

ОТЗЫВ официального оппонента

**на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Мацнева Михаила Евгеньевича
на тему: «Обработка и анализ мессбауэровских спектров
со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой»
по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния»**

Мессбауэровская спектроскопия (спектроскопия ядерного γ -резонанса) является одним из ядерно-резонансных методов исследования конденсированного состояния вещества. Использование в качестве зонда ядер атомов, входящих в кристаллическую решетку, позволяет получать уникальную информацию на микроскопическом уровне об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структуры исследуемых соединений. Мессбауэровская спектроскопия активно применяется в физике, химии, материаловедении, медицине и других областях науки.

В настоящее время известны несколько программных пакетов, позволяющих производить обработку и анализ стандартных мессбауэровских спектров, извлекая из них значения изомерного сдвига, квадрупольного расщепления и локального магнитного поля на мессбауэровских ядрах. Однако, в магнитоупорядоченном состоянии систем со сложной магнитной структурой, например, пространственной спиновой-модулированной структурой (ПСМС) с анизотропным распределением магнитных полей и сильными квадрупольными и сверхтонкими (СТВ) взаимодействиями, что имеет место в феррите висмута BiFeO_3 , анализ мессбауэровских спектров весьма затруднителен, и использование стандартных программ не позволяет получить достоверных удовлетворительных результатов. В связи с этим цель диссертации Мацнева М.Е., выражающаяся в разработке и применение программы для обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения,

рассеяния и конверсионных электронов со сложной электрической и магнитной структурой, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа Мацнева М.Е. состоит из введения, четырех глав и заключения, списка цитируемой литературы из 131 наименования, и публикаций автора по теме диссертационной работы. Диссертация содержит 225 страниц, включая 55 рисунков, 23 таблицы, и приложение на 29 страницах.

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** на основе анализа литературных данных дается классификация методов и приводятся данные о функциональных возможностях наиболее широко используемого программного обеспечения (ПО) для обработки и анализа мессбауэровских спектров. В результате показано, что в настоящее время нет ПО, обладающего одновременно всеми желательными функциями для обработки и анализа спектров со сложной электрической и магнитной структурами: широким набором моделей, включенным в ПО, возможностями добавления новых моделей без изменения самого ПО и создания произвольных связей между варьируемыми параметрами, расширенными возможностями статистического анализа результатов обработки и удобным интерфейсом.

Глава 2 посвящена изложению методов обработки и анализа мессбауэровских спектров, реализованных в программе SpectrRelax, которые перекрывают практически все описанные выше наиболее востребованные разновидности анализа и обработки мессбауэровских спектров.

В разделе 2.1 описана простейшая безмодельная обработка спектров, которая применяется в случае, когда нет априорной информации об объекте исследования или этой информации явно недостаточно чтобы выбрать метод обработки и анализа, а также модели парциальных спектров.

Раздел 2.2 посвящен описанию модели огибающей и двух моделей базовой линии мессбауэровского спектра в форме параболической зависимости от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя для учета «геометрического эффекта».

В разделе 2.3 описывается метод восстановления распределения параметров парциального спектра с учетом их возможной линейной корреляции, который используется при анализе спектров локально неоднородных систем, когда невозможно однозначно описать состояние мессбауэровских ядер некоторым дискретным набором значений физических параметров.

В разделе 2.4 описаны методы повышения разрешения, подавления шума и устранение влияния толщины образца в мессбауэровских спектрах, которые реализованы в программе SpectrRelax.

В разделе 2.5 рассматриваются реализованные в программе SpectrRelax модели парциальных спектров, огибающие и варьируемые параметры которых приводятся в приложении. Для описания парциальных спектров предусмотрены статические и релаксационные модели, модели ПСМС, а также предусмотрено создание пользовательских моделей.

В разделе 2.6 описана программная реализация методов обработки и анализа мессбауэровских спектров, включая краткое описание интерфейса программы, возможности преобразования спектров, автоматической калибровки спектрометра, методов восстановления распределения параметров спектра и другие возможности программы SpectrRelax.

В **Главе 3** приводятся конкретные примеры обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой, в том числе релаксационного типа и ПСМС, с использованием программы SpectrRelax.

В разделе 3.1 приводится результат обработки спектра интерметаллического соединения $Zr_{0.5}Sc_{0.5}Fe_2$ системы $Zr_{(1-x)}Sc_xFe_2$, являющейся модельным объектом для исследования анизотропии СТВ ядер ^{57}Fe .

В разделе 3.2 демонстрируется восстановление одновременно нескольких распределений параметров СТВ в модели Гамильтона в частично делитированном литиевом фосфате железа, допированном атомами кобальта $\text{Li}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{PO}_4$.

В разделе 3.3 приводится пример восстановления распределения сверхтонких параметров спектра в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации в нанокompозите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ – наночастицах оксида железа (Fe_3O_4) в матрице гуминовых кислот (HA – humic acids).

В разделе 3.4 демонстрируется использование модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) в случае дискретной локальной неоднородности ближайшего атомного окружения мессбауэровских атомов на примере мультиферроика $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$.

В разделе 3.5 приведен пример создания сложной модели пользователя для модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в замещенных атомами металла (M) редкоземельных (R) фазах Лавеса $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ с кристаллической структурой C15.

В разделе 3.6 демонстрируется предусмотренная в программе SpectrRelax возможность обработки и анализа спектроскопической информации не мессбауэровской природы: спектров ЯМР, рентгеновских, кривых качания электронного и ядерного откликов при малоугловом рассеянии вперед резонансного синхротронного излучения, а также спектров флуоресценции.

Глава 4 посвящена впервые проведенному детальному исследованию методами мессбауэровской спектроскопии ПСМС и СТВ в мультиферроике BiFeO_3 в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода. В начале главы дается краткий обзор литературных данных исследований BiFeO_3 методами ЯМР, дифракции нейтронов и мессбауэровской спектроскопии и проводится их сравнительный анализ. Делается вывод о противоречивости экспериментальных данных о параметрах СТВ и степени ангармонизма m ПСМС, полученные различными методами (Раздел 4.1).

В разделе 4.2 описаны особенности мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 , полученных в широкой области температур, включающей температуру магнитного упорядочения, и выбор методов их обработки.

В разделе 4.3 анализируются результаты расшифровки мессбауэровских спектров мультиферроика BiFeO_3 в рамках модели ASM с привлечением результатов восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $\rho(\mathbf{H}_n)$. В результате установлено, что с повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость". Также приведен анализ температурных зависимостей изотропного H_{is} и анизотропного H_{an} сверхтонких магнитных полей, значения которых были получены в результате расшифровки спектров в рамках модели ASM.

В **Приложении**, приводятся формулы огибающих, варьируемые параметры и математические выражения для моделей всех предоставленных в программе SpectrRelax парциальных спектров.

Диссертационная работа Манцева М.Е. представляет собой законченный научный труд, содержащий существенные новые результаты, которые сформулированы в **Заключении** к диссертации.

К основным научным результатам, полученным автором, относятся:

- Создание программы SpectrRelax для обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения, рассеяния и конверсионных электронов со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой для случая изотопов с переходами $1/2 \leftrightarrow 3/2$.
- На конкретных примерах обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой, а также спектров не мессбауэровской природы, продемонстрирована эффективность реализованных в программе SpectrRelax математических методов, методов обработки и анализа спектров, а также моделей парциальных спектров.

- Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования ПСМС и СТВ ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода. В результате установлено, что с повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость"; определены параметр ангармонизма ПСМС, константы магнитной анизотропии, значения изотропного и анизотропного сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe во всей температурной области.

Достоверность и новизна результатов, представленных в диссертации, подтверждается использованием метода мессбауэровской спектроскопии как основного экспериментального метода, чувствительного на микроскопическом уровне особенностях кристаллической, электронной и магнитной структуры исследуемых соединений.

Все результаты, полученные в диссертационной работе, апробированы на профильных научных симпозиумах, школах и конференциях, а также прошли всестороннее рецензирование в профильных ведущих российских и международных журналах.

Замечания к диссертационной работе Манцева М.Е.:

1. Не очень понятно, что такое «имплантационная система FeO » (стр.32-33). Отсутствуют какие-либо пояснения, в частности, отнесение линий в спектре. Непонятно, что построено на правых панелях. Почему в гигантской Таблице 3 приведены данные по трем соединениям железа, причем в Fe_3O_4 две позиции, а в подписях к Рис.1 и Таблице 3 говорится только о «двух распределениях»? Какой смысл во всех многочисленных цифрах из Таблицы 3 – что важно, что второстепенно? Никакого сравнения и анализа не приведено. За математикой не видно физики.

2. Автору следовало бы нарисовать схему уровней с обозначением переходов в октете Гамильтона (стр.47).

3. На стр. 59 диссертации написано: «Пространственные спин-модулированные структуры (спиновые волны) представляют собой периодическое изменение (величины и/или направления) магнитного момента (спина) мессбауэровского атома». ПСМС и спиновая волна это не одно и то же: спиновая волна является элементарным движением (возбуждением) магнитных моментов в магнетиках. Привязка к мессбауэровскому атому совсем не обязательна: это может быть любой атом, обладающий магнитным моментом и обеспечивающий магнитный порядок, например, медь или ванадий. Далее в тексте на стр.154 написано: «в правой колонке – спиновая волна в виде зависимости $\sin(\vartheta(x))$ ». Это вовсе не спиновая волна, а просто геометрическая характеристика ПСМС.

4. При описании результата обработки спектра ядер ^{57}Fe в Li_xFePO_4 (п.3.2) не приведен рисунок с кристаллической структурой, что заметно облегчило бы восприятие громоздкого текста.

5. Не очень понятно, откуда следуют выводы, приведенные на стр.111-112. В частности, в них говорится об изменении параметра ангармонизма m при различных температурах, однако, в Таблице 12 указано только одно значение m без указания температуры. Надо было привести спектры и значения m (возможно, в виде графика) для всех указанных в выводах температурных интервалах. В то же время, пользовательские математические выражения (Рис.13), которые невозможно разобрать, для читателя не столь интересны.

6. На стр.154-155 написано: «Расшифровка спектров ядер ^{57}Fe в ViFeO_3 в магнитоупорядоченной области температур проводилась в рамках модели ASM (п. 2.5.3.Б.1) в предположении, что дополнительным квадрупольным смещением $\varepsilon_{\text{magn}}$, вызванным локальной деформацией решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия, можно пренебречь (см. об этом пример в п. 2.5.3.Б.1).» Если автор пренебрегает $\varepsilon_{\text{magn}}$, то ГЭП не должен зависеть от магнитного поля, т.е. $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ должно быть равно нулю.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния» (по физическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Мацнев Михаил Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

профессор,

профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости

физического факультета

ФГБОУВО «МГУ имени М.В.Ломоносова»

ГИППИУС Андрей Андреевич

04.05.2024

Контактные данные:

тел.: +7(495) 939-2085, e-mail: gippius@physics.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

01.04.09 – Физика низких температур

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, Дом 1, строение 2.
ФГБОУВО «МГУ имени М.В.Ломоносова», физический факультет
Тел.: +7 495 939-16-82; e-mail: info@physics.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ имени М.В.Ломоносова

А.А. Гиппиуса удостоверяю:

Ученый секретарь физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

д.ф.-м.н., профессор

 С.Ю. Стремоухов