

На правах рукописи



**Моисеева Людмила Викторовна**

**КРИСТАЛЛЫ, СТЕКЛА И РАСПЛАВЫ  
ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ  
ДЛЯ АКТИВНЫХ СРЕД  
ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА**

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**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Научные руководители: кандидат технических наук  
**Дмитрук Леонид Николаевич**;  
ведущий научный сотрудник  
НЦЛМТ ИОФ РАН им. А.М. Прохорова

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  
коллоидной химии Химико-технологического института  
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина»

кандидат химических наук,  
**Садовский Андрей Павлович**,  
начальник отдела разработки оптических материалов  
ООО Научно-технического объединения «ИРЭ-Полус»

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

Защита состоится «27» августа 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/1114/>). 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 во всем мире активно ведутся работы по созданию компактной техники и устройств генерации и приема электромагнитного излучения в среднем ИК диапазоне. Это диктуется широкими возможностями применения приёмно-передающих устройств этого диапазона, как в научных исследованиях, так и в прикладных областях.

Развитие ИК техники невозможно без создания новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фоновым спектром, активированные редкоземельными элементами (RE), представляют в связи с этим большой интерес. Низкоэнергетический фоновый спектр галогенидных материалов, легированных RE, позволяет рассчитывать на получение индуцированного излучения в спектральном диапазоне от 2,0 до 5,0 мкм на электронных переходах ряда редкоземельных ионов (например,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ), шунтированных безызлучательными переходами в материалах с более протяженным фоновым спектром (например, оксидных).

На сегодняшний день в фотонике в качестве активных, пассивных и нелинейных оптических сред применяется весьма ограниченное количество (несколько десятков) объемных монокристаллических материалов, которые, как правило, более или менее легко выращиваются из расплавов или растворов. В то же время этот класс материалов может быть расширен за счет соединений, которые в силу ряда обстоятельств (неустойчивость к атмосферной влаге, инконгруэнтный характер плавления, наличие полиморфных превращений и др.) невозможно получить в виде кристаллов, пригодных для практического применения, но обладающих перспективными с точки зрения применения в фотонике оптическими свойствами.

В ряду таких материалов можно выделить галогенидные стекла (фторидные, хлоридные, бромидные, иодидные), особенно стекла на основе тяжелых металлов, имеющие существенно больший ИК диапазон пропускания по сравнению с известными оксидными стеклами. По сравнению с оксидными и фторидными кристаллами и стеклами исследований по лазерным материалам из хлоридов, бромидов, иодидов очень мало, несмотря на их привлекательные оптические свойства, поэтому получение новых сведений о таких материалах представляется весьма актуальным. Работа была частично поддержана грантами РФФИ 12-03-00531 («Синтез и свойства новых ИК прозрачных материалов на основе галогенидов элементов I-IV групп, легированных РЗЭ»), 15-03-02507 («Синтез и свойства новых

люминесцентных материалов на основе галогенидов I-IV групп для повышения эффективности солнечных батарей»)»

**Целью диссертационной работы** являлся поиск, получение и исследование новых галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких лазерных материалов с коротким фононным спектром.

**Основные задачи исследования:**

1. Изучение возможности и разработка методик выращивания легированных ионами RE кристаллов  $PbCl_2$ ,  $K_2LaCl_5$ ,  $K_2BaCl_4$  и  $K_2SrCl_4$ .
2. Изучение возможности получения новых устойчивых к кристаллизации стекол, легированных ионами RE:
  - фторид-хлорид-бромидных стекол на основе системы  $HfF_4$ - $BaF_2$ ( $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$ )- $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$ ( $NaCl$ ,  $NaBr$ );
  - иодид-бромид-хлоридных стекол в системе  $Ag$ - $Cs$ - $X$  ( $X=I$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ).
3. Изучение возможности и разработка методик синтеза легированных эрбием расплавов иодидных и иодид-бромидных солей в системах  $AlI_3$ - $KI$  и  $AlI_3$ - $KBr$ .
4. Изучение оптических и спектроскопических свойств полученных новых материалов с точки зрения перспективности их использования в ИК лазерной технике.

**Научная новизна работы**

- Впервые получены кристаллы  $PbCl_2$ , легированные  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  в концентрации до 1 мол.%, и  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  в концентрации до 0,5-0,6 мол.%. Впервые получены кристаллы  $K_2LaCl_5$ , легированные  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  в концентрации до 5 мол.%. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах  $PbCl_2$  и  $K_2LaCl_5$ . Определены времена затухания люминесценции в области 5 мкм с уровнями  ${}^6H_{11/2}$   $Dy^{3+}$ ,  ${}^7F_5$   $Tb^{3+}$ ,  ${}^4I_{11/2}$   $Nd^{3+}$  в матрице хлорида свинца и уровня  ${}^4I_{11/2}$   $Nd^{3+}$  для кристаллов  $K_2LaCl_5$ .
- Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава  $56,5HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 2,5AlF_3 \cdot 17NaF \cdot 1InF_3$  и хлорбромсодержащих стекол состава  $61HfF_4 \cdot 11BaF_2 \cdot 11BaCl_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 10NaBr$ . Установлено, что при превышении температуры стеклования в первую очередь происходит выделение кристаллических фаз  $BaCl_2$ ,  $BaBrCl$  и  $BaBr_{1,333}Cl_{0,667}$ , после чего кристаллизуются фазы  $\beta$ - $BaHf_2F_{10}$ ,  $\beta$ - $BaHfF_6$ ,  $LaHf_2F_{11}$ . Определены температурно-временные условия получения стеклокерамических образцов с различной прозрачностью.
- Показано, что синтезированные в работе хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания по

сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами (система  $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$  (ZBLAN)) (до 8,5 мкм по сравнению с 7 мкм у стекол ZBLAN).

- Получены фторгафнатные хлор- и бромсодержащие стекла и стеклокерамика на их основе, активированные Er, Tm, обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне. Зарегистрирована люминесценция ионов  $Tm^{3+}$  на переходе  $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$  в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень  $^3H_4$ . Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.
- Впервые изучено стеклообразование в системе Ag-Cs-X (X=I, Br, Cl), легированной  $Er^{3+}$ . Синтезированы стекла и изучена их кристаллизация. Исследована люминесценция ионов  $Er^{3+}$  на переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в стекле  $52AgI \cdot 7AgCl \cdot 39CsBr \cdot 2PbCl_2$ .
- Впервые синтезированы легкоплавкие расплавы в системах  $AlI_3-KI-ErI_3$ ,  $AlI_3-KBr-ErI_3$  и исследованы их термические и спектрально-люминесцентные свойства.

#### **Практическая значимость работы**

- Разработаны методики глубокой очистки хлорида свинца от кислородсодержащих примесей; выращивания кристаллов хлорида свинца в хлорирующей атмосфере; синтеза и очистки трихлоридов RE; синтеза, очистки и выращивания кристаллов  $K_2LaCl_5$ . Показано, что для выращивания совершенных кристаллов наиболее эффективна комбинированная очистка расплава направленной кристаллизацией в сочетании с хлорированием расплава газообразными хлорагентами.
- Разработаны методики подготовки шихты и синтеза фторидных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие значительно снизить их загрязнение кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов и улучшить оптическое качество стекол. Данные методики защищены патентами на изобретение RU 2 526 955 C1 от 23.07.2013 и RU 2 598 271 C1 от 16.07.2015.
- Разработана методика получения легированных  $Er^{3+}$  стекол в системе Ag-Cs-X (X=I, Br, Cl).
- Разработана методика получения легкоплавких расплавов в системах  $AlI_3-KI-ErI_3$ ,  $AlI_3-KBr-ErI_3$ , свободных от примесей иода и оксоиодидов.
- Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов  $PbCl_2$  и  $K_2LaCl_5$ , фторгафнатных хлор- и хлорбромсодержащих

стекол, иодид-бромид-хлоридных стекол, позволяющие получить материалы оптического качества.

**Достоверность** результатов проведенных исследований обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов (ДТА, РФА, микрорентгеноспектрального анализа, оптической спектроскопии) взаимодополняющих и подтверждающих полученные сведения.

**Личный вклад автора** состоит в совместной с научным руководителем постановке цели и задач исследования, в планировании и проведении экспериментов, в обработке, обсуждении и обобщении полученных результатов. Основная экспериментальная часть работы по синтезу выполнена лично автором на оригинальных установках. Часть работы по фторированию шихты  $\text{XeF}_2$  для получения фторидных стекол выполнена совместно с зав. лаб. д.х.н. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН). Результаты, полученные спектроскопическими методами, и их обсуждение проведены совместно с к.ф.-м.н. Галаганом Б.И., к.ф.-м.н. Поповым А.В., к.ф.-м.н. Батыговым С.Х. (ИОФ РАН). Результаты диссертации отражают личный вклад автора в опубликованные работы.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XIII, XIV, XVII Международных Конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-1999», «МКХТ-2000», «МКХТ-2003», Москва; Межрегиональной научной школе для студентов и аспирантов, Саранск, 2002 г.; 5th International Conference «Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer», Obninsk, 2003 (ICSC-2003); 5-й Всероссийской молодежной научной школе, Саранск, 2006 г.; International Conference «Functional Materials» ICFM-2007 и ICFM-2013, Ukraine, Crimea; XVIII, XIX и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г., Волгоград, 2011 г., Екатеринбург, 2016 г.; XIII, XIV, XV, XVI Конференциях и VI, VIII, IX школах молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», Нижний Новгород, 2007 г., 2011 г., 2015 г., 2018 г.; IX, X Международных Курнаковских совещаниях по физико-химическому анализу, Пермь, 2010 г., Самара, 2013 г.; 10-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы, Саранск, 2011 г.; VII, VIII, IX Международных научных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 2012 г., «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», Иваново, 2014 г., «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», Иваново, 2016 г.;

XX<sup>th</sup> International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, Nizhny Novgorod, Russia, 2016 г.; Международной конференции «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 2017 г. (GlasSP2017); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и 12-м Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 2018 г.

### **Публикации по теме диссертации**

Материалы диссертации представлены в 15 опубликованных научных статьях, в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, а также в книге «Высокоочищенные вещества» / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова – М.: ООО «Издательство «Научный мир», 2018. – 996 с.: ил. Гл. 33. Результаты диссертации защищены двумя патентами Российской Федерации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы и одного приложения. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включающие 45 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 135 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дано обоснование выбранной темы диссертационной работы, сформулированы основные цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, показано соответствие паспорту специальности научных работников 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

В **первой главе** проведен обзор литературных данных об имеющихся на настоящий момент сведениях о синтезе и свойствах кристаллов  $PbCl_2$  и двойных хлоридов в системе  $MCl(MCl_2)-RECl_3$ ; о составе, стеклообразовании, физико-химических, оптических, спектроскопических свойствах и областях применения стекол на основе фторидов металлов I-IV групп, и в особенности стекол типа ZBLAN (система  $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ ); нефторидных галогенидных стеклах в системах  $MX-MX_2$  ( $M=Li, Na, K, Cs, Ag, Zn, Pb, Cd; X=Cl, Br, I$ ); жидких лазерных матрицах на основе неорганических жидкостей. Все эти материалы объединяет общее свойство – широкая ИК область пропускания, поэтому при использовании их в качестве ИК

лазерной матрицы с редкоземельными активаторами можно рассчитывать на низкий уровень внутрицентрального тушения люминесценции с уровней RE ионов.

Во **второй главе** представлены методы исследований, характеристики исходных веществ и оборудование, использованные в диссертационной работе.

**Третья глава** посвящена методикам очистки и выращивания хлоридных кристаллов  $PbCl_2$  и  $K_2LaCl_5$ , активированных RE ионами, а также изучению некоторых спектрально-люминесцентных свойств с целью оценить их перспективность в качестве лазерных сред среднего ИК диапазона.

**Методика очистки исходного хлорида свинца.** Для удаления кислородсодержащих примесей проводилась комбинированная очистка расплава  $PbCl_2$  хлорированием газообразным  $CCl_4$  (рис. 1) в сочетании с направленной кристаллизацией. Очищенный таким образом  $PbCl_2$  использовался для роста кристаллов, легированных RE.

**Методика получения  $RECl_3$**  свободного от кислорода, включала следующие операции:

- Растворение  $RE_2O_3$  (RE= La, Ce, Nd, Pr, Dy, Er, Tb, Ho) в HCl и упаривание раствора при 100-120 °C до  $RECl_3 \cdot 6H_2O$
- Смешивание гексагидрата с 3-х кратным избытком  $NH_4Cl$  и перевод в бескислородный комплекс при 240-260 °C в течение 4 часов:



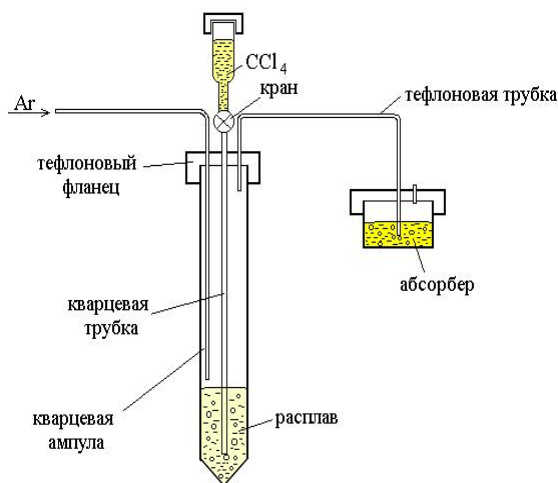
- Удаление избыточного  $NH_4Cl$  и разложение комплекса при 420-450 °C:



- Компактирование плавлением при 550-850 °C в зависимости от RE;
- Удаление остаточного кислорода барботажем паров  $CCl_4$  через расплав при температуре на 70-80 °C выше температуры плавления хлорида RE в течение 1,5 часов с расходом 4-5 мл  $CCl_4$ /1г  $RECl_3$  в установке, показанной на рис. 1

### **Выращивание кристаллов хлорида свинца, легированных ионами RE**

Кристаллы  $PbCl_2$ , легированные ионами RE в концентрации 0,1 - 1,5 мол.%, выращивали в кварцевых ампулах методом Бриджмена со скоростью от 1,5 до 7 мм/ч. Для удаления остаточных примесей оксихлоридов RE расплав обрабатывали различными хлорагентами ( $SiCl_4$ ,  $CCl_4$ , сухой HCl) путем барботажа непосредственно



**Рис. 1. Схема установки для хлорирования расплава  $PbCl_2$**



в ростовой ампуле перед ростом. Получены кристаллы  $\text{PbCl}_2$ , легированные  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  в концентрации до 1 мол.%, и  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  в концентрации до 0,5-0,6 мол.% диаметром 5-16 мм и длиной 40-50 мм.

Изучены спектры люминесценции на отдельных оптических переходах в RE ионах в кристаллах  $\text{PbCl}_2$ . В области 4 – 5,5 мкм зарегистрирована люминесценция для  $\text{Dy}^{3+}$  (переход  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ), для  $\text{Tb}^{3+}$  (переход  ${}^7\text{F}_5 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ), для  $\text{Nd}^{3+}$  (переход  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) (рис. 2). Времена затухания люминесценции с уровней  ${}^6\text{H}_{11/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ),  ${}^7\text{F}_5$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ),  ${}^4\text{I}_{11/2}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ) составили 4,0, 4,7 и 7 мс соответственно.

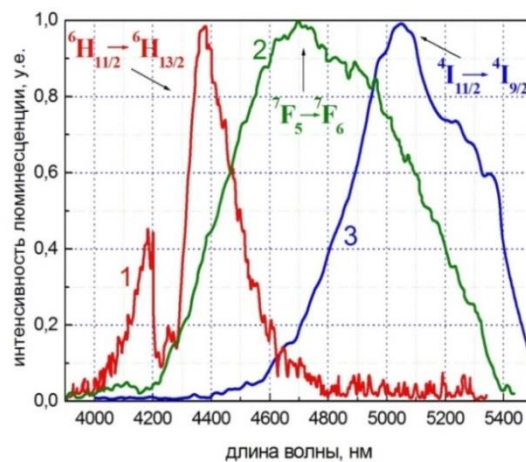


Рис. 2. Спектры люминесценции  $\text{Dy}^{3+}$  (1),  $\text{Tb}^{3+}$  (2),  $\text{Nd}^{3+}$  (3) в кристалле  $\text{PbCl}_2$  в области 4-5,5 мкм ( $\lambda_{\text{возб}}=1,32$  мкм; 2,94 мкм)

**Синтез и рост кристаллов в двойных системах  $\text{KCl-LaCl}_3$ ,  $\text{KCl-Ba(Sr)Cl}_2$ , легированных  $\text{RE}^{3+}$ , и оценка их изоморфной емкости**

Схема синтеза  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ , показана на рис. 3. Схема синтеза  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{SrCl}_4$  аналогична схеме синтеза  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ .

Разработана специальная методика выращивания кристаллов двойных солей. После барботаж  $\text{CCl}_4$  через расплав, без разгерметизации ампулы расплав вдавливался в кварцевую трубку, через которую подается  $\text{CCl}_4$ , путем увеличения давления аргона в ампуле. После перемещения ампулы в низкотемпературную зону печи, расплав в ампуле и нижней части трубки кристаллизовался. В свободный объем вводилось несколько капель  $\text{CCl}_4$ , и торцы трубки герметизировались фторопластовыми заглушками. Затем таким же образом подготавливалась следующая трубка. Кристаллы выращивали из столбика расплава над закристаллизовавшейся нижней частью в трубке.

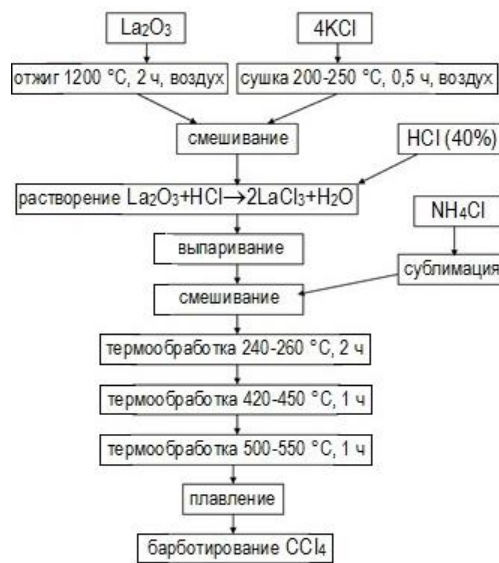


Рис. 3. Схема синтеза  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$

Прозрачные кристаллы  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ , легированные  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  в концентрации 0,5-5,0 ат.%, диаметром 5 и длиной до 50 мм получены при скоростях вытягивания 2-5 мм/ч. Прозрачные нелегированные кристаллы  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SrCl}_4$

получены при скорости выращивания 1,5-2 мм/ч. При выращивании этих кристаллов, легированных  $RE^{3+}$  в концентрации 0,5-1,0 мол.%, имело место практически полное оттеснение  $RE^{3+}$  в расплав, что показывает, что коэффициент распределения  $RE^{3+}$  значительно меньше 1.

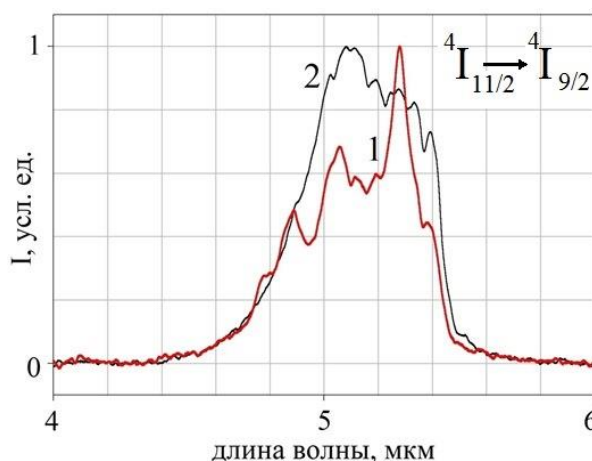
Оценка изоморфной емкости кристаллов твердых растворов  $K_2La_{1-x}RE_xCl_5$  ( $RE = Ce^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$ ,  $x=0,03-0,15$ ), показала, что по мере увеличения атомного номера лантаноида область изоморфного замещения лантана RE активаторами сужается. Имеется корреляция между типом фазовой диаграммы  $KCl-RECl_3$  и шириной области изоморфного замещения.

Изучены спектры люминесценции кристаллов  $K_2LaCl_5:Nd$ , в сравнении с кристаллами  $PbCl_2:Nd$  в области 5 мкм на переходе  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (рис. 4). Времена затухания с уровня  ${}^4I_{11/2}$  неодима составили 2,0; 1,5 и 6,6 мс для кристаллов  $K_2LaCl_5:Nd$  (1 мол.%  $NdCl_3$ ),  $K_2LaCl_5:Nd$  (5 мол.%  $NdCl_3$ ) и  $PbCl_2:Nd$  (0,2 мол.%  $NdCl_3$ ) соответственно.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований фторгафнатных стекол в системе  $HfF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$  (HBLAN), модифицированных по составу более тяжелыми катионами и анионами.

Синтезировали фторгафнатные стекла состава  $(63-53)HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot (1-3)AlF_3 \cdot (0-20)NaF$ , в которых  $AlF_3$  замещался на  $InF_3$ , хлор и бром вводились путем полного или частичного замещения  $BaF_2$  и  $NaF$  хлоридами и бромиды этих элементов. Мольные соотношения Cl/F и Br/F варьировались в пределах (1/5)-(1/20).

Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее 1/8 и во фторидбромидной системе – при Br/F менее 1/15. Введение тяжелых анионов приводит к заметному снижению температур стеклования ( $T_g$ ), кристаллизации ( $T_x$ ) и плавления ( $T_m$ ) по сравнению с фторидным стеклом. Характерной чертой хлор- и бромсодержащих стекол является появление на кривых ДТА относительно слабого экзотермического пика при температуре  $T_{x1}$  существенно меньшей температуры кристаллизации фторидных стекол.



**Рис. 4. Спектры люминесценции ( $\lambda_{возб}=802$  нм)**  
**1 –  $K_2LaCl_5:Nd$  (1 мол.%  $NdCl_3$ ),**  
**2 –  $PbCl_2:Nd$  (0,2 мол.%  $NdCl_3$ )**

Синтезированы устойчивые к кристаллизации стекла, активированные RE ионами ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ), имеющими оптические переходы в среднем ИК диапазоне, в 5-, 4- и 3-компонентных фторид-хлоридных системах.

Фторидхлоридные стекла имеют большую (8-9 мол.%) по сравнению с аналогичными по соотношению катионов фторидными стеклами (5 мол.%) изоморфную емкость RE активаторов. Хлор- и бромсодержащие стекла на основе  $\text{HfF}_4$  имеют более широкий ИК диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. ИК край пропускания фторцирконатных стекол типа ZBLAN ( $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ ) лежит в области 7 мкм, а в стеклах (HBLAN) с частичным замещением фтора на хлор (соотношение  $\text{Cl/F}=1/7$ ) в области 8,5 мкм.

Термообработку стекол проводили в течение 10 минут – 10 часов в инертной среде в области температур  $T_g\text{-}T_x$ . Определялся фазовый состав стеклокристаллических образцов. Во фторгафнатной стеклокерамике идентифицированы кристаллические фазы –  $\beta\text{-BaHf}_2\text{F}_{10}$ ,  $\beta\text{-BaHfF}_6$ ,  $\text{LaHf}_2\text{F}_{11}$ . Во фторидхлоридных образцах первичной фазой выделения является гексагональная модификация  $\text{BaCl}_2$ , в хлорбромзамещенных – кристаллы  $\text{BaBrCl}$  и  $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$ .

Определены температурно-временные условия образования прозрачных стеклокерамических образцов, содержащих хлоридную фазу с размером частиц 20-40 нм. Получена активированная ионами  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  прозрачная фторидхлоридная и фторидхлоридбромидная стеклокерамика.

***Методики снижения концентрации кислородсодержащих примесей и потерь хлора и брома из расплава во время синтеза.***

1. Для удаления из исходного хлорида бария ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) кристаллизационной воды применялись два вида предварительной очистки:

- сушка на воздухе с дегидратацией хлорида бария первоначально до моногидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температуре 70 °С, и затем при температуре 110 °С (стекла типа I);

- сушка с последующим хлорированием расплава барботажем  $\text{CCl}_4$  через расплав  $\text{BaCl}_2$  при температуре 1050-1100 °С в среде аргона (стекла типа II).

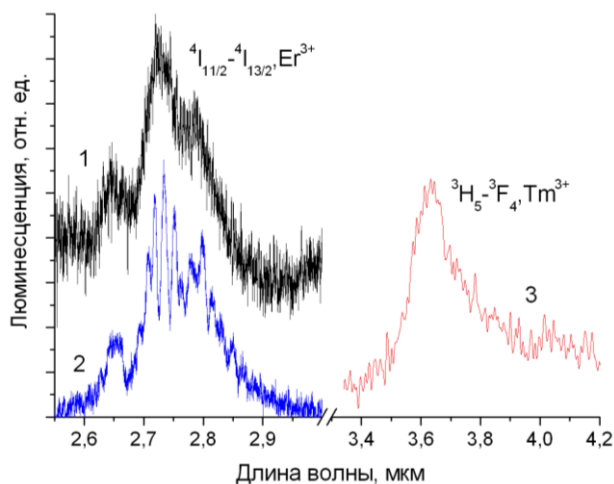
Рентгеноспектральный анализ показал, что в стеклах типа I стеклофаза и включения содержат кислород. В стеклах типа II концентрация кислорода в стеклофазе находится за пределами чувствительности анализа.

2. Для хлор- и бромсодержащих стекол разработан способ получения, обеспечивающий малую концентрацию кислородсодержащих примесей, с одновременным предотвращением испарения тяжелых галогенов в процессе синтеза. Суть предлагаемого способа заключается в герметизации объема тигля во время синтеза и устранении контакта расплава как во время синтеза, так и во время литья с

окружающей газовой атмосферой. Эффективность предлагаемой методики проверялась путем определения коэффициентов поглощения  $\text{OH}^-$  группы (2,9 мкм) на спектрах пропускания стекол и оценки массовых потерь в предположении, что они определяются испарением  $\text{HfCl}_4$ . Результаты анализа указывают на значительное снижение концентрации  $\text{OH}^-$  группы и несущественное изменение состава стекла от состава шихты при синтезе в соответствии с предлагаемой методикой. Данная методика защищена патентом на изобретение RU 2 526 955 С1.

3. Разработан способ получения фторидных стекол системы HBLAN ( $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ ) с малой концентрацией кислородсодержащих примесей и расширенным диапазоном оптического пропускания, заключающийся в использовании неорганического фторокислителя – дифторида ксенона для предварительной обработки шихты. Обработка шихты  $\text{XeF}_2$  уменьшает на порядок коэффициент поглощения как в полосе  $\text{OH}^-$  группы в области 2,9 мкм, так и в области 6 мкм (деформационные колебания воды). Помимо удаления кислородсодержащих примесей, обработка шихты  $\text{XeF}_2$  приводит к расширению области пропускания полученных стекол как в УФ, так и в ИК диапазоне – от 0,225 мкм до 8,3 мкм. Расширение области пропускания в УФ диапазоне составило – 0,093 мкм, а в ИК диапазоне – 0,65 мкм. Данная методика защищена патентом на изобретение RU 2 598 271 С1.

Спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  в области 2,6-2,9 мкм (Рис. 5, спектры 1 и 2) получены как для фторидного стекла, так и для фторидхлоридного стекла при возбуждении на уровень  $^4\text{I}_{9/2}$ . Для фторидхлоридного стекла удалось зарегистрировать спектр люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  на переходе  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$  в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень  $^3\text{H}_4$  (Рис. 5, спектр 3). Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.



**Рис. 5. Спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  (переход  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ) и  $\text{Tm}^{3+}$  (переход  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) в  $59\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$  (1) и  $59\text{HfF}_4 \cdot 15\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 2\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$  (2, 3)**

**Пятая глава** посвящена синтезу и исследованию легированных  $\text{Er}^{3+}$  стекол в системе  $\text{Ag-Cs-X}$  ( $\text{X}=\text{I, Br, Cl}$ ). Синтезировались стекла с соотношением  $\text{I:Br} = 62:40$  и  $\text{I:Br:Cl}$  в интервале (59:39:2) – (50:39:11) при концентрации  $\text{Er}^{3+}$  0,2-7,5 ат.%. Катионы

свинца в концентрации 2 ат.% вводились в виде галогенидов свинца для улучшения стеклообразования. Для предотвращения загрязнения кислородсодержащими примесями при синтезе легированных  $\text{Er}^{3+}$  стекол применялась схема, по которой  $\text{ErI}_3$  синтезировался в герметичной кварцевой трубке из металлического  $\text{Er}$  и элементарного йода с последующим его растворением в расплаве стекла без разгерметизации трубки.

Схема установки для синтеза стекол показана на рис. 6. На первом этапе в отрезке проводился синтез  $\text{ErI}_3$ , затем шихта галогенидов плавилась и заливалась в отрезок. Стекла получали быстрым охлаждением отрезка трубки струей холодной воды. Такая схема полностью исключала контакт  $\text{ErI}_3$  и стекла с воздухом.

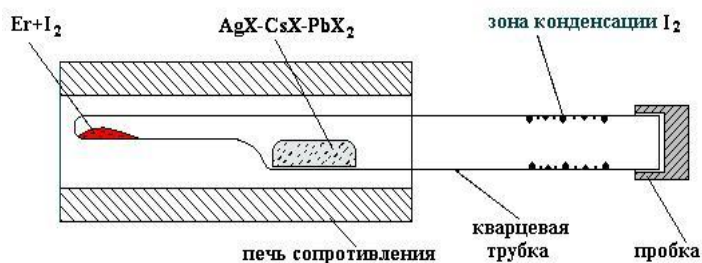


Рис. 6. Установка для синтеза галогенидных стекол, легированных  $\text{ErI}_3$

Стеклообразование и кристаллизацию изучали методами ДТА и РФА, а также микроскопическим наблюдением характера кристаллизации расплава при охлаждении. Стекла, в состав которых входят различные анионы, характеризуются лучшими стеклообразующими свойствами. Растворимость  $\text{ErI}_3$  в стеклах  $\text{Ag-Cs-Pb-X}$  ограничена 0,5 мол.%. При термообработке стеклом основными фазами выделения являются  $2\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ ,  $\text{AgI}\cdot\text{CsI}$  и  $\gamma\text{-AgI}$ , а также изоструктурные им фазы со смещенными максимумами пиков, что связано с частичным замещением ионов йода на бром.

Изучен спектр люминесценции образца  $52\text{AgI}\cdot 7\text{AgCl}\cdot 39\text{CsBr}\cdot 2\text{PbCl}_2 + 0,5$  мол.%  $\text{ErI}_3$  (рис. 7) в сравнении со спектром люминесценции лазерного  $\text{Yb-Er}$  фосфатного стекла (система  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Yb}_2\text{O}_3$ ) [Karlsson G., Laurell F., Tellefsen J., Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S. *Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping // Appl. Phys. B. 2002. V. 75. P. 41-46*]. В иодидном стекле полная ширина полосы заметно уже и разрешаются две отдельные линии люминесценции, что указывает на слабое расщепление основного

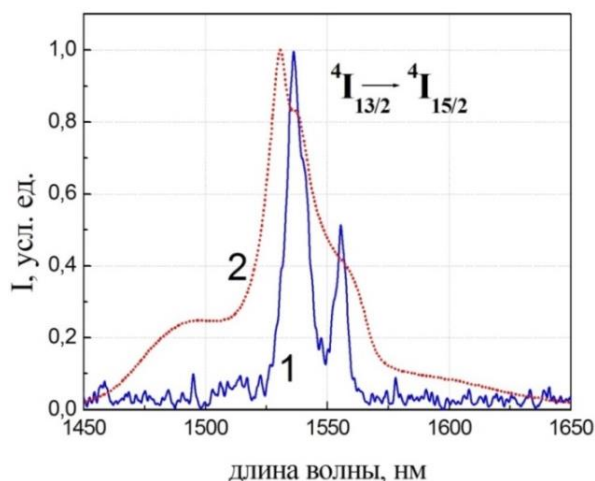


Рис. 7. Спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в иодидном ( $52\text{AgI}\cdot 7\text{AgCl}\cdot 39\text{CsBr}\cdot 2\text{PbCl}_2 + 0,5$  мол.%  $\text{ErI}_3$ ) (1) и фосфатном (2) стеклах ( $\lambda_{\text{возб}}=975$  нм) состояния  ${}^4\text{I}_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и меньшее

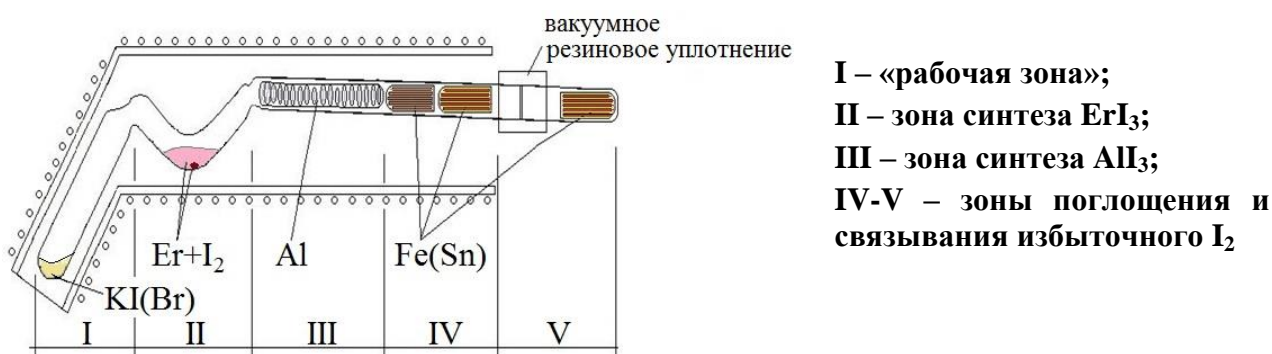


разупорядочение окружения активного иона. Времена затухания люминесценции на переходе  $Er^{3+} \ ^4I_{13/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$  в полученных стеклах составляли 10 мс.

**Шестая глава** посвящена синтезу и исследованию легированных  $Er^{3+}$  расплавов  $AlI_3-KI$ ,  $AlI_3-KBr$  с целью возможного использования их в качестве жидкой лазерной матрицы. Выбор системы обусловлен низкой температурой плавления  $AlI_3$  (200 °С) и эвтектики (около 100 °С), а также конгруэнтным характером плавления и испарения. Синтезировали расплавы  $AlI_3-KI$  и  $AlI_3-KBr$  эвтектического состава  $E_1$  (70 мол.%  $AlI_3$ , 30 мол.%  $KI(Br)$ ), легированные  $Er^{3+}$ .

Предложена и разработана технологическая схема, при которой все операции (синтез, очистка, сплавление) проводятся в одной ампуле без перегрузок и контакта с воздухом на всех этапах процесса (рис. 8).  $AlI_3$  и  $ErI_3$  получали прямым синтезом из элементов. Экспериментально определены температуры основных и побочных реакций, проходящих при синтезе. Процесс синтеза является многостадийным и включает в себя следующие операции:

- синтез  $ErI_3$  из металлического  $Er$  и  $I_2$  (с избытком  $I_2$ ) при 150-300 °С, 24 ч;
- отгонка избыточного  $I_2$  в зону синтеза  $AlI_3$  на металлический  $Al$ ;  $T_{I-II} \sim 200$  °С;
- синтез  $AlI_3$  из металлического  $Al$  и  $I_2$  (с избытком  $Al$ ) при 200-250 °С, 48 ч;
- сублимация  $ErI_3$  при 1020-1050 °С с конденсацией в зоне I;
- сублимация  $AlI_3$  при 300-400 °С с конденсацией в зоне I;
- сплавление  $ErI_3$ ,  $AlI_3$  и  $KI(Br)$ ;
- удаление остаточного  $I_2$  в зону поглощения IV-V и химическое его связывание активными металлами (Fe или Sn).



**Рис. 8. Схема установки для синтеза  $AlI_3-KI(Br)-ErI_3$**

В результате такой комплексной очистки получены прозрачные люминесцирующие расплавы.

Спектры пропускания прозрачного расплава  $70AlI_3 \cdot 30KBr \cdot 1ErI_3$ , измеренные при различных температурах, приведены на рис. 9 в сравнении со спектром пропускания фосфатного стекла, содержащего 2,8 ат.%  $Er^{3+}$ . Характерные для иона

$\text{Er}^{3+}$  полосы поглощения указывают на растворимость  $\text{ErI}_3$  в данном расплаве. Поскольку интенсивность полос поглощения  $\text{Er}^{3+}$  практически не зависит от температуры, можно предположить, что при минимальной температуре измерения ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) растворимость  $\text{ErI}_3$  не ниже 1 мол. %.

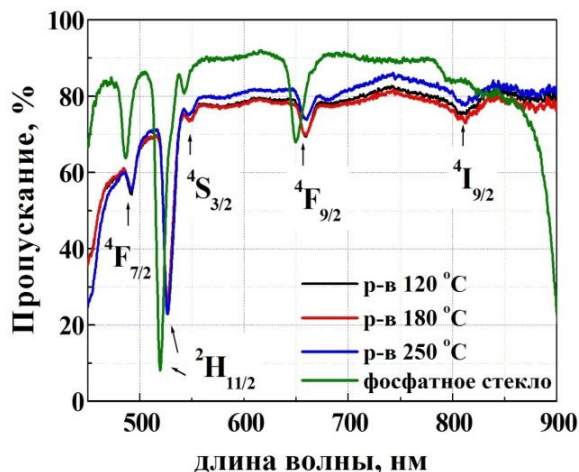


Рис. 9. Спектры пропускания расплава  $70\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$  и  $\text{Yb-Er}$  фосфатного стекла (система  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Yb}_2\text{O}_3$ )

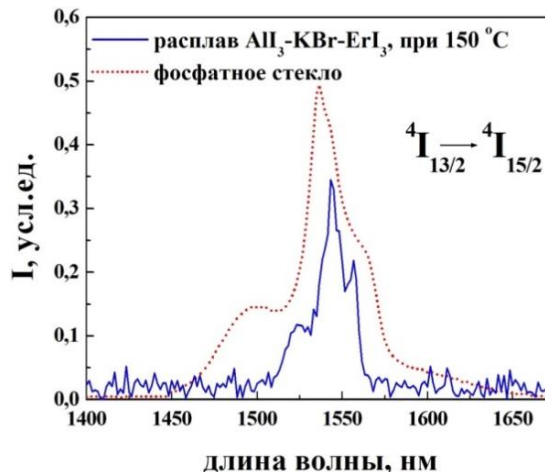


Рис. 10. Спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в расплаве  $70\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$  и фосфатном стекле ( $\lambda_{\text{возб}}=975\text{ нм}$ )

На рис. 10 приведены спектры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в расплаве  $\text{AlI}_3\text{-KBr}$  и в фосфатном стекле. Как и в иодидном стекле (рис. 7), в расплаве ширина полосы люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  меньше и разрешение лучше, чем в фосфатном стекле, что указывает на сравнительно слабое расщепление основного состояния  ${}^4\text{I}_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и меньшее разупорядочение окружения активного иона в расплаве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы.

1. Впервые предложены в качестве потенциальных матриц для лазеров среднего ИК диапазона:
  - монокристаллы  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ ;
  - фторгафнатные хлор- и бромзамещенные стекла на основе системы  $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2(\text{BaCl}_2, \text{BaBr}_2)\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}(\text{NaCl}, \text{NaBr})$ ;
  - иодидные стекла в системе  $\text{AgI-CsI}(\text{CsBr}), \text{AgI}(\text{AgCl})\text{-CsBr}$ ;
  - иодидные расплавы в системе  $\text{AlI}_3\text{-KI}(\text{KBr})$ .
2. Разработаны методики очистки  $\text{PbCl}_2, \text{BaCl}_2, \text{RECl}_3$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}$ ) от примесей кислородсодержащих соединений до технологической чистоты, позволяющей выращивать монокристаллы и получать стекла с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками.

3. Разработаны методики выращивания с использованием хлорирующей атмосферы и получены монокристаллы  $\text{PbCl}_2\text{-RE}$  и  $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-RE}$ , обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне.
4. Разработаны методики подготовки шихты и синтеза фторгафнатных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие значительно снизить их загрязнение кислородсодержащими примесями, предотвратить неконтролируемое изменение состава стекол в процессе синтеза, повысить воспроизводимость результатов, улучшить оптическое качество стекол. Синтезированные стекла, легированные Er, Tm и стеклокерамика на их основе обладают люминесценцией в среднем ИК диапазоне.
5. Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава  $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$  и хлорбромсодержащих стекол состава  $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$ . Установлено, что при превышении температуры стеклования в первую очередь происходит выделение кристаллических фаз  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBrCl}$  и  $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$ , после чего кристаллизуются фазы  $\beta\text{-BaHf}_2\text{F}_{10}$ ,  $\beta\text{-BaHfF}_6$ ,  $\text{LaHf}_2\text{F}_{11}$ .
6. Разработана методика получения и впервые синтезированы легированные  $\text{Er}^{3+}$  стекла в системе  $\text{Ag-Cs-X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), обладающие люминесценцией в ИК диапазоне.
7. Разработана методика получения и впервые синтезированы легкоплавкие расплавы в системах  $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$ ,  $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$ , свободные от примесей иода и оксоидов, люминесцирующие в ИК диапазоне.
8. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ , фторгафнатных хлор- и хлорбромсодержащих стекол, иодид-бромид-хлоридных стекол, позволяющие получить материалы оптического качества.

#### **Список основных научных публикаций по теме диссертации:**

1. Basiev T.T., Danileiko Yu.K., Dmitruk L.N., Galagan B.I., **Moiseeva L.V.**, Osiko V.V., Sviridova E.E., Vinogradova N.N. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of  $\text{PbCl}_2\text{:RE}$  // *Optical Materials*. 2004. V. 25. P. 295-299. (*Web of Science, Scopus*)
2. Виноградова Н.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Осико В.В., Свиридова Е.Е., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Выращивание монокристаллов  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SrCl}_4$ , легированных РЗЭ // *Неорганические материалы*. 2005. Т.41. № 6. С. 748-752. (*Web of Science, Scopus*)
3. Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Осико В.В., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и исследование стекол системы  $\text{Ag-Cs-X}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ),



- легированных  $\text{Er}^{3+}$  // Физика и химия стекла. 2007. Т.33. № 2. С. 190-195. (*Web of Science, Scopus*)
4. Дмитрук Л.Н., Батыгов С.Х., **Моисеева Л.В.**, Петрова О.Б., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и свойства стекол на основе галогенидов тяжелых металлов // Неорганические материалы. 2007. Т.43 № 7. С. 887-890. (*Web of Science, Scopus*)
  5. Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Осико В.В. Люминесценция  $\text{Er}^{3+}$  в солевых расплавах на основе иодидов // Доклады Академии Наук. Серия физика. 2008. Т. 419. № 4. С. 475-477. (*Web of Science, Scopus*)
  6. Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Фёдоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных  $\text{Er}^{3+}$  // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 638-640. (*Web of Science, Scopus*)
  7. Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., **Moiseeva L.V.**, and Fedorov V.A. Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 13. P. 1477–1493. (*Web of Science, Scopus*)
  8. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Попов А.В., Бреховских М.Н., Федоров В.А. Синтез и спектроскопические свойства фторидных и фторид-хлоридных стекол, активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 247-253. (*Web of Science, Scopus*)
  9. Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Федоров В.А. Стеклообразование и кристаллизация хлор- и бромсодержащих стекол на основе фторида гафния // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 1023-1026. (*Web of Science, Scopus*)
  10. Brekhovskikh M.N., **Moiseeva L.V.**, Batygov S.Kh., Zhidkova I.A., Fedorov V.A. Glasses on the Basis of Heavy Metal Fluorides // Inorganic Materials. 2015. V. 51. No. 13. P. 1348–1361. (*Web of Science, Scopus*)
  11. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., **Моисеева Л.В.**, Егорышева А.В., Федоров В.А. Кристаллизация фторид-хлоридных стекол на основе фторида гафния // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 66-71. (*Web of Science, Scopus*)
  12. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., **Моисеева Л.В.**, Демина Л.И., Жидкова И.А., Солодовников С.П., Федоров В.А. Оптические свойства активированных европием стекол на основе фторида гафния // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 10. С. 1102–1105. (*Web of Science, Scopus*)
  13. Batygov S., Brekhovskikh M., **Moiseeva L.**, Zhidkova I., Yurtaeva S. Optical properties and X-ray luminescence of fluorohafnate glass doping with  $\text{EuF}_2$  // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 57-60. (*Web of Science, Scopus*)
  14. Бреховских М.Н., **Моисеева Л.В.**, Шукшин В.Е., Жидкова И.А., Егорышева А.В., Федоров В.А. Кристаллизация стекол в системах  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$  и  $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ , модифицированных ионами хлора и брома // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 194–201. (*Web of Science, Scopus*)
  15. М.Н. Бреховских, **Моисеева Л.В.**, Дмитрук Л.Н., Федоров В.А. Стекла на основе фторидов металлов I–IV групп: синтез, свойства, применение // Высокочистые вещества / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова – М.: ООО «Издательство «Научный мир», 2018. – 996 с.: ил. Гл. 33. С. 852-880.

16. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., **Моисеева Л.В.**, Жидкова И.А., Федоров В.А. Модифицированные фторцирконатные стекла, легированные ионами европия // Химическая технология. 2018 . Т. 19. № 14. С. 678-680.

#### Патенты:

17. Пат. 2526955 Российская Федерация, С1. Способ получения фторидных стекол с широким ИК диапазоном пропускания / Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Федоров В.А.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. - №2013134211/03; заявл. 23.07.2013; опубл. 27.08.2014, Бюл. №24. – 10 с.: ил. (RU 2 526 955 С1)
18. Пат. 2598271 Российская Федерация, С1. Способ получения фторидных стекол с расширенным диапазоном оптического пропускания / Бреховских М.Н., **Моисеева Л.В.**, Батыгов С.Х., Демина Л.И., Жидкова И.А., Юртаева С.В.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. - №2015128909/03; заявл. 16.07.2015; опубл. 20.09.2016, Бюл. №26. – 9 с.: ил. (RU 2 598 271 С1)

#### Избранные публикации трудов конференций:

19. Басиев Т.Т., Виноградова Н.Н., Галаган Б.И., Данилейко Ю.К., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Осико В.В., Свиридова Е.Е. Выращивание и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $PbCl_2:Nd^{3+}$  и  $K_2LaCl_5:Nd^{3+}$  // Сборник материалов конференции «Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer». Obninsk, 2003.
20. Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., **Moiseeva L.V.**, Petrova O.B., Fedorov V.A. Modified fluoride glasses // Abstracts International Conference «Functional Materials» ICFM – 2007. Ukraine, Crimea, Partenit 2007. P. 184.
21. Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Федоров В.А. Синтез и люминесценция фторид-хлоридных стекол, активированных  $Er^{3+}$  // Сб. тр. IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь, 2010. С. 146.
22. Попов А.В., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Петрова О.Б., Воронько Ю.К. Синтез и спектроскопия стекол во фторхлоридных системах на основе  $HfF_4$ , активированных РЗЭ // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 10-й Всерос. конф. с элементами молодеж. научн. шк. Саранск, 4-7 октября, 2011. С. 74.
23. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., **Моисеева Л.В.**, Федоров В.А. Кристаллизация фторид-хлоридных стекол // Сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара, 2013. Т. 2. С. 188-192.
24. Brekhovskikh M., **Moiseeva L.** Modified fluoride ZBLAN glasses // Proceedings of the XX<sup>th</sup> International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses. Nizhny Novgorod, Russia, August 21-26, 2016. P. 32-33.
25. Бреховских М.Н., **Моисеева Л.В.**, Жидкова И.А. Модифицированные фторидные стекла // «Стекло: наука и практика» GlasSP2017: Сборник тезисов международной

конференции. - СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2017. 230 с. 6-8 июня 2017. С. 118-120.

26. **Моисеева Л.В.**, Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Жидкова И.А. Синтез модифицированных фторцирконатных стекол и стеклокерамики, активированных европием // Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 312 стр. стр. 175-177.
27. **Моисеева Л.В.**, Бреховских М.Н., Ботезату А., Шукшин В.Е., Жидкова И.А. Кристаллизация модифицированных фторцирконатных стекол, легированных РЗЭ // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием. 21–27 мая 2018 года/ под редакцией В.В. Гусарова – СПб., 2018: типография «НОВБИТХИМ» 373 с. С. 274.
28. Бреховских М.Н., **Моисеева Л.В.**, Шукшин В.Е., Жидкова И.А., Ботезату А. Синтез и изучение стеклообразования и кристаллизации модифицированных фторцирконатных стекол // Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции и IX Школы молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девярых. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение, Нижний Новгород, 28 - 31 мая 2018 г., С. 170.