«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик РАН, д.х.н., В.К. Иванов

_____

(подпись)

«30» _____03_____ 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Неорганическая химия» Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+}, Ce^{3+}; оптические и люминесцентные свойства» выполнена в Лаборатории высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2022-2026 гг. соискатель Ваймугин Леонид Александрович, 27.02.1998 г.р., обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2022 года и в должности младшего научного сотрудника с 2023 года.

Научный руководитель:

Бреховских Мария Николаевна - доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Ваймугина Леонида Александровича носит фундаментальный характер и посвящена синтезу модифицированных фторидом гафния или хлоридом бария и активированных ионами эрбия или церия фторцирконатных стекол; определению влияния модификации состава и использования фторирующих агентов на оптические и люминесцентные свойства.

Примесный состав фторидных стекол влияет на оптические и люминесцентные свойства. К нежелательным примесям относятся кислородсодержащие примеси из исходных фторидов, а именно, OH^- группы, поскольку они формируют полосы поглощения в ИК-области и повышают энергию фононов матрицы, вследствие чего ухудшают оптические и люминесцентные характеристики стекол. Поэтому для улучшения оптических и люминесцентных свойств фторидных стекол необходимо дофторирование шихты для их синтеза с целью удаления этих примесей.

Приемом управления свойствами фторцирконатных стекол является модификация состава, которая заключается во введении в состав стекла других катионов или анионов, растворимых в расплаве, например, путем полного замещения $ZrF_4 \rightarrow HfF_4$ до фторгафнатных стекол и частичного замещения $BaF_2 \rightarrow BaCl_2$ до фторхлорцирконатных стекол. В качестве оптического материала также применяется стеклокерамика, в которой сегрегация катионов РЗЭ в кристаллические области приводит к люминесцентным свойствам, сходным с монокристаллами и керамикой. В связи с этим изучение процессов кристаллизации модифицированных тяжелыми галогенами (Cl^-) фторцирконатных стекол позволит получать новые стеклокристаллические материалы, характеризующиеся интенсивной люминесценцией в среднем ИК-диапазоне.

В работе решены следующие задачи современной неорганической химии:

Разработаны методики синтеза фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стекол, активированные Er^{3+} и Ce^{3+}, которые в дальнейшем могут быть использованы для применений в фотонике.

Получены фторцирконатные и фторгафнатные стекла, активированные Er^{3+}, перспективные для применения в качестве твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов соответственно.

Разработана методика синтеза безводного CeF_4 путем реакции CeF_3 с XeF_2. Определены оптические и люминесцентные свойства стекол, легированных Ce^{3+} как с использованием CeF_3, так и с использованием CeF_4.

В диссертации Ваймугина Леонида Александровича «Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+}, Ce^{3+}; оптические и люминесцентные свойства» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Разработаны методики высокотемпературного синтеза фторцирконатных и модифицированных HfF_4 или $BaCl_2$ стекол и изучение оптических свойств стекол в системах ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (ZBLAN) и HfF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF (HBLAN) в диапазоне от ближнего УФ- до среднего ИК-диапазона (200 нм - 10 мкм).

Синтезированы фторцирконатные и фторгафнатные стекла, активированные ионами Er^{3+}, и изучены их оптические и люминесцентные свойства; исследовано влияние дополнительного фторирования фторирующим агентом XeF_2 на люминесцентные свойства в ближнем ИК-диапазоне активированных ионами эрбия фторцирконатных стекол. Изучен процесс кристаллизации активированных эрбием фторцирконатных стекол, модифицированных Cl^-, методом ЯМР на ядрах ^{35}Cl в совокупности с ДТА и РФА. Синтезированы фторцирконатные и фторгафнатные стекла, активированные ионами Ce^{3+}, и исследованы их оптические и люминесцентные свойства. Разработаны методики синтеза безводного CeF_4 по реакции CeF_3 с дифторидом ксенона и исследовано его влияние на оптические и люминесцентные свойства фторцирконатных и фторгафнатных стекол.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы по получению образцов и теоретических расчетов методом контент-анализа, а также участии в постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором данных, полученных путем применения комплекса экспериментальных физико-химических и теоретических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 1) 63 Конференция МФТИ, МФТИ, Долгопрудный, 2020; 2) Молодежный форум “Ломоносов”, МГУ, Москва, 2021; 3) XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026; 4) XVIII Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 2025; 5) XV симпозиум "Термодинамика и материаловедение", ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2023; 6) Конференция “Фторидные материалы и технологии”, ИОНХ РАН, Москва, 2024; 7) I Конференция “LUMOS”, МГУ, Москва, 2024; 8) EOS Annual Meeting, Delft University of Technology, Delft, 2025.

Новизна, практическая значимость работы.

Разработана методика синтеза фторидных стекол в системе ZBLAN, активированных катионами Er^{3+} или Ce^{3+}, с использованием фторирующих агентов (XeF_2, CeF_4).

Разработана методика синтеза безводного тетрафторида церия, который использован одновременно для легирования стекол ионами Ce^{3+} и удаления из них примесей, обусловленных OH^- группой.

Установлено температурное тушение люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN при 77 - 300 К. Впервые объяснено различие в механизмах тушения люминесценции Ce^{3+} в стеклах ZBLAN и HBLAN в исследованном температурном интервале, обусловленное разницей в ширине запрещенных зон этих стекол.

Впервые показано, что ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{35}Cl в совокупности с ДТА и РФА может быть применена в исследовании кристаллизации фторхлорцирконатных стекол.

Результаты комплексного исследования процесса кристаллизации активированных Er^{3+} фторцирконатных стекол, модифицированных Cl^-, могут быть использованы при разработке условий получения фторидхлоридной стеклокерамики, активированной Er^{3+}, с заданными люминесцентными свойствами для твердотельных лазеров ИК-диапазона.

Ценность научных работ соискателя. Данная диссертационная работа направлена на решение комплекса практически важных фундаментальных задач. Исследование посвящено изучению химии неорганических фторидов, разработке методик синтеза фторцирконатных и модифицированных фторцирконатных стекол, активированных Er^{3+}, Ce^{3+}, с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей и исследованию их оптических и люминесцентных свойств, а также расширению областей их применения. Проведено комплексное исследование новых стеклообразных материалов современными физико-химическими методами исследования, определено влияние модификации состава фторцирконатных стекол тяжелыми ионами (на примере замещений $ZrF_4 \rightarrow HfF_4$ или $BaF_2 \rightarrow BaCl_2$) и использования фторирующих агентов (XeF_2, CeF_4) на их оптические и люминесцентные свойства. Определены области возможного практического применения полученных материалов в сцинтилляционной технике и ИК-оптике.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Ваймугина Леонида Александровича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 7 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК,

индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 14 работ представлены в виде тезисов докладов на вышеуказанных научных конференциях. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Статьи:

1. Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Demina L.I., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.** Influence of xenon difluoride on the optical properties of fluorozirconate and fluorohafnate glasses // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. p. 525-527. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.027
2. **Ваймугин Л.А.,** Никонов К.С., Моисеева Л.В., Бреховских М.Н. Контент-анализ данных о термических свойствах фторидных и модифицированных фторидных стекол // Неорган. материалы. 2023. V. 59. № 9. с. 1043-1052. DOI: 10.31857/S0002337X23090154
3. Brekhovskikh M., **Vaimugin L.,** Moiseeva L., Demina L., Nikonov K., Shukshin V. Synthesis of Anhydrous Cerium Tetrafluoride // J. Fluorine Chem. 2024. V. 275. 110275. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110275
4. Gippius A.A., Tkachev A.V., Kravchenko E.A., **Vaimugin L.A.,** Moiseeva L.V., Brekhovskikh M.N. Crystallization behavior of fluorozirconate glasses as monitored by ^{35}Cl NMR // Mendeleev Communications. 2024. V. 34. p. 902-904. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.10.042
5. Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.,** Kirikova N.Y., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Modified fluorozirconate glasses doped with 4f- and 3d-cations // Opt. Mater. 2025. V. 158. 116456. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116456
6. **Ваймугин Л.А.,** Никонов К.С., Моисеева Л.В., Лойко П.А., Винокурова В.В., Бреховских М.Н. Контент-анализ данных о параметрах Джадда-Офельта для ионов Er^{3+} в матрице фторидных стекол // Неорган. материалы. 2026. Т. 62. № 1. С. 92-109. DOI: 10.7868/S3034558826010073
7. Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Vinokurova V.V., **Vaimugin L.A.,** Brekhovskikh M.N. Luminescence investigations of Ce^{3+}-doped fluorozirconate and fluorohafnate glass phosphors // Opt. Mater.: X. 2026. V. 29. 100426. DOI: 10.1016/j.omx.2025.100426

Патент:

1. Патент на изобретение №2824509. Бреховских М.Н., Ваймугин Л.А., и др. Способ получения безводного тетрафторида церия. Приоритет изобретения: 27.12.2023. Дата государственной регистрации: 08.08.2024. Бюллетень изобретений №22.

Тезисы докладов:

1. **Ваймугин Л.А.** Исследование термических и спектроскопических свойств фторидных стекол, активированных катионами Er^{3+} // Тезисы докладов 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 23-29 ноября 2020. Москва. с. 302-303.

2. **Ваймугин Л.А.**, Бреховских М.Н. Фторцирконатные стекла, легированные ионами эрбия // Тезисы докладов XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 6-9 апреля 2021. Москва. с. 235.
3. **Ваймугин Л.А.** Синтез и свойства фторидных стекол, допированных катионами эрбия // Тезисы международного молодежного форума "Ломоносов-2021". 12-23 апреля 2021. Москва. с. 369.
4. **Ваймугин Л.А.** Фторцирконатные стекла, легированные ионами эрбия и гольмия: термические и спектроскопические свойства // Тезисы докладов XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 5-8 апреля 2022. Москва. с. 192.
5. **Ваймугин Л.А.,** Бреховских М.Н и др. Синтез и люминесцентные свойства фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами Ce^{3+} // Тезисы докладов XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 3-7 апреля 2023. Москва. с. 12.
6. Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Влияние фторокислителя XeF_2 на оптическое пропускание фторидных стекол // Тезисы докладов XV симпозиума с международным участием "Термодинамика и материаловедение". 3–7 июля 2023. Новосибирск. с. 254. DOI: 10.26902/THERM_2023_244
7. Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Синтез безводного тетрафторида церия // Тезисы докладов конференции "Фторидные материалы и технологии". 15-19 апреля 2024. Москва. с. 162-163.
8. Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** и др. Синтез и люминесцентные свойства эрбий-содержащих фторидных стекол в системе ZBLAN // Тезисы докладов конференции "LUMOS-2024". 23-26 апреля 2024. Москва. с. 258.
9. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В., Винокурова В.В., **Ваймугин Л.А.** Люминесценция фторцирконатных и фторгафнатных стекол, легированных ионами церия // Тезисы докладов конференции "LUMOS-2024". 23-26 апреля 2024. Москва. с. 259.
10. Бреховских М.Н., **Ваймугин Л.А.** Синтез безводного CeF_4 для получения фторидных стекол // Тезисы докладов XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля 2024. Москва. с. 9.
11. **Ваймугин Л.А.,** Винокурова В.В. и др. Люминесценция фторидных стекол, активированных ионами Ce^{3+} // Тезисы докладов XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 8-11 апреля 2025. Москва. с. 13.
12. Гиппиус А.А., Ткачев А.В., **Ваймугин Л.А.,** Моисеева Л.В., Бреховских М.Н. Исследование кристаллизации фторхлорцирконатных стекол методом 35Cl ЯМР // Тезисы докладов XVIII Всероссийской конференции "Высокочистые вещества. Получение, анализ". 8-10 сентября 2025. Нижний Новгород. с. 155-156.
13. Normani S., Loiko P., Moiseeva L., Vinokurova V., **Vaimugin L.,** Dunina E., Kornienko A., Braud A., Brekhovskikh M. Optical spectroscopy of erbium-doped fluorohafnate glasses for 2.8 μm lasers // EOS Annual Meeting. August 24-28. 2025. Delft. 08015. DOI: 10.1051/epjconf/202533508015

14. **Ваймугин Л.А.,** Винокурова В.В., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. Синтез и свойства активированных Er^{3+} и Ce^{3+} фторидных стекол, полученных с использованием фторирующих агентов XeF_2 и CeF_4 // Тезисы докладов XVI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 6-10 апреля 2026. Москва. с. 23.

Таким образом, диссертация Ваймугина Леонида Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – предложена методика синтеза фторцирконатных и модифицированных HfF_4 и $BaCl_2$ фторцирконатных стекол с использованием фторирующих агентов (XeF_2, CeF_4) позволяет синтезировать стекла в системе ZBLAN, активированные катионами Er^{3+} или Ce^{3+}, с пониженным уровнем содержания кислородсодержащих примесей и соответственно с улучшенными оптическими и люминесцентными свойствами. Разработана методика синтеза безводного CeF_4, использование которого увеличивает радиационную стойкость сцинтилляторов на основе церий-содержащих фторгафнатных стекол.

Диссертационная работа Ваймугина Леонида Александровича «Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+}, Ce^{3+}; оптические и люминесцентные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам заседания секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Неорганическая химия» по диссертации Ваймугина Леонида Александровича «Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+}, Ce^{3+}; оптические и люминесцентные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
2. Рекомендовать диссертацию «Синтез фторцирконатных и модифицированных фторидом гафния и хлоридом бария фторцирконатных стекол, активированных ионами Er^{3+}, Ce^{3+}; оптические и люминесцентные свойства» к защите по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91.
3. Назначить в качестве научного руководителя: г.н.с. Бреховских Марию Николаевну с ее письменного согласия.

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):

- д.х.н., с.н.с. Петросянц Светлана Петровна (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук);
- д.х.н., проф. Петрова Ольга Борисовна (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»);

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова», предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН 26 марта 2026 г. (протокол №1). Присутствовало на заседании 15 человек, в том числе: членов секции «Неорганическая химия» – 11 (из 15 чел.), докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 3.

Результаты голосования: «**за**» – 10 человек, «**против**» – **0** человек, «**воздержалось**» – **0** человек. Решения принято единогласно.

Председатель секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН,
д.х.н., чл.-корр. РАН

Жижин К.Ю.

Учёный секретарь секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Симоненко Н.П.

Подпись руки Симоненко Н.П.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН