

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Желуницын Иван Александрович**

**Электрофизические свойства синтетических соединений и  
минералов со структурой граната и эшинита при высоких  
температурах**

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.  
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена в лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН

**Научные руководители**

- **Вотяков Сергей Леонидович**, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН
- **Михайлowsкая Зоя Алексеевна**, кандидат химических наук

**Официальные оппоненты**

- **Шванская Лариса Викторовна**, доктор химических наук, ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, ведущий научный сотрудник
- **Аксенов Сергей Михайлович**, доктор химических наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Центр наноматериаловедения, лаборатория арктической минералогии и материаловедения, заведующий лабораторией
- **Канева Екатерина Владимировна**, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится 12 декабря 2025 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, аудитория № 415.

E-mail: [msu.04.02@mail.ru](mailto:msu.04.02@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3671>

Автореферат разослан «10» ноября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.016.5,  
доктор химических наук  
профессор

Е.Л. Белоконева



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Электрические характеристики синтетических материалов, минералов, пород и руд – объект детального исследования как в материаловедении, так и в области физики Земли [Пархоменко, 1984, Dai et al., 2020]. Интерес к подобным исследованиям стимулируется фундаментальными и практическими задачами использования получаемых данных, в том числе в геофизических работах при зондировании литосферы и мантии, при электроразведке месторождений полезных ископаемых и др. [Naif et al., 2021]. Группа гранатов различного состава  $R^{2+}_3R^{3+}_2(SiO_4)_3$  ( $R^{2+}$ =Mg, Fe, Mn, Ca;  $R^{3+}$ =Al, Fe, Cr) – интересный и актуальный объект исследования в связи с их широкой распространенностью в земной коре [Dai et al., 2020; Naif et al., 2021]. Гранаты (пироп, андрадит, альмандин) стабильны в широком диапазоне рТ-условий, что предполагает их распространенность в области от нижней части земной коры до мантии. Природные гранаты, как правило, характеризуются значительными вариациями как химического состава, так и наличием и вариациями типа фазовых примесей.

Материалы на основе граната, в первую очередь железо-иттриевого  $Y_3Fe_5O_{12}$  – перспективные ферромагнетики, термоизолирующие материалы с высокой термодинамической стабильностью и умеренными КТР, материалы с высоким сопротивлением при комнатной температуре, низкими диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической проницаемостью [Mallmann et al., 2013]. Эшинит – группа минералов с общей формулой  $RE(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$  ( $RE$  = РЗЭ); материалы на основе структуры эшинита – перспективные микроволновые керамики, материалы с высокими диэлектрическими характеристиками, твердотельные лазеры, люминесцентные и радиационно-стойкие материалы [Zhang, Zuo, 2018]. Электрические характеристики синтетических гранатов и эшинитов широко востребованы в материаловедении при разработке компонентов для хранения энергии высокой плотности, миниатюризации емкостных электронных элементов и др. [Lunkenheimer et al., 2009]. В последние годы большое внимание привлечено к вопросу модификации физико-химических свойств и электрофизических характеристик синтетических сложных оксидов с помощью так называемого «мультиэлементного» замещения структурно-образующего элемента в определенной позиции, как правило, на пять и более различных элементов, в том числе с образованием высокоэнтропийных материалов [Rost et al., 2015]. Цитированные публикации стимулируют интерес к получению новых многокомпонентных железо-редкоземельных гранатов и титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита разнообразного состава с использованием различных методик синтеза.

Несмотря на многочисленные работы в области импедансной спектроскопии синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита их актуальность сохраняется и сегодня. Она определяется своей направленностью (1) на развитие схем синтеза железо-редкоземельных гранатов и титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита различного состава, в том числе мультиредкоземельных (многоэлементных); (2) на исследование процессов

образования фаз соединений с заявленной структурой; изучение особенностей их структуры, температурной устойчивости, оптических, колебательных и электрофизических свойств; (3) на *ab initio* расчеты и моделирование свойств этих соединений; (4) на анализ связи «состав – термическая история – свойства» минералов из группы граната.

**Цель работы** – определение связи «состав – структура – свойства» минералов и новых синтетических соединений со структурой граната и эшинита; установление характера влияния особенностей состава образцов и кристаллохимии на их оптические, колебательные и электрофизические (электропроводящие и диэлектрические) характеристики.

### **Задачи работы:**

1. отработка методик синтеза с использованием техник пиролиза, соосаждения и твердофазных реакций систематической выборки моно- и мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов со структурой эшинита  $RE_3Fe_5O_{12}$ ,  $(RE_{1.02}RE_{2.02}RE_{3.02}RE_{4.02}RE_{5.02})_3Fe_5O_{12}$ ,  $RETiNbO_6$ ,  $(RE_{1.02}RE_{2.02}RE_{3.02}RE_{4.02}RE_{5.02})TiNbO_6$ , а также двойных твердых растворов состава  $RE_{1-x}M_xTi_{1+x}O_6$  (здесь RE и RE1-5=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y; M=Ca, Sr);

2. анализ условий образования фаз соединений заявленных семейств, изучение особенностей состава, структуры и морфологии керамических материалов, их температурной устойчивости и свойств по данным оптической, рТ-зависимой рамановской *in situ* и мессбауэровской  $^{57}Fe$ -спектроскопии; моделирование структуры и свойств с использованием полуэмпирических и первопринципных расчетов; анализ электрофизических характеристик соединений по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии;

3. исследование химического и фазового состава, термогравиметрических, оптических и электрофизических свойств ряда природных гранатов; анализ связи «состав – термическая история – свойства».

### **Объекты и предмет исследования**

Объекты исследования – керамические образцы моно- и мультиредкоземельных гранатов и эшинитов различного состава, а также ряд проб природных гранатов (альмандин, андрадита, демантOIDа, гроссуляра, пиропа) различного химического состава и типа фазовых примесей; всего проанализировано более 60 образцов.

Предмет исследования – электрофизические свойства синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита при температурах 200–900 °C; определение связи «состав – структура – свойства»; установление характера влияния особенностей состава и кристаллохимии на оптические, колебательные и электрофизические (электропроводящие и диэлектрические) характеристики образцов.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоял в отработке оптимальных методик синтеза гранатов и эшинитов и получении систематической выборки моно- и мультиредкоземельных гранатов и эшинитов. Всего автором синтезировано 54

образца оксидов разного состава со структурами граната и эшинита, из них 41 образец получен и описан впервые; отработана методика и получены керамические образцы из поликристаллических; изучен их химический и фазовый состав; получены и интерпретированы импедансные спектры синтетических соединений и ряда природных гранатов. Автором выполнено моделирование структуры и свойств синтетических гранатов и эшинитов с использованием полуэмпирических методов; при участии автора выполнены экспериментальные рентгеноструктурные, термогравиметрические и морфологические исследования, получены спектры диффузного светорассеяния и рамановские спектры; DFT расчеты электронной структуры и колебательных свойств соединений. Автором выполнен анализ экспериментальных и расчетных данных, обобщение полученных результатов, подготовка и представление их в печать.

### **Методы исследования**

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре XRD-7000; анализ профиля порошковых дифрактограмм проведен с использованием методов Ле Бейла и полнопрофильного анализа (метод Ритвельда); морфология и состав образцов исследованы на СЭМ Jeol JSM6390LV, микроанализаторе Cameca SX100 и спектрометре EDX-8000. Данные дилатометрии получены на приборе DIL 402C; данные ТГ-ДТА - на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter; спектры диффузного светорассеяния - на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300; данные рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии – на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с термостоликом Linkam THMS 600 и ячейкой Evolution Diacell  $\mu$ ScopeDAC-HT(G), мессбауэровские данные – на спектрометре CM-2201. Импедансные спектры в области температур 200–900 °C и частот 1–10<sup>6</sup> Гц получены на двухэлектродной ячейке и потенциостате Р-45Х с модулем импеданса FRA-24M с использованием платиновых и кобальтитовых La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-d</sub> (LSC05) электродов.

### **Научная новизна**

1. Оптимизированы методики синтеза моно- и мультиредкоземельных железных гранатов и титано-ниобатов со структурой эшинита с использованием техник пиролиза, соосаждения и твердофазных реакций; получено два патента на способы синтеза ряда моно- и мультиредкоземельных железных гранатов.

2. Впервые методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии выявлены особенности кристаллических структур синтезированных соединений. Впервые выполнен анализ динамики решеток в диапазоне температур -190 - +500 °C и давлении до 13 ГПа; рассмотрено влияние мультикомпонентного замещения на общий ангармонизм системы.

3. Впервые исследованы электрофизические свойства соединений, проанализированы значения энергии активации  $E_a$  проводимости; рассмотрены релаксационные процессы и диэлектрические свойства образцов; выявлены закономерности изменения функциональных характеристик в рядах структурно-родственных образцов.

4. Для ряда моноредкоземельных образцов  $RE_3Fe_5O_{12}$  ( $RE=Eu, Gd, Dy, Er, Y$ ) впервые проведены DFT расчеты электронной структуры и колебательных свойств. Впервые выполнено полуэмпирическое атомистическое моделирование структуры и свойств мультиредкоземельных гранатов и эшинитов.

5. Впервые синтезированы образцы состава  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ ,  $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})_3TiNbO_6$  с высокой диэлектрической константой и относительно низкими диэлектрическими потерями; выполнен анализ их химических и структурных особенностей как основы для интерпретации электропроводящих и диэлектрических характеристик.

6. Для ряда природных гранатов выявлены и обоснованы корреляции «состав – термическая история – свойства»; показано, что температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для идентификации начальных стадий их фазового разложения, в частности, с выделением наноразмерных оксидов железа.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Работа содержит значительный объём новых данных по физике, кристаллохимии и электрофизическим характеристикам (типу и энергии активации проводимости  $E_a$ , значениям диэлектрических констант и диэлектрических потерь) ряда синтетических соединений со структурой граната и эшинита, которые могут быть востребованы в качестве справочного материала в материаловедении при поиске новых решений в сфере электротехники.

2. Рассмотрены вопросы влияния замещений РЗЭ, Ti, Nb на структуру и свойства двойных твердых растворов со структурой эшинита  $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ , а также модификации физико-химических свойств и функциональных характеристик с помощью мультиэлементного замещения в подрешетке РЗЭ гранатов и в семействе  $RETiNbO_6$  со структурой эшинита. Мультиредкоземельные гранаты и эшиниты устойчивы при  $T$  до  $1300$   $^{\circ}C$ , гранаты устойчивы при  $p$  до 13 ГПа, что перспективно с точки зрения их эксплуатационных характеристик; предложены образцы  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})_3TiNbO_6$  для СВЧ-устройств с достаточно высокими диэлектрическими показателями.

3. Работа содержит новые данные по электрофизическим характеристикам (температурному коэффициенту проводимости  $E$ ) ряда природных гранатов, которые могут быть востребованы при геофизических работах в качестве справочного материала при построении геоэлектрических моделей.

4. На примере гранатов показано, что метод импедансной высокотемпературной спектроскопии может быть использован для фиксации и изучения начальных стадий температурного разложения минералов и их синтетических аналогов.

### **Защищаемые положения**

1. Метод пиролиза – оптимальный способ синтеза моно- и мультиредкоземельных гранатов; полученные соединения устойчивы до  $1300$   $^{\circ}C$  и 13 ГПа; их электропроводимость имеет активационный характер; в области

температур 600– 900 °С наблюдается смешанная (электронная и кислородно-ионная) проводимость; в области 200–550 °С – малополярная. Проводимость мультиредкоземельных гранатов близка или выше проводимости, аддитивно вычисленной по значениям для моноредкоземельных образцов; ее повышенное значение в области температур 600–900 °С обусловлено структурными искажениями железо-кислородных полизидров в мультиредкоземельных гранатах; введение Er, Yb, Nd повышает их проводимость, а Sm и Pr снижает. Мультиредкоземельное замещение позволяет варьировать диэлектрические константы гранатов при относительно низких диэлектрических потерях.

2. Метод пиролиза – оптимальный способ синтеза моно-, мультиредкоземельных титано-ниобатов и бинарных твердых растворов  $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$  со структурой эшинита; соединения устойчивы до 1300 °С; мультиредкоземельные эшиниты с меньшим средним ионным радиусом РЭ характеризуются меньшими искажениями структуры; электропроводимость эшинитов имеет активационный характер; механизм переноса заряда – кислородно-ионный; для Ce-содержащих составов – электронный. Электрофизические характеристики твердых растворов определяются концентрацией донанта M=Ca, Sr; для La, Nd-составов повышение электропроводности обусловлено структурными искажениями; ее снижение для Ce-составов – уменьшением электронной компоненты; для бинарных твердых растворов с менее искаженной кристаллической структурой наблюдается снижение диэлектрической константы. Электрофизические характеристики мультиредкоземельных образцов, не содержащие Ce в составе, характеризуются пониженными значениями электропроводности и оптимальными диэлектрическими характеристиками.

3. Электрофизические характеристики природных гранатов в высокотемпературной области определяются не только их химическим составом (в первую очередь содержанием Fe), наличием и типом фазовых примесей, но и термической историей проб – лабораторной термообработкой и режимом эксперимента – нагреванием или охлаждением при получении спектров импеданса. Температурные зависимости проводимости гранатов эффективны для идентификации начальных стадий их фазового разложения, в частности, с выделением наноразмерных оксидов железа.

### **Достоверность результатов и выводов**

Достоверность обусловлена использованием современной аппаратуры и сертифицированных методик; воспроизводимостью результатов; комплексным подходом к решению поставленных задач; обсуждением результатов со специалистами различных областей.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались автором в форме устных и стендовых сообщений на 10 российских конференциях: VII Международной научной конференции «Химические проблемы современности 2023» (Донецк); XIII-XV Всероссийских научных конференциях «Минералы: строение, свойства, методы исследования (2023- 2025, Екатеринбург); XXXIII Зимней школе по химии твердого тела (2024, Первоуральск); XX Международном

совещаний по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (2024, Санкт-Петербург); XXX Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа – 2024» (Екатеринбург); X Всероссийской научно-практической конференции «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону); IX Международной научной конференции «Химические проблемы современности 2025» (Донецк); XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (2025, Екатеринбург).

**По теме диссертации опубликованы** 7 работ, из них – 5 статей в рецензируемых научных журналах, 2 патента.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений. Она содержит 144 страницы текста, 65 рисунков, 13 таблиц, список литературы, состоящий из 270 источников, два приложения, включающих 29 рисунков и 24 таблицы.

**Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № 123011800012-9 НИР лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварецкого УрО РАН.**

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность научным руководителям С.Л. Вотякову и З.А. Михайловой за предложенную тему исследования, руководство и поддержку на всех этапах. Автор признателен коллегам физико-химикам Е.А. Панкрушиной, А.Д. Рянской, О.В. Галаховой, Т.Я. Гуляевой, Н.С. Чебыкину, Н.С. Упоровой, Е.М. Рогинскому, а также геологам А.Ю. Кисину, Е.С. Шагалову, Е.В. Пушкареву. Автор выражает благодарность Совету по вопросам назначения и выплаты стипендии Президента Российской Федерации за поддержание диссертационной работы (Приказ Министерства науки и высшего образования РФ от 3 июля 2024 г. № 428).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава 1. Кристаллохимические особенности, спектроскопические свойства и электропроводимость синтетических соединений и минералов со структурой граната и эшинита (литературный обзор)**

В главе 1 приводятся литературные данные о структуре и свойствах минералов и синтетических соединений группы граната и эшинита. Сформулированы основные задачи работы.

**Глава 2. Материалы и методы исследования**

В главе 2 описаны использованные экспериментальные аналитические методики, расчетные методы моделирования структуры и свойств соединений – полуэмпирического атомистического моделирования и первопринципных расчетов их электронной структуры и фононных спектров, а также способы синтеза моно- и мультиредкоземельных железных гранатов  $RE_3Fe_5O_{12}$  и  $(RE1_{0.2}RE2_{0.2}RE3_{0.2}RE4_{0.2}RE5_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ , моно- и мультиредкоземельных титано-ниобатов со структурой эшинита  $RETiNbO_6$  и  $(RE1_{0.2}RE2_{0.2}RE3_{0.2}RE4_{0.2}RE5_{0.2})TiNbO_6$ , а также двойных твердых растворов состава  $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$ . На рис.1 представлены составы синтезированных соединений, а

также усредненные значения ионных радиусов  $\bar{R}$  элементов в додекаэдрической позиции кристаллических структур мультиредкоземельных образцов.

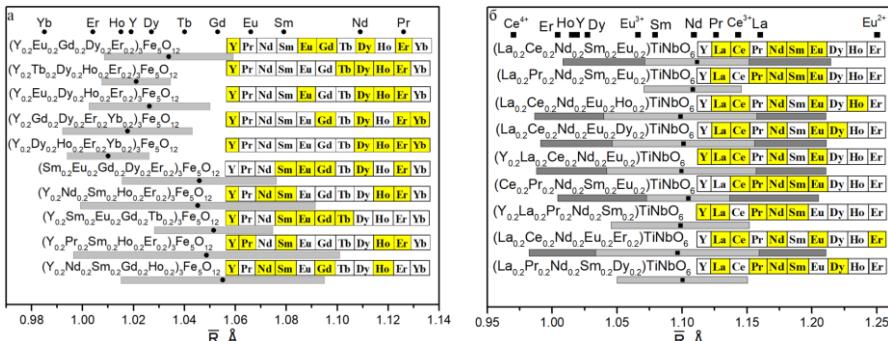


Рис.1. Составы синтезированных гранатов и эшнитов (а-б; желтым - элементы, входящие в их состав). Точки рядом с формулами - усредненные значения ионных радиусов  $\bar{R}$  РЗЭ в додекаэдрической позиции соединений; серым и темно-серым - значения ширины распределения  $\bar{R}$  в соединениях с ионами  $RE^{3+}$  и с  $RE^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{2+}$ , соответственно; точки вверху - ионные радиусы РЗЭ по Шенону.

Выполнено сопоставление фазового состава соединений, полученных с использованием трех различных методик синтеза - керамической, пиролиза жидких прекурсоров и соосаждения. Показано, что метод глицин-нитратного пиролиза (ГНП) оптимален по временным и материальным затратам и удовлетворяет всем требованиям к чистоте продуктов реакции, в том числе мультиредкоземельных, за счет простой, доступной технологии и смешивания прекурсоров на молекулярном уровне. В ходе ГНП прекурсоры (оксиды или нитраты) переводили в растворы нитратов; в смесь нитратов вводили стехиометрическое количество глицина и дальнейшим нагреванием смеси инициировали пиролиз. Полупродукт отжигали при 750 (8 ч) и 1200 °C (20 ч). Керамические образцы получали путем прессования порошков с раствором поливинилового спирта в качестве связки; спрессованные брикеты спекали при 1200 °C (8 ч). Всего синтезировано 19 однофазных образцов – 9 моно- и 10 мультиредкоземельных гранатов. Полученные соединения кристаллизуются в структуре граната (пр.гр. *Ia-3d*), за исключением образцов  $(Y_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ ,  $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и  $(Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ , последние имеют многофазный состав независимо от режима синтеза и условий отжига; данные образцы в работе не анализируются.

Для синтеза соединений эшнитового типа отработана керамическая технология синтеза, а также оптимизирована для данного семейства методика карбамидного пиролиза (МКП), превосходящая керамическую технологию за счет минимизации временных затрат (32 ч отжигов при МКП и 80 ч отжигов при керамическом синтезе). В МКП прекурсоры в растворимых формах приводили в цитратные комплексы, смешивали, затем добавляли карбамид в качестве

органического топлива и нагревали до начала процесса пиролиза. В качестве прекурсоров использовали оксиды РЗЭ (перевод в растворы нитратов, добавление лимонной кислоты), тетрабутоксититан (подкисление  $\text{HNO}_3$ , добавление лимонной кислоты (конц. р-р)) и гидрооксалат Nb (раствор, затем добавление лимонной кислоты). После пиролиза полупродукт отжигали при 650 (8 ч), 1250 (8 ч) и 1300–1400 °C (24 ч). Для получения  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  в ромбической структуре температуру отжига снижали до 1100 °C (24 ч). Керамические образцы получали путем прессования порошков с раствором поливинилового спирта в качестве связки; спрессованные брикеты спекали при конечной температуре синтеза (8 ч).

Большинство полученных титано-ниобатов РЗЭ имеют ромбическую структуру эшинита ( $O$ -фаза, пр.гр.  $Pnma$ ). Всего синтезировано 39 однофазных образцов - 6 моно- и 9 мультиредкоземельных, а также 20 бинарных твердых растворов состава  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ . Установлено, что введение La не оказывает значимого влияния на стабилизацию моноклинной  $M$ -фазы в мультиредкоземельных эшинитах даже при отжигах выше 1300 °C. Для твердых растворов низкая концентрация донанта  $x$  приводит к образованию образцов со структурой ромбической фазы; высокая концентрация вызывает структурные искажения и увеличивает стабильность высокотемпературной  $M$ -фазы. Образцы  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ ,  $(\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})\text{TiNbO}_6$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  многофазны независимо от режима синтеза и условий отжига и в дальнейшей работе не анализировались.

Близость теоретического и экспериментального состава всех полученных соединений со структурой граната и эшинита подтверждена данными рентгенофлюoresцентного анализа и ЭЗМА. Элементное СЭМ-картирование подтвердило гомогенность порошков и керамики для образцов, полученных методом пиролиза, в том числе мультиредкоземельных (рис.2). У образцов гранатов, полученных методом соосаждения, наблюдаются неоднородности распределения элементов, в результате чего метод был исключен из числа рабочих.

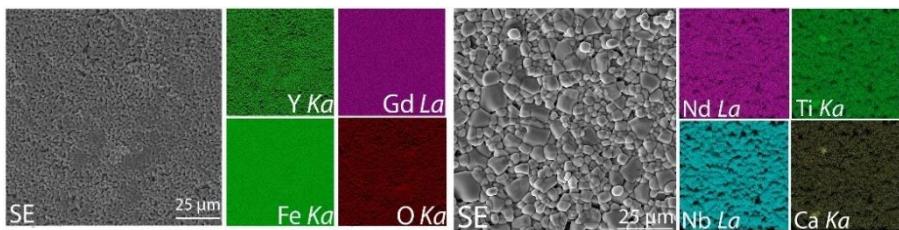


Рис.2. SE-изображение керамики состава  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_6$ , полученных методом пиролиза и керамической технологией, соответственно, и карты распределения элементов

Для всех образцов, полученных по методикам с жидкими прекурсорами, типичны зерна размером 1–2 мкм; для образцов, полученных по керамической

технологии – 1–10 мкм. У мультиредкоземельных соединений фиксируется большая агломерация зерен по сравнению с таковой в моноредкоземельных образцах.

### Глава 3. Структурные особенности, спектроскопические и электрофизические свойстваmono- и мультиредкоземельных синтетических гранатов

В главе 3 представлены результаты изучения особенностей структуры синтетических моно- и мультиредкоземельных гранатов, их оптических свойств, мессбауэровских и колебательных характеристик, в том числе по данным рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии; приведены результаты моделирования их структуры и свойств с использованием полуэмпирических и первопринципных расчетов; представлены результаты исследования электрофизических характеристик по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии.

**Особенности структуры и термических характеристик.** Установлено, что параметр элементарной ячейки мультиредкоземельных гранатов пропорционален значению усредненного ионного радиуса  $\bar{R}$  элементов в додекаэдрической позиции, причем, как установлено эмпирически, это значение не должно превышать 1.055 Å (см. рис.1), в противном случае при синтезе гранатов не удается получить однофазные образцы. Модельные оценки конфигурационной энтропии для мультиредкоземельных гранатов, следуя [Dippo, Vecchio, 2021], указывают на то, что рассматриваемые соединения не могут быть отнесены к высокоэнтропийным вследствие того, что в них реализуется мультиэлементное замещение только в одной из трех подрешеток. Уточнение структуры мультиредкоземельных гранатов указывает на искажение полизэдротов Fe, в особенности, октаэдрического, проявляется расщепление позиции железа, результирующий искажение октаэдра (рис.3); при этом по мессбауэровским данным для образца  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  значимых отличий от соответствующих спектров для других моно- и мультиредкоземельных гранатов не фиксируется: в них регистрируется суперпозиция как минимум пяти sextetов линий (трех от ионов  $^{VI}Fe^{3+}$  и двух от  $^{IV}Fe^{3+}$  (рис.4г) с параметрами, близкими к таковым в других гранатах.

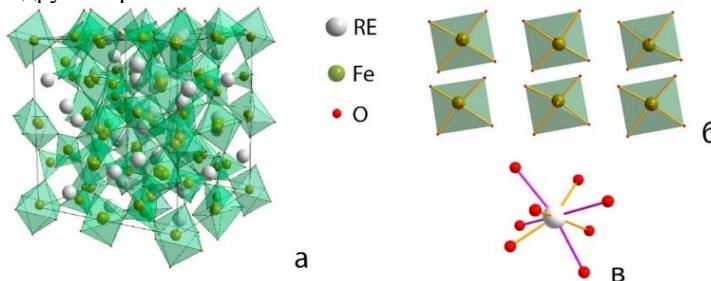


Рис.3. Общий вид кристаллической структуры  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  (а), шесть различных типов октаэдров  $FeO_6$  (б) и додекаэдр  $REO_8$  (в); длина желтой и розовой связи – 2.308 и 2.806 Å, соответственно

Образцы мультиредкоземельных гранатов устойчивы в диапазоне температур до 1300 °C: на кривых ДТА в интервале 30–430 °C фиксируются только незначительные потери массы, связанные с испарением абсорбированной воды. Значения линейного КТР для образцов  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  близки и составляют  $11.07 \cdot 10^{-6}$  и  $10.20 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, соответственно.

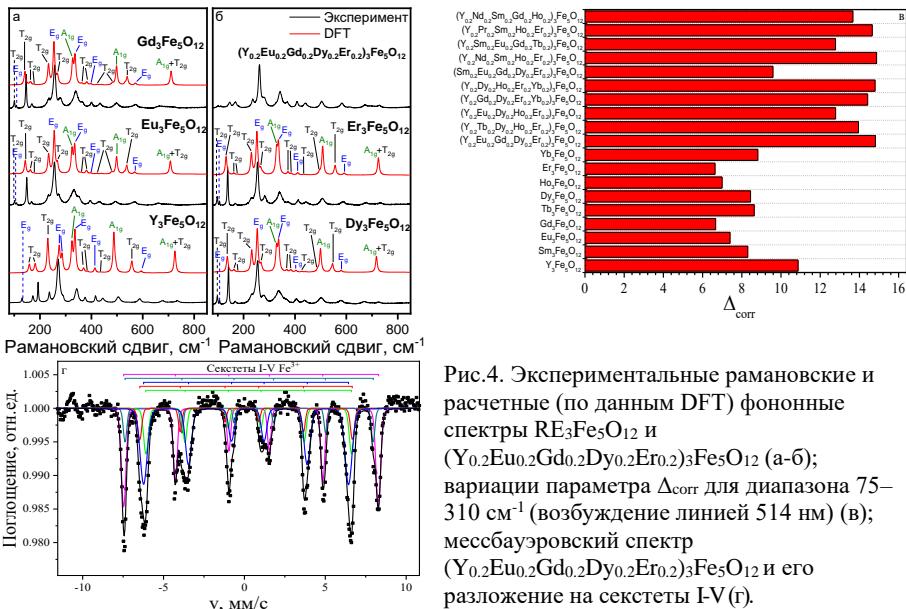


Рис.4. Экспериментальные рамановские и расчетные (по данным DFT) фононные спектры  $RE_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  (а-б); вариации параметра  $\Delta_{corr}$  для диапазона 75–310 см<sup>-1</sup> (возбуждение линий 514 нм) (в); мессбауэровский спектр  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и его разложение на секстеты I-V(г).

**Моделирование структуры и свойств с использованием полуэмпирических методов.** Установлено, что в экспериментальной структурной модели, полученной по данным рентгеновской дифракции, и в модели отрелаксированной структуры для моно- и мультиредкоземельных соединений наблюдаются различные тренды изменения длин связей с ионным радиусом  $\bar{R}$  элемента в додекаэдре. Так, для моноредкоземельных гранатов тренды линейны, и разница длин короткой и длинной связи составляет ~10 %, в то время как для мультиредкоземельных додекаэдр  $REO_8$  сильно искажен, и разница в длинах связей существенно выше. В результате при анализе длинных и коротких связей  $RE-O$  для отрелаксированной структуры фиксируется два различных тренда изменения (линейное увеличение и неизменность длины связи при увеличении ионного радиуса  $RE$ ), иллюстрирующих влияние мультикомпонентности.

Энтропия мультиредкоземельных соединений соответствует линейному тренду уменьшения в ряду увеличения ионных радиусов. Свободная энергия Гельмгольца практически близка для моно- и мультиредкоземельных соединений; ее значение линейно возрастает с ростом среднего радиуса  $\bar{R}$  элемента в додекаэдре. Для расчетных данных по модулю упругости и сдвига

установлена корреляция со средним ионным радиусом, что может быть полезно при создании мультиредкоземельных материалов с заданными свойствами.

**Колебательные свойства.** В рамановских спектрах фиксируются до 17 колебательных мод из 25, согласно модельным теоретико-групповым представлениям. На диаграммах, демонстрирующих соотношение положений наиболее интенсивных спектральных пиков  $\sim 150$  и  $\sim 500$   $\text{cm}^{-1}$  и значения радиуса  $\bar{R}$  элемента в додекаэдре, фиксируются два различных тренда для моно- и мультиредкоземельных соединений, что указывает на специфичность свойств последних и отражает влияние как массы ионов  $^{VIII}\text{RE}^{3+}$  и силовой постоянной связи RE-O, так и степени разупорядочения полизэдротов. Значение средневзвешенной ширины спектральных пиков, оцененное с помощью статистического параметра  $\Delta_{\text{corr}}$  для фрагмента спектра  $75$ – $310$   $\text{cm}^{-1}$ , указывает на значимое (в 1.5-2 раза) увеличение ширины линий в мультиредкоземельных соединениях вследствие разупорядочения полизэдротов Fe; при этом для  $(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  подобное уширение не характерно (рис.4в).

Моделированием электронной и колебательной структуры гранатов  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с использованием первопринципных расчетов показано, что в диапазоне до  $250$   $\text{cm}^{-1}$  наблюдается вклад преимущественно колебаний полизэдротов  $\text{REO}_8$  и  $\text{FeO}_4$ ; в области  $250$ – $750$   $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{FeO}_4$ . Приводятся данные о форме колебаний, визуализированные в программном пакете JMOL. На рис.4а,б представлены расчетные фононные спектры и их сопоставление с экспериментальными данными.

**Данные рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии.** Исследована динамика решетки в интервале температур от  $-190$  до  $500$   $^{\circ}\text{C}$  и давлении до 13 ГПа образцов  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис.5). Следуя подходу, основанному на расширенной модели Клеменса-Харта-Аггарвала-Лакса, показано, что реализуется преимущественный трехфононный процесс рассеяния при «наложении» температуры.

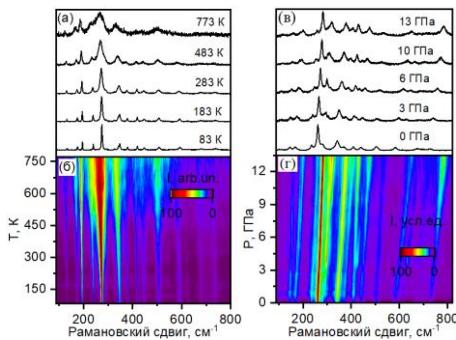


Рис. 5. Рамановские спектры граната  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  при разных рТ (а, в) и 2D-карты изменения спектров в диапазоне  $T=83$ – $773$  К (б) и  $p=0$ – $13$  ГПа (г)

В исследованном диапазоне давления до 13 ГПа образцы стабильны. Параметры Грюнайзена, рассчитанные для  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , близки, что свидетельствует о близости тетраэдров  $\text{FeO}_4$ . Таким образом,

катионы РЗЭ в гранатах не оказывают значительного влияния на объемную сжимаемость; значение КТР гранатов практически не зависит от типа и соотношения различных катионов РЗЭ в мультиредкоземельном гранате, что подтверждается и данными их дилатометрии.

**Оптические характеристики.** В спектрах диффузного светорассеяния образцов наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 900 нм (переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  ион  ${}^{VI}Fe^{3+}$ ); с максимумом при 600 и плечо при 700 нм (наложенные переходы  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$   ${}^{VI}Fe^{3+}$  и  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^4T_2$   ${}^{IV}Fe^{3+}$ ); полоса при 485 нм (переход с переносом заряда  $O^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow O^- + Fe^{2+}$ ). Значения ширины запрещенной зоны, рассчитанные по методу Кубелки-Мунка, для всех синтезированных моно- и мультиредкоземельных соединений близки (2.32–2.46 эВ); лишь для  $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  фиксируется несколько меньшее значение 2.20 эВ.

**Электрофизические характеристики.** Годографы импеданса соединений со структурой граната содержат одну полуокружность, отсекающей ненулевое значение во всем температурном диапазоне, что соответствует эквивалентной схеме  $R_0-R_1$  (CPE<sub>1</sub>) (рис.6а). Емкостные значения CPE<sub>1</sub> ( $10^{-10}$ – $10^{-11}$  Ф) позволяют отнести значение  $R_1$  к зернограничному сопротивлению, а  $R_0$ -внутризеренному (объемному) сопротивлению [Irvine et al., 1990]. На рис.6б представлены температурные зависимости проводимости гранатов в координатах Аррениуса. Для всех соединений наблюдаются две области линейности, что подтверждает активационный характер проводимости. Излом на линейной зависимости при  $\sim 550$ – $650$  °C обусловлен сменой типа проводимости с электронной (малые поляроны) при пониженных температурах на смешанную (кислородно-ионную и электронную) при повышенных, что вызвано возникающей нестехиометрией по кислороду до  $\delta=0.03$ , согласно [Dabrowa et al., 2021].

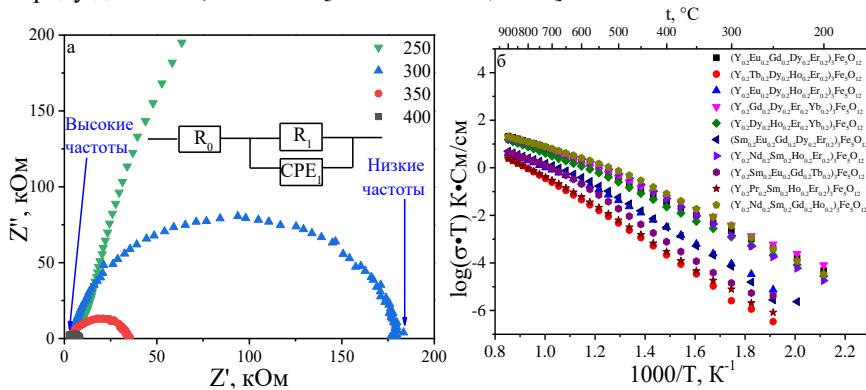


Рис.6. Типичные годографы импеданса граната  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  (а) и температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса (б) мультиредкоземельных гранатов

По данным импедансной спектроскопии рассчитаны диэлектрические параметры. Анализ мнимой части диэлектрической проницаемости показал

идентичное температурное и частотное поведение всех изученных моно- и мультиредкоземельных образцов. В силу зависимости и поляризуемости, и электропроводности вещества от природы (электронного строения) входящего в него иона РЗЭ моделирование значений диэлектрической константы и диэлектрических потерь не представляется возможным. Однако для моно- и мультиредкоземельных гранатов могут быть выявлены эмпирические тенденции при введении различных ионов РЗЭ: введение  $Yb$ ,  $Er$  и  $Nd$  значимо повышает диэлектрическую константу, тогда как  $Ho$ ,  $Tb$ ,  $Pr$  понижает. Для мультиредкоземельных соединений ионы  $Ho$ ,  $Tb$ ,  $Gd$ ,  $Sm$  снижают диэлектрические потери;  $Yb$  и  $Er$  повышают. Таким образом, гранаты  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ ,  $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  обладают высокими диэлектрическими константами; а образцы  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  – относительно низкими диэлектрическими потерями (таблица 1).

Таблица 1. Диэлектрические параметры мультиредкоземельных гранатов при 100 кГц и 300 °C и эшинитов при 100 кГц и 400 °C (для Ce-содержащих бинарных твердых растворов со структурой эшинита – при 200 °C).

Гранат	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tg \phi$	Эшинит	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tg \phi$
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	383	130	0.34	$(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO$	79	198	2.51
$(Y_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	15	3	0.22	$(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	28	3	0.10
$(Y_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	35	24	0.68	$(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Ho_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	78	755	9.69
$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	190	178	0.93	$(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Dy_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	136	613	4.50
$(Y_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	193	85	0.44	$(Y_{0.2}La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	48	320	6.70
$(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	83	23	0.28	$(Ce_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	204	605	2.97
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	286	89	0.31	$(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$	122	12	0.10
$(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Tb_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	52	17	0.32	$(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2})TiNbO_6$	26	89	3.44
$(Y_{0.2}Pr_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	24	5	0.19	$(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Dy_{0.2})TiNbO_6$	17	2	0.11
$(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2})_3Fe_5O_{12}$	356	201	0.57				
Твердые растворы $RE_{1-x}M_xTi_{1-x}Nb_{1+x}O_6$							
$La_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$	34	3	0.07	$Ce_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$	53	652	12.19
$La_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$	23	2	0.08	$Nd_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$	41	9	0.21
$La_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_6$	38	3	0.08	$Nd_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$	45	4	0.10
$Ce_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$	66	1959	29.50	$Nd_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_6$	22	1	0.06
$Ce_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$	17	648	38.28	$Nd_{0.80}Ca_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$	25	4	0.15
$Ce_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_6$	66	1040	15.83	$Nd_{0.95}Sm_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$	56	3	0.05
$Ce_{0.80}Ca_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$	41	387	9.42	$Nd_{0.90}Sm_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$	47	4	0.08
$Ce_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{0.95}Nb_{1.05}O_6$	126	1935	15.40	$Nd_{0.85}Sm_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_6$	40	4	0.09
$Ce_{0.90}Sr_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{1.10}O_6$	38	582	15.18	$Nd_{0.80}Sm_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{1.20}O_6$	44	3	0.08
$Ce_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_6$	47	597	12.67				

Примечание. Величина ошибки определения диэлектрических параметров не превышает 2%.

#### Глава 4. Структурные особенности, спектроскопические и электрофизические свойства образцов семейства $RETiNbO_6$ со структурой эшинита

В главе 4 представлены результаты исследования особенностей структуры синтетических эшинитов, их оптических, колебательных и электрофизических характеристик; рассмотрены вопросы модификации их физико-химических и

функциональных характеристик с помощью мультиэлементного замещения в подрешетке РЗЭ.

**Особенности структуры и термических характеристик.** Большинство синтезированных образцов моно- и мультиредкоземельных титано-ниобатов – однофазны, имеют ромбическую структуру эшинита (фаза  $O$ , пр.гр.  $Pnma$ ) (рис. 7); La-эшинит и твердые растворы на его основе имеют высокотемпературную моноклинную модификацию (фаза  $M$ , пр.гр.  $C2/c$ ).

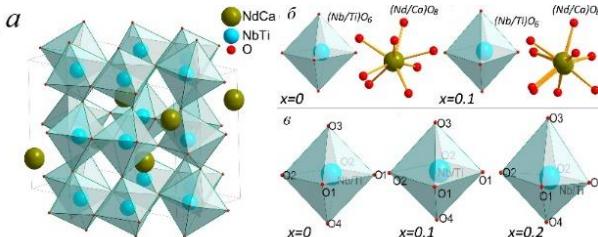


Рис.7. Кристаллическая структура соединений  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  (а), координационные полиэдры  $\text{AO}_8$  и  $\text{BO}_6$  (б) и сопоставление полиэдров  $\text{BO}_6$  (в)

Для бинарных систем  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  ( $\text{RE}=\text{La, Ce, Nd}; \text{M}=\text{Ca, Sr}$ ) параметры элементарной ячейки монотонно изменяются в рамках кристаллизации в  $O$ -модификации; при увеличении концентрации донанта в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  выявлен рост искажения полиэдров и выделение  $M$ -фазы в соединениях с  $x=0.15$  и  $0.20$ . Увеличение искажений полиэдров в эшинитовой структуре с ростом концентрации донанта подтверждается статистическими параметрами рамановского спектра. На концентрационных зависимостях параметров искажения полиэдров выделяются два различных участка, характеризующие области существования  $M$ - и  $O$ -модификаций эшинита (рис.8).

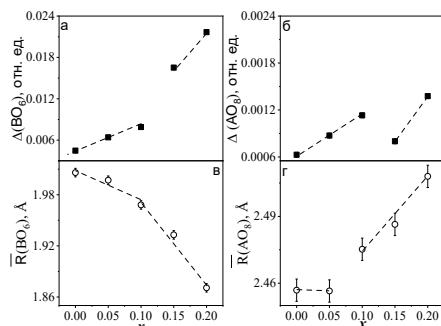


Рис.8. Степень искажения  $\Delta$  (а-б) и средние длины связей  $\bar{R}$  (в-г) полиэдров  $\text{BO}_6$  и  $\text{AO}_8$  в зависимости от состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  (А-Nd/Ca; В- $\text{Ti}/\text{Nb}$ )

Для мультиредкоземельных соединений объем элементарной ячейки  $O$ -фазы пропорционален значению среднего ионного радиуса  $\bar{R}$  элементов в додекаэдре, граничное значение радиуса, при котором твердый раствор кристаллизуется в структуре эшинита, составило  $1.096 \text{ \AA}$  (см. рис.1.б). Уточнение структуры

мультиредкоземельных соединений выявило незначительные искажения металлокислородных полизидров у образцов, содержащих Dy, Ho, Er, Y с малыми значениями ионных радиусов, которые не образуют соединений со структурой эшинита. Модельные оценки конфигурационной энтропии для мультиредкоземельных соединений, следуя [Dippo, Vecchio, 2021], указывают на то, что рассматриваемые соединения не могут быть отнесены к высокоэнтропийным вследствие того, что в них реализуется многоэлементное замещение только в одной из трех подрешеток.

По данным ТГ-ДТА для образцов  $\text{NdTiNbO}_6$ ,  $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$  и  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$  впервые обнаружены тепловые эффекты в области температур  $\sim 1220\text{--}1250$  °C, относящиеся к обратимому полиморфному переходу  $O \leftrightarrow M$ . Для  $\text{LaTiNbO}_6$  переход фиксируется в области порядка 1300 °C, но после цикла нагревания-охлаждения структура соединения сохраняется моноклинной, что, по-видимому, связано с кинетическими затруднениями [Zhang, Zuo, 2016]. Подобное поведение, вероятно, обусловлено значимым различием размеров элементарной ячейки  $O$ - и  $M$ -фаз у  $\text{LaTiNbO}_6$  и довольно близкими значениями размеров ячейки моноклинной и ромбической модификаций  $\text{NdTiNbO}_6$ ,  $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_6$  и  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$ .

**Моделирование структуры и свойств с использованием полуэмпирических методов.** Установлено, что для связей RE-O фиксируется линейный тренд и значимых различий между моно- и мультиредкоземельными соединениями не установлено. Значения энтропии мультиредкоземельных соединений варьирует в зависимости от химического состава соединений: энтропия соединений  $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{TiNbO}_6$  и  $(\text{Y}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{TiNbO}_6$  понижена. Значения свободной энергии Гельмгольца моно- и мультиредкоземельных эшинитов близки и линейно возрастают с ростом среднего ионного радиуса элементов в додекаэдре. На значение модуля упругости и сдвига вариации химического состава влияют незначительно.

**Колебательные свойства.** В рамановских спектрах всех соединений фиксируются до 22 колебательных мод из 54, согласно модельным теоретико-групповым представлениям. Для двойных твердых растворов состава  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ , в частности  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$ , проанализировано влияние концентрации донора на смещение спектральных пиков; установлено, что пики ниже 520  $\text{cm}^{-1}$  испытывают низкочастотное смещение, связанное с частичным замещением Ti на более тяжелый Nb, тогда как пики выше 520  $\text{cm}^{-1}$  – высокочастотное смещение вследствие увеличения силовой постоянной связи. Средневзвешенная ширина спектральных пиков в диапазоне 60–170  $\text{cm}^{-1}$  двойных твердых растворов, оценённая по величине статистического параметра  $\Delta_{\text{corr}}$ , увеличивается с ростом концентрации донора; при начальном появлении  $M$ -фазы на зависимости наблюдается перегиб. Для мультиредкоземельных соединений фиксируется линейная зависимость положения характерной для  $O$ -фазы полосы ( $\sim 660$   $\text{cm}^{-1}$ ) от среднего ионного радиуса  $\bar{R}$  элемента в додекаэдре; средневзвешенная ширина мод в диапазоне 60–170  $\text{cm}^{-1}$  меняется в зависимости от  $\bar{R}$  нерегулярно, явного влияния мультиэлементного замещения не фиксируется,

что свидетельствует о сложной природе замещений и разупорядочения додекаэдрической подрешётки.

**Данные Т-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии.** На примере NdTiNbO<sub>6</sub> и Nd<sub>0.90</sub>Ca<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.90</sub>Nb<sub>1.10</sub>O исследована динамика изменения спектров в интервале температур -190 – +500 °C. Наиболее температурно-зависимые моды наблюдаются в области ниже 100 и 640–700 см<sup>-1</sup>; реализуется преимущественный трехфононный процесс рассеяния при «наложении» температуры.

**Оптические характеристики.** В спектрах диффузного светорассеяния моноредкоземельных эшинитов наблюдается широкая полоса 230 - 350 нм в УФ-диапазоне, обусловленная электронным переходом O<sup>2-</sup>→Nb<sup>5+</sup> (Ti<sup>4+</sup>) в искаженных Nb(Ti)O<sub>6</sub> октаэдрах, а также ряд узких линий, связанных с f-f-переходами ионов РЗЭ (рис.9); для бинарных твердых растворов спектры подобны таковым для моноредкоземельных эшинитов. Ширина запрещенной зоны E<sub>g</sub>, оцененная методом Кубелки-Мунка, для CeTiNbO<sub>6</sub> составляет 2.07 эВ; для NdTiNbO<sub>6</sub>, LaTiNbO<sub>6</sub>, SmTiNbO<sub>6</sub> и EuTiNbO<sub>6</sub> – 3.25–3.60 эВ; для бинарных твердых растворов E<sub>g</sub> варьирует в пределах ±0.15 эВ от начального значения моноредкоземельного эшинита. В спектрах мультиредкоземельных эшинитов также наблюдается широкая УФ-полоса и ряд линий поглощения РЗЭ ионов; значения E<sub>g</sub> для Ce-содержащих эшинитов составляет 2.73–3.02 эВ; для других мультиредкоземельных образцов E<sub>g</sub>=3.19–3.29 эВ.

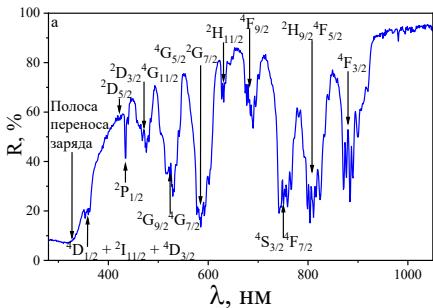


Рис.9. Спектры диффузного отражения соединения NdTiNbO<sub>6</sub>

**Электрофизические характеристики.** Вариации спектров ряда эшинитов различного состава представлены на рис.10. Для низкопроводящих образцов, как правило, годограф импеданса представляет собой типичную для диэлектриков полуокружность, исходящую из начала координат, моделирующуюся R<sub>1</sub>(CPE) элементом Войта и отвечающую общему сопротивлению образца (CPE-T≈10<sup>-10</sup>-10<sup>-11</sup>) [Irvine et al., 1990]. Для ряда образцов La<sub>0.80</sub>Ca<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.80</sub>Nb<sub>1.20</sub>O<sub>6</sub>, Nd<sub>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.80</sub>Nb<sub>1.20</sub>O<sub>6</sub>, (La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)TiNbO<sub>6</sub>, (La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.2</sub>)TiNbO<sub>6</sub> и (La<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.2</sub>)TiNbO<sub>6</sub> наблюдаются две полуокружности; фазовый состав и емкостные характеристики в эквивалентных схемах позволяют приписать соответствующие сопротивления вкладу основной O-фазы и вероятной примесной M-фазы. Общее сопротивление образца определяется суммой этих значений. Температурные зависимости проводимости, имеющие

активационный характер, довольно близки по значениям (рис.10в) и проявляют преимущественно кислородно-ионную проводимость. Се-содержащие образцы характеризуются высокими значениями проводимости, обусловленной, по-видимому, существенным электронным вкладом. Представляется, что перегибы, фиксируемые на температурных зависимостях, имеющих в координатах Аррениуса линейный характер, вызваны сменой механизма проводимости. Для бинарных твердых растворов эшинитов проводимость монотонно зависит от концентрации донанта в рамках концентрационных областей гомогенности. На примере образцов  $\text{NdTiNbO}_6$ , полученных по керамической технологии и методом пиролиза, проанализировано влияние условий синтеза на температурные зависимости проводимости: фиксируется различие углов их наклона.

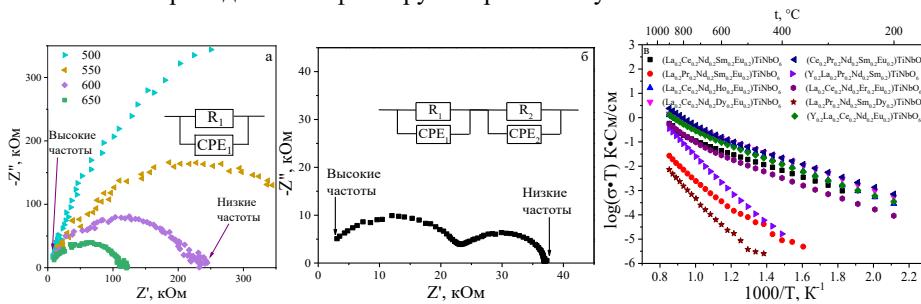


Рис.10. Годографы импеданса  $\text{NdTiNbO}_6$  при различных температурах (а) и  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Hoo.2})\text{TiNbO}_6$  при 300 °C (б); температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса мультиредкоземельных соединений со структурой эшинита (в)

По данным импедансной спектроскопии рассчитаны диэлектрические параметры; для бинарных твердых растворов установлено, что они зависят от концентрации донанта: значение диэлектрической константы коррелирует как с химическим, так и фазовым составом образцов (появлением моноклинной фазы при высоких концентрациях донанта); отмечено высокое значение диэлектрической константы для образца  $\text{Nd}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{1.05}\text{O}_6$ . Фиксируются высокие значения диэлектрической константы для Се-содержащих; однако для последних характерны и высокие (более 9.00) значения тангенса диэлектрических потерь вследствие их высокой электронной проводимости, тогда как для других образцов значения не превышают 0.30 (см. таблицу 1).

Диэлектрические характеристики мультиредкоземельных соединений зависят от химического, фазового состава и особенностей структуры. Отмечены высокие диэлектрические константы Се-содержащих образцов; наблюдается снижение константы при снижении ионного радиуса РЗЭ в соединениях  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{RE}_{0.2})\text{TiNbO}_6$  с 136 до 78 и 26 для RE=Dy, Ho, Er, соответственно. При этом для Се-содержащих образцов наблюдаются высокие значения тангенса диэлектрических потерь (более 2.50), тогда как другие мультиредкоземельные соединения характеризуются высокими диэлектрическими константами и

низкими диэлектрическими потерями. Образец  $(Y_{0.2}La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2})TiNbO_6$  обладает наилучшими диэлектрическими характеристиками ( $\epsilon'=122$ ;  $\operatorname{tg}\varphi=0.1$ ).

## Глава 5. Особенности электрофизических свойств ряда природных гранатов по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей.

В главе 5 представлены результаты исследования температурной динамики изменения электрофизических свойств при нагревании и охлаждении ряда гранатов различного химического состава и типа фазовых примесей: (1) альмандина Alm\_1 из биотитовых гнейсов Верхоловской гранатовой копи (Урал); (2) альмандина Alm\_2 из биотитовых сланцев (гора Копаная, Урал); (3) андрадита Andr\_1 из скарнов (Верхний Уфалей, Урал); (4) андрадита Andr\_2 из скарнов (Соколовское месторождение, Казахстан); (5) демантоида Dem\_1 из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Урал); (6) демантоида Dem\_2 из родингита (Урал); (7) гроссуляра Gros из родингита (Баженовское месторождение, г. Асбест); (8) пиропа Руг из эклогитов (США, Колорадо). Исследованы образцы в исходном состоянии и после отжига при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  на воздухе продолжительностью 8 ч. На рис.11 представлены типичные годографы и эквивалентные схемы, используемые для обработки спектров. Для интерпретации результатов привлекались данные по химическому и фазовому составу гранатов, их термогравиметрические характеристики и данные спектроскопии диффузного светорассеяния.

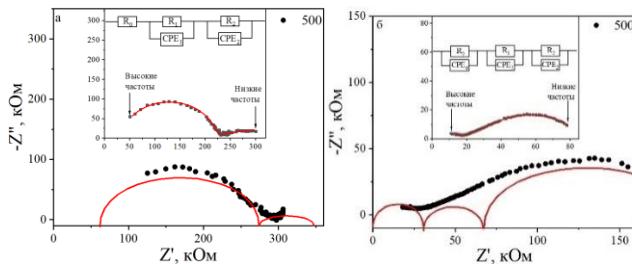


Рис.11. Спектры импеданса в координатах Найквиста гранатов Dem\_1 (а) и Andr\_1 (б)

Установлено, что для всех изученных природных проб характерна связь вида температурных зависимостей проводимости как с химическим и фазовым составом, так и с термической историей проб (предварительным лабораторным отжигом, а также использованным режимом эксперимента – нагреванием или охлаждением): при наличии легколетучих фазовых примесей и абсорбированной воды зависимость при нагревании (или отожженного образца) может значительно отличаться от таковой при охлаждении. Возможны вариации зависимостей по нескольким циклам нагревания-охлаждения. В частности, температурное поведение электрофизических свойств проб Andr\_1 и Andr\_2 различны: для Andr\_1 фиксируется гистерезис кривых при нагреве и охлаждении, связанный с разложением примесной фазы клинохлора, что подтверждено

рентгеноструктурными и термогравиметрическими данными; для Andr\_2 значимых различий от термической истории не обнаружено, что отражает фазовую и химическую стабильность образца. Для пробы Рут гистерезиса кривых также не наблюдается, тогда как для пробы Gros наблюдается нелинейность температурной зависимости проводимости в координатах Аррениуса выше 550 °C, связанная с влиянием абсорбированной воды. Для пробы Dem\_1 значимых различий температурных зависимостей проводимости при нагревании-охлаждении не установлено; влияние примеси ионов Сr на проводимость минимально. Напротив, для Dem\_2 установлено различие зависимостей; также отмечено высокое абсолютное значение сопротивления пробы даже при высоких температурах; последнее, видимо, связано с замещением ионов Fe в октаэдрической позиции на Al, который значительно снижает проводимость образца (см. рис. 12в). Отмечено, что отжиг пробы Dem\_1 при 750 °C приводит к изменению ее окраски с желтой до зеленую. На спектрах диффузного светорассеяния отжиг вызывает смещение полосы с максимумом при ~860 нм, связанной согласно [Ahadnejad et al., 2022] с примесными ионами Cr<sup>2+</sup>, в коротковолновую область до ~700 нм вследствие окисления этих ионов (см. рис. 12).

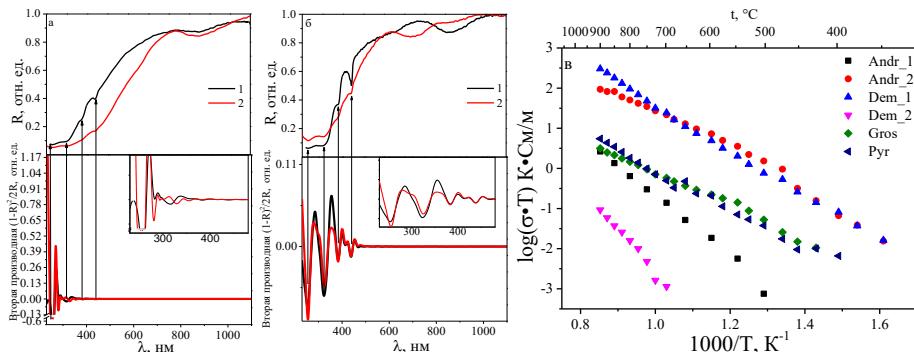


Рис.12. Спектры диффузного отражения и вторые производные функции Кубелки-Мунка гранатов Andr\_1 (а) и Dem\_1 (б) (1 - в исходном состоянии; 2 - после отжига при 750 °C); температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса гранатов в режиме охлаждения (в)

Температурные зависимости проводимости проб Alm\_1 и Alm\_2 существенно отличны от таковых в описанных выше гранатах. Заметим, что в работе [Lastovickova et al., 1982] с использованием постоянно-токовых методик показано отличие температурных кривых электропроводности альмандина в режиме нагревания и охлаждения в области 800–1000 °C; причина данного поведения оставалась не ясной. Для альмандина Alm\_1 на температурной зависимости проводимости в Аррениусовских координатах, полученных в режиме охлаждения независимо от типа электродов, наблюдался перегиб (изменение угла наклона) в области 450–600 °C, связанный с изменением типа проводимости и/или

изменением равновесного баланса ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Температурный коэффициент проводимости  $E$  для низкотемпературной и высокотемпературной области составляет 0.52–0.58 и 0.77–0.8 эВ, соответственно (см. рис. 13). При этом в режиме нагревания с кобальтитовыми электродами наблюдается нелинейное поведение сигнала в области до температуры 400 °C, связанное с выделением легколетучих примесей и абсорбированной воды (см. рис. 13в, область III). Длительный отжиг при 400 °C приводит к установлению равновесного сигнала и дальнейшей линеаризации температурной зависимости (область II). При 750 °C и выше электропроводность минерала не меняется (фиксируется некоторое плато); при 850 °C проводимость начинает расти (область I). В режиме охлаждения каких-либо аномалий не фиксируется, а температурная зависимость имеет линейный характер с перегибом. Установленная аномалия при 750 °C в режиме нагревания наблюдается и для образца Alm\_2; она воспроизводима в трех последовательных циклах нагревания-охлаждения.

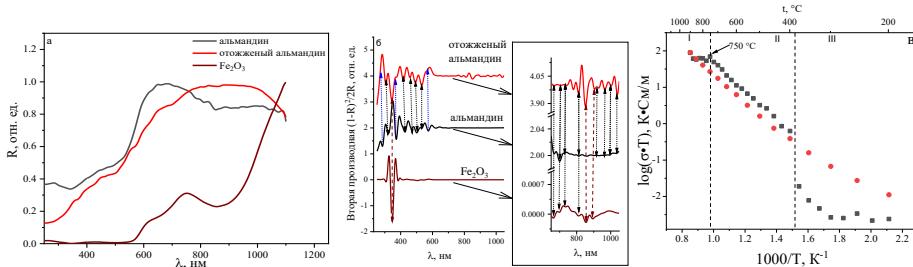


Рис. 13. Спектры диффузного отражения (а) и вторые производные функции Кубелки-Мунка (б) граната Alm\_1 в исходном состоянии, после отжига при 750 °C, синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса Alm\_1 с LSC05 электродами в режиме нагрева-охлаждения (чёрные и красные точки) (в)

Анализ спектров диффузного рассеяния альмандина Alm\_1 с использованием методики «производной спектроскопии» (см. рис.13) свидетельствует о появлении частиц оксида железа в отожжённом при 750 °C образце альмандина. Рентгеноструктурные данные отожжённых образцов свидетельствуют о том, что после отжига при 750 °C наблюдаются достаточно слабые рефлексы от фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тогда как после отжига при 900 °C фиксируются фазы гематита и аллюмосиликатов. По данным ТГ-ДТА зафиксированы потери массы образца ниже 615 °C, связанные с высвобождением связанной воды и разложением легколетучих примесей, а затем наблюдается рост массы при температуре 810 °C. Таким образом можно утверждать, 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. Зафиксированное методом импедансной спектроскопии разложение фаз подтверждается ранее полученными мессбауэровскими данными [Barcova et al.,

2001], согласно которым разложение альмандина происходит после его длительного отжига при температуре 750 °C; при этом выделяется оксид железа, который представляет из себя наночастицы различных кристаллических форм, распределенных по поверхности зерен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Отработаны методики синтеза моно- и мультиредкоземельных гранатов и титано-ниобатов РЗЭ со структурой эшинита, в том числе подкрепленные патентами для образцов  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $(RE_{1.0.2}RE_{2.0.2}RE_{3.0.2}RE_{4.0.2}RE_{5.0.2})_3Fe_5O_{12}$  ( $RE$ = $Y$ ,  $Eu$ ,  $Gd$ ,  $Tb$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$ ); получены систематические выборки образцов (всего 54 образца); выполнена аттестация их фазового и химического состава, плотности, КТР, морфологии и элементной зональности.

2. Мультиредкоземельные соединения со структурой граната характеризуются искажениями структурных единиц, преимущественно октаэдров; соединения термо- и бароустойчивы; вариации спектральных параметров по данным рамановской спектроскопии указывают на специфичность свойств мультиредкоземельных гранатов, что отражает различия как массы ионов  $RE$  и силовой постоянной связи  $RE$ -O, так и степени разупорядочения структуры. Электропроводящие и диэлектрические свойства мультиредкоземельных соединений определяются составом РЗЭ, входящих в структуру; образцы  $(Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и  $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  характеризуются высокой диэлектрической константой и относительно низкими диэлектрическими потерями.

3. Мультиредкоземельные соединения и двойные твердые растворы со структурой эшинита характеризуются относительно небольшими искажениями структуры; методом ТГ-ДТА фиксируется полиморфный переход  $O \leftrightarrow M$  в области 1300 °C; данные рамановской спектроскопии указывают на закономерное изменение свойств бинарных соединений с ростом концентрации донанта в рамках областей гомогенности; свойства мультиредкоземельных соединений специфичны; электропроводящие и диэлектрические свойства изученных синтетических эшинитов определяются их фазовым составом и составом РЗЭ, входящих в структуру.

4. Электрофизические характеристики ряда проб исследованных природных гранатов в высокотемпературной области определяются не только их химическим составом, наличием и типом фазовых примесей, но и термической историей проб - лабораторным отжигом, а также использованным режимом эксперимента по получению спектров импеданса – нагреванием или охлаждением.

## Список цитируемых источников

1. Пархоменко Э. И. Электрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах // Дисс. ... док. физ.-мат. наук. Москва: Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта – 1984. – 420 с.

2. Ahadnejad V., Krzemnicki M. S., Hirt A. M. Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview // Journal of Gemmology. – 2022. – V. 38, № 4. – pp. 329-347.
3. Barcova K. Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study // Czechoslovak Journal of Physics. – 2001. – V. 51, № 7. – pp. 749-754.
4. Dabrowa J., Cieslak J., Zajusz M., Mozdzierz M., Berent K., Mikula A., Stepien A., Swierczek K. Structure and transport properties of the novel (Dy, Er, Gd, Ho, Y)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and (Dy, Gd, Ho, Sm, Y)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> high entropy garnets // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41, № 6. – pp. 3844-3849.
5. Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone // Materials. – 2020. – V. 13, № 2. – p. 408.
6. Dippo O. F., Vecchio K. S. A universal configurational entropy metric for high-entropy materials // Scripta Materialia. – 2021. – V. 201. – p. 113974.
7. Irvine J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // Advanced materials – 1990. – V. 2, № 3. – pp. 132-138.
8. Lastovickova M., Kropacek V. Electrical conductivity of garnets and garnet containing rocks // Proceedings of the Seventeenth Assembly of the European Seismological Commission. – 2012. – V. 15. – p. 357.
9. Lunkenheimer P. Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S. G., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // The European Physical Journal Special Topics. – 2009. – V. 180, № 1. – pp. 61-89.
10. Mallmann E. J. J., Sombra A. S. B., Goes J. C., Fechine P. B. A. Yttrium iron garnet: properties and applications review // Solid State Phenomena. – 2013. – V. 2023. – pp. 65-96.
11. Naif S., Selway K., Murphy B. S., Egbert G., Pommier A. Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2021. – V. 313. – p. 106661.
12. Zhang J., Zuo R. A novel self-composite property-tunable LaTiNbO<sub>6</sub> microwave dielectric ceramic // Materials Research Bulletin. – 2016. – V. 83. – pp. 568-572.
13. Zhang J., Zuo R. Raman scattering and infrared reflectivity study of orthorhombic/monoclinic LaTiNbO<sub>6</sub> microwave dielectric ceramics by A/B-site substitution // Ceramics International. – 2018. – V. 44, № 14. – pp. 16191-16198.

### Список опубликованных работ по теме диссертации

#### Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Ученым советом МГУ для защиты по специальности и отрасли наук:

1. **Zhelunitsyn I.A.**, Votyakov, S.L., Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A. Synthesis, properties, and ionic conductivity of ceramic solid electrolyte-microparticle garnet (Y, Ln)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ln = Gd, Er, Eu, Dy) // Ionics. – 2024. – V. 30. – pp. 3895-3913. DOI 10.1007/s11581-024-05534-0 [Импакт-фактор 0,532 (SJR)]. Печатных листов 2.38. Доля участия – 0.4.

2. **Zhelunitsyn I.A.**, Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. Synthesis, crystal structure and physicochemical properties of novel calcium doped rare-earth titanium-niobates  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_6$  // Ceramics International. – 2025. – V. 51, № 22B. – pp. 37096–37109. DOI 10.1016/j.ceramint.2025.05.419 [Импакт-фактор 1,034 (SJR)]. Печатных листов 2.25. Доля участия – 0.5.

3. Pankrushina E.A., Roginskii E.M., **Zhelunitsyn I.A.**, Votyakov S.L. Raman spectroscopy, dynamical and nonlinear optical properties of multicomponent garnet  $(\text{Eu, Gd, Dy, Er, Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : a combined experimental and computational study // Journal of Raman Spectroscopy. – 2025. – V. 56, № 10. – pp. 1031–1048. DOI 10.1002/jrs.6837 [Импакт-фактор 0,511 (SJR)]. Печатных листов 2.63. Доля участия – 0.25.

4. **Желуницин И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал) // Литосфера. – 2025. – Т. 25, № 2. – С. 295–308. EDN: YWMLUH [Импакт-фактор 0,231 (SJR)]. Печатных листов 1.88. Доля участия – 0.5.

5. **Желуницин И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты) // Литосфера. – 2025 – Т. 25, № 2. – С. 281–294. EDN: WFNGVY [Импакт-фактор 0,231 (SJR)]. Печатных листов 1.88. Доля участия – 0.5.

#### Патенты

6. Патент № 2819764 «Способ получения однофазного иттрий-железного граната». Авторы **Желуницин И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. 2024 г. Печатных листов 1.00. Доля участия – 0.5.

7. Патент № 2822522 «Способ получения высокоэнтропийного железоредкоземельного граната состава  $(\text{Ln}_{1,0,2}\text{Ln}_{2,0,2}\text{Ln}_{3,0,2}\text{Ln}_{4,0,2}\text{Ln}_{5,0,2})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с эквимолярным соотношением редкоземельных компонентов». Авторы **Желуницин И.А.**, Михайловская З.А., Вотяков С.Л. 2024 г. Печатных листов 1.13. Доля участия – 0.5.