

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

На правах рукописи

Львов Александр Евгеньевич

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ
AgBr – AgI – TlI – TlBr, ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ
В ТЕРАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института 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, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

Шеманин Валерий Геннадьевич, доктор физико-математических наук, доцент, Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» в г. Новороссийске, профессор кафедры технических дисциплин;

Зацепин Анатолий Федорович, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института.

Защита состоится «15» ноября 2022 в 12:00 ч. на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, 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=3845>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенюшев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

Научно-технические достижения в области лазерной и медицинской техники, оптоэлектроники и фотоники, инфракрасной (ИК) волоконной оптики стимулируют интенсивные исследования новых материалов, прозрачных в широком спектральном диапазоне, включающем видимую область (0,4–0,8 мкм), ближний (0,8–2,5 мкм), средний (2,5...25,0–50,0 мкм) и дальний (до 100 мкм) ИК диапазоны, а также малоизученную терагерцовую (ТГц) область электромагнитного излучения от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн 3000...30 мкм. Терагерцовый диапазон является одним из передовых и прорывных направлений в науке и технике. Терагерцовое излучение безопасно для людей по сравнению с рентгеновским, но ТГц диапазон мало освоен, в том числе из-за недостатка элементной базы.

Галогенидсеребряные кристаллы прозрачны в диапазоне от 0,4 до 30,0 мкм и обладают высокой пластичностью, поэтому являются единственными материалами для изготовления методом экструзии гибких поликристаллических (PIR) световодов для диапазона 2–20 мкм. Они эффективно стерилизуются, на их основе изготавливают волоконно-оптические системы не только для лазерной и эндоскопической медицины, но и для аналитической ИК спектроскопии. Поликристаллические световоды на длине волны 10,6 мкм (CO₂-лазер) имеют низкие оптические потери до 0,1 дБ/м, являются гибкими и прочными. На сегодняшний день широко известны кристаллы и ИК световоды системы AgCl – AgBr, однако они фоточувствительны, в связи с этим существует задача по созданию новых устойчивых к фото- и радиационному излучению кристаллических оптических материалов, разработке технологий их получения, исследованию структуры, свойств.

Работа посвящена изучению и уточнению областей существования твердых растворов, а также исследованию фазовых переходов в двойных системах AgBr – AgI, AgBr – II, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}, которые являются квазибинарными сечениями системы AgBr – AgI – II – TlBr; разработке малоотходных и ресурсосберегающих технологий получения материалов, высокопрозрачных в видимом и инфракрасном спектральных, а также в терагерцовом частотном диапазонах; легированию этих материалов РЗЭ; исследованию их физико-химических свойств, что соответствует специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась согласно программе развития ФГАОУ ВО УрФУ на 2010 – 2020 годы п.п. 2.2.3. – создание и развитие инновационно-внедренческих центров; единому государственному заказу по темам: «Физико-химические исследования получения новых монокристаллов $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ для спектрального диапазона от 0,4 до 45,0 мкм и экструзии микроструктурированных и нанокристаллических инфракрасных световодов, обладающих сцинтилляционными свойствами» (№ гос. регистрации Н.687.42Б.003/12); «Создание и изучение свойств новых органических и неорганических материалов на основе монокристаллических, гетероциклических и макроциклических соединений» (№ гос. регистрации Н687.42Б.037/14); грантам РНФ по темам «Научные основы и методология получения фотонной структуры инфракрасных световодов на основе кристаллов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ » (проект № 18-73-10063) и «Фундаментальные и прикладные исследования новой нанокристаллической керамики на основе твердых растворов кубической и ромбической фаз галогенидов серебра и таллия (I)» (проект № 21-73-10108). Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-5324.2021.4.

Цель диссертации заключается в разработке экологически чистых, малоотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий получения кристаллов и оптической керамики на основе твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$, высокопрозрачных в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах; определению их состава, структуры и свойств. **Задачами** диссертации являются:

- термодинамическое исследование, уточнение и построение фазовых диаграмм систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, определение в них температурно-концентрационных диапазонов существования гомогенных и гетерогенных областей твердых растворов и соотношение этих результатов с системой $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$;

- разработка и модификация малоотходных и ресурсосберегающих технологий получения высокочистых кристаллов и оптической керамики, в том числе люминесцентной, широкого компонентного состава, согласно гомогенным и гетерогенным областям на основе фазовых диаграмм систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$;

- установить диапазон и величину прозрачности оптических материалов в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах, измерить фото- и радиационную стойкость;

- изучение в кристаллах и оптической керамике зависимости физико-химических свойств от компонентного состава и длины волны для использования их в лазерной технике и медицине, ИК волоконной и терагерцовой оптике, оптоэлектронике и фотонике.

Научная новизна:

- построены фазовые диаграммы и выявлены в температурном интервале от 298 до 723 К при давлении 1 атм гомогенные и гетерогенные области существования твердых растворов систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{PbI}_2$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, которые являются квазибинарными сечениями разреза $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{PbI}_2$;

- установлены низкотемпературные (298 К) области существования твердых растворов на фазовых диаграммах систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{PbI}_2$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, согласно которым, кроме выращивания монокристаллов на основе гомогенных областей, впервые была получена высокопрозрачная без окон поглощения от видимого до дальнего ИК диапазона гетерофазная оптическая керамика, в том числе люминесцентная, на основе нескольких твердых растворов;

- определен оптический диапазон пропускания от 0,46 до 65,0 мкм для монокристаллов и оптической керамики, в зависимости от состава;

- выявлена зависимость дисперсии показателя преломления от длины волны и химического состава для кристаллов систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{PbI}_2$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в спектральном диапазоне от 0,46 до 14,0 мкм с минимальной погрешностью измерения $\pm 0,008$;

- определена уникальная прозрачность оптических материалов без окон поглощения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазонах – 65–78 %; в терагерцовой области материалы пропускают от 0,05 до 0,30 ТГц (соответствует диапазону 6000–1000 мкм) с прозрачностью до 64 %; от 0,35 до 0,90 ТГц (850–350 мкм) с прозрачностью до 50 % и от 4,5 до 10 ТГц (дальний ИК диапазон 65–30 мкм) с прозрачностью 78 %.

- Установлено, что для всех твердых растворов наблюдается увеличение диапазона пропускания в длинноволновую область при увеличении содержа-

ния более тяжелых элементов. Отличий в значениях показателя преломления, определенных с точностью $\pm 0,008$, для монокристаллов и для оптической керамики систем $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{II} - \text{TlBr}$ не было обнаружено.

- Для материалов со структурой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ показано, что значение показателя преломления на длине коротковолнового края поглощения, зависит именно от состава анионной подрешетки Br на I . Однако с увеличением длины волны влияние замещения в катионной подрешетке Ag на Tl на показатель преломления резко возрастает.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Для широкого диапазона составов кристаллических материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия разработаны научные основы получения методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) высокочистого по катионным примесям (99,9999 мас. % и более) сырья для выращивания монокристаллов и для синтеза оптической керамики, в том числе люминесцентной, с выходом конечного продукта до 98 %. Выращена методом Бриджмена серия негигроскопичных, пластичных, устойчивых к фото- и радиационному излучению монокристаллов, из которых изготавливают различные структуры световодов для диапазона 2,9–26,5 мкм (система $\text{AgBr} - \text{AgI}$).

- Разработан способ получения многофункциональной оптической керамики, в том числе люминесцентной, состоящий из двух этапов – получение гидрохимическим методом (ТЗКС) высокочистого сырья с последующим синтезом направленной кристаллизацией из расплава гетерофазных структур на основе кубической, ромбической, и/или гексагональной фаз твердых растворов систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{II}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.

- Установлена высокая фото- и радиационная стойкость оптических материалов системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ к ультрафиолетовому (УФ) и видимому излучению в диапазоне 300–500 нм, а также к ионизирующему излучению дозой до 400 кГр.

Методология и методы исследования

Изучение фазовых диаграмм проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на образцах, полученных механическим смешиванием компонентов в запаянных стеклянных ампулах, используя специально разработанный с участием автора модуль ДТА (калибровка по KNO_3 , AgNO_3 и Zn). Фазовый состав подтвердили рентгенофазовым (РФА) и энергодисперсионным (EDX) анализами. Съемку дифрактограмм проводили на рентгеновском аппарате Rigaku MiniFlex 600, а их расшифров-

ку – в пакете PDXL (ICDD, COD). Высокочистое сырье получали базовым методом ТЗКС. Синтез монокристаллов и оптической керамики проводили на установке ПКБ (печь конструкции Бриджмена). Определение спектрального пропускания материалов в видимой и ИК области проводили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 и спектрометров Shimadzu IRPrestige-21 и Bruker Vertex 80 с различными комбинациями детекторов и делителей. Спектры пропускания в ТГц области снимали на спектрофотометре STD-21 с лампой обратной волны и с использованием в качестве детектора ячейки Голя фирмы Tdex. Исследование пропускания в ТГц диапазоне проводилось в лаборатории экспериментальных методов субмиллиметровой спектроскопии Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН и в лаборатории радиофизических и оптических методов исследования окружающей среды (РОМИОС) Национального исследовательского Томского государственного университета.

Положения, выносимые на защиту:

- В результате проведенных термодинамических исследований в температурном интервале от 298 до 723 К и при давлении 1 атм построены и уточнены фазовые диаграммы состояний систем AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}. Установлены границы существования гомогенных и гетерогенных областей твердых растворов. Для системы AgBr – AgI возможно выращивание монокристаллов до 30 мол. % AgI в AgBr. Это позволяет получать новые фото- и радиационностойкие монокристаллы и оптическую керамику, которые высокопрозрачны в диапазоне от 0,46 до 65,0 мкм и от 250 до 6000 мкм (0,05–1,3 ТГц).

- Проведена модернизация технологии синтеза высокочистой шихты для выращивания монокристаллов и синтеза оптической керамики. Установлено, что снижение концентрации кислот в маточном растворе с 4–6 М до 1,0–1,5 М не вносит изменений в скорость процесса ТЗКС и свойства синтезированных материалов. Результаты усовершенствования данной технологии приводят к сокращению расхода используемых химических реактивов, что повышает общую экологичность метода.

- Продемонстрирована возможность легирования твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия оксидами редкоземельных элементов с помощью метода ТЗКС. Выявлено, что люминесцентные свойства наночастиц оксидов РЗЭ не изменяются при введении их в матрицу твердых растворов галогенидов серебра.

Степень достоверности и апробация результатов подтверждаются ис-

пользованием современного аналитического оборудования и применением известных методик, а также согласованностью с данными других авторов. Основные результаты работы опубликованы в ведущих научных зарубежных и российских журналах, доложены и обсуждены на российских на международных конференциях и форумах: Высокочистые вещества и материалы 2015, 2018 (г. Нижний Новгород), ХИМИЯ 2017–2019 (г. Москва), Прикладная оптика 2014, 2016, 2018, 2020 (г. С-Петербург), Laser Optics 2016, 2018, 2020 (г. С-Петербург), XX–XXIV Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте 2012–2021 (г. Новороссийск); Всероссийская конференция по волоконной оптике – 2013, 2015, 2017, 2019, 2021 (г. Пермь), ИННОПРОМ 2011 – 2017 (г. Екатеринбург), ФОТОНИКА. МИР ЛАЗЕРОВ И ОПТИКИ-2018 (г. Москва).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 35 научных работ, в том числе 14 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 13 статей входящих в международные базы данных цитирования Scopus и Web of Science. Получено 5 патентов РФ на изобретение

Личный вклад автора

Вклад автора состоит общей постановке задач, в непосредственном проведении экспериментов, в анализе и обработке полученных результатов, разработке технических условий для получения мировой новизны оптических монокристаллов и оптической керамики, написании научных статей и докладов конференций, апробации и внедрении результатов исследований. Автором методами ДТА и РФА изучены фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TiI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}$, $\text{I}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в сечении $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TiI} - \text{TlBr}$, изучена зависимость протекания перекристаллизации галогенидов серебра и одновалентного таллия при различной концентрации кислот в маточных растворах, синтезированы твердые растворы различного состава, в том числе легированные РЗЭ, на основе которых получены монокристаллы и оптическая керамика, изучены оптические свойства полученных образцов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 140 источников, содержит 198 страниц машинописного текста, 122 рисунка, 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена актуальность проведенных исследований, сформулирована цель и поставлены задачи, которые необходимо решить в рамках диссертационной работы. Описана научная новизна и практическая значимость проведенной работы, указаны положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности полученных результатов и приведены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору современного состояния оптического материаловедения. Представлены диаграммы фазовых состояний, химические соединения и их кристаллические структуры. Описаны технологии получения галогенидов таллия и галогенидов серебра, а также лабораторные методы их легирования редкоземельными элементами.

Рассмотрены основные материалы, используемые в настоящий момент в частотном ТГц диапазоне: кремний с высоким сопротивлением плавающей зоны, кристаллический кварц, сапфир и различные полимеры. Поскольку высокочастотная терагерцовая от 5 до 10 ТГц область спектра соответствует дальнему ИК-диапазону от 30 до 60 мкм, в котором пропускают материалы на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия, представляло интерес исследовать величину оптической прозрачности и диапазон пропускания во всей ТГц-области.

Вторая глава – методическая и посвящена описанию методу синтеза твердых растворов с помощью перекристаллизации в водных растворах, методу направленной кристаллизации и его инженерной реализации, методике проведения исследований, а также расчету погрешностей.

Третья глава посвящена фундаментальным исследованиям фазовых

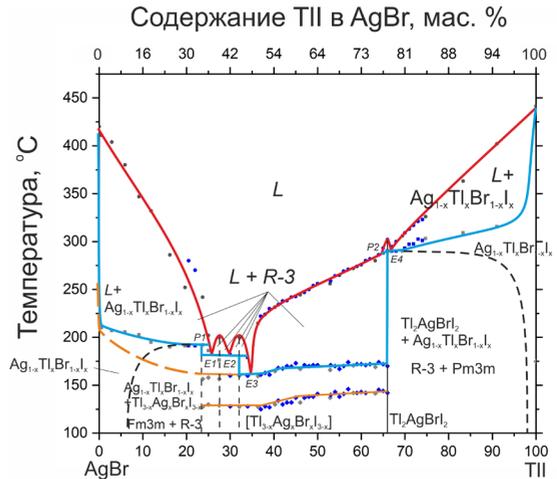


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы AgBr – TlI

диаграмм AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} с использованием методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Были уточнены фазовые диаграммы AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}. На рисунках 1, 2 и 3 представлены фазовые диаграммы системы AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} и AgBr – AgI полученные исследованием механических смесей компонентов (AgBr, AgI, TlI и TlBr_{0,46}I_{0,54}) в запаянных ампулах из стекла марки «Пирекс».

Установлено, что в квазибинарных системах AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} существуют две граничные области гомогенных твердых растворов со структурами Fm3m и Pm3m, ограниченные твердыми растворами на основе соединений структурного типа R-3. Для системы AgBr – AgI гомогенная область при температуре 298 К находится в диапазоне составов от 0 до 30 мол. % AgI в AgBr (структура Fm3m), которая ограничена областью механических смесей твердых растворов на основе AgBr и β-AgI (P6₃mc) при температуре 298–403 К. Таким образом, помимо получения монокристаллов, возможно получать двух-трехфазную оптическую керамику¹.

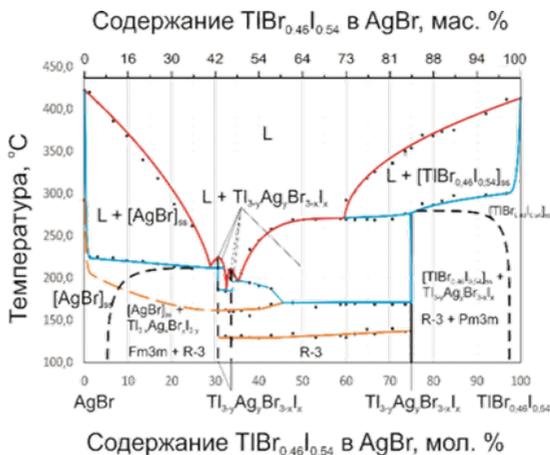


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}

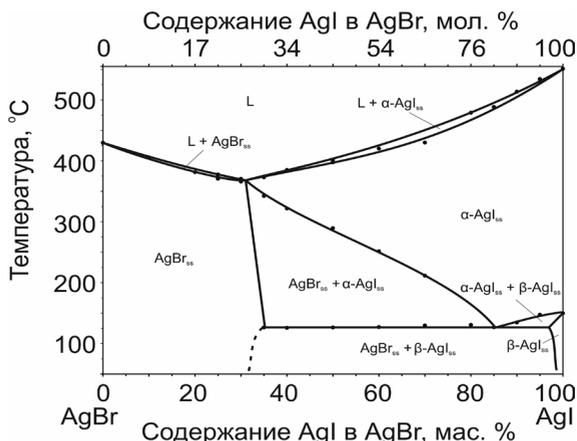


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы AgBr – TlI

¹Оптическая керамика – поликристаллические материалы, полученные методом прессования, механические изотропы / Справочник конструктора оптико-механических приборов / В.А. Панов [и др.]; под общ. ред. В.А. Панова. – Л : Машиностроение, 1980. – С. 130.

Наличие твердых растворов было подтверждено рентгенофазовым анализом.

На основе проведенных исследований фазовых диаграмм было построено изотермическое сечение четырех-компонентной системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ (рисунок 4). На данный изотермический разрез при температуре 298 К 1 атм, согласно исследованным диаграммам плавкости $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, были нанесены области, в которых возможно как получение монокристаллов, так и оптической керамики ($\text{Fm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}/\text{P6}_3\text{mc}$ и $\text{Pm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$). Следует понимать, что чем ближе составы к центру изотермического разреза $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$, тем сложнее получить монокристаллы и проще – керамику. Желтая область – область составов, в которой можно получать на основе AgBr монокристаллы со структурой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и кристаллическую керамику для оптики со структурами $\text{Fm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$ и/или $\text{P6}_3\text{mc}$. Красная область – область составов, в которой можно получать на основе системы $\text{TlBr} - \text{TlI}$ монокристаллы со структурой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ и кристаллическую керамику для оптики со структурами $\text{Pm}\bar{3}\text{m} + \text{R-3}$. Следует отметить, что для этой области значительно технологичнее и дешевле получать высокопрозрачную в широком спектральном диапазоне оптическую керамику.

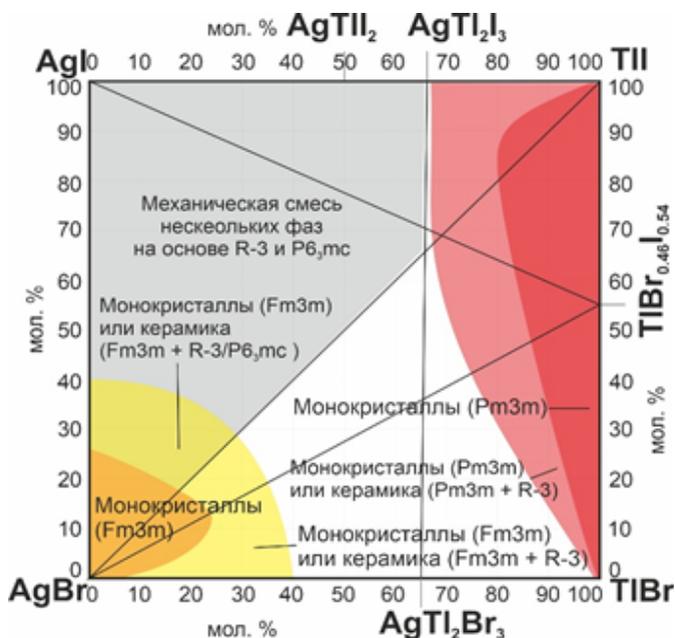


Рисунок 4 – Изотермический разрез $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$

Четвертая глава посвящена технологии получения монокристаллов, оптической керамики и оптических изделий на основе твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ (рисунок 5а), а также технологии легирования твердых растворов редкоземельными элементами (рисунок 5б,в). Подробно рассмотрено влияние различных факторов на ключевые технологические стадии: гидрохимическую перекристаллизацию и направленную кристаллизацию.

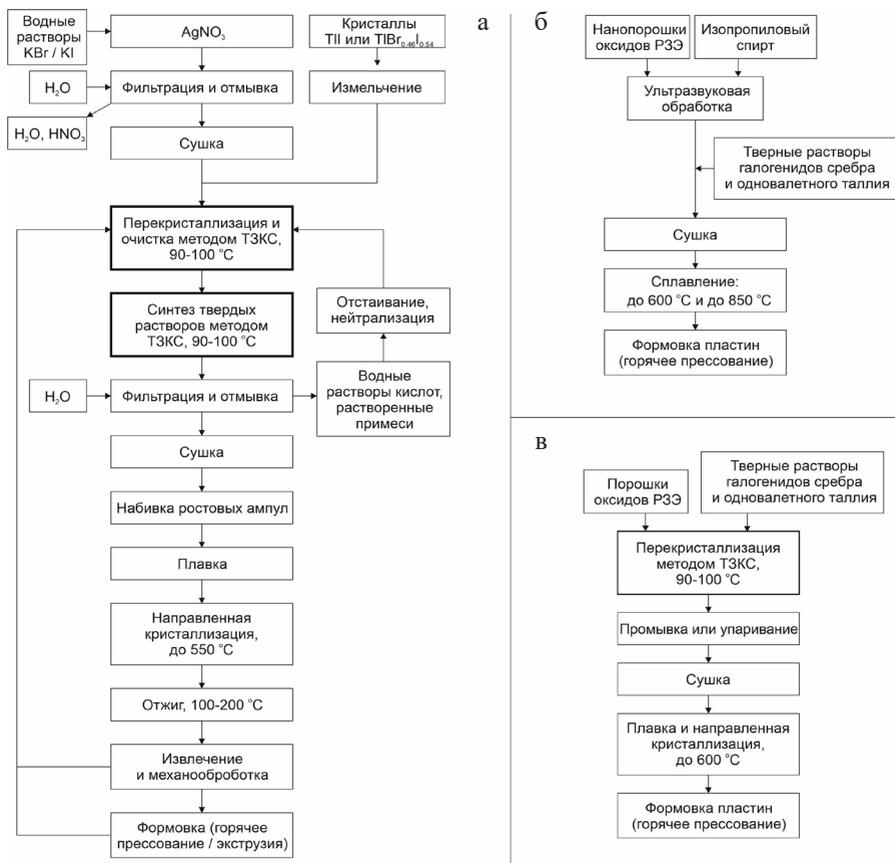


Рисунок 5 – Принципиальные технологические схемы синтеза и очистки индивидуальных галогенидов серебра и твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, получения монокристаллов и оптической керамики, а также оптики на их основе (а), легирования твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия редкоземельными элементами по метод спекания механических смесей (б) и гидрохимическим методом (в)

Было изучено влияние концентрации галогенводородных кислот на скорость протекания перекристаллизации методом ТЗКС.

Анализ показал, что возможно использовать более низкие концентрации галогенводородных кислот в водных растворах – 1,0–1,5 М кислот (HCl, HBr), по сравнению с ранее использованной 6 М (рисунок 6). Это естественно приводит к повышению экологичности без изменения скорости процесса, а также к сокращению затрат на кислоты. При этом не выявлено влияние снижения расхода кислот на качество получаемых твердых растворов.

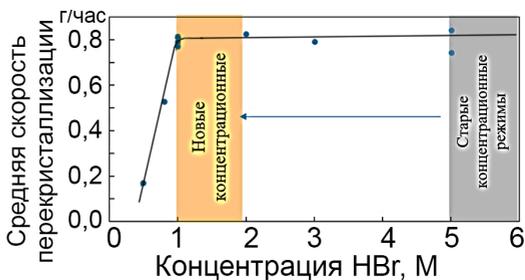


Рисунок 6 – Зависимость средней скорости синтеза твердых растворов от концентрации HBr для реактора объемом 250 мл и новые концентрационные режимы проведения ТЗКС

Таблица 1 – Монокристаллы системы AgBr – AgI – TlBr – TlI

Состав, мол. %		Внешний вид монокристалла
AgBr	TlI	
94,5	5,5	
25,6	74,4	–
16,7	83,3	
9,0	91,0	
AgBr	TlBr _{0,46} I _{0,54}	Внешний вид монокристалла
79,4	20,6	
AgBr	AgI	Внешний вид монокристалла
99	1	
96	4	
92	8	
87	13	–
84	16	

12 мол. % TlI в AgBr

22 мол. % TlI в AgBr

22 мол. % TlBr_{0,46}I_{0,54} в AgBr

Рисунок 7 – Внешний вид оптической керамики

Таблица 2 – Оптическая керамика систем AgBr – AgI, AgBr – TlI
и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}

Кристаллические решетки	Состав, мол. %			
	AgBr – TlI		AgBr – TlBr _{0,46} I _{0,54}	
	AgBr	TlI	AgBr	TlBr _{0,46} I _{0,54}
Fm3m + R-3	93	7	90	10
	88	12	86	14
	78	22	78	22
Pm3m + R-3	22	78	23	77
	14	86	15	85
	7	93	5	95
Fm3m + P6 ₃ mc	AgBr	AgI	Внешний вид	
	75	25		

Эксперименты показали, что различные концентрационные режимы протекания перекристаллизации также можно использовать для влияния на химическую форму РЗЭ, внедряемую в матрицу галогенидов серебра и одновалентного таллия. Так при использовании низких концентраций галогенводородных кислот, РЗЭ оксиды могут равномерно входить в матрицу галогенидов серебра и одновалентного таллия в неизменном виде, а при использовании высоких концентраций галогенводородных кислот РЗЭ оксиды переходят в галогениды.

Из высокочистой шихты, полученной методом ТЗКС на основе новых технологических режимов, были выращены серии чистых монокристаллов различного состава систем AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} и AgBr – AgI (таблица 1) и оптической керамики (рисунок 8, таблица 2), а также образцов легированных РЗЭ элементами (рисунок 9). Технология получения кристаллической галогенидной оптической керамики близка к технологии получения монокристаллов. Основные отличия состоят в меньшем количестве циклов перекристаллизации методом ТЗКС, и в более высоких скоростях направленной кристаллизации.

Из полученных кристаллов и керамики методом горячего прессования были получены поликристаллические пластины с высокой степенью параллельности, для изучения оптических свойств. А из полученных кристаллов си-

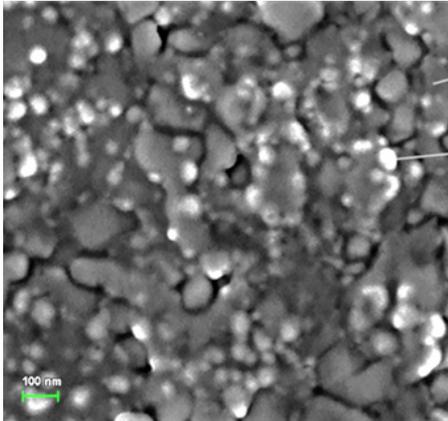


Рисунок 8 – СЭМ изображения поверхности керамики состава 12 мол. % ТлI в AgBr

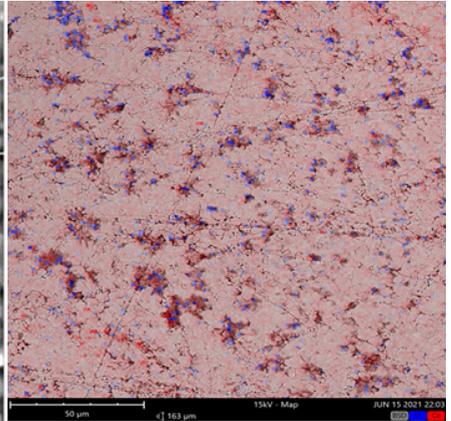


Рисунок 9 – СЭМ изображение образца состава $\text{AgBr}_{0,92}\text{I}_{0,08}$ – 97 мас. %, CeO_2 – 3 мас. %

стемы AgBr – AgI методом экструзии впервые получили новые ИК световоды \varnothing 525 мкм состава 6, 8, 13 мол. % AgI в AgBr.

В пятой главе описано исследование и сравнение оптических и физических свойств полученных образцов. Исследовано спектральное пропускание кристаллов и керамики в диапазонах длин волн от 190 до 1100 нм и от 1,28 до 61,7 мкм (рисунок 10-11). Если сравнивать спектры пластин, полученных из монокристаллов и керамики близкого состава, то они имеют схожий вид,

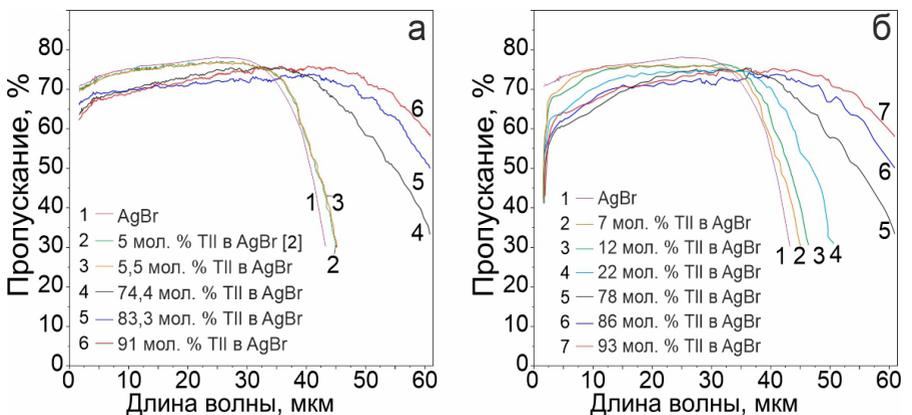


Рисунок 10 – Спектры пропускания монокристаллов (а) и оптической керамики (б) системы AgBr – ТлI

где основное отличие – уменьшение пропускания в коротковолновом диапазоне спектра. Падение пропускания происходит из-за рэлеевского рассеяния, вызванного зернами других кристаллических фаз в керамике.

На спектрометре СТД-21 измерили пропускание материалов в терагерцовом и миллиметровом диапазонах. В качестве источника ТГц излучения использовали несколько Ламп обратной волны (ЛОВ), перекрывающих диапазоны частот от 0,05 до 10,0 ТГц. В качестве детектора использовали ячейки Голя фирмы Tidx. Спектральные колебания в области низких ТГц частот ангармоничны (рисунок 12). В длинноволновой инфракрасной области от 800 до 6000 мкм (0,05–0,37 ТГц) коэффициент поглощения составляет от 0,1 до 0,025 см⁻¹ для системы кристаллов AgCl – AgBr, а для систем AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} – от 0,1 до 0,005 см⁻¹. В высокочастотном терагер-

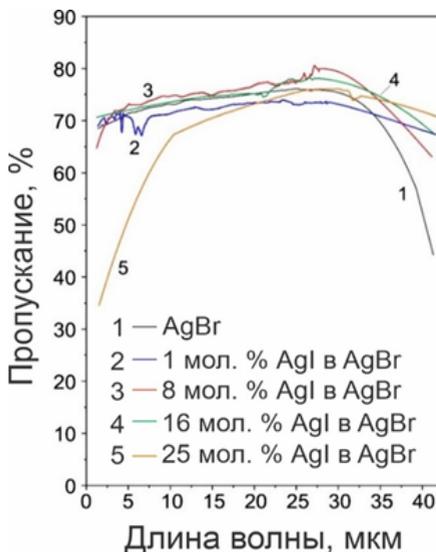


Рисунок 11 – Спектры пропускания пластин из монокристаллов составов 0, 1, 8, 16 мол. % и оптической керамики состава 25 мол. % AgI в AgBr

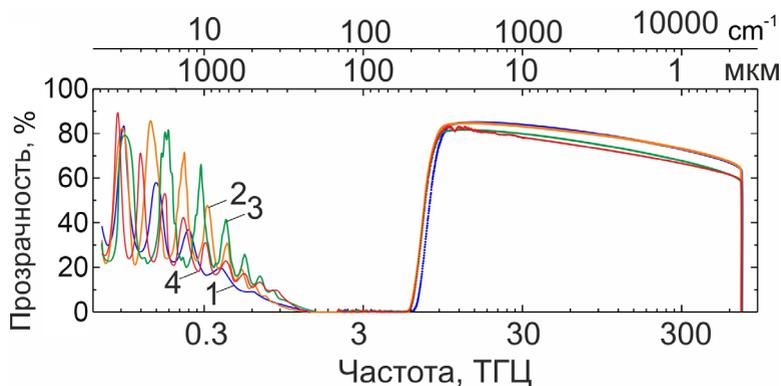


Рисунок 12 – Спектры пропускания кристаллов состава: 1 – AgBr_{0,75}Cl_{0,25}; 2 – AgBr_{0,99}I_{0,01}; 3 – Ag_{0,95}Tl_{0,05}Br_{0,95}I_{0,05}; 4 – Ag_{0,93}Tl_{0,07}Br_{0,96}I_{0,04}

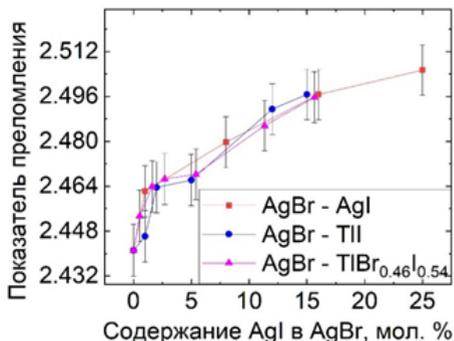


Рисунок 13 – Зависимость показателя преломления на коротковолновом краю поглощения от состава для системы AgBr – AgI – TlBr – TlI со структурой Fm3m

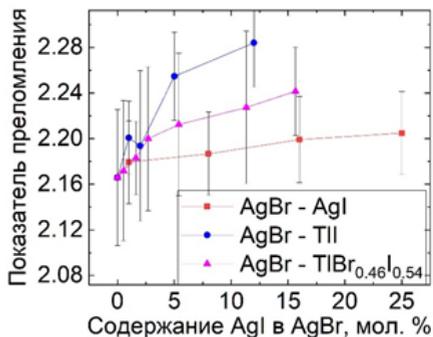


Рисунок 14 – Зависимость показателя преломления на длине волны 5 мкм от состава для системы AgBr – AgI – TlBr – TlI со структурой Fm3m

цовом диапазоне от 6,0 до 10,0 ТГц коэффициент поглощения не превышает $0,1 \text{ см}^{-1}$ для системы кристаллов AgCl – AgBr, а для систем кристаллов AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0.46}I_{0.54} – от 0,01 до 0,005 см^{-1} .

Определен показатель преломления в диапазоне длин волн от границы коротковолнового поглощения до 14 мкм. Отличий в значениях показателя преломления, определенного с точностью $\pm 0,008$, для монокристаллов и оптической керамики не было обнаружено.

На рисунках 13 и 14 представлены зависимости показателя преломления материалов со структурой Fm3m от состава для системы AgBr – AgI – TlBr – TlI на коротковолновом краю поглощения и на длине волны 5 мкм. Было обнаружено, что значение показателя преломления на длине коротковолнового края поглощения обусловлено именно замещением в анионной подрешетке $\text{Br} \rightleftharpoons \text{I}$, а влияние замещения в катионной подрешетке $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Tl}$ находится на уровне погрешности, однако с увеличением длины волны это влияние на значение показателя преломления резко возрастает. Были определены коэффициенты уравнения Зельмейера A_i и l_i и нормирующие коэффициенты для всех систем.

Для подтверждения фотостойкости полученных материалов, образцы подвергались облучению на УФ-лампе в течение 530 мин. При облучении УФ излучением в системах AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0.46}I_{0.54} [1] с увеличением содержания Tl и I наблюдается резкое повышение потерь в коротковолновой области, а в длинновол-

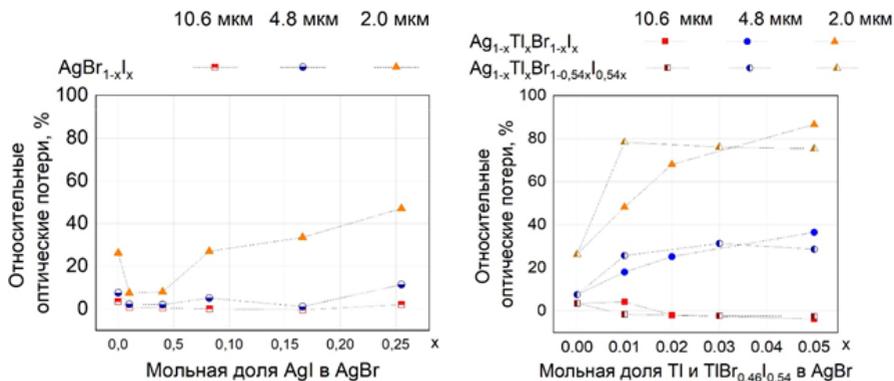


Рисунок 15 – Оптические потери в результате облучения УФ-лампой мощностью 1 Вт на см² в течение 530 мин при диаметре пятна 8 мм на разных длинах волн для кристаллов твердых растворов систем AgBr – AgI (справа), AgBr-TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} (слева)

новой области – сначала небольшое увеличение оптических потерь, а затем просветление (рисунок 15). Просветление связано с образованием текстурированного покрытия, образующегося на поверхности образца в результате разложения материала под действием УФ-излучения [1]. В системе AgBr – AgI с увеличением концентрации AgI в AgBr сначала происходит резкое снижение оптических потерь на всех длинах волн, а затем наблюдается их постепенное увеличение (рисунок 17). Из графиков видно, что у системы AgBr – AgI в диапазоне составов от 0 до 8 мол. % AgI в AgBr существует локальный минимум оптических потерь, что говорит о повышенной фотостабильности твердых растворов в этом диапазоне составов.

Таким образом, если сравнивать данные для твердых растворов AgCl – AgBr, AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} можно сделать несколько выводов: во-первых, именно замещение в анионной подрешетке на более тяжелые по атомной массе галогены приводит к увеличению фотостабильности материала; во-вторых, замещение в катионной подрешетке ионов серебра на одновалентный таллий (для твердых растворов со структурой NaCl) меняет механизм разложения материала под действием жесткого УФ-излучения, но не приводит к увеличению фотостабильности.

Для оценки излучательной способности были исследованы оптические свойства образцов, легированных различными РЗЭ, при возбуждении спектров

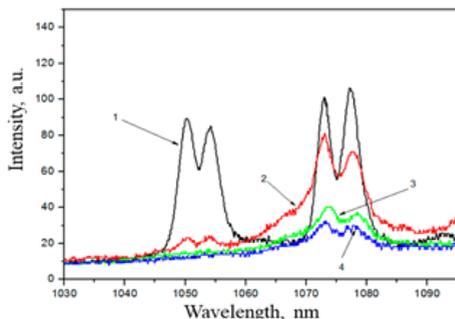


Рисунок 16 – Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} : 1 – 1 мас. % Nd^{3+} в Y_2O_3 ; 2 – 1 мас.% нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, прессованного в виде таблетки; 3 и 4 – 10 мас.% $\text{Nd}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{O}_3$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, полученных при температуре 600°C .

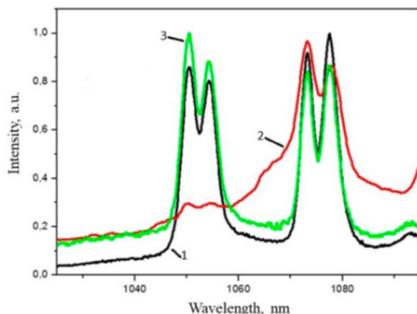


Рисунок 17 – Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} : 1 – 1 мас. % $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$; 2 – 1 мас. % нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, прессованного в виде таблетки; 3 – 10 мас.% $\text{Nd}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{O}_3$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, полученная при температуре 850°C

люминесценции пучком диодного лазера ЛДД-10 с длиной волны 806 нм. Выявлено, что люминесцентные свойства наночастиц оксидов РЗЭ не изменяются при введении этих частиц в матрицу (среду), состоящую из твердых растворов галогенидов серебра (рисунки 16, 17). Это позволяет создавать галогенсеребряные источники когерентного излучения в среднем ИК-диапазоне. Соответствующие энергетические уровни могут быть возбуждены оптическим излучением или импульсным электрическим полем. Показано, что введение наночастиц и микрочастиц в прозрачную матрицу галогенидов серебра и одновалентного таллия практически не снижает ее пропускание в среднем ИК-диапазоне.

На рисунке 18 представлены спектры пропускания световодов $\varnothing 525$ мкм составов 4, 8, 13 мол. % AgI в AgBr . На графике видно, что с увеличением концентрации йода в материале, спектральное пропускание смещается в длинноволновую ИК область и достигает 26,5 мкм. Таким образом световоды системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ не уступают по своим характеристикам световодам систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, полученных в работах [2, 3].

Для изучения устойчивости к ионизирующему воздействию световод состава 8 мол. % AgI в AgBr подвергался облучению на установке

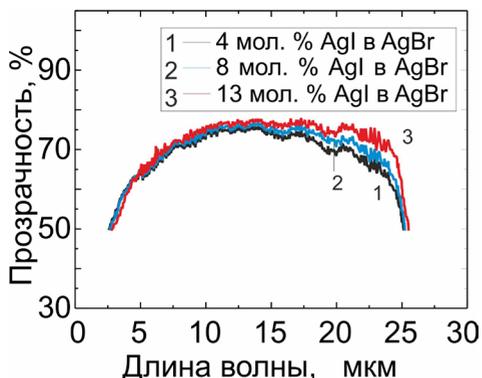


Рисунок 18 – Спектры пропускания световодов состава 4, 8, 13 мол. % AgI в AgBr

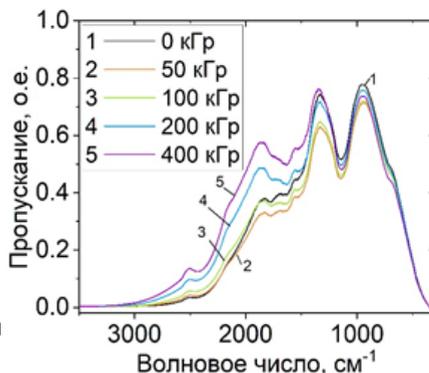


Рисунок 19 – Спектральное пропускание световода состава 8 мол. % AgI в AgBr при различной дозе облучения

УЭЛР-10-10С (облучение электронами с энергией 7–10 МэВ), расположенной в Центре радиационной стерилизации (ЦРС) УрФУ. Световод находился в защитной пластиковой оболочке РЕЕК, торцы световода помещены в SMA коннекторы.

Были набраны суммарные дозы излучения 50, 100, 200, 400 кГр, после каждой итерации был снят спектр пропускания световода в режиме фона. Полученные спектры показаны на рисунке 19. Спектральные характеристики световода сохраняются, т.е. он имеет высокую устойчивость к ионизирующему излучению. При β -облучении получено небольшое снижение пропускания в дальней ИК области (примерно на 10 %), при этом происходит расширение спектрального диапазона от 3,8 мкм до 2,9 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена разработке оптически прозрачных материалов в спектральном диапазоне от видимой до дальней ИК области спектра, фото- и радиационностойких, негигроскопичных, пластичных кристаллов на основе диаграмм плавкости систем AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}.

1. Построены диаграммы, уточнен фазовый состав и области существования твердых растворов замещения, а также полученные данные соотнесены с изотермическим разрезом AgBr – AgI – TlBr – TlI при температуре 298 К, на котором продемонстрированы области для получения монокристаллов и

оптической керамики. Впервые определен состав и структура примесной ромбической фазы (R-3) – $\text{Ag}_x\text{Tl}_{3-x}\text{Br}_y\text{I}_{3-y}$, образование которой в кубической фазе приводит к получению двухфазной оптической керамики.

2. Разработаны технологии получения монокристаллов и новой галогенидной оптической керамики, а также их легирования РЗЭ элементами, в основу которых положен базовый метод синтеза высокочистого сырья ТЗКС и выращивание по методу Бриджмена. Проведена модификация технологии синтеза на основе метода ТЗКС с целью сокращения расхода галогенводородных кислот (HCl, HBr), что позволило снизить концентрации до 1,0–1,5 М, по сравнению с ранее используемой 4–6 М. Это приводит к повышению экологичности метода без изменения скорости процесса. Показано, что различные концентрационные режимы протекания перекристаллизации также можно использовать для влияния на химическую форму РЗЭ, внедряемую в матрицу галогенидов серебра и одновалентного таллия.

3. Впервые полученные монокристаллы и оптическая керамика на основе систем AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}, высокопрозрачные без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от 0,46 до 65,0 мкм в зависимости от состава. Впервые обнаружено, что они прозрачны и в частотной терагерцовой области: в диапазоне от 0,05 до 0,3 ТГц (соответствует диапазону длин волн 6000–1000 мкм) все образцы прозрачны до 64 %; от 0,35 до 0,9 ТГц (850–350 мкм) с прозрачностью до 50 %.

4. Впервые получены поликристаллические световоды на основе монокристаллов системы AgBr – AgI, прозрачные от 2,9 до 23,0–26,5 мкм в зависимости от состава. Показано, что увеличение содержания йода приводит к увеличению диапазона пропускания в инфракрасной области спектра до 26,5 мкм.

5. Выявлено, что люминесцентные свойства наночастиц оксидов РЗЭ не изменяются при введении этих частиц в матрицу (среду), состоящую из твердых растворов галогенидов серебра. Это позволяет создавать галогенидсеребряные источники когерентного излучения в среднем ИК-диапазоне.

6. Исследована фото- и радиационная стойкость к ультрафиолетовому и видимому излучению в диапазоне 300–500 нм и ионизирующему β-облучению дозами от 50 до 400 кГр. Наиболее фото- и радиационностойкими являются образцы состава 1–8 мол. % AgI в AgBr.

Список цитируемой литературы

1. Investigating the light stability of solid-solution-based AgCl-AgBr and AgBr-TlI crystals. / A.S. Korsakov [et al.] // Chinese Optics Letters. — 2016. — Vol. 14 (2).
2. Корсаков, В. С. Синтез кристаллов системы AgBr – TlI: структура, свойства, применение : дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.02 / Корсаков Виктор Сергеевич. — Екатеринбург, 2017. — 172 с.
3. Салимгареев, Д. Д. Оптические свойства и применение кристаллов системы AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54}: дис. ... кандидата техн. наук : 01.04.05 / Салимгареев Дмитрий Дарисович. — Екатеринбург, 2018. — 155 с.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Salimgareev, D. Optical properties of the AgBr – AgI system crystals / D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova, D. Belousov, A. Yuzhakova, D. Shatunova, A. Korsakov, A. Ishchenko // Optics and Laser Technology. — 2022. — Vol. 149. – 107825. (1,004 п.л. / 0,25 п.л.) (Scopus).
2. Zhukova, L. Highly transparent ceramics for the spectral range from 1.0 to 60.0 mu m based on solid solutions of the system AgBr-AgI-TlI-TlBr. / L. Zhukova, D. D. Salimgareev, A. E. Lvov, A. A. Yuzhakova, A. S. Korsakov, D. A. Belousov, K. Lipustin, V. M. Kondrashin // Chinese Optics Letters. — 2021. — Vol. 19 (2). — 021602. (0,58 п.л. / 0,12 п.л.) (Scopus, WoS).
3. Salimgareev, D. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals / D. Salimgareev, L. Zhukova, A. Yuzhakova, A. Lvov, A. Korsakov // Optical Materials. — 2021. — Vol. 114. — 110903. (1,1 п.л. / 0,22 п.л.) (Scopus, WoS).
4. Zhukova, L. The optical transparency investigation of crystals based on the AgHal – TlHal solid solutions systems in the terahertz range / L. Zhukova, D. Salimgareev, A. Korsakov, N. Yudin, G. Komandin, I. Spektor, A. Lvov, A. Yuzhakova // Optical Materials. — 2021. — Vol. 113. — 110870. (0,58 п.л. / 0,07 п.л.) (Scopus, WoS).
5. Korsakova, E. A. Creating nanoscale luminescence centres in silver halides suitable for infrared application / E. A. Korsakova, V. V. Lisenkov, L. V. Zhukova, A. N. Orlov, A. S. Korsakov, V. V. Osipov, A. E. Lvov, V. V. Platonov, D. D. Salimgareev // Journal of Physics: Conference Series. — 2021. — Vol. 2064. — Article number 012100. (0,47 п.л. / 0,05 п.л.) (Scopus).
6. Salimgareev, D. D. Crystals of AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} system: Synthesis, structure, properties, and application / D. D. Salimgareev, A. E. Lvov, E. A. Korsakova, A. S. Korsakov, L. Zhukova // Materials Today Communications. — 2019. — Vol. 20. — 100551. (0,66 п.л. / 0,13 п.л.) (Scopus, WoS).

7. Zhukova, L. V. Domestic Developments of IR Optical Materials Based on Solid Solutions of Silver Halogenides and Monovalent Thallium / L. V. Zhukova, **A. E. Lvov**, A. S. Korsakov, D. D. Salimgareev, V. S. Korsakov // Optics and Spectroscopy. — 2018. — Vol. 125(6). — P. 933-943. (0,71 п.л. / 0,14 п.л.) (Scopus, WoS).

8. Korsakova, E. Stability of MIR transmittance of silver and thallium halide optical fibres in ionizing β - and γ -radiation from nuclear reactors. / E. Korsakova, **A. Lvov**, D. Salimgareev, A. Korsakov, S. Markham, A. Mani, C. Silien, A.M. Tofail, L. Zhukova // Infrared Physics and Technology. — 2018. — Vol. 93. — P. 171-177. (0,82 п.л. / 0,1 п.л.) (Scopus, WoS).

9. Korsakov, A. IR spectroscopic determination of the refractive index of $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ ($0 < x < 0.05$) crystals / A. Korsakov, D. Salimgareev, **A. Lvov**, L. Zhukova // Optics and Laser Technology. — 2017. — Vol. 93. — P. 18-23. (0,56 п. л. / 0,14 п. л.) (Scopus, WoS).

10. Korsakov, A.S. Refractive index dispersion of $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$). / A. S. Korsakov, D. S. Vrublevsky, **A. E. Lvov**, L. V. Zhukova // Optical Materials. — 2017. — Vol. 64. — P. 40-46. (0,78 п. л. / 0,19 п. л.) (Scopus, WoS).

11. Korsakov, A.S. Crystals and light guides for the MID-infrared spectral range / A.S. Korsakov, L.V. Zhukova, **A.E. L'vov**, D.D. Salimgareev, M.S. Korsakov // Journal of Optical Technology — 2017. — Т. 84, № 12. — С. 80-86. (0,63 п. л. / 0,13 п. л.) (Scopus, WoS).

12. Korsakov, A. Antireflective coating for AgBr-TlI and $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ solid solution crystals / A. Korsakov, D. Salimgareev, **A. Lvov**, L. Zhukova // Optical Materials. — 2016. — Vol. 62. — P. 534-537. (0,34 п. л. / 0,08 п. л.) (Scopus, WoS).

13. Korsakov, A.S. Investigating the light stability of solid-solution-based AgCl-AgBr and AgBr-TlI crystals. / A.S. Korsakov, **A.E. Lvov**, D.S. Vrublevsky, L.V. Zhukova // Chinese Optics Letters. — 2016. — Vol. 14 (2). — 020603. (0,26 п. л. / 0,07 п. л.) (Scopus, WoS).

14. Корсаков, А.С. Изучение процесса кристаллизации галогенидов одновалентного таллия и твёрдых растворов КРС-6, КРС-5 в воде и неводных растворителях / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, В.С. Корсаков, **А.Е. Львов** // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Том 38 (5). — С. 48-55. (0,74 п. л. / 0,18 п. л.).

Патенты РФ:

15. Способ получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) : пат. 2668247 Рос. Федерации, МПК С30В 11/02 / Корсаков В. С., **Львов А. Е.**, Корсаков А. С., Салимгареев Д. Д., Корсаков М. С., Жукова Л. В. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный универси-

тет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 26.12.2017 ; опубл. 27.09.2018, Бюл. № 27. 7 с.

16. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы $\text{AgBr-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ (варианты) : пат. 2758552 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., **Львов А. Е.**, Лашова А. А. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 05.03.2021 ; опубл. 29.10.2021, Бюл. № 31. 6 с.

17. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr-TlI (варианты) : пат. 2762966 Рос. Федерации, МПК C04B 35/515 / Жукова Л. В., Лашова А. А., Салимгареев Д. Д., **Львов А. Е.**, Краснов Д. А. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; заявл. 02.09.2019 ; опубл. 24.12.2021, Бюл. № 36. 6 с.

18. Терагерцовый кристалл : пат. 2756582 Рос. Федерации, МПК G02B 5/00 / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., **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. 20.03.2020 ; опубл. 01.10.2021, Бюл. № 28. 4 с.

19. Терагерцовый кристалл : пат. 2756068 Рос. Федерации, МПК G02B 5/00 / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., **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. 20.03.2020 ; опубл. 27.09.2021, Бюл. № 26. 4 с.

Результаты работы были также опубликованы в 16 тезисах всероссийских и международных конференций.

Подписано в печать XX.XX.2022. Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № XXX

Отпечатано в типографии ИПЦ УрФУ
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
print.urfu.ru