

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Яковлевой Дарьи Сергеевны «Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Актуальность. В последнее время значительно возрос интерес к получению и исследованию физических свойств материалов, называемых «интеллектуальными», которые способны реагировать на изменение внешних условий. В качестве таких материалов могут применяться переходные металлы в связи с наличием у них значительного количества соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств. Особое место в этом ряду занимают оксиды и комплексные соединения на их основе: фазы внедрения и замещения (интеркалаты), оксидные стекла, гидратированные соединения. К этому классу материалов принадлежит и гидратированный пентаоксид ванадия, физические свойства которого исследуются в рамках представленной работы. Проведение таких исследований является перспективным для прикладных разработок в различных областях физики, электроники и химической технологии.

В качестве **цели** представленного диссертационного исследования определено установление закономерностей явления внутреннего электрохромизма в тонких пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методами изучения изменений при электрополевым воздействии их оптических и электрофизических свойств, структуры, состава и морфологии поверхности.

Основным **объектом** исследования являлся гидратированный пентаоксид ванадия – ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с $n = 1,6 - 1,8$.

В работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработана методика реализации внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках V_2O_5 -геля и установлены оптимальных параметров его протекания.

2. В результате экспериментальных исследований установлены основные закономерности модификации оптических и электрофизических свойств пленок V_2O_5 -геля при электроокрашивании.
3. Для определения возможностей использования исследуемого материала в электронике и для получения дополнительной информации о процессах, протекающих при электрополевой модификации ксерогеля пентаоксида ванадия, исследована устойчивость внутреннего электрохромного эффекта к различным внешним воздействиям.
4. Исследованы изменения в структуре, составе и морфологии поверхности в окрашенных пленках.
5. Представлены результаты проверки гипотезы о реализации механизма внутреннего ЭХЭ.

Научная новизна.

Впервые установлены параметры, влияющие на оптимальную реализацию внутреннего электрохромного эффекта в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия: напряжение, сила тока, время окрашивания, их зависимость от толщины пленок. Выявлено изменение рельефа поверхности исследуемых пленок в окрашенной области, обусловленное частичным разрушением волокон геля. Обнаружено уменьшение межслоевого расстояния окрашенной пленки за счет уменьшения содержания воды в межслоевом пространстве. Показано увеличение времени релаксационных процессов в окрашенной области пленки по сравнению с исходной. При исследовании вольт-амперных характеристик пленок гидратированного пентаоксида ванадия обнаружено насыщение тока в режиме окрашивания. Выявлена устойчивость внутреннего электрохромного эффекта к травлению в растворах кислот и солей, легированию ионами других металлов, облучению ультрафиолетом и старению. При выполнении квантово-химических расчетов установлено, что при внедрении протонов энергетически выгодным является образование не бронз $H_xV_2O_5$, а поливанадиевых кислот.

Содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения объемом 13 стр. Диссертация содержит 171 стр., включая 70 рисунков, 12 таблиц и 185 наименований библиографических ссылок на 21 стр., в том числе 20 наименований на 3 стр. в приложении.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследования. Приводится обзор электрохромных материалов и основных способов наблюдения электрохромного эффекта, а также анализируются физико-химические свойства оксидов ванадия, и особое внимание уделяется гидратированному пентаоксиду ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Во второй главе описана методика получения исследуемых образцов. Представлены методы определения параметров и структуры образцов, методы исследования оптических, электрофизических характеристик, а также методики исследования влияния различных воздействий на проявление электрохромных свойств.

В третьей главе представлены описание наблюдаемого электрохромного эффекта и результаты исследований оптических и электрофизических свойств тонких пленок ксерогеля пентаоксида ванадия в результате электрополевой модификации, а также устойчивости электрохромного эффекта к различным воздействиям.

Четвертая глава посвящена результатам исследования атомарного состава, структуры и морфологии поверхности пленок ксерогеля пентаоксида ванадия и их изменения в результате электрополевого воздействия методами рентгеноструктурного анализа (РСА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с EDX-анализатором, и ИК-спектроскопии.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертации определяется применением современных методов и приборов для выполнения исследований, воспроизводимостью результатов исследований и их соответствием современным теоретическим представлениям.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что представленные результаты экспериментальных исследований расширяют и дополняют представления о физике явления электрохромизма. Разработана методика окрашивания пленок геля V_2O_5 в электрохромной ячейке под воздействием постоянного электрического поля в отсутствие электролита в планарной и «сэндвич»- структурах. В плане практического применения, полученные результаты исследования внутреннего электрохромного эффекта могут быть использованы при реализации таких электронных и оптических устройств как безэлектролитные электрохромные индикаторы и покрытия с контролируемым переменным светопропусканием.

Автореферат полностью и точно отражает содержание диссертации. Результаты диссертации прошли широкую апробацию, многократно докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях. По теме диссертации опубликовано более 17 работ, из которых 5 – в ведущих рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

По диссертации имеется ряд замечаний:

1. Из текста диссертации не ясно чем обусловлен выбор температур выдержки расплава $T_p = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ при получении геля (глава 2, п.2.1, стр.58)

2. В главе 3 (п. 3.3, §3.3.1) представлена частотная зависимость импеданса пленок V_2O_5 -геля. При анализе зависимости говорится о том, что «... в области низких частот, где величина импеданса достигает больших значений, по-видимому, преобладает ионная миграционная поляризация. С повышением частоты релаксационные процессы запаздывают, начинает преобладать электронная поляризация, и сопротивление системы уменьшается». Не понятно, в каком конкретно диапазоне частот определяющую роль играет ионно-миграционная поляризация, а в каком диапазоне – электронная?

3. Названия параграфов главы 4 некорректны, в качестве названий просто перечисляются методы и оборудование, используемые для исследования: 4.1. Атомно-силовая микроскопия. 4.2. Сканирующий электронный микроскоп. 4.3. Рентгенографический анализ. 4.4. ИК-спектроскопия.

4. Текст содержит некоторые стилистические и смысловые неточности, имеются опечатки. Например: во введении на стр.8 в пункте «Научно-практическая значимость» («...полученные в ней экспериментальные результаты способствует развитию представлений»); на странице 28 («...механизм реализации данного эффекта в пленках...»); и т.д.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, её высокого научного уровня, практической значимости, достоверности и новизны основных результатов и выводов.

Считаю, что диссертационная работа «Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия» является законченным научным исследованием. По содержанию она полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Яковлева Дарья Сергеевна заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Доктор физико-математических наук, доцент
Заведующая кафедрой физики

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Амурский государственный университет», 21, Игнатьевское шоссе, г.Благовещенск, Россия, 675027

E-mail: lenast@bk.ru
Телефон: (4162) 394-685

