

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

Сульфиды железа – широкий класс соединений, обладающих уникальными магнитными, электронными, оптическими свойствами. Свойства массивных соединений этого класса уже достаточно хорошо изучены, эти материалы нашли применение в различных областях науки (геология, химия) и техники (металлургия, машиностроение, полупроводниковые устройства). Однако наноразмерные соединения сульфидов железа привлекли к себе внимание недавно. Хорошо известно, что с переходом к низкоразмерным структурам свойства материала могут кардинально изменяться. Изменяя размер, форму наночастиц можно научиться получать материалы с заданными физическими свойствами, которые потом можно будет использовать для различных прикладных целей. Поэтому работа С.С. Старчикова посвященная исследованию структурных, электронных и магнитных свойств наночастиц и нанокompозитов на основе сульфидов железа, а также их сравнению со свойствами аналогичных оксидов является своевременной и **актуальной**, представляет интерес для фундаментальной и прикладной науки.

Диссертационная работа построена по обычной схеме, состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 159 страниц, включая 64 рисунка и 12 таблиц.

Во **введении** представлена актуальность работы, поставлены цели и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выдвигаемые на защиту.

В **первой главе** диссертант приводит исчерпывающие данные о структурных, магнитных и электронных свойствах массивных сульфидов железа, таких как троилит, смитит, пирротин, макинавит, пирит, марказит, грейгит, халькопирит, кубанит. Основная часть (две трети данной главы) посвящена обзору свойств и практических применений наноразмерных соединений. В конце диссертант приводит обоснование выбора объектов исследования и экспериментальных методов. В целом литературный обзор представляет собой отдельную ценность и может служить самостоятельным справочным руководством по данной теме.

В рамках **второй главы** диссертант приводит описание экспериментальных методов исследования, таких мёссбауэровская

спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия).

Третья глава посвящена сравнению структурных, магнитных и электронных свойств наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 (грейгита) и оксида железа Fe_3O_4 (магнетит). При комнатной температуре методом мёссбауэровской спектроскопии в магнетите и в грейгите обнаружен электронный обмен $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в октаэдрических узлах. С понижением температуры, при 136 К в наночастицах магнетита происходит замораживание электронного обмена $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ (переход Вервея), электрическая проводимость пропадает, соединение становится изолятором. Однако в наночастицах грейгита этот электронный обмен сохраняется вплоть до 90 К. Также, методом мёссбауэровской спектроскопии обнаружена новая фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 в наночастицах размером меньше 10 нм. Содержание этой фазы в образцах уменьшается с увеличением среднего размера наночастиц.

Четвертая глава посвящена изучению магнитных и структурных свойств наночастиц халькопирита CuFeS_2 и кубического изокубанита CuFe_2S_3 . Особенно интересным является то, что в процессе синтеза наночастицы самоорганизуются в хорошо упорядоченные нанокомпозиты. Методом мёссбауэровской спектроскопии были изучены валентные и спиновые состояния ионов железа, проанализирован фазовый состав образцов. С помощью порошковой рентгеновской дифракции определение фазового состава в смеси наночастиц изокубанита и халькопирита представляет сложную задачу. Поэтому стоит отметить важность применения мёссбауэровской спектроскопии. Магнитные измерения показали, что нанокомпозиты халькопирита CuFeS_2 антиферромагнитны при комнатной температуре, а изокубанита CuFe_2S_3 парамагнитны. Использование этих материалов в структурах типа «сэндвич» открывает широкие перспективы применения в нанотехнологических устройствах.

Пятая глава содержит результаты изучения свойств наночастиц гексагонального пирротина Fe_{1-x}S допированного хромом. Интерес к данной системе вызван её уникальными магнитными свойствами, которые меняются в зависимости от распределения вакансий в структуре. Диссертантом было показано, что в наночастицах $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ при концентрации хрома $x = 0.15$ происходит заметное изменение магнитных свойств.

В **шестой главе** диссертант приводит результаты изучения свойств наночастиц оксида железа в оболочках полимерных микрокапсул. Подобные микрокапсулы, модифицированные магнитными наночастицами, состоят из биоразлагаемых полиэлектролитов и имеют потенциал применения в медицине, а именно в адресной доставке лекарств. Известно, что для применения

исследуемых образцов в адресной доставке лекарств, необходимо, чтобы наночастицы находились в суперпарамагнитном состоянии. Это свойство позволяет управлять ими внешним магнитным полем и препятствует их агрегированию вследствие остаточной намагниченности. Методом мёссбауэровской спектроскопии диссертантом было показано, что более 80 % наночастиц находятся в суперпарамагнитном состоянии. С помощью синхротронной порошковой рентгеновской дифракции, электронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и особенно благодаря данным мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , которая чувствительна к валентным состояниям ионов железа, установлено наличие фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследуемых наночастицах. Также были определены константы магнитной анизотропии для наночастиц разного размера и температуры блокирования.

В заключении представлены основные результаты работы.

Замечания по содержанию работы

Несмотря на положительные стороны работы, тем не менее, в ней имеются некоторые недостатки:

1. Диссертант определяет размер наночастиц грейгита Fe_3S_4 по формуле Шеррера, которая дает весьма усредненную оценку. Следовало бы сделать более точную оценку, например с помощью электронной микроскопии.
 2. При изучении магнитных свойств нанокompозитов халькопирита и изокубанита было бы полезно использовать низкотемпературную мёссбауэровскую спектроскопию, как например, в главе 3 или главе 6.
 3. В главе 5 диссертант пишет о свойствах гексагонального пирротина Fe_{1-x}S , в котором число вакансий и их распределение сильно влияет на магнитные свойства материала. Однако в диссертации не указано насколько стехиометричны образцы.
 4. Мёссбауэровские параметры центрального дублета в спектрах $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ могут также отвечать состояниям ионов железа в пирите FeS_2 , а не оксиде железа, как пишет диссертант.
 5. В главе 6, при оценке константы магнитной анизотропии, не указано значение погрешности данной величины.
- Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертации.

В целом диссертационную работу можно охарактеризовать как структурированное, законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Степень **новизны** и **актуальность** диссертационной работы не вызывает сомнений. Особенно важно, что полученные диссертантом результаты можно использовать при создании нанотехнологических устройств

на основе исследуемых материалов. Так, например, нанокomпозиты магнитного полупроводника халькопирита CuFeS_2 и не магнитного изокубанита CuFe_2S_3 могут стать основой спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов, наночастицы гексагонального пирротина Fe_{1-x}S - ячейки памяти на основе магнитного фазового перехода, а полимерные микрокапсулы, модифицированные магнитными наночастицами маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут найти применение в адресной доставке лекарств.

Результаты данной работы опубликованы в ведущих международных журналах с импакт-фактором больше 2, таких как Journal of Solid State Chemistry, Journal of Nanoparticle Research, Acta Materialia и другие. Диссертант представлял доклады на международных и национальных конференциях, конкурсах ИК РАН.

Автореферат и публикации по теме диссертации адекватно отражают её содержание.

Заключение

Диссертационная работа С.С. Старчикова "Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой" полностью соответствует профилю совета Д 002.114.01 и отвечает требованиям, 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.

Официальный оппонент, доктор
физико-математических наук,
профессор Института химии СПбГУ /Семенов В.Г./

Подпись Семенова В.Г. заверяю
Директор Института химии СПбГУ
д.х.н., профессор /Балова И.А./

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ

Телефон: + 7(812) 428-67-77, м.т.: +7 951 684-15-37

e-mail: val_sem@mail.ru