



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН,

член-корреспондент РАН,

С.А.Никитов

«04» 06 2019 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук на диссертационную работу Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Vi-Ge-O», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Стекла, кристаллы и стеклокристаллические материалы можно рассматривать как фазы с разной степенью разупорядочения, где стекло – наименее, а кристаллы – наиболее упорядоченная фаза. На степень разупорядочения кристаллов и стекол можно влиять путем легирования, особенно ионами d-элементов. Несомненный научный интерес представляет проведение исследования фаз с разной степенью упорядочения, организующихся в пределах одной системы, например Vi-Ge-O. Данное исследование будет иметь также важное прикладное значение, поскольку материалы на основе фаз системы Vi-Ge-O обладают ценными практическими свойствами. Так, кристаллы  $Vi_{12}GeO_{20}$  – электрооптические материалы, кристаллы  $Vi_4Ge_3O_{12}$  – сцинтилляторы, стеклокристаллический материал  $Vi_2GeO_5$  – сегнетоэлектрик, висмут-германатные стекла обладают широкополосной люминесценцией в ИК-области, источником которой являются висмутовые активные центры (ВАЦ).

Диссертация Степановой Ирины Владимировны посвящена актуальной задаче – получению висмут-германатных соединений с различной степенью разупорядочения, которые могут быть использованы в электронике и фотонике.

Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  дает возможность получать в ней несколько кристаллических фаз, а также синтезировать стекла в довольно широком диапазоне концентраций. С одной стороны, большое количество соединений с интересными практическими свойствами выгодно отличает эту систему, с другой – затрудняет получение монофазных материалов в случае контролируемой кристаллизации стекла, что особенно важно при синтезе сегнетоэлектрической метастабильной фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ .

Актуальность исследований по получению фаз с разной степенью разупорядочения в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ , составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений.

#### **Научная новизна работы:**

1) В данной работе впервые система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  рассматривается не как квазибинарная, а как тройная система  $\text{Bi-Ge-O}$ . Такой подход позволяет по-новому взглянуть на существующие в системе равновесия при различных температурах и дает возможность управлять процессами фазообразования, изменяя условия синтеза или соотношение компонентов, в том числе, в сторону избытка металла или кислорода.

2) Автором впервые синтезированы висмут-германатные стекла в широком диапазоне концентраций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5 – 50 мол.%) и проведена оценка доли висмута, участвующего в образовании ВАЦ, для всего ряда синтезированных стекол. Установлено, что лишь ~ 5 % от введенного в стекло оксида висмута формирует ВАЦ. Также в работе показано влияние на количество ВАЦ условий синтеза (температуры, скорости охлаждения расплава) и последующей термической обработки.

3) Проведены исследования влияния легирующих добавок ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на свойства фаз в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ . Методами фотолюминесцентной спектроскопии и люминесцентно-кинетического анализа доказано, что хром входит в кристаллическую структуру силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  только в виде  $\text{Cr}^{4+}$ .

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов, а также были опубликованы в высокорейтинговых российских и международных журналах *Optics and Spectroscopy*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*.

Диссертация Степановой Ирины Владимировны 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.

Во введении автор приводит обоснование актуальности темы диссертации, излагает научную новизну и практическую значимость работы, цели и задачи диссертации, объекты и методики исследований. Также в данном разделе приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и информация о соответствии содержания работы паспорту специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Первая глава содержит обзор литературы, в котором рассматриваются известные квазибинарные диаграммы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  и существующие в ней соединения. На основе изученной литературы автор делает вывод о недостаточности рассмотрения только квазибинарных диаграмм для корректного описания процессов фазообразования в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ . Понимание процессов фазообразования необходимо для синтеза фаз с заданными свойствами. Согласно проведенному анализу на момент постановки диссертационной работы в литературе не описана тройная диаграмма  $\text{Bi-Ge-O}$ .

Анализируя стеклообразование в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ , автор отмечает, что для одних и тех же соотношений оксидов висмута и германия возможно получение как кристаллических, так и аморфных материалов, что дает возможность синтезировать кристаллические фазы путем девитрификации стекол. Данный способ имеет практически важное значение для синтеза метастабильной фазы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Кроме того, висмут-германатные стекла обладают широкополосной люминесценцией в ИК-области (1100-1500 нм), благодаря висмутовым активным центрам (ВАЦ), природа которых на момент проведения анализа литературы, остается до конца не выясненной.

Свойства фаз в системе  $\text{Bi-Ge-O}$  чувствительны к легированию d-элементами, что дает возможность создавать новые материалы с заданными характеристиками, а также управлять зарядовым состоянием ионов, меняя условия синтеза фаз и термической обработки.

В результате анализа литературных данных автор сформулировал основную цель исследования и показал актуальность работы в связи с перспективностью применения висмутгерманатных фаз с различной степенью разупорядочения в качестве материалов электроники и фотоники.

Во второй главе автор обосновывает выбор объектов исследования, приводит характеристики используемых в работе материалов и реактивов, описывает используемое оборудование и методы исследования. Также в данной

главе детально описаны основные методические аспекты диссертационной работы: методики синтеза стекол и выращивания монокристаллов, методика измерения спектров поглощения и расчета ширины запрещенной зоны (энергетической щели), методика измерения спектров люминесценции и спектров отражения, методика измерения и расчета диэлектрических характеристик.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию основных характеристик нелегированных (номинально чистых) фаз в системе Bi-Ge-O. Сначала автор показывает применимость метода графической термодинамики для построения температурных сечений тройной диаграммы Bi-Ge-O (T-x-y проекций P-T-x-y диаграммы). Всего автором построено 51 сечение. На примере одного из сечений показана возможность одновременного существования в системе Bi-Ge-O нескольких фаз, вид и соотношение которых можно изменять путем воздействия на состав исходной шихты. Экспериментально доказано формирование кристаллической фазы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  при соотношении оксидов, далеких от ее стехиометрического состава 86  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 14  $\text{GeO}_2$ . Также экспериментально подтверждено, что фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , считавшаяся в литературе метастабильной, образуется при отклонении от бинарного разреза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $\text{GeO}_2$  в сторону недостатка кислорода.

В этой же главе приведены результаты синтеза и исследования свойств висмут-германатных стекол в широком диапазоне концентраций оксида висмута. Показано, что в выбранных условиях невозможно получить стекла состава 86  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 14  $\text{GeO}_2$ . Спектрально-люминесцентный анализ показал, что во всех синтезированных стеклах присутствуют ВАЦ, количество которых зависит от концентрации висмута в составе стекол и условий их синтеза. С использованием данных из литературы автором проведена оценка доли висмута, входящего в состав ВАЦ и выявлено, что лишь ~5 отн.% от всего висмута в составе стекла участвует в формировании ВАЦ.

Автором была проведена сравнительная оценка влияния состава стекол и условий их термической обработки на тип и количество формирующихся в стеклах фаз. Показано, что возможно получить в стеклах состава 45  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 55  $\text{GeO}_2$  и 50  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 50  $\text{GeO}_2$  единственную кристаллическую фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Установлено, что снижение поглощения в области 500 нм в результате термической обработки стекол связано с разрушением ВАЦ вследствие диффузии кислорода воздуха. Спектры поглощения выращенных кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  не содержат полос поглощения ВАЦ, что связано с упорядоченной кристаллической структурой.

В четвертой главе представлены данные по синтезу и исследованию основных характеристик легированных фаз в системах Bi-Ge-O-Cr и Bi-Ge-O-

Fe. Автором последовательно проведены синтезы хром- и железосодержащих матриц с различной концентрацией хрома и железа и исследованы их спектральные и диэлектрические характеристики. Анализ спектров поглощения показал, что добавление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  полностью разрушает ВАЦ в стеклах, влияние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на количество ВАЦ зависит от состава висмут-германатной матрицы. Определены зарядовые состояния ионов хрома и железа в стеклах.

Диэлектрические характеристики хромсодержащих стекол определяются, в основном, составом висмут-германатной матрицы и практически не зависят от концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для стекол с одинаковой концентрацией  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в разных матрицах значения диэлектрической проницаемости и потерь отличаются на порядки.

Спектрально-люминесцентными методами установлено, что хром входит в структуру  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  только в виде  $\text{Cr}^{4+}$ , ионы железа – в виде  $\text{Fe}^{3+}$ .

В пятой главе диссертант обобщает результаты исследования оптических характеристик висмут-германатных фаз с точки зрения их разупорядочения. Обсуждается невозможность формирования ВАЦ в упорядоченной структуре кристаллов.

В приложениях 1 и 2 приведены T-x-y проекции P-T-x-y диаграммы Bi-Ge-O и спектры поглощения стекол, разложенные на гауссианы.

#### **Основные замечания и вопросы по работе:**

1. В работе построено 51 температурное сечение тройной диаграммы Bi-Ge-O, однако, экспериментальное подтверждение правильности построения диаграммы приведено только для одного сечения.
2. Температурная обработка стекол с целью исследования формирования-разрушения ВАЦ проведена только в воздушной атмосфере, хотя интерес представляет и процесс в восстановительной или инертной атмосфере.
3. Утверждение о том, что в монокристаллах (в частности  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) невозможно образование ВАЦ представляется излишне категоричным. Возможно, автор не нашел условий (температура, среда), при которых ВАЦ все-таки образуются.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы обладают **практической значимостью** и могут быть **рекомендованы к практическому использованию** при синтезе Bi-содержащих материалов фотоники и электроники: данные о способах формирования и разрушения ВАЦ позволят получать материалы при любом разупорядочении либо с максимальным содержанием ВАЦ, либо полностью от них свободными в

зависимости от требований к данным материалам; подобранные в работе составы и условия девитрификации стекол дают возможность получать сегнетоэлектрическую кристаллическую фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  без примеси других фаз.

Работа Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ » представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утверждённой Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (35 публикаций, из которых 6 публикаций в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06:

Области исследований, пункт 1 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники - разработаны методики получения стеклянных материалов в системе  $\text{Bi-Ge-O}$  с заданными концентрациями ВАЦ;

Области исследований, пункт 4 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и приборов по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования - исследованы физико-химические принципы формирования и разрушения ВАЦ и кристаллических фаз в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ ;

Области исследований, пункт 5 - Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники - исследованы функциональные характеристики новых стеклянных, стеклокристаллических и монокристаллических материалов в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ .

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе  $\text{Bi-Ge-O}$ » полно-


стью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации содержится решение задачи, имеющей значение для развития фотоники и электроники, изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для развития страны. В связи с изложенным, автор работы **Степанова Ирина Владимировна**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация и автореферат Степановой И.В. «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе  $\text{Vi-Ge-O}$ » обсуждены, отзыв заслушан и утвержден на научно-квалификационном семинаре ФГБУН ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН по направлению «Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники» (протокол №10 от 04.06.2019 г.).

Руководитель семинара,  
Заведующий отделом, д.т.н., профессор

 Кравченко В.Б.

Ученый секретарь  
Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

 Садовский П.И.

Почтовый адрес: Моховая ул., д. 11, корпус 7, Москва, 125009  
Тел. +7(495)629-35-74  
e-mail: [ire@cplire.ru](mailto:ire@cplire.ru)