличием окончила магистратуру Химического факультета Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ им. Б. Н. Ельцина). В 2023 году Посохова С.М. окончила очную аспирантуру химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по направлению «Химия твердого тела». Соискатель работает в должности инженера I категории кафедры химических технологий и новых материалов химического факультета МГУ.

Диссертация выполнена на кафедре химических технологий и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель:

Морозов Владимир Анатольевич – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Болотина Надежда Борисовна – доктор физико-математических наук, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник;

Чернышев Владимир Васильевич – доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра общей химии, НИЛ структурной химии, ведущий научный сотрудник;

Забелина Евгения Викторовна – кандидат физико-математических наук, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, заведующая лабораторией;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 7 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации 3 статьи, все 3 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Deyneko D. V., Nikiforov I. V., Redkin B. S., Spassky D. A., Belik A. A., Pavlova E. T., Lazoryak B. I. $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ phosphors for solid-state lighting applications: aperiodic structures and the $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy // Inorganic Chemistry. 2022. 61(20). p. 7910-7921. Импакт-фактор – 5.436(WoS), доля участия – 40%
2. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Deyneko D. V., Redkin B. S., Spassky D. A., Nagirnyi V., Belik A. A., Hadermann J., Pavlova E. T., Lazoryak B. I. $K_5Eu(MoO_4)_4$ red phosphor for solid state lighting applications, prepared by different techniques // CrystEngComm. 2023. 25. p. 835-847. Импакт-фактор – 3.756(WoS), доля участия – 40%

3. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Zonov E. M., Deyneko D. V., Spassky D.A., Fedyunin F. D. , Belik A.A., Pavlova E.T., Vasin A.A., Lazoryak B.I. $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ phosphors: aperiodic structures and luminescence properties // CrystEngComm, 2023. 25. p.4822-4833. Импакт-фактор – 3.756(WoS), доля участия – 40%.

На диссертацию и автореферат поступило 7 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твёрдого тела, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах.

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. Синтезированы новые соединения и твердые растворы со структурой пальмиерита, показана перспективность их использования в качестве материалов в современных источниках света; определены их люминесцентные характеристики.
2. Впервые установлено строение четырех соединений с пальмиеритоподобной структурой. Показано формирование (3+1)-мерных несоразмерно-модулированных структур в семействе пальмиерита. Расшифрованы две (3+1)-мерные несоразмерно-модулированные структуры, выявлены особенности упорядочения катионов в зависимости от катионного состава.
3. Установлено влияние метода синтеза на структурные и фотолюминесцентные свойства двойного молибдата $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученного золь-гель, твердофазным методами и выращенного методом Чохральского.

4. Показано, что кристалл $K_5Eu(MoO_4)_4$, выращенный методом Чохральского, имеет высокое значение квантового выхода (66.5%) и может найти применение в качестве «красных» люминофоров для светодиодов.

5. Выявлено влияние условий получения на строение и фотолюминесцентные свойства тройных молибдатов $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$. Уточнение структур с использованием (3+n)-мерного подхода позволило установить характер упорядочения катионов и взаимосвязь между составом фаз и их свойствами. Выявлена передача энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .

6. Впервые синтезированы серии молибдатов $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$ при различных условиях охлаждения. Выявлены области гомогенности твердых растворов в зависимости от условий охлаждения. Установлено влияние катионного состава на фазообразование и функциональные свойства полученных молибдатов. Установлен эффект передачи энергии от Eu^{3+} к Yb^{3+} в высокотемпературных α -модификациях твердых растворов.

7. Выявлено, что структуры кристалла $K_5Eu(MoO_4)_4$, выращенного методом Чохральского, β - $K_5Tb(MoO_4)_4$ и β - $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ являются несоразмерно-модулированными с (3+1)D суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$. Установлено влияние катионного состава на характер распределения К и РЗЭ по позициям структуры. В отличие от структуры β - $K_5Tb(MoO_4)_4$ со статистическим распределением катионов Tb и К, в структуре $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ выявлено апериодическое упорядочение катионов К и РЗЭ. Показана возможность использования $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ в качестве материала для люминесцентного бесконтактного термометра.

Практическая значимость

Полученные и исследованные в работе молибдаты характеризуются стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются

перспективными материалами для использования в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры и светодиодов.

Результаты исследования новых молибдатов вносят значительный вклад в понимание влияния состава, локального окружения и общей симметрии кристаллической структуры на фотолюминесцентные свойства молибдатов структурного семейства пальмиерита. Полученные данные могут служить основой для прогнозирования свойств полифункциональных материалов и их направленному синтезу. Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

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:

1. Установлены структуры четырех соединений с пальмиеритоподобной структурой – $K_5Eu(MoO_4)_4$; $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$; $LT-K_5Tb(MoO_4)_4$; $LT-K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$. Показано формирование несоразмерно-модулированных структур, две из которых уточнены. Выявлено статистическое и упорядоченное распределение катионов К/РЗЭ в зависимости от состава.
2. Выявлено влияние метода получения (золь-гель и твердофазный метод, выращивание кристаллов методом Чохральского) на особенности структуры и люминесцентные характеристики $K_5Eu(MoO_4)_4$. Показано, что выращивание кристаллов методом Чохральского является оптимальным методом для получения максимальной интенсивности свечения.
3. Показано влияние катионного состава (концентрации катионов Eu^{3+} и Tb^{3+}) и условий получения на структуру фаз $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ и их люминесцентные свойства; решена несоразмерно-модулированная структура $\beta-K_5Tb(MoO_4)_4$; выявлены особенности распределения катионов K^+ и Tb^{3+} и

обнаружено явление переноса энергии между люминесцентными центрами Eu^{3+} и Tb^{3+} .

4. Выявлено влияние условий получения и катионного состава (концентрации катионов Eu^{3+} и Yb^{3+}) на структуру фаз $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_4$ и их люминесцентные характеристики; установлено явление переноса энергии между люминесцентными центрами Eu^{3+} и Yb^{3+} ; определена несоразмерно-модулированная структура $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ с аperiodическим упорядочением K^+ и R^{3+} .

5. Показано влияние температуры на люминесцентные свойства $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$; выявлен линейный характер зависимости интенсивности свечения Eu^{3+} с увеличением температуры в интервале 80-500 К.

На заседании 22 марта 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Посоховой С.М. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15– «Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 10 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 МГУ.014.8
д.х.н., проф., член-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8
к.х.н.

Еремина Е.А.