

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Рослякова Ильи Владимировича «Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.05 – Электрохимия

Диссертационная работа Ильи Владимировича Рослякова посвящена исследованию факторов, определяющих степень структурного упорядочения системы пор в пленках анодного оксида алюминия. Нанопористые пленки, получаемые электрохимическим окислением алюминиевых подложек в кислых электролитах, в последнее время привлекают внимание как удобный модельный объект исследования явлений самоорганизации на наноуровне. Кроме того, вполне реалистично выглядят практические приложения функциональных материалов данного класса в качестве магнитных носителей информации, катализаторов, ультрафильтров, оптических преобразователей и пр. Пористые пленки анодного оксида алюминия с полным основанием можно отнести к мета-материалам, причем достаточно технологичным в том смысле, что методика их получения позволяет в широких пределах целенаправленно и точно варьировать геометрические параметры пористой структуры. Особенно привлекательными для потенциальных приложений являются пленки с системой пор одинакового размера со строгим латеральным упорядочением. Это определяет как **актуальность**, так и **практическую значимость** диссертационной работы И.В. Рослякова.

Для получения пористых пленок с максимальной степенью упорядочения в диссертационной работе систематично варьируются режимы анодирования, включая такие параметры, как состав электролита, плотность тока, характер временной развертки напряжения и пр. Детально рассмотрены специально подготовленные поликристаллические и монокристаллические подложки с точки зрения их влияния на характеристики целевых пленок. В качестве основных экспериментальных методов диссертант использует растровую электронную микроскопию и ультрамалоугловую рентгеновскую дифракцию на синхротронном излучении.

Диссертация Ильи Владимировича Рослякова построена традиционным образом. Она включает Литературный обзор, Экспериментальную часть, Обсуждение результатов и Выводы. В **Литературном обзоре** подробно рассматриваются существующие представления об электрохимических механизмах формирования пор в условиях анодирования алюминия, а также о влиянии различных экспериментальных факторов на геометрические характеристики системы пор. В **Экспериментальной части** приведены описания процедур приготовления пористых пленок, а также их всесторонней характеристики инструментальными методами физико-химического анализа. Основная глава **Обсуждение результатов** включает в себя пять разделов, посвященных электрохимическому анализу процессов формирования пористой структуры, развитию подходов к количественному анализу степени упорядочения системы пор на основе растровой микроскопии и ультрамалоугловой рентгеновской дифракции. Отдельные разделы посвящены исследованию влияния микроструктуры поликристаллических алюминиевых подложек на особенности формирования и упорядочения пористой структуры. Впервые в качестве подложек использованы и монокристаллы алюминия с несколькими типами кристаллографической ориентации граней.

На мой взгляд, главный и наиболее существенный результат диссертационной работы состоит в расширении хорошо развитого формализма рентгеновской кристаллографии на объекты, в которых:

- периодичность формируется не упорядоченной упаковкой атомов, а регулярным расположением пор в, строго говоря, аморфной матрице;

- характерные величины параметров решетки лежат в области сотен нанометров;
- периодичность наблюдается лишь в двух из трех пространственных измерений.

Развитый оригинальный формализм включает в себя и элементы сканирования обратного пространства вдоль разных кристаллографических направлений, и анализ компонент уширения дифракционных пиков. Работоспособность данного формализма весьма наглядно продемонстрирована на широком наборе объектов исследования, характеризующихся различной степенью дальнего порядка в расположении пор.

Необходимым условием эффективного применения кристаллографических подходов, развитых диссертантом, было получение высококачественных экспериментальных данных ультрамалоугловой дифракции на синхротронном излучении. Причем диссертант использовал в работе не только высокую коллимацию синхротронных пучков для разрешения дифракционных пиков субмикронной длинно-периодической структуры, но и малые поперечные размеры для реализации режима микропучкового картографирования с целью аттестации латеральной вариативности степени упорядочения структуры по площади образца.

Диссертационная работа написана хорошим ясным научным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал. В диссертации последовательно используется научная терминология, относительно мало опечаток. **Выводы** логично вытекают из представленных экспериментальных результатов и исчерпывающим образом обоснованы. Сомнений в их корректности нет. Несмотря на исключительно высокий уровень работы, к ней имеется несколько замечаний.

1. Неоптимальным выглядит построение Литературного обзора. На мой взгляд, раздел 2.5, в котором описываются методы исследования упорядочения системы пор и вводится соответствующая специфическая терминология, должен идти перед разделом 2.4, в котором рассматривается влияние параметров синтеза на степень упорядочения. В Литературном обзоре было бы полезно более подробно обсудить не только инструментальную реализацию методов исследования, но и известные подходы к количественному анализу экспериментальных данных. Взаимосвязь между традиционными кристаллографическими подходами (в частности, методом Вильямсона-Холла для разделения компонент уширения дифракционных пиков на ОКР и микронапряжения) и их ультрамалоугловым пределом должна быть отражена более явно. Также было бы уместно хотя бы кратко описать потенциальные применения материалов на основе пористого анодного оксида алюминия, особенно тех, которые требуют высокой степени упорядочения системы пор. Системы с заполнением пор функциональным модификатором (Рисунок 2.24 и Таблица 2.3 диссертации) упоминаются в одном единственном месте Литературного обзора, что несколько нарушает логику повествования. А вот механизм роста упорядоченных доменов, изложенный на стр. 41-43 со ссылкой на работу [86] является авторским результатом и был бы уместнее в Обсуждении результатов как один из ключевых итогов работы.
2. При проведении анализа ширины дифракционных пиков для учета вклада инструментального уширения и разделения на компоненты ОКР/микронапряжения диссертант использует формулы $(\delta q_{\text{эксп}})^2 = \Delta^2 + (\delta q_{\text{ист}})^2$, а затем $\delta q_{hk}^2 = \delta q_0^2 + (k\epsilon q)^2$ [4.12], обосновывая их применимость «статистической независимостью величин». Но для справедливости именно такой формы сложения дисперсий помимо независимости величин требуется их нормальное распределение. Если все вклады в форму дифракционных пиков ближе к лоренциану, чем к гауссиану, то ширины должны просто складываться. Это может привести к некоторым ошибкам в цифровых оценках параметров позиционного порядка системы пор, хотя и вряд ли

скажется на ранжировании систем по степени упорядочения. Кроме того, результат разделения компонент уширения дифракционных пиков типа Вильямсона-Холла, представленный на Рис. 4.20, в обычной ситуации был бы оценен как плохой, указывающий на методическую неприменимость данного подхода (анизотропное уширение линий, влияние специфической структурной дефектности и т.п.). Так что необходимость проведения такого анализа для всех исследованных систем с учетом ярко выраженной специфики объектов должна быть отдельно обоснована.

3. На мой взгляд, следовало бы в качестве отдельного вывода сформулировать полный набор технологических параметров синтеза пленок, включая тип и предподготовку подложки и режимы анодирования, приводящий к максимально упорядоченной системе пор, а также оценить предельно достижимые структурные характеристики гексагональной упаковки, такие как максимальный размер «монокристаллического» домена и т.п.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов работы и ни в коей мере не снижают исключительно высокую оценку диссертационной работы И.В. Рослякова. Диссертантом проделана большая по объему работа по анализу возможностей получения высокоупорядоченных пористых материалов на основе анодированного алюминия, потребовавшая совершенствования как методов синтеза пленок, так и методов их экспериментальной аттестации на базе глубокого понимания механизмов формирования пор и движущих сил их упорядочения. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в российских и международных рецензируемых журналах. Диссертация прошла всестороннюю апробацию на многочисленных научных мероприятиях различного уровня, включая крупные тематические международные конференции. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Решающий авторский вклад И.В. Рослякова во все ключевые достижения, результаты и выводы диссертационной работы очевиден.

Считаю, что диссертационная работа Ильи Владимировича Рослякова «Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия» может рассматриваться как законченное квалификационное исследование, соответствующее всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант И.В. Росляков, безусловно, достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.05 – Электрохимия.

Я.Зубавичус 04.12.2015
Зубавичус Ян Витаутасович, д.ф.-м.н.

Начальник отдела синхротронных экспериментальных станций
Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований
НИЦ «Курчатовский институт»
Email: Zubavichus_YV@nrcki.ru
Тел. 8(499)1967263

Подпись сотрудника НИЦ «Курчатовский институт» Зубавичуса Я.В. заверяю

Заместитель директора по научной работе
главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт» д.ф.-м.н., проф.



В.И. Ильгисонис