



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской
академии наук,
доктор физико-математических наук
С.В. Лебедев



« 6 » ноября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Зыкина Михаила Александровича
«Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в
гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Актуальность работы. Диссертационная работа Зыкина М.А. относится к интенсивно развивающейся области, связанной с поиском и дизайном новых мономолекулярных магнитов. Подобные соединения вызывают большой практический интерес, поскольку могут быть использованы в качестве материалов для высокоплотной магнитной памяти с произвольным доступом, элементов спинтроники и квантовых компьютеров. На данный момент подавляющее большинство мономолекулярных магнитов представляют собой нестабильные на воздухе органические комплексы с парамагнитными d или f центральными атомами. Существуют лишь единичные примеры парамагнитных ионов с подобными свойствами, стабилизированных в неорганических матрицах. В данной работе исследованы парамагнитные ионы 3d-металлов, обладающие бистабильностью мономолекулярных магнитов и встроенные в гексагональные каналы соединений со структурой апатита, представляющих собой весьма стабильную неорганическую матрицу. В свете

вышесказанного, данная работа представляется актуальной и практически значимой.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, двух глав обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Материал работы изложен на 170 страницах печатного текста, иллюстрирован 115 рисунками и 34 таблицами. Список литературы содержит 191 ссылку.

Во **введении** показана актуальность, научная новизна и практическая значимость работы, поставлена цель и сформулированы задачи.

Обзор литературы состоит из двух глав, одна из которых посвящена соединениям со структурой апатита, а вторая – обзору существующих на данный момент мономолекулярных магнитов и их свойств. Критический анализ литературных данных позволил автору сформулировать требования, предъявляемые как к парамагнитным ионам, которые могут проявлять свойства мономолекулярных магнитов, так и к неорганической матрице, способной их стабилизировать, а также подчеркнуть особенности соединений со структурой апатита, позволяющие использовать их в качестве такой матрицы. Таким образом, из обзора литературы логично вытекают задачи, поставленные в работе.

В **экспериментальной части** приведено описание методов синтеза (твердофазного, кристаллизации из расплава) и исследования (рентгенодифракционный, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновского поглощения, диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области, магнитные измерения) полученных образцов.

Исследование полученных в работе образцов было осложнено тем, что наряду с представляющими интерес парамагнитными линейными ионами $3d$ -металлов в гексагональные каналы фосфатов со структурой апатита встраиваются также и пероксид-ионы, поэтому отдельной частью работы было исследование закономерностей встраивания их в каналы, которое проведено в первой главе **обсуждения результатов**.

Вторая глава обсуждения результатов посвящена исследованию фосфатов стронция, содержащих в гексагональных каналах ионы меди. Существенную часть главы составляет исследование и характеристика собственно иона $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$: методами рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ и видимой области, спектроскопии поглощения рентгеновского излучения, магнитометрии. Использование данных методов позволило автору надежно определить или подтвердить занимаемую данным ионом кристаллографическую позицию, геометрию иона, а также электронное состояние меди в нем. В дальнейшем проводится характеристика полученных образцов классическим набором методов, используемых при исследовании мономолекулярных магнитов: проведены измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при различных внешних полях и температурах. Температурная зависимость времени релаксации намагниченности позволила определить высоту энергетического барьера перемагничивания, которая является наиболее значимой характеристикой мономолекулярных магнитов.

В двух заключительных главах обсуждения результатов описано исследование фосфатов кальция и бария со структурой апатита, содержащих ионы меди в гексагональных каналах, а также фосфатов стронция, содержащих в гексагональных каналах ионы кобальта и никеля. Таким образом, в этих главах показана зависимость магнитных свойств иона $[\text{O-Cu-O}]^{n-}$ от природы щелочноземельного катиона апатитной матрицы, а также исследованы магнитные свойства кобальт- и никельсодержащих аналогов.

Необходимо отметить логичность построения диссертации, а также высокое качество оформления работы, складывающееся, в том числе, из большого количества рисунков и таблиц. Выводы диссертации хорошо обоснованы и непосредственно следуют из представленных экспериментальных данных. Достигнутые результаты соответствуют поставленным в работе задачам.

К **научной новизне** работы стоит отнести, в первую очередь, обнаружение свойств одноядерных магнитов для ионов, содержащих медь: на данный момент в качестве парамагнитных центров в мономолекулярных магнитах из элементов $3d$ -ряда использовали марганец, железо, кобальт и никель, в то время как примеров мономолекулярных магнитов на основе меди до сих пор известно не было. В работе впервые показано, что при частичном окислении внутриканальной меди в соединениях со структурой апатита образуются линейные парамагнитные группировки [O-Cu-O] с магнитными характеристиками, которые описаны моделью со спином $S = 1$. Такое состояние группировки [O-Cu-O], вообще говоря, может соответствовать степени окисления меди $+3$, а также характеризуется сильно анизотропными магнитными свойствами и большим по модулю отрицательным значением параметра расщепления в нулевом поле D .

Показано, что модуль параметра D и высота энергетического барьера перемагничивания U в фосфатах щелочноземельных металлов со структурой апатита, содержащих ионы меди в гексагональных каналах, растет в ряду барий-стронций-кальций. Впервые продемонстрирована медленная релаксация спина в апатите стронция, содержащем ионы кобальта в гексагональных каналах, характеризующаяся высотой энергетического барьера, близкой к измеренному значению $2|D|$, что полностью соответствует теоретическим представлениям.

К работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. В диссертации недостаточно полно охарактеризован фазовый состав образцов и структура целевых продуктов твердофазного синтеза. Необходимо пояснить в какой степени может сказаться фазовая неоднородность на стехиометрию получаемых соединений, а также, может ли отразиться возможная нестехиометрия и, следовательно, возможное наличие структурных дефектов на магнитных свойствах исследуемых веществ. В приложении автор приводит рентгеновские дифрактограммы образца SrCu (рисунок ПЗ, страница 170), отожженного при 1000°C и 1200°C в атмосфере сухого кислорода, и

указывает наличие карбоната стронция, в качестве примесной фазы. Требуется пояснения присутствия следов SrCO_3 в образце, отожженного в атмосфере кислорода при 1200°C , в отличие от образца, полученного при тех же условиях, но при более низкой температуре – 1000°C .

2. Недостаточным является использование только данных спектроскопии рентгеновского поглощения для доказательства степени окисления меди +3. Привлечение результатов квантово-химического моделирования, на наш взгляд, также не дает однозначного ответа на вопрос о степени окисления меди. Применение, например, дополнительно метода ЭПР позволило бы более уверенно ответить на вопрос о зарядовом состоянии ионов меди.

3. На рисунке 8.7. представлены зависимости времени релаксации намагниченности образцов $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ($x = 0,6; 0,4; 0,1$) от $1/T$. Характер этих зависимостей существенно отличается от аррениусовского. В связи с этим требуется обоснование корректности определения автором величины энергетического барьера исходя из закона Аррениуса.

4. Отсутствие некоторых разделов, например, «методология и методы исследования», «достоверность результатов исследования», «научная новизна и положения, выносимые на защиту», принятые при оформлении диссертационной работы, затрудняют восприятие материала диссертации и его оценку.

5. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения и опечатки. Например, на странице 72 при описании рентгенофазового анализа имеется выражение: «...рутинный фазовый анализ». Такой способ фазового анализа в ФТИ им. А.Ф.Иоффе не известен. Если его использует автор диссертации, то требуется пояснение, в чем он состоит.

Представленные выше замечания носят в основном рекомендательный характер и не умаляют общей высокой оценки диссертационной работы.

Полученные автором результаты могут быть использованы в лабораториях, работающих как в направлении поиска и дизайна новых мономолекулярных магнитов, так и по синтезу и исследованию соединений со

структурой апатита: в частности, кроме лабораторий ФТИ им. А.Ф.Иоффе, в лабораториях Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Института химии твердого тела УрО РАН, Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, международного томографического центра СО РАН, Казанского (Приволжского) федерального университета, Санкт-Петербургского государственного университета.

Общая оценка содержания диссертации. Результаты работы представлены на 3 конференциях, основные положения и выводы диссертации отражены в 4 публикациях в международных научных журналах. Содержание автореферата полностью отражает результаты и основные выводы диссертационной работы.

В работе Зыкина М.А. решена задача по поиску новых мономолекулярных магнитов, стабилизированных в неорганической матрице, что имеет важное значение для развития спинтроники и в неорганической химии.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах 5. «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов»; 8. «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов».

На основании изложенного выше, можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам диссертационная работа Зыкина М.А. «Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты» полностью удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от

30.07.2014 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв был заслушан и утвержден на совместном заседании лабораторий новых неорганических материалов, физики аморфных полупроводников, физики кластерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук 30 октября 2015 года, протокол № 5.

Заведующий лабораторией физики аморфных полупроводников

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе),

доктор физико-математических наук,
профессор

Голубев Валерий Григорьевич

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

Телефон: (812) 297-22-45, (812) 292-79-90

Адрес электронной почты: post@mail.ioffe.ru, Golubev@gvg.ioffe.ru

Подпись Голубева В. Г. заверяю

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
доктор физико-математических наук, профессор



Шергин А.П.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Зыкина Михаила Александровича

«Фосфаты со структурой апатита, содержащие ионы 3d-металлов в гексагональных каналах, как новые мономолекулярные магниты»

по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Название	ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Ioffe Institute) *
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26, www.ioffe.ru, post@mail.ioffe.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Ioffe Institute)
Наименование подразделения	Лаборатория новых неорганических материалов
Публикации по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» по химическим наукам	
1. D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. Core-shell monodisperse spherical $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@m\text{SiO}_2$ particles as potential multifunctional theranostic agents //Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – V. 17. – №2. – Art. 82.	
2. Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов, М.А. Яговкина. Монодисперсные сферические частицы кремнезема с контролируемо варьируемым диаметром микро- и мезопор // Физика и химия стекла. – 2015 – Т.41 – №3 – С. 424-433.	
3. Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов, М.В. Томкович. Влияние нестехеометричности карбида титана на пористую структуру получаемого из него нанопористого углерода //Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. - №1. – С. 31-34.	
4. А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, М.В. Томкович, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров. Наночастицы со строением типа “ядро-оболочка”, формирующиеся в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях //Доклады Академии Наук. – 2014. – Т. 456. – №2. – С. 171-173.	
5. А.А. Комлев, В.В. Гусаров. Получение нанопорошков нестехиометрической магний-железистой шпинели методом глицин-нитратного горения //Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – №12. – С. 1346-1351.	
6. О.В. Альмяшева, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, М.В. Томкович, В.В. Гусаров. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ //Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – №5. – С. 711-716.	
7. В.И. Попков, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков //Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – №10. – С. 1416-1420.	
8. D.V. Leontyeva, I.N. Leontyev, M.V. Avramenko, Y.I. Yuzyuk, Y.A. Kukushkina, N.V. Smirnova. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application //Electrochimica Acta. – 2013. – V. 114. – P. 356-362.	

9. E.Y. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Y.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: Fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films //Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – №15. – Art. 155601.
10. Е.А. Тугова, А.И. Клындюк, В.В. Гусаров. Синтез твердых растворов двухслойных фаз Раддлесдена-Поппера в системе Gd_2O_3 - SrO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 //Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – №7. – С. 955-961.
11. N.A. Lomanova, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases $Bi_{n+1}Fe_{n-3}Ti_3O_{3n+3}$ //Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 528. – №5. – P. 103-108.
12. E.A. Tugova, V.V. Gusarov. Peculiarities of layered perovskite-related $GdSrFeO_4$ compound solid state synthesis //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – №5. – P. 1523-1528.

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
проф., д.ф.-м.н.



Шергин А.П.