

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Баскакова Арсения Олеговича** на тему
«**Структурные, магнитные и электронные свойства нанокompозитов
типа «ядро-оболочка» на основе оксидов и карбидов железа**»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – физика
конденсированного состояния

В последнее десятилетие наблюдается резкое увеличение интереса исследователей к изучению магнитных наночастиц типа «ядро-оболочка». Целенаправленная вариация физико-химических свойств таких нанокompозитов путем подбора различных сочетаний материалов а также размеров и структуры ядра и оболочки во многом определяет возможность их широкого применения в биомедицине, фармакологии и химии (от адресной доставки лекарств, гипотермического лечения, магнито-резонансной томографии, тканевой инженерии, биоанализа до химического катализа).

Диссертационная работа Баскакова А.О. посвящена исследованию свойств магнитных нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе оксидов и карбидов железа. В качестве объектов исследования выбраны нанокompозиты трех видов: магнетит с золотой оболочкой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$; оксиды железа с углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ и карбиды железа с углеродной оболочкой $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$. Особенности магнитных и электрофизических свойств оксидов и карбидов железа в качестве ядер магнитных нанокompозитов привлекательны для практических применений, а золотое и углеродное покрытия ядер заметно улучшают их химическую стабильность, предотвращают агрегацию и биodeградацию, обеспечивают биосовместимость и нетоксичность.

Целью диссертационной работы, сформулированной Баскаковым А.О., являлось исследование магнитных, электронных и структурных свойств, а также изучение механизмов формирования выбранных нанокompозитов.

Выбор объектов и сформулированная цель исследования, несомненно, в полной мере определяет **актуальность** темы диссертационной работы Баскакова А.О.

Диссертация, построенная традиционным образом, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертационной работы и списка цитируемой литературы, состоящего из 135 ссылок. Диссертационная работа написана на 135 страницах и включает в себя 41 рисунок и 4 таблицы.

Во **введении**, автор обсуждает предмет диссертации и обосновывает её актуальность, формулирует цель и задачи работы, научную новизну и практическую значимость, защищаемые положения, приводит информацию о личном вкладе и описывает структуру диссертации.

Первая глава диссертации посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертации. В этой главе обсуждаются и анализируются способы получения, особенности структуры и физико-химических свойств, а также методы изучения нанокompозитов типа «ядро-оболочка». Особое внимание уделено нанокompозитам с ядрами на основе различных оксидов и карбидов железа, покрытых золотом или углеродом, а также применению мессбауэровской спектроскопии для их исследования. В конце главы на основе проведенного анализа литературных данных делаются выводы, которые позволили автору определиться с объектами и целью диссертационного исследования.

Во **второй главе** перечислены методы и соответствующая им аппаратура для предварительной характеристики исследованных образцов, а также описаны основные методы, использованные автором при исследовании магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц и нанокompозитов – мессбауэровская и рамановская спектроскопии.

Отмечу комплексный подход диссертанта к исследованию свойств магнитных нанокompозитов. Баскаков А.О. кроме основных использованных им методов исследования привлек данные широкого спектра методик, прекрасно дополняющих друг друга. Это порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и просвечивающая (в том числе высокого разрешения) электронная микроскопия, электронная дифракция, спектроскопия оптического поглощения света и магнитные измерения.

Третья глава диссертации посвящена исследованию свойств наночастиц магнетита, непокрытых (Fe_3O_4) и покрытых золотой оболочкой ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$). В этой главе описывается новый двухстадийный метод синтеза исследованного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$, дается сравнительный анализ структурных свойств наночастиц (пп. 3.1, 3.3 и 3.6), формы и размера частиц и оболочки (п. 3.2), оптических свойств (п. 3.4), а также сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe (п. 3.5) в наночастицах. В конце главы (п. 3.7) диссертантом формулируются основные результаты, полученные в главе 3.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования структурных и магнитных превращений в нанокompозитах $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$, полученных методом одностадийного термического пиролиза. В работе прослеживается эволюция фазового состава, структурных (пп. 4.1, 4.2, 4.3) и магнитных (п. 4.5) свойств, формы и размеров ядра и оболочки (4.2), а также

сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe (п. 4.4) в нанокompозитах, с увеличением температуры синтеза. Основные выводы по результатам исследования нанокompозитов $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ формулируются в конце главы (п. 4.6).

Пятая глава диссертации посвящена исследованию механизма преобразования ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в нанокompозиты $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ в условиях высоких давления и температуры. В главе кратко описываются основные этапы получения продуктов преобразования ферроцена при давлении 8 ГПа и нагреве до температуры, которая варьировалась от 600 до 1600°C. Приводятся результаты исследования изменений фазового состава, структурных свойств (пп. 5.1, 5.2, 5.4), формы и размера частиц, ядра и оболочки (п. 5.3) нанокompозитов, а также сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe (п. 5.4) в продуктах преобразования, с увеличением температуры обработки. В п. 5.6 с помощью методов мессбауэровской спектроскопии устанавливается катионное распределение атомов железа по кристаллографическим позициям гексагонального карбида Fe_7C_3 . В конце главы (п. 5.6) диссертантом формулируются выводы по результатам исследования продуктов преобразования ферроцена.

Диссертация завершается разделом **заключение**, в котором сформулированы основные результаты работы, вытекающие из анализа полученных данных и данных предварительной характеристики.

Среди наиболее значимых, на мой взгляд, результатов, полученных в работе, можно отметить следующие.

1. Обнаружено увеличение сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в окта- и тетра-позициях атомов железа в приповерхностных слоях наночастиц магнетита в результате покрытия их золотой оболочкой в процессе двухстадийного синтеза нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$.

2. Установлено, что при повышении температуры термического пиролиза при одностадийном синтезе нанокompозита $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ в ядре нанокompозита Fe_xO_y под действием аморфного углерода покрытия происходит восстановление оксида железа от магнетита Fe_3O_4 к вюстити Fe_{1-x}O .

3. Обнаружен и исследован новый механизм преобразования ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в нанокompозиты типа «ядро-оболочка» на основе частиц карбидов железа в углеродной оболочке $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ в условиях высокого давления (8 ГПа) и температуры (600 – 1600°C). Исследованы структурные и фазовые изменения продуктов преобразования ферроцена с ростом температуры обработки, этапы образования и модификации частиц нанокompозита. Показано, что выбор режима температурной обработки

ферроцена под давлением позволяет целенаправленно менять фазовый состав (меняя соотношение трех фаз – аморфного карбида с высоким содержанием углерода $Fe_{1-x}C_x$, гексагонального карбида $h-Fe_7C_3$ и цементита Fe_3C) и размер частиц карбидов железа, покрытых углеродом.

Вышеуказанные результаты обладают высокой степенью новизны и представляют большую научную и практическую значимость. В работе получены результаты, достоверность которых не вызывает сомнений, поскольку они получены на современном научном оборудовании, а обработка и анализ данных проводены с использованием современных программных средств.

Основные утверждения и выводы диссертации достаточно аргументированы. Тем не менее, как и любая большая работа, диссертация Арсения Олеговича Баскакова не лишена недостатков. В качестве замечаний можно отметить следующие.

1. В диссертации приводятся относительные содержания фаз (как пишет диссертант, фракций), полученные с помощью методов месбауэровской спектроскопии. При этом, однако, не указывается в каких единицах измерения приводятся эти данные. Если, как это можно догадаться, речь идет об атомных единицах железа, содержащегося в этих фазах, то необходимо отметить в рамках каких предположений получены эти относительные содержания.

2. В тексте диссертации нет объяснений или интерпретации наличия более двух вкладов в распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в тетра- и октаэдрических позициях атомов железа в структуре Fe_3O_4 , представленных на рис. 3.8.

3. При описании синтеза нанокмполитов $Fe_xC_y@C$ не указаны скорость (или характерное время) выхода на заданную «температуру обработки», а также метод и скорость закалки до комнатной температуры. Эта информация важна, поскольку температурная обработка – процесс интегральный во времени, при этом время изотермической выдержки всего 20 секунд при заданной температуре, которая была достаточно большой – от 600 до 1600°C.

4. При анализе месбауэровских данных продуктов преобразования ферроцена при высоких давлениях и температурах (п. 5.4) нет интерпретации введенных при обработке парциальных спектров: второго квадрупольного дублета в случае нагрева до 800, 900 и 1000°C (Рис. 5.5) и очень широкого парциального спектра в случае нагрева до 1600°C (Рис. 5.6).

5. При определении относительных заселенностей кристаллографических позиций атомов железа в структуре гексагонального

карбида Fe_7C_3 методами мессбауэровской спектроскопии (п. 5.5) не указано в рамках каких предположений это было сделано, и нет интерпретации существенного расхождения полученных данных с кратностью этих позиций.

6. В п. 5.4 диссертации, к сожалению, нет обсуждения довольно неожиданного результата, связанного с необычно большим значением (> 480 кЭ при 5 и 10 К; рис. 5.6 и 5.9) сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в аморфном карбиде железа $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ с высоким содержанием углерода, который при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии. При этом максимальные значения поля на ядрах ^{57}Fe в кристаллографических позициях железа в карбидах Fe_3C и Fe_7C_3 при 12 К равны всего 258 и 303 кЭ соответственно (см. [45] в списке литературы). По-видимому, требуются дополнительные температурные исследования этого карбида с целью получения температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля и подтверждения кристаллохимической идентификации спектров.

Замечания к рисункам и таблицам:

На рис. 3.8 и 5.7b не указана оценка ошибок восстановленных распределений вероятностей сверхтонких магнитных полей, что совершенно необходимо для их правильной интерпретации и последующей обработки. Не описана методика обработки восстановленных распределений, хотя на рисунках представлены результаты такой обработки.

В трех из четырех приведенных в диссертации таблицах (табл. 4.1, 5.1 и 5.2) нет оценок ошибок сверхтонких параметров спектров. При этом приведено одинаковое число значащих цифр для однотипных параметров парциальных спектров с существенно разной интенсивностью, а, следовательно, полученных с заметно разной погрешностью.

Есть также замечания по структуре диссертации:

- Слишком мелкое деление текста диссертации на пункты: в диссертации 16 пунктов (пп. 1.1.1 и 1.1.2; 1.1.3в, 1.2.1, 1.2.3 и 1.2.4; 1.3.2, 1.3.4, 1.3.5 и 1.3.6; 2.1, 2.2 и 2.3; 3.3, 3.4 и 3.6) объемом примерно в одну страницу и меньше, включая рисунок. Например, в пп. 1.1.3в и 1.3.4 содержится всего 3 предложения, а в пп. 2.3 и 2.4.1а – 4 предложения. Многие из этих пунктов можно было или расширить, или логически объединить.

- Методы синтеза нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$, $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{C}$ и $\text{Fe}_x\text{C}_y@ \text{C}$ описаны не в методической Главе 2. Экспериментальная часть, а в Главах 3, 4 и 5, где приводятся результаты оригинальных исследований. При этом не указано кем и где был выполнен синтез исследованных образцов и не сделано ссылок на соответствующие работы.

- Названия пунктов 2.1, 2.2 и 2.3 не соответствует их содержанию: обещанной «предварительной характеристики» в этих пунктах нет, а есть перечисление и неполное описание использованных при этом приборов и методов. Результаты «предварительной характеристики» приводятся в Главах 3, 4 и 5 (пп. 3.1 –3.4, 4.1 –4.3 и 5.1 –5.3), где излагаются результаты оригинальных исследований, без информации о том, кем и где проводилась эта характеристика, экспериментальные данные которой использованы в диссертационной работе.

Замечания к ссылкам на литературу и списку литературы:

В обзоре литературы нередко встречаются утверждения и приводятся данные без ссылок на работы, откуда эти утверждения и данные были взяты (см., например, текст пп. 1.2.1, 1.2.2, 1.2.3 и 1.2.5 или пп. 1.3, 2.4.1 и 2.4.2).

В списке литературы одна работа появляется трижды ([45,73,86]) и четыре работы – дважды ([5,13], [19,76], [47,51], [84,132]).

При ознакомлении с текстом диссертационной работы испытываются трудности, связанные с использованием диссертантом неудачной терминологии и неудачных выражений, например:

- обработка спектров нередко называется «обсчетом» или «подгонкой»;

- распределение вероятностей называется «вероятностью распределения», «функцией вероятности распределения», «функцией распределения» и «распределенными значениями»;

- кристаллографическая позиция атомов называется «узлом», «локальным узлом», «структурным участком», «положением» и «локальным кристаллическим участком структуры»;

- «уширение температуры перехода Вервея», «переход Вервея уширяется», «аномалия перехода Вервея»;

- «мессбауэровская составляющая ферроценовой фазы»;

- «рамановское излучение лазера».

В диссертации встречаются неаккуратные и, как результат, непонятные или неверные суждения, например:

- «... эффект отдачи ядер передавался как фонон на решетку, ...»;

- «... атомы нерасщепленного источника и поглотителя находятся в разных локальных средах, ...»;

- «... межатомные расстояния плоскости (311) в магнетите и плоскости (111) в золоте.»;

- «Ионы ... парамагнитны ... из-за суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов.».

Сделанные замечания, однако, не затрагивают существо полученных в диссертации результатов и не могут повлиять на положительную в целом оценку проделанной работы, на теоретическую и практическую значимость полученных результатов, их научную новизну. Основные выводы, представленные в работе, не вызывают сомнений.

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах. Результаты представлены на 6 международных и всероссийских конференциях в виде устных и стендовых докладов. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа А.О. Баскакова представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Баскаков Арсений Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, профессор, профессор по кафедре общей физики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Русаков Вячеслав Серафимович

05.09.2019



Русаков В.С.

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, дом 1, строение 2, Физический Факультет

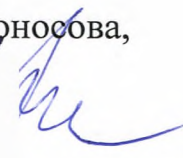
Тел.: +7 (495) 939-50-70

E-mail: rusakov@phys.msu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись профессора В.С. Русакова заверяю

Декан физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
профессор



Сысоев Н.Н.