

ОТЗЫВ

официального оппонента

Лернера Марата Израильевича на диссертационную работу

Захарова Никиты Сергеевича на тему:

«Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании» по специальности 1.4.4. – Физическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук

Актуальность избранной темы

Изучение структурно-фазовых особенностей биметаллических наносплавов относительно их аналогов в макроразмерном, равновесном состоянии является важной и актуальной задачей физической химии. Поэтому актуальность исследований наноструктурированной системы (НСС) Fe-Pt, результаты которых представлены в настоящей работе, не вызывает сомнений. Особенно необходимо подчеркнуть важность НСС Fe-Pt, фазовая диаграмма которой включает практически все присущие биметаллам комбинации фазовых составов.

Вместе с этим известно, что теоретически оцененные магнитные характеристики НСС Fe-Pt являются рекордными для биоактивных нанометаллов, поэтому на её основе возможно создать постоянные в т.ч. сверхминиатюрные магниты со значениями коэрцитивной силы до 70–90 кЭ, которые весьма перспективны для применения в нано- микроэлектронике, магнитотехнике и биомедицине. Однако, практические (экспериментальные) высокие магнитные свойства этой системы, в частности величина коэрцитивности, в настоящее время недостигнуты ввиду недостаточной изученности процессов, протекающих при формировании высокоупорядоченной фазы интерметаллида FePt со структурой $L1_0$ из синтезируемого химическими методами твёрдого раствора FePt со структурой A1. Не изученными являются также фазовые составы и составы фаз исходной (синтезированной) наноструктурированной системы Fe-Pt (практико-ориентированный аспект). Работа, представленная диссертантом, нацелена на ликвидацию этих пробелов.

Научная новизна

Диссертация обладает существенной научной новизной, так как в настоящее время практически отсутствуют работы, посвященные изучению фазовых составов НСС Fe-Pt. Изучению основополагающих вопросов о характере процессов, протекающих при нагревании НСС Fe-Pt, в т.ч. при формировании из исходной фазы A1 упорядоченных фаз $L1_2$ и $L1_0$ посвящены единичные работы. При этом информация в таких работах носит поверхностный характер, а основной целью авторов зачастую является исследование магнитных характеристик системы. В работе диссертантом впервые показано, что при синтезе системы методом восстановления смесей водных растворов неорганических прекурсоров металлов щелочным раствором гидразин-гидрата формируется рентгендифракционно видимый твёрдый раствор Fe-Pt ГЦК-типа с предельным содержанием Fe

11.4 ат. %. Автором также впервые установлено, что при синтезе, при содержании железа выше установленного предела наряду с ГЦК–твёрдым раствором происходит формирование рентгендифракционно невидимой фазы с относительно высоким содержанием железа (в работе – фаза I). Присутствие её доказано в работе различными современными методами исследования. Диссертант впервые установил температурную границу существования ГЦК–твёрдого раствора в образцах, с содержанием Fe ниже предельного содержания его в твёрдом растворе, и показал, что при нагревании таких образцов до 600 °C происходит фазовая трансформация (распад твёрдого раствора), приводящая к уменьшению содержания железа в ГЦК-фазе и формированию дифракционно невидимой фазы (в работе – фаза II) с относительно высоким содержанием железа на поверхности нанокристаллов твёрдого раствора. В работе впервые предложены экспериментально обоснованные схемы фазовых трансформаций при формировании упорядоченных фаз интерметаллидов FePt_3 и FePt со структурами $L1_2$ и $L1_0$, которые осуществляются за счёт последовательных твердофазных реакций с участием дифракционно невидимых фаз.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в работе результатов не подлежит сомнению и базируется в первую очередь на значительном массиве экспериментальных результатов, полученных на современном оборудовании, их взаимодополняемости, позволяющей в целом ряде случаев осуществить проверку численных результатов (размеры нанокристаллов, практическое отсутствие в образцах оксидно-гидроксидных фаз, фазовый состав), их логичной, убедительной интерпретацией и сравнении с опубликованными в литературе данными по теме диссертации. Приводимые в диссертации выводы обоснованы экспериментальными результатами. Основные положения работы представлены автором на международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus (Russian Journal of Physical Chemistry B, Letters on Materials, Eurasian Chemico-Technological Journal, Chemistry for Sustainable Development и другие периодические издания).

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

К основному, практически наиболее значимому результату, полученному автором, можно отнести установленную схему формирования наноструктурированного интерметаллида FePt со структурой $L1_0$ и достигнутой высокой (90 %) степени упорядоченности, которую можно использовать при создании сверхминиатюрных постоянных магнитов с высокими значениями коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Полученные автором результаты вносят весомый вклад в физикохимию и материаловедение наноструктурированных биметаллических сплавов. Впервые изучены фазовые составы НСС Fe-Pt в области, богатой Pt и их фазовые трансформации, закономерности которых, вероятно, применимы в целом для биметаллических наносплавов и изменения составов фаз при температурах ниже 500 °C,

особенности фазовых трансформаций при нагревании НСС Fe-Pt, имеющих характер твёрдофазных реакций.

Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка используемой литературы.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор по теме диссертации, рассмотрены основные методы получения наночастиц металлов, обоснован выбранный способ получения наноструктурированной системы Fe-Pt. Представлены основные режимы синтеза при использовании химического метода получения системы Fe-Pt, опубликованные в литературе за последние годы. Обоснован выбор прекурсоров металлов (сульфат железа (II) и гексахлороплатинат (IV) водорода) и восстановителей – гидразин-гидрата и тетрагидридоборат натрия. Приведены основные Red-Ox процессы, протекающие при окислении восстановителей ионами металлов в водных растворах. Представлены имеющиеся в литературе в настоящее время фазовые состояния системы Fe-Pt.

Во **второй главе** диссертации изложена методика синтеза наноструктурированной системы Fe-Pt, а также кратко описаны методы исследования её физико-химических характеристик. Особое внимание уделено рентгенофазовому анализу в т.ч. при нагревании в режиме *in situ*.

Во **третьей главе** работы представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании физико-химических характеристик наноструктурированной системы Fe-Pt с высоким (до 95 ат. %) содержанием платины. Приведены результаты исследования её морфологии, габитуса частиц и влияние на них условий синтеза (используемый восстановитель, воздействие ультразвукового излучения, закладываемое соотношение металлических прекурсоров). Показано, что в выбранных условиях синтеза происходит формирование твёрдого раствора ГЦК-типа с содержанием железа, не превышающим 11.4 ат. %. Установлено, что при добавлении железа выше установленного предела происходит формирование, помимо твёрдого раствора идентифицируемого РФА, нано- и ультраразмерной рентгендифракционно невидимой фазы с относительно высоким содержанием железа. Существование последней подтверждено автором при сопоставлении результатов элементного, рентгенофазового анализов, малоуглового рентгеновского рассеяния, а также теоретических расчётов стабильности кластеров Fe-Pt, выполненных методом молекулярной динамики. Описана схема совместного восстановления ионов Fe^{2+} и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в выбранных условиях синтеза, приводящая к формированию твёрдого раствора ГЦК-типа с высоким содержанием платины. Представлена экспериментально обоснованная схема фазовых трансформаций, протекающих при нагревании в образцах с высоким содержанием платины, приводящая к формированию на поверхности нанокристаллов ГЦК-твёрдого раствора рентгендифракционно невидимой фазы с высоким содержанием железа.

В **четвёртой главе** диссертации приведены результаты исследования наноструктурированной системы Fe-Pt в области содержания железа 25–75

ат. %, что согласно фазовой диаграмме соответствует области существования упорядоченных фаз интерметаллидов Fe_3Pt , FePt_3 со структурой $L1_2$ и FePt со структурой $L1_0$. Описана разработанная автором методика оценки количеств и составов дифракционно невидимых фаз в процессе нагревания. Представлена схема образования упорядоченных фаз интерметаллидов за счёт протекания твёрдофазных реакций с участием рентгендифракционно невидимых фаз.

В **заключении** представлены выводы, состоящие из 5-ти пунктов. В конце диссертации приведён список литературы, оформленный по принятому ГОСТу включающий 146 наименований.

Из вышесказанного следует сделать вывод, о том, что диссертация Захарова Н.С. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Личный вклад автора

Из анализа текста диссертации и списка опубликованных работ следует вывод о том, что диссертационная работа написана автором, а его личный вклад состоит в синтезе наноструктурированной системы Fe-Pt, получении, обработке и интерпретации экспериментальных результатов по исследованию физико-химических характеристик синтезируемых объектов.

Текст автореферата соответствует основному содержанию диссертации.

Достоинство и недостатки

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой и выполнена на высоком уровне. Одним из достоинств работы в теоретическом отношении является предложенная и научно обоснованная схема формирования нанокристаллов твёрдого раствора Fe-Pt с высоким содержанием Pt при протекании Red-Ox реакций в водных растворах. В схеме установлено соответствие между составом растворов прекурсоров составам твёрдофазного продукта и ГЦК–твёрдых растворов в области содержания железа до установленной автором верхней границы растворимости Fe в Pt. Также к основным достоинствам работы следует отнести впервые установленные фазовые составы наноструктурированного сплава Fe-Pt для области богатой Pt и обнаруженные при низких температурах схемы их фазовых трансформаций, в т.ч. приводящие к формированию упорядоченных фаз интерметаллидов включая формирование наиболее значимого в практическом применении FePt со структурой $L1_0$.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Термин «дифракционно невидимые фазы» похож на жаргонизм. Может правильнее, было бы написать «фазы не идентифицируемые РФА»?

2. Образцы для ПЭМ получали при внесении препаративных сеток в аэрозоль из микрокапель, содержащих нанокристаллы образцов. Микрокапли образовывались над поверхностью суспензии наночастиц в растворе полиметилакрилата в изопропанолe при воздействии ультразвука. При такой подготовке проб возможна потеря части исследуемого материала - частиц с большими размерами, которые не попали в микрокапли. Насколько

использованный метод подготовки проб позволяет получать объективные данные, отражающие свойства всего образца (например, распределение частиц по размерам), а не его наиболее мелкой части? Как проверялось, что отобранная проба представительна?

3. Из рис. 4.10 б-г следует, что прогретые до 500 °С частицы Fe-Pt представляют собой плотное ядро окруженное оболочкой из более мелких частиц. В описании микрофотографий отсутствует обсуждение механизма (причин) агломерации НК и детальный анализ структуры образовавшихся агломератов. По мнению оппонента агломерация НК, это важное явление, которое можно использовать при практическом применении наночастиц Fe-Pt.

4. Автор утверждает, что эндотермический тип кривой ДСК в области возможного окисления Fe (200–600 °С) не отвечает известному экзотермическому характеру окисления железа и вероятно связан с фазовыми трансформациями в данной температурной области. Не ясно, что такое «известный экзотермический характер окисления Fe». Также наночастицы могут иметь иной характер окисления по сравнению с объемными образцами. Если окисление действительно отсутствует, как это следует из ДМС-экспериментов в окислительной атмосфере, то следовало бы подробнее объяснить, с чем связан наблюдаемый эффект.

Закономерным является вопрос, каким образом предотвращалось окисление железа после и во время синтеза объектов?

5. Автор обсуждает массовые функции распределения частиц (неоднородностей) по размерам полученные малоугловым рентгеновским рассеянием (МУРР). Будет ли правильным называть полученные кривые функциями распределения частиц по размерам? С большой долей вероятности с помощью МУРР регистрируется не размер частиц, а размер неоднородностей, как справедливо отмечает автор. Вероятно правильнее обсуждать не распределения частиц по размерам, а распределения неоднородностей по размерам в частицах.

Однако отмеченные замечания и вопросы не снижают качества полученных соискателем результатов и выводов диссертационного исследования.

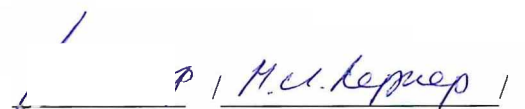
Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертационная работа Захарова Никиты Сергеевича на тему «Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании» соответствует п.6, п.7, п.12 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия, а также в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете и является законченной научно-квалификационной работой, а Захаров Никита Сергеевич заслуживает

присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Я, Лернер Марат Израильевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, доктор технических наук, заведующий лабораторией физикохимии высокодисперсных материалов ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск


(подпись) (расшифровка подписи)

Дата «21» 11 2023 г.

E-mail: lerner@ispms.tsc.ru

Тел.: +7 (3822) 49-26-19

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4

Подпись Лернера М.И. заверяю
учёный секретарь Института физики прочности
и материаловедения СО РАН, кандидат физико-
математических наук


Н.Ю. Матолыгина