

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ивановой И.В. «Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  ( $Zn_{0.96-x}Mg_{0.04}$ ) $_2SiO_4$  и  $Zn_{2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.4. Физическая химия

Имея глубокий фундаментальный характер, представленная к защите работа еще и очень красивая по уровню осмысления проблемы, логике исследований, качеству полученного нового знания и надежности выводов. Уже на старте, понимая причинно-следственные связи искомых функциональных свойств с основными химическими и кристаллохимическими параметрами состояния изучаемых объектов, автор был нацелен на получение такой конечной информации, которая позволяет управлять ходом процесса их приготовления, а, следовательно, и их искомыми свойствами. Актуальность стратегии выхода на реальный состав и реальную структуру всегда очевидна, а вот гарантия выхода на воспроизводимость искомых свойств синтезированных объектов придает исследованию еще и особую значимость.

Поставленная цель принципиально изменила методологию исследования: предпочтение было отдано изучению в режиме пошаговой динамики твердофазных превращений при синтезе трех типов твердых растворов в термоактивированных процессах. Задача архисложная, требующая на каждой стадии превращения исходной смеси оксидов надежно идентифицировать фазовое состояние, будь промежуточные фазы ранее неизвестными, низкоразмерными, в малом количестве и пространственно неоднородно распределенными, и при этом прецизионно определять составы твердых растворов. Следует отметить, что в работе получен уникальный объемный экспериментальный материал идентификации промежуточных и конечных продуктов, который в полной мере отражает эволюцию процессов синтеза выбранных объектов. Очевидно, что новый методологический подход к решению сложной проблемы определения реальной структуры и состава многоэлементных твердых растворов может успешно применяться при изучении широкого класса других синтетических объектов, перспективных для практического использования.

Особо хочется отметить творческую и серьезную работу исследователя при выборе индикаторных характеристик фаз в обеспечение надежной интерпретации состояний промежуточных и конечных продуктов твердофазного синтеза, золь-гель метода и метода осаждения из раствора. Здесь неопределенности в интерпретации фазы и/или неточности измерения ее химического или кристаллохимического параметра устраняются последовательным введением новых, более чувствительных и информативных методов аттестации. Так, для образцов  $Zn_{2x}Cu_{2x}SiO_4$  понадобилось провести три разных синтеза и использовать шесть методов аттестации с разной метрологией и чувствительностью относительно измеряемых химических и кристаллохимических параметров, чтоб выйти на полную картину реальной структуры и состава конечных образцов. При такой аттестацией у автора не было проблем выйти на заданное оптическое свойство, указав при этом на факторы, ухудшающие эти свойства и на пути их устранения. В итоге - строгий и однозначный вывод о типе и составе твердого раствора  $Zn_{2x}Cu_{2x}SiO_4$  и его прямой связи с заданной цветовой гаммой.

Красиво решена задача определения механизма твердофазного синтеза твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и ( $Zn_{0.96-x}Mg_{0.04}$ ) $_2SiO_4$  из исходных оксидов. В большой серии образцов была определена постепенность превращений в зависимости от температуры. Показано, что эволюция системы проходит через процессы образования и исчезновения промежуточных фаз, идущих с разными скоростями, что она связана с появлением неожиданного промежуточного силиката, не содержащего допанта, и как происходит процесс перераспределения допанта от промежуточных продуктов к конечному твердому раствору. Высокий гарант однофазности конечных твердых растворов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ , в свою очередь, обеспечил достоверность данных о местах локализации и зарядовом состоянии допанта. Здесь последовательная работа с серией модельных систем

впечатляет насыщенностью получаемой информации, становящейся все более прецизионной и надежной в определении функциональных кристаллохимических и спектроскопических свойств. Красиво решена идея варьировать содержанием марганцевых ионов-активаторов через добавление магния как буферного компонента содопанта, значимо изменяющего природу твердого раствора и интенсивность его люминесцентных свойств.

Важно отметить, что для всех трех твердых растворов оригинальность подхода и полнота проведенных исследований реализовались в надежные и достоверные выводы не только фундаментального характера, но и практической значимости. Базовые основы синтеза имеют все предпосылки выхода на технологические регламенты приготовления пигментов и люминесцентных материалов и подтверждение тому наличие двух патентов. Такие полноценные исследования редко встречаются в других работах, где традиционно ограничиваются регистрацией лишь одного (чаще функционального) свойства в изменяющихся условиях синтеза. Мне нравится, что автор открыто не заявляет о решении материаловедческой задачи, зато в реальности создает фундаментальную базу надежных знаний по управлению свойствами востребованных практикой материаловедческих объектов.

Высокое качество этой работы делает трудным поиск недостатков, и мои замечания ограничены лишь любопытствующими вопросами.

1. В случае  $Zn_{2x}Cu_{2x}SiO_4$  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.

2. 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.

3. Вы улучшили спектроскопические свойства Zn-твердых растворов за счет изменения состава. А как новое состояние отразится на стабильности этого материала при эксплуатации?

4. 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?

Суммируя выше приведенные достижения работы, ее обоснованную фундаментальную и практическую значимость, нацеленную на синтез выбранных объектов с заданными величинами оптических и люминесцентных свойств, в условиях обеспечивающих воспроизводимость этих свойств, убеждают в полезности и востребованности этой работы среди других исследователей материаловедов. 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 сентября 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 (химические науки)

Васильева Инга Григорьевна

Д.х.н., в.н.с. лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Телефон: (8-383) 330-84-65

E-mail: kamarz@niic.nsc.ru

4 декабря 2023



Подпись Васильевой И.Г.  
заверяю Гроссман О.А.  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
"04" 12 2023г.