

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 Моисеевой Людмилы Викторовны
«Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред
лазеров среднего ИК диапазона», 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 Моисеевой Л.В. посвящена актуальным вопросам поиска, получения и исследования новых галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких лазерных материалов с коротким фононным спектром. Использование галогенидных материалов, легированных RE, позволяет рассчитывать на получение стимулированного излучения в среднем ИК диапазоне на электронных переходах некоторых редкоземельных ионов, потушенных в материалах с более высокочастотным фононным спектром (например, оксидных). Использование подобных кристаллов и стекол в ИК лазерной технике сдерживается из-за сложности получения этих веществ, связанной с гигроскопичностью и гидратацией на воздухе большинства галогенидных соединений, в ряде случаев малой изоморфной емкостью RE активаторов. 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**. В настоящей работе впервые предложены в качестве потенциальных матриц для лазеров среднего ИК диапазона: монокристаллы $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 ; фторгафнатные хлор- и бромзамещенные стекла на основе системы $HfF_4-BaF_2(BaCl_2, BaBr_2)-LaF_3-AlF_3-NaF(NaCl, NaBr)$; иодидные стекла

в системе AgI-CsI(CsBr), AgI(AgCl)-CsBr; иодидные расплавы в системе AlI_3 -KI(KBr). На основании большого объема экспериментальных данных по синтезу изученных материалов разработаны методики очистки $PbCl_2$, $BaCl_2$, $RECl_3$ ($RE = Pr, Nd, Tb, Dy, Er, Ho$) от примесей кислородсодержащих соединений до технологической чистоты, позволяющей выращивать монокристаллы и получать стекла с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками; получены монокристаллы $PbCl_2$ -RE и K_2LaCl_5 -RE, фторгафнатные хлор- и бромсодержащие стекла, легированные RE, обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне, впервые синтезированы легированные Er^{3+} стекла в системе Ag-Cs-X ($X=I, Br, Cl$) и легкоплавкие расплавы в системах AlI_3 -KI- ErI_3 , AlI_3 -KBr- ErI_3 , свободные от примесей иода и оксоиодидов, люминесцирующие в ИК диапазоне.

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.

Результаты диссертационного исследования были представлены на научных международных и отечественных конференциях по современным проблемам фотоники и функциональных материалов, а также были опубликованы в рейтинговых иностранных и российских журналах *Optical Materials*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, *Неорганические материалы*, *Физика и химия стекла*, которые входят в системы цитирования *Web of Science* и *Scopus*.

Практическая значимость выполненной Моисеевой Людмилой Викторовной диссертационной работы состоит в разработке 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 хлори-

рованием 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 и RU 2 598 271 C1. Разработана методика получения легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Разработана методика получения легкоплавких расплавов в системах $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$, $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$, свободных от примесей иода и оксоиодидов. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов PbCl_2 и K_2LaCl_5 , фторгафнатных хлор- и хлор-бромсодержащих стекол, иодид-бромид-хлоридных стекол, позволяющие получить материалы оптического качества.

Диссертация Моисеевой Людмилы Викторовны 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 включает 135 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, отражена научная новизна и практическая значимость работы, определены цели и задачи диссертации. Также во введении представлены сведения о личном вкладе автора, апробации работы, количестве публикаций по теме диссертации 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 проведен обзор литературных данных об имеющихся на настоящий момент сведениях о синтезе и свойствах кристаллов PbCl_2 и двойных хлоридов в системе $\text{MCl}(\text{MCl}_2)\text{-RECl}_3$; 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 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$); нефторидных галогенидных стеклах в системах MX-MX_2 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cd}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$);

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. На основании анализа приведенных литературных данных автор выбирает объекты для своего исследования.

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

Третья глава посвящена хлоридным кристаллам $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 , активированным RE ионами, рассмотрены методики очистки и выращивания этих кристаллов, а также изучены их спектрально-люминесцентные свойства для оценки их перспективности в качестве лазерных сред среднего ИК диапазона.

В ходе работы было создано лабораторное оборудование: установка для очистки и выращивания кристаллов хлоридов методами направленной кристаллизации; установка синтеза хлоридов RE. 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 . Проведена оценка твердофазной растворимости RE активаторов в матрицах $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 : в кристаллах $PbCl_2$ твердофазная растворимость составляет примерно 1 мол.% для «легких» лантаноидов (Ce, Nd, Pr) и 0,5-0,8 % для «тяжелых» лантаноидов (Dy^{3+} , Er^{3+}); кристаллы K_2LaCl_5 имеют большую (до 5 мол.%) изоморфную емкость. Недостатком кристаллов K_2LaCl_5 является сильная гигроскопичность, и механическая обработка и работа оптических элементов возможна только без доступа влажного воздуха.

На кристаллах $PbCl_2$, легированных Dy^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} получена люминесценция в области 4,4, 4,7 и 5,1 мкм соответственно. Времена затухания люминесценции с уровней ${}^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), 7F_5 (Tb^{3+}), ${}^4I_{11/2}$ (Nd^{3+}) составили 4,0, 4,7 и 7 мс соответственно. Получены кристаллы K_2LaCl_5 , легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} в концентрации до 0,5-5 мол.% диаметром 5 и длиной до 50 мм. На кристаллах $K_2LaCl_5:Nd$ с концентрацией 1 и 5 мол.% $NdCl_3$ получена

люминесценция в области 5,1 мкм с временами затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{11/2}$ 2 и 1,5 мс соответственно.

Четвертая глава содержит результаты исследований фторгафнатных стекол в системе $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (HBLAN), модифицированных по составу более тяжелыми катионами и анионами. Проведено исследование стеклообразования и кристаллизации фторидхлоридных и фторидхлоридбромидных стекол с различными мольными соотношениями Cl/F и Br/F в этой системе. Получены устойчивые к кристаллизации стекла, активированные RE ионами (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}), имеющими оптические переходы в среднем ИК диапазоне, в 5-, 4- и 3-компонентных фторидхлоридных системах.

Разработаны методики снижения концентрации кислородсодержащих примесей и потерь хлора и брома из расплава во время синтеза.

Изучены оптические и спектрально-люминесцентные свойства синтезированных стекол. Для фторидхлоридного стекла зарегистрирован спектр люминесценции ионов 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 ${}^3\text{H}_4$. Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась, что подтверждает ожидаемое снижение потерь на безизлучательную релаксацию в среднем ИК диапазоне при модификации состава более «тяжелыми» катионами и анионами.

Пятая глава посвящена синтезу и исследованию легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). В ходе работы разработана методика синтеза легированных Er^{3+} стекол для предотвращения загрязнения их кислородсодержащими примесями. Изучены стеклообразование и кристаллизация стекол. Показано, что стекла, в состав которых входят различные анионы, характеризуются лучшими стеклообразующими свойствами. Проведена оценка растворимости ErI_3 в стеклах системы Ag-Cs-Pb-X , показавшая, что она ограничена 0,5 мол.%. Определены основные фазы выделения, образующиеся при термообработке стекол: $2\text{AgI}\cdot\text{CsI}$, $\text{AgI}\cdot\text{CsI}$ и $\gamma\text{-AgI}$, а также изоструктурные им фазы со смещенными максимумами пиков, что связано с частичным замещением ионов иода на бром.

Получены некоторые спектрально-люминесцентные характеристики

активированных Er^{3+} синтезированных галогенидных стекол, показывающие возможность их применения в качестве лазерного материала.

В **шестой главе** представлены результаты по синтезу и исследованию легированных Er^{3+} расплавов $\text{AlI}_3\text{-KI}$, $\text{AlI}_3\text{-KBr}$ как жидкой лазерной матрицы.

В ходе работ проведены исследования по синтезу компонентов системы, установлено, что параллельно с реакциями образования иодидов протекают побочные реакции образования моноиодидов, полииодидов и малолетучих и нерастворимых в расплаве оксоиодидов компонентов системы, которые в зависимости от температурного режима могут разлагаться или снова образовываться, создавая негативные примеси. Экспериментально определены температуры основных и побочных реакций, проходящих при синтезе. В связи с этим предложена и разработана методика синтеза, при которой все операции (синтез, очистка, сплавление) проводятся в одной ампуле без перегрузок и контакта с воздухом на всех этапах многостадийного процесса. В результате получены прозрачные люминесцирующие расплавы.

Изучено оптическое пропускание расплава $70\text{AlI}_3 \cdot 30\text{KBr} \cdot 1\text{ErI}_3$ при разных температурах и люминесценция Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты работы отличаются **новизной**:

- 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 ${}^6\text{H}_{11/2}$ Dy^{3+} , ${}^7\text{F}_5$ Tb^{3+} , ${}^4\text{I}_{11/2}$ Nd^{3+} в матрице хлорида свинца и уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ Nd^{3+} для кристаллов K_2LaCl_5 .

- Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 11\text{InF}_3$ 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 BaCl_2 , BaBrCl и $\text{BaBr}_{1,333}\text{Cl}_{0,667}$, после чего кристаллизуются фазы $\beta\text{-BaHf}_2\text{F}_{10}$, $\beta\text{-BaHfF}_6$, $\text{LaHf}_2\text{F}_{11}$. 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 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (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 ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ в спектральной области 3,5-4,0 мкм при возбуждении в уровень ${}^3\text{H}_4$. Люминесценция на этом переходе для аналогичного фторидного стекла не наблюдалась.

- Впервые изучено стеклообразование в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I, Br, Cl}$), легированной Er^{3+} . Синтезированы стекла и изучена их кристаллизация. Исследована люминесценция ионов Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в стекле $52\text{AgI} \cdot 7\text{AgCl} \cdot 39\text{CsBr} \cdot 2\text{PbCl}_2$.

- Впервые синтезированы легкоплавкие расплавы в системах $\text{AlI}_3\text{-KI-ErI}_3$, $\text{AlI}_3\text{-KBr-ErI}_3$ и исследованы их термические и спектрально-люминесцентные свойства.

Основные замечания и вопросы по работе:

1. Большая часть полученных материалов гигроскопична, это отмечено по ходу исследований и в результирующей таблице (Приложение 1). Однако, гигроскопичность не охарактеризована количественно, что затрудняет сравнение материалов между собой.

2. Спектры прозрачности в ИК-диапазоне, являющиеся крайне важной характеристикой материалов, измерены не для всех полученных материалов.

3. В пункте 3.1.2. описано получение хлоридов РЗЭ из оксидов. С чем связан такой сложный путь с разработкой целой методики, а не использование соответствующих реактивов хлоридов РЗЭ?

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе галогенидных оптических материалов, легированных редкоземельными активаторами.

Работа Моисеевой Людмилы Викторовны «Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК диапазона» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сформулированные итоги работы соответствуют полученным результатам. Результаты диссертационной 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, утверждённой Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (48 публикаций, из которых 14 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 изложена, её 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; и пункт 5 - Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники.

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 ;
- подготовки шихты и синтеза фторидных хлор- и бромсодержащих стекол, позволяющие в значительной степени снять проблемы загрязнения их 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 и RU 2 598 271;

- получения легкоплавких иодидных и иодид-бромидных расплавов в системах $AlI_3-KI-ErI_3$, $AlI_3-KBr-ErI_3$ свободных от примесей иода и оксоиодидов;

Области исследований, пункт 2 - Разработка и исследование конструктивных основ создания и методов совершенствования оборудования для производства материалов и приборов по п. 1; и 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.

Создано лабораторное оборудование:

- установка для очистки и выращивания кристаллов хлоридов методами направленной кристаллизации и зонной плавки;

- установка синтеза хлоридов RE;

Области исследований, пункт 6 - Исследование и моделирование функциональных и эксплуатационных характеристик оборудования, материалов и изделий по п. 1, включая вопросы качества, долговечности, надежности и стойкости к внешним воздействующим факторам, а также вопросы эффективного применения.

- исследованы функциональные характеристики новых кристаллических, стеклообразных и жидких галогенидных материалов, включая вопросы их эффективного применения в качестве матриц для ИК лазеров.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК диапазона» 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 вышеизложенным, автор работы Моисеева Людмила Викторовна 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

Химико-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 руки 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:

