

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Липского Виктора Анатольевича «Получение и оптические свойства высокочистого изотопно обогащенного германия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Германий и его соединения находят применение в высокотехнологических областях техники, медицины, промышленности и фундаментальной науке. Оптика из германия используется в приборах ночного видения. Особенный интерес в последние несколько десятилетий представляют изотопные эффекты, изучаемые на монокристаллах изотопно обогащенного германия. Это связано в первую очередь с возможностью практического применения изотопно обогащенного германия для создания матрицы элементов квантового компьютера, возможностью управлять степенью компенсации примесей в нейтронном трансмутационном легировании, созданию детекторов для исследования процессов двойного безнейтринного бета-распада для ^{76}Ge и для создания новых приборов электроники, спинтроники, волоконной и интегральной оптики, квантовой нанофотоники.

Для решения вышеуказанных задач необходима разработка методов получения высокочистых изотопов германия и исследования их оптических свойств решению этих задач посвящена диссертационная работа В.А. Липского, в частности, разработки гидридного метода получения высокочистых изотопов германия. Полученные в работе результаты определяют высокую **практическую значимость** и **актуальность** данной диссертации. Результаты по спектральной зависимости показателя преломления в диапазоне длин волн от 1,94-20 мкм могут быть использованы для оценки качества получаемых монокристаллов германия.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа изложена на 119 страницах текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 150 наименований. В тексте, диссертационной работы содержится 37 рисунков и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приведены данные о физико-химических свойствах германия, методах его получения и глубокой очистки, о химических свойствах соединений германия – прекурсорах для его получения. Проведено сравнение фторидного, хлоридного и гидридного методов получения высокочистого германия, что позволило обосновать преимущества гидридного метода. Рассмотрены кристаллизационные методы глубокой очистки и выращивания монокристаллов. Выполнен анализ опубликованных исследований по получению и исследованию свойств, как германия природного изотопного состава, так и изотопно обогащенного. Сопоставлены литературные данные по дисперсионной зависимости показателя преломления (ПП) германия природного и изотопного составов. Рассмотрены методики измерения показателя преломления, обусловлен выбор прецизионной методики интерференционной рефрактометрии для определения ПП изотопов германия. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе изложены стадии получения высокочистого изотопно обогащенного германия гидридным методом и измерения его примесного состава, а именно: глубокая очистка моноизотопных германов методом низкотемпературной ректификацией, оптимизация параметров пиролиза моногермана с целью увеличения выхода продукта, получение германия путем пиролиза моногермана, очистка германия методом зонной плавки, результаты элементного анализа, изготовление монокристаллической изотопно обогащенной затравки, выращивание монокристалла, и результаты измерений

электрофизических параметров выращенных монокристаллов изотопов германия.

В третьей главе описываются прецизионная методика измерений показателя преломления изотопов германия и германия природного изотопного состава, экспериментальные условия и особенности измерений показателя преломления, спектров пропускания и спектров комбинационного рассеяния.

Четвертая глава посвящена результатам расчета и аппроксимации спектральной зависимости показателя преломления изотопно обогащенного германия и германия природного изотопного состава, результатам измерений ИК спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния. В главе есть детальный анализ погрешностей определения показателя преломления, который демонстрирует высокую точность определения изотопного эффекта для показателя преломления в моноизотопах германия в диапазоне от 1,94-20 мкм. Приведены экспериментально установленные данные по положению максимумов полос и изотопные сдвиги для групповых колебаний фононов и для оптического фона в спектре комбинационного рассеяния.

Сформулированные в диссертации **выводы**, полностью отвечают на поставленные в начале работы цель и задачи исследования.

Основные научные результаты диссертации В.А. Липского опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, и обсуждались на конференциях. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

В работе применена прецизионная методика определения показателя преломления, использованы современное аналитическое оборудование и методы исследования. Полученные **результаты являются достоверными** и не вызывают сомнений.

Научная новизна и практическая значимость результатов работы отражена в следующих достижениях:

1. Впервые получены изотопно обогащенные гидриды германия со степенью обогащения $^{72}\text{GeH}_4$ (99,953%), $^{73}\text{GeH}_4$ (99,8960%), $^{74}\text{GeH}_4$ (99,9355%) и химической чистотой 5-6N.
2. Разработан гидридный метод получения монокристаллов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge с высокой степенью химической и изотопной чистоты.
3. Оптимизированы условия процесса пиролиза моногермана, которые позволяют получать большую часть изотопно обогащенного германия в виде поликристалла с выходом продукта более 95%.
4. Впервые с точностью от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ измерены значения показателя преломления для монокристаллов высокочистого изотопно обогащенного германия в области от 1,94 мкм до 20 мкм при комнатной температуре.
5. Получены аппроксимирующие функции, которые описывают спектральную зависимость показателя преломления монокристаллов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge и германия природного состава, в области от 1,94 мкм до 20 мкм с погрешностью менее $7 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$.
6. Показано, что с увеличением массы изотопа германия значение показателя преломления уменьшается во всем диапазоне измерений, и что разница в значениях показателя преломления между изотопами ^{72}Ge и ^{76}Ge находится на уровне $(6-11) \cdot 10^{-4}$.
7. Впервые для изотопов германия с изотопным обогащением ^{72}Ge (99,98439%), ^{73}Ge (99,8995%), ^{74}Ge (99,9365%) определены изотопные сдвиги групповых колебаний фононов при комнатной температуре.
8. Для образцов с изотопным обогащением более 99% получена зависимость положения пиков полосы оптического фона LTO (Г) комбинационного рассеяния света от атомной массы, при комнатной температуре.

Замечания по диссертации

1. Предысторией получения монокристаллов германия в работе были очистка моногидридов германия ректификацией, восстановление и очистка зонной плавкой. После зонной плавки кристаллы были n-типа, т.е. обладали электронной проводимостью. Такой тип проводимости в германии обычно создают примеси из элементов пятой группы: фосфор, мышьяк, сурьма. Вопрос в следующем, почему эти элементы в качестве примесей не были обнаружены при анализах.

2. Габитус выращенных по Чохральскому монокристаллов изотопов германия свидетельствует о не полном соответствии оптимальности тепловых и скоростных условий роста (значительный разброс размера диаметра кристаллов по длине). При этом анализы проводились в основном на соответствие изотопного состава, что в целом отвечало главной задаче работы. Однако следовало бы установить состав примесей и распределение примесей по длине выращенных монокристаллов.

3. Одним из важных применений германия:использование в качестве материала оптических деталей, таких как отрезающие фильтры и иммерсионные линзы ИК области спектра. Для этого нужны структурно совершенные монокристаллы с низкими значениями коэффициента поглощения в области прозрачности. К сожалению, этим вопросам в работе уделено не достаточное внимание.

4. В целом работа хорошо и грамотно представлена, однако имеются стилистические неточности. Большинство из них были исправлены диссертантом на предварительных этапах рассмотрения работы.

Заключение

Отмеченные замечания, не затрагивают достоверность, научную и практическую значимость результатов диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертационная работа В.А. Липского

соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01–неорганическая химия и всем требованиям ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней», (утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а её автор, Виктор Анатольевич Липский, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01–неорганическая химия.

Отзыв подготовил официальный оппонент:

Главный научный сотрудник, профессор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), доктор химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия

Сергей Федорович Маренкин



29 мая 2021 года

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН,

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Тел: (495) 952-07-87

Факс: (495) 954-12-79

e-mail: marenkin@rambler.ru

