

## ОТЗЫВ

### на автореферат диссертации 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»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Предпринятое И.В. Ивановой исследование направлено на установление структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ,  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита. Поскольку силикаты занимают заметное место в ряду неорганических материалов, актуальность предпринятого диссертантом исследования очевидна. Это подтверждается его поддержкой грантами РФФИ.

И.В. Ивановой впервые проведено систематическое комплексное изучение трех серий 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 и определена их изоморфная емкость. Установление фазовых трансформаций, происходящих при термоактивации исходных реакционных смесей, позволило выявить особенности синтеза целевых продуктов и получить их в однофазном состоянии. Автором осуществлена всесторонняя аттестация синтезированных фаз, построены концентрационные зависимости метрик элементарных ячеек от состава и представлены убедительные объяснения отклонения их в случае  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  от закона Вегарда. Установлено, что процесс дефектообразования в изученных твердых растворах существенно различается: в  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  он обусловлен выходом кислорода в газовую фазу и протеканием процесса  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$  при повышении температуры отжига, для  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  – окислением части катионов марганца  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  и образованием вакансий в цинковой подрешетке. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$  и впервые показано, что введение в  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  оптически неактивного катиона  $Mg^{2+}$  является эффективным способом увеличения интенсивности люминесценции за счет уменьшения стоксовых потерь.

Грамотный выбор взаимодополняющих методов исследования, перечень которых очень внушителен, и хорошо спланированный эксперимент позволили диссертанту получить результаты, достоверность которых сомнений не вызывает. Об их соответствии мировому уровню свидетельствуют публикации в авторитетных международных журналах первого и второго квартилей (J. Alloys Compd., J. Sol-Gel Sci. Technol., Opt. Mater., Solid State Sci.) и представление на многочисленных Международных и Всероссийских конференциях.

Наряду с бесспорными достоинствами работа имеет ряд недостатков. Кроме того, при знакомстве с авторефератом возникло несколько вопросов.



1. Желательно было указать квалификацию использованных реактивов и наряду с перечислением применяемых в работе методов исследования привести сведения и об использованной аппаратуре.
2. 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.
3. 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)?
4. Вызывает некоторое недоумение то, что появление при отжиге реакционной смеси, содержащей в числе исходных компонентов  $ZnO$  и  $SiO_2$ , промежуточного продукта  $Zn_2SiO_4$ , автор считает уникальным явлением (вывод 3, стр. 19).

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы, представляющей собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему. Выявленные корреляции между составом, кристаллической структурой, зарядовым состоянием ионов-допантов и функциональными свойствами полученных твердых растворов являются серьезным фундаментальным результатом и вносят существенный вклад в физическую химию и неорганическое материаловедение, а наличие двух патентов РФ подчеркивает практическую значимость представленной работы.

Считаю, что диссертационная работа «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» удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор ИВАНОВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА, бесспорно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Байкальского института природопользования  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор

*Хайкина*

Елена Григорьевна Хайкина

5 декабря 2023 г.

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, БИП СО РАН

Тел.: 89146349448

эл. почта: egkha@mail.ru



Подпись *Хайкиной Е.Г.*  
ПОДОБРЕЮ  
ный секретарь БИП СО РАН, к.х.н.  
*Хайкина* Пинтаева Е.Ц.  
05 декабря 2023 г.