

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация Степановой И.В. посвящена актуальным вопросам создания новых функциональных материалов на основе оксидов висмута и германия и исследованию их свойств. Активный рост потребности современного мира в ускоренной передаче информационных потоков стимулирует развитие оптоволоконных систем связи и требует создания новых материалов, дающих возможность передавать большие объемы информации с высокими скоростями и минимальными оптическими потерями. С этой точки зрения, стекла, легированные висмутом, являются перспективной активной средой, для которой получено оптическое усиление и лазерная генерация в широком диапазоне длин волн инфракрасного (ИК) диапазона. Исследования, направленные на выявление закономерностей формирования и разрушения центров люминесценции в висмутгерманатных стеклах, вкуче с установлением особенностей фазообразования в системе Bi-Ge-O, весьма **актуальны** и позволяют расширить существующий спектр новых материалов для фотоники и других перспективных современных направлений развития науки и техники.

В представленной диссертационной работе использован **новый подход к рассмотрению** системы Bi-Ge-O в качестве тройной системы. Впервые построены температурные сечения тройной системы в диапазоне температур 759-1700 К, и экспериментально подтверждена корректность построения. Синтезирован ряд материалов с разной степенью упорядочения: стекла, кри-

сталлы и стеклокристаллические материалы, в том числе легированные ионами d-элементов, и исследованы **характеристики новых материалов**. Оценена доля ионов висмута, участвующих в образовании висмутовых активных центров, и показано влияние на формирование-разрушение этих центров **химического состава и технологических условий** (температуры синтеза, скорости охлаждения расплава, последующей термообработки) для широкого диапазона соотношений оксидов висмута и германия. Установлены условия, при которых возможно сформировать в стеклах единственную сегнетоэлектрическую фазу Bi_2GeO_5 . Показано отсутствие висмутовых центров в выращенных монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ с большим содержанием висмута.

Обоснованность научных положений, касающихся результатов построения температурных сечений диаграммы тройной системы Bi-Ge-O ; синтеза и исследования структуры и свойств фаз с различной степенью разупорядочения подтверждены экспериментальными результатами и соответствием, в ряде случаев, опубликованным результатам других авторов. **Достоверность** результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия с рентгенофлуоресцентным зондовым анализом, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции. Исследования проведены с использованием современного оборудования ведущих зарубежных производителей. Достоверность полученных данных обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных и их воспроизводимостью. Подтверждением **достоверности и новизны** полученных в работе результатов являются публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

Практическая значимость выполненной Степановой Ириной Владимировной диссертационной работы заключается в получении справочных данных о влиянии технологических параметров на образование-разрушение висмутовых активных центров в висмутгерманатных стеклах с высоким содержанием Bi_2O_3 . Автором разработана методика получения стеклокристаллических

материалов в системе Bi-Ge-O, содержащих единственную сегнетоэлектрическую фазу Bi_2GeO_5 , которые могут быть использованы в качестве материала электроники.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных и всероссийских конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов, а также были опубликованы в рейтинговых российских и международных журналах *Optics and Spectroscopy*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

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 обосновывает актуальность темы диссертационного исследования, излагает научную новизну и практическую значимость работы, формулирует цели и задачи диссертации, описывает 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.

В первой главе приводится обзор литературы, в котором рассматриваются существующие к настоящему моменту диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и принадлежащие ей соединения. На основе анализа литературных данных автор делает вывод, что рассмотрение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ как квазибинарной не дает полного представления о процессах фазообразования в системе. Ясное понимание процессов фазообразования необходимо для синтеза фаз с заданными свойствами. Согласно литературным данным на момент постановки диссертационной работы в литературе не описана диаграмма тройной системы Bi-Ge-O.

Автор отмечает, что система Bi-Ge-O обладает определенной особенностью фазообразования: для одних и тех же соотношений оксидов висмута и германия возможно получение как кристаллических, так и стеклянных мате-

риалов, что дает возможность синтезировать важные кристаллические фазы (например, сегнетоэлектрическую Bi_2GeO_5) путем кристаллизации стекол. В обзоре автор отдельное внимание уделяет вопросу о природе люминесценции в ИК-области, рассматривая все существующие к настоящему времени версии структуры висмутовых активных центров (ВАЦ).

Также автором рассмотрено воздействие на свойства фаз в системе Bi-Ge-O легирования d-элементами, что дает возможность создавать новые материалы с заданными характеристиками, а также управлять зарядовым состоянием ионов путем подбора условий синтеза.

На основе 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.

Вторая глава содержит обоснование выбора объектов исследования, характеристики используемых в работе материалов и реактивов, используемое оборудование и методы исследования. Также в данной главе описаны основные методические аспекты работы: методики синтеза стекол и выращивания монокристаллов, методика измерения спектров поглощения и расчета ширины энергетической щели, методика измерения спектров люминесценции и спектров отражения, методика измерения и расчета диэлектрических характеристик.

В **третьей главе** представлены результаты синтеза и исследования характеристик номинально чистых фаз в системе Bi-Ge-O . Показана применимость метода графической термодинамики для построения 51 температурного сечения тройной диаграммы Bi-Ge-O . 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. Для этого же температурного сечения экспериментально доказано формирование кристаллической фазы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при соотношении компонентов, далеких от ее стехиометрического состава. Экспериментально подтверждено предположение о том, что фаза Bi_2GeO_5 образуется при отклонении состава от бинарного разреза $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ в сторону недостатка кислорода.

Спектрально-люминесцентный анализ висмутгерманатных стекол, синтезированных в широком диапазоне концентраций оксида висмута, показал, что во всех стеклах присутствуют ВАЦ, количество которых зависит от концентрации висмута в составе стекол и условий их синтеза. На основе литературных и собственных экспериментальных данных автором проведена оценка доли висмута, входящего в состав ВАЦ (около 5 отн.%).

Термическая обработка стекол, проведенная при различных условиях, показала, что возможно получить в стеклах определенных составов единственную кристаллическую фазу Bi_2GeO_5 .

Спектры поглощения выращенных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ не содержат полос поглощения ВАЦ, несмотря на высокое содержание висмута в этих кристаллах.

Четвертая глава содержит данные по синтезу и исследованию спектральных и диэлектрических характеристик легированных фаз в системах Bi-Ge-O-Cr и Bi-Ge-O-Fe . Определены зарядовые состояния ионов хрома и железа в стеклах, показано, что ВАЦ чувствительны к присутствию Cr_2O_3 в стекле даже в количестве 0,01 мол.% и разрушаются в результате окислительного действия оксида хрома.

Показано, что длительная термическая обработка без кристаллизации хромсодержащих стекол на воздухе не изменяет спектры поглощения, железосодержащих – приводит к увеличению в стекле доли ионов Fe^{2+} . Легирование не изменяет структуру формирующихся в стекле кристаллических фаз в случае направленной кристаллизации стекла.

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

В пятой главе приведено обобщение результатов исследования оптических характеристик висмутгерманатных фаз с точки зрения их разупорядочения. Проведено сравнение величины энергетической щели для стекол и кристаллов, как номинально чистых, так и легированных хромом и железом в различных концентрациях. Обсуждается вопрос о препятствии формированию ВАЦ упорядочения структуры на примере монокристаллов.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты и выводы обладают **новизной**:

- система Bi-Ge-O впервые изучена методом графической термодинамики как тройная, правильность построения и самого такого подхода подтверждена экспериментально;
- образование и разрушение висмутовых активных центров (ВАЦ) под действием технологических параметров и легирования элементами с переменной валентностью в системе Bi-Ge-O с высоким содержанием Bi исследовано впервые;
- комплекс спектрально-люминесцентных методов позволил впервые установить, что ионы хрома входят в структуру силленита только в виде Cr^{4+} .

Основные замечания и вопросы по работе:

1. В работе не исследованы монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$, легированные d-элементами, что позволило бы составить более полную картину влияния степени разупорядочения на функциональные свойства материалов в изучаемой системе.
2. Люминесценция номинально чистых материалов была исследована только для стекол с наименьшей концентрацией Bi, и только в спектральном диапазоне 1100-1500 нм. В данных системах возможны и другие каналы излучения.
3. В работе указано, что легирование стекол хромом даже в концентрации 0,01 мол.% приводит к полному разрушению ВАЦ. Было бы интересно составить окислительно-восстановительный баланс хрома и висмута в разных степенях окисления для этого процесса.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе оптических материалов, содержащих Bi.

Работа Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O» представляет собой

завершенное научное исследование на актуальную тему. Сформулированные итоги работы адекватны полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и всероссийских 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, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (6 публикаций в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus, из 35 публикаций по теме диссертации). 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 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники:

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 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 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 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 Bi-Ge-O» полностью 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.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник кафедры
физической и коллоидной химии Хи-
мико-технологического института
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
доктор технических наук,



А.С. Корсаков

Корсаков Александр Сергеевич
Адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, X-414
E-mail: a.s.korsakov@urfu.ru
Официальный телефон: +7 (343) 375-47-13

Подпись старшего научного сотрудника кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доктора технических наук А.С. Корсакова удостоверяю:

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
ОЗЕРЕЦ Н.Н.
14 ИЮН 2019

