ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Галлямова Эльдара Маратовича
на тему: «Сложнозамещённые в катионной части сегнетоэлектрики типа бета-трикальцийфосфата»
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Рецензируемая диссертационная работа Галлямова Эльдара Маратовича посвящена актуальному, важному и динамично развивающемуся направлению современной химии твердого тела — направленному конструированию, контролируемому синтезу и комплексному исследованию сложнозамещенных функциональных фаз со структурой типа витлокитоподобного β-трикальцийфосфата (β-ТКФ). Интерес к многокомпонентным фосфатам и ванадатам щелочноземельных металлов (кальция и стронция), содержащим разновалентные катионы, обусловлен уникальными возможностями модуляции их кристаллической структуры. Высокая способность витлокитоподобной матрицы к замещениям позволяет варьировать катионный состав в достаточно широких пределах, что открывает прямые пути к получению полифункциональных материалов нового поколения. Подобные соединения совмещают в себе выраженные сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, люминесцентные и ионопроводящие свойства, что делает их важными для создания элементной базы современной техники: от устройств интегральной оптики и лазерных матриц до биомедицинских сенсоров, фотоэлектрических преобразователей и тканеинженерных каркасов.

Несмотря на долгую историю изучения изоструктурных β-ТКФ соединений, фундаментальная проблема характеризации тонких взаимосвязей в триаде «состав — локальная структура — макроскопические свойства» решена лишь частично. В частности, если фосфатные системы на основе кальция к настоящему времени исследованы относительно подробно, то физико-химические закономерности формирования, фазовые границы существования и

структурные особенности сложнозамещенных ванадатов стронция до сих пор были изучены фрагментарно. Отсутствие систематических экспериментальных данных о влиянии природы, электронной конфигурации и размера замещающих катионов на заселенность конкретных кристаллографических позиций существенно сдерживает развитие общих методологических подходов к прогнозированию свойств таких фаз.

Таким образом, диссертационное исследование Э.М. Галлямова, направленное на систематический твердофазный синтез новых сложнозамещенных ванадатов и фосфатов стронция и кальция, достоверное определение их кристаллического строения и детальное изучение комплекса функциональных характеристик, является актуальным и обладает выраженной научной и практической значимостью для химии твердого тела.

Научная новизна результатов исследования

Представленная диссертационная работа характеризуется высокой степенью научной новизны и содержит принципиально новые фундаментальные данные о фазовых соотношениях, кристаллическом строении и физико-химических свойствах сложнозамещенных витлокитоподобных систем. Наиболее значимыми результатами с элементами новизны являются:

- Осуществлен направленный синтез и проведена характеризация ряда ранее не описанных в литературе многокомпонентных ванадатов кальция/стронция и редкоземельных элементов, модифицированных катионами Ba^{2+}, Pb^{2+} и In^{3+}. Для всей совокупности новых фаз реализован комплексный анализ их функциональных характеристик.

- Обнаружена и описана интересная аномалия люминесцентного поведения на примере модельной системы $Ca_{9-x}Sr_xIn(VO_4)_7:Eu^{3+}$. Установлено, что при монотонном изменении степени катионного замещения интенсивность люминесценции демонстрирует нелинейный характер: линейный рост от незамещенных составов до промежуточных концентраций сменяется симметричным линейным падением при дальнейшем движении к

максимальным степеням замещения, что обусловлено структурным разупорядочением.

- Выявлены ключевые структурные факторы, определяющие эффективность генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в исследуемых матрицах. Показано, что интенсивность сигнала ГВГ слабо коррелирует с ионным радиусом замещающих катионов, однако критически зависит от присутствия в структуре катионов, обладающих неподеленной электронной парой.

- Установлены закономерности, позволяющие контролировать температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов в витлокитоподобных структурах. Продемонстрировано, что увеличение содержания крупных катионов приводит к контролируемому росту параметров элементарной ячейки, что влечет за собой снижение температуры Кюри. Аргументирован вывод о том, что введение крупноразмерных катионов существенно снижает энергетический барьер и облегчает пространственную переориентацию (переворот) ванадиевых тетраэдров в процессе фазового перехода.

- Выявлены факторы, влияющие на ионный транспорт в синтезированных твердых растворах. Показано, что мобильность ионов определяется не только геометрическим фактором (объемом элементарной ячейки), но и в существенно большей степени лимитируется эффектом пространственной блокировки проводящих каналов замещающими катионами.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Теоретическая значимость диссертации заключается в систематизации физико-химических данных, управляющих свойствами витлокитоподобных фаз. Сформулированные автором общие закономерности влияния изо- и гетеровалентных замещений на стабильность кристаллической решетки, механизмы фазовых переходов первого рода и особенности вакансионного ионного транспорта вносят, несомненно, весомый вклад в развитие теоретических основ химии твёрдого тела и неорганического материаловедения сложных витлокитоподобных систем. Эти результаты создают предпосылки

для дальнейшего теоретического описания структуры и свойств сегнетоэлектриков со структурой типа β-ТКФ.

Практическая значимость исследования подтверждается технологическим обоснованием процессов направленного создания функциональных материалов: - Выявленные подходы позволяют контролируемо изменять температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Продемонстрированное в работе систематическое снижение температуры Кюри для ряда составов существенно облегчает процессы выращивания и последующей поляризации монокристаллических образцов, далее пригодных для использования в качестве элементов пьезоманипуляторов, акустооптических преобразователей, нелинейно-оптических удвоителей частоты и пироэлектрических детекторов.

Экспериментальные данные по кристаллической структуре впервые синтезированных и ранее не описанных соединений депонированы в Международную базу данных структур неорганических кристаллов (ICSD), что дает вклад в область знания химии твердого тела.

Разработанные методологические подходы, обширный фактический материал и выявленные фундаментальные зависимости «состав — структура — свойство» целесообразно использовать при подготовке лекционных курсов, специализированных практикумов и учебных пособий по химии твердого тела в ВУЗах.

Методология и методы исследования, достоверность результатов

Выбранная автором методология исследования вполне соответствует поставленной цели, отличается строгой логической последовательностью и базируется на классических и современных принципах химии твердого тела. В основу работы положен системный подход, сочетающий направленный синтез многокомпонентных систем с комплексным инструментальным анализом их структурных и функциональных характеристик при контролируемом изменении катионного состава.

Основным методом получения сложных ванадатов и фосфатов кальция и стронция с широким спектром изо- и гетеровалентных замещений послужил

метод высокотемпературного твердофазного синтеза, профессионально освоенный автором для обеспечения воспроизводимости и фазовой чистоты.

Достоверность и научная обоснованность выводов обеспечиваются привлечением комплекса различных современных методов анализа. В работе эффективно задействованы: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), диэлектрическая спектроскопия (ДС), детектирование сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) и люминесцентная спектроскопия. Использование современного оборудования, внутренняя непротиворечивость данных и их высокая воспроизводимость исключают недостоверность полученных результатов.

Апробация результатов и публикации

Дополнительно достоверность и надежность результатов обеспечено тем, что материалы диссертационного исследования получили широкую апробацию на профессиональных научных площадках и обсуждались на 25 всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Все статьи опубликованы в высокорейтинговых профильных изданиях и прошли жесткую процедуру независимого рецензирования. Объем и уровень публикаций полностью соответствуют установленным требованиям.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, включает 39 рисунков, 31 таблицу и список литературы из 266 наименований. Работа состоит из введения, шести глав (включая подробный литературный обзор, экспериментальную часть и 4 оригинальные главы), заключения, списка

цитируемой литературы и приложения. Структура диссертации сбалансирована, а пропорции между ее частями не вызывают возражений.

Научные выводы диссертационного исследования и оценка их обоснованности

Сформулированные в работе научные выводы аргументированы, логичны и совершенно обоснованно вытекают из полученного экспериментального материала, изложенного в работе с требуемой степенью подробности:

- Экспериментально установлены фазовые границы и области гомогенности обширного ряда многокомпонентных твердых растворов со структурой витлокитоподобного типа: $Ca_{9-x}Sr_xIn(VO_4)_7$, $Ca_{9-x}Sr_xIn_{0.99}Eu_{0.01}(VO_4)_7$, $Sr_{9-x}Ba_xR(VO_4)_7$, $Sr_{9-x}Pb_xYb(VO_4)_7$, $Sr_{9-x}Pb_xIn(VO_4)_7$ и $Ca_9Zn_{1-x}Mn_xNa(PO_4)_7$. Доказано, что все фазы сохраняют нецентросимметричную пространственную группу R3c.

- С использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда определен характер распределения катионов по позициям. Выявлено, что селективная локализация катионов Ba^{2+} в позиции M3 в системе $Sr_{9-x}Ba_xIn(VO_4)_7$ блокирует каналы и препятствует транспорту ионов стронция, в то время как введение Pb^{2+} или Sr^{2+} сохраняет его возможность.

- На основе измерений сигнала ГВГ охарактеризована эволюция нелинейно-оптического отклика. Зафиксирован существенный (до 6 раз) рост сигнала ГВГ в свинецсодержащих системах за счет вклада неподеленной электронной пары Pb^{2+}, в то время как введение Ba^{2+} и Sr^{2+} в ряде систем приводит к деградации отклика.

- Экспериментально доказано, что введение более крупных катионов приводит к систематическому снижению температуры Кюри (например, на ~300 К в системе $Ca_{9-x}Sr_xIn(VO_4)_7$ за счет расширения объема ячейки, что ослабляет потенциальные барьеры и облегчает пространственную переориентацию («переворот») половины тетраэдров VO_4.

- На примере твердых растворов $Ca_{9-x}Sr_xIn_{0.99}Eu_{0.01}(VO_4)_7$ обнаружена экстремальная зависимость интенсивности люминесценции с максимумом при

x = 4.5, обусловленная конфигурационным разупорядочением. Продемонстрировано формирование ультраузкого красного излучения (λ = 614 нм, FWHM = 5 нм), интенсивность которого при синей накачке (465 нм) в 4 раза выше, чем при УФ-возбуждении.

- На монокристалле $Ca_9La(VO_4)_7$ обнаружен обратимый сегнетоэлектрический переход первого рода при ~1224 К. Доказан изотропный характер ионной проводимости и предложен механизм фазового перехода, определяемый поворотом тетраэдров $V1O_4$ на 60° и смещением катионов подрешетки.

Однако, работа не свободна и от некоторых недостатков, на основании прочтения текста диссертации возникли следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Для твёрдых растворов состава $Ca_9Zn_{1-x}Mn_xNa(PO_4)_7$ (x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 1) концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки и объёмов, представленные на рисунке 2(б), показывают немонотонный характер и отклонение от правила Вегарда. При этом представлены данные для значений x=0.05-0.5, а за начальные точки (x=0 и x=1) взяты не экспериментальные значения параметров, определенные в данной работе, а литературные данные. Потому утверждение об отклонении от правила Вегарда корректно только для интервала составов x(Mn)=0.05-0.5. Если бы были получены и охарактеризованы образцы с содержанием марганца больше x=0.5, тогда можно было бы расширить область концентраций Mn для более систематического исследования зависимости кристаллохимических параметров от состава.
2. Для образцов $Ca_9Zn_{1-x}Mn_xNa(PO_4)_7$ параметры элементарной ячейки и объёмы приведены только на рисунке 2(б). Представление этих значений в численном (например, табличном) виде с указанием погрешностей определения этих параметров было бы более информативным. Также отсутствуют данные о факторах недостоверности, полученных при

уточнении дифракционных данных для составов $Ca_9Zn_{1-x}Mn_xNa(PO_4)_7$ с x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.4 и 0.5, а на профиле уточнения методом Ритвельда для состава $Ca_9NaZn_{0.6}Mn_{0.4}(PO_4)_7$ (Рисунок 37) следовало бы привести разностную кривую для оценки качества уточнения.

3. В таблице 4 представлены средние межатомные расстояния в полиэдрах $Ca_9Zn_{1-x}Mn_xNa(PO_4)_7$. Представляется полезным включать в текст работы все основные межатомные расстояния для соответствующих полиэдров. Это замечание также относится к представителям других твердых растворов, обсуждаемых в диссертационной работе, и для которых получена кристаллографическая информация.
4. Для анализа общих тенденций в распределении катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} по позициям M1, M2 и M3 в структурах $Ca_{9-x}Sr_xIn(VO_4)$ (x = 3, 4.5 и 7.5) использовались данные синхротронной порошковой рентгеновской дифракции. При этом в тексте диссертации отсутствует информация о параметрах уточнения структур (функция фона, тип профильной функции, R-факторы, картинки профиля уточнения, разностные кривые).
5. Для состава $Ca_{1.5}Sr_{7.5}In(VO_4)_7$ заселенность позиции (g) O1 указана равной 1/3 (Таблица 21), в то время, как для образцов с x(Sr)=3 и 4.5 эта позиция полностью заселена (Таблицы 19, 20). В чем причина такого различия в кристаллическом строении этих соединений?
6. Для твердых растворов $Sr_{9-x}Pb_xIn(VO_4)_7$ (x =0, 0.5, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3) на рисунке 26 показано, что параметры элементарной ячейки закономерно растут по мере замещения катионов стронция более крупными катионами свинца. В то же время данные таблиц 25 и 27 свидетельствуют об обратном. Например, для $Sr_7Pb_2In(VO_4)_7$ (x(Pb)=2) указанные параметры элементарной ячейки (a=10.9940(1) Å, c=38.1939(1) Å, V=3997.9(1) $Å^3$ (Таблица 27)) меньше, чем для $Sr_8PbIn(VO_4)_7$ (x(Pb)=1) (a=11.2259(1) Å, c=39.7907(4) Å, V= 4342.66(8) $Å^3$) (Таблица25). Чем можно объяснить данное несоответствие?
7. Таблица 26. Вместо B_{iso} должно быть U_{iso}.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация соответствует научной специальности 1.4.15. – химия твердого тела (по химическим наукам), в том числе таким направлениям исследований / пунктам паспорта специальности: "2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов", "5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов", "7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов", "8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов".

Диссертация Галлямова Э.М. представляет собой законченную, самостоятельную и обладающую внутренним единством научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Научные результаты, полученные диссертантом, являются новыми, оригинальными, опубликованными в ведущих изданиях под соавторством диссертанта, могут быть использованы на практике и свидетельствуют о важном личном вкладе автора в химию твердого тела. Выводы и рекомендации работы полностью обоснованы. Основные научные результаты диссертации изложены в четырех публикациях, в том числе в журналах уровня Q1–Q2. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. – химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите

диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Галлямов Эльдар Маратович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. - химия твердого тела.

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Межкафедральной научно-исследовательской лаборатории фундаментальных исследований проблем получения алюминия химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,

КАЗАКОВ Сергей Михайлович

16.10.2026

Контактные данные:
тел.: +7(499)939-47-88, e-mail: kazakov@icr.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.01 - Неорганическая химия

Адрес места работы:
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
тел.: +7(499)939-47-88, e-mail: kazakov@icr.chem.msu.ru

Даю согласие на обработку персональных данных.

Подпись сотрудника химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова Казакова С.М. удостоверяю: