

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЖАРКОВА Сергея Михайловича «Структурные свойства и фазовые превращения в наноматериалах на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu)», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа С.М. Жаркова является серьезным научным исследованием в области физики конденсированного состояния, представляющим собой совокупность экспериментальных результатов, объединяющих структурные и микроструктурные особенности изученных объектов, наноматериалов на основе ряда переходных 3d-металлов, и их физические, прежде всего, магнитные свойства.

Актуальность работы обусловлена, в первую очередь, выбором объектов исследования, имеющих потенциал использования в качестве функциональных материалов для производства устройств записи и хранения информации со сверхвысокой плотностью, датчиков магнитного поля и других приложений. Фундаментальные результаты работы относятся к получению новых научных представлений и конкретных экспериментальных знаний о взаимосвязях в ряду «синтез-структура-свойства», востребованность которых в полной мере ощущается для наноразмерных систем и наноматериалов.

Цель диссертационной работы Жаркова С.М. состояла в установлении корреляции между физическими свойствами (магнитными и электрическими) и структурными характеристиками наноматериалов на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu), полученных по различным технологиям, в том числе в результате твердофазных реакций.

Содержание работы изложено на 319 страницах, включая 119 рисунков, 14 таблиц. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, содержащего 322 наименования.

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературных данных, имеющихся по тематике работы в настоящее время. В главе изложены общие представления о наноматериалах, их классификация, приведены литературные данные по каждой из исследуемых в работе систем. Оппонент не вполне согласен с используемой диссертантом терминологией и классификацией наноструктур, что отражено более подробно в одном из замечаний к работе. Тем не менее, достаточно подробный анализ литературных данных, касающихся конкретных объектов, позволил

диссертанту обосновать цель и корректно сформулировать задачи своего исследования.

Во второй главе достаточно детально описаны процедуры синтеза образцов и основные методы, применявшиеся в процессе выполнения диссертационной работы. Электронная микроскопия являлась основным инструментом исследований, выполненных в данной работе, но также активно привлекались другие многочисленные физические методы, характеризующие образцы с точки зрения их состава, структуры и магнитных свойств (магнитный резонанс, исследования намагниченности, магнитооптических свойств, рентгенографические исследования и др.).

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований магнитных наночастиц халькогенидных шпинелей хрома – CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$), синтезированных осаждением из растворов. Варьируя условия синтеза, удалось получить фазу CuCr_2S_4 , относящуюся к структурному типу шпинели, как в виде монокристаллических наночастиц кубической формы с размерами около 20 нм, так и в виде плотноупакованных наноструктур (в терминологии автора - нанокластеров), состоящих из нескольких наночастиц. Новым и важным результатом являются обнаруженные различия в магнитных свойствах этих двух типов объектов, обусловленные наличием дополнительного взаимодействия отдельных нанокристаллических частиц в составе наноструктуры. Высказано обоснованное предположение, что температурная аномалия, наблюдающаяся на кривых намагничивания наноструктурированных образцов при 30-50 К, обусловлена замораживанием магнитных моментов в отдельных наночастицах, составляющих наноструктуру. Обнаружено понижение температуры Кюри для исследованных наноразмерных порошков CuCr_2S_4 , CuCr_2Se_4 , $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ по сравнению с массивными материалами.

Четвертая глава посвящена исследованию магнитных и структурных свойств пленочных композиционных наноматериалов на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni): Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 , $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$, Fe/ZrO_2 . В композитах Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 , полученных методом имплантации ионов Ni (Co) в аморфную матрицу SiO_2 , обнаружены наночастицы никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка". Приведены аргументы в пользу того, что «ядро» является полым. Изучены магнитные свойства нанокompозитных материалов, установлены температуры перехода из суперпарамагнитного в «замороженное» состояние. Изучены стадии протекания твердофазной реакции восстановления оксида железа Fe_2O_3 металлическим цирконием, приводящей к формированию нанокompозитов Fe/ZrO_2 . Представленный метод позволяет получать при относительно низких температурах ферромагнитные композиционные нанопленки $\alpha\text{-Fe/ZrO}_2$, обладающие магнитомягкими свойствами и высокой намагниченностью.

В пятой главе представлены результаты исследований структурных, магнитных и электрических свойств тонких пленок, полученных на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni): Fe-C, Co-C, Ni методом импульсно-плазменного испарения. Исследованы условия кристаллизации пленок под воздействием пучком электронов, приводящие к образованию наноструктур различного типа – дендритных, ячеистых, и ячеисто-дендритных, в том числе, наноструктур с когерентно ориентированными кристаллитами. Проведены сравнительные исследования магнитных и электрических пленок Fe-C, Co-C в исходном состоянии и после отжига в вакууме.

В шестой главе представлены результаты исследований структурных фазовых превращений, инициированных термическим нагревом, при твердофазных реакциях в многослойных тонких пленках. Весьма интересными представляются электронно-микроскопические *in situ* исследования твердофазного взаимодействия наноразмерных слоев Cu/Au и Al/Au. Установлена последовательность образования как неупорядоченных, так и упорядоченных интерметаллических фаз в виде кристаллитов нанометровых размеров. Исследованы структурные фазовые превращения при твердофазной реакции в тонких пленках Si/Fe/Si (в процессе термического нагрева в широком температурном диапазоне (от 25 до 900 °C), установлена область термической стабильности для эпитаксиальной тонкопленочной системы Fe₃Si/Si(111).

В Заключение представлены основные результаты и выводы по работе.

Научная новизна работы.

1. Показано, что магнитные свойства наночастиц и наноструктур CuCr₂S₄ существенно различаются, что объясняется достаточно сильным взаимодействием наночастиц в составе плотноупакованных наноструктур. Экспериментально установлен факт понижение температуры Кюри для наночастиц халькогенидных шпинелей хрома (CuCr₂S₄, CuCr₂Se₄) по сравнению с кристаллическими аналогами.
2. Впервые в композиционных материалах Ni/SiO₂, Co/SiO₂, синтезированных имплантацией ионов переходных металлов, обнаружены наночастицы никеля и кобальта с морфологией "ядро/оболочка"; установлено, что "оболочка" состоит из кристаллического Ni или Co, в то время как «ядро» предположительно представляет собой пору.
3. Установлено, что в результате твердофазной реакции между нанослоями Fe₂O₃ и Zr формируются ферромагнитные композиционные нанопленки α-Fe/ZrO₂, представляющие собой наночастицы α-Fe (размером 25-70 nm), равномерно

распределенные в матрице ZrO_2 . Определены температура и последовательности образования фаз в процессе твердофазной реакции.

4. Впервые в нанокристаллических пленках Fe-C и Co-C обнаружена взрывная кристаллизация, приводящая к образованию наноструктур дендритного типа.
5. Впервые установлена область термической стабильности системы «эпитаксиальная пленка $Fe_3Si(111)$ – монокристаллическая подложка $Si(111)$ ». Показано, что твердофазная реакция начинается в процессе термического отжига при температуре $450^\circ C$, в результате образуются фазы ϵ -FeSi и β -FeSi₂.
6. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов проведены исследования структурных фазовых превращений и атомного упорядочения в процессе твердофазных реакций, инициированных термическим нагревом, в двухслойных тонких пленках Cu/Au и Pd/ α -Fe. Определены последовательности фазовых превращений, температуры начала твердофазных реакций и переходов типа порядок-беспорядок, проведено сравнение результатов для нанокристаллических пленок с равновесными фазовыми диаграммами.

Научно-практическая значимость. Развита представления о влиянии технологических условий получения ряда магнитных и электропроводящих наносистем на их структурно-морфологические характеристики и, соответственно, на физические свойства. Полученные результаты будут востребованы при разработке новых материалов для магнитных, оптоэлектронных и других устройств.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе обоснованно использован достаточно разнообразный комплекс физических методов исследования, что характеризует высокую квалификацию соискателя.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 26 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, включенных ВАК РФ в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук.

Надежность результатов базируется на использовании адекватных методик исследования в сочетании с базовыми теоретическими представлениями об изучаемых объектах и явлениях.

Постановка цели и задач исследования, а также все основные результаты диссертационной работы получены лично автором либо при его непосредственном участии. Результаты, полученные в диссертационной работе С.М. Жаркова, могут использоваться при проведении научных исследований в Московском государственном университете, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте неорганической химии СО РАН и в других организациях.

Вместе с тем, по диссертационной работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. Автор использует довольно распространенную, но не вполне корректную классификацию наноструктур, в которой смешиваются (подменяются) два разных понятия – «наноразмерные объекты» и «наноструктуры». «Наноструктура – это совокупность наноразмерных объектов, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением» (Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов, под. ред. С.В.Калюжного, Москва, Физматлит, 2015; Nanostructure Science and Nechnology, www.springerlink.com/content/ph6713). Классификация наноструктур по числу измерений, в которых стыкуются наноразмерные объекты, дана в работе R.W.Siegel Synthesis and processing of nanostructured materials/Mechanical properties of ultrafine-grained materials/ Eds. M.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter.- Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head Publ.-1993.-V.233.-P.509. Как пример, для описания плотноупакованных совокупностей наночастиц CuCr_2S_4 диссертанту не стоило использовать термин «нанокластер», это и есть именно 3D наноструктуры, в то время как термин «кластер» в химии и материаловедении давно и прочно зарезервирован за совокупностью нескольких атомов, ионов или молекул, не имеющей кристаллическую структуру. По мнению оппонента, полноценное и корректное использование термина «наноструктура», позволило бы автору во многих случаях более кратко и точно выразить свою мысль или описать результаты.
2. При исследовании морфологии и наноструктуры объектов, полученных путем терморазложения предшественников, как, например, халькогенидных шпинелей хрома $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, было бы полезным обращать внимание на структуру и морфологию частиц фазы-предшественника (комплексного соединения). Известно, что во многих случаях термолиз приводит к образованию псевдоморфоз, что может служить объяснением наблюдаемых наноструктур конечных продуктов. Из цепочки «условия синтеза – структура предшественника – наноструктура продукта» предшественник, как важное звено, к сожалению выпал. Можно пожелать диссертанту в дальнейшем восполнить этот пробел.
3. Диссертант в целом ряде случаев, анализируя распределение интенсивностей

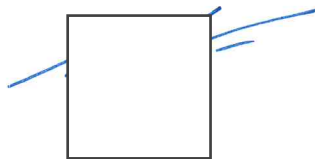
дифракционных пиков на электронограммах, относит расхождение экспериментальных соотношений с теоретическими значениями, рассчитанными для идеальных моделей кристаллических структур, к дефектности наночастиц. Это объяснение представляется наиболее вероятным. Однако не понятно, почему в работе не выполнены расчеты для моделей, содержащих те или иные дефекты, которые могли бы хотя бы на качественном уровне показать, как эти дефекты влияют на соотношение интенсивностей, и подтвердить предположения о дефектности наночастиц.

4. Имеются также некоторые вопросы и замечания более частного характера:
 - на рентгенограмме, приведенной на рис.4.19с, нет никаких следов фазы Fe, хотя в тексте утверждается, что появляется небольшой пик (311) α -Fe, а по данным мессбауэровской спектроскопии железа в нульвалентном состоянии составляет 63 объемных %; эти существенные расхождения в данных двух методов никак не комментируются;
 - формула Шеррера не применима для определения размеров ОКР по ширине гало аморфных фаз.
5. Работа написана, в основном, хорошим ясным языком, содержит минимальное количество опечаток, тем не менее, некоторые погрешности стилистического и оформительского характера имеются:
 - цель работы сформулирована с использованием избыточно усложненных выражений: «структурно-морфологические характеристики микроструктуры материалов, выявленные...исследованием атомной структуры и фазового состава»; трудно сориентироваться, идет ли речь об атомной структуре или о морфологии и микро (нано) структуре;
 - формулировки положений, выносимых на защиту, вряд ли стоило начинать со слов «обнаружение», «установление», обозначающих действие, а не результат;
 - в подписи к рис. 3.9 отсутствует пояснение того, что обозначено черными квадратами;
 - не понятно, почему автор использует английские обозначения для нм, см, г, Дж и других единиц измерения.

Высказанные замечания имеют характер пожеланий и уточнений и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа «Структурные свойства и фазовые превращения в наноматериалах на основе переходных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu)» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Жарков Сергей Михайлович, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-

математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
Заведующий лабораторией
структурных методов исследования
ФГБУН Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН)
доктор физико-математических наук,
профессор
Шифр специальности: 02.00.04



С.В. Цыбуля

Адрес: пр. академика Лаврентьева 5,
Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: [redacted]@ru
Телефон: +7-(383) 326-95-97

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»
Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.



Д.В. Козлов

Список публикаций Цыбули С.В.

1. Цыбуля С.В., Яценко Д.А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53. С. S155-S171
2. Яценко Д.А., Пахарукова В.П., Цыбуля С.В., Матвиенко А.А., Сидельников А.А.. Фазовый состав и структура нанокристаллических продуктов твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа // Журнал структурной химии. 2012, Т. 53, №3, С. 554 – 562.
3. Pakharukova V. P., Shalygin A. S., Gerasimov E. Yu., Tsybulya S. V., Martyanov O. N.. Structure and morphology evolution of silica-modified pseudoboehmite aerogels during heat treatment // Journal of Solid State Chemistry. 2016. V. 233. P. 294-302.
4. Шефер К.И., Черепанова С.В., Цыбуля С.В., Исупов В.П., Мороз Э.М. Влияние нарушений структуры и упаковки слоев на дифракционную картину гиббсита и байерита // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54, №4. С. 685-695.
5. Балаев Д.А., Булавченко О.А., Дубровский А.А., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Шайхутдинов К.А. Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 7. С. 1304-1309.
6. Bulavchenko O.A., Afonassenko T.N., Tsybulnikov P. G. Tsybulya S.V. Effect of heat treatment conditions on the structure and catalytic properties of MnOx/Al₂O₃ in the reaction of CO oxidation // Appl. Catalysis. A, 2013. V. 459. P. 73-80.
7. Bulavchenko O. A., Vinokurov Z. S., Afonassenko T. N., Tsybul'nikov P. G., Tsybulya S. V., Saraev A. A., Kaichev V. V. Reduction of mixed Mn–Zr oxides: in situ XPS and XRD studies // Dalton Transactions. 2015. V. 44. P. 15499-15507.
8. Gerasimov E.Yu., Isupova L.A., Tsybulya S.V. Microstructural features of the La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} solid solutions prepared via pechini route // Materials Research Bulletin. 2015. V. 70. P. 291-295.
9. Nikulina O, Yatsenko D, Bulavchenko O, Zenkovets G and Tsybulya S. Debye function analysis of nanocrystalline gallium oxide gamma-Ga₂O₃. // Zeitschrift fuer Krystallography. 2016. V. 231. P. 261-266.
10. Cherepanova S.V., Bulavchenko O.A., Gerasimov E.Yu., Tsybulya S.V. Low- and high-temperature oxidation of Mn_{1.5}Al_{1.5}O₄ in relation to decomposition mechanism and microstructure // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 3411-3421.

11. Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Yu., Shalygin A.S., Martyanov O.N., Tsybulya S.V. Coherent 3D Nanostructure of γ -Al₂O₃: Simulation of Whole X-Ray Powder Diffraction Pattern //Journal of Solid State Chemistry. 2017. V. 246. P. 284–292.
12. Наноструктурированные оксиды / Под ред. С.В. Цыбули, Новосибирск, Изд. НГУ. 2016. 206 с.

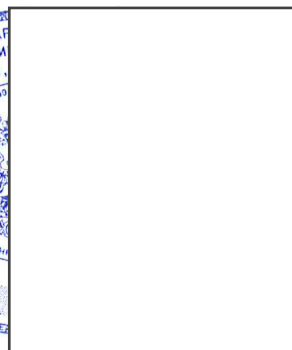
Д.ф.-м.н., проф.



С.В. Цыбуля

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»

Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.



Д.В. Козлов