

ОТЗЫВ

Официального оппонента д.ф.-м.н., Голосовского И. В. на диссертацию Еурова Д.А.

"Нанокompозитные материалы и структуры на основе монодисперсных сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и тераностики", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация Еурова Д. А. посвящена важному направлению физики конденсированного состояния – синтезу и исследованию физических свойств наноструктурированных систем. Автором разработаны новые технологии синтеза и исследованы структуры с различной морфологией на основе монодисперсных сферических пористых субмикронных частиц кремнезема. Эти структуры включают как регулярные, так и разупорядоченные системы, в частности: фотонные пленки, гибридные структуры типа "непористое ядро – мезопористая оболочка"; пленки с иерархической структурой: макропорами между плотноупакованными сферическими частицами и мезопорами внутри частиц; нанокompозитные системы с внедренными оксидами; мезопористые системы из плотно-упакованных пористых трубок кремнезема с рекордной удельной поверхностью $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Все системы имеют большой и разнообразный практический потенциал, прежде всего как фотонные кристаллы или фотонные стекла, поэтому **актуальность** поставленной задачи не вызывает сомнения.

Следует сразу отметить, что представленная диссертация выгодно отличается ярко выраженной **практической направленностью и оригинальностью подходов**. В частности, разработан новый, оригинальный метод формирования разупорядоченной структуры через изменение зарядовых свойств наночастиц, когда суспензия частиц становится агрегативно неустойчивой и коагулирует. Новая методика синтеза гибридных структур типа "непористое ядро – мезопористая оболочка" позволяет получить меньшую дисперсию размеров и меньшее количество дефектов упаковки, чем в пленках из частиц без оболочки. Важно отметить, что разработанные и предложенные автором методы и подходы обеспечивают синтез очень качественных, монодисперсных систем, что расширяет диапазон практического применения, особенно для целей фотоники.

Диссертация Еурова Д. А. производит очень хорошее впечатление. Автор не останавливается на синтезе новых систем, а проводит исследования их физических свойств, т.е. представленная работа является **законченным, многоплановым исследованием**. Автору удалось получить очень интересные физические результаты. В частности, показано, что степень разупорядоченности мезопористых частиц определяется балансом электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения между частицами. Для различных практических приложений, по-

мимо информации о морфологии и внутренней структуре мезопористых кремнеземных пленок, важно знать их механические свойства. Это было сделано довольно оригинальным способом, посредством проведения экспериментов по возбуждению гиперзвуковых колебаний частиц, с разным содержанием внедренного в поры Ni и последующей экстраполяции полученных данных. Таким образом, были определены акустические параметры незаполненных мезопористых систем.

Следует отдельно отметить синтез и исследование гибридных композитных систем, которые представляют мезопористое ядро с внедренным в поры оксидом Gd_2O_3 , активированным Eu^{3+} , которое закрыто оболочкой кремнезема. Инкапсуляция $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в биологически инертные наночастицы кремнезема позволяет использовать такие композиты в диагностике опухолей, а также в нейтрон-захватной терапии. Разработанная технология позволяет варьировать толщину оболочки в широких пределах. Показано, что используемый метод внедрения оксида $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ из расплавов солей позволяет осуществить практически полное и равномерное заполнение нанопор. Исследование фотолюминесценции в гибридных системах показало, что при температурах отжига 600–800 °С в мезопорах образуется аморфный Gd_2O_3 , при увеличении температуры отжига частиц до 1000°С аморфный Gd_2O_3 начинает взаимодействовать со стенками мезопор и происходит его частичная кристаллизация в структуру оксиапатита.

Кроме систем с внедренными активированными оксидами, синтезированы субмикронные безактиваторные системы, которые обладают широкополосной люминесценцией в видимой области спектра. Предполагается, что наблюдаемая фотолюминесценция обусловлена излучением оксикарбидов кремния, которые формируются в результате терморазложения прекурсора. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученные люминесцентные мезопористые системы обладают химически активной внутренней поверхностью благодаря наличию свободных силанольных групп.

В диссертации представлены результаты исследований мезопористых каналных матриц. При синтезе таких систем в реакционной смеси формируются стержнеобразные мицеллы ПАВ, которые в результате гидролиза покрываются слоем гидратированного аморфного кремнезема. За счет Ван-дер-Ваальсовых сил происходит самосборка мицелл в кластеры ПАВ-SiO₂. В результате синтеза получают мезопористые кремнеземные системы, которые состоят из плотноупакованных кремнеземных трубок и имеют две подсистемы пор: цилиндрические мезопоры с контролируемо варьируемым средним диаметром (2.5–4 нм) и микропоры (< 2 нм) в стенках трубок.

Процесс синтеза микро-мезопористых систем был исследован методом ИК-спектроскопии. Показано, что после синтеза поры в частицах заполнены органическими соединениями: микропоры – метакрилоксипропил-группами, мезопоры – молекулами ПАВ. После отмывки из мез-

опор полностью удаляются молекулы ПАВ, но остаются метакрилоксипропил -группы, химически связанные с SiO₂. В результате отмывки и последующего отжига происходит полное удаление органических веществ из частиц. При этом значения удельной поверхности и объема пор частиц возрастают, и поверхность частиц становится химически активной.

Следует отметить широкое использование автором диссертации разных методов физических исследований: это измерение автокорреляционных функций атомно-силовой микроскопией, просвечивающая электронная микроскопия, адсорбционно-структурный анализ, рентгенофазовый анализ, количественный EDX анализ, ИК-спектроскопия и другие.

Все **научные положения, выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, хорошо **обоснованы**, а их научная **новизна и достоверность** не вызывает никаких сомнений.

В тоже время работа Еурова Д. А. не лишена недостатков:

1. В работе описано получение нанокомпозитных систем с внедренными оксидами гадолиния и европия путем капиллярной пропитки расплавами соответствующих нитратов с их последующим терморазложением. Несомненным достоинством такого метода, и это подчеркивается в тексте диссертации, является осуществление практически полного заполнения всего доступного объема пор в частицах за один цикл пропитки. Однако известно, что разложение нитратов идет с большим газовыделением, что может приводить к выталкиванию газообразных продуктов расплава из пор и их разложению на внешней поверхности частиц. Не приведены аргументы, за счет чего удастся избежать закупорки пор в процессе разложения нитратов.
2. Как известно одно их важнейших приложений наноструктурированных пористых систем с развитой внутренней поверхностью – это их использование как матриц-носителей катализаторов. Однако практически ничего не сказано о возможной каталитической активности новых матриц или исследованиях в этом направлении.
3. Следует заметить, что диссертация написана практически без опечаток, на хорошем русском языке. Можно лишь отметить отсутствие выводов по главам, которые могли бы облегчить чтение. Кроме того, в тексте используются многочисленные сокращения, как названий полученных объектов, так и используемых реагентов. Отдельный список сокращений, либо их использование для обозначения только полученных объектов также могло бы облегчить восприятие материала диссертации.

Указанные недостатки не затрагивают основного содержания диссертации и не изменяют общей положительной оценки работы.

Результаты диссертационной работы могут быть **использованы** в таких научных учреждениях, как Институт спектроскопии РАН, Институт физики металлов РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт физических проблем РАН. В целом диссертация Еурова Д.А. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу по актуальной тематике, в которой сде-

лан существенный вклад в практику и теорию синтеза новых наноструктурированных фотонных систем на основе кремнезема, а также проведены исследования их физических свойств.

Практическая ценность результатов диссертационной работы для создания новых практических приложений в области информационных и энергосберегающих технологий не вызывает сомнений. Более того, развитые автором подходы, как мне представляется, окажут стимулирующее влияние на прогресс в области фотонных кристаллов и стекол.

Результаты диссертационной работы прошли надежную **апробацию**. Они опубликованы в ведущих российских и высокорейтинговых международных журналах, докладывались на многочисленных конференциях в России и за рубежом. Таким образом, можно уверенно утверждать, что диссертационная работа Еурова Д. А. "Нанокompозитные материалы и структуры на основе монодисперсных сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и тераностики", содержит новые решения актуальной проблемы, относящейся к созданию наноструктурированных фотонных систем. По объему и по оригинальности полученных результатов, их достоверности, научной и практической значимости диссертация удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Еуров Даниил Александрович, несомненно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и правильно отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Отделения нейтронных исследований, Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, ФГБУ
ПИАФ, т. 8-813-71-46415, golosvsky_iv@pnpi.nrcki.ru.

Голосовский И.В.
23.12.2016

Подпись д.ф.-м.н. Голосовского И.В. удостоверяю