

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Глазковой Яны Сергеевны

«Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Cd, Pb$ ) и  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ )», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям:

02.00.01 – Неорганическая химия и 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Перовскитоподобные манганиты являются весьма интересными и перспективными для научных исследований объектами. Это связано не только с особенностями их кристаллической структуры и разнообразием химических элементов ( $d$ - и  $f$ -элементов), влияющих на физико-химические свойства манганитов, но и с возможностями широкого практического применения свойств различных манганитов в технике. Наличие янтеллеровских ионов  $Mn^{3+}$ , щелочноземельных или редкоземельных элементов в структуре перовскитоподобных манганитов, имеющих несколько кристаллографически неэквивалентных позиций для ионов металлов, определяет интерес к изучению особенностей их физических свойств в зависимости от химического состава, структурных особенностей, внешних воздействий и фазовых переходов. В этой связи особый интерес представляет использование мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$ , которые внедряются в структуру перовскитоподобных манганитов, замещая катионы  $Mn$ . Здесь возникает первая главная задача – синтезировать новые манганиты с добавками фактически чистого изотопа  $^{57}Fe$ , оценить их структуру и свойства в сравнении с аналогичными манганитами, не содержащими железа. Затем следует вторая главная задача – измерить мессбауэровские спектры синтезированных манганитов, провести их аппроксимацию и интерпретацию. А затем, по возможности, построить физические модели, позволяющие объяснить структурные, электронные и магнитные особенности исследуемых манганитов, найти теоретические подходы к их описанию. Поэтому диссертационная работа Я.С. Глазковой является весьма актуальной.

**Научная новизна** диссертационной работы определяется, прежде всего, разработкой условий синтеза новых перовскитоподобных манганитов с добавками изотопа  $^{57}Fe$ , наличие которого в структуре манганитов, с одной стороны, привело к изменению некоторых свойств, с другой – позволило применить мессбауэровскую спектроскопию для их изучения. Автором проведено исследование поликристаллов синтезированных новых манганитов и получены данные об их кристаллической структуре. Показано, что добавка изотопа  $^{57}Fe$  приводит к понижению температур структурных фазовых переходов в манганитах, в то время как температуры магнитных фазовых переходов не изменяются. Автором впервые

исследованы электрические сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах  $A\text{Mn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) и  $A\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $A = \text{Tl}, \text{Bi}$ ), содержащих не более 1 ат.% изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Обнаружено, что ионы железа замещают катионы Mn в валентных состояниях +3 и +4, что отражается на сверхтонких параметрах соответствующих компонент мессбауэровских спектров, показано влияние структурных и фазовых переходов в манганитах на градиент электрического поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Я.С. Глазкова обнаружила, что в двойных манганитах  $A\text{Mn}_{7-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  величина радиуса катиона  $A^{2+}$  влияет на температуру зарядового упорядочения и ширину температурного диапазона сосуществования ромбоэдрической и кубической структур этих манганитов. Впервые для трех двойных манганитов автор оценила мессбауэровские температуры для изотопов  $^{57}\text{Fe}$ , замещающих ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , на основе измерения температурной зависимости центрального сдвига вследствие квадратичного эффекта Доплера и показала, что эти температуры одинаковы для двух неэквивалентных позиций, занимаемых ионами железа. Для манганитов  $A\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $A = \text{Tl}, \text{Bi}$ ) показано, что изотопы  $^{57}\text{Fe}$  занимают структурно неэквивалентные позиции катионов Mn. При этом для случая  $A = \text{Tl}^{3+}$  таких позиций для ядер  $^{57}\text{Fe}$  оказывается четыре. Однако параметры сверхтонкой структуры для соответствующих пар компонент спектров оказались близки, что свидетельствует о существенно меньших стереохимических отличиях структуры локального окружения ядер  $^{57}\text{Fe}$ , замещающих соответствующие пары катионов Mn с близкими кристаллохимическими параметрами (согласно обозначениям Я.С. Глазковой – для пары Mn1 и Mn4 и для пары Mn2 и Mn3). Отличия же между структурой локального окружения катионов пар Mn1 и Mn2, Mn4 и Mn3 и соответствующих значений квадрупольного расщепления компонент мессбауэровских спектров, как показала автор, оказались существенно большими. Для манганита  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  автором обнаружен переход из орбитально-упорядоченного в орбитально-разупорядоченное состояние с ростом температуры выше комнатной. Более того, по данным мессбауэровской спектроскопии автор обнаружила гистерезис в соотношении относительных долей обоих состояний при нагревании и охлаждении этого манганита, что позволило Я.С. Глазковой характеризовать его как следствие фазового перехода первого рода в манганите висмута.

**Практическое значение** диссертационной работы Я.С. Глазковой состоит в разработанном методе синтеза различных перовскитоподобных манганитов с добавками изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , которые не содержат примесных фаз. В работе показаны возможности мессбауэровской спектроскопии в изучении особенностей локального окружения в сложных системах, которыми являются манганиты. Разработанные автором подходы к аппроксимации мессбауэровских спектров и анализу результатов на основе учета структурных отличий локального окружения и поведения  $d$ -электронов изотопов  $^{57}\text{Fe}$  могут быть использованы

научными группами, ведущими подобные исследования. Полученные результаты исследований манганитов являются вкладом в развитие как неорганической химии, так и физики конденсированного состояния таких систем. Они также могут войти в курсы лекций для бакалавров, магистрантов и аспирантов по соответствующим дисциплинам.

**Надежность и достоверность** результатов диссертационной работы обеспечиваются качеством разработанного автором метода синтеза манганитов, аттестацией синтезированных манганитов, комплексом физических методов (структурных, магнитных, термодинамических), дополняющих мессбауэровскую спектроскопию, согласием полученных Я.С. Глазковой результатов аппроксимации и интерпретации мессбауэровских спектров с теоретическими оценками полученных параметров. Все это **обосновывает выводы** автора диссертационной работы и их логику в рамках поставленных задач и разработанных подходов к их решению.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 7 статей в российских и международных журналах из Перечня ВАК РФ, которые индексируются в базах данных Scopus и Web of Science, и в 12 тезисах докладов международных и российских профильных научных конференциях. Результаты работы были представлены Я.С. Глазковой на 6 международных конференциях и на 5 российских конференциях молодых ученых, что свидетельствует о **достаточной апробации** результатов диссертационной работы.

По тексту диссертации и автореферата Я.С. Глазковой имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Мессбауэровская спектроскопия в данной работе является основным методом исследования. Поэтому качество получаемых этим методом результатов определяется качеством мессбауэровского спектрометра и методикой проведения измерений. Однако во второй главе, посвященной, в том числе и методике экспериментов, описанию проведения измерений мессбауэровских спектров посвящено всего 5 предложений (стр. 50). Этого явно недостаточно. Необходимо указать тип мессбауэровского спектрометра(ов), привести их основные характеристики, спектры тонких стандартных поглотителей ( $\alpha$ -Fe и нитропрусида натрия) для двух используемых скоростных диапазонов, указать форму линий их спектров и дать оценки их ширин и величин эффекта, описать образцы для мессбауэровского эксперимента (порошок, кристалл, фольга и пр.), эффективную толщину образцов или их толщину в мг Fe/см<sup>2</sup>, привести информацию об оцениваемых параметрах, о форме линий, о возможных связках и ограничениях на варьирование параметров и т.д.

2. Как аппроксимировался мессбауэровский спектр, приведенный на рис. 35? Какая форма линий использовалась? Фиксировались или свободно варьировались параметры при аппроксимации, в результате которой изомерные сдвиги и ширины линий оказались

соответственно одинаковыми для разных компонент? Если ширины линий принимались одинаковыми для трех дублетов, то как автор объяснит причину их равенства? На каком основании введена третья компонента  $\text{Fe}^{54}$  с интенсивностью явно меньше шума на нерезонансном участке спектра? Почему для интенсивности этой компоненты ошибка на порядок меньше, чем для других компонент?

3. На каком основании компоненты спектров с величиной квадрупольного расщепления порядка 0.14–0.18 мм/с не аппроксимированы как синглеты (Рис. 35, 36, 38 для  $\text{CdMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ , и др.)? Почему компоненты спектров, относящиеся к Fe(2) и Fe(3) и имеющие практически одинаковые параметры (как в случае фактических синглетов, так и дублетов – Табл. 5 и 6), не рассматривались как одна и та же компонента? Автор указывает, что Fe(2) находятся в симметричных кислородных октаэдрах, а Fe(3) – в симметричных октаэдрических полиэдрах ( $\text{Mn}^{3.25+}\text{O}_6$ ). Однако одинаковые параметры сверхтонкой структуры для соответствующих компонент спектров могут указывать на то, что Fe(2) и Fe(3) находятся в одинаковом окружении и могут быть эквивалентными.

4. На стр. 80 автор приводит известную формулу (31), описывающую квадратичный эффект Доплера в рамках дебаевской модели, и указывает, что  $\Theta_D$  является эффективной температурой Дебая, но оценивает по этой формуле эффективные мессбауэровские температуры  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ . Здесь для неспециалиста в области мессбауэровской спектроскопии, очевидно, было бы полезным указать на тот факт, что, строго говоря, несмотря на применение модели Дебая в теории эффекта Мессбауэра, некорректно указывать собственно температуру Дебая  $\Theta_D$ , а следует ее заменять на так называемую мессбауэровскую температуру  $\Theta_M$ , характеризующую локальную область (хотя из-за близкого смысла этих температур для твердых тел многие авторы для упрощения используют название «температура Дебая»).

Здесь же, 8 строка снизу, написано: «Анализ температурной зависимости химических сдвигов...». Однако известно, что изомерный химический сдвиг, так же как и плотность электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  фактически не зависят от температуры. Но вследствие квадратичного эффекта Доплера происходит изменение положения центра тяжести (центральный сдвиг) компонент спектра с температурой. Поэтому корректнее было бы писать «Анализ температурной зависимости экспериментально измеряемого значения изомерного [либо центрального] сдвига». В данном случае было бы понятно, что речь идет о мессбауэровском параметре, который имеет температурную зависимость из-за вклада квадратичного эффекта Доплера.

5. Вопрос по тексту на стр. 83–89. Можно ли описать рост квадрупольного расщепления с понижением температуры в мессбауэровских спектрах манганитов в рамках

модели основного и низколежащих электронных термов ионов железа, суммарный вклад градиентов электрического поля которых определяется бoльцмановским усреднением по формуле:  $V_{zz} = \sum V_{zz}^i \times \exp(-E_i/kT) / \sum \exp(-E_i/kT)$ ? При понижении температуры вклад от низколежащих термов будет возрастать, поэтому в случае одинаковых знаков ГЭП основного и низколежащих термов суммарный ГЭП и квадрупольное расщепление будут расти с понижением температуры.

6. На рисунке 56 вид дифференциального спектра, полученного в результате аппроксимации мессбауэровского спектра одним квадрупольно расщепленным дублетом, однозначно указывает на то, что спектр суперпозиционный и состоит как минимум из двух компонент (квадрупольных дублетов). Поэтому дальнейшие рассуждения до приведения результата новой аппроксимации на рис. 58 и в табл. 12 являются излишними. Ширины линий в первой модели (0.32(1) мм/с) и во второй (0.29(1) мм/с) фактически одинаковы, поэтому не совсем корректно говорить о том, что в первом случае линии уширены.

7. Вызывает сомнение аппроксимация мессбауэровских спектров на рис. 62 и 67. Чем обусловлена форма третьей магнитной компоненты  $Fe(1)^6$  на рис. 62? Какие ширины линий у магнитного секстета  $Fe(1)^6$ ? При 5 К соотношение сигнал/шум в спектре слишком мало для достоверного выявления третьего секстета. А для спектра при  $T=77$  К, судя по дифференциальному спектру, в центре возможен квадрупольный дублет, соответствующий соединению  $Fe^{3+}$ . На рис. 67 секстет  $Fe(3)$  по интенсивности явно близок к шуму, что является основанием для сомнения. Если бы автор провела более длительное измерение приведенных спектров и получила бы соотношение сигнал/шум хотя бы раза в четыре больше, чем в приведенных спектрах, то она смогла бы получить более достоверную аппроксимацию спектра и, вероятнее всего, другие результаты.

На стр. 114 в конце последнего абзаца Я.С. Глазкова пишет по поводу спектра на рис. 67: «Кроме того, для всех компонент принимались равными величины сверхтонких полей  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}Fe$ , что характерно для однотипных кристаллографических позиций» и приводит данные аппроксимации в табл. 16. Аналогичные результаты с равными значениями для  $H_{hf}$  приведены ранее в табл. 14 для спектров на рис. 62. Однако из рис. 62 и 67 не видно равенства сверхтонких полей для магнитных компонент спектров, которые определяются как расстояние между положениями крайних линий (1-й и 6-й) в секстете.

8. Почему при анализе низкотемпературных мессбауэровских спектров  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  с высокоспиновыми ионами  $Fe^{3+}$  автор не рассматривала модель парамагнитной релаксации с различной заселенностью дублетов Крамерса?

9. Автор утверждает на стр. 112–113 о наличии спин-спиновой релаксации в манганите  $BiMn_{0.96}^{57}Fe_{0.04}O_3$  по характеру размытой магнитной компоненты в низкотемпературных

мессбауэровских спектрах. Известно, что частота спин-спиновой релаксации пропорциональна концентрации парамагнитных ионов, в данном случае ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , поэтому для подтверждения этого утверждения необходимо измерить при этих же температурах манганиты  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  с другими концентрациями  $x$  изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и, например, обнаружить соответствующее изменение степени размытости третьей магнитной компоненты.

10. На стр. 127 в конце параграфа 4.2 диссертации автором сделан весьма странный вывод: «Необходимо констатировать, что специфика методов мессбауэровской спектроскопии (в частности, зондового варианта), а также крайне сложная структура спектров не позволяет использовать предложенный нами метод для установления истинной магнитной структуры, а лишь побуждает к ...». Этот вывод фактически делает параграф 4.2 лишенным смысла. Однако с подобным пессимистическим выводом автора трудно согласиться. Мессбауэровская спектроскопия – достаточно мощный метод, поэтому трудности, возникшие в конкретных экспериментах, возможно, могут быть преодолены в новых работах с соблюдением методологических подходов, необходимых для измерения более высококачественных спектров. Поэтому в данном случае можно было бы констатировать факт необходимости продолжения исследования и проведения новых экспериментов с более высокими требованиями к процессу измерения мессбауэровских спектров.

11. Есть также вопросы к используемой терминологии.

Первое. Автор использует, очевидно, устоявшийся термин «зондовая мессбауэровская спектроскопия». В ЭПР спектроскопии есть метод спиновых меток и зондов. Спиновая метка отличается от зонда тем, что она пришивается к молекуле, а зонд нет (см. Дзюба С.А., *Успехи химии*, 2007, **76**, 752–767). В случае синтеза манганитов с добавками изотопа  $^{57}\text{Fe}$  ионы железа встраиваются в структуру манганитов, замещая катионы марганца, и получается новый тип манганита. Поэтому в данном случае желательно объяснить термин «зондовая мессбауэровская спектроскопия» с точки зрения понятия ядра  $^{57}\text{Fe}$  как мессбауэровского зонда, учитывая терминологию в ЭПР спектроскопии, и показать, чем этот метод отличается от просто мессбауэровской спектроскопии. Факт малых количеств изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в манганитах здесь не является определяющим, поскольку в железосодержащих белках, например, в гемоглобинах, содержание железа еще меньше, но ядра  $^{57}\text{Fe}$  в них рассматриваются как естественные метки для мессбауэровской спектроскопии.

Второе. В тексте диссертации и автореферата Я.С. Глазкова часто употребляет выражение «атомы  $^{57}\text{Fe}$ », что в рамках терминологии атомной и ядерной физики звучит не очень корректно. Обычно говорят «атом железа» как элемента и «изотоп  $^{57}\text{Fe}$ » или «ядро

<sup>57</sup>Fe». Возможно, использование такой терминологии привело Я.С. Глазкову к описке на стр. 40: «Параметры сверхтонких взаимодействий парамагнитных атомов <sup>57</sup>Fe ...», поскольку сверхтонкие взаимодействия происходят на ядерном уровне.

Третье. Автор в основном использует написание ионов типа  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т.д., но в некоторых местах пишет Mn(III), Fe(III) и т.п. Насколько мне известно, в первом случае обозначается ионная связь, во втором – ковалентная или координационная связь. Возможно, это описки автора.

Четвертое. В нескольких местах диссертации автор использует термины, типа «кристаллографическая структура», «кристаллографическое окружение» (стр. 67), что, на мой взгляд, не очень корректно, в отличие от термина «кристаллографические позиции». В первом случае было бы уместнее писать «кристаллическая структура», «структура локального окружения» и т.п.

12. По тексту диссертации и автореферата имеются орфографические, синтаксические и даже стилистические ошибки, есть замечания к оформлению. Например:

– стр. 6 диссертации, третья строка снизу: «представления о химии и физики» вместо «физике»;

– стр. 24 диссертации, в подписи к рис. 8 и в тексте на стр. 25 ошибки в обозначении d-орбиталей:  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2}$  и  $d_{y^2}$  вместо индексов  $z^2$ ,  $x^2$  и  $y^2$ ;

– стр. 57 диссертации, неправильно написаны химические формулы двойных манганитов; на стр. 126 в последнем абзаце даны формулы двойных манганитов в непонятном стиле;

– на стр. 67 диссертации, 7 строка снизу: не указан номер таблицы;

– на стр. 68, 3 строка снизу и на стр. 96, 2 строка сверху диссертации и на стр. 22 автореферата квадрупольный момент ядра обозначен « $eQ$ » вместо « $Q$ »;

– на стр. 77 диссертации в подписи к рис. 41 не указано, какие точки к каким параметрам (осям) относятся;

– на стр. 127 в подписи к рис. 75 не указано, что обозначают разные цвета линий на рисунке;

– по тексту диссертации (часто) и автореферата (реже) употребляются слова и термины, взятые в кавычки, что по правилам русского языка лишает их четкого смысла («двойные» манганиты, «чувствительность» продуктов синтеза, «традиционные» методы диагностики, «макроскопические» методы, «псевдоквадратные» позиции, источник «мессбауэровского» излучения и др.), что в большинстве случаев совершенно неоправданно.

Сделанные замечания и поставленные вопросы никоим образом не умаляют значимость и высокое качество диссертационной работы Я.С. Глазковой, а, напротив, свидетельствуют о



том, что это интересное научное направление требует дальнейшего расширения и развития. Диссертация написана на хорошем научном языке, содержит хорошо оформленные рисунки и таблицы, наглядно отражающие полученные результаты, автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. В целом диссертационная работа Я.С. Глазковой является законченным научным исследованием, выполненным на высоком уровне. В работе решены все поставленные задачи и получены новые результаты, которые могут найти применение в научных и образовательных учреждениях, а также при решении конкретных задач практического использования различных манганитов. Диссертационная работа «Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Cd, Pb$ ) и  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ )» полностью отвечает требованиям пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по химии, а ее автор – Глазкова Яна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.01 – Неорганическая химия и 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник  
кафедры экспериментальной физики  
Физико-технологического института  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», доктор физико-  
математических наук Оштрах Михаил Иосифович



Дата: 27 марта 2017 г.

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», Физико-технологический  
институт, кафедра экспериментальной физики  
Телефон: +7-912-283-73-37  
E-Mail: [oshtrakh@gmail.com](mailto:oshtrakh@gmail.com)

Подпись  
заверяю



НАЧАЛЬНИК УДИОВ

Н. В. ГОНЧАРОВА