

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
КУПРЕЕВОЙ Ольги Владимировны

«Формирование и свойства наноструктурированных слоев анодного оксида титана», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники)

1. Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертационная работа Купреевой Ольги Владимировны «Формирование и свойства наноструктурированных слоев анодного оксида титана» посвящена изучению вопросов, связанных с установлением закономерностей формирования наноструктурированных слоев диоксида титана различной морфологии методом электрохимического анодного окисления. Проведенные исследования эффектов формирования ячеистой и трубчатой структур диоксида титана позволили на завершающем этапе разработать и применить полученные результаты в стоматологии, провести фотокаталитическую очистку воды от органических загрязнений. Объект, предмет и методы исследования представленной диссертации полностью соответствуют специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) и отрасли «физико-математические науки». Представленные в диссертации результаты входят в области исследований, предусмотренные паспортом данной специальности, раздел III.2, пункты 1 – «Методы формирования наноразмерных структур (наноструктур) и наноструктурированных материалов (наноматериалов)», 2 – «Свойства наноразмерных структур и наноструктурированных материалов», 4 – «Методы анализа химического состава, структуры и свойств наноматериалов и наноструктур», 5 – «Влияние внешних воздействий на свойства наноматериалов и наноструктур» 6 – «Процессы и эффекты взаимодействия наноматериалов и наноструктур с излучениями различной природы» и 7 – «Закономерности функционирования и применение наноматериалов и наноструктур».

2. Актуальность темы диссертации

В диссертационной работе изучены вопросы, связанные с установлением закономерностей формирования наноструктурированных слоев оксида титана методом электрохимического анодирования и изучением их морфологических, оптических, электретных и фотокаталитических свойств.

Показано, что электрохимическое анодное окисление титана за счет выбора электрических режимов анодного процесса позволяет формировать слои оксида титана с высокой степенью самоорганизации и широким диапазоном размеров наноструктур, которые можно варьировать с точностью до единиц нанометров. В связи с этим исследования, направленные на разработку методик управления морфологией поверхности слоев анодного оксида титана, описание механизмов формирования слоев анодного оксида титана с различной морфологией, повышение эффективности и расширение функциональности покрытий на основе наноструктурированного оксида титана, являются актуальной задачей современных научных исследований, на решение которой и была ориентирована работа соискателя.

Автором работы предложена методика формирования слоев наноструктурированного ячеистого и трубчатого оксида титана на поверхности тонких пленок титана и титановой фольги путем их электрохимического анодного окисления, установлены закономерности влияния режимов электрохимического анодного окисления на структуру, морфологию, оптические, электретные и фотокаталитические свойства формируемых слоев оксида титана, предложен механизм образования трубчатого оксида титана, а также определены механизмы улучшения качества и функциональности покрытий из наноструктурированного оксида титана. В ходе проведения работ были исследованы температурные режимы процесса анодирования и объяснено изменение морфологии пористого оксида титана за счет изменения теплопереноса в электролите, что приводит к локальному разогреву отдельных участков формирующегося оксида на несколько градусов.

3. Степень новизны результатов диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Диссертационная работа содержит ряд новых научных результатов, вносящих вклад в развитие представлений о формировании пористого анодного оксида титана. Научной новизной обладают следующие установленные закономерности и результаты, полученные впервые:

1. Механизм трансформации пористого оксида титана в трубчатый, основанный на интенсификации электрохимического окисления титана в области барьерного слоя у дна пор вследствие увеличенной плотности протекающего анодного тока. Это приводит естественным образом к локальному повышению температуры вблизи барьерного слоя. Как показано в диссертационной работе, при превышении температурой определенного порогового значения имеет место переход от ячеистой гексагональной пористой структуры к трубчатой;

2. Механизм формирования двустенных нанотрубок оксида титана при высо-

котемпературном (выше 450°C) отжиге одностенных нанотрубок вследствие релаксации внутренних напряжений из-за высокого коэффициента объемного роста (более 2,6) оксида титана.

3. Механизм увеличения фотокаталитической активности трубчатого оксида титана с двойными стенками трубок на 40% в видимой части спектра и на 100–150% в УФ, сформированного в электролитах на основе фторида аммония в этиленгликоле при напряжении формовки 65–75 В, за счет встраивания из электролита атомов углерода с концентрацией 4–5 ат. %.

Что касается 4-го пункта научной новизны, то здесь следует отметить, что увеличение коэрцитивной силы пористых пленок Co/Pd на поверхности пористого оксида титана на 25% по сравнению со сплошными пленками обнаружено впервые. Эффект является очевидным и позволяет «сдвинуть» суперпарамагнитный предел в область меньших размеров бита на основе пленок ферромагнетика. Однако механизм этого увеличения в диссертационной работе не обсужден и не исследован. Утверждение о том, что данный рост вызван дополнительным пиннингом доменных стенок на границах пор считаю не доказанным.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Первые три положения, выносимые на защиту, и выводы по диссертации обоснованы и достоверны, что подтверждается их согласием с известными в литературных источниках экспериментальными данными, а также корректным использованием знаний и методов электрохимии, теплофизики, оптики и электричества.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость представляется новыми знаниями о механизмах трансформации пористых ячеек типа пчелиных сот в нанотрубки при электрохимическом анодном окислении титана в электролитах на основе и раствора фторида аммония в этиленгликоле при соответствующих режимах анодного тока и напряжения; о формировании двустенных трубок при температуре обработки одностенных трубок выше 450°C за счет релаксации накопленных внутренних напряжений из-за высокого коэффициента объемного роста оксида титана; об увеличении фотокаталитической активности двустенных нанотрубок оксида титана за счет уменьшения эффективной ширины запрещенной зоны оксида титана вследствие встраивания атомарного углерода.

Практическая значимость заключается в обнаруженном увеличении с 20–40 м²/см³ до 400 м²/см³ удельной площади активной поверхности наноструктурированного двустенного трубчатого оксида титана по сравнению с одностенным, что повышает его фотокаталитическую активность; в возможности модифицировать морфологию осаждаемых на пористые слои оксида титана покрытий нанометровой толщины, что перспективно в медицине, магнетоэлектронике, спинтронике, оптике.

Экономическая значимость полученных результатов заключается в разработке подхода для получения наноструктурированного материала, характеризующегося невысокой себестоимостью и относительной простотой технологической реализации, который имеет широкий спектр практического применения в области медицины, магнетоэлектроники, в производстве фотоэлектролизных устройств, датчиков, систем для очистки воды и воздуха от органических и неорганических загрязнений, антиотражающих покрытий.

Социальная значимость работы состоит в использовании полученных результатов для увеличения объема знаний студентов, связанных с последними достижениями в сфере разработки наноэлектронных устройств, а также освоения современных методик формирования и анализа свойств нанообъектов.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 31 научной работе общим объемом 10,5 авторских листов, из которых 15 – статьи в рецензируемых научных изданиях в соответствии с п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (общим объемом 7,5 авт. л.), 16 – статьи в сборниках материалов научных конференций (общим объемом 3 авт. л.). Практически все статьи опубликованы в высокорейтинговых международных журналах. К наиболее значимым публикациям можно отнести следующие:

– Effect of the Electrolyte Temperature on the Formation and Structure of Porous Anodic Titania Film / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, O. V. Kupreeva, T. I. Orekhovskaya, N. Rochdi, F. Arnaud d'Avitaya, V. E. Borisenko // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 526. – P. 41–46. (В 2012 году журнал первого квартиля, импакт фактор 2,307).

– Fabrication of Double-Walled Titania Nanotubes and Their Photocatalytic Activity / K. Liang B. K. Tay, O. V. Kupreeva, T. I. Orekhovskaya, S. K. Lazarouk, V. E. Borisenko // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* – 2014. – Vol. 2. – P. 991–995. (Журнал первого квартиля, импакт-фактор 8,377).

– Correlation of Magnetic and Magnetoresistive Properties of Nanoporous Co/Pd Thin Multilayers Fabricated on Anodized TiO₂ Templates / T. N. Anh Nguyen, J. Kasiuk, W.-B. Wu, J. Fedotova, J. Przewoźnik, C. Kapusta, O. Kupreeva, S. Laza-

rouk, T. T. Hai Cao, T. T. Thuy Nguyen, H. Manh Dinh, K. Tung Do, T. Huong Nguyen, H. Ky Vu, D. Lam Vu, J. Akerman // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – P. 10838-1–10838-11. (Журнал первого квартиля, импакт-фактор 4,393).

Полученные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на международных и республиканских конференциях: Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, Украина, 2013 г.), Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2010, 2012 гг.), Международном семинаре «Новые подходы к высоким технологиям: нанодизайн, технологии, компьютерное моделирование» (NDTSC: International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations) (Минск, Беларусь, 2017 г.), Международной конференции Nanomeeting (Минск, Беларусь, 2011, 2013, 2015, 2019 гг.).

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с Инструкцией о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации, утвержденной Постановлением Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 28.02.2014 № 3 (в редакции постановления Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь 22.08.2022 № 5).

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

8. Замечания по диссертации

1. В тексте диссертации имеется ряд неточных и/или неудачных выражений, носящих частный характер, а также имеется избыточная информация, не относящаяся к сути работы.

– В разделе 2.1.3 на стр. 36 не указаны химические формулы лимонной кислоты, этиленгликоля, фторида аммония. В то же время химическая формула щавелевой кислоты приведена. В разделе 3.2 на стр. 74 используется неудачное выражение «Часть примесных атомов ... УХОДИТ из анодных слоев».

– При описании методик исследования свойств оксидов используется ненужная, на мой взгляд, информация из учебников про суть сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, комбинационного рассеяния света, приводятся фотографии коммерческой аппаратуры и оборудования, модификацией которых автор не занималась.

– Термин «энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия» в Перечне сокращений обозначен как ЭРС, а в разделе 3.2 используется аббревиатура ЭДРС.

– В методической части не указаны метод и режимы осаждения ферромагнитных пленок Co/Pd, их структурные характеристики. Не указано, каким образом и при каких температурах измерялись петли магнитного гистерезиса.

– В тексте на стр. 115 (раздел 5.2) рисунки 5.8а и 5.8б ошибочно указываются как 5.9а и 5.9б.

– На стр. 117 (раздел 3.2) ошибочно указано, что полученные значения коэрцитивной силы пленок Co/Pd на пористом TiO₂ имеют отношение к Приложению А.

2. В разделе 2.2.1 на стр. 39 при описании шлифовки и полировки в процессе подготовки пластин к просвечивающей электронной микроскопии не указан диапазон изменения размера абразивных частиц карбида и оксида кремния, оксида алюминия.

3. При обсуждении рисунка 3.21 на стр. 78 в разделе 3.3 утверждается, что «...после охлаждения электролита до 6°С начинается заметный рост анодного напряжения, что свидетельствует об изменении механизма роста анодного оксида». Данные приведены для двух значений плотности анодного тока, 0,3 мА/см² и 0,5 мА/см². Однако из рисунка 3.21 следует, что для плотности анодного тока 0,5 мА/см² заметный рост анодного напряжения ниже 6°С отсутствует. Значит ли это, что для этого значения плотности анодного тока изменение механизма роста анодного оксида не происходит?

4. На стр. 117, раздел 5.2, ошибочно указано, что значения коэрцитивной силы пленок Co/Pd на пористом TiO₂ существенно превышают коэрцитивность подобных пленок на пористом анодном оксиде алюминия. Это не так. В статье [А.А. Maximenko и др., Magnetic properties of Co/Pd multilayered films on porous Al₂O₃ templates with developed cell substructure, Физика твердого тела, 2017, т. 59, №9, стр. 1738-1746, DOI: 10.1134/S1063783417090189] для пористых пленок Co/Pd на пористом анодном оксиде алюминия получены значения коэрцитивной силы 3,4 кЭ, что на 25% больше, чем в диссертации.

5. Утверждение в пункте 4 положения, выносимого на защиту о том, что рост коэрцитивной силы в пористых пленках Co/Pd по сравнению со сплошными происходит «за счет дополнительного пиннинга доменных стенок на границах пор» носит предположительный характер. Следовало бы провести исследования механизмов перемагничивания в пористых пленках, оценить энергию пиннинга, энергию магнитной анизотропии, размер доменных стенок и т.п.

9. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Исследования Купреевой О.В. по теме диссертации проводились в рамках государственных научно-технических программ, соответствующих перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь. Купреева О.В. показала, что способна творчески решать современные проблемы физики и техники наноструктур, владеет современными методами экспериментальных исследований и обработки результатов, владеет навыками проведения информационного поиска и анализа в области исследуемых материалов, процессов, закономерностей, явлений.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что научная квалификация Купреевой О.В. соответствует требованиям, предъявляемым к соискателям ученой степени кандидата физико-математических наук.

10. Заключение

Диссертационная работа Купреевой Ольги Владимировны «Формирование и свойства наноструктурированных слоев анодного оксида титана», подготовленная под научным руководством доктора физико-математических наук, профессора Лазарука С.К., является завершённой самостоятельно выполненной квалификационной работой. Ее содержание отвечает требованиям пунктов 20-21 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, содержит новые научные теоретические и экспериментальные результаты в области формирования пористого анодного оксида титана различной морфологии.

Считаю, что Купреева Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники) за получение новых научных результатов, включающих:

- развитие представлений о механизме трансформации пористого оксида титана в трубчатый, заключающихся в учете локального повышения температуры вблизи барьерного слоя вследствие увеличенной плотности протекающего анодного тока, что приводит при превышении порогового значения температуры к переходу от отячейстой гексагональной пористой структуры к трубчатой;

- установление механизмов и закономерностей формирования двустенных нанотрубок оксида титана при высокотемпературном (выше 450°C) отжиге одностенных нанотрубок вследствие релаксации внутренних напряжений из-за высокого коэффициента объемного роста (более 2,6) оксида титана;

– установление механизм увеличения фотокаталитической активности трубчатого оксида титана с двойными стенками трубок на 40% в видимой части спектра и на 100–150% в УФ, сформированного в электролитах на основе фторида аммония в этиленгликоле при напряжении формовки 65–75 В, за счет встраивания из электролита атомов углерода с концентрацией 4–5 ат. %, что является вкладом в физику формирования пористого анодного оксида титана и фотокатализа на его основе, а именно, развивает представления о механизмах трансформации морфологии пористого анодного оксида титана в процессе формирования и влияния условий анодирования на его фотокаталитическую и антимикробную активности.

Официальный оппонент –
профессор кафедры защиты информации
учреждения образования «Белорусский
государственный университет информатики
и радиоэлектроники»,
доктор физико-математических наук, профессор



С.Л. Прищепа

