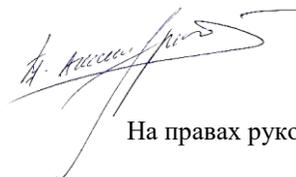


Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре «Технология стекла» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Петрова Ольга Борисовна**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;
Кутьин Александр Михайлович, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ;
Спирина Альфия Виликовна, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории квантовой электроники

Защита состоится «12» ноября 2024 в 14-00 ч. на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6345>

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенов Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы и степень ее разработанности

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, прозрачные без окон поглощения от 2,0 до 18,0 мкм [3]. 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]. Но широкое применение их в промышленном масштабе сдерживается вследствие фоточувствительности и деградации 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 актуальной задачей является разработка технологии получения новых монокристаллов и ИК световодов на их основе радиационноустойчивых, как кристаллы КРС-5, неразрушающихся вследствие рекристаллизации зерен и высокопластичных, как галогенидсеребряные ИК световоды.

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 $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$, что соответствует паспорту специальности 2.6.8. «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнена согласно гранту РФ «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 в рамках диссертации были поставлены и решены 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 функциональные свойства, в том числе радиационную стойкость материалов.
6. Получить методом экстразии 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 анализа 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 давлении 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 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:

в получении шихты чистотой 99,99999 мас. % базовым гидрохимическим методом термозонной-кристаллизации синтеза (ТЗКС) с выходом до 98 %;

при выращивании инфракрасных и сцинтилляционных монокристаллов кубической сингонии структурного типа NaCl и CsCl методом Бриджмена с выходом до 90 %;

синтезе двухфазной оптической керамики из расплавов методом Бриджмена с выходом до 95 %;

изготовлении методом горячего прессования оптических деталей для исследования свойств оптических материалов;

изготовлении световодов для инфракрасной и люминесцентной оптики методом экструзии.

Методом экструзии получены ИК световоды на основе монокристаллов системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$, содержащие 2, 3, 5 мас. % $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ 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 $TlCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$. 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

Основное содержание диссертации отражено в 34 научных трудах, из них 5 статей опубликовано в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WoS; 7 Патентов РФ на изобретение, 6 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ; 12 тезисов, представленных на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации исследования и результаты получены и проанализированы автором лично или при непосредственном участии автора. Автор принимал участие при исследовании и построении новых фазовых диаграмм плавкости систем $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ 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.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 137 страниц и содержит 84 рисунка, 6 таблиц. Нумерация рисунков, таблиц и формул выполнена по главам. Список литературы включает в себя 165 источника. Нумерация используемых литературных источников сквозная по всему тексту.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертации обоснована актуальность и представлена степень разработанности отечественными (российскими) учеными нового класса оптических материалов – монокристаллов, нанокерамики, поликристаллических световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Сформулированы цели и задачи разработки технологии получения оптических материалов, представлена научная новизна, их теоретическая и практическая значимости. Определены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации результатов работы, личный вклад автора, публикации, структура и объем диссертации.

В первой главе диссертации проведен литературный обзор по исследованию фазовых диаграмм плавкости систем твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Описаны фазовые диаграммы системы TlCl-TlBr-TlI и представлены составы кристаллов КРС-5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$) на основе твердых растворов бромид-йодида таллия и КРС-6 ($\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$) системы хлорид-бромид таллия. Проведено изучение инженерных аспектов получения и синтеза материалов для оптики, описаны методы и методики очистки и синтеза высокочистой шихты по катионным примесям 99,9999 мас. % и более, выращивание монокристаллов и оптической керамики методом Бриджмена-Стокбаргера на промышленном оборудовании.

Дано определение кристаллическим неорганическим скинтилляторам (КНС), описаны их свойства, а также применение. Приведены подтверждения мировой новизны разработок. Обоснованы актуальность и востребованность проведения исследований по созданию нового поколения оптических материалов (монокристаллы, оптическая керамика, световоды) на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, обладающих скинтилляционными свойствами.

Во **второй главе** подробно рассмотрены методы получения оптических материалов, их реализация на промышленном оборудовании, представленное на рисунке 1, а также методики исследования их функциональных свойств.

Описан синтез шихты методом термозонной кристаллизацией синтеза (ТЗКС) на промышленной установке. Выращивание монокристаллов вертикальным методом Бриджмена, с описанием устройства и рабочих режимов модернизированной печи конструкции Бриджмена (ПКБ). Для исследования физико-химических свойств образцов, обозначен метод горячего прессования для изготовления оптических изделий, таких как окна, линзы, пластины и пленки, так и изготовление плоскопараллельных пластин для исследования их функциональных свойств.

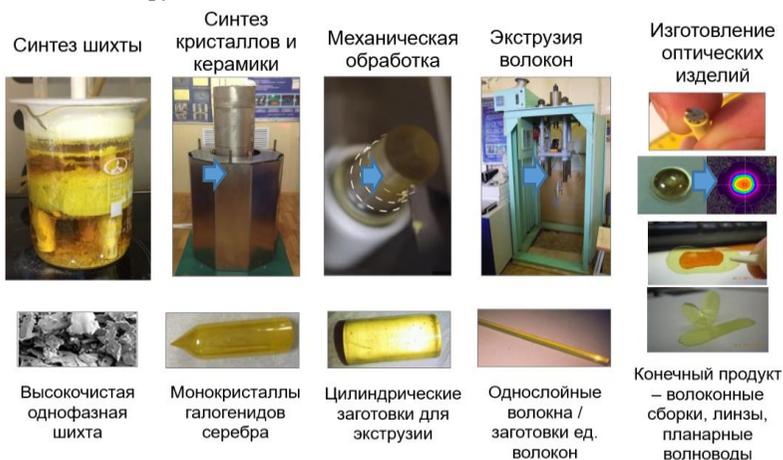


Рисунок 1 – Этапы производства оптических материалов

Получение поликристаллических световодов для инфракрасной и сцинтилляционной оптики выполняется методом экструзии на промышленном гидравлическом прессе, с двигателем ПОИ-500. Рабочее давление достигается до 2 ГПа, максимальная нагрузка 40 т, температура до 200 °С.

Рассмотрены методики исследования свойств полученных образцов. Описан метод изучения физических и химических изменений, основанный на измерении разницы температур между исследуемым материалом и эталонным образцом во время процесса нагрева или охлаждения, являющийся дифференциально-термическим анализом. Для дальнейшего подтверждения нахождения стабильных твердых растворов и обнаружения кристаллических фаз в различных областях проводился рентгенофазовый анализ на приборе Rigaku MiniFlex 600.

Подробно описаны методики спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для определения показателя преломления использовали спектроскопическую методику с помощью ИК Фурье спектрометра. Показатель преломления определяли по следующей формуле:

$$n + v \frac{dn}{dv} = \frac{N \cdot 10^4}{2d \cdot (v_2 - v_1)} \quad (1)$$

где v_1 – спектроскопическая частота, см^{-1} , N – количество пиков для выбранного диапазона v , d – толщина пластинки в месте просвечивания, $\mu\text{м}$. Коэффициент в числителе 10^4 согласует единицы измерения v и d .

Также описаны методики облучения ионизирующим излучением и определения сцинтилляционных свойств на установке линейного ускорителя электронов УЭЛР-10-10С с энергией до 10 МэВ и установке АСНИ, соответственно.

В **третьей главе** построены и изучены две новые фазовые диаграммы плавкости систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}\text{-AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}\text{-AgCl}$, представленные на рисунках 2 и 3. Фазовая диаграмма системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ изучена в диапазоне концентраций от 0 до 100 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, при температурах от 25 до 552 °С (298 – 825 К). Определены области гомогенности, в которых возможно получение монокристаллов, а также гетерогенная область, в которой возможен синтез как монокристаллов, так и оптической керамики,

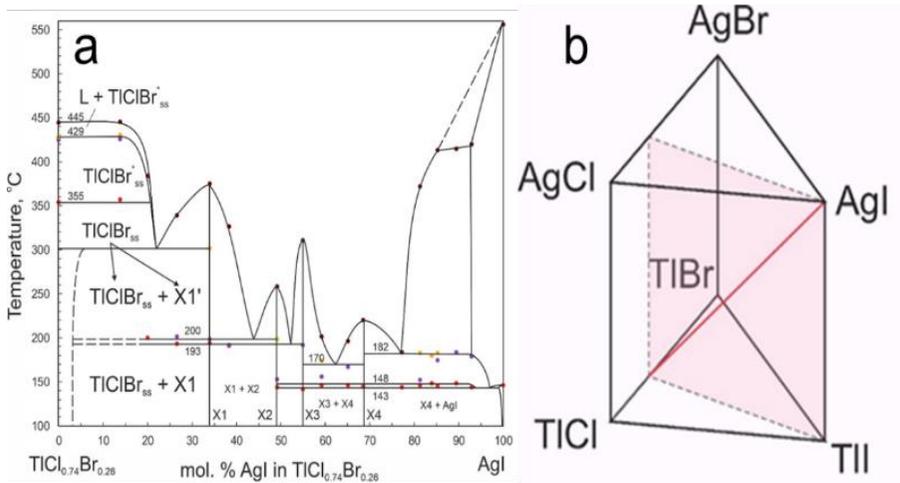


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы $\text{TICl}_{0.74}\text{Br}_{0.26} - \text{AgI}$ (a) и сечение в виде треугольной призмы $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TICl} - \text{TIBr} - \text{TII}$ пятикомпонентного полиэдра $\text{Ag} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ (b)

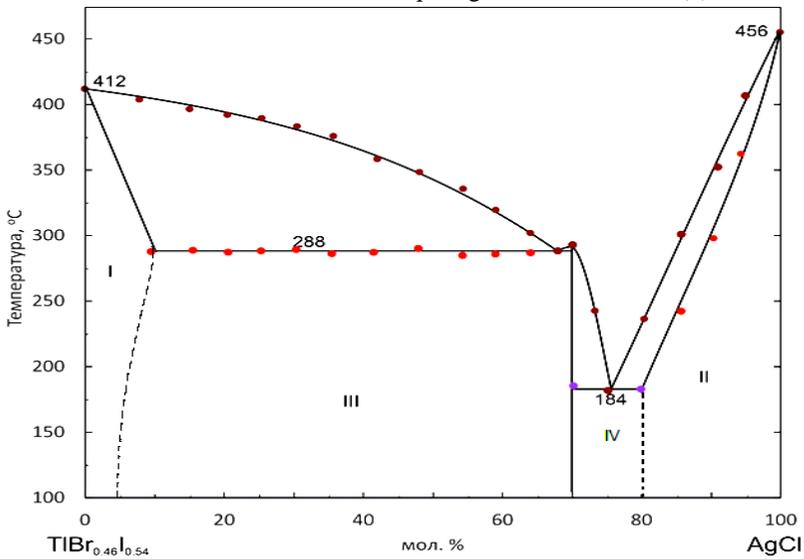


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы $\text{TIBr}_{0.46}\text{I}_{0.54} - \text{AgCl}$

в зависимости от выбора режима роста. Получена оптическая керамика составов 7, 14, 20 и 27 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, а также установлены их состав и структура рентгенофазовым анализом, представленном на рентгенограмме, рисунок 4.

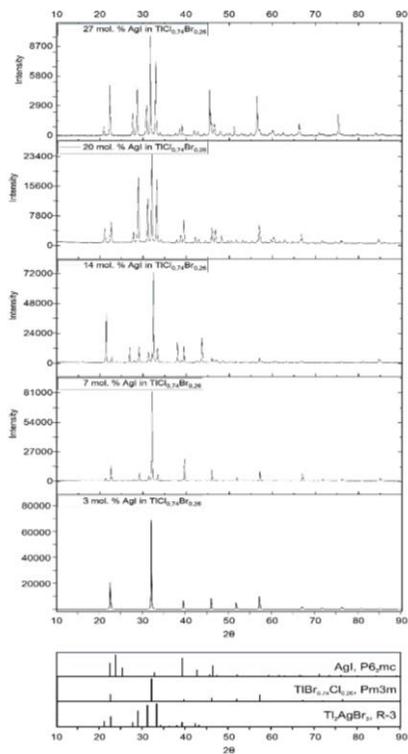


Рисунок 4 – Рентгенограммы составов 7, 14, 20 и 27 мол. % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$, и штрих-диаграммы карточек AgI, $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и Tl_2AgBr_3

Исследована и построена новая фазовая диаграмма плавкости системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl, в области от 0 до 100 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl, в температурном диапазоне от 23 до 460 °C (от 296 до 733 K), при давлении 1 атм. Установлена гетерогенная область для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ – AgCl от 4 до 80 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и две гомогенные области для системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ – AgCl от 0 до 4 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и от 80 до 100 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Выращены монокристаллы, составов 90, 95, 98 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, синтезирована оптическая керамика, составов 6, 12, 18 и 50 мол. % AgCl в $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Рентгенограммы представлены на рисунке 5. Разработаны два скинтилляционных монокристалла на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия, в кристаллическую решетку которого внедрены хлориды серебра при соотношении ингредиентов в мас. %: $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ – 90,0-95,0 и AgCl – 10,0 - 5,0.

Второй кристаллический неорганический сцинтиллятор на основе системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl$ при содержании ингредиентов: $TlBr_{0,46}I_{0,54} - 25,0-20,0$ и $AgCl - 75,0-80,0$

В четвертой главе представлено описание комплексной безотходной, экологически чистой оптической технологии получения монокристаллов и оптической керамики оптимальных химических составов на основе новых фазовых диаграмм систем $TlCl_{0,74}Br_{0,26}-AgI$ и $TlBr_{0,46}I_{0,54}-AgCl$, технологическая схема которой представлена на рисунке 6, принципиальная схема получения оптических материалов, в том числе световодов, представлена на рисунке 7. Для ее реализации используется ресурсо- и энергосберегающее промышленное оборудование, которое было частично модернизировано с применением оригинальных инженерных решений. Это относится к первому этапу оптической технологии получения высокочистой, сложного состава однородной шихты, получаемой

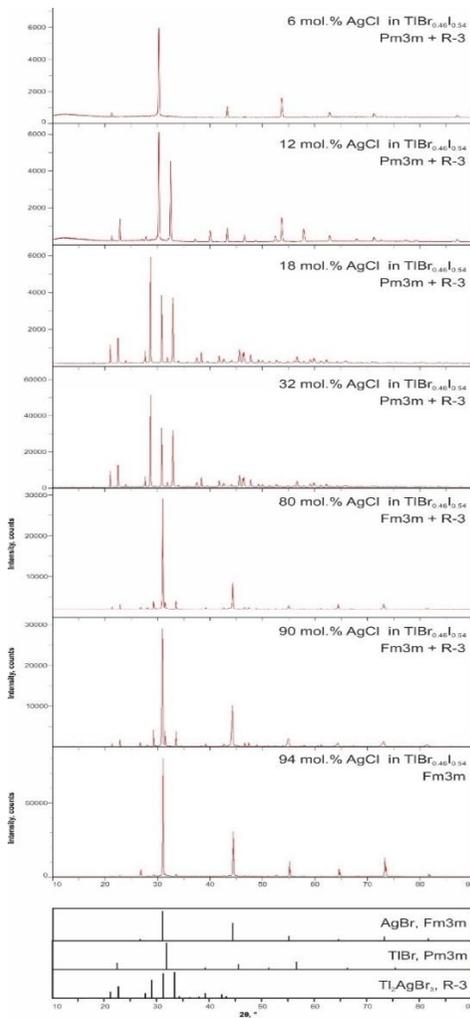


Рисунок 5 – Рентгенограммы составов 6, 18, 98 мол. % $AgCl$ в $TlBr_{0,46}I_{0,54}$, и штрих-диаграммы карточек AgI , TlI , AgI и Tl_2AgBr_3

методом ТЗКС и ко второму этапу синтеза монокристаллов и оптической керамики методом направленной кристаллизации из расплава в реализации метода Бриджмена. На рисунке 8 изображена оптическая керамика, выращенная вертикальным методом в модернизированной печи конструкции Бриджмена. Режимы роста продемонстрированы на графике, рисунок 9.

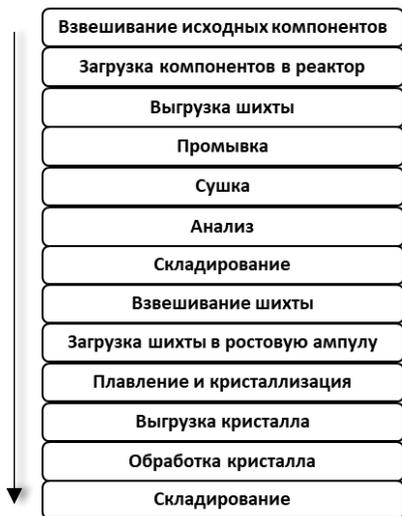


Рисунок 6 – Технологическая схема выращивания монокристаллов для производства оптических материалов



Рисунок 8 – Оптическая керамика системы $TiCl_{0,74}Br_{0,26} - AgI$ составов: а) 7 мол. %, б) 14 мол. %, в) 20 мол. %, г) 27 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

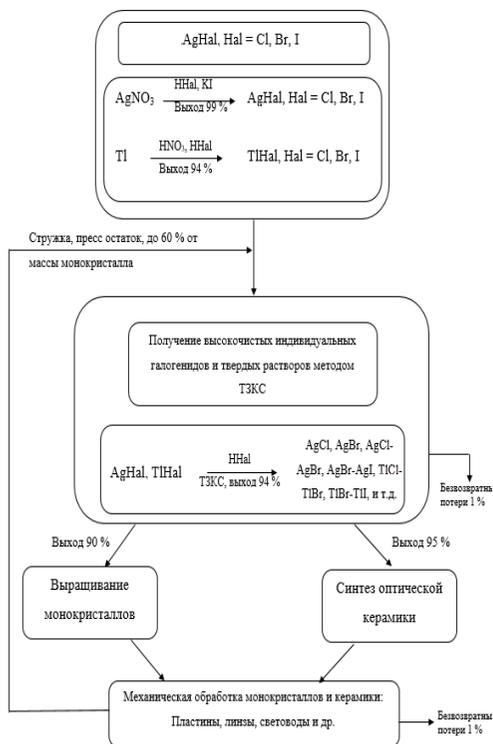


Рисунок 7 – Принципиальная схема выращивания монокристаллов и синтеза керамики для производства оптических материалов с выходом готовой продукции. Спектроскопическим методом были зарегистрированы спектры пропускания в видимом диапазоне и во всем диапазоне длин волн, представленные на рисунке 10.

По данным спектрального пропускания был определен показатель преломления на длине волны 10,6 мкм и в коротковолновом крае поглощения. В таблице 1 представлены внешний вид монокристаллов системы $TiBr_{0,46}I_{0,54}-AgCl$, их кристаллическая решетка, и состав. Оптические материалы были выращены вертикальным методом, режимы роста монокристаллов подбирались согласно фазовой диаграмме плавкости системы $TiBr_{0,46}I_{0,54}-AgCl$.

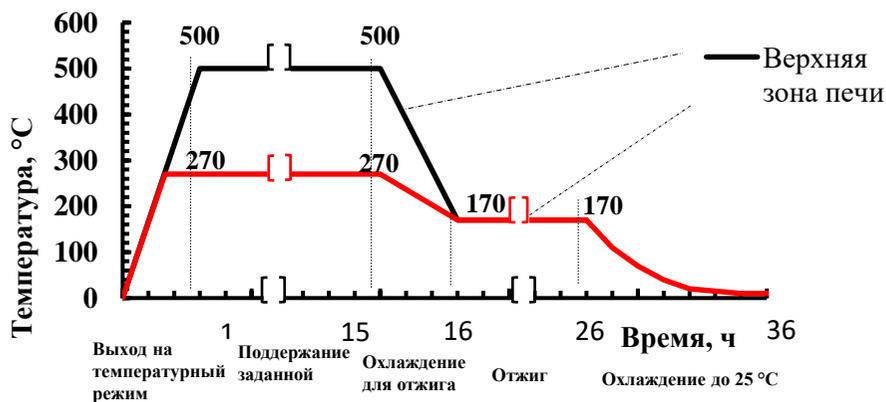


Рисунок 9 – Режимы синтеза оптической керамики 7 мол. % AgI в $TiCl_{0,74}Br_{0,26}$

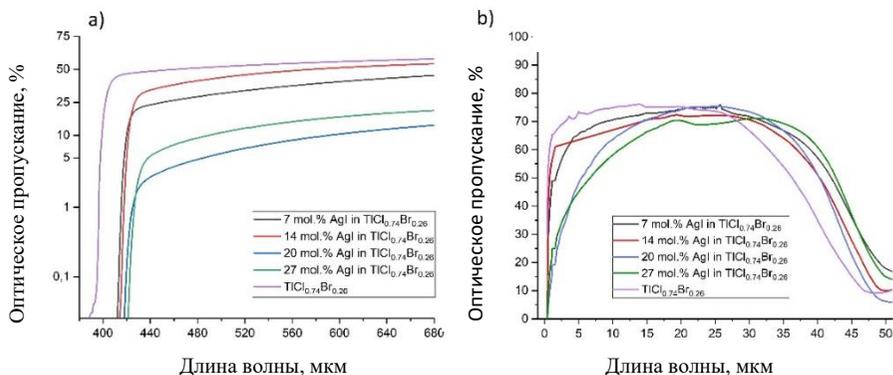


Рисунок 10 – Спектры пропускания оптической керамики в видимом диапазоне (а) и во всем диапазоне длин волн (б)

Исследовано влияние ионизирующего и УФ излучений на пропускающую способность оптических материалов. Установлено, что монокристаллы и керамика систем твердых растворов $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ обладают устойчивостью к данным видам излучений, не теряют свою пропускающую способность и являются стойкими к воздействию радиации и УФ-излучения. Это связано с легированием галогенидами серебра, их встраиваемость в решетку $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и, следовательно, улучшении их свойств. Спектральное пропускание системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ до и после облучения ионизирующим излучением представлено на графике, на рисунке 11. Спектры пропускания после воздействия УФ, представлены на рисунке 12.

Таблица 1 – Оптические показатели керамики $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$

Кристаллическая решетка	Состав, мол. % $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$		Внешний вид монокристаллов
	AgCl	$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	
Pm3m	94,0	6,0	
	90,0	10,0	
	80,0	20,0	

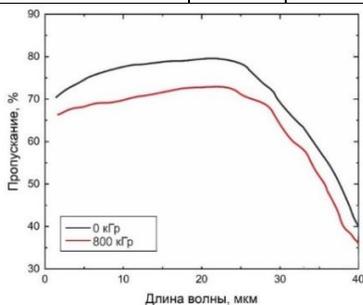


Рисунок 11 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 7 мол % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ до и после облучения

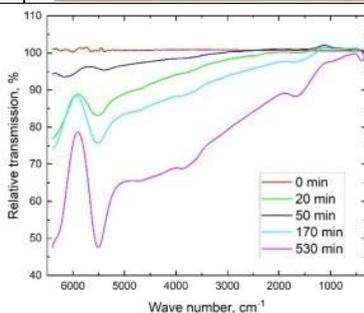


Рисунок 12 – Спектр пропускания двухфазной оптической керамики состава 7 мол % AgI в $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ до и после облучения

В **пятой** главе рассмотрено получение инфракрасных и сцинтилляционных оптических волокон методом экструзии на промышленном оборудовании. Описана технология экструзии с указанием всех блоков промышленного пресса с двигателем ПОИ-500 из монокристаллов составов 2, 3 и 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl , представленные на рисунке 13. Полученный световод состава 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl в оболочке с коннекторами представлен на рисунке 14.

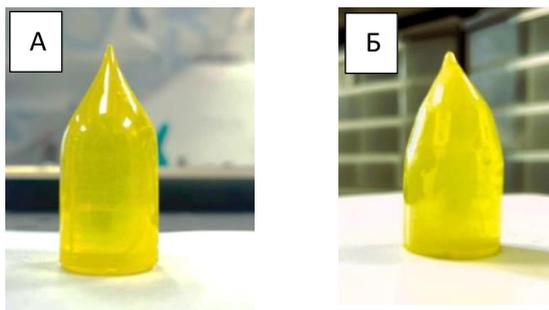


Рисунок 13 – Монокристаллы 2 (А) и 5 (Б) мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

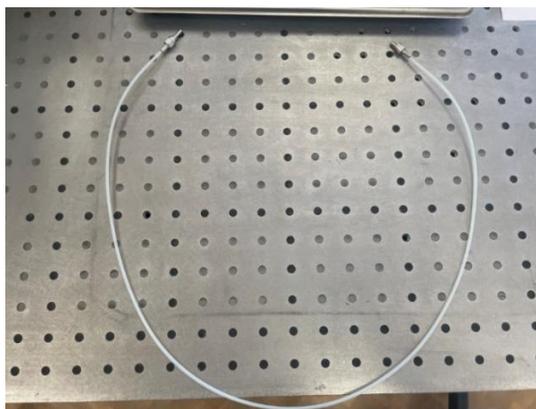


Рисунок 14 – Поликристаллический световод на основе монокристалла 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl

Показаны экструдированные волокна составов 2, 3 и 5 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgCl . Спектроскопическим методом сняты спектры пропускания и определены области прозрачности данных световодов от 3 до 20 мкм. Рассчитаны оптические потери методом отрезков на длинах волн от 10 до 11 мкм в диапазоне от 1,8 до 2,2 дБ/м, представленные на рисунке 15.

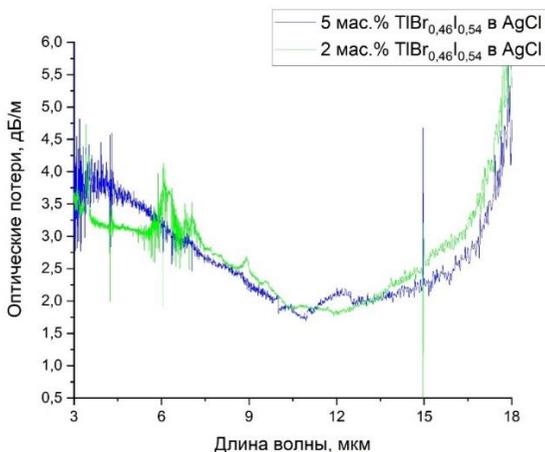


Рисунок 15 – Спектры оптических потерь волокон на основе на основе твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Показан потенциал применения оптических волокон системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ в области оптики и фотоники, оптоэлектроники, лазерной физики, нелинейной и волоконной оптики, атомной промышленности и космических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

1. Впервые исследованы методами ДТА и РФА и построены в температурном диапазоне от 298 до 825 К и давлении 101 кПа две новые фазовые диаграммы систем $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$. 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 $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Результаты исследования являются справочными материалами.

2. В результате разработанной эффективной ресурсо- и энергосберегающей технологии с применением новых параметров, как при синтезе оптических материалов, так и при конструировании, модернизации и изготовлении промышленных установок, обеспечивается выращивание новых галогенидных монокристаллов на основе таллия и серебра с выходом до 90% и оптической керамики с выходом до 95%.

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.

Монокристаллы и керамика являются радиационноустойчивыми при облучении 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 нм до 880 нм при времени высвечивания от 20 нс до 40 нс в зависимости от состава, что обеспечивает высокую загрузку сцинтилляционного детектора.

5. Разработаны технологические режимы экструзии для новых материалов. Впервые получены оптические волокна для инфракрасной и сцинтилляционной оптики на основе новой системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$, которые прозрачны от 3 до 20 мкм, имеют оптические потери 1,8-2,2 дБ/м на длине волны 10,6 мкм.

Таким образом, цель диссертационной работы достигнута, поставленные задачи решены. Разработана практически безотходная

технология по получению на промышленном оборудовании новых галогенидных монокристаллов, керамики и световодов на их основе, обладающих уникальными функциональными свойствами. Кроме того, на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ созданы неорганические кристаллические сцинтилляторы для визуализации излучений в системах радиационного мониторинга. Возможно их применение в различных отраслях оптики и фотоники, оптоэлектроники, лазерной физики, нелинейной и волоконной оптики, атомной промышленности и космических исследований.

Список цитируемой литературы

1. Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура ; пер. с англ. В. Г. Плотниченко. – Москва : Мир, 1992. – 272 с.
2. Чурбанов М.Ф. 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. Жукова Л.В. 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Zhukova L.V. Highly transparent ceramics for the spectral range from 1.0 to 60.0 μm based on solid solutions of the system AgBr-AgI-TlI-TlBr / L. V. Zhukova, D. D. Salimgareev, A. E. Lvov, A. A. Yuzhakova, A. S. Korsakov, D. A. Belousov, K. V. Lipustin, **V. M. Kondrashin** // Chinese Optics Letters. – 2021. – V. 19, № 2. – P. 021602. (Scopus, WoS) (0,57 п.л. / 0,09 п.л.)
2. Salimgareev D. 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, **V. Kondrashin**, A. Korsakov, L. Zhukova // Optical Materials. – 2022. – V. 131, № 112735. (Scopus, WoS) (0,53 п.л. / 0,08 п.л.)
3. Salimgareev D. D. Optical properties of the $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$ and $\text{TlCl}_{0,67}\text{Br}_{0,33} - \text{AgI}$ system crystals / D. D. Salimgareev, A. E. Lvov, A. A. Yuzhakova, **V. M. Kondrashin**, A. S. Korsakov, L. V. Zhukova // 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. (Scopus) (0,12 п.л. / 0,02 п.л.)
4. Salimgareev D. Investigation of functional properties of optical ceramics $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$ systems / D. Salimgareev, A. Yuzhakova, A. Lvov, P.V. Pestereva, **V. Kondrashin**, I. Yuzhakov, A. Korsakov, L. Zhukova // Optics & Laser Technology – 2023. – Vol. 158, Part A. – P. 108906. (Scopus) (0,63 п.л. / 0,07 п.л.)

5. Yuzhakova A. Optical properties of crystalline materials based on $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ – $\text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$ and $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ – $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ systems / A. Yuzhakova, A. Lvov, D. Salimgareev, P. Pestereva, I. Yuzhakov, **V. Kondrashin**, E. Kabykina, F. Kucherenko, L. Zhukova // *Ceramics International* – 2024. – Volume 50, Issue 12 – P. 21767-21778 (1,68 / 0,18 п.л.) (Scopus, WoS).

Патенты РФ и свидетельства о государственных регистрациях программ для ЭВМ:

6. Способ получения высокопрозрачной оптической керамики на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра (варианты) : пат. 2787549 Рос. Федерации, МПК С04В 35/515 / Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., **Кондрашин В.М.**, Южакова А.А., Львов А.Е., Корсаков А.С., Пестерева П.В. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 21.04.2021 ; опубл. 10.01.2023, Бюл. № 1. 12 с. (0,45 / 0,06 п.л.)

7. Терагерцовая радиационностойкая нанокерамика : пат. 2773896 Рос. Федерации, МПК G02В 1/02 / Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., Южакова А.А., Львов А.Е., Корсаков А.С., Белоусов Д.А., **Кондрашин В.М.**, Шардаков Н.Т. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 01.06.2021 ; опубл. 14.06.2022, Бюл. № 17. 7 с. (0,27 / 0,03 п.л.)

8. Терагерцовая нанокристаллическая керамика : пат. 2779713 Рос. Федерации, МПК G02В1/02 / Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., Южакова А.А., **Кондрашин В.М.**, Львов А.Е., Корсаков А.С. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 04.03.2022 ; опубл. 12.09.2022, Бюл. № 26. 8 с (0,25 / 0,04 п.л.)

9. Терагерцовый кристалл системы $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ - AgI : пат. 2790541 Рос. Федерации, МПК G02В 5/00 / Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., Львов А.Е., Южакова А.А., Корсаков А.С., **Кондрашин В.М.**, Пестерева П.В., Южаков И.В. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 19.04.2019 ; опубл. 22.02.2023, Бюл. № 6. 7 с. (0,24 / 0,03 п.л.)

10. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ - $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ (варианты) : пат. 2818885 Рос. Федерации, МПК В82У 30/00 / Жукова Л.В., Салимгареев Д.Д., **Кондрашин В.М.**, Южаков И.В., Южакова А.А., Львов А.Е., Пестерева П.В., Корсаков А.С. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 19.10.2023 ; опубл. 06.05.2024, Бюл. № 13. 8 с. (0,72 / 0,09 п.л.)

11. Кристаллический сцинтиллятор : пат. 2820300 Рос. Федерации, МПК G01Т 1/202 / Жукова Л.В., **Кондрашин В.М.**, Южакова А.А., Львов А.Е., Корсаков А.С., Салимгареев Д.Д. заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 13.12.2023 ; опубли. 03.06.2024, Бюл. № 16. 7 с. (0,22 / 0,04 п.л.)

12. Кристаллический неорганический сцинтиллятор : пат. 2820311 Рос. Федерации, МПК G01T 1/202 / Жукова Л.В., **Кондрашин В.М.**, Южакова А.А., Львов А.Е., Корсаков А.С., Шардаков Н.Т. заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 12.12.2023 ; опубли. 03.06.2024, Бюл. № 16. 7 с. (0,23 / 0,04 п.л.)

13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023688038 Российская Федерация. IR Fiber 5-13 : № 2023686643 : заявлено 06.12.2023 : опубликовано 20.12.2023 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Жукова Л. В. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 20236689279 Российская Федерация. IR Fiber 5-Cl : № 2023686583 : заявлено 06.12.2023 : опубликовано 27.12.2023 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Жукова Л. В. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

15. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 20236687387 Российская Федерация. IR Fiber 6-13 : № 2023686608 : заявлено 06.12.2023 : опубликовано 14.12.2023 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Жукова Л. В. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

16. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610042 Российская Федерация. IR MonoС 6-13 : № 2023689242 : заявлено 26.12.2023 : опубликовано 09.01.2024 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Шардаков Н. Т. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

17. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610762 Российская Федерация. IR MonoС 5-13 : № 2023689289 : заявлено 26.12.2023 : опубликовано 15.01.2024 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Шардаков Н. Т. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024610865 Российская Федерация. IR MonoС 5-Cl : № 2023689323 : заявлено 26.12.2023 : опубликовано 16.01.2024 / Кучеренко Ф. М., **Кондрашин В. М.**, Шардаков Н. Т. ; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

Публикации в других изданиях:

13. Тураби А. М. Влияние локального нагрева на галогенидсеребряный волоконный канал тепловизионной системы / А. М. Тураби, Л. В. Жукова **В. М. Кондрашин**, А. С. Корсаков // Фотон-экспресс. – 2021. – № 6(174). – С. 336–337. (0,1 / 0,025 п.л.)

14. Тураби А. М. Высокотемпературный коэффициент теплопроводности галогенидсеребряных кристаллов для ИК световодов / А. М. Тураби, А. С. Корсаков, **В. М. Кондрашин**, Л. В. Жукова, А. С. Шмыгалев // Фотон-экспресс. – 2021. – №6 (174). (0,11 / 0,022 п.л.)

15. Кондрашин В. М. 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, А. А. Южакова, П. В. Пестерева, Л. В. Жукова // Фотон-экспресс. – 2023. – № 6 (190). – С. 399–400. (0,1 / 0,02 п.л.)

16. Южакова А.А. Поликристаллические световоды на основе монокристаллов $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ / А. А. Южакова, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев, **В. М. Кондрашин**, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова // Фотон-экспресс. – 2023. – № 6 (190). – С. 166–167. (0,12 / 0,02 п.л.)

Результаты работ были также опубликованы в 12 тезисах всероссийских и международных конференций.