

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 217.035.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ИМ. И.П. БАРДИНА» МИНИСТЕРСТВА
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 1 июля 2016 г. № 5.2

О присуждении гражданину Российской Федерации **Салихову Сергею Владимировичу** ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа» по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», **принята к защите 20 апреля 2016 года**, протокол заседания № 5.1, диссертационным советом Д 217.035.01 на базе Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина» Министерства промышленности и торговли Российской Федерации, по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2 в соответствии с приказом № 737-486 от 11.04.2008 г. и частичным изменением № 194/нк от 22.04.2013 г.

Соискатель, Салихов Сергей Владимирович, 1973 года рождения, в 1996 году окончил Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет).

Работает директором Департамента науки и технологий Министерства образования и науки Российской Федерации. По совместительству – старшим преподавателем на кафедре физического материаловедения Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (далее – НИТУ «МИСиС») Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физического материаловедения Института новых материалов и нанотехнологий, а также в лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» НИТУ «МИСиС» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, с.н.с. **Савченко Александр Григорьевич**, НИТУ «МИСиС», кафедра физического материаловедения, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Ермаков Анатолий Егорович, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физики металлов УрО РАН, лаборатория прикладного магнетизма, заведующий лабораторией.

Мельников Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, АО «ВНИИХТ» ГК «Росатом», лаборатория высокотемпературных процессов, заведующий лабораторией,

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Физический факультет, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Илюшиным А.С., д.ф.-м.н., профессором, заведующим кафедрой физики твёрдого тела Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Киселевой Т.Ю., к.ф.-м.н., доцентом той же кафедры **указала, что** совокупность полученных в работе результатов и выводов представляет значительный интерес для развития физико-химических основ направленного синтеза частиц оптимального фазового, структурно-размерного и магнитного состояния для биомедицинских технологий. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение, как с точки зрения фундаментальной физики, так и в прикладном плане.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, – 6.

Научные публикации посвящены изучению особенностей структурообразования и фазовых превращений, выявлению закономерностей их влияния на магнитные свойства наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа, полученных различными химическими методами и методами механохимии. Разработке методологии достоверного определения фазово-структурного состояния наночастиц оксидов железа с использованием методов рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии. Определению закономерностей формирования фазового состава и магнитных свойств наноструктурированных оксидов железа, легированных гадолинием.

Результаты исследований, представленные в работах, являются полезными для разработки различных направлений использования магнитных оксидов железа в биомедицине, в том числе, в качестве контрастных агентов МРТ диагностики, т.к. позволяют осуществлять направленную модификацию их свойств и функционализацию, прогнозировать биологический отклик.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Salihov S.V., Ivanenkov Y.A., Krechetov S.P., Veselov M.S., Sviridenkova N.V., Savchenko A.G., Klyachko N.L., Majouga A.G. Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@Au core/shell nanoparticles. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 394. P. 173-178.

2. Салихов С.В., Савченко А.Г., Гребенников И.С., Юртов Е.В. Фазовый состав и структура нанопорошков оксида железа, полученных химическими методами. // Известия РАН. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 9. С. 1251–1258.

3. Савченко А.Г., Салихов С.В., Юртов Е.В., Ягодкин Ю.Д. Применение мёссбауэровской спектроскопии в комплексном структурном анализе наноматериалов на основе наночастиц магнетита. // Известия РАН. Серия Физическая. 2013. Т. 77. № 6. С. 776–781.

На диссертацию и автореферат поступило 27 положительных отзывов, из них 19 содержат замечания.

Краткий обзор отзывов с отражением критических замечаний:

Актуальность диссертационной работы отмечена во всех присланных отзывах. Научная значимость проведенного исследования связана с установлением закономерностей формирования структурно-фазового состояния новых наноструктурированных магнитных материалов, а практическая значимость обусловлена перспективностью применения материалов на основе наноразмерных частиц оксида железа.

Квалифицированно выбрана методология, использован весь спектр современных методик физического моделирования и исследования особенностей структуры.

Достоверность результатов исследования обеспечена корректной постановкой задач, использованием широкого спектра методов исследования и высокоточной аппаратуры современного физического материаловедения, позволяющих **достоверно** определять фазово-структурное состояние материала в зависимости от размеров (5÷130 нм) и морфологии наночастиц, а также выявлять влияние совокупности фазово-структурных факторов на магнитные свойства. (Отз. 3, 5, 8, 9, 14, 17, 21, 22, 27).

В диссертации предложен подход и критерии переноса лабораторных результатов в промышленные условия. Автор выявил причины влияния размера и морфологии частиц на магнитные свойства исследованных нанопорошков оксидов железа, синтезированных химическими методами. На основе анализа полученных экспериментальных данных удалось обоснованно сформулировать ряд положений, отличающихся существенной научной новизной.

Разработана методология комплексного анализа фазового состава и структуры нанопорошков оксидов железа с применением различных современных методов исследования. Автором получен целый ряд оригинальных результатов по прецизионному анализу фазового состава и структуры нанопорошков железа и установлено влияние фазово-структурного состояния на их магнитные свойства (Отз. 1). Экспериментально **установлено** наличие структурных вакансий, которые приводят к образованию новых

соединений в субоксидах железа. **Определены** закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноструктурированных композиционных порошков, полученных в процессе механосинтеза, и предложена технология их оптимизации. Впервые показано, что при размерах наночастиц более 130 нм их магнитные свойства соответствуют свойствам массивного магнетита. Установлен ранее не известный факт, что наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные методами соосаждения и осаждения, имеют оболочку, близкую по составу к оксогидроксиду железа (гётит), толщина которой не изменяется по мере увеличения среднего размера частиц и составляет около 0.5 нм (Отз. 2, 3, 8, 12, 14, 16, 18, 19, 23).

Показано, что термообработка в атмосфере аргона механоактивированных порошков 50% Fe_3O_4 – 50% Fe, легированных оксидом гадолиния, приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы при сохранении высокой удельной намагниченности насыщения. Это позволило обеспечить предельно высокий уровень магнитных свойств и требуемый комплекс функциональных свойств сложных наноструктурированных оксидов (Отз. 18, 24).

Из большого количества **значимых научных результатов**, в отзывах отмечено: Наночастицы магнетита, полученные химическими методами, с размерами от 5 до 90 нм представляют собой нестехиометрическое соединение магнетит-маггемитового ряда; определена его кристаллохимическая формула с учетом наличия в структуре соединения вакансий. С увеличением среднего размера частиц наблюдается закономерный рост коэрцитивной силы от 0,4 до 12,8 кА/м (Отз. 2, 7, 15, 26).

Автором показано, что мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe в решетке магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенно отличаются друг от друга. По спектрам определены полные кристаллохимические формулы нестехиометрического магнетита и доли двухвалентного железа и вакансий для каждого исследуемого образца (Отз. 6).

Установлено влияние размера и морфологии частиц на магнитные свойства исследованных нанопорошков оксидов железа, синтезированных

химическими методами. Исследованы закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноструктурированных композиционных порошков на основе оксида железа, легированного железом и оксидом гадолиния, синтезированных различными физическими и химическими методами (Отз.12).

Практическая значимость заключается в установлении условий синтеза и термообработок для достижения предельно высокого уровня магнитных свойств нанокристаллов с требуемым фазовым составом и морфологией (Отз.5). Разработанная методология позволяет определить композиции и режимы термообработки нанопорошков на основе магнетита, легированных железом и оксидом гадолиния, полученных методом высокоэнергетического измельчения для достижения требуемого комплекса функциональных свойств (Отз.23). Разработан способ получения наночастиц оксида железа, легированных гадолинием, для создания двойного T_1/T_2 контрастного агента для МРТ диагностики (Отз. 4, 11, 15, 17, 19, 27).

Замечания:

В тексте автореферата отсутствует информация о связи структуры оболочки наночастиц Fe_2O_3 , синтезированных методами соосаждения и осаждения, с влиянием на магнитные свойства (Отз.1). В автореферате не хватает более детального физического обоснования соотношения между суперпарамагнетизмом наночастиц и отсутствием в них коэрцитивной силы. (Отз. 2). В работе исследовалось влияние среднего размера наночастиц порошков на их коэрцитивную силу. Учитывая малые размеры наночастиц порошков можно ожидать, что многие из них могли быть однодоменными. Влияние размеров наночастиц могло быть связано не только с размерами, но и с их анизотропией формы. Эти эффекты, по-видимому, не исследовались (Отз. 4). Из текста автореферата не понятно, какова доменная структура исследованных нанокристаллов и как влияют на неё условия синтеза и структурно-химические особенности нанокристаллов (Отз. 5). В автореферате указано, что для образцов 2.3, 3.4, 4.3 и 4.4 размер областей когерентного рассеяния (ОКР) оказался меньше среднего размера частиц, рассчитанного по

результатам ПЭМ, что соответствует существующим представлениям о соотношении размеров ОКР и частиц. Однако в таблице есть и образцы, где ОКР больше, чем частицы (1.1, 2.1 и 2.2), что не получило объяснений в автореферате. Укладываются ли различия в погрешности измерения, или сказывается характер усреднения размеров ОКР в рентгенодифракционном анализе? Из погрешностей отмечено то, что одна и та же величина (эффективное магнитное поле) обозначена по-разному на стр. 7 ($H_{эфф}$) и 8 ($H_{эф}$) (Отз. 6). Рисунки 7 и 8 на странице 18 имеют общую подпись, что вызывает непонимание. Логичнее было бы объединить рисунки в один. Автор неудачно сформулировал некоторые выводы: например, выводы 1 и 5 больше подходят по форме и содержанию на положения, выносимые на защиту, так как они, по сути, являются основными результатами проделанной работы. Не совсем понятно, в чем состоит отличие разработанной автором методологии комплексного анализа фазового состава и структуры нанопорошков (Вывод 1) от общепринятого подхода физико-химической диагностики. В чем оригинальность предложенного подхода? (Отз.9). В автореферате не представлена информация о предлагаемой модели (стр. 21, выводы п.7) (Отз. 10). Не совсем корректно связывать нестехиометрию магнетита с проявлением всех наноразмерных эффектов, а переход к массивному состоянию – только к получению однофазного порошка магнетита, хотя в данном случае это взаимосвязанные явления (Отз. 12). В автореферате не объясняются теоретические предпосылки роста наночастиц различной морфологии. Зависимость коэрцитивной силы от среднего размера частиц (рис. 6) построена по упрощенной модели, в таблице 1 видно, что намагниченность насыщения не является постоянной, поэтому для каждого состава будет своя намагниченность насыщения. Следовательно, коэффициент $H_{с0}$ в формуле 3, вычисляемый как отношение $0,64 K_1/M_s$, в области малых размеров тоже не будет постоянной величиной, либо у порошков будет своя константа анизотропии. Таким образом, зависимость должна быть более сложной. Если величина поля приводится в размерности [Тл], то правильно было бы писать «индукция поля», а не «напряженность

поля», которая имеет размерность [А/м] (Отз. 13). Из текста автореферата не ясно, учитывались ли процессы агломерации (укрупнения) частиц Fe_3O_4 при высушивании и дальнейшем использовании (Отз. 15). В тексте автореферата, кроме незначительных синтаксических ошибок, имеются неточности: в ряде случаев напряженность магнитного поля указана в единицах Тл, а не А/м или Э, как это принято в единицах СИ; на рисунках 7 и 8 маркеры кривых зависимостей отличаются слабым контрастом, хотя можно их представить разными формами маркеров (Отз. 16). В экспериментальной части упомянут метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, однако далее в автореферате нет ссылки на результаты исследований образцов этим методом. Не указано, каким способом была определена толщина 0,5 нм слоя оксигидроксида на поверхности частиц магнетита. (Отз. 17). Первый пункт научной новизны следует отнести к методике проведения исследований, а в научную новизну его не включать (Отз. 18). Пожелание: для определения зарядового состояния атомов железа в наночастицах оксидов железа размером свыше 5-10 нанометров лучше использовать не метод рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, а рентгеновскую эмиссионную спектроскопию (XES) или рентгеновскую спектроскопию поглощения (XANES) (Отз. 20). Не представлены функции распределения наночастиц по размерам, а приведены лишь значения средних размеров. При исследовании состояния структурных вакансий целесообразно было бы использовать информативный метод аннигиляции позитронов в наночастицах (Отз.23). Не ясно, учитывалась ли степень загрязнения исследуемых систем в процессе их измельчения в мельнице. Полезно было бы привести результаты исследования микроструктуры полученных композиционных материалов методами электронной микроскопии (Отз. 24). Было бы лучше указать полный перечень применённых взаимодополняющих экспериментальных методов, так же как это сделано автором в описании научной новизны. В третьей главе автор обсуждает возникновение суперпарамагнитного состояния в наночастицах при уменьшении их диаметра ниже $d_{\text{сп}} \approx 9.3$ нм. В приведённых данных мёссбауэровских измерений не представлено возможное

влияние суперпарамагнетизма на форму и сверхтонкие параметры соответствующих мёссбауэровских спектров. Первой публикацией, в которой отражены основные результаты диссертации, указана статья, посвящённая синтезу наночастиц Fe_3O_4 в оболочках из золота, однако данные по этим наночастицам в тексте автореферата не представлены (Отз. 25). Отсутствие в автореферате перечня задач, решаемых в диссертационном исследовании, затрудняет адекватный анализ содержания работы. В тексте автореферата (стр. 4, 14, 17, 18) и на Рис. 6, 7, 8 применяются значения коэрцитивной силы, удельной намагниченности, выраженные в различных системах (СИ и СГСМ) (Отз. 26). Отсутствуют данные о коллоидной стабильности полученных порошков в водной среде (Отз.27).

Во всех отзывах отмечено, что замечания не умаляют значимости проведенного исследования, выполненного на высоком научном уровне с привлечением большого количества физических методов, подтверждающих обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций. Полученные результаты важны как в научном, так и в практическом плане, в частности, при создании нового поколения контрастных агентов для МРТ-диагностики. Наноконпозиции на основе наночастиц магнетита могут быть востребованы для целей диагностики, где они будут ответственны за проведение процедуры локальной гипертермии в радиочастотном диапазоне при любой локализации опухоли.

Заключение по отзывам:

1. Найденные закономерности формирования фазово-структурного состояния и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных магнитных оксидных порошков, а также способы модификации их свойств вносят существенный вклад в развитие науки и являются полезными при разработке технических решений для создания нового поколения гибридных T_1/T_2 -контрастных агентов для МРТ диагностики.

2. В работе успешно решены научные и прикладные задачи. Результаты имеют важное значение для теоретического и прикладного материаловедения,

особенно для развиваемой в настоящее время технологии применения наноструктурных магнитных оксидов.

3. Работа выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования (Отз 9). Показана возможность управления поведением наночастицами на основе оксидов железа и созданы относительно простые технологии получения таких частиц контролируемого состава, что открывает большие перспективы для постановки ряда фундаментальных задач (Отз 14).

4. Исследования диссертанта носят систематический и законченный характер, автореферат написан хорошим литературным языком, легко читается и хорошо оформлен. Результаты работы доложены и обсуждены на достаточно большом количестве конференций. Общее количество публикаций по материалам диссертации – 26. Содержание диссертационной работы соответствует выбранной специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (Отз. 4).

В диссертации представлен большой объем проделанной работы, полученные результаты превышают требования, предъявляемые к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. При соответствующем дополнении и публикации результатов в научных журналах, работа может быть представлена к защите в виде докторской диссертации (Отз.14).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

Ермаков Анатолий Егорович – ведущий специалист в области физики магнитных явлений, изучения фазовых и структурных превращений, а также магнитных свойств материалов, Институт физики металлов УрО РАН.

Мельников Сергей Александрович – ведущий специалист в области магнетизма сплавов и соединений с редкоземельными металлами, изучения высокотемпературных процессов, АО «ВНИИХТ» ГК «Росатом».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский

государственный университет имени М.В. Ломоносова», Физический факультет, г. Москва – лидирует в Российской Федерации в области теоретических и экспериментальных исследований свойств магнитных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Предложена, разработана и обоснована методология комплексного фазово-структурного анализа наночастиц магнетита, заключающаяся в сочетании резонансных, электронно-микроскопических и дифракционных методов исследования, позволяющая достоверно определять их фазово-структурное состояние.

Предложены режимы термической обработки порошков оксидов железа, легированных оксидом гадолиния, для увеличения коэрцитивной силы при сохранении высокой удельной намагниченности насыщения.

Доказана перспективность использования наноструктурированных композиционных порошков на основе магнетита, легированного одновременно железом и оксидом гадолиния, для разработки нового поколения гибридных контрастных агентов для диагностики заболеваний с помощью магниторезонансной томографии (МРТ).

Изложены представления о влиянии размера и морфологии частиц на магнитные свойства исследованных нанопорошков оксидов железа, полученных химическими методами.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:

Впервые показано, что наночастицы магнетита с размером от 5 до 90 нм, полученные химическими методами, представляют собой нестехиометрическое соединение магнетит-маггемитового ряда, и предложена кристаллохимическая формула для описания его состава с учетом присутствия вакансий.

Установлено влияние размера и морфологии частиц на магнитные свойства. Показано, что с увеличением среднего размера частиц от 5 до 90 нм

наблюдается закономерный рост коэрцитивной силы, которая достигает 50 – 55 кА/м.

Определено, что наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные методами соосаждения и осаждения, имеют оболочку, близкую по составу к оксигидроксиду железа, толщина которой не изменяется по мере увеличения среднего размера частиц и составляет около 0.5 нм.

Изучены закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноструктурированных композиционных порошков системы железо-кислород, легированных присадками оксида гадолиния, полученных в процессе механосинтеза, в зависимости от состава и режима термической обработки.

Доказано, что термообработка механоактивированных порошков системы железо-кислород с присадками оксида гадолиния в атмосфере аргона в определенном интервале температур приводит к увеличению коэрцитивной силы до 50 – 55 кА/м., при сохранении высокой удельной намагниченности насыщения на уровне 78-85 кА·м²/кг.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработана модель формирования фазово-структурного состояния и магнитных свойств наночастиц на основе магнетита, получаемых химическими методами, которая позволяет целенаправленно управлять их фазово-структурным состоянием для достижения необходимого уровня свойств.

Представлены составы и режимы термической обработки наноструктурированных порошков на основе магнетита, легированных железом и оксидом гадолиния (Gd_2O_3), полученных методом высокоэнергетического измельчения, позволяющие достигать предельно высокий уровень магнитных и функциональных свойств.

Разработанные методы получения наноструктурированных композиционных порошков на основе магнетита, легированного одновременно железом и оксидом гадолиния, являются перспективными для

разработки нового поколения гибридных T_1/T_2 -контрастных агентов для МРТ диагностики.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность результатов базируется на применении в работе комплекса современных методов исследования структуры и использовании сертифицированных и аттестованных экспериментальных установок для анализа структуры, фазового состава и определения магнитных свойств материалов. Применены физически обоснованные подходы для решения поставленных задач.

Использованы статистические методы обработки полученных экспериментальных данных, результаты сопоставлены с известными литературными источниками.

Предлагаемая концепция базируется на анализе обобщения мирового опыта в области свойств магнитных оксидов и согласуется с опубликованными экспериментальными данными.

Личный вклад соискателя состоит в:

постановке задач и разработке программы исследований, проведении экспериментов с применением методов исследования, обработке экспериментальных данных, формулировке научных и практических выводов по работе, участии в подготовке материалов к публикации.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и полученным результатам соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы, свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки), и соответствует профилю диссертационного совета Д 217.035.01.

Диссертация является законченным исследованием, в котором решена научная задача – установлены закономерности формирования фазово-

структурного состояния и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа, полученных методами химического и механического синтеза.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475).

На заседании 01.07.2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Салихову Сергею Владимировичу ученую степень кандидата физико-математических наук (протокол № 5.2).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки – 6, технические науки – 3) и 8 докторов наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» (технические науки), участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 17, «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.т.н., профессор


 Г.А. Филиппов

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., с.н.с.



Н.М. Александрова

Дата оформления Заключения: «6» июля 2016 г.