

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Управления научной политики
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»



доктор физ.-мат. наук, профессор
Федянин Андрей Анатольевич

16 декабря 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Антипина Александра Максимовича «Строение монокристаллов редкоземельных молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$), Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и легированных соединений на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Поиск новых полифункциональных материалов, к которым относятся редкоземельные молибдаты – обширная группа соединений, многие из которых обладают сегнетоэлектрическими, люминесцентными свойствами, смешанной электронно-ионной проводимостью и др., является *актуальной* задачей современного материаловедения, кристаллографии и физики твердого тела. Диссертационная работа А.М. Антипина посвящена установлению особенностей строения монокристаллов ряда соединений этого класса, выявлению закономерных корреляций между структурными характеристиками и физическими свойствами.

Работа А.М. Антипина обладает несомненной *научной новизной*. В работе впервые проведено комплексное исследование состава и тонких особенностей строения представителей двух семейств соединений - Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$). Для последних автором впервые экспериментально показано частичное взаимозамещение катионов в позициях Мо и редкоземельных элементов, определено положение частично заселенного избыточного межузельного кислорода. Впервые установлено влияние примесей на особенности кристаллической структуры ряда соединений класса редкоземельных молибдатов.

Практическая значимость диссертационной работы А.М. Антипина заключается в получении существенного объема новых экспериментальных данных для представителей двух семейств редкоземельных молибдатов, что, безусловно, расширяет научные представления об этих соединениях, обладающих рядом технологически важных свойств. Полученная автором структурная информация пополнит существующие банки данных, кроме того, эти результаты могут быть использованы для направленного синтеза кристаллов редкоземельных молибдатов с заданными свойствами. Совокупность методов исследования, использованных А.М. Антипиным разносторонней характеристики и понимания тонких структурных особенностей исследованных соединений, и полученные в автором новые структурные данные позволяют заключить, что диссертационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне, а ее результаты имеют высокую значимость как для физики твердого тела, так и для современного материаловедения.

Достоверность проведенных исследований подтверждается высокой точностью полученных в рамках диссертационной работы результатов. О достоверности полученных автором новых результатов, свидетельствуют также публикации работ в ведущих в данной области российских и международных реферируемых журналах и выступления на национальных и международных конференциях и симпозиумах.

На защиту вынесено шесть защищаемых положений. К неудачной формулировке первого защищаемого положения (Атомное строение монокристаллов двух семейств $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и легированных Pb, W, V, Ca или Mg соединений на их основе) есть замечание. По сути, эта фраза не является защищаемым положением, а последующие пять защищаемых положений расшифровывают эту общую фразу.

Диссертационная работа А.М. Антипина написана грамотным научным языком, состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций по теме диссертации из 13 наименований и списка литературы из 106 наименований. Общий объем диссертации – 169 страниц, включая 57 рисунков и 32 таблицы.

Первая глава «Особенности строения и физические свойства редкоземельных молибдатов» является литературным обзором. Автором проведен систематический анализ литературных данных по фазообразованию,

кристаллическим структурам и свойствам ряда редкоземельных молибдатов. Необходимо отметить большую работу, проведенную А.М. Антипиным, по систематизации литературного материала, четкое изложение и структурированность этого раздела работы. В конце первой главы приведены выводы, сделанные на основании работы с литературными данными.

Во второй главе «Экспериментальные методы исследования» диссертант приводит данные по методам, использованным - для описания структурных характеристик и исследования состава и физических свойств изученных в рамках диссертационной работы редкоземельных молибдатов.

К этой части работы есть некоторые вопросы и замечания. Так, в таблице 3 (стр. 48) приведены результаты - исследования химического состава изученных соединений и указано, что «элементный анализ, проводимый с помощью электронного микроскопа...». Это не совсем верно, так как анализ проводится с помощью электронно-зондового микроанализатора, которым оснащен микроскоп. Сама таблица 3 вызывает ряд вопросов. Не указан базис расчета химических формул для каждого конкретного случая. Судя по приведенным данным для разных соединений, базис расчета формул также был разным. Кроме того, не указаны суммы анализов, а сама таблица 3 организована неудачно. Ряд несущественных замечаний связан с опечатками и неточностями в изложении экспериментальных данных. Так, в таблицах с данными монокристалльных экспериментов объём элементарной ячейки довольно часто приведен в Å , а не в Å^3 , не приведен R_{int} , в ряде случаев указано, что уточнение проводилось по F^2 . Вместе с тем R_w имеет примерно то же значение, что и R , что, скорее всего, указывает на уточнение не по квадратам структурных амплитуд. Для некоторых соединений в этих таблицах плотность приведена до 2 знака и со стандартным отклонением, а для некоторых – без стандартного отклонения и до четвертого знака после запятой. Завышенное значение $GooF = 3.62$ (таблица 5) требует пояснений. В таблице с данными по соединению, исследованному с использованием СИ, ошибочно указан анод Mo.

Третья и четвертая главы содержат подробное описание полученных результатов для монокристаллов семейств $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_2MoO_6 ($Ln = Pr, Nd, La$), соответственно. Автором подробно описано получение финальных данных, аргументированно продемонстрировано, как выявлялись дополнительные и расщепленные атомные позиции с использованием карт разностной электронной

плотности. К этой части работы также имеются некоторые замечания. Так, рисунок 32 (стр. 85) приведен с ошибкой – один из слоев в нижней части рисунка показан неверно. В качестве комментария хотелось бы указать, что критерии выбора катиона для расщепленной позиции показаны не очень четко.

В конце диссертационной работы приведены основные результаты и сделанные на их основе выводы.

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы А.М. Антипина можно сказать, что сделанные замечания не изменяют общую высокую оценку работы. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов. Основные результаты работы изложены в 13 публикациях в профильных научных журналах входящих в перечень ВАК или индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus. Результаты диссертационной работы также были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на 21 международной и всероссийской научных конференциях. Результаты работы отмечены рядом премий.

Диссертационная работа А.М. Антипина содержит большое количество экспериментальных данных, полученных на очень сложных объектах. Проведенный автором анализ полученных результатов, сделанные при этом выводы и обобщения, безусловно, свидетельствуют о высоком уровне подготовки диссертанта. Диссертационная работа А.М. Антипина, несомненно, является самостоятельным завершенным научным исследованием, имеет практическую и теоретическую значимость и полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а автор работы – Антипин Александр Максимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв составлен доцентом кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова доктором геолого-минералогических наук (специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография) Зубковой Н.В. и профессором кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, президентом Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, доктором геолого-

минералогических наук (специальность 04.00.20 - минералогия) Пушаровским Д.Ю.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (протокол № 10/21 от 25 ноября 2021 г.).

И.о. декана геологического факультета
МГУ, д. хим. наук, член-корр. РАН,

Еремин Н.Н.

Президент геологического ф-та МГУ,
профессор кафедры кристаллографии и
кристаллохимии геологического ф-та
МГУ, д. геол.-мин. наук, академик

Пушаровский Д.Ю.

Доцент кафедры кристаллографии и
кристаллохимии геологического ф-та
МГУ, д. геол.-мин. наук.

Зубкова Н.В.

Пушаровский Дмитрий Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук (специальность 04.00.20 – минералогия), академик РАН, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета, президент геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Тел. +7(495)939-29-70, E-mail: dmitp@geol.msu.ru

Зубкова Наталья Витальевна, доктор геолого-минералогических наук (специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета. Тел. +7(495)939-49-68, E-mail: n.v.zubkova@gmail.ru

Сайт организации: <https://www.msu.ru/>

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, телефон +7(495)939-10-00