

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра технологии стекла

На правах рукописи

Кондрашин Владислав Максимович

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННОУСТОЙЧИВЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ, КЕРАМИКИ И СВЕТОВОДОВ ГАЛОГЕНИДОВ
ТАЛЛИЯ И СЕРЕБРА

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Жукова Лия Васильевна

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 Общие характеристики и технологии получения монокристаллов, оптической керамики и световодов на их основе системы AgBr-AgI-TlBr-TlI	13
1.1 Фазовые диаграммы твердых растворов галогенидов одновалентного таллия системы TlCl-TlBr-TlI	13
1.1.1 Фазовая диаграмма плавкости системы TlCl-TlBr	14
1.1.2 Фазовая диаграмма плавкости системы TlBr-TlI.....	14
1.2 Галогениды серебра и твердые растворы на их основе системы AgCl-AgBr-AgI	15
1.2.1 Диаграммы плавкости бинарных систем AgCl-AgBr, AgBr-AgI, AgCl-AgI.....	15
1.3 Диаграммы фазовых равновесий кристалл-расплав в гетерогенных системах AgBr-TlI, TlBr _{0,46} I _{0,54} -AgBr и TlBr _{0,46} I _{0,54} -AgI.....	18
1.4 Технологии получения материалов для оптики	22
1.4.1 Базовый гидрохимический метод ТЗКС для получения высокочистой шихты.....	23
1.4.2 Метод Бриджмена-Стокбаргера.....	27
1.5 Сцинтилляторы	29
1.6 Метод экструзии.....	32
Выводы по главе 1	34
ГЛАВА 2 Методы получения материалов, их реализация на промышленном оборудовании. Методики исследования функциональных свойств новых материалов	35
2.1 Метод термозонной кристаллизации синтеза.....	35
2.2 Вертикальный метод Бриджмена	37
2.3 Метод горячего прессования	39

2.4 Экструзия поликристаллических световодов для инфракрасной и сцинтилляционной оптики.....	40
2.5 Методики исследования функциональных свойств	43
2.5.1 Дифференциально-термический анализ.....	43
2.5.2 Рентгенофазовый анализ	44
2.5.3 Методика определения спектров пропускания	44
2.5.4 Спектроскопическая методика определения показателя преломления.....	45
2.5.5 Сканирующая электронная микроскопия.....	46
2.5.6 Методика облучения ионизирующим излучением	47
2.5.7 Методика определения сцинтилляционных свойств	48
2.5.8 Определение оптических потерь в световодах	48
2.5.9 Методика определения воздействия УФ излучения.....	49
ГЛАВА 3 Построение новых фазовых диаграмм плавкости систем $TlCl_{0,74}Br_{0,26}-AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54}-AgCl$	50
3.1 Исследование фазовой диаграммы твердых растворов системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$	51
3.2 Определение состава и структуры оптических материалов твердых растворов системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ методом рентгенофазового анализа.....	53
3.3 Исследование фазовой диаграммы твердых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	56
3.4 Определение состава и структуры оптических материалов твердых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ методом РФА	57
Выводы по главе 3	59
ГЛАВА 4 Технология получения монокристаллов и синтеза керамики. Исследование воздействия ионизирующего излучения на новые материалы	60
4.1 Получение высокочистой шихты методом ТЗКС	61

4.2 Выращивание новых монокристаллов методом Бриджмена.....	66
4.3 Синтез оптической керамики.....	71
4.4 Подготовка образцов и исследование радиационно-оптических свойств керамики и монокристаллов	78
4.5 Исследование влияния ионизирующего излучения на оптические свойства монокристаллов и керамики систем твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.....	83
4.6 Исследование влияния УФ излучения на оптические свойства монокристаллов и оптической керамики.....	92
4.7 Новые сцинтилляционные кристаллы системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	94
Выводы по главе 4	97
ГЛАВА 5 Поликристаллические световоды на основе монокристаллов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	99
5.1 Изготовление поликристаллических световодов на основе твёрдых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	99
5.2 Определение характеристик световодов на основе твёрдых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	108
5.3 Применение световодов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$	111
Выводы по главе 5	112
Заключение	113
Список сокращений и условных обозначений	115
Список литературы	116
Приложение А	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современные достижения в области оптики и фотоники, лазерной физики, нелинейной, волоконной и сцинтилляционной оптики стимулируют интенсивное исследование по созданию и поиску оптических материалов, обладающих многофункциональными свойствами, и разработку эффективной и безотходной промышленной технологии их получения.

Известны фторидные и халькогенидные стекла прозрачные в широком спектральном диапазоне и волокна на их основе, которые прозрачны в области 0,2-12,0 мкм, но с окнами поглощения [1, 2]. Широко известны монокристаллы системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, прозрачные от 0,4 до 30,0 мкм и ИК световоды на их основе, с диапазоном пропускания без окон поглощения от 2,0 до 18,0 мкм [3-6]. В настоящее время эти поликристаллические ИК световоды являются единственными нетоксичными, негигроскопичными и пластичными, обладающими оптическими потерями до 0,1 дБ/м на длине волны CO_2 лазера [3]. Однако применение их в промышленном масштабе сдерживается высокой фоточувствительностью и деградацией под действием ионизирующего излучения.

Кроме того, известны поликристаллические ИК световоды, получаемые методом экструзии из радиационноустойчивых монокристаллов КРС-5 – твердые растворы галогенидов одновалентного таллия состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, которые прозрачны без окон поглощения от 0,5 до 45,0 мкм. Но они не нашли применения из-за быстрого разрушения вследствие рекристаллизации зерен.

Поэтому разработка технологии получения новых монокристаллов и ИК световодов на основе радиационноустойчивых, как кристаллы КРС-5, и неразрушающихся вследствие рекристаллизации зерен и высокопластичных, как галогенидсеребряные ИК световоды является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Первые поликристаллические инфракрасные световоды получены японскими учеными в 1978 году методом экструзии из монокристаллов КРС-5 [1]. Однако они быстро «стареют» вследствие рекристаллизации зерен. Световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра были разработаны в 1981 году в СССР, но они фоточувствительны [3].

Учеными УрФУ разработаны оптические монокристаллы и керамика на основе твердых растворов, содержащих в составе изовалентные катионы Ag^+ и Tl^+ и анионы Cl^- , Br^- , I^- . Их выбор был обоснован не только равенством зарядов катионов и анионов, но и близостью ионных радиусов, а также сходством симметрии кристаллов КРС-5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$) и КРС-6 ($\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$) с одной стороны, и твердых растворов галогенидов серебра с другой, а также близостью параметров кристаллических решеток [7].

В конце 20-го века учеными УрФУ разработаны кристаллические неорганические сцинтилляторы и сцинтилляционные световоды мировой новизны на основе твердых растворов галогенидов серебра, в том числе активированных йодидом одновалентного таллия и редкоземельными элементами [8, 9].

Разработка новых КНС, в том числе волоконных, предназначенных для детектирования ионизирующего излучения и передачи оптического сигнала в спектральном диапазоне, охватывающем видимую и ИК области, является также актуальной задачей. Имеющийся научный задел, обеспеченный российскими учеными, отражает необходимость дальнейших исследований в данном направлении, а именно разработки технологии получения радиационноустойчивой, инфракрасной волоконной оптики и волоконных КНС.

Диссертация посвящена разработке малоотходной и ресурсосберегающей технологии получения новых радиационноустойчивых монокристаллов, в том числе сцинтилляционных, керамики и неразрушающихся со временем поликристаллических ИК световодов на основе твердых растворов новых систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, что соответствует паспорту

специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнена согласно гранту РНФ «Фундаментальные и прикладные исследования новой нанокристаллической керамики на основе твердых растворов кубической и ромбической фаз галогенидов серебра и таллия (I), высокопрозрачной в терагерцовом, видимом и инфракрасном спектральном диапазонах, устойчивой к ионизирующим излучениям для фотоники, лазерной и волоконной оптики» № 21-73-10108 (исполнитель) и гранту Президента Российской Федерации МД-5324.2021.4 «Волоконно-оптические сборки на основе поликристаллических световодов для среднего инфракрасного диапазона спектра» (исполнитель).

Целью диссертационной работы является разработка безотходной технологии получения радиационностойких материалов для инфракрасной и сцинтилляционной оптики на основе твердых растворов галогенидов таллия и серебра.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать и построить две новые фазовые диаграммы плавкости систем $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$.
2. Обосновать состав и структуру монокристаллов, керамики и световодов на основе твердых растворов галогенидов таллия и серебра, исследовать их многофункциональные свойства.
3. Установить при 298 К граничные пределы гомогенных областей для выращивания монокристаллов и гетерогенных областей для синтеза оптической керамики.
4. Разработать безотходную, энерго- и ресурсосберегающую технологию получения оптических материалов определенного состава и структуры.
5. Вырастить серию новых монокристаллов и керамики для инфракрасной и сцинтилляционной оптики на модернизированном промышленном оборудовании и исследовать их функциональных свойств, в том числе радиационную стойкость материалов.

- б. Получить методом экструзии устойчивые поликристаллические ИК световоды на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$.

Научная новизна

1. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализами впервые построены две фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ в концентрационном диапазоне от 0 до 100 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ с шагом в 10 мол. % при температуре от 25 до 580 °С (от 298 до 853 К) и от 25 до 500 °С (от 298 до 773 К) и давлением 101кПа.
2. Установлены гомогенные области для системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ от 0 до 4 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и гетерогенная область от 4 до 34 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Обнаружены две гомогенные области для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ от 0 до 4 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и от 0 до 20 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , а гетерогенная область расположена между ними в диапазоне от 4 до 80 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.
3. Показано, что пропускание монокристаллов и керамики системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ достигает 76 % в спектральном диапазоне от 0,4 до 50 мкм при отсутствии полос поглощения.
4. Показано, что пропускание оптических материалов на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ достигает 80 % в спектральном диапазоне от 0,4 до 55,0 мкм при отсутствии полос поглощения.
5. Экспериментально определено, что монокристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ обладают сцинтилляционными свойствами в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в получении результатов фундаментальных исследований справочного характера в области изучения двух новых фазовых диаграмм плавкости на основе твердых растворов галогенидов таллия и серебра и установлении в диаграммах

концентрационных пределов существования монокристаллов, в том числе сцинтилляционных и керамики при низких температурах (298 К).

Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в разработке технологических параметров получения новых материалов на основе галогенидов таллия и серебра, в том числе:

1. при получении шихты чистотой 99,99999 мас. % базовым гидрохимическим методом ТЗКС с выходом до 98 %;
2. при выращивании инфракрасных и сцинтилляционных монокристаллов кубической сингонии структурного типа NaCl и CsCl методом Бриджмена с выходом до 90 %;
3. синтезе двухфазной оптической керамики из расплавов методом Бриджмена с выходом до 95 %;
4. изготовлении методом горячего прессования оптических деталей для исследования свойств оптических материалов;
5. изготовлении световодов для инфракрасной и люминесцентной оптики методом экструзии.
6. методом экструзии получены ИК световоды на основе монокристаллов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, содержащие 2, 3, 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl . Они радиационноустойчивы, не разрушаются из-за рекристаллизации зерен и прозрачны в области от 3 до 20 мкм.

Методология и методы исследования

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов исследованы и построены две новые фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$. Согласно гомогенным областям, выращивали монокристаллы, в том числе обладающие люминесцентными (сцинтилляционными) свойствами, а на основе гетерогенных областей синтезировали керамику из расплава. Высокочистую шихту задаваемых оптимальных составов получали базовым гидрохимическим методом ТЗКС. Метод ТЗКС разработан для малорастворимых веществ, какими являются твердые растворы на основе галогенидов серебра и таллия. Методом горячего прессования изготавливали поликристаллические образцы для исследования

свойств. Методом экструзии из монокристаллов изготавливали ИК световоды. Для определения диапазона пропускания фото- и радиационностойких оптических материалов применяли методы спектрального анализа. Показатель преломления определяли спектроскопическим методом, а на коротковолновом крае поглощения применяют метод двух касательных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ имеют гомогенные области для выращивания монокристаллов и гетерогенные области для синтеза оптической керамики.

2. Эффективная ресурсо- и энергосберегающая технология получения оптических материалов на основе галогенидов таллия и серебра, позволяющая выращивать новые галогенидные монокристаллы с выходом до 90 % и оптической керамики с выходом до 95 %.

3. Новые материалы системы в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ прозрачны до 70-76% без полос поглощения в диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм, для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ обеспечивается прозрачность до 80 % в диапазоне от 0,4 до 55,0 мкм. Оптические материалы устойчивы к УФ и ионизирующему излучению при поглощенной дозе 600 кГр.

4. Монокристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ обладают сцинтилляционными свойствами в спектральном диапазоне от 550 до 880 нм.

5. ИК световоды на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, прозрачные от 3,0 до 20,0 мкм, устойчивы к ионизирующему излучению и не разрушаются вследствие рекристаллизации зерен.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается и подтверждается надежностью и воспроизводимостью экспериментов, применением современного промышленного оборудования для получения монокристаллов, керамики и световодов, использованием современных аналитических приборов и методик исследования, публикациями результатов работ в ведущих научных журналах, докладами на Российских и международных конференциях и защитой интеллектуальной собственности.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XXIX и XXX Международных конференциях «Лазерно-информационные технологии» (г. Новороссийск, 2021-2022 гг.), XV Международной конференции «Прикладная оптика-2022», (г. Санкт-Петербург, 2022 г.), X Международной молодежной научной конференции», (г. Екатеринбург, 2023 г.), «ВКВО-2024 всероссийская диановская конференция по волоконной оптике» (г. Пермь, 2024).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 34 научные работы, из которых 5 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, включая 4 статьи в международных реферативных базах Scopus и Web of Science; имеется 7 Патентов РФ на изобретение, 6 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации исследования и результаты получены и проанализированы автором лично или при непосредственном участии автора. Автор принимал участие при изучении и построении новых фазовых диаграмм плавкости систем $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$, синтезе монокристаллов, оптической керамики и экструдировании световодов. Автор лично занимался сборкой аналитического модуля ДТА, синтезом шихты, подготовкой образцов, регистрировал спектры пропускания и исследовал их функциональные свойства. Облучение ионизирующим излучением проводилось под руководством заместителя директора центра «радиационной стерилизации» А.А. Петренко. Подготовка основных публикаций по теме диссертации выполнена автором лично или в соавторстве с коллегами. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.т.н. Жуковой Лие Васильевне, коллегам научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» химико-технологического института УрФУ: д.т.н. Корсакову Александру Сергеевичу, к.ф-м.н. Южаковой Анастасии Алексеевне, к.х.н. Львову Александру Евгеньевичу, к.т.н. Салимгарееву Дмитрию Дарисовичу за помощь в исследовании свойств новых материалов; заместителю директора ИВЦ «Радиационной стерилизации» УрФУ Петренко Александру Александровичу за помощь в исследовании радиационной стойкости монокристаллов и керамики.

ГЛАВА 1 Общие характеристики и технологии получения монокристаллов, оптической керамики и световодов на их основе системы AgBr-AgI-TlBr-Tl

Разработка новых оптических материалов, обладающих уникальным набором функциональных свойств, продолжает быть актуальной задачей в теоретической и прикладной физике и химии в связи с ограниченной элементной базой и скудным набором функциональных свойств для их широкого применения. Особенное место занимают проблемы создания и исследования материалов для средней (2,0-25,0 мкм) и дальней (25,0-100,0 мкм) спектральной области, а также проблемы разработки новых сцинтилляционных (люминесцентных) неорганических кристаллов.

Как уже отмечалось кристаллы КРС-5 [10-18] и кристаллы КРС-13, являющимися твердыми растворами галогенидов серебра состава $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ [17-25], обладают высоким и равномерным пропусканием без окон поглощения в широком спектральном диапазоне длин волн от видимой до дальней ИК области спектра. Они не растворимы в воде, пластичны, не обладают эффектом спайности, что обеспечивает изготовление из них методом экструзии поликристаллических ИК световодов. Кроме того, кристаллы КРС-5 и КРС-13 имеют схожие фазовые диаграммы плавкости систем TlBr-Tl и AgCl-AgBr.

1.1 Фазовые диаграммы твердых растворов галогенидов одновалентного таллия системы TlCl-TlBr-Tl

В 20-х годах прошлого века появилась информация о прозрачности до 50,0 мкм галогенидов одновалентного таллия. Позже были изучены диаграммы плавкости систем TlCl-TlBr и TlBr-Tl, в которых установлены химические составы твердых растворов при минимальной температуре их

плавления. Они получили условное наименование кристаллы КРС-6 и кристаллы КРС-5 [17, 18]. Первые кристаллы получены в 1941 году немецкой фирмой К. Цейс.

1.1.1 Фазовая диаграмма плавкости системы TlCl-TlBr

Обстоятельное и детальное изучение фазовых диаграмм плавкости галогенидов одновалентного таллия принадлежит научным сотрудникам института Гиредмет и ГОИ им. С.И. Вавилова. В системе TlCl-TlBr существует широкая область твердых растворов различного состава с минимальной температурой плавления, т.е. состав точки минимума выражен не ясно. Поэтому кристаллы TlCl-TlBr были исследованы интерференционным методом, который используется в ГОИ им. С.И. Вавилова для оценки оптической неоднородности стекол и кристаллов. Минимальное изменение показателя преломления в кристаллах состава 70 мас. % (74 мол. %) TlCl и 30 мас. % (26 мол. %) TlBr установлено этим методом. Данная система была также исследована методами ДТА и РФА и представлена на рисунке 1.1. Подтвержден указанный состав при минимальной температуре плавления, около 412 °С на диаграмме системы TlCl-TlBr [17, 18, 26-29].

1.1.2 Фазовая диаграмма плавкости системы TlBr-TlI

В системе TlBr-TlI , как и в системе TlCl-TlBr , индивидуальные галогениды таллия неограниченно растворимы друг в друге в жидком и твердом состоянии и образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения, которые конгруэнтно плавятся при температуре около 412 °С при составе 42 мас. % (46 мол. %) TlBr и 58 мас. % (54 мол. %) TlI , представленном на рисунке 1.2. По сравнению с системой TlCl-TlBr данная диаграмма имеет ясно выраженную минимальную температуру плавления при оптимальном составе твердого раствора, что согласуется с данными А. Смакулы [31]. Тем не менее, при изучении и подтверждении диаграмм состояния систем TlCl-

TlBr и TlBr-Tl, кроме термического и рентгенофазового анализов, применялись экспериментальные исследования. Методом Бриджмена из расплава выращивали кристаллы различного состава и исследовали их физико-химические свойства. Такие данные приведены в работах Т.И. Дарвойд, М.А. Ольской и других [27-34].

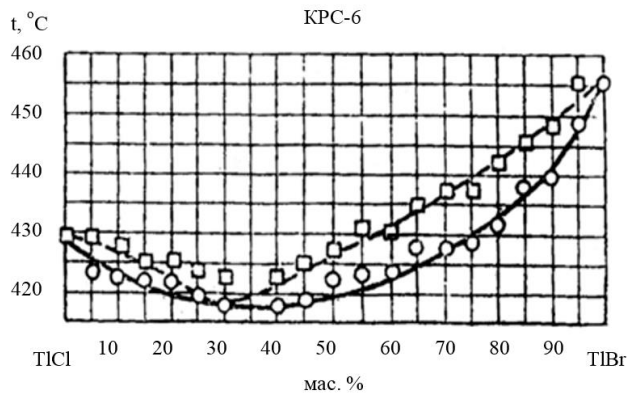


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы TlCl – TlBr [27]

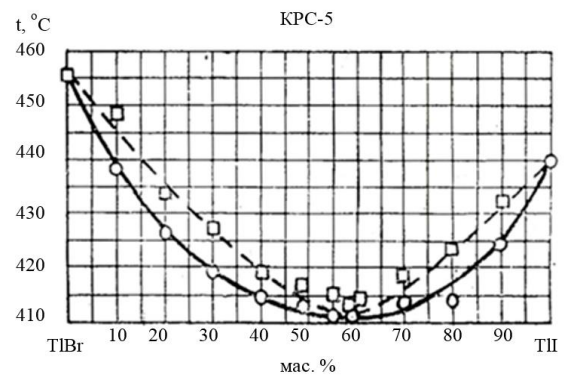


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы TlBr – Tl [27]

1.2 Галогениды серебра и твердые растворы на их основе системы AgCl-AgBr-AgI

Ионные кристаллы хлорида серебра при температуре 25 °С имеют кубическую сингонию структурного типа NaCl. Иодид серебра имеет три модификации. При температуре выше 146 °С – объемно-центрированная решетка и модификация α -AgI. При температуре ниже точки перехода – устойчивая β -модификацию с гексагональной решеткой. Модификация γ -AgI существует ниже 137 °С и представляет собой кубическую решетку типа цинковой обманки [17, 35-38].

1.2.1 Диаграммы плавкости бинарных систем AgCl-AgBr, AgBr-AgI, AgCl-AgI

Кристаллы индивидуальных галогенидов серебра AgCl и AgBr фоточувствительны к видимому и инфракрасному излучениям. Кристаллы твердых растворов системы AgCl-AgBr устойчивы к этим излучениям за счет

механизма твердорастворного упрочнения кристаллической решетки [39], но чувствительны к ультрафиолетовому и ионизирующему излучениям, что сдерживает их широкое применение в технике, несмотря на их нетоксичность и высокую биосовместимость при использовании в медицине [40-42].

Система AgCl-AgBr

Хлорид и бромид серебра имеют однотипные решетки с близкими параметрами. При их совместной кристаллизации образуются твердые растворы замещения любого состава с кристаллической решеткой того же типа. Но параметры решетки меньше, чем у бромида серебра, но больше по сравнению с хлоридом серебра. Фазовая диаграмма системы AgCl-AgBr представлена на рисунке 1.3 [19, 22].

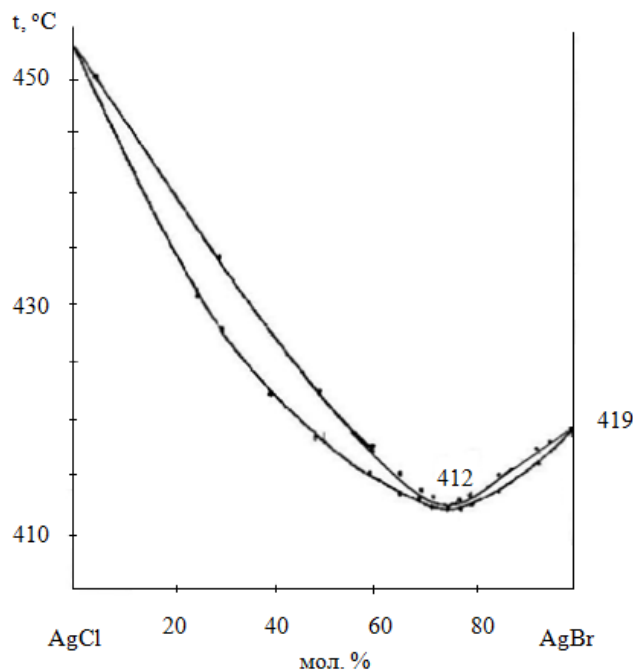


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы AgCl – AgBr [19]

Система AgBr-AgI

Бромид и йодид серебра обладают разнотипными кристаллическими решетками, поэтому они ограниченно растворимы друг в друге. Если в системе AgBr-AgI содержится до 25 мол. % AgI в AgBr, то решетка остается кубической, структурного типа NaCl (Fm3m).

Диаграмму системы AgBr-AgI изучали многие исследователи [43-49]. В настоящее время она представляет большой интерес с технологической точки зрения, а именно благодаря существованию гомогенной области, в которой, согласно концентрационным составам, выращивают нетоксичные, радиационностойкие, негигроскопичные и пластичные монокристаллы для изготовления из них оптических элементов и ИК световодов. На рисунке 1.4 представлена диаграмма плавкости системы AgBr-AgI, изученная А.Е. Львовым с коллегами [45, 48, 49].

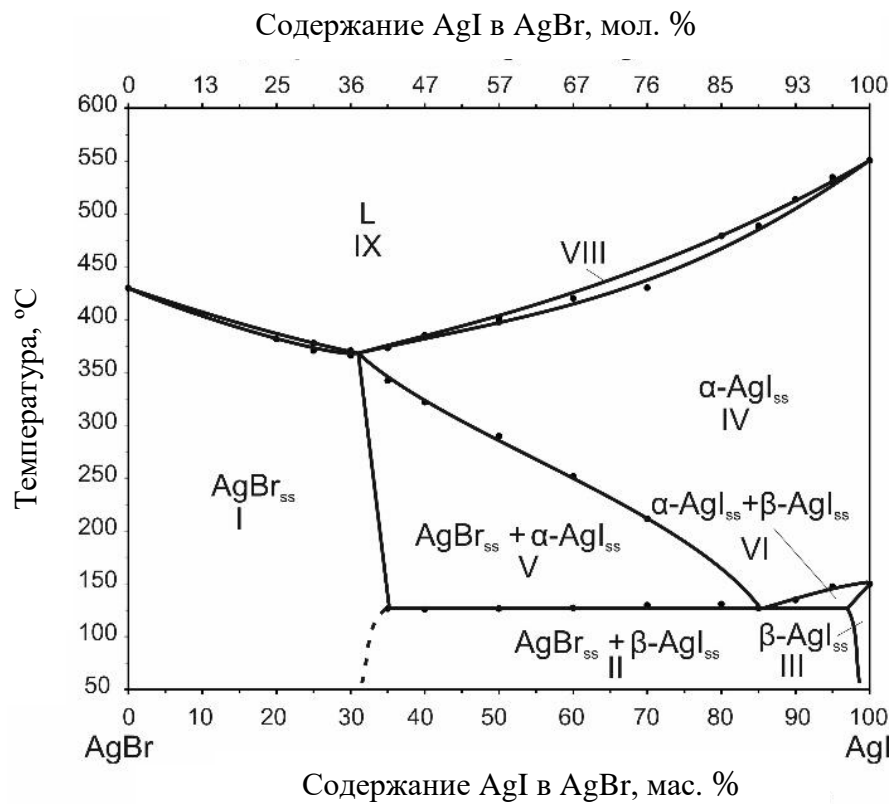


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма квазибинарной системы AgBr – AgI [48]

Система AgCl-AgI

Хлорид и йодид серебра также имеют разные типы решеток. На рисунке 1.5 изображена фазовая диаграмма квазибинарной системы AgCl-AgI, в которой гомогенная область существует до 10 мол. % AgI в AgCl [46]. В этом концентрационном диапазоне выращивают монокристаллы кубической сингонии структурного типа NaCl ($Fm\bar{3}m$).

Таким образом, проанализировав диаграммы плавкости бинарных систем галогенидов таллия и серебра, а также схожие физико-химические свойства их монокристаллов, представляет интерес исследования диаграмм различного состава фазовых равновесий кристалл-расплав в совмещенных гетерогенных системах на основе галогенидов одновалентного таллия галогенидов серебра.

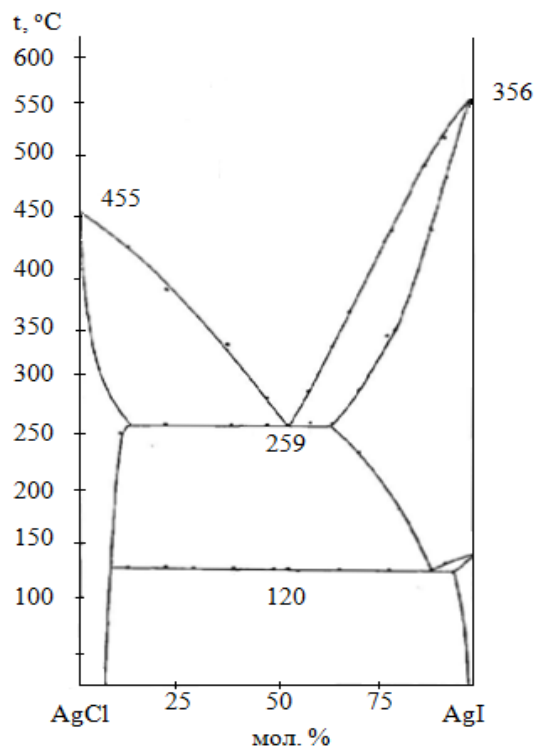


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы AgCl – AgI [46]

1.3 Диаграммы фазовых равновесий кристалл-расплав в гетерогенных системах AgBr-ТII, TlBr_{0,46}I_{0,54}-AgBr и TlBr_{0,46}I_{0,54}-AgI

Впервые фрагмент фазовой диаграммы системы AgBr-ТII был изучен в работах [50, 51]. Определена область существования твердых растворов замещения при 25 °С в концентрационном диапазоне до 12,0 мол. % ТII в AgBr [51]. Автором работы [52] данная диаграмма впервые изучена от 0 до 100 мол. % ТII в AgBr, т.е. во всем концентрационном диапазоне при температуре от 25

до 460 °С и давлении 101 кПа. Определены две гомогенные области твердых растворов при температуре 25 °С кубической сингонии структурного типа NaCl со стороны бромида серебра и кубической сингонии структурного типа CsCl со стороны йодида одновалентного таллия.

Диаграмма системы AgBr-TII обстоятельно изучена, уточнена и построена А.Е. Львовым и представлена на рисунке 1.6 [48]. Уточнен фазовый состав двух гомогенных областей твердых растворов структурного типа Fm3m и состава до 23 мол. % TII в AgBr и структурного типа Pm3m состава от 67 до 95 мол. % TII в AgBr. Между ними расположена гетерогенная область на основе соединений структурного типа R-3.

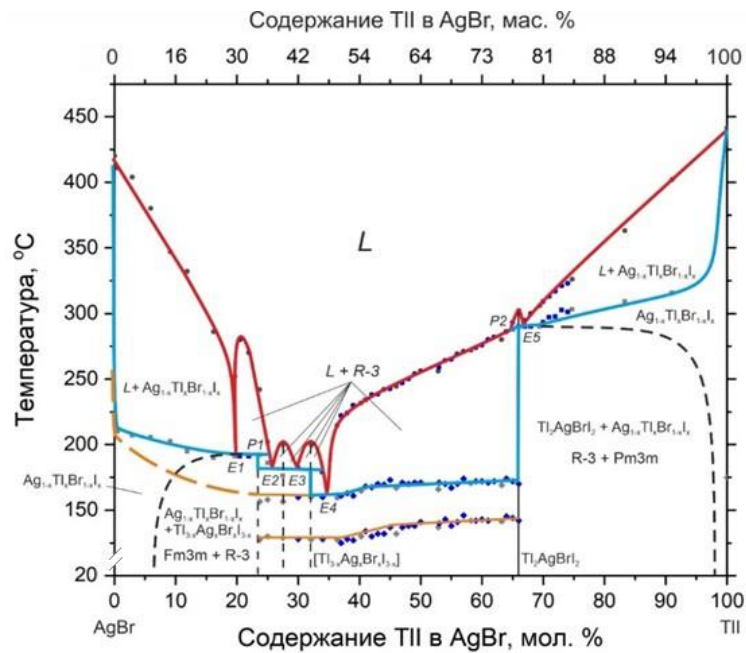


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма плавкости квазибинарной системы AgBr – TII [48]

Диаграмма системы AgBr- TlBr_{0,46}I_{0,54}

Фазовая диаграмма системы AgBr- TlBr_{0,46}I_{0,54} впервые изучена Д.Д. Салимгареевым и построена во всем концентрационном диапазоне от 0 до 100 мол. % TlBr_{0,46}I_{0,54} в AgBr [53]. На данной диаграмме установлены две области гомогенных твердых растворов замещения структурного типа Fm3m до 31

мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr и структурного типа $\text{Pm}3\text{m}$ до 27 мол. % AgBr в кристаллической решетке $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr [57-60, 64-66].

Диаграмма системы $\text{AgBr-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ также была уточнена в работе [48] и представлена на рисунке 1.7. При температуре 25 °С существует гомогенная область в левой части диаграммы от 0 до 31 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr , а в ее правой части гомогенная область находится в пределах от 76 до 95 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr [54-56, 61-63].

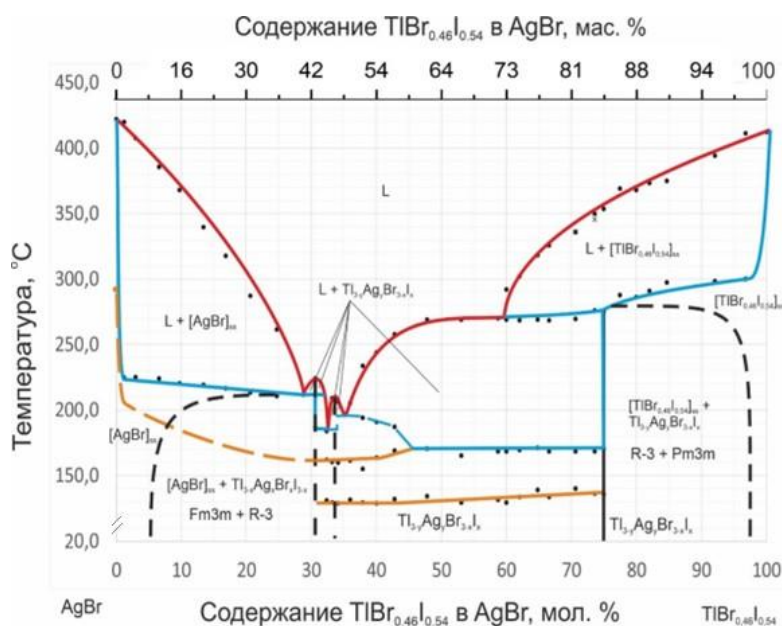


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма плавкости квазибинарной системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ [48]

Фазовая диаграмма системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$

Исследование диаграммы плавкости системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$ проводили от 0 до 100 мол. % AgI в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ при температуре от 25 до 600 °С и давлении 101 кПа. Построение диаграммы осуществляли по значениям фазовых переходов, полученных при нагревании. На рисунке 1.8 изображена данная диаграмма из которого следует, что в концентрационном диапазоне от 0 до 18 мол. % и температурном диапазоне от 25 до 412 °С существуют устойчивые твердые растворы на основе $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ легированные AgI [67].

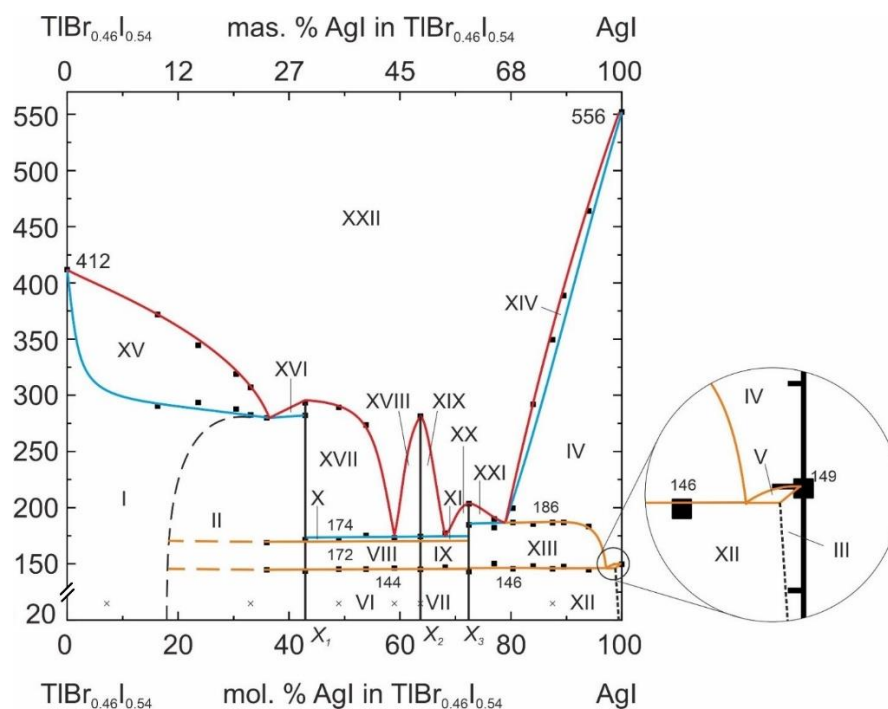


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$ [67]

На основе изученных диаграмм плавкости систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$, $\text{TlBr} - \text{TlI}$, в которых определены пределы существования при температуре 25 °С и давлении 101 кПа. гомогенных областей для выращивания кристаллов структурного типа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ и пределы гетерогенных областей для синтеза двухфазной оптической керамики структурного типа $\text{Fm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$, построен изотермический разрез $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ [48]. На рисунке 1.9 изображена «желтая» область, в которой, согласно составам, выращивают монокристаллы на основе AgBr ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) и получают двухфазную оптическую керамику $\text{Fm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$ и/или P6mc и «красная» область, которая соответствует кристаллам системы $\text{TlBr} - \text{TlI}$ ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и керамике структурного типа $\text{Pm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$. Кроме того, автором работы [48], с использованием литературных данных и полученных экспериментальных результатов, построена фазовая диаграмма системы $\text{Tl}_2\text{AgI}_3 - \text{Tl}_2\text{AgBr}_3$, представленной на рисунке 1.10. По данным работы [68] конгруэнтно плавится соединение Tl_2AgI_3 , а инконгруэнтно Tl_2AgBr_3 [69].

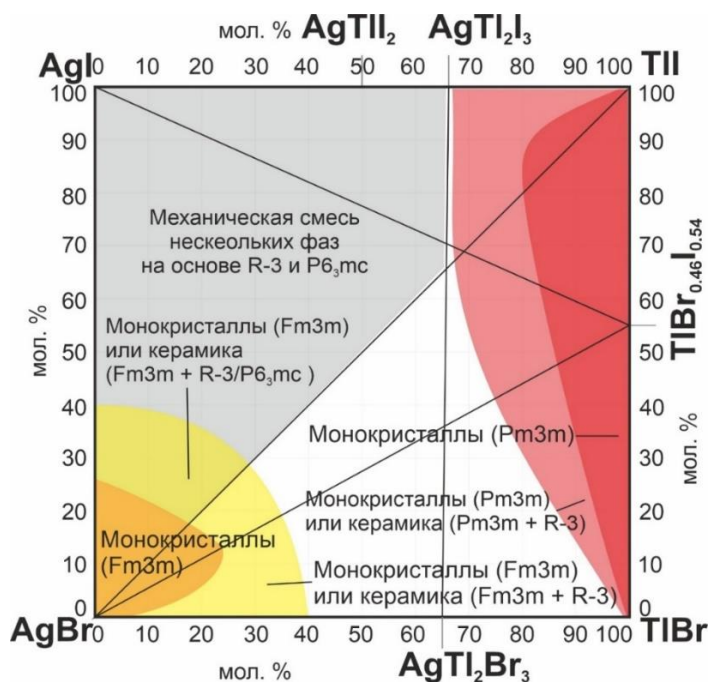


Рисунок 1.9 – Изотермический разрез $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ [48]

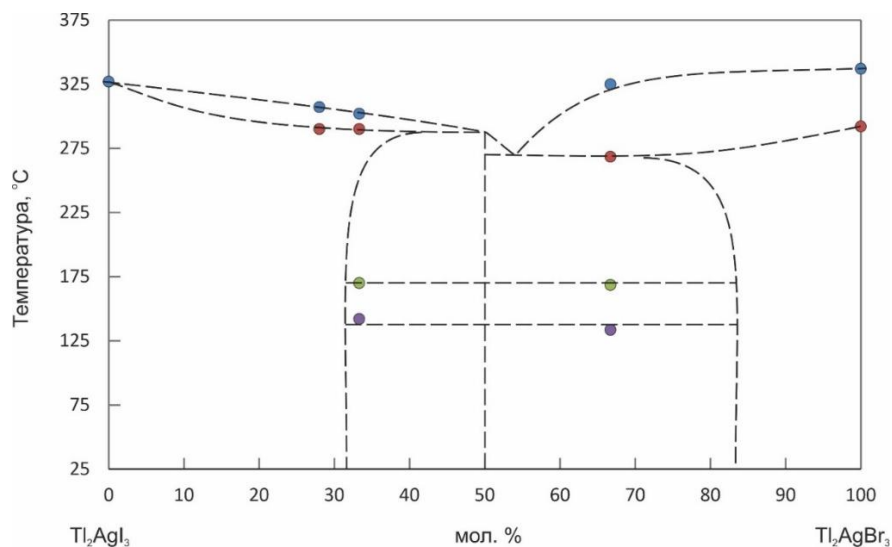


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма системы $\text{Tl}_2\text{AgI}_3 - \text{Tl}_2\text{AgBr}_3$ [48]

1.4 Технологии получения материалов для оптики

Производство оптических материалов, таких как стекла, кристаллы, керамика и другие, включает получение высокочистого сырья (шихты), синтез монокристаллов и керамики, их оптическую обработку для исследования физико-химических свойств и дальнейшего применения в различных научно-

прикладных направлениях. К 80-м годам XX века на Пышминском опытном заводе Гиредмет (ныне Уралредмет) под руководством главного инженера завода Козлова Ф.Н. и ученых УПИ им. С.М. Кирова Жуковой Л.В. и профессора Китаева Г.А. впервые в СССР разработана и внедрена безотходная и высокоэкономичная технология получения монокристаллов высокой степени чистоты (0,1 – 0,5 ppm) галогенидов серебра и их твердых растворов системы AgCl-AgBr [3]. Основные принципы этой технологии использованы в данной диссертации.

1.4.1 Базовый гидрохимический метод ТЗКС для получения высокочистой шихты

Решая задачи очистки веществ, обычно опытным путем выбирают подходящие технологии, в то время как необходимо разрабатывать научный, обоснованный подход к получению особо чистых веществ, в частности для оптики. Для очистки хорошо растворимых веществ используется способ кристаллизации из растворов. Относительно малорастворимых соединений, таких как галогениды таллия (I), серебра, меди (I), фториды металлов и другие вещества, существует укоренившееся мнение о том, что их можно подвергать очистке только из расплава или газовой фазы. Такая позиция связана с малой растворимостью веществ. Но производить очистку веществ термическими методами трудоемко, энергозатратно, длительно и непроизводительно, так как малый процент выхода высокочистых материалов. Следовательно, проблема поиска и разработки нестандартных технологических решений по получению высокочистых новых ОМ всегда является актуальной задачей. Разработанный на ПОЗе Гиредмет гидрохимический метод ТЗКС, получивший название термозонная кристаллизация синтеза, является базовым и первоначально применен для галогенидов одновалентного таллия, а затем распространен на галогениды серебра и их твердые растворы, и другие оптические материалы [70-80]. Научное и прикладное назначение метода ТЗКС основано на

процесса растворимости и кристаллизации малорастворимых веществ в галогенводородных кислотах. С этой целью проведены фундаментальные исследования в этом направлении [81-95]. Кроме того, для химической обработки кристаллов КРС-5 и КРС-6 разработана серия травильных, полирующих и просветляющих растворов. Интеллектуальная собственность подтверждена многочисленными авторскими свидетельствами [96-103].

Для организации процесса ТЗКС и выпуска высокочистой шихты сконструированы и изготовлены лабораторные и промышленные установки. На рисунке 1.11 представлена лабораторная установка, рисунке 1.12 – промышленная установка производительностью от 5 до 10 кг высокочистой шихты для выращивания кристаллов.



Рисунок 1.11 – Лабораторная установка для процесса ТЗКС



Рисунок 1.12 – Промышленная установка КБ-989 для процесса ТЗКС

Промышленная установка КБ-989 представляет собой стеклянный реактор, в котором совмещены три зоны. В нижней части установки находится зона растворения исходных веществ. В зоне транспорта осуществляется перенос ионов за счет конвективных потоков в среднюю часть установки, где находится поддон и холодильник. Третья зона кристаллизации предназначена для сбора конечного высокочистого продукта в поддон.

На рисунке 1.13 изображена установка КБ-1100 производительностью до 20 кг и более высокочистой шихты. В данной промышленной установке три зоны разделены.

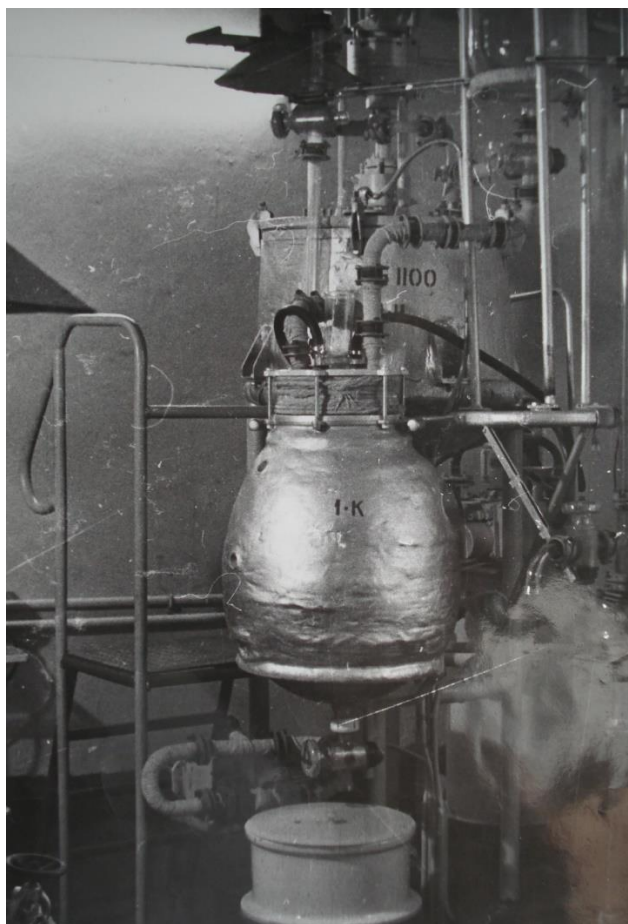


Рисунок 1.13 – Промышленная установка КБ-1100

Метод ТЗКС является экологически чистым, практически безотходным, так как выход высокочистой шихты составляет 97-98 % от массы загружаемого исходного вещества. Кроме того, в методе совмещены процессы получения задаваемого состава однофазных многокомпонентных твердых растворов и их чистота по катионным примесям составляет 99,99999 мас. % и более [104].

На рисунке 1.14 представлены две технологические схемы получения высокочистой шихты для выращивания кристаллов КРС-5, КРС-6 и для выращивания галогенидсеребряных кристаллов систем AgCl-AgBr . Для

кристаллов КРС-6 выход высокоочищенной шихты составляет 26,3 %, для кристаллов КРС-5 – 17,5 % [28], для галогенидсеребряных кристаллов – 97 %.

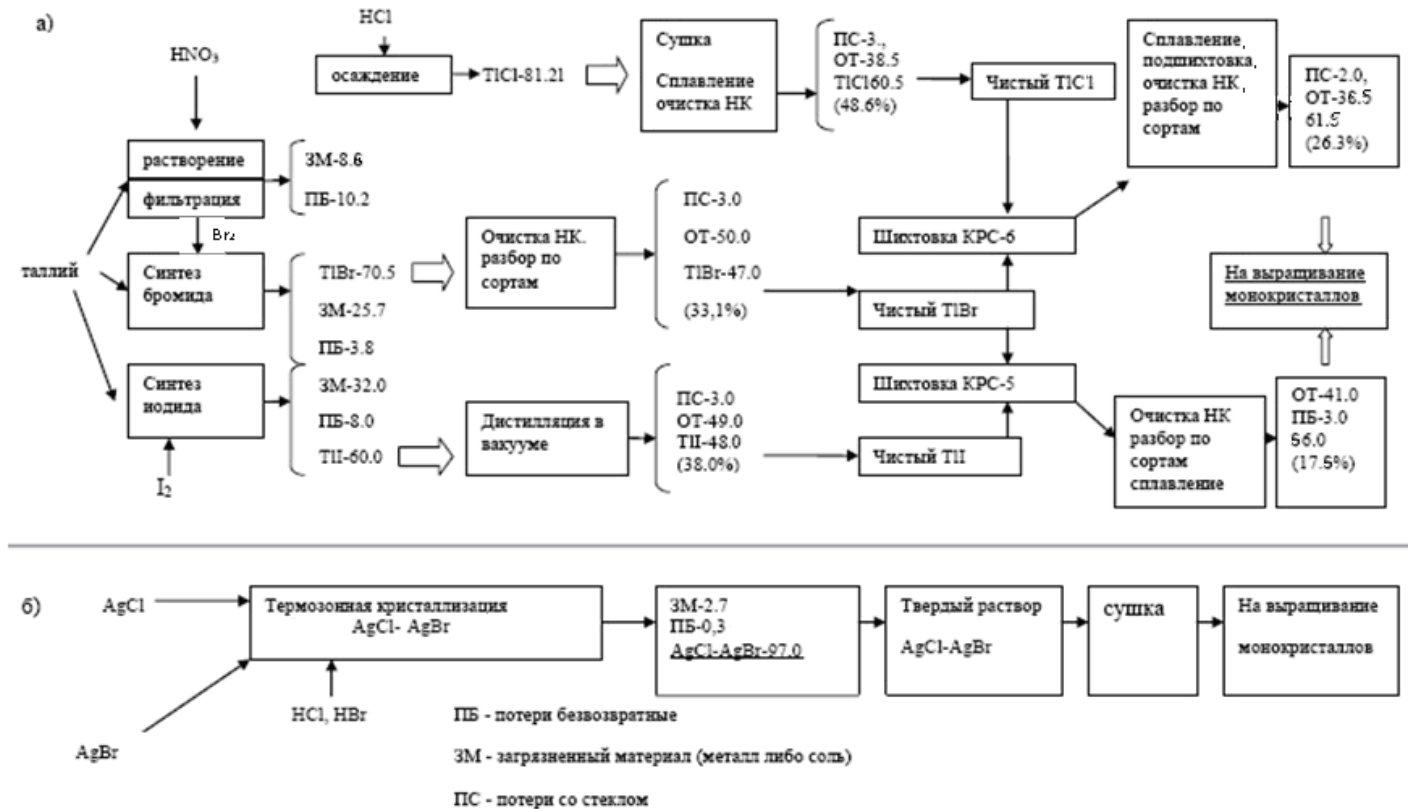


Рисунок 1.14 – Технологические схемы получения и очистки сырья для производства кристаллов галогенидов металлов: а) термическими методами для галогенидов таллия (I); б) методом ТЗКС для твердых растворов AgCl-AgBr

Бромид и йодид таллия получают прямым синтезом из элементов, которые заключаются в непосредственном взаимодействии расплавленного таллия с галогеном. Хлорид таллия получают гидрохимическим методом путем растворения металлического таллия в азотной кислоте с последующим осаждением хлорида таллия. После получения TlCl , TlBr , TlI требуется дополнительная трех-четырёхразовая очистка методом направленной кристаллизации из расплава для TlCl и TlBr , очистку TlI от окисленных соединений таллия и других загрязнений осуществляют методом вакуумной дистилляции. При этом на каждой стадии процесса выделяется значительное

количество отходов, что в конечном итоге приводит к низкому проценту выхода чистой шихты [28].

В случае получения методом ТЗКС высокочистой, однородной шихты на основе твердых растворов системы AgCl-AgBr выход составляет до 97 %, представленный на рисунке 1.13.

1.4.2 Метод Бриджмена-Стокбаргера

Монокристаллы КРС-5 и КРС-6 выращивают на ориентированной затравке в ампулах из стекла пирекс. На рисунке 1.15 изображен общий вид промышленной вертикальной установки ОКБ-8120, реализующий метод Бриджмена-Стокбаргера, которая состоит из двух зон. В каждой зоне контроль температур происходит независимо.



Рисунок 1.15 – Общий вид установки ОКБ-8120 [28]

На рисунке 1.16 представлено расположение зон и узлов в установке ОКБ-8120. В верхней зоне поддерживается температура до 550 °С. Температура нижней зоны должна быть ниже температуры плавления шихты.

Для создания стабильного температурного градиента во время роста кристалла, между верхней и нижней зонами вмонтирован зонный нагреватель в виде диафрагмы. Во время роста кристаллов печь перемещается со скоростью 0,7 мм/ч относительно неподвижно установленных ампул. В данной установке можно выращивать монокристаллы диаметром от 40 до 200 мм. Но для изготовления методом экструзии ИК световодов необходимы галогенидсеребряные кристаллы диаметром до 20 мм. Поэтому кристаллы выращивают в специальном держателе, в который помещают от 5 до 20 ампул.

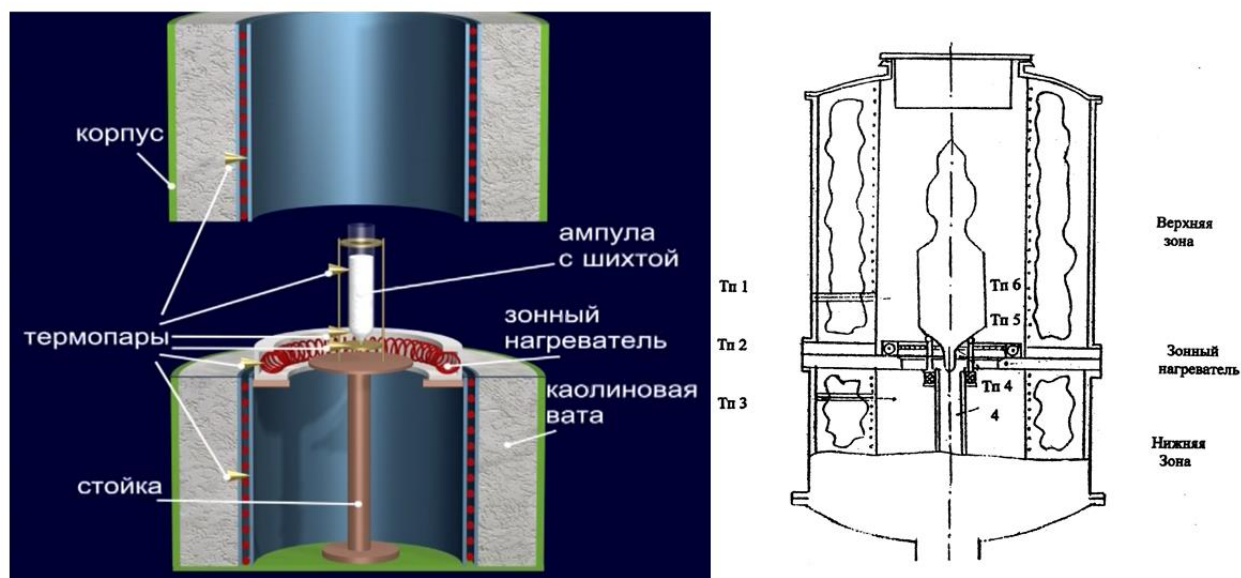


Рисунок 1.16 – Расположение зон и узлов в промышленной установке ОКБ 8120 [28]

Существуют недостатки при выращивании галогенидсеребряных кристаллов на установке ОКБ-8120. Она потребляет много электроэнергии, а выращивание кристаллов происходит со скоростью не более 0,7 мм/ч. Но главный недостаток, это расположение нескольких ампул в держателе, изображенных на рисунке 1.15, которое приводит к изменению в каждой ампуле профиля температурного градиента. Это в свою очередь негативно влияют на структуру выращиваемого кристалла. Поэтому установка ОКБ-8120 предназначена для выращивания на ориентированных затравках в промышленном масштабе крупных кристаллов. В связи с этим возникла

проблема в разработке экспериментальной установки, реализующей вертикальный метод Бриджмена для выращивания с более высокой скоростью новых монокристаллов и оптической керамики на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Эта проблема была успешно реализована не только в создании энергосберегающей установки ПКБ - печь конструкции Бриджмена для синтеза из расплава оптических материалов, но и сконструированы и изготовлены лабораторная и промышленная установки для получения гидрохимическим методом ТЗКС высокочистой шихты, о чем будет говориться в главе 2 и 4.

1.5 Сцинтилляторы

Сцинтилляционные материалы подразделяются на кристаллические органические и неорганические сцинтилляторы, в которых под действием ионизирующего излучения возникают световые вспышки сцинтилляции. В таблице 1.1 приведены свойства некоторых сцинтилляторов [105-109].

Известные КОС, такие как антрацен, трансстильбен, толан и другие, имеют невысокую плотность от 1,16 до 1,25 и малую величину эффективного атомного номера, а чем больше величина этих характеристик, тем выше вероятность взаимодействия ионизирующего излучения с сцинтиллятором. КОС характеризует низкая температура плавления, поэтому интервал рабочей температуры у них ограничен. Но они обладают преимуществом перед КНС по времени высвечивания и загрузке сцинтилляционного детектора. Наиболее применяемыми и лучшими КНС являются монокристаллы NaI и CsI, легированные йодидом одновалентного таллия NaI:Tl, CsI:Tl. Позднее под руководством ученых УрФУ Л.В. Жуковой и Б.В. Шульгиным был разработан новый класс КНС на основе монокристаллов твердых растворов галогенидов серебра, в том числе легированных ТII и РЗЭ [107, 110-112].

Таблица 1.1 – Свойства некоторых сцинтилляционных материалов [105-109]

Материал	Плотность, г/см ³	Максимальное излучение, нм	Длительность γ -сцинтилляций, нс	Коэффициент преломления	Световыход, %	Гигроскопичность	Рабочий температурный диапазон, °С	Возможность вытягивания световодов
NaI-Tl	3,67	415	230	1,85	100	Да	-30 - +150	Нет
CsI-Tl	4,71	550	450	1,79	30-45	Да	-30 - +150	1-2 мм
CsI-Na	4,51	420	630	1,84	85	Да	-30 - +150	1-2 мм
CaF ₂ -Eu	3,18	435	940	1,47	50	Нет	-30 - +150	Нет
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,13	480	300	2,15	15-20	Отн.	-30 - +150	Нет
Y ₂ SiO ₅ -Ce	4,45	420	20	1,8	45	Нет	-30 - +150	Нет
Lu ₂ SiO ₅ -Ce	7,40	420	20-40	1,82	37	Нет	-30 - +150	Нет
Пластмасса	1,03	375-600	2-8	1,58	30	Нет	0 - +30	Да
BaF ₂	4,88	310	630	1,5	16	Отн.	-5 - +200	Нет
Gd ₂ SiO ₅ -Ce	6,71	440	30-60	1,85	20-25	Нет	-5 - +200	Нет
LiI-Eu	4,08	470	1400	1,96	35	Да	-5 - +200	Нет
ZnSe-Te	5,42	610-640	30-50	2,6	20	Нет	-60 - +200	Нет
AgCl _x Br _{1-x} , легир. Eu, либо Ce, Cr, Tl	6,40	400-510	20	2,1-2,2	40-70	Нет	-60 - +200	Более 50 м.

Новые КНС негигроскопичны, пластичны, высоко прозрачны в видимом и ИК диапазонах, обладают высокой плотностью и эффективным атомным номером и характеризуются малым временем высвечивания по сравнению с NaI:Tl, CsI:Tl.

КНС на основе твердых растворов системы AgCl-AgBr-AgI являются нетоксичными монокристаллами. Высокая пластичность нового класса КНС и структура кристаллической решетки – кубическая сингония структурного типа NaCl, Fm3m, а также отсутствие спайности, обеспечивают изготовление из них гибких однослойных и двухслойных волоконных сцинтилляторов [107, 113-119].

Разработанные волоконные сцинтилляционные детекторы предназначены для обнаружения ионизирующего излучения не только на специализированных объектах, но и в трубах, каналах, щелях, различных лабиринтах и прочих местах, которые недоступны для применения сцинтилляционных детекторов [107, 114, 115].

Мировая новизна разработок подтверждена следующими наградами:

1. На всемирной выставке в Брюсселе (2001) за «Сцинтилляционный световод», патент № 2154290 РФ, авторы Л.В. Жукова, В.В. Жуков и Б.В. Шульгин, выдана золотая медаль и диплом с отличием;
2. На 36-ой международной выставке изобретений новых технологий и продуктов в Женеве (2008) за «Одномодовый кристаллический ИК световод» получена золотая медаль. Авторы Л.В. Жукова, В.В. Жуков, Н.В. Примеров, А.С. Корсаков.
3. На 37-ой международной выставке изобретений, новых технологий и продуктов в Женеве (2009) за «Двухслойный волоконный сцинтиллятор» получена серебряная медаль. Авторы разработки Л.В. Жукова, Б.В. Шульгин, А.С. Корсаков и другие.

Таким образом, разработанные монокристаллы, обладающие комплексом уникальных свойств, предназначены для применения не только в качестве кристаллических неорганических сцинтилляторов, но и для передачи электромагнитного излучения без окон поглощения в широком диапазоне от видимой до дальней инфракрасной области спектра. Это относится к инфракрасным световодам и волоконным сцинтилляторам.

Актуальность и востребованность данного направления стимулирует проведение исследований и создание нового поколения оптических материалов (монокристаллов, керамики, световодов) на основе твердых растворов галогенидов серебра, активированных галогенидами одновалентного таллия и РЗЭ.

1.6 Метод экструзии

Наиболее технологичный метод получения поликристаллических световодов – экструзия (выдавливание) монокристаллической заготовки через фильеру. Метод экструзии выдвинул дополнительные требования к качеству исходных монокристаллов. Пластическая деформация кристаллов в процесс экструзии должна протекать не только при минимальном уровне образования оптических и механических дефектов, но и приводить к упрочнению структуры световодов для достижения высоких оптико-механических эксплуатационных параметров [120]. Изменение структурного и текстурного состояния кристаллов наблюдается при деформации под высоким давлением, что приводит к изменению механических и физических свойств. Для упрочнения структуры и повышения пластичности веществ часто используют высокие давления в таких технологических процессах, как формование оптических и сцинтилляционных изделий. В нашем случае экспрессный метод горячего прессования при получении окон, линз, пластин, пленок и выпресовывание через фильеры.

Как уже отмечалось, монокристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра имеют кристаллическую решетку типа NaCl. Пластическая деформация таких монокристаллов осуществляется в основном дислокациями с векторами Бюргерса $\langle 110 \rangle$ по одной из систем скольжения: $\{110\}\langle 110 \rangle$; $\{100\}\langle 110 \rangle$; $\{111\}\langle 110 \rangle$; $\{112\}\langle 110 \rangle$ [121]. Систему скольжения определяют следующие факторы: химический состав и ориентация монокристалла, температура деформации, гидростатическое давление и другие факторы.

Инфракрасные и сцинтилляционные световоды получают методом экструзии на промышленном прессе, изображенном на рисунке 1.17.

Пресс состоит из контейнера высокого давления, мультипликатора первой ступени, мультипликатора второй ступени, который расположен на крышке бронесейфа и маслобака. Пресс обслуживается станцией УНГР-2000-

5. Рабочее давление пресса до 2 ГПа, температура до 300 °С, жидкость для гидропривода – масло «Индустар-45».

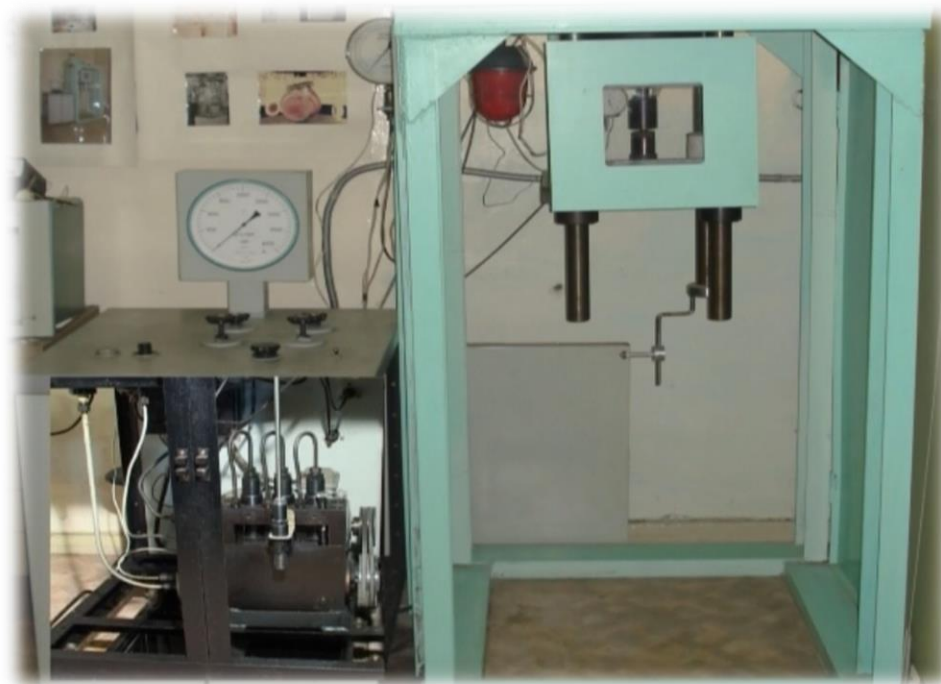


Рисунок 1.17 – Промышленный пресс для экструзии инфракрасных и сцинтилляционных световодов

Монокристалл помещается в матрицу с фильерой, контейнер нагревается до нужной температуры. Параметры температуры контролируются при помощи термопары, которая соединена с высокоточным регулятором. Электрод печь поддерживает температуру в заданном диапазоне на постоянном уровне. По установлению температуры до заданных параметров, мультипликаторами увеличивается давление в канале контейнера. Скорость экструзии волокна составляет от 1,0 до 2,0 м/ч, при наружном диаметре световода 1120 мкм.

На рисунке 1.18 представлен контейнер для получения однослойных и двухслойных световодов. Для изготовления двухслойных световодов подготовлена специальная оснастка. Монокристалл выполнен в форме цилиндра непосредственно для внутреннего световода. Он располагается в

трубке для оболочки. Цилиндр в трубке помещается в матрицу, процесс экструзии идет через двойную фильеру.

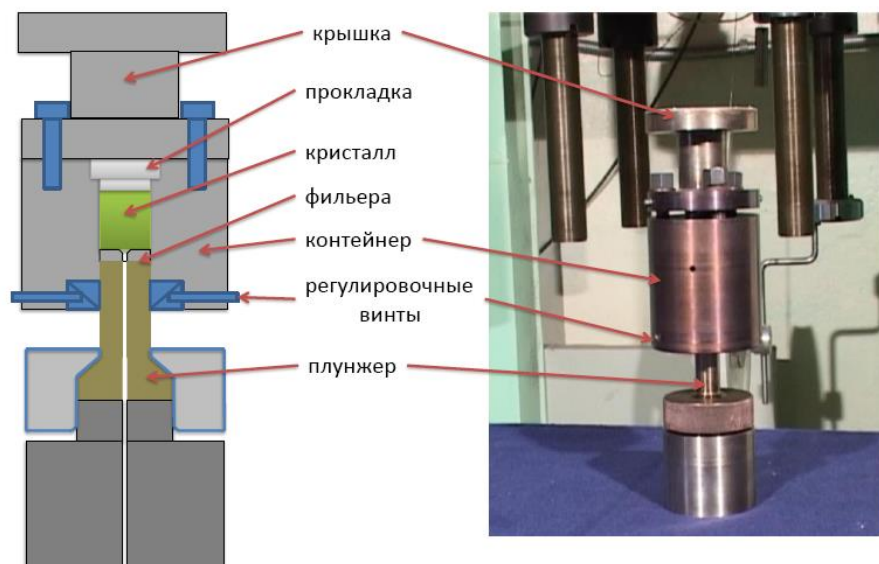


Рисунок 1.18 – Схема и фотография оснастки для экструзии световодов

Выводы по главе 1

На основании проведенного литературного анализа и патентных исследований по поиску и разработке новых радиационноустойчивых галогенидных оптических материалов для инфракрасной, терагерцовой и сцинтилляционной оптики, сделано следующее заключение. Существуют различные методы и оборудование для выращивания монокристаллов и синтеза оптической керамики, но далеко не все методы и промышленные установки для получения оптических материалов могут подходить к конкретной задаче.

В данной работе, в качестве основных методов при разработке новых инфракрасных и сцинтилляционных монокристаллов и оптической керамики использовали базовый метод ТЗКС с выходом конечного продукта до 98 %, вертикальный метод Бриджмена и метод экструзии для получения инфракрасных и сцинтилляционных световодов.

ГЛАВА 2 Методы получения материалов, их реализация на промышленном оборудовании. Методики исследования функциональных свойств новых материалов

2.1 Метод термозонной кристаллизации синтеза

Как уже было описано ранее, метод ТЗКС был впервые разработан на ПОЗе Гиредмет в г. Верхняя Пышма. Данный метод успешно внедрен в производство оптических материалов, так как позволяет получать высокочистое сырье по катионным примесям (99,99999 мас. %, т.е. 0,1-0,5 ppm). Содержание катионных примесей после синтеза и очистки методом ТЗКС: Fe, Si, Pb, Sn, Zn, In – менее $1,0 \cdot 10^{-5}$ мас. %, а Mg, Al, Ni, Cr, Mn – менее $1,0 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Метод является экологически безопасным, безотходным, ресурсо- и энергосберегающим. Для каждого химического состава новых оптических материалов разрабатываются определенные технологические параметры процесса ТЗКС, включающие типы необходимых исходных веществ, их количество, природу растворителя и интегральную величину растворимости, температуру растворения исходных веществ и температуру кристаллизации конечного продукта. В нашем случае это однофазная высокочистая шихта в виде твердого раствора для выращивания монокристаллов и двухфазная шихта высокой степени чистоты на основе твердых растворов для синтеза оптической керамики.

Для организации процесса ТЗКС в Уральском федеральном университете под руководством А.С. Корсакова изготовлены лабораторная и промышленная установки на основе созданных на ПОЗе «Гиредмет» КБ 989 (рисунок 1.11) и КБ 1100 (рисунок 1.12).

На рисунке 2.1 представлен внешний вид лабораторной и промышленной установок для получения высокочистой шихты требуемого химического состава. Лабораторная установка вмещает в себя до 50 - 200 г исходного сырья, объем реактора составляет от 0,4 до 4,0 л, время синтеза

составляет 20 - 30 часов. В промышленной установке возможна загрузка сырьевых продуктов до 2 кг, общий объём реакторов до 10 л, время синтеза составляет 60 - 80 часов. На рисунке 2.2 дана принципиальная схема метода ТЗКС.

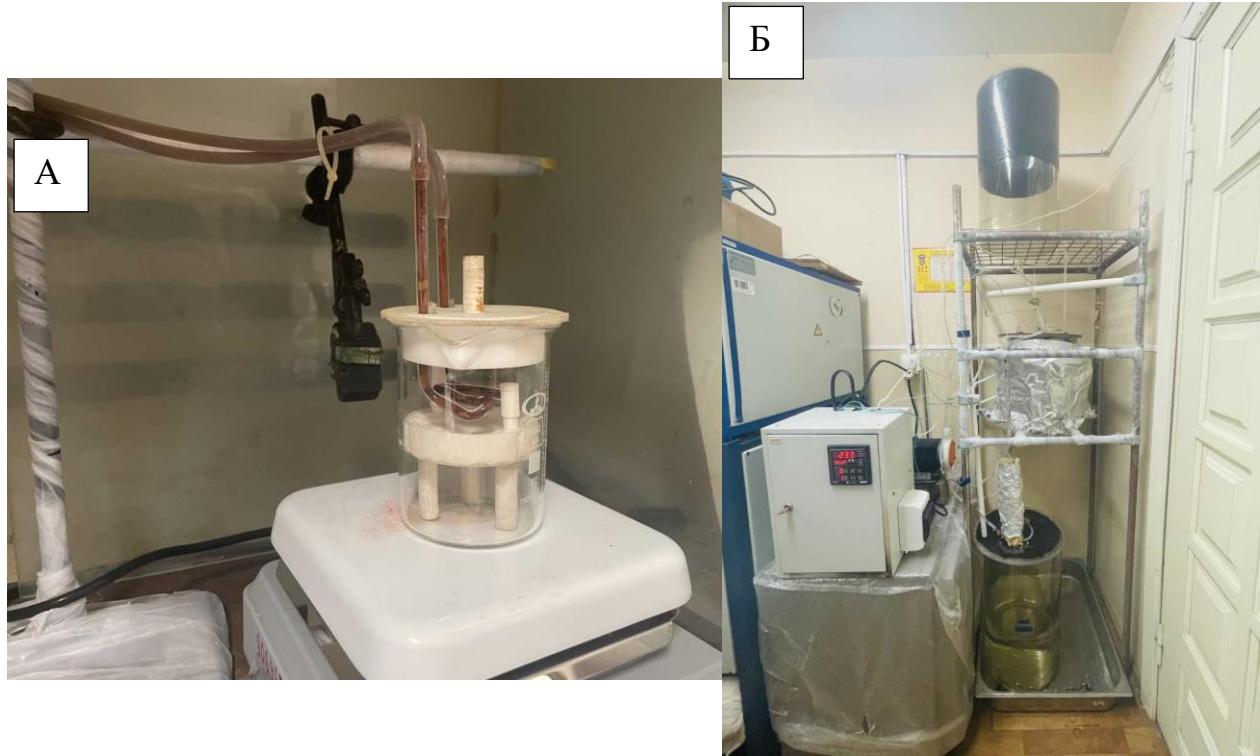


Рисунок 2.1 – Лабораторная (а) и промышленная (б) установки для получения высокоочищенной шикиматной кислоты методом ТЗКС

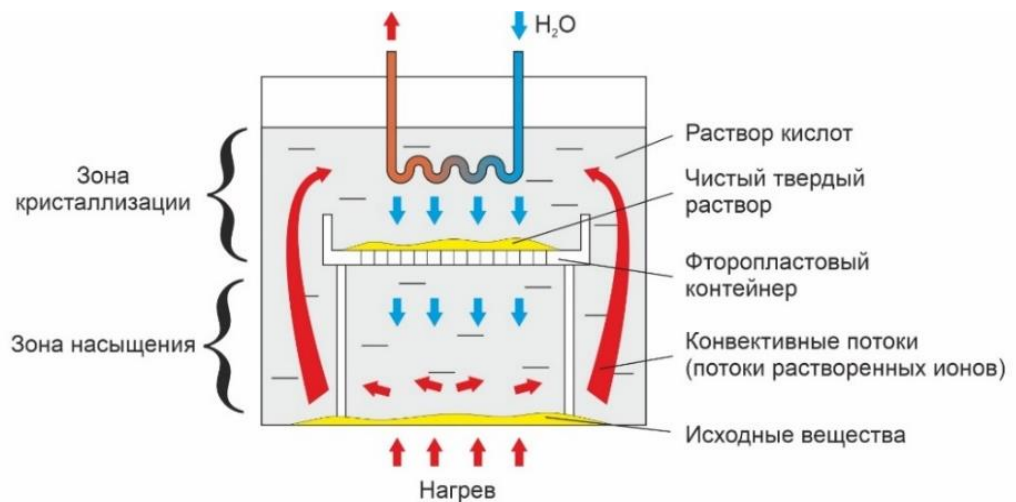


Рисунок 2.2 – Схема метода термозонной кристаллизации синтеза

2.2 Вертикальный метод Бриджмена

Лауреат Нобелевской премии американский ученый Перси Уильямс Бриджмен обосновал выращивание кристаллов из расплава методом направленной кристаллизации. Методы Стокбаргера, Степанова, Шубникова-Обреимова и др. основаны на этом же принципе [122, 123]. Преимущества вертикального или горизонтального метода направленной кристаллизации заключается в совмещении процессов роста и очистки кристаллов от примесей.

Коллективом научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» УрФУ под руководством А.С. Корсаковым сконструирована и изготовлена установка ПКБ – печь конструкции Бриджмена. К установке ПКБ изготовлен аналитический модуль для исследования дифференциально-термическим анализом новых фазовых диаграмм плавкости на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.

Рабочая зона печи утеплена каолиновой ватой, чтобы избежать изменения заданной температуры. Высота зон 100 мм. В каждой температурной зоне, в центральной части, установлены термодпары, фиксирующие температуру, тип ТХК, предел допускаемых отклонений составляет 2,5 °С. Центральный шток с ростовой ампулой перемещается между зонами шарико-винтовой передачей с сервоприводом. Корпус печи выполнен из нержавеющей стали и не перегревается благодаря утеплителю из каолиновой ваты, которая удерживает температуру внутри. Управление скоростью и величиной нагрева, а также поддержание необходимой температуры управляется при помощи универсального 8-канального ПИД регулятора ТРМ-148С фирмы «ОВЕН».

Области нагрева полностью автоматизированы, поэтому удается поддерживать рабочую температуру горячей и холодной зон с точностью $\pm 0,1$ °С в диапазоне от 200 до 600 °С. Возможно выращивание кристаллов из расплава со скоростью от 0,3 до 2 мм/час. Выбор температурного режима и

скорости роста кристалла зависит и подбирается по данным фазовой диаграммы. Принципиальная схема промышленной установки ПКБ представлена на рисунке 2.3. Внешний вид промышленной установки изображен на рисунке 2.4.

Совершенство структуры и однородность состава монокристаллов и оптической керамики обеспечивает не только высокочистая шихта, но и технологические режимы выращивания и отжига оптических материалов. С этой целью было выполнено компьютерное моделирование в программном пакете «Phyton» условий и температурных режимов получения оптических материалов в зависимости от химического состава и в соответствии с фазовой диаграммой конкретной системы, о чем будет говориться в главе 4.

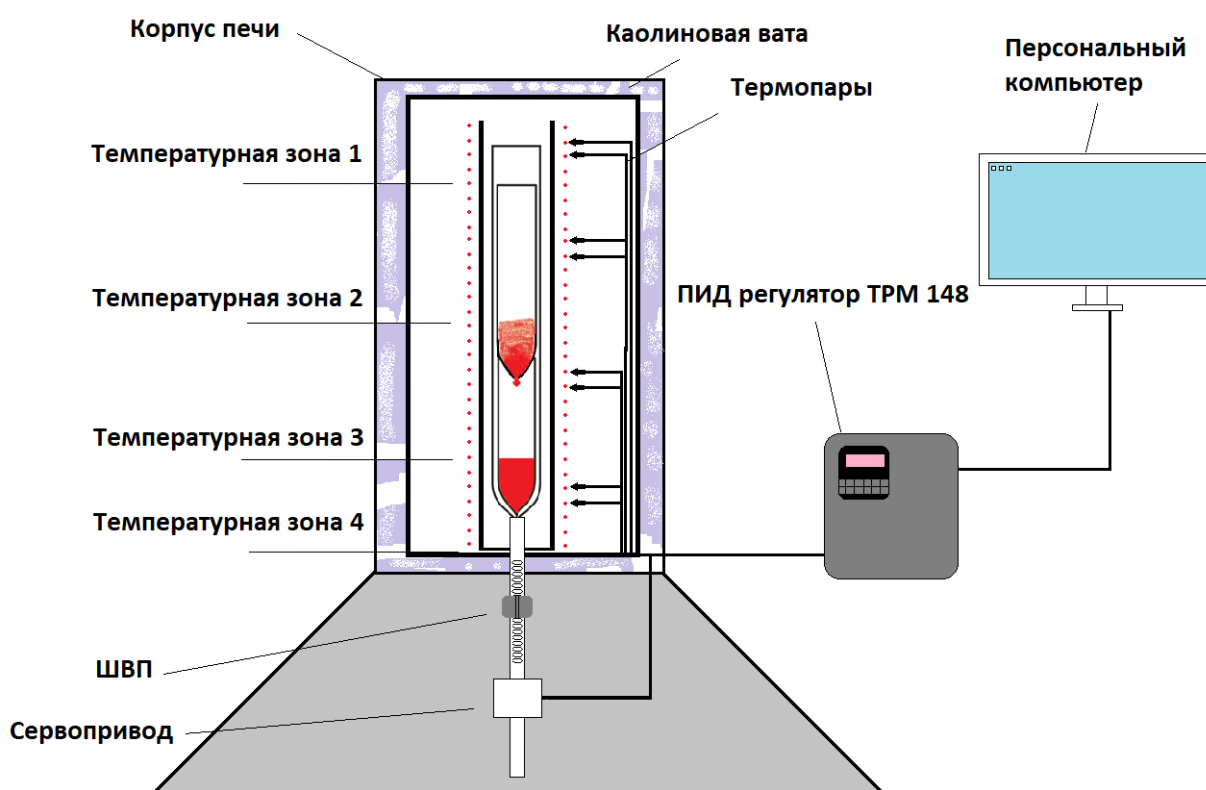


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема промышленной установки ПКБ - печь конструкции Бриджмена



Рисунок 2.4 – Внешний вид промышленной установки
ПКБ – печь конструкции Бриджмена

2.3 Метод горячего прессования

Для детального изучения физико-химических свойств необходимо подготовить исследуемый материал. Для проведения спектрометрии, рентгенофазового анализа, исследований влияния излучения хорошо подходят пластинки ОМ. Для изготовления плоскопараллельных пластин применяется метод горячего прессования на установке ПГР-400 (пресс гидравлический ручной) представленный на рисунке 2.5. Кристалл помещался между двумя предварительно отполированными нагревательными элементами (пластинами), нагретыми до температуры в 200 °С, в течении 10 минут выдерживался между ними для равномерного прогрева всей поверхности образца. Это необходимо для того, чтобы избежать появления дефектов на поверхности пластинки.



Рисунок 2.5 – Пресс ручной гидравлический (ПГР 400) с модулем нагрева

Затем проводилось непосредственное прессование с давлением в 60-130 МПа. После изготовления образцы извлекались из нагревательных элементов и охлаждались до температуры 25 °С. Благодаря данному методу пластинки имеют оптическую поверхность и не нуждаются в шлифовке и полировке. Также данным методом возможно получение оптических материалов, таких как окна, линзы, пластины и пленки.

2.4 Экструзия поликристаллических световодов для инфракрасной и сцинтилляционной оптики

Пластическая деформация была детально изучена на металлах и сплавах [127, 128]. Данная теория в области исследования структуры и свойств применима и к неметаллическим материалам. Твердые тела обладают общим свойством и способностью упрочняться в результате деформации. Поликристаллические материалы обладают уникальными свойствами, которые определяются их структурным состоянием и высоким уровнем

дефектности [129]. В монокристаллах под действием высоких давлений атомная перестройка приводит к необратимым преобразованиям размеров и форм кристаллитов.

Кристаллические материалы, прозрачные в ИК диапазоне, образуют первый класс веществ для использования их в ИК волоконной оптике. Монокристаллы на основе фторидов и оксидов металлов, выращенные в виде волокна методом лазерного разогрева, являются объектом повышенного интереса для применения их в люминесцентной оптике [1, 130-132]. Но монокристаллические волокна обладают существенными недостатками. Во-первых, они имеют длину несколько сантиметров, так как вырастить более длинные моноволокна с постоянным диаметром затруднительно. Во-вторых, их нельзя изгибать при эксплуатации.

Таким образом, существует большое количество оптических материалов для ИК техники [17], из которых можно вырастить методом лазерного плавления монокристаллические волокна небольшой длины. Но как уже говорилось, существует проблема в разработке пластичных и негигроскопичных оптических материалов для изготовления из них методом экструзии гибких, длиной до 50 метров и более нано – поликристаллических световодов. В настоящее время таким характеристикам отвечают кристаллы КРС-5, КРС-6, а также монокристаллы и керамика на основе твердых растворов системы AgCl-AgBr-AgI , в том числе активированных галогенидами одновалентного таллия [3, 7, 24].

Разработанные нами новые галогенидные оптические материалы на основе твердых растворов AgHal - THal являются перспективной элементной базой не только для инфракрасной, но и для люминесцентной (сцинтилляционной) оптики [110-117].

На рисунке 2.6 представлена фотография промышленного пресса для экструзии однослойных, двухслойных и фотонно-кристаллических световодов [133-136, 140, 141].



Рисунок 2.6 – Внешний вид гидравлического пресса с двигателем ПОИ 500

Для сокращения и удешевления процесса на первом этапе проводят моделирование метода экструзии, который заключается в разработке программ для ЭВМ [137-139]. Для каждой системы устанавливают оптимальные химические составы и показатели преломления для монокристаллов, керамики и технологические режимы получения на их основе световодов.

Производство инфракрасных и сцинтилляционных световодов проводится методом экструзии на промышленном гидравлическом прессе, с двигателем ПОИ-500. Рабочее давление достигается до 2 ГПа, максимальная нагрузка 40 т, температура до 200 °С.

2.5 Методики исследования функциональных свойств

2.5.1 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ — это метод изучения физических и химических изменений, основанный на измерении разницы температур между исследуемым материалом и эталонным образцом во время процесса нагрева или охлаждения. Эта разница температур указывает на происходящие внутри материала изменения, например, фазовые переходы или химические реакции. Существует много различного высокоточного оборудования для проведения ДТА, но у широко распространенных установок есть существенный недостаток, а именно маленький размер ампул для исходного сырья. При запаивании данных ампул может произойти перегрев и разложение исследуемого материалов на основе галогенидов металлов. Исходя из этого было решено создать собственную установку ДТА, которая решила проблему с объемом ампулы. Совместно с коллегами был разработан модуль ДТА полностью подходящий под поставленные задачи, представленный на рисунке 2.7.

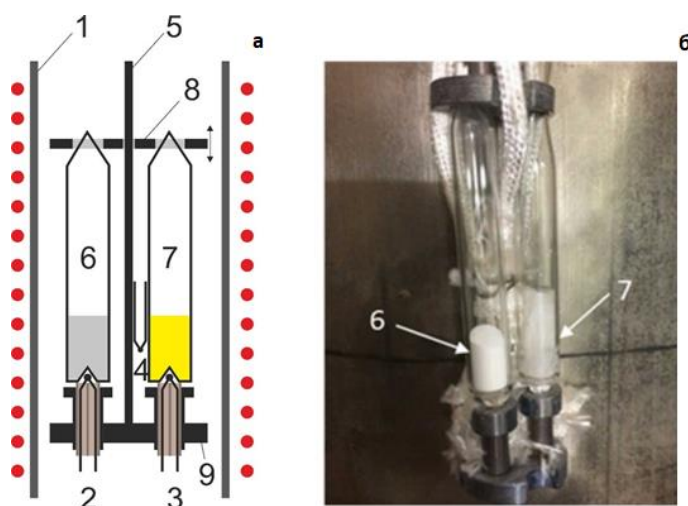


Рисунок 2.7 – Схема (а) и общий вид (б) аналитического модуля ДТА:
 1 – корпус печи; 2, 3, 4 – термопары; 5 – титановый стержень; 6 – ампула с эталоном; 7 – ампула с исследуемым веществом; 8 – перемещаемое кольцо для крепления ампул; 9 – нижняя площадка с креплениями для термопар

Для настройки и проверки точности аналитического модуля ДТА используются стандартные образцы, такие как KNO_3 , AgNO_3 и Zn , имеющие известные значения температуры, при которых происходят фазовые переходы. Погрешность определения температуры во всем рабочем диапазоне от 20 до 600 °С составляет 0,4 °С. Эталонный образец – Al_2O_3 , диаметр ампулы 8 мм, масса навески 1г.

2.5.2 Рентгенофазовый анализ

Для подтверждения нахождения стабильных твердых растворов и обнаружения кристаллических фаз в различных областях проводился рентгенофазовый анализ на приборе Rigaku MiniFlex 600 по методу Ритвельда, погрешность измерений $\pm 0,0002 \text{ \AA}$. Исследование проводят на плоскопараллельных, поликристаллических пластинках, полученных методом горячего прессования, о чем будет говориться в главе 4. Образец фиксировался на подложке из плавленого кварца и помещался в рентгеновскую установку. Рентгенофазовый анализ проводили при температуре 25 °С (298 К). Режим работы установки: материал анода – медь, излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1,541862 \AA , диапазон съемки от 3° до 90°, шаг 0,01°, скорость сканирования 1-4 гр/мин. Полученные результаты обрабатывались в программном обеспечении Rigaku PDXL XRD analysis. Погрешность определяется программным обеспечением.

2.5.3 Методика определения спектров пропускания

Одной из самой значимой характеристики оптического материала – является спектральное пропускание. Для его определения в диапазоне от видимой до дальней ИК области применяются: УФ спектрофотометр Shimadzu UV-1800 с диапазоном работы от 190 до 1100 нм, ИК Фурье спектрометр

IRPrestige-21 (Shimadzu) с диапазоном работы $7800\text{-}240\text{ см}^{-1}$ (от 1,28 до 41,7 мкм) с применением DLaTGS и KPT детекторов, делителей KBr и CsI, количество сканов – 20. и VERTEX 80 (Bruker) с ИК диапазоном $680\text{--}165\text{ см}^{-1}$ (от 14,7 до 60,60 мкм), количество сканов – 20, представленные на рисунках 2.8, 2.9 и 2.10 соответственно. Относительная погрешность измерения величины пропускания составляет 1-2 %.



Рисунок 2.8–
Спектрофотометр
UV-1800 (Shimadzu)



Рисунок 2.9 – ИК
Фурье спектрометр
IR-Prestige-21
(Shimadzu)



Рисунок 2.10 –
спектрометр
Vertex 80 (Bruker)

2.5.4 Спектроскопическая методика определения показателя преломления

Для определения показателя преломления использовали спектроскопическую методику с помощью ИК Фурье спектрометра. Исследуемый образец (пластинка) обладают достаточно малой толщиной, а также она плоскопараллельна. Это позволяет увидеть устойчивое явление интерференции в связи с френелевским отражением от противоположных граней образца. Если падение луча на пластинку перпендикулярно, то возможно определить показатель преломления по следующей формуле:

$$n + v \frac{dn}{dv} = \frac{N \cdot 10^4}{2d \cdot (v_2 - v_1)}, \quad (2.1)$$

где v_i – спектроскопическая частота, см^{-1} ; N – количество пиков для выбранного диапазона v ; d – толщина пластинки в месте просвечивания, мкм.

Коэффициент в числителе 10^4 согласует единицы измерения ν и d . Поскольку на выделенных участках спектра интенсивность пропускания (ордината) остается примерно постоянной при изменении спектроскопической частоты, то $\frac{dn}{d\nu} \rightarrow 0$ и им можно пренебречь.

Методика двух касательных позволяет определить край поглощения. Она заключается в следующем: два линейных участка спектра продлеваются до их пересечения. Абсцисса точки пересечения этих линий показывает коротковолновый край поглощения.

Зная, на какой длине волны начинается поглощение света кристаллом, можно вычислить энергию запрещенной зоны. Для этого используется уравнение Планка — Эйнштейна:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_L x}, \quad (2.2)$$

где λ_L — длина волны коротковолнового края поглощения кристаллов, нм; $c = 3,00 \cdot 10^8$ — скорость света в вакууме, м / с; $h = 6,64 \cdot 10^{-34}$ — постоянная Планка, Дж с; $x = 1,60 \cdot 10^{-19}$ — коэффициент перевода Джоулей в эВ [Дж / эВ].

Определение показателя преломления на коротковолновом крае поглощения проводится по уравнению Мосса:

$$n = \sqrt[4]{95/E_g}, \quad (2.3)$$

2.5.5 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия монокристаллов и оптической керамики проводилась на приборе TESCAN VEGA S5123. Режимы регистрации СЭМ-изображений: источник электронов - термоионный вольфрамовый катод, напряжение 5-10 кэВ, ток пучка от 100 пА до 3 нА с непрерывной регулировкой, увеличение до 100000х. Возможности СЭМ заключаются в определении типа исследуемого материала – монокристалл или оптическая керамика, элементный состав материала, а также позволяет углубленно изучить морфологию образца.

2.5.6 Методика облучения ионизирующим излучением

Изучение влияния бета-излучения проводилось в инновационно-внедренческом центре «Радиационной стерилизации» Уральского федерального университета под руководством заместителя директора центра радиационной стерилизации А.А. Петренко на установке линейного ускорителя электронов УЭЛР-10-10С с энергией до 10 МэВ. Линейный ускоритель электронов модели УЭЛР-10-10С предназначен для использования в качестве источника электронов в опытно-экспериментальной установке для отработки технологии стерилизации медицинских изделий ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" [157]. Максимальная энергия ускоренных электронов 10МэВ. Максимальный средний ток выведенного в атмосферу пучка электронов 1 мА. Диапазон регулирования энергии электронов 8 – 10 МэВ. Частота следования импульсов электронного тока 50-240, 1/с. На рисунке 2.11 представлен блок ускоряющей структуры с системой вывода пучка (облучатель).

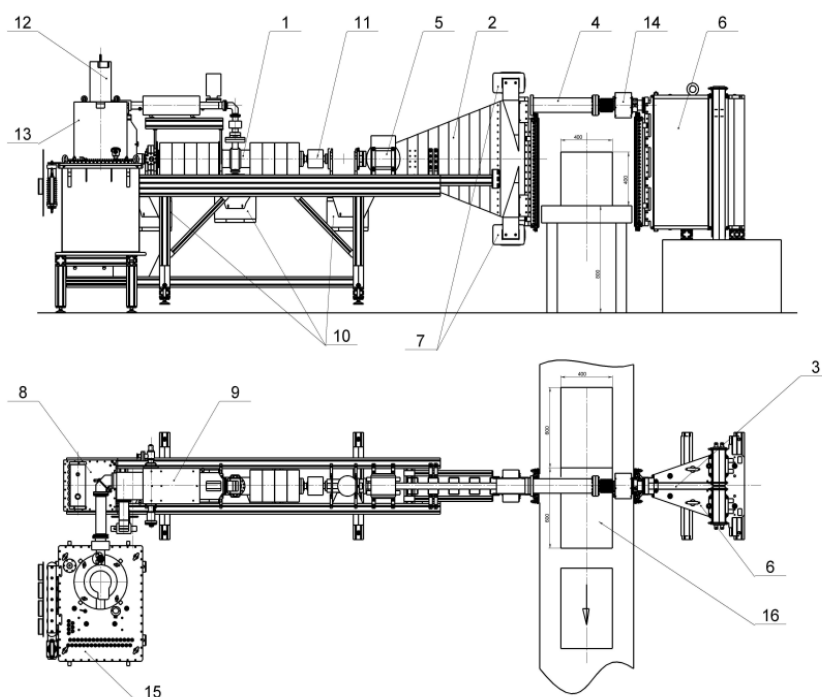


Рисунок 2.11 – Блок ускоряющей структуры с системой вывода пучка (облучатель) УЭЛР-10-10С [157]

В состав оборудования «линии пучка» входят: 1 - ускоряющая структура (диафрагмированный волновод); 2 - камера сканирующего электромагнита; 3 - камера поворотно -сканирующего электромагнита; 4 - электропровод; 5 - сканирующий электромагнит; 6 - поворотно -сканирующий электромагнит; 7 - поворотные электромагниты; 8 - импульсный трансформатор источника электронов; 9 - ферритовый вентиль (циркулятор); 6 и 10 - магниторазрядные насосы; 11 и 14 - магнитоиндукционные датчики тока пучка; 12 - клистрон; 13 - соленоид клистрона; 15 - импульсный трансформатор клистрона.

2.5.7 Методика определения сцинтилляционных свойств

Оптические свойства сцинтилляционного монокристалла исследовались на поликристаллических пластинах, изготовленных методом горячего прессования, толщиной до 2,0 мм с оптической поверхностью, представляющая собой гладкую регулярную поверхность, точно известной формы. $R_z=0,12$ мкм.

Световыход сцинтилляции определяли на установке КЛАВИ-Р. Длительность электронного пучка (на полувысоте): 2 нс. Средняя энергия электронов: 140–150 кэВ. Плотность тока в пучке: 60 А/см². Частота следования импульсов: 1 Гц, вручную.

2.5.8 Определение оптических потерь в световодах

Для определения оптических потерь применяется метод отрезков. Данная методика заключается в следующем: измеряется мощность, прошедшая через все оптическое волокно, затем отрезается небольшой участок и измеряется мощность, прошедшая уже через него, оптические потери рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{l}{l_2 - l_1} 10 \lg \frac{P_2}{P_1}, \quad (2.4)$$

где P_2 и P_1 – мощности излучения (мВт) на выходе из световода длиной l_2 и отрезанного от него световода длиной l_1 соответственно.

2.5.9 Методика определения воздействия УФ излучения

В процессе исследования изучали зависимость оптического пропускания от воздействия ультрафиолетового излучения. Для этого снимали спектры пропускания необлучённых образцов и тех же образцов после облучения в течение разного времени (20, 50, 170 и 530 минут). Полученные спектры представляли собой процентное отношение относительного пропускания к начальному значению (при нулевом времени облучения пропускание составляло 100%). На рисунке 2.12 показана схема установки для облучения ультрафиолетовым излучением с длиной волны от 260 до 370 нм, диаметром пучка 8 мм и мощностью около 1 Вт/см².

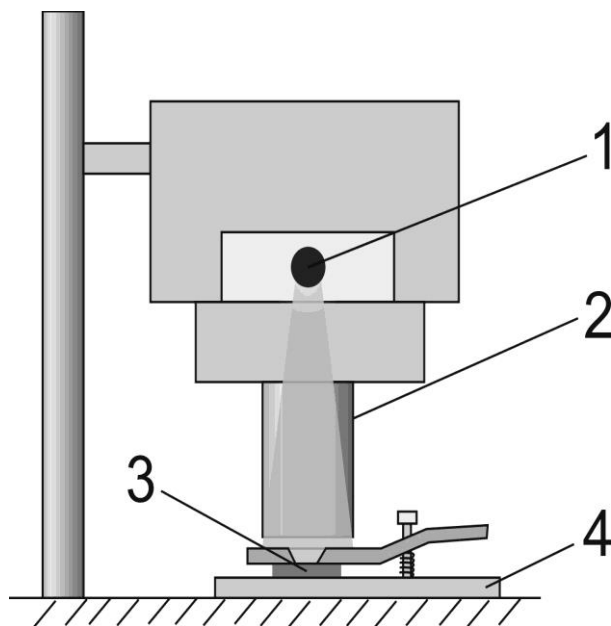


Рисунок 2.12 – Схема установки облучения образцов

ГЛАВА 3 Построение новых фазовых диаграмм плавкости систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}\text{-AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}\text{-AgCl}$

Свойства равновесных фаз при исследовании диаграмм плавкости различных систем можно представить в виде таблицы или термодинамических уравнений, но наиболее наглядным и общепринятым является графический способ, который изображает системы в виде фазовых диаграмм состояний. Термодинамический исследования новых квазибинарных систем плавкости $\text{AgCl-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}\text{-AgI}$ обусловлено в первую очередь практической значимостью. Еще раз отметим, что актуальной задачей является разработка технологии в промышленной реализации получения новых монокристаллов, керамики и ИК световодов на их основе, сочетающих комплекс уникальных свойств, таких как высокая прозрачность без окон поглощения от видимой до дальней ИК области спектра, а также прозрачность в терагерцовом диапазоне от 0,1 до 30,0 ТГц, но с окном поглощения. Обладающие следующими свойствами:

- устойчивость к ультрафиолетовому и ионизирующему излучениям;
- нерастворимость в воде;
- высокая пластичность и отсутствие спайности в кристаллических решетках оптических материалов.

Кроме того, монокристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра, в том числе легированные йодидом одновалентного таллия являются кристаллическими неорганическими сцинтилляторами [110-112]. Получаемые из них методом экструзии волоконные сцинтилляторы с максимумом спектра свечения на длине волны 550 нм предназначены для измерения ионизирующего излучения.

3.1 Исследование фазовой диаграммы твердых растворов системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$

В данной работе была построена и изучена фазовая диаграмма системы твердых растворов $\text{AgI} - \text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Для определения фазовых переходов и изменений, происходящих с материалом проведен ДТА, который описан в главе 2, а после построена и проанализирована фазовая диаграмма.

Для определения фазовых переходов использовался дифференциальный термический анализ, который проводился на установке, разработанной автором совместно с коллегами. Образцы были сформированы как механическая смесь AgI , полученного методом ТЗКС и коммерчески доступных кристаллов $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Смесь загружали в ампулу из стекла пирекс. Масса одного образца составляла 1,5 г. Далее каждый образец гомогенизировали в течение 24 ч в муфельной печи при температуре 500-600 °С. Регистрация эффектов ДТА проводилась во время нагрева и охлаждения образцов, скорость изменения температуры составляла 2°С/мин.

Фазовая диаграмма системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ представлена на рисунке 3.1.

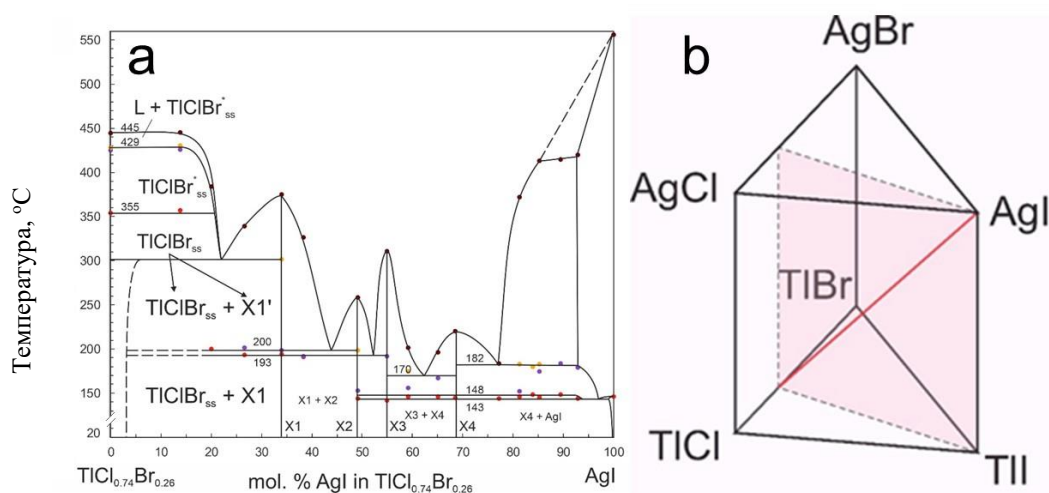


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ (a) и сечение в виде треугольной призмы $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlCl} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ пятикомпонентного полиэдра $\text{Ag} - \text{Cl} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ (b) [164]

Диаграмма была изучена в концентрационном интервале от 0 до 100 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Навески AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ были подготовлены в мас. %, после они были пересчитаны в мол. %.

На диаграмме в температурном интервале от 25 до 355 °C (298 – 628 K) и концентрационном диапазоне от 0 до 4 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ присутствуют твердые растворы системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ – AgI. Данная область является гомогенной и в ней возможен синтез монокристаллов. При концентрации от 4 до 34 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и температурах от 25 до 190 °C (298 – 463 K) присутствует механическая смесь двух фаз: твердого раствора системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ – AgI и легирующего соединения X_1 . В данной области возможен синтез оптической керамики или монокристаллов, в зависимости от режимов процесса. Выбранный материал зависит от количества циклов ТЗКС и от скорости роста.

При синтезе монокристаллов в системе $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ - AgI будет сохраняться единая кубическая кристаллическая решётка $R\bar{3}m$, которая характерна для кристаллов твердого раствора $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. При синтезе керамики образуется материал, который состоит из двух фаз, где керамическая фаза – это твердый раствор системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ – AgI, а химическое соединение X_1 – легирующее вещество. В центральной части фазовой диаграммы присутствуют четыре соединения, в которых есть несколько полиморфных переходов при разных интервалах температур. Так соединения X_1 и X_2 имеют один полиморфный переход при температуре 190 °C (463 K) с концентрацией от 18 до 48 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Соединения X_3 и X_4 имеют по два перехода при температурах 142 и 149 °C (415 и 422 K) в концентрационном диапазоне от 48 до 78 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Следует отметить, что полиморфное превращение соединения X_4 происходит до 95 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ при аналогичных условиях температур.

В диапазоне концентраций от 68 до 98 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и температуре от 25 до 142 °C (298 – 415 K) находится смесь соединения X_4 и β -модификации AgI. В температурном градиенте выше 148 °C (422 K),

концентрационном интервале от 78 до 96 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ идет процесс перекристаллизации фазы $\beta\text{-AgI}$ в $\alpha\text{-AgI}$ с сохранением высокотемпературной модификации соединения X_4 , которое находится в небольшом температурном интервале от 142 до 149 °С (415 – 422 К) и концентрации от 68 до 93 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. От 98 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и до 100 мол. % AgI присутствует смесь двух фаз: $\beta\text{-AgI}$ и $\gamma\text{-AgI}$. Каждая из которых переходит в $\alpha\text{-AgI}$, если температура поднимается выше 149 °С (422 К). Модификация $\alpha\text{-AgI}$ сохраняется до температуры плавления AgI, а именно 552 °С (825 К). В маленькой области свыше 142 °С (415 К), с концентрацией от 97 до 100 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ находится смесь $\beta\text{-AgI}$ и $\alpha\text{-AgI}$. В области фазовой диаграммы выше температуры ликвидуса находится расплав системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$.

3.2 Определение состава и структуры оптических материалов твердых растворов системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ методом рентгенофазового анализа

Главная задача изучения структуры полученных оптических материалов $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ - это найти лучшие комбинации составляющих, которые позволят синтезировать монокристаллы и/или оптическую керамику. Для этого применили РФА, обеспечивающий точное определение структуры образцов с разными составами AgI: 7 %, 14 %, 20 %, 27 % в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$.

Рентгенограммы и штрих-диаграммы карточек AgI, $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и Tl_2AgBr_3 , представлены на рисунке 3.2. По полученным результатами РФА определена зависимость параметра кристаллической решетки от количества AgI в образце, которая показана на рисунке 3.3.

На основе данных РФА установлено, что при комнатной температуре (25 °С (298 К)) в твердом растворе на основе $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ возможно растворение до 4 мол. % AgI, то есть образование твердого раствора $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$. Данное утверждение подтверждается изменением

параметра кристаллической решетки: в исследуемой системе он увеличивается с 3,9050 Å в чистом $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ до 3,9557 Å в 4 мол. % растворе AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Таким образом, эмпирическое правило Вегарда выполняется. В указанном диапазоне концентраций возможно выращивать монокристаллы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}-\text{AgI}$. При увеличении мольной доли AgI более 4 мол. % в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ образуется новая фаза X_1 . Данная фаза имеет химическую формулу Tl_2AgBr_3 , что подтверждает совпадение рефлексов на штрих-диаграмме с полученными рентгенограммами. С дальнейшим увеличением мольной доли AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ происходит постоянное (практически линейное) увеличение фазы X_1 и пропорциональное уменьшение Tl_2AgBr_3 . Эта зависимость сохраняется до 34 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, когда фаза Tl_2AgBr_3 полностью заменяется соединением X_1 . В этой области (от 4 до 34 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$) параметры кристаллической решетки имеют направленность к увеличению, за исключением раствора с 20 мол. % AgI .

Небольшое уменьшение параметра решетки при 20 мол. % AgI связано с переходом кристаллической структуры из $R\bar{m}3m$ в $R\bar{6}_3mc$. При дальнейшем увеличении доли AgI это влияние уменьшается, и параметр стабилизируется (растет). Таким образом, наличие в оптическом материале одновременно фаз $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и X_1 подтверждает предположение о возможности синтеза оптической керамики и выращивания монокристаллов при содержании AgI от 4 до 34 мол. %. Это возможно благодаря многократному проведению цикла термозонной кристаллизации синтеза и определенному подбору режимов роста (снижение скорости роста).

Методы ДТА и РФА показали, что при переходе от одного химического соединения к другому, от X_1 до X_4 , происходит изменение кристаллической структуры и перераспределение химического состава. Соединение X_1 имеет определенную структуру – Tl_2AgBr_3 . Но при переходе к X_3 и далее к X_4 состав меняется, они имеют уже другую химическую структуру.

Что касается модификации йодида серебра, то она имеет различные кристаллические решетки в зависимости от температуры.

Высокотемпературная модификация, обозначенная как α -AgI, имеет объемно-центрированную кубическую структуру (Im3m). Другие модификации, β -AgI

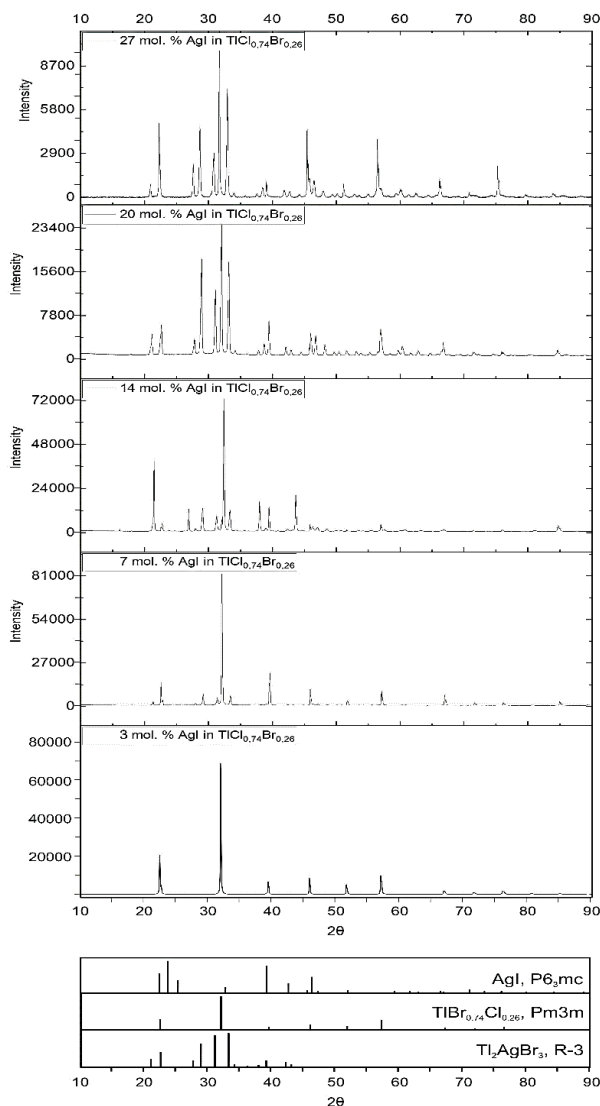


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы составов 7, 14, 20 и 27 мол. % AgI в $\text{TiCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$, и штрих-диаграммы карточек AgI, $\text{TiCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$ и Ti_2AgBr_3

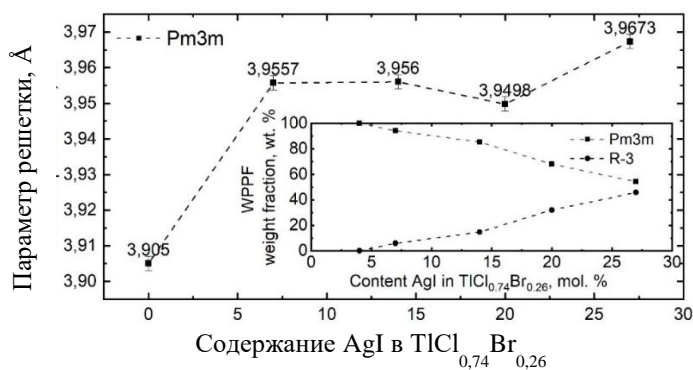


Рисунок 3.3 – Зависимость параметра кристаллической решетки от количества AgI в $\text{TiCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$

и γ -AgI, имеют соответственно гексагональную, тип вюрцита ($P6_3mc$) и гранецентрированную, тип сфалерита ($F\bar{4}3m$).

3.3 Исследование фазовой диаграммы твердых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$

Аналогично было проведено исследование и построение фазовой диаграммы плавкости системы твердых растворов $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ в $AgCl$. В рамках проведенного исследования новых оптических материалов была построена и исследована фазовая диаграмма плавкости системы твердых растворов $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$. Диаграмма построена в области от 0 до 100 мол. % $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ в $AgCl$, в температурном диапазоне от 25 до 500 °C (от 298 до 773 К), при давлении 1 атм., рисунок 3.4. На диаграмме в интервале температур от 25 до 500 °C (от 298 до 773 К) и концентрации от 0 до 4 мол. % $AgCl$ в $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ наблюдается область гомогенности данной фазовой диаграммы. В данной области возможен синтез монокристаллов, высокопрозрачных в расширенном спектральном диапазоне от видимой – 0,4 мкм до дальней – 55,0 мкм инфракрасной области, что было подтверждено спектроскопическим методом. В интервале концентраций от 4 до 69 мол. % $AgCl$ в $TlBr_{0,46}I_{0,54}$

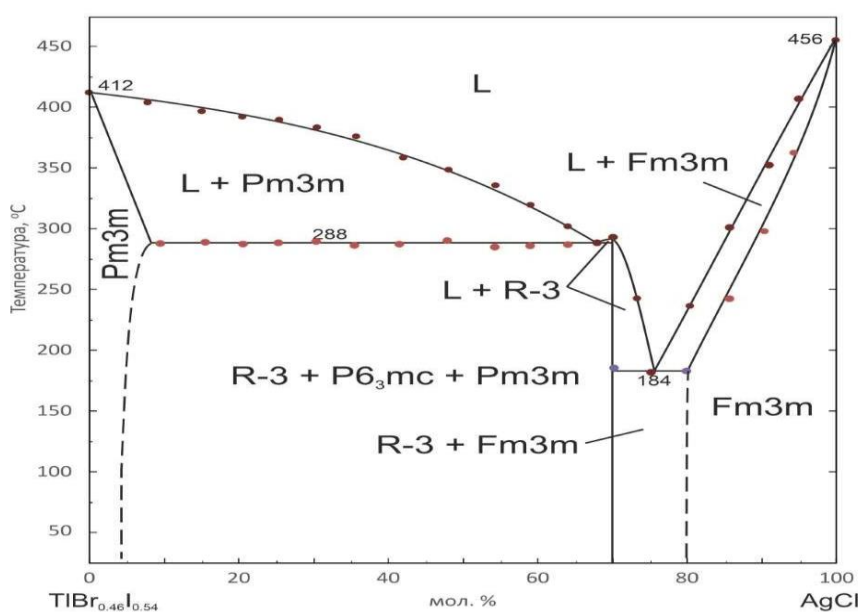


Рисунок 3.4 – Фазовая диаграмма системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$

и температурном режиме 288 °С (561 К), наблюдается смесь двух фаз: твердого раствора системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ и легирующего соединения. В данной области возможен синтез как монокристаллов, так и оптической керамики, в зависимости от режимов роста оптического материала. Тип образца будет зависеть от количества циклов ТЗКС при синтезе сырья и от выбора скорости его роста. В диапазоне от 69 до 80 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и температуре при 184 °С (457 К), присутствует область смеси двух фаз, в которых также возможен синтез как монокристаллов, так и оптической керамики. В данной области возможно смещение концентрационного диапазона, в зависимости от выбора конечного материала: монокристалл или оптическая керамика, однако не превышая температуру 184 °С (457 К), так как выше данной температуры происходит фазовый переход. В области при температурном диапазоне от 23 до 456 °С (от 296 до 729 К) и концентрации от 80 до 100 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ наблюдается гомогенная область данной фазовой диаграммы. В ней возможен синтез монокристаллов, как и в области 0 до 4 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. В области фазовой диаграммы выше температуры ликвидуса находится расплав системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$.

3.4 Определение состава и структуры оптических материалов твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ методом РФА

На рисунке 3.5 представлены рентгенограммы составов 6, 12, 18, 32, 80, 90, 94 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Результат РФА показывает, что в данной системе твердых растворов возможно получение как монокристаллов, так и оптической керамики. На основе данных РФА установлено, что при комнатной температуре (25 °С (298 К)) в твердом растворе на основе $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ возможно растворение до 6 мол. % AgCl , то есть образование твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$. Данное утверждение подтверждается изменением параметра кристаллической решетки: в исследуемой системе он

увеличивается с 4,1090 Å в чистом $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ до 4,1917 Å в 4 мол.% растворе AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Аналогично растворяется $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , что подтверждается линейным изменением параметра кристаллической решетки от 5,5510 Å в чистом AgCl до 5,7862 Å в 20 мол.% растворе $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl . Таким образом, эмпирическое правило Vegarda выполняется. Зависимость изменения параметра кристаллической решетки от содержания AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ представлен на рисунке 3.6.

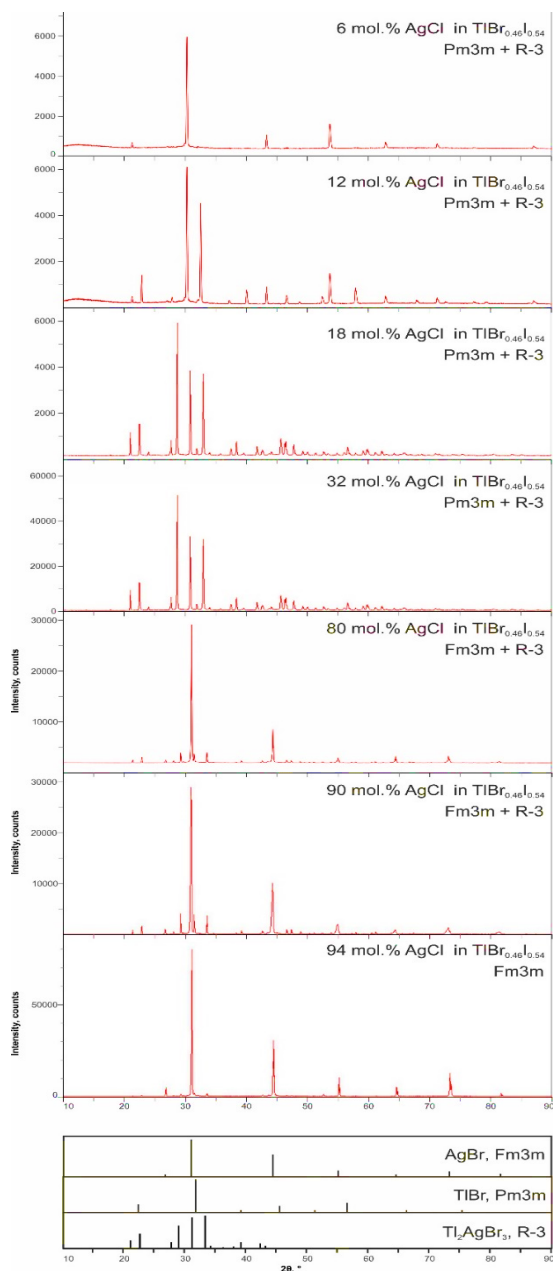


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы составов 6, 12, 18, 32, 80, 90, 94 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, и штрих-диаграммы карточек AgI , TlI , AgI и Tl_2AgBr_3

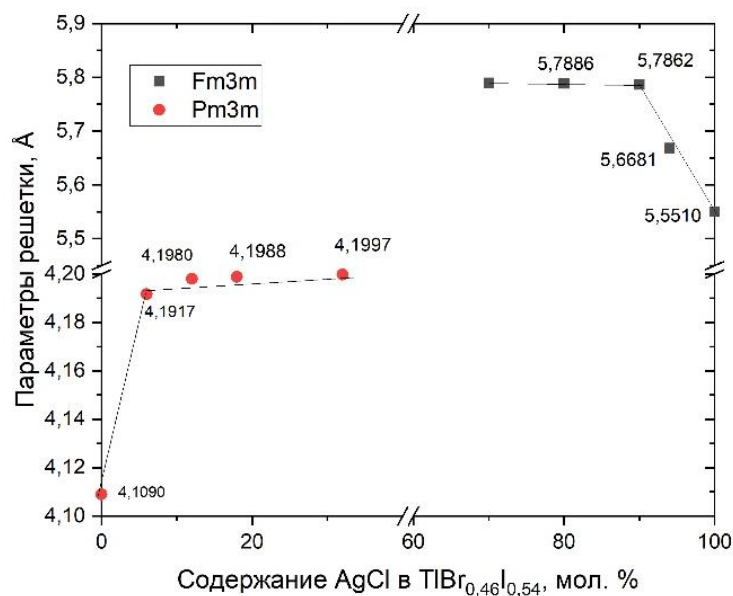


Рисунок 3.6 – Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания AgCl в TlBr_{0,46}I_{0,54}

Выводы по главе 3

Изучены две новые фазовые диаграммы, в которых определены гомогенные области для выращивания монокристаллов и гетерогенные области для синтеза оптической керамики. Методом РФА подтверждено наличие одной или нескольких фаз в материалах.

1. Исследованы и построены фазовые диаграммы систем в TlCl_{0,74}Br_{0,26} – AgI и TlBr_{0,46}I_{0,54} – AgCl в температурном интервале от 298 до 825 К и концентрационном диапазоне от 0 до 100 мол. % AgI в TlCl_{0,74}Br_{0,26} и AgCl в TlBr_{0,46}I_{0,54}.

2. Установлена гомогенная область для системы TlCl_{0,74}Br_{0,26} – AgI от 0 до 4 мол. % AgI в TlCl_{0,74}Br_{0,26} и две гомогенные области для системы TlBr_{0,46}I_{0,54} – AgCl от 0 до 4 мол. % AgCl в TlBr_{0,46}I_{0,54} и от 80 до 100 мол. % AgCl в TlBr_{0,46}I_{0,54}.

3. В диапазоне концентраций от 4 до 34 мол. % AgI в TlCl_{0,74}Br_{0,26} существует при 298 К гетерогенная область. Для системы TlBr_{0,46}I_{0,54} – AgCl гетерогенная область расположена между двумя гомогенными областями от 4 до 80 мол. % AgCl в TlBr_{0,46}I_{0,54}.

ГЛАВА 4 Технология получения монокристаллов и синтеза керамики. Исследование воздействия ионизирующего излучения на новые материалы

В первой главе было отмечено, что коллективом НЛ «Волоконных технологий и фотоники» УрФУ разработано два новых галогенидных класса мировой новизны. Первый класс нетоксичные галогенидсеребряные монокристаллы и оптическая керамика на основе двухфазных систем AgCl-AgBr и AgBr-AgI. Первой была изучена система AgCl-AgBr, в которой индивидуальные AgCl и AgBr неограниченно растворимы друг в друге с образованием твердых растворов замещения и химическим составом $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, отвечающая конгруэнтно плавящимся твердой и жидкой фазам при минимальной температуре плавления 412 °С (рисунок 1.3). Из монокристаллов этой системы получают методом экструзии поликристаллической структуры ИК световоды с минимальными оптическими потерями 0,1-0,15 дБ/м на длине волны CO_2 – лазера [142].

Кристаллы и световоды системы AgCl-AgBr устойчивы к видимому и ИК излучениям, но чувствительны к УФ и ионизирующему излучениям. Поэтому было решено исследовать бинарную фазовую диаграмму системы AgBr-AgI (рисунок 1.4). Замена хлорид – иона на йодид – ион обеспечивает устойчивость к данным видам излучения и сдвигает диапазон прозрачности оптического материала в дальний ИК диапазон [48]. Максимальная растворимость AgI в AgBr составляет 30 мол. %. На основании радиационноустойчивых ОМ системы AgBr-AgI было принято решение изучить галогенидсеребряные диаграммы на основе трех анионов Cl⁻, Br⁻, I⁻. Это фазовые диаграммы систем $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$ и $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3} - \text{AgCl}$ [6].

Следует напомнить, что первым был разработан второй класс оптических монокристаллов и керамики на основе изовалентных катионов Ag^+ и Tl^+ и анионов Cl⁻, Br⁻, I⁻. Их выбор был обоснован не только равенством

зарядов катионов и анионов, но и близостью ионных радиусов, а также сходством симметрии кристаллов КРС-5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$), КРС-6 ($\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$), с одной стороны, и твердыми растворами на основе галогенидов серебра с другой и близостью параметров кристаллических решеток [17,36].

При конструировании и изготовлении лабораторных и промышленных установок для реализации экологически чистых, безотходных, ресурсо и энергосберегающих технологий синтеза нового поколения многофункциональных галогенидных негигроскопичных и пластичных ОМ, были применены оригинальные инженерные решения. Это относится к первому этапу комплексной технологии получения высокочистой, сложного состава, гомогенной шихты методом ТЗКС и ко второму этапу синтеза монокристаллов и оптической керамики методом направленной кристаллизации из расплава в реализации вертикального метода Бриджмена.

Заключительной стадией замкнутой технологии является изготовление оптической элементной базы для лазерной и ИК волоконной оптики, фотоники, космических исследований, теплоэнергетики и других областей. Благодаря высокой пластичности ОМ, разработан экспрессный, безотходный метод горячего прессования и модульная приставка (рисунок 2.4) для исследования всего комплекса функциональных свойств материалов.

Для получения световодов, применяемых в ИК и сцинтилляционной оптике, смоделированы и разработаны режимы и условия метода экструзии, представленные в главе 5, на промышленном прессе (рисунок 1.17).

4.1 Получение высокочистой шихты методом ТЗКС

Автором данной работы изучены две новые фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, описанных в главе 3. Следует еще раз отметить, что первые поликристаллические ИК световоды были получены методом экструзии из кристаллов КРС-5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$) и предназначались для передачи ИК излучения на длине волны CO_2 – лазера 10,6 мкм [1]. Но они не

получили применения, так как со временем разрушаются из-за укрупнения зерен. Световоды на основе системы AgCl-AgBr нетоксичны, негигроскопичны, пластичны и не разрушаются вследствие рекристаллизации. Но они чувствительны к УФ и радиационному воздействию. Поэтому существует проблема по разработке поликристаллических ИК световодов радиационностойких как кристаллы КРС-5 и устойчивых со временем как галогениды серебра (AgCl-AgBr). Кроме того, существует потребность в наличие различного состава оптической керамики и кристаллов, устойчивых к различным видам облучения и высоко прозрачных в широком спектральном диапазоне.

Следовательно, подход к исследованию и разработке новой элементной базы для ИК диапазона заключается в последовательном выполнении следующих этапов работы: исследование и построение, с применением методов ДТА и РФА, фазовых диаграмм в рамках пятикомпонентного полиэдра Ag-Cl-Tl-Br-I , в частности его изотермического сечения $\text{AgCl-AgBr-AgI-TlCl-TlBr-TlI}$, которые сформирован в виде треугольной призмы. Сечению принадлежит политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ [159] на основе которой синтезируют высокопрозрачные в широком диапазоне двухфазную оптическую керамику и в узком спектральном диапазоне монокристаллы (рисунок 3.1).

Говоря о гидрохимическом методе ТЗКС при получении твердых растворов различного состава следует иметь в виду все многообразие его вариантов. Различие между ними определяется главным образом выбором исходных материалов в количестве которых могут быть как индивидуальные галогениды металлов, так и их смесь в водных растворах галогенводородных кислот определенной концентрации. Для каждого варианта составляется композиционное балансовое уравнение, которое связывает важнейшие параметры метода ТЗКС [64, 65, 88]. Пересыщение жидкой фазы создается и поддерживается за счет непрерывной циркуляции этой фазы в замкнутой аппаратурной цепи, где она проходит зоны с разными температурами: зону

насыщения $T_{\text{нас}}$ с более высокой температурой, зону транспорта, где температура жидкой фазы остается практически равной $T_{\text{нас}}$ и зону кристаллизации с более низкой температурой (рисунок 2.2). Технологический процесс включает в себя несколько этапов. Первым шагом является дозирование исходных компонентов, в зависимости от объема необходимой, получаемой шихты, массой до 50 г. После чего происходит загрузка в реактор, объем реактора от 0,5 до 3,0 л. Очистка и кристаллизация занимает от 8 до 40 часов при максимальной температуре 98 °С. Промывка полученного материала производится спиртовым раствором и отправляется на сушку в вакуумный шкаф. Готовая шихта передается на РФА для подтверждения количества фаз. После анализа складировается в защитном контейнере. Полученная шихта представлена на рисунке 4.1. Технологическая схема процесса термозонной кристаллизации-синтеза представлена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.1 – Полученная шихта 6 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

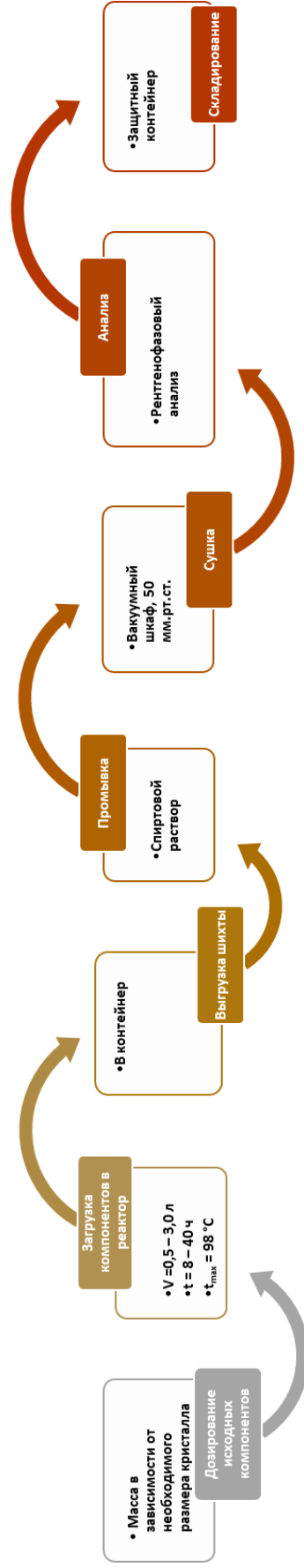


Рисунок 4.2 – Технологическая схема процесса термозонной кристаллизации-синтеза

Важно, что данный способ успешно реализован на промышленном уровне, где он зарекомендовал себя по всем технологическим показателям как простой, с высоким выходом до 98 % высокочистого по катионным примесям (99,99999 мас. %) сырья, как безотходный, экологически безопасный и недорогой способ, поскольку он не требует сложного дорогостоящего оборудования, обеспечивает организацию процесса с минимальными отходами по замкнутому циклу, обладает малой энергоемкостью.

Для эффективной реализации малотоннажного производства двух новых галогенидных классов оптической продукции под руководством д.т.н. А.С. Корсакова изготовлены модернизированные установки для ТЗКС подобные заводским, описанные в главе 1.

Интеллектуальная собственность и новизна оптической керамики системы $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$, а также системы $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgCl_{0,25}Br_{0,75}$, прозрачной в ИК и ТГц диапазонах подтверждена патентами РФ:

- Патент № 2779713 РФ «Терагерцовая нанокристаллическая керамика» [143];
- Патент № 2787549 РФ «Способ получения высокопрозрачной оптической керамики на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра (варианты)» [144].

Исследована и построена вторая фазовая диаграмма системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ (рисунок 3.4). Установлены две гомогенные области, согласно химическим составам которых выращивают кристаллы и расположенная между ними гетерогенная область. В соответствии с диаграммой, первая гомогенная область для выращивания кристаллов содержит до 4 мол. % $AgCl$ в $TiBr_{0,46}I_{0,54}$. Кристаллы имеют кубическую сингонию структурного типа $CsCl$, $Pm\bar{3}m$.

На основании второй гомогенной области выращивают кристаллы на основе хлорида серебра, в кристаллическую решетку $TiBr_{0,46}I_{0,54}$ внедрены до 80 мол. % $AgCl$. Такие кристаллы обладают кубической сингонией

структурного типа NaCl, Fm3m. Наличие AgCl в структуре твердого раствора $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ снижает твердость материала. Высокочистую (0,1 ppm) шихту таких составов для выращивания монокристаллов получают методом ТЗКС двукратной перекристаллизацией.

Таким образом, химический состав, структура и высокая чистота монокристаллов, которые выращены из однофазной шихты задаваемого состава, обеспечивают радиационную устойчивость, негигроскопичность и широкий диапазон пропускания от видимой до дальней ИК области, о чем будет сказано ниже.

Двухфазную шихту для синтеза керамики системы КРС-6 – AgI и КРС-5 – AgCl получают также методом ТЗКС при однократной перекристаллизации исходных веществ.

4.2 Выращивание новых монокристаллов методом Бриджмена

В главе 2 описана ростовая печь ПКБ – печь конструкции Бриджмена, которая сконструирована в УрФУ, с контролируемым охлаждением до низких температур, в частности до 25-20 °С и ниже, при которых выгружают из печи оптические материалы. Установка представляет собой сложное техническое устройство. Она включает в себя четыре отдельных зоны, предназначенных для нагрева до температуры 600 °С с контролируемым охлаждением до низких температур. Температура поддерживается с высокой точностью, отклонение не превышает 0,1 °С. Система управления контролирует и регулирует температуру во всей рабочей зоне, записывает и обрабатывает данные, хранит информацию и автоматически управляет перемещением ампулы с образцом. Установка используется для выращивания монокристаллов и синтеза оптической керамики из расплава.

Согласно новым изученным и построенным фазовым диаграммам разработаны условия и температурные режимы как для выращивания монокристаллов, так и для синтеза оптической керамики. Первоначально

моделируют данные процесса в программе «Python». Это позволяет значительно сократить и удешевить процесс. Приведем пример моделирования оптической технологии при синтезе ОМ для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ [145].

Монокристаллы выращивают из высокочистой по катионным примесям (99,99999 мас. % и более) шихты, полученной методом ТЗКС. Для первой гомогенной области системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, состав шихты получают на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в кристаллической решетке которого равномерно распределяется от 2 до 5 мол. % AgCl . Затем шихту загружают в ампулу из стекла «пирекс» с отверстием в коническом дне, для возможности капиллярной фильтрации, представленной на рисунке 4.3, размещают ее над ростовой ампулой и помещают в ростовую печь ПКБ, которую затем нагревают до 480 °С.



Рисунок 4.3 – Шихта в ростовой ампуле для получения монокристалла
6 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

Выход на заданную температуру печи происходит в течение 1 часа. Ампулы выдерживают при температуре 480 °С около 40 часов, шихта расплавляется и происходит «прокапывание» расплава в ростовую ампулу. Этот процесс называется капиллярной фильтрацией и служит для удаления воды и кислородсодержащих газовых примесей. Далее перемещают со скоростью 0,5 мм в час в нижнюю зону установки, температура которой 165 °С, где формируется кристалл. Отжиг проводят в этой же установке в течение десяти часов при температуре 100-120 °С, с последующим постепенным снижением температуры до комнатной. После извлечения ампулы из ПКБ, ее разбивают, кристалл извлекается и отправляется на химико-механическую обработку раствором аммиака и, при необходимости, токарным станком с титановым резцом. Технологическая схема представлена на рисунке 4.4. В таблице 4.1 представлены составы монокристаллов системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$. Режим роста монокристалла представлен на рисунке 4.5.

Таблица 4.1 – Монокристаллы системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$

Кристаллическая решетка	Состав, мол. %		Внешний вид монокристаллов
	$AgCl$	$TiBr_{0,46}I_{0,54}$	
Pm3m	94,0	6,0	
	90,0	10,0	
	80,0	20,0	

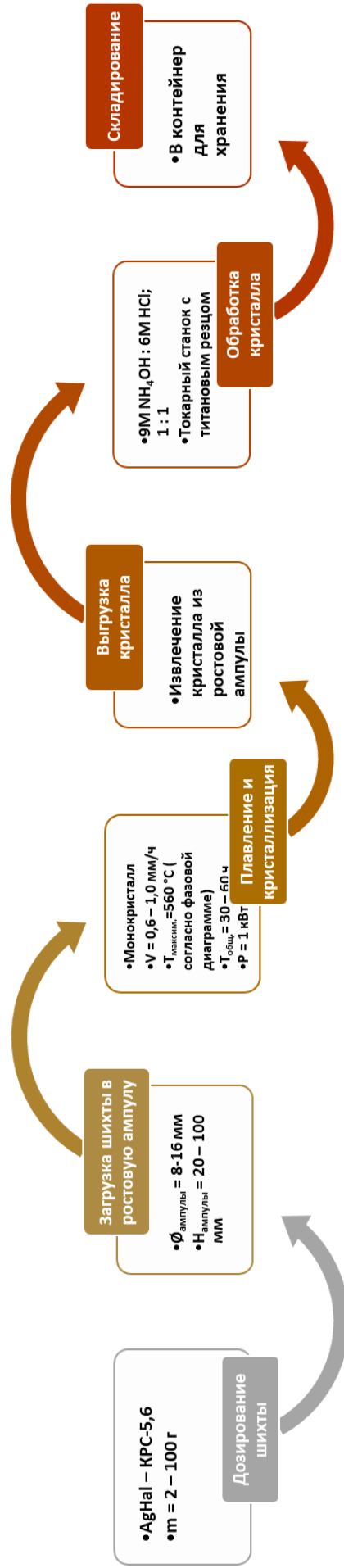


Рисунок 4.4 – Технологическая схема получения монокристаллов

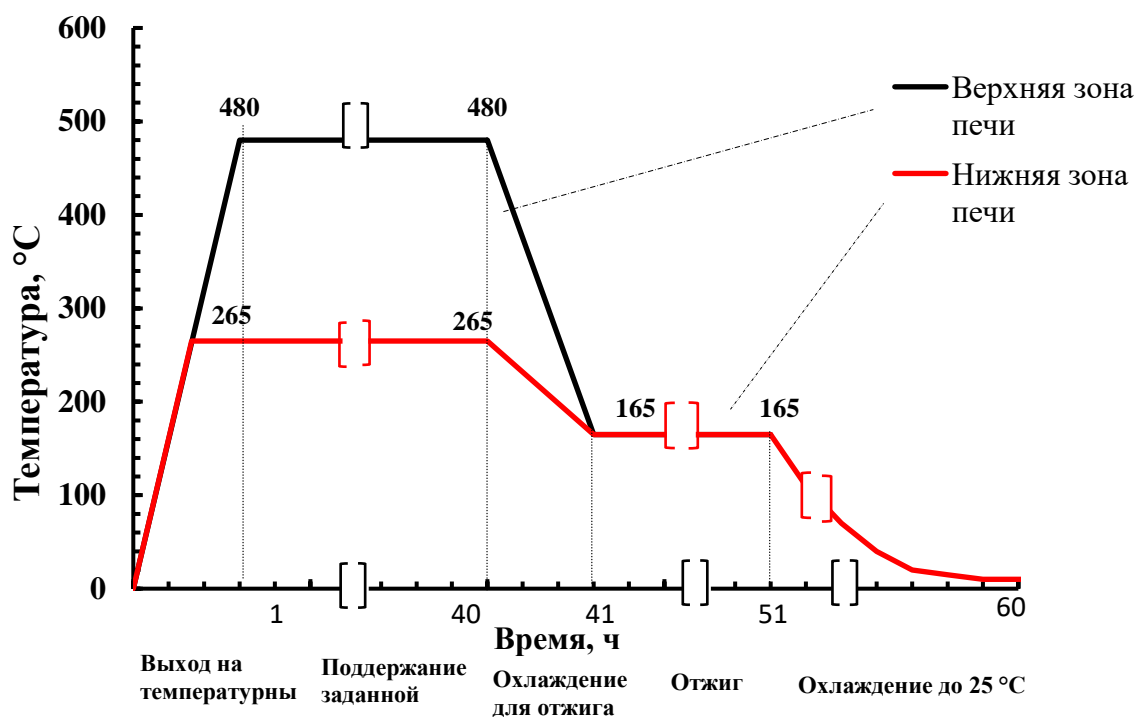


Рисунок 4.5 – Режимы роста монокристалла 94 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$

Для второй гомогенной области выращивают монокристаллы из однофазной высокочистой шихты, полученной методом ТЗКС на основе хлорида серебра в кристаллическую решетку которого внедрены от 5 до 20 мол. % твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Выращивают монокристаллы при тех же условиях, но температурные режимы изменяются. Расплавляют шихту и выдерживают в течение двух часов при температуре 470 °С, затем ампулы перемещают со скоростью 0,8 мм в час в нижнюю зону печи при температуре 200 °С.

Следует отметить, что при таких смоделированных температурных режимах и скорости роста градиент температур в зоне кристаллизации составляет 30 °С/см, что обеспечивает слегка выпуклый фронт кристаллизации и совершенную структуру кристалла кубической сингонии структурного типа NaCl, $Fm\bar{3}m$.

4.3 Синтез оптической керамики

Следующим этапом в производстве оптических материалов на основе твердых растворов галогенидов серебра и таллия является синтез оптической керамики из расплава в реализации метода Бриджмена. При этом следует еще раз отметить, что совершенство структуры двухфазной керамики зависит в первую очередь от чистоты и стехиометрического состава шихты, условий и режимов синтеза керамики, а также температурных режимов отжига.

В настоящее время, как уже отмечалось, активно ведется поиск и разработка технологий синтеза не только новых кристаллов, стекол, но и прозрачной лазерной керамики на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, а также люминесцентной стеклокристаллической керамики с низкочастотным фононным спектром на основе оксогалогенидных систем – фторидных, хлоридных, бромидных, йодидных [149]. Коллеги отмечают, что замена в системах фтора на хлор, бром или йод значительно расширяют диапазон прозрачности керамики в более длинноволновую область [149, 150]. Однако способы получения керамики является энергозатратными, многоступенчатыми, трудоемкими и длительными процессами, учитывая термообработку стекол. Кроме того, стеклокристаллическая и шпинелевая керамики прозрачны в видимом, ближнем и начале среднего ИК диапазона (до 5,5-6,0 мкм), т.е. прозрачны в узком спектральном диапазоне [151-154].

В данной работе представлен не только новый класс монокристаллов с уникальными свойствами на основе системы $\text{AgCl-AgBr-AgI-TlCl-TlBr-TlI}$, но и разработана технология получения высокопрозрачной без окон поглощения в видимой, инфракрасной и терагерцовой области двухфазной оптической керамики на основе этой же системы. В сравнении с выращиванием монокристаллов, синтез оптической керамики позволяет существенно упростить и снизить материальные и временные затраты.

Технология получения оптической керамики включает в себя два этапа: получение высокочистой шихты методом ТЗКС с последующей переплавкой вертикальным методом направленной кристаллизации. При получении шихты на основе твердых растворов кубической сингонии типа NaCl ($Fm\bar{3}m$), либо типа CsCl ($Pm\bar{3}m$), в кристаллическую решетку которых внедряются микро-наноразмерные фазы ромбической или гексагональной структуры R-3, достаточно однократной перекристаллизации методом ТЗКС. Шихта, полученная методом ТЗКС загружается в ампулу из стекла «пирекс», после чего устанавливается в ростовую ампулу. Затем происходит установка в ПКБ и задается необходимая температура. Каждая из четырех зон нагревается до необходимой температуры в течение 50 мин., далее выдерживается в течение 15-16 часов. Расплавление шихты происходит аналогично как с монокристаллом, при температурах 470-530 °С, в зависимости от химического состава, удаление кислородсодержащих примесей также происходит методом капиллярной фильтрации, технологическая схема синтеза керамики представлена на рисунке 4.6.

После расплавления и «прокапывания», шток начинает движение со скоростью 1 мм/ч. Температурный градиент составляет 30 °С/см. После окончания роста проводится отжиг материала, для лучшей гомогенизации, около 10 часов, при температуре $170,0 \pm 5,0$ °С. И затем охлаждается до комнатной температуры со скоростью 1-2 °С/мин. Ростовая ампула извлекается из ПКБ и разбивается. Кристалл подвергается химико-механической обработке аммиачным раствором и, при необходимости, токарным станком с титановым резцом. На рисунках 4.7 – 4.10 представлены графики температурных режимов синтеза оптической керамики системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ вертикальным методом. По фазовой диаграмме были определены температурные режимы роста оптической керамики.

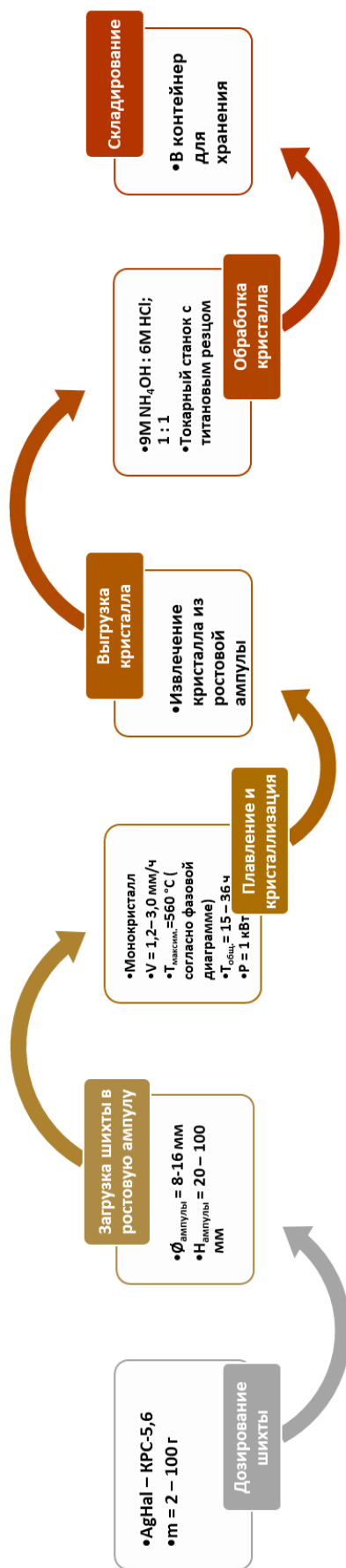


Рисунок 4.6 – Технологическая схема синтеза оптической керамики

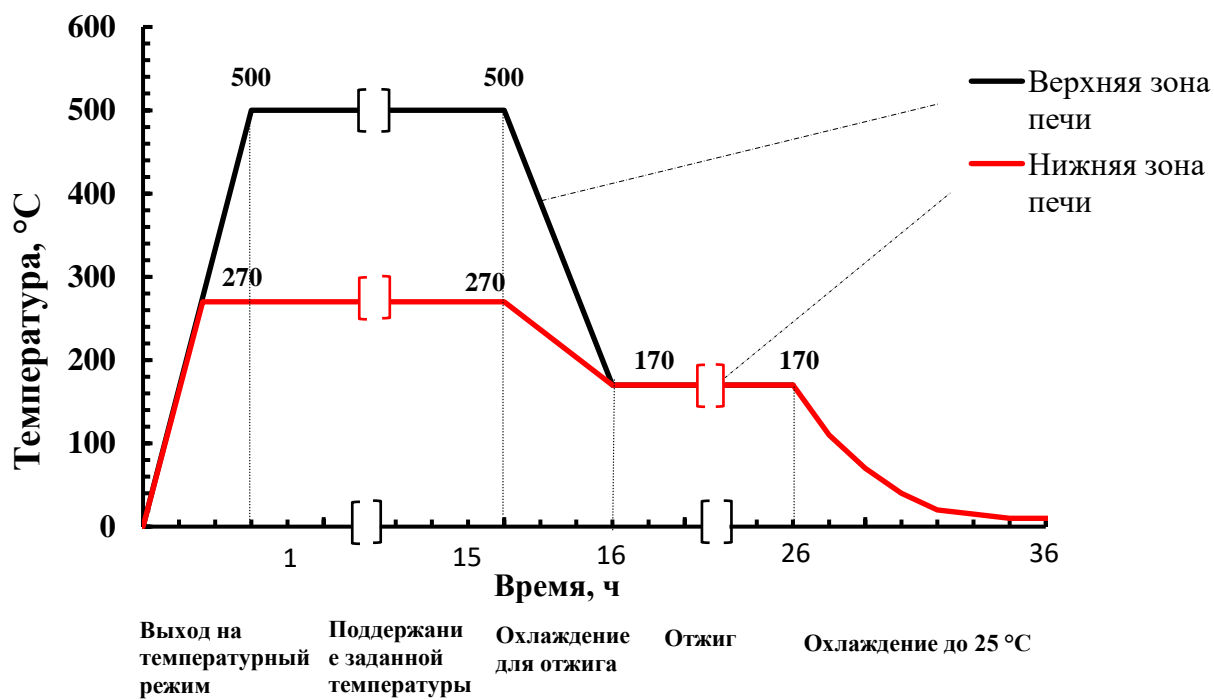


Рисунок 4.7 – Режимы синтеза оптической керамики 7 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

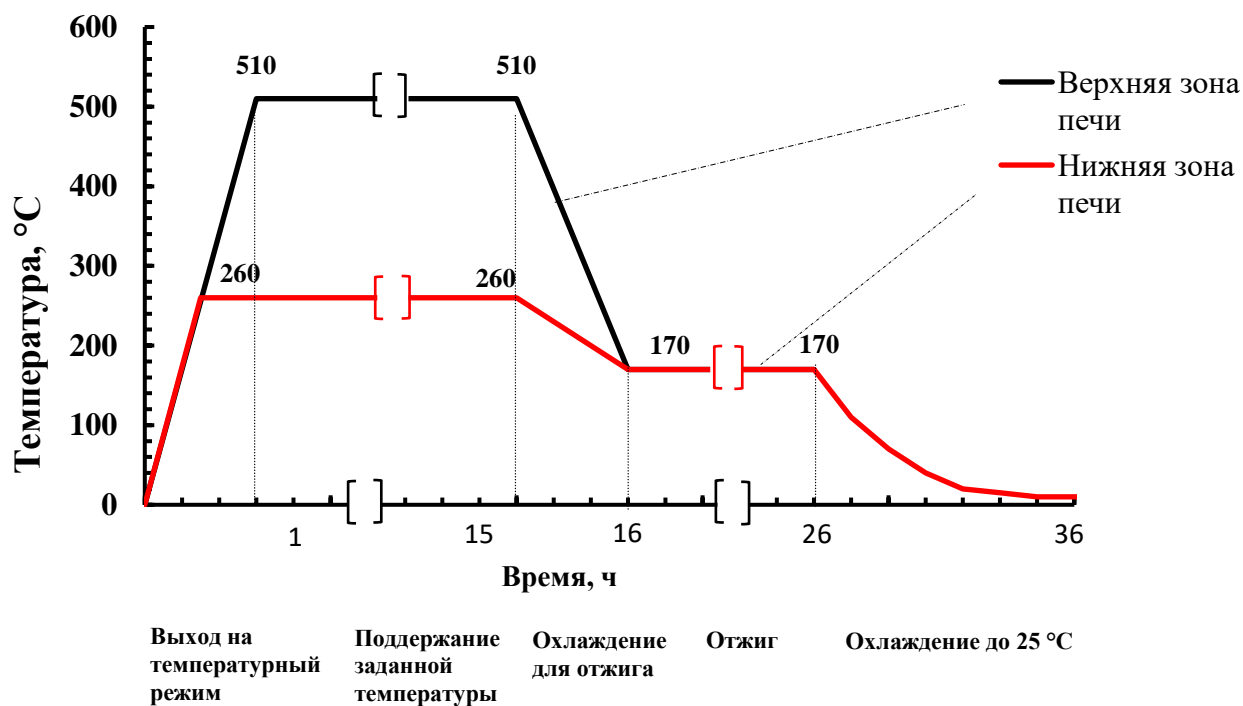


Рисунок 4.8 – Режимы синтеза оптической керамики 14 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

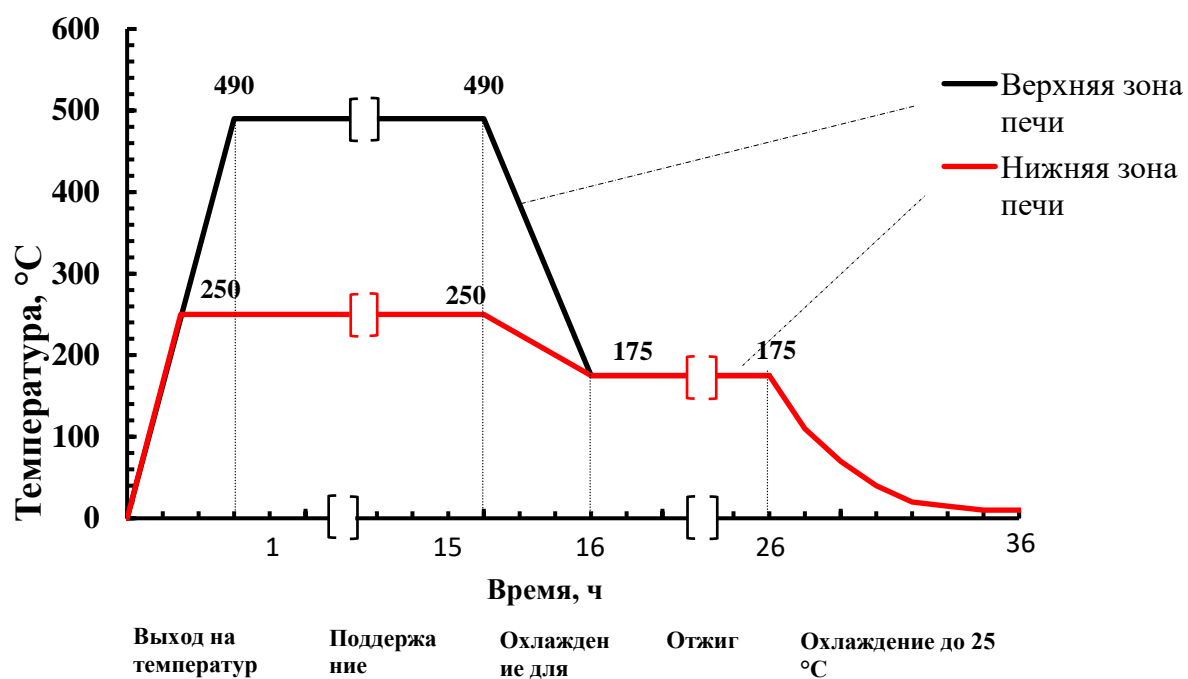


Рисунок 4.9 – Режимы синтеза оптической керамики 20 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

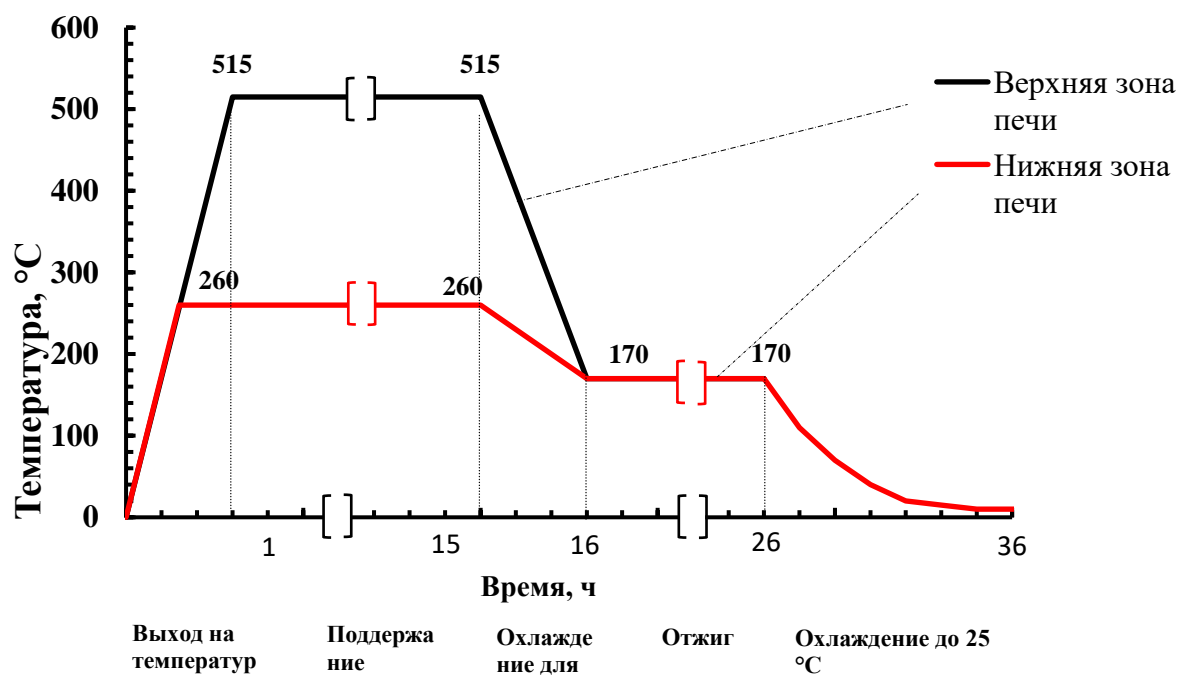


Рисунок 4.10 – Режимы синтеза оптической керамики 27 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

По результатам исследования фазовой диаграммы было выбрано четыре состава для синтеза керамики $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ 7, 14, 20, 27 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Получена шихта методом ТЗКС чистотой по катионным примесям не менее 99,99999 мас. %. Из шихты методом направленной кристаллизации из расплава синтезирована двухфазная керамика однородного состава по диаметру и высоте образцов. На рисунке 4.11 представлена фотография четырех составов оптической керамики, на рисунке 4.12 – СЭМ изображение оптической керамики с размерами кубической и ромбической фаз.

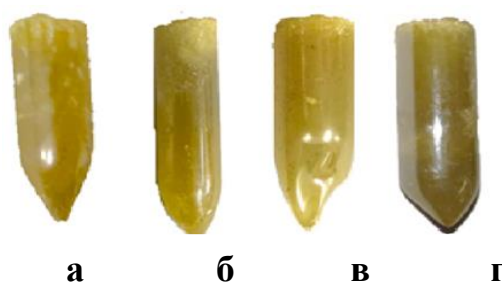


Рисунок 4.11 - Оптическая керамика системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ составов:

а) 7 мол. %, б) 14 мол. %, в) 20 мол. %, г) 27 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$

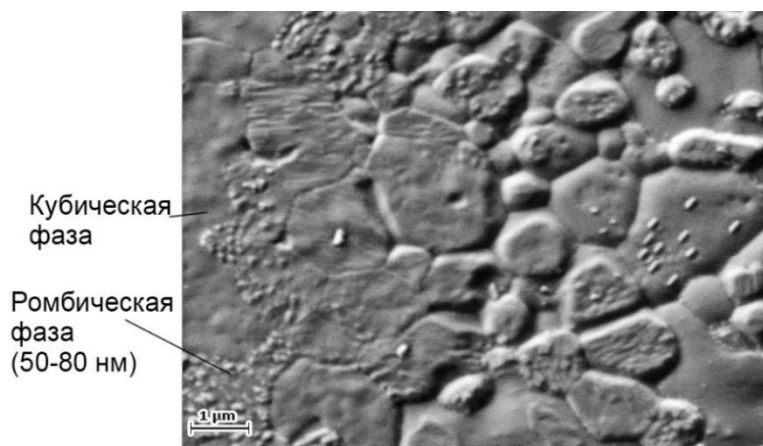


Рисунок 4.12 – СЭМ изображение терагерцовой нанокристаллической керамики 14 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ [148]

Таким образом, разработана мировой новизны оптическая керамика на основе системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ [148]. Структура оптической керамики состоит из компактно упакованных в агломераты кубических фаз, в которых

расположены, примерно один к десяти, ромбические либо гексагональные фазы эллипсоидной или круглой формы размером от 1 до 5 мкм. Кроме того, высокая степень дефектности кристаллической решетки оптической керамики значительно уплотняет ее структуру и обеспечивает, наряду с химическим составом, устойчивость к воздействию ионизирующего излучения, улучшает функциональные свойства наряду с технологичностью изготовления.

Выход в готовую продукцию оптических изделий с учетом получения шихты методом ТЗКС и экспрессного метода горячего прессования (глава 2) составляет 95 % для оптической керамики и 90 % для монокристаллов, рисунок 4.13.

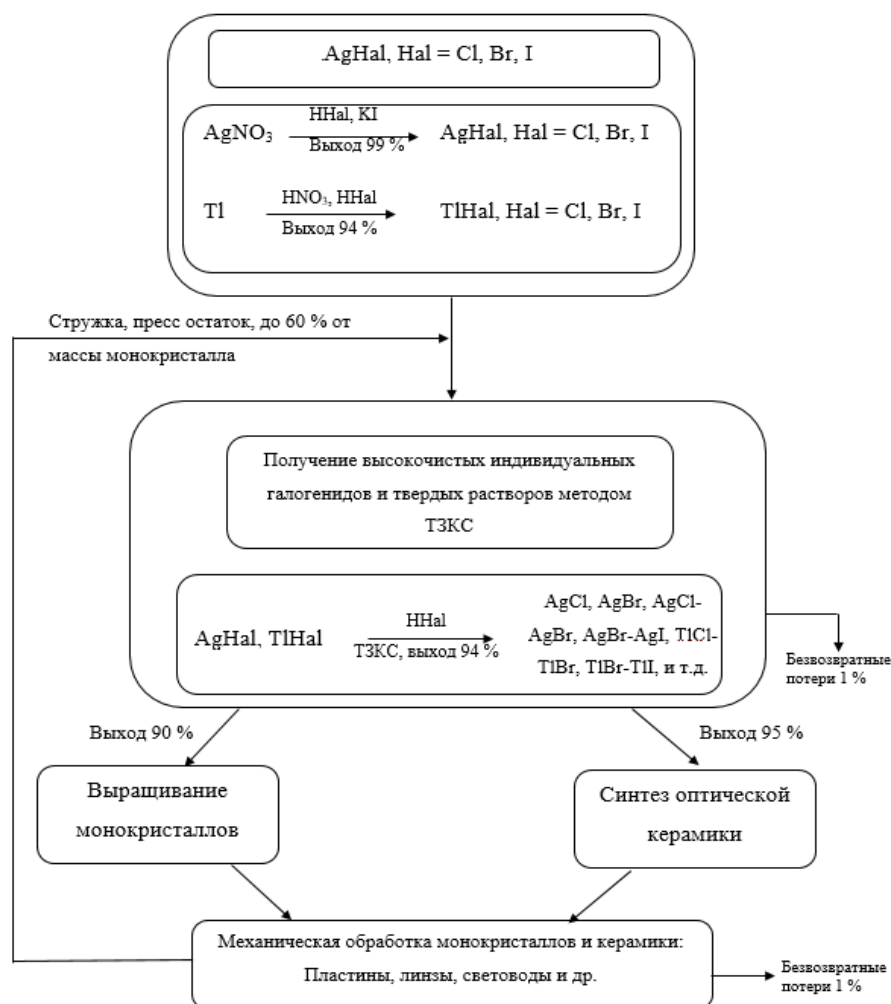


Рисунок 4.13 – Технологическая схема выращивания монокристаллов и синтеза керамики для производства оптических материалов с выходом готовой продукции

4.4 Подготовка образцов и исследование радиационно-оптических свойств керамики и монокристаллов

Из полученных образцов ОМ методом горячего прессования изготовлены плоскопараллельные пластины, внешний вид которых представлен на рисунке 4.14. Метод горячего прессования позволяет получать оптические полированные изделия из кристаллов и керамики. Кроме того, он является экспрессным и безотходным.



Рисунок 4.14 – Поликристаллические пластины на основе кристаллов системы $\text{TiCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}\text{-AgI}$.

Пластины были изготовлены из образцов разных составов системы $\text{TiCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}\text{-AgI}$. Они имеют толщину 350 мкм и диаметр около 15 мм. Пластины были подготовлены с помощью пресса ручного гидравлического (ПГР-400).

Метод горячего прессования применим для получения оптических материалов, таких как линзы, окна, пластины и другие [150]. При обработке пластин было обнаружено, что они обладают высокой пластичностью, что позволяет предполагать возможность создания инфракрасных волокон на основе оптической керамики с использованием метода экструзии. Важно отметить, что эти пластины имеют поликристаллическую структуру, а не монокристаллическую. Свойства поликристаллических пластин практически не отличаются от монокристаллических, но они играют важную роль в области оптического материаловедения. Причина этого в том, что многие оптические

изделия, например, окна, линзы или пленки, изготавливаются из подобных материалов с использованием поликристаллической структуры.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что керамика, изготовленная из твердых растворов $\text{TiCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, открывает новую материаловедческую базу в оптике и различных промышленных областях.

На полученных пластинах, применяя УФ спектрофотометр Shimadzu UV-1800 с рабочим диапазоном от 190 до 1100 нм, ИК Фурье спектрометр IRPrestige-21 (Shimadzu) с диапазоном работы $7800\text{-}240\text{ см}^{-1}$ (от 1,28 до 41,7 мкм), были зарегистрированы спектры пропускания [151]. Спектр при коротковолновом крае поглощения, а также спектр во всем диапазоне длин волн представлен на рисунке 4.15.

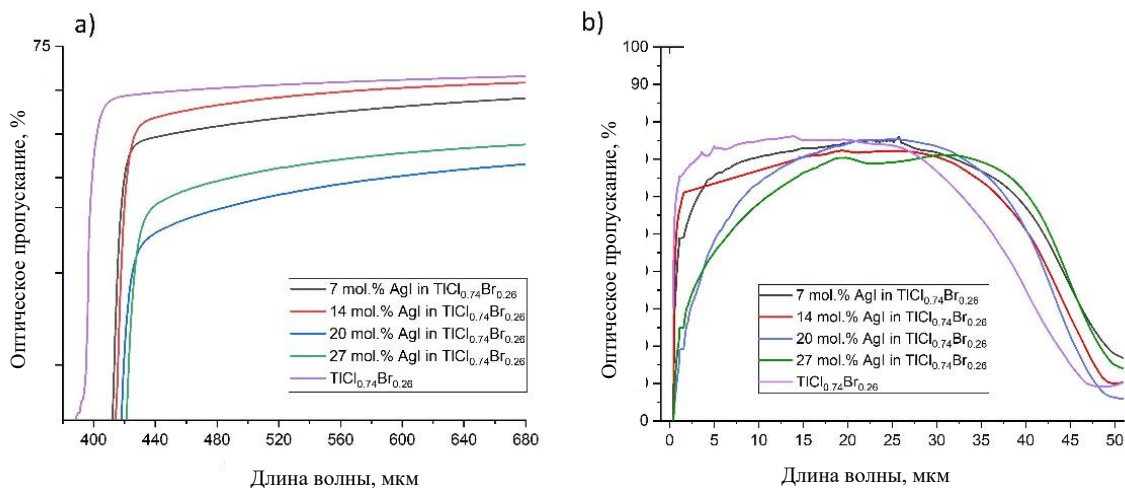


Рисунок 4.15 – Спектры пропускания оптической керамики в видимом диапазоне (а) и во всем диапазоне длин волн (б)

По данным спектров пропускания видно, что коротковолновая граница поглощения (λ_L) смещается равномерно в сторону инфракрасной области с увеличением содержания AgI в $\text{TiCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Длинноволновая граница пропускания при этом не имеет явной зависимости от содержания AgI. Самый широкий диапазон наблюдается у пластин на основе 7 мол. % AgI в $\text{TiCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, что объясняется близостью к области фазовой диаграммы, в которой возможно получение монокристаллов. Это подтверждается высокой прозрачностью образца на коротковолновом крае поглощения. Диапазоны

пропускания для других составов пластин примерно одинаковы и составляют 47-49 мкм, охватывая часть видимого диапазона, весь ближний и средний инфракрасный диапазоны без окон поглощения. Еще одним важным наблюдением является то, что с увеличением содержания легирующей фазы X1 в твердом растворе $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ уменьшается пропускание в области коротких длин волн (от видимого диапазона до 15 мкм). Это объясняется рэлеевским рассеянием, которое происходит из-за зерен кристаллической фазы X1, равномерно распределенных в твердом растворе $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$.

На основе полученных спектров были определены значения коротковолнового края поглощения. С использованием этих значений была вычислена оптическая ширина запрещенной зоны и определены показатели преломления для длины волны. Показатель преломления также был рассчитан для длины волны 10,6 мкм, которая соответствует длине волны излучения CO_2 -лазера. Все полученные результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оптические показатели керамики $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$

Содержание AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$, моль. %	Коротковолновый край поглощения, λ_L , нм	Оптическая ширина запрещенной зоны, E_g , эВ	Показатель преломления на длине волны		Диапазон пропускания, мкм
			λ_L	10,6 мкм	
0	$398,0 \pm 0,2$	$2,964 \pm 0,002$	$2,348 \pm 0,006$	$2,179 \pm 0,006$	0,42 – 45,0
7	$436,0 \pm 0,2$	$2,856 \pm 0,002$	$2,401 \pm 0,007$	$2,194 \pm 0,008$	0,44 – 50,0
14	$444,0 \pm 0,2$	$2,804 \pm 0,002$	$2,412 \pm 0,008$	$2,204 \pm 0,008$	0,44 – 48,0
20	$446,0 \pm 0,2$	$2,793 \pm 0,002$	$2,415 \pm 0,008$	$2,213 \pm 0,007$	0,44 – 47,0
27	$449,0 \pm 0,2$	$2,775 \pm 0,002$	$2,419 \pm 0,008$	$2,236 \pm 0,007$	0,45 – 49,0

Увеличение количества AgI в составе $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$ ведет к увеличению предельных значений длины волны и показателей преломления. Эти значения

становятся тем больше, чем больше AgI содержится в образце. В результате увеличения количества AgI показатели преломления и длина волны увеличиваются, причем показатели преломления увеличиваются сильнее, а длина волны уменьшается. В среднем инфракрасном диапазоне значения индексов близки к значениям для исходных кристаллов $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$. Это говорит о равномерном распространении легирующей фазы X1 в твердом растворе $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и о высоких оптических характеристиках получаемой керамики.

На основе спектров, полученных при изучении оптических материалов системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$, пример приведен на рисунке 4.16 и 4.17, были определены показатели преломления для коротковолнового края поглощения и для длины волны 10,6 мкм, соответствующая длине волны CO_2 -лазера, результаты представлены в таблице 4.3.

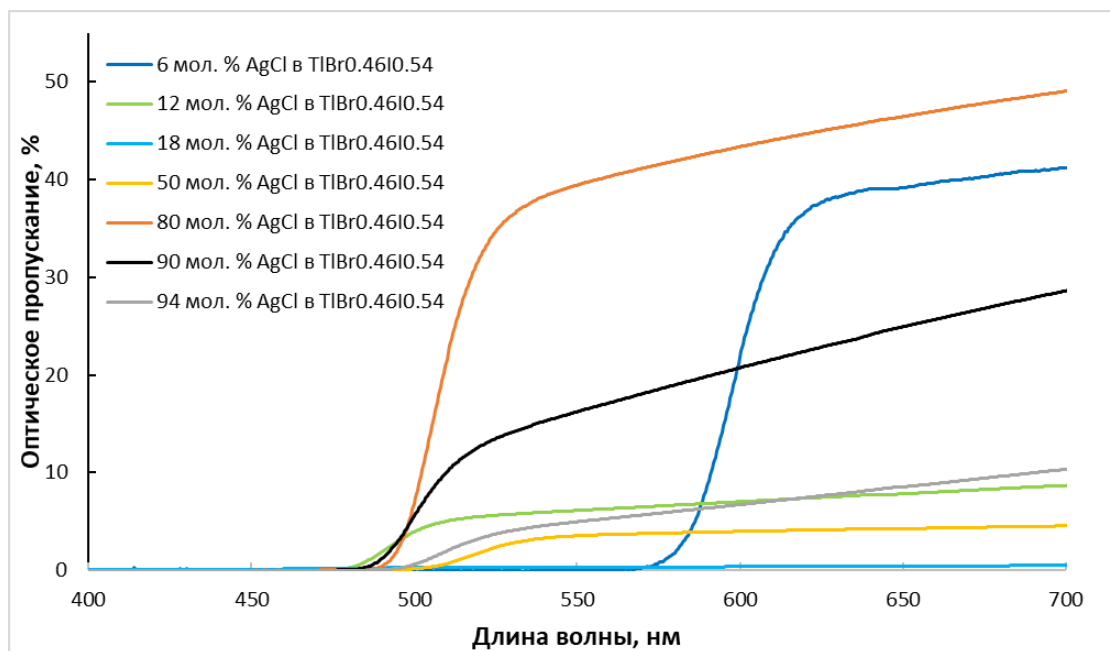


Рисунок 4.16 – Спектры пропускания состава монокристаллов и керамики системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ в видимом диапазоне

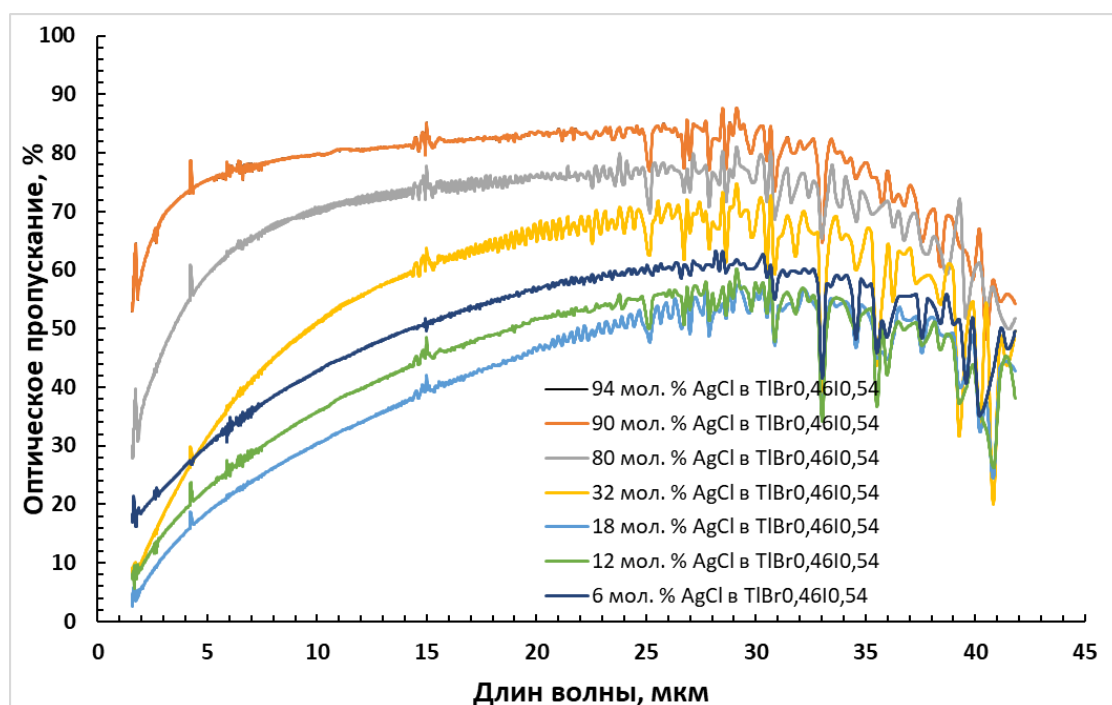


Рисунок 4.17 – Спектры пропускания состава монокристаллов и керамики системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ во всем диапазоне длин волн

Таблица 4.3 – Оптические показатели керамики $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$

Содержание AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, мол. %	Коротковолновый край поглощения, λ_L , нм	Оптическая ширина запрещенной зоны, E_g , эВ	Показатель преломления n на длине волны		Диапазон пропускания, мкм
			λ_L	10,6 мкм	
94	$495,0 \pm 0,2$	$2,515 \pm 0,003$	$2,479 \pm 0,008$	$2,051 \pm 0,008$	0,44 – 55,0
90	$496,5 \pm 0,2$	$2,510 \pm 0,003$	$2,480 \pm 0,008$	$2,072 \pm 0,007$	0,44 – 55,0
80	$497,0 \pm 0,2$	$2,505 \pm 0,003$	$2,481 \pm 0,008$	$2,081 \pm 0,006$	0,44 – 55,0
32	$503,5 \pm 0,2$	$2,472 \pm 0,003$	$2,489 \pm 0,008$	$2,101 \pm 0,008$	0,45 – 55,0
18	$521,5 \pm 0,2$	$2,394 \pm 0,003$	$2,509 \pm 0,008$	$2,185 \pm 0,008$	0,45 – 55,0
12	$522,0 \pm 0,2$	$2,329 \pm 0,003$	$2,527 \pm 0,008$	$2,193 \pm 0,008$	0,45 – 55,0
6	$523,0 \pm 0,2$	$2,263 \pm 0,003$	$2,545 \pm 0,008$	$2,251 \pm 0,008$	0,45 – 55,0

4.5 Исследование влияния ионизирующего излучения на оптические свойства монокристаллов и керамики систем твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия

Исследование устойчивости к ионизирующему излучению новых оптических материалов, а также поиск материалов, не разрушающихся под воздействием радиации, остается актуальной задачей на сегодняшний день.

Определение влияния ионизирующего излучения проводилось сравнением спектров пропускания до и после облучения. Регистрация спектров пропускания образцов всех составов проводилась на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu) с использованием делителя луча на основе CsI и детектора DLaTGS, в диапазоне длин волн от 7800 до 240 см⁻¹ (1,28–41,7 мкм). Спектры снимались в центральной части пластины при однозначном размещении в держателе спектрометра для получения достоверных данных.

Первоначально, автором работы было проведено исследование влияния воздействия γ -излучения на ОМ твердого раствора системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$. Опытный образец 10 мас. % AgI в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ [151]. Исследование воздействия гамма-излучения проводилось на закрытом радиоактивным источнике типа ИГИ-Ц-3-8 с радионуклидом – Cs^{137} , представленный на рисунке 4.18. Активность радионуклида составила $5,85 \times 10^8$ Бк на 04.04.2016. Источник герметичен, что установлено иммерсионным методом согласно паспортным данным.

Облучение образцов производилось в несколько этапов. Образец закреплялся в штативе перед окном защитной оболочки источника на расстоянии 15 см под защитой в виде свинцовых кирпичей типа «Ласточкин хвост». На первом этапе образцы подвергались воздействию излучения в течение 336 часов при мощности эквивалента дозы 210 мкЗв\ч, которая регистрировалась прибором ДКС АТ-1123, диапазон измерения от 0,1 нЗв до

100 Зв. На втором этапе, образцы подвергались воздействию излучения в течение 1296 часов. По завершению исследования влияния гамма-излучения, поглощенная доза составила 0,58 Гр. По результатам, полученным в ходе проведения исследования можно сделать следующие выводы. На длине волны 10,6 мкм пропускание увеличилось с 33 до 68 %. Сравнение спектров пропускания представлены на рисунке 4.19.



Рисунок 4.18 – Закрытый радиоактивный источник типа ИГИ-Ц-3-8 с радионуклидом – Cs^{137} в свинцовом контейнере

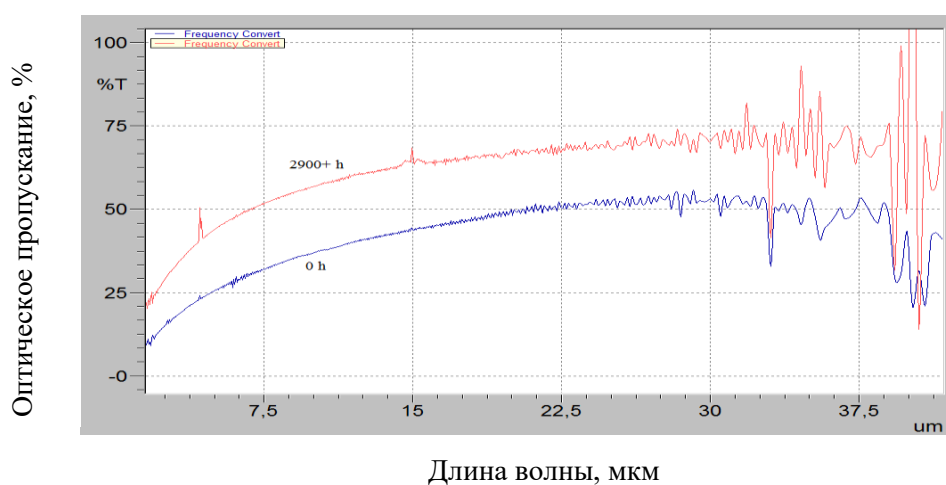


Рисунок 4.19 – Спектр пропускания монокристалла состава 10 мас. % AgI в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ до и после облучения

Ранее автором диссертации были исследованы образцы различных составов твердых растворов систем $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$, $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$ и две новые системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ результаты исследований представлены в работах [158-163].

Исследуемые образцы каждого состава подготавливались к проведению исследований по воздействию ионизирующего излучения, а именно формировались плоскопараллельные пластины и после снимались спектры пропускания. Образцы подвергались поэтапному облучению в 100 кГр. Материал облучали дозами 100 кГр, после снимали спектр пропускания и сравнивали с предыдущими результатами.

Облучение проводилось 6 раз, с шагом 100-100-200-200-200 кГр, так как ранее похожие материалы подвергались облучению до 400 кГр. Образцы набирали нужную дозу на каждом этапе, после регистрировались спектры пропускания и сравнивались с предыдущими данными.

Первоначально автором была исследована система твердых растворов $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, спектры пропускания монокристаллов и оптической керамики представлены на рисунке 4.20. Как уже говорилось ранее, образцы подвергались поэтапному облучению на линейном ускорителе, а после снимались спектры пропускания, чтобы оценить влияние воздействия ионизирующего излучения на пропускающую способность. Анализ спектрального пропускания до и после облучения представлен на графике, на рисунке 4.21.

Как видно из спектра пропускания до и после облучения монокристалл состава 3 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ на длине волны 10,6 мкм теряет пропускающую способность на 13-15%. Однако в дальней ИК области, на длинах волн от 36 до 39 мкм, процент пропускания выше, чем был изначально. Но тем не менее суммарная доза облучения составила 800 кГр, что свидетельствует о высокой устойчивости к воздействию ионизирующего излучения.

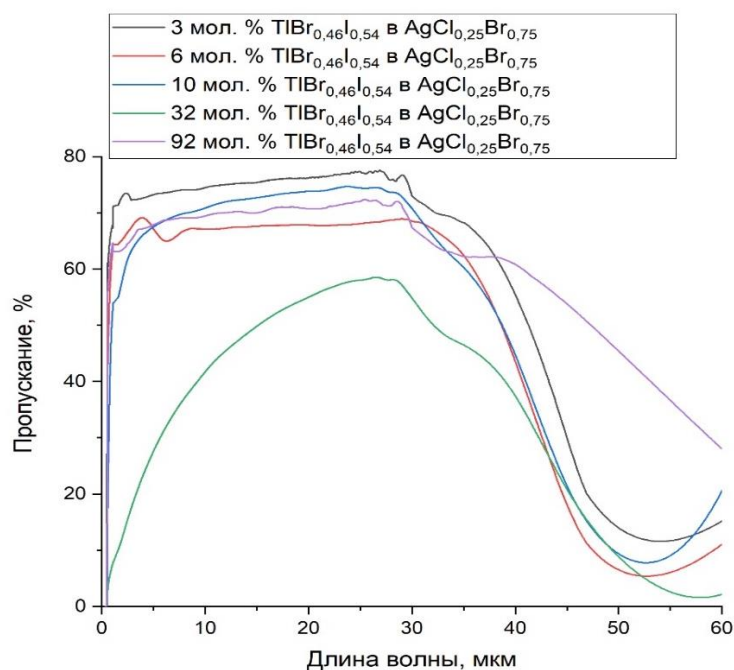


Рисунок 4.20 – Спектральное пропускание монокристаллов и оптической керамики системы твердых растворов $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$

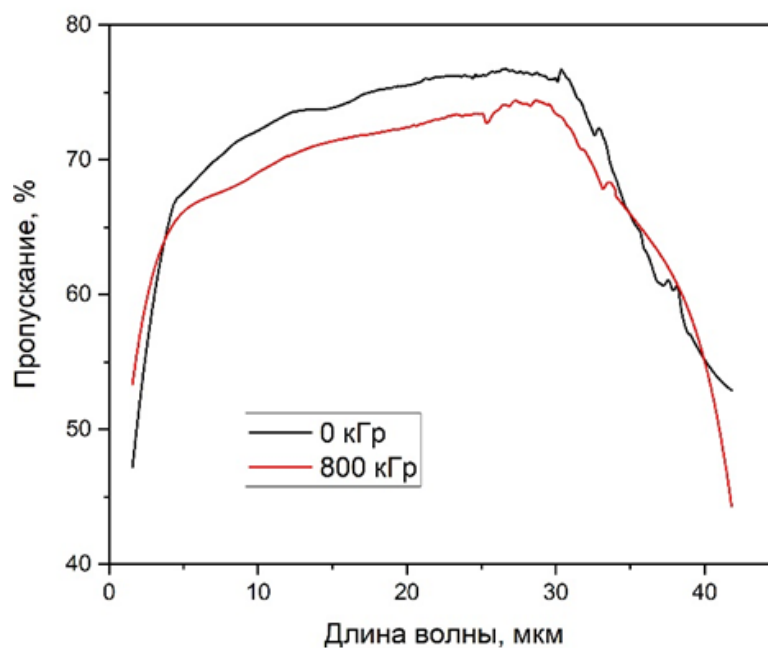


Рисунок 4.21 – Спектр пропускания монокристалла состава 3 мол % $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ до и после облучения

Следующая система, которая рассматривалась как потенциально радиационноустойчивая – это $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$. По аналогии с

предыдущей, были подготовлены образцы, а также сняты спектры пропускания на пластинках до облучения (рисунок 4.22). Для достоверного анализа различных систем твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, облучение проходило с теми же режимами, что и с системой $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$.

По результатам облучения, которые представлены на рисунке 4.23, видно, что пропускающая способность монокристалла состава 3 мол. % $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ на длине волны 10,6 мкм увеличивается на 5-8 %, однако на длинах волн от 3 до 6 мкм она снижается. Следует отметить, что двухфазная оптическая керамика состава 93 мол. %, $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ имеет устойчивость к ионизирующему излучению наравне с монокристаллами, а также повышает пропускающую способность в дальнем ИК диапазоне (рисунок 4.24).

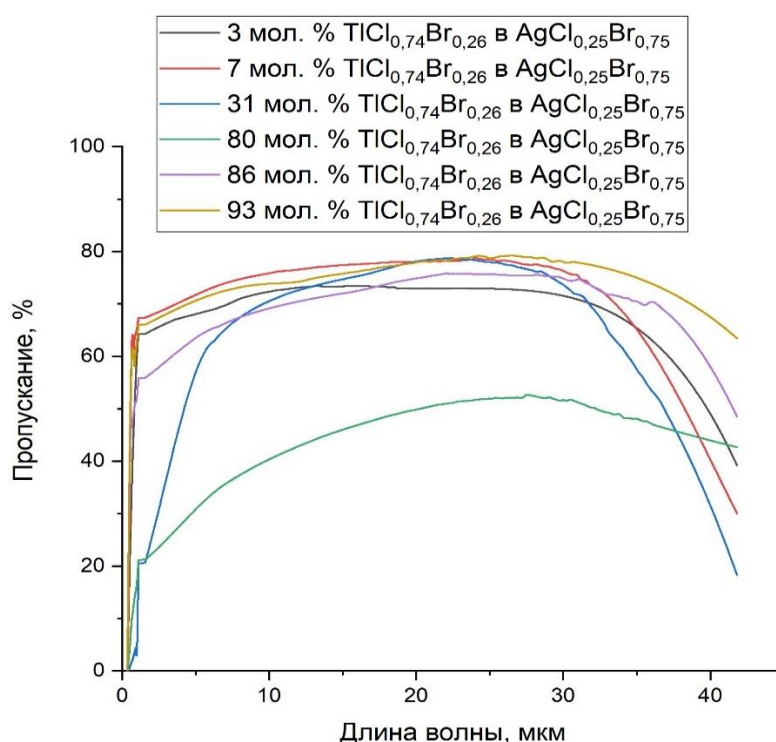


Рисунок 4.22 – Спектральное пропускание монокристаллов и оптической керамики системы твердых растворов $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ – $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

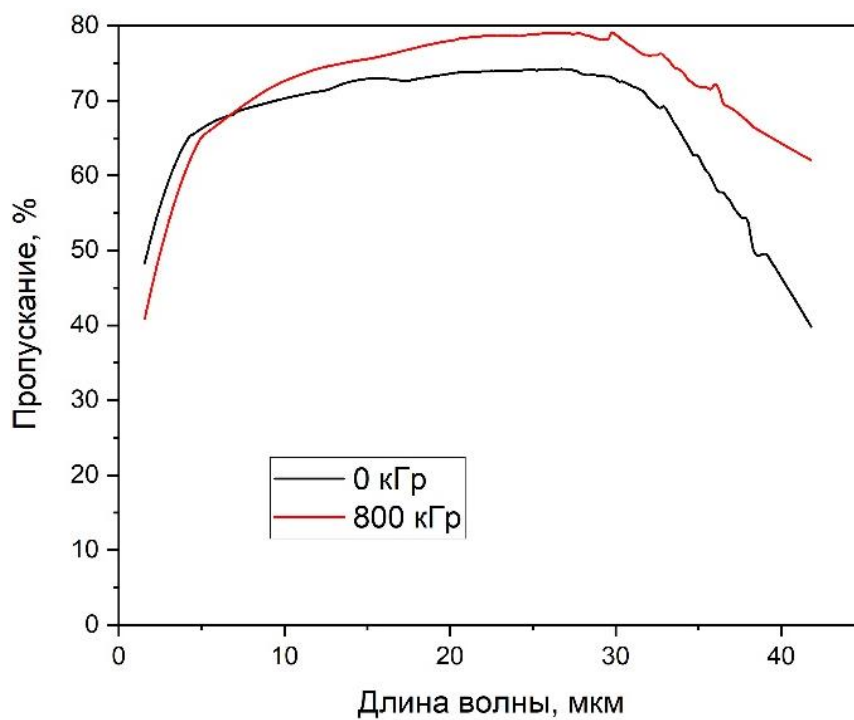


Рисунок 4.23 – Спектр пропускания монокристалла состава 3 мол % $\text{TiCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ до и после облучения

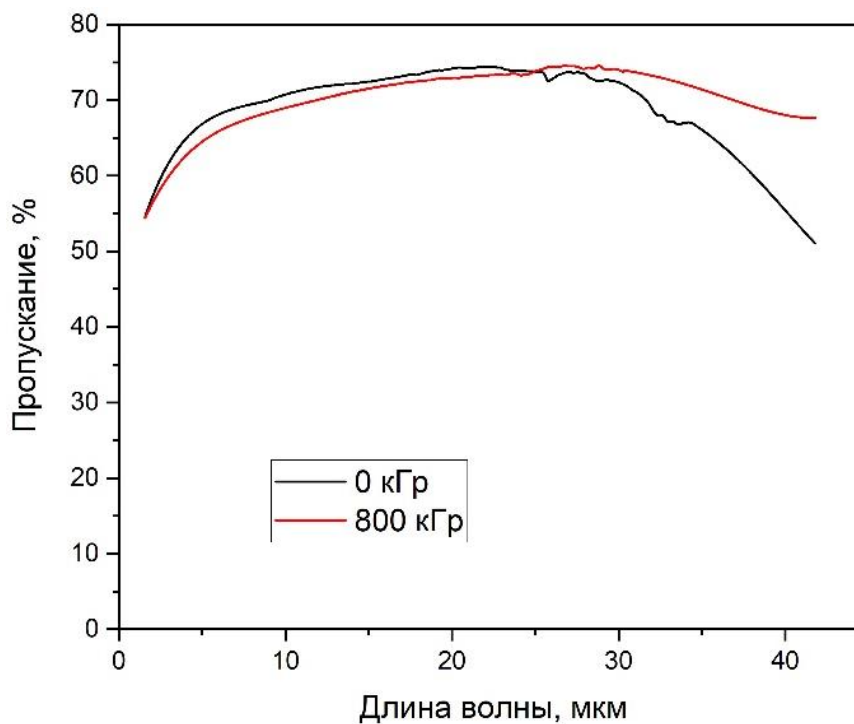


Рисунок 4.24 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 93 мол % $\text{TiCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ до и после облучения

По такому же принципу были исследованы системы твердых растворов $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$ и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$. Спектры пропускания при воздействии β -облучения представлены на рисунках 4.25 и 4.26. Предполагалось, что легирование систем КРС – 5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$) и КРС – 13 ($\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$) йодидом серебра повысит устойчивость к ионизирующему излучению, о чем свидетельствуют графики. При суммарной дозе в 800 кГр пропускающая способность монокристалла состава 7 мол % AgI в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ снижается на 5-8 %, а оптическая керамика системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$ снижает пропускание незначительно, от 3 до 5 %. Йодид серебра является легирующей добавкой к данным системам, позволяющей поднять на необходимый уровень устойчивость к ионизирующему излучению для применения их в условиях агрессивной окружающей среды.

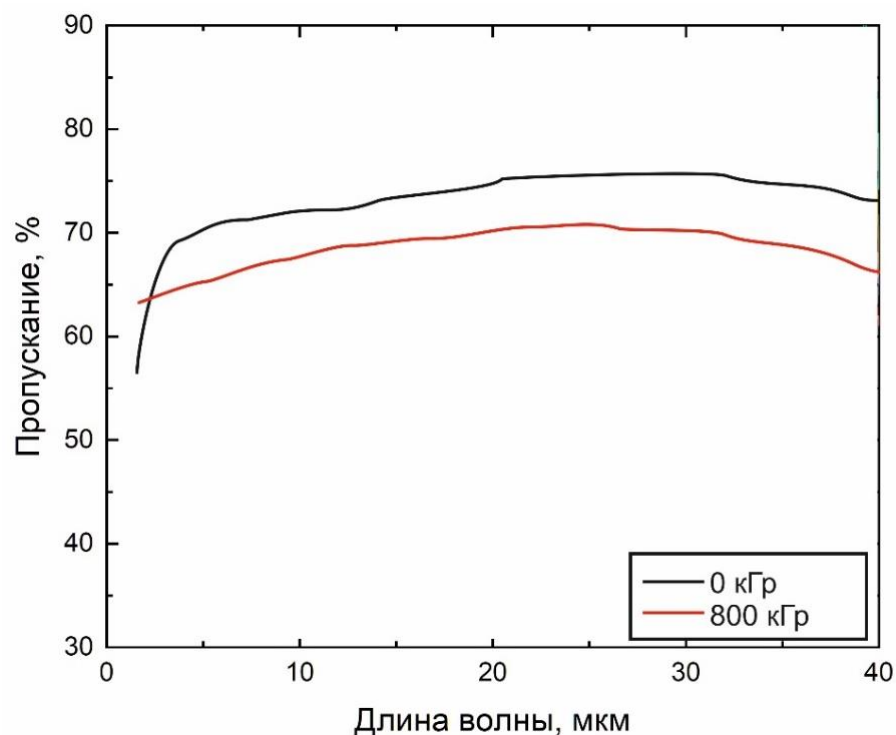


Рисунок 4.25 – Спектр пропускания монокристалла состава 7 мол % AgI в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ до и после облучения

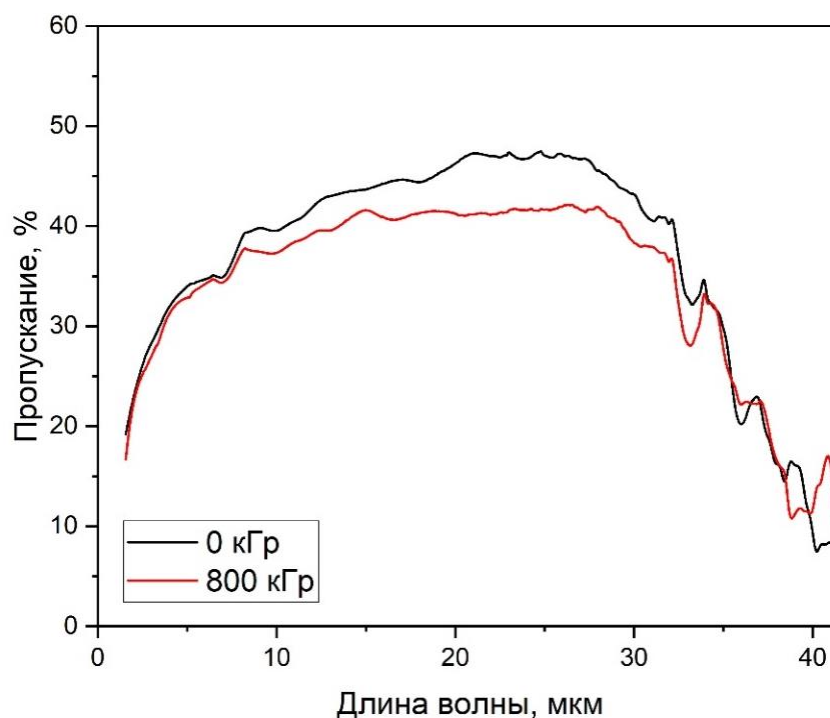


Рисунок 4.26 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 25 мол % AgI в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ до и после облучения

В данной работе исследовались образцы систем $\text{AgI} - \text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, так как монокристаллы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ являются точками минимума на своих двухкомпонентных фазовых диаграммах $\text{TlBr} - \text{TlI}$ и $\text{TlCl} - \text{TlBr}$, соответственно процесс их синтеза наиболее стабилен. В связи с их эффективностью производства, а также острой необходимостью в изучении влияния ионизирующего излучения, были исследованы оптические свойства в области устойчивости к радиации.

Были изготовлены образцы составов 7, 14, 20, 27 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. В дальнейшем было проведено аналогичное исследование влияния β -излучения на оптические свойства монокристаллов и оптической керамики данной системы твердых растворов. Предполагалось, что ОМ на основе данной системы должны быть устойчивы к воздействию ионизирующего излучения, так как похожие системы твердых растворов были исследованы ранее и радиационная стойкость была подтверждена. Как и с предыдущими исследуемыми системами, суммарная доза составила 800 кГр и

была набрана постепенно. После каждой процедуры облучения, на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 снимались спектры пропускания. Спектр пропускания до и после облучения данной системы представлен на рисунке 4.27 на длине волны 10,6 мкм происходит незначительное снижение уровня пропускания до 10 %, однако в дальнейшем ИК диапазоне пропускание снижается только на 3-5 %.

Легирование йодидом серебра $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ показало высокую эффективность, так как удалось повысить диапазон пропускания до 50,0 мкм. Отсутствует процесс рекристаллизации, а также повышается устойчивость к ионизирующему излучению. Материал не разрушается со временем и его пропускающая способность не снижается. Исследование оптических свойств показало, что керамика на основе твердых растворов $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ в AgI прозрачна в диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм и не имеет окон поглощения.

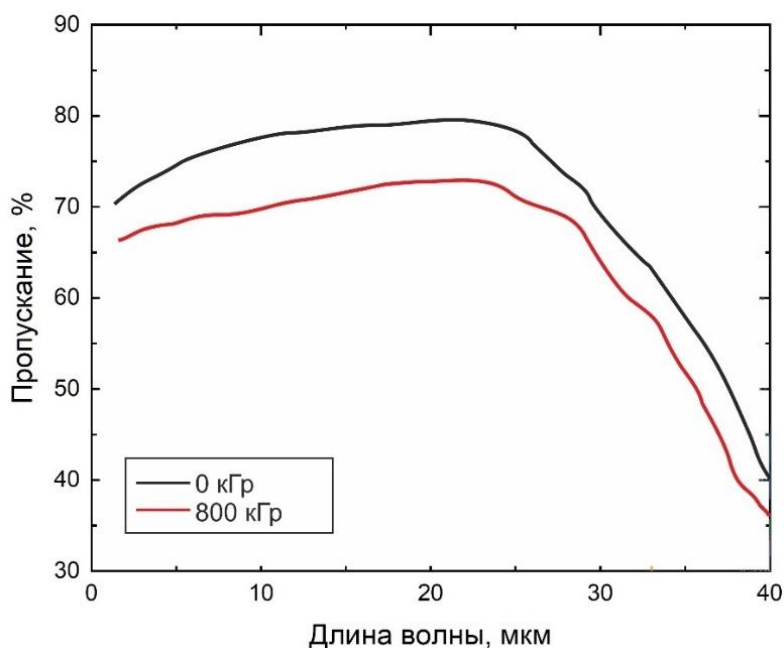


Рисунок 4.27 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 7 мол % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ до и после облучения

Система $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ обладает высокой устойчивостью к ионизирующему излучению, как показано на рисунке 4.28. В диапазоне длин

волн от 8 до 32 мкм пропускающая способность не снижается. Наблюдается визуальное просветление поликристаллической пластинки, что делает данный материал достаточно перспективным в промышленном применении. Монокристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ – AgCl являются радиационноустойчивыми при облучении суммарной дозой 600 кГр, однако снижают пропускающую способность на 7-10% в диапазоне длин волн от 5 до 32 мкм, при облучении суммарной дозой свыше 600 кГр.

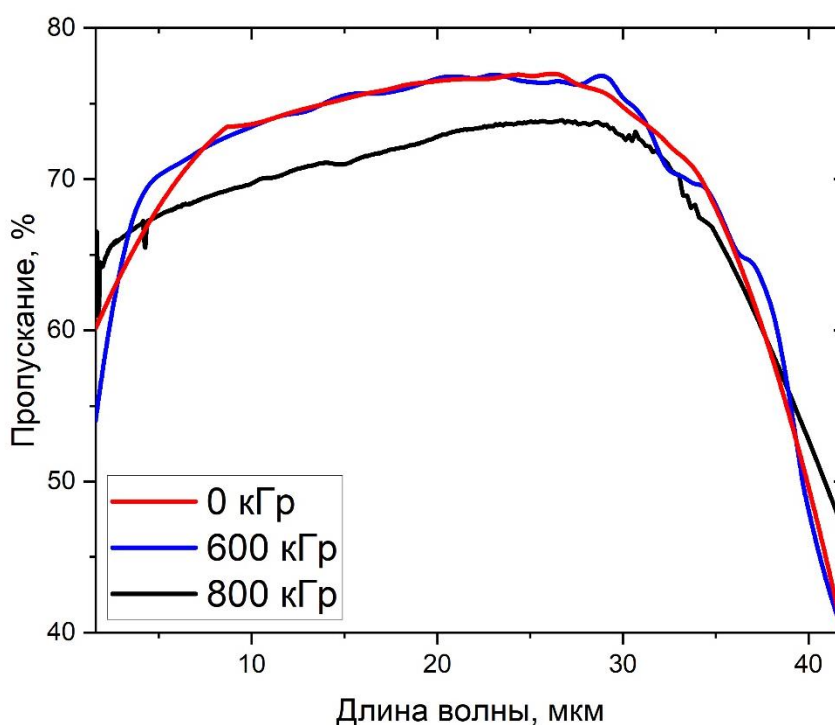


Рисунок 4.28 – Спектр пропускания монокристалла состава 6 мол % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ до и после облучения

4.6 Исследование влияния УФ излучения на оптические свойства монокристаллов и оптической керамики

Исследования фотостойкости керамики системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ - AgI проводились поэтапно, с постепенным увеличением времени воздействия УФ-излучения от 20 до 530 мин. Для анализа влияния содержания AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ на свойства материала была также исследована фотостойкость монокристалла $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. В качестве фонового спектра был взят спектр

необлученных образцов соответствующего состава, который представляет собой 100 % пропускание. Спектры облученных образцов представляют собой относительные кривые, показывающие изменение прозрачности в результате облучения в течение 20, 50, 170 и 530 мин, и приведены на рисунке 4.29. Для анализа фоточувствительности оптической керамики различных составов в зависимости от длины волны был построен сводный график по экспериментальным данным с максимальным временем облучения 530 мин. Исследование показало, что при воздействии на оптические материалы УФ-излучения свыше 500 мин, пропускание снижается на 25-30 %, до этого времени, оптическая керамика является устойчивой к УФ, и пропускание снижается незначительно, от 5 до 10%.

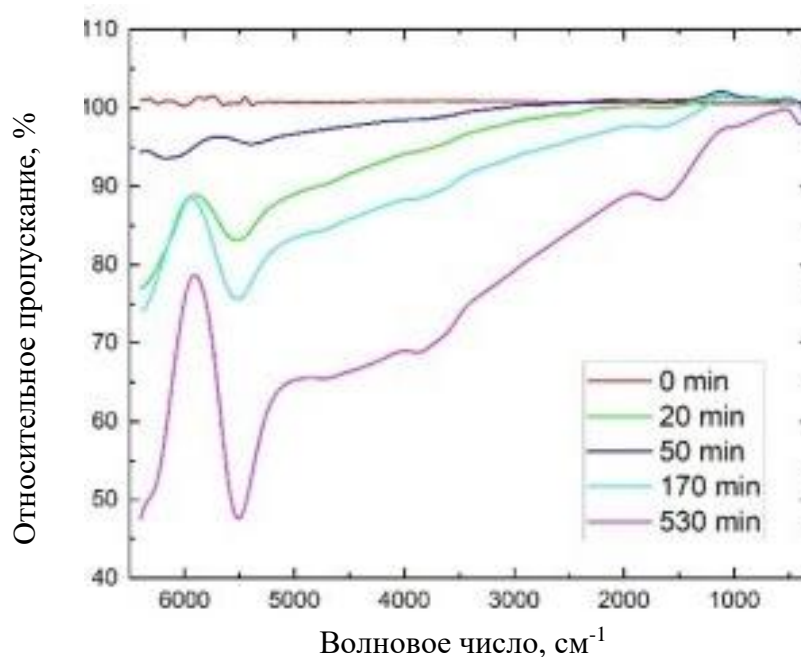


Рисунок 4.29 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 7 мол % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$ до и после облучения

Оптические материалы системы $TiBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ обладают высокой устойчивостью к облучению УФ. По истечении 530 минут под воздействием УФ, спектральное пропускание, представленное на рисунке 4.30, снизилось на 5-7 % в диапазоне длин волн от 7 до 40 мкм.

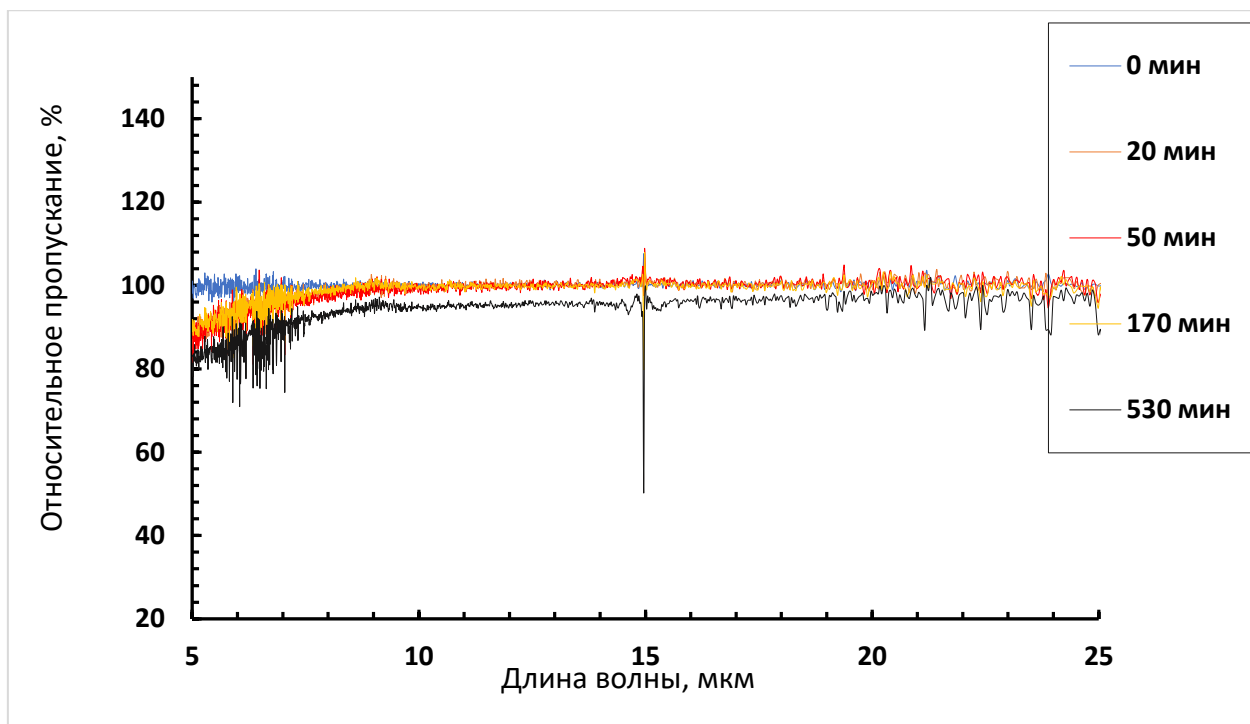


Рисунок 4.30 – Спектры пропускания монокристалла состава 94 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ после облучения в течение 20, 50, 170 и 530 мин

4.7 Новые сцинтилляционные кристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$

В Уральском федеральном университете разработаны не только два новых галогенидных класса ОМ на основе твердых растворов галогенидов серебра и твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, прозрачные от видимой до дальней (60-65 мкм) инфракрасной области, в зависимости от состава, а также прозрачные в перспективной терагерцовой области от 0,1 до 30,0 ТГц, но и создан новый галогенидный класс кристаллический неорганический сцинтиллятор [110-112]. Этот класс кристаллических неорганических сцинтилляторов предназначен для обнаружения и измерения мощности ионизирующего излучения [107]. К этому классу относятся новые кристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, в которой существуют две гомогенные области. Согласно первой гомогенной области, разработаны КНС на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в

кристаллической решетке которого равномерно распределен хлорид серебра в количестве от 5,0 до 10,0 мол. %

На основе второй гомогенной области системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ разработанные КНС имеют состав при оптимальном соотношении ингредиентов в мол. % :

Хлорид серебра	75,0 – 80,0;
$TlBr_{0,46}I_{0,54}$	25,0 – 20,0.

Новые кристаллические неорганические сцинтилляторы устойчивы к радиационному облучению, по сравнению с фоточувствительными КНС Лия-1 и Лия-2 [110,111]. В данных КНС содержание йодида серебра и йодида одновалентного таллия, которые обеспечивают радиационную устойчивость кристаллов, составляет малую величину (от 0,01 до 0,001 мас. %).

Разработанные КНС обладают следующими свойствами: эффективным атомным номером $Z_{эфф.}=66,37 - 67,86$ и $Z_{эфф.}=52,5 - 52,7$, а также высокой плотностью $7,23 - 7,32$ г/см³ и $6,8 - 6,9$ г/см³ соответственно для первой и второй гомогенных областей. Они имеют относительно малое время высвечивания 40 нс и 20 нс и обладают максимумом спектра свечения на длине волны 770 нм (по полувысоте полосы свечения) в красной и ближней инфракрасной области спектра от 670 нм до 880 нм, что хорошо согласуется со спектральной чувствительностью PIN фотодиодов.

Все это обеспечивает высокую загрузочную способность детекторов. На рисунках 4.31 и 4.32 изображены спектры люминесценции кристаллических сцинтилляторов на основе кристаллов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ для первой области (рисунок 4.31) и для второй гомогенной области (рисунок 4.32).

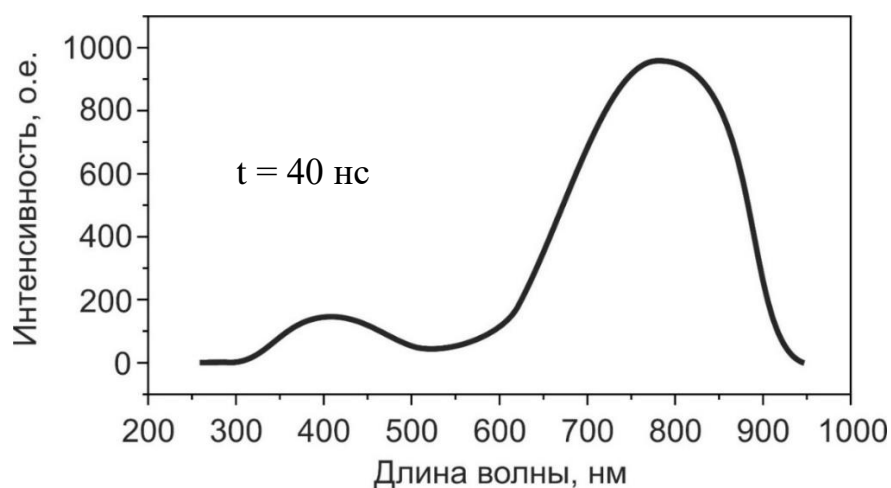


Рисунок 4.31 – Спектр свечения кристаллического неорганического сцинтиллятора в соотношении $\text{AgCl} : \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 75 : 25$

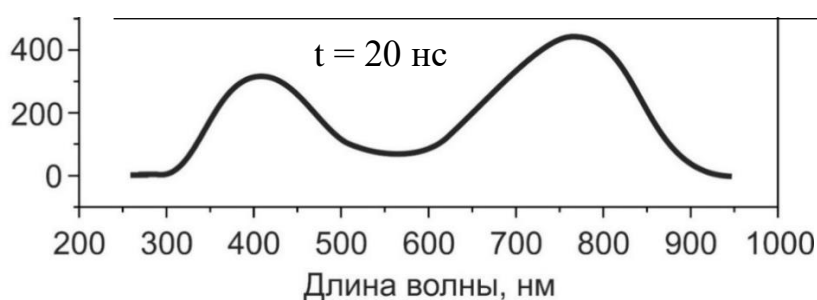


Рисунок 4.32 – Спектр свечения кристаллического неорганического сцинтиллятора в соотношении $\text{AgCl} : \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 80 : 20$

Новые КНС на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ высокопрозрачны без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм. Они не растворимы в воде и чувствительны к ионизирующему излучению и обладают высокой пластичностью, особенно составы КНС на основе хлорида серебра в кристаллической решетке которого размещены твердые растворы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.

Все это делает сцинтилляторы перспективными, устойчивыми к радиации материалами для изготовления методом экструзии нового галогенидного класса сцинтилляционных световодов.

Выводы по главе 4

В диссертации продолжены исследования в области разработки нового галогенидного класса волоконных сцинтилляционных монокристаллов (КНС), обладающих уникальными свойствами. Конкретно, радиационноустойчивых, пластичных, не растворимых в воде, быстрых, т.е. с малым временем высвечивания от 20 до 40 нс. Комплекс физических свойств в новых детекторных материалах системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ обеспечивают спектры свечения в красной и ближней ИК области.

1. С применением новых технологических параметров получены образцы керамики составов 7, 14, 20, 27 мол. % AgI в $TlCl_{0,74}Br_{0,26}$, где матрицей является твердый раствор кубической сингонии, структурного типа CsI , $Rm3m$ и равномерно распределено в матрице химическое соединение X_1 состава Tl_2AgBr_3 в виде гексагональной фазы $R6_3mc$. При получении шихты, трехкратной перекристаллизацией исходных веществ фазу X_1 можно исключить, т.е. выращивать монокристаллы системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ указанных составов. Также была получена серия монокристаллов и керамики системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$.

2. Образцы системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ прозрачны без окон поглощения от 0,4 до 50,0 мкм. Кроме того, материалы прозрачны в терагерцовой области от 10,0 до 30,0 ТГц (30,0 – 10,0 мкм). Показатель преломления изменяется в зависимости от состава от 2,348 до 2,419 на коротковолновом краю поглощения и от 2,179 до 2,236 на длине волны 10,6 мкм. Монокристаллы и керамика на основе системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ прозрачны от 0,4 до 55,0 мкм, показатель преломления изменяется от 2,479 до 2,545 на коротковолновом краю поглощения и от 2,051 до 2,251 на длине волны 10,6 мкм.

3. Монокристаллы и керамика систем твердых растворов $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ являются радиационноустойчивыми материалами, облучение новых материалов системы $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ суммарной дозой в 800 кГр снизило пропускающую способность до 10 % на

длине волны 10,6 мкм, однако в дальнем ИК диапазоне пропускание снижается только на 3-5 %. Монокристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ устойчивы к воздействию ионизирующего излучения суммарной дозой до 600 кГр. Облучение УФ проводилось в течение 530 минут. Для систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ воздействие УФ излучения снижает пропускающую способность на 5 -10 % и 5-7 %, соответственно.

4. Разработанные кристаллические неорганические сцинтилляторы обладают следующими характеристиками: эффективный атомный номер от 66,37 до 67,86 и от 52,5 до 52,7, соответственно. Также они обладают высокой плотностью: от 7,23 г/см³ до 7,32 г/см³ и от 6,8 г/см³ до 6,9 г/см³. Время затухания излучения этих композитов сравнительно мало: 40 наносекунд для первого КНС и 20 - для второго КНС. Спектры их излучения находятся в красной и ближней инфракрасной областях спектра, причем максимум спектра свечения приходится на волну 770 нанометров для обоих КНС. Это хорошо согласуется с чувствительностью использованных PIN-фотодиодов к излучению.

ГЛАВА 5 Поликристаллические световоды на основе монокристаллов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$

5.1 Изготовление поликристаллических световодов на основе твёрдых растворов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$

Производство инфракрасных световодов на основе галогенидов металлов подразумевает реализацию полного технологического цикла получения оптического материала заданного состава, химико-механическую обработку образца для получения заготовки и экструзию оптического волокна. Также последующими важными этапами являются визуальная оценка параметров волокна и измерение его функциональных свойств, что в свою очередь отражает адекватность выбранных параметров экструзии и пригодность световодов для их дальнейшего применения. Были разработаны технологическая схема, представлена на рисунке 5.1, и технологические параметры получения световодов методом экструзии.

Полученный монокристалл или оптическая керамика обрабатывается на токарном станке для формирования заготовки. Затем она устанавливается в контейнер пресса. Диаметр получаемого оптического волокна зависит от фильеры и составляет от 455 до 1120 мкм. После установки контейнера в пресс, надевается трубчатый кожух и подключается термopара для контроля температуры. В течение 1 ч заготовка прогревается для исключения появления дефектов на волокне и начинается процесс экструзии. Давление пресса от 350 до 520 МПа, скорость плунжера от 0,1 до 0,5 мм/мин. Световод погружается в защитную оболочку и надеваются коннектора типа SMA сразу после изготовления. Завершающим этапом получения оптического волокна является проведение контроля качества спектроскопической методикой.

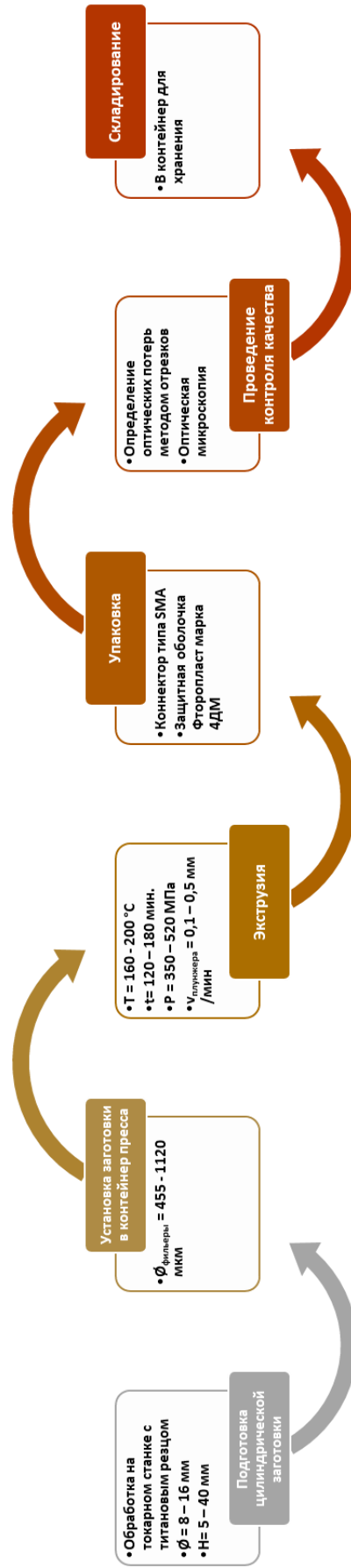


Рисунок 5.1 – Технологическая схема процесса экструзии световодов

Первоначальным этапом изготовления световодов на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ является синтез монокристаллов 2, 3 и 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , осуществляемый с использованием метода ТЗКС и вертикального метода Бриджмена, о чем подробно говорилось в главе 2. Полученная высокочистая шихта и она же, загруженная в ростовую ампулу, представлена на рисунках 5.2 и 5.3. По итогам синтеза были выращены монокристаллы каждого из перечисленных выше составов высотой 28, 27 и 26 мм, показанные на рисунке 5.4. Далее каждый из образцов был подвергнут химико-механической обработке, для последующей процедуры экструзии: на станке Ргохон вырезаны цилиндрическая заготовка высотой 23,68 мм и диаметром 13,7 мм, загрязненный и нарушенный слой были сняты 5М раствором соляной кислоты. Данный способ подготовки монокристалла позволяет получить заготовку цилиндрической формы без неоднородностей и тонких пленок на поверхности.



Рисунок 5.2 – Высокочистая шихта 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

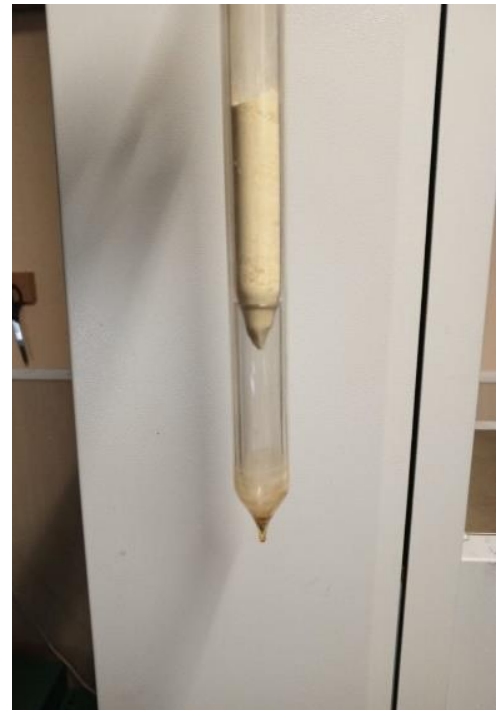


Рисунок 5.3 – Ростовая ампула

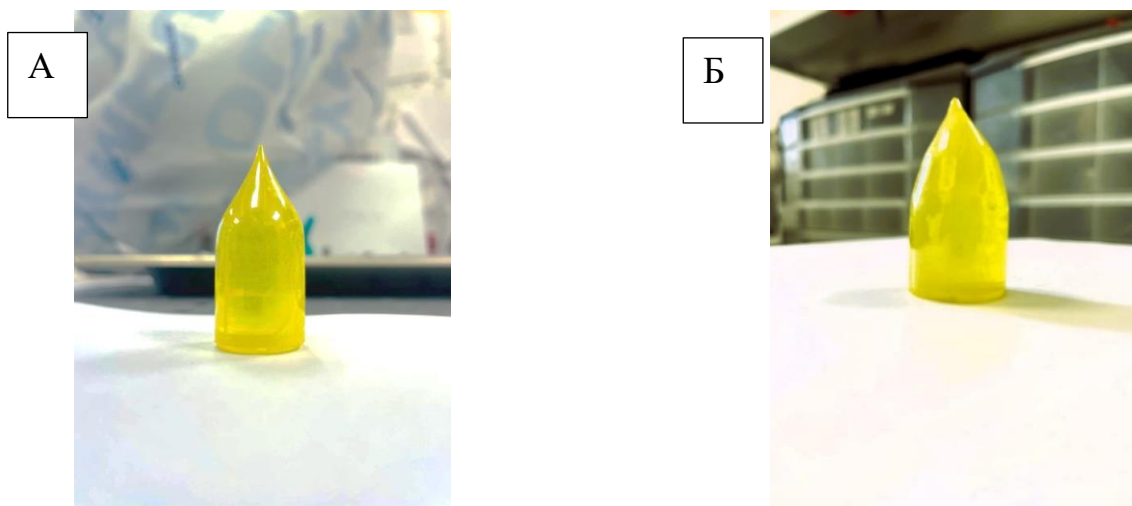


Рисунок 5.4 – Монокристаллы 2 (А) и 5 (Б) мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

Для экструзии световодов используется специальная оснастка, включающая контейнер, плунжер, фильеру, заглушки, вспомогательные элементы: разнообразные крепления и удерживающие устройства, трубчатый нагреватель и хромель-копелевую термопару (тип ТХК). Все детали оснастки, за исключением нагревателя и термопары, тщательно обезжириваются и обеспыливаются, после чего собирается блок гидравлического пресса: кристаллическая заготовка загружается в контейнер, устанавливаются фильера и плунжер, все элементы закрепляются соосно друг другу, как показано на рисунке 5.5. Вся описанная конструкция устанавливается в промышленный гидравлический пресс с двигателем ПОИ-500, показанный на рисунке 5.6, соосно штоку. Температура нагревателя устанавливалась на $185\text{ }^{\circ}\text{C}$. По достижении указанной температуры заготовка выдерживалась в течение 1 часа, что обеспечивает равномерный прогрев и высокую пластичность материала. Далее был реализован процесс экструзии световода. Скорость плунжера задавалась регулятором гидравлического пресса и составляла $0,7 \pm 0,05$ мм/мин. Давление в начале экструзии составляло 509 МПа, к завершению процесса давление поднялось до 512 МПа. В таблице 5.1 представлены режимы экструзии волокон на основе монокристаллов системы $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.

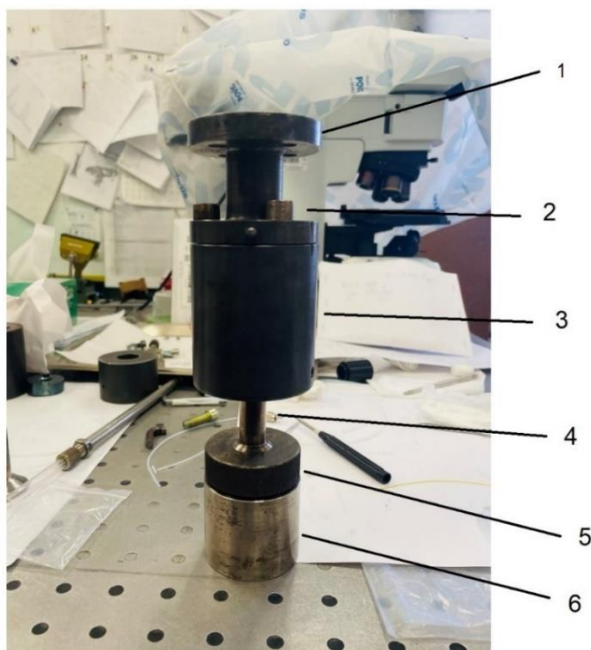


Рисунок 5.5 – Блок гидравлического пресса: 1 – крепеж блока, 2 – болты для укрепления соединения контейнера и крепежа, 3 – контейнер, 4 – давящий плунжер, 5 – накидная гайка для плунжера, 6 – основание плунжера



Рисунок 5.6 – Гидравлический пресс ПОИ-500 и установленная в него оснастка

Таблица 5.1 – Режимы экструзии поликристаллических волокон на основе твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Время, мин	Скорость плунжера, мм/мин			Температура, °С			Давление, МПа		
	Содержание $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , мас. %								
	2	3	5	2	3	5	2	3	5
0	0,72	0,45	0,26	185,0	184,9	179,9	509,0	508,0	505,0
1	0,75	0,47	0,14	185,0	184,9	179,9	509,0	508,5	505,0
2	0,73	0,45	0,12	185,0	184,9	179,9	509,0	508,5	505,0
3	0,75	0,42	0,12	185,0	184,9	179,9	509,0	508,5	505,0
4	0,77	0,46	0,11	185,0	184,9	179,9	509,0	508,5	505,0
5	0,8	0,45	0,10	184,9	184,9	180,0	509,0	508,5	505,0
6	0,75	0,44	0,10	184,9	184,9	179,9	509,0	508,5	505,0
7	0,75	0,45	0,10	184,9	185,0	179,9	509,0	508,5	505,0
8	0,8	0,44	0,10	184,9	185,0	179,9	509,0	508,5	505,0
9	0,8	0,45	0,10	184,9	185,0	179,9	509,0	508,5	505,0
10	0,8	0,46	0,09	185,0	185,0	179,9	509,0	508,5	506,5
11	0,78	0,46	0,11	185,0	185,0	180,0	509,0	508,5	507,5
12	0,8	0,45	0,09	185,0	185,0	179,9	509,0	508,0	507,5
13	0,8	0,44	0,11	184,9	184,9	179,8	510,5	508,5	507,5
14	0,77	0,45	0,10	184,9	184,9	179,8	510,5	508,5	507,5
15	0,79	0,43	0,10	185,0	184,9	179,8	510,5	508,5	507,5
16	0,8	0,45	0,02	185,0	185,0	179,8	510,5	510,0	507,5
21	0,7	0,46	0,10	185,0	184,9	179,8	512,0	510,5	507,5
26	0,8	0,45	0,04	185,0	184,9	179,8	512,0	511,0	507,5
31	0,8	0,45	0,16	185,0	184,9	179,9	512,5	511,5	508,5
36	-	0,46	0,09	-	185,0	180,0	-	512,5	508,5
41	-	0,46	0,08	-	184,9	180,0	-	513,0	508,5
46	-	-	0,13	-	-	180,0	-	-	508,5
51	-	-	0,23	-	-	180,0	-	-	509,0
56	-	-	0,20	-	-	180,1	-	-	510,0
61	-	-	0,09	-	-	180,1	-	-	510,0
70	-	-	0,26	-	-	180,2	-	-	510,0

Установлено, что скорость перемещения плунжера снижается с 0,26 до $0,14 \pm 0,02$ мм/мин (рисунок 5.7). Снижение скорости может быть связано с поддавливанием образца до размеров контейнера в первые минуты процесса (до 3 мин) и последующим выходом на режим без значительного изменения скорости. Колебания скорости обусловлены высокой твердостью образца и работой пресса. Аналогичные процессы наблюдаются и для других заготовок, однако меньшие значения давления и более высокие параметры хода обоснованы большей мягкостью и пластичностью этих образцов.

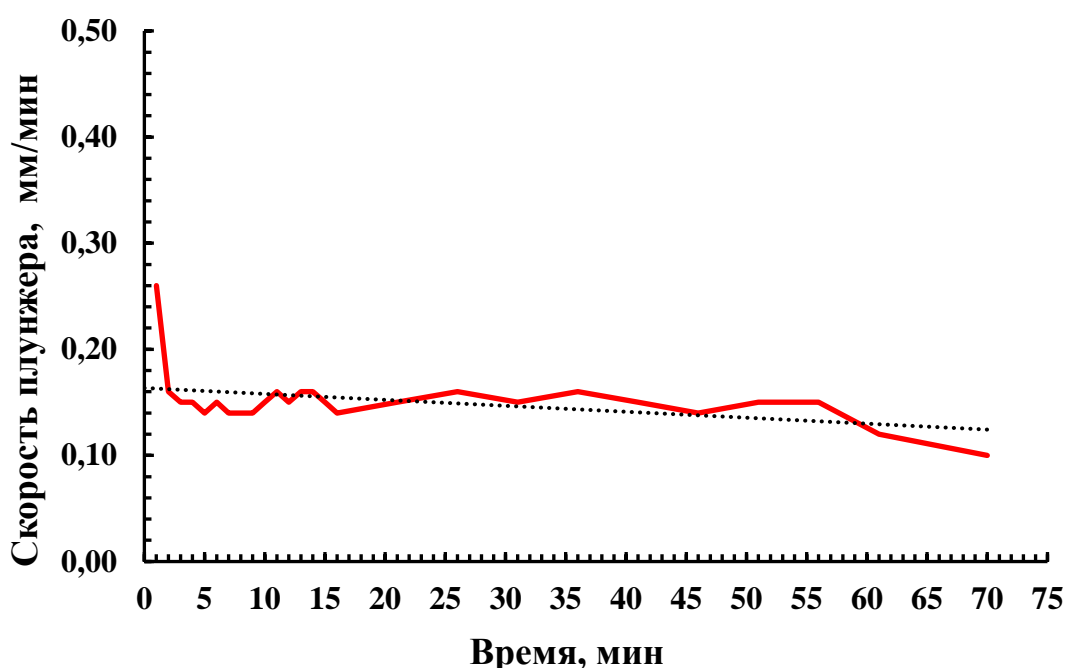


Рисунок 5.7 – Хронология изменения скорости экструзии при получении световода на основе твердого раствора 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

В процессе экструзии волокна образуются при перемещении материала через фильеру, после которой проходят через защитную трубку, показанную на рисунке 5.8. При выходе из трубки волокно помещали в защитную оболочку из фторопласта. Диаметр волокна определялся используемой фильерой, длина - размерами заготовки. Таким образом, в результате экструзии были получены световоды диаметром 1120 мкм и длиной 1-3 м.

Геометрические параметры волокон приведены в таблице 5.2. Следует отметить, что по завершению экструзии волокно с оболочкой отрезалось от пресс-остатка, торцы были подготовлены с использованием стеклянного резца, концы волокон помещались в коннекторы SMA-905 для дальнейшего определения функциональных их характеристик, как показано на рисунке 5.9. Предварительно также был проведен контроль качества структуры боковой поверхности и среза торца на микроскопе Olympus BX51 результаты которого представлены на рисунках 5.10–5.12.

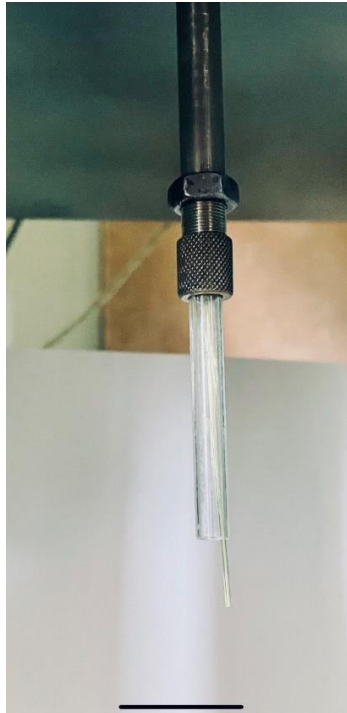


Таблица 5.8 – Защитная трубка в блоке промышленного пресса

Таблица 5.2 – Геометрические параметры оптических волокон

Химический состав	Диаметр волокна, мкм	Длина волокна, м	Тип оболочки, марка	Диаметр волокна в оболочке, мм
2 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl	1120	3,0	Фторопласт марка 4ДМ [165]	3,5
3 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl	1120	1,5	Фторопласт марка 4ДМ [165]	3,5
5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl	1120	1,0	Фторопласт марка 4ДМ [165]	3,5

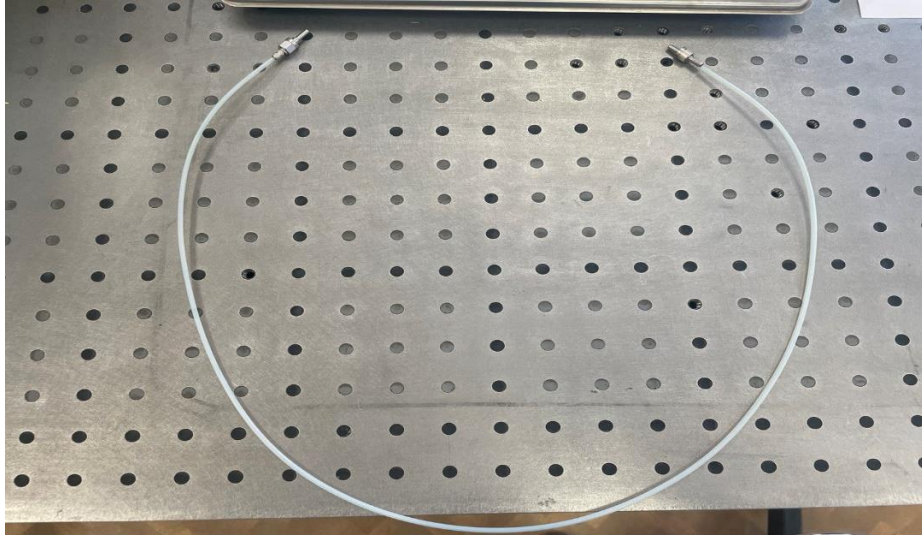


Рисунок 5.9 – Поликристаллический световод на основе монокристалла
5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

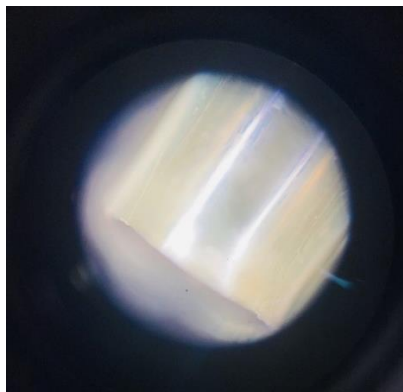


Рисунок 5.10 – Срез
оптического волокна,
вид сбоку

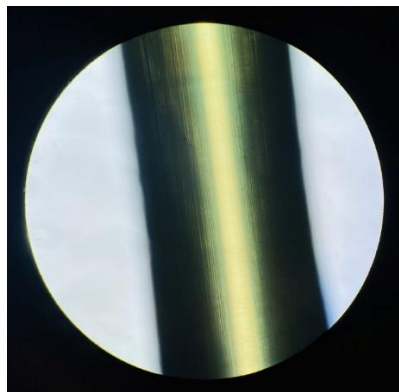


Рисунок 5.11 – Боковая
поверхность
оптического волокна

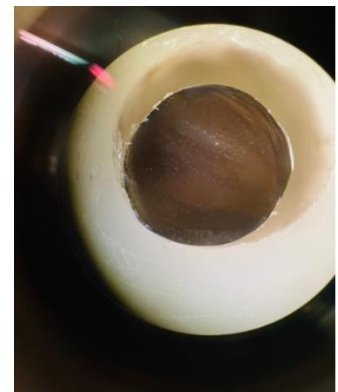


Рисунок 5.12 – Торец
оптического волокна

Следует отметить, что качество боковой поверхности, показанной на рисунке 5.11, является высоким для экструдированных волокон. Таким образом определённые режимы экструзии обеспечивают получение высококачественных волокон. Тем не менее для большинства направлений прикладного применения оптических волокон требуются двухслойные световоды. С целью их разработки и автоматизации процесса получения были разработаны три программы для ЭВМ (TwoLayerKRS-5-13), позволяющие рассчитать параметры волокон различного типа и заготовок для их изготовления, а также значения давления и температуры при

непосредственной экструзии. Данные программы были использованы для получения световодов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия.

5.2 Определение характеристик световодов на основе твёрдых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$

Среди функциональных свойств поликристаллических световодов ключевым является их оптическое пропускание, поскольку волокна на основе галогенидов металлов прозрачны в широком ИК диапазоне [133-136, 141]. Спектральное пропускание регистрировалось с использованием спектроскопического метода, описанного в главе 2, на ИК Фурье спектрометре IR Prestige-21, Shimadzu с источником излучения - глобаром, делителем луча на основе KBr , приемником DLaTGS . Для подключения волокон использовали специальную приставку с параболическими внеосевыми зеркалами, показанная на рисунке 5.13.



Рисунок 5.13 – Световод на основе 2 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , подключенный к ИК Фурье спектрометру IR Prestige-21 через специальную приставку

При данном методе измерения невозможно предварительно снять фон (Background, ВКГ) источника излучения из-за перенаправления света зеркалами, поэтому спектральные характеристики световодов сразу регистрировались в режиме фона. Полученные спектральные зависимости для световодов длиной 1 м всех трех составов показаны на рисунке 5.14.

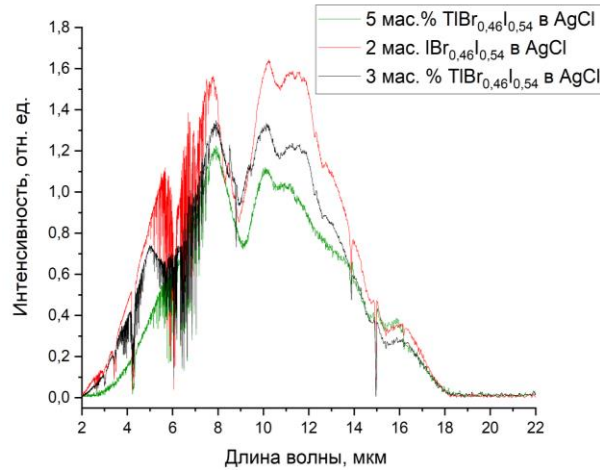


Рисунок 5.14 – Спектр пропускания оптического волокна
2 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl в режиме ВКГ

Для каждого из световодов были зарегистрированы также спектры отрезков, что позволило оценить оптические потери по методу отрезков, описанному в главе 2. При сравнении использовали отрезки длиной 0,3 и 1,0 м и соответствующие им спектральные характеристики. Полученные зависимости оптических потерь от длины волны показаны на рисунке 5.15.

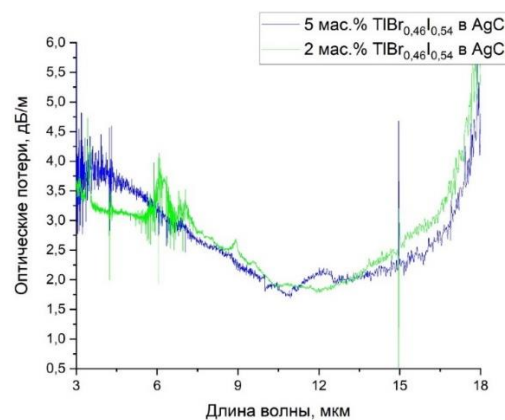


Рисунок 5.15 – Спектры оптических потерь волокон на основе на основе твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Согласно результатам расчета, волокна имеют минимальные значения оптических потерь 1,8 дБ/м в диапазоне длин волн 10–11 мкм. Низкие значения потерь, менее 3,7 дБ/м, наблюдаются в диапазоне 5,5–17,0 мкм, что определяет основной рабочий диапазон изготовленных волокон.

Таким образом, разработанные световоды на основе монокристаллов $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ обладают диапазоном пропускания 3-20 мкм с низкими оптическими потерями, что отражает широкие возможности их дальнейшего прикладного применения: в спектроскопии, инфракрасных датчиках, детекторах и приборах, тепловидении и прочем.

Исследована устойчивость полученных световодов к ионизирующему излучению. Влияние воздействия определяли путем снятия спектров пропускания до и после облучения, как и с поликристаллическими пластинками тех же образцов. Установлено, что световоды обладают устойчивостью к ионизирующему излучению, суммарно набранной дозой в 100 кГр. Пропускающая способность не снижается, что говорит о их радиационной стойкости. Спектр пропускания 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl представлен на рисунке 5.16.

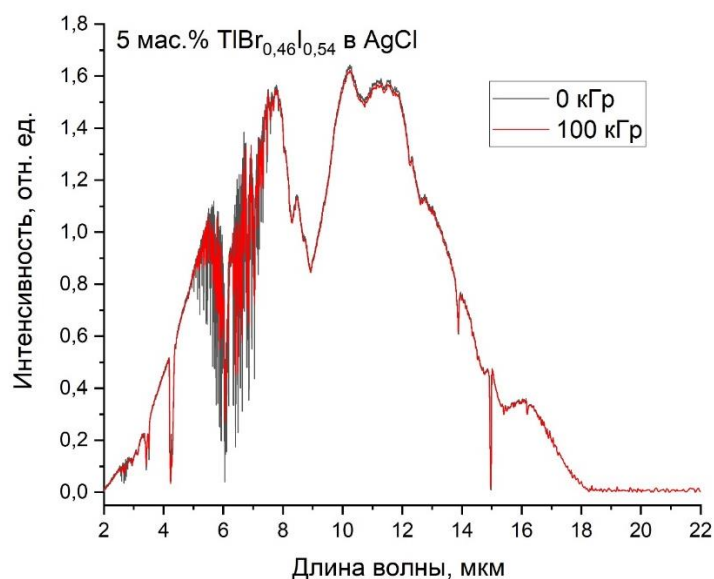


Рисунок 5.16 – Спектр пропускания оптического волокна 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl до и после облучения.

5.3 Применение световодов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$

Сцинтилляционный метод дозиметрии основан на регистрации вспышек, возникающих под воздействием ионизирующего излучения. На сегодняшний день разработаны различные сцинтилляционные детекторы: органические (стильбен, антрацен и др.) и неорганические (NaI:Tl , CsI:Tl и др.). Новые оптические материалы на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ при оптимальном соотношении ингредиентов в мол. % :

Хлорид серебра	75,0 – 80,0;
$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	25,0 – 20,0.

имеют эффективный атомный номер $Z_{\text{эфф.}}=66,37 - 67,86$ и $Z_{\text{эфф.}}=52,5 - 52,7$, высокая плотность $7,23 - 7,32 \text{ г/см}^3$ и $6,8 - 6,9 \text{ г/см}^3$. Соответственно, они характеризуются относительно малым временем высвечивания 40 и 20 нс и обладают максимумом спектра свечения на длине волны 770 нм (по полувысоте полосы свечения) в красной и ближней инфракрасной области спектра от 670 до 880 нм, а также являются пластичным материалом, что позволяет изготавливать из них гибкие световоды. Сцинтилляционные эффекты не влияют на пропускающую способность материалов в среднем и дальнем ИК диапазонах.

Так как новые материалы обладают устойчивостью к ионизирующему излучению, они могут быть применены в различных областях, где присутствует радиация. Например, в космических исследованиях, они применимы в качестве детекторов космических телескопов для передачи сигналов в средней и дальней ИК области. Также они перспективны для промышленных применений, таких как удаленный контроль температуры, тепловая дефектоскопия, анализ компонентного состава в условиях повышенного радиационного фона.

Выводы по главе 5

1. Изготовлены монокристаллы составов 2, 3, 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , проведена химико-механическая обработка для дальнейшего процесса экструзии.
2. Применены новые инженерные аспекты в методе экструзии для изготовления инфракрасных, сцинтилляционных световодов составов 2, 3 и 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , диаметром 1120 мкм и длиной от 1 до 3 м.
3. Определен спектральный диапазон пропускания световодов на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 со специальной приставкой в режиме фона. Волокно прозрачно в диапазоне от 3 до 20 мкм.
4. Установлено, что оптические потери в световодах, на длине волны 10,6 мкм составляют 1,8-2,2 дБ/м в зависимости от состава.
5. Представлены перспективные области применения поликристаллических световодов. Их применение возможно в различных отраслях оптики и фотоники, оптоэлектроники, лазерной физики, нелинейной и волоконной оптики, атомной промышленности и космических исследований.

Заключение

Итоги выполненного исследования:

1. Впервые исследованы и построены две новые фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ в температурном диапазоне от 25 до 580 °С (от 298 до 853 К) и от 25 до 500 °С (от 298 до 773 К) и давлении 0,1 МПа. Установлена гомогенная область для системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ от 0 до 4 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и гетерогенная область от 4 до 34 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$. Для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ определены две гомогенные области от 0 до 4 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и от 0 до 20 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl и расположенная между ними гетерогенная область от 4 до 80 мол.% AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.

2. Разработана эффективная ресурсо- и энергосберегающая технология синтеза оптических материалов, с использованием модернизированного промышленного оборудования, обеспечивающая выращивание новых монокристаллов на основе таллия и серебра с выходом до 90% и оптической керамики - до 95% соответственно.

3. Впервые получена оптическая керамика системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$, прозрачная до 76% без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм. Выращены новые монокристаллы и керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, прозрачные до 80% без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,4 до 55 мкм. Данные Монокристаллы и керамика являются радиационноустойчивыми при облучение суммарной дозой до 600 кГр.

4. Разработаны кристаллические неорганические сцинтилляторы на основе монокристаллов определенного состава системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$. В новых КНС максимумы спектров свечения расположены в красной области и ближнем инфракрасном диапазоне от 550 до 880 нм при времени высвечивания от 20 до 40 нс, что обеспечивает высокую загрузку сцинтилляционного детектора.

5. Разработаны технологические режимы экструзии для новых оптических материалов, обеспечивающие получение оптических волокон для инфракрасной и сцинтилляционной оптики на основе новой системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$, которые прозрачны от 3 до 20 мкм и имеют оптические потери 1,8-2,2 дБ/м на длине волны 10,6 мкм.

Рекомендации по внедрению

Эффективная ресурсо- и энергосберегающая технология синтеза оптических материалов может быть интегрирована в технологический процесс предприятий, выпускающих оптические изделия. Монокристаллы, керамика и световоды на их основе могут служить основным оптическим материалом в современных тепловизионных установках. Кроме того, допустимо их применение в качестве датчиков приема сигнала в поисковых телескопах на орбите. Благодаря широкому диапазону пропускания, возможна обработка сигналов на конкретных длинах волн, что позволит определить температуру поверхности планет. Разработанные технологические режимы получения световодов могут быть применены для серийного производства инфракрасной волоконной оптики, устойчивой к радиационному воздействию. Такие приборы востребованы для изготовления волоконно-оптических систем, применимых в космических технологиях, контрольно-измерительном оборудовании для атомной энергетики и ядерной физики.

Перспективы дальнейшей разработки заключаются в применении разработанной технологии получения новых монокристаллов, керамики и световодов на их основе для расширения материальной базы в области оптики, фотоники, оптоэлектроники, микроэлектроники, лазерных технологий, космической отрасли и пр. Кроме того, актуальным вопросом является повышение устойчивости новых оптических материалов к ионизирующему излучению и изучение их физико-химических свойств, что будет отражено в следующих исследованиях.

Список сокращений и условных обозначений

КНС – кристаллический неорганический сцинтиллятор

КОС – кристаллический органический сцинтиллятор

ТЗКС – термозонная кристаллизация синтез

РФА – рентгенофазовый анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

ОМ – оптический материал

ПКБ – печь конструкции Бриджмена

РЗЭ – редкоземельные элементы

ШВП – шарико-винтовая передача

ЭВМ – электронная вычислительная машина

ПГР – пресс ручной гидравлический

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ВКГ – Спектр фона

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

УФ – ультрафиолетовое излучение

ИК – инфракрасное излучение

Список литературы

1. Кацуяма, Т., Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура ; пер. с англ. В. Г. Плотниченко. – Москва : Мир, 1992. – 272 с.
2. Высокочистые вещества / М.Ф. Чурбанов, А.Н. Колесников, А.Н. Туранов [и др.] ; редакционная коллегия: М.Ф. Чурбанов [и др.]. – Москва : Научный мир, 2018. – 995 с.
3. Отечественные разработки ИК оптических материалов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия / Л.В. Жукова, А.Е. Львов, А.С. Корсаков [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – № 6. – С. 763–773.
4. Инфракрасные поликристаллические световоды на основе галогенидов серебра / В.Г. Артюшенко, Л.Н. Бутвина, В. В. Войцеховский [и др.] // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13. – №3. – С. 601–605.
5. Israeli, S. Optical losses of AgClBr crystals and fibers in the middle infrared / S. Israeli, A. Katzir // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33. – P. 1825–1828.
6. Salimgareev, D. Synthesis and study of single crystals and optical ceramics based on the $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ – AgI system / D. Salimgareev, A. Lvov, A. Yuzhakova // Applied Materials Today. – 2023. – Vol. 33.
7. Жукова, Л.В. Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика : учебник / Л. В. Жукова, Д.Д. Салимгареев, А.С. Корсаков, А.Е. Львов. – Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ , 2020. – 308 с.
8. Патент № 2284044 Российская Федерация, МПК G01T 1/202 (2006.01). Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-3 : № 2005114646 : заявлено 13.05.2005 : опубликовано 20.09.2006 / Жукова Л.В., Шульгин Б.В., Жуков В.В., Горкунова С.И., Райков Д.В., Чазов А.И., Сергеев А. В.; Патентообладатель: ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ» (RU). – 6 с. : ил. Текст : непосредственный.

9. Патент № 2154290 Российская Федерация, МПК G02B 6/02 (2000.01), G02B 6/16 (2000.01). Сцинтилляционный световод : № 99110721 : заявлено 11.05.1999 : опубликовано 10.08.2000 / Жукова Л.В., Жуков В.В., Шульгин Б.В., Макурин Ю.Н.; Патентообладатель: Уральский государственный технический университет. – 4 с. : ил. Текст : непосредственный.

10. Кристаллы галогенидов таллия : Получение свойства и применение : монография / К.И. Авдиенко, В.Г. Артюшенко, А.С. Белоусов [и др.]; Отв. ред. С.В. Богданов. – Новосибирск : Наука, СО АН СССР, 1989. – 149 с.

11. Важнейшие соединения таллия. Свойства, получение, применение / Т.И. Дарвойд, Е.Г. Морозов, В.Б. Беклемишев [и др.]. – Ставрополь: ОАО «Люминофор», 1997. – 280 с.

12. Дарвойд, Т.И. Оптические кристаллы лазерных марок / Т.И. Дарвойд // Кристаллические оптические материалы : Сборник тезисов докладов, 01 января – 31 декабря 1989 г. / Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова. – Санкт-Петербург, 1989. – С. 226–228.

13. Лисицкий, И.С. Новые нелинейные оптические среды для параметрических преобразователей частот в средней ИК-области спектра // Гиредмет – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: Юбилейный сборник. – М. : ЦИНАО, 2001. – С. 245–254.

14. Влияние обработки кристаллов галогенидов таллия излучением CO₂-лазера на их структуру и физические свойства / Т.И. Дарвойд, В.И. Анисимов, А.А. Урусовская [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2001. – № 2. – Вып. 5. – С. 212–215.

15. Импульсный CO₂-лазер с энергией излучения 5 кДж / Ю.И. Бычков, Е.К. Карлова, Н.В. Карлов [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 1976. – Т. 2. – Вып. 5. – С. 212–215.

16. Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства, применение / К.И. Авдиенко, В.Г. Артюшенко А.С. Белоусов [и др.]; Отв. ред. С.В. Богданов [и др.] – Новосибирск : Наука, СО АН СССР, 1989. – С. 21–54.

17. Оптические материалы для инфракрасной техники : справочник / Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер [и др.]. – М.: Наука, 1965. – 336 с.

18. Акустические кристаллы : справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова [и др.]; под ред. М.П. Шаскольской. – Москва : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 632 с.

19. Кристаллы для ИК-техники AgClxBrl-x и AgClxBryI1-x-y и световоды на их основе / Л.В. Жукова, Н.В. Примеров, А.С. Корсаков, А.И. Чазов [и др.] // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – №2. – С. 1516–1521.

20. Уточнение диаграмм состояния системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ / В. В. Грознецкий, В.Д. Журавлев, Г.А. Китаев, Л.В. Жукова // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30. – С. 1033–1035.

21. Изучение процесса кристаллизации галогенидов одновалентного таллия и твёрдых растворов КРС–6, КРС–5 в воде и неводных растворителях / В. С. Корсаков, Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. Е. Львов // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т.38, № 4. — С. 1-8.

22. Зелянский, А.В. Растворимость AgCl , AgBr в галогенводородных кислотах / А.В. Зелянский, Л.В. Жукова, Г.А. Китаев // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 523–526.

23. Патент № 2610501 Российская Федерация, МПК С30В 11/02 (2006.01), С30В 29/12 (2006.01), G02В 1/02 (2006.01). Способ получения кристаллов галогенидов таллия : № 2015139725 : заявлено 18.09.2015 : опубликовано 13.02.2017 / Полякова Г.В., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Голованов В.Ф., Пушко Д.С.; патентообладатель АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.

24. Жукова, Л.В. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды : монография / Л.В. Жукова, А.С. Корсаков, Д.С. Врублевский. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. – 280 с.
25. Koops, R. Optische Baustoffe aus bierem Mischkristallen / R. Koops // *Optik*. – 1948. – Vol. 4. – P. 298–304.
26. Дарвойд, Т.И. Исследование некоторых свойств кристаллов КРС в 10-микронной области спектра / Е. К. Карлова, Н. В. Карлов // *Квантовая электроника*. – 1975. – Т 2. – № 4. – С. 765–772.
27. Научные труды Гиредмета : Исследование процессов получения солей и выращивания монокристаллов галогенидов таллия : сборник статей / под ред. Мишакова Г.В. – Москва : Металлургия, 1970. – Т. 29. – 159 с.
28. Кислицын, С. А. Моделирование процессов теплообмена при росте монокристаллов методом бриджмена-стокбаргера в неподвижных и вращающихся тиглях / С. А. Кислицын, К. А. Митин, В. С. Бердников // *Вычислительные технологии*. — 2021. — № 1. — С. 21-32.
29. Земцов, А.В. Получение кристаллов КРС-5 (TlBr – TlI) и изучение некоторых их физических свойств : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / А.В. Земцов. – МОП. –1955. – 155 с.
30. Harrington, J. A. Attention at 10.6 μm in loaded and unlocated polycrystalline KRS-5 fibers / J. A. Harrington, A. G. Standlee // *Applied Optics*. — 1983.— Vol. 22, № 19. — P. 3073-2078.
31. Smakula, A. Inhomogeneity of Thallium Halide Mixed Crystals and Its Elimination / A. Smakula, J. Kalnajs, J. Sils // *Journal of the Optical Society of America*. – 1953. – Vol. 43, Issue 8. – P. 822.
32. Акустооптические характеристики монокристаллов КРС-5 / С.В. Богданов, Т.И. Дарвойд, И.С. Лисицкий [и др.] // *Оптико-механическая промышленность*. – 1977. – № 8. – С. 36–37.

33. Phase diagram and thermodynamic properties of compounds of the AgI – TlI – I system / M. V. Babanly [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 524. – P. 38-45.
34. Механические свойства монокристаллов КРС-5 и КРС-6 / И.С. Лисицкий, В.М. Толсторожее, С.М. Озерецкий [и др.] // Оптико-механическая промышленность. – 1976. – №4. – С. 41–44.
35. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Пер. с пол. В.В. Макарского ; Под ред. проф. В.А. Франк-Каменецкого. – Ленинград : Химия, 1974. – 496 с.
36. Коршунов, Б.Г. Галогениды: Диаграммы плавкости : справочник / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов. – Москва : Металлургия, 1991. – 288 с.
37. Химик. Сайт о химии: серебра галогениды. – URL: <http://www.ximuk.ru/spravochnik/1876.html> (дата обращения: 03.10.2023). Текст: электронный.
38. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии : справочник. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 238 с.
39. Смирнов, Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов / Б. И. Смирнов. – Ленинград: Наука, 1981. – 235 с.
40. Медицинские хирургические CO₂-лазеры семейства «Ультра-L» с гибким «Урал-световодом» / А.В. Зелянский, Л.В. Жукова, В.Н. Мехряков, А.Л. Бирюков // Уральские выставки. Здравоохранение России-99. – Екатеринбург, 1999. – С. 42–43.
41. Сенсорные гибкие Урал-световоды для среднего и дальнего ИК-диапазона / Л.В. Жукова, А.В. Зелянский, Г.А. Китаев, С.М. Копытов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – 1999. – Т. 3. – С. 20–25.
42. Сенсорные кристаллы и световоды на основе галогенида серебра / Л. В. Жукова, А. В. Зелянский, С. М. Копытов, В. В. Жуков // Международная конференция «Сенсор-2000. Сенсоры и микросистемы». – Санкт-Петербург, 2000. – С. 6.
43. Bridges, T. J. Single crystal infrared fibers / T. J. Bridges // Infrared fibers. — 1981. — Vol. 266. — P. 69-71.

44. Takashi, K. Phase equilibria of AgCl – AgBr system / K. Takashi, S. Tamaki, S. Hazada // *Solid State ionics*. – 1984. – Vol. 14. – P. 107–112.
45. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals / D. Salimgareev, L. Zhukova, A. Yuzhakova, A. Lvov // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 114. – P. 110903.
46. Термоаналитическое исследование систем AgCl-AgI и AgBr-AgI / В. В. Грознецкий, В. Д. Журавлев, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // *Журнал неорганической химии*. – 1988. – Т. 33. – С. 711–713.
47. Moss, T. Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors / T. Moss // *Physica Status Solidi B*. – 1985. – Vol. 131. – № 2. – P. 415–427.
48. Львов, А. Е. Технология получения кристаллических материалов системы AgBr – AgI – TlI – TlBr, высокопрозрачных в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 2.6.8 / Львов Александр Евгеньевич. – Екатеринбург, 2022. – 198 с.
49. Optical properties of the AgBr – AgI system crystals / D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova, D. Belousov // *Optics and Laser Technology*. – 2022. – Vol. 149, №2. – P. 107825.
50. Примеров, Н. В.: Синтез и исследование кристаллов $AgCl_xBr_{1-x}$, $AgCl_xBr_{y}Tl_{1-x}$, легированных редкими элементами, и получение световодов на их основе : специальность 05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.27.06 / Примеров Николай Витальевич. – Москва, 2010. – 187 с.
51. Корсаков, А. С.: Физико-химические основы получения кристаллов твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК - волоконной оптики : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Корсаков Александр Сергеевич. – Екатеринбург, 2011. – 149 с.

52. Корсаков, В. С.: Синтез кристаллов системы AgBr – TlI: структура, свойства, применение : специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук 05.17.02 / Корсаков Виктор Сергеевич. – Екатеринбург, 2017. – 172 с.

53. Салимгареев, Д. Д.: Оптические свойства и применение кристаллов системы AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}: специальность 01.04.05 «Оптика» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук 01.04.05 / Салимгареев Дмитрий Дарисович. – Екатеринбург, 2018. – 155 с.

54. IR spectroscopic determination of the refractive index of Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-0.54x}I_{0.54x} (0 ≤ x ≤ 0.05) crystals / A. Korsakov, D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova // Optics and Laser Technology. – 2017. – Vol. 93. – P. 18-23.

55. Кристаллы и световоды для среднего инфракрасного диапазона спектра / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев // Оптический журнал. – 2017. – Т. 84. – № 12. – С. 80–86.

56. Antireflective coating for AgBr – TlI and AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} solid solution crystals / A. Korsakov, D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova // Optical Materials. – 2016. – Vol. 62. – P. 534–537.

57. Nanodefactive crystals and crystal-derived optical fibers for the spectral range of 0.4-45.0 μm / L. Zhukova, A. Korsakov, D. Salimgareev [et al.] // Материалы научной конференции «International Conference Laser Optics». – Санкт-Петербург, 2016. – С. 128.

58. Crystals based on solid solution of Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x for the manufacturing of IR fibers / A. Korsakov, L. Zhukova, D. Salimgareev, V. Zhukov // Chinese Optics Letters. – 2015. – Vol. 13. – Issue 9. – P. 090602.

59. Исследование фазовых равновесий и моделирование структуры системы AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, В. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. – 2014. – № 8. – С. 50–54.

60. Волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона : учебник / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев. – Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2016. – 247 с.

61. Селективное просветление кристаллов твердых растворов систем AgBr-Tl и $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ / А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 48. – № 12. – С. 109–114.

62. Исследование кристаллов и световодов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия для среднего ИК диапазона / Д. Д. Салимгареев, Д. С. Врублевский, А. Е. Львов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – № 2. – С. 45–51.

63. Исследование оптических и механических свойств кристаллов $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$ и ИК-световодов на их основе / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. Е. Львов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – № 9. – С. 58–68.

64. Теоретическое обоснование и экспериментальное исследование процесса термозонной кристаллизации-синтеза при получении высокочистых галогенидов серебра и одновалентного таллия / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 37. – № 3. – С. 18–26.

65. Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 37. – № 3. – С. 27–36.

66. Математическое и компьютерное моделирование нанокристаллической структуры ИК-световодов: экспериментальное исследование их функциональных свойств / Д. С. Врублевский, Л. В. Жукова, А. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32. – № 12. – С. 18–25.

67. Synthesis of optical materials based on the $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ – AgI system and investigation of their optical properties / D. D. Salimgareev, A. Lvov, A. A.

Yuzhakova, P. V. Pestereva // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 938. – №6. – P. 168525.

68. Бабанлы, М. Б. Термодинамическое исследование иодидов серебра–таллия методом электродвижущих сил / М. Б. Бабанлы, Л.Ф. Машадиева // БГУ. – 2011. – № 3. – С. 159–166.

69. Hillebrecht, H. Trimere Einheiten $[\text{Ag}_3\text{X}_8]^{5-}$ in Tl_2AgCl_3 und Tl_2AgBr_3 / H. Hillebrecht, M. Ade // Z. Kristallogr. Suppl. – 2009. – Vol. 29. – P. 23.

70. Жукова, Л. В. Растворимость TlBr , TlI и их твердых растворов в воде / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – № 7. – С. 1692–1695.

71. Жукова, Л.В. Растворимость галогенидов таллия (I) в воде и неводных растворителях : справочник / Л.В. Жукова, Г.А. Китаев, Ф.Н. Козлов. – Новосибирск : Наука, 1983. – С. 191.

72. Жукова, Л. В. Растворимость TlCl , TlI и их твердых растворов в воде / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 52. Вып. 7. – С. 1692–1695.

73. Жукова, Л. В. Изучение растворимости галогенидов одновалентного таллия в различных растворителях и применение последних при обработке кристаллов КРС / Л. В. Жукова, Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев // Получение редких металлов и соединений. – М., 1978. – С. 39–41.

74. Китаев, Г. А. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) и твердых изоморфных смесей на их основе / Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов, Л. В. Жукова // VI Международная конференция по росту кристаллов «Рост из расплавов и высокотемпературных растворов (методы, материалы)». – М., 1980. – Т. 4. – С. 81–82.

75. Козлов, Ф. Н. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – № 2. – С. 482–486.

76. Жукова, Л. В. Получение и очистка сырья для выращивания монокристаллов КРС / Л. В. Жукова, Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев // Научные труды Гиредмета. – Москва: Металлургия. – 1983. – Т. 120. – С. 35–42.

77. А.С. 1048863 СССР. Раствор для обработки кристаллов галогенидов таллия (I). / Жукова Л.В., Китаев Г.А. Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 01.02.82.

78. А.С. 224499 СССР. Способ получения твердых растворов на основе бинарных галогенидов металлов. / Жукова Л.В., Китаев Г.А. Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 05.06.84.

79. А.С. 236150 СССР. Способ очистки малорастворимых галогенидов металлов. / Жукова Л.В., Китаев Г.А. Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 13.02.84.

80. Растворимость AgCl , AgBr и их твердых растворов воде / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова, Н. М. Хомякова // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29. Вып. 10. – С. 2710–2712.

81. К вопросу о термодинамике образования хлоридных комплексов таллия (I) в водносолевых растворах / М. Ю. Эйке, И. Д. Исаев, Л. В. Жукова, В. А. Федоров // Журнал координационная химия. – 1984. – Т. 10. Вып. 4. – С. 1050–1054.

82. Поглощение инфракрасного излучения в галогенидах серебра / Артюшенко В. Г., Бутвина Л. Н., Жукова Л. В. [и др.] // Конференция "Фотографические процессы на основе галогенидов серебра", Черногловка, 27–29 июня 1983 г.: тезисы докладов. – Москва, 1983. – С. 195–197.

83. Козлов, Ф. Н. К вопросу растворимости и кристаллизации в воде TlCl , TlBr , TlI и их твердых растворов / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 546–547.

84. Жукова, Л. В. Растворимость галогенидов металлов I–IV групп / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов // Материалы VI Всесоюзной Конференции «Методы получения и анализа высокочистых веществ». – Горький. – 1988. – Т. 2. – С. 151–152.

85. Жукова, Л. В. Способ термозонной кристаллизации в безотходном производстве высокочистых галогенидов цветных и редких металлов / Жукова Л. В., Козлов Ф. Н., Китаев Г. А. // Всесоюзная конференция «Развитие производительных сил Сибири и задачи ускорения научно-технического прогресса». – Красноярск. – 1985. – Т. 2. – Ч. 2. – С. 15–21.

86. Жукова, Л. В. Получения высокочистых галогенидов серебра и твердых растворов на их основе / Л. В. Жукова, В. В. Грознецкий, И. А. Кравцова // Тезисы I регионального совещания по химическим реактивам республик Средней Азии и Казахстана. – Душанбе. – 1986. – С. 23–24.

87. Жукова, Л. В. Растворимость галогенидов таллия (I) твердых изоморфных смесей на их основе в воде и неводных растворителях : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Жукова Лия Васильевна. – Свердловск, 1978. – 174 с.

88. Гребнева, А. А. Физико-химические основы гидрохимического синтеза твердых растворов хлорид-бромид серебра : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Гребнева Анна Александровна. – Екатеринбург, 2012. – 164 с.

89. Гребнева, А. А. Гидрохимический синтез твердых растворов $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 751–756.

90. Булатов, Н. К. Применение модели регулярных растворов для описания и расчета равновесия кристаллы-расплав в системе AgCl-AgBr / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова // Расплавы. – 2009. – № 6. – С. 69–85.

91. Гребнева, А. А. Гидрохимический синтез высокочистых твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(т)$ как сырья в производстве нанокристаллических ИК-волокон / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 86–91.

92. Булатов, Н. К. Нанокристаллические ИК волокна на основе твердых растворов $\{AgCl, AgBr\}(т)$: гидрохимический синтез сырья для их производства / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова // Научно-технический журнал «Фотонэкспресс». – 2009. – № 6 (78). – С. 153.

93. Булатов, Н. К. Термодинамическое моделирование гидрохимического синтеза твердых растворов $\{AgCl, AgBr\}(т)$ / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова. – Екатеринбург, 2009. – С. 22. – Деп. в ВИНТИ. 2009. № 436-В2009.

94. Булатов, Н. К. Гидрохимический способ получения галогенидов металлов и их твердых растворов : учебное пособие / Н. К. Булатов ; Н. К. Булатов, Л. В. Жукова, А. А. Гребнева ; науч. ред. В. Ф. Марков. – Екатеринбург : УГТУ – УПИ, 2009. – 84 с.

95. Гребнева, А. А. Твердые растворы $\{AgCl, AgBr\}(т)$ в производстве нанокристаллических ИК-волокон, их гидрохимический синтез / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Оптические технологии и материалы : Сборник трудов IX Международной конференции «Прикладная оптика-2010». – Санкт-Петербург. – 2010. – Т. 2 – С. 110–113.

96. А.С. 609322 СССР. Раствор для химической полировки кристаллов галогенидов таллия. / Китаев Г.А., Козлов Ф.Н., Жукова Л.В. и др. Заявл. 23.08.76.

97. А.С. 609323 СССР. Раствор для обработки кристаллов галогенидов одновалентного таллия. / Китаев Г.А., Жукова Л.В. и др. Заявл. 23.08.76.

98. А.С. 609324 СССР. Раствор для химического полирования поверхности кристаллов галогенидов одновалентного таллия. / Китаев Г.А., Жукова Л.В., Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 23.08.76.

99. А.С. 698297 СССР. Раствор для промывки полированной поверхности кристаллов галогенидов одновалентного таллия. / Жукова Л.В., Китаев Г.А., Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 09.03.78.

100. А.С. 116635 СССР. Травитель для кристаллов галогенидов одновалентного таллия. / Жукова Л.В., Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 03.03.77.

101. А.С. 116636 СССР. Травитель для кристаллов хлорид-бромид таллия. / Жукова Л.В., Козлов Ф.Н. и др. Заявл. 03.03.77.

102. А.С. 955753 СССР. Раствор для химической полировки кристаллов хлорид-бромид таллия. / Жукова Л.В., Бочкарев Э.П., Козлов Ф.Н., Китаев Г.А. Заявл. 02.02.81.

103. А.С. 955754 СССР. Раствор для химической полировки кристаллов хлорид-иодида таллия. / Жукова Л.В., Бочкарев Э.П., Козлов Ф.Н., Китаев Г.А. Заявл. 02.02.81.

104. Жукова, Л. В. Процессы кристаллизации из водных сред в технологиях синтеза высокочистых галогенидов редких, рассеянных и благородных металлов : 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Жукова Лия Васильевна. – Екатеринбург, 1998. – 294 с.

105. Акимов, Ю. К. Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий / Ю. К. Акимов. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1963. – 171 с.

106. Неорганические сцинтилляционные материалы / Л. В. Викторов, В. М. Скоринов, В. М. Жуков, Б. В. Шульгин // Известия академии наук СССР. Неорганические материалы. – 1991 – Т. 27. – № 10. – С. 2005–2029.

107. Шульгин, Б. В. Новые детекторные материалы и устройства в патентах / Б. В. Шульгин, А. Н. Черепанов, Д. Б. Шульгин. – Москва : Физматлит, 2009. – 359 с.

108. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF : монография / А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Б. В. Шульгин. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 304 с.

109. Климанов, В. А. Дозиметрия ионизирующих излучений : учебное пособие / В. А. Климанов. – Москва : МИФИ, 2015. – 737 с.

110. Патент №2065614 Российская Федерация, МПК G01T 1/202 (1995.01). Кристаллический сцинтиллятор Лия-1 : № 9494019879 : заявлено 31.05.1994 : опубликовано 20.08.1996 / Жукова Л. В., Жуков В. В., Шульгин Б. В. [и др.]; патентообладатель товарищество с ограниченной ответственностью научно-технический центр «Оптические материалы» при Уральском государственной техническом университете.

111. Патент №2066464 Российская Федерация, МПК G01T 1/202 (1995.01). Кристаллический сцинтиллятор Лия-2 : № 9494019880 : заявлено : 31.05.1994 : опубликовано 10.09.1996 / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин [и др.]; патентообладатель товарищество с ограниченной ответственностью научно-технический центр «Оптические материалы» при Уральском государственной техническом университете.

112. Патент № 2284044 Российская Федерация, МПК G01T 1/202 (2006.01). Кристаллический сцинтиллятор Лия-3 : № 2005114646 : заявлено 13.05.2005 : опубликовано 20.09.2006 / Жукова Л. В., Шульгин Б. В., Жуков В. В., Горкунова С. И., Райков Д. В., Чазов А. И., Сергеев А. В.; Патентообладатель: ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ (RU). – 6 с. : ил. Текст : непосредственный.

113. Патент №2154290 Российская Федерация, МПК G02B 6/02 (2000.01), G02B 6/16 (2000.01). Сцинтилляционный световод : № 9911072128 : заявлено : 11.05.1999 опубликовано 10.08.2000 / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин, Ю. Н. Макурин; патентообладатель Уральский государственный технический университет. – 4 с.

114. Патент №2190240 Российская Федерация, МПК G01T 1/20 (2000.01). Сцинтилляционный детектор : № 2000128437 : заявлено 13.11.2000 : опубликовано 27.09.2002 / Б. В. Шульгин, Т.С. Королева, В. Л. Петров, Д. В. Райков, Л. В. Жукова [и др.]; патентообладатель ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ».

115. Патент №2248011 Российская Федерация, МПК G01T 1/20 (2000.01), G02B 6/00 (2000.01). Световолоконный сцинтилляционный детектор рентгеновского излучения : № 2003120760 : заявлено : 07.07.2003

опубликовано 10.03.2005 / Б. В. Шульгин, Л. В. Жукова, В. Л. Петров, Д. В. Райков, А. Н. Черепанов; патентообладатель ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ».

116. Патент № 2361239 Российская Федерация, МПК G01T 1/00 (2006.01). Способ получения волоконных сцинтилляторов : № 2008113499 : заявлено 07.04.2008 : опубликовано 10.07.2009 / Л. В. Жукова, А. Н. Черепанов, Н. В. Примеров, А. С. Корсаков, Б. В. Шульгин; патентообладатель ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ».

117. Патент №2411280 Российская Федерация, МПК C09K 11/08 (2006.01), C09K 11/62 (2006.01), G02B 6/02 (2006.01), G01T 1/20 (2006.01). Способ получения двуслойного волоконного сцинтиллятора : № 2008113784 : заявлено 08.04.2008 : опубликовано 10.02.2011 / Л. В. Жукова, Б. В. Шульгин, А. С. Корсаков; патентообладатель ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

118. New class of crystal inorganic scintillators / A. S. Shmygalev, A. S. Korsakov, L. V. Zhukova, B. V. Shulgin // Advanced Photonics: OSA Technical Digest (online) Optical Sensors. – 2014. – P. 5.

119. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах и световодах из галогенидов серебра / Латв. гос. ун-т им. П. Стучки [и др.]; [Миллерс Д. К. и др.]. – Рига : ЛГУ, 1988. – 70 с.

120. Бриджмен, П. В. Исследования больших пластических деформаций и разрыва : влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов ; пер. с англ. А. И. Лихтера ; под ред. и с предисл. Л. Ф. Верещагина. – Изд. 2-е, испр. – Москва : URSS, 2010. – 444 с.

121. Смирнов, Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов / Б. И. Смирнов. – Ленинград : Наука, 1981. – 236 с.

122. Майер, А. А. Теория и методы выращивания кристаллов / А. А. Майер. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1970. – 292 с.

123. Вильке, К. Т. Выращивание кристаллов / К. Т. Вильке. – Л.: Наука, 1977. – 600 с.

124. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610865, IR MonoС 5-С1.

125. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610762, IR MonoС 5-13.

126. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610042, IR MonoС 6-13.

127. Берштейн, М. Л. Структура деформированных металлов / М. Л. Берштейн. – М. Металлургия, 1977. – 432 с.

128. Бахтеева, Н. Д. Динамическая рекристаллизация при высокотемпературном растяжении монокристаллов сплава ХН77ТЮР / Н. Д. Бахтеева, Н. И. Виноградова, В. И. Левит [и др.] // Физика металлов и металловедение. 1982. – Т. 54. – № 1. – С. 149–158.

129. Влияние интенсивной пластической деформации под давлением на структуру, фазовый состав и прочностные свойства нержавеющей хромоникелевых сталей / Н. Б. Эфрос, В. П. Пилюгин, А. М. Пацелов [и др.] // Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов : Сборник научных трудов, Екатеринбург, 18–22 апреля 2005 года. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2005. – С. 175–185.

130. Черепанов, А. Н. Теоретические основы выращивания волоконных монокристаллов: метод лазерного разогрева / А. Н. Черепанов // II Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – Вып. 18. – С. 33–40.

131. Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF / А. Н. Черепанов, В. Ю. Иванов, Т. С. Королева, Шульгин Б. В. – 2006. – 204 с.

132. Fukuda, T. Fiber crystal growth from the melt / T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda. – Berlin: Springer cop. – 2004. – 360 p.

133. Жукова, Л. В. Материалы микро- и оптоэлектроники. Кристаллы и световоды : учебное пособие для вузов / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С.

Врублевский ; под науч. ред. Б. В. Шульгина. — Москва : Издательство Юрайт, 2018. — 279 с.

134. Жукова, Л. В. Моделирование структуры и изготовление фотонно-кристаллических световодов для среднего инфракрасного диапазона : учебник : Рекомендовано Методическим советом Уральского федерального университета для студентов вуза, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химические технологии» / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. А. Лашова ; под общей редакцией Л. В. Жуковой ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2018. — 254 с.

135. Южакова, А. А. Компьютерное моделирование волоконно-оптических систем : учебное пособие / А. А. Южакова, Л. В. Жукова ; под общей редакцией Л. В. Жуковой ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени Б. Н. Ельцина. — Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2023. — 155 с.

136. Южакова, А. А. Моделирование и исследование свойств фотонно-кристаллических световодов для среднего и дальнего инфракрасного диапазона : специальность 01.04.05 «Оптика» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Южакова Анастасия Алексеевна ; Национальный исследовательский университет ИТМО. — Санкт-Петербург, 2022. — 355 с.

137. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023687387, IR Fiber 6-13.

138. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023689279, IR Fiber 5-С1.

139. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023688038, IR Fiber 5-13.

140. Чазов, А. И. Исследование функциональных свойств ИК-световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и

одновалентного таллия : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Чазов Андрей Игоревич. – Екатеринбург, 2014. – 125 с.

141. Корсаков, А. С. Структура фотонно-кристаллических световодов на базе модифицированных галогенидсеребряных кристаллов и исследование их функциональных свойств : специальность 01.04.05 «Оптика» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Корсаков Александр Сергеевич. – Екатеринбург, 2018. – 446 с.

142. Жукова, Л. В. Инфракрасные кристаллы, теория и практика : учебное пособие / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. Д. Салимгареев. – Екатеринбург : издательство УМЦ УПИ, 2015. – 214 с.

143. Патент № 2779713 Российская Федерация, МПК С04В 35/515 (2006.01), G02В 1/02 (2006.01), В82У 30/00 (2011.01). Терагерцовая нанокристаллическая керамика : № 2022105771 : заявлено 04.03.2022 : опубликовано 12.09.2022 / Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, А. А. Южакова, В. М. Кондрашин, А. Е. Львов, А. С. Корсаков; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

144. Патент № 2787549 Российская Федерация, МПК С04В 35/515 (2006.01), С04В 35/653 (2006.01). Способ получения высокопрозрачной оптической керамики на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра (варианты) : № 2022110873 : заявлено 21.04.2022 : опубликовано 10.01.2023 / Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, В. М. Кондрашин, А. А. Южакова, А. Е. Львов, А. С. Корсаков, П. В. Пестерева; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

145. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610865, IR MonoС 5-С1.

146. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610762, IR MonoC 5-13.

147. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610042, IR MonoC 6-13.

148. Патент на изобретение № 2779713 Российская Федерация, МПК C04B 35/515 (2006.01), G02B 1/02 (2006.01), B82Y 30/00 (2011.01). Терагерцовая нанокристаллическая керамика : № 2022105771 : заявлено 04.03.2022 : опубликовано 12.09.2022 / Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, А. А. Южакова, В. М. Кондрашин, А. Е. Львов, А. С. Корсаков; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

149 Петрова, О. Б. Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем : специальность : 05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Ольга Борисовна Петрова. – Москва, 2019. – 346 с.

151. Синтез и исследование $Fe^{2+}:MgAl_2O_4$ керамики для активных элементов твердотельных лазеров / В. В. Осипов [и др.] // Квантовая электроника. – 2019. – Том 49(1). – С. 89–94

152. Киряков А.Н. «Дефектная структура и электронно-оптические свойства прозрачной нанокерамики алюмомагниево-шпинели», автореф. дис. канд. ф.-м. 01.04.07. – Екатеринбург. – 2021

153. Zou, Y. Nanosintering mechanism of $MgAl_2O_4$ transparent ceramics under high pressure / Y. Zou // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 123 (2–3). – P. 529–533

154. Ibarra, A. High-dose neutron irradiation of $MgAl_2O_4$ spinel: Effects of post-irradiation thermal annealing on EPR and optical absorption / A. Ibarra // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 336 (2-3). – P. 156–162.

155. Manufacture of optical ceramics based on two solid solutions of the AgBr - (TlBr_{0.46}I_{0.54}) system. / Zhukova, L.V., Lvov, A.E., Salimgareev, D.D., Yuzhakova A.A., Belousov, D.A., Korsakov, M.S. // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1695. — Iss. 1. — 012106.

156. Investigation of the TlBr_{0.46}I_{0.54} – AgI phase diagram within the AgBr – AgI – TlBr – TlI system for optical materials synthesis / Salimgareev, D., Lvov, A., Yuzhakova, A., Shatunova D., Belousov D., Korsakov, A., Zhukova, L. // Optical Materials, 2022, 125, 112124, 10.1016/j.optmat.2022. – P. 112124.

157. Техническое описание линейного ускорителя электронов модели УЭЛР – 10 – 10С2 для ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна: устройство и работа ускорителя. СПб. : ООО «НПП «КОРАД». – 2013. – 65 с.

158. Optical properties of the TlBr_{0.46}I_{0.54} – AgI and TlCl_{0.67}Br_{0.33} – AgI system crystals / D. D. Salimgareev, A. E. Lvov, A. A. Yuzhakova [et al.] // 20th international conference laser optics ICLO 2022 : Technical program, Saint Petersburg, 20–24 июня 2022 года. – Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2022. – P. 9840002.

159. Исследование радиационной стойкости кристаллов и керамики на основе галогенидов серебра и таллия / Л. В. Жукова, В. М. Кондрашин, А. С. Корсаков [и др.] // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : Программа и материалы 19-й Международной научной конференции-школы, Саранск, 20–23 сентября 2022 года / Редколлегия: Н.С. Аверкиев [и др.]. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2022. – С. 133.

160. Исследование оптических свойств монокристаллов и оптической керамики систем AgCl_{0.25}Br_{0.75}–TlBr_{0.46}I_{0.54} и AgCl_{0.25}Br_{0.75}–TlCl_{0.74}Br_{0.26} / Д. Д. Салимгареев, А. А. Лашова, А. Е. Львов [и др.] // Лазерно-информационные технологии лит-2023 : Труды XXXI Международной научной конференции, Новороссийск, 11–16 сентября 2023 года. – Новороссийск: Новороссийский

филиал Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова, 2023. – С. 108–109.

161 Влияние воздействия β -излучения на оптические материалы на основе твёрдых растворов системы $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}\text{-AgI}$ / В. М. Кондрашин, Д. В. Шатунова, Д. Д. Салимгареев // Лазерно-информационные технологии лит-2023: Труды XXXI Международной научной конференции, Новороссийск, 11–16 сентября 2023 года. – Новороссийск: Новороссийский филиал Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 112–113.

162. Влияние воздействия ионизирующего излучения на оптическое пропускание монокристаллов и двухфазной керамики на основе галогенидов таллия и серебра / В. М. Кондрашин, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев [и др.] // Фотон-экспресс. – 2023. – № 6 (190). – С. 399–400.

163. . Investigation of the radiation resistance of crystals and ceramics based on silver and thallium halides / V. M. Kondrashin, A. S. Korsakov, A. E. Lvov [et al.] // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Программа и материалы 19-й Международной научной конференции-школы; Редколлегия: Н.С. Аверкиев [и др.]. – Саранск, 2022. – С. 165.

164. Optical ceramics based on $\text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26} - \text{AgI}$ system transparent from visible to far IR region / D. Salimgareev, A. Yuzhakova, A. Lvov [et al.] // Optical materials (Amsterdam) 1 September 2022 Materials Science, Physics. – 2022. – №131 (1).

165. ГОСТ 22056-76. Трубки электроизоляционные из фторопласта 4Д и 4ДМ. Технические условия : государственный стандарт СССР : издание официальное : утвержден и введен 01.07.1977 – Москва : Издательство стандартов, 1977. – 22 с.

Приложение А



Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования «Уральский федеральный университет имени
 первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)
 Химико-технологический институт
 ул. Мира, 28, Екатеринбург, Россия, 620002
 тел.: +7 (343) 375-44-20
 e-mail: m.a.bezmaternyh@urfu.ru, www.urfu.ru

№ 145 от 11.06.2024

на № ___ от _____

Утверждаю директор ХТИ

Вараксин М.В.

АКТ

о внедрении результатов

кандидатской диссертационной работы

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННОУСТОЙЧИВЫХ
 МОНОКРИСТАЛЛОВ, КЕРАМИКИ И СВЕТОВОДОВ ГАЛОГЕНИДОВ
 ТАЛЛИЯ И СЕРЕБРА**

Кондрашина Владислава Максимовича

Комиссия в составе:

председатель – Львов А.Е., кандидат технических наук, младший научный сотрудник научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» ХТИ УрФУ;

члены комиссии: – Южакова А.А., кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» ХТИ УрФУ;
 – Пестерева П.В., лаборант-исследователь научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» ХТИ УрФУ,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кондрашина В.М. «Технология получения радиационноустойчивых монокристаллов, керамики и световодов галогенидов таллия и серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены в деятельность научной лаборатории «Волоконных технологий и фотоники» в области синтеза сырья методом ТЗКС, роста кристаллов и получения керамики, экструзии световодов составов $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$. Разработаны все необходимые параметры на каждом этапе производства.

Результаты диссертационной работы

председатель

члены комиссии:

Львов А.Е.

Южакова А.А.

Пестерева П.В.