

## Feedback from the supervisor

for a dissertation «Natural and synthetic oxide phases with f-elements: recrystallization, crystal chemistry and properties» of Ruiqi Chen, submitted for the degree of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences (Specialty 1.6.4. Mineralogy, crystallography. Geochemistry, geochemical methods of mineral prospecting).

Hereafter I will present the results of 3 years doctoral research of Ruiqi CHEN that I co-supervised with Pr Oleg SIIDRA (St. Petersburg University, Russia). During the time she spent in Lille, Dr Angel AREVALO-LOPEZ (CNRS researcher at UCCS, Lille) also took part in her supervision.

In a first step, while working at St. Petersburg State University, Ruiqi worked on several minerals containing *f*-elements:

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| (1) Brannerite,      | (4) Samarskite-(Y), |
| (2) Thorite,         | (5) Zirconite,      |
| (3) Fergusonite-(Y), | (6) Davidite-(La).  |

The structural and thermal characterisation of each mineral was carried out in detail on the minerals in their raw state and also after recrystallisation. Each mineral was studied in terms of chemical composition (using EPMA, BSE, EDS, EDX, etc.), crystal structure (Raman spectroscopy and X-ray diffraction) and thermal stability by determining the thermal expansion coefficients using high-temperature X-ray diffraction. Thermal analyses using DSC (differential scanning calorimetry) also highlighted structural transitions and modifications induced by the departure of water or hydroxide molecules, for example. In the case of the analysis of Smarkite-(Y) before and after annealing, a Mossbauer study was carried out to identify the quantity of  $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$  ions present within the crystalline structure. The radioactivity of metamict and annealed fergusonite-(Y) was also measured.

From this first part, a total number of 3 articles were published in international peer-reviewed journals (DOI10.3390/ma16041719; DOI10.1007/s00269-024-01274-9; DOI10.1007/s00269-023-01263-4).

After studying the various minerals mentioned above, Ruiqi arrived in Lille to synthesise new compounds based on the most relevant minerals in terms of the number of studies already carried out or the potential interest of the magnetic properties they present. Crichtonite was found to be a prime candidate for inserting *f*-elements of the  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  type, thus changing the number of free electrons supposed to affect the magnetic properties or alkaline earths on the A site  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$  thus modifying the local crystal structure through the drastic change of ionic radii

from 1.34 Å to 1.61 Å (17% increase). Additional substitution of B-site ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}/4+$  ...) also induced structural (on C-site) and magnetic changes.

The synthesis conditions were customised to tackle the purest possible sample. The crystal structure of each phase was determined through Rietveld refinement performed on neutron diffraction patterns. Data recorded at low temperature allowed to evidence the presence of magnetic reflections inducing magnetic structure that was further refined. DC and AC measurements were systematically performed to precise the transition temperature, maximum magnetization, remnant magnetization, Curie constant, Weiss temperature...

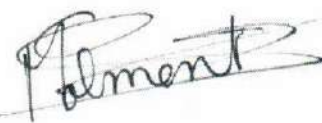
The main results are as follows: The LaMTO, CeMTO and NdMTO appeared to be spin-glass (AC magnetization). The rare earth elements hosted in the dodecahedron positions destroy the ferrimagnetic arrangement in crichtonite within the AMTO framework. Moreover, the substitution of  $\text{Ti}^{3+}$  by  $\text{Fe}^{3+}$  in the Ti3 site break the magnetic ordering, leading also to spin glass behaviour. CaFTO and SrFTO are the proof that, even if Mn is fully substituted, the ferrimagnetic arrangement persists between T and C site atoms. It was shown during this research that a ferrimagnetic arrangement of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  spins in CaMTO, SrMTO, BaMTO, CaFTO and SrFTO exists. On the other hand, LaMTO, CeMTO, NdMTO, LaMTFO and SrMTFO exhibit spin-glass behaviour. The introduction of rare earth elements in the dodecahedral positions and iron in octahedra C positions breaks the ferrimagnetic order within the crichtonite AMTO framework.

From this second part, one article was published in Chemical Communications (DOI10.1039/d3cc04336c). Another one is currently been drafted.

This thesis research is particularly interesting because it shows a scientific approach allowing to mimic the natural crystal growth processes at the origin of minerals growth. The minerals formulations were used as inspiring starting point for new synthetic phases that are further subtly modified acting on their magnetic properties. This detailed work shows just how hard Ruiqi CHEN had to work to develop a wide range of skills in scientific fields related to the study of minerals, solid-state chemistry, structural characterisation and to study complex magnetic properties. For all these reasons, I give a favourable advice for Ruiqi CHEN to become a doctor.

Associate professor at Centrale Lille Institute and researcher at UCES  
Université de Lille, Doctor of Chemistry

Marie Colmont



24\_09\_2024



CNRS UMR8181  
ENSCl - Université de Lille - Bât C7  
4655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX FRANCE  
Tél : +33(0)3 20 95 33 22

**Отзыв научного руководителя на диссертационную работу «Природные и синтетические оксидные фазы с f-элементами: рекристаллизация, кристаллохимия и свойства» Жуйци Чэнь, представленную на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук (специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых).**

*Перевод с английского языка*

Далее я представлю результаты трехлетнего исследования Жуйци Чэнь, которое проводилось под моим руководством совместно с профессором Олегом Сийдрой (Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия). Во время её пребывания в Лилле в её научное руководство также принимал участие доктор Анхель Аревало-Лопес (исследователь CNRS в UCCS, Лилль).

На первом этапе, работая в Санкт-Петербургском государственном университете, Жуйци занималась исследованием нескольких минералов, содержащих f-элементы.:

- |                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| (1) Браннерит,     | (4) Самарските-(Y), |
| (2) Торит,         | (5) Цирконит,       |
| (3) Фергусонит-(Y) | (6) Давидит-(La).   |

Структурная и термическая характеристика каждого минерала была подробно проведена на минералах в их исходном состоянии, а также после рекристаллизации. Каждый минерал изучался с точки зрения химического состава (с использованием EPMA, BSE, EDS, EDX и т.д.), кристаллической структуры (Рамановская спектроскопия и рентгеновская дифракция) и термической стабильности за счет определения коэффициентов теплового расширения с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции. Термический анализ с использованием ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) также выявил структурные переходы и модификации, вызванные уходом молекул воды или гидроксида, например. В случае анализа самаркита-(Y) до и после отжига было проведено исследование Мессбауэра для определения количества ионов Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>, присутствующих в кристаллической структуре. Также измеряли радиоактивность метамикта и нагретого фергусонита-(Y).

Из этой первой части было опубликовано в общей сложности 3 статьи в международных рецензируемых журналах (DOI10.3390/ma16041719; DOI10.1007/s00269-024-01274-9; DOI10.1007/s00269-023-01263-4).

После изучения различных минералов, упомянутых выше, Жуйки прибыл в Лилль для синтеза новых соединений на основе наиболее актуальных минералов с точки зрения

количества уже проведенных исследований или потенциального интереса к их магнитным свойствам. Установлено, что крихтонит является основным кандидатом, в состав которого входят f-элементы типа  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . Таким образом, изменяется количество свободных электронов, которые предположительно влияют на магнитные свойства, или щелочноземельных металлов в позиции А ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ ), что, в свою очередь, изменяет локальную кристаллическую структуру за счёт резкого изменения ионных радиусов с 1.34 Å до 1.61 Å (рост на 17%). Дополнительная замена в позиции В ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+/4+}$  и т.д.) также вызвала структурные изменения (в позиции С) и изменения магнитных свойств.

Условия синтеза были адаптированы для получения как можно более чистого образца. Кристаллическая структура каждой фазы была определена с помощью ритвельдского анализа, проведённого на нейтронных дифракционных спектрах. Данные, записанные при низкой температуре, позволили выявить наличие магнитных рефлексов, указывающих на магнитную структуру, которая была впоследствии уточнена. Измерения постоянного и переменного тока систематически проводились для уточнения температуры перехода, максимальной намагниченности, остаточной намагниченности, постоянной Кюри, температуры Вейсса и других параметров.

Основные результаты следующие:  $\text{LaMTO}$ ,  $\text{CeMTO}$  и  $\text{NdMTO}$  оказались спин-стеклами. Редкоземельные элементы, находящиеся в додекаэдрических позициях, разрушают ферримагнитную структуру в крихтоните в рамках структуры  $\text{AMTO}$ . Более того, замещение  $\text{Ti}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{Ti3}$  также нарушает магнитный порядок, что приводит к проявлению поведения спин-стекла.  $\text{CaFTO}$  и  $\text{SrFTO}$  доказывают, что, даже при полной замене  $\text{Mn}$ , ферримагнитная структура сохраняется между атомами в позициях Т и С. В ходе этого исследования было показано, что ферримагнитное упорядочение спинов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  существует в  $\text{CaMTO}$ ,  $\text{SrMTO}$ ,  $\text{BaMTO}$ ,  $\text{CaFTO}$  и  $\text{SrFTO}$ . С другой стороны,  $\text{LaMTO}$ ,  $\text{CeMTO}$ ,  $\text{NdMTO}$ ,  $\text{LaMTFO}$  и  $\text{SrMTFO}$  демонстрируют поведение спин-стекла. Введение редкоземельных элементов в додекаэдрические позиции и железа в октаэдрические позиции С нарушает ферримагнитный порядок в структуре крихтонита  $\text{AMTO}$ .

Из этой второй части была опубликована одна статья в журнале *Chemical Communications* (DOI10.1039/d3cc04336c). Вторая статья в настоящее время находится в стадии разработки.

Это диссертационное исследование особенно интересно, потому что оно демонстрирует научный подход, позволяющий имитировать естественные процессы кристаллизации, лежащие в основе роста минералов. Формулировки минералов были использованы в качестве вдохновляющей отправной точки для создания новых синтетических фаз,

которые далее тонко модифицировались с целью изменения их магнитных свойств. Эта детальная работа показывает, насколько усердно Жуйци Чэнь работала над развитием широкого спектра навыков в научных областях, связанных с изучением минералов, химией твердых тел, структурной характеристикой и исследованием сложных магнитных свойств. По всем этим причинам я даю положительное заключение для Жуйци Чэнь о присуждении ей степени Кандидата Наук.

Доцент Центрального Института Лилля и  
исследователь в UCCS Университет Лилля,  
доктор химии

Мари Колмон

24.09.2024