

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ивановой Ирины Владимировны по теме “Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Представленные в данной работе исследования, связанные с выявлением взаимосвязи кристаллической структуры, зарядового состояния ионов-допантов и функциональных свойств твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита актуальны как для разработки научных основ современного материаловедения, так и для создания высокоэффективных оптических материалов.

**Тема** диссертационного исследования соответствует заявленной специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки), соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.), связана с планом исследований института. Поддержка работы грантами РФФИ № 18-38-00568 («Оптимизация оптических свойств люминофора зеленого свечения на базе  $Zn_2SiO_4$  модифицированием катионной подсистемы кристаллической структуры»), № 19-03-00189 («Структурно-химический механизм формирования физико-химических свойств люминесцентных материалов на основе виллемита») свидетельствует об актуальности разрабатываемой темы исследования.

**Целью работы** являлось установление структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ,  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследована последовательность фазообразования твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  в процессе термоактивации смеси оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ;
- определены концентрационные зависимости кристаллохимических параметров твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и зарядового состояния ионов марганца;
- получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции; выявлена их корреляция с кристаллохимическими особенностями твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ;

- исследованы процессы фазообразования твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  при различных методах синтеза;
- отработан температурный режим получения однофазных образцов, определены кристаллохимические характеристики твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ .

**Достоверность** и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием современного оборудования, аттестованных методов исследования, современного программного сопровождения, совокупностью согласующихся и взаимодополняющих экспериментальных данных, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

**Научная новизна результатов** выполненного исследования заключается:

- в получении твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  методами «мягкой» химии и твердофазного синтеза;
- в установлении образования из исходной смеси оксидов промежуточных соединений  $ZnMn^{3+}_2O_4$ ,  $Mn^{2+}SiO_3$ ,  $Zn_2SiO_4$ , взаимодействующих между собой при высоких температурах в процессе твердофазного синтеза  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ;
- в установлении области гомогенности твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  (до  $x = 0,20$ );
- в выявлении изменения механизма образования и типа твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  (при  $x \geq 0,13$ ): раствор «замещения» на твердый раствор «замещения – вычитания» вследствие частичного окисления ионов  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$ , что сопровождается отклонением от закона Вегарда и образованием вакансий в цинковой подрешетке;
- в обнаружении линейной концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и сохранения зарядового состояния марганца равным  $2+$  при содопировании  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  магнием;
- в установлении составов твердых растворов с максимальной интенсивностью люминесценции при излучении основного перехода  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ : при  $x = 0,13$  для  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $x = 0,06$  для  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ . Впервые показано, что частичное замещение ионов цинка магнием увеличивает интенсивность зеленой люминесценции в интервале концентраций при  $0 < x \leq 0,06$  за счет уменьшения потерь энергии на неосновной переход  ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ .

**Теоретическая и практическая значимость результатов исследования**

В ходе настоящего исследования установлены кристаллохимические закономерности формирования оптических свойств соединений со структурой виллемита при изовалентном замещении катионов цинка в  $Zn_2SiO_4$  ионами

марганца и меди, предложены конкретные составы материалов, перспективных в качестве люминофоров ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ) и пигментов ( $Zn_2SiO_4:Cu^{2+}$ ). Выявлено, что состав  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  расширяет сине-голубую цветовую палитру известных силикатных пигментов.

Детальное исследование процессов, протекающих при твердофазном синтезе, допированного марганцем силиката цинка создало основу для синтеза люминофора ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ). Выявлены составы  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  с наиболее высокими значениями интенсивности люминесценции. Установлено, что содопирование  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  оптически неактивным ионом магния позволяет достичь той же максимальной интенсивности люминесценции при двукратно меньшей концентрации марганца. Предложено физико-химическое обоснование для получения люминофора зеленого свечения на основе виллемита с максимальной интенсивностью свечения при пониженных концентрациях оптически активных ионов.

Результаты работы Ивановой И.В. были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях. По материалам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых изданиях, входящих в международные системы цитирования и перечень ВАК, 2 патента и 11 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения (с выводами), списка цитируемой литературы. Материал диссертационной работы изложен на 111 страницах, содержит 14 таблиц, 65 рисунков и 177 наименований в библиографическом списке.

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы. Показана научная новизна и научно-практическая значимость исследования, перечислены выносимые на защиту положения, приведена информация о структуре, объеме и апробации работы.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных по кристаллической структуре ортосиликата цинка (виллемита) и оптическим свойствам его твердых растворов, получаемых при допировании d- и f-элементами. Основное внимание уделено твердым растворам – объектам диссертационного исследования  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ,  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ . Рассмотрены люминесцентные свойства вышеупомянутых твердых растворов и выявленные факторы, влияющие на интенсивность и положение максимума люминесценции. Приведены сведения о влиянии содопантов на интенсивность люминесценции и об отсутствии объяснения причин данного эффекта. На основе анализа научной литературы в конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены сведения о методах синтеза твердых растворов и методах их исследования; приведены методики обработки экспериментальных данных. При синтезе образцов были использованы: метод твердофазного синтеза и методы «мягкой» химии (соосаждение и золь-гель) с разработанными для каждого метода режимами последующей термообработки. Для аттестации полученных образцов и их исследования были использованы соответствующие задачам физико-химические и физические методы исследования с использованием современного оборудования и программного обеспечения.

Метод порошковой рентгеновской дифракции. Съемка дифрактограмм проведена при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD и высокотемпературной приставки УВД-2000. Уточнение структур проведено методом полнопрофильного анализа порошкограмм с использованием программы Fullprof Suite.

ИК-Спектроскопия. Инфракрасные спектры поглощения получены на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80) с использованием приставки MVP-Pro (Harrick) с кристаллом алмаза в диапазоне  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ .

Микроскопические исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6390 с использованием программного пакета SEM control program 8.29. Термическое поведение образцов исследовано на термоанализаторе Setsys Evolution (Setaram). Для исследования оптических свойств спектры поглощения были сняты на спектрофотометре UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой и галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света.

Спектры люминесценции в диапазоне 400–700 нм и времена затухания были получены с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации стоксовой люминесценции использовалась импульсная ксеноновая лампа (мощность 75 кВт). Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием системы VG Escalab МК II с источником  $\text{Mg K}\alpha$  - излучения ( $h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$ ).

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов исследования твердых растворов  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SiO}_4$ . Детально рассматриваются процессы фазообразования при твердофазном методе синтеза, методе соосаждения и «золь - гель» способе получения шихты. Установлено, что область гомогенности медьсодержащих твердых растворов ортосиликата цинка не зависит от метода синтеза и ограничивается 7,5 мол. % содержания меди.

Выявлено влияние условий получения образцов на их цветность (визуально и по спектрам поглощения). Показано и убедительно доказано происходящее изменение зарядового состояния меди, сопровождающееся трансформацией твердого раствора замещения  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  в твердый раствор замещения-вычитания  $Zn_{2-2x}Cu_{2x-2\delta}^{2+}Cu_{2\delta}^+SiO_{4-\delta}$ . Установлено, что процесс дефектообразования в  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  определен выходом кислорода в газовую фазу и восстановлением ионов меди  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$  при повышении температуры.

**В четвертой главе** рассмотрены синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ . Представлены результаты детального исследования последовательности фазообразования и локализации ионов марганца в продуктах синтеза  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Показано, что при термической активации исходной смеси  $ZnO$ ,  $SiO_2$  и  $Mn_2O_3$  сначала образуются промежуточные продукты  $Zn_2SiO_4$ ,  $ZnMn^{3+}_2O_4$  и  $Mn^{2+}SiO_3$ , содержащие оптически неактивные ионы марганца и взаимодействующие между собой при высоких температурах в процессе твердофазного синтеза  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Исследование спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  позволило установить, что распределение оптически активных ионов марганца в двух структурно-неэквивалентных позициях определяет неэлементарную форму спектров излучения, которая описывается суперпозицией двух гауссиан, соответствующих полосам излучения ионов  $Mn/Zn1$  и  $Mn/Zn2$ . Выявлено смещение максимумов излучения основного перехода  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  в сторону больших длин волн с ростом концентрации марганца, что позволяет варьировать цвет излучения люминофора. В результате получения и исследования твердых растворов  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  автором впервые показано, что введение в  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  оптически неактивного иона  $Mg^{2+}$  приводит к увеличению области гомогенности твердого раствора замещения  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  по сравнению с  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и к предотвращению процесса окисления марганца и является эффективным способом увеличения интенсивности люминесценции за счет уменьшения стоксовых потерь. Впервые установлено, что максимум интенсивности люминесценции при излучении основного перехода  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  достигается при  $x = 0,13$  для  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $x = 0,06$  для  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ , интенсивность и длина волны люминесценции образцов марганецсодержащих твердых растворов на основе силиката цинка со структурой виллемита зависят от концентрации ионов вводимых допантов - марганца и магния.

Работа завершается **заключением** с выводами, которые логичны, обоснованы и непротиворечивы. Полученные результаты и выводы

достоверны, соответствуют поставленным целям. В целом материал работы изложен кратко, но логично, ясным и понятным языком. Диссертационная работа хорошо структурирована и оформлена, ощущается внутреннее единство исследования и корректность в обеспечении условий эксперимента. Содержание автореферата соответствует основным идеям, выводам диссертации, содержанию опубликованных работ.

По работе имеются **ряд вопросов и замечаний**:

1. В литературном обзоре представлена структура виллемита в разных проекциях. Было бы полезно указать положение атомов Zn1 и Zn2.
2. Не соответствуют данные по температуре на рисунке и в подписи к нему. (рис.1.10).
3. Непонятна (возможно, неудачно сформулирована) фраза (стр. 70) «матрица виллемита может допускать гетеровалентное замещение ионов цинка наряду с его изовалентным замещением ионами марганца, так и присутствие ионов заместителей одного элемента в разных степенях окисления» Это не одно и то же?
4. Не указаны условия съемки дифрактограмм (стр.40).
5. Рассматривали ли результаты РСА образцов твердых растворов с точки зрения определения распределения катионов – допантов по кристаллографическим позициям Zn1 и Zn2? В каких позициях распределяется магний? Занимает ли он те же позиции что и  $Mn^{3+}$ , препятствуя его образованию?
6. Почему при переходе к твердому раствору типа замещения-вычитания происходит уменьшение параметров элементарной ячейки при сохранении общей тенденции к возрастанию? К какому типу могут относиться твердые растворы содопированные магнием?

Сделанные замечания **не снижают значимости и ценности** представленной работы и общего благоприятного впечатления от нее.

Достоинством данного исследования является выделение кристаллохимического аспекта при обсуждении причин и механизмов действия различных факторов, влияющих на оптические свойства исследуемых объектов в результате допирования и содопирования виллемита. Автору удалось показать важную роль вероятных локальных деформаций кристаллической решетки вблизи оптических центров, а также трансформации типов организации твердых растворов при изменении зарядовых состояний ионов - допантов. Очевидно, что данный подход может быть успешно

использован и в случае исследований твердых растворов оксидных соединений с иным типом кристаллической структуры, содержащих катионы с переменной валентностью.

### Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надёжны и достоверны. Соискателем решена научно-практическая материаловедческая проблема, важная для разработки высокоэффективных оптических материалов: установление структурно-химического механизма формирования и регулирования оптических свойств в оксидных системах на примере твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ,  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ , со структурой виллемита.

Диссертационная работа на тему «Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия, по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям раздела II п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор Иванова Ирина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии - обособленного подразделения ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,

д.х.н. (02.00.21 - химия твердого тела), доцент  
167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48;

тел. (821-2)21-99-21;

piyr-iv@chemi.komisc.ru

29.11.2023

*Иванова*

Подпись заверяю:

Главный ученый секретарь ФИЦ  
Коми научного центра УрО РАН

к.и.н. Милохин Дмитрий Владимирович



*Милохин*