

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Фадеева Максима Сергеевича посвящена исследованию железосодержащих нанотрубок и наночастиц методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Объектами исследования являлись: Fe, Fe-Co и Fe-Ni нанотрубки, синтезированные в полимерных ионно-трековых мембранах, Fe₃O₄ и Fe₃O₄@Au наночастицы, подвергнутые термическому отжигу, Fe₃O₄ наночастицы с модификацией поверхности и последующей иммобилизацией карборана, α-Fe₂O₃ наночастицы, облученные электронами, Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы, подвергнутые термическому отжигу.

Актуальность работы Фадеева М.С. обусловлена рядом причин, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Во-первых, железосодержащие наноструктуры обладают огромными потенциальными возможностями их использования в биомедицине, энергетике, катализе и т.д. Во-вторых, многие свойства наноструктур зависят от их варьируемых геометрических параметров: длины, внутреннего и внешнего диаметра нанотрубок и размеров наночастиц. Кроме того, в диссертационной работе решена актуальная методическая задача определения методом мессбауэровской спектроскопии степени окисления железа в наночастицах нестехиометрического магнетита Fe_{3-γ}O₄, поскольку от этого зависят физико-химические свойства, определяющие возможности их применения.

Диссертационная работа Фадеева М.С. состоит из введения, четырех глав и заключения с основными результатами и выводами, списка цитируемой литературы из 303 наименований и отдельного списка

публикаций автора по теме диссертационной работы, содержащего 22 наименования. Диссертация изложена на 198 страницах, содержит 119 рисунков и 8 таблиц.

Во **введении** автор представляет общую характеристику работы: обосновывает ее актуальность, приводит список объектов исследования, формулирует цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, ее научную новизну, научную и практическую значимость, обосновывает достоверность полученных результатов. Во введении содержится также информация о публикациях автора, апробации результатов, описывается его личный вклад, приводится структура и объем диссертации.

Первая глава посвящена изложению известных литературных данных об особенностях кристаллической и магнитной структур, а также результатах мессбауэровских исследований массивных образцов и Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок, а также массивных образцов и наночастиц оксидов железа: Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Вторая глава посвящена описанию синтеза исследованных образцов и методике эксперимента. В **разделе 2.1** изложены методика и условия проведения темплатного синтеза нанотрубок в полимерных ионно-трековых мембранах. **Раздел 2.2** содержит описание условий синтеза наночастиц методом химического соосаждения и методик последующих модификаций исследованных наночастиц. В **разделе 2.3** автором изложено описание мессбауэровского спектрометра, методики приготовления образцов, а также методов обработки и анализа мессбауэровских спектров. В последнем **разделе 2.4** описаны дополнительные методы исследования – порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии.

В **третьей главе** представлены результаты мессбауэровских исследований железных, железо-кобальтовых и железо-никелевых нанотрубок с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии (XRD), сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронных микроскопий.

Раздел 3.1 посвящен изучению влияния напряжения электрохимического осаждения на получаемые свойства металлических нанотрубок при их темплатном синтезе на примере нанотрубок железа.

В **разделе 3.2** представлены результаты исследования железокобальтовых нанотрубок переменного состава $Fe_{100-x}Co_x$ ($0 \leq x \leq 0.9$). Дополнительными методами исследования определены кристаллическая структура, элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок. В результате обработки мессбауэровских спектров Fe-Co нанотрубок, проведенной методами восстановления распределения сверхтонких параметров и модельной расшифровки, автором были получены и проанализированы концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров. Установлено, что замещение атома Fe на атом Co в ближайшем окружении атома Fe приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe и выявлено два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра с изменением концентрации атомов Co.

Результаты исследования железо-никелевых нанотрубок переменного состава $Fe_{100-x}Ni_x$ ($0 \leq x \leq 0.9$) представлены в **разделе 3.3**. Определены кристаллическая структура, элементный состав, а также геометрические размеры нанотрубок. Автором получены концентрационные зависимости сверхтонких параметров мессбауэровского спектра Fe-Ni нанотрубок и установлен характер изменения сверхтонкого магнитного поля при замещении атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома Fe в концентрационных областях нанотрубок с различной (объемно- и гранецентрированной кубической) кристаллической структурой.

В конце третьей главы, в **разделе 3.4**, диссертантом формулируются краткие итоги.

В **четвертой главе** диссертации приводятся результаты исследований методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей

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 $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$ наночастиц.

В разделе 4.1 установлена последовательность фазовых превращений и изменение морфологии покрытых ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$) и не покрытых (Fe_3O_4) золотом наночастиц оксидов железа с увеличением температуры отжига. Показано, что исследованные $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастицы имеют структуру типа "ядро-оболочка". Используемая автором модель расшифровки мессбауэровских спектров позволила определить молярную концентрацию маггемита в смеси оксидов, степень нестехиометрии магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размер области магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах оксидов железа в зависимости от температуры отжига.

Раздел 4.2 посвящен исследованию последовательной модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 двумя методами покрытия с последующим присоединением к поверхности (иммобилизации) карборана. На всех этапах модификации поверхности и иммобилизации карборана определена морфология наночастиц, средние размеры областей структурного и магнитного упорядочений, а также молярная доля маггемита в смеси магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и степень нестехиометрии γ в нестехиометрическом магнетите $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$.

Результаты впервые проведенных исследований влияния облучения пучком электронов с энергией 5 МэВ и дозами 50 – 250 кГр на свойства наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представлены автором в разделе 4.3. Показано, что увеличение дозы облучения с 50 до 150 кГр приводит к слипанию и незначительному увеличению размеров практически сферических наночастиц, а при дозах облучения выше 150 кГр наблюдается их объединение с изменением формы и увеличением размеров. С помощью методов мессбауэровской спектроскопии установлено, что увеличение дозы

электронного облучения относительная доля локально неоднородных областей наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается. При этом локально однородные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

В разделе 4.4 представлены результаты впервые проведенных исследований влияния термического отжига на свойства наночастиц на основе сплавов Fe-Ni и оксидов Fe-Ni-O. Методами мессбауэровской спектроскопии, с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии, установлено, что синтезированные Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицы состоят из магнитоупорядоченных комплексного оксида Fe-Ni-O со структурой шпинели и Fe-Ni сплавов с ГЦК и ОЦК решетками, а также из нанобластей оксида Fe-Ni-O и Fe-Ni сплава, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Определена последовательность фазовых превращений в Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицах и трансформация фаз в процессе термического отжига.

В конце четвертой главы, в разделе 4.5, диссертантом формулируются краткие итоги.

Диссертация Фадеева М.С. завершается разделом заключение, в котором сформулированы основные результаты и выводы работы, вытекающие из анализа полученных данных. Отмечу, на мой взгляд, наиболее важные.

1. В результате проведенных исследований Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок методами мессбауэровской спектроскопии установлено, 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 на 8 – 12 кЭ и 6 – 9 кЭ соответственно, а в Fe-Ni нанотрубках с ГЦК структурой – к уменьшению на 11 – 16 кЭ;

– существуют два механизма изменения средних значений сверхтонкого магнитного поля и сдвига мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в наночастицах Fe-Co при изменении концентрации атомов Co. Они обусловлены или замещением атомов Fe атомами Co в ближайшем окружении атома Fe, или изменением расстояния между атомом железа и атомами его ближайшего окружения; проведено разделение вкладов от этих двух механизмов.

2. Методами мессбауэровской спектроскопии определены молярные концентрации маггемита и магнетита, степень нестехиометрии нестехиометрического магнетита, энергия магнитной анизотропии и средний размер области магнитного упорядочения атомов Fe в наночастицах нестехиометрического магнетита в зависимости от температуры отжига Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ наночастиц, а также на всех этапах модификации поверхности Fe_3O_4 наночастиц и иммобилизации карборана.

3. Установлено изменение морфологии, а также последовательность фазовых превращений и трансформация фаз в Fe-Ni / Fe-Ni-O наночастицах в процессе термического отжига.

4. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров наночастиц оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ автором предложена и реализована модель, которая при наличии быстрого электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами Fe в структуре магнетита учитывает суперпарамагнитную релаксацию магнитного момента наночастиц. Такая модель позволяет определять молярную концентрацию маггемита и магнетита, степень нестехиометрии нестехиометрического магнетита, а также энергию магнитной анизотропии и размеры областей магнитного упорядочения атомов железа в наночастицах оксидов железа.

Важно отметить, что результаты исследований, проведенных Фадеевым М.С., способствуют более эффективному применению изученных железосодержащих наноструктур: в качестве анодных материалов для

литий-ионных аккумуляторов (отожженные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ и $\text{Fe-Ni} / \text{Fe-Ni-O}$, облученные электронами наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); в качестве носителей лекарств для их адресной доставки (нанотрубки Fe-Co и Fe-Ni)ж в качестве носителей ядер ^{10}B для бор-нейтронозахватной терапии рака (покрытые карбораном наночастицы Fe_3O_4) и гипертермии (отожженные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$), о чем свидетельствуют результаты испытаний, проведенных другими авторами на исследованных в диссертации образцах.

В работе получены новые и важные результаты, **достоверность** которых не вызывает сомнений, поскольку они получены на современном научном оборудовании, а обработка и анализ мессбауэровских спектров проводились с использованием современного программного обеспечения, зарекомендовавшего себя эффективным инструментом для анализа мессбауэровских спектров широкого круга объектов.

О **личном вкладе** соискателя свидетельствуют опубликованные статьи в высокорейтинговых журналах из списка WoS, Scopus и RSCI, статьи в сборниках трудов, а также научные доклады, представленные на международных конференциях, соавтором которых он является.

В качестве замечаний можно отметить следующие:

1. К сожалению, автор не идентифицировал обнаруженные в мессбауэровских спектрах Fe , Fe-Co и Fe-Ni нанотрубок квадрупольные дублеты. Такая идентификация могла бы помочь улучшить методику получения нанотрубок.

2. В приведенных в диссертации таблицах мессбауэровских параметров полученных спектров нет таких важных параметров, как ширины линии Γ , которые свидетельствуют о размерах наночастиц и остепени их окристаллизованности.

3. Несмотря на наличие в диссертации изображений сканирующей электронной микроскопии (рис. 101), в ней не рассчитана зависимость среднего размера наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от дозы полученного облучения и не

сделано ее сравнение с зависимостью среднего размера кристаллитов, полученной с помощью рентгеновской дифрактометрии (рис. 103г).

4. На большинстве рентгеновских дифрактограмм не указаны индексы основных рефлексов обнаруженных фаз, а кроме того, зачастую не приведены шкалы интенсивностей, что не позволяет оценивать динамику изучаемых процессов.

5. Диссертация в целом хорошо оформлена, написана грамотно и понятным научным языком, но по-видимому, слишком большой объем диссертации (198 стр.) и большой список цитируемой литературы (303 наименования) привели к тому, что в ней встречаются не отредактированные части текста, например:

1) повтор фрагментов текста на стр. 39 (5 строк) и на стр. 107 (4 строки);

2) в списке цитируемых работ ссылки [164] и [179] полностью совпадают;

3) для приведенных на стр.110 формул (19) и (20) нет ссылок на первоисточник;

4) на рисунках с мессбауэровскими спектрами нанотрубок, в отличие от рисунков со спектрами наночастиц, не для всех спектров указаны оси доплеровских скоростей движения источника относительно поглотителя, что затрудняет сравнительное восприятие спектров.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, которая представляет собой законченное исследование выбранных железосодержащих наноструктур методами мессбауэровской спектроскопии, и не влияют на теоретическую и практическую значимость полученных результатов, их научную новизну. Основные выводы, представленные в работе, не вызывают сомнений. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 13.8 - «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 она оформлена согласно п. 3.1 этого Положения.

Соискатель **Фадеев Максим Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор
главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела

НОВАКОВА Алла Андреевна

6.04 . 2023

Контактные данные:

Тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова,
д.1, стр.2, Физический факультет

Тел.: +7(495)939-12-26, e-mail:

Подпись главного научного сотрудника, доктора физико-математических наук Новаковой А.А. удостоверяю: