

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Ивана Александровича Желуницына**
**«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 Желуницына И. А. посвящена проблеме взаимосвязи состава, структуры и свойств природных и синтетических гранатов и синтетических аналогов эшинита. Особое внимание уделено установлению характера влияния состава и кристаллохимических особенностей соединений на их оптические, колебательные и электрофизические характеристики.

Научная новизна работы заключается в разработке методик синтеза моно- и мультиредкоземельных железных гранатов $\text{REE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, титано-ниобатов REETiNbO_6 со структурой эшинита и двойных растворов $\text{REE}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$, определении необходимых условий формирования монофазных керамик; получении зависимостей термической стабильности, спектроскопических и электрофизических характеристик от состава, структуры и морфологии новых керамических материалов; обосновании метода импедансной спектроскопии для выявления начальных этапов фазового разложения природных гранатов.

Полученные и исследованные соискателем новые разновидности ферритмагнитных мультиредкоземельных железо-гранатов, а также новые соединения редкоземельных титано-ниобатов со структурой эшинита, представляют несомненный интерес как перспективные материалы для разработки новых микроволновых и емкостных электронных компонентов. Вопросы синтеза подобных материалов, изучения их характеристик, прогноза электрофизических, оптических и других их параметров в настоящее время активно обсуждаются в научной литературе. Проведенное соискателем комплексное изучение синтетических материалов как возможных аналогов минералов находится в тренде современного подхода в физике минералов, минералогии и геохимии. Таким образом, тема диссертационной работы и ее результаты представляются весьма *актуальными и практически значимыми. Фундаментальная составляющая* рабо-

ты состоит в получении комплексных спектроскопических и электрофизических характеристик новых керамических материалов.

Для решения поставленных задач соискатель использовал широкий комплекс методов изучения структуры и свойств минерального вещества, таких как полнопрофильный рентгенодифракционный анализ, электронная микроскопия и микрозондовые определения, дифференциальный термический анализ, спектроскопия оптического поглощения, рамановская спектроскопия в широком температурном интервале 80–770 К, ^{57}Fe Мёссбауэровская спектроскопия и высокотемпературная импедансная спектроскопия. Соискателем выполнена огромная работа по синтезу соединений и изучению физико-химических характеристик минеральных веществ современными наукоёмкими методами анализа. Хорошо продуманный подход к синтезу соединений, использование дополняющих друг друга данных прецизионных и локальных методов изучения минерального вещества обеспечили *достоверность полученных результатов*, сформулированных в виде трех защищаемых положений и выводов. В автореферате, они убедительно обоснованы, может быть, защищаемые положения излишне детализованы.

По-существу работы имеются следующие замечания.

1. На стр. 11 в конце подраздела «Особенности структуры и термических характеристики» приводится фраза: «Уточнение структуры мультiredкоземельных гранатов указывает на искажение полиэдров Fe, в особенности, октаэдрического, проявляется расщепление позиции железа, ~~результатирующий искажение октаэдра~~ (???) (рис.3); при этом по мёссбауэровским данным для образца $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ значимых отличий от соответствующих спектров для других моно- и мультiredкоземельных гранатов не фиксируется: в них регистрируется суперпозиция ... трех от ионов $^{VI}\text{Fe}^{3+}$ и двух от $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ (рис.4г)...». Не касаясь огрехов в построении фразы, хочется прояснить следующие моменты:

- Под уточнением структуры соискатель имеет в виду хорошо известную для ферромагнитных редкоземельных железо-гранатов редукцию пространственной группы Ia-3d в тригональную R-3, расщепление кубических октаэдрической и тетраэдрической позиции, соответственно, на шесть и четыре тригональных позиций?

- Заявленному расщеплению позиций железа противопоставляются Мёссбауэровские данные только по одному образцу $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Для других составов такого «противоречия» нет?

- Утверждается, что в Мёссбауэровском спектре регистрируются три секстета от октаэдрических и два от тетраэдрических позиций. Однако на рис. 4г приведено разложение секстета с бóльшим магнитным расщеплением на два компонента, а секстета с меньшим расщеплением на три компонента. Соискатель, в отличие от общепринятой интерпретации, секстет с бóльшим расщеплением приписывает к тетраэдрическим позициям железа?

Приведенный спектр по форме не отличается от спектров других $\text{REE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, в том числе соединений с тригонально-расщепленными структурными позициями. В их интерпретации рекомендую опираться на следующие статьи: Long et al., 2016, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02769; Cieslak et al., 2024, DOI: 10.1016/j.jmmm.2024.172074.

2. Для оценки ширины запрещенной зоны полупроводниковых и диэлектрических керамик широко используются спектры диффузного отражения. Метод соискателем использован для определения оптической ширины щели в синтетических гранатах и титано-ниобатах. Данный метод нельзя назвать методом Кубелки-Мунка. Функция Кубелки-Мунка используется только для пересчета спектра диффузного отражения в спектр поглощения, необходимый для определения оптической ширины запрещенной зоны. Она определяется по диаграммам Я. Тауца (J. Таус), построенным для края фундаментального поглощения (переход валентная зона - зона проводимости). В работе соискателя (стр. 14 и 18 автореферата) край фундаментального поглощения скрыт интенсивными полосами переноса заряда $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ или $\text{O}^{2-}-(\text{Nb}^{5+}, \text{Ti}^{4+})$, а это не межзонные электронные переходы. Соответственно, построенные диаграммы Я. Тауца дадут не оптическую ширину запрещенной щели, а в лучшем случае нижний предел ее величины. Точность её оценки в два знака после запятой явно избыточна.

3. В разделе по природным гранатам утверждается, «что импедансная спектроскопия является более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям альмандина по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом: начальная стадия фазового разложения альмандина данными методами достоверно не фиксируется». Но по тексту видно, что различные фазовые трансформации по данным импедансной спектроскопии подтверждены рентгеновской дифракцией или термическим анализом. В чем проявляется более высокая чувствительность импедансной спектроскопии?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Представленный автореферат отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова. Содержание авто-

реферата соответствует специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а также критериям, определенным в пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, а автор **Желуницын Иван Александрович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук

Я, Лютоев Владимир Павлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Ученая степень – кандидат геолого-минералогических наук, ученое звание – старший научный сотрудник

Должность – ведущий научный сотрудник лаборатории минералогии Института геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Лютоев Владимир Павлович



04.12.2025

Контактные данные:

Рабочий телефон (8212) 24-09-70, vlutoev@geo.komisc.ru

Диссертация защищена 05.12.1991 по специальности 04.00.20 – Минералогия, кристаллография

Адрес места работы: 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, тел. (8212) 24-09-70, institute@geo.komisc.ru



г.