

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

Диссертационная работа Моисеевой Л.В. посвящена актуальной проблеме синтеза и исследования новых галогенидных материалов с низкочастотным фононным спектром для лазерных сред среднего ИК диапазона. Развитие ИК техники невозможно без создания новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. Несмотря на привлекательные оптические свойства, использование галогенидных материалов в ИК лазерной технике сдерживается из-за сложности получения, связанной с гигроскопичностью и гидратацией на воздухе этих веществ, и иногда из-за малой изоморфной емкости по отношению к РЗ активаторам. В связи с этим получение новых сведений о таких материалах представляется весьма актуальным и дает возможность расширить существующий спектр материалов для лазерной техники и других перспективных фундаментальных и прикладных направлений развития современной науки. В данной работе впервые в качестве потенциальных лазерных материалов ИК диапазона предложены и получены легированные РЗЭ монокристаллы $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 ; фторграфнатные 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 All_3 - KI (KBr). Разработаны методики очистки исследованных галогенидных

соединений от примесей кислородсодержащих соединений до технологической чистоты, позволяющей выращивать монокристаллы и получать стекла с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками. Разработаны методики выращивания кристаллов и получения стекол и расплавов на основе галогенидных соединений, препятствующие загрязнению их кислородсодержащими примесями. Определены физико-химические, оптические и спектрально-люминесцентные свойства полученных материалов для оценки перспективности их применения в лазерах среднего ИК диапазона.

Применение комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких ДТА, РФА, микрорентгеноспектральный анализ, оптическая спектроскопия, проверенных физических методик, использование современного оборудования, а также хорошее согласование экспериментальных данных, полученных разными методами исследований, обеспечивают **достоверность** полученных результатов.

Полученные в диссертации результаты прошли **апробацию** на международных и всероссийских конференциях по современным проблемам оптоэлектроники и функциональных материалов, должным образом отражены в публикациях в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях (Optical Materials, Journal of Non-Crystalline Solids, Неорганические материалы, Физика и химия стекла). Основные выводы в полной мере **обоснованы**. Материалы диссертации опубликованы в 15 научных статьях в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus, а также в книге «Высокочистые вещества» / под ред. М.Ф. Чурбанова, Ю.А. Карпова, П.В. Зломанова, В.А. Федорова – М.: ООО «Издательство «Научный мир», 2018. Результаты диссертации защищены двумя патентами Российской Федерации.

Практическая значимость выполненной Моисеевой Людмилой Викторовной диссертационной работы состоит в разработке методики

глубокой очистки $PbCl_2$ от кислородсодержащих примесей; синтеза и очистки трихлоридов RE; синтеза, очистки и выращивания кристаллов $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 , легированных РЗ ионами. Показано, что для выращивания кристаллов оптического качества 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 и RU 2 598 271 C1. Разработана методика получения легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X ($X=I, Br, Cl$). Разработана методика получения легкоплавких расплавов в системах $All_3-KI-ErI_3$, $All_3-KBr-ErI_3$, свободных от примесей иода и оксоиодидов. Определены предельные концентрации RE активаторов в матрицах хлоридных кристаллов $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 , фторграфнатных хлор- и хлорбромсодержащих 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 приведено обоснование актуальности диссертации, изложены научная новизна и практическая значимость работы, поставлены цель и задачи диссертации. Также во введении представлены сведения о личном вкладе автора, аprobации 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.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены известные на настоящий момент сведения 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 обладают широкой ИК областью пропускания и низкоэнергетичным спектром фононов, поэтому при использовании их в качестве ИК лазерной матрицы с редкоземельными активаторами можно ожидать низкого уровня безызлучательных потерь энергии возбуждения. По результатам анализа приведенных литературных источников автор определяется с выбором объектов для своего исследования.

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

В **третьей главе** рассмотрены методики очистки и выращивания хлоридных кристаллов $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 , активированных РЗ ионами, изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных кристаллов. В ходе работы были созданы лабораторные установки для очистки и выращивания кристаллов хлоридов методами направленной кристаллизации, а также синтеза хлоридов РЗЭ. Разработаны методики: глубокой очистки $PbCl_2$ от кислородсодержащих примесей, выращивания кристаллов $PbCl_2$ в хлорирующей атмосфере, синтеза и очистки трихлоридов РЗЭ, синтеза, очистки и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 . Проведена оценка твердофазной растворимости РЗ активаторов в матрицах $PbCl_2$ и K_2LaCl_5 . Показано, что в кристаллах $PbCl_2$ твердофазная растворимость составляет около 1 мол.% для

«легких» лантаноидов (Ce, Nd, Pr) и 0,5-0,8 % для «тяжелых» лантаноидов (Dy^{3+} , Er^{3+}), тогда как в кристаллах K_2LaCl_5 она достигает 5 мол.%. 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.%.

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 $^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), 7F_5 (Tb^{3+}), $^4I_{11/2}$ (Nd^{3+}), которые составили 4, 4,7 и 7 мс соответственно. В кристаллах $K_2LaCl_5:Nd$ с концентрацией 1 и 5 мол.% $NdCl_3$ зарегистрирована люминесценция в области 5,1 мкм с временами затухания люминесценции с уровня $^4I_{11/2}$ 2 и 1,5 мс соответственно.

Четвертая глава посвящена синтезу и исследованию фторграфнатных стекол в системе HfF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (HBLAN), модифицированных по составу более тяжелыми катионами и анионами. AlF_3 замещался на InF_3 , хлор и бром вводились путем полного или частичного замещения BaF_2 и NaF хлоридами и бромидами этих элементов. Синтезированы стекла, в которых мольные соотношения Cl/F и Br/F варьировались в пределах (1/5)-(1/20). Изучено стеклообразование и кристаллизация фторидхлоридных и фторидхлоридбромидных стекол с различными соотношениями Cl/F и Br/F в этой системе. Получены устойчивые к кристаллизации стекла, активированные РЗ ионами (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}), имеющими оптические переходы в среднем ИК диапазоне. Определены температурно-временные условия образования стеклокерамических образцов различной степени прозрачности. Изучен фазовый состав стеклокристаллических образцов. Во фторграфнатной стеклокерамике идентифицированы кристаллические фазы – β - $BaHf_2F_{10}$, β - $BaHfF_6$, $LaHf_2F_{11}$. Во фторидхлоридных образцах первичной фазой выделения является гексагональная модификация $BaCl_2$, в хлорбромзамещенных – кристаллы $BaBrCl$ и $BaBr_{1,333}Cl_{0,667}$.

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

Исследованы оптические и спектрально-люминесцентные свойства синтезированных стекол. Показано, что хлор- и бромсодержащие фторграфнатные стекла имеют более широкий ИК диапазон пропускания по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. Для фторидхлоридного стекла зарегистрирован спектр люминесценции 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, что подтверждает ожидаемое снижение потерь возбуждения за счет процессов многофононного тушения в среднем ИК диапазоне при модификации состава более «тяжелыми» катионами и анионами.

В пятой главе представлены результаты исследований легированных Er^{3+} стекол в системе Ag-Cs-X ($X=I$, Br, Cl). В ходе работы разработана методика синтеза легированных Er^{3+} стекол, предотвращающая их загрязнение кислородсодержащими примесями. Методами ДТА и РФА изучены стеклообразование и кристаллизация стекол. Определены характеристические температуры некоторых стекол, легированных ErI_3 . Показано, что стекла, в состав которых входят различные анионы, характеризуются лучшими стеклообразующими свойствами. Эксперименты по изучению кристаллизации расплавов с различной концентрацией ErI_3 показали, что его растворимость в стеклах системы Ag-Cs-Pb-X ограничена 0,5 мол.%. Основными фазами выделения, образующимися при термообработке стекол, являются фазы: $2AgI \cdot CsI$, $AgI \cdot CsI$ и γ - AgI , а также изоструктурные им фазы со смещеными максимумами пиков, что связано с частичным замещением ионов иода на бром. Изучена ИК люминесценция образца $52AgI \cdot 7AgCl \cdot 39CsBr \cdot 2PbCl_2$, легированного Er^{3+} .

Шестая глава посвящена синтезу и исследованию легированных Er^{3+} расплавов $All_3\text{-KI}$, $All_3\text{-KBr}$ с целью возможного использования их в качестве жидкой лазерной матрицы. Проведены эксперименты по синтезу компонентов системы, показавшие, что совместно с реакциями образования иодидов

протекают побочные реакции образования моноиодидов, полииодидов и малолетучих и нерастворимых в расплаве оксоиодидов компонентов системы. Все эти соединения в зависимости от температурного режима могут разлагаться или снова образовываться, создавая негативные примеси. Экспериментально определены температуры основных и побочных реакций, проходящих при синтезе. На основании полученных данных 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.

Полученные автором в ходе работы над диссертацией результаты обладают несомненной **новизной**.

- 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 РЗ активаторов в этих матрицах. Определены времена затухания люминесценции в области 5 мкм с уровней $^6\text{H}_{11/2}$ 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 фторграфнатных 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 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.

- Получены фторграфнатные 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 синтезированы легированные Er^{3+} стекла в системе Ag-Cs-X ($X=I, Br, Cl$), 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 $All_3-KI-ErI_3$, $All_3-KBr-ErI_3$ и исследованы их термические и спектрально-люминесцентные свойства.

Тем не менее, по диссертации имеются **ряд вопросов и замечаний**.

1. В главах 4 и 5 получены стеклокристаллические материалы на основе фторидхлоридных $57HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3InF_3 \cdot 17NaF$ иодид-бромид-хлоридных стекол. Однако не обсуждены преимущества стеклокерамик над стеклами для лазерных применений, не исследовано вхождение или не вхождение активаторов в образующиеся кристаллические фазы.
2. При определении гигроскопичности кристаллов по приросту массы (рис. 3.9) не указана методика измерения, с частности, не указана площадь поверхности кристалла, подвергаемая воздействия паров воды.
3. В работе встречаются неточности в формулировках, например, для кристаллов твердых растворов $K_2La_{1-x}RE_xCl_5$ ($RE = Ce^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$, $x=0,03-0,15$) указано, какой ион замещают RE и соответствующая формула, а для кристаллов K_2BaCl_4 и K_2SrCl_4 - не указано, не понятно вводили ли Nd «сверх ста» или змешая Ba и Sr .

Имеющиеся замечания не носят принципиального характера и не портят общее положительное впечатление от работы. Считаю, что весь комплекс

научных исследований, представленный в диссертации, выполнен на высоком научном уровне.

Результаты работы представляют **научную и практическую значимость** и могут быть использованы в следующих научно исследовательских организациях: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Научный центр волоконной оптики РАН (г. Москва), Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН (г. Нижний Новгород), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва) и др.

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. 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 (в том числе 14 научных статей в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация написана понятным языком, аккуратно оформлена. Вся цитируемая информация снабжена соответствующими ссылками. Тема работы является актуальной, проведенные в работе исследования обладают внутренней логикой и завершены. Автореферат и опубликованные работы полно и корректно отражают результаты и выводы работы и соответствуют тексту диссертации.

Содержание диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники:

Области исследований, пункт 1 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники».

Разработаны технологические и физико-химические принципы и 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 конструкционных основ создания и методов совершенствования оборудования для производства материалов и приборов по п. 1»

Создано лабораторное оборудование:

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

Области исследований, пункт 4 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и приборов

по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования».

Создано лабораторное оборудование:

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

Области исследований, пункт 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники»

Исследованы процессы:

- глубокой очистки (совершенствования) хлорида свинца от кислородсодержащих примесей;
- получения кристаллов хлорида свинца в хлорирующей атмосфере;
- получения и очистки трихлоридов RE;
- получения, очистки и выращивания кристаллов K_2LaCl_5 ;
- 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 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 задач, имеющих 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,
Начальник отдела разработки оптических
материалов ООО Научно-технического
объединения «ИРЭ-Полюс»
кандидат химических наук



Садовский А.П.

Садовский Андрей Павлович

Адрес: 141190, Московская обл., г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1, стр. 3

E-mail: sapruss@gmail.com, mail@ntoire-polus.ru

Официальный телефон: +7(496) 255-74-46, +7(495) 276-01-59

Подпись руки начальника отдела разработки оптических материалов
канд. хим. наук Садовского Андрея Павловича удостоверяю:



Начальник отдела кадров ООО НТО «ИРЭ-Полюс»

/Л.А. Рыжкова/ «__» ____ г.

(подпись)

(Ф.И.О.)