

УТВЕРЖДАЮ:  
Врио директора ИФФ УрО РАН  
член-корр. РАН В.Г. Шпак

" 5 " 2015 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу  
**УШАКОВА Михаила Вячеславовича «Мессбауэровская спектроскопия с  
высоким скоростным разрешением наночастиц магнетита, маггемита и  
никелевого феррита», представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

Диссертационная работа Ушакова Михаила Вячеславовича посвящена исследованию особенностей структуры и магнитных свойств образцов наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

*Актуальность* работы не вызывает каких-либо сомнений в связи с тем, что все известные исследования наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита с помощью метода мессбауэровской спектроскопии проводились и проводятся на мессбауэровских спектрометрах с низким скоростным разрешением. Автором и его коллегами используются спектрометры с рекордно высоким скоростным разрешением. Это дает уникальную возможность получать более надежную и более полную информацию об исследуемых объектах и, в частности, об особенностях структуры и свойств наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита, что представляет существенный интерес для физики конденсированного состояния.

Целью работы являлось установление взаимосвязи магнитных свойств наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита с особенностями локальной атомной и магнитной структуры этих объектов, которые были получены на основе анализа параметров мессбауэровских спектров с высоким скоростным разрешением. Расшифровка спектров осуществлялась на основе их аппроксимации с использованием априорных представлений о строении исследуемых объектов, построения необходимых физических моделей с привлечением математических методов решения нелинейных параметрических задач.

В качестве исследуемых образцов диссертант в рамках международного сотрудничества с коллегами из Бразилии (Prof. P. Morais, Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brazil) и Индии (Dr. R.K. Selvan, Solid State Ionics and Energy Devices Laboratory, Department of Physics, Bharathiar University, India) получил образцы наночастиц: магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), магнетита в масле копаибы ( $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), маггемита в оболочке из димеркаптосукциновой кислоты ( $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), частично окисленного магнетита в водном растворе (MGH-MGT-IMF), частично окисленного магнетита в олеиновой кислоте в растворе толуола (MGH-MGT-IMF), а также никелевого феррита (образцы приготовлены с использованием двух методик, обозначенных NA и NB).

На начальном этапе работы автором было проведено исследование основных характеристик образцов наночастиц: химического, фазового состава, распределения по размерам (с определением среднего размера), и магнитных свойств.

Мессбауэровские измерения проводились с накоплением информации в 4096 каналах спектрометра при температурах 295 и 90 К. Полученные спектры были исходно аппроксимированы с использованием предложенных в опубликованных ранее работах физическим моделям. При этом оказалось, что приемлемую с точки зрения статистики, а также ряда других обоснованных требований, аппроксимацию спектров, измеренных с высоким скоростным разрешением (4096 каналов на необходимый диапазон скоростей), с применением известных моделей получить невозможно. Поэтому автором были использованы имеющие определенный физический смысл дополнительные субспектры (при контроле и анализе оценок их параметров). Для описания мессбауэровских спектров образцов никелевого феррита автор диссертации разработал новую физическую модель, учитывающую распределение ионов никеля по октаэдрическим позициям в локальном окружении ионов железа, расположенных как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях.

**Достоверность** полученных результатов и **обоснованность выводов** по работе гарантируется следующими факторами: использованием высокоточного *оригинального* и надежно аттестованного *стандартного* оборудования, надежно обоснованных физических представлений, современных вычислительных методов, а также многократным воспроизведением результатов эксперимента, и не вызывают каких-либо сомнений. Полученные данные частично подтверждают, а также существенно дополняют данные других авторов.

Среди, несомненно, **важных новых результатов** работы можно отметить следующие.

М.В.Ушаковым и коллегами обнаружены отличия в магнитных свойствах наночастиц магнетита в жидкости-носителе по сравнению с магнитными свойствами исходных наночастиц магнетита, которые обусловлены электростатическим взаимодействием полярных молекул жидкости-носителя (масла копаибы) с электронами ионов железа в поверхностном слое наночастиц. В результате возрастает величина удельного магнитного момента и увеличивается эффективное магнитное сверхтонкое поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Рассчитаны вероятности распределения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  по октаэдрическим позициям в локальном окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях в никелевом феррите. В силу небольших различий в химическом составе для образцов NA и NB имеются отличия в величинах вероятностей для определенного числа ионов никеля.

Автором разработана новая физическая модель, построенная на основе рассчитанного распределения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в локальном окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях. На основе новой физической модели описаны мессбауэровские спектры образцов наночастиц NA и NB суперпозицией 10 магнитных секстетов, связанных с определенным числом ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в ближайшем окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

Установлено соответствие величины сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  числу ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в ближайшем окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

**Практические результаты работы** заключаются в том, что в ней продемонстрированы преимущества применения мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением для получения более полной информации о связи структуры наночастиц с магнитными свойствами. Кроме того, разработанная М.В. Ушаковым физическая модель, построенная на основе учета особенностей распределения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в локальном окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , может применяться для описания мессбауэровских спектров ферритов других металлов (например, Cu, Co, Zn и т.д.).

Полученные результаты, заключающиеся в том, что электростатическое взаимодействие ионов железа в поверхностном слое наночастиц с полярными молекулами жидкости-носителя приводит к изменению магнитных свойств наночастиц магнетита, свидетельствуют о возможности направленного синтеза магнитных жидкостей с заданными магнитными свойствами, что важно для биомедицинских применений.

Результаты диссертационной работы достаточно полно обсуждены на престижных российских и международных конференциях и опубликованы в **рецензируемых** журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

По работе имеются следующие **замечания**:

1. Для более надежной классификации физических свойств наночастиц изученных материалов и влияющих на их физические свойства факторов необходимо исследовать более широкий спектр образцов, отличающихся размером, типом оболочки, а также типом жидкости-носителя.

2. В главе 4 по отношению к наночастицам магнетита и маггемита применяется термин «архитектура», не совсем понятно, что это означает и поэтому требует пояснения.

3. В диссертационной работе понятие физической модели находится в некотором отрыве от сопоставления с экспериментом. В идеале следовало бы связать параметры мессбауровских спектров с параметрами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) через магнитные моменты атома  $^{57}\text{Fe}$  и окружающих атомов, электрическими взаимодействиями, вероятностями неэквивалентных позиций атомов  $^{57}\text{Fe}$  (выражающимися через небольшое число параметров порядка) и записать обобщенную форму мессбауэровского спектра как функцию параметров СТВ и параметров порядка. Тогда можно было бы напрямую получить некие фундаментальные величины. Почему это не сделано, и можно ли это сделать в последующих исследованиях?

Изложенные замечания не снижают общей положительной оценки рецензируемой диссертационной работы и могут рассматриваться как пожелания, которые необходимо учесть в дальнейшем.

Содержание диссертации соответствует **заявленной специальности**, а автореферат правильно отражает ее содержание, основные результаты и выводы.

В целом необходимо также отметить, что диссертационная работа УШАКОВА Михаила Вячеславовича «Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача изучения особенностей структуры и магнитных свойств наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

Выводы по диссертации достаточно надежно обоснованы. Отмеченные недостатки не снижают ее общей научной значимости. Работа написана грамотно, хорошим языком, ее содержание полностью отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней (пункт 9), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации отвечает также критериям п. 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и

дисперсные системы» и п. 4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Автор же рецензируемой диссертационной работы, УШАКОВ Михаил Вячеславович, с учетом вышесказанного, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и отзыв на нее обсуждены и приняты на семинаре лаборатории пучковых воздействий ИЭФ УрО РАН 30 октября 2015 г.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией пучковых воздействий, доктором физико-математических наук Владимиром Владимировичем Овчинниковым.

Председатель семинара,  
заведующий лабораторией пучковых  
воздействий ИЭФ УрО РАН,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

В.В. Овчинников

Телефон: +7(343)2678774, +7(343)2678712,

Адрес электронной почты: [vladimir@iep.uran.ru](mailto:vladimir@iep.uran.ru); [viae05@rambler.ru](mailto:viae05@rambler.ru).

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Краткое наименование: ИЭФ УрО РАН

Адрес: 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Телефон: (343) 267-87-96

Факс: (343) 267-87-94

E-mail: [admin@iep.uran.ru](mailto:admin@iep.uran.ru)

<http://www.iep.uran.ru>