

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ЮНЦ РАН

С. В. Бердников



июня 2022 г.

МП

ОТЗЫВ

ведущей организации

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»

Актуальность диссертационной работы. Диссертация Овеченко Д.С. посвящена одному из актуальных направлений в области оптики и спектроскопии наноструктур – исследованию явления электрогенерированной люминесценции, возникающей на границе раздела металл–жидкий диэлектрик (электролит) при непосредственном формировании на этой границе оксидной пленки металла наноструктурной организации. Причем, одним из «оксидирующих» электролитов выступает химически чистая вода, а металлом выбран алюминий (Al), как наиболее рентабельный и доступный в сырьевом смысле материал. В диссертации решается ряд актуальных задач, начиная от организации специальных условий для генерации электролюминесценции (ЭЛ) в ходе роста и формирования нанопористого оксида алюминия (Al_2O_3), исключающих необходимость учета каких-либо примесей при интерпретации результатов ее исследования, и заканчивая новым направлением оксидирования Al в неводных электролитах. Совокупное решение этих задач позволило автору достичь поставленной цели в получении результатов комплексного исследования явления ЭЛ при анодно-электролизном формировании нанопористого Al_2O_3 как в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода, так и ряда

органических (неводных) электролитах – спиртах, кетонах и сложных эфирах.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Впервые обнаружено явление электролюминесценции при анодно-электролизном формировании оксида алюминия в химически чистой, дистиллированной воде (ДВ) и ее водород-изотопном аналоге – дейтериевой воде (ДТВ). В диапазоне времени потенциостатического анодирования Al в ДВ от 100 до 2000 с (при постоянной температуре $298 \pm 0,5$ К и напряжении 1200 В) установлен линейный рост толщины оксидной пленки. При этом показано, что оптимальной для генерации ЭЛ оказывается толщина Al_2O_3 порядка 120 ± 15 нм, а наличие у оксида ячеисто-пористой структуры не является обязательным условием для возникновения люминесценции. В диапазоне длин волн (λ) от 400 до 700 нм впервые зарегистрированы спектры ЭЛ Al_2O_3 , формируемого в ДВ и ДТВ и показана идентичность таковых для Al_2O_3 в низкоконцентрированных водных растворах электролитов.

2. Впервые показана возможность высоковольтного оксидирования Al в спиртах, как «водоподобных» электролитах, содержащих гидроксильные группы (ГДГ) и образованием Al_2O_3 различной морфоструктуры, отличной от формируемой в ДВ и ДТВ (при идентичных для последних условиях анодирования). Причем, ни одна из этих структур не имеет выраженной упорядоченности. Кроме того, была также впервые зарегистрирована ЭЛ и проведена ее спектроскопия в диапазоне длин волн 400 – 700 нм для растущей пленки Al_2O_3 в спиртах с различным строением и составом углеводородных радикалов (УГВР), а также количеством ГДГ в молекулах. Обнаружено изменение УФ спектров поглощения спиртов вследствие накопления в них продуктов электролизного оксидирования металла.

3. Как на предварительно оксидированном в ДВ Al-аноде, так и на чистом металле впервые зарегистрирована их ЭЛ в кетонах и родственных им соединениях (лактамах и дикетонах), а также сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот, как органических соединениях, содержащих карбонильные группы (КНГ) и фрагменты карбоксильных групп (ККГ). При этом установлено, что в сложных эфирах названных кислот анодирование чистого Al не приводит к генерации ЭЛ, но у содержащих в молекулах УГВР разветвленного строения и две ККГ возможно образование пленки Al_2O_3 , тогда как у содержащих в молекулах радикалы циклического строения, этот процесс не обнаружен. Также впервые установлено, что в

диэтилоксалате и диэтилмалонате зарегистрированные спектры ЭЛ Al_2O_3 представляют широкие полосы с четырьмя разноинтенсивными и различающимися по длинам волн максимумами, характерными для фрагментов ККГ молекул этих эфиров и захваченным оксидной пленкой примесным соединениям углерода. Кроме того обнаружено, что анодирование Al почти во всех исследованных кетонах (кроме ацетона и циклогексанона) завершается образованием наноструктурированной пленки Al_2O_3 , сопровождаясь ЭЛ, спектры которой имеют существенные различия, как по количеству, так и по длинам волн характерных максимумов. С привлечением методов УФ, ИК и ЯМР спектроскопии также показано, что ни в одном из использованных для анодирования кетонов (включая их родственные соединения) и сложных эфиров не выявлено каких-либо достоверно значимых изменений их химического состава относительно исходного.

4. С учетом геометрии электродной системы электролизно-люминесцентной ячейки, экспериментально установленных зависимостей роста толщины Al_2O_3 , изменения ее пористости и структуры, а также удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости растущего оксида и примыкающей к нему ДВ, с помощью корреляционного подхода разработана феноменологическая физико-математическая модель динамики распределения напряженности электрических полей в каждом из этих веществ, как слоев, образующих систему двуслойного конденсатора из параллельно расположенных электродов цилиндрической формы. В результате моделирования показана большая степень взаимосвязи кинетики светимости ЭЛ с создаваемой в толщине растущего 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 усиливаемого образующимися нанопорами оксида и способной достигать величины $\sim 4 \cdot 10^8$ В/м.

Достоверность, обоснованность полученных результатов и выводов работы достигнуты путем использования широко известных и распространенных методов оптической спектроскопии, электронной микроскопии, УФ, ИК и ЯМР спектроскопии, а также привлечения математических методов корреляционного анализа и физико-математического описания процессов, протекающих в системе многослойного конденсатора при наличии полей большой напряженности.

Полученные при физико-математическом моделировании результаты динамики изменения локальной напряженности электрического поля элементами нанопористой структуры Al_2O_3 имеют большую корреляцию (98,26 %) с кинетикой сопровождающей его формирование ЭЛ, а также согласуются с известными литературными данными.

Выносимые на защиту научные положения, достаточно полно отражены Д.С. Овеченко в восемнадцати опубликованных работах, семь из которых – в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ и Scopus, а 11 работ – в материалах конференций Международного и Всероссийского уровней.

Научная ценность работы состоит в теоретическом и экспериментальном исследовании закономерностей процессов генерации электролюминесценции в видимой области спектра на границе раздела оксид алюминия–электролит на примере химически чистой воды разно-изотопного состава водорода и ряде неводных электролитов органической природы. Разработана корреляционно-феноменологическая модель взаимосвязи кинетики ЭЛ растущего Al_2O_3 в дистиллированной воде и создаваемой на оксидной пленке напряженности электрического поля, способной достигать в ее порах или на элементах нанопористой структуры $\sim 4 \cdot 10^8$ В/м.

Практическая значимость и рекомендации по использованию результатов. Полученные при выполнении диссертационной работы результаты, могут быть использованы, например, при создании электролюминесцентных источников света, в нанотехнологии для контроля формирования оксид-барьерных наноструктур по их ЭЛ при электролизном оксидировании металлов, а также для возможности управления этим процессом с помощью сопровождающего его излучения. Кроме того, результаты диссертации применимы для физико-химического анализа в аналитической химии при оценке степени чистоты используемого электролита или входящих в него примесей, теоретическом и экспериментальном моделировании оптических и электрических процессов на границах раздела твердой и жидкой фаз на примере жидких диэлектриков (высокоомных электролитов) при создании в них электрических полей большой напряженности. Полученные результаты могут представлять интерес для учреждений Российской академии наук, а также для предприятий, специализирующихся на создании покрытий с наноструктурной организацией, элементов и приборов фотоники, микро- и

оптоэлектроники, такими как ИОФ РАН (Москва), ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), СПбГТУ-ЛЭТИ (Санкт-Петербург), НИУ ИТМО (Санкт-Петербург), ИФ им. Л.В. Киренского (Красноярск), МИФИ (Москва), РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва), КНИТУ (Казань), ИФП СО РАН (Новосибирск), ЮФУ (Ростов-на-Дону), ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону), АО «Сатурн» (Краснодар), ООО «Алсит» (г. Малоярославец, Калужская обл.), ООО «ФОРТИС МЕТАЛЛ И ДИЗАЙН» (Москва), ООО «25 микрон» (Ижевск), а также в других научных и образовательных учреждениях.

Соответствие диссертационной работе и автореферата критериям Положения о присуждении ученых степеней

Представленная диссертация соответствует требованиям Паспорта научной специальности 1.3.6. «Оптика», а полученные результаты в полной мере удовлетворяют следующим направлениям исследований:

– п. 4 «Развитие физических основ геометрической оптики. Распространение и преобразование световых пучков. Новые принципы построения оптических систем и инструментов. *Явления на границах оптических сред. Фотометрия.*» (в работе представлены фундаментальные результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов генерации электролюминесценции на границе раздела формирующийся оксид алюминия–электролит, разработана феноменологическая физико-математическая модель кинетики изменения напряженности электрического поля в оксидной пленке и с помощью корреляционного подхода показана его связь с кинетикой электролюминесценции);

– п. 5. «Развитие физических основ молекулярной оптики и спектроскопии. Частотная и пространственная дисперсия, поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. *Оптическая активность сред и структур.*» (на предмет выявления оптической активности анодно-сформированных в электролитах пленок оксида алюминия привлечена фотолюминесцентная методика их исследования с представленными результатами);

– п. 7. «Излучение, поглощение и рассеяние света изолированными и взаимодействующими атомами, молекулами и ионами. *Физические основы процессов люминесценции и спектроскопических методов исследования веществ. Поляризационные явления.*» (в работе описаны условия и представлены результаты исследований для впервые обнаруженного явления электролюминесценции у оксидных пленок алюминия нанопористой

структуры, формируемых при анодировании металла в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода и некоторых неводных электролитах – спиртах, кетонах и сложных эфирах, как содержащих взаимодействующие с оксидом функциональные группы их молекул – гидроксильную, карбонильную и карбоксильную; дается описание особенностей спектроскопии нестационарной во времени электролюминесценции и методики обработки ее спектров);

– п. 12. *«Исследования физических основ фотоэлектрических явлений, фотохимических и кинетических процессов в газах, плазме, конденсированных средах и в биофизических объектах. Исследования принципов регистрации излучения.»* (для выявления и оценки фото- и/или электрохимических процессов в электролитах, протекающих при анодировании и формировании в них оксида алюминия нанопористой структуры привлечены оптические методы УФ и ИК спектроскопии, которые дополнены методами кондуктометрии и ЯМР-спектроскопии);

– п. 15. *«Оптика и спектроскопия сложных атомно-молекулярных систем, наноструктур, мезоскопических систем, метаструктур и наноматериалов.»* (для установления связи характеристик генерируемой электролюминесценции с нанопористой организацией и морфоструктурой формирующейся пленки оксида алюминия как в химически чистой воде разно-изотопного состава водорода, так и в неводных электролитах представлены результаты исследований кинетики светимости ЭЛ и ее спектров в диапазоне длин волн 400 – 700 нм).

Диссертация Овеченко Д.С. обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе соискателя. Содержание диссертации отражено на 130 страницах, содержащих 34 рисунка и 12 таблиц. Наличие некорректного заимствования материала в диссертационной работе без ссылки на автора и (или) источник заимствования не обнаружено.

Автореферат диссертации по содержанию, актуальности, степени разработанности темы исследования, цели и задачам, научной новизне, теоретической и практической значимости соответствует рукописи диссертации.

Основные положения, выносимые на защиту, а также новизна и значимость обоснованы и раскрыты полностью.

Основные замечания по диссертационной работе.

1. Для организации исследований явления электролюминесценции растущей пленки оксида алюминия автор использовал одноименный металл только в виде проволоки определенных размеров и расположенной на фиксированном расстоянии от платинового катода (тех же размеров и формы) конкретно обозначенной величины 12 мм. Как правило, в промышленности имеют дело с анодируемыми деталями разных размеров и формы. Поэтому возникает вопрос о возможности использования описанной автором методики анодирования для отмеченной ситуации. Этот же вопрос касается и выбранной геометрии электролюминесцентного конденсатора при физико-математическом моделировании.

2. Примерно половина содержания диссертационной работы посвящена исследованиям электролюминесценции Al_2O_3 в неводных электролитах. Получены существенно отличающиеся для них результаты от химически чистой воды. Однако физико-математическое моделирование исследуемых процессов автор ограничил только для последней. Поскольку в диссертации нет никаких указаний на такое ограничение, то остается открытым вопрос о его причинах.

3. В описанных автором условиях исследования явления электролюминесценции и формирования оксидной пленки алюминия привлекаются весьма значительные величины прикладываемого напряжения, более 1 кВ. Является ли использование такого напряжения обязательным условием, как для анодирования металла, так и для генерируемой при этом ЭЛ?

Отмеченные замечания не являются критическим, не снижают ценности полученных результатов и не сказываются на высоком уровне проведенных исследований.

Общее заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа Овеченко Д.С. «Электролюминесценция нанопористого оксида алюминия при его анодно-электролизном формировании в химически чистой воде и некоторых неводных электролитах» по своему содержанию, актуальности, научной новизне, теоретической значимости и практической ценности соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9–14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор **Овеченко Дмитрий Сергеевич**, заслуживает

присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 «Оптика».

Диссертационная работа Овеченко Д.С. и отзыв о ней заслушаны и обсуждены на научном семинаре лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «ЮНЦ РАН» 06 июня 2022 г., протокол № 1.

Отзыв составлен:

канд. физ.-мат. наук, руководитель лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, вед. науч. сотр.

Пащенко Александр Сергеевич

Подпись А.С. Пащенко заверяю:
Ученый секретарь ЮНЦ РАН,
к.б.н.



Бульшова Н.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук»

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук» (ЮНЦ РАН), 344006, г. Ростов-на-Дону,
пр. Чехова, 41, т. (863)250-98-29, т.-факс (863)266-56-77,
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru