

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ГО «НПЦ НАН Беларуси  
по материаловедению»

  
В.М. Федосюк  
«29» \_\_\_\_\_ 2024 г.

**ОТЗЫВ ОППОНИРУЮЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ  
на диссертационную работу Купреевой Ольги Владимировны  
«Формирование и свойства наноструктурированных слоев  
анодного оксида титана»,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы  
(материалы для электроники и фотоники)**

Экспертиза диссертации и автореферата проводилась в соответствии с требованиями Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, утвержденного Указом Президента Республики Беларусь от 17.11.2004 № 560 (в ред. Указа Президента Республики Беларусь от 02.06.2022 № 190), и Положения о совете по защите диссертаций, утвержденного постановлением Высшей аттестационной комиссии Республика Беларусь от 22.02.2005 № 19 (в ред. постановления ВАК от 19.08.2022 № 2).

***Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки со ссылкой на область исследования паспорта специальности***

Диссертация посвящена установлению закономерностей формирования слоев наноструктурированного ячеистого и трубчатого оксида титана на поверхности тонких пленок, фольги и массивных образцов из титана при их электрохимическом анодном окислении и определению особенностей их морфологии и свойств, перспективных для применения в устройствах магнитной записи информации и системах очистки воды от органических загрязнений.

В работе проведен анализ и рассмотрена проблематика формирования высокоупорядоченных слоев наноструктурированного ячеистого и трубчатого оксида титана на поверхности тонких пленок, фольги и массивных образцов из титана путем их электрохимического анодного окисления. Установлены закономерности влияния режимов электрохимического анодного окисления титана на структуру, морфологию и свойства формируемых слоев оксида титана. Представлен механизм образования трубчатого оксида титана. Исследованы оптические, электретенные и фотокаталитические свойства слоев наноструктурированного оксида титана. Предложен ряд перспективных применений наноструктурированного оксида титана.

Содержание диссертации соответствует п. 1, 2, 5, 6, 7 раздела III.2 паспорта специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники): «1. Методы формирования наноразмерных структур (наноструктур) и наноструктурированных материалов (наноматериалов). 2. Свойства наноразмерных структур и наноструктурированных материалов. 5. Влияние внешних воздействий на свойства наноматериалов и наноструктур. 6. Процессы и эффекты взаимодействия наноматериалов и наноструктур с излучениями различной природы. 7. Закономерности функционирования и применение наноматериалов и наноструктур.».

Вместе с тем, согласно разделу VI «Разграничения по областям исследований» паспорта специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), поскольку в диссертации представлены результаты исследований общезначимого характера, то работу в целом следует отнести к физико-математическим наукам.

Таким образом, положения и выводы представленной диссертации полностью соответствуют паспорту специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

***Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости***

Научный вклад соискателя состоит в разработке методики формирования высокоупорядоченных наноструктурированных слоев оксида титана с двойными стенками трубок, а также описании механизма образования трубчатого оксида титана при электрохимическом анодном окислении титана в электролитах на основе раствора фторида аммония в этиленгликоле.

*Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень*

Диссертационная работа содержит новые результаты, заключающиеся в исследовании морфологических параметров, фотокаталитических, оптических и электретных свойств слоев анодного оксида титана., установлении влияния структуры и элементного состава наноструктурированных слоев оксида титана на их фотокаталитическую активность и функциональные свойства.

Продемонстрирована возможность использования высокоупорядоченных наноструктурированных слоев оксида титана в качестве матриц для нанесения ферромагнитных пленок Co/Pd и изменения тем самым их магнитных свойств.

Описан механизм трансформации первоначально образующихся в оксидном слое наноразмерных пористых гексагональных ячеек типа пчелиных сот в нанотрубки при электрохимическом анодном окислении титана в электролитах на основе раствора фторида аммония в этиленгликоле.

Разработана методика увеличения удельной площади поверхности оксида титана до  $100\text{--}400\text{ м}^2/\text{см}^3$  путем формирования слоев оксида титана с двойными стенками трубок. Продемонстрировано, что термическая обработка при  $450\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  трубчатого оксида титана с внешним диаметром трубок  $150\text{--}250\text{ нм}$ , полученного электрохимическим анодным окислением титана приводит к образованию в уже сформированных трубках двустенной структуры.

Продемонстрировано, что электрохимическое анодное окисление титана в электролитах на основе фторида аммония в этиленгликоле при напряжении формовки  $65\text{--}75\text{ В}$  сопровождается встраиванием в анодный оксид титана атомов углерода с концентрацией  $4\text{--}5\text{ ат.}\%$  из электролита.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в установлении оптимальных режимов формирования покрытий из слоев наноструктурированного оксида титана с высокой степенью упорядоченности, развитой активной поверхностью и высокой фотокаталитической активностью как в ультрафиолетовой, так и в видимой части спектра; описании механизма образования трубчатого оксида титана, основанного на локализации электрохимического окисления титана в местах барьерного слоя у дна пор; установлении оптимальных режимов получения формозадающей матрицы из пористого оксида титана для ферромагнитного слоя Co/Pd, что обеспечивает повышение коэрцитивной силы такой структуры на  $20\text{--}25\text{ }\%$  по сравнению со сплошными слоями.

Таким образом, диссертация Купреевой Ольги Владимировны представляет собой завершённую научную работу, отвечающую требованиям Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники), за:

– механизм образования трубчатого оксида титана, основанный на интенсификации электрохимического окисления титана в области барьерного слоя у дна пор, где повышена плотность протекающего анодного тока, вследствие чего повышается температура этих областей. При температуре барьерного слоя выше рассчитанного порогового значения имеет место переход от ячеистой гексагональной пористой структуры к трубчатой;

– установление увеличения на порядок (в 5-10 раз) удельной площади активной поверхности наноструктурированного слоя оксида титана при формировании двустенного трубчатого оксида титана по сравнению с одностенным трубчатым оксидом титана;

– установление влияния примесного углерода на фотокаталитическую активность двустенного трубчатого оксида титана и увеличения его фотокаталитической активности на 40 % в видимой части спектра и в 1,5 – 2 раза в ультрафиолетовой части спектра;

– установление повышения коэрцитивной силы на 20 – 25 % ферромагнитных слоев Co/Pd на поверхности формозадающей матрицы из пористого оксида титана с порами диаметром 20 – 30 нм и толщиной стенок пор 60 – 85 нм.

#### ***Рекомендации по практическому использованию результатов***

Разработанные в рамках выполнения диссертационной работы методы формирования фотокаталитически активных в ультрафиолетовом и видимом диапазоне слоев наноструктурированного оксида титана могут быть применены в местах водозабора в устройствах для очистки воды. Результаты анализа оптических свойств слоев оксида титана с различной морфологией поверхности свидетельствуют о перспективности их использования в качестве антиотражающих покрытий. Магнитные материалы, нанесенные на формозадающие матрицы из слоев оксида титана, перспективны для применения в системах визуализации распределения магнитных полей и сенсорах магнитных туннельных переходов. Результаты используются в учебном процессе на кафедре микро- и нанoeлектроники БГУИР (получен 1 акт о практическом использовании результатов в учебном процессе).

### ***Замечания по диссертации***

1. В первой главе диссертации некоторые утверждения требуют подтверждающих ссылок.

2. В первой главе диссертации представлена информация о всевозможных областях применения оксида титана, но не рассматриваются его конкурентные преимущества перед аналогами. Также подробно рассмотрены методы получения наноструктурированных слоев оксида титана, однако выбор метода электрохимического анодирования недостаточно обоснован.

3. Во второй главе диссертации при рассмотрении методов определения свойств сформированных оксидов некоторые приведенные описания являются избыточными.

4. В третьей главе при описании механизма возникновения горизонтальных ребер на трубчатых структурах не хватает поясняющих рисунков, что позволило бы более полно и глубоко понимать происходящие процессы.

5. В пятой главе диссертации при обсуждении фотокаталитической активности оксида титана в отношении органических загрязнений не описан метод оценки антимикробного воздействия тестовых образцов.

6. В тексте диссертации не все основные единицы измерения приведены в международной системе единиц (СИ); не всегда приведены погрешности измерительного оборудования и измеренных величин.

7. Модельные схематические изображения нанотрубчатого оксида титана отражают не все особенности структуры реальных оксидных слоев.

8. В целом работа оформлена хорошо, однако следует отметить некоторые погрешности, а именно:

– использованное сокращение ПЗС (стр. 40) не содержится в перечне сокращений;

– некоторые рисунки имеют невысокое качество.

Оценивая сделанные замечания, необходимо отметить, что они не затрагивают основные результаты работы и защищаемые положения и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

### ***Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует***

Диссертация Купреевой О.В. является комплексной самостоятельно выполненной и завершенной научной работой и соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. По совокупности представленных новых достоверных и научно обоснованных результатов,

подтвержденных научными публикациями в журналах высокого научного уровня и докладами по теме диссертации на научных конференциях, аргументированных выводов, используемых методов исследования и интерпретации полученных результатов, качественного оформления диссертации и автореферата можно сделать вывод о том, что научная квалификация соискателя Купреевой О.В. соответствует ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

Отзыв оппонировавшей организации, подготовленный экспертом к.ф.-м.н., доцентом Петровым А.В., назначенным приказом генерального директора Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» № 37 от 19.11.2024, рассмотрен и утвержден на научном собрании (протокол № 7 от 28.11.2024), на котором соискатель Купреева О.В. выступила с докладом.

На заседании присутствовали:

всего 28 человек, из них из них – 4 доктора наук и 10 кандидатов наук.

Результаты открытого голосования:

«за» – 14, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Председатель

д.ф.-м.н., доцент

заместитель генерального

директора ГО «НПЦ НАН Беларуси

по материаловедению»

Д.В. Карпинский

Эксперт

к.ф.-м.н., доцент

старший научный сотрудник отдела

криогенных исследований

А.В. Петров

Ученый секретарь на заседании

к.ф.-м.н., доцент

заведующий лабораторией физики

магнитных материалов

А.Л. Желудкевич