

## **О Т З Ы В**

**официального оппонента**

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

### **1.3.8. Физика конденсированного состояния.**

Диссертация М.Е. Мацнева посвящена созданию компьютерной программы для обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой и демонстрации её возможностей на нескольких примерах при исследовании образцов разного структурного и атомного состава. Отдельная глава отведена детальному исследованию пространственной спин-модулированной структуры в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

Тема исследований является очень актуальной для решения многих вопросов при исследовании вещества в конденсированном состоянии.

Эффект Мессбауэра наблюдался примерно для 100 ядерных переходов почти в 50 элементах. Не все эти переходы подходят для реального использования, но этот метод внес ценный вклад в физические, химические, биологические науки, а также науки о Земле, включая археологию, почвоведение, исследование Марса и Лунных камней.

Для мессбауэровской спектроскопии характерны сочетание информации локального характера с данными о кооперативных явлениях, а также разнообразие и богатство получаемой информации, которая не может быть получена другими методами. Высокая относительная разрешающая способность этого метода по энергии позволяет исследовать сверхтонкую структуру ядерных уровней, вызванную взаимодействием ядра с внеядерными электрическими и магнитными полями.

Для обработки, анализа и корректной интерпретации спектров со сложной сверхтонкой структурой необходимо не только понимание

физических основ мессбауэровской спектроскопии, но и наличие инструмента, с помощью которого можно в полной мере использовать эти знания, а также информацию об объекте исследования, полученную другими методами, или являющуюся результатом модельных физических представлений.

**В Первой главе** диссертационной работы автор детально анализирует существующие на данный момент методы и функциональные возможности программ обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной кристаллической и магнитной структурой.

В настоящее время доступно несколько десятков таких программ, отличающихся набором моделей парциальных спектров, методами обработки и анализа данных и пользовательским интерфейсом. Однако, нет программного обеспечения, обладающего одновременно всеми желательными функциями, а именно: 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.

При принятии решения о создании и в процессе разработки нового программного обеспечения (ПО) автором были рассмотрены наиболее широко используемые в настоящее время программы. В **Ошибка! Источник ссылки не найден.** приведен список 15 существующих программ, а в **Ошибка! Источник ссылки не найден.** дана оценка функциональности ПО каждой из этих программ по 10 критериям. В результате их анализа автор пришел к выводу, что в настоящее время нет ПО, обладающего одновременно всеми желательными функциями для обработки и анализа спектров. Из современного ПО есть только один отечественный вариант – Univem MS, который идет в комплекте с мессбауэровскими спектрометрами.

В связи с этим автором была поставлена задача создать программу для обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения, рассеяния и

конверсионных электронов со сложной электрической и магнитной структурой, продемонстрировать ее возможности и применить при исследовании пространственной спин-модулированной структуры в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

**Во второй главе** изложены методы обработки и анализа мессбауэровских спектров, реализованные в программе SpectrRelax. Эти методы перекрывают практически все наиболее востребованные разновидности анализа и обработки мессбауэровских спектров, а именно:

- безмодельную обработку спектров,
- повышение разрешения и шумоподавления в спектре,
- модельную расшифровку спектров в рамках статических и релаксационных моделей с использованием априорной информации об объекте исследования,
- восстановление распределений параметров парциальных спектров,
- метод мессбауэровского фазового анализа с использованием спектров эталонных образцов.

Подробно описаны функциональные возможности и отличительные особенности программы SpectrRelax.

На основе существующих программ автором были детально проанализированы критерии для оценки функциональности ПО, предназначенного для обработки и анализа мессбауэровских спектров.

Отметим наиболее интересные результаты.

1. В результате работы была создана программа SpectrRelax для обработки сложных мессбауэровских спектров. Эта программа основывается на применении существующих и хорошо разработанных методов программирования и математических методов, физических моделей, а также методов обработки и анализа мессбауэровских спектров. Данная программа

имеет ряд новых отличительных особенностей и существенно расширяет экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии.

2. Подробно описаны сами программы пользовательских моделей и как они работают (стр. 67 - 90). Здесь следует отметить особый интерес к модели комбинированного сверхтонкого взаимодействия (октеты Гамильтона) (стр 47), а также к релаксационным моделям (стр 55-60), где описаны различные случаи релаксаций и особенности описания мессбауэровских спектров в каждом случае. Особое место занимает описание моделей пространственных спин-модулированных структур.

Заслугой автора является и большой набор демонстрационных спектров и моделей для их обработки. В программе SpectrRelax для ознакомления пользователей с ее возможностями предусмотрен демонстрационный набор спектров и моделей для их обработки, представленный в **Ошибка! Источник ссылки не найден..** В этой таблице содержится 16 примеров применения разных моделей этой программы для обработки спектров различных материалов в приближении определенных подходов.

Далее в этой главе сформулированы краткие Итоги и перечислены 12 функциональных возможностей и отличительные особенности программы SpectrRelax.

**В Третьей главе** диссертации приводятся примеры обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой методами восстановления распределения параметров и модельной расшифровки мессбауэровских спектров, в том числе релаксационного типа и в случае пространственной спин-моделированной структуры (ПСМС) исследуемого соединения.

Для данной цели был выбран ряд модельных объектов - неорганические, органические соединения, а также нано-композиты – чьи рентгеновские дифрактограммы, мессбауэровские спектры, кривые качания, спектры ЯМР и

флуоресценции ранее были изучены в рамках других математических моделей расшифровки.

В параграфе № 6 представлены примеры обработки спектров не мессбауэровской природы, таких как спектры ядерного магнитного и парамагнитного резонансов, фрагменты рентгеновских дифрактограмм и спектров флуоресценции. Здесь интересны сравнения данных по исследованию спиральной магнитной структуры по данным спектров ЯМР и мессбауэровских спектров.

На конкретных примерах обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения, рассеяния и конверсионных электронов со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой, а также спектров другой природы, продемонстрирована эффективность методов и моделей, реализованных в программе SpectrRelax.

Использование методических возможностей программы при обработке и анализе мессбауэровских спектров позволило получить новую физическую информацию об исследованных образцах.

**Глава 4 посвящена** практическому применению программы SpectrRelax для исследования пространственной спин-модулированной структуры и сверхтонких взаимодействий в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

Этот кристалл благодаря исключительным особенностям своих физических свойств, таких как высокая температура Нееля и высокая ферроэлектрическая температура Кюри, представляет большой интерес для многих областей науки и техники. Кроме того, из-за большого разнообразия свойств  $\text{BiFeO}_3$  представляет также значительный научный интерес как модельный объект при исследованиях сложных спиновых структур.

В начале раздела представлен довольно детальный литературный обзор ранее проведенных исследований мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии и обработка полученных данных в рамках различных математических моделей.

Далее приведены результаты детальных исследований сверхтонких взаимодействий и особенностей пространственной спин-модулированной структуры (ангармонизма и магнитной анизотропии) в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в широкой области температур, включающей температуру магнитного упорядочения.

Впервые выполнена модельная расшифровка в рамках модели ангармонической спиновой модуляции. В результате получен ряд ранее неизвестных физических данных. В частности, установлена положительная линейная корреляция между квадрупольным смещением компонент мессбауэровского спектра и сверхтонким магнитным полем на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ ; определена эффективная температура Дебая ( $358 \pm 27 \text{ K}$ ); определен параметр ангармонизма спиновой волны во всей температурной области существования ПСМС.

Установлено, что в области температуры 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость". Во всей температурной области существования ПСМС определен параметр ангармонизма, на основе которого рассчитана температурная зависимость константы магнитной анизотропии. Определены температурные зависимости изотропного и анизотропного сверхтонких магнитных полей в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ .

Показано, что методом мессбауэровской спектроскопии можно определить параметр ангармонизма ПСМС с не меньшей точностью, чем методом ядерного магнитного резонанса, обладающего большим разрешением.

Таковы основные результаты диссертационной работы М.Е. Мацнева.

В целом следует констатировать, что эта работа содержит достаточно примеров и необходимый набор литературных ссылок, в которых даны важные сведения о физических моделях и описание используемых

параметров, заложенных в программу SpectrRelax. Это позволяет читателю осознанно использовать возможности программы и получать достоверные результаты.

В настоящее время программа SpectrRelax успешно используется во многих лабораториях в различных городах России (включая Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова НИЦ «Курчатовский институт»), а также в Казахстане и в Чехии.

Для примера отметим важную деталь. В последнее десятилетие исследователи в области мёссбауэровской спектроскопии часто игнорируют вопросы, связанные с толщиной мёссбауэровского поглотителя. Анализ мёссбауэровских спектров «толстых» поглотителей без учета их толщины может приводить к кардинально неверным выводам, что хорошо известно специалистам. В этой связи очень полезным является то, что в программе SpectrRelax заложен функционал, позволяющий скорректировать спектр на толщину по известным методикам (примеры такой корректировки даны в диссертации). Это важно для обучения студентов и магистров правильному подходу к проведению экспериментов по эффекту Мёссбауэра и анализу спектров.

По работе в целом можно сделать несколько замечаний.

1. Объем диссертации получился довольно большим. Это, во-первых, связано с многочисленными математическими формулами и компьютерными таблицами, что по-видимому неизбежно в такой работе. Во, вторых, из-за нескольких повторов информации о свойствах и исследованиях феррита висмута, которая присутствует в нескольких главах и разделах. Этот материал можно было бы изложить более лаконично.

2. Анизотропное поле на ядрах железа может возникнуть не только от дипольного поля окружающих магнитных атомов, но и из-за переноса спиновой плотности на центральный атом железа от соседних атомов Fe по ковалентным супер-обменным связям (*super-transferred hyperfine field*). Как

правило, такой обмен также является анизотропным, и его вклад по величине может превышать вклад от дипольного поля. Такая возможность в работе не рассмотрена.

3. Для феррита висмута установлено, что «мессбауэровская» температура Дебая совпадает с  $\theta_D$  всего кристалла. Обычно это не бывает!! Хотелось бы пояснить этот результат.

4. В феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  «квадрупольное смещение оказалось положительным и достаточно большим ( $\sim 0.25$  мм/с), что обусловлено ромбоэдрически искаженной структурой перовскита и электрически поляризованными ионами кислорода и висмута». Что такое «электрически поляризованные ионы кислорода и висмута»? Если здесь имеется в виду несферическое распределение электронного заряда на этих атомах, то есть ли литературные структурные данные, доказывающие это??

5. На стр. 32 (Рис. 1.) представлен результат восстановления двух распределений сверхтонкого магнитного поля для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в имплантационной системе  $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ . Однако, нет пояснений - что собой представляет этот образец? Откуда там появляется сосуществование металлического  $\alpha\text{-Fe}$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Учитывается ли тут эффект Вервея в магнетите?

Также нет пояснений по составу образца в другом примере при анализе распределения положения одиночной резонансной линии для мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в оксиде олова  $\text{SnO}_2$ .

6. При описании ангармонической спиновой модуляции (стр. 61) рассматриваются диполь-дипольное взаимодействие с локализованными магнитными моментами атомов и «анизотропия сверхтонкого взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома» (??). Однако здесь не учитывается эффект переноса спиновой плотности от



соседних атомов на центральный катион по супер-обменным ковалентным связям (*super-transferred hyperfine field*).

7. При анализе спиральной спиновой структуры в феррите висмута много места уделено эффекту ангармонизма, однако, нигде нет определения параметра ангармонизма. Нет какой-то формулы – какими параметрами он определяется, какова его размерность, пределы изменений и т.п. Только на стр. 63 указывается, что  $m$  это параметр ангармонизма эллиптической функции Якоби  $\text{sn}(x, m)$ .

Что понимается под спиральной структурой?? Отличие циклоиды от спирали ??

8. В целом работа написана хорошим языком, но встречаются мелкие описки. Например, на стр. 125 пропущено слово или несколько слов, в результате не понятно, что написано.

В качестве пожелания для дальнейшего развития работы, хотелось бы рекомендовать автору расширить функционал программы для анализа синхротронных  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровских спектров в энергетическом (SMS) и временном (NFS) представлении. В настоящее время существует несколько программ для анализа таких спектров, но его функционал заметно уступает возможностям SpectrRelax.

Отмеченные недостатки не снижают общего хорошего впечатления о работе. Диссертационная работа М.Е. Мацнева представляет собой законченную разработку эффективной компьютерной программы и исследование большого числа соединений сложных соединений с разным составом и кристаллической структурой. Полученные результаты являются новыми и достоверными. Положения, выносимые на защиту хорошо обоснованы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам

подобного рода.

Содержание оппонируемой диссертации соответствует специальности:  
1.3.8. Физика конденсированного состояния.

По Формуле специальности:

«Теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твёрдом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях».

По направлениям исследований:

1. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

2. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

3. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Диссертация также отвечает 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.

Автореферат диссертации правильно отражает её содержание.

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  
(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)  
профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации

*Должность:*

Главный научный сотрудник,  
Лаборатория материалов с сильными электронными корреляциями и экстремальных состояний вещества.

*Организация:*

Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр (НИЦ) «Курчатовский институт»,  
119333, Москва, Ленинский проспект, 59

ЛЮБУТИН Игорь Савельевич

24 апреля 2024 года

Контактные данные:

*Телефон:* +7(499) 135-6250

*Почтовый адрес:* 119333, г. Москва, Ленинский проспект д. 59.

*Электронная почта:* [lyubutin@crys.ras.ru](mailto:lyubutin@crys.ras.ru)

Подпись И.С. Любутина удостоверяю:

Заместитель начальника Отдела кадрового сопровождения  
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники (КККиФ)  
НИИ

Старикова Светлана Владимировна  
8(499)135-6511