

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. Тананаева
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)**

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209

Факс (815 55) 6-16-58, тел. (815 55) 79-549, 75-295

E-mail office@chemy.kolasc.net.ru

ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН 1025100508597

30.09.2015 № 230-2/41/294
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ»

Вр.и.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
и технологий редких элементов и минерального
сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного
центра Российской академии наук (ИХТРЭМС
КНЦ РАН),



к.т.н. Т.Н. Васильева

«30» сентября 2015 г.

Отзыв

**ведущей организации о диссертации 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.**

Диссертация Яковлевой Д.С. посвящена изучению электрохромного эффекта в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1,6 \div 1,8$) выявлению условий его протекания, изучению изменений оптических и электрических свойств данных пленок при электрополевом воздействии, разработке модельных представлений процессов, протекающих в пленках при изменении их окраски. Необходимо сразу отметить, что объекты исследования, представленные в работе, являются очень сложным по структуре и сильно разупорядоченным материалом, поэтому результаты экспериментальных исследований таких объектов часто бывают неоднозначными и их интерпретация существенно затруднена. Часто результаты, полученные разными авторами с использованием разнородных экспериментальных методик, являются предметом многочисленных дискуссий в литературе.

Электрохромные свойства присущи многим материалам и заключаются в обратимом изменении цвета под действием электрического поля. Наиболее изученным в этом плане является оксид вольфрама WO_3 , тонкие пленки которого изменяют свои оптические свойства в электрохромной ячейке, содержащей жидкий электролит. Наряду с жидкофазными системами электрохромный эффект может реализовываться и в системах с твердым электролитом, в качестве которого могут выступать различные полимерные материалы. Особенностью электрохромного эффекта в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$, изученных в данной работе, является то, что он протекает в отсутствие электролита, поэтому такой эффект носит название внутреннего электрохромного эффекта.

Несмотря на то, что ранее данный эффект уже исследовался в ряде работ, на сегодняшний день не существует четкого понимания его механизма, особенно в конкретных материалах. Поэтому главной целью работы Д.С. Яковлевой было установление закономерностей явления внутреннего электрохромизма в тонких пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1,6\div 1,8$) методами изучения изменений их оптических и электрофизических свойств, структуры, состава и морфологии поверхности при электрополевым воздействии. При этом для получения пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n=1,6\div 1,8$) использовался жидкофазный золь-гель метод, позволяющий наносить покрытия на поверхностях сложной топологии и гибких подложках при сравнительно низких температурах. Следует отметить также, что использованный автором комплекс экспериментальных методов исследования структуры и свойств (рентгеноструктурный анализ, электронная, колебательная и импедансная спектроскопии, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия), а также методы моделирования информативны и оптимальны для решения поставленных в диссертации задач.

Актуальность данной работы определяется перспективами применения электрохромных материалов на основе пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при разработке так называемых «умных» материалов для устройств гибкой электроники. Понимание сущности процессов, протекающих в пленках гидратированного пентаоксида ванадия при электрополевым воздействии, позволит получить новые представления о природе внутреннего электрохромного эффекта. Таким образом, тема диссертации Яковлевой Д.С. актуальна в фундаментальном плане и обладает большой практической значимостью. Тематика работы соответствует специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Структура диссертации традиционна. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Представленная работа изложена на 171 странице (и 13 страниц приложения), содержит 70 рисунков (и 2 рисунка в приложении), 12 таблиц (и 2 таблицы в приложении). Список цитируемой литературы составляет 185 наименований (и 20 наименований в приложении).

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, изложены цели и задачи исследования,

приведены положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме исследования и состоит из двух частей. В первой части рассмотрены виды электрохромных материалов, а также особенности протекания электрохромного эффекта в системах с различными типами электролитов. Во второй части внимание уделено изучаемому материалу – гидратированному пентаоксиду ванадия. Рассмотрены методы его получения, состав и структура, оптические и электрофизические свойства. Отдельно рассмотрены свойства и ионные состояния ванадия в водных растворах, что имеет большое значение для понимания процессов, происходящих при изменении цвета исследуемых пленок при электрополевым воздействии. В конце главы подведены итоги литературных данных, сформулированы задачи диссертационного исследования.

Во второй главе подробно изложены методика получения исследуемых пленок, конструкция электрохромной ячейки и способ реализации внутреннего электрохромного эффекта. Описаны способы определения толщины полученных пленок, методики исследования состава и структуры пленок, изучения их оптических и электрофизических свойств, а также особенности влияния различных воздействий на проявление электрохромных свойств образцов гидратированного пентаоксида ванадия.

В третьей главе представлены параметры реализации внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия в планарной и «сэндвич»-структурах, приведены результаты исследования изменений оптических и электрофизических свойств пленок. Установлено, что изменения данных свойств противоположны тем, которые наблюдаются при «классическом» электрохромном эффекте. Также рассмотрены вольт-амперные характеристики электрохромного процесса и влияние различных воздействий на способность пленок менять оптические характеристики под действием электрического поля. Показана устойчивость данного эффекта к внешним факторам, способность пленок выдерживать до 10^4 циклов

электрополевым воздействием, впервые обнаружено постоянство атомарного состава в исходных и окрашенных пленках. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено уменьшение содержания воды в межслоевом пространстве. Методом ИК-спектроскопии выявлено появление большого количества дефектов в ванадий-кислородных связях (V-O), а также отсутствие изменений, характерных для образования водород-ванадиевых бронз в исходных и окрашенных пленках. В конце главы проводится обсуждение результатов и выдвигаются модельные представления механизма протекания внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках гидратированного пентаоксида ванадия.

В конце диссертации приведены основные выводы, список используемых сокращений и список литературы.

Завершает диссертацию одно приложение, в котором описана методика квантово-химических расчетов прочности связей в ванадий-кислородном октаэдре и представлены результаты этих расчетов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые установлены параметры реализации внутреннего электрохромного эффекта в пленках ксерогеля пентаоксида ванадия в планарной и «сэндвич»-структурах.

2. Впервые обнаружено изменение морфологии поверхности пленок, а также уменьшение содержания воды в межслоевом пространстве при электрополевым воздействием.

3. Выявлены изменения в электрофизических параметрах, выражающиеся в увеличении времени релаксации процессов поляризации в окрашенной пленке по сравнению с исходной. Кроме того, обнаружены новые особенности поведения вольт-амперных характеристик, а именно появление участка насыщения тока в режиме окрашивания.

4. Впервые проведено изучение устойчивости внутреннего электрохромного эффекта в тонких пленках ксерогеля пентаоксида ванадия к различным воздействиям.

5. Впервые выполнены квантово-механические расчеты методом МО ЛКАО прочности связей в ванадий-кислородный октаэдрах и показано, что прочность мостиковых связей (V-O-V) по критерию заселенности уровней перекрывания атомных орбиталей ниже, чем граневых и вершинных связей.

Практическая значимость работы определяется возможностью применения электрохромных свойств тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при разработке различных устройств гибкой электроники, «умных» стекол, «умной» бумаги, дисплеев и тонкопленочных сенсоров. Кроме того, пленки гидратированного пентаоксида ванадия, используемые в данной работе, были получены с помощью золь-гель метода, который является достаточно простым, не требует дорогостоящего оборудования и позволяет наносить пленки на поверхности самой разной топологии. Отсутствие электролита и простая конструкция электрохромной ячейки также делают реализацию

данного эффекта проще и доступнее. Важным для практического применения является способность пленок выдерживать до 10^4 циклов переключения, устойчивость к различным воздействиям, а также хорошая воспроизводимость электрохромного эффекта в пленках, имеющих возраст 5-6 лет.

Обоснованность и достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью эксперимента с результатами других авторов. Научные положения и выводы аргументированы достаточно и весомо.

Критические замечания.

1. Важную информацию об ориентации ОН-групп и перераспределении протонов в ориентированных пленках гидратированного пентаоксида ванадия можно получить, исследуя спектры комбинационного рассеяния света и ИК-спектры поглощения в поляризованном излучении в области валентных колебаний ОН-групп. Однако такие исследования в работе выполнены не были. Исследованы лишь ИК-спектры поглощения в неполяризованном излучении. При этом область колебаний ОН-групп подробно не анализировалась ввиду того, что экспериментально наблюдаемые линии существенно уширены и сильно перекрываются между собой. Выполнив поляризационные измерения спектров, можно было бы выделить отдельные линии и подробно проанализировать их основные параметры и их изменения в зависимости от состава материала, состояния его дефектности и других факторов.

2. Сдвиг края собственного поглощения в длинноволновой области, наблюдаемый автором для исследованных материалов (см. напр. рис. 3.2, стр. 75), может быть вызван не только уменьшением ширины запрещенной зоны (как это утверждается в диссертации), но и, главным образом, увеличением неоднородности (разупорядочением структуры) материала. Ширина запрещенной зоны в неоднородных и разупорядоченных материалах всегда меньше, чем в упорядоченных.

3. В автореферате (рис. 2) и в диссертации (рис. 3.2, стр.75) приведен спектр пропускания пленок и говорится об изменении окраски пленки. Однако в спектре пропускания не наблюдается каких-либо полос, свидетельствующих об окраске материала, а наблюдается только изменение оптической плотности. На наш взгляд, видимое изменение окраски пленок обусловлено интерференционными явлениями, но не изменением структуры пленок, как это утверждает автор. Автору следовало бы провести простой эксперимент – посмотреть, как происходит изменение окраски, когда плоскость пленки помещена под разными углами к падающему свету. В случае наличия интерференционных явлений, видимая окраска пленки будет меняться.

4. В диссертации (стр. 82) говорится о прыжковой поляризации с временами релаксации $\tau \sim (10^{-2} \div 10^{-10})$ сек. Однако определения прыжковой поляризации не дается. Может быть, это обычная поляризация смещения? Но это может быть и объёмнозарядовая поляризация, для которой $\tau \sim (10^4 \div 10^5)$ сек. Кроме того, для корректного определения τ лучше использовать анализ диаграмм Коул-Коула или диаграмм адмиттанса. Однако эти

диаграммы автором не были построены, хотя для их построения в диссертации есть все необходимые данные. В данном случае сама терминология некорректна, поскольку любое экспериментальное значение неизбежно попадет в столь широкий диапазон (10 порядков). Важно обратить внимание и на то, что кинетика электродных процессов через частоту f неизбежно сказывается и в частотной зависимости (дисперсии) импеданса, причём по-разному для его действительной и мнимой части. Если эти эффекты не учитывать, то появится ещё один источник ошибки в определении времён релаксации: в объёме значение τ одно, а в слое Дебая-Хюккеля другое, как правило, много большее, что, по нашему мнению, отчётливо видно на рис.3.15,б, стр. 96. Возможно, именно в этом заключается причина полученных автором завышенных значений τ .

5. В диссертации исследовано влияние иновалентного легирования (W^{6+}) на электрические свойства плёнок ксерогеля, и сделан следующий вывод (стр. 98): «Замедление релаксационных процессов в исходной и окрашенной области легированных образцов может быть связано с уменьшением подвижности релаксаторов – протонов H^+ и OH^- -групп». Это непонятно. Как правило, в оксидных структурах протоны локализованы не в узлах, а в межузельных позициях, которых больше, чем узлов. Представляется маловероятным, чтобы ионы W^{6+} находились в межузельных позициях и тем самым изменили бы кинетику транспорта протонов.

6. В разделе 3.3.2 (стр. 86) диссертации, со ссылкой на литературные источники указано, что проводимость исследуемых плёнок является анизотропной. Это необычный факт, поскольку плёнкам, полученным золь-гель методом, присуща сильная дефектность граничного слоя и случайная ориентация частиц. Поэтому проводимость подобных объектов, как правило, изотропная. Однако анизотропия проводимости проявляется и в экспериментальных результатах работы, и этот эффект следовало бы обсудить.

Сделанные замечания не снижают в целом высокой оценки диссертационной работы. Диссертация представляет собой квалифицированное исследование и завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Результаты, полученные диссертантом, представляют несомненный интерес, как в научном, так и в прикладном отношении. Основные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации вполне обоснованы.

Автореферат хорошо и достаточно точно отражает содержание диссертации. Работа подробно апробирована на ряде всероссийских и международных конференций, по ее результатам опубликовано 17 работ, из них 5 статей из списка ВАК.

Диссертация в целом представляет собой научный труд, в котором содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физической электроники. Диссертация отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24

сентября 2013 г. № 842) для кандидатских диссертаций, а ее автор Яковлева Д.С. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 - "физическая электроника".

Доклад Яковлевой Д.С. по диссертационной работе и отзыв о диссертации были заслушаны, обсуждены и одобрены на заседании Ученого совета Федерального государственного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Протокол № 15 от «30» сентября 2015 г.).

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН,
д.т.н. М.Н. Палатников (Михаил Николаевич Палатников).

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru Тел. (81555) 79-395.

Старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники
ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.ф.-м.н., В.А. Сандлер (Владимир Абрамович Сандлер).

г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок д. 26а.

E-mail: v.sandler@mail.ru Тел. (81555) 79-395

« 30 » 09 2015 г.

Подписи <i>Палатников М.Н.</i> <i>Сандлер В.А.</i>
По месту работы удостоверяю: зав.канцелярией ИХТРЭМС КНЦ РАН <i>А. Давыдова</i>
« 30 » <i>сентября</i> 20 <i>15</i> г.

