

На правах рукописи

КОРСАКОВ Александр Сергеевич

**СТРУКТУРА ФОТОННО–КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СВЕТОВОДОВ НА БАЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ГАЛОГЕНИДСЕРЕБРЯНЫХ КРИСТАЛЛОВ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

01.04.05 – Оптика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре «Физической и коллоидной химии» химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

- Научный консультант:** доктор технических наук, старший научный сотрудник,
Жукова Лия Васильевна
- Официальные оппоненты:** **Мешковский Игорь Касьянович,**
доктор технических наук, профессор, Университет
ИТМО, заведующий кафедрой световодной фотоники;
Борейшо Анатолий Сергеевич,
доктор технических наук, профессор, БГТУ
«ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, заведующий
кафедрой лазерной техники;
Шеманин Валерий Геннадьевич,
доктор физико-математических наук, Новороссийский
политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО
"КубГТУ", заведующий кафедрой общенаучных
дисциплин

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики Уральского отделения Российской
академии наук (ИЭФ УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита состоится «24» мая 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 999.022.02 при АО "ГОИ им. С.И. Вавилова", АО "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова" по адресу: 199053, Санкт-Петербург, Кадетская линия В.О., дом 5, корпус 2.

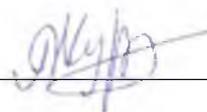
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО "ГОИ им. С.И. Вавилова" и на сайте: <http://www.npkgoi.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 999.022.02

кандидат физико-математических наук _____



Журенков А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время достаточно хорошо изучены и освоены ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный (ИК) диапазоны спектра, где применяются кварцевые световоды, прозрачные от 0,2 до 2,0 мкм. Для развития инфракрасной волоконной и лазерной оптики актуален поиск материалов, прозрачных в среднем (от 2 до 50 мкм) и дальнем (до 100 мкм) ИК диапазонах. Освоение указанных диапазонов оптических частот открывает качественно новые возможности в скорости, надёжности, защищённости и направленности передачи информации. Создание функциональных элементов для генерации, передачи, регистрации и управления такими излучениями является крайне актуальной на сегодняшний день задачей. Развивающиеся отрасли фотоники требуют расширения исследований в области влияния структуры и компонентного состава на функциональные свойства ИК – световодов. Особую роль приобретает изучение и синтез многофункциональных материалов, способных соответствовать мировым тенденциям в миниатюаризации и универсальности волоконных приборов и устройств.

Существует проблема в области аналитики, лазерной медицины, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии по разработке быстро реагирующих детекторов и каналов доставки аналитических сигналов от исследуемой области на детектор [1-5]. Наиболее быстрым сигналом доставки является свет (электромагнитная волна), а поиск и создание материалов для его передачи в диапазоне от 2 до 25 мкм также является актуальной задачей современности.

Поликристаллические световоды на основе кристаллов систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ и $\text{TlBr} - \text{TlI}$ (КРС-5), по сравнению с халькогенидными и флюоридными волокнами, прозрачны в более широком спектральном диапазоне и имеют низкие оптические потери на длине волны 10,6 мкм. Диаграммы плавкости этих систем образуют непрерывный ряд твёрдых растворов с минимальной температурой плавления 412°C , а кристаллы негигроскопичны, пластичны, прозрачны в спектральном диапазоне от 0,4 до 40,0 мкм, не обладают эффектом спайности, поэтому из них методом экструзии получают ИК световоды. Оптические волокна на основе кристаллов КРС – 5 радиационно-стойкие, но быстро разрушаются вследствие рекристаллизации, а галогенидсеребряные световоды не подвергаются эффекту рекристаллизации, но светочувствительны. Поэтому представляло интерес исследовать диаграммы плавкости на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия, а также выявить возможность выращивания радиационно-стойких кристаллов и получения устойчивых световодов на их основе для среднего и дальнего ИК диапазонов спектра [6]. Анализ источников научной и патентной информации показал, что отсутствовали сведения по диаграммам плавкости на основе бромида серебра и моноиодида таллия, а также твёрдого раствора $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$.

Данные направления реализуются в Уральском федеральном университете на базе Центра инфракрасных волоконных технологий, которые обеспечивают непрерывную последовательность фундаментальных и прикладных исследований в области поиска и создания новой элементной базы фотоники для оптического и лазерного приборостроения – кристаллов, ИК световодов, линз, окон, плёнок и другой оптики.

Одной из основных задач по разработке фотонно-кристаллической структуры световодов является моделирование и анализ модового состава световодов с тем, чтобы выявить оптимальные параметры оптических волокон различного функционального назначения. Развитие волоконно-оптических систем техники нового поколения выдвигает требование по созданию одномодовых световодов ИК оптического диапазона с аномально большим диаметром поля моды (до 100 мкм), повышенной числовой апертурой, а также фото- и радиационной стойкостью. Исследования ведущих мировых научных центров, в том числе и наши [6-8], показали, что на основе системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ возможно создание таких фотонно-кристаллических световодов. В то же время разработка радиационно-стойких композиций на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия может обеспечить расширение спектрального диапазона работы световодов.

Таким образом, теоретическое и экспериментальное исследование природы ИК излучения и явлений при его распространении и взаимодействии с кристаллами твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I), а также световодами на их основе, разработка микроструктурированных световодов для передачи информации, энергии, диагностики природных и техногенных процессов, фундаментальные оптические исследования в области интерференции, ИК спектроскопии, дисперсии показателя преломления, люминесценции фотонно-кристаллических световодов и кристаллов, создание новых принципов построения волоконно-оптических систем и инструментов для среднего ИК – диапазона спектра, является актуальной задачей, соответствующей паспорту специальности 01.04.05 – Оптика.

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 новый класс кристаллов систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ и исследуются созданные ранее системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$ [6] и световоды на их основе, представленные в данной работе.

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 $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x})$ 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); «Создание и изучение свойств новых органических и неорганических материалов на основе монокристаллических, гетероциклических и макроциклических соединений» (№ гос. регистрации № Н687.42Б.005/17); стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-450.2012.3 «Фотонно-кристаллические ИК-световоды и волоконные сцинтилляторы для спектрального диапазона 2-40 мкм»; гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук МК-5440.2015 «Научные основы получения новых нанодефектных инфракрасных кристаллов: изучение диаграммы плавкости, синтез кристаллов, свойства и применение».

Цель и задачи работы. Цель диссертационной работы – разработка научных основ технологии фотонно-кристаллических световодов на базе твёрдых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, а также научное обоснование процесса синтеза кристаллов, исследование функциональных свойств кристаллов, световодов и создание на их основе волоконно-оптических устройств для среднего ИК – диапазона спектра.

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

1. Для изготовления фотонной структуры ИК световодов разработать экологически чистые и безотходные технологии синтеза ИК кристаллов на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I) с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,9999 мас. %.

2. Разработать комплекс аналитических методик и оборудования для: изучения диаграмм плавкости новых систем с определением областей существования устойчивых твёрдых растворов замещения при температуре 298 К; определения их состава и дисперсии показателей преломления; установления спектрального диапазона прозрачности кристаллов и световодов; определения фото- и радиационной их стойкости.

3. Представить математическое описание для моделирования и формирования фотонно-кристаллических световодных структур на базе твёрдых растворов систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{TI}$ и обосновать механизм пространственного распространения ИК излучения на длине волны 10,6 мкм в световодах суперпозицией двух механизмов: полного внутреннего отражения (ПВО) и фотонных запрещённых зон (ФЗЗ). Доказать применимость моделирования модового состава по программе SMT (Source-Model Technique - методика моделирования источников света) для любых фотонно-кристаллических световодов (PCF) на основе твёрдых растворов систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{TI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$.

4. Разработать многостадийный алгоритм процесса экструзии для световодов систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{TI}$ и, согласно моделированию структуры, изготовить MSF (микроструктурированные световоды), работающие по механизмам ФЗЗ и ПВО.

5. Экспериментально подтвердить одномодовый режим работы PCF с диаметром поля моды до 100 мкм. Исследовать функциональные свойства световодов на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.

6. Разработать волоконно-оптические устройства и методики их работы в спектральном диапазоне от 2 до 25 мкм для широкого применения.

Научная новизна

В диссертационной работе **впервые** решены следующие задачи:

1. Разработаны теоретические и экспериментальные основы создания элементной базы фотоники для среднего ИК диапазона спектра на основании новых кристаллов твёрдых растворов систем $\text{AgBr} - \text{TI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$ и известных систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, прозрачных от 0,4 до 30,0 – 60,6 мкм в зависимости от состава, а также гибкие волоконные световоды на их основе. Изучены и построены в диапазоне температур от 298 до 773 К при давлении 1 атм фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{TI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$. Определены области существования твёрдых растворов замещения.

2. Экспериментально исследовано воздействие на кристаллы и ИК световоды ионизирующего, ультрафиолетового, ИК излучений и выявлена стойкость к радиации до 500 кГр световодов, содержащих галогениды таллия. При УФ облучении кристаллов новых систем $\text{AgBr} - \text{TI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$, обнаружен просветляющий эффект в спектральном диапазоне

от 5 до 15 мкм. При излучении CO₂ лазера в непрерывном режиме оптические потери в световодах системы AgCl – AgBr составляют от 0,1 до 0,4 дБ/м, плотность мощности 61 кВт/см².

3. Для разработанных и исследуемых кристаллов исследована дисперсия показателя преломления (n) с использованием трёх методов: Майкельсона, спектроскопического и метода определения (n) по коротковолновому краю поглощения кристаллов. Определена дисперсия мнимой части показателя преломления и коэффициент отражения.

4. Смоделированы волоконно-оптические структуры для работы на длине волны 10,6 мкм на основе галогенидсеребряных и модифицированных кристаллов с увеличенным диаметром поля моды до 100 мкм и доказан одномодовый режим работы за счет двух механизмов ФЗЗ и ПВО. Смоделированы двухслойные одномодовые световоды, работающие по принципу ПВО, у которых диаметр поля моды в 4 раза меньше (24 мкм). Теоретически доказано преимущество структур РСФ, работающих по двум механизмам: ФЗЗ и ПВО.

5. Изготовлена новая структура фотонного световода с диаметром поля моды 100 мкм (при $\lambda = 10,6$ мкм) на основе кристаллов системы AgCl – AgBr, которая включает центральную вставку диаметром 12 мкм и шесть периферических вставок диаметром 12 мкм, расположенных вокруг неё в гексагональном порядке с расстоянием между центрами в 59 мкм. Составы элементов РСФ: в матрице AgBr_{0,82}Cl_{0,18} ($n = 2,130$); во вставках периферии AgBr_{0,75}Cl_{0,25} ($n = 2,123$); в центральной вставке AgBr_{0,84}Cl_{0,16} ($n = 2,134$). Получен патент РФ.

6. Для повышения фото- и радиационной стойкости одномодовых световодов разработаны и изготовлены две новые структуры на основе систем AgCl – AgBr и AgBr – ТП с увеличенным до 100 мкм диаметром поля моды на длине волны 10,6 мкм за счет влияния механизмов ФЗЗ и ПВО. Первая из них характеризуется диаметром сердцевины и вставок 11 мкм, межвставочным расстоянием 55 мкм и составом периферических вставок: AgBr_{0,95}Cl_{0,05} ($n = 2,153$), матрицы AgBr_{0,98}Cl_{0,02} ($n = 2,161$), центральной вставки 0,5 мол.% ТП в AgBr ($n = 2,167$). Вторая структура имеет диаметры сердцевины и вставок – 13 мкм, межвставочное расстояние 54 мкм, состав периферических вставок: AgBr_{0,87}Cl_{0,13} ($n = 2,138$), матрицы AgBr_{0,98}Cl_{0,02} ($n = 2,161$), центральной вставки 0,9 мол.% ТП в AgBr ($n = 2,172$).

7. Предложена новая схема и методика измерения спектров пропускания ИК световодов

(2 – 25 мкм) с использованием тестовых волокон составов AgCl_{0,5}Br_{0,5}, AgCl_{0,25}Br_{0,75} и Ag_{0,95}Br_{0,95}Tl_{0,05}I_{0,05}. Разработан стенд для исследования модового режима работы фотонно-кристаллических световодов в дальнем поле. Экспериментально подтверждён одномодовый режим работы смоделированных и изготовленных световодов с площадью поля моды более 7800 мкм².

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен научный подход для поиска и получения новых радиационно-стойких кристаллов для фотоники и ИК волоконной оптики (2-50 мкм) на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, из которых изготавливают методом экструзии волоконные световоды различной структуры. Патенты РФ № 2411280, № 2361239, 2340920, 2340921, 2413253, 2413257, 2504806, 2506615, 2495459.

2. Теоретически и экспериментально обнаружен диапазон существования фотонных структур световодов, работающих в одномодовом режиме, согласно диаграмме, построенной в координатах λ / Λ_i от d_i / Λ_i , где λ – длина волны 10,6 мкм, d_i – диаметр вставок,

Λ_i – межцентровое расстояние.

3. Доказано и обосновано экспериментальным путём использование стадии моделирования при изготовлении фотонной структуры ИК световодов. Процесс моделирования позволяет значительно сократить и удешевить производственный цикл ИК световодов.

4. Разработаны конструкции и изготовлены экспериментальные установки для гидрохимического синтеза высокочистого сырья методом ТЗКС и для выращивания кристаллов из расплава – печь конструкции Бриджмена (ПКБ-01) с активацией расплава аксиальными низкочастотными вибрациями.

5. Разработан семистадийный алгоритм и режимы процесса экструзии при получении фотонно-кристаллических волокон. Изготовлены детали оснастки для проведения каждого этапа экструзии.

6. Разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов для твёрдых растворов разработанных систем, основанная на измерении значения коротковолнового края поглощения кристаллов.

7. Разработаны волоконно-оптические спектральные устройства на основе ИК кристаллов и световодов для спектроскопии, лазерной техники, низкотемпературной термометрии и других применений. Патенты РФ № 161219, 2634492.

Методология и методы исследования. Решение поставленных в диссертации задач по созданию современных волоконных ИК материалов потребовало разработки необходимой методической базы. Для кристаллов твёрдых растворов систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ разработано три методики по определению показателя преломления в зависимости от длины волны с использованием методов: Майкельсона; спектроскопического; определение показателя преломления по коротковолновому краю поглощения. Разработан метод измерения спектров пропускания волокон на ИК Фурье спектрометре. Разработаны методики для определения фотостойкости и измерения механических свойств кристаллов и ИК – световодов, методики по определению радиационной стойкости ИК – световодов и по определению оптических потерь в световодах методом отрезков. Термодинамическое исследование диаграмм плавкости новых многокомпонентных систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$ и других проводили с помощью, разработанного автором с коллегами, блока ДТА для новой ростовой установки ПКБ-01. Предлагаемый в диссертации подход к моделированию и разработке фотонно-кристаллических волокон с использованием двух механизмов поддержания единственной моды – ФЗЗ и ПВО позволит получать новые структуры световодов с улучшенными свойствами. В работе эффективно использованы существующие стандартные методы исследования по определению примесей и состава кристаллов, а также структуры фотонно-кристаллических световодов: рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, атомно-эмиссионная спектроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанная с помощью компьютерного моделирования структура световодов для среднего ИК диапазона спектра на базе галогенидсеребряных и модифицированных кристаллов, с одним кольцом периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке, с низким показателем преломления и центральной вставкой с большим показателем преломления, чем у

материала матрицы световода, позволяет увеличить до 100 мкм диаметр поля моды для работы на длине волны 10,6 мкм.

2. Представленные научные основы безотходных технологий гидрохимического синтеза кристаллов и выращивания кристаллов методом Бриджмена, в том числе с аксиальной вибрацией расплава, выведенные на основании исследованных диаграмм плавкости систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$ с установленными областями существования устойчивых при комнатной температуре твёрдых растворов замещения, дают возможность контролируемо получать высокочистые ИК кристаллы для волоконной оптики.

3. Разработанные методики в рамках метода Майкельсона, спектроскопического метода и метода определения (n) по коротковолновому краю поглощения кристаллов позволяют определить дисперсию показателя преломления кристаллов систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$ и $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ в спектральном диапазоне от 0,4 до 14,0 мкм с минимальной погрешностью измерения 0,004. Разработанная методика получения спектров пропускания ИК световодов, с использованием тестовых волокон составов $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$, $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{I}_{0,05}$, позволяет определить интенсивность пропускания световодов в процентах, в зависимости от длины волны излучения в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм.

4. Введение TlI , $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и AgI в AgBr увеличивает диапазон спектрального пропускания исследуемых кристаллов, который составляет от $0,46 \div 0,56$ до $40,0 \div 60,6$ мкм, в зависимости от состава. Введение TlI и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr позволяет, по сравнению с системой $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, повысить фото- и радиационную стойкость, расширить диапазон пропускания в длинноволновую область, повысить показатель преломления. Установлен просветляющий эффект при наборе доз 70 и 500 кГр для систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ в диапазоне длин волн 4 – 11 мкм. В системах $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ впервые обнаружен просветляющий эффект при воздействии УФ излучения ($\lambda = 290 - 390$ нм).

5. Проведённый анализ математической модели поведения ИК излучения в разработанных фотонно-кристаллических структурах ИК световодов показывает влияние суперпозиции двух механизмов – полного внутреннего отражения и фотонных запрещённых зон – на формирование одномодового излучения с увеличенным до 100 мкм диаметром поля моды ($\lambda = 10,6$ мкм).

6. Разработанный семистадийный алгоритм режима экструзии РСФ с одним кольцом периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке и центральной вставкой, позволяет получить фотонно-кристаллические световоды на основе галогенидсеребряных и модифицированных кристаллов с увеличенным до 100 мкм диаметром поля моды ($\lambda = 10,6$ мкм).

7. Созданные в результате выполнения работы новые волоконные материалы элементной базы фотоники среднего ИК диапазона спектра на основе галогенидсеребряных кристаллов, в том числе модифицированных галогенидами таллия (I), позволяют конструировать и изготавливать волоконно-оптические приборы для ИК спектроскопии, лазерной медицины, тепловидения, лазерной конфокальной сканирующей микроскопии, сцинтилляционной техники.

Личный вклад автора. Общая постановка задач исследований, выбор путей их решения, проведение экспериментов, интерпретация и обобщение результатов, формулировка защищаемых положений и выводов диссертации принадлежат лично автору. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах. Исследования новых фазовых диаграмм систем

AgBr – ТП и AgBr – (TlBr_{0.46}I_{0.54}) выполнены в соавторстве с Корсаковым В.С., Салимгареевым Д.Д. и Львовым А.Е. Исследование фрагмента диаграммы AgBr – ТП до 7 мол.% ТП и моделирование фотонных структур ИК световодов, работающих только по механизму ФЗЗ выполнялось в соавторстве с Чазовым А.И. Передача телевизионных изображений через оптическое волокно изучалось совместно со Шмыгалевым А.С. СЕМ изображения кристаллов получены Ищенко А.И.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается использованием широкого набора экспериментальных и расчётных методик, согласованностью основных результатов и выводов с данными других авторов, а также независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, в которых опубликованы статьи, содержащие результаты диссертации. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, и сформулированные в защищаемых положениях, докладывались и обсуждались в рамках выступлений с устными и стендовыми докладами на международных конференциях и форумах: Laser Optics 2016 г. (г. С-Петербург), OASIS-5 2015г. (Тель-Авив, Израиль), Прикладная оптика 2012, 2014, 2016 (г. С-Петербург), Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте 2012, 2014, 2016, 2017 (г. Новороссийск), Бутлеровское наследие – 2015 (г. Казань), Лазеры, измерения, информация – 2012 (г. С-Петербург), конференция-школа Материалы nano-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение 2017 (г. Саранск); всероссийских конференциях и форумах: Всероссийская конференция по волоконной оптике 2009, 2011, 2013, 2015, 2017 (г. Пермь), Высококачественные вещества и материалы 2011, 2015 (г. Н. Новгород), конференция Нанотехнологического общества России 2012, 2014 (г. Москва); международных выставках: образцы кристаллов, ИК-световодов и волоконных кабелей демонстрировались на 36-м Международном салоне изобретений, новой техники и технологий 2008 (г. Женева, Швейцария) – получены золотая медаль и диплом; на 37-м Международном салоне 2009 (г. Женева, Швейцария) – получены серебряная медаль и диплом; на Российских и Международных Форумах по Нанотехнологиям 2008, 2009, 2010 (г. Москва); Аналитика Экспо 2014, 2015 (г. Москва), Фотоника 2016 (г. Москва), Станкостроение. Обработка металлов. Робототехника – 2015, 2016, 2017 (г. Екатеринбург), ИННОПРОМ 2011, 2012, 2013, 2014, 2015 (г. Екатеринбург).

Публикация результатов работы. Основное содержание отражено в 20 статьях в ведущих рецензируемых иностранных и российских журналах определённых ВАК, 12 патентах РФ, 59 докладах на конференциях, 1 монографии, а также других изданиях – 10.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и приложения, содержит 446 страниц машинописного текста, включая 36 таблиц и 209 рисунков, библиографический список включает 275 наименований цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведённых исследований, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также их соответствие паспорту специальности, указаны положения, выносимые на защиту, обоснована надёжность и достоверность экспериментальных результатов, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

В **первой главе** представлена информация об известных оптических материалах прозрачных в ИК диапазоне спектра. Сведения о кристаллических и аморфных веществах даны в виде обширной схемы, где указаны области их прозрачности. Обоснован выбор материалов для изготовления волоконных световодов по их функциональным свойствам. В настоящее время перспективными материалами для волоконной оптики среднего ИК – диапазона являются халькогенидные и фторцирконатные – фторгафниевые (флюоридные) стёкла, а из кристаллов – твердые растворы галогенидов серебра системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ и одновалентного таллия системы $\text{TlBr} - \text{TlI}$ (КРС-5). В связи с этим даны фазовые диаграммы систем $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ (КРС-6), $\text{TlBr} - \text{TlI}$ (КРС-5), $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgCl} - \text{AgI}$ и их свойства, методы выращивания кристаллов и области применения.

Представлен аналитический обзор оптических волокон, дана их классификация на рисунке 1 по двум механизмам распространения излучения: полного внутреннего отражения (ПВО) и фотонных запрещённых зон (ФЗЗ).

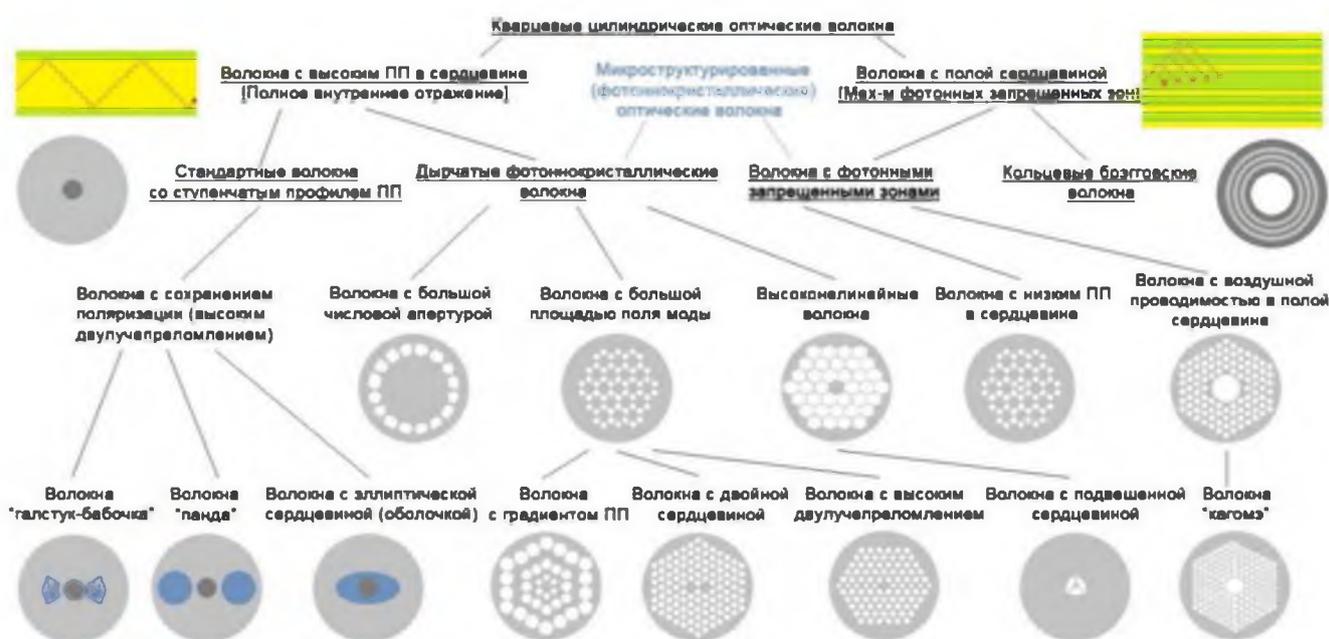


Рисунок 1 – Механизмы ПВО и ФЗЗ кварцевых волокон, ПП – показатель преломления; белые элементы – воздух (либо наполнение); светло-серые – SiO_2 ; темно-серые – $\text{SiO}_2:\text{Ge}$; синие – V_2O_3

Описаны фундаментальные характеристики распространения оптического излучения в световодах: нормированная частота, понятие моды, связанное с процессом распределения электромагнитных волн в среде, которые подразделяются на классы и типы. Приведена современная классификация фотонно-кристаллических световодов (PCF), рассмотрены 1,2,3-D фотонные кристаллы и теория фотонных запрещенных зон. Микроструктурированные оптические волокна (MSF) или PCF со структурой двумерного фотонного кристалла, обладают рядом преимуществ перед обычными волокнами со ступенчато изменяющимся показателем преломления (SIF). В частности, возможно реализовать одномодовый режим работы волокна при достаточно большом диаметре поля моды, чего нельзя достичь для стандартных SIF-структур. Приведены существующие программы для математического моделирования PCF структуры ИК – световодов.

Сформулированы цель и задачи диссертационной работы на основании актуальной проблемы по поиску и разработке новых радиационно-стойких кристаллов для изготовления фотонной структуры волокон среднего ИК диапазона для широкого применения.

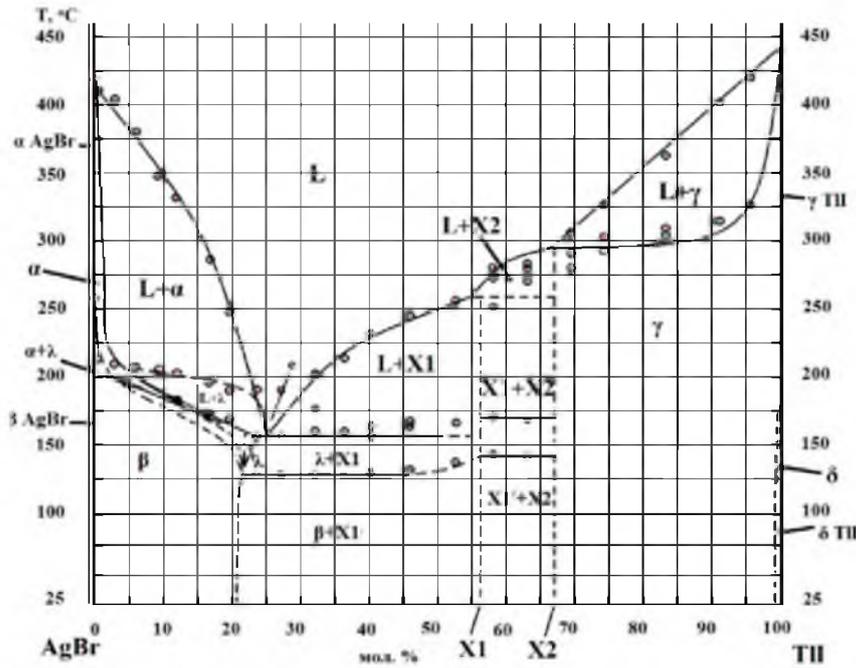
Вторая глава посвящена методам исследования функциональных свойств кристаллов и ИК световодов на их основе и аппаратурному оформлению. Для этих целей разработан комплекс новых экспериментальных методик и оборудования. Термодинамическое исследование диаграмм плавкости новых многокомпонентных систем $\text{AgBr} - \text{Pb}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54})$ и других проводили с помощью, разработанного автором с коллегами, блока ДТА, который подключается к новой ростовой установке ПКБ-01 – печь конструкции Бриджмена. Разработаны методики подготовки образцов для снятия дифрактограмм при рентгеноструктурном анализе.

Химический состав шихты и выращенных кристаллов на основе систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{Pb}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54})$ определяли рентгенофлуоресцентным методом и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Суммарное содержание примесей (11 наименований) после синтеза шихты гидрохимическим методом термозонной кристаллизацией синтезом (ТЗКС) составляло не более 0,000065 мас. %, содержание основного элемента 99,999935 мас. %. Для кристаллов на основе указанных систем разработано три методики по определению показателя преломления (n) в зависимости от длины волны: метод Майкельсона (приведена схема и погрешность измерения – 0,005); спектроскопический метод (приведена схема и погрешность измерения – 0,004); определение (n) по коротковолновому краю поглощения согласно формуле Мосса (погрешность – 0,01). Разработан новый метод измерения спектров пропускания волокон на ИК Фурье спектрометре (Глава 6). Разработаны методики для определения фотостойкости и измерения механических свойств кристаллов и ИК – световодов, методики по определению радиационной стойкости ИК – световодов и по определению оптических потерь в световодах методом отрезков. Эффективно использованы существующие базовые методы исследования структуры фотонно-кристаллических световодов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия.

В третьей главе, «*Кристаллы твёрдых растворов галогенидов металлов (Ag, Pb)*», представлен новый класс кристаллов на основе твёрдых растворов систем, указанных в Главе 2, прозрачных в зависимости от химического состава от видимой до дальней ИК области спектра (0,4 – 60,0 мкм). Кристаллы негигроскопичны, пластичны, не обладают эффектом спайности, поэтому из них получают методом экструзии оптические волокна различной структуры. Выбор для исследования новых диаграмм плавкости $\text{AgBr} - \text{Pb}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ был обусловлен следующими факторами. Во-первых, системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ и $\text{TlBr} - \text{Pb}$ образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Обе диаграммы имеют минимальную температуру плавления – 412°C. Во-вторых, компоненты, образующие диаграммы, обладают близостью ионных радиусов и равенством зарядов ионов Ag^+ и Pb^{2+} ; Br^- и I^- , а также сходством симметрии кристаллов AgBr , КРС – 5 ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$) и близостью параметров кристаллических решеток. Установленные факторы соответствуют образованию твёрдых растворов замещения (Рисунок 2а).

Диаграмма $\text{AgBr} - \text{Pb}$ характеризуется ограниченной растворимостью компонентов и имеет две области существования устойчивых твёрдых растворов замещения – в левой части диаграммы до 20 мол. % Pb в AgBr , структурный тип NaCl , а в правой части от 67 до 99 мол. % Pb в AgBr , структурный тип CsCl . Эвтектика системы состава 25 мол. % Pb и 75 мол. %

AgBr плавится при 158 °С. Область твёрдых растворов замещения в диаграмме AgBr – TlBr_{0,46}I_{0,54} ограничена 50 мас. % (38 мол. %) TlBr_{0,46}I_{0,54} в AgBr в интервале температур 298 – 408 К (Рисунок 2б).



- а
- α – твердый раствор TlI в AgBr (ромбическая модификация);
 - β – твердый раствор TlI в AgBr (кубическая модификация);
 - γ – твердый раствор AgBr в γTlI (кубическая модификация);
 - δ – Твердый раствор AgBr в δTlI (ромбическая модификация);
 - λ – включение смежной фазы;
 - X1 и X2 – химические соединения

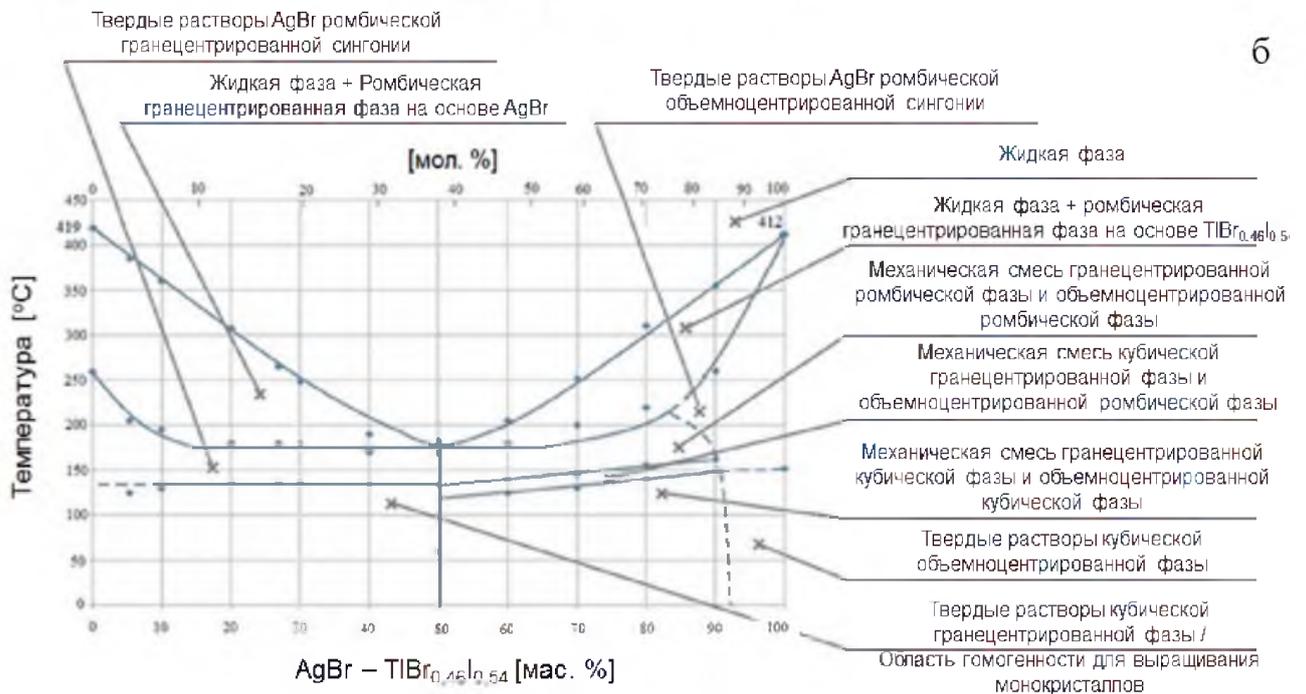


Рисунок 2 – Фазовые диаграммы состояния систем: а) AgBr – TlI; б) AgBr – (TlBr_{0,46}I_{0,54})

Для новой диаграммы характерно варьирование типов решеток между грани- и объемно-центрированной. Экспериментальным путем доказана правомочность использования фазовых диаграмм для нахождения по ним концентрационных составов и температурных режимов выращивания кристаллов, которые являются радиационно-стойкими и прозрачными до 45 – 60 мкм по сравнению с кристаллами системы AgCl – AgBr. Присутствие в бромиде серебра тяжелых по молекулярной массе галогенидов таллия (I) обеспечивает эти свойства.

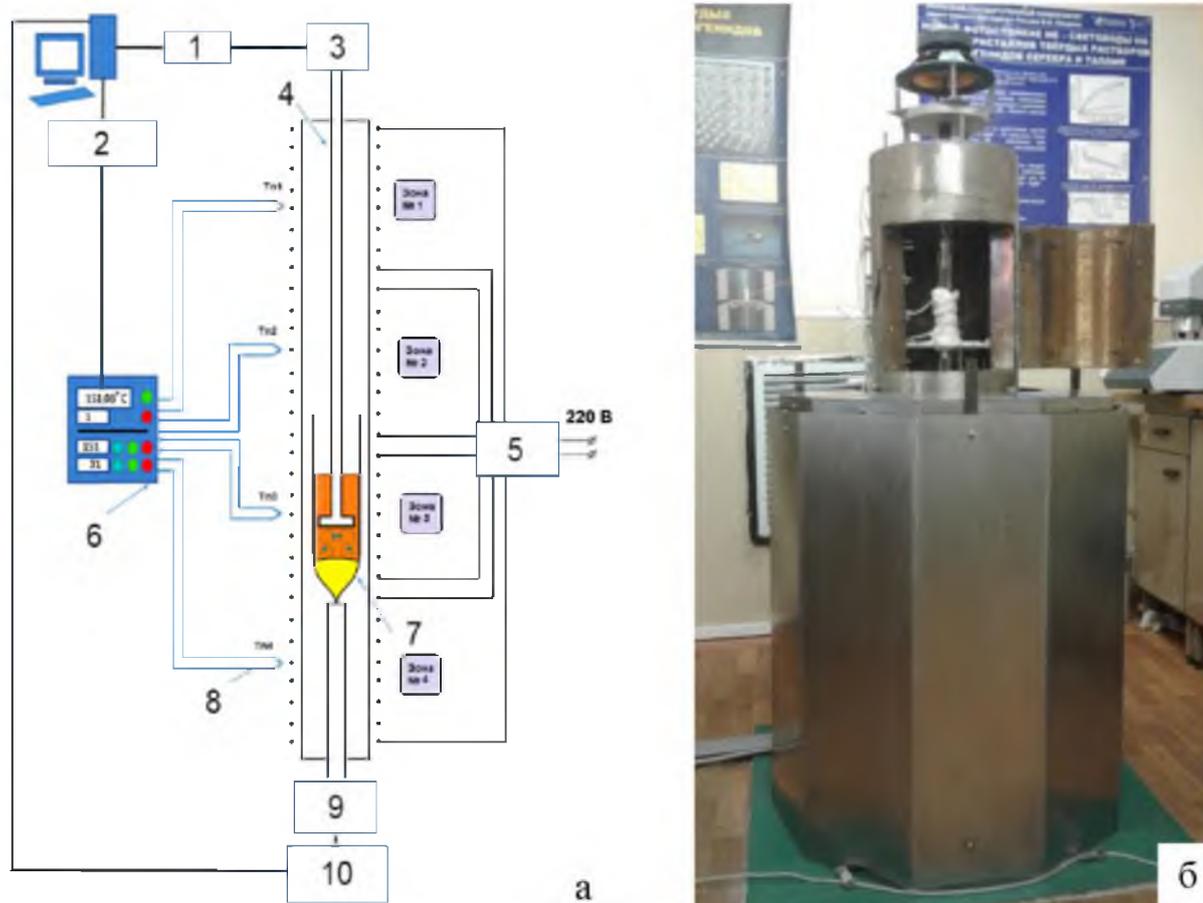


Рисунок 3 – а) Схема установки ПКБ – 01: 1 – усилитель, 2 – преобразователь интерфейса, 3 – НЧ вибрационный блок, 4 – шток вибрационного механизма, 5 – блок симисторов, 6 – автоматический программный регулятор ТРМ, 7 – ростовая ампула, 8 – термопара, 9 – механизм перемещения, 10 – блок управления механизмом перемещения; б) внешний вид установки

Для каждой системы твёрдых растворов разработана экологически чистая, безотходная, ресурс- и энергосберегающая комплексная технология, включающая синтез высокочистого сырья для выращивания кристаллов методом ТЗКС, рост кристаллов и их обработку. Для теоретического и практического обоснования процесса ТЗКС изучена растворимость галогенидов таллия и серебра в водных растворах галогенводородных кислот в широком температурном интервале. Для синтеза сырья и выращивания кристаллов создано нестандартное промышленное оборудование (Рисунок 3). Разработаны режимы для выращивания более 50 типов кристаллов различного состава, некоторые из которых приведены в таблице 1. Для роста ИК кристаллов разработана методика аксиальной низкочастотной вибрации (НЧ) расплава, которая обеспечивает равномерное распределение компонентов по высоте и диаметру в кристаллах сложного состава, стабилизацию температурного градиента на грани раздела «кристалл-расплав» и создание выпуклого фронта кристаллизации, а также уменьшает толщину диффузионного слоя, что позволяет повысить скорость выращивания монокристаллов.

Установлено, что с увеличением тяжёлого по молекулярной массе ТП либо $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ диапазон прозрачности кристаллов расширяется до 45,0 – 60,6 мкм и более, а для коротковолнового края поглощения граница диапазона смещается от 0,46 до 0,56 мкм (Рисунок 4, 5).

Таблица 1 – Кристаллы, выращенные на установке ПКБ-01

№ пп	Внешний вид кристалла	Состав	№ пп	Внешний вид кристалла	Состав
1		1 мол. % TlBr _{0.46} I _{0.54} в AgBr	7		AgBr
2		5 мол. % TlBr _{0.46} I _{0.54} в AgBr	8		AgCl _{0.18} Br _{0.82}
3		1,5 мол. % AgI в AgBr	9		AgCl _{0.25} Br _{0.75}
4		Ag _{0.17} Tl _{0.83} Br _{0.17} I _{0.83}	10		AgCl _{0.54} Br _{0.46}
5		Ag _{0.88} Tl _{0.12} Br _{0.88} I _{0.12}	11		AgCl _{0.85} Br _{0.15}
6		Ag _{0.95} Tl _{0.05} Br _{0.95} I _{0.05}	12		AgCl

Разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов систем AgCl – AgBr, AgBr – TlI, AgBr – (TlBr_{0.46}I_{0.54}), основанная на измерении коротковолнового края поглощения. Для моделирования структуры фотонных световодов определены (n) тремя методами. По уравнению Мосса проводили расчёт (n) по коротковолновому краю поглощения кристаллов:

$$n = \sqrt[4]{95/E_g}, \quad (1)$$

где E_g [эВ] – оптическая ширина запрещенной зоны.

Расчет E_g производился по уравнению Планка-Эйнштейна в приближении прямого перехода электрона, возбужденного поглощенным фотоном, через запрещенную зону:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{Lx}} \approx \frac{1242}{\lambda_L}, \quad (2)$$

где λ_L [нм] – край собственного поглощения, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ [Дж·с] – постоянная Планка, $c = 3,00 \cdot 10^8$ [м/с] – скорость света в вакууме, $x = 1,60 \cdot 10^{-19}$ [Дж/эВ] – коэффициент перевода Джоулей в эВ. Методом Майкельсона определяли (n) на длине волны 632 нм по формуле:

$$n = -\frac{b^2 + \sin^2 \theta}{2b}, \quad (3)$$

где $b = \frac{m\lambda}{2d} - 1 + \cos \theta$, θ – угол падения луча на образец, λ – рабочая длина волны, d [мкм]

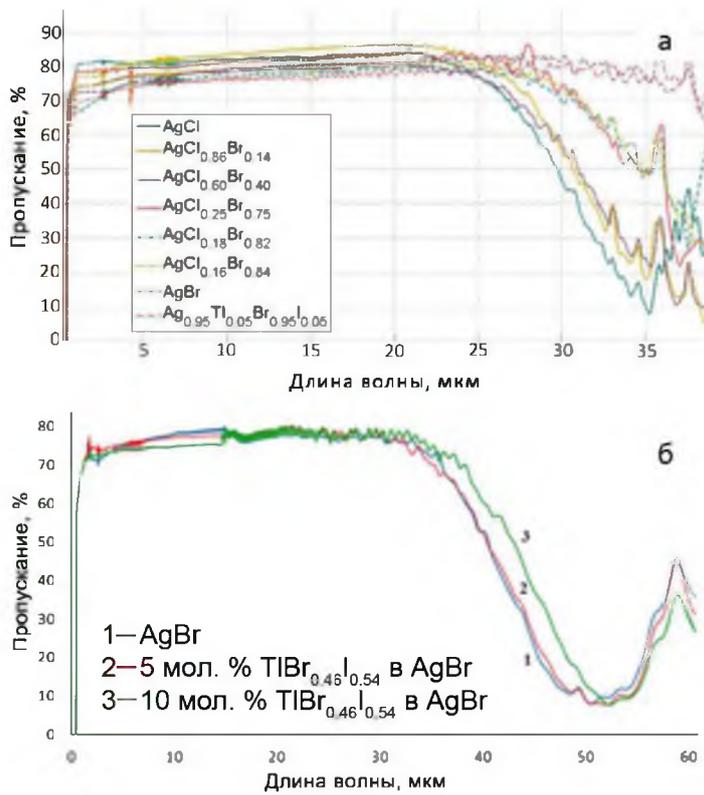


Рисунок 4 – Спектральное пропускание кристаллов толщиной 350 мкм: системы AgBr – TII (а); системы AgBr – (TlBr_{0.46}I_{0.54}) (б)

– толщина образца, m – количество тождественных превращений интерференционной картины. Определение показателя преломления спектроскопическим методом в диапазоне от 4 до 14 мкм (Рисунок 6) рассчитывали по формуле:

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

где N – количество интерференционных пиков в рассматриваемом диапазоне, v_i [см⁻¹] – волновое число на границах диапазона, выбранного для подсчета пиков, d [мкм] – толщина образца. Данная формула справедлива для постоянного уровня пропускания в выбранном спектральном диапазоне.

Дисперсия (n), рассматриваемых кристаллов, представлена на рисунке 7. Для математического описания дисперсии (n) использовалась аппроксимация для твердых растворов замещения по формуле Зельмейера:

$$n = \sqrt{1 + \sum_i \frac{\lambda^2 \cdot (A_i^{(1)} x^{(1)} + A_i^{(2)} x^{(2)})}{\lambda^2 - (l_i^{(1)} x^{(1)} + l_i^{(2)} x^{(2)})^2}} \quad (5)$$

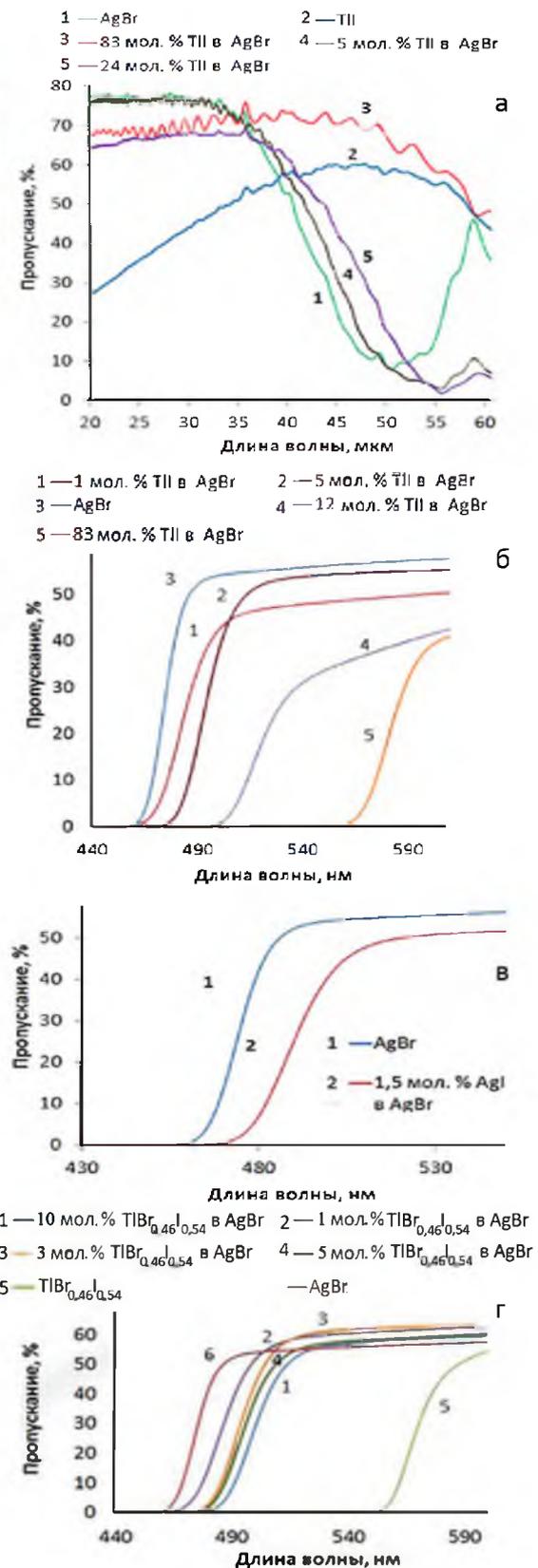


Рисунок 5 – Спектры пропускания кристаллов толщиной 350 мкм: длинноволновый край системы AgBr – TII (а); коротковолновый край системы AgBr – TII (б); коротковолновый край системы AgBr – AgI, (в); коротковолновый край системы AgBr – (TlBr_{0.46}I_{0.54}) (г)

где λ [мкм] – длина волны, A_i и l_i [мкм] – рассчитанные коэффициенты Зельмейера (Таблица 2), x – мольная доля компонента в твердом растворе, каждый из которых обозначен числом в скобках. Определены три слагаемых ($i = 3$), что является достаточным для расчёта (n).

Таблица 2 – Коэффициенты в уравнениях кривых Зельмейера-Флеминга для AgCl, AgBr, $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$, полученные аппроксимацией дисперсии (n)

Состав	A_1	l_1	A_2	l_2	A_3	l_3
AgCl	-0.0435862	5.3819	3.02496	0.1572	-0.0076803	2.5004
AgBr	-0.00806199	5.6555	3.8005	0.1586	-0.1047	2.9487
$\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$	0.00490699	10.0815	4.09217	0.3794	-2.7709	46.9607

- 1 — AgBr
 2 — 1 мол. % $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в AgBr
 3 — 3 мол. % $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в AgBr
 4 — 5 мол. % $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в AgBr

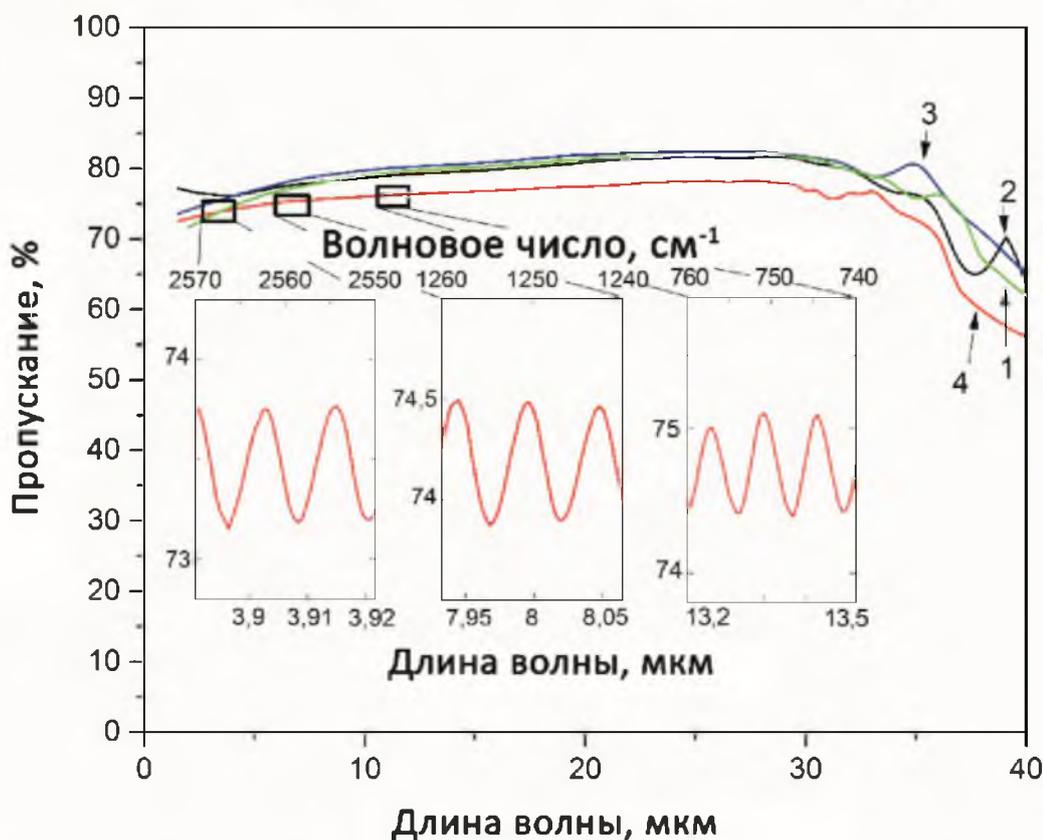


Рисунок 6 – Спектры пропускания кристаллов и пример интерференции на различных длинах волн, по которым определялся показатель преломления

Выявлена более высокая фотостойкость кристаллов систем с содержанием Tl и $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в бромиде серебра по сравнению с кристаллами системы AgCl – AgBr. В системах AgBr – Tl и AgBr – $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ после воздействия УФ излучения впервые обнаружен просветляющий эффект (Рисунок 8). Определена кинетика образования просветляющей текстурированной поверхности на образцах (Рисунок 9). В диапазоне от 5 до 15 мкм интенсивность просветляющего эффекта повышается до 4 % с увеличением содержания галогенидов таллия в образцах.

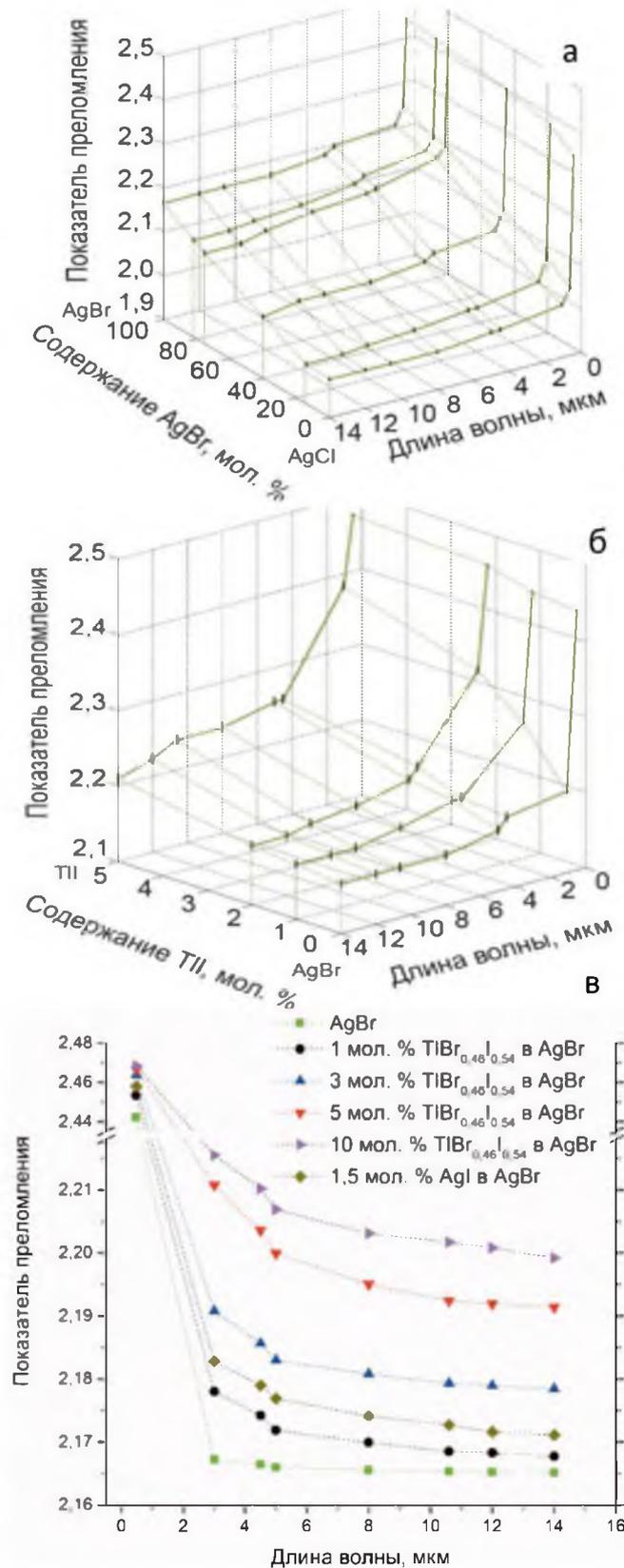


Рисунок 7 – Дисперсия показателя преломления кристаллов систем: AgCl – AgBr (а); AgBr – Тl (б); и AgBr – $TlBr_{0.46}I_{0.54}$, AgBr – AgI (в)

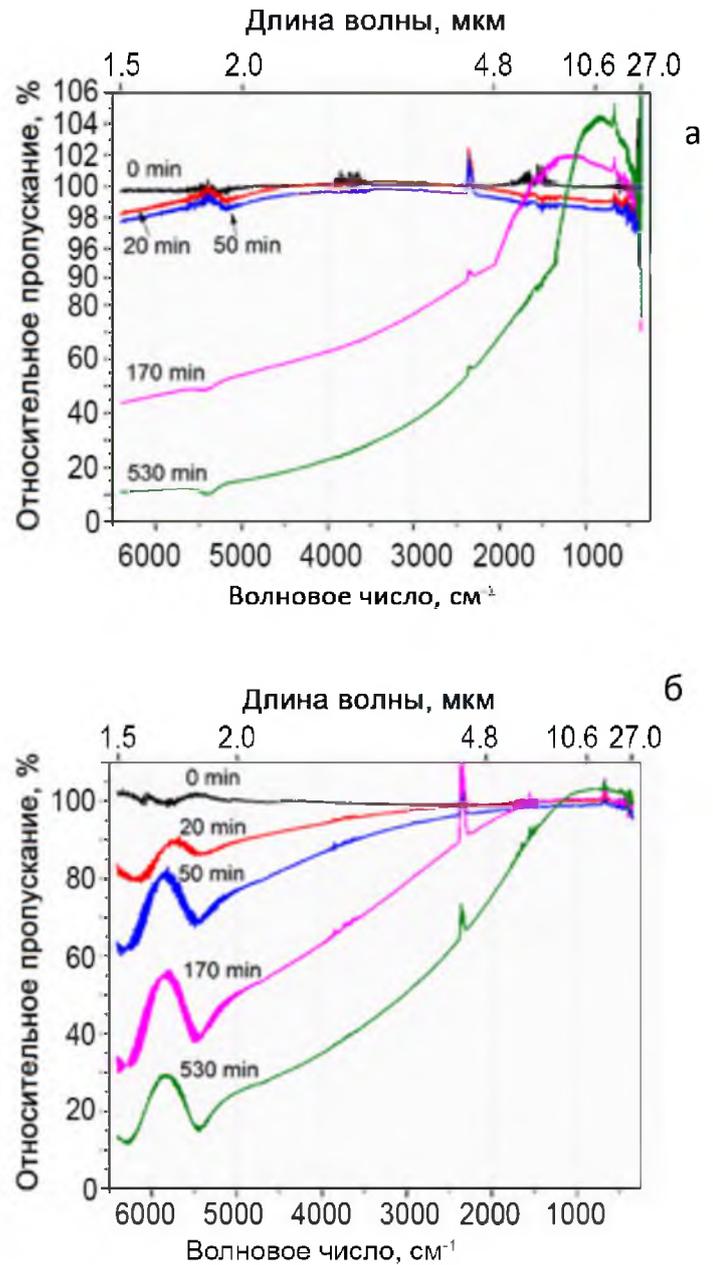


Рисунок 8 – Спектры относительного пропускания кристаллов в зависимости от времени ультрафиолетового облучения (λ 290 – 390 нм, мощность 2 Вт на поверхность диаметром 8 мм): системы $Ag_{0.95}Tl_{0.05}Br_{0.95}I_{0.05}$ (а); $Ag_{0.95}Tl_{0.05}Br_{0.973}I_{0.027}$ (б)

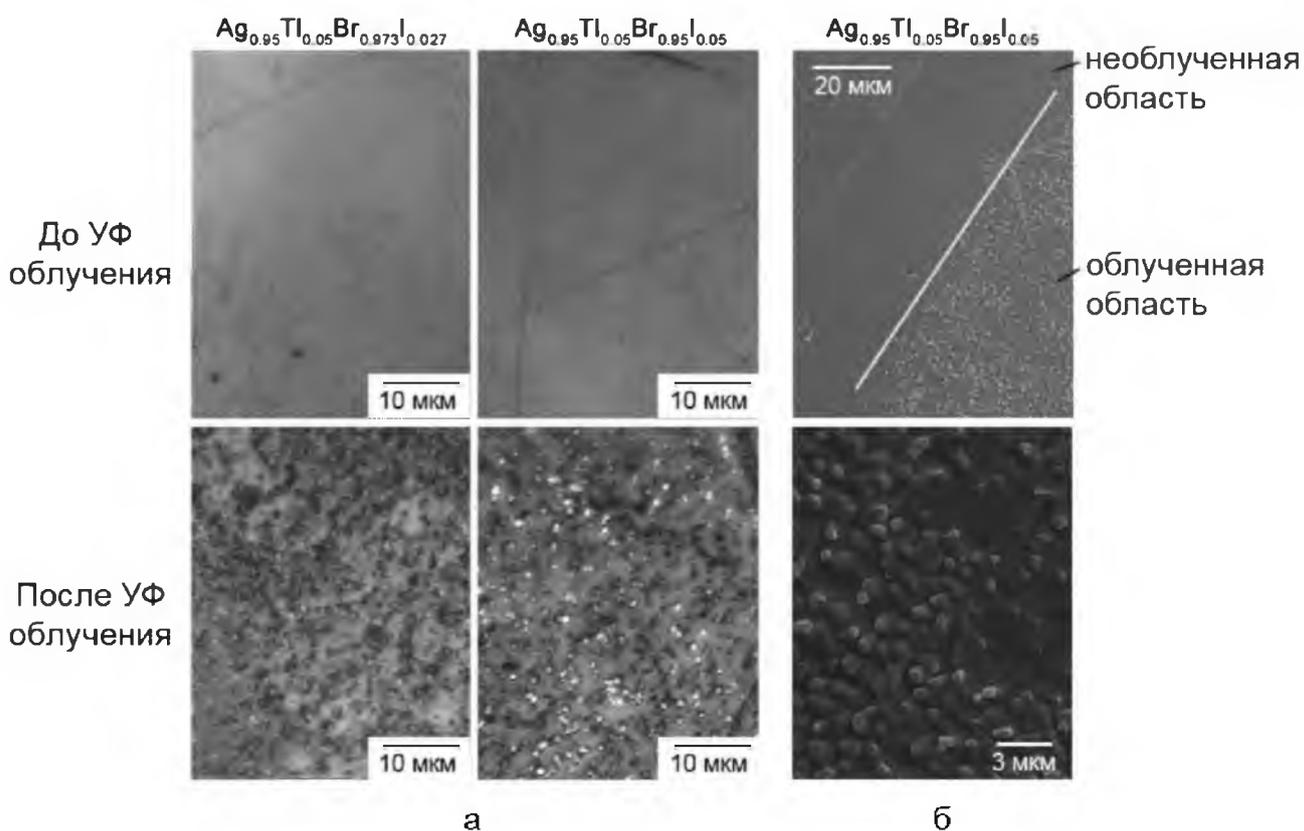


Рисунок 9 – Поверхность до и после УФ облучения кристаллов систем AgBr – TlI, AgBr – TlBr_{0.46}I_{0.54} в течение 530 мин.: а) – оптическая микроскопия; б) сканирующая электронная микроскопия

Четвёртая глава «Моделирование фотонной структуры и модового состава ИК волоконных световодов» посвящена компьютерному моделированию по программе SMT микроструктурированных волокон (MSF) и поиску оптимальных структур световодов для поддержания одномодового режима на длине волны 10,6 мкм с максимально большей площадью поля моды. Впервые выполнена разработка и анализ математической модели поведения ИК излучения в MSF на основе галогенидов серебра и таллия (I) различной геометрии. Рассмотрено и предложено 13 типов микроструктурированных световодов для проведения математического анализа на предмет модового состава, $\lambda = 10,6$ мкм (Рисунок 10): твердотельные световоды (SC) с периферическими вставками, расположенными в гексагональном и октогональном порядке, с одним и двумя рядами вставок; световоды с периферическими вставками и сердцевиной с увеличенным (АС) и уменьшенным (НС) показателем преломления; двухслойные световоды со ступенчатым профилем показателя преломления (SIF). Для исследования величины площади поля моды в зависимости от диэлектрической проницаемости, т.е. от химического состава кристалла, PCF структуры собраны в три группы: 1^{ая} группа: AgCl_{0.25}Br_{0.75} ($n = 2,123$), AgCl_{0.18}Br_{0.82} ($n = 2,130$), AgCl_{0.16}Br_{0.84} ($n = 2,134$); 2^{ая} группа: AgBr ($n = 2,166$), Ag_{0.99}Tl_{0.01}Br_{0.99}I_{0.01} ($n = 2,173$), Ag_{0.98}Tl_{0.02}Br_{0.98}I_{0.02} ($n = 2,186$); 3^я группа: AgCl ($n = 1,987$), AgCl_{0.86}Br_{0.14} ($n = 1,997$), AgCl_{0.60}Br_{0.40} ($n = 2,055$). Первый показатель преломления в каждой группе соответствовал периферическим вставкам микроструктуры, второй – матрице, третий – центральным вставкам АС профиля.

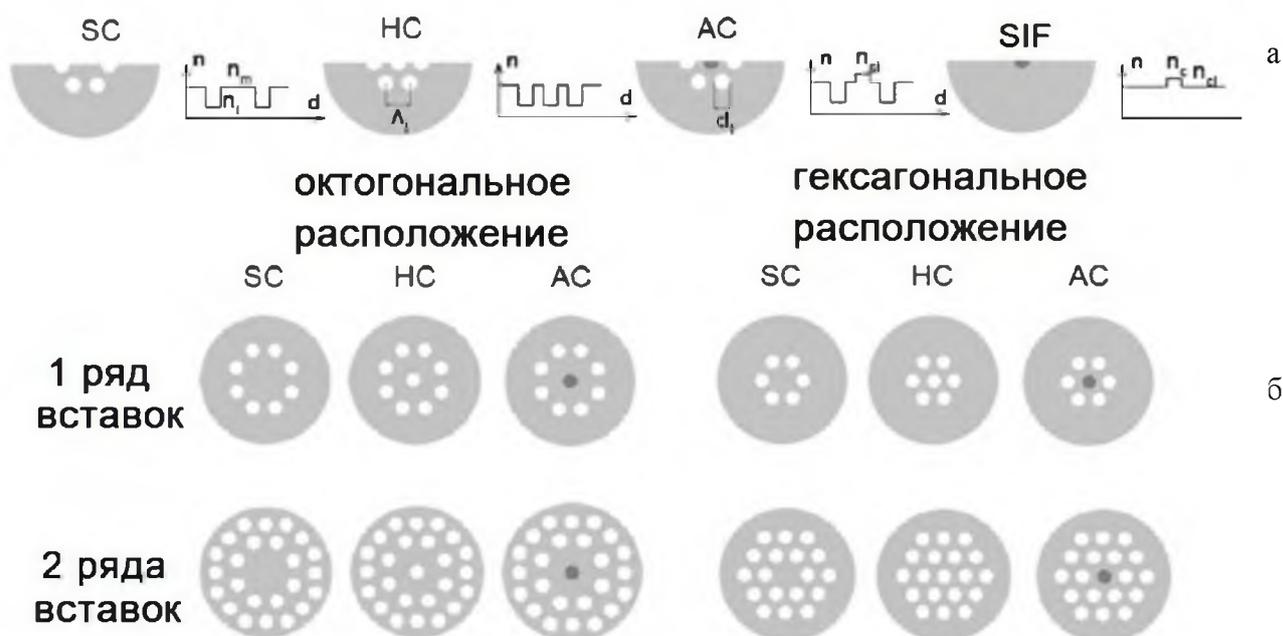


Рисунок 10 – Схемы поперечного сечения световодов: типы сечений – solid-core (SC), «hollow»-core (HC), active-core (AC) PCF, SIF и соответствующие профили показателя преломления (n) по поперечному сечению (d) микроструктуры (а); рассмотренные варианты PCF (б). Показатели преломления периферических вставок, матрицы и центральной вставки AC PCF имеют индексы i , m и $с_i$, соответственно. Λ_i – шаг структуры (межцентровое расстояние), d_i – диаметр вставок, n_c и n_{c1} – показатели преломления сердцевины и оболочки SIF

Для каждого из вышеописанных составов варьировали относительный размер вставки d_i / Λ_i от 0,15...0,25 до 0,45 при постоянном диаметре эффективной сердцевины волокна в 100 мкм. Эти точки отмечены на фазовой диаграмме (Рисунок 11, «октагон» отмечен кружком, «гексагон» – квадратами). Фазовая диаграмма, являющаяся графиком зависимости λ / Λ_i от d_i / Λ_i , визуализирует критерий для «отсечки» мод высших порядков, т. е. переход от многомодового режима к одномодовому, а также к бесконечно одномодовому. В масштабе, принятом для Рисунка 11, границей раздела первого и третьего режимов является кривая 1, тогда как при фиксированной длине волны в 10,6 мкм наши точки лежат на кривых 2 и 3 в случае гексагонального и октагонального расположения вставок, соответственно.

Существующая зависимость для параметров границы раздела модовых режимов рассчитана для кварцевых волокон. Использован множитель Ренверсез в формуле Кульмея, который учитывает в том числе возможность создания PCF из иных материалов:

$$(\lambda/\Lambda_i) = 2.80 \cdot (d_i/\Lambda_i - 0.406)^{0.89} \sqrt{\frac{(n_{m,eff,1}^2 - n_{i,1}^2)}{(n_{m,eff,2}^2 - n_{i,2}^2)}}, \quad (6)$$

где $n_{m,eff,j}$ и $n_{i,j}$ – эффективные показатели преломления матрицы и вставок при переходе от одного химического состава (подстрочный индекс 1) к другому составу (индекс 2). Для выбранных нами составов при переходе от SC к AC граница в области больших нормализованных длин волн сдвигается вправо (кривые 4 – 6 на рисунке 11). Установлено, что

одномодовый режим работы наблюдается при достаточном количестве вставок микроструктуры для рассматриваемых составов.

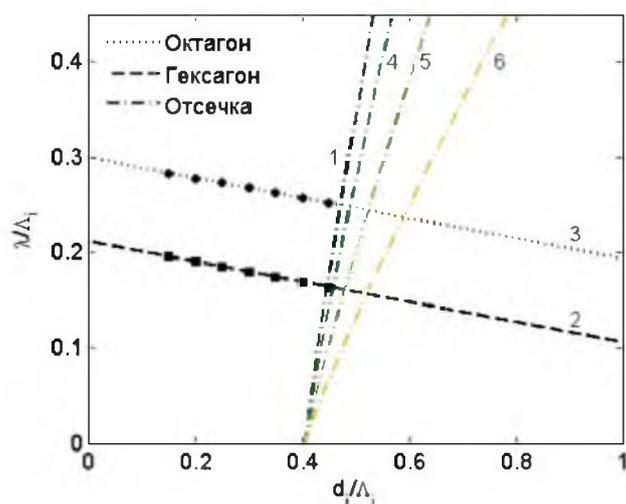


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма «бесконечный» одномодовый режим – многомодовый режим» 1 – граница раздела модовых режимов; 2 и 3 – прямые, содержащие наши экспериментальные точки (накладываются в случае двух колец вставок) при заданном варьировании относительного размера вставки, $\lambda=10.6$ мкм; 4 – 6 – кривые перехода от SC к AC при выбранных нами составах

Сравнивая структуры с различным составом, соотношением диаметра вставок к межвставочному расстоянию, количеством колец вставок и количеством самих вставок, перебрал таким образом более 250 вариантов, было выявлено лишь две геометрии волокна, поддерживающие одну фундаментальную моду. Обе оказались гексагональными AC PCF с одним кольцом вставок с составами групп 1 и 3. Они выделены окружностями на графике (Рисунок 12), на котором отображены площади всех найденных мод с указанием вида каждой моды с точки зрения классификации для линейно поляризованных мод LP_{lm} . Проведена оценка (по картине распределения светового вектора) эффективной площади моды A_{eff} . Для этого использовались картины распределения соответствующей продольной компоненты вектора Пойнтинга S_z по сечению волокна. При этом учитывалась только та площадь, интенсивность света I на которой удовлетворяла неравенству для гауссовского пучка:

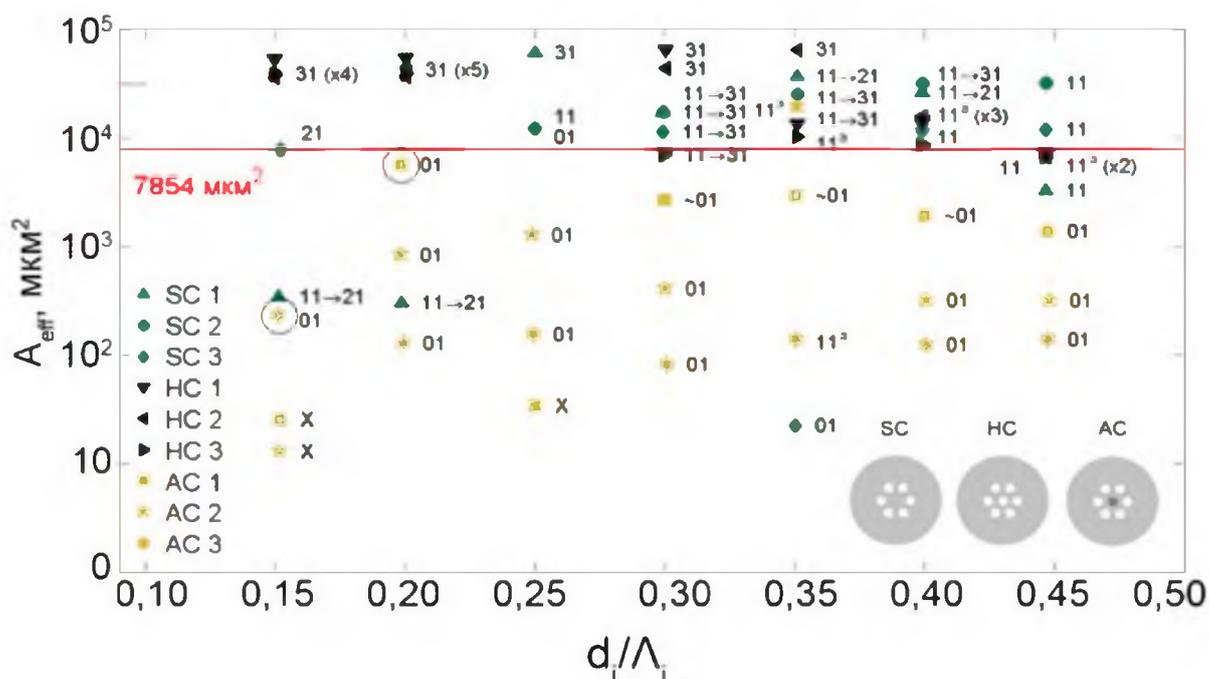


Рисунок 12 – Эффективная площадь (A_{eff}), найденных мод низшего порядка, с указанием LP классификации каждой моды. Гексагональная структура с одним кольцом вставок

$$I \geq I_{\max} / e^2, \quad (7)$$

где I_{\max} – максимальное значение интенсивности данной моды в данном сечении. Индекс «X» на Рисунке 12 означает, что условию (7) удовлетворяют лишь несколько пикселей модели; индекс «а» при 11^a – кольцевая мода с условными индексами l при $l \rightarrow \infty$; стрелка говорит о переходной форме моды, обусловленной фотонной структурой. Окружностями отмечены две структуры одномодовых волокон, фундаментальная мода которых имеет тип LP_{01} . Чертой выделен экстремальный случай, когда мода занимает все пространство эффективной сердцевины диаметром 100 мкм. Первая структура удовлетворяет этому условию на 91 %, вторая – всего на 3 %. Поэтому было выбрано волокно №1. В результате найдена структура с увеличенным диаметром поля моды до 7850 мкм², поддерживающая одномодовый режим работы на длине волны 10,6 мкм, за счет влияния механизмов ФЗЗ и ПВО (Рисунок 13). Определена гексагональная структура: геометрический профиль с центральной вставкой диаметром 11,1 мкм и шестью периферическими вставками диаметром 11,1 мкм, расположенными вокруг неё на расстоянии 55,5 мкм между центрами. Составы элементов фотонно-кристаллического световода: в матрице – $AgBr_{0,82}Cl_{0,18}$ ($n = 2.130$); во вставках периферии – $AgBr_{0,75}Cl_{0,25}$ ($n = 2.123$); в центральной вставке – $AgBr_{0,84}Cl_{0,16}$ ($n = 2.134$).

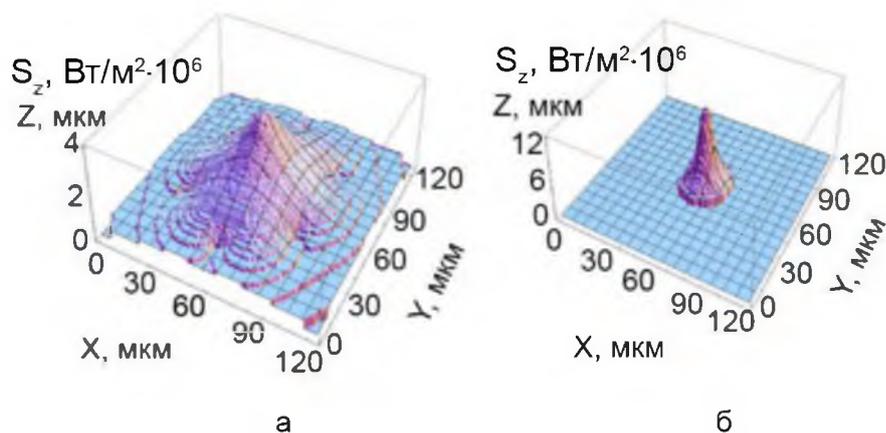


Рисунок 13 – Фундаментальный модовый состав одномодовых геометрий Нех АС РСF (3D модели): Нех АС РСF, $d_i / \Lambda_i = 0,2$, 1^{aa} группа составов (а); Нех АС РСF, $d_i / \Lambda_i = 0,1$, 2^{aa} группа составов (б)

Найдены структуры с увеличенным до 100 мкм диаметром поля моды на длине волны 10,6 мкм, включающие в свой состав ТП для повышения фото- и радиационной стойкости одномодовых световодов (Рисунок 14,15в). Первая из них (Рисунок 14) характеризуется диаметром сердцевины и вставок 11 мкм, межвставочным расстоянием 55 мкм и составом периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке $AgBr_{0,95}Cl_{0,05}$ ($n_i = 2,153$), матрицы $AgBr_{0,98}Cl_{0,02}$ ($n_m = 2,161$), центральной вставки 0,5 мол.% ТП в $AgBr$ ($n_{ci} = 2,167$). Вторая структура (Рисунок 15в) имеет большие диаметры сердцевины и вставок – 13 мкм, межвставочное расстояние 54 мкм, состав периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке $AgBr_{0,87}Cl_{0,13}$ ($n_i = 2,138$), матрицы $AgBr_{0,98}Cl_{0,02}$ ($n_m = 2,161$), центральной вставки 0,9 мол.% ТП в $AgBr$ ($n_{ci} = 2,172$). Влияние механизма ФЗЗ на увеличение площади поля моды продемонстрировано на примере сравнения трёх структур световодов: двухслойного световода, работающего на принципе ПВО; РСF работающего по механизму ФЗЗ; РСF АС, работающего по механизму ФЗЗ и ПВО (Рисунок 15). Двухслойный световод с диаметром сердцевины 13 мкм имеет диаметр поля моды 22 мкм, а световод с фотонной

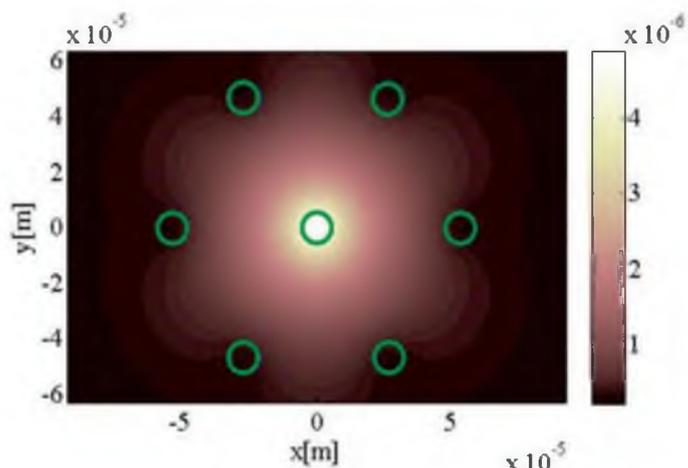


Рисунок 14 – Результаты моделирования световодов структуры АС РСФ: диаметр вставок 11 мкм, соотношение $d_i / D_i = 0,2$, состав сердцевины $\text{AgBr}_{0.95}\text{Cl}_{0.05}$, матрицы $\text{AgBr}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$, центральной вставки 0,5 мол.% ТП в AgBr

структурой и аналогичным диаметром сердцевины, окружённой кольцом периферических вставок, имеет диаметр поля моды 100 мкм, в то время как световод только со вставками не имеет гауссовского распределения интенсивности излучения.

Доказана возможность применения методики SMTP для моделирования фотонной структуры световодов на основе кристаллов систем $\text{AgBr} - \text{AgCl}$ $\text{AgBr} - \text{TP}$ и других систем.

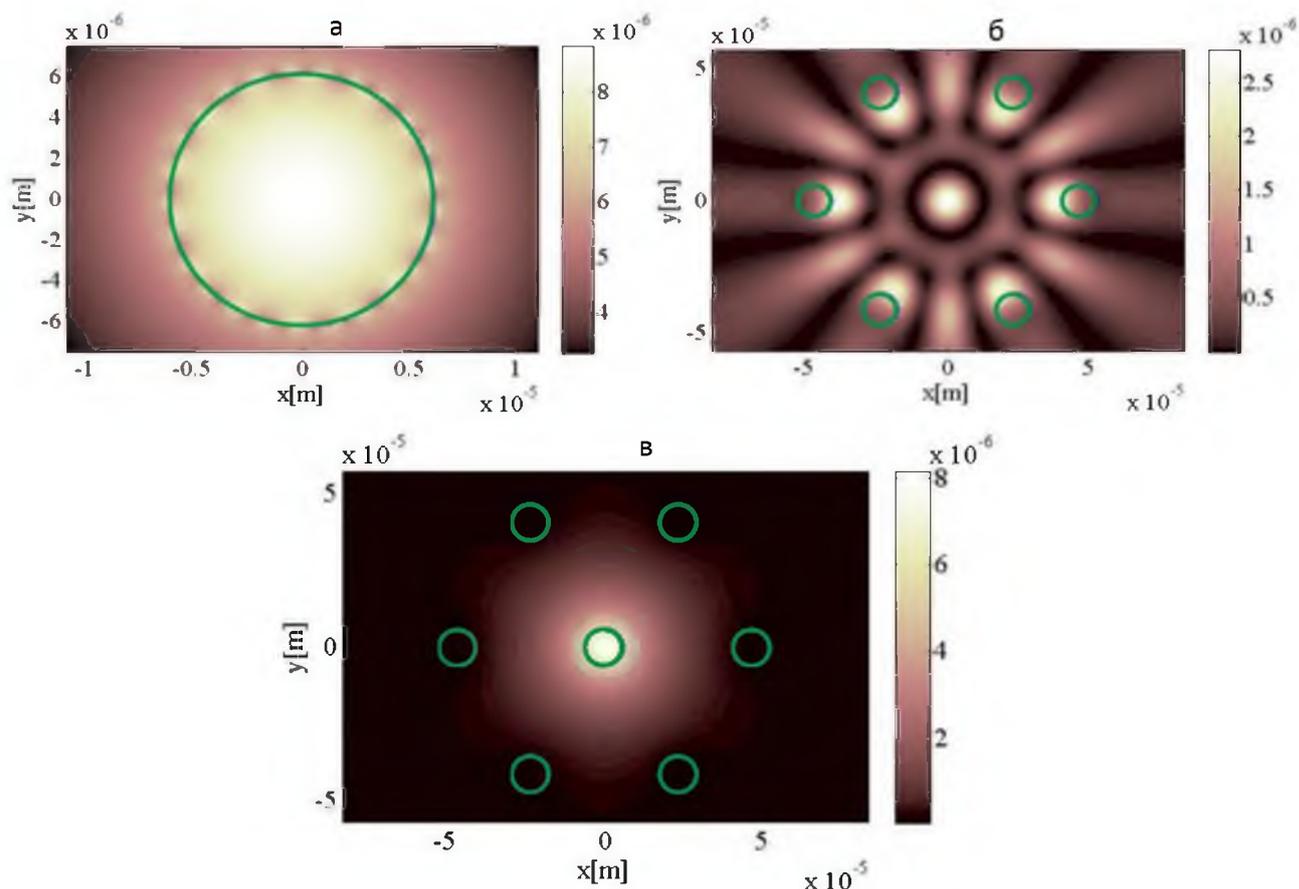


Рисунок 15 – Результаты моделирования световодов с диаметрами вставок 13 мкм, соотношением $d_i / D_i = 0,24$, составом периферических вставок $\text{AgBr}_{0.87}\text{Cl}_{0.17}$, матрицы $\text{AgBr}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$, центральной вставки 0,9 мол.% ТП в AgBr : а) одномодовый двуслойный световод с диаметром поля моды 22 мкм, механизм ПВО; б) одномодовый РСФ с модой высокого порядка и расположенными в гексагональном порядке вставками, работающий по принципу ФЗЗ; в) одномодовый РСФ АС, диаметр поля моды 100 мкм, суперпозиция механизмов ФЗЗ и ПВО

Пятая глава, «Получение фотоннокристаллических ИК-световодов методом экструзии», посвящена изготовлению микроструктурированных волокон на базе смоделированных структур. Подробно описан разработанный и реализованный семистадийный алгоритм процесса экструзии, при получении микроструктурированных волокон на основе кристаллов твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I) (Рисунок 16), предусматривающий этапы поочередной встречной экструзии преформ для создания продольной однородности микроструктуры. Разработана оснастка и подобраны режимы экструзии PCF. В соответствии с полученными результатами моделирования структуры световодов, изготовлены PCF с центральной вставкой и 1 кольцом периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке.

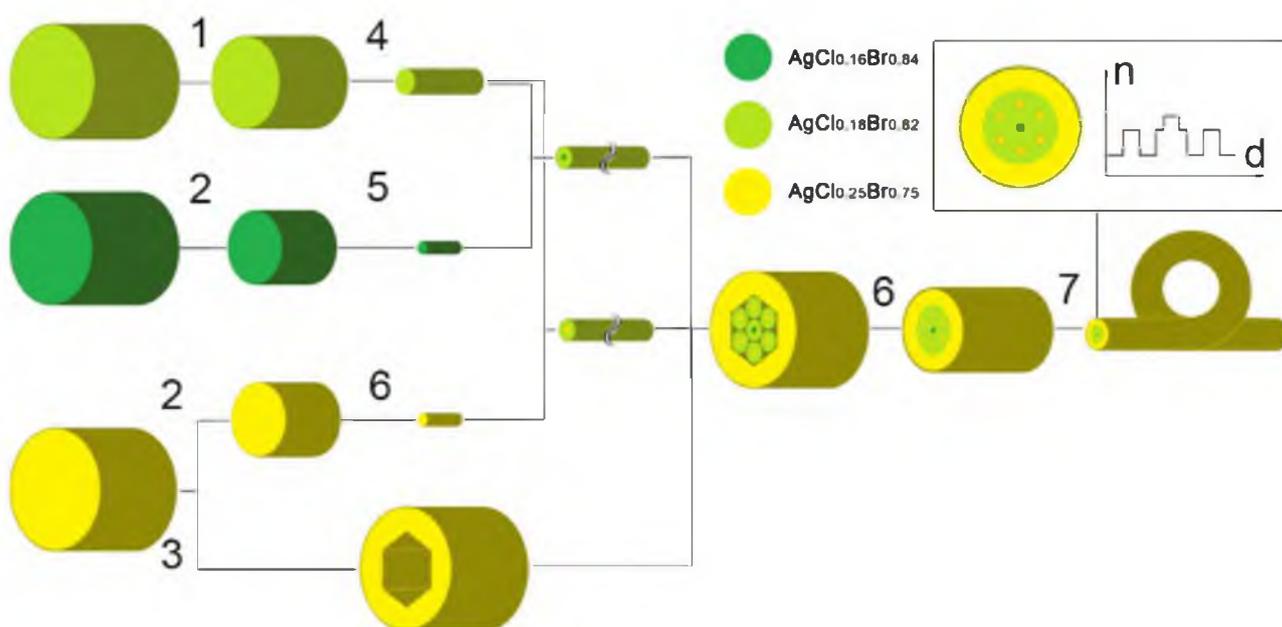


Рисунок 16 – Схема получения PCF AC. Цифрами обозначены этапы экструзии. На вставке показан профиль волокна и профиль его показателя преломления

В главе шесть «Исследование функциональных свойств новых фотоннокристаллических световодов для среднего ИК диапазона спектра» представлена схема (Рисунок 17) и методика определения оптических потерь (Рисунок 18) и разработанные методики определения диапазона спектрального пропускания световодов с использованием тестового волокна (Рисунок 19а) и без него (Рисунок 19б). Для ввода ИК-излучения в исследуемый световод использовалась разработанная автором приставка с параболическими внеосевыми зеркалами. Методики позволяют определять прозрачность световодов в процентах, по сравнению с измерением фонового спектра в относительных единицах. При съемке фонового спектра необходимо использовать тестовый световод для замыкания оптического канала прибора (Рисунок 17). В качестве тестовых световодов использовались волокна составов $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ и $\text{Ag}_{0.95}\text{Br}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{I}_{0.05}$. Из рисунка 19а видна зависимость длинноволнового края поглощения от составов световодов. Для световода состава $\text{Ag}_{0.95}\text{Br}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{I}_{0.05}$ расширяется диапазон прозрачности до 25 мкм по сравнению со световодами состава $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ (20 мкм).

Для определения оптических потерь и установления их зависимости от радиуса изгиба, а также определения лучевой прочности световодов, собран оптический стенд. Определена лучевая прочность световода состава $\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$ при излучении в непрерывном режиме CO_2 лазера. Она составила 61 кВт/см^2 . Установлено, что при многократном изгибе световодов диаметром 1,12; 0,90; 0,53 мм на радиус 100 мм оптические потери не изменяются на длине волны 10,6 мкм и имеют величину от 0,1 до 0,4 дБ/м в зависимости от химического состава.

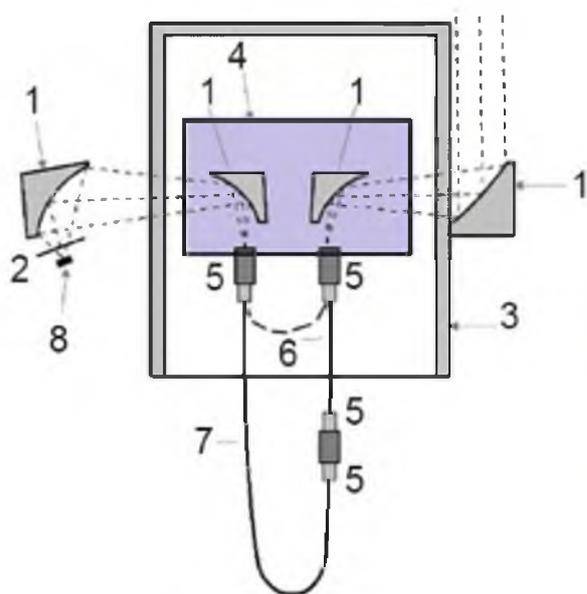


Рисунок 17 – Схема измерения спектров пропускания ИК световодов на ИК Фурье спектрометре: 1 – зеркала; 2 – оптическое окно; 3 – кюветное отделение; 4 – волоконный блок подключения; 5 – SMA разъёмы; 6 – замыкающее (тестовое) волокно; 8 – приёмник ИК излучения; 7 – исследуемый ИК световод

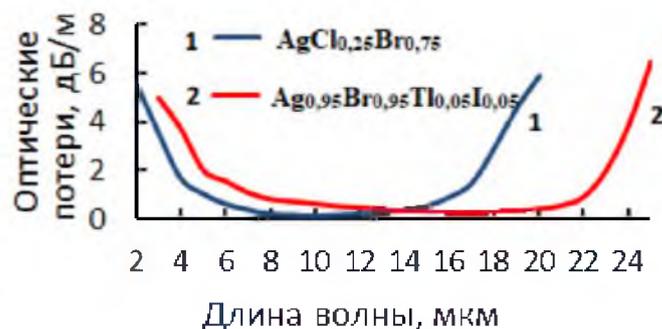
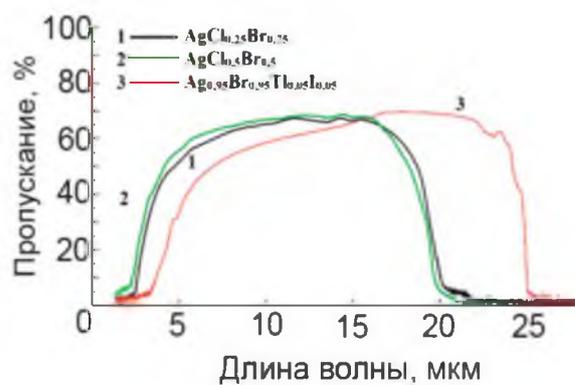
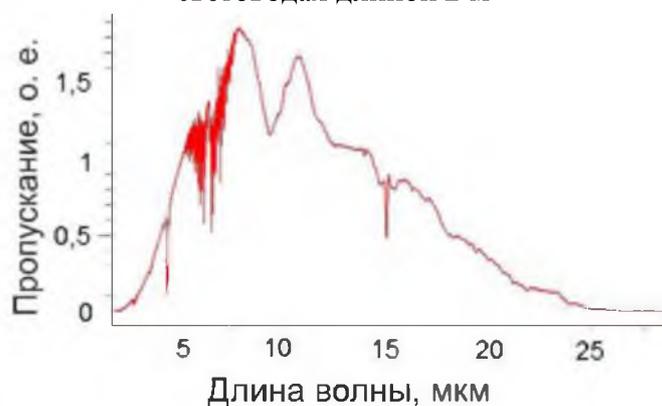


Рисунок 18 – оптические потери в ИК световодах длиной 2 м



а



б

Рисунок 19 – Режимы измерения спектров пропускания световодов длиной 1 м: а) подключение оптического блока и тестового световода к ИК – спектрометру; б) режим фона (ВКГ) световода состава $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{I}_{0,05}$

Смоделировано и изготовлено одномодовое фотонно-кристаллическое волокно (Главы 4, 5). Собран оптический стенд для измерения одномодового режима работы фотонных световодов (Рисунок 20). Впервые экспериментально подтверждён одномодовый режим работы PCF с площадью поля моды 7850 мкм^2 на длине волны 10,6 мкм (Таблица 3).

Таблица 3 – Теоретически рассчитанные и экспериментально найденные характеристики Нех АС РСФ

Характеристика	Теория	Эксперимент
Диаметр вставок (d_i), мкм	11.1	12±1
Межвставочное расстояние (Λ_i), мкм	55.5	59±5
Оптические потери при радиусе изгиба световода 100 мм (α), дБ/м	>8	1.5
Угол ввода излучения ($\gamma_{1/2}$), °	9.2	6.7

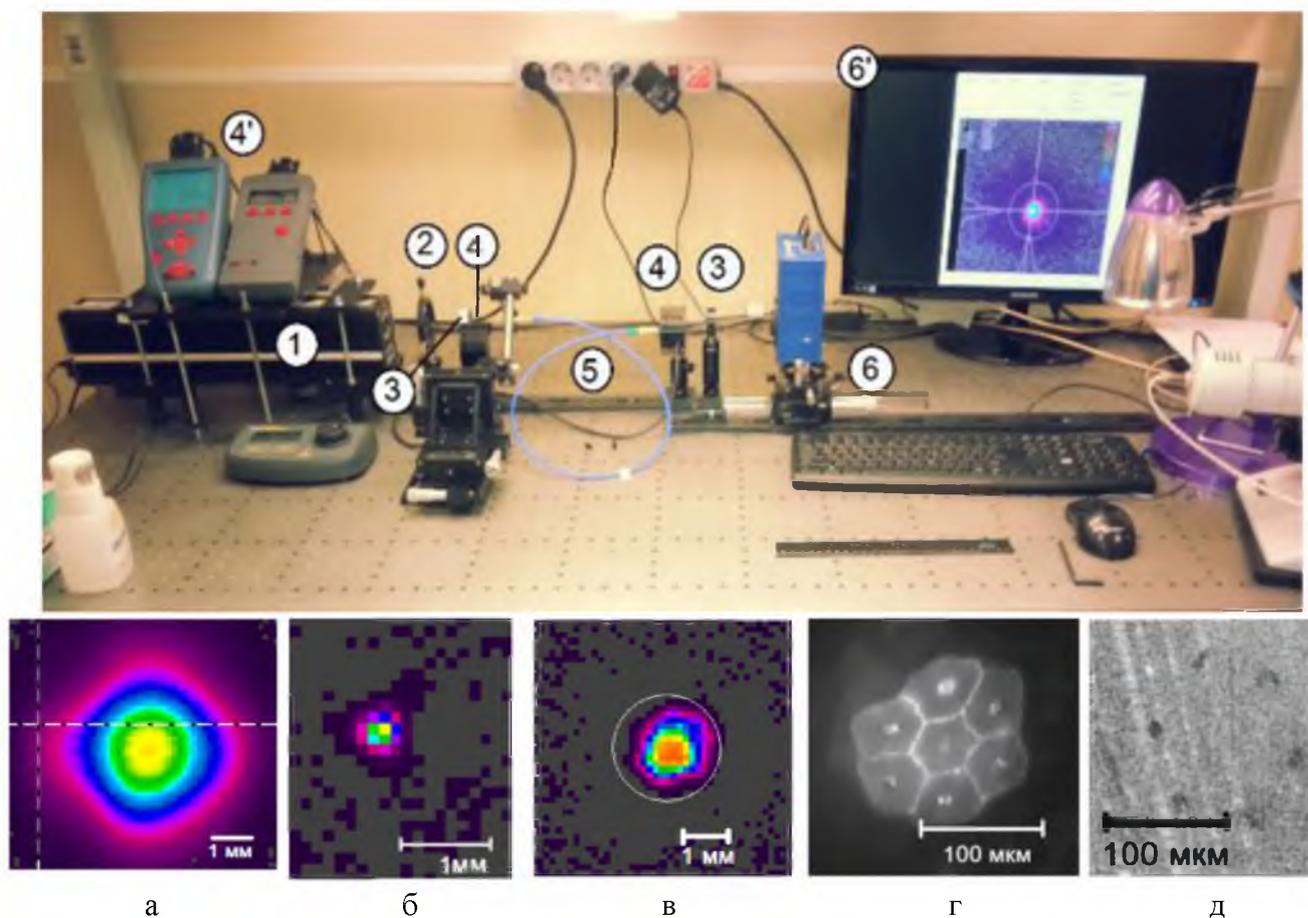


Рисунок 20 – Схема наблюдения модового состава в дальнем поле (вверху): 1 – CO₂ лазер 10 Вт CW, 2 – настраиваемая диафрагма, 3 – ZnSe линзы, 4 – термоголовки, 4' – дисплеи термоголовки, 5 – тестируемое волокно, 6 – ИК камера PYROCAM III, 6' – компьютерный контроль мода моды. Внизу изображены: а) - пучок лазера (коэф. корреляции с гауссовским распределением 99,3 %); б) - пучок лазерного излучения после линзы (коэф. корреляции с гауссовским распределением 89,1 %); в) – пучок, исходящий из волокна (коэф. корреляции с гауссовским распределением 92,4 %), г), д) - входной и выходной торцы РСФ соответственно

Впервые проведено теоретическое и экспериментальное исследование зависимости выходящего из световода излучения CO₂ лазера от формы торца волокна. При радиусе кривизны торца световода 1,27 мм, диаметр фокусного пятна составляет 0,26 мм на расстоянии 1 мм от выходного торца. Изготовлено устройство и разработана методика травления для получения конической формы по длине ИК световода.

Впервые проведено экспериментальное исследование воздействия ионизирующего излучения на ИК-световоды систем AgCl – AgBr, AgBr – ТП (Рисунок 21, 22). Определена зависимость оптических потерь от дозы ионизирующего излучения. Выявлена повышенная радиационная стойкость ИК световодов системы AgBr – ТП по сравнению с системой AgCl – AgBr. Установлен просветляющий эффект при наборе доз 70 и 500 кГр для системы AgBr-ТП в диапазоне длин волн 4 – 11 мкм.

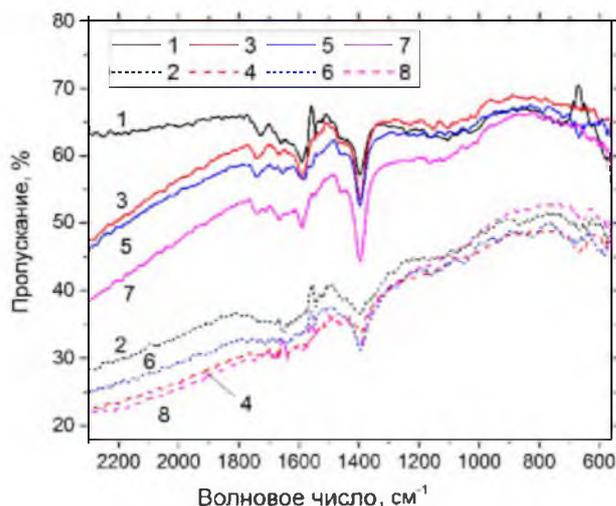


Рисунок 21 – ИК спектры световодов состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$: 1, 3, 5, 7 – образцы до облучения; 2 - после облучения дозой радиации 500 кГр образца 1; 4 - после облучения дозой радиации 70 кГр образец 3; 6 - после облучения дозой радиации 70 кГр образец световода 5; 8 - после облучения дозой радиации 500 кГр световода 7

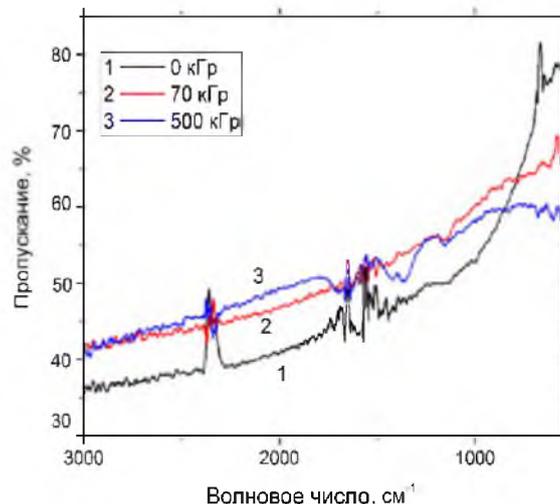


Рисунок 22 – ИК спектры световодов состава $\text{Ag}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$: 1 - до облучения; 2 - после облучения дозой радиации 70 кГр; 3 - после облучения дозой радиации 500 кГр

Определены механические свойства ИК-световодов (Таблица 4).

Таблица 4 – Механические свойства кристаллов и ИК-световодов системы AgBr – ТП

Содержание ТП в образце, мол. %	1,0	3,0	5,0
Коэффициент Пуассона	0,33	0,34	0,34
Модуль упругости (Юнга), ГПа	26,00	33,00	37,00
Предел прочности световодов на разрыв, МПа	180,00	209,00	211,00

В **седьмой главе** диссертации «Области применения кристаллов и ИК световодов» описаны стадии комплексной технологии производства ИК кристаллов, многомодовых и фотонной структуры световодов, на базе которых создана линейка волоконно-оптических зондов для ИК – Фурье спектроскопии (Рисунок 23). Зонды отличаются по типу чувствительного элемента: для жидких неагрессивных сред – «петля», материал – твёрдые растворы галогенидов серебра и таллия (I); для агрессивных жидких, а также твёрдых тел – конус многократного полного внутреннего отражения, материал – CWD алмаз.

Для работы ИК зонда с любым типом спектрометра изготовлен оптический блок. Разработаны спектральные экспресс-методы, с использованием линейки волоконных зондов, подключаемых к ИК – Фурье спектрометру, для определения в режиме реального времени концентрации золота в гальваническом процессе и анализа водных растворов метанола с максимальной чувствительностью 0,001 моль/л. Также с использованием чувствительного элемента «конус МНПВО», разработан метод анализа химического состава и последовательности нанесения различных слоёв красок. Метод актуален и для областей криминалистики, т.к. может определять не только, например, подлинность подписи, печати, но и устанавливать, в каком порядке была нанесена краска. Аналогичные задачи решаются при исследовании исторических документов и произведений искусства.

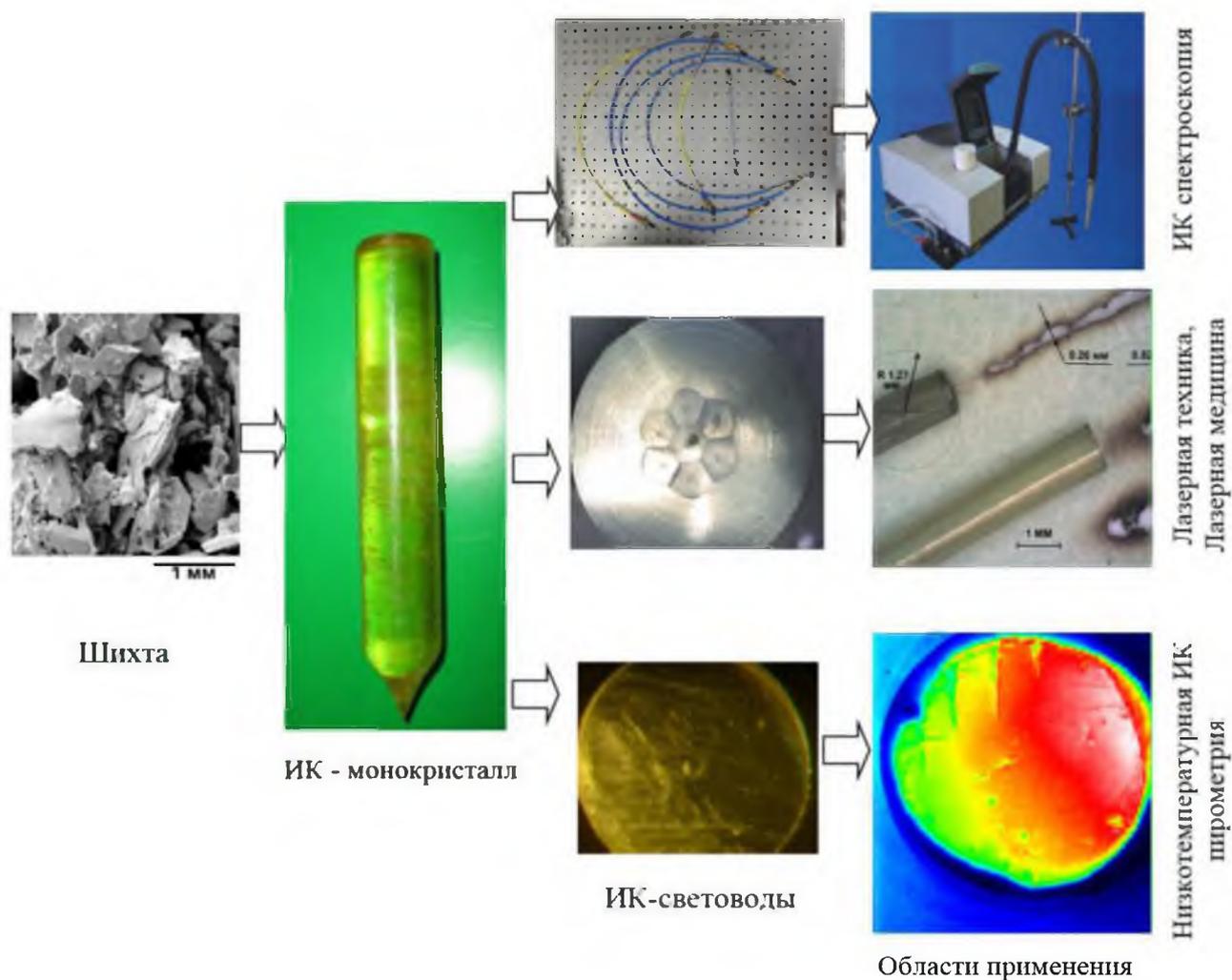


Рисунок 23 – Этапы производства ИК – волоконно-оптических материалов в инновационно-внедренческом центре «Центр инфракрасных волоконных технологий».

Области применения

При изготовлении оптических зондов и разработке новых волоконно-оптических систем для различных областей науки и техники, кроме получения методом экструзии ИК волокон, целесообразно ввести этап изготовления оптических изделий (линз, окон, плёнок) методом горячего прессования из разработанных негигроскопичных и пластичных кристаллов (Рисунок 24). Следует отметить, что технология получения оптических изделий на основе кристаллов ZnSe, КРС – 5, КВг и других материалов является трудоёмкой, длительной и

дорогостоящей процедурой и требует высококвалифицированных специалистов. Поэтому замена указанных изделий на оптику из разработанных кристаллов значительно удешевляет производство оптических зондов и других изделий.

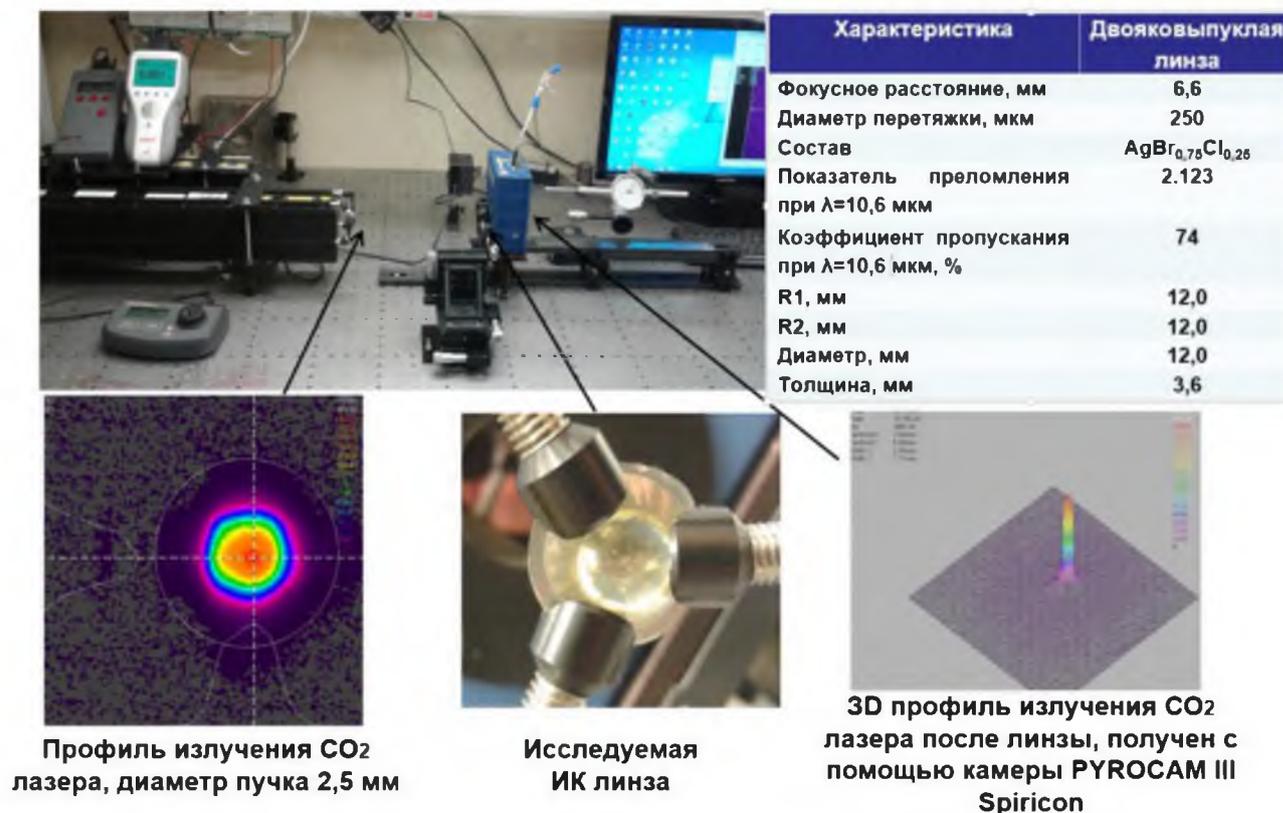


Рисунок 24 – Стенд для измерения оптических свойств линз

Оптические волокна на основе кристаллов систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ эффективно химически стерилизуются без ухудшения оптических свойств. Проведённая нами стерилизация в 6 % растворе перекиси водорода при выдержке 360 минут не повлияла на свойства световодов. Плотность мощности вводимого в световод излучения на длине волны 10,6 мкм составила более 60 кВт/см^2 , поэтому световоды могут передавать излучение медицинских CO₂ лазеров мощностью 30 Вт.

В настоящее время в биологических и медицинских исследованиях имеет большой потенциал применения конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, особенно в ИК области спектра, за счёт проникновения ИК излучения в живые ткани и возможности проводить одновременно спектральный послойный анализ. В качестве источника излучения в конфокальных лазерных микроскопах применяются перестраиваемые лазеры в диапазоне работы от 2 до 4 мкм. Кроме того, разрабатываются лазеры до 14 мкм, при этом встаёт проблема разработки волоконного многожильного канала доставки ИК излучения к живым объектам. Происходящие процессы в живых клетках быстротекущие, а время точечного сканирования зачастую занимает достаточно продолжительный интервал в сравнении с исследуемыми процессами. Волоконная сборка способна заменить сложный и дорогостоящий микролинзовый диск Нипкова, применяемый для увеличения скорости сканирования (Рисунок 25). Следует сделать вывод, что разработанные нами ИК световоды на основе галогенидсеребряных кристаллов являются на сегодняшний день единственными

нетоксичными, негигроскопичными, гибкими волокнами для конфокальной лазерной сканирующей микроскопии среднего инфракрасного диапазона спектра.

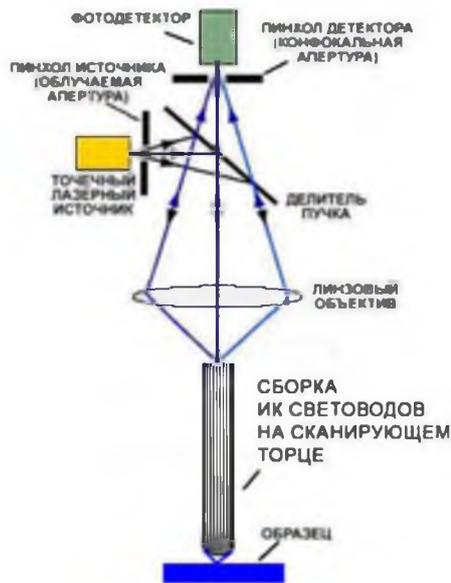


Рисунок 25 – Принципиальная схема конфокального лазерного микроскопа с использованием сборки ИК световодов с микролинзами для сканирования биологических объектов

Перспективным применением ИК волоконной сборки является визуализация от удалённого объекта распределения теплового поля в диапазоне температур от -150 до $+900^{\circ}\text{C}$. Для этой цели была изготовлена и испытана волоконная сборка из семи световодов состава $\text{AgCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ и физическая модель волоконно-оптического тепловизора с четырьмя волоконными каналами для измерения температуры. Показана принципиальная применимость в низкотемпературной ИК-пирометрии на примере передачи теплового изображения нагретой проволоки и лопатки турбины через ИК световоды (Рисунок 26, 27).

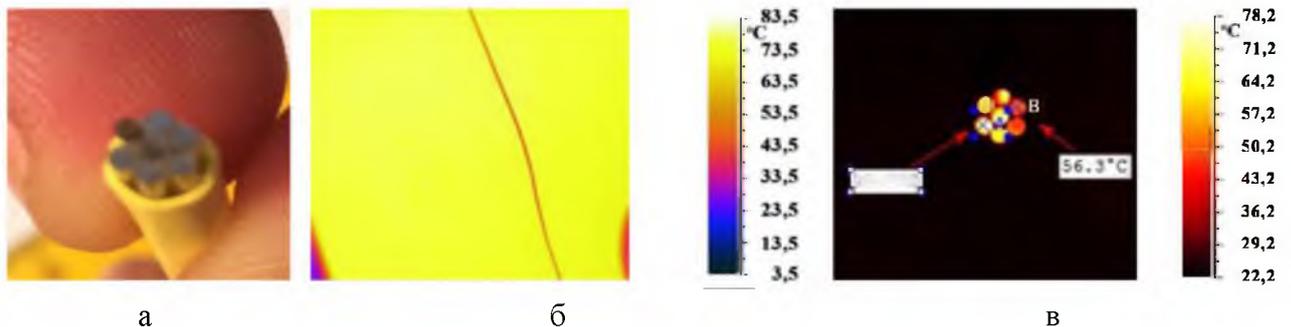


Рисунок 26 – Фотография принимающего торца волоконно-оптической сборки ИК световодов (а); телевизионное изображение проволоки (б), расположенной на источнике теплового излучения, принимающего торца волоконно-оптической сборки (в)

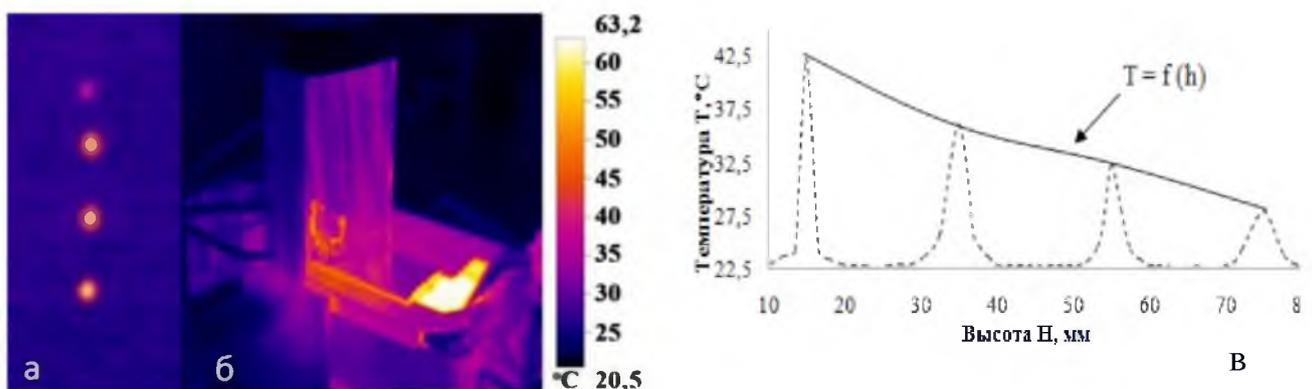


Рисунок 27 – Термограммы торцов световодов (а); рабочей лопатки ГТУ (б); График распределения температуры по высоте рабочей лопатки (в)

В **заключении** диссертационной работы сформулированы научные достижения в области оптики, а также приведены основные результаты и выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных и теоретических исследований распространения ИК излучения среднего диапазона спектра в кристаллах систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$, $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$, установлены общие закономерности изменения оптических свойств в зависимости от химического состава. Разработаны фотонные структуры ИК световодов, исследованы их спектральные и модовые характеристики, построены и проанализированы диаграммы модового режима работы микроструктурированных световодов. Совокупность полученных результатов, обобщений и выводов диссертационной работы можно квалифицировать как научное достижение в области оптики, посвящённое разработке и исследованию новой элементной базы фотоники для среднего инфракрасного диапазона спектра. Полученные результаты являются базой для дальнейшего развития фотонно-кристаллических ИК-световодов и волоконно-оптических устройств на их основе для среднего инфракрасного диапазона (2-50 мкм).

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разработаны экологически чистые и безотходные технологии синтеза ИК кристаллов на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия чистотой по неорганическим примесям не менее 99,999935 мас. % для изготовления фотонной структуры ИК световодов. Изучены и построены в диапазоне температур от 298 до 773 К при давлении 1 атм фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$. Определены области существования твёрдых растворов замещения. Согласно этим условиям проведен целенаправленный выбор концентрационных составов и температурных режимов выращивания монокристаллов по методу Бриджмена (экспериментально установлено более 50 режимов для выращивания ИК кристаллов различного состава).

2. Разработан комплекс методик, направленных на определение физических свойств кристаллов твёрдых растворов галогенидов серебра и таллия (I). Определён диапазон прозрачности от 0,4 до 60,6 мкм и установлено, что с увеличением содержания тяжёлого по молекулярной массе TlI либо $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, диапазон прозрачности кристаллов расширяется до 45,0 – 60,6 мкм и более, а для коротковолнового края поглощения граница диапазона смещается от 0,46 до 0,56 мкм. Разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов для твёрдых растворов указанных систем, основанная на измерении величины ближневолнового края поглощения. Впервые экспериментально изучена дисперсия показателя преломления (n) для твёрдых растворов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия. Обоснован выбор модели расчета показателя преломления по краю собственного поглощения кристалла. Определена дисперсия мнимой части показателя преломления и коэффициент отражения. Разработана методика определения фотостойкости кристаллов. Выявлена высокая фотостойкость систем с содержанием TlI и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в бромиде серебра по сравнению с системой $\text{AgCl} - \text{AgBr}$. В системах $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ впервые обнаружен просветляющий эффект. Определена кинетика образования просветляющей пленки на кристаллах под воздействием УФ-излучения.

3. Впервые выполнена разработка и анализ математической модели поведения инфракрасного излучения на длине волны 10,6 мкм в микроструктурированных световодах

различной геометрии (расположение периферических вставок гекса- и октогональное, наличие либо отсутствие центрального дефекта, различные соотношения межвставочного расстояния к диаметру вставок) в зависимости от их химического состава и связанной с ним диэлектрической проницаемостью структурных элементов фотонного световода. Проведён анализ фазовой диаграммы, показывающей переход от многомодового режима к одномодовому с площадью поля моды 7850 мкм^2 и являющейся зависимостью геометрических параметров структуры световода от длины волны передаваемого излучения. Теоретически доказано, что при шести вставках определённого состава, расположенных в гексагональном порядке и при отсутствии центрального дефекта, наблюдается одномодовый режим работы за счёт влияния фотонных запрещённых зон, а в случае наличия сердцевин (центральный дефект) с большим (n), чем материал матрицы, и вставок с меньшим (n), чем материал матрицы, соблюдается одномодовый режим работы фотонного световода за счёт влияния двух механизмов: фотонных запрещённых зон и полного внутреннего отражения. Для повышения фото- и радиационной стойкости одномодовых световодов с расширенным полем моды разработаны структуры на основе кристаллов систем $\text{AgBr} - \text{Tl}$ и $\text{AgCl} - \text{AgBr}$.

4. Экспериментально подтверждён методом сканирования ИК излучения ($\lambda=10,6 \text{ мкм}$) в дальнем поле одномодовый режим работы изготовленных фотонно-кристаллических световодов с диаметром поля моды 100 мкм . Для изготовления РСФ разработана оснастка, режимы и семистадийный алгоритм процесса экструзии, включающий этапы поочередной встречной экструзии преформ для создания продольной однородности микроструктуры.

5. Установлены общие закономерности изменения оптико-механических свойств в зависимости от состава световодов и внешних воздействий. Впервые разработана схема и методика измерения спектров пропускания ИК световодов с использованием тестовых волокон составов $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$, $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{I}_{0,05}$. Диапазон пропускания световодов составляет от $2,5$ до $25,0 \text{ мкм}$ без окон поглощения при оптических потерях от $0,1$ до $0,4 \text{ дБ/м}$ в зависимости от химического состава. Впервые проведено теоретическое и экспериментальное исследование зависимости выходящего из световода излучения CO_2 лазера от формы торца волокна. Впервые проведено экспериментальное исследование воздействия ионизирующего излучения на ИК-световоды систем $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{Tl}$. Определена зависимость оптических потерь от дозы ионизирующего излучения. Выявлена повышенная радиационная стойкость ИК световодов системы $\text{AgBr} - \text{Tl}$ по сравнению с системой $\text{AgCl} - \text{AgBr}$. Установлен просветляющий эффект при наборе доз 70 и 500 кГр для системы $\text{AgBr} - \text{Tl}$ в диапазоне длин волн $4 - 11 \text{ мкм}$.

6. На базе разработанной оптики (линзы, окна, плёнки) и волоконных световодов для среднего ИК диапазона ($2,0 - 50,0 \text{ мкм}$) создана новая линейка волоконно-оптических зондов для спектроскопии: с рабочим элементом «петля» (для неагрессивных жидких сред); с рабочим элементом «призма» и «конус» (для агрессивных жидких и твёрдых сред). Предложены и испытаны схемы использования ИК световодов в лазерной медицине и тепловизионной технике. Разработана схема применения волоконно-оптических сборок в ИК конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

В диссертации получен ряд частных выводов.

1. Для выращивания нового класса кристаллов на основе галогенидов серебра сконструировано и изготовлено нестандартное оборудование для гидрохимического синтеза высокочистого сырья методом ТЗКС и для роста кристаллов – ПКБ-01 (печь конструкции

Бриджмена), в том числе с аксиальной низкочастотной вибрацией расплава, которая обеспечивает равномерное распределение компонентов по высоте и диаметру в кристаллах сложного состава и повышает скорость выращивания монокристаллов.

2. Смоделированы и изготовлены 3 гексагональные структуры одномодовых PCF с диаметром поля моды 100 мкм. Первая структура имеет геометрический профиль с центральной вставкой и шестью периферическими вставками диаметрами 11,1 мкм, межвставочное расстояние 55,5 мкм. Составы элементов фотонно-кристаллического световода: матрица – $\text{AgBr}_{0,82}\text{Cl}_{0,18}$ ($n = 2,130$); вставки периферии – $\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$ ($n = 2,123$); центральная вставка – $\text{AgBr}_{0,84}\text{Cl}_{0,16}$ ($n = 2,134$). Вторая структура характеризуется диаметром сердцевинки и вставок 11 мкм, межвставочным расстоянием 55 мкм и составом периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке, $\text{AgBr}_{0,95}\text{Cl}_{0,05}$ ($n = 2,153$), матрицы $\text{AgBr}_{0,98}\text{Cl}_{0,02}$ ($n = 2,161$), центральной вставки 0,5 мол. % Тl в AgBr ($n = 2,167$). Третья структура имеет большие диаметры сердцевинки и вставок – 13 мкм, межвставочное расстояние 54 мкм, состав периферических вставок, расположенных в гексагональном порядке $\text{AgBr}_{0,87}\text{Cl}_{0,13}$ ($n = 2,138$), матрицы $\text{AgBr}_{0,98}\text{Cl}_{0,02}$ ($n = 2,161$), центральной вставки 0,9 мол. % Тl в AgBr ($n = 2,172$).

3. Разработан стенд для сканирования выходящего из световода ИК излучения в дальнем поле и для исследования оптических характеристик световодов на длине волны 10,6 мкм. Для световода состава $\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$ определена лучевая прочность – 61 кВт/см² при излучении CO_2 лазера в непрерывном режиме. Установлено, что при многократном изгибе световодов диаметром 1,12; 0,90; 0,53 мм на радиус 100 мм оптические потери не изменяются на длине волны 10,6 мкм и имеют величину от 0,1 до 0,4 дБ/м. При радиусе кривизны выходного торца световода 1,27 мм диаметр фокусного пятна составляет 0,26 мм на расстоянии 1 мм от выходного торца. Изготовлено устройство и разработана методика травления для получения конической формы по длине ИК световода.

В целом можно констатировать, что цель, поставленная в диссертационной работе, достигнута. Комплекс теоретических и экспериментальных исследований, выполненный диссертантом, стал основой для защиты объектов интеллектуальной собственности 12 патентами РФ на изобретения, которые имеют существенное значение как для гражданских объектов, так и для техники оборонного назначения. В диссертации изложен ряд новых научно обоснованных технических и технологических решений, внедрение которых может обеспечить значительный вклад в развитие страны.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, определённых ВАК:

1. Refractive index dispersion of $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 0,05$) / **A. S. Korsakov**, D. S. Vrublevsky, A. E. Lvov, L. V. Zhukova // *Optical Materials*. — 2017. — Vol. 64. — P. 40-46 (0,4 п.л. / 0,15 п.л.).
2. Кристаллы и световоды для среднего инфракрасного диапазона спектра / **А.С. Корсаков**, Л.В. Жукова, А.Е. Львов, Д.Д., Салимгареев, М.С. Корсаков // *Оптический журнал*. — 2017. — Том. 84. — С. 80-86 (0,4 п.л. / 0,15 п.л.).
3. Structure modeling and manufacturing PCFs for the range of 2–25 μm / A. Lvov, D. Salimgareev, M. Korsakov, **A. Korsakov**, L. Zhukova // *Optical Materials*. — 2017. — Vol. 73. — P. 337-342 (0,36 п.л. / 0,15 п.л.).

4. Antireflective coating for AgBr – TlI and AgBr – TlBr_{0.46}I_{0.54} solid solution crystals / **A. Korsakov**, D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova // *Optical Materials*. — 2016 — Vol. 62. — P. 534-537 (0,25 п.л./ 0,07 п.л.).
5. Transmission of IR light by light guides made of silver halide solid solutions / A. S. Shmygalev, B. P. Zhilkin, **A. S. Korsakov**, M. I. Nizovtsev, A. N. Sterlyagov, V. I. Terekhov // *Technical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 42, Issue 9. — P. 883-885 (0,18 п.л./ 0,04 п.л.).
6. Nanodefected 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. Zhukov // *International Conference Laser Optics 2016*. St. Petersburg, Russian Federation. — 2016. — P. S128. (0,06 п.л./0,02 п.л.).
7. Creating an antireflection coating on the surface of silver and a monadic thallium halide crystalline materials / **A. S. Korsakov**, A. E. Lvov, D. S. Vrublevsky, L. V. Zhukova // *Proceedings 2016 International Conference Laser Optics, LO*. — 2016, — P. S127 (0,06 п.л./0,02 п.л.).
8. **Korsakov, A.** Measuring spectral transmission and refractive index of AgCl_{1-x}Br_x (0 ≤ x ≤ 1) and Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x (0 ≤ x ≤ 0.05) at the wavelength of 10.6 μm / **A. S. Korsakov**, D. S. Vrublevsky, L. V. Zhukova // *Optical Materials*. — 2015. — Vol. 50. — P. 204-207 (0,18 п.л./ 0,04 п.л.).
9. Crystals based on solid solution of Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x for the manufacturing of IR fibers / **A. Korsakov**, L. Zhukova, D. Salimgareev, V. Zhukov // *Chinese Optics Letters*. — 2015. — Vol. 13, Issue 9. — P. 090602, 3p (0,18 п.л./ 0,05 п.л.).
10. Investigating the optical properties of polycrystalline AgCl_{1-x}Br_x (0 ≤ x ≤ 1) and Ag_{0.95}Tl_{0.05}Br_{0.95}I_{0.05} for IR engineering / **A. Korsakov**, D. Vrublevsky, V. Korsakov, L. Zhukova, // *Applied Optics*. — 2015. — Vol. 54, Issue 26. — P. 8004-8009. (0,4 п.л./0,15 п.л.).
11. Исследование фазовых равновесий и моделирование структуры системы AgBr – TlBr_{0.46}I_{0.54} / **А. С. Корсаков**, Л. В. Жукова, В. С. Корсаков, Д. С. Врублевский, Д. Д. Салимгареев, // *Цветные металлы*. — 2014. — № 8. С. 50-54 (0,3 п.л./ 0,06 п.л.).
12. Теоретическое и экспериментальное исследование свойств фотонных ИК-световодов на основе кристаллов AgCl – AgBr, AgBr – TlI, AgCl – AgBr – AgI(TlI) / **А. С. Корсаков**, Л. В. Жукова, Д. С. Врублевский, Е. А. Корсакова // *Оптика и спектроскопия*. — 2014. — Т. 117. — С. 960-963 (0,23 п.л./ 0,05 п.л.).
13. Structure modeling and growing AgCl_xBr_{1-x}, Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x, and Ag_{1-x}Tl_xCl_yI_zBr_{1-y-z} crystals for infrared fiber optics / **A. Korsakov**, L. Zhukova, E. Korsakova, E. Zharikov // *Journal of Crystal Growth*. — 2014. — Vol. 386. — P. 94-99 (0,37 п.л./ 0,1 п.л.).
14. IR-probes for Fourier spectrometry / **A. Korsakov**, L. Zhukova, A. Shmygalev, D. Salimgareev, V. Korsakov // *Advanced Photonics Congress*. — Barcelona, Spain, 2014. — P. JTU3A.65. (0,06 п.л./0,02 п.л.).
15. New class of crystal inorganic scintillators / A.S. Shmygalev, **A. S. Korsakov**, L. V. Zhukova, B. V. Shulgin // *Advanced Photonics Congress*. — Barcelona, Spain, 2014. — P. SeTh1C.5. (0,1 п.л./0,02 п.л.).
16. Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr–TlI 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. 62-66. (0,3 п.л./0,06 п.л.).

17. 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.).

18. 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 (0,1 п.л./0,05 п.л.).

19. 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, L. Zhukova // Advanced Photonics Congress. Colorado Springs, USA. — 2012. — P. STu3F.3. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

20. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2-40 μm / L. Zhukova, **A. Korsakov**, A. Chazov, D. Vrublevsky, V. Zhukov // Applied Optics. — 2012. — Vol. 51, Issue 13. — P. 2414-2418 (0,3 п.л./0,06 п.л.).

Патенты РФ:

21. Одномодовый двухслойный кристаллический ИК – световод: пат. 2340920 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 / Жукова Л. В., Примеров Н. В., Чазов А. И., **Корсаков А. С.**, Жуков В. В. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ». — заявл. 23.08.2007 ; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34.

22. Одномодовый кристаллический ИК-световод : пат. 2340921 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 / Жукова Л. В., Примеров Н. В., Чазов А. И., **Корсаков А. С.** ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ» – заявл. 28.08.2007 ; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34.

23. Способ получения волоконных сцинтилляторов : пат. 2361239 Рос. Федерации, МПК G01T 1/00 / Жукова Л. В., Черепанов А. Н., Примеров Н. В., **Корсаков А. С.**, Шульгин Б. В. Чазов А. И. : заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ». — заявл. 07.04.2008 ; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 19.

24. Оптический монокристалл : пат. 2413253 Рос. Федерации, МПК G02B 1/02 / **Корсаков А. С.**, Гребнева А. А., Жукова Л. В., Чазов А. И., Булатов Н. К. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — заявл. 24.02.2009 ; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

25. Одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод: пат. 2413257 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 (2006.01) / Чазов А. И., Жукова Л. В., **Корсаков А. С.**, Жуков В. В. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — Заявл. 24.02.2009. Опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

26. Способ получения двухслойного волоконного сцинтиллятора : пат. 2411280 Рос. Федерации, МПК C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/62 (2006.01) G02B 6/02 (2006.01) G01T 1/20 (2006.01) / Жукова Л. В., Шульгин Б. В., **Корсаков А. С.**, Жуков В. В. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — заявл. 08.04.2008 ; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4.

27. Одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод : пат. 2504806 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 (2006.01) / **Корсаков А. С.**, Жукова Л. В., Кортков С. В., Врублевский Д. С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — заявл. 18.06.2012 ; опубл. 20.01.2014, Бюл. № 2.

28. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды : пат. 2506615 Рос. Федерации, МПК G02B 6/02 (2006.01) / **Корсаков А. С.**, Жукова Л. В., Жуков В. В., Врублевский Д. С. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — заявл. 09.07.2012 ; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4.
29. Способ повышения радиационной стойкости и стабилизации светопропускания германо-силикатных стекловолокон : пат. 2598093 Рос. Федерации, МПК C03C 25/62 (2006.01) / Шульгин Б. В., Ищенко А. В. Жукова Л. В., **Корсаков А. С.** и др / заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ОАО «НПО автоматики имени академика Н.А. Семихатова». — заявл. 26.06.2015 ; опубл. 20.09.2016, Бюл. № 26
30. Оптический монокристалл : пат. 2495459 Рос. Федерации, МПК G02B1/02. / **А.С. Корсаков**, Л.В. Жукова, Н.Г. Терлыга, Е.А. Корсакова, В.С. Корсаков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». заявл. 11.05.2012: опубл. 10.10.2013.
31. Оптоэлектронный волоконный тиристор, управляемый инфракрасным излучением : пат. 161219, Рос. Федерации, МПК H01L 31/02 (2006.01) / Шмыгалев А. С., Фатьянов С. В., **Корсаков А. С.**, Жукова Л. В. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». — заявл. 27.07.2015 ; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.
32. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды : пат. 2634492 Рос. Федерации, МПК G02B6/14 (2006.01) / **А.С. Корсаков**, Д.С. Врублевский, Л.В. Жукова, В.С. Корсаков, В.В. Жуков; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». заявл. 30.05.2016: опубл. 31.10.2017, Бюл. № 31.

Кроме того, другие издания:

33. Жукова, Л. В. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды. Монография. / Л. В. Жукова, **А. С. Корсаков**, Д. С. Врублевский. — Екатеринбург : Изд-во Уральского университета. — 2014. — 280 с.
34. Исследование кристаллов и световодов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия для среднего ИК диапазона / Д. Д. Салимгареев, Д. С. Врублевский, А.Е. Львов, **А. С. Корсаков**, Л. В. Жукова // Бутлеровские сообщения. — 2016. — Т. 45, № 2. — С.45-51 (0,41 п.л./ 0,08 п.л.).
35. Научные основы получения новых кристаллов и фотонных ИК-световодов на их основе / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова // Бутлеровские сообщения. — 2015. — Т. 41, № 3. — С. 22-35 (0,82 п.л./ 0,41 п.л.).
36. Волоконно-оптические системы для on-line контроля промышленных процессов / **А. С. Корсаков** // Бутлеровские сообщения. — 2015. — Т. 43, № 8. — С. 127-133 (0,41 п.л./0,41 п.л.).
37. Моделирование и сравнение модового состава галогенидосеребряных фотонно-кристаллических волокон с пустой и цельной сердцевиной и одним кольцом вставок для среднего ИК / Д. С. Врублевский, **А. С. Корсаков**, Л. В. Жукова // Бутлеровские сообщения. — 2015. — Т. 43, № 8. — С. 84-90 (0,41 п.л./ 0,14 п.л.).
38. 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 (0,59 п.л./ 0,1 п.л.).

39. Исследование оптических и механических свойств $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$ и ИК-световодов на их основе / Л. В. Жукова, **А. С. Корсаков**, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев, А. С. Шмыгалев // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 39, № 9. — С. 58-68 (0,65 п.л./ 0,13 п.л.).
40. Математическое и компьютерное моделирование нанокристаллической структуры ИК-световодов: экспериментальное исследование их функциональных свойств / Д. С. Врублевский, Л. В. Жукова, **А. С. Корсаков**, Д. Д. Салимгареев // Бутлеровские сообщения. — 2012. — Т. 32, № 13. — С. 18-25 (0,47 п.л./ 0,16 п.л.).
41. Синтез новых наноструктурированных кристаллов AgBr – ТП, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, в том числе легированных ТП / **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.).
42. Термодинамическое исследование диаграммы фазовых равновесий кристалл-расплав в гетерогенной системе AgBr – ТП / Л. В. Жукова, **А. С. Корсаков**, Е. А. Корсакова, А. И. Чазов // Расплавы — 2010. — № 6. — С. 76-84 (0,5 п.л./ 0,1 п.л.).
43. Кристаллы для ИК-техники $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ и световоды на их основе / Л. В. Жукова, Н. В. Примеров, **А. С. Корсаков**, А. И. Чазов // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44, № 12. — С. 1516-1521 (0,35 п.л./ 0,09 п.л.).

Цитируемая литература

1. Damin, C. A. Instrument development and application for qualitative and quantitative sample analyses using infrared and raman spectroscopies / A. C. Damin. — MIAMI UNIVERSITY : Oxford, Ohio, 2013. — 266 p.
2. Development and testing of mid-infrared sensors for in-line process monitoring in biotechnology / A. Bogomolov, M. Heßling, U. Wenzel, S. Princz, T. Hellmuth, M. Bernal, T. Sakharova, I. Usenov, V. Artyushenko, H. Meyer / Sensors and Actuators, B: Chemical. — 2015. — Vol. 221. — P. 1601-1610.
3. Doubling the far-field resolution in midinfrared microscopy / M. Kumbham [et al.] // Optics Express. — 2016. — Vol. 24, № 21. — P. 17.
4. Raichlin, Y. Fiber-Optic Evanescent Wave Spectroscopy in the Middle Infrared / Y. Raichlin, A. Katzir // Applied Spectroscopy. — 2008. — Vol. 62, № 2. — P. 55A-72A.
5. Butvina, L.N. Infrared Fiber Optics, pp. 209-249. J. Sanghera, I. Aggarwal (Eds.), CRC Press, Boca Raton 1998. — 368 p.
6. Волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона / Л. В. Жукова, **А. С. Корсаков**, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев. — Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2016. — 247 с.
7. Millo, A. Single-mode octagonal photonic crystal fibers for the middle infrared / A. Millo, L. Lobachinsky, A. Katzir // Applied Physics Letters. — 2008. — V. 92. — P. 021112-1-021112-3.
8. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2,0 – 40,0 μm / L. V. Zhukova [et al.] // Applied Optics. — 2012. — Vol. 51, № 13. — P. 2414-2418.

Подписано в печать 22.01.2018г. Бумага писчая. Усл. печ. л. 2,0.

Уч.-изд. л. 2,0. Ризография. Тираж 100 экз. Заказ № 42

Ризография НИЧ УрФУ 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19