

## О Т З Ы В

официального оппонента Андреевой Марина Алексеевны

на диссертационную работу **СНЕГИРЁВА Никиты Игоревича**  
*«Структура, магнитные свойства и ядерный гамма-резонанс в монокристаллах на основе бората железа  $FeBO_3$ »*, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Н.И. Снегирёва посвящена выращиванию монокристаллов  $FeBO_3$ ,  $^{57}FeBO_3$  и  $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и проведению обширных исследований их структурных и магнитных характеристик различными рентгеновскими и мессбауэровскими методами.

Монокристаллы  $^{57}FeBO_3$  в недавнее время стали основополагающим элементом на мессбауэровских станциях ядерно-резонансного рассеяния для реализации мессбауэровской спектроскопии на энергетической шкале. Это было давней мечтой мессбауэровских исследователей – заменить дорогостоящие и быстро-распадающие мессбауэровские источники синхротронным излучением, не имеющим ограничений в выборе нужной энергии фотонов для различных мессбауэровского переходов. Однако, для осуществления этой идеи потребовалось почти 50 лет, ввиду чрезвычайной сложности задачи, обусловленной уникально малой шириной ядерных резонансов (от  $\sim 10^{-7}$  эВ до  $10^{-17}$  эВ). Отметим, что обычные рентгеновские монохроматоры дают спектральное разрешение  $\sim 1$  эВ. Долгое время на синхротронных станциях ядерно-резонансного рассеяния возможно было работать только с временными мессбауэровским спектрами, выделяющими ядерно-резонансный сигнал по времени задержки от импульса синхротронного излучения. Наконец, после многих технологических усовершенствований (создания рентгеновских монохроматоров сверхвысокого разрешения, специальных детекторов APD) оказалось возможным использовать чисто ядерные отражения от монокристаллов в качестве синхротронного мессбауэровского источника (SMS – Synchrotron Mössbauer Source). Именно кристаллы  $^{57}FeBO_3$ , обогащенные мессбауэровским изотопом, оказались наиболее пригодными для этой цели. Сложность работы SMS включала жесткие требования к температуре ( $\sim 77^\circ C$ ), при которой сверхтонкое расщепление мессбауэровского спектра «схлопывается» практически в необходимую одиночную линию, сохраняя все же анизотропию рассеяния, достаточную для возникновения запрещенного чисто ядерного отражения. Случайный перегрев кристалла, а также действие мощного синхротронного излучения приводят к разрушению идеальной структуры кристалла и выводят его употребления. Таким образом, проблема получения идеальных кристаллов  $^{57}FeBO_3$ , обогащенных мессбауэровским изотопом  $^{57}Fe$ , и попытка корректировки его свойств (в частности, приведение температуры магнитного фазового перехода к комнатной) при помощи допирования диамагнитным элементом Ga, а также исследование термической стабильности полученных кристаллов, решаемые в диссертационной работе Н.И. Снегирёва, является чрезвычайно актуальной. К тому же монокристаллы  $FeBO_3$  важны и для многих

других технологических при менений. Научная новизна работы определяется тем, что все основные результаты диссертации и положения, выносимые на защиту, являются оригинальными и получены автором впервые.

Структура и краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, трех приложений и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, формулируется цель и основные задачи работы, описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач. Здесь также указана степень новизны и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор проводит анализ литературы по тематике диссертации. Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов, использованных при выполнении работы. Здесь же указаны особенности и характеристики аппаратурного оформления различных методов.

Следующие четыре главы посвящены оригинальным исследованиям и изложению основного материала диссертации. В конце каждой главы приведены краткие обобщающие выводы по полученным результатам. Заключение содержит основные результаты и выводы работы, представленной к защите

Одним из главных результатов работы являются выращенные кристаллы  $\text{FeBO}_3$ ,  $^{57}\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Монокристаллы получены в виде базисных пластин, структурное совершенство которых затем тщательно исследовались. Аттестация образцов продемонстрировала высокое качество кристаллов. Определена кристаллическая структура монокристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  в широком диапазоне концентрации галлия  $0 \leq x \leq 1$  и уточнена методом монокристального рентгеноструктурного анализа. Структура всех образцов описывается пространственной группой симметрии  $R-3c$ ,  $Z=6$ . Параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением концентрации Ga в соответствии с величиной ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . По результатам рентгеноструктурных исследований установлено, что изоморфное замещение железа на галлий в кристалле  $\text{FeBO}_3$  приводит к некоторому снижению степени их структурного совершенства.

Определены диапазоны структурной стабильности и изучена трансформация фаз в кристаллах  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  при воздействии высоких температур в различных средах (в атмосфере водорода, либо в атмосфере аргона). Установлено, что при отжиге монокристаллов бората железа на воздухе, в случае превышения условного температурного порога в  $800^\circ\text{C}$ , в их структуре наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз. В процессе отжига кристаллов выявлено существенное различие характера трансформаций для «чистых» фаз ( $\text{FeBO}_3$ ,  $\text{GaBO}_3$ ) и для кристаллов смешанного состава. В частности, установлена большая устойчивость кристаллов смешанного состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  к воздействию высоких температур по сравнению с кристаллами «чистых» фаз  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$ .

Показано, что наличие в кристалле  $\text{FeBO}_3$  магнитных доменов и эффектов поверхностного магнетизма приводит к уширению рентгеновских кривых

дифракционного отражения, а также к различным значениям коэффициентов термического расширения выше и ниже точки магнитного перехода. Показано, что в точке магнитного упорядочения наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения.

Параметры сверхтонкого взаимодействия монокристаллов бората железа  $^{57}\text{FeBO}_3$  и  $^{57}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  исследованы в широком диапазоне температур. Изучено влияние магнитной доменной структуры на угловые зависимости мессбауэровских спектров  $^{57}\text{FeBO}_3$  и  $^{57}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ . Показано, что за счет приложения внешнего магнитного поля к кристаллу можно осуществлять модуляцию интенсивности и ширины рентгеновского пучка, отраженного от кристалла за счет варьирования магнитной доменной структуры.

Особое внимание удалено изменению температуры магнитного фазового перехода монокристаллов  $^{57}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  в зависимости от концентрации дипиращего элемента Ga. В результате было установлено, что для концентрации  $x=0.17$  температура магнитного фазового перехода близка к комнатной, то есть монокристаллы именно такого состава были бы предпочтительны для работы на синхротронных станциях. Однако, к сожалению, оказалось, что мессбауэровские спектры допированных кристаллов  $^{57}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  в области магнитного фазового перехода достаточно размыты, отражая наличие множественность типов окружения резонансных ядер и возможно макроскопическую неоднородность кристаллов, и не представляют требуемую узкую одиночную линию мессбауэровского резонанса. Эта проблема еще требует своего решения.

По содержанию работы все же необходимо сделать следующие **замечания**:

1. Нельзя согласиться с высказанным на с.7 утверждением: «*Прецизионных экспериментальных исследований сверхтонких взаимодействий в мессбауэровских спектрах монокристалла FeBO<sub>3</sub> не проводилось*» (а в автореферате это утверждение сопровождается ссылкой на работу 1973 года). В то время как исследованию мессбауэровских спектров и поглощения, и дифракции на кристаллах FeBO<sub>3</sub> посвящено много работ, в большинстве проведенных Г.В. Смирновым с соавторами в последние ~30 лет.
2. Недоумение вызывает часто употребляемое утверждение о «*прецизионных исследованиях, прецизионных значениях параметров*». Что автор имел в виду под термином «прецизионные»? Это относится к исключительному спектрометру, числу знаков после запятой в значениях параметров ?? Наверное, более правильно было бы писать о корректной интерпретации спектров поглощения при наличии неколлинеарного комбинированного сверхтонкого взаимодействия на основе теории, развитой Михаилом Александровичем Чуевым.
3. Часто используемое словосочетание «*поляризационные эффекты*» (более 20 раз) на самом деле относится только к угловой зависимости компонент спектра (которая, конечно, определяется поляризацией переходов), но в работе никакие измерения с поляризованным излучением не проводились, и нет даже упоминания, что все спектры измерялись на неполяризованном излучении, так что про поляризационные эффекты говорить как-то странно.

4. В тексте диссертационной работе встречается много нестыковок.

- Отмечено, что аппроксимация спектров проводилась отдельными линиями псевдо-Фойта (с.92, с.116, с.117), а базовая формула для спектров поглощения на с. 113 фактически представляет линии в спектре лоренцевой формы.
- Обработка мессбауэровских спектров в работе базируется на продвинутой интерпретации сверхтонких переходов при наличии неколлинеарного комбинированного взаимодействия, развитой М.А. Чуевым, но на с. 48 есть замечание «*Компьютерная обработка экспериментальных данных осуществлялась в программах Univem и SpectrRelax*». А потом еще сделано замечание о необходимости правильного учета резонансного поглощения. Это все было в стандартных программах? Отметим также, что на самом деле теория комбинированного сверхтонкого взаимодействия развита в работах Маттиаса с соавторами (E. Matthias, W. Schneider, and R.M. Steffen, *Arkiv für Fysik* **24**(9), 97 (1962); *Phys. Rev.* **125**(1), 261–268 (1962)), а трактовка М.А. Чуевым асимметрии спектров поглощения пока вызывает много вопросов.
- Используемая теория описывает линии в спектре, как представляющие собой суперпозицию разных магнитных переходов, а при рассмотрении угловых зависимостей интенсивностей линий фактически используются известные формулы  $\sin^2\beta$  и  $(1+\cos^2\beta)$  ( $\beta$  - угол между направлением  $B_{hf}$  и гамма- квантром) для переходов с  $\Delta m=0$  и  $\Delta m=\pm 1$  между определенными магнитными подуровнями (см. формулы (6.10)-(6.13), заметим, что формула (6.11) требует корректировки). Причем это сделано даже для тех спектров, где искажение формы спектров, обусловленное смешиванием магнитных переходов, явно выражено (Рис. 6.13). Казалось бы, именно неодинаковость угловых зависимостей для соотношения интенсивностей первой ко второй и шестой к пятой подтвердила бы трактовку М.А. Чуева.

5. Следует отметить недостатки в списке литературы.

- Ссылка на форму мессбауэровского спектра (с.113) включает только работы М.А. Чуева (с.113) [135], [140], посвященные мульти-релаксации малых частиц (“*Multi-level relaxation model for describing the Mössbauer spectra of single-domain particles in the presence of quadrupolar hyperfine interaction*”). В то время как в работе исследуют спектры монокристаллов, а формирование обычного мессбауэровского спектра описано в многочисленных учебниках по эффекту Мессбауэра.
- Не все ссылки правильные. Так на с.31 написано «*Наблюдение и трактовка этих эффектов (поляризационных) впервые выполнены в пионерских работах Ханны и соавторов [95–99]*», но в работе [95] наблюдалась только

одиночная линия резонанса без упоминания поляризации. Уместнее было бы упомянуть работу Фрауэнфельдера (H. Frauenfelder et al., *Elliptical Polarization of Fe<sup>57</sup> Gamma Rays*, Phys. Rev. 126, 1065 (1962)), в которой подробно анализировались поляризационные характеристики мессбауэровских переходов.

- Ссылки на русскоязычные статьи даны в английском варианте, и даже ссылка на монографию Шпинеля [94] и переведенный на русский язык сборник статей Гонзера [100] даны в английской аббревиатуре. Кстати, ссылки на книги должны были бы включать указание соответствующей главы или статьи.
- В списке литературы много опечаток, химические символы без требуемых подстрочных чисел, слово Mössbauer с маленькой буквы или без точек над о и т.д.

6. Отметим также неудачное использование некоторых терминов и стилистические погрешности

- Вместо «атомная структура» следует употреблять «кристаллическая структура»,
- На с.113 упомянуты «коэффициенты Клебша-Джордана». Коэффициенты векторного сложения **Клебша-Гордана** названы в честь Альфреда Клебша (1833-1872) и Пауля Альберта Гордана (1837-1912); In English: Clebsch-Gordan coefficients (Alfred Clebsch and Paul Gordan).
- с.116 «Положения линий ..... показаны гребенкой...» ???

Указанные замечания не снижают высокой значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Н.И. Снегирева.

В целом диссертация Н.И. Снегирева является законченным и актуальным исследованием. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Результаты исследований опубликованы в 13 статьях, в 2 патентах РФ на изобретение, и в 44 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

**Достоверность** полученных результатов по характеризации структурных, магнитных и резонансных свойств выращенных кристаллов обусловлена использованием комплекса разнообразных методов исследования на современном оборудовании. Применялся рентгеновский фазовый анализ, рентенофлуоресцентный анализ, рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, в т.ч. в диапазоне температур вблизи магнитного фазового перехода, рентгеновская дифракция высокого разрешения (в двух- и трех-кристальной схемах, в т.ч. во внешних магнитных полях), рентгеновская топография, энергодисперсионный анализ, электронная микроскопия (просвечивающая и растровая), оптическая микроскопия, SQUID-магнитометрия в диапазоне температур 10 – 400 К, в т.ч.

в сильных магнитных полях, мессбауэровская спектроскопия на монокристаллах в широком диапазоне температур, в т.ч. вблизи магнитного фазового перехода, и с ориентацией образов под различными углами.

Важно отметить, что результаты работы отмечены 13 дипломами и грамотами за лучший доклад, Первой и Второй премиями на молодежных конкурсах научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, удостоены Премии Государственного совета Республики Крым «За научные достижения в сфере приоритетных направлений развития Республики Крым»; поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (№№ 19-29-12016, 18-32- 00210, 17-42-92015), Советом по грантам Президента Российской Федерации (№ 4171.2022.1). Исследования, выполненные в данной работе, были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований и Советом по грантам Президента России в рамках нескольких научных проектов.

Диссертация «Структура, магнитные свойства и ядерный гамма-резонанс в монокристаллах на основе бората железа FeBO<sub>3</sub>» безусловно, удовлетворяет критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, а ее автор Никита Игоревич Снегирёв заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

**Официальный оппонент:**

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (Диплом д.ф.-м.н. по спец. 01.04.02 – теоретическая физика, Доцент по спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния), Тел. +7 495 9392387 (раб), +7 916 8257595 (моб), е-мейл: [mandreeva1@yandex.ru](mailto:mandreeva1@yandex.ru).  
Адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

*Согласна на обработку моих персональных данных*

Дата: 14.09.2023



/Андреева Марина Алексеевна/

И.о. ДЕКАНА

физического факультета МГУ

профессор



/В.В. Белокуров/