



“УТВЕРЖДАЮ”

Директор
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
член-корреспондент РАН,
Никитов С.А.

«24» 07 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук на диссертационную работу
Моисеевой Людмилы Викторовны «Кристаллы, стекла и расплавы
галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК
диапазона», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология
и оборудование для производства полупроводников, материалов и
приборов электронной техники.

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 таких материалов позволяет рассчитывать на получение индуцированного излучения в спектральном диапазоне от 2 до 5 мкм на электронных переходах ряда редкоземельных ионов (например, Er^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+}), шунтированных безызлучательными переходами в материалах с более протяженным фоновым спектром (например, оксидных). Однако использование этих веществ в ИК лазерной технике сдерживается из-за сложности получения подобных кристаллов и стекол. Это связано с гигроскопичностью и гидролизом на воздухе большинства галогенидных соединений, а в ряде случаев - также и 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. В связи с этим настоящая работа, посвященная поиску, получению и исследованию новых галогенидных кристаллических, стеклообразных и жидких лазерных материалов с коротким фононным спектром, является **актуальной**.

В работе проведены исследования нескольких перспективных, с точки зрения их использования в ИК лазерной технике, галогенидных материалов:

- легированных ионами RE кристаллов PbCl_2 , K_2LaCl_5 , K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 ;
- легированных ионами RE фторид-хлорид-бромидных стекол на основе системы $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2(\text{BaCl}_2, \text{BaBr}_2)\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}(\text{NaCl}, \text{NaBr})$;
- легированных ионами Er^{3+} иодид-бромид-хлоридных стекол в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).
- легированных ионами Er^{3+} расплавов иодидных и иодид-бромидных солей в системах $\text{AlI}_3\text{-KI}$ и $\text{AlI}_3\text{-KBr}$

Автором впервые получены легированные Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} кристаллы PbCl_2 и легированные Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} кристаллы K_2LaCl_5 . Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах PbCl_2 и K_2LaCl_5 .

Впервые изучена кристаллизация фторгафнатных хлорсодержащих стекол состава $56,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 1\text{InF}_3$ и хлорбромсодержащих стекол состава $61\text{HfF}_4 \cdot 11\text{BaF}_2 \cdot 11\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 10\text{NaBr}$. Определены температурно-временные условия получения стеклокерамических образцов с различной прозрачностью. Получены фторгафнатные хлор- и бромсодержащие стекла и стеклокерамика на их основе, активированные Er, Tm, обладающие люминесценцией в среднем ИК диапазоне.

Впервые синтезированы легированные Er^{3+} стекла в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), 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.

Диссертационная работа имеет безусловное практическое значение. Разработанные методики глубокой очистки исследованных галогенидных

соединений от примесей кислородсодержащих соединений, а также методики выращивания кристаллов и получения стекол и расплавов на основе галогенидных соединений, препятствующие загрязнению их кислородсодержащими примесями, могут найти практическое применение в работах других исследователей. Некоторые методики защищены патентами на изобретение (RU 2 526 955 C1 и RU 2 598 271 C1).

Результаты диссертационного исследования были доложены на научных международных и отечественных конференциях в области современных проблем оптики, 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*.

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 представлено обоснование актуальности темы диссертации, определены научная новизна и практическая значимость работы, поставлены цели и задачи диссертации. Также во введении приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и информация о соответствии содержания работы паспорту специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассмотрен ранее опубликованный материал 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. На основе изученного обширного материала сделано заключение о перспективных направлениях, по которым ведутся работы современных исследователей, например, по пути модификации известных составов стекол более тяжелыми ионами для снижения энергии фононов матрицы. Отмечено, что большинство ранее синтезированных перспективных хлоридных

кристаллов и иодидных стекол было получено только в виде неактивированных матриц.

В результате анализа литературных данных, имеющихся на момент начала работы над диссертацией, автор определяет перспективные объекты для своего исследования. Обращает на себя внимание их широкий выбор.

Во **второй главе** приведены методы исследований, характеристики исходных веществ и оборудование, использованные в диссертационной работе. Следует отметить достаточно высокий экспериментальный уровень проведенных исследований.

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 синтезированных кристаллов для оценки их перспективности в качестве лазерных сред среднего ИК диапазона.

В ходе работы создано следующее 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 .

Выращены 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.% диаметром 5-16 мм и длиной 40-50 мм. На кристаллах PbCl_2 , легированных Dy^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} получена люминесценция в области 4,4, 4,7 и 5,1 мкм соответственно. Измерены времена затухания люминесценции с уровней ${}^6\text{H}_{11/2}$ (Dy^{3+}), ${}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}), ${}^4\text{I}_{11/2}$ (Nd^{3+}). 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 $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Nd}$ с концентрацией 1 и 5 мол.% NdCl_3 получена люминесценция в области 5,1 мкм с временами затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ 2 и 1,5 мс соответственно. Довольно большие времена свидетельствуют о возможности использования этих кристаллов для твердотельных лазеров среднего ИК-диапазона.

В четвертой главе представлены 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. Изучены стеклообразование и кристаллизация фторидхлоридных и фторидхлоридбромидных стекол в этой системе. Синтезированы 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.

Изучено оптическое пропускание синтезированных стекол. Показано, что хлор- и бромсодержащие стекла на основе HfF_4 имеют более широкий ИК диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами.

Изучены спектры люминесценции стекол, легированных Er и Tm в среднем ИК диапазоне. 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. Этот факт подтверждает ожидаемый в начале исследования результат, что модификация состава более «тяжелыми» катионами и анионами ведет к снижению потерь на безизлучательную релаксацию в среднем ИК диапазоне.

Пятая глава посвящена синтезу и исследованию легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Разработана схема синтеза легированных Er^{3+} стекол для предотвращения загрязнения их кислородсодержащими примесями, по которой ErI_3 синтезировался в герметичной кварцевой трубке из металлического Er и элементарного иода с последующим его растворением в расплаве стекла без разгерметизации трубки. Изучены стеклообразование и кристаллизация стекол. Показано, что стекла, в состав которых входят различные анионы, характеризуются лучшими стеклообразующими свойствами. Растворимость ErI_3 в стеклах Ag-Cs-Pb-X ограничена 0,5 мол.%. При термообработке стекол 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 иода на бром.

Получены спектрально-люминесцентные характеристики активированных Er^{3+} синтезированных галогенидных стекол, указывающие на возможность использования их в качестве лазерного материала.

В **шестой главе** представлены данные по синтезу и исследованию легированных Er^{3+} расплавов $\text{AlI}_3\text{-KI}$, $\text{AlI}_3\text{-KBr}$ с целью возможного использования их в качестве жидкой лазерной матрицы. Выбор системы обусловлен низкой температурой плавления AlI_3 (200 °C) и эвтектики (70 мол.% AlI_3 , 30 мол.% KI(Br)) (около 100 °C), а также конгруэнтным характером плавления и испарения.

Предварительно были проведены исследования по синтезу компонентов системы в инертной среде. В ходе работ было 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 вредные загрязнения. Экспериментально определялись 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. Методом ДТА определены температуры плавления и кристаллизации полученных расплавов. 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 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Основные замечания и вопросы по работе:

1. В обзоре литературы не рассмотрены негалогендные материалы для лазеров среднего ИК-диапазона (например, ZnSe:Fe, ZnS:Fe, ZnSe:Cr) и не проведено сравнение с получаемыми материалами. Таким образом, не отмечены особенности и преимущества галогенидных материалов, активированных RE.
2. В работе очень кратко описаны специфические приемы съемки спектров люминесценции в средней ИК-области. В частности сложности снятия спектров люминесцирующих расплавов.
3. В главе 6 получен интересный результат – расщепление полосы люминесценции Er^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в расплаве $\text{AlI}_3\text{-KBr}$ на компоненты. Этот результат не прокомментирован.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе легированных RE галогенидных кристаллов (PbCl_2 , K_2LaCl_5), стекол (в системах $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2(\text{BaCl}_2, \text{BaBr}_2)\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}(\text{NaCl}, \text{NaBr})$ и Ag-Cs-X ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)) и расплавов (в системах $\text{AlI}_3\text{-KI}$ и $\text{AlI}_3\text{-KBr}$). А также в дальнейшем использовании данных материалов в качестве лазерных сред среднего ИК диапазона.

Работа Моисеевой Людмилы Викторовны «Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК диапазона» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы отвечают поставленным задачам и соответствуют полученным результатам. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06.

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, электроники и ИК-техники, изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для развития страны. В связи с изложенным, автор работы Моисеева Людмила Викторовна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация и автореферат Моисеевой Л.В. «Кристаллы, стекла и расплавы галогенидных систем для активных сред лазеров среднего ИК диапазона» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на научно-квалификационном семинаре ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН по направлению «Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники» (протокол № 12 от 12.07.2019 г.).

Руководитель семинара,
Заведующий отделом, д.т.н., профессор

Кравченко В.Б.

Ученый секретарь
Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Садовский П.И.

Почтовый адрес: Моховая ул., д. 11, корпус 7, Москва, 125009

Тел. +7(495)629-35-74

e-mail: ire@cplire.ru