

ОТЗЫВ

официального оппонента Семенова Валентина Георгиевича на диссертационную работу Снегирёва Никиты Игоревича «СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС В МОНОКРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeVO_3 » на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов»

Актуальность диссертационной работы

Целью диссертационной работы Снегирева Н.И. являлся синтез и систематическое исследование монокристаллов FeVO_3 и $^{57}\text{FeVO}_3$ высокого структурного совершенства, а также кристаллов твердых растворов $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с управляемыми и заданными магнитными параметрами, которые могут являться идеальными монохроматорами высокоинтенсивного синхротронного излучения для мессбауэровской спектроскопии на изотопе железа ^{57}Fe в энергетическом представлении, вместо менее наглядного временного. **Актуальность** данной работы не вызывает сомнений, так применение синхротронных источников на станциях по ядерному резонансному рассеянию открывает практически неограниченные возможности для исследователей как в фундаментальных, так и в прикладных областях современного материаловедения. Все полученные в исследовании Снегирева Н.И. данные являются оригинальными и актуальными, а также закладывают методические основы для дальнейшего развития методов ядерной монохроматизации синхротронного излучения.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация Снегирева Н.И. содержит введение, шесть глав, основные результаты, выводы, список публикаций автора, список литературы и два приложения. Все главы диссертационной работы, кроме второй, содержат краткие выводы, в которых отражены основные результаты, представленные в разделе. В конце работы представлены общие выводы, которые в полной мере отражают основные научные результаты и способствуют лучшему восприятию текста. Диссертация изложена на 175 страницах, проиллюстрированных схемами, таблицами и рисунками. Список литературы состоит из 140 наименований цитируемой литературы и 13 публикаций по теме диссертации в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах. Во **введении** обозначена актуальность работы, поставлены цель и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость. Определены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора. Приведены данные об участиях в конференциях. В главе 1 (обзор литературы) подробно изложено состояние области исследований по тематике диссертации. Главы 2 и 3 относятся к экспериментальной части исследований. В них уделено большое внимание не только методам синтеза кристаллов семейства боратов железа, но и приводится обоснование выбора комплекса экспериментальных методов диагностики синтезируемых объектов, обеспечивающих повышенную

достоверность результатов анализа. К практическим результатам Главы 3 следует отнести получение монокристаллов FeBO_3 , $^{57}\text{FeBO}_3$ и $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в виде базисных пластин, определение оптимальных условий синтеза этих монокристаллов (температура, газовая среда при отжиге), а также их температурная стабильность. Глава 4 полностью посвящена исследованию кристаллической структуры как чистых боратов железа, так и допированных Ga. Диссертантом определены: атомная структура, температуры Дебая и температуры магнитных переходов, установлены температурнозависимые изменения межатомных расстояний. Глава 5, по моему мнению, является очень важной частью всей диссертационной работы и представляет большой интерес для исследователей, так как в ней рассматривается вопрос комплексной аттестации синтезированных образцов кристаллических монокроматоров. Основными методами аттестации являлись исследования рентгеновских кривых качания, рентгеновской топографии, электронной микроскопии высокого разрешения, а также на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция) с целью проверки его пригодности для монохроматизации синхротронного излучения. Глава 6 является итоговой и посвящена исследованию магнитных и резонансных свойств кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{BO}_3$. Показана возможность понижения температуры магнитного перехода за счет легирования Ga, что облегчает эксплуатационные свойства монокроматора. В заключение диссертации сформулированы основные результаты проведенных исследований, приведены выводы, в которых хорошо отмечено, что сделано впервые. Завершают работу список работ автора по теме диссертации и список цитируемой литературы.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность и надежность полученных результатов подтверждены использованием экспериментальных физических методов исследования структуры и свойств полученных кристаллов. Полученные результаты и научные выводы основываются на использовании широкого набора взаимодополняющих экспериментальных данных. Кроме того, достоверность результатов подтверждается тем, что материалы диссертации опубликованы в 13 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и индексируемые международными базами (Scopus, WoS), а отдельные положения диссертационной работы прошли апробацию в виде 44 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Научная ценность и практическая значимость работы

В работе реализован комплексный подход к исследованию особенностей кристаллической и магнитной структуры в кристаллах FeBO_3 и $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{BO}_3$, предназначенных для работы в качестве монокроматоров синхротронного излучения на станциях по ядерному резонансному рассеянию синхротронного излучения на изотопе ^{57}Fe . Из экспериментальных мессбауэровских спектров и их

модельной обработки определены прецизионные значения параметров сверхтонкого взаимодействия монокристаллов бората железа FeVO_3 в широком диапазоне температур, включая область магнитного фазового перехода. Установлено, что введение галлия в структуру FeVO_3 ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe , что выражается в появлении дополнительных компонент и сложной температурной зависимости мёссбауэровских спектров монокристалла $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Установлено, что наличие магнитных доменов, а также эффекты поверхностного магнетизма в FeVO_3 , приводят к появлению в кристаллах разупорядоченных областей и к незначительному изменению параметров решетки. Несмотря на это показано, что учет этих эффектов важен для применения кристаллов FeVO_3 в новых высокотехнологичных отраслях. Кроме того, полученные результаты позволят использовать кристаллы FeVO_3 в качестве модуляторов рентгеновского излучения в синхротронных экспериментах. **Научная новизна** данной работы, как уже отмечалось выше, подтверждается большим количеством опубликованных статей по теме диссертации. В последнее время установлено, что кристаллы на основе бората железа уже находят применение в синхротронных технологиях четвертого поколения. Интерес к ним уже проявляют синхротронные центры России, Франции, Германии, Японии и США. Наиболее важное требование к подобным монокристаллическим образцам – их высокое структурное совершенство. Важнейшим элементом **практической значимости** является тот факт, что в рамках данной работы не только были синтезированы высокосовершенные кристаллы FeVO_3 , обогащенные по изотопу ^{57}Fe , но и определены прецизионные значения параметров кристаллической структуры и сверхтонкой структуры в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeVO_3 , в то числе, в области температуры магнитного фазового перехода. В дополнение к выше сказанному определены перспективные с точки зрения практических приложений составы твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Это, в частности, кристаллы с точкой магнитного перехода вблизи комнатной температуры.

Замечания по диссертации

1. При изучении структурной стабильности кристаллов под воздействием высоких температур (п. 3.2), в части работ отжигались монокристаллы (п.п. 3.2.1 и 3.2.2), а в части - порошкообразные образцы (п. 3.2.3). Очевидно, различная морфология поверхности существенно влияет на фазовый состав отожженного образца. Тем более, автор на с. 65 указывает, что "процесс трансформации кристаллических фаз начинается на поверхности и распространяется вглубь кристалла". Желательно было бы, для наиболее корректного сравнения результатов, проводить эксперименты либо только на порошкообразных образцах, либо только на монокристаллах.
2. При описании мёссбауэровских спектров кристалла $\text{Fe}_{0,91}\text{Ga}_{0,09}\text{VO}_3$ автор использовал модель, в которой распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля были одинаковы для атомов Fe с различным типом окружения другими металлическими ионами. Это было сделано, вероятно, для упрощения выбранной модели. В то же время, важно было бы прокомментировать или, по крайней мере, высказать предположение о том, как распределения вероятностей будут зависеть от типа окружения.

3. При рентгеновских исследованиях (например, с 92), кривые качания кристаллов FeVO_3 и GaVO_3 были описаны в рамках модели, в которой учтены свертка функции источника, монохроматора и образца. В то же время, для кристаллов $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{VO}_3$ кривые лишь аппроксимировались линиями псевдо-Фойгта. Было бы более корректно произвести модельную обработку рентгеновских кривых качания для всех исследованных составов.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают ценности проведенных исследований. Все положения, выносимые на защиту, **достоверны и обоснованы**, что достигается использованием современных экспериментальных методов.

Итоговое заключение

Представленная к защите диссертационная работа «Структура, магнитные свойства и ядерный гамма-резонанс в монокристаллах на основе бората железа FeVO_3 » является законченным исследованием и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно разделу II «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842», а её автор, Снегирев Никита Игоревич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 - «Кристаллография, физика кристаллов»

Официальный оппонент:

профессор, доктор физико-математических наук,

Санкт-Петербургский государственный

университет

 /В.Г.Семенов/

04 сентября 2023 г.

Сведения о месте работы Семенова В.Г.:

198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, дом 26,

профессор Института химии,

Санкт-Петербургского государственного университета,

Телефон: 8951-684-15-37

Электронная почта: val_sem@mail.ru

Согласен на обработку персональных данных.



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>