

Отзыв официального оппонента
на диссертацию **Желуницына Ивана Александровича**
«Электрофизические свойства синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита при высоких температурах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности:

1.6.4 – Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Ивана Александровича Желуницына посвящена комплексному исследованию электрофизических свойств синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита в широком температурном диапазоне. Выбранное направление работы успешно интегрирует современные задачи фундаментальной кристаллохимии, прикладного материаловедения и минералогии, что соответствует перспективным векторам развития данных научных дисциплин.

Актуальность темы не вызывает сомнений, что убедительно обосновано в диссертационной работе. Изучение электрических характеристик минеральных фаз и их синтетических аналогов имеет первостепенное значение как для решения фундаментальных задач в области физики Земли, интерпретации данных геофизических зондирований литосферы и мантии, так и для развития современных технологий. В этом контексте группа гранатов, являющихся порообразующими минералами, стабильными в широком диапазоне давлений и температур, представляет собой ключевой объект для понимания глубинных геофизических процессов. Параллельно, синтетические гранаты и эшиниты, рассматриваемые в работе, являются основой для создания новых функциональных материалов – от высокоплотных накопителей энергии и миниатюрных электронных компонентов до перспективных лазерных и радиационно-стойких систем.

Особую значимость и современность исследованию придает его ориентация на изучение материалов, синтезированных с применением принципов мультиэлементного замещения, что соответствует одному из передовых трендов в материаловедении – созданию высокоэнтропийных оксидов с уникальным набором свойств. Комплексный подход, сочетающий разработку методик синтеза, детальное изучение фононных и электрофизических характеристик, и установление корреляций «состав – структура – свойства», закладывает прочную основу для целенаправленного дизайна новых материалов с заданными параметрами.

Диссертационная работа имеет четко сформулированную **цель**, направленную на установление фундаментальных корреляций «состав – структура – свойства» для синтетических и природных соединений с гранатовой и эшинитовой структурой. Для достижения поставленной цели решён комплекс взаимосвязанных задач, включающий синтез моно- и мультiredкоземельных соединений, комплексный анализ их состава и физико-химических свойств, а также изучение электрофизических характеристик. Исследование выполнено на репрезентативной коллекции объектов, включающей более 60 образцов синтетических и природных соединений, при этом предметом специального изучения выступили электрофизические свойства материалов при высоких температурах. Методическая основа работы соответствует современным стандартам и включает рентгеноструктурный анализ, комплекс спектроскопических методов, высокотемпературную импедансную спектроскопию и компьютерное моделирование. Изложенные и обсуждаемые в работе данные надежны, они получены современными лабораторными методами и являются взаимосогласованными. Это указывает на **достоверность результатов**, представленных в диссертационной работе И.А. Желуницына.

Научная новизна работы заключается в том, что автором впервые осуществлен комплексный синтез, структурно-спектроскопическая диагностика и углубленное исследование электрофизических свойств нового класса моно- и мультiredкоземельных соединений.

Представленная диссертационная работа обладает несомненной **теоретической и практической значимостью**. Теоретическая ценность заключается в установлении корреляций «состав – структура – свойства» для синтетических и природных соединений. Практическая значимость проявляется в двух направлениях: предложены конкретные составы для СВЧ-техники и продемонстрированы возможности импедансной спектроскопии для диагностики термических превращений минералов.

Сформулированные **защищаемые положения** в полной мере отражают научную новизну и существенные результаты проведенного исследования. Они демонстрируют комплексный подход к решению поставленных задач, охватывая методологию синтеза, установление фундаментальных закономерностей «состав – структура – свойства» и разработку новых диагностических критериев. Положения носят конкретный характер и подтверждены экспериментальными данными.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Общий объем составляет 190 страниц, включая приложения, список принятых сокращений и список литературы из 270 наименований отечественных и зарубежных изданий, 29 рисунков, 24 таблицы.

Во **введении** диссертант кратко описывает актуальность проблемы изучения электрофизических свойств синтетических и природных соединений с гранатовой и эшинитовой структурами, ставит цель, обозначает задачи, объекты и методы исследования, приводит защищаемые положения, предлагает практическое применение результатов, обозначает личный вклад и выносит благодарности коллегам.

Первая глава содержит систематизированный аналитический обзор современной литературы по кристаллохимии и свойствам соединений с гранатовой и эшинитовой структурами, на основе которого четко сформулирован научный задел и задачи исследования.

Во **второй главе** представлена детальная методическая проработка исследования. Автором проведен сравнительный анализ методов синтеза, показавший оптимальность глицин-нитратного пиролиза для гранатов и карбамидного пиролиза для эшинитов. Важным результатом является успешный синтез 58 образцов, включая моно- и мультiredкоземельные составы, с установлением кристаллохимических ограничений фазообразования.

В **третьей главе** представлены фундаментальные результаты комплексного исследования синтезированных гранатов. Установлены критические структурные параметры, в частности предельное значение ионного радиуса для синтеза однофазных образцов. Методами рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии выявлено характерное искажение железо-кислородных полиэдров в мультiredкоземельных соединениях. Проведенное моделирование выявило различные тренды изменения длин связей в моно- и мультiredкоземельных гранатах, а также корреляцию модуля упругости со средним ионным радиусом. Спектроскопические исследования показали стабильность образцов до 13 ГПа и специфику их колебательных свойств. Наиболее значимы результаты импедансной спектроскопии: установлен активационный характер проводимости с фазовым переходом при 550–650°C и выявлено влияние ионов РЗЭ на диэлектрические характеристики. Практической ценностью обладает идентификация конкретных композиций с оптимальным сочетанием диэлектрических параметров.

Четвертая глава представляет комплексное исследование синтетических эшинитов. Установлены фундаментальные кристаллохимические закономерности фазообразования, включая граничные значения ионных радиусов для стабилизации структурных модификаций. Экспериментально выявлена структурная эволюция твердых растворов с полиморфными переходами при критических концентрациях компонентов. Важным достижением является обнаружение обратимых полиморфных превращений в высокотемпературной области. Проведенное моделирование подтвердило системные зависимости изменения структурных параметров. Определены диэлектрические

характеристики материалов: установлено, что церий-содержащие соединения проявляют повышенную проводимость, тогда как определенные многокомпонентные композиции демонстрируют оптимальное сочетание диэлектрических параметров. Температурные зависимости проводимости соответствуют активационному механизму с ионным типом переноса заряда.

В **пятой главе** представлено исследование электрофизических свойств природных гранатов. Методом импедансной спектроскопии выявлены корреляции между электропроводностью и фазовыми превращениями минералов. Установлено, что данный метод обладает повышенной чувствительностью к начальным стадиям разложения гранатов по сравнению с традиционными анализами. Экспериментально доказана возможность детектирования образования наноразмерных оксидов железа при термическом разложении алмандинов. Объяснена природа гистерезиса температурных зависимостей, связанного с дегидратацией и разложением примесных фаз.

В **Заключении** диссертационной работы соискатель последовательно и системно подводит итоги проведенного многопланового исследования. Проведенное исследование позволило получить принципиально новые данные о поведении сложных оксидных систем в экстремальных температурных условиях. Особо следует отметить продуманный методический подход, где традиционные минералогические методы исследования органично дополнены современными физико-химическими и вычислительными методиками. Значимым достижением работы является разработка и оптимизация методов синтеза новых классов соединений, а также установление количественных зависимостей между их кристаллохимическими особенностями и функциональными характеристиками. Удачное сочетание экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования значительно усиливает доказательную базу работы.

Представленные в работе выводы свидетельствуют о завершенности и целостности проведенного исследования. Полученные результаты открывают новые перспективы как для фундаментальных исследований в области минералогии и кристаллохимии, так и для прикладного материаловедения, и говорят об имеющихся у диссертанта навыках обработки полученной информации и умениях анализировать, обобщать и интерпретировать данные, разрабатывать методики для дальнейших комплексных исследований.

Содержание работы отражено в достаточном числе публикаций (пять научных работ в рецензируемых научных изданиях), подтверждающих существенный личный вклад автора в изученную проблему. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях и совещаниях и подтверждены двумя патентами.

В автореферате диссертации отражены основное содержание и выводы работы.

В качестве **вопросов и замечаний** отмечается следующее:

1) Влияла ли неоднородность распределения элементов в гранатах, полученных методом соосаждения, на их электрофизические характеристики и диэлектрические свойства?

2) Как согласуется вывод о преобладающем вкладе в температурную нестабильность тетраэдров FeO_4 в колебательных спектрах мультитредкоземельных гранатов с данными о значительном искажении октаэдрических позиций?

3) Какие конкретные структурные особенности обуславливают повышенную диэлектрическую проницаемость и относительно низкие диэлектрические потери образца $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$, и можно ли рассматривать этот состав как эталонный для дальнейшего дизайна материалов?

4) Что подразумевается под термином «кристаллическая вода» (на стр. 127) применительно к минералам группы граната? С кристаллохимической точки зрения, «кристаллическая вода» – это молекулы H_2O , которые занимают определённые позиции в кристаллической структуре минерала, например, в каналах или полостях, и координированы вокруг катионов. Однако пироп и гроссуляр являются силикатами с плотноупакованной

структурой, которая в своём идеальном виде также, как и в идеализированной формуле, не содержит молекул воды или гидроксильных групп.

5) В работе сделан вывод о большей чувствительности импедансной спектроскопии к относительно малым фазовым изменениям алмадина по сравнению с рентгенофазовым анализом и ТГ-ДТА, однако можно ли количественно оценить предел обнаружения фазовых изменений каждым методом?

6) Можно ли делать вывод о различном температурном поведении двух образцов андрадита (Andr_1 и Andr_2) при термообработке, учитывая, что отмеченные для Andr_1 особенности связаны с разложением примесной фазы клинохлора?

7) Необходимо также подчеркнуть, что приписывание отдельных спектральных диапазонов колебаниям конкретных атомов или изолированных полиэдров (например, стр. 69) является существенным упрощением, не учитывающим коллективный характер нормальных мод в каркасных структурах типа гранатов. В действительности, наблюдаемые спектральные особенности соответствуют нормальным модам кристаллической решетки, которые представляют собой синфазные колебания больших групп атомов.

8) В качестве замечания к структуре диссертационной работы следует отметить, что связь между защищаемыми положениями и результатами исследований могла бы быть представлена более явно. Хотя содержательный анализ показывает наличие всех необходимых обоснований, прямое соотнесение конкретных экспериментальных данных с формулировками защищаемых положений могло бы быть усилено и позволило бы облегчить восприятие научной аргументации.

9) Определённое сомнение вызывает структура главы «Материалы и методы исследования». Сложившаяся академическая традиция предполагает, что данный раздел содержит исключительно описание методического аппарата, тогда как формулировка выводов традиционно относится к разделам, описывающим результаты и приводящим обсуждение.

10) В качестве замечания методологического характера считаю необходимым указать на не вполне корректное использование термина «Рамановская спектроскопия» в тексте диссертационной работы и автореферата. Согласно сложившейся в отечественной научной литературе по физике твёрдого тела, минералогии и кристаллохимии практикой корректным термином для обозначения данного метода является «спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)». Хотя термин «Рамановская спектроскопия» является распространённым калькированием с английского языка и широко используется в научном сообществе, в формальных научных работах, особенно в диссертациях, представленных на соискание ученой степени, предпочтительнее применять установленную академической традицией русскоязычную терминологию.

11) В работе имеются незначительные недочёты оформления, в частности, в графическом материале встречаются изображения с недостаточной чёткостью и контрастностью, а также отдельные стилистические шероховатости в текстовом изложении материала.

Сделанные замечания и поставленные вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, носят рекомендательный или уточняющий характер и не меняют общей оценки работы. Материалы, изложенные в основной части работы, позволили И.А. Желуницыну сформулировать защищаемые положения, каждое из которых обосновано и не вызывает возражений.

В целом проведенное исследование представлено четко и аргументировано, работа является логически цельной, теоретически и практически значимой. Диссертация написана хорошим научным языком, даёт полное представление о её целях и результатах и является законченной научно-исследовательской работой, в которой показан высокий уровень квалификации диссертанта.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации

соответствует паспорту специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлена согласно приложениям № 8, 9 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Её автор Желуницын Иван Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

06 ноября 2025 года

Официальный оппонент:

Канева Екатерина Владимировна
доктор геолого-минералогических наук
по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых,
старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа,
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
почтовый адрес организации: 664033, г. Иркутск, а/я 9, ул. Фаворского, стр. 1А
телефон 7 (3952) 546401, факс 7 (3952) 546401
E-mail организации: dir@igc.irk.ru
сайт организации: <http://www.igc.irk.ru>

Я, Канева Екатерина Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Канева Е.В.

E-mail: kaneva@igc.irk.ru

Канева Е.В.

06.11.2025

ИГХ СО РАН

И.С.