

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Желунцына 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» (химические науки)**

Изучение электрофизических свойств неорганических соединений с минералоподобными структурами является важным разделом современной физики минералов, поскольку это расширяет представления о физико-химических свойствах данных соединений и дает ценную информацию о природных аналогах. Соединения со структурным типом граната обладают широкими вариациями химического состава и строения, что обусловлено особенностями их кристаллохимии, проявляемой в большом разнообразии изоморфных замещений, особенностей упорядочения катионов по позициям и, как следствие, симметрией. Для установления тонких деталей строения в настоящее время используется большой арсенал локальных методов анализа, включающий в себя комплекс спектроскопических исследований. Несмотря на широкую изученность как природных, так и синтетических представителей надгруппы граната интерес к данному типу соединений не угасает из-за большого числа возможных комбинаций химических элементов, перспективных как с точки зрения материаловедения, так и с точки зрения геологических приложений.

В отличие от представителей надгруппы граната соединения со структурным типом эшинита не настолько детально изучены. Тем не менее, данные соединения также представляют значительный интерес не только как природные концентраты стратегических металлов, но и как перспективные материалы с широким спектром физических свойств. В этой связи количество публикаций по синтетическим аналогам эшинита резко возросло в последние годы.

Таким образом комплексное всестороннее исследование синтетических аналогов представителей надгруппы граната и группы эшинита представляется весьма актуальным и соответствует современному направлению физики

минералов, поскольку лежит на стыке минералогии, геохимии, химии и физики твердого тела.

Диссертационная работа Желуницына И.А. посвящена установлению важной взаимосвязи «состав – структура – свойства» в минералах и синтетических соединениях со структурой граната и эшинита, а также установлению характера влияния особенностей состава и структуры на их оптические, колебательные и электрофизические (электропроводящие и диэлектрические) характеристики. В частности, выполнена отработка методик синтеза моно- и мультиредкоземельных железных гранатов (с общей формулой $REE_3Fe_5O_{12}$) и титано-ниобатов со структурой эшинита (с общей формулой $REETiNbO_6$, а также двойных твердых растворов состава $REE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ ($M = Ca, Sr$) Проведен анализ условий образования фаз соединений заявленных семейств, изучены особенности состава, структуры и морфологии керамических материалов, установлена их температурная устойчивость и изучены свойства с использованием комплекса спектроскопических и теоретических методов. Выполнен анализ электрофизических характеристик соединений и установлены связи «состав – метод синтеза – структура – свойства» для всех новых соединений. Для ряда природных гранатов проведено исследование химического и фазового состава, термогравиметрических, оптических и электрофизических свойств и прослежена корреляция «состав – термическая история – свойства».

Диссертационная работа Желуницына И.А. состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений. Диссертация содержит 144 страницы текста, 65 рисунков, 13 таблиц, список литературы, состоящий из 270 источников, а также два приложения, включающих 29 рисунков и 24 таблицы.

Во **Введении** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения, которые раскрываются и обосновываются в последующих главах.

Глава 1 представляет собой литературный обзор. Раздел 1.1 посвящен анализу публикаций по синтетическим соединениям со структурным типом граната. Приводится всесторонний анализ литературных данных по структурным особенностям, методам синтеза, спектроскопическим данным, магнитным и электрофизическим свойствам. В качестве дополнения к известным экспериментальным данным приводится анализ методов и результатов моделирования свойств соединений со структурным типом граната с использованием первопринципных и полуэмпирических расчетов. В разделе 1.2. приводится аналогичная информация для синтетических представителей со структурным типом эшинита. В частности, показаны полиморфные превращения между структурным типом эшинита и эвксенита в зависимости от типа редкоземельного иона. Кроме того, приводятся данные и термодинамические характеристики высокотемпературной моноклинной (пр. гр. $C2/c$) полиморфной модификации. Раздел 1.3 посвящен анализу литературных данных по электрофизическим свойствам природных представителей группы граната. В разделе 1.4 автором сформулированы цели и задачи исследований на основе анализа литературных данных.

В качестве небольших комментариев к данной главе хочется отметить следующее:

– Вероятно, в диссертации общую формулу природных и синтетических представителей структурного семейства гранатов следует писать в виде $\{^{[12]}X_3\}\{^{[6]}Y_2\}\{^{[4]}Z_3\}\phi_{12}$ (как это было предложено в минералогической номенклатуре) даже если катионы Fe^{3+} занимают одновременно Y - и Z -позиции, т.е. $REE_3Fe_2Fe_3O_{12}$;

– Несмотря на отсутствие систематики синтетических представителей обширного структурного семейства гранатов для природных соединений соответствующая номенклатура была утверждена КНМНК ММА, о чем следовало упомянуть в диссертации.

Глава 2 описывает материалы и методы исследования. В частности, методики определения состава и структуры образцов, которые включали в себя порошковую дифрактометрию, денситометрический анализ, дилатометрический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующую электронную

микроскопию, термогравиметрический и дифференциальный термический анализы, спектроскопию диффузного светорассеяния, а также ^{57}Fe мессбауэровскую, рамановскую и импедансную спектроскопию. Приводится методика измерения электропроводности и электрических характеристик, а также используемые расчетные методы моделирования структуры и свойств образцов (полуэмпирические и первопринципные), в том числе, моделирование электронной структуры и фононных спектров. В разделе 2.3 достаточно подробно описаны методы синтеза и аттестации моно- и мультиредкоземельных соединений со структурой граната. В частности, для получения образцов диссертант использовал стандартную керамическую технологию, метод пиролиза жидких прекурсоров, а также метод осаждения. Для синтеза моно-, мультиредкоземельных и бинарных твердых растворов титано-ниобатов со структурой эшинита также использовалась стандартная керамическая методика и метод пиролиза жидких прекурсоров. В главе приводится химический состав полученных образцов соединений со структурой граната и эшинита. Таким образом, диссертантом были апробированы и запатентованы методы синтеза ряда моно- и муьредкоземельных железных гранатов, а для получения соединений со структурой эшинита отработана керамическая технология. Для всех образцов близость экспериментального и теоретического состава подтверждена данными РФЛА и ЭЗМА, а элементное СЭМ-картирование подтвердило гомогенность полученных порошков и керамик.

В Главе 3 обсуждаются структурные особенности, спектроскопические свойства и электропроводность моно- и мультиредкоземельных синтетических гранатов. Приводятся полученные значения параметров элементарных ячеек и их сопоставление с теоретическими данными, рассчитанными на основе ионных радиусов катионов РЗЭ. Показано, что если среднее значение ионного радиуса РЗЭ меньше $1.055 \text{ \AA}$, то формируется фаза граната, а если больше, то образец получается многофазным, содержащим фазы ортоферрита и оксида железа. Дальнейшее уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, исследование с помощью ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии, а также оптимизация геометрии теоретическими методами, позволили установить локальные особенности, связанные с распределением длин связей и характером

искажения координационного окружения ионов РЗЭ в мультиредкоземельных соединениях. Проведенные рамановские спектроскопические исследования при комнатной температуре, а также при высоких температурах и давлениях, позволили получить достоверные данные об особенностях локальной структуры полученных соединений. Установлено, что диэлектрические свойства мультиредкоземельных гранатов определяются составом РЗЭ, а выявленные искажения координационного окружения не оказывают значительного влияния на диэлектрические характеристики.

Несмотря на общий высокий и детальный уровень полученных структурных данных имеются следующие вопросы и комментарии:

– В Табл. Б5 не приводятся данные об уточнении заселенности позиций, а также значения параметров атомных смещений. Кроме того, нет данных об X- и Z- позициях (заселенных, соответственно, катионами РЗЭ и Fe^{3+})

– Нет информации, каким образом определялась «степень заполнения позиции РЗЭ» (стр. 62);

– Поскольку установлено сильное искажение соседних Xf_{12} -додекаэдров, заселенных катионами РЗЭ, то, возможно, следовало бы в дальнейшем также изучить полученные соединения с помощью ^{151}Eu мессбауэровской и/или XANES спектроскопией;

– Детальное изучение соединений при высоких температурах с помощью рамановской спектроскопии могут служить хорошим заделом для дальнейшего исследования с помощью *in situ* высокотемпературной дифрактометрии.

Глава 4 посвящена структурным особенностям, спектроскопическим свойствам и электропроводности моно- и мультиредкоземельных образцов семейства REETiNbO_6 со структурой эшинита. Рассмотрены вопросы влияния замещений РЗЭ, Ti и Nb на свойства бинарных твердых растворов с общей формулой $\text{REE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ ($\text{REE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), а также вопросы модификации физико-химических и функциональных электрофизических характеристик синтетических эшинитов с помощью мультиредкоземельного замещения. Для бинарных твердых растворов установлен линейный тренд с изломом концентрации при $x = 0.15$, что связано с образованием моноклинной модификации. Была выявлена эмпирическая закономерность между фазовым

составом мультиредкоземельных титано-ниобатов (для которых лимитирующий геометрический фактор более жесткий в силу более значимых локальных искажений) от среднего ионного радиуса катиона РЗЭ в AO_8 -позиции. По данным ТГ-ДТА для ряда синтетических соединений установлены области обратимого фазового перехода из ромбической модификации в моноклинную. Выявлен основной ионный вклад в проводимость соединений состава $Nd_{1-x}Ca_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$. При увеличении концентрации допанта в бинарных твердых растворах варьируется значение констант, что открывает возможности получения состава с нужными диэлектрическими свойствами.

К данной главе имеются ряд вопросов и замечания:

– Приведенные значения заселенностей в Табл. Б.14 выглядят немного странными (например, для кислорода O4). Были ли выполнены аналогичные уточнения кристаллических структур для соединений с $M = Sr$?

– Координационный AO_8 -полиэдр, вероятно, ошибочно трактуется как додекаэдр, так как на наш взгляд он характеризуется наличием лишь 11 граней;

– Возможны ли более сложные гетеровалентные замещения в структурном типе эшинита по принципу: $[^A]A^{+} + 2[^M]REE^{3+} \leftrightarrow [^A]REE^{3+} [^M]Ti + [^M]Nb$, где крупная A-позиция будет заселена соизмеримыми по ионному радиусу катионами щелочных металлов (для сравнения $r^{[8]}Na = 1.18 \text{ \AA}$, что лишь немногим больше $r^{[8]}Ca = 1.12 \text{ \AA}$)?

В Главе 5 приводятся данные об электрофизических свойствах ряда природных гранатов по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии и представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные данные изучения фазовых превращений образцов при отжиге. Показано, что импедансная спектроскопия является более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям альмандина по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом.

В качестве небольших вопросов к данной главе хотелось бы отметить следующее:

– Приведенные эмпирические формулы выглядят довольно странно, а некоторые из них характеризуются значительным дефицитом катионов (Alm_{-1} , Rug), что никак не объясняется в тексте;

– В распоряжении диссертанта были достаточно крупные зерна природных образцов, пригодные для уточнения с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Было бы полезно это сделать для более аккуратного уточнения распределения катионов по позициям.

В **Выводах** достаточно подробно сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Автореферат в полной мере отражает содержание текста диссертации.

Сделанные комментарии, а также высказанные вопросы, не влияют на большую фундаментальную и практическую значимость полученных диссертантом результатов и общую положительную оценку диссертационной работы в целом. Все полученные экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений. Диссертационная работа Желуницына И.А. существенным образом расширяет представления о кристаллохимии и тонких деталях строения природных и синтетических соединений со структурными типами граната и эцинита. Кроме того, работа в полной мере носит и прикладной характер, поскольку изученные неорганические соединения проявляют электрофизические свойства, что делает их перспективными материалами.

По результатам диссертационной работы Желуницына И.А. опубликовано 5 статей в отечественных и международных журналах, получено 2 патента, а также сделаны доклады на крупных международных и национальных конференциях. Кроме того, следует особенно отметить, что исследования были поддержаны стипендией Президента Российской Федерации.

Диссертационная работа Желуницына Ивана Александровича полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертационным работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки) и критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно

приложениям №5 и №6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, нет никаких сомнений, что автор диссертации Желуницын Иван Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки).

Официальный оппонент:

Аксенов Сергей Михайлович

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

Центр наноматериаловедения, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»

Контактные данные:

Телефон: 8-815-557-53-50

e-mail: aks.crys@gmail.com; s.aksenov@ksc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. – «Физическая химия» (хим. науки)

Адрес места работы:

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

Подпись *С. М. Аксенова*
МЕСТУ РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОБЩЕГО ОТДЕЛА

В. В. КОСТРУБ
14» 2025 ГОДА