

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию Фадеева Максима Сергеевича
на тему: «Мёссбауэровские исследования железосодержащих нанотрубок и наночастиц», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния»

Исследования свойств магнитных наноматериалов привлекает значительное внимание в связи с их возможным широким применением в перспективных устройствах обработки и хранения информации, магнитооптики, спинтроники, сенсорах, а также в медико-биологических технологиях, в том числе для противоопухолевой терапии. Причиной этого являются уникальные физико-химические свойства, обусловленные размерными и поверхностными эффектами, характерными для наноструктур. Различные способы синтеза позволяют получать наночастицы, нанодиски, нанотрубки, нанопроволоки, нанопояса и нанопленки. Большое внимание уделяется оксидным наноструктурам на основе железа и других переходных $3d$ металлов, которые при своей хорошо известной технологичности характеризуются широким набором магнитных и проводящих свойств.

Цель диссертационной работы Фадеева М.А., состоящая в комплексном исследовании железосодержащих нанотрубок и наночастиц методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, имеет важное научное и практическое значение, ее научная новизна не вызывает сомнений.

Для достижения цели работы соискателем был решён ряд задач, в том числе:

– для железных (Fe), железо-кобальтовых (Fe-Co) и железо-никелевых (Fe-Ni) нанотрубок, синтезированных электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах изучить влияние условий электрохимического осаждения на структуру и сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в Fe, Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках;

– для железосодержащих наночастиц (Fe_3O_4 ; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$; Fe_3O_4 , покрытых карбораном; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Fe-Ni / Fe-Ni-O), полученных методом химического соосаждения создать и использовать модель обработки мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа при наличии быстрого электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами Fe в структуре магнетита с учетом суперпарамагнитной релаксации;

– определить морфологию и фазовый состав наночастиц состоящих из смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и степень нестехиометрии магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, а также размеры областей структурного и магнитного упорядочений;

– установить последовательность фазовых превращений и изменение морфологии Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ и Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц с увеличением температуры отжига;

– исследовать трансформацию Fe_3O_4 наночастиц в процессе модификации ее поверхности и последующей иммобилизации карборана;

– изучить влияние дозы электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на кристаллическую и магнитную структуру.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 303 наименований, списка публикаций автора по теме диссертационной работы. Объем диссертации – 199 страниц, включая 119 рисунков и 8 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации. Автором подробно описаны существующие экспериментальные и теоретические данные. Приведены диаграммы состояния бинарных твёрдых растворов Fe-Co и Fe-Ni и оксидов железа. Описаны кристаллические структуры и магнитные свойства этих соединений. Дан анализ состояния мессбауэровских исследований для массивных образцов и наноматериалов данных соединений.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых образцов и методов исследования. Автором изложены методики матричного синтеза нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах, состоящего из двух основных этапов – изготовления шаблонных матриц из пленок полиэтилентерефталата и электрохимического осаждения компонент, а также синтеза методом химического соосаждения и методик последующих модификаций исследованных наночастиц оксидов железа.

Подробно изложено описание метода мёссбауэровской спектроскопии, в том числе описание сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра. Приведено описание мессбауэровского спектрометра и методик приготовления экспериментальных образцов. Изложены примененные методы обработки и анализа мёссбауэровских спектров. В конце описаны дополнительные методы и оборудование, также использованные для анализа исследуемых образцов, – порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и просвечивающая (ТЕМ) электронные микроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследований мессбауэровских исследований железных, железо-кобальтовых и железо-никелевых нанотрубок.

Раздел 3.1 посвящен изучению влияния напряжения электрохимического осаждения на свойства (морфологию, структуру и сверхтонкие взаимодействия) металлических нанотрубок при их темплатном синтезе на примере нанотрубок железа. Показано, что увеличение напряжения электрохимического осаждения при синтезе Fe нанотрубок приводит к уменьшению железосодержащих парамагнитных примесей, уменьшению толщины стенок нанотрубок и совершенствованию кристаллической и магнитной структуры основной фазы α -Fe.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($0 \leq x \leq 90$) нанотрубок. Дополнительными методами исследования определены кристаллическая структура (ОЦК), элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок (длина 12 мкм, диаметр 110 ± 5 нм и толщина стенки 17 ± 2 нм). Подробно описана обработка мессбауэровских

спектров $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок методами восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe и модельной расшифровки в предположении случайного распределения атомов Fe и Co по позициям структуры и линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(m)$ и сдвига $\delta(m)$ от числа m атомов Co в ближайшем окружении атома Fe. Были получены концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ нанотрубок. Исследована наблюдаемая в мессбауэровских спектрах спонтанная намагниченность – магнитная текстура вдоль оси нанотрубок. Сделана количественная оценка влияния на величину сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe и сдвига мессбауэровского спектра замещения атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома Fe.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок. Дополнительными методами исследования определены кристаллическая структура (ОЦК при $0 \leq x \leq 40$ и ГЦК при $50 \leq x \leq 90$), элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок (длина 12 мкм, внешний диаметр 400 ± 10 нм, толщина стенки 120 ± 5 нм). Подробно описана обработка мессбауэровских спектров $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок методами восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe и модельной расшифровки в предположении случайного распределения атомов Fe и Ni по позициям структуры и линейной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(m)$ и сдвига $\delta(m)$ от числа m атомов Co в ближайшем окружении атома Fe. Были получены концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ нанотрубок. Исследована наблюдаемая в мессбауэровских спектрах спонтанная намагниченность – магнитная текстура вдоль оси нанотрубок. Сделана количественная оценка влияния на величину сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe и сдвига мессбауэровского спектра замещения атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe.

В разделе 3.4 сформулированы краткие итоги третьей главы.

В четвёртой главе представлены результаты исследований методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгенодифракционных измерений, а также электронной микроскопии, термического отжига Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц, иммобилизации карборана на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , электронного облучения наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и термического отжига Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц.

В разделе 4.1 представлены результаты исследования исходных и отожженных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$. Показано, что исследованные $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастицы имеют структуру типа "ядро-оболочка" («core-shell»), где ядро состоит из оксида железа, а ее оболочка – из золота толщиной 2–5 нм. Описано влияние термического отжига при различных температурах (от 100 до 800°C) на размер и процесс агломерации наночастиц, покрытых и не покрытых золотой оболочкой. Установлено, что при увеличении температуры отжига наблюдается фазовое превращение магнетита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при этом происходит увеличение областей структурного упорядочения.

Автором предложена и реализована с помощью программы SpectrRelax модель расшифровки мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа в виде смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при наличии быстрого электронного обмена между соседними двух- и трехвалентными атомами Fe в октаэдрической позиции структуры магнетита с учетом многоуровневой суперпарамагнитной релаксации для атомов Fe в различных структурных и зарядовых состояниях, что позволило определить молярную концентрацию маггемита в смеси оксидов, степень нестехиометрии магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размер области магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах. Показано, что наночастицы на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Au}$ имеют перспективу применения в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

В разделе 4.2 представлены результаты исследования последовательной модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 двумя методами: (А) тетраэтоксисиланом и (3-глицидилпропил) триметоксисиланом (наночастицы

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}$), (Б) тетраэтоксисиланом, 3-(триметоксисилил) пропил метакрилатом и глицидилметакрилатом (наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}$) с последующим присоединением к модифицированным наночастицам изопропил-о-карборана (наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{GPTMS}/\text{Carborane}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{TMSPM}/\text{GMA}/\text{Carborane}$). Дополнительными методами исследования установлено, что наночастицы имеют сферическую форму, а их средний размер увеличивается в процессе двух- и трехэтапной модификации поверхности и иммобилизации карбораном. При этом средние размеры областей структурного упорядочения остаются практически постоянными.

Обработка мессбауэровских спектров наночастиц осуществлялась с помощью модели, описанной в разделе 4.1. Результаты модельной обработки хорошо согласуются с данными электронной микроскопии и рентгенодифракционных измерений. Установлено, что для всех исследованных оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при комнатной температуре наблюдается медленная суперпарамагнитная релаксация.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования влияния облучения пучком электронов с энергией 5 МэВ и дозами 50 – 250 кГр на свойства наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что увеличение дозы облучения приводит к слипанию и увеличению размеров наночастиц и одновременному уменьшению плотности кислородных вакансий, упорядочению кристаллической структуры.

Обработка мессбауэровских спектров наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подвергнутых электронному облучению, осуществлялась с использованием зеемановского секстета и распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля, соответствующих локально однородным и локально неоднородным областям наночастиц. Установлено, что при увеличении дозы электронного облучения относительная доля локально неоднородных областей наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается, а локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру.

В разделе 4.4 представлены результаты исследования влияния термического отжига на свойства наночастиц на основе Fe-Ni и Fe-Ni-O. Измерениями методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что средний размер Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц с увеличением температуры отжига монотонно возрастает с ~18 нм до ~75 нм, что обусловлено слипанием и последующим укрупнением наночастиц. При этом частицы сохраняют сферическую форму.

Методами мессбауэровской спектроскопии, с привлечением данных рентгенодифракционных измерений, установлено, что синтезированные Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы состоят из магнитоупорядоченных комплексного оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели с большим количеством дефектных областей и искажениями кристаллической структуры и Fe-Ni сплавов с ГЦК и ОЦК решетками, а также из нанообластей оксида Fe-Ni-O и Fe-Ni сплава, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Показано, что с повышением температуры отжига происходит окисление Fe-Ni сплава и формирование Fe-Ni-O шпинели, увеличивается ее степень кристалличности и атомного упорядочения. Установлено, что при температурах отжига выше 600°C фаза Fe-Ni-O шпинели становится полностью сформированной.

В разделе 4.5 сформулированы краткие итоги четвертой главы.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

К основным результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1 – показано, что замещение атома Fe на атом Co или Ni в ближайшем окружении атома Fe в Fe-Co и Fe-Ni нанотрубках с ОЦК структурой приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , а в Fe-Ni нанотрубках с ГЦК структурой – к уменьшению;

2 – установлены два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в Fe-Co наночастицах с изменением концентрации атомов Co, обусловленные замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe и

изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения;

3 – предложена и с помощью программы SpectrRelax реализована модель для обработки и анализа мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа, которая при наличии быстрого электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами Fe в структуре магнетита учитывает суперпарамагнитную релаксацию магнитного момента наночастиц. Модель позволила определить молярную концентрацию маггемита и магнетита, степень нестехиометрии магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размеры областей магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ и Fe_3O_4 , покрытых карбораном.

4 – в результате впервые проведенных исследований электронного облучения наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ установлено, что при увеличении дозы облучения доля локально неоднородных областей уменьшается, а локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия;

5 – для Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастиц, подвергнутых термическому отжигу, установлена последовательность фазовых превращений в наночастицах и трансформация-фаз в процессе отжига.

В работе получен массив новых и важных результатов, достоверность которых не вызывает сомнений, поскольку они получены на современном экспериментальном оборудовании экспериментальными методами удачно взаимодополняющими друг друга, обработка и анализ экспериментальных данных проводились с использованием современного программного обеспечения. Данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с данными, полученными дополняющими методами исследования.

Все изложенные в диссертационной работе научные результаты исследования нанотрубок и наночастиц получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор лично анализировал и обрабатывал

полученные экспериментальные данные, принимал непосредственное участие в их обсуждении, готовил материалы для научных докладов и статей, опубликованных по результатам исследований.

Основные научные положения и результаты диссертации изложены в 13 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, SCOPUS, RSCI, 2 статьях в сборниках трудов международных научных конференций и в 7 тезисах докладов на международных и национальных научных конференциях.

В качестве замечаний можно отметить следующие.

1. В приведённом в разделе 2.1.2 описании метода электрохимического осаждения, к сожалению, не указано в результате чего удалось получить полые нанотрубки вместо сплошных нанопроволок. Не совсем понятной в этой связи представляется фраза «поры в матрице остаются открытыми, что позволило получить наноструктуры в форме нанотрубок» (стр. 30).

2. Приведённые в разделе 3.1 изображения сканирующей электронной микроскопии нанотрубок после удаления полимерной матрицы хорошо согласуются с оценкой толщины стенок и внутреннего диаметра нанотрубок, сделанной методом газопроницаемости (Фика). Однако было бы наглядно и информативно дополнить эти результаты данными просвечивающей электронной микроскопии, которые, кроме того, позволили бы оценить равномерность формирования стенок и внутренней полости предположительно постоянного вдоль оси трубок диаметра при различных потенциалах осаждения. Это важно, поскольку процесс электроосаждения в трековой поре по мере её заполнения идёт с различной скоростью, что хорошо видно по зависимости $I(t)$ хроноамперграммы на рисунке 9.

3. К сожалению для хроноамперграммы на рисунке 9 не указано значение потенциала осаждения, и не представлены зависимости $I(t)$ для всех значений использованных потенциалов.

4. В разделе 3.1 на основе данных рентгенодифракционных измерений сделано предположение об упорядочении и уплотнении структуры нанотрубок (уменьшении областей атомного беспорядка) при повышении потенциала

осаждения, т.е. увеличении скорости синтеза. Локальное разупорядочение автор связывает с вхождением кислорода в материал нанотрубок, в количестве, зависящем от величины потенциала осаждения. При этом утверждается, что при потенциале в 2 В скорость роста и количество кислорода, вошедшего в материал нанотрубок, резко возрастают. Однако зависимость толщины стенок нанотрубок от величины потенциала осаждения (рис. 18), динамика формы рентгеновских спектров (рис. 19) и результаты их обработки (рис. 20) не демонстрируют резких изменений. Кроме того, на изображениях нанотрубок, синтезированных при различных потенциалах осаждения (рис. 17), для значения потенциала 2 В заметны пустоты в стенках трубок.

С учётом вышесказанного однозначное утверждение об упорядочении и уплотнении структуры нанотрубок с ростом величины потенциала осаждения представляется не совсем корректным. Скорее можно было бы говорить о некотором оптимальном интервале значений потенциала, при которых нанотрубки получаются более однородными и, возможно, более структурно совершенными.

5. Для анализа экспериментальных мессбауэровских спектров образцов нанотрубок Fe-Co (рис. 35-37) и Fe-Ni (рис. 58-60) в многокомпонентной модели учитывалась суперпозиция модельных магнитных секстетов, соответствующих различному локальному окружению ионов железа, а для железных нанотрубок использовался один модельный секстет (рис. 21). Хорошо видно, что для образцов нанотрубок Fe-Ni форма спектра и взаимное соотношение интенсивностей линий отличается от образцов нанотрубок с другим составом. Кроме того, взаимное соотношение интенсивностей линий указывает на существование спонтанной намагниченности вдоль оси нанотрубок различной для железо-кобальтовых и железо-никелевых образцов и почти не проявляющейся для железных образцов, что довольно необычно для сходных условий синтеза.

С учётом вышесказанного было бы интересным использование для аппроксимации экспериментальных мессбауэровских спектров модели, учитывающей распределение направлений моментов магнитных доменов

внутри цилиндрической стенки нанотрубок. Дополнительную информацию о размерах магнитных доменов могли бы дать магнитометрические измерения.

6. В главе 4 в разделе 4.1 на рисунке 71 и 72 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии образцов наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ покрытых золотом до проведения термического отжига. Результаты термообработки, в частности, обсуждаются в предположении уменьшения искажений и деформаций структуры наночастиц. При этом сравнительных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, к сожалению, не представлено, хотя такое сравнение было бы наглядно и информативно. Аналогичное замечание можно высказать и для исследования термического отжига наночастиц $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$, которое представлено в разделе 4.4.

7. Технически диссертация хорошо оформлена, написана грамотно и аккуратно. Однако в тексте диссертации имеются некоторые терминологические неточности и опечатки. Например, на страницах 38 и 39 есть повторение двух абзацев, а в главе 4 не очень удачно выбрано обозначение замещения γ в формуле соединения $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ одновременно с обозначением маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Указанные замечания не являются принципиальными, не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы, не влияют на научную новизну и практическую значимость полученных результатов. Основные выводы, представленные в работе, не вызывают сомнений. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно

требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Фадеев Максим Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник сектора мессбауэровской спектроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН НИЦ «Курчатовский институт», кандидат физико-математических наук

Фролов Кирилл Владимирович

31 марта 2023 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Адрес места работы: 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 59
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН НИЦ «Курчатовский институт»

Контактные данные:

тел.: +7(495) 330-8329,

; e-mail: green@crys.ras.ru

Согласен на обработку персональных данных.

К.В. Фролов

Подпись сотрудника ФНИЦ «Кр
Учёный секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фо
к.ф.-м.н.

Фролова удостоверяю:

Н.А. Архарова

31 марта 2023 г.