

## ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Овеченко Дмитрия Сергеевича  
«Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его анодно-  
электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных  
электролитах», представленную на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика»

Диссертационная работа Овеченко Дмитрия Сергеевича посвящена фундаментальным исследованиям явления генерации электролюминесценции при различных условиях анодно-электролизного оксидирования алюминия в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода и некоторых неводных электролитах с высокоэффективными переносчиками электронов функциональных групп их молекул, а также разработке феноменологической физико-математической модели процесса с применением корреляционного анализа.

**Актуальность** выбранной автором темы исследования продиктована потребностью не только оптики в новых источниках света и/или их эталонах, но и в разработке базовых принципов их построения, а также нанотехнологии в управляемом получении оксид-барьерных наноструктур с природоохранной составляющей. Эти критерии обуславливают и **практическую** значимость представленной диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы, насчитывающей 136 наименований (включая 18 публикаций соискателя), и приложения. Работа изложена на 130 страницах и содержит 34 рисунка и 12 таблиц.

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируется цель и задачи диссертационного исследования, полученная в нем научная новизна, практическая значимость и четыре положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дается анализ литературы по теоретическим и экспериментальным исследованиям процессов генерации электролюминесценции «вентильных» металлов и алюминия ( $Al$ ) при их анодировании в водных и неводных растворах электролитов, а также анодированию металлов в химически чистой воде. В **разделе 1.1** рассмотрены условия генерации излучения в видимом и УФ диапазонах спектра при электролизном оксидировании металлов. Отмечено большое многообразие для этого используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов реализации, чем обосновывается причина дискуссионного характера вопроса о механизме генерируемой в таких условиях электролюминесценции и ее природе. Автором подчеркнуто, что именно перечисленные обстоятельства многовариантных условий исследования электролюминесценции существенно осложняют интерпретацию и затрудняют сопоставление получаемых результатов, поскольку приходится учитывать разнообразные продукты



электролиза растворенных в воде веществ, захватываемые образующейся пленкой оксида. **Раздел 1.2** посвящен немногочисленным публикациям (начиная с 1962 года) по анодно-электролизному оксидированию «вентильных» металлов и кремния в химически чистой воде. При этом показано отсутствие каких-либо исследований электролюминесценции в описанных условиях, включая вариации изотопного состава химических элементов воды.

Во **второй главе** приводится описание экспериментальных исследований и моделирования физических процессов, определяющих генерацию электролюминесценции оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде. **Раздел 2.1** отражает конструкции экспериментальных установок и методики регистрации электролюминесценции, а также особенности ее оптической спектроскопии и математической обработки спектров. В исследованиях использовалась перекипяченная дистиллированная вода (ДВ) и ее дейтерий-изотопная разновидность – дейтериевая вода (ДТВ). Анодирование  $Al$  велось в потенциостатическом режиме при фиксированном напряжении  $1200 \pm 3$  В и температуре ДВ и ДТВ  $298,0 \pm 0,5$  К. Визуализация структуры образовавшегося  $Al_2O_3$  осуществлялась на растровом электронном микроскопе с увеличением изображений до 15000 раз. В **разделе 2.2** приведены результаты экспериментальной оценки зависимости роста толщины ( $d$ )  $Al_2O_3$  за время ( $t$ ) оксидирования металла. На их основе установлена линейная зависимость  $d(t)$ , подчиняющаяся математическому выражению:  $d(t) = 2,055 \cdot 10^{-9} \cdot t$ , а также выявлена характерная толщина оксида порядка  $120 \pm 15$  нм, при которой достоверно регистрируется зажигание электролюминесценции. Автором показано, что оксидная пленка данной толщины представляет собой сплошное, плотно прилегающее к металлу покрытие, не имеющее какой-либо четко выраженной организации структуры. На этом основании автор делает вывод о ее необязательном наличии для генерации электролюминесценции.

**Раздел 2.3** посвящен результатам оценки влияния изменения температуры воды и ее изотопного состава водорода на кинетику электролюминесценции и структуру формируемого  $Al_2O_3$ . Показано, что вызываемое протеканием тока через ДВ изменение температуры (Джоулев нагрев), а также замена в ней протия на дейтерий оказывают существенное влияние, как на кинетику люминесценции, так и на структуру формируемого оксида. Причем, в последнем случае независимо от изотопных разновидностей воды возможно формирование  $Al_2O_3$  упорядоченной ячеисто-нанопористой структуры, идентичной формируемой в водных растворах электролитов. Вместе с тем процесс анодирования металла приводит к накоплению в воде продуктов электролиза, что продемонстрировано соискателем на примере ее УФ-спектров поглощения. Однако, согласно представленным данным энергодисперсионного анализа различий в химическом составе  $Al_2O_3$ , сформированном в воде разного изотопного состава водорода, не выявлено. Кроме этого в разделе содержатся результаты исследований электролюминесценции, генерируемой при формировании  $Al_2O_3$  в гальваностатическом режиме при фиксированных за время анодирования 1700 с плотностях тока: 88, 130 и 164 А/м<sup>2</sup>.



**Раздел 2.4** посвящен спектроскопии электролюминесценции  $Al_2O_3$  и влиянию на ее спектр изотопного состава воды. Для впервые зарегистрированного спектра электролюминесценции  $Al_2O_3$  в диапазоне от 400 до 700 нм установлено преобладание коротковолновой составляющей с длиной волны ( $\lambda$ )  $440 \pm 3$  нм и нестационарность спектра люминесценции оксида, формируемого в ДТВ. В **разделе 2.5** описан корреляционный подход для выявления и установления взаимосвязи электролюминесценции с рядом физических факторов, определяющих ее эффективную генерацию. С помощью такого подхода автором показано, что кинетика светимости электролюминесценции имеет наибольшую корреляцию с током формирования  $Al_2O_3$ , что указывает на «электрическую причину» генерации люминесценции. Поэтому для системы двуслойного конденсатора металл–растущий оксид–жидкий диэлектрик (электролит) проведена математическая оценка кинетики напряженности электрического поля в слое  $Al_2O_3$  и примыкающем к нему слое ДВ. Причем для оксидного слоя эта оценка сделана с учетом его ячеисто-нанопористой организации, показавшей, что в порах  $Al_2O_3$  поле способно достигать максимальной напряженности порядка  $4 \cdot 10^8$  В/м. На основании полученной величины автор делает заключение о том, что создаваемая ячеисто-нанопористой структурой  $Al_2O_3$  или ее элементами напряженность электрического поля является одной из определяющих причин генерации и/или интенсификации электролюминесценции.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию электролюминесценции  $Al_2O_3$  в спиртах как «водоподобных» соединениях, содержащих в составе своих молекул гидроксильные группы, а также в кетонах и сложных эфирах – органических соединениях, содержащих карбонильные группы и остатки карбоксильных групп, обладающих эффективным переносом электронов. **Раздел 3.1** отражает методику регистрации электролюминесценции на установке для неводных электролитов. С точки зрения яркостно-кинетических характеристик электролюминесценции и влияния на них углеводородных радикалов спиртов, в **разделе 3.2** дана систематизация этих соединений по величине молярной массы ( $Mr$ ) их УГВР. Для большинства перечисленных соединений установлены закономерности, близкие к выявленным при высоковольтном анодировании  $Al$  в воде, однако, имеющие ряд отличительных черт. Так, автором показано, что не во всех спиртах способна формироваться оксидная пленка, а только в имеющих молярную массу углеводородных радикалов спиртов более 100 г/моль  $Al_2O_3$  вообще не формируется, как и не генерируется электролюминесценция. Вместе с тем для спиртов с  $Mr < 100$  г/моль, содержащих в молекулах дополнительные доноры электронов или гидроксильные группы более одной, наблюдается не только эффективное окисление  $Al$ , но и яркая люминесценция, сопоставимая по светимости с регистрируемой для воды. Установлено существенное влияние на этот параметр изомерии молекул спиртов, а также на структуру сформированных в них оксидных пленок. Однако, несмотря на различную природу и элементный состав молекул использованных спиртов, спектры электролюминесценции формируемого в них  $Al_2O_3$  имеют доминирующую



длинноволновую компоненту с  $\lambda = 625 \pm 5$  нм, что говорит об идентичности механизма процесса анодно-электролизного оксидирования  $Al$ , протекающего в спиртах, и соответствует энергетическим переходам порядка 2 эВ с преимущественным участием радикалов  $Al_2$  и  $AlH_2$ . Отмечается, что в спиртах, как и в воде, также обнаружены изменения их УФ спектров поглощения, связанные с накоплением продуктов электролиза.

В разделе 3.3 приводится описание результатов анодирования металлического  $Al$  и его  $Al_2O_3$  (предварительно сформированного за время 300 с в ДВ) в сложных эфирах и кетонах, а также подчеркивается ряд особенностей генерируемой при этом электролюминесценции. Показано, что высоковольтное анодирование чистого  $Al$  в сложных эфирах приводит к разной степени образования на нем пленки  $Al_2O_3$ , коррелирующей с природой связей между карбоксильными группами в их молекулах. Кроме того, автором установлено, что при формировании оксидной пленки в диэтилоксалате и диэтилмалонате ее электро-люминесценция отсутствовала. При этом в химическом составе  $Al_2O_3$ , сформированном в диэтилоксалате, была обнаружена наибольшая (по сравнению с остальными использованными электролитами) примесь атомов углерода. Также установлено, что почти во всех кетонах электролизный процесс завершается образованием оксидной пленки, сопровождаясь генерацией электролюминесценции. Причем, средняя светимость последней коррелирует с ростом плотности тока. Для каждого кетона спектры люминесценции  $Al_2O_3$  существенно различаются как по количеству спектральных максимумов, так и по их интенсивности. Кроме того, различия спектров электролюминесценции также наблюдаются в одном и том же кетоне для формируемого в нем оксида и предварительно сформированного в ДВ.

В отличие от воды и спиртов методами ИК, УФ и ЯМР спектроскопии автору не удалось обнаружить каких-либо достоверно значимых изменений химического состава сложных эфиров и кетонов после анодирования в них металла по сравнению с исходным вариантом. На основе этого результата автор делает предположение об образовании газообразных продуктов высоковольтного электролиза, уходящих из приэлектродной зоны.

Каждая глава диссертации сопровождается выводами, а в ее **заключении** они обобщаются. Полученные в работе результаты представляются надежно обоснованными и достоверными, поскольку они достигнуты путем привлечения широко используемых и надежно зарекомендовавших себя методов и средств в оптике и оптической спектроскопии, электронной микроскопии, а также хорошо известных приемов физико-математического описания процессов в электрическом конденсаторе. Поэтому результаты корреляционно-феноменологического подхода при физико-математическом моделировании взаимосвязи кинетики электролюминесценции растущего  $Al_2O_3$  в дистиллированной воде и создаваемой на оксидной пленке напряженности электрического поля имеют экспериментальное подтверждение, согласуясь с известными литературными данными. Все основные результаты работы, сделанные по ним выводы и рекомендации, а также выносимые на защиту научные положения, являются **новыми**. Среди наиболее значимых результатов,



полученных Д.С. Овеченко в ходе проведенного диссертационного исследования, являются следующие:

- Впервые не только обнаружена электрогенерированная люминесценция в ходе роста и формирования  $Al_2O_3$  в химически чистой (дистиллированной) воде и в воде с разным изотопным составом водорода, но и продемонстрирована перспектива привлечения электролюминесценции для управления этим процессом.

- С целью доказательства участия гидроксильных групп воды в генерации электролюминесценции и формировании на алюминии оксидной пленки, автор применил оригинальный подход – использовал для этого спирты, как вещества, содержащие такие группы и одновременно связанные с разными массами углеводородных радикалов различного строения, что закономерно влияет на характер анодной разрядки гидроксильных групп.

- Впервые продемонстрирована возможность анодно-электролизного оксидирования алюминия в химически чистых неводных электролитах – сложных эфирах и кетонах, сопровождаемого яркой электролюминесценции.

- Спектрально-оптическим и электронно-микроскопическим методами показано различие процессов анодно-электролизного оксидирования для конкретного электролита, природы, строения и элементного состава его молекулы.

- Путем физико-математического моделирования впервые выявлена определяющая роль напряженности электрического поля в формируемой структуре  $Al_2O_3$  на генерацию его электролюминесценции.

Все перечисленные результаты диссертации Д.С. Овеченко вносят существенный вклад в разработку базовых принципов построения источников светового излучения и физических основ процессов люминесценции, а также оптику и спектроскопию наноструктур и наноматериалов, включая их прикладные аспекты при создании электролюминесцентных источников света и в нанотехнологии при управляемом формировании оксид - барьерных наноструктур по их электролюминесценции. В этом, в частности, заключена **оригинальность** работы, как и ее **практическая значимость**.

**Обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Д.С. Овеченко, базируется на адекватном использовании результатов предшественников, большом объеме корректных экспериментальных исследований, а также физико-математическом моделировании в рамках принятых приближений и стандартных математических приемов.

**Достоверность** результатов диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку они в полном объеме опубликованы в **семи** рецензируемых изданиях, из которых **две** статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ при защите кандидатских диссертаций и **пять** статей входят в Международную базу данных Scopus. Остальные **одиннадцать** работ докладывались и обсуждались на конференциях регионального, Всероссийского и Международного уровней. Таким образом, всего по теме диссертации опубликовано **восемнадцать** работ. Тема исследований, результаты которой отражены в диссертации, поддержана грантом Российского



фонда фундаментальных исследований в рамках конкурса «Аспирант» (проект № 19-32-90112 «Электролюминесценция на оксид-барьерных наноструктурах металлов, формируемых в химически чистой воде»).

Однако в диссертационной работе имеются и **недостатки**, суть которых, по мнению оппонента, заключается в следующем:

1. Несмотря на емкую апробацию результатов в восемнадцати публикациях, отсутствует патентная защита как метода формирования оксид-барьерных наноструктур в новых условиях, так и методика обработки оптических спектров их нестационарной электролюминесценции.
2. При физико-математическом моделировании автор ограничился только рассмотрением электрических процессов, протекающих в системе двуслойного конденсатора растущий оксид-жидкий диэлектрик (вода) с представлением результатов оценки кинетики напряженности электрических полей. Поскольку такое моделирование ориентировалось на выявление природы электролюминесценции растущего оксида алюминия, то в представленных автором уравнениях нет прямой связи этого параметра, например, с той же светимостью люминесценции.
3. Для экспериментальных исследований явления электролюминесценции при анодировании алюминия автор использовал люминесцентно-электролизную ячейку с двумя вариантами циркуляции электролита: проточным и замкнутым (п. 2.1, страница 31). При этом исследования на дистиллированной воде осуществлялись как в первом варианте режима работы ячейки, так и во втором, а на дейтериевой воде и неводных электролитах – только во втором. Поскольку в диссертации отсутствуют пояснения этого, то открытым остается вопрос о причинах такого избирательного использования разных вариантов режимов работы ячейки для конкретных классов электролитов.
4. Для обработки данных оптической спектроскопии электролюминесценции автор использовал спектральные характеристики фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-79) и спектры поглощения используемых в исследованиях электролитов в диапазоне 400 – 700 нм. Однако, спектральные данные исследованных объектов в диссертации не приведены.

Перечисленные выше замечания, не влияют на общую положительную оценку работы, которая является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, вносящем существенный вклад в физику обсуждаемых в диссертации явлений и процессов. Она написана доходчиво и аккуратно оформлена. В ней последовательно излагаются основные результаты, что позволило автору обосновать выводы по работе и положения, выносимые на защиту. Диссертация характеризуется внутренним единством структуры, основанном на последовательном и поэтапном решении поставленных задач, а полученные в ней результаты свидетельствуют об их соответствии поставленной цели.

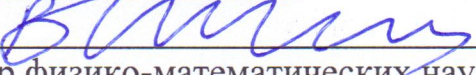
Автореферат соответствует всем требованиям ВАК Минобрнауки РФ, правильно и полно отражает основное содержание диссертации.

На основании изложенного считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его



анодно-электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах» является завершенным научно-исследовательским трудом, достойным претендовать на получение автором степени кандидата физико-математических наук, удовлетворяет критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительством Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 11.09.2021 г.), а ее автор **Овеченко Дмитрий Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика».

Официальный оппонент:

 Шеманин Валерий Геннадьевич  
доктор физико-математических наук (1.3.6. «Оптика»), доцент,  
профессор кафедры технических дисциплин филиала ФГБОУ ВО  
«Белгородский государственный технологический университет им.  
В.Г. Шухова» в г. Новороссийске  
Адрес места работы: 353919, Российская Федерация, Краснодарский  
край, 353912, г. Новороссийск, ул. Мысхакское шоссе, д. 75  
e-mail: vshemanin@mail.ru  
тел.: (8617)22-13-27; (8617)22-14-03

Подпись В.Г. Шеманина удостоверяю.

Зам. директора НФ БГТУ имени В.Г. Шухова

17.06.2022 г.



С.А. Зайцева