

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский  
государственный университет имени  
М.В.Ломоносова (МГУ им.М.В.Ломоносова),  
д.ф.-м.н., профессор



А.А.Федянин

» апреля 2015 года

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Сергея Сергеевича Старчикова «МАГНИТНЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ»

представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа С.С. Старчикова посвящена исследованию структурных, электронных и магнитных свойств наночастиц и нанокompозитов на основе сульфидов железа, а также их сравнению со свойствами аналогичных оксидов. В последние годы наноразмерные оксиды железа активно применяются в различных областях науки и техники, однако некоторые особенности их структуры и свойств еще недостаточно ясны. В отличие от оксидов, свойства наноструктурных халькогенидов железа очень слабо изучены, хотя известно, что именно эти наноструктуры в ряде случаев обладают уникальными физическими свойствами, необходимыми для применения в технике. Поэтому работу Старчикова можно считать весьма своевременной и актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы из 203 названий..

Обширная первая глава - литературный обзор – составляет одну треть всей диссертационной работы. Здесь рассмотрены структура и свойства практически всех существующих сульфидов железа (троилит, смитит, пирротин, макинавит, пирит, марказит, грейгит, халькопирит, кубанит). Подробно описаны особенности свойств наночастиц, вызванные в основном наличием эффектов поверхности и «квантовых

размерных эффектов», особое внимание уделено магнитным свойствам. Рассматриваются примеры практического применения наночастиц оксидов и сульфидов железа. Особый интерес вызывает возможность их применения в медицине, что, по-видимому, связано с содержанием таких наночастиц в живых организмах. Подробный обзор свойств сульфидов железа, приведенный в этой главе, имеет самостоятельную ценность и может служить справочным средством для исследователей, работающих в области материаловедения.

В конце главы приводится обоснование темы работы, выбор объектов исследования и экспериментальных методик.

Во второй главе – методической – описаны основные экспериментальные методы, используемые в работе. Особое внимание уделяется основному методу – мёссбауэровской спектроскопии. Детально описаны параметры мёссбауэровских спектров, их физический смысл и информация, получаемая из их измерения, дается описание мёссбауэровского спектрометра. Достаточно подробно описаны также спектроскопия комбинационного рассеяния и круговой магнитооптический дихроизм.

Три последующие главы (третья, четвертая и пятая) посвящены непосредственно результатам эксперимента и их обсуждению. Заслуживает внимания, что в конце каждой главы автор приводит краткие выводы по этой части работы. Это существенно облегчает чтение и понимание изложенного материала.

В третьей главе изучены структурные и магнитные свойства наночастиц сульфида железа  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (грейгит) со структурой шпинели размерами от 9 до 20 нм. Проводится сравнение полученных результатов со свойствами аналогичных наночастиц оксида железа (магнетита). Показано, что как магнитные характеристики (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила), так и значения магнитных сверхтонких полей на ядрах железа в частицах грейгита существенно отличаются от характеристик магнетита. Диссертантом предложены объяснения этого явления.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии в частицах меньше 10 нм найдена новая фаза нестехиометрического грейгита  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  с катионными вакансиями, аналогичная оксидному соединению  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит). Количество стехиометрической фазы грейгита  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  растет с увеличением размера частиц. Интересно, что переход Вервея в наночастицах магнетита присутствует при более высоких температурах, чем в массивном образце (136 К), в грейгите же электронный обмен  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических узлах сохраняется во всем диапазоне температур 90 – 300 К, т.е. переход Вервея отсутствует.

В четвертой главе изложены результаты комплексного исследования свойств наночастиц тройных халькогенидов - халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и кубического изокубанита

$\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . Кроме основного экспериментального метода мессбауэровской спектроскопии диссертантом использованы данные порошковой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения, электронной дифракции, а также измерений намагниченности в широком температурном интервале и во внешних магнитных полях. Обнаружено, что наночастицы самоорганизуются в специфическую форму «кирпичиков», каждый из которых является монокристаллом и анизотропно ориентирован вдоль выделенного кристаллографического направления. Средние размеры наночастиц варьируются от 5 до 38 нм для разных образцов.

Из магнитных измерений определена антиферромагнитная структура халькопирита с небольшой ферромагнитной компонентой ниже 60 К. Данные мессбауэровской спектроскопии указывают на суперпарамагнитное поведение малых частиц халькопирита. Наночастицы кубического изокубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  парамагнитны, что, по-видимому, объясняется отсутствием упорядоченного расположения атомов Fe в кристаллической структуре. Мессбауэровские спектры показывают, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  хаотически распределены по тетраэдрическим узлам и между ними отсутствует электронный обмен. Кроме того, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в изокубаните находятся в состоянии с промежуточным спином ( $S = 1$ ), что во многом определяет его магнитные свойства.

В пятой главе проведено комплексное исследование влияния допирования хромом на структурные и магнитные свойства наночастиц пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  со структурой типа NiAs. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено, что ионы железа находятся либо в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ , либо  $\text{Fe}^{2.5+}$  и занимают четыре неэквивалентных положения с различным количеством катионных вакансий в ближайшем окружении. Атомы хрома занимают положения в катионных плоскостях, содержащих вакансии. При концентрации хрома  $x = 0.150$  происходит значительное изменение магнитных свойств, в частности, пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением вакансий.

В шестой главе изучены свойства полых полимерных микрокапсул, в оболочках которых синтезированы наночастицы оксида железа. Капсулы состоят из биоразлагаемых полиэлектролитов и предназначены для адресной доставки лекарств. Особое внимание диссертанта было обращено на определение фазового состава магнитных наночастиц, так как в процессе синтеза могли быть получены как наночастицы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , так и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Комплексный анализ показал, что в образцах присутствуют именно частицы маггемита. Изучены особенности магнитных свойств этих наночастиц. Определены температуры блокирования и константы анизотропии для частиц разного размера. Установлено, что около 80% наночастиц с размерами 7–9 нм суперпарамагнитны

при комнатной температуре. Определены температуры блокирования и константы анизотропии для частиц разного размера. Установлено, что около 80% наночастиц с размерами 7–9 нм суперпарамагнитны при комнатной температуре

### **Научная новизна результатов работы**

1. Получены новые данные о размерных эффектах и их влиянии на магнитные свойства наночастиц грейгита  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . В наночастицах размером меньше 10 нм обнаружена новая фаза нестехиометрического грейгита с катионными вакансиями  $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$ . Исследованы сравнительные характеристики наночастиц сульфида  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  и оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с однотипной кристаллической структурой методами мёссбауэровской спектроскопии и магнитного кругового дихроизма (МКД). Установлено существенное отличие свойств этих материалов и предложено объяснение такого различия.

2. Впервые изучены структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц магнитного полупроводника - халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и немагнитного изокубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , синтезированных методом термического пиролиза. Установлено, что таким методом можно получать монодисперсные наноконпозиты, которые образуются при самоорганизации наночастиц в виде блоков с формой «кирпичиков». Такие блоки являются монокристаллическими и анизотропно упорядочиваются в определенном кристаллографическом направлении. Впервые получены новые данные о магнитных свойствах наночастиц изокубанита и о валентном и спиновом состояниях ионов железа в изокубаните. Наноконпозиты магнитного халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и немагнитного изокубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  могут быть синтезированы в определенной последовательности, и такой материал может стать основой для спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов.

3. Впервые изучено влияние допирования хромом на магнитные и структурные свойства наночастиц гексагонального пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ . Наночастицы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  самоорганизуются в монокристаллические пластины гексагональной формы. Методом мёссбауэровской спектроскопии для ионов железа обнаружено четыре структурно неэквивалентных позиции, различающиеся числом катионных вакансий в ближайшем окружении железа. Установлено, что ионы хрома занимают катионные слои, содержащие вакансии, что сильно влияет на магнитные свойства материала.

4. Изучены структурные и магнитные свойства наночастиц оксидов железа в оболочках полых микрокапсул, предназначенных для адресной доставки лекарств. Особенное внимание уделено уточнению фазового состава наночастиц. По данным мёссбауэровской спектроскопии эти частицы представляют собой маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Изучены суперпарамагнитные свойства этих наночастиц и установлены температуры

блокировки спинов (90 и 250 К) для частиц размером 5 и 6 нм соответственно. Оценены константы магнитной анизотропии в приближении суперпарамагнетизма и для коллективных магнитных возбуждений в области низких температур.

### **Замечания по содержанию работы**

Отметим некоторые недостатки работы.

1. Во второй главе, касающейся методов исследования, очень подробно описаны два основных экспериментальных метода, но даже не упоминаются другие экспериментальные методы, используемые автором (хотя в последующих главах многие результаты интерпретируются с помощью этих методов).

2. Приведенные результаты экспериментов по рентгеновской дифракции частиц грейгита не дают основания оценивать размеры областей когерентного рассеяния с приведенной в диссертации точностью.

3. Диссертация написана хорошим литературным языком, но имеются отдельные опечатки. Кроме того, автор весьма вольно использует термины “нанокompозит”, методика и т.д..

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертации.

### **Заключение**

В целом, С.С. Старчиковым проведено трудоемкое систематическое исследование магнитных свойств и структуры наночастиц двойных и тройных сульфидов железа, получены новые интересные результаты, проведено сравнение ряда свойств сульфидов с аналогичными свойствами наночастиц оксидов. Полученные данные позволят также найти новые возможности практического применения изученных наноматериалов.

Результаты работы С.С. Старчикова целесообразно рекомендовать для изучения и возможного использования в МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, Институте общей физики РАН, Институте металлургии и материаловедения РАН, Институте физики микроструктур РАН, и других организациях, имеющих отношение к исследованию магнитоупорядоченных сред.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих международных журналах, неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях. Автореферат и публикации по теме диссертации адекватно отражают её содержание.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация С.С. Старчикова в полной мере 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, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад по диссертационной работе и отзыв обсуждены на заседании кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова 21 апреля 2015 г.( протокол № 2) .

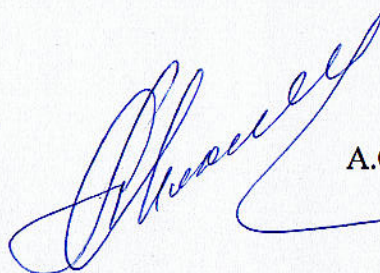
Отзыв составили:

Главный научный сотрудник  
кафедры физики твердого тела  
д.ф.-м.н., профессор  
специальность 01.04.07



А.А.Новакова

Зав.кафедрой физики твердого тела  
Физического факультета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
специальность 01.04.07



А.С.Илюшин

119991, Москва, Ленинские горы, Дом 1, строение 2, ГСП-1, МГУ имени М.В.  
Ломоносова, Физический Факультет, e-mail: novakova.alla@gmail.com  
Тел: 84959391226