

## ОТЗЫВ

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

Актуальность исследования. Несмотря на сложившиеся представления о природе электрохромного эффекта (ЭХЭ) в оксидах переходных металлов, в том числе  $V_2O_5$ , не вполне ясными остаются причины и особенности его проявления в условиях отсутствия контактного электролита. То есть, речь идет о так называемом внутреннем ЭХЭ. Здесь на фоне общих закономерностей можно ожидать проявления специфических свойств. Вопрос в том, насколько четко они выражены и значимы? В плане ответа на этот вопрос научная новизна результатов, четко сформулированная автором в п.п. 1-7 заключения диссертации и автореферата, в целом не вызывает сомнений. В самом деле, автором получен и интерпретирован комплекс результатов – параметров внутреннего ЭХЭ в гидратированном  $V_2O_5$  и вызываемых им изменений структуры, оптических и электрических свойств исследуемых пленок и, таким образом, впервые достаточно полно охарактеризованы особенности поведения изучаемой системы. Что касается практической значимости, то наряду с результатами тщательного исследования и технологической проработкой пленочных электрохромных материалов в зачет работе можно поставить реализованную в планарных безэлектролитных вариантах возможность значительных иницируемых полем изменений светопропускания ванадийоксидных пленок в длинноволновой области спектра и их сопротивления в широком интервале частот.

Перейдем к анализу основных положений диссертации. Ценность исследования прежде всего заключается в комплексе результатов экспериментов и измерений, проведенных тщательно и направленно. Здесь оппоненту остается лишь повторять содержание большинства выводов в форме надежно зафиксированных фактов. Сказанное в полной мере относится как к определе-

нию параметров элетрохромизма в гидратированном  $V_2O_5$  (раздел 3.1), так и вызываемых им изменений оптических (раздел 3.2), электрических (раздел 3.3) свойств и результатов структурных исследований (разделы 4.1-4.4). Совокупность установленных параметров и зависимостей представляет собой набор необходимых характеристик объекта и отвечает уровню кандидатской диссертации, как по объему, так и качеству представленного материала. В части же анализа и трактовки отдельных результатов можно и соглашаться, и дискутировать с автором.

Экспериментальное исследование ЭХЭ как такового проведено четко и достаточно полно, включая определение стартового напряжения и его изменений (табл. 3.1). Выделим здесь два важных результата, а именно, затрудненность (или отсутствие) эффекта в дейтерированных пленках и его обратимость (в отсутствии поля). Это позволяет считать, что именно диссоциация воды, накопление протонов и снижение рН в прикатодной области вызывает ЭХЭ, а присутствие воды в атмосфере делает возможным постепенное восстановление окраски без приложения поля. Несомненная значимость воды и ее состояния в пленках убедительно подтверждаются повсеместно. Так, более чем убедительны результаты направленных опытов по дегидратации (раздел 3.4.2, табл. 3.3), приводящей к ослаблению и исчезновению ЭХЭ.

*Здесь возникает и проблема. – В условиях эксперимента неизбежно протекает электролиз воды в пленках. Скорее всего, при высоком сопротивлении пленок он может быть не очень заметен, однако роль его, скорее всего, весьма значительна.*

Небольшое, но четко фиксируемое длинноволновое смещение полосы переноса заряда и общий рост светопропускания в видимой области спектра, вызываемые полевым воздействием (рис. 3.2-3.4), в целом соответствуют представлениям автора о разрушении связей V-O-V и образовании полимерных форм ванадиевой кислоты. Именно в этой части работы наиболее ярко проявляется механизм электрохромного окрашивания.

Характерными и значимыми представляются установленные в работе значительный рост импеданса и сокращение времени диэлектрической релаксации окрашенных пленок (рис. 3.5-3.8). При этом авторская трактовка изменений, вызываемых электрохромизмом, предполагает увеличение концентрации гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$  в качестве «медленных релаксаторов» (вывод 8).

*Следует, однако, заметить, что увеличение числа проводящих частиц ионов не согласуется с наблюдаемым ростом сопротивления. Вместе с тем, возможно альтернативное объяснение наблюдаемого: удаление воды в результате ее электролиза само по себе приводит к снижению проводимости пленки. Достигаемое при этом уплотнение/сжатие структуры определяет замедленность дипольной релаксации остающихся в структуре молекул воды.*

Судя по результатам раздела 3.3.2, электрохромизм в сэндвичевых пленочных структурах проявляется гораздо слабее и в целом затруднен по сравнению с «открытыми» пленками (рис. 3.10-3.12). К этому следует добавить установленное в работе ослабление ЭХЭ при увеличении толщины пленки (раздел 3.1.1). Таким образом, представляется несомненным осуществление и значимость достаточно активного обмена пленочной и атмосферной воды, как и ее электролиза в пленке.

Обращаясь, в связи с этим, к необычному виду вольтамперной зависимости (рис. 3.13), ее авторское объяснение частичной компенсацией составляющих ионного тока также может быть дополнено представлением о конкуренции двух процессов. – Не исключено, что в начальной области ВАХ преобладает диссоциация воды, тогда как дальнейшее повышение напряжения усиливает процесс ее электролиза.

Результаты исследования последствий ЭХЭ в пленках методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии (раздел 4.1) вполне определенно свидетельствуют о реорганизации надмолекулярной структуры в результате ЭХЭ: наблюдается повышение однородности и сокращение объема

пленок (рис. 4.1-4.5). Дополнением и подтверждением реальности уплотнения структуры служит анализ небольших смещений рефлексов в дифрактограммах образцов (рис. 4.9; 4.10). В свою очередь, сравнение положения и изменений интенсивности характеристических полос в ИК спектрах пленок и определенных структурных ванадийоксидных форм (рис.4.11-4.18) укрепляет представления автора о механизме электрохромного эффекта.

К обозначенным выше дискуссионным вопросам следует добавить несколько замечаний. 1. *Пониженная устойчивость (заселенность) мостиковых связей V-O-V по сравнению с одиночной (терминальной) представляется очевидной. По всей видимости, автор сознавал это, помещая результаты соответствующих расчетов в приложение. Для квантово-химического обоснования механизма процесса было бы правильнее (но гораздо труднее) рассмотреть возможность (энергетику) предполагаемого «размыкания» связи V-O-V протоном.* 2. *В диссертации и автореферате заявлена «модель механизма», что звучит как минимум стилистически нескрасиво.* 3. *Не вполне понятен смысл и сомнительна корректность выражения «возникновение многочисленных дефектов в V-O связях».*

### Заключение

Несмотря на некоторые дискуссионные моменты, в итоге можно с уверенностью заключить, что диссертантом в ходе решения поставленных задач получен целый ряд интересных результатов, уточняющих и развивающих представления о природе электрохромизма, что заслуживает положительной оценки и поддержки работы в целом. Автор диссертации показал себя состоявшимся профессиональным исследователем.

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в изданиях, включенных в список ВАК, представлены на многих конференциях и полно отражены в автореферате.

Диссертационное исследование Яковлевой Дарьи Сергеевны «Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия» обладает необходимыми признаками актуальности, научной новизны, практической значимо-

сти и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (п. 9-14).

Яковлева Дарья Сергеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Д. ф.-мат. н., профессор ФГБОУ ВПО

«Российский государственный педагогический

университет им. А.И. Герцена»

Пронин Владимир Петрович



Адрес:

191186, Санкт-Петербург, Набережная реки Мойки, 48, корпус 1, ауд. 406

РГПУ им. А.И. Герцена, ф-т физики, кафедра теоретической физики и астрономии

Контактный телефон: +7-921-316-37-04



РГПУ им. А.И. Герцена

подпись *В. П. Пронина*

удостоверяю «30» *октября* 2015.

Отдел персонала  
управления кадров и социальной работы



Будущий документ введ  
отдел персонала  
Н.С. Горбатовская