

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Овченко Дмитрия Сергеевича
«Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия
при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде
и некоторых неводных электролитах», представленной на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – оптика

Перспективной технологией создания тонкопленочных покрытий и оксид-барьерных слоев сnanoструктурной организацией на различных металлах является в настоящее время их электролитическое анодирование, благодаря которому удается создавать материалы и их композиции с заданными физико-химическими, оптическими и другими свойствами. Для многих металлов процесс анодирования сопровождается электролюминесценцией (ЭЛ). Поэтому еще в XX веке предпринимались попытки привлечения ЭЛ для контроля анодирования. Однако до сих пор электролюминесцентный метод не получил широкого распространения в нанотехнологии из-за сильно отличающихся данных при использовании разными исследователями большого многообразия электролитов, концентраций и композиций входящих в них веществ. Поэтому выбранная соискателем тема диссертации обладает несомненной актуальностью. Главной проблемой, решаемой в ней, является установление физических закономерностей генерации ЭЛ на примере нанопористого оксида алюминия (Al_2O_3), формируемого при анодно-электролизном оксидировании металла в химически чистой, дистиллированной воде. Такой подход исключает необходимость учета каких-либо добавленных в электролит веществ и упрощает интерпретацию получаемых результатов. Более того, автором исследовано явление ЭЛ на «ядерном уровне» при использовании для анодирования алюминия (Al) дейтериевой воды, а также в неводных электролитах – высокоомных диэлектриках, содержащих функциональные группы, эффективно переносящие электроны. Для достоверности получаемых результатов и их анализа соискатель привлек широко известные и апробированные методы оценки электрофизических параметров, а также целый комплекс оптических методов, включая оптическую спектроскопию в видимой, ближней УФ и ИК областях. Таким образом, диссертационная работа Д.С. Овченко полностью удовлетворяет паспорту специальности 1.3.6 – оптика.

Оценивая автореферат, а также размещенную на сайте диссертацию можно сделать вывод, что работа содержит значимые результаты по выявлению основной причины генерации ЭЛ при формировании нанопористого Al_2O_3 , а также особенностей явления в неводных электролитах. Среди важных результатов, полученных впервые и определяющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

1. При высоковольтном анодно-электролизном оксидировании Al в химически чистой, дистиллированной воде установлено, что на поверхности металла формируется пленка Al_2O_3 ячеисто-нанопористой структуры, идентичной образующейся в водных растворах электролитов (например, щавелевой, лимонной, фосфорной и др. кислотах и/или их солей). При этом диаметр пор может варьироваться от 40 до 170 nm. Аналогичная структура Al_2O_3 создается в дейтериевой воде. Кинетика светимости генерируемой при этом ЭЛ имеет количественные различия между разноизотопными по водороду составами воды, а также для плотности протекающего через электролизную систему электрического тока. В видимом диапазоне длин волн от 400 до 700 nm впервые зарегистрированы спектры ЭЛ Al_2O_3 и показана идентичность таковых для формируемого оксида в низконконцентрированных водных растворах электролитов. Спектры содержат несколько выделяющихся максимумов различной интенсивности. Для Al_2O_3 в дистиллированной воде это 440 ± 2 , 540 ± 4 и 612 ± 5 nm, а в дейтериевой – имеется лишь два хорошо выделяющихся максимума с длинами волн 440 ± 3 и 605 ± 5 nm, также различающиеся по интенсивности.

2. На примере спиртов, как «водоподобных» электролитах, содержащих гидроксильные группы, впервые продемонстрирована возможность высоковольтного оксидирования Al с образованием Al_2O_3 различной морфоструктуры, отличной от формируемой в воде разноизотопного состава водорода (при идентичных с последними условиях анодирования). В спиртах также была зарегистрирована ЭЛ. В диапазоне длин волн 400 – 700 nm для ЭЛ Al_2O_3 , формируемом в этиленгликоле, диметилэтаноламине и изопентаноле впервые зарегистрированы спектры, максимум которых приходится на участок 600 – 650 nm с динамично меняющейся интенсивностью за весь период высоковольтного анодирования Al.

3. В кетонах и родственных им соединениях (лактамах и дикетонах), а также сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот, как органических соединениях, содержащих карбонильную группу (КНГ) и фрагменты карбоксильных групп (ККГ) впервые зарегистрирована ЭЛ как на предварительно оксидированном в воде Al-аноде, так и на чистом металле. При этом установлено, что в сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот анодирование чистого Al не приводит к генерации ЭЛ, но у содержащих в молекулах углеводородные радикалы разветвленного строения и две ККГ возможно образование пленки Al_2O_3 , тогда как у содержащих в молекулах радикалы циклического строения, этот процесс не обнаружен. Впервые зарегистрированные спектры ЭЛ Al_2O_3 в диэтилоксалате и диэтилмалонате представляют широкие полосы с четырьмя разноинтенсивными и различающимися по длинам волн максимумами, характерными для фрагментов ККГ их молекул и захваченным оксидной пленкой примесным соединениям углерода: 460 ± 4 и $440 \pm 5 \text{ nm}$, 505 ± 8 и $530 \pm 5 \text{ nm}$, 545 ± 6 и $585 \pm 5 \text{ nm}$, 608 ± 8 и $625 \pm 10 \text{ nm}$, соответственно. В отличие от эфиров, анодирование Al почти во всех исследованных кетонах (кроме ацетона и циклогексанона) завершается образованием нанопористо-структурой пленки Al_2O_3 , сопровождаясь ЭЛ. Ее впервые зарегистрированные спектры в метилпирролидоне и ацетилацетоне имеют существенные различия, как по количеству, так и по длинам волн характерных максимумов: 440 ± 5 , 500 ± 5 и $547 \pm 7 \text{ nm}$ в первом соединении, 450 ± 5 и $604 \pm 7 \text{ nm}$ – во втором. Ни в одном из использованных кетонов (включая их родственные соединения) и сложных эфиров не выявлено каких-либо достоверно значимых изменений их химического состава относительно исходного методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии.

4. С помощью корреляционного подхода разработана феноменологическая физико-математическая модель динамики распределения напряженности электрических полей в системе растущий Al_2O_3 -жидкий диэлектрик (диэтиллированная вода). В результате моделирования показана большая степень взаимосвязи кинетики светимости ЭЛ с создаваемой в толщине Al_2O_3 напряженностью электрического поля. Оценка величины коэффициента корреляции между этими параметрами составила 79,54 %, а ее наибольшая величина в 98,26 % оказалась для напряженности поля, локально усиливающего образующимися нанопорами оксида и способной достигать величины $\sim 4 \cdot 10^8 \text{ V/m}$.

Полученные в диссертации результаты широко и полно освещены в восемнадцати опубликованных работах, две из которых – в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертационных исследований и пять статей в журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и систем цитирования (WoS и Scopus).

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Овеченко Дмитрия Сергеевича «Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах» соответствует паспорту специальности 1.3.6 – оптика, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям Положением о присуждении ученых степей, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021 года), а ее автор – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по указанной специальности.

Директор центра дополнительного профессионального образования Института физики и математики

Кабардино-Балкарского государственного
университета им. Х.М. Бербекова,

доктор физико-математических наук, профессор

Подпись Сергей заверяю

Зам. начальника управления
кадрового и правового
обеспечения КБГУ

М.В. Аришева

«1 » ноябрь 2014 г.

Иск.

Азизов
Исуф Кадырович

360004, Кабардино-Балкарская Республика г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Институт физики и математики, Тел.: +7 (960) 423- 10-05, E-mail: kocev.isuf@mail.ru.

