

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию на
соискание учёной степени
кандидата химических наук Леонтьева Алексея Павловича
на тему «Темплатное электроосаждение массивов металлических
наностержней для задач фотоники»
по специальностям 1.4.15 – «Химия твёрдого тела»
1.4.6 – «Электрохимия»**

Диссертационная работа Леонтьева А.П. посвящена изучению металлических наностержней, получаемых методом темплатного электроосаждения на подложки через поры анодного оксида алюминия, исследованию их оптических и магнитооптических характеристик. В настоящее время исследования методов формирования и направлений использования различных материалов, создаваемых в результате электроосаждения металлов, сплавов, полупроводниковых соединений на подложки через пористые темплаты получили большое развитие. Известно, что темплаты изготавливают из различных материалов, включая пористые анодные оксиды, полимеры и полупроводники, но наиболее исследованным и распространённым материалом для применения в качестве темплата является оксид алюминия. Соответственно, темплаты с заполненными порами представляют собой композиты типа диэлектрик/металл, полимер/металл или полупроводник/металл. Наиболее ярким примером, по всей видимости, является оксид алюминия с порами, которые заполнены магнитными металлами, поскольку такие композиты являются основой уникальных миниатюрных устройств магнитной памяти. Известно, что создание устройств с темплатами, в порах которых выращены многослойные нанопроволоки с чередующимися магнитными и

немагнитными слоями, вызвано главным образом тем, что такие устройства демонстрируют высокую величину гигантского магнитосопротивления, а также обладают большой коэрцитивной силой. Гигантский магниторезистивный эффект (GMR-эффект) наблюдается именно в многослойных системах с чередующимися слоями, где ферромагнитный слой чередуется с немагнитным. Кстати, открытие этого явления П. Грюнбергом и А. Фертом было удостоено Нобелевской премии по физике 2007 года. Из вышесказанного вполне очевидна **актуальность** диссертационной работы Леонтьева А.П., поскольку в ней автор пытается решить задачу направленного синтеза металл-оксидных нанокomпозитов на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия, проявляющих свойства гиперболических метаматериалов, с функциональными характеристиками, контролируемые еще на стадии синтеза, а также в процессе их использования. Решение поставленных в диссертации задач позволяет внести существенный вклад в решение проблем, связанных с перспективами применения подобных метаматериалов в устройствах нанофотоники.

Степень обоснованности научных положений, выносимых на защиту, **научных выводов** по результатам диссертационной работы и сформулированных **рекомендаций** подтверждается корректной постановкой цели и задач исследования и обоснованным применением современных и адекватных методов их решения, большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, выполненных с использованием современных экспериментальных методов и методов численного моделирования; апробацией результатов исследования на профильных конференциях и в публикациях ведущих международных изданиях, включая статьи по теме диссертации в журналах с высоким импакт-фактором. Следует отметить, что использованные в работе методические подходы позволяют полно решить поставленные в работе

задачи и сформулировать обоснованные научные выводы, а достоверность полученных результатов также подтверждена адекватно выполненной обработкой экспериментальных результатов. Для интерпретации и подтверждения полученных результатов работы Леонтьевым А.П. выполнен глубокий анализ имеющейся научной литературы по теме диссертации, что отражено в соответствующей главе диссертации.

Научная новизна диссертационной работы Леонтьева А.П. не вызывает сомнений, поскольку диссертантом впервые продемонстрирована возможность использования метода спектроскопии электрохимического импеданса для *in situ* изучения эволюции границы раздела металл/оксид/электролит; продемонстрирован способ получения нанокompозитов на основе анодного оксида алюминия с объёмной долей металла меньше, чем пористость темплата и впервые получен градиентный гиперболический метаматериал, модифицированный ферромагнитной составляющей.

Достоверность полученных результатов обусловлена корректным применением современных экспериментальных и теоретических методов, применяемых в химии твердого тела и электрохимии, а также корректным применением фундаментальных положений из физической оптики. Также необходимо отметить, что основные результаты диссертационной работы прошли проверку «с пристрастием» при принятии нескольких публикаций в печать в журналах из Q1, что также свидетельствует о достоверности результатов.

Структура кандидатской диссертации Леонтьева А.П. является традиционной для диссертаций экспериментально-теоретической направленности в области химии твердого тела и электрохимии, и состоит из Введения, отдельной главы со списком сокращений, Литературного обзора, Теоретической части, Экспериментальной части и главы 6, которая называется «Результаты и их обсуждение» и которая в свою очередь разбита

на многочисленные разделы в соответствии с логикой выполненного исследования. Заканчивается диссертация главой 7 «Выводы», в которой изложены научные выводы по работе в количестве десяти положений, что для кандидатской диссертации, с моей точки зрения, является несколько избыточным, поскольку не все выводы являются равноценными с точки зрения обобщения результатов. По объему диссертация является компактной, изложена на 133 страницах, содержит 81 рисунок и 4 таблицы, список цитируемой литературы состоит из 197 источников. Резюмируя, можно определенно сделать вывод, что данная диссертация представляет полноценный, завершённый труд, выполненный на высоком научном уровне.

Следует также отметить, что представленный материал изложен логично, чтение диссертации не вызывает затруднений, что в значительной степени обусловлено ее хорошей структурированностью, написана она современным научным языком с минимальным количеством грамматических ошибок. Автореферат написан также хорошим научным языком и полностью соответствует содержанию работы и отражает основные полученные в ней результаты. Все положения, выносимые на защиту, в полной мере отражены в текстах диссертации и автореферата.

Говоря о диссертации в целом, нужно отметить **два момента, представляющие интерес для специалистов в соответствующих областях химии и физики.** Во-первых, на основании большого экспериментального и теоретического материала Леонтьевым А.П. разработана методика синтеза гиперболических метаматериалов на основе массивов металлических наностержней в темплатах из анодного оксида алюминия, что позволяет говорить о направленном получении функциональных материалов типа гиперболических метаматериалов, в том числе и градиентных метаматериалов, с уникальным набором оптических, магнитооптических и нелинейных оптических свойств. Второй аспект

диссертации, представляющий фундаментальный интерес прежде всего для специалистов в области электрохимии, связан с тем, что диссертант показал, что метод спектроскопии электрохимического импеданса можно применить для *in situ* изучения эволюции границы раздела металл/оксид/электролит на начальных стадиях роста пористой плёнки анодного оксида алюминия.

Тем не менее, в ходе рассмотрения диссертации и автореферата Леонтьева А.П. мной были обнаружены сл. **замечания и недочеты:**

1. В разделе 6.3.4. «Кристаллическая структура золотых наностержней» обсуждаются результаты просвечивающей электронной микроскопии золотых нанотрубок/наностержней, получаемых в порах анодного оксида алюминия при электрохимическом осаждении, при магнетронном напылении слоя золота и его запылении в поры на первоначальном этапе. Анализируя полученные картины электронной дифракции (Рис.6.30), автор диссертации делает вывод о том, что по мере удаления от поверхности темплата происходит *«значительное изменение»* кристаллической структуры и при этом уменьшение шероховатости торцов. Поскольку, как утверждается в тексте диссертации, в литературе подобное явление не описано, т.е. данный вывод претендует на оригинальность, то он требует более серьезных экспериментальных обсуждений, тем более, что предпосылки для этого, с моей точки зрения, имеются. Но поскольку автор на рис.6.31 представил только картины дифракции электронов, соответствующие различным областям, без дальнейшей их обработки, то указанный вывод представляется сугубо качественным. Соответственно, остается непонятным, о каких изменениях кристаллической структуры идет речь, также остается открытым вопрос, каким образом происходил учет вклада от структуры оксида алюминия, который также попадает в область, с которой регистрировалась дифракция электронов. Поскольку известно, что золото кристаллизуется в кубической сингонии, в виде октаэдров,

ромбододекаэдров, кубов и более сложных по форме кристаллов; при этом нередко они искажены, то данный вопрос требует дальнейшего рассмотрения.

2. Описывая оптические свойства градиентных массивов наностержней золота (раздел 6.4.3 диссертации) автор указывает, что положение характеристической точки ENZ сильно меняется в зависимости от длины наностержней – чем больше длина, тем сильнее сдвиг в длинноволновую область, что явно отражено на рис. 6.40(б). Также на данном рисунке явно видна зависимость от угла падения света, что не соответствует приближению эффективной среды (EMA), которая качественно верно описывает сложные композитные среды, в частности, метаматериалы. Фактически, автор не объясняет полученные экспериментальные результаты, что представляло бы несомненный интерес, тем более, что в последние годы появились подходы для описания эффективной среды в квазистатическом приближении для многокомпонентных анизотропных сред с поликристаллическими включениями, например, известные работы Дэвида Страуда.

3. Были выполнены весьма интересные эксперименты по магнитооптике биметаллических Au/Ni наностержней в матрице АОА (раздел 6.4.2) и получены соответствующие результаты. А планировалось ли изучение GMR-эффекта в данных структурах, и если нет, то почему?

Вместе с тем, 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 паспорту специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам) и паспорту специальности 1.4.6 – «Электрохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5

Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Леонтьев Алексей Павлович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» и 1.4.6 – «Электрохимия»

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Козюхин С.А.

Контактные данные:

тел.: 7(916)424-15-40, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

199991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Тел.: (495) 952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru

