

В диссертационный совет Д 212.204.12
при Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева

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 химиче-
ских наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для произ-
водства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

В диссертации Степановой И.В. основное внимание уделено актуальным вопросам исследования фазообразования в системе Bi-Ge-O и синтеза на основе полученных фундаментальных данных новых функциональных материалов в данной системе. Современная электроника и фотоника нуждаются в создании новых материалов, обладающих набором важных характеристик, с возможностью целевого управления этими характеристиками. В данной работе в качестве материалов с подобными управляемыми характеристиками предложено использовать фазы с разной степенью разупорядочения, образующиеся в рамках одной системы Bi-Ge-O. Данная система характеризуется целым набором соединений, кристаллы которых обладают важными для современной техники свойствами: электро- и магнитооптическими ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), сцинтилляционными ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), сегнетоэлектрическими (Bi_2GeO_5). Кроме того, стекла системы Bi-Ge-O являются перспективной активной средой для приборов инфракрасного (ИК) диапазона. Разнообразие существующих в системе соединений делает исследование особенностей фазообразования в системе Bi-Ge-O весьма **актуальным** и дает возможность расширить существующий спектр материалов для фотоники и других перспективных направлений развития современной науки и техники.

В рассматриваемой диссертации **впервые** система Bi-Ge-O рассмотрена как тройная система с использованием метода графической термодинамики. Впервые построены P - T - x сечения P - T - x - y диаграммы Bi-Ge-O в широком диапазоне температур (759-1700 К); применимость метода к данной системе и правильность построения подтверждены экспериментально. Синтезированы висмутгерманатные стеклянные и стеклокристаллические материалы, а также выращены монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, в том числе легированные ионами d -элементов (Cr , Fe), и исследованы **свойства новых материалов**. Для стекол системы Bi-Ge-O во всем исследованном широком диапазоне концентраций оксидов висмута и германия показано образование висмутовых активных центров (ВАЦ), исследовано влияние на возникновение и разрушение этих центров различных факторов: **химического состава стекол и технологических условий** (температуры синтеза, скорости охлаждения расплава, последующего отжига). На основании литературных и экспериментальных данных оценена доля ионов висмута, участвующих в образовании ВАЦ. Показано отсутствие аналогичных центров в выращенных монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ с большим содержанием висмута. Установлены условия (состав, температура термообработки), при которых возможно сформировать в стеклах единственную сегнетоэлектрическую фазу Bi_2GeO_5 или единственную сцинтилляционную фазу $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Обоснованность научных положений, касающихся результатов построения P - T - x сечения P - T - x - y диаграммы Bi-Ge-O , а также результатов синтеза и исследования структуры и свойств висмутгерманатных стекол, кристаллов и стеклокристаллических материалов подтверждены экспериментальными данными автора и соответствием их, в ряде случаев, литературным данным. **Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгенофлуоресцентным зондовым анализом, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров поглощения, отражения, фотолюминесценции и кинети-

ки затухания фотолюминесценции, комбинационное рассеяние света, порошковая рентгеновская дифрактометрия. Исследования проведены с использованием современного оборудования ведущих зарубежных производителей. Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивается их статистически значимым количеством и воспроизводимостью. Подтверждением **достоверности и новизны** полученных в работе результатов являются публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

Практическая значимость выполненной Степановой Ириной Владимировной диссертационной работы состоит в получении набора справочных данных о влиянии технологических параметров на формирование и разрушение висмутовых активных центров в висмутгерманатных стеклах с высоким содержанием оксида висмута. Автором также 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 диссертационного исследования были доложены на ведущих научных международных и отечественных конференциях в области современных проблем оптики, фотоники и функциональных материалов, а также были опубликованы в рейтинговых российских и иностранных 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 приведено обоснование актуальности диссертации, изложены научная новизна и практическая значимость работы, поставлены цели и задачи диссертации, описаны объекты и методики исследований. Также во введении представлены 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 представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены известные бинарные диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и описаны висмутгерманатные соединения. Автор отмечает, что в системе Bi-Ge-O возможно образование как кристаллических, так и стеклянных материалов в широком диапазоне концентраций оксидов, многие из которых обладают важными практическими свойствами. Данная система была исследована многими авторами, однако, до настоящего времени ее никто не рассматривал как тройную Bi-Ge-O . В обзоре приведены сведения о структуре и основных свойствах кристаллических, стеклянных и стеклокристаллических материалов системы Bi-Ge-O , в том числе легированных ионами d-элементов.

По результатам анализа научных публикаций автор определил основное направление своего исследования как синтез висмутгерманатных фаз с различной степенью разупорядочения в качестве материалов электроники и фотоники и сформулировал цели и задачи диссертации.

Во **второй главе** автор обосновывает выбор объектов своего исследования, приводит характеристики используемых в работе реактивов и оборудования, определяет необходимые методы исследования. Также в данной главе приведены основные методики синтеза стекол и выращивания монокристаллов, а также методики исследования структуры и основных свойств синтезированных материалов: методики измерения спектров поглощения, люминесценции и отражения, методика измерения и расчета диэлектрических характеристик.

В **третьей главе** приведены результаты синтеза нелегированных фаз в системе Bi-Ge-O и исследования их характеристик.

Прежде всего, автором успешно использован метод графической термодинамики для построения P-T-x сечений P-T-x-y диаграмм тройной системы Bi-Ge-O . С помощью этого метода предсказано формирование фазы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (при соотношении оксидов висмута и германия, не соответствующих стехио-

метрическому составу соединения), доказанное впоследствии экспериментально. Также показано, что фаза Bi_2GeO_5 не является метастабильной в обычном смысле этого термина, а образуется при недостатке кислорода.

В дальнейшем автор последовательно синтезирует стеклянные, стеклокристаллические и кристаллические материалы в системе Bi-Ge-O и анализирует их основные характеристики. Анализ спектров поглощения и люминесценции стекол $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)-(100-x)\text{GeO}_2$ при содержании Bi_2O_3 вплоть до 50 мол.% показал, что все стекла обладают поглощением в области 500 нм, связанным с висмутовыми активными центрами (ВАЦ). Широкий диапазон концентраций синтезированных стекол совместно с литературными данными по малым концентрациям висмута и существующим моделям центров позволил автору оценить долю висмута, участвующего в образовании ВАЦ. Показано влияние технологических факторов (температуры, скорости охлаждения, термической обработки) на концентрацию ВАЦ в стеклах.

Результаты кристаллизации стекол показали, что, изменяя состав стекол и условия термической обработки, можно формировать единственную кристаллическую фазу Bi_2GeO_5 или $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, либо получать набор кристаллических фаз.

Структура выращенных монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, охарактеризованная методами комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа, соответствует структуре силленита; анализ спектров поглощения показал отсутствие ВАЦ в монокристаллах.

Четвертая глава содержит результаты синтеза фаз с разной степенью разупорядочения, легированных ионами хрома или железа, и результаты измерения их спектральных и диэлектрических свойств. По результатам анализа спектров поглощения установлены зарядовые состояния ионов хрома и железа в стеклах в зависимости от концентрации добавок (Cr^{3+} и Fe^{3+} , Fe^{2+}), показано, что даже при малых концентрациях Cr_2O_3 происходит разрушение ВАЦ в стеклах всех исследованных составов $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)-(100-x)\text{GeO}_2$. Под действием Fe_2O_3 ВАЦ разрушаются только в стеклах определенных составов.

Также показано, что продолжительный отжиг на воздухе хромосодержащих стекол в области температуры стеклования не влияет на вид спектров поглощения, тогда как у железосодержащих способствует увеличению в стекле доли ионов Fe^{2+} . При увеличении температуры термической обработки стекол происходит образование кристаллических фаз, аналогичных по структуре кристаллическим фазам, полученным в термообработанных номинально чистых стеклах.

По данным спектрально-люминесцентного анализа легированных монокристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$ установлено, что ионы хрома находятся в структуре силленита только в виде Cr^{4+} , ионы железа – в виде Fe^{3+} .

В пятой главе автор обобщает результаты исследования оптических свойств фаз системы $Bi-Ge-O$ с разной степенью разупорядочения, в частности сравнивает значения энергетической щели для нелегированных и легированных d-элементами стекол и кристаллов. Высказано предположение о невозможности образования ВАЦ в кристаллах вследствие их упорядоченной структуры, невзирая на высокое содержание оксида висмута.

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

- впервые проведено рассмотрение системы $Bi-Ge-O$ как тройной и построены Р-Т-х сечения Р-Т-х-у диаграммы $Bi-Ge-O$; корректность применения метода графической термодинамики и результатов построения подтверждена экспериментально;
- впервые исследовано влияние состава и технологических факторов (температуры синтеза, скорости охлаждения расплава, последующего отжига) на формирование и разрушение ВАЦ для висмутгерманатных стекол в широком диапазоне концентраций оксида висмута;
- комплекс спектральных и люминесцентно-кинетических методов позволил впервые установить, что ионы хрома находятся в структуре германосилленита $Bi_{12}GeO_{20}$ только в виде Cr^{4+} .

Основные замечания и вопросы по работе:

1. Оценка доли висмута, участвующего в формировании висмутовых активных центров (ВАЦ), проведена на основании только димерной модели ВАЦ, тогда как в литературе существуют и другие модели этих центров.
2. Определение зарядового состояния ионов хрома и железа в стеклах и кристаллах проведено на основании спектрально-люминесцентных методов исследования. Определение содержания хрома и железа прямым методом позволило бы определить соотношение ионов в различных зарядовых состояниях.
3. Во второй главе указано, что образцы стекол полировали на фетре при помощи пасты ГОИ, которая как известно представляет собой оксид хрома, при этом не указано, каким образом впоследствии удаляли пасту не изучалось, не влияет ли натир хрома при полировке на свойства приповерхностного слоя стекол.
4. В работе приведены исследования диэлектрических характеристик полученных материалов, в том числе легированных хромом и железом. Однако, результаты измерений не нашли места в итогах работы, а крайне интересный результат – резкое увеличение диэлектрической проницаемости для стекла состава $50\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2\text{-}0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ не был связан с другими, например, структурными изменениями стекла.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе оптических материалов с разной степенью разупорядочения на основе оксидов висмута и германия.

Работа Степановой Ирины Владимировны «Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Vi-Ge-O» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сформулированные итоги работы адекватны полученным результатам. Результаты диссертацион-

ной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и иностранных 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. (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 и связно изложена, 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 Vi-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 Vi-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 Vi-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 Vi-Ge-O » полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых 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 новых материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для развития страны. В связи с вышеизложенным, автор работы Степанова Ирина Владимировна 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,
главный химик НИЦ «Курчатовский
институт» - ИРЕА
кандидат химических наук,

В.М. Ретивов

13.06.2019

Ретивов Василий Михайлович
Адрес: 107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3
E-mail: vasilii_retivov@mail.ru
Официальный телефон: +7 (495) 963-70-70

Подпись Главного химика НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, кандидата химических наук В.М. Ретивова удостоверяю;

Первый заместитель директора
НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА



А.Н. Глушко