

На правах рукописи

Корсаков В.

Корсаков Виктор Сергеевич

**Синтез кристаллов системы AgBr–III: структура, свойства,
применение**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

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: **КОЖЕМЯКИН Геннадий Николаевич**, доктор технических наук, профессор, Лаборатория космического материаловедения Института кристаллографии Российской академии наук – филиал ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Калуга, старший научный сотрудник лаборатории;

САДОВСКИЙ Андрей Павлович, кандидат химических наук, ООО Научно-техническое объединение «ИРЭ – Полюс», г. Фрязино Московской обл., начальник отдела обработки оптических материалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва

Защита состоится «12» декабря 2017 г. в 16:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал Ученого совета (И-420)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=273194>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Разработка волоконных световодов для среднего инфракрасного (ИК) диапазона спектра (2,0 – 25,0 мкм) является актуальной задачей, т.к. кварцевые световоды прозрачные от 0,2 до 2,0 мкм в этой области не работают. Переход в длинноволновую область связан с поиском и разработкой технологии получения новых пластичных, негигроскопичных и радиационно-стойких материалов, прозрачных от 0,4 до 50,0 мкм. Они необходимы для изготовления волоконных лазеров и усилителей, волоконно-оптических систем для дистанционной ИК-спектроскопии, в том числе в условиях повышенного радиационного фона, низкотемпературной ИК-пирометрии, для передачи мощного излучения CO⁻ (5,3–6,2 мкм) и CO₂ лазеров (9,2–11,4 мкм).

Известные кристаллы и световоды на основе галогенидов серебра и таллия (I) прозрачны в указанном диапазоне, но галогениды серебра фоточувствительны, а ИК световоды на основе галогенидов таллия (KPC-5) со временем разрушаются из-за рекристаллизации. В более ранних работах [1] были проведены исследования фазовой диаграммы AgBr–Tl, в которой определена область существования гомогенных твердых растворов, ограниченная 8 мол. % Tl в AgBr. Выращена серия кристаллов прозрачных от 0,4 до 45,0 мкм, из которых методом экструзии получены световоды [2, 3]. По сравнению с кристаллами AgCl_xVr_{1-x} они устойчивы к ультрафиолетовому излучению. Однако, возникла проблема по корректировке режимов при выращивании кристаллов, соответствующих составам этой области, а также большему содержанию Tl в AgBr. Неверно определенные, согласно диаграмме, режимы роста кристаллов могут вызвать наличие фазовых превращений, что значительно ухудшает не только оптические свойства, но и делает материал непригодным для использования в оптике. В связи с этим встала задача по изучению системы AgBr–Tl во всем концентрационном интервале от 0 до 100 мол. % Tl в AgBr и исследованию характера взаимодействия компонентов в системе. Кроме того, необходимо разработать оборудование, условия и режимы управляемой технологии синтеза кристаллов, которая должна быть экологически чистой, безотходной, энерго- и ресурсосберегающей.

Степень разработанности темы исследования. В инновационном внедренческом центре «Инфракрасных волоконных технологий» («ЦИВТ») при Химико–технологическом институте Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина (УрФУ) разработан и разрабатывается новый класс кристаллов систем AgCl–AgBr , AgBr–AgI , AgCl–AgBr–AgI (ТII, РЗЭ) и кристаллы системы AgBr–ТII , представленные в данной работе. Центр оснащен уникальными установками для синтеза высокочистого сырья, роста кристаллов, промышленными прессами для экструзии волоконных световодов и аналитическими приборами.

Диссертационная работа является продолжением работ по изучению и применению кристаллов системы AgBr–ТII .

Работа выполнялась согласно: программе развития ФГАОУ ВО УрФУ на 2010 – 2020 годы п.п. 2.2.3. – создание и развитие ИВЦ; Единому государственному заказу по темам: «Физико-химические исследования получения новых монокристаллов AgBr–ТII , $\text{AgBr–(TlBr}_x\text{I}_{1-x})$ 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).

Целью работы является разработка технологии синтеза и исследование функциональных свойств кристаллов системы AgBr–ТII , применяемых для инфракрасной техники и волоконной оптики.

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

- изучить в четырехкомпонентной системе Ag–ТI–Br–I характер взаимодействия веществ;
- исследовать и построить диаграмму состояния системы AgBr–ТII ;
- разработать управляемую технологию выращивания кристаллов системы AgBr–ТII ;
- сконструировать и изготовить установки для получения высокочистой шихты и роста кристаллов;
- вырастить серию кристаллов системы AgBrТII и исследовать их свойства;

- получить инфракрасные световоды (ИК) методом экструзии и исследовать их оптические свойства.
- на основе ИК световодов разработать волоконно-оптические устройства и методики их использования для различных областей применения.

Научная новизна:

- Впервые для синтеза кристаллов системы AgBr–TlI, в широком диапазоне составов, научно обосновано использование комплексной управляемой технологии, включающей: получение высокочистой шихты термозонной кристаллизацией синтезом (ТЗКС), рост кристаллов по методу Бриджмена и их химико-механическую обработку.
- Впервые выполнено моделирование поверхности ликвидуса сечения AgBr–AgI–TlI–TlBr концентрационного тетраэдра четырехкомпонентной системы Ag–Br–Tl–I.
- Впервые в политермическом разрезе AgBr–TlI выявлены две области существования устойчивых твердых растворов замещения $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ ($0 < x \leq 20$) и $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ ($67 \leq x \leq 99$). На основе дифференциально термического анализа для данных областей определены температурные значения линий ликвидуса и солидуса.
- Впервые исследованы физико-химические свойства кристаллов системы AgBr–TlI необходимые для практического применения: спектральный диапазон пропускания кристаллов – от 0,46 до 60,0 мкм; коротковолновый край поглощения кристаллов с увеличением содержания йодида таллия смещается от 464 до 576 нм, при этом расширяется длинноволновый край поглощения от 45,0 до 60,0 мкм и далее; с использованием спектроскопической методики определены показатели преломления кристаллов для диапазона от 0,19 до 40,0 мкм. Впервые обнаружен просветляющий эффект кристаллов системы AgBr–TlI на длине волны 10,6 мкм при воздействии ультрафиолетового облучения на длине волны от 280 до 370 нм.
- Впервые определена прозрачность световодов различных составов из кристаллов системы AgBr–TlI в среднем инфракрасном диапазоне (2,0 – 25,0 мкм), исследована стойкость световодов с содержанием 5 мол. % TlI в AgBr к ионизирующему излучению мощностью до 501 кГр и установлено, что прозрачность их не снижается в спектральном диапазоне от 4,0 до 12,0 мкм.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Разработана технология синтеза кристаллов на основе твердых растворов системы AgBr–TII в широком интервале концентраций от 0 до 20 мол. % TII в AgBr и от 1 до 33 мол. % AgBr в TII.
- Разработана и запущена в эксплуатацию ростовая установка ПКБ–01 – печь конструкции Бриджмена, с блоком для выполнения дифференциально-термического анализа. В установке ПКБ–01 использованы четыре зоны нагрева с разделительной диафрагмой для обеспечения температурного градиента в 60 °С/см, автоматизация блоков нагрева и перемещения позволяет контролировать и поддерживать температуру в диапазоне от 20 до 550 °С с точностью $\pm 0,1$ °С и положение ростовой ампулы с точностью $\pm 0,1$ мкм.
- Выращены новые негигроскопичные, с широким спектральным диапазоном прозрачности (от 0,46 до 60,0 мкм), радиационно-стойкие (до 501 кГр), пластичные (коэффициент Пуассона от 0,4 до 0,35), кристаллы твердых растворов системы AgBr–TII. Получен патент РФ Пат. 2495459 «Оптический монокристалл».
- Разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов системы AgBr–TII, основанная на измерении коротковолнового и длинноволнового краев поглощения.
- Разработана технология получения оптических изделий (линз, призм, окон) из кристаллов системы AgBr–TII методом горячего прессования, а также способ подготовки поликристаллических образцов, для выполнения рентгенофазового анализа.
- На основе ИК световодов изготовленных из кристаллов системы AgBr–TII в соавторстве спроектированы изготовлены и коммерциализированы: линейка спектральных волоконно–оптических датчиков – для промышленных применений; универсальная волоконно-оптическая приставка к стандартным ИК-Фурье спектрометрам, имеются договоры о поставке. Разработаны методики поточного контроля содержания воды в нефтепродуктах и золота в цианистых электролитах золочения, методики опробованы на промышленных предприятиях. Разработана неразрушающая методика криминалистической экспертизы документов и лакокрасочных покрытий, с использованием ИК волоконно-оптического зонда.

Методология и методы исследования. Гидрохимический синтез твердых растворов бромида серебра и йодида таллия (I) производили на лабораторных и полупромышленных установках методом ТЗКС. Химический состав, в том числе примесный определяли на оптическом эмиссионном спектрометре SPECTRO CIROS^{CCD} (чувствительность метода 10^{-6} – 10^{-5} мас. %, относительная погрешность: 3% по основному веществу и 10–15% по примесям) и рентгенофлуорисцентном спектрометре VRA–20 (погрешность измерений составила 1–3%), измерения выполнялись в лаборатории АО "Уралредмет" (г.Верхняя Пышма).

Регистрацию эндо- и экзотермических эффектов выполняли методом дифференциально-термического анализа на сконструированном и откалиброванном по стандартным образцам (KNO_3 , $AgNO_3$, Zn) блоке ДТА к установке ПКБ–01, а также на дериватографе Q-1500D. Дифрактограммы получали на рентгеновском аппарате Rigaku MiniFlex 600. Образцы готовили методом горячего прессования на ручном гидравлическом прессе СПЕКАС.

Рост кристаллов выполняли на сконструированной при участии автора установке ПКБ–01 по методу Бриджмена. Инфракрасные оптические волокна получали методом экструзии на гидравлическом прессе ПОИ–500.

Для измерения оптических свойств кристаллов и световодов использовали спектрофотометр Shimadzu UV-1800; спектрометр Shimadzu IRPrestige-21; спектрометр Bruker Vertex 80. Анализ механических свойств проводили на испытательной машине AGS-10kNX. В качестве источников излучения в экспериментах по определению фотостойкости и радиационной стойкости использовали: УФ лампу ДРШ-250 и исследовательский ядерный реактор ИВВ-2М АО «ИРМ» (г. Заречный). Определение оптических потерь выполняли методом отрезков на стенде из опто-механических комплектующих Standa и CO_2 -лазера SYNRAD, распределение пространственного излучения исследовалось пироэлектрической камерой Pyrocam III (Spiricon). СЭМ изображения световодов получали с помощью электронного микроскопа FEI–CM 30. В экспериментах по применению волоконно-оптических датчиков использовали кулонометрический метод Карла–Фишера для определения воды в нефти и гравиметрический по ГОСТ 20573-75 для определения золота в цианистых электролитах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химическое обоснование, разработка и внедрение способа выращивания высокочистых кристаллов твердых растворов AgBr–Tl на изготовленной установке ПКБ–01. Схемы установок для синтеза сырья и роста кристаллов, их эксплуатационные и пусконаладочные характеристики.

2. Результаты термодинамического исследования диаграммы плавкости системы AgBr–Tl методами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа. Результаты моделирования поверхности ликвидуса сечения AgBr–AgI–Tl–TlBr и области существования устойчивых твердых растворов замещения $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ ($0 < x \leq 20$) и $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ ($67 \leq x \leq 99$).

3. Результаты изучения радиационно-оптических свойств новых кристаллов и световодов на основе твердых растворов AgBr–Tl в зависимости от содержания йодида одновалентного таллия.

4. Схемы спектральных волоконно-оптических датчиков и методик их работы для анализа водонефтянных сред, электролитов золочения и криминалистической экспертизы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается надежной статистикой экспериментов, использованием современного оборудования и применением современных теоретических представлений и методов обработки при анализе данных, публикациями материалов работ в ведущих научных журналах и докладами на российских и международных конференциях. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на международных конференциях и форумах: Laser Optics 2016 (г. С-Петербург), OASIS-5 (г. Тель-Авив, Израиль), Прикладная оптика 2014, 2016 (г. С-Петербург), XX–XXIV Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте 2012 – 2016 (г. Новороссийск), Бутлеровское наследие – 2015 (г. Казань). На российских конференциях и форумах: Всероссийская конференция по волоконной оптике – 2011, 2013, 2015 (г. Пермь), Высокочистые вещества и материалы 2015 (г. Нижний Новгород), U-NOVUS-2014 (г. Томск); международных выставках: Аналитика Экспо 2014–2015 (г. Москва),

Станкостроение. Обработка металлов. РОБОТОТЕХНИКА – 2015–2017 (г. Екатеринбург), ИННОПРОМ 2011–2015 (г. Екатеринбург).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 20 научных работ, из них 12 – в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, Scopus, WOS, получен 1 патент РФ, 7 в тезисах и материалах международных и российских конференций.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в проведении исследований и общей постановке задач, в проведении анализа и статистической обработке полученных результатов, проектировании и разработке технических решений для получения оптических монокристаллов и инфракрасных световодов, а также написании статей и докладов, апробации и внедрении результатов исследований в создание волоконно-оптических устройств.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения, содержит 172 страницы машинописного текста, включая 24 таблицы и 76 рисунков, библиографический список из 161 наименования цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, определены цели и задачи работы, сформулирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиту, обоснована надежность и достоверность результатов. Приведены сведения об апробации работы.

В первой главе дан аналитический обзор литературы, посвященной ИК–кристаллам на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра. Описаны их фазовые диаграммы, структура, физико-химические свойства и области применения. По химическим, оптическим, фотоэлектрическим, механическим и другим свойствам эти кристаллы практически одинаковы, что делает вполне правомочной аналогию для возможного существования устойчивых твердых растворов на их основе. С целью моделирования поверхности ликвидуса [4] AgBr–AgI–TlBr–TlI и построения новой диаграммы системы AgBr–TlI (Глава 2) рассмотрены результаты различных авторов по изучению диаграмм плавкости

галогенидов таллия (I) и серебра, таких как, Ag-Tl , Tl-I , AgI-TII , AgBr-TIBr , AgBr-AgI , TIBr-TII . В системах AgCl-AgBr (КРС-13); TIBr-TII (КРС-5); TlCl-TIBr (КРС-6) образуется непрерывный ряд твердых растворов при минимальной температуре (412 °С) конгруэнтно плавящихся твердой и жидкой фаз. Поэтому кристаллы КРС-5, КРС-6 и КРС-13 выращивают на одних и тех же установках по методу Бриджмена и Бриджмена – Стокбаргера из высокочистого сырья. В главе описан гидрохимический метод получения высокочистой шихты для роста кристаллов, названный авторами [2], термозонной кристаллизацией – синтезом (ТЗКС), впервые примененный для кристаллов КРС-5, КРС-6, а затем распространенный на галогениды серебра и другие малорастворимые вещества. Показана эффективность очистки солей методом ТЗКС, который является экологически чистым, энерго- и ресурсосберегающим и практически безотходным. Данный метод используется для получения высокочистой шихты AgBr-TII (Глава 3).

Во второй главе выполнены дополнительные фундаментальные исследования новой диаграммы плавкости системы AgBr-TII . Методами ДТА и РСА изучен политермический разрез AgBr-TII сечения AgBr-AgI-TII-TIBr концентрационного тетраэдра Ag-Tl-Br-I (Рисунок 1). Для выполнения анализа спроектирован и изготовлен блок ДТА (Рисунок 2), подключаемый к новой установке ПКБ-01 – печь конструкции Бриджмена. Выполнена калибровка блока по стандартным образцам: KNO_3 , AgNO_3 , Zn . На основании анализа дифференциальных кривых (нагрев – охлаждение) и дифрактограмм, установлено существование твердых растворов замещения в левой и правой части системы AgBr-TII , что позволяет классифицировать систему, как диаграмму с ограниченным типом растворимости (Рисунки 3,4,6). Разработана методика подготовки образцов (способ горячего прессования) для проведения рентгенофазового анализа. Для уточнения области существования высокотемпературной (156 °С) эвтектики состава 25 мол. % ТII в AgBr выполнено моделирование поверхности ликвидуса в 2D и 3D моделях (Рисунок 5). На рисунке 6 представлена изученная и построенная диаграмма системы AgBr-TII . В левой части диаграммы существуют твердые растворы на основе AgBr , с содержанием йодида таллия до 20 мол. % структурный тип NaCl . Область от 20 до 56 мол. % ТII в AgBr представляет механическую смесь β фазы и соединения X1.

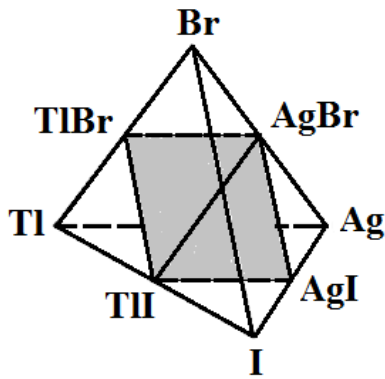


Рисунок 1 – Концентрационный тетраэдр системы Ag-Br-Tl-I



Рисунок 2 – Блок ДТА

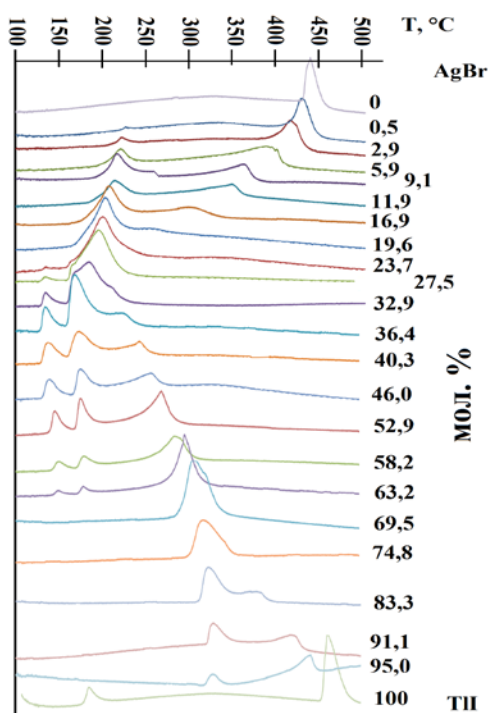


Рисунок 3 – Термические эффекты для системы AgBr – TlI состава от 0 до 100 мол. % TlI

В области от 60 до 67 мол. % TlI в AgBr вероятно появляется соединение X2, об этом свидетельствует изменение наклона линии ликвидуса и проявление термических эффектов полиморфных переходов при температуре 140 – 142°C. В связи с тем, что центральная часть диаграммы содержит набор механических смесей невозможно вырастить кристаллы в этом концентрационном диапазоне. В правой части диаграммы существуют твердые растворы на основе TlI с содержанием бромида серебра до 33 мол. %, структурный тип CsCl, который соответствует высокотемпературной модификации TlI. Об этом свидетельствуют, как данные рентгеноструктурного анализа, так и отсутствие экзо– и эндо– термических эффектов полиморфных переходов TlI. В высокотемпературной области с содержанием

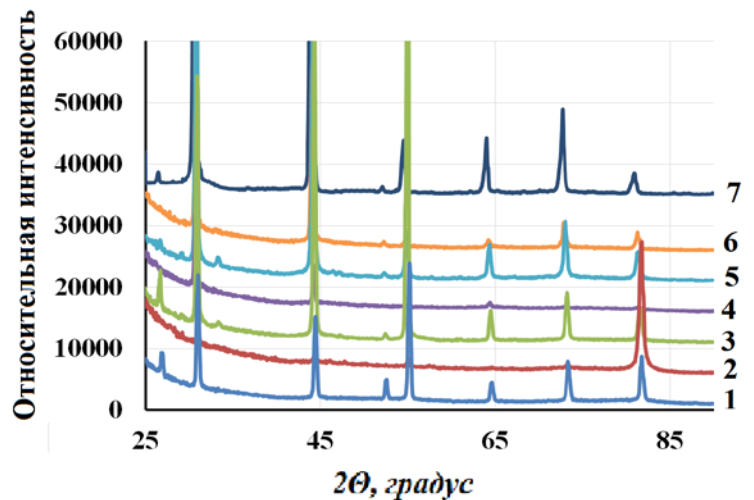


Рисунок 4 – Дифрактограммы твердых растворов AgBr – TlI:

- 1 – AgBr; 2 – $\text{Ag}_{0,99}\text{Br}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{I}_{0,01}$;
 3 – $\text{Ag}_{0,98}\text{Br}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{I}_{0,02}$; 4 – $\text{Ag}_{0,96}\text{Br}_{0,96}\text{Tl}_{0,04}\text{I}_{0,04}$;
 5 – $\text{Ag}_{0,94}\text{Br}_{0,94}\text{Tl}_{0,06}\text{I}_{0,06}$; 6 – $\text{Ag}_{0,93}\text{Br}_{0,93}\text{Tl}_{0,07}\text{I}_{0,07}$;
 7 – $\text{Ag}_{0,88}\text{Br}_{0,88}\text{Tl}_{0,12}\text{I}_{0,12}$

от 8 до 25 мол. % ТП в AgBr присутствует включение смежной фазы, экспериментально подобранные режимы роста кристаллов позволяют избежать включения данной фазы в состав кристаллов.

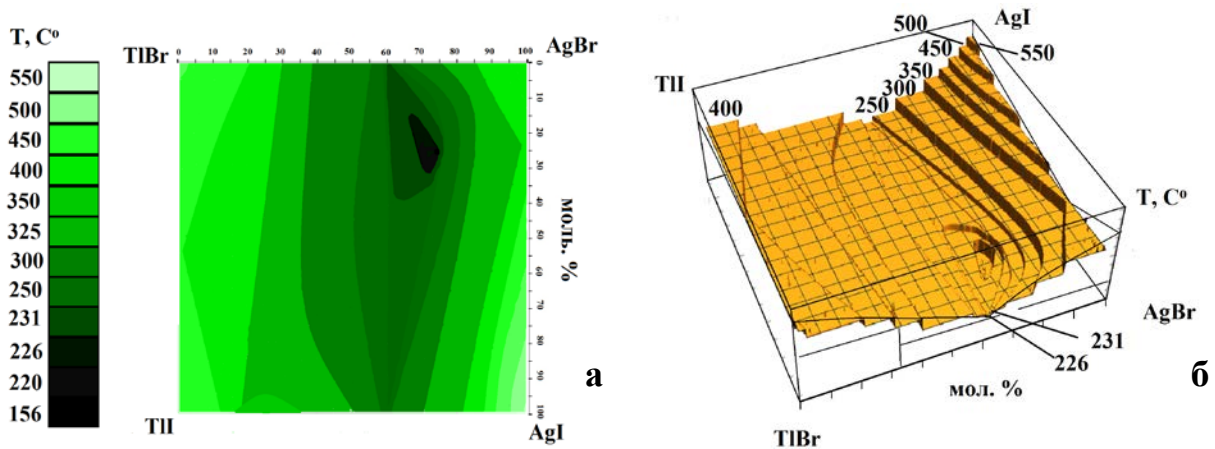


Рисунок 5 – Общий вид поверхности ликвидуса системы AgBr-AgI-Tl-TlBr:
а) 2D изображение с шагом изотермических областей в 50°C; б) 3D изображение

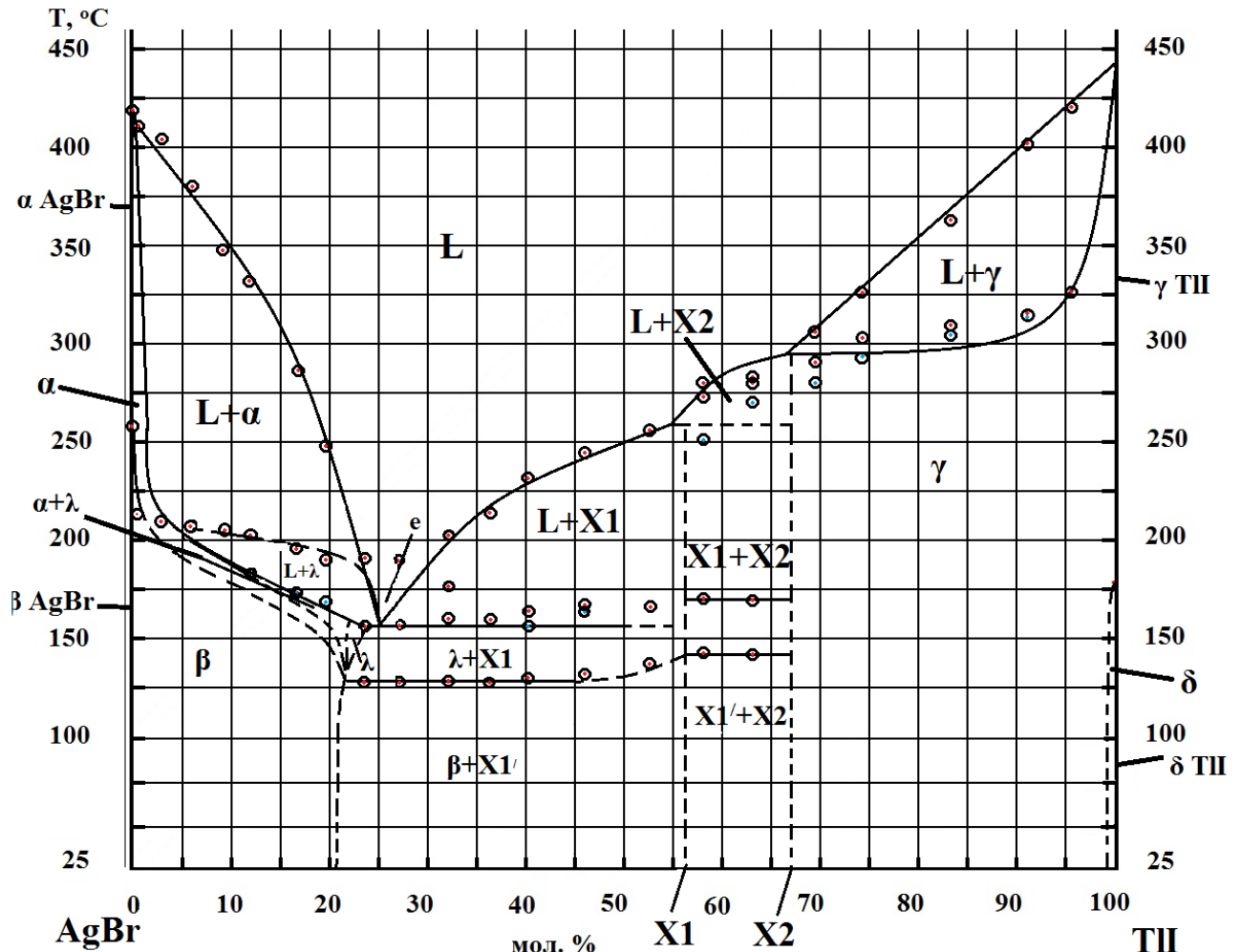


Рисунок 6 – Диаграмма плавкости системы AgBr-Tl:
α – твердый раствор ТП в AgBr (ромбическая модификация); β – твердый раствор ТП в AgBr (кубическая модификация); γ – твердый раствор AgBr в γТП (кубическая модификация); δ – Твердый раствор AgBr в δТП (ромбическая модификация); λ – включение смежной фазы; X1 и X2 – химические соединения

В третьей главе представлены физико-химические основы и методология создания управляемой технологии синтеза новых кристаллов, которая включает: получение высокочистой шихты методом ТЗКС на лабораторных и промышленных установках (рисунок 7), рост кристаллов на созданной при участии автора установке ПКБ–01 (рисунок 8) и их химико-механическую обработку. Дано подробное описание конструкции ПКБ–01.

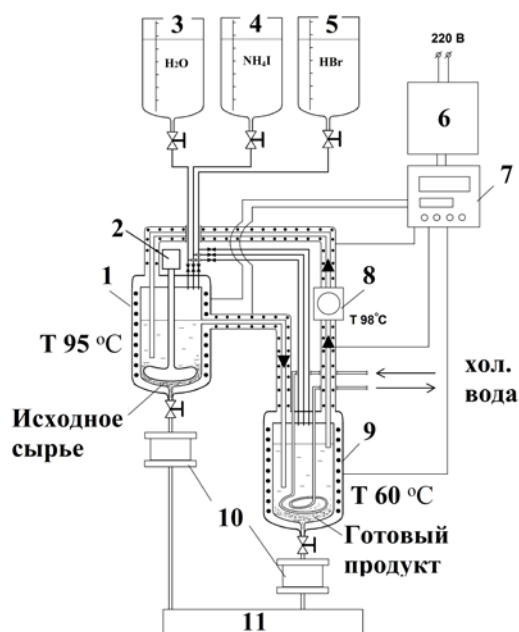


Рисунок 7 – Аппаратурно-технологическая схема для проведения процесса ТЗКС с разделением зон насыщения и кристаллизации производительностью 1 - 3 кг солей: 1 – реактор насыщения (объем – 5л), 2 - мешалка, 3 – дозатор воды, 4 – дозатор NH_4I (НИ), 5 - дозатор HBr , 6 - блок силовых симисторов, 7 –терморегулятор, 8 – мембранный насос, 9 реактор кристаллизации (объем – 5л), 10 – нутчфильтр, 11 – сборник маточных и промывных растворов для возврата в головной процесс и на упаривание

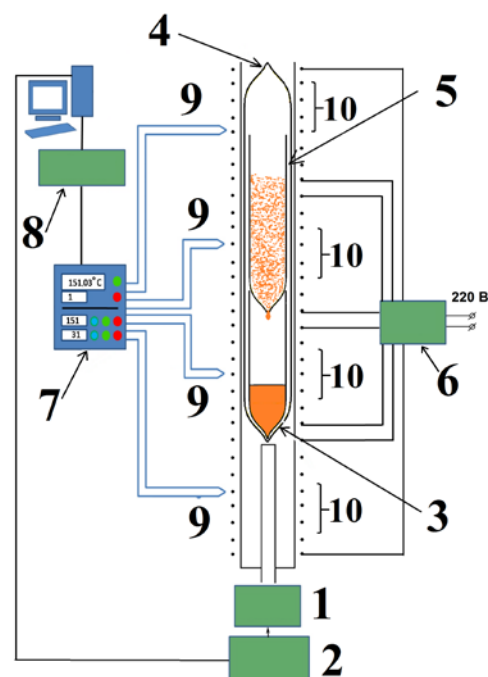


Рисунок 8 – Блок схема установки ПКБ–01

- 1 – механизм перемещения
- 2 – блок управления механизмом перемещения
- 3 – ростовая ампула
- 4 – защитная ампула
- 5 – ампула для прокапывания
- 6 – блок симисторов
- 7 – автоматический программный регулятор температур
- 8 – преобразователь интерфейса
- 9 – термопары
- 10 – зоны нагрева 1-4

Выращена серия кристаллов, соответствующих левой части диаграммы (рисунок 9). Впервые выращен кристалл состава 83 мол. % ТИ в AgBr , параметр ячейки $4,181 \text{ \AA}$ (правая часть диаграммы) из которого получен световод методом

экструзии. Режимы роста кристаллов разработаны согласно новой диаграмме AgBr–Тл и представлены в таблице 1. Проведено сравнение тепловых режимов при различных настройках установки ПКБ–01 и дана оценка влияния этих режимов на процесс выращивания кристаллов (рисунок 10).

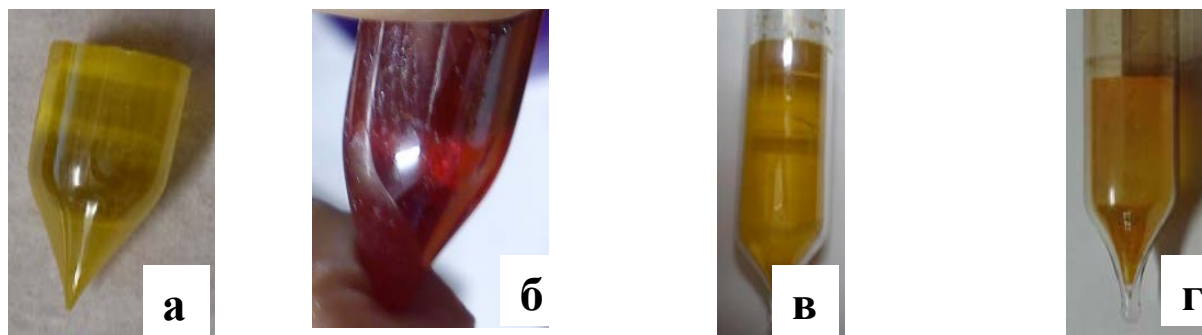


Рисунок 9 – Внешний вид монокристаллов твердых растворов AgBr–Тл состава: (а) $\text{AgBr}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}$; (б) $\text{AgBr}_{0.17}\text{Tl}_{0.83}$; (в) $\text{AgBr}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}$; (г) $\text{AgBr}_{0.88}\text{Tl}_{0.12}$

Таблица 1 – Температурные режимы роста кристаллов на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I)

№ п/п	Состав кристаллов	Температура, °С			
		начало кристаллизации	конец кристаллизации	трёх верхних зон	нижней зоны
1	AgBr	419	419	460	200
2	$\text{Ag}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}\text{I}_{0.01}$	410	200	450	160
3	$\text{Ag}_{0.97}\text{Tl}_{0.03}\text{Br}_{0.97}\text{I}_{0.03}$	390	190	430	160
4	$\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$	380	180	410	150
5	$\text{Ag}_{0.88}\text{Tl}_{0.12}\text{Br}_{0.88}\text{I}_{0.12}$	325	175	370	130
6	$\text{Ag}_{0.17}\text{Tl}_{0.83}\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83}$	315	280	400	200

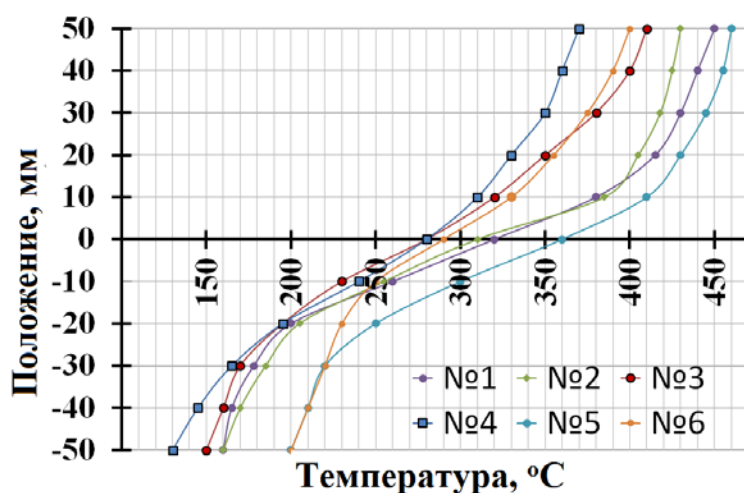


Рисунок 10 – Сравнение тепловых режимов при различной настройке печи:
 1) ВЗ – 450° С, НЗ – 160° С;
 2) ВЗ – 430° С, НЗ – 160° С;
 3) ВЗ – 410° С, НЗ – 150° С;
 4) ВЗ – 370° С, НЗ – 130° С;
 5) ВЗ – 460° С, НЗ – 200° С;
 6) ВЗ – 400° С, НЗ – 200° С

Глава 4 содержит результаты исследований функциональных свойств кристаллов твердых растворов бромида серебра и моноиодида таллия. Установлено влияние химического состава кристаллов на диапазон пропускания.

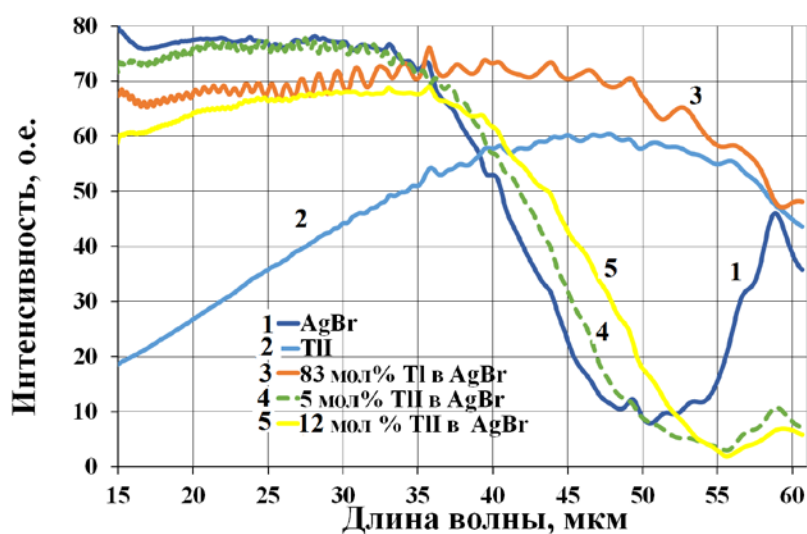
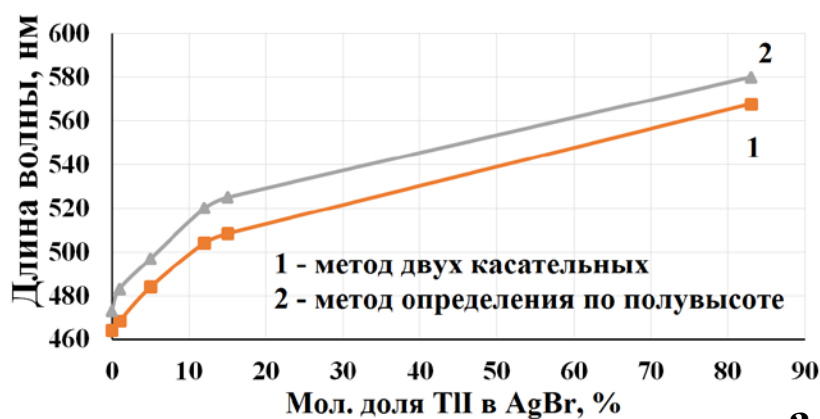
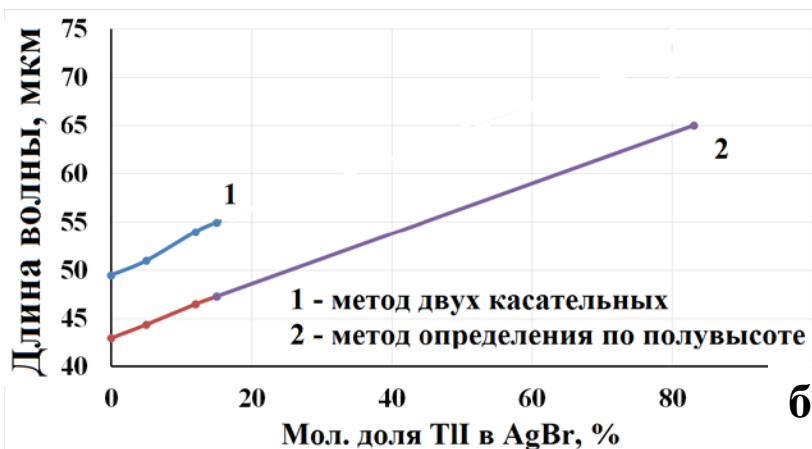


Рисунок 11 – Спектры пропускания кристаллов



а



б

Рисунок 12 – Калибровочные кривые коротковолнового (а) и длинноволнового (б) края поглощения кристаллов системы AgBr-TlI

При увеличении содержания ТлИ в AgBr диапазон прозрачности кристаллов расширяется в длинноволновую область, особенно у кристаллов для правой части диаграммы – до 60 мкм и далее (рисунок 11). При этом величина коротковолнового края поглощения смещается от 464 до 576 нм. Выявлена зависимость состава кристаллов от величины нахождения коротковолнового и длинноволнового края поглощения. Построены калибровочные кривые (рисунок 12), на основании которых разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов. При определении состава кристаллов по коротковолновому краю поглощения

рекомендуется использовать метод двух касательных, а по длинноволновому – метод по полувысоте. Показатель преломления (n) кристаллов определяли спектроскопическим методом, согласно методикам, описанным в работах [2, 3]. Измерение проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне от 0,19 до 1,1 мкм, с разрешением 0,05 нм, а в диапазоне от 2,0 до 40,0 мкм на спектрофотометре Shimadzu IRPrestige-21с делителем CsI.

С увеличением содержания ТП в кристаллах повышается (n), а, следовательно, и (R) коэффициент френелевского отражения (рисунок 13), рассчитанный по формуле

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}.$$

Ошибка определения ($\gamma_{\Delta Rn}$) находится в пределах от 0,005 до 0,007 и рассчитывалась по формуле:

$$\gamma_{\Delta Rn} = \frac{2}{R} \left| \frac{(P-Q)(1-QP)}{(Q+1)^2(P+1)^2} \right|,$$

где $Q = n + \Delta n, P = n - \Delta n, \Delta n = 0,003$.

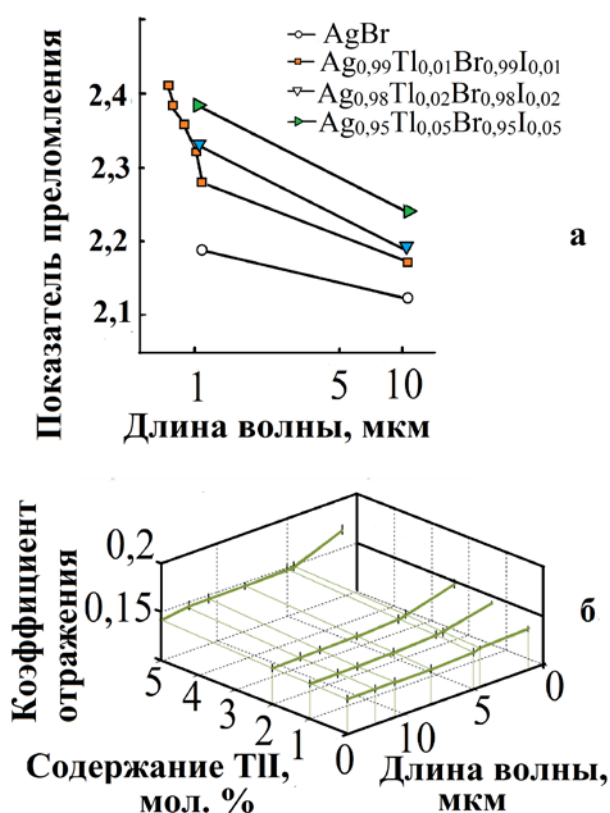


Рисунок 13 – Зависимости показателя преломления кристаллов (а) и коэффициента отражения (б) от состава и длины волны

Важным свойством кристаллов является фотостойкость, определенная после воздействия на поликристаллические пластинки ультрафиолетовым облучением в диапазоне длин волн от 280 до 370 нм. Перед облучением были сняты спектры пропускания исследуемых образцов на ИК–Фурье спектрометре, которые использовались в качестве фона после облучения кристаллов.

С увеличением времени воздействия УФ излучения на кристалл происходит существенное снижение пропускания в ближней ИК

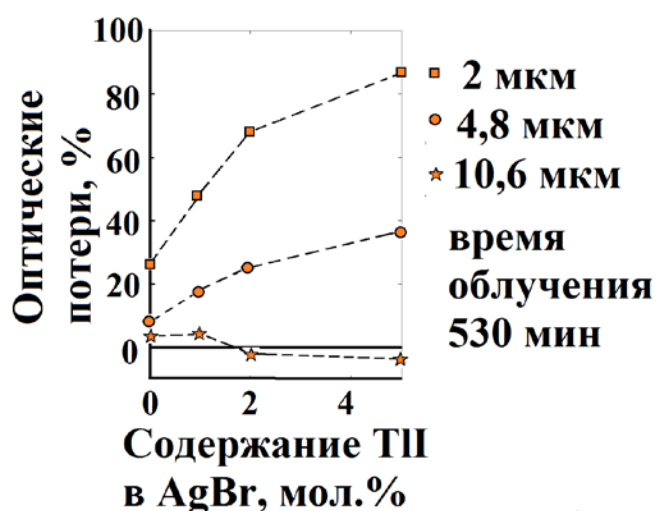


Рисунок 14 – Зависимость оптических потерь от ультрафиолетового облучения кристаллов для различных длин волн

области спектра и увеличение пропускания на длине волны 10,6 мкм (рисунок 14). Механизм возникновения данного эффекта требует дальнейших исследований.

Измерены механические свойства: коэффициент Пуассона, модуль упругости, модуль сдвига. Показано, что с увеличением содержания ТII в AgBr постепенно снижаются пластические и повышаются прочностные свойства.

В пятой главе рассмотрены способы производства оптических изделий и ИК световодов, получаемых из кристаллов системы AgBr–ТII. Представлены оптические свойства ИК световодов, а также сферы применения волоконно-оптических устройств на их основе.

Благодаря пластичности из монокристаллических заготовок получают методом горячего прессования фокусирующую оптику. На рисунке 15 изображена линза, предназначенная для работы на длине волны 10,6 мкм.

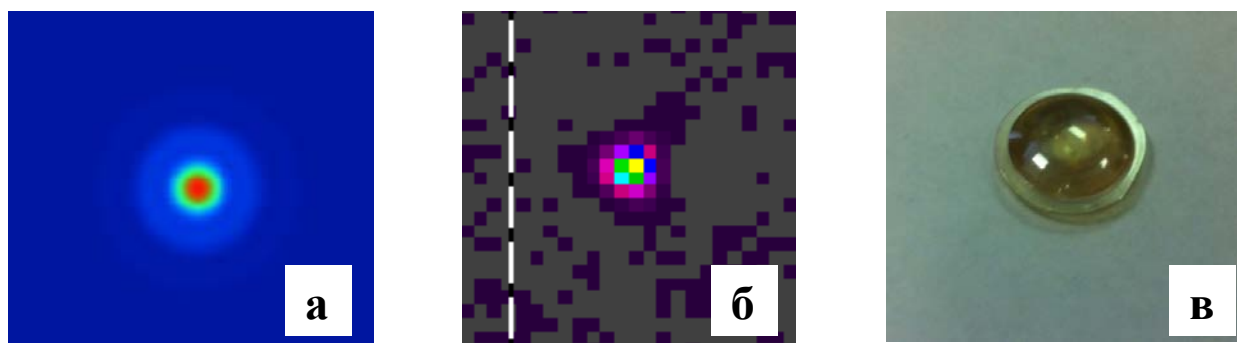


Рисунок 15 – Компьютерное моделирование лазерного излучения ($\lambda = 10,6$ мкм) при диаметре фокусного пятна $d = 100$ мкм (а); экспериментальное определение фокусного пятна диаметром 200 мкм (б); линза $d = 12$ мм и $h = 3,6$ мм (в)

Методом экструзии изготовлены пластичные, негигроскопичные, обладающие высокой фотостойкостью и широким диапазоном прозрачности световоды различных составов. Они имеют nano кристаллическую структуру (рисунки 16, 17). Оптические потери в световодах определяли методом отрезков.

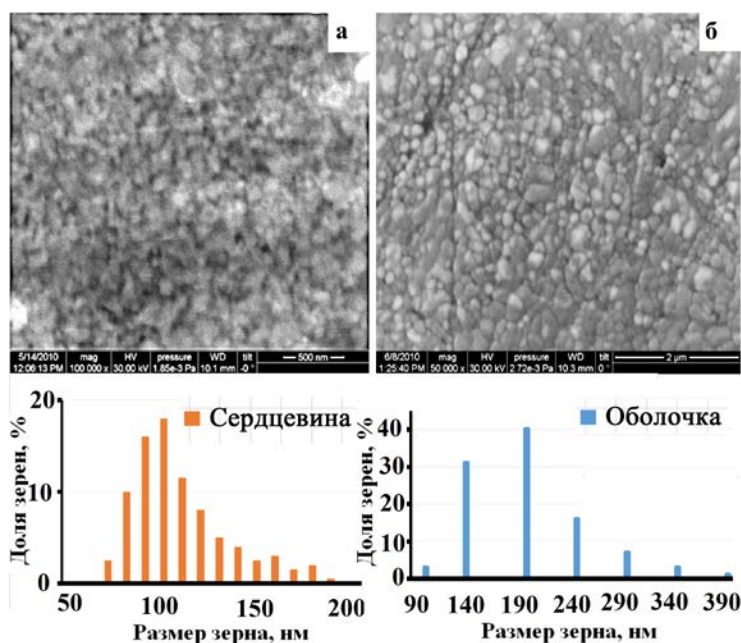


Рисунок 16 – Гистограммы распределения размеров зерен сердцевины (а) и оболочки (б) одномодового ИК-световода

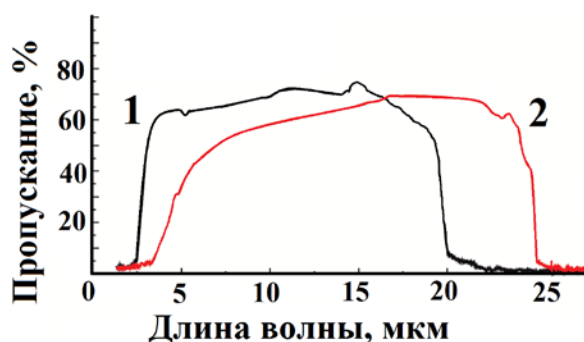


Рисунок 17 – Спектры пропускания световодов длиной 1 м.:

- 1 – $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$,
- 2 – $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$

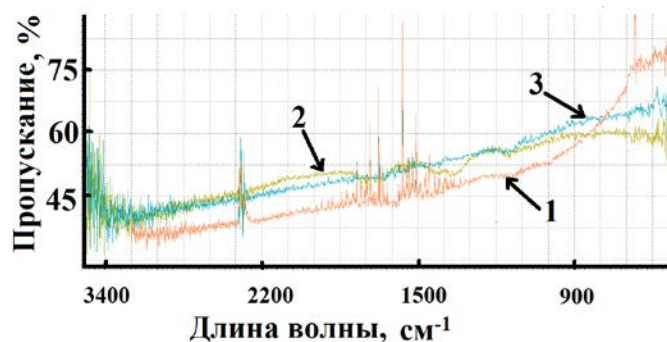


Рисунок 18 – Сравнение ИК спектров световода $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$: 1 - до облучения; 2 - после облучения дозой радиации 501 кГр; 3 - после облучения дозой радиации 70 кГр.

Они составляют в зависимости от состава от 0,1 и менее до 0,4 дБ/м.

Радиационную стойкость световодов состава $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ к ионизирующему излучению в 70 кГр и 501 кГр выполняли на установке ИВВ-2М АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный. Обнаружен просветляющий эффект в спектральном диапазоне от 4 до 11 мкм (Рисунок 18).

В заключительном разделе главы описаны области применения новых волоконно-оптических датчиков на основе ИК световодов системы AgBr-Tl. Разработаны методики контроля содержания воды в водонефтяных смесях и золота в цианистых электролитах золочения (Рисунок 19). Дано описание оптической схемы волоконного датчика для анализа химического состава гальванических растворов (Рисунок 20). Описана неразрушающая методика криминалистической экспертизы

документов и лакокрасочных покрытий с применением разработанных волоконно-оптических зондов (Рисунок 21).

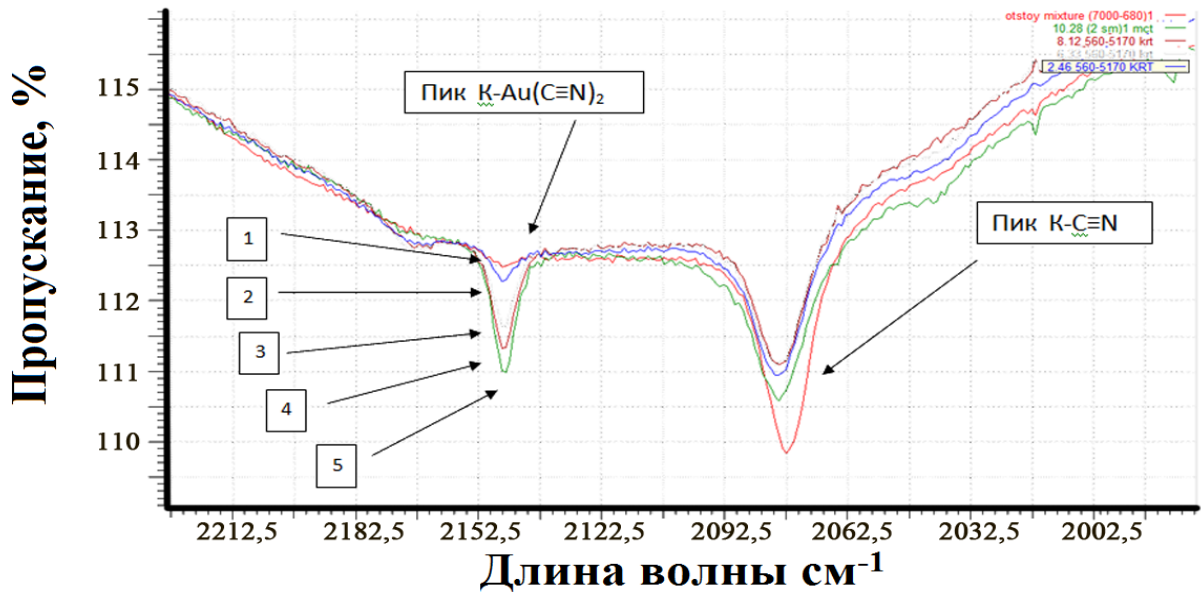


Рисунок 19 – ИК спектры полученные с применением on-line ИК спектроскопии: электролиты золочения с различной концентрацией золота: 1 – 1.72 г/л; 2 – 2.44 г/л; 3 – 6.68 г/л; 4 – 8.17 г/л; 5 – 9.01 г/л.

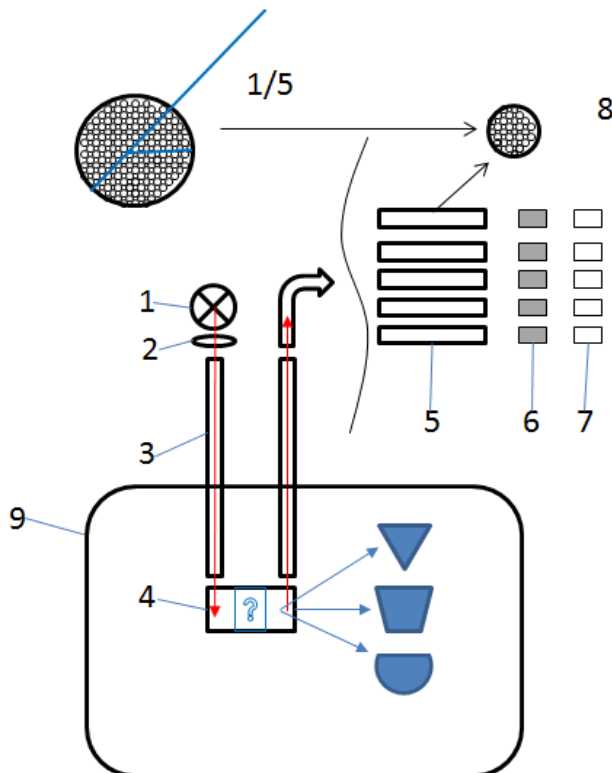


Рисунок 20 – Схема волоконно-оптического датчика для анализа химического состава гальванических растворов:

- 1 – Источник излучения (λ 1-5 мкм)
- 2 – Фокусирующая линза
- 3 – Сборка из оптических волокон
- 4 – Чувствительный элемент (НПВО призма)
- 5 – Оптические каналы с равным количеством оптических волокон
- 6 – Оптические фильтры (выделение необходимых длин волн)
- 7 – Матрица из приемников
- 8 – Приемный и выходные торцы волоконной сборки,
- 9 – Ванна с электролитом

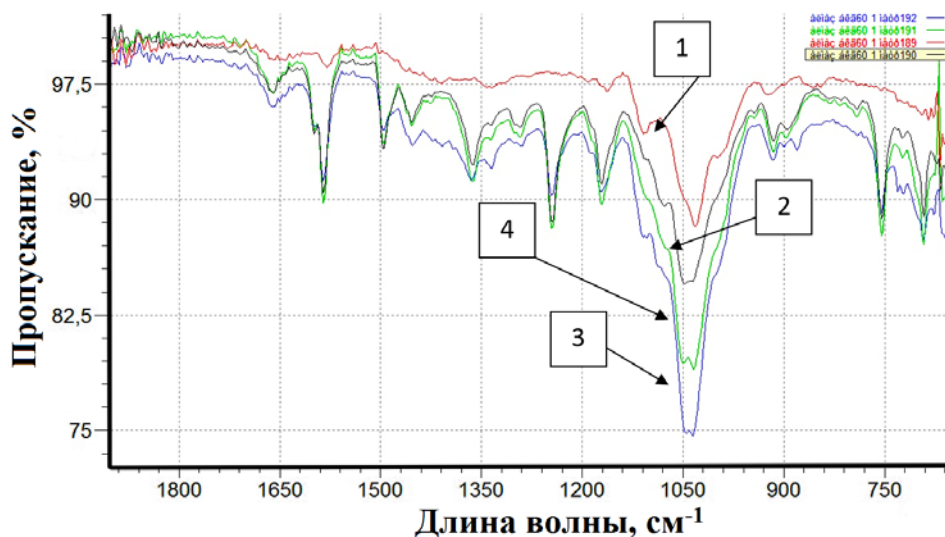


Рисунок 21 –
Спектры чернил
печати и
шариковой
ручки:
1 – печать;
2 – шариковая
ручка;
3 – печать
поверх ручки;
4 – ручка
поверх печати

Выводы

1. Изучена и построена новая фазовая диаграмма системы AgBr–TlI, в концентрационном интервале от 0 до 100 мол. % TlI в AgBr и температурном диапазоне от 25 до 460 °С при 1 атм., в которой установлена в левой части диаграммы область устойчивых твердых растворов до 20 мол. % TlI в AgBr, структурный тип NaCl при температуре ниже 150 °С, а в правой части выявлена область существования твердых растворов до 33 мол. % AgBr в TlI, структурный тип CsCl. Эта область, также, как и центральная, от 20 до 67 мол. % TlI в AgBr, где существует высокотемпературная эвтектика, требуют дополнительных исследований. Проведено моделирование поверхности ликвидуса системы AgBr–AgI–TlI–TlBr в 2 D и 3 D моделях.
2. Сконструирована и изготовлена новая установка ПКБ–01 – печь конструкции Бриджмена и подключаемый к ней блок ДТА. ПКБ–01 решает две задачи: выращивание кристаллов и изучение диаграмм плавкости многокомпонентных систем методом дифференциально-термического анализа.
3. Разработана управляемая технология синтеза кристаллов на основе твердых растворов системы AgBr–TlI в широком интервале концентраций от 0 до 20 мол. % TlI в AgBr и от 1 до 33 мол. % AgBr в TlI. Научно обосновано применение метода ТЗКС для подготовки высокочистого сырья и метода Бриджмена для выращивания кристаллов на установке ПКБ–01. Концентрационные и температурные режимы выращивания кристаллов подобраны экспериментальным путем с использованием изученной диаграммы, что доказывает корректное и правильное её построение.

4. Выращены кристаллы, отвечающие составам из областей гомогенности устойчивых твердых растворов, исследованы их структура и свойства: диапазон прозрачности, показатель преломления, фотостойкость, механические свойства. Впервые выращен монокристалл состава 83 мол. % ТII в AgBr, прозрачный от видимого до дальнего ИК диапазона – 60 мкм и далее, из которого методом экструзии получен световод.
5. Разработана технология получения методом горячего прессования оптических изделий (линз, окон) из новых кристаллов $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ ($0 < x \leq 20$), а также получены методом экструзии одно и многомодовые световоды и исследованы их свойства: диапазон прозрачности, оптические потери, радиационная стойкость.
6. Разработана, с участием автора, линейка волоконно-оптических спектральных приборов для контроля содержания воды в водонефтянных смесях, золота в цианистых электролитах золочения в реальном времени и идентификации лакокрасочных покрытий в криминалистической экспертизе.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Корсаков, А.С. Синтез новых наноструктурированных кристаллов AgBr-TII, $AgCl_xBr_{1-x}$, в том числе легированных ТII / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Е.В. Жариков, Д.С. Врублевский, **В.С. Корсаков** // Цветные металлы. – 2010. – № 1. – С. 69–72. (0,5 п.л./0,1 п.л.).
2. Корсаков, А.С. Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr-TII и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Е.А. Корсакова, В.В. Жуков, **В.С. Корсаков** // Цветные металлы. – 2013. – № 4. – С. 62–76. (0,7 п.л./0,2 п.л.).
3. Корсаков, А.С. ИК-световоды нано- и микрокристаллической структуры для обнуляющей интерферометрии / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Д.С. Врублевский, **В.С. Корсаков** // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.34, № 4. – С. 118–123. (0,6 п.л./0,2 п.л.).

4. 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. – Т.38, № 4. – С. 1–8. (1,0 п.л./0,4 п.л.).
5. Корсаков, А.С. Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, **В.С. Корсаков**, Д.Д. Салимгареев, А.С. Шмыгалев, А.А. Тимина// Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.37, № 3. – С. 27–36. (1,0 п.л./0,3 п.л.).
6. **Корсаков, В.С.** Инфракрасная on-line спектроскопия для анализа водных растворов / **В.С. Корсаков**, Д.Я. Гулько, М.С. Корсаков, Л.В. Жукова // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.48, № 12. – С. 115–119. (0,6 п.л./0,3 п.л.).
7. Chazov, A. Modeling and experimental research of nano- and microstructurized IR fibers (2-40 μm) based on defective crystals / A. Chazov, A. Korsakov, D. Vrublevsky, **V. Korsakov**, V. Zhukova, L. Zhukov // Advanced Photonics Congress. – Colorado Springs, USA, 2012. – P. STu3F.3. (0,2 п.л./0,05 п.л.).
8. Korsakov, A. AgBr-TII, AgBr-KRS-5 photonic crystals and fibers based on them for Middle and Far infrared / A. Korsakov, A. Chazov, L. Zhukova, N. Terlyga, D. Vrublevsky, **V. Korsakov**, V. Zhukov // Advanced Photonics Congress. – Colorado Springs, USA, 2012. – P. SM2E.3. (0,2 п.л./0,05 п.л.).
9. Korsakov, A. IR-probes for Fourier spectrometry / A. Korsakov, L. Zhukova, Shmygalev, D. Salimgareev, **V. Korsakov** // Advanced Photonics Congress. – Barcelona, Spain, 2014. – P. JTu3A.65. (0,1 п.л./0,02 п.л.).
10. Korsakov, A. Fiber probe for the spectral range of 2-45 μm for IR-Fourier spectrometer / A. Korsakov, L. Zhukova, D. Vrublevsky, A. Chazov, **V. Korsakov**, S. Kortov // Imaging and Applied Optics Congress. – Arlington, USA, 2013. – P. FTu3D.5. (0,1 п.л./0,02 п.л.).
11. Korsakov, A. Investigating the optical properties of polycrystalline $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ for IR engineering / A. Korsakov, D. Vrublevsky, **V. Korsakov**, L. Zhukova, // Applied Optics. – 2015. – V.54, № 26. – P. 8004–8009. (0,5 п.л./0,2 п.л.).

12. Zhukova, L. Nanodefactive crystals and crystal-derived optical fibers for the spectral range of 0.4-45.0 μm / L. Zhukova, A. Korsakov, D. Salimgareev, **V. Korsakov**, V. Zhukova // International Conference Laser Optics 2016. – St. Petersburg, Russian Federation, 2016. – P. S128. (0,5 п.л./0,2 п.л.).

Патент РФ на изобретение:

13. Пат. 2495459 РФ. МПК G02B1/02. Оптический монокристалл / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Н.Г. Терлыга, Е.А. Корсакова, **В.С. Корсаков**; заявл. 11.05.2012; опубл. 10.10.2013.

Публикации в прочих научных изданиях:

14. Корсаков, А.С. Новые фотостойкие ИК – световоды на основе кристаллов твёрдых растворов галогенидов серебра, и талия / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, А.Н. Черепанов, **В.С. Корсаков**, А.В. Новиков, Е.А. Корсакова// Фотон–экспресс. – 2011. – №6. – С. 250–251. (0,2 п.л./0,1 п.л.)

15. Жукова, Л.В. Организация производства ИК–кабеля для систем контроля промышленных процессов / Л.В. Жукова, С.В. Кортков, А.С. Корсаков, В.В. Жуков, **В.С. Корсаков**, Н.Г. Терлыга, А.И. Чазов // Фотон–экспресс. – 2011. – №6. – С. 202–203. (0,2 п.л./0,1 п.л.)

16. **Корсаков, В.С.** Исследование новой диаграммы фазовых равновесий в системе AgBr-Tl / **В.С. Корсаков**, Е.А. Корсакова, Л.В. Жукова, Д.С. Салимгареев // XXIII Российская молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения А.А. Тагер: сборник тезисов докладов XXIII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер. – Екатеринбург, 2013. – С. 299–300. (0,1 п.л./0,05 п.л.)

17. Корсаков, А.С. Волоконно-оптические системы для онлайн контроля промышленных процессов / А.С. Корсаков, **В.С. Корсаков**, Л.В. Жукова, А.С. Шмыгалев, Д.Д. Салимгареев, А.Е. Львов // XXII международная конференция «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте»: сборник трудов XXII международной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте». – Новороссийск, 2014. – С. 13–14. (0,1 п.л./0,02 п.л.)

18. Корсаков, А.С. Исследование оптических и механических свойств кристаллов $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$ для инфракрасной волоконной оптики / А.С. Корсаков, **В.С. Корсаков**, Ф.Д. Бревнова, И.А. Кашуба, Д.Д. Салимгареев, А.И. Чазов // XI международная конференция «Прикладная оптика–2014»: сборник трудов XI международной конференции «Прикладная оптика–2014». – Санкт Петербург, 2014. –С. 155. (0,1 п.л./0,02 п.л.)

19. Корсаков, А.С. Волоконные зонды для ИК–Фурье спектроскопии / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, **В.С. Корсаков**, В.В. Жуков, А.Е. Львов // XI международная конференция «Прикладная оптика–2014»: сборник трудов XI международной конференции «Прикладная оптика–2014». – Санкт Петербург, 2014. – С. 151–154. (0,1 п.л./0,02 п.л.)

20. Корсаков, А.С. Нано и микроструктурированные ИК световоды на основе кристаллов $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ / А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, **В.С. Корсаков**, С.В. Фатьянов // XV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы»: сборник трудов XV Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы». – Нижний Новгород, 2015. – С. 164–165. (0,1 п.л./0,02 п.л.)

Библиографический список используемой литературы

1. Корсаков, А. С. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова. — LAP Lambert academic publishing. — 2011. — 146 с.

2. Жукова, Л.В. Инфракрасные кристаллы теория и практика / Л.В. Жукова, А.С. Корсаков, Д.Д. Салимгареев. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2015. –215 с.

3. 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. – V. 62. – P. 534-537.

4. Захаров, А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами / А.М.Захаров. – М.: Металлургия, 1985. 134с.