



На правах рукописи

Степанова Ирина Владимировна

**Синтез и исследование фаз с различной
степенью разупорядочения в системе Vi-Ge-O**

Специальность 05.27.06 Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2019 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Петрова Ольга Борисовна,
доцент кафедры химии и технологии кристаллов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Корсаков Александр Сергеевич,
старший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

кандидат химических наук
Ретивов Василий Михайлович,
главный химик НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук**

Защита состоится 01 июля 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1097/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время большой интерес к материалам на основе оксида висмута проявляют в связи с повышением значимости вопросов безопасности окружающей среды, поскольку Bi_2O_3 может успешно заменять высокотоксичный оксид свинца в составе стекол. Стекла на основе Bi_2O_3 обладают высокой плотностью и поляризуемостью, большим показателем преломления и частотной дисперсией, высокой нелинейно-оптической восприимчивостью. Оксид германия в сочетании с оксидом висмута расширяет область пропускания стекол до дальнего ИК-диапазона, что позволяет использовать их в качестве оптических усилителей с широкополосной ИК-люминесценцией. Структура висмутовых активных центров, отвечающих за люминесценцию в области 1100-1500 нм, является предметом научных дискуссий на протяжении последних 15 лет. Висмутсодержащие стекла обладают высокой химической стойкостью и могут быть альтернативой фторидным стеклам в области оптических применений.

Несомненным достоинством системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ является возможность получения в ней нескольких кристаллических фаз: электрооптической $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, сегнетоэлектрической Bi_2GeO_5 или сцинтилляционной $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Стеклокристаллические материалы, содержащие вышеперечисленные фазы, также могут быть перспективны для практических применений.

Среди висмутгерманатных кристаллических фаз особое положение занимают кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ со структурой силленита, поскольку они обладают электрооптическими, магнитооптическими, пьезоэлектрическими и акустооптическими свойствами, а также широкой областью прозрачности.

Практически все свойства висмутгерманатных материалов чувствительны к легированию даже в незначительных концентрациях, что позволяет управлять их свойствами. Одним из достоинств висмутгерманатных стекол является возможность легировать их d- или f-элементами в больших концентрациях.

Диссертационная работа посвящена решению важной задачи по получению висмутгерманатных соединений с различной степенью разупорядочения, которые могут быть использованы в фотонике и электронике.

Цели и задачи:

Цель - получение фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

Для достижения заявленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать систему Bi-Ge-O методом графической термодинамики и

экспериментально подтвердить результаты исследования.

2. Получить стекла в системе Bi-Ge-O в широком диапазоне концентраций, в том числе легированные d-элементами. Исследовать основные физико-химические свойства стекол.
3. Исследовать влияние на образование и разрушение в стекле висмутовых активных центров технологических факторов (состав шихты, температура и продолжительность синтеза, скорость охлаждения, последующая термическая обработка).
4. Исследовать процессы, протекающие при частичной или полной контролируемой кристаллизации стекла.
5. Вырастить и исследовать свойства кристаллов в системе Bi-Ge-O , в том числе легированные d-элементами. Провести сравнительный анализ материалов с различной степенью разупорядочения.

Научная новизна работы:

1. T-X-Y проекция P-T-X-Y диаграммы системы Bi-Ge-O построена методом графической термодинамики в диапазоне температур 759-1700 К; корректность построения подтверждена экспериментально.
2. Исследовано образование и разрушение висмутовых активных центров (ВАЦ) в системе Bi-Ge-O с высоким содержанием Bi: показано влияние на ВАЦ ряда технологических параметров, в том числе легирования d-элементами; оценена доля ионов Bi, участвующих в образовании ВАЦ, для составов с содержанием Bi_2O_3 более 5 мол. %.
3. Методами фотолюминесцентной спектроскопии и люминесцентно-кинетического анализа доказано, что ионы хрома входят в кристаллическую структуру силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ только в виде ионов Cr^{4+} .

Практическая значимость работы:

1. Получены данные справочного характера о влиянии технологических параметров на образование и разрушение висмутовых активных центров в стеклах на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ с высоким содержанием Bi_2O_3 .
2. Разработана методика получения стеклокристаллических материалов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, содержащих единственную сегнетоэлектрическую фазу Bi_2GeO_5 , которые могут быть использованы в качестве материала электроники.
3. Полученные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Надежность и достоверность

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании

исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных аналитических методов, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеноспектральный зондовый анализ, спектрально-абсорбционный анализ, спектрально-люминесцентный анализ, диэлектрические измерения. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены.

Личный вклад автора

Основные результаты работы, изложенные в диссертации, получены автором лично: проведено планирование исследований, выполнены синтезы всех стеклянных и стеклокристаллических материалов, выращены монокристаллы, проведены исследования и интерпретация их результатов, сформулированы выводы.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева Р.Р. Сайфутярову, А.В. Хомякову, М.П. Зыковой, А.А. Аккузиной за выполнение инструментальных анализов и Наталии Григорьевне Горащенко за многолетнее продуктивное сотрудничество в области синтеза и исследования висмутгерманатных материалов.

Апробация работы

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе на XI, XII, XIII, XIV Национальных конференциях по росту кристаллов (НКРК), Москва (2004, 2006, 2008, 2010); 5-й, 6-й, 7-й Всероссийских молодежных научных школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск (2006, 2007, 2008); XIII-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions, Irkutsk (2007); XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар (2009); 8-й, 9-й, 10-й, 11-й Всероссийских конференциях с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск (2009, 2010, 2011, 2012); 13-й, 14-й, 15-й, 16-й, 17-й Международных научных конференциях-школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск (2014, 2015, 2016, 2017, 2018); 13th, 14th, 15th, 17th, 18th International Conferences on Laser Optics «Laser Optics», St. Peterburg (2008, 2010, 2012, 2016, 2018); XII и XIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», Москва (2016, 2017); E-MRS 2017 Spring Meeting. SYMPOSIUM X: New frontiers in laser interaction: from hard coatings to smart materials. Strasbourg, France (2017).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, итогов работы, списка литературы и 2 приложений. Общий объем диссертации – 165 страниц, включая 156 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 85 наименований.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликованы 35 печатных работ. Из них 6 статей в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава - обзор литературы, в котором рассмотрено фазообразование и стеклование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, обоснована необходимость применения метода графической термодинамики и рассмотрения системы как тройной Bi-Ge-O , современные представления о структуре ВАЦ и влиянии легирования d-элементами.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ существуют три стабильных ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) и две метастабильных кристаллических фазы (Bi_2GeO_5 и Bi_2GeO_8), при этом в данной системе получают стекла в широком диапазоне концентраций смесей оксидов. Область стеклообразования включает в себя составы соединений, соответствующих кристаллическим фазам $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Bi_2GeO_5 и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, что дает возможность получать стеклокристаллические материалы. Стекла, содержащие Bi_2O_3 , обладают широкополосной люминесценцией с максимумом на 1300 нм, обусловленной наличием ВАЦ, природа которых по сей день является предметом научных дискуссий. Стекла и кристаллы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ возможно легировать ионами d-элементов, в частности, ионами хрома и железа. Ионы d-элементов находятся в стеклах и кристаллах одновременно в разных зарядовых состояниях, могут играть роль окислителей или восстановителей для ионов Bi^{n+} , что изменяет свойства материалов и позволяет, воздействуя на условия синтеза и последующего отжига, управлять соотношением ионов в разных зарядовых состояниях.

Вторая глава - методическая часть, в которой описаны объекты исследования, используемые реактивы и материалы, оборудование, методы исследования и методики синтеза стекол, получения стеклокристаллических материалов методом термообработки, методики выращивания кристаллов.

Третья глава - номинально чистые соединения в системе Bi-Ge-O . В данной главе методом графической термодинамики построены T-X-Y проекции P-T-X-Y

диаграммы тройной системы Bi-Ge-O. Анализ проводится путем построения последовательности изотермических сечений T-X-Y проекции, начиная с температуры при которой в системе существует только жидкая фаза (1700 К) и заканчивая температурой, при которой не происходит дальнейших субсолидных реакций (759 К). Теоретически предсказано формирование фазы силленита при соотношениях компонентов, далеких от стехиометрического состава $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (рис. 1).

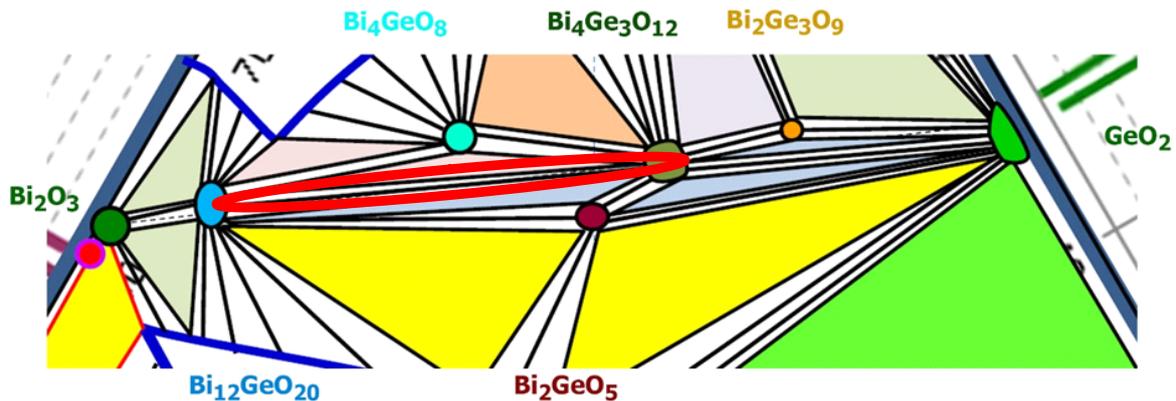


Рис. 1. Укрупненный фрагмент сечения системы Bi-Ge-O при T=1003 К с отмеченной областью бивариантного равновесия фаз $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Экспериментальные исследования равновесий при T=1003 К показали, что фаза силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ является основной кристаллической фазой (79,8-80 %) при твердофазном синтезе для мольных соотношений Bi_2O_3 - GeO_2 50-50, 45-55, 40-60, хотя данные составы лежат далеко от стехиометрического состава $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Результат синтеза можно объяснить принадлежностью выбранных составов узкой области бивариантного равновесия в тройной системе Bi-Ge-O. Фазы Bi_4GeO_8 и Bi_2GeO_5 , несмотря на то, что их стехиометрический состав ближе к выбранным соотношениям оксидов, не образуются вовсе. Данный экспериментальный факт подтверждает правильность выполненного анализа T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы системы Bi-Ge-O и позволяет описать фазообразование на сечении Bi_2O_3 - GeO_2 с участием фаз, которые по некоторым литературным данным рассматривались как метастабильные. Кроме того, области образования этих фаз могут быть смещены относительно квазибинарного разреза в сторону избытка или недостатка кислорода относительно стехиометрического состава. Экспериментальное исследование смесей 50-50, в которых часть оксида висмута замещена на металлический висмут по формуле $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-50\text{GeO}_2$ (где $x = 0,05; 0,1; 0,2$) показало, что основными фазами при тех же условиях синтеза (T=1003 К) для $x=0,05$ и $0,1$ являются фазы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (52,8-68,7 %) и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (7,7-11,2 %). В случае $x=0,2$, помимо основных

фаз $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, образуется фаза Bi_2GeO_5 , что также подтверждает корректность построенного сечения при $T=1003\text{ K}$ и вывод о смещении области образования «метастабильной» фазы Bi_2GeO_5 в сторону недостатка кислорода.

В системе Bi-Ge-O получены стекла при содержании Bi_2O_3 от 5 до 50 мол. %. Все синтезированные стеклянные образцы обладают поглощением в области 500 нм (рис. 2), которое связано с висмутовыми активными центрами. Концентрация ВАЦ была оценена на основании расчета сечения поглощения единичного ВАЦ из коэффициента поглощения стекла с минимальным содержанием висмута (0,01 мол. % Bi_2O_3). Количество центров возрастает с увеличением концентрации Bi_2O_3 , при этом лишь небольшая часть висмута (до 5 % от общего числа) участвует в формировании висмутовых центров (рис. 3).

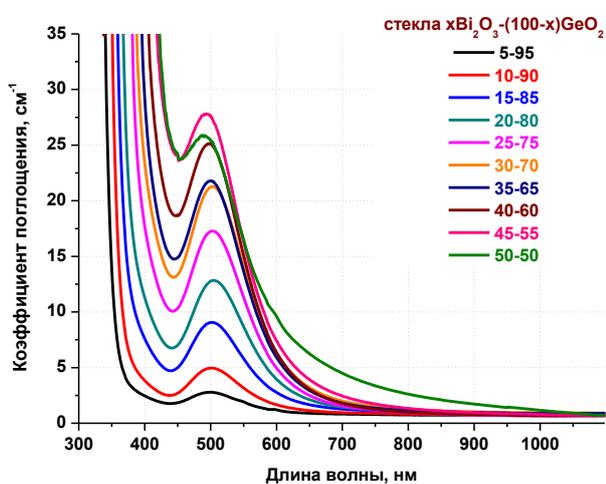


Рис. 2.Спектры поглощения стекол составов 5-50 мол. % Bi_2O_3

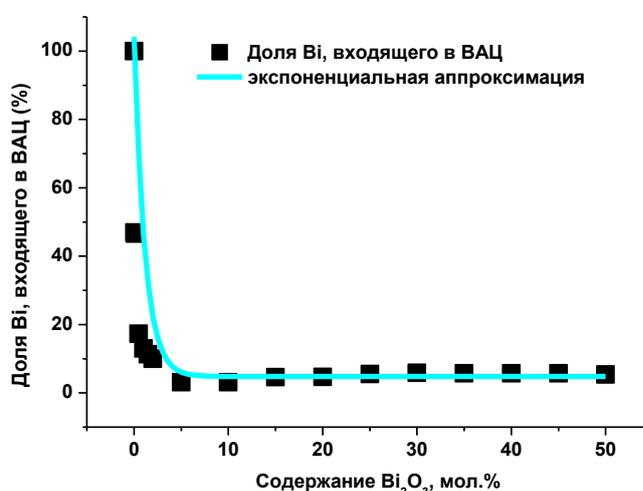


Рис. 3. Доля висмута, участвующего в ВАЦ, в зависимости от концентрации Bi_2O_3

Стекла, содержащие ВАЦ, обладают широкополосной люминесценцией в диапазоне 1100-1500 нм. На рис. 4 представлен спектр люминесценции стекла 5-95. Область люминесценции соответствует литературным данным, что дополнительно подтверждает присутствие тех же самых ВАЦ в синтезированных стеклах. В стеклах с большим количеством оксида висмута люминесценция практически отсутствует вследствие концентрационного тушения.

Количество висмутовых центров в стеклах с одинаковым содержанием оксида висмута можно изменять, используя разные температуры синтеза стекла (рис. 5), разную скорость охлаждения расплава (рис. 6) либо последующую термическую обработку стекол (рис. 7).

Показано, что процесс разрушения центров при термической обработке на воздухе связан с окислением и носит диффузионный характер.

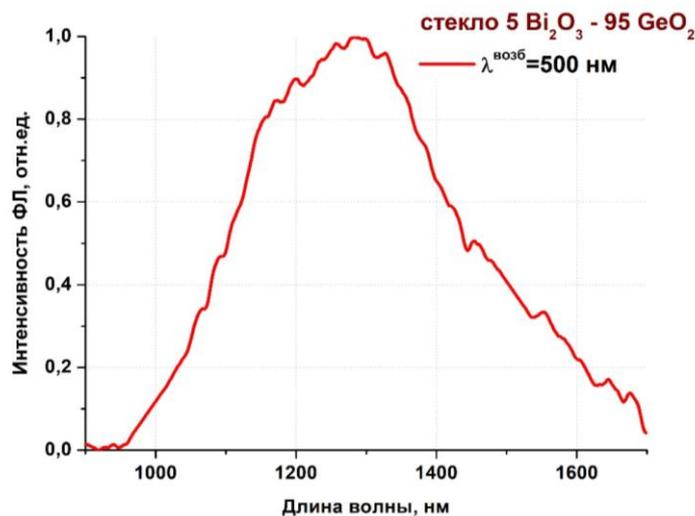


Рис. 4. Спектр люминесценции стекла 5-95

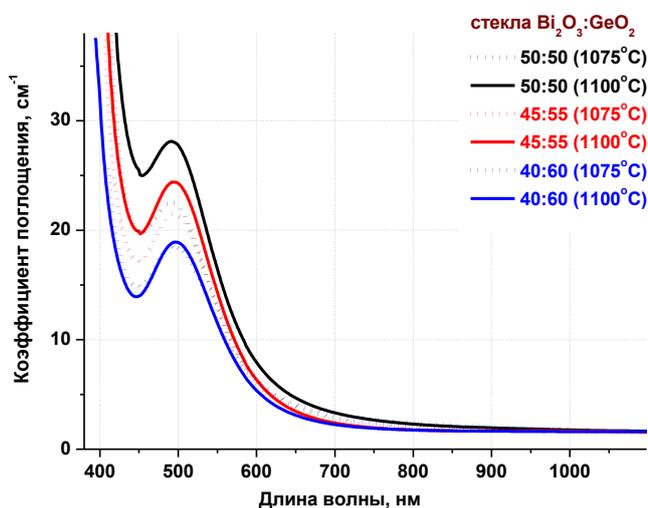


Рис. 5. Спектры поглощения стекол 40-60, 45-55 и 50-50, синтезированных при разных температурах

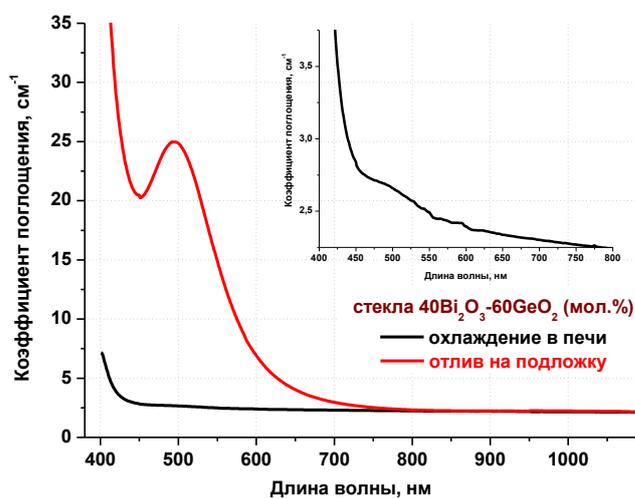


Рис. 6. Спектры поглощения стекол 40-60, полученных с разной скоростью охлаждения, на вставке – увеличенный фрагмент спектра стекла, полученного естественным охлаждением в печи

С увеличением содержания оксида висмута происходит смещение края поглощения в длинноволновую область от 340 нм (состав 5-95) до 425 нм (состав 50-50) (рис. 2) На рис. 8 приведен график зависимости величины энергетической щели от содержания висмута в составе стекла, который хорошо аппроксимируется линейной функцией.

Полученные стекла были подвергнуты термической обработке при температуре 600 °С в течение 2 часов. При небольших концентрациях оксида висмута в образцах преобладают кристаллические фазы диоксида германия, при больших концентрациях – висмутгерманатные фазы. При одинаковом номинальном составе на структуру

кристаллической фазы влияет способ синтеза: твердофазный синтез и кристаллизация стекла приводят к формированию разных фаз. Условия синтеза (температура, время) в пределах одного способа также влияет на структуру формирующихся фаз, в частности при контролируемой кристаллизации стекла (табл. 1).

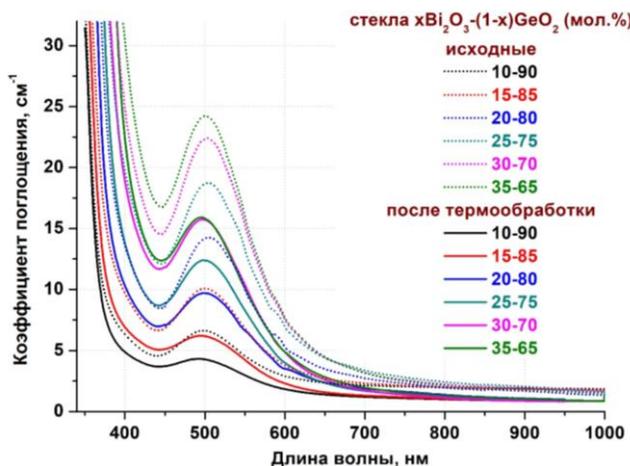


Рис. 7. Спектры поглощения стекол до и после термообработки при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч

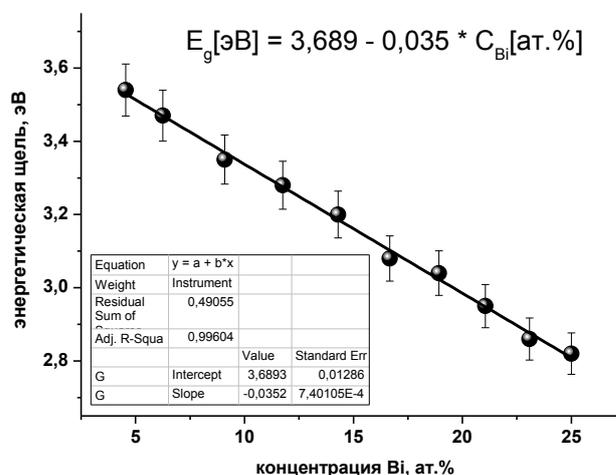


Рис. 8. Зависимость величины энергетической щели от концентрации висмута

Таблица 1. Основные кристаллические фазы в матрицах 40-60, 45-55, 50-50.

Состав $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, мол. %	Основные кристаллические фазы			
	Твердофазный синтез, $T=730\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=12\text{ ч}$	Кристаллизация стекла, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{ ч}$	Кристаллизация стекла, $T=620\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{ ч}$	Кристаллизация стекла, $T=730\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{ ч}$
40-60	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	аморфная фаза	Bi_2GeO_5 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
45-55	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Bi_2GeO_5 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Bi_2GeO_5	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Bi_2GeO_5 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
50-50	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Bi_2GeO_5	Bi_2GeO_5	Bi_2GeO_5 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-GeO}_2$

Методом Чохральского были выращены номинально чистые кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ со структурой силленита, и исследованы их некоторые физические свойства. Диаметр выращенных кристаллов составлял 8-10 мм. Структура выращенных кристаллов была охарактеризована с помощью РФА и КРС. Край поглощения выращенных монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ лежит в области 411 нм, ширина энергетической щели, определенная оценочным методом, составляет 3,02 эВ. В исследованной области спектра отсутствуют полосы поглощения, связанные с ВАЦ.

Четвертая глава - легированные хромом и железом соединения в системе **Bi-Ge-O**. Концентрация вводимого в стекло Cr_2O_3 составляла от 0,01 до 0,1 мол %.

сверх стехиометрии. Добавление оксида хрома (III) в количестве 1 мол. % и выше приводило в наших условиях к частичной или полной кристаллизации образца с образованием фазы Cr_2O_3 . На спектрах поглощения стекол с «малым» содержанием Cr_2O_3 (0,01 мол. %) в области 600-750 нм появляется слабое поглощение, которое усиливается при увеличении концентрации Cr_2O_3 до 0,1 мол. % (рис. 9). Полоса поглощения в области 500 нм, которую в матричных стеклах мы отнесли к поглощению ВАЦ, в легированных хромом стеклах почти полностью отсутствует. Вероятно, ионы хрома действуют в стеклах как окислитель по отношению к ионам висмута, и тем самым препятствуют формированию висмутовых центров. Хром в стекле может находиться в различных зарядовых состояниях и координации: Cr^{3+} в виде октаэдров CrO_6 и Cr^{6+} , Cr^{4+} . Для иона Cr^{3+} характерно наличие полос поглощения в области 650 нм (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) и 450 нм (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$). Край поглощения матрицы наших стекол без хрома лежит в области 415-435 нм и смещается в длинноволновую область при добавлении хрома тем дальше, тем выше концентрация хрома. Возможно, данное смещение маскирует в этой области полосу поглощения Cr^{3+} при 450 нм. Ионы Cr^{4+} так же имеют полосы поглощения при ~450 нм и в области 650-850 нм (переходы ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$ и ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$, соответственно). Однако, полоса поглощения иона Cr^{4+} в области 650-850 нм имеет характерное расщепление на три компоненты, кроме того, у ионов Cr^{4+} есть полоса поглощения в области 1000 нм, которая отсутствует в наших стеклах даже при повышенной концентрации хрома. Таким образом, хром в полученных в работе висмутгерманатных стеклах находится преимущественно в виде Cr^{3+} .

Железо вводили в стекла в виде оксида железа (III) в концентрации от 0,01 до 30 мол. % сверх стехиометрии. При введении большего количества Fe_2O_3 в наших условиях стекла частично или полностью кристаллизовались. Образцы с содержанием Fe_2O_3 10 мол. % и более непрозрачны в видимой области спектра, имеют черную окраску. Нужно отметить, что интенсивность плеча поглощения в области 500 нм после легирования оксидом железа существенно снижается для матрицы 50-50, и полоса практически полностью исчезает для матрицы 40-60 (рис. 10). Как было показано в Главе 1, рост общего содержания Fe_2O_3 приводит к увеличению доли Fe^{2+} в стекле, что приводит к уменьшению доли Bi^{3+} , участвующего в формировании ВАЦ, и в итоге, к снижению количества ВАЦ.

В спектрах поглощения выращенных монокристаллов с хромом (рис. 11) присутствует широкая полоса при 1000 нм, которую можно отнести к запрещенному по симметрии переходу ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ ионов Cr^{4+} . Довольно высокая интенсивность данной полосы может говорить о сильном электронно-колебательном взаимодействии ионов

Cr^{4+} с несимметричными фононами, что приводит к частичному снятию запрета по симметрии перехода ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ и повышает его вероятность.

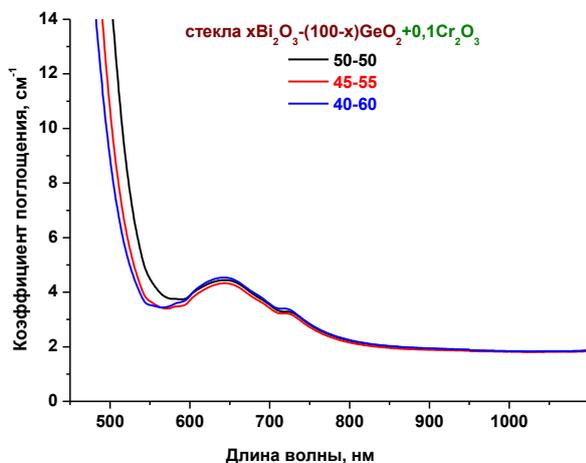


Рис. 9. Спектры поглощения стекол, содержащих 0,1 мол. % Cr_2O_3

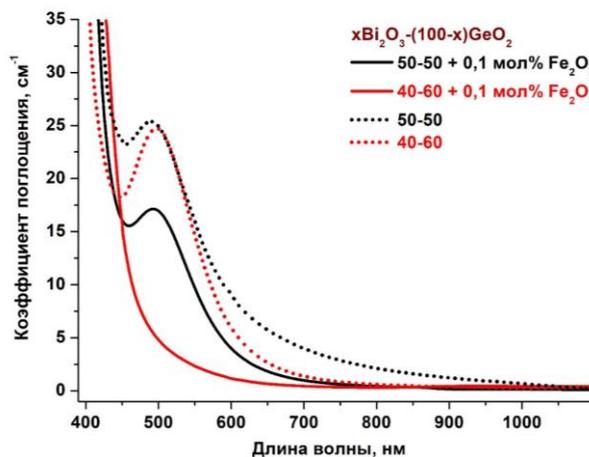


Рис. 10. Спектры поглощения железосодержащих стекол 40-60 и 50-50

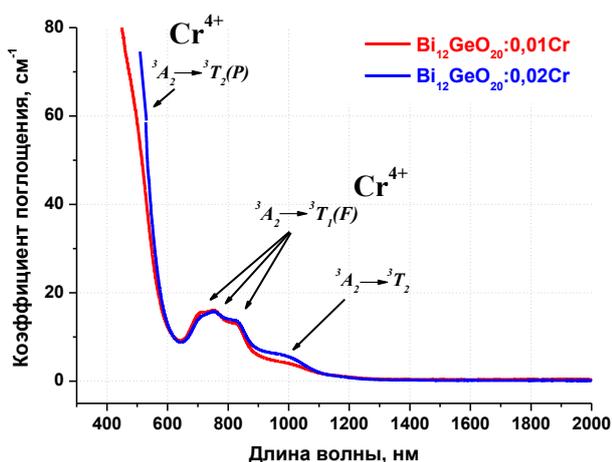


Рис. 11. Спектры поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$

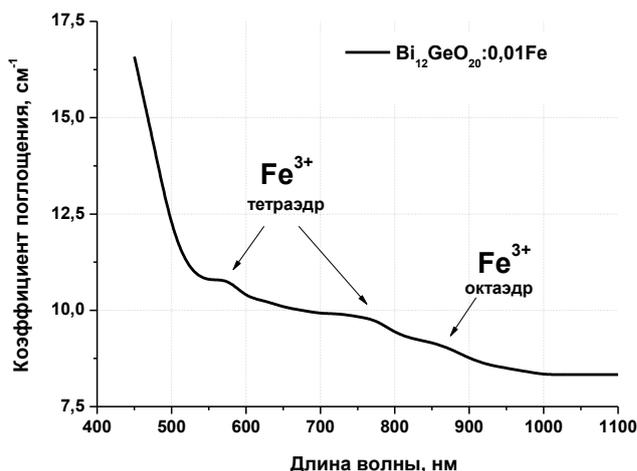


Рис. 12. Спектр поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{0,01Fe}$

В диапазоне 650-850 нм находится широкая полоса, обладающая орбитальным расщеплением на три составляющих с максимумами на 720, 750 и 830 нм, которую также можно приписать иону Cr^{4+} (переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$). Плечо при ~450 нм может отвечать переходу ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$ иона Cr^{4+} . Кинетика затухания люминесценции хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальным спадом, что говорит о наличии лишь одного центра люминесценции, отвечающего широкой полосе люминесценции с максимумом около ~1300 нм. Время затухания составляет 5 мкс. Этот центр люминесценции можно идентифицировать как тетраэдрический ион Cr^{4+} , замещающий Ge^{4+} . Таким образом, спектрально-люминесцентными методами достоверно установлено, что в структуре силленита хром присутствует в виде Cr^{4+} ,

замещая германий в тетраэдрической координации.

Спектр поглощения легированного ионами железа силленита представлен на рис. 12. В нем можно выделить три довольно слабые полосы поглощения в области 500-600 нм, 700-800 нм и 800-950 нм. Широкая полоса поглощения в области 500-600 нм может быть наложением двух переходов ${}^6A_1(e^2t_2^3) \rightarrow a^4T_1(e^3t_2^2)$ и ${}^6A_1(t_{2g}^3e_g^2) \rightarrow a^4T_2(t_{2g}^4e_g)$ ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации. Полоса в области 700-800 нм также принадлежит тетраэдрическим ионам Fe^{3+} (переход ${}^6A_1(t_{2g}^3e_g^2) \rightarrow a^4T_1(t_{2g}^4e_g)$). Полоса в области 800-950 нм может принадлежать ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Ширина энергетической щели, определенная оценочным методом, для железосодержащих кристаллов составила 2,76 эВ. Эта величина почти совпадает с определенной ранее для кристалла $Bi_{12}GeO_{20}:0,01Cr$ (2,77 эВ) и также объясняется разупорядочением структуры силленита при введении ионов Fe^{3+} на место Ge^{4+} .

Пятая глава - сравнительный анализ материалов с различной степенью разупорядочения. Полученные в диссертационной работе комплексные данные для материалов системы $Bi-Ge-O$ с учетом разнообразных функциональных свойств и их практического применения могут быть проанализированы с точки зрения степени структурного упорядочения фаз. С одной стороны, степень структурного упорядочения (S) повышается в ряду *аморфная фаза* \rightarrow *стеклокристаллические материалы* \rightarrow *кристалл*. С другой стороны, для кристаллических фаз легирование ионами примесных элементов увеличивает беспорядок в кристалле в ряду *беспримесные (номинально чистые кристаллы)* \rightarrow *легированные кристаллы*. Кроме того, кристаллические фазы, как номинально чистые, так и легированные, способны реализовываться в виде структур с разной симметрией (ряд *низкая симметрия* \rightarrow *высокая симметрия*). Наконец, все рассмотренные варианты разупорядочения, могут интерферировать друг с другом, образуя непрерывную область объектов исследований, которые сочетают в себе преимущества упорядоченности по одной функциональной оси с контролируемым разупорядочением по другим осям в многомерном функциональном пространстве (рис. 13).

В рамках одинакового разупорядочения изменения величины энергетической щели связаны в основном с концентрацией компонентов, составляющих матрицу материала. Так, с ростом концентрации оксида висмута происходит уменьшение энергетической щели (рис. 14), связанное с ростом вклада связей $Bi-O$. Повышение упорядочения от стекла к кристаллам закономерно приводит к увеличению энергетической щели за счет уменьшения общей дефектности структуры и исчезновения локальных уровней дефектов вблизи разрешенных зон.

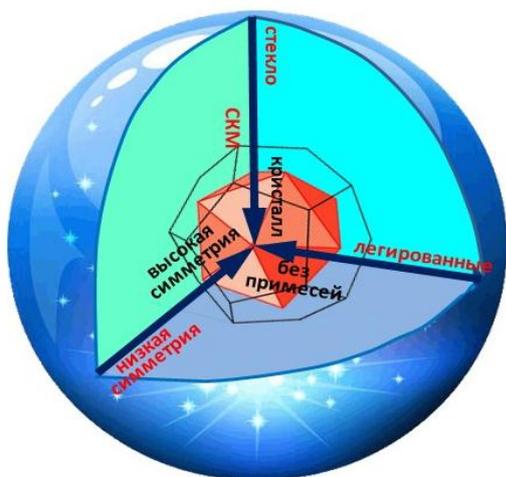


Рис. 13. Схематическое изображение взаимного расположения фаз с различной степенью разупорядочения

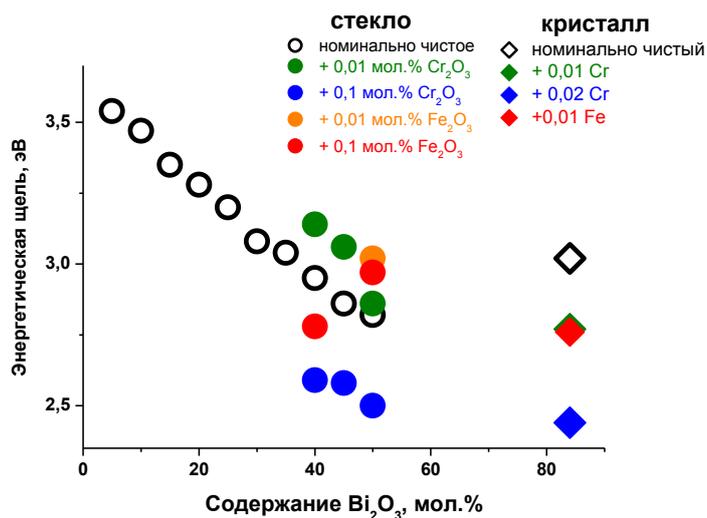


Рис. 14. Зависимость величины энергетической щели от концентрации оксида висмута в стеклах и кристаллах системы Vi-Ge-O

С другой стороны легирование кристаллов как хромом, так и железом, приводит к увеличению дефектности (снижению упорядочения) и уменьшению величины энергетической щели. В случае аморфной фазы влияние легирования неоднозначно: изменение энергетической щели вызвано интерференцией уровней дефектов, которая может приводить как к увеличению, так и к уменьшению величины энергетической щели. Примеси ионов-окислителей в определенных концентрациях приводят к исчезновению дефектов матрицы, вызванных восстановленными формами висмута, и таким образом уменьшают общую разупорядоченность. Большие концентрации примесных ионов приводят к увеличению разупорядочения и уменьшению энергетической щели.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Методом графической термодинамики построены Т-Х-У сечения Р-Т-Х-У диаграммы системы Vi-Ge-O в диапазоне температур 759-1700 К. Выявлено существование 13 моновариантных равновесий на сечении Vi_2O_3 - GeO_2 при 1003 К и экспериментально подтверждена корректность построенного изотермического сечения: формирование фазы $Vi_{12}GeO_{20}$ со структурой силленита происходит при соотношениях компонентов, далеких от стехиометрического состава $Vi_{12}GeO_{20}$; область существования фазы Vi_2GeO_5 смещена в сторону недостатка кислорода относительно разреза Vi_2O_3 - GeO_2 .
2. Экспериментально установлено, что в системе Vi-Ge-O на сечении Vi_2O_3 - GeO_2 можно получать стекла при содержании Vi_2O_3 от 0 до 50 мол. %. При этом добавление Fe_2O_3 в расплав вплоть до 30 мол. % не приводит к кристаллизации, в

то время как при добавлении Cr_2O_3 начиная уже с 1 мол. % наблюдается формирование кристаллической фазы Cr_2O_3 .

3. Показано, что нелегированные стеклянные образцы во всем исследованном интервале составов характеризуются поглощением в области 500 нм, интенсивность которого определяется концентрацией висмутовых активных центров (ВАЦ). Установлено что в стеклах в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ в диапазоне концентраций Bi_2O_3 от 5 до 50 мол. % не более 5 отн. % висмута участвует в формировании висмутовых центров.
4. Установлено влияния технологических параметров на концентрацию ВАЦ в номинально чистых стеклах. Легирование стекол составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$ ($x=40, 45, 50$ мол. %) Cr_2O_3 в концентрациях от 0,01 мол. % приводит к разрушению ВАЦ, в то время как легирование стекол Fe_2O_3 в концентрации, начиная от 0,1 мол. %, приводит к разрушению ВАЦ только в стеклах состава 40 Bi_2O_3 – 60 GeO_2 .
5. Показано, что при контролируемой кристаллизации стекол составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)GeO}_2$ ($x=45, 50$ мол. %) формируется единственная кристаллическая фаза – сегнетоэлектрическая фаза Bi_2GeO_5 . Добавление в расплав Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в концентрациях до 1 мол. % при синтезе стекла не оказывает значительного влияния на фазообразование при последующей кристаллизации.
6. Доказано, что в номинально чистых монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ со структурой силленита ВАЦ не образуются. Исследования спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ показали, что при их легировании как Cr_2O_3 , так и Fe_2O_3 происходит замещение иона германия в тетраэдрическом окружении ионами Cr^{4+} или Fe^{3+} , соответственно.

Список публикаций по теме диссертации:

1. **Stepanova I. V.**, Gorashchenko N. G., Subbotin K. A., Smirnov V. A. Determination of the Charge State of Chromium in $\text{Cr:Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Single Crystals by Spectral Luminescence Methods // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 335–338. (*Web of Science, Scopus*)
2. **Stepanova I. V.**, Gorashchenko N. G., Krasil'nikov S. V., Tsvetkov V. B. Spectral-Luminescent Investigations of Glasses and Glass-Ceramic Materials in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System // Optics and Spectroscopy. 2011. V. 111. № 2. P. 230–232. (*Web of Science, Scopus*)
3. **Stepanova I. V.**, Gorashchenko N. G. Study of Glasses and Glass Ceramics in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Systems by Optical Spectroscopy // Optics and Spectroscopy. 2013. V. 114. № 6. P. 873–875. (*Web of Science, Scopus*)

4. **Stepanova I. V.**, Khomyakov A. V. Yb³⁺-doped glasses and glass-ceramics based on Bi₂O₃ and GeO₂ in different proportions // IEEE Proceedings of 2016 International Conference «Laser Optics», St.Peterburg, June 27 – July 1, 2016, R9-p16. (*Web of Science, Scopus*)
5. **Stepanova I. V.**, Petrova O. B., Kolobkova E. M., Khomyakov A. V., Lipatiev A. S., Sigaev V. N., Avetissov I. Ch. Optical properties transformations under heat and laser treatment of glasses in the Bi-Ge-O system // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2017. V. 123. P. 614–618. (*Web of Science, Scopus*)
6. **Stepanova I. V.**, Petrova O. B., Avetissov I. Ch. The doping and heat-treatment influence on spectral properties of Bi-Ge-O glasses // IEEE Proceedings of 2018 International Conference «Laser Optics» (ICLO), St. Petersburg, Russia. 4-8 June 2018. P. 399. (*Web of Science, Scopus*)
7. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.** Влияние ионов Cr³⁺ на физические свойства монокристаллов со структурой силленита // Тезисы докладов XI Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2004). Москва, 13-17 декабря 2004 года. М.: ИК РАН, 2004. С. 245.
8. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.** Влияние легирования и γ -облучения на свойства монокристаллов германосилленита // Тезисы доклада XII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2006). Москва, 23-27 октября 2006 года. М.: ИК РАН, 2006. С. 263.
9. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.** Влияние γ -облучения на свойства монокристаллов германосилленита, содержащих Cr³⁺ и Fe³⁺ // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 5-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 3–6 окт. 2006 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2006. С. 125.
10. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.** Влияние γ -облучения на свойства монокристаллов германосилленита, содержащих Cr³⁺ и Fe³⁺ // Вестник Мордовского госуниверситета, 2007. № 3. Серия «Физико-математические науки». С. 83-86.
11. Gorashenko N. G., **Stepanova I. V.** Spectral properties of sillenite-type single crystals doped by Cr³⁺ // Book of abstracts XIII-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. Irkutsk, July 9-13, 2007. P. 41.
12. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.**, Фукалова Е. В. Кристаллизация стекол в системе Bi₂O₃-GeO₂ // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 6-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 2–5 окт. 2007 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. С. 114.

13. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.** Физико-химические свойства монокристаллов германосилленита, легированных Cr^{3+} и Fe^{3+} // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 6-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 2–5 окт. 2007 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. С. 104.
14. **Stepanova I. V.**, Gorashenko N. G., Subbotin K. A, Smirnov V. A. The oxidation states of Cr in germano-sillenite single crystals determined by optical spectroscopic investigations // Book of abstracts 13th International Conference on Laser Optics «LO'2008». St. Petersburg, June 23-28, 2008. P. 61.
15. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.**, Великанова Э. Ю, Проскурня А. В. Диэлектрические свойства монокристаллов и стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 7-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 7–10 окт. 2008 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2008. С. 132.
16. Горащенко Н. Г., **Степанова И. В.**, Великанова Э. Ю. Диэлектрические характеристики монокристаллов германосилленита, легированного ионами хрома // Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2008). Москва, 17-21 ноября 2008 года. М.: ИК РАН, 2008. С. 320.
17. Красильников С. В., **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г. Получение стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и исследование их свойств // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 8-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 5–9 окт. 2009 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. С. 92.
18. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г., Красильников С. В., Цветков В. Б. Спектральные свойства висмутгерманатных стекол, содержащих ионы переходных элементов // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: Сб. тр. 8-й Всерос. молодежной науч. шк. Саранск, 5–9 окт. 2009 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. С. 109.
19. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г., Красильников С. В., Цветков В. Б. Получение стекол в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исследование их спектрально-люминесцентных свойств // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XV Всероссийской конференции. Краснодар: Кубанский госуниверситет, 2009. С. 93-96.
20. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г., Красильников С. В., Цветков В. Б. Кристаллизация стекол состава $2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{GeO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2010), Москва, 6-

10 декабря 2010 года. М.: ИК РАН, 2010. Т II. С. 204.

21. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г., Янькова И. Ю. Получение стекол состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, содержащих ионы хрома и железа // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 9-й Всерос. конф. с элементами молодежной науч. шк. Саранск, 5–8 окт. 2010 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. С. 72.*
22. **Stepanova I. V.**, Goraschenko N. G., Krasilnikov S. V., Tsvetkov V. B. Spectroscopic and luminescent investigations of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses and glass ceramics // *Book of abstracts 14th International Conference on Laser Optics «LO'2010» St. Petersburg, Russia. June 28-02 July, 2010. P. 79.*
23. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г. Кристаллизация стекол состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 10-й Всерос. конф. с элементами науч. шк. для молодежи. Саранск, 4–7 окт. 2011 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2011. С. 43.*
24. **Степанова И. В.**, Горащенко Н. Г. Стекла и стеклокерамика в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 11-й Всерос. с междунар. участием конф.-шк. Саранск, 2–5 окт. 2012 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. С. 51.*
25. **Stepanova I. V.**, Goraschenko N. G. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ glass ceramics containing ferroelectric bismuth germanate // *Book of abstracts 15th International Conference on Laser Optics «LO'2012 St. Petersburg, Russia. June 25-29, 2012. P. 26.*
26. **Степанова И. В.**, Гавриш К. Г. Влияние условий синтеза на свойства висмутгерманатных стекол // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 13-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 7–10 окт. 2014 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 90.*
27. **Степанова И. В.**, Чибескова А. Н. Влияние концентрации оксида висмута на оптические и диэлектрические свойства висмутгерманатных стекол // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 14-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 29 сен.–2 окт. 2015 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. С. 88.*
28. Колобкова Е. М., **Степанова И. В.**, Петрова О. Б. Синтез и исследование свойств висмутгерманатных стекол, легированных d- или f-элементами // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические*

- свойства и применение: прогр. и материалы 15-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 11 окт.–14 окт. 2016 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. С. 99.
29. Колобкова Е. М., **Степанова И. В.**, Петрова О. Б. Висмутгерманатные стёкла, легированные d- и f-элементами // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 89–91.
30. **Stepanova I. V.**, Petrova O. B., Saifutyarov R. R., Khomyakov A. V., Lipatiev A. S., Sigaev V. N., Avetissov I. Ch. Crystalline phase generation in the Bi-Ge-O system under laser treatment of glasses // E-MRS 2017 Spring Meeting Strasbourg, France. May 22-26. SYMPOSIUM X: New frontiers in laser interaction: from hard coatings to smart materials. Strasbourg, France, 2017. P. X.P_1.2.
31. Колобкова Е. М., Слышкина Е. Д., **Степанова И. В.**, Петрова О. Б. Влияние термической обработки на свойства стекло в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6 (187). С. 113–114.
32. **Степанова И. В.**, Колобкова Е. М., Слышкина Е. Д., Петрова О. Б. Термическая обработка висмутгерманатных стекол разных составов // Материалы nano-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 16-й Междунар. науч. конф.-шк. Саранск, 19–22 сен. 2017 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. С. 90.
33. **Степанова И. В.**, Кривобородова С. Ю., Петрова О. Б. Синтез висмутгерманатных стекол в широком диапазоне концентраций исходных оксидов и исследование их спектральных свойств // Материалы nano-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 17-й Междунар. науч. конф.-шк. Саранск, 18–21 сен. 2018 г. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. С. 95.
34. **Stepanova I. V.**, Petrova O. B., Zykova M. P., Akkuzina A. A., Avetissov I. Ch. Complex characterization of ferroelectric Bi-Ge-O glass-ceramics // E-MRS 2018 Spring Meeting. Symposium BB. Current trends in optical and X-ray metrology of advanced materials for nanoscale devices, Strasbourg, France. June 18-22. P. BB.VIII.8.
35. Кривобородова С. Ю., Никитин А. С., **Степанова И. В.**, Петрова О. Б. Влияние концентрации оксида висмута и условий синтеза на оптические свойства висмутгерманатных стекол // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. XXXII. № 3 (199). С. 36-37.