

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Старчикова Сергея Сергеевича "Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В последние годы интерес к наноразмерным материалам на основе оксидов и сульфидов железа существенно возрос, что, в первую очередь, связано с уникальными магнитными и электронными свойствами данных соединений, которые можно использовать для применения в перспективных высокотехнологических устройствах. Вместе с тем, свойства нанокompозитов и наночастиц оксидов железа изучены достаточно хорошо, тогда как интенсивные исследования наноструктурированных сульфидов железа начались совсем недавно. В связи с этим работа Старчикова С.С., посвященная исследованию структурных, электронных и магнитных свойств нанокompозитов на основе сульфидов железа, а также их сравнению со свойствами аналогичных оксидов железа, является своевременной и актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Во **введении** представлена актуальность работы, поставлены ее цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор по заявленной тематике диссертации. Автор рассматривает структурные, магнитные и электронные свойства массивных сульфидов железа (троилит, смитит, пирротин, макинавит, пирит, марказит, грейгит, халькопирит, кубанит). Описывает особенности свойств наночастиц и наноструктур, в том числе сульфидов и оксидов железа, уделяя особое внимание магнитным свойствам наноматериалов. Приводятся примеры практического применения наночастиц оксидов и сульфидов железа в медицине, биологии, нанотехнологических устройствах. Обзор свойств сульфидов железа достаточно подробный и полный. В конце главы автор обосновывает выбор темы работы, объектов исследования и экспериментальных методик.

Вторая глава посвящена описанию методической части работы, в которой представлены основные экспериментальные методики. При этом основное внимание уделяется двум экспериментальным методам: мёссбауэровской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, которые нашли наибольшее применение в диссертационной работе. Дано описание теоретических основ этих методов и соответствующих схем экспериментальных установок.

В **третьей главе** изучены структурные и магнитные свойства наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 (грейгита) с кубической структурой типа шпинели. Проведен анализ влияния размера наночастиц на магнитные свойства. В частицах размером меньше 10 нм методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружена новая фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 , аналогичная по структуре оксидному соединению $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемиту). С увеличением размера частиц содержание стехиометрической фазы Fe_3S_4 растет. Помимо этого проведено сравнение магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 и оксида железа Fe_3O_4 . С помощью мёссбауэровской спектроскопии установлено, что в грейгите в диапазоне температур 90 – 300К электронный обмен $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в октаэдрических узлах сохраняется, тогда как в наночастицах магнетита электронный обмен между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} замораживается при 136 К, что несколько выше чем в массивном материале.

Четвертая глава посвящена изучению свойств наночастиц тройных халькогенидов - халькопирита CuFeS_2 и кубического изокубанита CuFe_2S_3 . Обнаружено, что наночастицы самоорганизуются в специфическую форму «кирпичиков», каждый из которых является монокристаллическим и ориентирован вдоль выделенного кристаллографического направления, а средние размеры наночастиц варьируются от 5 до 38 нм для разных образцов. С помощью магнитных измерений установлена антиферромагнитная структура халькопирита с небольшой ферромагнитной компонентой ниже 60 К и парамагнетизм наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 вплоть до гелиевых температур. Методом мёссбауэровской спектроскопии установлено, что между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} отсутствует электронный обмен, а также ионы Fe^{2+} находятся в состоянии с промежуточным спином ($S=1$). Это обстоятельство во многом определяет его магнитные свойства.

В **пятой главе** приведены результаты исследования структурных и магнитных свойств наночастиц пирротина $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ со структурой типа NiAs в зависимости от

легирования хромом. На основании данных мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений установлено распределение ионов железа по четырем неэквивалентным положениям и показано, что концентрация хрома $x = 0.150$ приводит к значительному изменению магнитных свойств наночастиц, в частности, пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением вакансий.

В **шестой главе** приведены результаты комплексного изучения свойств наночастиц оксида железа в оболочках полимерных микрокапсул. Используя несколько комплементарных методов, диссертант показал, что в образцах присутствуют именно частицы маггемита. С помощью мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии проведена диагностика таких материалов и показана перспективность применения микрокапсул, модифицированных магнитными наночастицами, в медицине, например, в адресной доставке лекарств.

В **заключении** изложены основные результаты работы.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне, получен большой массив новых экспериментальных данных о свойствах наноразмерных соединений сульфидов железа. Среди наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

1. В исследованиях влияние размера наночастиц грейгита Fe_3S_4 на их магнитные свойства обнаружена новая фаза нестехиометрического грейгита с катионными вакансиями $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$ в наночастицах меньше 10 нм.

2. Впервые измерены структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц магнитного полупроводника - халькопирита CuFeS_2 и немагнитного изокубанита CuFe_2S_3 , синтезированных методом термического пиролиза. Обнаружена самоорганизация таких наночастиц в монодисперсные нанокомпозиты, состоящие из блоков с формой «кирпичиков».

3. Впервые изучено влияние легирования хромом на магнитные и структурные свойства наночастиц гексагонального пирротина $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Установлено, что увеличение концентрации ионов хрома приводит к заметному изменению магнитных свойств материала.

4. Применение нескольких комплементарных методов для подробного уточнения фазового состава наночастиц оксида железа в оболочках полимерных микрокапсул.

Необходимо отметить следующие замечания по содержанию работы.

1. В каждой главе диссертации используется термин «суперпарамагнитные свойства» (наночастиц), но ни разу не определено что это такое. На самом деле, термин «суперпарамагнетизм» (СП) вполне самостоятелен, поскольку означает подобие поведения частицы с макроскопическим магнитным моментом поведению парамагнитного атома. По-видимому, автор имел в виду разные условия реализации СП для каждой конкретной частицы, но такое смешение понятий привело его к целому ряду неточностей:

а) коэрцитивная сила зависит не только от размера частиц (как на рис. 11), но и от внешних условий (температуры и скорости изменения магнитного поля);

б) угловая зависимость энергии частицы в магнитном поле (формула (6) и рис. 13) имеет не три (как в тексте), а два минимума при $H < H_C(\psi)$ и один при $H > H_C(\psi)$;

в) формулы (7) и (8) на практике не могут дать надежных оценок размера частиц в СП состоянии, поскольку содержат заранее неизвестный параметр τ_0 ;

г) «при температуре блокирования» не «происходит прекращение тепловых флуктуаций магнитного момента» (стр. 40), и «эта система» не «скачком переходит в СП состояние» (стр. 41), например, в соответствии с формулой (7);

д) при обсуждении кривых FC и ZFC автор повсеместно говорит на языке изменения магнитного момента с понижением температуры (стр. 41 и далее), хотя эти кривые всегда (!) измеряются при нагреве, характеризуя неравновесный магнетизм, заданный разными начальными (низкотемпературными) условиями;

е) сама по себе температура блокирования, в терминах которой автор обсуждает особенности кривых FC и ZFC (рис. 30, 45, 50), не является характеристикой исследованных образцов, поскольку зависит также от внешних условий их измерения (напряженности магнитного поля и скорости изменения температуры при нагреве).

2. Мессбауэровские спектры в работе интерпретируются исключительно на языке их эффективного разложения на парциальные компоненты (секстеты и дублеты), а не в рамках реальных моделей магнетизма наночастиц, что иногда приводит к довольно спорным суждениям и выводам:

а) сравнение спектров наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 и оксида железа Fe_3O_4 (раздел 3.6.) не вполне корректно в силу различия размеров частиц в образцах (9-20 нм и 40 нм, соответственно);

б) в таблицах 6-8 фигурируют существенно различные значения ширины линий разных компонент, которые никак не обсуждаются, хотя именно эти параметры отражают проявление магнитной динамики в мессбауэровских спектрах;

в) обсуждение формы спектров наночастиц CuFeS_2 (раздел 4.6) довольно поверхностно уже потому, что измерения сделаны лишь при комнатной температуре;

г) обсуждение температурной серии спектров наночастиц в полимерных капсулах (рис. 61 и 62) искусственно разбито на независимые «низкотемпературную» (магнитные секстеты) и «высокотемпературную» (электрические дублеты) интерпретации, которые могут стать кардинально другими в рамках более адекватного и единого подхода с использованием комбинированного магнитного и квадрупольного сверхтонкого взаимодействия. Такой подход снимет, в частности, очевидное противоречие в авторской трактовке: изменение интенсивности дублетов в спектрах с температурой автор связывает с распределением частиц по размеру (стр. 141), а константы анизотропии оценивает по крайне сомнительным формулам (30) и (31) для среднего размера частиц, что некорректно.

3. Наблюдаемые отличия оптических спектров Fe_3S_4 и оксида железа Fe_3O_4 (рис. 36 и 37) так и не были даже качественно объяснены, несмотря на проведение экстремально сложных *ab initio* расчетов зонной структуры.

4. В отличие от глав 3-5, в главе 6 для аппроксимации кривых порошковой рентгеновской дифракции проводилось уточнение структуры по методу Ритвельда, что в случае наночастиц не имеет никакого смысла, поскольку форма пиков определяется главным образом шириной дифракционных пиков частиц, зависящей от их размера, и аппаратной функцией, которые различаются для разных пиков и в первую очередь должны учитываться в анализе.

Отмеченные недостатки не сильно влияют на общую положительную оценку диссертации.

Заключение.

Представленная С.С. Старчиковым диссертационная работа – это актуальное и систематическое экспериментальное исследование магнитных свойств и структуры наночастиц двойных и тройных сульфидов железа. Подробный литературный обзор, широкий спектр использованных физических методов и исследуемых соединений, а также большой массив полученных экспериментальных данных удостоверяют высокий уровень работы и профессионализм автора.

Необходимо отметить высокую практическую значимость работы. Полученные диссертантом результаты о свойствах наноматериалов можно использовать в нанотехнологии различных устройств на основе спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов, устройств хранения данных, в области медицины, биологии. Так, например, изученные автором микрокапсулы, модифицированные магнитными наночастицами, состоят из биоразлагаемых полиэлектролитов и являются весьма перспективными для адресной доставки лекарств.

По результатам данной работы диссертантом опубликованы 5 работ в ведущих международных журналах, а также неоднократно представлялись доклады на международных конференциях. Автореферат и публикации по теме диссертации адекватно отражают её содержание.

Диссертация С.С. Старчикова в целом соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 8 "Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации (№ 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Сергей Сергеевич Старчиков, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Д.ф.-м.н., зав. лабораторией
физики поверхности микро-
и нанoeлектронных структур ФТИАН РАН

Чуев М.А.

Подпись Чуева М.А. заверяю
Ученый секретарь ФТИАН РАН, к.т.н.

– Кальнов В.А.

117218, г. Москва, Нахимовский проспект, 36/1, Физико-технологический институт
РАН
Телефон: +74991296810
e-mail: chuev@ftian.ru

