

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **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

Интерес к изучению магнитных наночастиц во многом связан с необычными физико-химическими свойствами этих систем, которые делают их привлекательными как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для практического применения: магнитные носители информации, сенсорные материалы с гигантским магнитосопротивлением, магнитные жидкости, сенсорные экраны, а также магнитные переносчики лекарственных препаратов в биотехнологии и медицине. Особое значение для развития данной области знаний имеет разработка новых подходов и методов исследования электронного строения, локальной кристаллической структуры наночастиц, а также получение новой информации об их уникальных магнитных свойствах. Поскольку в состав многих классов наночастиц в качестве основного компонента входит железо, одним из наиболее эффективных методов их исследования является мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . Преимуществом этого неdestructивного метода диагностики по сравнению, например, с дифракционными методами является возможность исследования аморфных микрочастиц с любым размером микрокристаллитов. Данный метод дает информацию не только о статических свойствах, таких как химический и фазовый состав, кристаллическая структура, магнитное строение вещества, но и также о динамических свойствах, в частности, об электронном обмене между разновалентными катионами железа и суперпарамагнитной релаксации. Наконец, мессбауэровская спектроскопия может дать качественно новую информацию о состоянии атомов железа на поверхности или в приповерхностных слоях наночастиц. В связи со сказанным выше, тема диссертационной работы Ушакова М.В. является **крайне актуальной**.

Научная новизна представленной Ушаковым М.В. диссертационной работы также не вызывает никаких сомнений. Впервые для исследования наночастиц оксидов железа и никелевого феррита использована мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением. Показано, что при анализе сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в этих системах

помимо позиций железа с октаэдрической и тетраэдрической кислородной координацией необходимо также учитывать наличие атомов железа в поверхностных и внутренних слоях наночастиц, а также возможность образования в них нанодоменов и наличием областей с различным отклонением от стехиометрии. Получены новые сведения о характере влияния полярных органических молекул жидкого "носителя" на магнитные свойства наночастиц магнетита, являющегося основой исследуемых в работе магнитных жидкостей. Впервые осуществлена модельная расшифровка и анализ мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита, с учетом вероятностного распределения катионов Ni^{2+} в ближайшем окружении катионов Fe^{3+} с октаэдрической и тетраэдрической кислородной координацией. На основании результатов анализа спектров в рамках данной модели было оценено количество катионов Ni^{2+} в ближайшей катионной сфере железа, а также определено влияние числа катионов никеля на сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe .

Выполненная соискателем диссертационная работа имеет **высокое практическое значение**. На примере исследуемых в работе соединений проведен сравнительный анализ возможностей мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с использованием высокого скоростного разрешения и традиционных подходов, основанных на измерении спектров с обычным скоростным разрешением. Полученные соискателем результаты имеют большое методологическое значение, поскольку позволяют исследователям не только максимально продуктивно использовать мессбауэровскую спектроскопию для изучения таких сложных объектов, как магнитные наноматериалы и магнитные жидкости, но и более критически подходить к выбору моделей для расшифровки и анализа экспериментальных спектров. Кроме того, полученные в работе результаты, существенно расширяющие представления о физике и химии наночастиц сложных соединений железа, а также магнитных жидкостей на их основе, могут быть использованы в программах лекционных курсов для бакалавров и магистров, читаемых на естественных факультетах высших учебных заведений.

Надежность и достоверность результатов работы следуют из того, что помимо мессбауэровской спектроскопии, как основного метода, использовались рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, методы химического анализа, магнитные измерения. Привлечение столь широкого круга методов физико-химической диагностики позволило соискателю провести всестороннюю аттестацию качества исследуемых образцов, свойства которых, как известно, крайне чувствительны к их химическому и гранулометрическому составам. Достоверность результатов методической части работы подтверждается тем, что

для всех параметров сверхтонких взаимодействий приводится оценка статистических и инструментальных ошибок. Хорошее владение современными экспериментальными методами исследования, теоретическим аппаратом, наличие собственной позиции по рассматриваемым проблемам, а также умение грамотно сформулировать цель, задачи и выводы диссертационной работы характеризуют диссертанта как высококвалифицированного научного работника. Все это обеспечило **обоснованность выводов**, сделанных автором на основе полученных в работе результатов.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 7 статей в рецензируемых международных научных изданиях из Перечня ВАК РФ (все индексируются в базах данных Scopus и Web of Science), 11 тезисов докладов на международных конференциях, 1 статья в межвузовском сборнике. Представленные публикации соискателя убедительно свидетельствуют **о достаточной апробации результатов** его диссертационной работы.

После детального прочтения диссертации возникает ряд вопросов и замечаний.

1) В работе на основании данных рентгенофлюоресцентного анализа приводятся “усредненные” химические формулы исследуемых оксидов $\text{Fe}_3\text{O}_{3,24}$ - стр. 61, $\text{Ni}_{0,96}\text{Fe}_{1,79}\text{O}_4$ (NA), $\text{Ni}_{0,98}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ (NB) – страница 74, которые в существенной степени отличаются от соответствующих стехиометрических составов. Однако в работе лишь констатируется данное различие и не приводится хотя бы качественное объяснение полученных данных. В частности, непонятно, как осуществляется зарядовая компенсация в подобных системах (образование катионных вакансий (V_{Fe} , V_{Ni}) или же изменение соотношения валентных форм $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Подобные вопросы могут иметь ключевое значение при интерпретации данных мессбауэровских измерений. Кроме того, стехиометрия может значительно повлиять на магнитные характеристики исследуемых оксидов (T_N , $T_B \dots$).

2) На странице 68 приводятся данные рентгеновской дифракции для образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, на основании которых (отсутствие на рентгенограмме посторонних пиков) автор делает вывод об однофазности получаемых образцов маггемита (5 строка сверху). Однако самим же автором отмечается тот факт, что из-за изоструктурности оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (структурный тип шпинели) их практически невозможно различить на рентгенограмме. Следует отметить, что описанные в работе условия синтеза образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не могут полностью исключить возможность стабилизации фазы магнетита.

3) В работе подробно описаны результаты измерения температурных зависимостей намагниченности образцов, однако почему то нет данных о магнитной восприимчивости, анализ которой (в режимах ZFC и FC) мог бы дать дополнительные сведения о магнитных

характеристиках исследуемых составов (T_N , T_B , температура блокировки ...). Подобная информация могла бы оказаться очень полезной при обсуждении данных мессбауэровских спектров.

4) Для образцов на основе магнетита Fe_3O_4 мессбауэровские измерения проводятся при температурах 90 К и 300 К, которые находятся по разные стороны от температуры перехода Вервея, которая для крупных частиц составляет ~ 120 К. Как известно, переход Вервея приводит к существенному изменению мессбауэровских спектров. Тем не менее, в работе (см. главу 4, посвященную обсуждению мессбауэровских данных) полностью отсутствует информация об этом переходе именно для исследуемых образцов. Возможно, что из-за упоминавшейся нестехиометрии получаемых образцов или же малых размеров кристаллитов точка T_B снижается в область очень низких температур и никак не влияет на профиль получаемых спектров, однако данный вопрос требует отдельной проработки.

5) При выборе наиболее адекватной модели обработки спектров (например, образцов Fe_3O_4) автор сначала пытается использовать традиционное описание в виде небольшого числа секстетов, что явно не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные (рис. 4.2). Однако при обсуждении этого результата не приводится информации, какие связи и дополнительные условия были наложены на парциальные зеемановские секстеты (соотношение изомерных сдвигов, соотношение ширин компонент, форма линий и т.д.). Кроме того, при описании спектра распределением сверхтонких магнитных полей отсутствует информация о параметрах распределения (линейные корреляции сдвигов, квадрупольных смещений сверхтонких магнитных полей). Наконец, в данном разделе не приводится рисунок самого описания спектра с использованием распределения полей. Из-за отсутствия этих данных очень трудно судить о преимуществах и недостатках того или иного подхода к описанию экспериментальных спектров.

6) Использование метода мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, несомненно, приводит к хорошему описанию всех экспериментальных спектров, однако при этом остается много вопросов: а) какие ограничения накладываются на параметры парциальных зеемановских секстетов; б) какой критерий выбора оптимального числа парциальных спектров; в) по каким параметрам можно сравнивать результаты описания спектров разных соединений (в случае традиционно используемых непрерывных распределений полей (сдвигов линий) в качестве таких параметров выступают средние значения $\langle \delta \rangle$, $\langle \epsilon \rangle$, или же $\langle H_{hf} \rangle$, а также дисперсия самого распределения). Наконец, самый важный вопрос, который практически никак не

обсуждается в работе, какова физическая природа наблюдаемого большого числа парциальных компонент в спектрах? Как можно контролировать “физический смысл” параметров такого большого числа парциальных спектров, если их природа неясна?

7) На стр. 87 (9-ая строка сверху) делается утверждение о том, что при понижении температуры межчастичное взаимодействие CO-Fe₃O₄ будет приводить к увеличению сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$ на ядрах ⁵⁷Fe из-за уменьшения разупорядочения магнитных моментов в наночастицах. Однако почему при понижении температуры нельзя ожидать повышения $H_{hf}(T)$ (по функции Бриллюэна) для частиц, где эти взаимодействия слабы или же полностью отсутствуют?

8) Автор делает вывод о том, что “... основной вклад в отличия мессбауэровских спектров наночастиц Fe₃O₄ и CO-Fe₃O₄ при 295 К ... связан с взаимодействием полярных молекул масла копаибы с электронными спинами ионов железа на поверхности магнетита (стр. 87, 4-ая строка снизу). Какова физическая природа этого взаимодействия? Может ли отмеченное различие быть обусловлено разными размерами частиц Fe₃O₄ и CO-Fe₃O₄?

9) При описании квадрупольных взаимодействий магнитных зеемановских секстетов правильнее использовать не квадрупольное расщепление ΔE_Q (см. таблицы сверхтонких параметров и стр.108-109), а квадрупольные смещения (ϵ), которые, в общем случае, уже содержат в себе информацию о расщеплении ΔE_Q и угловых переменных, определяющих взаимное направление сверхтонкого магнитного поля (H_{hf}) и главной компоненты тензора градиента электрического поля (V_{zz}).

10) В работе не обсуждается причина уменьшения сверхтонкого магнитного поля на ядрах Fe_A³⁺ и Fe_B³⁺ при последовательном замещении в их ближайшем окружении железа на катионы Ni²⁺. Можно ли связать наблюдаемое уменьшение со спецификой электронной конфигурацией катионов никеля или же особенностями магнитного упорядочения в ферритах NiFe₂O₄?

Сделанные замечания, тем не менее, не сказываются на общей высокой оценке диссертационной работы Ушакова М.В. Диссертация написана на хорошем научном языке, содержит минимальное количество опечаток, хорошо оформлена, автореферат в полной мере передает содержание диссертации. Работа в целом представляет собой серьезное научное исследование, выполненное на высоком научно-методическом уровне, направленное на решение важных и практически значимых задач. Полученные результаты обобщают и значительно расширяют существующие представления о кристаллической

структуре, электронном строении и магнитных характеристиках наночастиц на основе оксидов железа, что позволяет квалифицировать их как серьезное научное достижение. Рецензируемая диссертационная работа "Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита" полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по физике, а ее автор - **Ушаков Михаил Вячеславович** - заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Заведующий лабораторией ядерно-химического
материаловедения кафедры радиохимии химического
факультета ФГБОУ ВО "Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова",
вед. н. с., доктор физико-математических наук

-
=

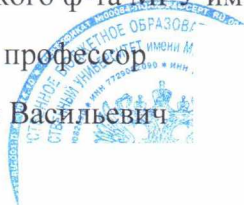
И.А. Пресняков

Дата: *2 ноября 2015*

119991 Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3, ГСП-1,
МГУ, химический факультет
Телефон: (495)9393217
E-mail: ipresniakov@radio.chem.msu.ru

Подпись Преснякова Игоря Александровича заверяю:

Декан химического ф-та МГУ им. Ломоносова
академик РАН, профессор
Лунин Валерий Васильевич



[Handwritten signature]