

**Заключение диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01),  
созданного на базе ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Министерство науки и высшего образования РФ, по диссертации на  
соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от **19.12.2023 г.**, протокол № **9**

О присуждении **Ивановой Ирине Владимировне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация** «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» по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) принята к защите 19.10.2023 г. (протокол № 7) диссертационным советом 24.1.149.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

**Соискатель** Иванова Ирина Владимировна (11 октября 1994 года рождения) в 2018 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Бориса Николаевича Ельцина» по направлению подготовки 04.04.01. Химия. Окончила **очную аспирантуру** 31.08.2022 г. в ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. **Работает** научным сотрудником в ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

**Диссертация выполнена** в лаборатории оксидных систем ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

**Научный руководитель** – профессор, доктор химических наук Красненко Татьяна Илларионовна, ИХТТ УрО РАН, лаборатория оксидных систем, главный научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:** **Пийр Ирина Вадимовна**, доктор химических наук, доцент, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», обособленное подразделение Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория керамического материаловедения, главный научный сотрудник и **Дунюшкина Лилия Адиевна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория кинетики, ведущий научный сотрудник дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет» г. Тюмень, в своем положительном отзыве, подписанном Хритохиным Николаем Александровичем (к.х.н., доцент, кафедра неорганической и физической химии, профессор) и Денисенко Юрием Григорьевичем (к.х.н., школа естественных наук, доцент), показала, что диссертационная работа Ивановой И.В. является комплексным экспериментальным и теоретическим исследованием, направленным на получение фундаментальных научных результатов в области физической химии, а именно на установление закономерностей структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита как материалов, обладающих пигментными и люминесцентными свойствами.**

В отзыве отмечается завершенность целостного, самостоятельного научного исследования, выполненного с использованием комплекса методов синтеза, экспериментальных дифракционных и спектроскопических исследований. Тема диссертации актуальна как для фундаментальной физической химии, так и для практических задач материаловедения. Исследование выполнено на высоком научном уровне, результаты достоверны и имеют высокую теоретическую и практическую значимость. Выводы работы являются обоснованными и аргументированными. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа и автореферат изложены грамотным научным языком. Оформление соответствует требованиям ВАК.

Сделано заключение, что диссертационная работа 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» полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями на 26 сентября 2022 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор – Иванова Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Соискатель имеет 21 опубликованную работу**, в том числе по теме диссертации опубликовано – **2 патента РФ и 8 работ**, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано **8 работ**. Имеется **11 публикаций** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Sol–gel synthesis and crystal chemical properties of the pigment  $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$  / R. F. Samigullina, M. V. Rotermel, **I. V. Ivanova**, T. I. Krasnenko // *Chimica Techno Acta*. – 2018. – V. 5. – P. 86–91.

2. Анализ причин концентрационного тушения люминесценции в кристаллофосфорах  $Zn_2SiO_4:Mn$  / Т. А. Онуфриева, Т. А. Красненко, Н. А. Зайцева, И. В. Бакланова, М. В. Ротермель, **И. В. Иванова**, И. Д. Попов, Р. Ф. Самигуллина // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, № 5. – С. 908–911.

3. Синтез, кристаллохимические и термические свойства твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита / Н. А. Зайцева, **И. В. Иванова**, Р. Ф. Самигуллина, М. В. Ротермель, Т. И. Красненко // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 3–8.

4. The effect of Mg introduction on structural and luminescence properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphor / T. I. Krasnenko, N. A. Zaitseva, **I. V. Ivanova**, I. V. Baklanova, R. F. Samigullina, M. V. Rotermel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 845. – P. 156296.

5. Synthesis of the  $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$  pigment via the sol-gel and coprecipitation methods / M. V. Rotermel, R. F. Samigullina, **I. V. Ivanova**, E. V. Vladimirova, I. V. Baklanova, T. I. Krasnenko // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2021. – V. 100. – P. 404–413.

6. Distinctive features of the crystal-chemical, thermal and luminescence properties of  $(Zn_{0.94}Mg_{0.06})_2SiO_4:Mn$  phosphor / T. I. Krasnenko, R. F. Samigullina, N. A. Zaitseva, **I. V. Ivanova**, St. V. Pryanichnikov, M. V. Rotermel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 907. – P. 164433.

7. Solid-state synthesis of the  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphor: sequence of phase formation, localization and charge state of Mn ions in the intermediate and final reaction products / R. F. Samigullina, **I. V. Ivanova**, N. A. Zaitseva T. I. Krasnenko // *Optical Materials*. – 2022. – V. 132. – P. 112788.

8. Solid-state synthesis of  $ZnMn_2O_4$  spinel: Sequence of phase transformations, thermal stability, localization and charge state of manganese ions in the intermediate and final reaction products / **I. V. Ivanova**, N. A. Zaitseva, R. F. Samigullina, T. I. Krasnenko // *Solid State Science*. – 2023. – V. 136. – P. 107110.

На диссертацию и автореферат поступили **5 положительных отзывов**:

1. Д.х.н. **Васильева И.Г.**, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск. Замечания и вопросы:

- В случае  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  осталось неясным, что предопределяет появление разнозарядных ионов меди, окружающая газовая среда или состав и строение самого соединения, и какова степень этого превращения в количественном исчислении.
- При изучении процесса синтеза  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  простое указание на повышение реакционной способности промежуточных фаз с ростом температуры является недостаточным. Мне кажется, что тут имеет место процессы распада промежуточных фаз на бинарные оксиды, которые в силу своей низкой размерности и становятся реакционноспособными. Вид рис.9, 11 и 12 (потеря веса, уширение пиков, наличие диффузного фона) вроде бы подтверждают мой взгляд.
- Вы улучшили спектроскопические свойства Zn-твердых растворов за счет изменения состава. А как новое состояние отразится на стабильности этого материала при эксплуатации?
- Учитывая зависимость уширения и степени остроты ИК пиков как от состава катионов в полиэдрах, так от порядка в распределении последних, насколько надежен был этот критерий в вашем эксперименте?

2. Д.х.н. **Гаркушин И.К.**, профессор кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. **Егорова Е.М.**, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, г. Самара. Замечание:

- Правильное название метода исследования: дифференциальный термический анализ, а в автореферате написано «... дифференциально-термический анализ».

3. Д.х.н., профессор **Лазорьяк Б.И.**, заведующий лабораторией технологии функциональных материалов, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва. Замечания и вопросы:

- В твердых растворах  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  наблюдается образование катионов  $Cu^+$ . В тексте автореферата не обсуждается концентрация катионов  $Cu^+$ , кстати, как и  $Mn^{3+}$  в твердых растворах  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Можно ли оценить концентрацию катионов одновалентной меди и трехвалентного марганца в соответствующих твердых растворах.
- Наличие катионов  $Cu^+$  в твердых растворах можно доказать и методом люминесценции. Проводилось ли такое обнаружение  $Cu^+$  в твердых растворах  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ .

4. Д.х.н., профессор **Хайкина Е.Г.**, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ. Замечания и вопросы:

- Желательно было указать квалификацию использованных реактивов и наряду с перечислением применяемых в работе методов исследования привести сведения и об использованной аппаратуре.
- Чем можно объяснить, что параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1 (стр. 8), уточнились лишь до второго знака? Обычно точность определения метрик, сопоставимых по размеру с приведенными в таблице, существенно выше.
- Чем можно объяснить немонотонный характер изменения коэффициентов линейного и объемного термического расширения в ряду  $Zn_2SiO_4 - Zn_{1,9}Cu_{0,1}SiO_4 - Zn_{1,85}Cu_{0,15}SiO_4$  (табл. 2, стр. 10)?
- Вызывает некоторое недоумение то, что появление при отжиге реакционной смеси, содержащей в числе исходных компонентов ZnO и SiO<sub>2</sub>, промежуточного продукта Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, автор считает уникальным явлением (вывод 3, стр. 19).

5. Д.х.н., профессор **Чежина Н.В.**, профессор кафедры общей и неорганической химии, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург. Замечания:

- В качестве небольших замечаний следует отметить, что все ионные радиусы, используемые автором для оценок, относятся к октаэдрической координации всех компонентов изучаемых систем, в то время как в данном случае речь идет о тетраэдрах, где радиусы ионов заметно ниже, хотя общие тенденции сохраняются.
- Вывод о линейном характере изменения параметров структуры в случае медь содержащих твердых растворов противоречит данным Таблицы 1. Впрочем, отсутствие зависимости параметров структуры от содержания меди неудивительно, поскольку радиусы Zn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в тетраэдре различаются очень мало (0.60 и 0.62 Å), чтобы можно было обнаружить выполнение закона Вегарда в достаточно узком интервале существования твердых растворов.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.х.н. Пийр И.В. и д.х.н. Дунюшкиной Л.А. в области синтеза и исследований широкого круга сложных неорганических соединений, их кристаллической структуры, кристаллохимических, спектроскопических и физико-химических свойств, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых журналах.

**Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области кристаллохимии, синтеза и изучения структурных, спектроскопических и оптических свойств сложных оксидных соединений. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации

являются сотрудники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет»: д.х.н. Кертман А.В.; к.х.н., д.п.н., профессор Паничев С.А.; д.х.н. Кулаков И.В.; д.х.н. Кремлева Т.А.; к.х.н., доцент Хритохин Н.А.; к.х.н. Елышев А.В.; к.х.н. Денисенко Ю.Г.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана** научная концепция получения протяженных твердых растворов на основе силиката цинка, позволившая выявить закономерности ранее неизученных процессов их синтеза различными методами, фазо- и дефектообразования при изовалентном и гетеровалентном допировании;

**предложена** оригинальная схема трансформации твердых растворов замещения в твердые растворы замещения-вычитания, объясняющая концентрационные изменения кристаллохимических параметров элементарной ячейки и оптических характеристик силиката цинка, допированного переходными элементами в широких концентрационных интервалах;

**доказано** изменение оптических свойств, обусловленное процессами окисления-восстановления части ионов-допантов с ростом их концентрации в структуре  $Zn_2SiO_4$ ; предложена научная гипотеза, объясняющая трансформацию оптических свойств и условия реализации механизмов дефектообразования, лежащих в их основе;

**введены** в научный оборот основные детали процессов фазообразования медь- и марганец замещенных силикатов цинка, кристаллохимические и оптические параметры протяженных твердых растворов: установлены концентрации допантов, определяющие значения оптических параметров допированного силиката цинка.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказана** возможность управления оптическими свойствами исследуемых твердых растворов; достигнуты максимальные значения интенсивности люминесценции при содопировании марганец содержащего силиката цинка оптически неактивными ионами магния;

**применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс базовых экспериментальных методов: синтез золь-гель метод и соосаждение, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический и гравиметрический анализ, растровая

электронная микроскопия, УФ-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, а также теоретических и математических методов обработки полученных результатов (полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Ритвельда, декомпозиция элементарных спектров люминесценции на гауссианы);

**изложены** доказательства положительного влияния оптически неактивных ионов магния в структуре  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и отрицательного влияния окисленных ионов марганца при повышенных концентрациях марганца на интенсивность люминесценции; предложены доказательства влияния изменения степени окисления ионов меди на оптические свойства твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ ;

**раскрыта** связь величины «красного сдвига»  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}, Mg^{2+}$  с позициями, занимаемыми марганцем в структуре виллемита и его концентрацией;

**изучена** связь между формированием спектров люминесценции и определяющих их форму структурными особенностями матрицы виллемита, содержащей две неэквивалентные позиции ионов цинка;

**проведена модернизация** представлений о влиянии содержания допирующих ионов –  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на формирование оптических свойств  $Zn_2SiO_4$  за счет процессов их окисления-восстановления.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработаны и внедрены** новые составы твердых растворов  $Zn_{1,74}Mn_{0,26}SiO_4$  и  $(Zn_{0,90}Mg_{0,04})_2Mn_{0,12}SiO_4$  с сопоставимыми величинами максимальной интенсивности люминесценции, которые наиболее перспективны для практического использования в качестве люминесцентных материалов;

**определены** интервалы роста интенсивности зеленого свечения люминофора  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}, Mg^{2+}$  как функции концентрации ионов-марганца;

**создана** схема зарядовой компенсации при изовалентном и гетеровалентном замещении катионов цинка в структуре виллемита  $Zn_2SiO_4$ ;

**представлены** рекомендации по дальнейшему совершенствованию оптических свойств люминофора  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  зеленого свечения путем введения оптически неактивного содопанта-магния.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**экспериментальные результаты** получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования: рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu), высокотемпературной

приставки УВД-2000, ИК-Фурье-спектрометра Vertex 80 (Bruker) и приставки MVP-Pro (Harrick), сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 (JEOL), термоанализатора Setsys Evolution (Setaram), спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu) с приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой, спектрофотометра Cary Eclipse (Varian) и современного программного обеспечения;

**теория** кристаллохимической обусловленности последовательности фазообразования при синтезе марганец- и медь замещенных силикатов цинка и формирования их оптических свойств обоснована и хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными;

**идея** создания перспективных материалов – люминофора и пигмента на основе виллемита **базируется** как на анализе экспериментальных данных по исследованию люминесцентных и спектроскопических свойств  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ ,  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ , так и на обобщении имеющихся в литературе сведений и сопоставлении с ними;

**использованы** результаты исследования последовательности фазообразования в различных синтетических подходах, данные физико-химических, структурных и функциональных свойств допированных силикатов цинка, согласующиеся с фрагментарными результатами, представленными ранее в литературе для чистого и допированного  $Zn_2SiO_4$ , и дополняющие их;

**установлено** качественное и количественное соответствие результатов изучения структурных характеристик исследуемых твердых растворов с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными, в том числе из известной базы данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016);

**использованы** современные методы анализа кристаллохимических и оптических свойств материалов и соотнесение результатов, полученных различными методами; показана согласованность фундаментальных положений с основными концепциями физической химии, что позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

**Личный вклад соискателя состоит** в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, обосновании и проведении синтеза и большинства экспериментальных измерений, а также интерпретации полученных результатов и подготовке соответствующих публикаций (совместно с научным руководителем).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: д.х.н. Захарова Г.С. и д.х.н. Дунюшкина Л.А. о роли кислорода в реакциях окисления и восстановления ионов допантов (марганца и меди),



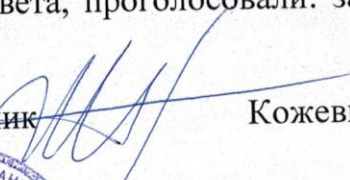
д.ф.-м.н. Жуков В.П. с пожеланием привлечь математический аппарат для обработки и прогноза цветовых характеристик пигментных материалов.

Соискатель Иванова И.В. согласилась с критическими замечаниями.


На заседании 19 декабря 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Ивановой И.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности – 1.4.4. Физическая химия за решение научной задачи, связанной с установлением закономерностей в ряду состав – синтез – структура – кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов со структурой виллемита на примере  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ .

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человек, из них **4** докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **21**, против – **0**, недействительных бюллетеней – **0**.

Председатель совета, д.х.н., академик

 Кожевников В.Л.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

 Пасечник Л.А.



19.12.2023 г.