

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Ивановой Ирины Владимировны

**«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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа И.В. Ивановой направлена на разработку физико-химических основ создания новых оптических материалов на основе виллемита и исследование особенностей механизма формирования их дефектной структуры, кристаллохимических и оптических свойств. Исследование и разработка технологий оптических материалов представляет большой научный и прикладной интерес ввиду возможности их применения в приборах и устройствах оптоэлектроники и фотоники, для создания новых пигментов и др. Активный интерес привлекают люминофоры на основе силиката цинка со структурой виллемита благодаря их высокой химической и термической стойкости, стабильности к электронной бомбардировке, безопасности и нетоксичности. Однако многие фундаментальные вопросы относительно природы центров люминесценции, образующихся в матрице виллемита, и процессов, приводящих к люминесценции, остаются не установленными. Поэтому **актуальным** является выявление факторов, определяющих формирование, тип и концентрацию центров люминесценции в материалах на основе виллемита. Актуальность работы подтверждается поддержкой грантами РФФИ (№ 19-03-00189 и № 18-38-00568).

Ценность диссертационной работы в первую очередь состоит в комплексном исследовании кристаллохимических и спектроскопических свойств и установлении взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и люминесцентными свойствами твердых растворов на основе силиката цинка.

В работе использован широкий спектр современных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, растровая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, УФ-спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно коррелируют между собой, что подтверждает их **достоверность и надежность**.

Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, следует отметить следующие:

1. Впервые получены протяженные твердые растворы  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита.
2. Исследован многостадийный процесс химических взаимодействий при твердофазном синтезе соединений  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Установлено образование промежуточных

соединений при взаимодействии прекурсоров  $Mn_2O_3$ ,  $ZnO$  и  $SiO_2$ . Определены температурно-временные условия синтеза однофазных соединений  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ .

3. Установлены различия в процессах дефектообразования в медьсодержащих и марганецсодержащих твердых растворах: в первых происходит выход кислорода в газовую фазу и восстановление ионов меди, а в последних часть ионов марганца окисляется при больших концентрациях допанта, и образуются вакансии цинка. При введении магния увеличивается протяженность твердого раствора замещения ( $Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ .
4. Установлена локализация катионов марганца в промежуточных и финальном продуктах синтеза  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Показано, что в промежуточных продуктах,  $ZnMn^{3+}_2O_4$  и  $Mn^{2+}SiO_3$ , ионы марганца находятся в оптически неактивном состоянии.
5. Установлены особенности люминесценции полученных твердых растворов. Впервые показано, что при введении в  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  оптически неактивного иона  $Mg^{2+}$  возрастает интенсивность люминесценции за счет уменьшения стоковых потерь. Показано, что сложная форма спектров излучения марганецсодержащих твердых растворов обусловлена локализацией катионов марганца в неэквивалентных кристаллографических позициях. Установлено смещение максимума излучения в длинноволновую область с ростом концентрации марганца, что позволяет варьировать цвет излучения люминофора.

Полученные автором экспериментальные результаты имеют **фундаментальный материаловедческий характер**, поскольку служат физико-химической основой получения пигментов и люминофоров на основе силиката цинка.

Проведённые автором исследования имеют большое **практическое значение**, так как установленное влияние замещения ионов цинка ионами меди и марганца на кристаллохимические и спектроскопические свойства силиката цинка позволяет получать оптические материалы с заданными характеристиками.

Диссертация изложена на 111 страницах, содержит 65 рисунков и 14 таблиц, состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 177 источников.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена анализу известных сведений о кристаллической структуре и свойствах исследуемых твердых растворов и механизмах формирования цветовой окраски и люминесценции ионами меди и марганца.

**Во второй главе** описываются методы синтеза и экспериментальных исследований, применяемых в настоящей работе, и методики обработки экспериментальных данных.

**В третьей главе** описан синтез твердых растворов  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  твердофазным методом и методами мягкой химии. Показано, как условия синтеза влияют на

формирование твердого раствора. Установлено влияние условий синтеза и концентрации допанта на оптические свойства  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ .

**В четвертой главе** установлена последовательность превращений при твердофазном синтезе, и определены параметры синтеза однофазных твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Определены граница области формирования однофазных твердых растворов и зарядовое состояние ионов марганца. Показано, что введение магния в подрешетку цинка приводит к увеличению протяженности области твердых растворов замещения  $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ . Исследованы спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ . Показано, что сложная форма спектров излучения марганецсодержащих твердых растворов обусловлена локализацией катионов марганца в неэквивалентных кристаллографических позициях, а максимум излучения смещается в длинноволновую область с ростом концентрации марганца.

**В заключении** сформулированы выводы, сделанные на основе полученных в исследовании результатов, а также рекомендации для дальнейшего развития темы.

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, 2 патента РФ и тезисы 11 докладов на региональных, Всероссийских и Международных конференциях. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В процессе фазообразования при твердофазном синтезе твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  было обнаружено промежуточное соединение  $ZnMnO_3$ . Каким образом происходит дальнейший процесс образования структуры виллемита при термоактивации реакционной смеси, содержащей  $ZnMnO_3$ ? Происходит ли его термическое разложение?
2. Для синтеза твердых растворов в работе использовались разные методы (твердофазный, золь-гель, соосаждение), и дисперсность получаемых материалов различна. Влияет ли дисперсность на оптические свойства?
3. Чем обоснован выбор длины волны возбуждения люминесценции, равной 260 нм?
4. В работе показано, что для твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  отклонение от закона Вегарда при  $x > 0.13$  связано с частичным окислением марганца  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$ , а введение содопанта-магния в подрешетку цинка приводит к линейной зависимости параметров элементарной ячейки как функции от содержания марганца, при зарядовом состоянии марганца  $Mn^{2+}$ . Каким образом введение в структуру магния предотвращает окисление ионов марганца?

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на выявление взаимосвязи кристаллической структуры, зарядового состояния ионов-допантов и

функциональных свойств твердых растворов на основе силиката цинка. Работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и представляет значительный вклад в понимание корреляций состава, структуры и оптических свойств допированного силиката цинка. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным цели и задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, хорошо структурированы, каждый раздел резюмируется краткими выводами.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 с изменениями на 26 октября 2023 г., а ее автор Иванова Ирина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент  
Дунюшкина Лилия Адибовна

Дунюшкина Л.А.

доктор химических наук,  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской Академии наук,  
620990, Российская Федерация,  
г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории кинетики  
тел.: +7(343) 362-33-43  
e-mail: [L\\_dun@ihte.uran.ru](mailto:L_dun@ihte.uran.ru)

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь  
Института высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН,  
кандидат химических наук



А.О. Кодинцева