

**ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата химических наук
Желуницына Ивана Александровича
на тему: «Электрофизические свойства синтетических соединений и
минералов со структурой граната и эшинита при высоких температурах»
по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых**

Представленная работа является комплексным исследованием, находящемся на стыке кристаллохимии и минералогии, современного материаловедения и физической химии твердого тела. Актуальность исследования не вызывает сомнений. Автор обоснованно аргументирует необходимость поставленных в работе целей и задач для решения существующих пробелов в современной науке. Это - необходимость точных данных об электрофизических свойствах широко распространенных мантийных и коровых минералов, в частности гранатов, для интерпретации данных глубинного зондирования Земли. И поиск новых функциональных оксидных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками для современной электроники (СВЧ-устройства, конденсаторы). Прототипами таких материалов могут быть химически модифицированные оксиды структурных типов граната и эшинита. Автор целенаправленно исследует современный тренд — мультиэлементное замещение в катионных подрешетках, предполагая возможное получение высокоэнтропийных оксидных фаз. Такой подход позволил ему синтезировать и оптимизировать способы получения ряда новых мультиредкоземельных синтетических аналогов гранатов и эшинитов (всего 41 фаза с новым составом), изучить их оптические, термические, электрофизические свойства, а также провести теоретические расчеты электронной структуры и колебательных свойств.

Сильной стороной работы является применение широкого спектра взаимодополняющих методов исследования керамик и поликристаллических образцов. Среди которых - рентгеновские методы исследования структуры и химического состава, спектроскопические методы: рамановская *in situ* в

широком диапазоне рТ-условий, мессбауэровская, спектроскопия видимого диапазона, а также ключевое место отведено импедансной спектроскопии.

Полученные результаты сформулированы в виде трех защищаемых положений. Два из которых отражают оптимальные пути получения мультiredкоземельных синтетических аналогов гранатов и эшинитов, зависимость их структурных и диэлектрических свойств от характера замещений. Эти положения убедительно подкреплены наличием патентов. Третье защищаемое положение указывает на важное возможное прикладное значение для геофизики, демонстрируя, что электрофизические свойства гранатов — чувствительный индикатор не только их состава, но и термической истории и начальных стадий распада, что может быть использовано в геотермобарометрии.

Важными являются также установленные факты, что мультiredкоземельное замещение для синтетических гранатов не ухудшает, а зачастую улучшает функциональные свойства (проводимость, диэлектрическую проницаемость), что связано, по-видимому, со структурными искажениями. Важен вывод о смешанном (электронно-ионном) характере проводимости при высоких температурах. По синтетическим аналогам эшинитов показана возможность тонкой настройки электропроводности (переход от ионной к электронной) и диэлектрических свойств путем замещения в нескольких катионных позициях ($\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$).

Работа формирует обширную базу данных по свойствам синтетических и природных гранатов/эшинитов, что может быть востребовано исследователями геологических специальностей, а так же полезно для материаловедов. Конкретно указаны перспективные составы для создания диэлектрических керамик, а также предложена методика использования импедансной спектроскопии для диагностики термической эволюции минералов.

Вопросы

1. Не понятна схема уточнения кристаллических структур синтетических аналогов эшинита $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$. Задавались смешанные позиции атомов (Nd+Ca) и (Nb+Ti). При этом фиксировали факторы заселенности для атомов Ca и Ti. То есть фактически авторы пытались уточнить дефектность позиции, а не распределение (Nd+Ca) и (Nb+Ti) в позициях. Что видится наиболее целесообразным. Какие цели преследовал автор?
2. Для синтетических аналогов эшинита $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ при $x > 0.15$ наблюдалось образование смеси ромбической и моноклинной фаз. Каковы их соотношения по результатам уточнения методом Ритвельда?
3. На стр. 81. Описывается наблюдаемое «изменение диэлектрической константы с ростом температуры с максимумом при различном значении температуры в зависимости от состава граната: для моноредкоземельных соединений максимум располагается в области 475–500 °С; для мультиредкоземельных — при 350–375 °С... Незначительный сдвиг максимума для мультиредкоземельных гранатов, по-видимому, отражает проводящие характеристики, модифицированные вследствие искажения структуры последнего»

- какой сдвиг автор считает значимым?

- не связана ли причина сдвига именно с химическим беспорядком, который разрывает дальние корреляции между диполями?

В моноредкоземельном (более упорядоченном) случае, большинство диполей находятся в сходном локальном окружении. У них близкие значения энергии активации. В мультиредкоземельном (неупорядоченном) случае, из-за химического беспорядка существует широкий спектр (распределение) энергий активации для диполей. Некоторые диполи (в благоприятных локальных окружениях) могут переориентироваться уже при более низких температурах, другие — только при очень высоких. Значительная часть диполей с низкими барьерами "включается в работу" раньше, давая вклад в диэлектрическую проницаемость на более низких температурах.

4. В Таблице Б.16. приведены экспериментальные и расчетные кристаллографические параметры синтетических эшинитов. И те, и другие имеют стандартные отклонения. Каковы эти отклонения? И как согласуются результаты с учетом этих отклонений?
5. Понятно, что варьирование катионов редкоземельных металлов будет напрямую влиять на магнитные, транспортные, диэлектрические свойства синтетических эшинитов. Чем обусловлен выбор в качестве объектов изучения Ca и Sr-содержащих представителей? Этот вопрос не освещен в работе.

Замечания

1. В пункте 2 «Теоретическая и практическая значимость» говорится о составах $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$ с достаточно высокими диэлектрическими показателями, перспективными для СВЧ-устройств. Конкретизация усилила бы это достижение. Необходимо сравнение с известными коммерческими или эталонными диэлектрическими материалами, чтобы еще нагляднее обозначить конкурентные преимущества предложенных составов.
2. Не приведены стандартные отклонения для результатов уточнения кристаллических структур твердых растворов $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($x = 0-0.2$) методом Ритвельда, Таблица Б14.
3. К сожалению, в работе много не согласованных предложений, неприемлемых научных словосочетаний (например: однофазность/фазообразование гранатовой структуры, длина связи в (Ti, Nb)–узле (имелось ввиду в полиэдре?), «уменьшением ионного радиуса додекаэдрической решетки,» (у решетки нет радиуса!) и мн.др. Неуместное использование «;» вместо «.» и др. стилистические и орфографические огрехи.

Указанные замечания не влияют на положительную оценку и высокий уровень диссертационной работы Ивана Александровича Желуницына. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков

полезных ископаемых (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 Желуницын Иван Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии
геологического факультета Московского Государственного университета им.
М.В. Ломоносова

Шванская Лариса Викторовна

«2» декабря 2025 г.

Контактные данные:

тел.: 7(985)2915669, e-mail: lshvanskaya@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.05 - Минералогия, кристаллография

Адрес места работы:

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1,
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Геологический факультет

Тел.: +7-495-9393850; e-mail: shvanskayalv@my.msu.ru

Подпись сотрудника

Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Л.В. Шванской удостоверяю:

заведующий
геологического ф-та
М.Г. Вебер

«2» декабря 2025 г.