

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**

Диссертационная работа М.В. Ушакова посвящена исследованию структуры и магнитных свойств наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением

Актуальность работы. Наноматериалы обладают уникальными магнитными свойствами и находят широкое применение в различных областях науки, техники и медицины. Наночастицы магнетита и маггемита, используются для создания магнитных жидкостей, применяемых для решения биомедицинских задач. Наночастицы никелевых ферритов используются для создания эффективных источников питания. Таким образом, исследования свойств данных материалов представляют большой научный и практический интерес.

Спектры, полученные с помощью спектрометров с невысоким скоростным разрешением (512 каналов) не позволяют получить детальную информацию о структурно-фазовых состояниях этих наноматериалов вследствие их сложного структурного и фазового состояний.

Применение метода мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением позволяет измерять спектры с высоким качеством и аппроксимировать их с использованием новых моделей для получения более детальной информации. Исходя из вышесказанного, следует, что работа является актуальной.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 145 наименований. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 71 рисунок.

В первой главе приведен обзор литературы по применению наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита в биомедицинских исследованиях и в технике, а также дан анализ результатов их исследования методом мессбауэровской спектроскопии. Отдельное внимание было уделено проблемам и задачам, имеющимся в биомедицинских исследованиях, а именно факторам, влияющим на процессы доставки лекарственных веществ в органы, ткани и отдельные клетки. Проанализированы свойства наночастиц,

обуславливающие их применение в соответствующих биомедицинских исследованиях. Составлена таблица соответствия типа исследований, механизма использования, требований к наночастицам и роли наночастиц. Показано, что управление наночастицами при использовании их в биомедицинских исследованиях осуществляется посредством приложения магнитного поля с определенной величиной индукции, частоты и направления вектора индукции магнитного поля и описаны возможности использования методов управления. Кроме того в этой главе диссертант рассмотрел электрохимические свойства наночастиц никелевого феррита (NiFe_2O_4) для создания электродов литиевых батарей и других электротехнических устройств.

Автор очень тщательно проанализировал мессбауэровские исследования указанных наночастиц и показал, что вид и параметры мессбауэровских спектров могут зависеть от метода и условий синтеза наночастиц, их размера и распределения по размерам, от формы наночастиц, от наличия взаимодействия между наночастицами, от поверхностного слоя с отличающейся от внутреннего структурой, от взаимодействия ионов железа на поверхности наночастиц с молекулами оболочек или жидкости-носителя и т.д. Собранные данные являются полезными для многих исследователей наночастиц.

Во второй главе приведено краткое описание процесса синтеза образцов наночастиц магнетита и маггемита, разрабатываемых для создания магнитных жидкостей. Для исследования были использованы исходные наночастицы магнетита и маггемита, наночастицы маггемита, покрытые специальной оболочкой, и модельные магнитные жидкости с наночастицами частично окисленного магнетита. Кроме этого, описан процесс синтеза наночастиц никелевого феррита, разрабатываемых для технических задач. Также в этой главе представлены методы исследования указанных наночастиц.

Для исследования образцов наночастиц применены рентгеновская дифракция исследуемых образцов, сканирующая электронная микроскопия со встроенной энергодисперсионной приставкой (EDS), которая использовалась для определения химического состава образцов по спектрам характеристического рентгеновского излучения. Описаны термогравиметрические измерения и измерения магнитных свойств исходных наночастиц магнетита и наночастиц магнетита в масле копаибы и магнитных свойств наночастиц никелевых ферритов.

Тщательно описаны мессбауэровские измерения на автоматизированном прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе, созданном на базе спектрометра СМ-2201 с высоким скоростным разрешением (с пилообразной формой опорного сигнала скорости, который формируется путем квантования на 4096 шагов) и модифицированного криостата с движущимся поглотителем и переменной температурой в

диапазоне 90–300 К. Основным методом изучения наночастиц оксидов железа и никелевого феррита является мессбауэровская спектроскопия

Основные результаты исследований, проведенных М.В. Ушаковым, и их обсуждение содержатся в главах с третьей по пятую.

Исследования образцов наночастиц магнетита, маггемита и не полностью окисленного магнетита, а также никелевого феррита методами рентгеновской дифракции, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и магнитометрии позволили установить следующее:

- в образцах существуют только фазы, соответствующие магнетиту, маггемиту и никелевому ферриту;
- во всех наночастицах оксидов железа имеется дефицит кислорода, свидетельствующий о нестехиометрии исследуемых образцов;
- размеры исходных наночастиц магнетита и маггемита составляют 8 нм, а для наночастиц не полностью окисленного магнетита ($\text{Fe}_3\text{O}_4+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в магнитных жидкостях – 6,5 нм, распределения по размерам имеют характер узкого однопикового распределения, все наночастицы имеют сферическую форму; оценки размеров наночастиц никелевого феррита составляют 10–30 нм (средний размер 20 нм) для образца NA и 20–40 нм (средний размер 30 нм) для образца NB, наночастицы никелевого феррита имеют сферическую форму;
- для наночастиц магнетита в масле копаибы обнаружено увеличение величины магнитного момента насыщения и коэрцитивной силы по сравнению с исходными наночастицами магнетита; для образца наночастиц никелевого феррита NB обнаружено большее значение величины магнитного момента насыщения по сравнению с образцом NA.

Хорошую аппроксимацию спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$, измеренных на мессбауэровском спектрометре с высоким разрешением, автор получил с использованием 15-ти магнитных секстетов. Анализ спектров показал, что различия в состоянии этих частиц наиболее наглядно проявляется при температуре 295 К, чем при 90 К. Диссертант дал обоснованное объяснение этому явлению. Он предположил, что для наночастиц, диспергированных в масле копаибы, происходит взаимодействие полярных молекул, содержащихся в масле, с катионами железа на поверхности наночастиц. В результате такого взаимодействия происходит уменьшение разупорядочения спинов ионов железа, которое имеет место при 295 К из-за тепловых эффектов. При понижении температуры эти спины упорядочиваются из-за релаксационных процессов, что уменьшает вклад в это упорядочение взаимодействия полярных молекул с ионами железа поверхностного слоя

наночастиц. Поэтому при низкой температуре магнитные свойства двух образцов имеют меньшее отличие. Свой вывод диссертант подтверждает анализом магнитными измерениями. Диссертантом приведены все параметры компонент спектров для обоих видов наночастиц и сопоставлены сверхтонкие поля с изомерными сдвигами.

Исследования образцов наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволили диссертанту выявить новые компоненты в спектрах. Он показал что наилучшая аппроксимация достигнута при суперпозиции 12 магнитных секстетов и 1 парамагнитного дублета при 295 К и 11 магнитных секстетов и 1 парамагнитного дублета при 90 К. Анализ данных позволил автору выявить влияние оболочки из DMSA на межчастичное взаимодействие. Автору также удалось показать отличия взаимодействия ионов Fe на поверхности наночастиц с молекулами жидкости и оболочки.

В главе 5 исследованы образцы наночастиц никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии. Автором проведена большая работа по анализу существующих физических моделей, учитывающих наличие октаэдрических и тетраэдрических позиций для ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} в соединениях NiFe_2O_4 . Он показал, что спектры, полученные с высоким скоростным разрешением, не могут быть достоверно аппроксимированы в соответствии с известной моделью. Автором предложена новая модель аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита на основании оценки вероятности разного числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях. В результате получена модель аппроксимации мессбауэровских спектров суперпозицией 10 магнитных секстетов, из которых 5 связаны с ядрами ^{57}Fe в тетраэдрических позициях и 5 – с ядрами ^{57}Fe в октаэдрических позициях. На основе этого М.В. Ушаковым оценены зависимости магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe от числа ионов Ni^{2+} в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} в каждой из двух позиций.

Научная новизна работы состоит в следующем.

Впервые автором проведено изучение образцов наночастиц магнетита и маггемита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, которое позволило сделать вывод о том, что при анализе их структуры помимо тетраэдрических и октаэдрических позиций для ионов железа необходимо учитывать наличие в этих наночастицах поверхностного и внутренних слоев и/или нанодоменов, а также областей с различным отклонением от стехиометрии.

На примере исследования модельной магнитной жидкости (наночастиц магнетита в масле копаибы) автор показал влияние взаимодействия полярных молекул жидкости-носителя с ионами железа поверхностного слоя наночастиц на магнитные свойства

наночастиц.

Автором впервые проведено изучение образцов наночастиц никелевого феррита методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным, в результате которого была показана необходимость учета вероятности различного числа ионов никеля, находящихся в ближайшем окружении ионов железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

Автором разработана новая физическая модель аппроксимации мессбауэровских спектров наночастиц никелевого феррита на основе учета распределения ионов Ni^{2+} в локальном окружении ядер ^{57}Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

Научную новизну и значимость полученных результатов подтверждает их опубликование в рецензируемых международных журналах из перечня ВАК, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также их активное обсуждение в рамках представления данных на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного аттестованного оборудования и комплекса методов исследования, включая уникальный мессбауэровский спектрометрический комплекс, созданный на основе спектрометра СМ-2201 с высоким скоростным разрешением и малой инструментальной ошибкой по шкале скоростей, приходящейся на одну точку спектра, а также использованием различных методов исследований таких, как электронная сканирующая и трансмиссионная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, химический анализ, магнитные измерения, термогравиметрические измерения.

Личный вклад автора состоит в участии в формулировании задач исследований, в планировании их проведения, в проведении экспериментальных исследований, в написании статей по результатам исследований, вошедших в диссертационную работу. М.В. Ушакову принадлежит решающий вклад в обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Замечания.

По тексту диссертационной работы можно сделать несколько замечаний, касающихся оформления текста и предлагаемых моделей.

В тексте имеются некоторые стилистические неточности, опечатки и присутствуют некоторые погрешности оформления.

Автором не установлено, с чем связано наличие парамагнитных дублетов в мессбауэровских спектрах наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$: с присутствием наночастиц меньшего размера в суперпарамагнитном состоянии или с наличием аморфного слоя в магнитных

наночастицах.

Было бы полезно провести измерение мессбауэровских спектров магнетита и маггемита при более низких температурах, чем 21 К, а так же с приложением внешнего магнитного поля для более полной идентификации наночастиц.

В работе нет объяснения причин, почему мессбауэровские спектры наночастиц магнетита, измеренные с низким скоростным разрешением при 295 и 21 К, автору удалось аппроксимировать с использованием существенно большего числа магнитных секстетов, чем в известных работах по исследованию аналогичных наночастиц на спектрометрах с таким же низким скоростным разрешением.

Несмотря на указанные замечания, диссертационная работа М.В. Ушакова заслуживает общей высокой оценки.

В целом, диссертация М.В. Ушакова представляет собой законченное научное исследование, посвященное решению актуальных проблем физики конденсированного состояния. Текст написан хорошим научным языком. Работа имеет высокую научную и практическую значимость. Полученные результаты позволяют достоверно определять характеристики новых функциональных наноматериалов. Они могут быть использованы в программах учебных курсов, связанных со структурными исследованиями наноматериалов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 Положения ВАК РФ о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям по физике, а ее автор, УШАКОВ Михаил Вячеславович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент – профессор кафедры прикладной ядерной физики ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», доктор физико-математических наук, профессор Филиппов Валентин Петрович

2 ноября 2015 г.

E-Mail: VPFilippov@merphi.ru Адрес: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, НИЯУ МИФИ

