

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Национальный
исследовательский ядерный
университет «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)»**

Каширское шоссе, д.31, г. Москва, 115409
Тел. (499) 324-87-66, факс (499) 324-21-11
<http://www.mephi.ru>

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Ректор НИЯУ МИФИ,
д.ф.-м.н., профессор


М. Н. Стриханов
« 30 » _____ 2016 г.


О Т З Ы В ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

на диссертацию Мищенко Ильи Никитича

*«Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики односторонних
частиц для описания кривых намагничивания и мёссбауэровских спектров
магнитных наноматериалов»,*

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук, по специальности 05.27.01 – Твердотельная
электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,
приборы на квантовых эффектах.

Диссертационная работа Мищенко И.Н. посвящена развитию реалистичных моделей термодинамики и магнитной динамики наночастиц разной магнитной природы и описанию специфических свойств наноматериалов, проявляющихся в магнитометрических и гамма-резонансных экспериментах.

Сегодня магнитные наночастицы находят всё большее применение в новых материалах, устройствах и технологиях, таких как феррожидкости, магнитные и магнитооптические средства записи информации, приборы цветного изображения, ЯМР-томография и в других областях, что предопределяет необходимость проведения систематических исследований их структурных и магнитных свойств. Фундаментальное отличие наночастиц от объёмных материалов состоит в существенном влиянии на их поведение тепловых флуктуаций окружения, которые необходимо принимать во внимание

при описании таких объектов. Это требует разработки адекватных теоретических моделей, учитывающих необычные термодинамические и магнитные свойства наноманетиков.

Существующие в настоящее время универсальные модели магнетизма малых частиц основаны на рассмотрении их суммарного магнитного момента и по сути применимы лишь к ферромагнетикам. Даже описание такого особого класса веществ как антиферромагнетики основывается исключительно на представлении их нескомпенсированного магнитного момента, при котором обменное взаимодействие между магнитными подрешётками фактически выпадает из рассмотрения. Это неминуемо приводит к смещению оценок извлекаемых физических параметров, а наиболее принципиальная ситуация равных моментов подрешёток вообще выпадает из поля зрения. Вместе с тем именно антиферромагнетики привлекают всё большее внимание исследователей в связи с наличием в них высокочастотных обменных мод терагерцового диапазона, что позволяет рассматривать эти материалы как основу будущей сверхвысокочастотной радиотехники и электроники.

Таким образом, **актуальность** диссертационной работы не вызывает сомнений.

Цель работы чётко поставлена и её выбор хорошо обоснован, проведён достаточно полный обзор состояния проблемы, указаны имеющиеся трудности и направления их преодоления на основе использованного метода мёссбауэровской спектроскопии и развития методик анализа на ее основе.

Диссертация Мищенко И.Н. состоит из введения, трёх глав, основных выводов, содержит 125 страниц и включает 2 приложения, 28 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 104 наименований.

Первая глава открывается обзором работ, касающихся получения, использования и изучения частиц нанометрового размера. Подробно рассматриваются существующие феноменологические подходы к описанию магнетизма однодоменных частиц: статические петли гистерезиса, рассмотренные Стонером и Вольфартом, релаксация магнитного момента в двухуровневой модели Нееля, тепловые флуктуации намагниченности в

континуальном подходе Брауна. Излагаются физические основы эффекта Мёссбауэра и основанного на нём метода гамма-резонансной спектроскопии.

Вслед за этим обсуждается универсальная форма мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц в представлении Джонса и Шриваставы, при котором выделяется одномерный набор стационарных состояний частицы в виде эквипотенциальных орбит равномерной прецессии вектора её намагниченности вокруг лёгкой оси и рассматриваются средние значения момента для всех состояний. Помимо этого, квантовая трактовка задачи позволяет определить вероятности стохастических переходов между соседними состояниями частицы под действием случайных полей окружения, которые на макроскопическом языке отвечают броуновскому блужданию магнитного момента частицы.

Далее приводятся выражения для формы релаксационных гамма-резонансных спектров магнитных наночастиц с учётом электрического квадрупольного расщепления ядерных уровней на языке супероператоров комбинированного сверхтонкого взаимодействия. Проводится сравнение картин магнитной динамики в моделях Нееля и Джонса–Шриваставы и обосновывается возможность введения скорости релаксации в многоуровневом случае как наименьшего ненулевого собственного значения трёхдиагональной матрицы случайных перескоков.

В заключение первой главы представлено применение рассмотренных универсальных подходов к исследованию магнитных фазовых переходов в Кондо-соединении CePdSn методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn . Предложенная ранее модель нарушенной магнитной структуры этого соединения трактуется как его разбиение на антиферромагнитные домены нанометрового размера. Впервые количественно проанализировано влияние распределения сверхтонких полей, описываемых многоуровневой моделью, на значения экспериментально извлекаемых релаксационных параметров по сравнению с трактовкой в двухуровневом приближении. Для температур антиферромагнитного упорядочения CePdSn впервые определена величина энергии анизотропии доменов.

Вторая глава посвящена развитию теории магнитной динамики анизотропных частиц во внешнем магнитном поле. Вначале даётся описание нестандартной магнитной динамики ферромагнитных частиц в поле на языке криволинейных орбит прецессии их магнитных моментов в суммарном потенциале собственной анизотропии и приложенного поля. Затем излагается квантовая статистика магнитных наночастиц в представлении средних моментов стационарных состояний, впервые рассчитываются квантово-механические вероятности случайных переходов между ними и обосновывается квазиклассическое приближение для релаксации, согласно которому выделяются три ветви непрерывного броуновского процесса вблизи двух минимумов и одного максимума энергии с единственной точкой ветвления.

Далее описанный термодинамический подход используется для расчёта равновесных кривых намагничивания ансамблей однодоменных частиц и для случая изотропного распределения лёгких осей частиц устанавливается универсальный характер поведения начальных участков кривых намагничивания. Также приводятся алгоритмы расчёта гамма-резонансных спектров поглощения магнитных наночастиц во внешнем поле как в статическом случае, так и с учётом ветвления релаксационного процесса в квазиклассическом приближении с привлечением супероператоров магнитного сверхтонкого взаимодействия.

В конце второй главы подробно исследуются процессы магнитной релаксации в образцах фармацевтической феррожидкости по данным сравнительного анализа температурных и полевых серий их гамма-резонансных спектров в многоуровневых моделях магнитной динамики ферро- и ферримагнитных частиц с восстановлением характерной величины энергии анизотропии и распределения частиц по размерам.

В **третьей главе** рассматривается макроскопическая магнитная динамика скомпенсированных антиферромагнитных частиц в приближении двух подрешёток, связанных обменным взаимодействием и находящихся в поле аксиальной магнитной анизотропии. Разбираются как аксиально симметричные решения классических уравнений движения, так и общий случай нутаций

намагниченностей подрешёток, которые задаются двумя интегралами движения: энергией связанных моментов и их суммарной проекцией на лёгкую ось. Анализируются специфичные проявления магнитной динамики антиферромагнитных наночастиц в мёссбауэровском эксперименте.

Также описывается квантовая статистика идеальных антиферромагнитных частиц, проводятся расчёты их термодинамических характеристик и доказываётся эквивалентность квантово-механического и макроскопического подходов в предельном случае высоких макроспинов магнитных подрешёток.

Наконец, методом мёссбауэровской спектроскопии исследуется магнитная структура ультратонких порошков Fe_2O_3 . С помощью анализа в универсальных моделях устанавливается отсутствие релаксационных явлений в исследуемой системе, а также наличие дополнительной слабомагнитной компоненты. В то же время применение антиферромагнитных моделей позволяет автору не только согласованно описать наблюдаемую экспериментальную картину, но и получить ключевые энергетические параметры наночастиц, такие как барьер анизотропии и сила обменной связи подрешёток, что даёт ему основание идентифицировать исследуемые образцы как антиферромагнитную фазу гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Научная новизна и практическая значимость исследования

Научная новизна диссертации состоит в развитии теории и методов мёссбауэровской спектроскопии. Большое внимание в работе уделено исследованию, выбору и развитию методов моделирования и обработки кривых намагничивания и мёссбауэровских спектров наночастиц на основе оксидов железа в зависимости от их размеров, формы и взаимодействия друг с другом. Эти подходы легли в основу предложенных методик диагностики магнитных наноматериалов. Сформулированные выводы и рекомендации по этому кругу вопросов не только являются необходимыми для оценки результатов представленной диссертационной работы, но также будут полезны в других областях исследований железосодержащих наночастиц.

Предложен и обоснован простой способ определения скорости релаксации

частицы между двумя эквивалентными потенциальными ямами, отвечающей характерной скорости выравнивания заселённостей в их статистическом ансамбле, посредством расчёта наименьшего по абсолютной величине ненулевого собственного значения трёхдиагональной матрицы случайных переходов. Проведено развёрнутое компьютерное моделирование равновесных кривых намагничивания ансамблей однодоменных частиц и для случая нетекстурированных систем в классическом пределе обнаружено универсальное ланжевеновское поведение начальных участков этих кривых, что обосновывает широко используемый простой метод оценки средних размеров наночастиц по начальному наклону их кривых намагничивания. На базе реалистичных моделей магнитной динамики однодоменных частиц созданы комплексы программ для диагностики магнитных наноматериалов по температурным и полевым сериям их мёссбауэровских спектров. Это матобеспечение позволяет получать такую важную информацию об исследуемых структурах как распределение частиц по размерам, величины энергий их магнитной анизотропии и критические поля перемангничивания, а также предоставляет возможность определять количественное содержание резонансного изотопа как в самих наночастицах, так и в сопутствующих химических фазах

Основные научные результаты, полученные автором:

1. Предложен способ расчёта скорости релаксации однодоменных частиц в многоуровневой модели магнитной динамики.
2. Обнаружено ланжевеновское поведение равновесных кривых намагничивания ансамбля ферромагнитных частиц в слабых полях.
3. Проведён расчёт стохастической динамики ферромагнитных частиц в поле и обосновано квазиклассическое приближение для релаксации.
4. Доказана эквивалентность макроскопической термодинамики и квантовой статистики идеальных антиферромагнитных частиц.
5. Обнаружены флуктуации магнитных моментов доменов в интерметаллиде CePdSn и измерены их динамические характеристики.
6. Разработана новая методика диагностики магнитных наноматериалов

на основе согласованного анализа их мёссбауэровских спектров.

7. Установлено предпочтительное формирование фазы гематита в мелкодисперсных порошках трёхвалентного оксида железа.

Основные результаты и выводы диссертационной работы Мищенко И.Н. могут быть рекомендованы для использования в Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова, Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН (г. Москва), НИИ физики Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» и в других организациях, занимающихся как фундаментальными, так и прикладными вопросами, направленными на создание новых магнитных наноматериалов и устройств на их основе, а также исследования их свойств методами магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии

Достоверность результатов

Достоверность результатов доказана путем многократной проверки имеющихся методов, а также сравнения полученных результатов с имеющимися в литературе теоретическими и экспериментальными данными и их обсуждением на международных конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора обоснован и подтверждается большим количеством публикаций в международных журналах и его выступлениях на международных конференциях.

Аннотация отражает содержание диссертации, приведенные публикации соответствуют содержанию диссертации.

Общие замечания

Как недостаток отмечаем, что в аннотации и в тексте диссертации имеются опечатки, описки, ошибки и неточные выражения по магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии. Например:

1. На стр. 7 аннотации в подписи к рис.1 выражение «в поле её собственной магнитной анизотропии» не отражает сути явления, а в выражении

«Распределение относительной величины сверхтонкого поля на атомных ядрах в результате прецессионного движения магнитных моментов частиц» не указано, от чего зависит распределение.

2. Как в тексте диссертации, так и в тексте автореферата используются упрощенные выражения, например вместо общепринятого определения «ось легкого намагничивания» автор использует выражение «легкая ось».

3. На стр.8 автореферата в разделе 1.7 выражение «которые сводятся к линейно-алгебраическим операциям с блочно-трёхдиагональной матрицей системы в расширенном пространстве электронных и ядерных переменных» может относиться как к операторам, так и к выражениям, автор не уточняет.

4. На стр. 9 автореферата подпись к рис. 3 и на стр. 59 диссертации подпись к рис. 11 написаны выражениями, которые усложняют понимание сути явления.

5. На стр. 27 диссертации пропущены слова «... энергия бóльшая...», а на стр. 76 последние строки дублируются.

6. Главу 3 следовало бы дополнить вводным разделом, поясняющим суть рассматриваемой физической задачи, для облегчения восприятия последующего математического изложения.

7. Термины «ультратонкий» и «мелкодисперсный» порошок не соответствуют общепринятой терминологии.

8. Не показана связь магнитной структуры с атомно-кристаллической. Не проведено сравнение метода оценки размеров наночастиц по начальному наклону их равновесных кривых намагничивания, который обосновывает автор, с другими методами определения размеров частиц.

Приведенные замечания не влияют существенно на научную и практическую значимость полученных результатов и выводов и не снижают общую положительную оценку выполненной работы.

Заключение

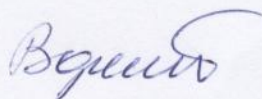
Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и практики. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. По своей

актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям действующего Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Мищенко Илья Никитич, достоин присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах- за развитие теории магнетизма наночастиц, разработку методики диагностики магнитных наноматериалов и расширение аналитических возможностей мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии.

Диссертация, автореферат и данный отзыв были заслушаны и одобрены на заседании кафедры прикладной ядерной физики НИЯУ МИФИ, протокол № 8/16 от 28 ноября 2016. На заседании присутствовали 4 доктора и 6 кандидатов наук.

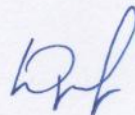
Отзыв составил доктор физико-математических наук, профессор Филиппов Валентин Петрович (тел.8-495-788-56-99 доп.90-64, эл. почта vpfilippov@merphi.ru). Каширское шоссе, д. 31, НИЯУ МИФИ, г. Москва, 115409.

Д.ф.-м.н., профессор, профессор
кафедры прикладной ядерной физики



/В.П. Филиппов/

К.т.н., доцент, и.о. зав. кафедрой
прикладной ядерной физики



/Д.И. Юрков/

К.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры
прикладной ядерной физики,
ученый секретарь кафедры



/Г.Л. Деденко/

Председатель Совета по аттестации и
подготовке научно-педагогических кадров
д.ф.-м.н., профессор,



/Н.А. Кудряшов/