

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Леонтьева Алексея Павловича
на тему: «Темплатное электроосаждение массивов металлических
наностержней для задач фотоники»
по специальностям 1.4.15 - «Химия твердого тела» и
1.4.6 - «Электрохимия»

В области метаматериалов, свойства которых в существенной степени определяются формой, размерами и взаимным расположением «метаатомов», и методов их получения проводятся интенсивные научные исследования. Большой интерес для фотоники представляют гиперболические метаматериалы, обладающие большой одноосной анизотропией структуры и функциональных свойств. Гиперболические метаматериалы могут быть сформированы как многослойные металл/диэлектрические наноструктуры или массивы ориентированных металлических наностержней в диэлектрической матрице. Метаматериалы на основе металлических наностержней в диэлектрической матрице имеют ряд преимуществ, в частности, обладают большим значением коэффициента пропускания в оптическом диапазоне, но существенно сложнее в изготовлении, что ограничивает их практическое использование. В связи с этим тема диссертационной работы Леонтьева А.П., посвященной теоретическому и экспериментальному исследованию темплатного электроосаждения массивов металлических наностержней для задач фотоники, является **весьма актуальной**.

Цель работы состояла в разработке методики получения металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия, проявляющих свойства гиперболических метаматериалов, функциональными характеристиками которых можно управлять непосредственно в процессе использования.

Научная новизна работы определяется основными результатами

исследования, которые характеризуют закономерности получения темплата из нанопористого оксида алюминия и электроосаждения металла в поры темплата. Показано что наличие локального максимума тока в процессе первого анодирования обусловлено экстремумом площади электроактивной поверхности алюминия, возникающим в ходе перестройки пористой структуры; диффузионный режим анодирования является недостаточным условием упорядочения пор; увеличение напряжения анодирования позволяет контролируемо блокировать поры и изменять объёмную долю металла в нанокompозитах. Хроноамперограммы темплатного электроосаждения могут быть использованы для определения произведения пористости темплата на долю активных пор непосредственно в процессе роста наностержней; особенности морфологии основания растущих наноструктур приводят к локальному максимуму тока на хроноамперограммах, регистрируемых на первом этапе темплатного электроосаждения. Модификация нанокompозитов ферромагнетиком позволяет управлять положением точки нулевого значения диэлектрической проницаемости с помощью внешнего магнитного поля. Приложение к токосъёмнику латеральной разности потенциалов позволяет создавать массив металлических наностержней переменной длины и градиентный гиперболический метаматериал на его основе, оптические свойства которого можно контролируемо настраивать в широком диапазоне непосредственно в процессе использования.

Представленные в работе результаты являются **достоверными и надёжными**, так как получены с помощью комплекса современных теоретических подходов для моделирования физико-химических процессов и экспериментальных методов исследования материалов и подтверждаются их воспроизводимостью, внутренней непротиворечивостью и соответствием общим физико-химическим законам.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется разработкой методики синтеза гиперболических метаматериалов на основе массивов металлических наностержней в темплатах из анодного

оксида алюминия. Впервые получены градиентные гиперболические метаматериалы, которые позволяют изменять в широком диапазоне положение оптического резонанса. Таким образом, полученные результаты диссертационной работы могут быть использованы для создания гиперболических метаматериалов с заданными свойствами.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском институте электронной техники, Санкт-Петербургском государственном университете, а также в организациях, разрабатывающих электрохимические методы синтеза метаматериалов и устройства, использующие метаматериалы.

Материалы диссертационной работы представлены в высокорейтинговых международных и российских научных журналах и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 133 страницах машинописного текста, иллюстрирована 81 рисунком и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 197 наименований. Работа состоит из введения, списка сокращений и обозначений, обзора литературы, теоретической части, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и благодарностей.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты исследования, указаны научная новизна работы, её практическая значимость и сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы диссертационной работы включает в себя анализ научно-технической литературы по трем направлениям: гиперболические материалы (свойства, области применения и методы получения); электрохимические методы получения нанопористых диэлектрических

темплатов с упорядоченными цилиндрическими порами (закономерности роста пор, влияние различных факторов на пористость, размер пор и их расположение); электроосаждение металла в поры диэлектрического темплата.

Теоретическая часть диссертации посвящена изучению влияния процессов массопереноса в порах темплата и в объеме электролита, кинетики электрохимической реакции на распределение концентрации электроактивных катионов, а также зависимости тока (потенциала) от времени для различных условий электроосаждения (постоянный ток, постоянный потенциал, линейная развертка потенциала). Предложенные модели учитывают непрерывность полного потока электроактивных катионов в порах и за их пределами в устье пор, заполнение пор металлическим осадком, кинетику электрохимической реакции и позволяют прогнозировать скорость электроосаждения и длину сформированных металлических наностержней. Параметры электроосажденных наностержней были использованы для расчета оптических свойств полученных гиперболических метаматериалов в рамках модели эффективной анизотропной среды Максвелла-Гарнетта.

В экспериментальной части диссертации приведены методики экспериментальных исследований, результаты которых детально анализируются в разделе **Результаты и их обсуждение**. Этот раздел включает в себя исследование закономерностей образования, роста и управления морфологией и параметрами нанопористого оксида алюминия; обоснование методов получения темплатов и определения их свойств; закономерностей роста наностержней различных металлов при темплатном электроосаждении и анализ оптических и магнитооптических свойств упорядоченных массивов наностержней в матрице анодного оксида алюминия.

Автореферат и опубликованные по теме диссертации статьи адекватно и полно отражают содержание диссертации.

Тем не менее, по работе можно высказать следующие замечания.

1. Недостаточно четко описана постановка диффузионной задачи и порядок ее решения в п. 4.1.1. Следовало бы дать общую схему,

иллюстрирующую рассматриваемую задачу, привести уравнения, включенные в математическую модель, включая уравнение электрохимической реакции, с соответствующими начальными и граничными условиями, а также условиями сопряжения, принятые допущения и их обоснование. И лишь после этого описывать подробности численного решения.

2. Так как в математическую модель включены уравнения кинетики электрохимической реакции (4.6г, 4.8), то на рис. 4.1 следовало бы привести распределения концентраций при плотностях тока, меньших предельной плотности тока.

3. При теоретическом исследовании массопереноса в математическую модель включены уравнения для двух компонентов Ox и Red (см., например (4.3)), однако в тексте диссертации не поясняется, что понимается под Red и почему при рассмотрении диффузионного переноса электроактивных катионов металла (Ox) требуется рассматривать наличие второго компонента.

4. В 4.4 отмечается, что для расчёта тензора диэлектрической проницаемости использовали диэлектрические проницаемости Au и сапфира, однако сами расчетные соотношения не приведены, нет и значений диэлектрических проницаемостей Au и сапфира, что затрудняет оценку полученных результатов.

5. Учитывая, что диссертация в первую очередь посвящена темплатному электроосаждению, а не получению нанопористого оксида алюминия, в выводах следовало бы уделить больше внимания результатам теоретического и экспериментального исследования электроосаждения и свойствам полученных метаматериалов.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.15 - «Химия твердого тела» и 1.4.6 - «Электрохимия» (по химическим наукам); критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых

степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; оформлена, в соответствии с приложениями № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Леонтьев А.П. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 - «Химия твердого тела» и 1.4.6 - «Электрохимия».

Официальный оппонент:

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии композиционных и углеродных материалов ФГБОУ ВО Тульского государственного университета


Волгин Владимир Минович

25 января 2023 года

Контактные данные:

Тел.: 8 (4872) 352452, E-mail: volgin@tsu.tula.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.03.01 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки

Адрес места работы:

300012, г. Тула, проспект Ленина, д. 92, ФГБОУ ВО ТулГУ, лаб. ХКиУМ

Тел.: 8 (4872) 352452, E-mail: volgin@tsu.tula.ru

