

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

На правах рукописи



**Шмыгалев Александр Сергеевич**

**Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными  
галогенидсеребряными световодами**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

профессор, доктор физико-математических наук Жилкин Б. П.

Научный консультант:

профессор, доктор технических наук Терехов В. И.

Екатеринбург – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 МАТЕРИАЛЫ ИНФРАКРАСНОЙ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ И ТЕПЛОПЕРЕНОС. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ.....	11
1.1 Материалы для среднего и дальнего инфракрасного диапазона .....	12
1.1.1 Оксидные стекла .....	13
1.1.2 Халькогенидные стекла.....	15
1.1.3 Фторидные стекла.....	18
1.1.4 Галогенидные стекла .....	21
1.2 Оптические материалы на основе твердых растворов галогенидов металлов .....	24
1.3 Перспективные области применения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I) и световодов на их основе.....	30
1.3.1 Новый класс кристаллических волоконных неорганических сцинтилляторов.....	30
1.3.2 Медицинские скальпели .....	31
1.3.3 Волоконные зонды для ИК-Фурье спектроскопии .....	33
ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ .....	35
2.1 Получение сырья для выращивания монокристаллов .....	35
2.2 Выращивание инфракрасных монокристаллов .....	40
2.3 Исследование оптических свойств инфракрасных монокристаллов.....	45
2.4 Получение инфракрасных световодов методом экструзии .....	50
2.5 Заключение и выводы по главе 2 .....	55
ГЛАВА 3 ТЕПЛОПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ .....	56
3.1 Передача тепловой энергии и изображения через оптические световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра .....	56
3.1.1 Передача тепловой энергии инфракрасными световодами .....	57

3.1.2 Факторы, влияющие на пропускание теплового излучения через световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра .....	63
3.1.2.1 Влияние геометрических характеристик световода на пропускание теплового излучения.....	65
3.1.2.2 Влияние наличия изоляции световода на пропускание теплового излучения .....	70
3.1.3 Передача теплового изображения через оптическую сборку на основе твердых растворов галогенидов серебра .....	72
3.2 Передача теплового излучения в импульсном режиме по кристаллическим инфракрасным световодам .....	75
3.2.1 Оптико-электронная система для исследования импульсного режима передачи тепловой энергии .....	76
3.2.2 Определение рабочих параметров оптико-электронной системы .....	79
3.2.3 Влияние геометрических и временных условий на передачу тепловой энергии....	84
3.2.4 Экспериментальное исследование передачи теплового излучения инфракрасными световодами в импульсном режиме .....	89
3.3 Основные теплофизические свойства кристаллических инфракрасных световодов	91
3.3.1 Определение плотности инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия .....	91
3.3.2 Коэффициент температуропроводности инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия .....	92
3.3.3 Определение коэффициента теплопереноса инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия .....	97
3.3.3.1 Экспериментальная установка и методика вычисления коэффициента теплопереноса стержней малого диаметра.....	98
3.3.3.2 Количественные характеристики стационарной теплопроводности кристаллических инфракрасных световодов .....	103
3.3.4 Теплоемкость инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия .....	107
3.4 Заключение и выводы по главе 3 .....	109

ГЛАВА 4 ПРИКЛАДНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ ПРИМЕНЕНИЮ .....	111
4.1 Контроль термического состояния лопаток ГТУ .....	111
4.2 Контроль термических характеристик пламени газового факела.....	113
4.2.1 Контроль термических характеристик пламени газового факела в ультрафиолетовом диапазоне спектра. ....	115
4.2.2 Контроль термических характеристик пламени газового факела в инфракрасном диапазоне спектра .....	120
4.3 Лазерный оптоволоконный тиристор .....	122
4.4 Применение инфракрасных световодов в стоматологии.....	126
4.5 Оптоволоконный пирометр для внутрисполостного контроля температуры .....	128
4.6 Заключение и выводы по главе 4 .....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет косвенных погрешностей измерения .....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Грамоты и награды .....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патенты Российской Федерации .....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акты о внедрении результатов диссертационной работы.....	161

## ВВЕДЕНИЕ

В современной науке для исследования замкнутых систем широко используется метод, основанный на введении в них определенных входящих параметров, на основании изменения которых на выходе, судят о строении системы и процессах, происходящих внутри неё. Простота данного подхода обманчива, поскольку, как только требуется описание реальной системы, возникают трудности. Данная проблема относится и к областям теплоэнергетики и теплотехники, где для различных объектов необходимо проводить удаленное измерение и анализ тепловых свойств и параметров, которые являются ключевыми для понимания и управления внутренними процессами. Получение таких данных позволит, в прикладном плане, создавать более эффективные системы управления аппаратами. Поэтому особенно актуальным направлением является разработка новых аппаратных методик исследований, призванных больше рассказать о внутреннем содержании замкнутых систем.

Примерами замкнутых систем являются газовые и паровые турбины, при эксплуатации которых важно проводить анализ состояния деталей и механизмов, тем самым давая возможность заранее прогнозировать выход из строя определенного узла и своевременно его заменить, предотвратив поломку всей турбины. При этом особый интерес представляет изучение пусковых режимов энергетического оборудования. Классическим примером замкнутой системы является человеческое тело. Диагностирование онкологических заболеваний, постановка и подтверждение диагнозов заболеваний внутренних органов, проведение инвазивных медицинских операций требует применения принципиально новых методик и средств дополнительной визуализации. Кроме того, не решена проблема теплового контроля в экстремальных условиях, таких как рабочее пространство внутри двигателей, турбин, печей, вблизи сварочной поверхности, внутри трубопроводов, областях сверхнизких температур и множества других применений.

В предыдущих работах [А. Кацир, Т. Кацуяма, И. Г. Лисицкий] высказывалась гипотеза о возможности применения инфракрасных световодов для передачи информации о температуре и тепловых полях различных нагретых объектов в стационарном режиме. Однако, до настоящего момента проведение подробных изысканий сдерживалось необходимостью разработки технологий производства инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия с заданными параметрами [Л. В. Жукова, А. С. Корсаков]. Методы определения базовых теплофизических свойств оптических кристаллов и волокон различного состава разрабатывались различными авторами [А. С. Старостин, П. А. Попов, Ю. А. Шихов].

В настоящей работе в качестве среды для передачи теплоты от нагретых тел предлагается использовать инфракрасные световоды, изготовленные методом экструзии из кристаллов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ . Подобные световоды оптически прозрачны в инфракрасном спектральном диапазоне от 2,5 до 25,0 мкм, что соответствует температурному диапазону от  $-200$  до  $1200$  °С, который является рабочим практически для всех современных приборов и аппаратов. Преимуществом применения таких кристаллических инфракрасных световодов является то, что энергия по ним проводится по излучательному механизму, который значительно превосходит способы передачи энергии в форме теплоты по механизмам теплопроводности и конвекции, а ограничивается лишь оптическими свойствами. Используемые в настоящее время кристаллические инфракрасные световоды на основе кристаллов галогенидов серебра и одновалентного таллия обладают показателем преломления от 2,0 до 2,2. Поэтому средняя скорость передачи составляет  $1,33 \cdot 10^5$  км/с и, соответственно, время отклика – доли секунды. Кроме того, такие оптические волокна обладают малым коэффициентом оптических потерь, повышенной фотостойкостью, оптимальной твердостью и гибкостью, а также могут использоваться для изготовления оптических кабелей с различным разрешением.

Целью настоящей работы является комплексное экспериментальное исследование характеристик переноса энергии в форме теплоты инфракрасными световодами на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. разработать технологию получения световодов малого диаметра прозрачных в диапазоне длин волн от 2,5 до 25,0 мкм;
2. исследовать возможность передачи информации о температурных полях (тепловых изображениях) по сборке световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра;
3. установить характеристики импульсной теплопередачи световой энергии через инфракрасные кристаллические световоды;
4. определить основные теплофизические свойства материалов в готовых изделиях;
5. разработать методики и конструктивное исполнение внедрения результатов работы в различных областях техники.

Для достижения вышеобозначенной цели, из предварительно полученной шихты, синтезированной методом термозонной кристаллизации-синтеза, были выращены кристаллы твердых растворов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ . Рост кристаллов осуществлялся в установке, реализующей метод Бриджмена. Для оценки качества

полученных кристаллов были изучены их оптические свойства, в том числе по методу Майкельсона определены показатели преломления и с помощью ИК-Фурье спектрометра измерены спектры пропускания. На основе выращенных кристаллов методом экструзии были изготовлены инфракрасные кристаллические световоды. Более подробно технология производства световодов рассмотрена во второй главе.

В третьей главе методом инфракрасной термографии экспериментально показана принципиальная возможность передачи энергии в форме теплоты и теплового (термического) изображения по сборке световодов, а также определены факторы, влияющие на передачу тепловизионного изображения по инфракрасным световодам, и предложены рекомендации по их учету и минимизации потерь. Исследованы качественные и количественные характеристики передачи тепловой энергии по инфракрасным световодам при непрерывном и импульсном режимах передачи, на основании сравнения которых показана высокая эффективность работы в импульсном режиме. Для решения этой задачи была разработана методика и создана новая оптико-электронная система, предназначенная для получения и исследования импульсного режима передачи теплового излучения по инфракрасным световодам от тел, излучающих в инфракрасном диапазоне (7,0 – 9,0 мкм) длин волн. Предложена методика расчета и введено понятие коэффициента теплопереноса, в основу которой легла феноменологическая радиационно-кондуктивная теория сопряженного теплопереноса. Экспериментальные данные, необходимые для расчетов, были получены при помощи разработанной и сконструированной новой лабораторной установки для определения коэффициентов теплопереноса стержней малого диаметра, реализующей метод продольного теплового потока. Кроме того, впервые получены значения важнейших теплофизических свойств инфракрасных световодов, включающие в себя зависимость коэффициенты теплопереноса, данные о коэффициенте температуропроводности и удельной теплоемкости. Следует отметить, что в этой главе, учитывая начальный уровень изучения проблемы, приведено подробное деление на подпункты (разделы 3.1.2.1, 3.1.2.2, 3.3.3.1 и 3.3.3.2), что позволяет расставить акценты на само влияние отдельных факторов.

В четвертой главе представлен ряд предложений по практическому использованию световодов, изготовленных из кристаллов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ , в различных областях науки и техники.

Продемонстрированная в диссертационной работе возможность передачи теплоты и теплового изображения по инфракрасным световодам может использоваться для проведения термического контроля в различных областях техники. Приведенные данные

об основных теплофизических свойствах световодов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия могут использоваться для проведения различных научных и конструкторских расчетов. Результаты диссертационного исследования по своему научному содержанию могут служить основой для разработки класса оптоволоконных приборов, реализующих метод удаленной инфракрасной термографии.

Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертации, подтверждаются надежной статистикой эксперимента, воспроизводимостью полученных данных и использованием современного оборудования, прошедшего аттестацию, а также согласованием с данными других авторов о кондуктивном и радиационном теплообмене. Применяемые теоретические представления и методы обработки при анализе данных не противоречат существующим положениям науки. Материалы диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях и опубликованы в ведущих теплофизических журналах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Расчеты условий проведения термозонной кристаллизации-синтеза, режимы роста кристаллов и подобранные параметры экструзии.
2. Результаты экспериментального определения возможности передачи теплоты и теплового изображения по сборке световодов на основе кристаллов галогенидов серебра и одновалентного таллия.
3. Рекомендации по учету факторов и минимизации потерь, влияющих на передачу тепловизионного изображения по инфракрасным световодам.
4. Новая методика расчета коэффициента теплопереноса на основании данных, полученных экспериментальным путем.
5. Экспериментально и численно полученные значения коэффициентов теплопереноса коэффициентов температуропроводности и удельной теплоемкости для инфракрасных световодов на основе кристаллов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .
6. Данные о передаче тепловой энергии по инфракрасным световодам при непрерывном и импульсном режимах передачи, полученные с помощью новой оптико-электронной системы, работающей в среднем инфракрасном диапазоне 7,0 – 9,0 мкм.
7. Предложения по практическому использованию световодов, изготовленных из кристаллов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .

Материалы диссертационной работы докладывались на XXII и XXIII Международных научных конференциях «Лазерно-информационные технологии в



медицине, биологии, геоэкологии и транспорте» (Новороссийск, 2014 и 2015 г.), Advanced Photonics Congress, Optical Sensors Conference, Mid- and long-wavelength IR Sensors, (Barcelona, Spain, 2014 г.) на XVII Всероссийской молодежной научной школе-семинаре «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» (Ульяновск, 2014 г.), на XX и XXI Школах-семинарах молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» (Москва, 2015 г.; Санкт-Петербург, 2017), на ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (онлайн, 2014 г.), на Всероссийской конференции по волоконной оптике (Пермь, 2015 г.), на XI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2016» (Иваново, 2016 г.), на XXIV Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2016 г.).

Научные и практические результаты диссертационной работы были представлены на Международных промышленных выставках ИННОПРОМ (Екатеринбург, 2013, 2014, 2015, 2016 г.), а также отмечены дипломом участника Областного конкурса инновационных идей «Минута технославы» в рамках ИННОПРОМ-2015 (Екатеринбург, 2015), медалью Российского форума «ЭнергоПром ЭКСПО 2015» (Екатеринбург, 2015 г.), дипломом за I место в конкурсе докладов по электроэнергетической и электротехнической тематикам Молодежной секции РНК СИГРЭ (Иваново, 2016 г.) и дипломом за I место в конкурсе докладов по секции «Теоретические основы теплотехники» XI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2016» (Иваново, 2016 г.).

По материалам диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 7 квалификационных статей (из них 4 статьи в журналах из перечня ВАК и 3 в журналах, цитируемых в международной базе Scopus), 16 тезисов докладов, 3 патента РФ.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка использованной литературы (227 наименований) и приложения (11 страниц). Материал диссертации изложен на 164 страницах, содержит 64 рисунка и 16 таблиц.

Автор выражает благодарность коллективу ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий» при ХТИ УрФУ за помощь в подготовке материалов второй главы, в том числе м.н.с. М. С. Корсакову – за помощь при синтезе шихты и выращивании монокристаллов, м.н.с. Д. С. Врублевскому – за помощь в проведении измерения и анализе оптических свойств выращенных кристаллов, зам. директора, к.х.н. А. С. Корсакову – за помощь при

экструзии инфракрасных световодов. Особую признательность за консультирование, подготовку материала и общее руководство автор выражает директору ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий», профессору, доктору технических наук Л. В. Жуковой. Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов раздела 3.1 сотрудников лаборатории «Проблемы энергосбережения» Института теплофизики имени С. С. Кутателадзе СО РАН (г. Новосибирск) д.т.н. М. И. Низовцева и к.т.н. А. Н. Стерлягова. Особую признательность за всестороннюю поддержку диссертационной работы автор выражает заведующему отделу «Термогазодинамика» ИТ им. С. С. Кутателадзе СО РАН, д.т.н., профессору Терехову Виктору Ивановичу. Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов раздела 4.2 сотрудникам лаборатории «Физические основы энергетических процессов» Института теплофизики имени С. С. Кутателадзе СО РАН (г. Новосибирск) д.ф.-м.н. В. М. Дулину и аспиранту Д. К. Шараборину. Автор благодарит главного врача ООО «Дента ОС», к.м.н. Саркисян Нарине Гришаевну и генерального директора ООО «НОТАМЕД» Жилякова Андрея Викторовича за плодотворное сотрудничество в области разработок оптоволоконных медицинских приборов и их внедрения. Особую благодарность автор выражает научному руководителю, профессору, д.ф.-м.н. Б. П. Жилкину.

## ГЛАВА 1 МАТЕРИАЛЫ ИНФРАКРАСНОЙ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ И ТЕПЛОПЕРЕНОС. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В систему классифицирования материалов волоконной оптики закладываются различные принципы [1]. Наиболее популярной, среди прочих, является классификация по функциональному назначению. Согласно этой классификации, все материалы, пригодные для получения оптических волокон, можно условно разделить на два класса: активные и пассивные.

*Активные* оптические материалы способны производить различные функциональные преобразования световых сигналов и потоков, такие как усиление, модуляция, вращение плоскости поляризации, отклонение в пространстве и другие. Такое разнообразие операций достигается благодаря введению в состав веществ специальных активаторов и добавок, примерами которых являются ионы редкоземельных (Er, Yb, Nd, Pr) и переходных (Cr, Ni, V, Co) элементов, фоточувствительные ионы (Ce, Ag, Fe), диэлектрические наноразмерные ( $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , CuCl, AgCl, AgBr, NaF) и полупроводниковые квантоворазмерные (CdS, CdSe, PbS, PbSe) добавки, а также наноразмерные частицы серебра, золота, меди и т. д. [2; 3; 4]. К активным оптическим материалам относятся лазерные, фото- и терморефрактивные, фото- и электрохромные, электро- и магнитооптические типы стекол.

Из *пассивных* (передающих) оптических материалов изготавливают оптические волокна, которые используются для передачи информации в виде оптических сигналов или изображения от коротких до дальних дистанций. В роли таких веществ выступают высокочистые, высокооднородные и высокопрозрачные неорганические стекла, стеклокерамика и органические полимеры. Дополнительно, пассивные оптические материалы разделяют по спектральному диапазону пропускания на: ультрафиолетовые, видимого и ближнего инфракрасного диапазона, среднего и дальнего инфракрасных диапазонов.

Наиболее известными оптическими материалами, работающими в ультрафиолетовой и видимой области спектра, являются кварцевые стекла [5; 6; 7; 8]. Среди веществ, прозрачных в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра (400 – 3000 нм), широкое применение получили бескислородные фторидные, многокомпонентные силикатные и фосфатные стекла [9]. Однако, на сегодняшний день в силу достаточной изученности материальной базы для вышеобозначенных диапазонов, наиболее востребованными являются материалы для среднего (3,0 – 8,0 мкм) и дальнего (8,0 – 40,0 мкм) инфракрасных спектральных диапазонов.

### **1.1 Материалы для среднего и дальнего инфракрасного диапазона**

Оптические материалы для среднего и дальнего инфракрасных диапазонов по их строению, свойствам и методам получения можно разделить на три класса стеклообразные, пластические и кристаллические материалы [10].

Стеклообразные материалы, структурно являющиеся затвердевшими расплавами аморфного строения, весьма распространены среди компонентов инфракрасной техники. Среди преимуществ стеклообразных материалов следует выделить их высокую оптическую однородность, благодаря которой из них можно изготавливать большие детали, соответствующие, с оптической точки зрения, высоким требованиям. Стекла не обладают эффектом спайности, в следствии чего отличаются повышенной механической прочностью и твёрдостью. Также большинство стеклообразных материалов устойчивы к воздействию окружающей среды. Однако узкий спектральный диапазон пропускания стекол в инфракрасной области и малая вариативность оптических свойств значительно снижают их конкурентоспособность. Существенным недостатком стеклообразных материалов является присутствие в их структуре воды и углекислого газа, которые вызывают сильное поглощение на длинах волн 2,7 – 3,0, 4,2 и 10,6 мкм, что затрудняет их использование в качестве проводников лазерного излучения. Также необходимо отметить, что существующие стекла за малым исключением, не пригодны для использования при высоких температурах.

Синтетические пластические массы широко используются для изготовления различных оптических элементов, таких как линзы, призмы, окна и т.д. Однако пластмассы, состоящие из «разветвленных» органических молекул, обладают множеством характеристических полос поглощения, что значительно уменьшает их диапазон пропускания в инфракрасной области спектра. В коротковолновой области спектра пластмассы имеют высокое пропускание, однако, с увеличением длины волны они пропускают только в узких участках спектра – «окнах», где отсутствуют полосы поглощения. Также пластмассы, в силу своих термомеханических свойств, могут применяться только в мягких эксплуатационных условиях. Совокупность этих факторов значительно снижает возможности использования пластических масс.

Основным преимуществом кристаллов, по сравнению с другими видами материалов, является многообразие их физических и химических свойств и эксплуатационных характеристик. Разнообразие кристаллов позволяет подобрать материал прозрачный в любом диапазоне инфракрасного спектра, в то время как, стекла прозрачны только в коротковолновом диапазоне. Значения показателей преломления и дисперсия изменяются

в кристаллических материалах несоизмеримо больше, чем в других материалах. Только кристаллические материалы обладают двупреломлением, пластмассы для этого недостаточно однородны. Большинство кристаллов имеют высокую температуру плавления, что позволяет их использовать как жаропрочные материалы. Таким образом, благодаря широкому разнообразию свойств, кристаллы являются в настоящее время основными оптическими материалами. Далее предлагается рассмотреть некоторые классы стеклообразных и кристаллических материалов, их основные оптические и теплофизические свойства, а также технологии их изготовления. При этом основным критерием включения в содержание главы данных о материале являлась возможность изготовления из них волоконных световодов.

### 1.1.1 Оксидные стекла

Наиболее распространенным и широко применяемым для различных целей стеклообразователем является диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Он используется для получения кварцевого стекла, а также во многих отраслях промышленности, благодаря ряду уникальных свойств. Однако, лишь с получением в конце прошлого столетия волоконных световодов с малым затуханием, этот материал приобрел особую значимость [5; 6; 7].

Кварцевое стекло высокопрозрачно в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области спектра от 200 до 1700 нм с затуханием менее 0,2 дБ/км на длине волны 1550 нм и обладает высокой твердостью, термостойкостью, тугоплавкостью и химической инертностью. Эти свойства позволяют применять этот материал и изготовленные из него изделия в сложных эксплуатационных условиях (агрессивные среды, высокие температуры и т. д.).

В последнее время перспективными стеклообразователями признаны диоксиды германия ( $\text{GeO}_2$ ) и теллура ( $\text{TeO}_2$ ) [11]. Преимущество стекол на основе этих материалов основано на содержании в них более тяжелых, в отличие кремния, элементов, что позволяет расширить область их пропускания до средней инфракрасной. Так, например, для стекла на основе диоксида теллура характерно оптическое пропускание в диапазоне от 3,3 до 6,0 мкм [12]. Другим привлекательным моментом является то, что с использованием этих стеклообразователей можно достичь низких оптических потерь менее 0,1 дБ/км на длинах волн в интервале 2,2 – 2,4 мкм [13].

Как правило, из оксидных стекол изготавливают двухслойные оптические волокна, состоящие из сердцевины и оболочки, различающиеся показателями преломления. Основным способом изменения показателя преломления исходного стеклообразователя

материала является его легирование примесными добавками. При фторировании кварцевого стекла уменьшается рэлеевское рассеяние и волновые потери. Однако, введение в состав фтора снижает прочность материала, что может привести к появлению трещин, а также усиливает «чувствительность» к диффузии водорода. Легирование плавленного кварца другими примесями, в том числе оксидами германия (I), фосфора (V), титана (I), алюминия (III), сурьмы (III), увеличивают показатель преломления в пределах от 1 до 15%.

Фосфорный ангидрид ( $P_2O_5$ ) [9] является наиболее предпочтительной примесной добавкой, поскольку повышает устойчивость материала к воде и снижает вероятность рекристаллизации. Добавление в состав кварцевого стекла 1 масс. % оксида титана ( $TiO_2$ ) увеличивает показатель преломления на 0,026%. Использование такой легирующей добавки хорошо тем, что титан может встраиваться в кристаллическую решетку кварца в различных степенях ионизации. Однако,  $Ti^{2+}$  является достаточно сильным поглотителем. Для его полного окисления требуется специальная термическая обработка при температуре ниже точки плавления стекла, приводящая к образованию двуокиси титана и водорода. Показатель преломления кварцевого стекла можно повысить добавлением оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ). Следует отметить, что  $Al_2O_3$  является достаточно распространенной легирующей примесью, благодаря стабильности и эффективности его встраивания в решетку кварцевого стекла.

Стекла на основе диоксида германия ( $GeO_2$ ) легируются окислами висмута ( $Bi_2O_3$ ), таллия ( $Tl_2O$ ) и свинца ( $PbO$ ). Введение в состав этих примесей повышает стеклообразующую способность и повышает стабильность конечного продукта при незначительном изменении показателя преломления [14]. Наиболее удачным с точки зрения повышения показателя преломления является легирование  $GeO_2$  оксидом сурьмы ( $Sb_2O_3$ ). Наличие этой дополнительной компоненты приводит к сильному смещению показателя преломления в радиальном направлении [15]. Однако наличие в составе оксидного стекла  $Sb_2O_3$  приводит к увеличению оптических потерь в коротковолновом диапазоне, что связывается с электронным поглощением атома Sb. Для изменения показателя преломления стекол на основе  $TeO_2$  используют оксиды бария ( $BaO$ ), цинка ( $ZnO$ ), вольфрама ( $W_2O_3$ ), тантала ( $Ta_2O_5$ ) и висмута ( $Bi_2O_3$ ).

Фактором, в значительной степени определяющим высокое качество стекла, является степень чистоты исходных веществ. Основные потери в оксидных стеклах связаны с поглощением излучения ионами переходных металлов (V, Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Mn) и гидроксильными группами (ОН), на долю которых приходятся основные потери, связанные с протеканием реакции с атмосферным водородом. Уменьшая количество примесей в

составе стекла, можно добиться и снижения потерь. Также следует отметить, что оксидные стекла на основе  $\text{GeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  химически малоустойчивы. Так, например, диоксид германия обладает хорошей растворимостью в воде. Этот факт в значительной мере снижает возможности применения таких материалов.

Оксидные стекла являются плохими проводниками тепловой энергии. Коэффициент теплопроводности кварцевых стекол находится в диапазоне от 0,5 до 1,0 Вт/(м·К). Например, у стекол, применяемых для остекления оконных рам, коэффициент теплопроводности равен 0,82 – 0,96 Вт/(м·К), что почти в 10 раз ниже, чем у аналогичных кристаллических минералов.

Содержание в составе стекла большого количества примесных щелочных окислов значительно снижает коэффициент теплопроводности. Уменьшение массовой доли стеклообразователя или его замена на другое вещество приводит к понижению теплопроводности. При изготовлении различных стеклянных изделий следует учитывать низкие значения теплопроводности материала, поскольку при обработке возможно появление локальных зон значительного перепада температур, которые приводят к возникновению внутренних напряжений и увеличению хрупкости.

Волоконные световоды на основе стекол  $\text{GeO}_2$  изготавливаются методом аксиального осаждения из газовой фазы. Этот метод характеризуется надежностью, высокой производительностью и отличной управляемостью процессом осаждения [16; 17]. Вместе с тем, метод аксиального осаждения является технически сложным, прежде всего из-за необходимости поддержания высокой температуры около 1000 °С и необходимости обдува зоны осаждения газообразным гелием. Для изготовления световодов на основе стекол  $\text{TeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  применяется традиционный тигельный метод, характеризующийся высокой стоимостью процесса. Так, при изготовлении волокон на основе стекол  $\text{TeO}_2$  используется золотой тигель [15].

### 1.1.2 Халькогенидные стекла

*Халькогенидные* стеклообразные полупроводники, изготавливаемые на основе элементов VI группы периодической таблицы Д.И. Менделеева (германий, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур), были сформированы в отдельную группу оптических материалов после их получения в 1954 году Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой [18]. Типичными представителями этого класса веществ являются сульфид и селенид цинка ( $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$ ). Кроме них в современной промышленности используются следующие композиты:  $\text{Ge-S}$ ,  $\text{Ge-Se}$ ,  $\text{As-S}$ ,  $\text{As-Se}$ ,  $\text{Ge-S-P}$ ,  $\text{Ge-As-Se}$ ,  $\text{Ge-Se-Te}$ ,  $\text{As-Se-Te}$ ,  $\text{Ge-As-Se-Te}$  и

другие. К ключевым достоинствам халькогенидных стекол относится их высокая прозрачность в инфракрасной области спектра (1,0 – 18,0 мкм) и высокая влагостойкость. Характерная температура стеклования халькогенов составляет 139 – 400 °С, что не позволяет совмещать их со стеклами других типов.

Селенид цинка (ZnSe) – один из наиболее распространённых оптических материалов, используемых для производства элементов инфракрасной оптики. Основное его отличие от других халькогенидных стекол – широкий диапазон спектрального пропускания, простирающийся от видимой 0,5 мкм до дальней инфракрасной области 22,0 мкм. Именно это свойство предопределило его значительное распространение в оптической промышленности.

Поликристаллический ZnSe производят путем химического осаждения вещества из газовой фазы в специальных реакторах. Использование такого метода позволяет получать конечный продукт с меньшим числом примесей за счет чего улучшаются оптические свойства материала. Кроме того, оказывается значительное влияние на механические и термические характеристики, требующие дополнительной деформации и рекристаллизации. Основным фактором, влияющим на свойства поликристаллического селенида цинка, является размер зерна, колеблющийся в диапазоне от 20 до 150 мкм. Размер зерен (Рисунок 1.1) в конечном продукте зависит от параметров проведения процесса (температуры, давления и концентрации) и изменяется по длине реактора [19]. Кроме того, частично потери вызваны примесной адсорбцией из-за наличия в составе  $H_2S$ ,  $H_2Se$ , оксидов различных элементов и молекул воды.

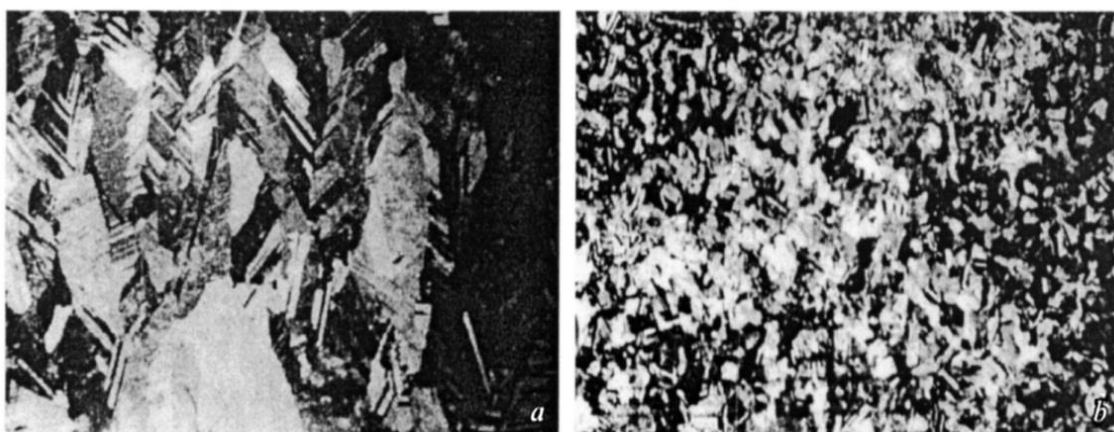


Рисунок 1.1 – Микрофотографии поликристаллического селенида цинка (ZnSe): а – выращенного из паровой фазы, b – после деформации и рекристаллизации [19].



Селенид цинка обладает высоким коэффициентом пропускания, повышенной прочностью и твердостью, оптической однородностью, эрозионной и термической стойкостью [20]. Показатель преломления ZnSe зависит от длины волны и представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Показатель преломления селенида цинка

Длина волны, $\lambda^e$ , мкм	2,75	5,00	7,50	9,50	11,0	12,5	13,5
Показатель преломления, $n$	2,44	2,43	2,42	2,41	2,40	2,39	2,38

Режимы теплового воздействия при изучении теплопроводности кристаллического селенида цинка подбирают исходя из направления роста кристаллов [20] (Рисунок 1.2а). Литературные данные о коэффициенте теплопроводности кристаллов ZnSe, полученных разными технологическими приемами и имеющих различное направление теплового потока относительно структуры образцов, приведены на рисунке 1.2б. Обозначения кривых на рисунке 1.2б соответствуют номерам образцов на рисунке 1.2а.

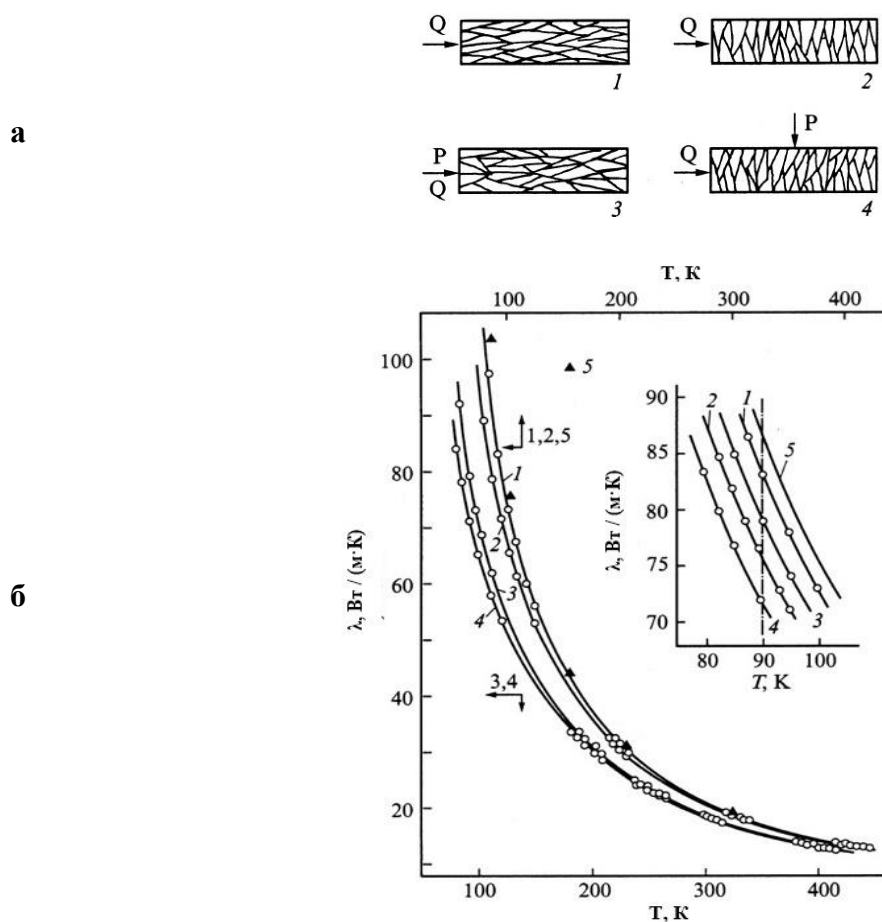


Рисунок 1.2 – Направление теплового потока  $Q$  и деформирующего напряжения  $P$  (а) и температурные зависимости образцов поликристаллического ZnSe (б) [20].

Для производства световодов из халькогенидных стекол применяются три основных метода: метод вытягивания из заготовки [21; 22], тигельный и фильерный методы. Серьезной проблемой при вытяжке оптических волокон является сублимация парообразных компонентов халькогенов, приводящая к неоднородностям поверхности, что сказывается на величине оптических потерь готового световода. Кроме того, существует набор требований, предъявляемых к заготовке и процессу вытягивания, в том числе геометрические размеры заготовки, скорость вытягивания, скорость газового потока, мощность нагревателя и т.д. Фильерный метод является модификацией тигельного метода, рассмотренного ранее в разделе 1.1.1. Этот метод позволяет производить оптические волокна перетягиванием через кварцевую фильеру под действием давления, создаваемого нагнетанием газообразного азота [23]. К недостаткам фильерного метода следует отнести низкую производительность, обусловленную малыми значениями прикладываемого давления в диапазоне 0,5 – 1,5 атм.

В настоящее время полностью изучены физико-химические основы и созданы технологии производства халькогенидных стекол на основе серы, селена, теллура и мышьяка с низким содержанием вредных примесных элементов, высокочистых стекол систем As–S, As–Se, Ge–As–Se [13].

### 1.1.3 Фторидные стекла

Самые стабильные фторидные стекла получают на основе композита  $ZrF_4$ – $BaF_2$ – $LaF_3$ – $AlF_3$ – $NaF$ , где фторид циркония (IV) выступает в роли стеклообразователя, связывающего все компоненты, фторид бария (II) – модификатора, фторид лантана (III) обеспечивает стабильность структуры, а фториды алюминия (III) и натрия (I) изменяют вязкость. Для улучшения свойств стекла, применяемого для производства оптических волокон, в его состав вводят фториды церия, лутеция, гадолиния. Введение в структуру стекла ионов  $Nd^{+3}$  или  $Er^{+3}$  позволяет получать активные оптические волокна, способные усиливать и генерировать свет на длинах волн 1060, 1300 и 1550 нм. Фторидные стекла прозрачны в широком спектральном диапазоне длин волн от 0,3 до 40,0 мкм. Из-за воздействия атмосферной влаги и кислорода возможна рекристаллизация фторидных стекол, поэтому для их защиты применяют специальные покрытия.

Кристаллы дифторидов  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) имеют структуру флюорита, при этом фторид кадмия обладает самым малым параметром кристаллической решетки. С уменьшением ионного радиуса катиона кристаллы со структурой флюорита становятся неустойчивыми, и стабильность приобретает тетрагональная структура типа рутила.

Параметры решеток  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  [79] близки по значению, но молекулярная масса и плотность хлорида кадмия значительно выше, а температура плавления и температура Дебая ниже. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  хлорида кадмия равен  $2,65 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [9]. Значения коэффициента теплопроводности уменьшаются в ряду  $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 \rightarrow \text{BaF}_2$  с увеличением молекулярного веса соединения. При легировании фторидных кристаллов ионами редкоземельных элементов величина коэффициента теплопроводности снижается, при этом характер понижения является индивидуальным.

Данные о теплопроводности чистых кристаллов  $\text{MF}_2$  представлены на рисунке 1.3. Интересным выглядит тот факт, что значения коэффициента теплопроводности фторида кадмия существенно меньше, чем остальных более легких соединений. Так величина теплопроводности  $\text{CdF}_2$  во всем исследованном температурном интервале оказывается почти в 4 раза ниже, чем теплопроводность  $\text{BaF}_2$ .

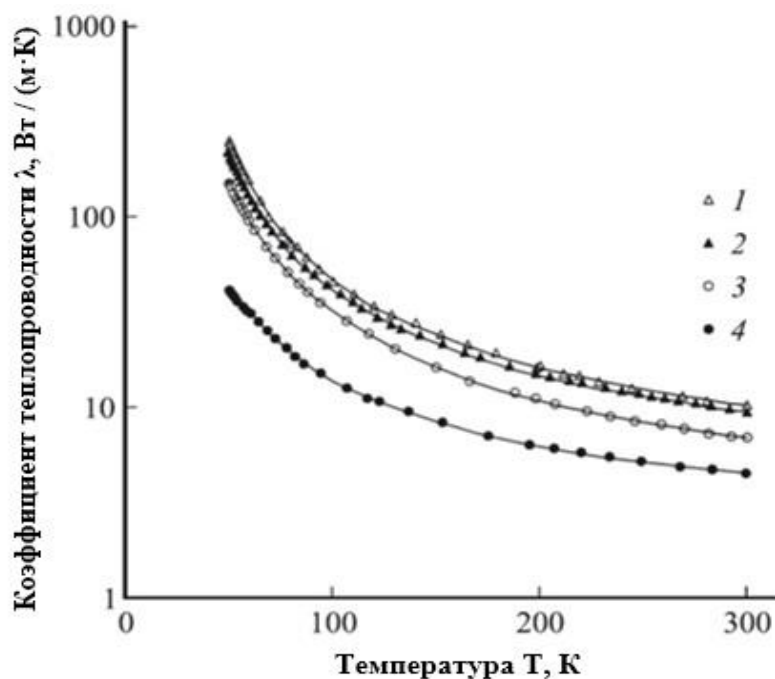


Рисунок. 1.3 – Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов  
1 –  $\text{CaF}_2$ , 2 –  $\text{SrF}_2$ , 3 –  $\text{BaF}_2$ , 4 –  $\text{CdF}_2$  [9].

На рисунке 1.4 приведены экспериментальные данные  $\lambda(T)$  для легированных образцов  $\text{CdF}_2$ . Введение в структуру редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к значительному понижению теплопроводности во всем температурном диапазоне. В случае составов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Ho}$ ) с большим содержанием РЗЭ наблюдается рост теплопроводности  $\lambda(T)$  с температурой, что характерно для разупорядоченных сред-стекол.

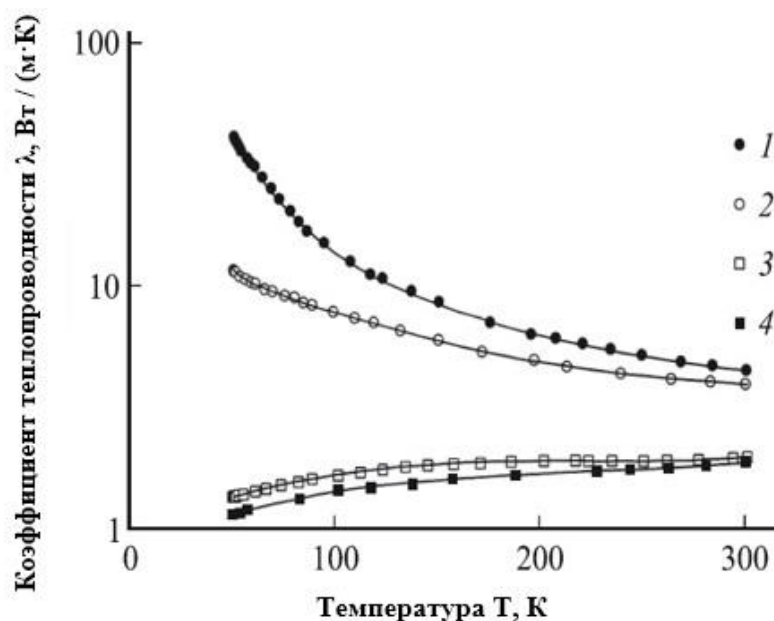


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов  $\text{CdF}_2$  легированных: 1 –  $\text{CaF}_2$ , 2 –  $\text{Ca}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{F}_{2.03}$ , 3 –  $\text{Ca}_{0.85}\text{Ho}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ , 4 –  $\text{Cd}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{F}_{2.10}$  [9].

Методы изготовления волоконных световодов на основе фторидных стекол можно разделить на две категории: вытяжка световодов из заготовки (метод преформы) и тигельный метод. При использовании первого метода в простом варианте вытяжка производится из однородного стеклянного стержня, поэтому получаемые световоды обладают одинаковым показателем преломления по всему сечению. Авторами [24] предложено усовершенствование метода преформы, в котором на исходный стержень предварительно надевается пластмассовая трубка (тефлон). Реализация подобного подхода возможна, благодаря близким температурам плавления фторидных стекол и некоторых пластмасс, и позволяет производить двуслойные световоды с полимерным покрытием. Такие волокна имеют незначительное число микротрещин, обладают большей прочностью и защищены от контакта с окружающей средой, что увеличивает стабильность передаваемого по ним сигнала. Однако при вытяжке световодов из заготовки обязательным является прецизионный контроль температуры, необходимость которого обусловлена сильной зависимостью вязкости фторидных стекол от температуры [13].

Преимущество тигельного метода производства световодов из фторидного стекла является высокая производительность, а также одновременная с процессом вытяжки закалка световодов, которая подавляет образование новых кристаллов. Однако, как и при использовании метода преформы, ввиду низкой вязкости фторидных стекол, необходимо соблюдать строгий температурный режим вытяжки и применять специально сконструированные тигли, чтобы избежать растрескивания и деформации световодов [25].

На сегодняшний день фторидные стекла, в частности на основе фторида кадмия, легированного трехвалентными элементами, нашли применение в области оптической записи информации, динамической голографии [81] и являются перспективными материалами для создания лазеров и элементов фотоники [26; 27].

#### 1.1.4 Галогенидные стекла

Основным компонентом *галогенидных* стекол являются хлориды и бромиды различных металлов. Оптические стекла на основе хлорида цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ) обладают основной полосой пропускания в дальней инфракрасной области спектра около 38,0 мкм со значительно уменьшенными потерями на рассеяние Рэлея. Однако, они обладают высокой гигроскопичностью. Стекла из хлоридов калия ( $\text{KCl}$ ) и натрия ( $\text{NaCl}$ ) имеют малые внутренние потери, но, вместе с тем, они растворяются в воде и довольно чувствительны к загрязнению. Также хлоридные стекла обладают рядом общих недостатков, таких как возможность расстеклования или образования внутри структуры самостоятельных кристаллов размером от 10 до 50 мкм, связанных с малой термостабильностью, относительно узкая область стеклообразования, а также низкая химическая устойчивость, которые значительно снизили возможность их применения.

Среди галогенидных стекол особый интерес вызывают галогениды одновалентного таллия, а точнее твердые растворы на их основе  $\text{TlCl-TlBr}$  (КРС-6) и  $\text{TlBr-TlI}$  (КРС-5). Впервые монокристаллы КРС-5 и КРС-6 были получены фирмой Karl Zeiss еще во времена второй мировой войны. Однако начало активным исследованиям этих материалов было положено в 1978 году после получения авторами [11] на их основе кристаллических световодов. Основным преимуществом твердых растворов  $\text{TlCl-TlBr}$  и  $\text{TlBr-TlI}$ , по сравнению с другими инфракрасными материалами, является их свойство пропускать инфракрасное излучение в широкой области спектра от 0,21 до 27,0 мкм для КРС-6 и от 0,5 до 40,0 мкм для КРС-5 [12]. Это зависит, в первую очередь, от колебаний кристаллической решетки, которые определяются массой атома и характером химической связи. Чем больше масса атомов, из которых состоят кристаллы, тем в более длинноволновой области спектра происходит поглощение кристаллической решеткой. С увеличением степени ионности связи растет интенсивность поглощения и избирательного отражения решетками кристалла. Спектральное пропускание монокристаллов КРС-5 и КРС-6 представлено на рисунке 1.5 [10].

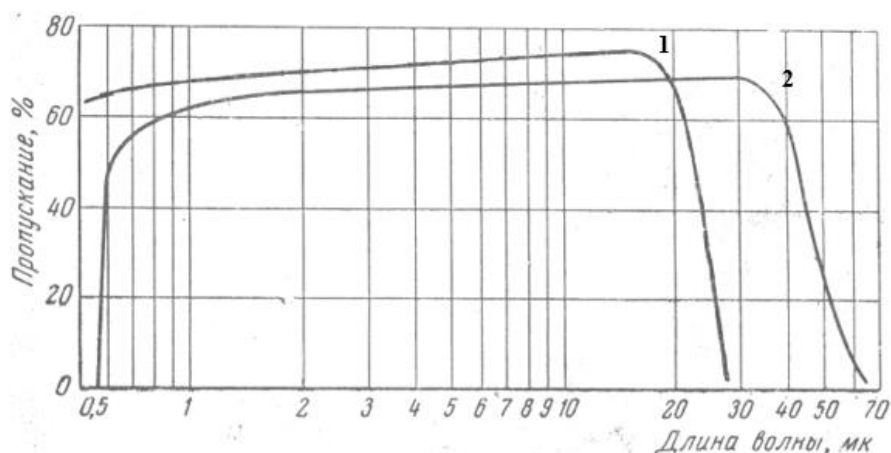


Рисунок 1.5 – Спектральное пропускание монокристаллов: 1 – TlBr–TlI (KPC-5); 2 – TlCl–TlBr (KPC-6) [10].

Среди других достоинств монокристаллов на основе твердых растворов TlCl–TlBr (KPC-6) и TlBr–TlI (KPC-5) следует выделить довольно высокий показатель преломления 2,38, малый коэффициент поглощения  $8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  на длине волны 10,6 мкм, высокую температуру плавления и незначительную растворимость в воде [13].

Теплопроводность монокристаллов KPC-5 и KPC-6 достаточно хорошо изучена в температурном диапазоне от 170 до 620 К, а значение коэффициента эффективного теплопроводности достигает по данным авторов [10; 12; 13; 28] 0,54 и 0,71 Вт/(м·К), для TlCl–TlBr и TlBr–TlI соответственно. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности этих материалов, согласно [28], представлена на рисунке 1.6.

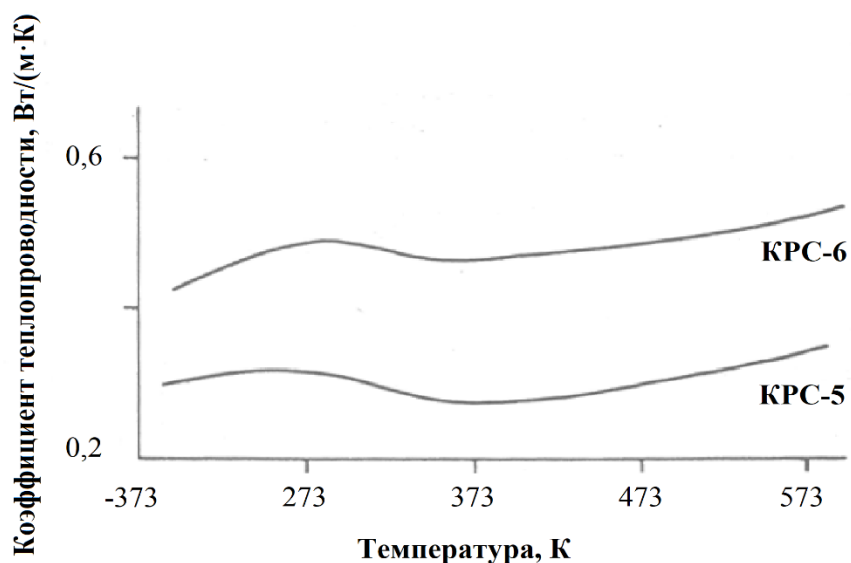


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов KPC-5 и KPC-6 [28].

Поликристаллические световоды из кристаллов твердых растворов  $\text{TlCl-TlBr}$  (КРС-6) и  $\text{TlBr-TlI}$  (КРС-5) изготавливают методом экструзии (выдавливания) [21]. Для этого выращенные методом Бриджмена монокристаллы помещают в контейнер и экструдировать через фильеру под высоким давлением. Метод экструзии отличается высокой производительностью, простотой реализации и невысокой стоимостью. Однако, недостатком данного метода, применительно к кристаллам КРС-5 и КРС-6, является их высокий коэффициент трения о стенки фильеры [29], что значительно сказывается на качестве поверхности получаемых световодов. Авторы [21] для снижения трения предлагают использовать алмазную фильеру, что в итоге влияет на конечную стоимость процесса. В завершении следует отметить, что несмотря на все достоинства данного типа материалов потенциал их применения в различных областях науки и техники так и не был реализован. Это в первую очередь связано с наличием в химическом составе кристаллов большой доли ядовитого таллия.

Оптические материалы должны обладать разнообразными физико-химическими свойствами и удовлетворять достаточно жестким эксплуатационным характеристикам: прозрачность в широком диапазоне спектра, механическая и лучевая прочность, высокая чистота и однородность материала, стойкость к влаге, термоударам и другим внешним воздействиям, нетоксичность, технологичность изготовления. Всему комплексу требований не удовлетворяют даже лучшие из вышерассмотренных кристаллов, работающих в диапазоне от 5,0 до 15,0 мкм: селенид цинка имеет поглощение на длине волны  $\text{CO}_2$ -лазера выше  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , на порядок ниже поглощение в кристаллах хлорида калия, но они гигроскопичны и хрупки и т.д.

Материалы, прозрачные в инфракрасной области спектра, привлекают к себе внимание и по таким причинам: во-первых, они способны пропускать излучения лазеров  $\text{HF}$  (2,7 мкм),  $\text{DF}$  (3,8 мкм),  $\text{CO}$  (5,3 мкм),  $\text{CO}_2$  (10,6 мкм), длины волн которых лежат в этом диапазоне, во-вторых, в указанных материалах оптические потери могут быть снижены до величины  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ , что открывает возможность изготовления на их основе инфракрасных световодов для передачи электромагнитного излучения и оптических элементов для мощных лазеров [30; 31; 32; 33; 34]. Развитие лазерной техники, волоконной оптики и оптоэлектроники стимулировало более интенсивное проведение исследований по изучению свойств и разработке экологически чистых, замкнутых технологий получения кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I) и световодов на их основе [35; 36; 37; 38; 39; 40; 41]. При этом широкое разнообразие их свойств делают кристаллы галогенидов серебра и твердые растворы на их основе

перспективными материалами для ближнего, среднего и дальнего инфракрасных диапазонов [42; 43; 44; 45]. Далее более подробно будут рассмотрены кристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I), их физико-химические свойства, технология получения и основные области применения.

## 1.2 Оптические материалы на основе твердых растворов галогенидов металлов

Кристаллы на основе галогенидов серебра обладают совокупностью свойств, способствующих их применению в самых различных областях. Они широко применяются в фотографии, в производстве фотохромной оптики и твердых электролитов [46; 47; 48], и до сих пор не найдено материалов способных конкурировать с ними. Вследствие прозрачности в широком спектральном диапазоне от 0,4 до 40,0 мкм кристаллы AgHal находят применение в качестве оптических элементов, а в виду высокой пластичности из них получают световоды методом экструзии [49]. Нетоксичность и практически нерастворимость в воде этих кристаллов дает им огромное преимущество перед такими оптическими материалами как галогениды щелочных металлов (NaCl, KCl, KBr). Но из-за высокой фоточувствительности AgHal, которая является достоинством для использования их в фотографии, применение этих кристаллов в оптической промышленности, наоборот, сдерживалось до разработки авторами [50] высокочистых твердых растворов на их основе.

До 2011 года поиск, исследования и разработку новых кристаллов, а также получение на их основе инфракрасных световодов проводили на кафедре «Физической и коллоидной химии» Химико-технологического института Уральского Федерального Университета имени Первого президента России Б.Н. Ельцина. С 2011 года и по сегодняшний день исследования продолжаются в специально созданном Инновационно-внедренческом центре «Центр инфракрасных волоконных технологий» при ХТИ УрФУ. За более чем 30-летнюю историю научных изысканий создана новейшая элементная база фотоники для широкого спектрального диапазона от 0,4 до 45,0 мкм на основе высокочистых кристаллов твердых растворов систем  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ,  $\text{Ag}_x\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{Br}_{1-x-y}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0.54x}\text{I}_{0.54x}$  и фотонно-кристаллических инфракрасных световодов на их основе, в том числе с расширенным полем моды, а также оптических изделий (слои и пленки) и модовых фильтров [51–71]. Такие материалы нашли применение в различных областях, в том числе при изготовлении сцинтилляционных датчиков, медицинских приборов и спектрометрического оборудования.

Среди четырех галогенидов серебра – AgF, AgCl, AgBr и AgI наибольший практический интерес представляют последние три соединения. AgF наиболее растворим в



воде, а его светочувствительность мала, что значительно ухудшает его физико-химические свойства и, как следствие, ограничивает его применение. Как бромистое, так и хлористое серебро имеют ионную кубическую решетку (Таблица 1.2) типа решетки хлорида натрия [72; 73]. В вершинах кубов попеременно расположены положительные ионы серебра и отрицательные ионы галогена. Постоянные этих решеток  $a$ , т.е. расстояния между ближайшими одинаковыми ионами, многократно определялись методами рентгеноструктурного анализа (Таблица 1.2).

Йодистое серебро известно в трех модификациях:  $\alpha$  – AgI существует при температурах выше 146 °С и имеет объемно-центрированную решетку,  $\beta$  – AgI с гексагональной решеткой устойчиво при температурах ниже точки перехода и  $\gamma$  – AgI существует при температурах ниже 137 °С с кубической решеткой типа цинковой обманки.

Таблица 1.2 – Кристаллографические характеристики AgCl, AgBr, AgI [10]

Соединение	Сингония	Параметры решетки		Пространственная группа
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
1	2	3	4	5
AgCl	кубич.	5,550	-	Fm3m
$\alpha$ -AgI	кубич.	5,070	-	-
$\beta$ -AgI	гексагон.	4,590	7,5	P6 <sub>3</sub> mc
$\gamma$ -AgI	кубич.	6,495	-	F $\bar{4}$ 3m

Рентгенографические данные показывают, что постоянная решетки кристаллов AgHal меняется при добавлении в них соли другого галогена. Смешанные кристаллы AgBr(I) анизотропны, у них наблюдается двойное лучепреломление. Твердость этих кристаллов растет с увеличением концентрации ионов йода. При добавлении иодида серебра в AgBr растет число дислокаций, и кристаллы становятся более хрупкими. При увеличении температуры объем кристаллов AgCl и AgBr увеличивается, а объем  $\beta$  – и  $\gamma$  – AgI уменьшается. Для  $\alpha$  – AgI коэффициент линейного расширения положителен. Значения коэффициентов линейного расширения представлены в таблице 1.3.

Данные различных авторов по температуре плавления галогенидов серебра хорошо совпадают между собой. Температура плавления AgCl при атмосферном давлении составляет 455 – 458°C, для AgBr – 420 – 430°C и α-AgI – 550 – 555°C.

Галогенидные соли серебра являются ионными проводниками и обладают высокой электропроводностью в сравнении с другими ионными кристаллами. Так, при комнатной температуре удельная проводимость кристаллов AgBr без примесей  $\sigma = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , для AgCl  $\sigma = (2 - 4) \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а для AgI  $\sigma = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1.3 – Физико-химические характеристики галогенидов серебра [74; 75]

Характеристика	AgF	AgCl	AgBr	AgI
1	2	3	4	5
Ионный радиус, $r_{Ag-r}, \text{\AA}$ ,	2,46	2,77	2,88	2,81 2,99
Энергия кристаллической решетки $\Delta E$ , 298 кДж/моль	951	902	887	886
	925	833	808	774
	973	926,9	892,9	818,8
Энергия Гиббса, $\Delta G$ , Дж, 298 К	-	-109,80	-96,90	-66,19
	-	-109,72	-95,94	-66,32
	-	-109,54	-97,02	-66,35
Энтродия, $S$ , 298 Дж/моль К	-	96,11	-107,10	114,2
	-	96,23	107,11	115,48
Удельная теплоёмкость, $C$ , 298 Дж/моль К	-	50,80	52,38	54,43
	-	50,79	52,30	54,43
Энергия диссоциации, $\Delta H_d$ , кДж/моль		313,7	292	234
	356	310	-	230
Энергия сублимации, $\Delta H_s$ , кДж/моль	214	234,3	197,1	153,1
	-	224,26	205	196,65
Растворимость, $PP$ при $t=25^\circ\text{C}$ , моль/л	-	$1,73 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$8,1 \cdot 10^{-17}$

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5
Электропроводность, $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	-	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Твердость, $H$ , кг/мм <sup>2</sup>	-	45	45	2
Коэффициент сжимаемости, $\beta$ , кбар <sup>-2</sup> 10 <sup>-3</sup>	-	2,20	2,40	4,0
Коэффициент теплового расширения, $\alpha_t$ , град <sup>-1</sup>	-	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ - $7,8 \cdot 10^{-5}(\alpha)$ $5 \cdot 10^{-6}(\beta)$
Степень ионности связи, $e$				
по Фимипсу	0,89	0,86	0,85	0,77
по Сцигети	0,89	0,71	0,67	0,61
по методу ЭО	0,76	0,68	0,65	0,62
Радиусы галогенид-ионов, Å	1,33	1,81	1,95	2,16

Твердые растворы галогениды серебра и одновалентного таллия представляют собой ионные кристаллы со структурой NaCl [12]. Их кристаллическая решетка образована правильным чередованием катионов серебра  $\text{Ag}^+$  и анионов галогена  $\text{Hal}^-$ , которые удерживаются электрическими силами притяжения. Атомные решетки хлорида и бромида серебра одноступенчатые и постоянные их близки (для  $\text{AgCl}$  – 2,77 Å и для  $\text{AgBr}$  – 2,88 Å), поэтому решетка полученных при совместной кристаллизации смешанных кристаллов любого состава относится к тому же типу, что и чистых. При этом постоянная решетки таких кристаллов меньше, чем у чистого бромида серебра, но больше, чем у хлорида. Анионы в решетке расположены случайно, но в пропорциях, соответствующих химическому составу кристалла. Рентгенографические данные [12] показывают, что постоянная решетки кристаллов  $\text{AgHal}$  меняется при добавлении в них соли другого галогена. Так, для  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  постоянная решетки ( $\alpha$ ) меняется пропорционально процентному содержанию каждой соли, что говорит об образовании однородных кристаллов. Галогенидные соли серебра являются ионными проводниками и обладают высокой электропроводностью в сравнении с другими ионными кристаллами [47].

В двойных системах галогенидов серебра образуются твердые растворы различной степени протяженности: от непрерывных твердых растворов  $\text{AgCl-AgBr}$  до ограниченных в системах  $\text{AgCl-AgI}$ ,  $\text{AgBr-TlI}$ . Ограничение растворимости в первую очередь связано с различием кристаллического строения иодида серебра и таллия, с одной стороны, хлорида и бромида серебра – с другой. Например, при кристаллизации расплавов  $\text{AgCl-AgBr}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов, что явно следует из диаграммы состояния [37]. Подобные явления можно наблюдать на диаграммах плавкостей других твердых растворов [32; 76; 77; 78; 79].

Кристаллы в твердом состоянии представляют собой структуры с ионной периодичностью. Это значит, что их кристаллическая решетка образована правильным чередованием ионов, которые удерживаются на своих местах по преимуществу электрическими силами притяжения разноименных зарядов. Чередование ионов кристаллической структуры описывается различными вариантами строения элементарной ячейки кристалла [80].

Силы, удерживающие ион, являются силами притяжения и отталкивания зарядов по закону Кулона. Сравнительно сильное взаимодействие между ионами, связывающее их в упорядоченную пространственную решётку, приводит к тому, что эти частицы не могут двигаться независимо – любое их возбуждение распространяется в среде в виде волны. Однако, при любой отличной от абсолютного нуля температуре частицы находятся в тепловом движении. В результате по всевозможным направлениям в среде распространяются упругие волны различных частот, при тепловых воздействиях на ионы кристалла возможно возникновение рассеивания на упругих колебаниях собственной решетки кристалла [12].

Сильное воздействие на теплопроводность кристаллов оказывают нарушения, или, как их чаще называют, дефекты решетки. Их подразделяют обычно по двум важнейшим признакам: во-первых, они бывают точечными, если затрагивают только один ион, и протяженными, если затрагивают несколько последовательных ионов, и, во-вторых, они бывают примесными, если обусловлены посторонними ионами, атомами, молекулами, находящимися либо внутри, либо на поверхности кристалла, и собственными, если присущи также химически чистым кристаллам [82]. В результате совместного влияния этих факторов теплопроводность нового соединения оказывается значительно ниже теплопроводностей его составляющих (Таблица 1.4).

Например, хлорид серебра ( $\text{AgCl}$ ) и бромид серебра ( $\text{AgBr}$ ) имеют примерно равные значения теплопроводности, составляющие 1,15 и 1,21 Вт/(м·К) соответственно, в то время

как теплопроводность твердого раствора этих соединений состава  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  в два раза ниже – 0,59 Вт/(м·К). Такая же тенденция наблюдается для других твердых растворов –  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  и  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ . Во всех случаях смешение компонентов AgCl и AgBr уменьшает теплопроводность соединения за счет усложнения строения кристаллической решетки и уменьшения средней длины свободного пробега электронов.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства галогенидов серебра [83]

Свойства	AgCl	$\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$	$\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$	$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$	AgBr
Коэффициент теплопроводности, $\lambda$ , Вт/(м·К) при 300 К	1,15	0,67	0,59	0,64	1,21
Удельная теплоемкость, $C$ , Дж/кг·К при 298К	508	365	338	319	525

Например, хлорид серебра (AgCl) и бромид серебра (AgBr) имеют примерно равные значения теплопроводности, составляющие 1,15 и 1,21 Вт/(м·К) соответственно, в то время как теплопроводность твердого раствора этих соединений состава  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  в два раза ниже – 0,59 Вт/(м·К). Такая же тенденция наблюдается для других твердых растворов –  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  и  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ . Во всех случаях смешение компонентов AgCl и AgBr уменьшает теплопроводность соединения за счет усложнения строения кристаллической решетки и уменьшения средней длины свободного пробега электронов.

Выращивание кристаллов галогенидов серебра и одновалентного таллия и производство световодов на их основе является многоступенчатым, трудоемким и длительным во времени процессом и представляет собой сложную научно-техническую задачу не только из-за необходимости использования особо чистых веществ, но и благодаря чрезвычайной чувствительности кристаллов к малейшим изменениям условий роста. В общем виде эту технологию можно разделить на несколько основных этапов:

- синтез исходной шихты гидрохимическим методом (ТЗКС);
- рост кристаллов методом Бриджмена;
- контроль качества, выращенных кристаллов, путем исследования оптических свойств;
- экструзия кристаллических инфракрасных световодов.

Согласно этой технологии, для достижения цели диссертационной работы, была поставлена задача по выращиванию кристаллов четырех составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , а также получению инфракрасных световодов на их основе. Следует отметить, что для каждого состава условия производства индивидуальны, поэтому решение поставленной задачи достигалось путем расчетов условий проведения термозонной кристаллизации-синтеза, подбору режимов роста кристаллов, исследованию их оптических свойств и подбору параметров экструзии.

### **1.3 Перспективные области применения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I) и световодов на их основе**

#### **1.3.1 Новый класс кристаллических волоконных неорганических сцинтилляторов**

Развитие и достижения многих отраслей науки и техники в той или иной степени связаны с применением радиоактивных изотопов. В связи с этим широкое применение сцинтилляционных счетчиков дало мощный толчок к синтезированию новых эффективных сцинтилляторов. В качестве сцинтилляторов наибольшее распространение получили неорганические кристаллы. Их применение основывается на следующем комплексе свойств: высокая чувствительность, особенно к  $\gamma$  – излучению, высокая температура плавления, по сравнению с органическими сцинтилляторами, высокая скорость счёта и временная разрешающая способность, возможность использования счетчиков различных геометрических форм и размеров, обусловленных специальными условиями изготовления. В ИВЦ «Центр волоконных инфракрасных технологий» разработан производительный, хорошо воспроизводимый, энергосберегающий способ получения поликристаллических гибких волоконных сцинтилляторов с уникальными свойствами, имеющих геометрически правильную круглую сердцевину и оболочку по всей длине [85; 86]. Длина получаемого поликристаллического световода может достигать десятков метров, что превышает максимальную длину известных монокристаллических волоконных сцинтилляторов, составляющую от одного до двух метров, в пять раз. Кроме того, используемые сегодня сцинтилляторы имеют непостоянный диаметр по длине волокна, а вследствие монокристаллической структуры не подлежат изгибу. Материалом сердцевины световодов служит, например,  $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , а оболочки -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; либо сердцевина состоит из  $\text{LiNbO}_3$  [87], легированного Mn, а оболочка выполнена из  $\text{LiNbO}_3$ . Максимум спектра свечения таких световодов находится в диапазоне 440 нм.

Сердцевину и оболочку разработанных волоконных сцинтилляторов изготавливают методом экструзии из монокристаллических заготовок на основе твердых растворов

галогенидов серебра  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ , легированных йодидом одновалентного таллия (ТII). Состав сердцевины имеет больший, по сравнению с оболочкой, показатель преломления ввиду повышенного содержания ТII, поэтому сцинтилляционное излучение преломляется на границе раздела сердцевина-оболочка, и распространяется по сердцевине практически без потерь. Определенное содержание ТII в волокне обеспечивает наличие полосы люминесценции в диапазоне длин волн от 550 нм до 850 нм с максимумами свечения на 630 нм и 760 нм. Явление люминесценции связано с излучательной диссипацией поглощенной веществом энергии. Процессы поглощения и люминесценции в твердых телах могут происходить внутри одних и тех же центров. Данный метод исследований основан на регистрации излучения, которое возникает при переходе центра, возбужденного падающим светом, в основное состояние и поэтому характеризуется определенной продолжительностью, которая определяется временем жизни центра в возбужденном состоянии, связанного с энергетической шириной возбужденного уровня, а также с возможными безизлучательными релаксациями.

На основе полученных поликристаллических неорганических волокон было разработано три типа сцинтилляционных датчика рассмотренных ниже. Были проведены исследования основных свойств КНС, которые приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Кристаллические неорганические сцинтилляторы на основе твердых растворов галогенидов серебра

КНС	Содержание, мас. %				
	AgCl	AgBr	активирующая добавка		
			AgI	ТII	Eu, Ce, Tl
ЛИЯ – 1 [88]	23,95	76,00	0,05	–	–
ЛИЯ – 2 [89]	23,94	76,00	0,05	–	Один из указанных галогенидов металлов в количестве 0,01
Сцинтилляционный световод [91]	20,00	79,49	0,50	–	
ЛИЯ – 3 [90]	18,0	74,0	1,0	7,0	–

### 1.3.2 Медицинские скальпели

В современной медицине уже давно используется широкий спектр медицинских лазерных аппаратов, работающих в различных диапазонах длин волн [92]. Так, например,

эрбиевые лазеры применяются в косметологии и пластической хирургии, а рубиновые и неодимовые лазеры стали основными инструментами дерматологии и эстетической медицины. Однако, наибольшее распространение в различных областях медицины, таких как хирургия, гинекология, урология, стоматология, нейрохирургия и т. д. получил углекислый лазер, работающий на длине волны 10,6 мкм. Это, прежде всего, связано с тем, что СО<sub>2</sub>-лазер обладает рядом ценных свойств, резко выделяющих его среди других хирургических инструментов – электрического, криогенного, плазменного и обычного металлического скальпелей. Принципиальным отличием лазерного скальпеля от вышеперечисленных приборов является то, что отсутствует контакт манипулятора аппарата с оперируемыми тканями, а зона термического повреждения тканей в несколько раз меньше. Лазерное излучение длиной волны 10,6 мкм способно производить бескровную диссекцию тканей при одновременном уничтожении патогенной микрофлоры и опухолевых клеток в операционной ране. Кроме того, такие раны достаточно быстро регенерируют, благодаря отсутствию лейкоцитарной инфильтрации.

Несмотря на распространенность медицинских лазеров, до сих пор существуют проблема в области разработки удобных и малогабаритных манипуляторов для данных приборов. Наиболее удачным является манипулятор, изготовленный из кварцевого оптического волокна, к достоинствам которого относятся малый размер (диаметр может составлять всего 300 – 400 мкм), удобство в работе, легкость обработки и стерилизации. Однако, кварцевые световоды имеют и ряд недостатков, главный из которых узкий оптический диапазон работы, ограничивающий их применение в установках, работающих на углекислом газе. На сегодняшний день в аппаратах на СО<sub>2</sub>-лазерах применяют зеркально-шарнирные манипуляторы на основе жестких полых трубок, соединяющих шарниры с поворотными зеркалами. Такие манипуляторы имеют меньшую подвижность, более громоздки и позволяют работать только на открытых операционных полях.

Решением данной проблемы является использование в качестве манипуляторов инфракрасных световодов, изготовленных из кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия [93; 94; 95]. Данные световоды обладают такими же положительными качествами, что и кварцевые волокна, но в отличие от них позволяют создать гибкие лазерные скальпели, обладающие большим спектральным диапазоном работы от 2,0 до 40,0 мкм, который позволяет использовать их в практически любых медицинских лазерных установках, в том числе и работающих на СО<sub>2</sub>-лазерах. Подобные манипуляторы позволяют проводить не только поверхностные операции, но и



осуществлять подвод лазерного излучения практически к любому внутреннему органу, используя стандартную эндоскопическую технику.

### 1.3.3 Волоконные зонды для ИК-Фурье спектроскопии

Одним из перспективных направлений является создание оптических приборов, предназначенных для мониторинга химических реакции в режиме реального времени методом инфракрасной спектроскопии. Внедрение подобных систем дистанционного контроля на предприятия химической, пищевой и фармакологической промышленности позволит сократить трудовые и временные затраты на анализ образцов продукции в процессе производства, автоматизировать технологические линии и уменьшить количество брака, тем самым повысив качество конечного продукта. В работах [96; 97; 98; 99; 100] описывается линейка оптоволоконных зондов, включающая зонд с рабочим элементом типа «петля» Optokorsa IRF-L для неагрессивных жидких сред, зонд с рабочим элементом «призма НПВО» Optokorsa IRF-D для твердых и жидких сред, в том числе и агрессивных, и зонд с рабочим элементом типа двойная петля Optokorsa IRF-M для газовых сред.

Оптоволоконные зонды совместимы с любым типом инфракрасных спектрометров, благодаря использованию для подключения универсальной оптической приставки, устанавливаемой в кюветное отделение. Рабочий диапазон определения примесных компонентов с пределом обнаружения 0,001 моль/л составляет  $3000 - 550 \text{ см}^{-1}$ , а с пределом обнаружения 0,1 моль/л –  $3500 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Диаметр погружной части равен 14 мм, длина – 80 мм. Общая длина зонда составляет 1 м с минимальным радиусом изгиба в 100 мм. Корпус зондов выполнен из капролона, а защитная оболочка световодов – из фторопласта. Готовое изделие помещается в ударопрочный кейс, оборудованный подставкой-держателем. Тестовые испытания показали возможность применения зондов для мониторинга веществ в различных агрегатных состояниях с погрешностью измерения не хуже 1 %.

Еще одним перспективным направлением применения инфракрасных световодов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия является их использование для пирометрического измерения температуры и передачи инфракрасных изображений. Наибольший интерес вызывает тот факт, что кристаллические световоды могут передавать информацию в случае неблагоприятных окружающих условий, например, внутри работающих двигателей, в печах и ядерных реакторах. Таким образом, исходя из аналитического обзора литературы, целью диссертационной работы стало комплексное исследование теплопереносных свойств кристаллических инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, которая включала

в себя задачи по исследованию возможности передачи информации о температуре и температурных полях (инфракрасных объектов) как в непрерывном, так и в импульсном режимах, определение основных теплофизических свойств инфракрасных световодов, а также определение новых перспективных областей их применения.

На основании вышеизложенного можно заключить, что достижения цели диссертационного исследования необходимо:

1. разработать технологию получения гибких инфракрасных световодов малого диаметра (до 2 мм);
2. исследовать общие теплофизические свойства готовых изделий – световодов;
3. установить возможность передачи информации о температурных полях различных объектов, находящихся в замкнутых контурах.
4. рассмотреть возможные перспективные варианты применения, полученных световодов.

## ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Данная глава посвящена технологическому процессу производства инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I)\*, которые в дальнейшем использовались для проведения исследований. Приведено описание основных технологических этапов производства, включающих подготовку шихты, рост кристаллов, контроль их оптических свойств и изготовление кристаллических световодов. Описаны гидрохимические основы базового метода термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС). С помощью этого метода проведен синтез исходного материала. Из синтезированной шихты методом Бриджмена-Стокбаргера выращены монокристаллы и изучены их основные оптические свойства – показатель преломления и спектральное пропускание. Методом экструзии из полученных кристаллов изготовлены кристаллические инфракрасные световоды составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ .

### 2.1 Получение сырья для выращивания монокристаллов

Гидрохимическое получение твердых растворов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия, используемых в качестве однофазного сырья для выращивания монокристаллов, осуществляется методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС), сочетающим в себе синтез и глубокую очистку продукта (суммарное содержание примесей  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мас. %). В широком понимании метод ТЗКС является базовым методом при гидрохимическом получении высокочистых веществ двух категорий – для индивидуальных галогенидов металлов типа  $\text{MeX}$ , где  $\text{Me} - \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Cu}^+$ ;  $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , и для их твердых растворов [101]. Кроме того, метод является экологически чистым, безотходным и энергосберегающим.

Говоря о гидрохимическом способе получения твердых растворов, следует иметь в виду всё многообразие его вариантов. Различие между ними определяется главным образом выбором исходных материалов, то есть таких веществ, смешивание которых приводит к запуску процесса получения конечного продукта.

---

*Руководство этой частью работы осуществляла директор ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий», профессор, доктор технических наук Жукова Лия Васильевна\*.*

В качестве исходных веществ могут выступать индивидуальные галогениды металлов, а также водные растворы солей и галогенводородных кислот. При синтезе сырья для выращивания кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  различных составов были использованы термодинамические расчеты, разработанные авторами работ [102; 103; 104; 105]. Процесс гидрохимического синтеза (ГХС), на примере системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  можно представить в виде следующей фазово-компонентной модели  $ph, ch$  в ее агрегатно-молекулярном выражении:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{\text{AgX}\}_s, (X = \text{Cl}, \text{Br}) \\ \{\text{H}_2\text{O}, \{\text{HX}\}\}_l, (X = \text{Cl}, \text{Br}) \end{array} \right\}_0 \downarrow ph, ch \quad (2.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \{\text{AgX}\}_s (X = \text{Cl}, \text{Br}) \\ \{\text{H}_2\text{O}, \{\text{HX}\}, \{\text{AgX}\}, \{\text{AgX}(\text{HX})_{g^x}\} \}_l, (X = \text{Cl}, \text{Br}) \end{array} \right\}_{eq}, \quad (g^x = 1, \dots, G^x)$$

где  $s^`$  и  $l^`$ ,  $s$  и  $l$  – указатели агрегатных форм фаз в начальном (0) и равновесном (eq) состояниях гидрохимической системы (ГХС) соответственно;  $ph$  (phase) и  $ch$  (chemical) – символы фазовых и химических преобразований;  $\text{AgX}(\text{HX})_{g^x}$  – комплексные соединения  $\text{AgX}$  с  $\text{HX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [106; 107].

Выбор условий синтеза твердого раствора  $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}_s$  по модели (2.1) производится с помощью термодинамических уравнений связи между мольной долей бромида серебра ( $N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}$ ) в твердом растворе, концентрациями ионов брома и хлора в жидкой фазе при температуре  $T$  в равновесном состоянии ГХС ( $c_{\text{Br}^-, eq}^{(l)}$  и  $c_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)}$ ):

$$c_{\text{Br}^-, eq}^{(l)} = c_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)} (Ac_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)} + B) F(T, N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}), \quad (2.2)$$

где  $F(T, N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}) =$

$$= N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)} \frac{\exp\left(\left[\beta_0 + T\beta_1 + \frac{\beta_2}{T}\right] \left[\frac{\varepsilon^m}{RT} (1 - 2 N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)})\right]\right)}{1 - N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}}, \quad (2.3)$$

Величины  $A, B, \beta, \varepsilon, R$  выступают в роли известных числовых параметров. Вывод уравнения (2.3) осуществляется на основе законов фазовых и химических равновесий с привлечением модельных представлений о составах и структурах твердой и жидкой фаз.

В каждом эксперименте по гидрохимическому синтезу твердых растворов  $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}_T$  для заданной мольной доли ( $N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}$ ) сначала делается расчет  $c_{\text{Br}^-, eq}^{(l)}$  с помощью

уравнений (2.2–2.3) при выбранных  $c_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)} \in [4000; 8000]$  моль / м<sup>3</sup> и  $T \in [298; 353]$  К. Затем рассчитываются количественные характеристики исходных веществ для проведения синтеза, а именно: масса индивидуального галогенида серебра ( $m_{orig}^{\text{AgHal}}$ ) с молярной массой  $M_{\text{AgX}}$ , объемы хлористоводородной и бромистоводородной кислоты ( $V_{orig}^{\text{HCl}}$  и  $V_{orig}^{\text{HBr}}$ ) с концентрациями  $c_{\text{HCl}, рав}^{(l)}$  и  $c_{\text{HBr}, рав}^{(l)}$ , объем воды ( $V_{orig}^{\text{H}_2\text{O}}$ ), по заданным молярным долям  $N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)}$  и  $N_{\text{AgCl}, eq}^{(s)}$ , концентрациям  $c_{\text{Br}^-, eq}^{(l)}$  и  $c_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)}$ , объему жидкой фазы ( $V^{(l)}$ ), начальному числу молей индивидуальных галогенидов серебра  $n_{\text{AgX},0}^{(s)}$ . Соответствующие расчетные уравнения, полученные на основе модели (2.1), приведены ниже:

$$m_{orig}^{\text{AgHal}} = m_{\text{AgX}, 0}^{(s)} = M_{\text{AgX}} n_{\text{AgX}, 0}^{(s)}, \quad (2.4)$$

$$V_{orig}^{\text{HCl}} = V^{(l)} \cdot c_{\text{Cl}^-, eq}^{(l)} - n_{\text{AgCl},0}^{(s)} + \frac{N_{\text{AgCl}, eq}^{(s)} n_{\text{AgX},0}^{(s)}}{c_{\text{HCl}, eq}^{(l)}}, \quad (2.5)$$

$$V_{orig}^{\text{HBr}} = V^{(l)} \cdot c_{\text{Br}^-, eq}^{(l)} - n_{\text{AgBr},0}^{(s)} + \frac{N_{\text{AgBr}, eq}^{(s)} n_{\text{AgX},0}^{(s)}}{c_{\text{HBr}, eq}^{(l)}}, \quad (2.6)$$

$$V_{orig}^{\text{H}_2\text{O}} = V^{(l)} - V_{orig}^{\text{HCl}} - V_{orig}^{\text{HBr}}, \quad (2.7)$$

где  $n_{\text{AgCl},0}^{(s)} = n_{\text{AgX},0}^{(s)}$ , если  $X = \text{Cl}$ , но  $n_{\text{AgCl},0}^{(s)} = 0$ , если  $X \neq \text{Cl}$ ; то же для  $n_{\text{AgBr},0}^{(s)}$ .

Аналогичным образом можно провести термодинамическое моделирование для любых систем  $\text{AgBr} - \text{HCl}$ ,  $\text{AgBr} - \text{HBr}$  и других. Модели фазово-компонентного синтеза показывают, что твердые растворы различного состава являются продуктом фазовых и химических превращений в гидрохимической системе. Полученные композиционные балансовые уравнения (2.4–2.7) связывают важнейшие параметры синтеза, такие как начальные и равновесные концентрации  $\text{MeX}$ , галогеноводородных кислот и получаемых твердых растворов. Балансовые уравнения дают возможность упорядочить материальные расчеты по синтезу шихты для выращивания кристаллов и служат одним из исходных уравнений при математическом моделировании. На рисунке 2.1 представлена схема установки для получения высокочистой шихты гидрохимическим методом.

Растворимость галогенидов металлов незначительна [125], а, следовательно, и величина пересыщения ( $\Delta C = X_1$ ), и связанная с ней температура насыщения ( $T_n = X_2$ ), и температура кристаллизации, т.е. равновесная ( $T_p = X_3$ ). Например, для синтеза солей

состава  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  лучшие технологические параметры процесса ТЗКС реализуются при изменении указанных факторов в следующем интервале:

- состав среды и связанная с ней величина  $\Delta C$  (бромистоводородная кислота от 0,01 до 0,015 М) при неизменном содержании соляной кислоты (6 М);
- температура растворения  $X_2 = 363+368 \text{ K}$ ;
- температура кристаллизации  $X_3 = 348+358 \text{ K}$ .

Следует ещё раз отметить, что при ТЗКС одновременно происходит процесс синтеза и очистки малорастворимых солей галогенидов металлов за счет эффекта перекристаллизации, вместе с тем хорошо растворимые примеси остаются в маточном растворе.

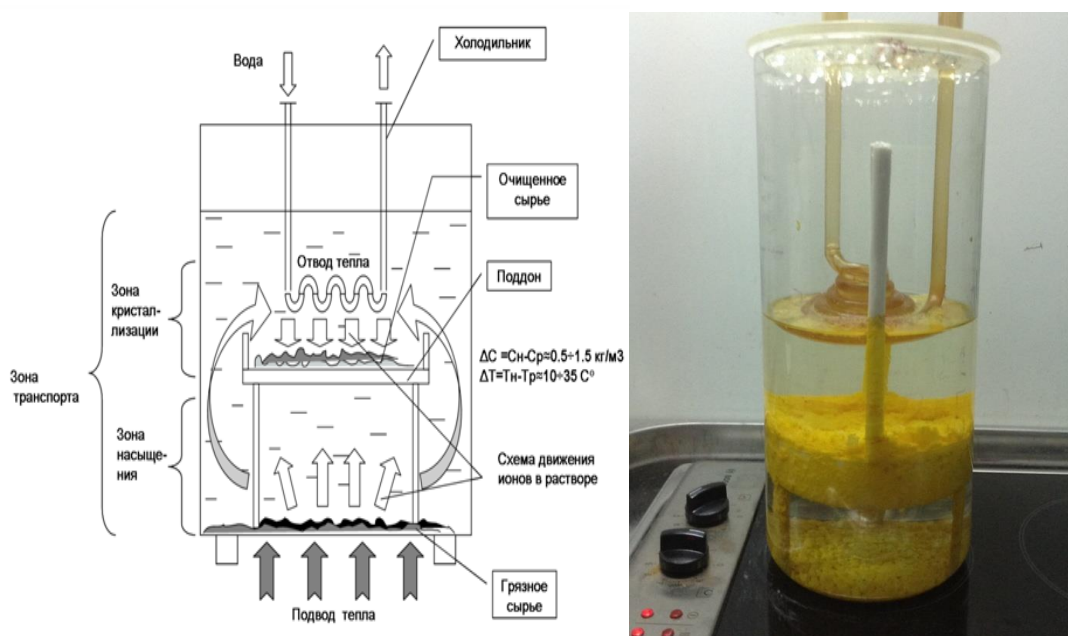


Рисунок 2.1 – Схема и фотографии установки для получения высокочистой шихты гидрохимическим методом ТЗКС [107].

Для описания зависимости параметров процесса при изменении факторов  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  было проведено 8 опытов по 12 параллельных наблюдений в каждом. Результаты первичной обработки показывают, что химический состав получаемых твердых растворов, определяемый химико-гравиметрическим методом и рентгеноструктурным анализом, и время процесса ( $\tau$ ) практически постоянны и не зависят для данного случая от изменений факторов. Но для  $\Delta C$  наблюдается существенная зависимость от факторов  $X_1$ ,  $X_3$ . Проверка по критерию Кохрена показала, что дисперсии по всем восьми опытам для  $\Delta C$  являются однородными, а дисперсия воспроизводимости всего эксперимента выглядит следующим образом:

$$S_{\text{воспр}}^2(\Delta C) = \sum S_n^2 = 0.0158 \quad (2.8)$$

Обработку экспериментальных данных проводили методом регрессионного анализа для случая неполной квадратичной модели:

$$\Delta C = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_1X_3 + a_6X_2X_3 \quad (2.9)$$

и получили следующую зависимость:

$$\begin{aligned} \Delta C = 1,595 + 0,0313X_1 + 0,244X_2 - 0,024X_3 + \\ + 0,0225X_1X_2 + 0,0075X_1X_3 + 0,019X_2X_3. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Оценка дисперсии адекватности определялась как:

$$S_{ad}^2(\Delta C) = \sum \frac{(\Delta C_i - \Delta C_j)^2}{f}, \quad (2.11)$$

и составила 0,00551 при  $f = 1$ , где  $f$  – число степеней свободы. Проверка значимости коэффициентов регрессии по  $t$ -критерию при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  показала, что коэффициенты  $a_1$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  и  $a_6$  незначимы, поэтому для кодированных значений переменных после упрощения регрессии имеет вид

$$\Delta C = 1,6045 + 0,250X_2 - 0,233X_3 \quad (2.12)$$

и для натуральных значений переменной:

$$\Delta C = -3.899 + 0,0998X_2 - 0,0466X_3. \quad (2.13)$$

Для выражений (2.12) и (2.13)  $S_{ad}^2 = 0,004$  и все коэффициенты значимы. Проверка адекватности регрессии по критерию Фишера показала, что для пятипроцентного уровня значимости гипотеза адекватности уравнения регрессии может быть принята. Действительно,  $\frac{S_{ad}^2}{S_{\text{воспр}}^2} = 0,772$  – существенно меньше табличного значения  $S_{0.05}(5,88) = 2,4$ .

Таким образом, при получении методом ТЗКС приблизительно 5 кг солей AgCl – AgBr за время  $\tau \approx 47,5$  ч величина пересыщения должна быть  $1,0 \pm 1,5$  кг/м<sup>3</sup> и процесс описывается уравнениями (2.12) и (2.13). При таких условиях степень очистки от примесей за один цикл ТЗКС достигает трех порядков и более. Полученной моделью можно пользоваться не только при синтезе шихты AgCl – AgBr, но и при получении методом ТЗКС различного состава шихты для выращивания кристаллов твердых растворов систем AgCl – AgBr, AgBr – TII и других.

## 2.2 Выращивание инфракрасных монокристаллов

Процесс роста инфракрасных монокристаллов включает в себя две стадии: образование (зарождение) кристаллов и их последующий рост. В обоих случаях рост кристаллов возможен только при отклонении системы «расплав-кристалл» от состояния термодинамического равновесия. Равновесие системы описывается фазовыми диаграммами «давление-температура-состав» и их частными сечениями [3; 78; 79]. Степень отклонения системы от состояния равновесия в любой точке момента времени оценивается величиной пересыщения и переохлаждения, что является движущей силой процесса кристаллизации и характеризуется величиной свободной энергии Гиббса. Для проведения процесса кристаллизации необходимо, чтобы значение поверхностной температуры границы «расплав-кристалл» отличалось от значения равновесной температуры ( $T_0$ ) на некоторую величину  $\Delta T$ . Возрастание значения  $\Delta T$  приводит к ускорению роста кристалла. В условиях равенства температур жидкой и твердой фаз, при котором их энергии Гиббса находятся в термодинамическом равновесии  $\Delta G_{жс} = \Delta G_m$ , процесс кристаллизации невозможен. Кристаллизация расплава происходит лишь при условии  $\Delta G_{жс} > \Delta G_m$ , то есть при  $T < T_0$ .

Кристаллизация из расплава – это процесс роста монокристаллов, простых или сложных, совместно плавящихся веществ, химический состав которых соответствует составу расплава. Быстрый рост кристаллов из расплава, относительно роста из раствора или газовой фазы, обусловлен примерно одинаковой плотностью жидкой и твердой фаз, совпадением координационных чисел в кристалле и расплаве, а также равномерным фронтом кристаллизации. Условие конгруэнтного плавления соблюдается вследствие одинакового состава жидкой и твердой фаз, т.к. шихта, полученная методом ТЗКС уже является гомогенным однофазным продуктом требуемого состава кристаллов (см. раздел 2.1). Принципиальной особенностью направленной кристаллизации является плоский или слегка выпуклый фронт кристаллизации, который, смещаясь в глубину расплава, оставляет за собой кристалл.

В зависимости от требуемых физико-химических свойств кристаллов выбирают метод выращивания, классификационными признаками которого служат его аппаратное оформление, а также предъявляемые требования к совершенству кристаллов, их размерам, экономическим и экологическим факторам. В соответствии с описанными требованиями к монокристаллам, для их выращивания был выбран вертикальный метод Бриджмена, основанный на перемещении контейнера с коническим дном (ампула из стекла марки «пирекс») [108]. При перемещении ампулы сквозь зону плавления в её конической части,



за счет геометрического фактора, создавались условия для выращивания монокристалла, а не поликристаллов [109]. Для создания слегка выпуклого фронта кристаллизации при постоянном градиенте температур и повышения температурного градиента между зонами, согласно Стокбаргеру [110], в зоне кристаллизации устанавливалась разделительная диафрагма, позволяющая повышать осевой температурный градиент. Для реализации вышеописанного метода выращивания кристаллов в Инновационно-внедренческом центре «Центр инфракрасных волоконных технологий» при ХТИ УрФУ была разработана и сконструирована установка ПКБ, позволяющая выращивать из расплава монокристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Блок-схема установки представлена на рисунке 2.2.

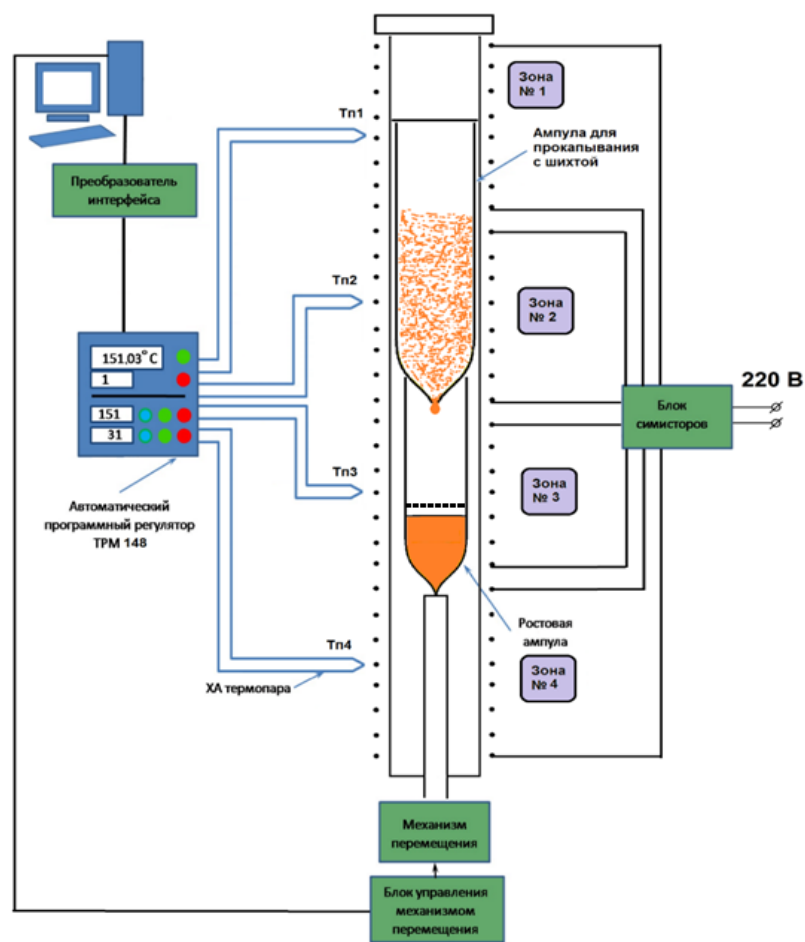


Рисунок 2.2 – Блок-схема ростовой установки ПКБ.

Температуры в отдельных зонах рабочего тракта ростовой установки ПКБ измерялись ХА термопарами, которые передавали данные на многоканальный программный автоматический регулятор ОВЕН ТРМ-148, производивший их контроль и регулировку температуры в соответствующей зоне. Регулятор был синхронизован с

персональным компьютером, осуществлявшим запись, обработку и хранение информации. Скорость перемещения ростовой ампулы регулировалась блоком управления механизмом перемещения, также связанным с компьютером. В таблице 2.1 приведены основные характеристики установки ПКБ. Общий вид установки ПКБ представлен на рисунке 2.3.

Таблица 2.1 – Основные характеристики ростовой установки ПКБ

Максимальный нагрев горячей зоны, °С	600
Максимальная скорость нагрева, °С/ч	1000
Точность поддержания температуры, °С	0,1
Ход перемещающего механизма, мм	100
Скорость перемещения, мм/ч	0,6 – 9,0



Рисунок 2.3 – Общий вид ростовой установки ПКБ.

Ампула для прокапывания, с помещенной в неё, предварительно синтезированной, шихтой, устанавливалась на ростовую ампулу, центрировалась и закрывалась плотной керамической крышкой, исключающей попадание посторонних примесей внутрь ампулы. Вся конструкция через специальное окно в кожухе установки (Рисунок 2.3) помещалась внутрь печи, таким образом, что ампула для прокапывания располагалась в первой и второй рабочих зонах, а ростовая ампула – в третьей (Рисунок 2.2). Причем последняя размещалась на металлическом штоке механизма перемещения, который при дальнейшей кристаллизации обеспечивал отвод излишней теплоты.

Для выращивания кристаллов составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  режимы подбирались, исходя из температурных данных линии солидуса

и линии ликвидуса на диаграммах фазового состояния системы. В таблице 2.2 приведены данные по температурным режимам выращивания этих кристаллов.

Таблица 2.2 – Температурные режимы выращивания кристаллов на основе твёрдых растворов галогенидов металлов в установке ПКБ

Твёрдый раствор	Температура, Т, °С		Температура, Т, °С	
	Т <sub>ликвидуса</sub> , °С	Т <sub>солидуса</sub> , °С	верхней зоны	нижней зоны
AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	412	412	460	360
AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	420	416	470	370
AgCl <sub>0,75</sub> Br <sub>0,25</sub>	435	422	480	380
Ag <sub>0,95</sub> Tl <sub>0,05</sub> Br <sub>0,95</sub> I <sub>0,05</sub>	405	380	450	300

Газообразные примеси из шихты удалялись первоначальным нагревом до температуры 100 – 110 °С и выдержкой в течение одного-двух часов, с последующим нагревом до 180 – 220 °С и выдержкой в один час. Распределение температуры на границе раздела «кристалл-расплав» в ростовой ампуле в зависимости от состава находилось в области наибольшего температурного градиента, который для таких монокристаллов составлял 20 – 40 °С на 1 см в области кристаллизации. После этого включался нагрев первой и второй рабочих зон, обеспечивавших переход шихты в расплавленное состояние и её дальнейшее истечение в ростовую ампулу. Достоинствами такой методики выращивания является то, что она практически полностью исключает попадание в структуру будущего монокристалла посторонних примесей и пузырьков воздуха. Кроме того, рост кристалла не требует создания вакуумной или инертной атмосферы и может проводиться в воздушной среде. По окончании истечения расплава в ростовую ампулу, включался механизм перемещения, который со скоростью от 0,6 до 1,5 мм/ч опускал ампулу с расплавом в четвертую рабочую зону с температурой приблизительно на 100 °С ниже, чем температура плавления шихты, в которой и происходила кристаллизация расплава и рост монокристалла. Механические напряжения в выращенных монокристаллах снимались с помощью отжига в течение 8 – 10 часов. Пример температурных режимов установки ПКБ при выращивании монокристалла состава Ag<sub>0,95</sub>Tl<sub>0,05</sub>Br<sub>0,95</sub>I<sub>0,05</sub> представлены на рисунке 2.4. На рисунке 2.5 приведены изображения выращенных монокристаллов.

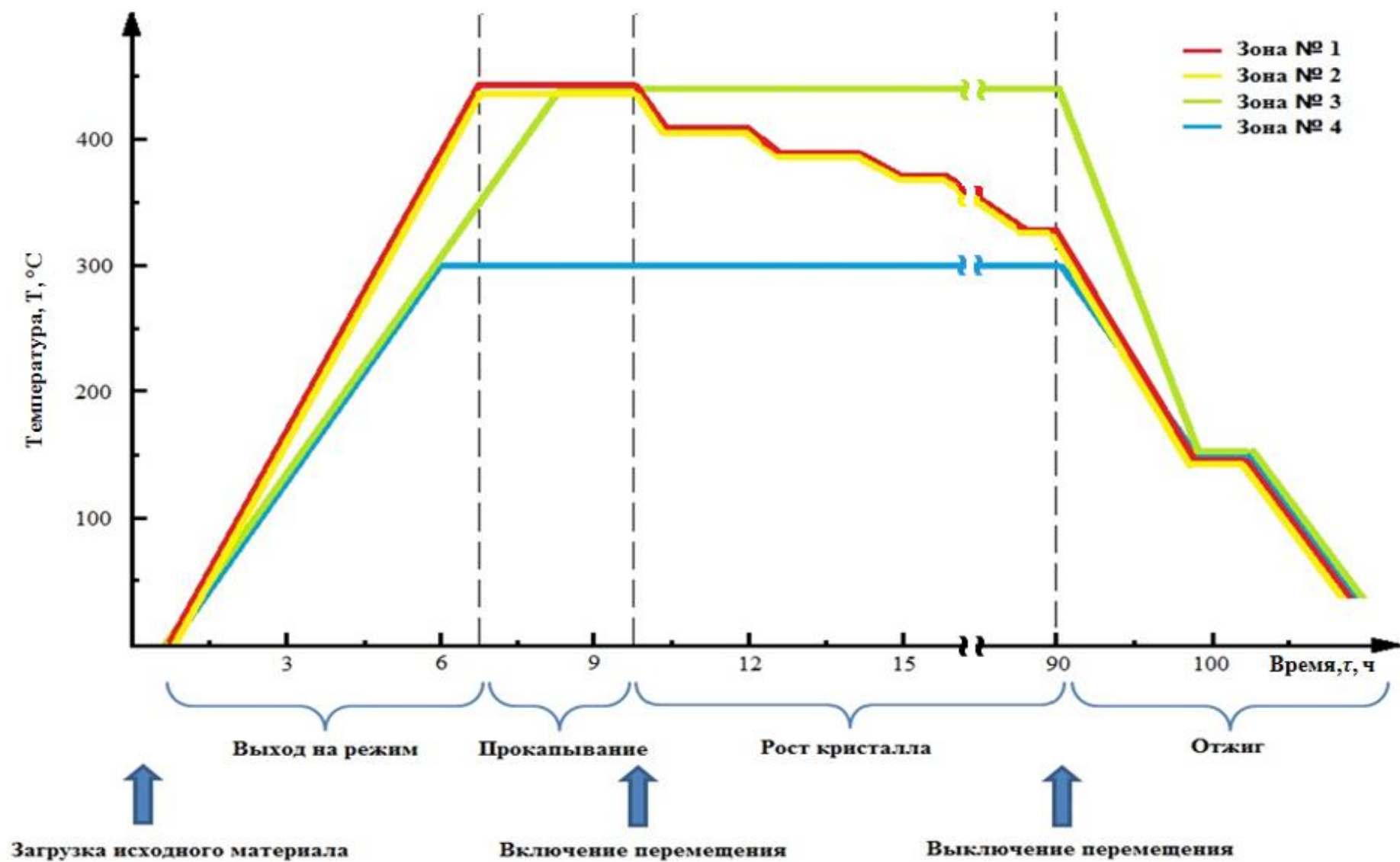


Рисунок 2.4 – Температурные режимы установки ПКБ при выращивании монокристалла состава  $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ .

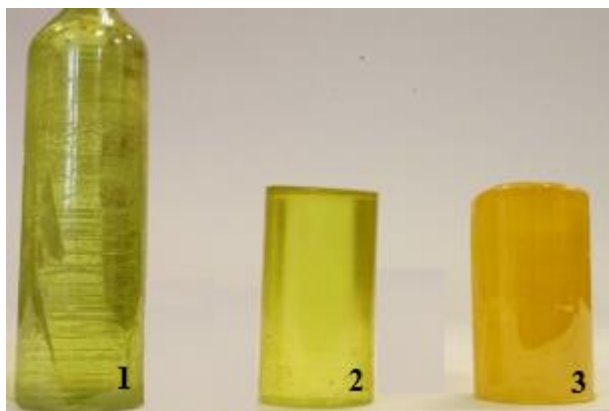


Рисунок 2.5 – Монокристаллы, выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера, составов: 1 –  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ; 2 –  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ; 3 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ .

### 2.3 Исследование оптических свойств инфракрасных монокристаллов

Основной оптической характеристикой кристаллов, предопределяющей их использование для изготовления световодов, является показатель преломления [126]. Основой интерференционного метода определения показателя преломления служит интерференция двух лучей света, возникающая из-за разницы расстояния, пройденного ими в интерферометре. Разность оптического хода двух лучей возникает из-за наличия измеряемого образца в одном из рукавов интерферометра, в то время как во втором рукаве проводящей средой является воздух, имеющей показатель преломления равный единице и не влияющий на ход луча. Поворот образца на угол, соответствующий кратности оптического пути, приводит к попеременной смене картин усиливающей и ослабляющей интерференции, количество совмещений которых называется интерференционным порядком [111]. Последний математически связан с толщиной образца, длиной волны используемого лазера и показателем преломления соотношением:

$$n = - \frac{b^2 + \sin^2 \alpha}{2b}, \quad (2.14)$$

где  $b = \frac{m\lambda^e}{2D} - 1 + \cos \alpha$ ,  $\lambda^e$  – рабочая длина волны лазера,  $D$  – толщина образца,  $m_i$  – интерференционный порядок,  $\alpha$  – угол поворота образца. Являясь обратной задачей Майкельсона, метод определения показателя преломления является удовлетворительным лабораторным приемом, точность которого определяется строгостью подсчета колец интерференционной картины.

Для измерения показателя преломления из выращенных кристаллов (см. раздел 2.2) методом горячего прессования были изготовлены образцы, представляющие собой тонкие

пластины. Предварительно из монокристаллов на токарном станке Proxxon PD-400 с использованием титанового резца при скорости вращения 560 об/мин были вырезаны заготовки для прессования диаметром 7,5 мм. Прессование заготовок производилось на ручном гидравлическом прессе SPECAC (Рисунок 2.6а), максимальная нагрузка которого составляла 50 МПа, а температура – 200 °С. Монокристаллические заготовки зажимались между стальными полированными дисками оснастки (Рисунок 2.6б), а желаемая толщина образца задавалась с помощью съемных стальных колец. После включения водяного охлаждения оснастка фиксировалась в нагреваемых обкладках пресса и включался нагрев. Через 15 минут после выхода на заданный температурный режим (температура прессования 180 °С) к заготовкам прикладывалось усилие в 5 – 6 тонн, которое поддерживалось вручную в течение минуты, после чего задавалось охлаждение до комнатной температуры, по достижении которой готовые пластинки (Рисунок 2.7) извлекались из оснастки.

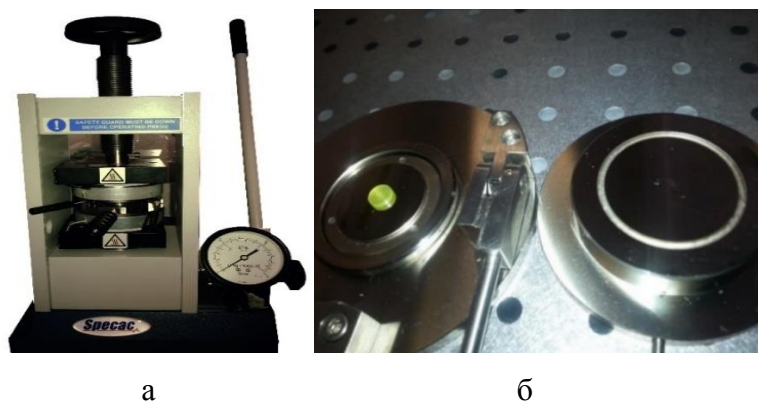


Рисунок 2.6 – Ручной гидравлический пресс SPECAC (а) и оснастка для прессования с заготовкой (б).

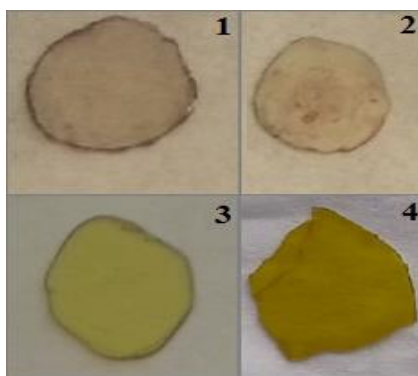


Рисунок 2.7 – Образцы пластинок, полученные горячим прессованием: 1 –  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ , 2 –  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ , 3 –  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ , 4 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ .

Измерения показателя преломления производились на оригинальном интерферометре Майкельсона, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.8. Луч гелий-неонового лазера CVIMellesGriot 25-LHP-121-230 (1) с рабочей длиной волны 632,8 нм разделялся на два плоскопараллельных пучка за счет делителя (7), изготовленного из поляризационного стекла. Делитель фиксировался под углом  $45^\circ$  относительно лазерного луча. Один из пучков отражался от зеркала (5) и принимался экраном (8), а второй проходил через образец (6), отражался от зеркала (4) и также принимался экраном. Зеркала были выполнены из кремниевых пластин и установлены на двухкоординатные держатели с возможностью вращения в плоскости оптического стола. Для предохранения от дневного света исследуемые образцы помещались в защитный корпус с прорезями для лазерного луча, который помещался в поворотный механизм, допускающий вращение на  $360^\circ$  с шагом  $2^\circ$ . Линзы (2) и (3) использовались для увеличения интерференционной картины. Интерферометр Майкельсона был собран из аттестованных компонентов фирмы STANDA. Так как сам прибор не подвергался аттестации, на нем были определены показатели преломления эталонных образцов – кварцевого стекла и оргстекла. Значения показателя преломления для них совпали со справочными данными с погрешностями менее 4%.

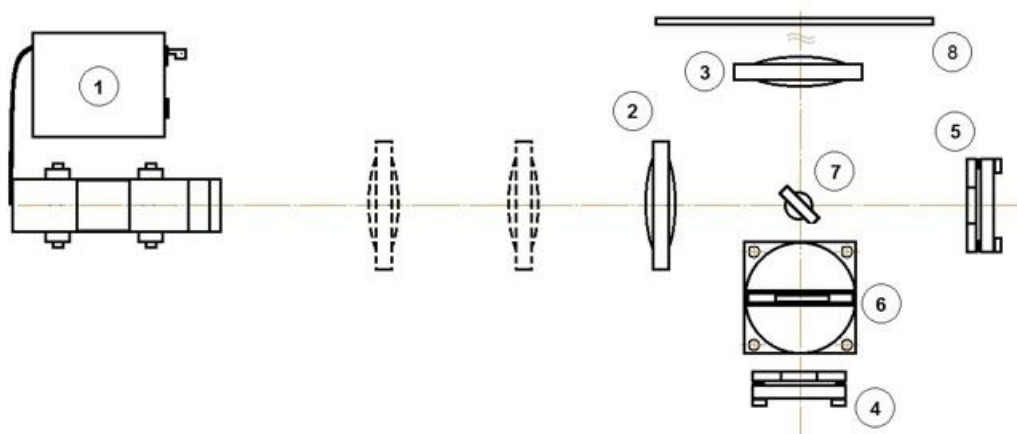


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема интерферометра Майкельсона: 1 – лазер; 2, 3 – линзы, 4, 5 – зеркала, 6 – держатель образцов, 7 – делитель луча, 8 – экран.

Предварительно с помощью ИК-Фурье спектрометра ShimadzuIRPrestige-21 было исследовано спектральное пропускание полученных образцов. Съемка спектров производилась при следующих условиях: диапазон длин волн  $6400\text{--}240\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $8\text{ см}^{-1}$ , 20 сканирований каждого образца. Спектры, обработанные с помощью программного обеспечения IRSolution 1.60, представлены на рисунке 2.9.



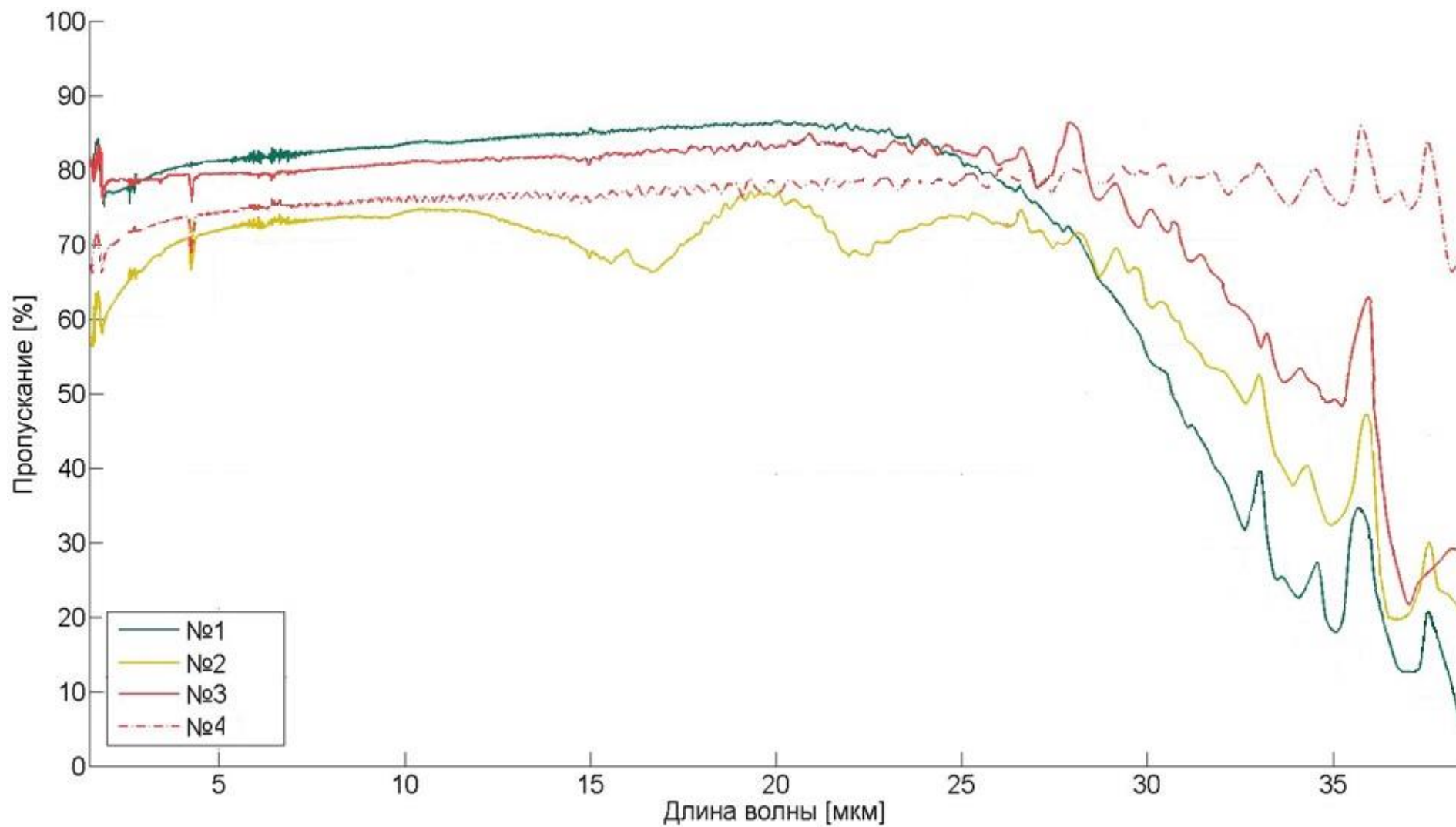


Рисунок 2.9 – Спектральное пропускание полученных образцов составов: 1 –  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ , 2 –  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ , 3 –  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ , 4 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ .



Для каждого исследуемого образца проводилась серия исследований показателя преломления, состоящая из десяти измерений в диапазоне  $0 - 18^\circ$  с шагом в  $2^\circ$ . Большие углы в данной серии экспериментов не рассматривались, поскольку при их измерении возникала ошибка определения  $m_i$  вплоть до четверти значения [112]. Началом отсчета при измерениях являлся тот момент, когда при повороте образца интерференционная картина на экране временно становилась статичной, т. е. не изменялась в пределах последующих двух градусов. В целях удобства изменения интерференционной картины значение  $\Delta m_i$  регистрировалось для каждого рассматриваемого угла поворота независимо. При расчетах показателя преломления использовалось уже сквозное изменение интерференционного порядка  $m_i$  как суммы всех  $\Delta m_i$  по количеству измерений в серии. Целым значениям  $\Delta m_i$  соответствовало полное превращение интерференционной картины в себя. Несмотря на то, что дальнейшая компьютерная обработка с итерацией показателя преломления в малых углах все же позволяет получить точное значение  $n$  при условии, что пластинка плоскопараллельна и прозрачна для рабочего излучения, использование такого подхода затруднено необходимостью четкого определения  $\Delta m_i$  при фиксированном значении  $\theta$ , что неудобно вследствие того, что установка полностью незащищена от вибраций. Рассчитанные значения показателя преломления для образцов четырех составов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Показатель преломления галогенидов металлов на длине волны 632,8 нм

Состав	Толщина образца, $d$ , мкм	Показатель преломления, $n$
$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$	$505,0 \pm 2,2$	$2,094 \pm 0,003$
$\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$	$313,4 \pm 0,9$	$2,171 \pm 0,002$
$\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$	$513,9 \pm 5,9$	$2,211 \pm 0,008$
$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$	$523,4 \pm 1,6$	$2,272 \pm 0,009$

Погрешности в столбцах  $d$  и  $n$  рассчитывались через коэффициент Стьюдента для вероятности 0,95 и соответствующего числа степеней свободы. Значения показателя преломления исследованных образцов отлично соотносятся с данными авторов [113]. Так, расхождение в значениях  $n$  для составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  составляют 0,20 и 0,04%, соответственно. Спектры пропускания (Рисунок 2.9) свидетельствуют о том, что большему

содержанию бромида серебра соответствует больший показатель преломления и, соответственно, более широкий диапазон пропускания.

## 2.4 Получение инфракрасных световодов методом экструзии

Кристаллические световоды получают двумя путями: выращиванием из расплава [114; 115] и способами прокатки и волочения [116; 117]; пластической деформации-экструзии [118; 119]. Первый способ технологически трудно выполним и малопроизводителен, а полученные световоды из различных галогенидов металлов имеют высокие оптические потери. Способами прокатки и волочения можно более гибко управлять процессом упрочнения материала и получать световоды с однородной структурой, но из-за многократной деформации галогениды металлов разлагаются, загрязняется поверхность и световоды быстро "стареют". Ввиду высокой пластичности и отсутствия эффекта спайности кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I), наиболее распространенным и производительным является способ пластической деформации-экструзии, научно обоснованный Н. С. Курнаковым в 1813 году. Этот метод широко используется для обработки металлов [127], но при получении оптических материалов он применяется с поправкой на более низкие температуры плавления. Недостатком данного способа является то, что пластическая деформация приводит к появлению эффекта рассеивания на различных дефектах, зернах и т.п. Однако практически удаётся получать световоды с потерями 0,1 – 1,0 дБ/м на  $\lambda^s = 10,6$  мкм [120; 121; 122].

Основным условием получения волокон с низкими потерями является высокая чистота и гомогенность кристаллов  $\text{AgHal}$ , которая достигается благодаря способу ТЗКС, описанному в разделе 2.1. Кроме высокой степени чистоты исходных кристаллов, одним из способов снижения потерь, связанных с рассеянием в световодах, является формирование однородной структуры [123; 124]. Подобная структура достигается большой степенью деформации:

$$\eta = \ln \left( \frac{d}{d_c} \right) \quad (2.15)$$

и высоким напряжением при экструзии:

$$p = k \cdot \mu \cdot \eta + \sigma_0, \quad (2.16)$$

где  $\frac{d}{d_c}$  – отношение диаметров заготовки и световода;  $\mu$  – модуль сдвига;  $k$  и  $\sigma_0$  – константы.

В области высоких напряжений и умеренных температур физические механизмы экструзии приближается к механизму ползучести, скорость которой ограничивается скольжением дислокаций с переползающими ступенями [122].

$$\eta \approx d \cdot \frac{\exp[-(E_a - V_a \cdot p)]}{kT} \quad (2.17)$$

где  $E_a$  – активационные энергия, Дж/моль,  $V_a$  – объем, м<sup>3</sup>, зависящие от природы материала,  $\sigma$  – напряжения деформации, Па,  $T$  – температура деформации, К. Величина  $E_a$  возрастает при переходе от пластичных индивидуальных галогенидов серебра и таллия (I) к их твердым растворам, что соответствует известному явлению твердорастворного упрочнения. Активационный объем  $V_a$  в твердом растворе, напротив, существенно уменьшается, так как в нем возрастает концентрация "барьеров" и "пробег" дислокаций укорачивается. В твердых растворах с максимальной  $E_a$  и минимальным  $V_a$  фотостойкость световодов увеличивается в ряду AgCl–AgBr–КРС-13, что объясняется возникновением при экструзии кристаллов КРС-13 структуры, которая тормозит диффузию межузельного серебра. Характер структуры близкий к аморфному существенно увеличивает упругость, механическую прочность, а также уменьшает оптические потери получаемых световодов.

Существует две методики проведения экструзии – прямое и обратное прессование. При прямом прессовании направление движения плунжера совпадает с направлением истечения волокна из фильеры. Такой способ характеризуется высоким качеством боковой поверхности получаемого световода. Однако, он требует больших усилий на преодоление трения между заготовкой и боковой поверхностью контейнера, а пресс-остаток составляет 18 – 20% от массы заготовки. При обратном прессовании направление движения плунжера противоположно направлению истечения волокна из фильеры, которая крепится на его конце. Обратное прессование требует меньших усилий, а пресс-остаток составляет 5 – 7%. В контейнере создают реактивную атмосферу, содержащую галогенид-ионы, поэтому при экструзии в световодах не образуется коллоидное и окисленное серебро, а их оптические свойства не ухудшаются. Создать галогенводородную атмосферу в контейнере можно двумя путями; заполнением парами соответствующих кислот, либо нанесением пленки на кристалл, содержащей определённый состав галогенидов серебра. Второй путь более технологичен. Общий вид гидравлического пресса ПОИ-500 для экструзии поликристаллических световодов, и оснастка для прессования представлены на рисунках 2.10а и 2.10б соответственно. Пресс размещен в бронесейфе, имеющим вытяжную вентиляцию, и состоит из двух опорных плит, скрепленных четырьмя колоннами. На верхней плите размещен цилиндр с поршнем, имеющим ход 150 мм, а на нижней плите

располагается оснастка и нагревательная печь. Рабочее усилие пресса до 4900 МПа обеспечивается гидравлическим регулируемым насосом НГР-200 при давлении до 61 МПа.

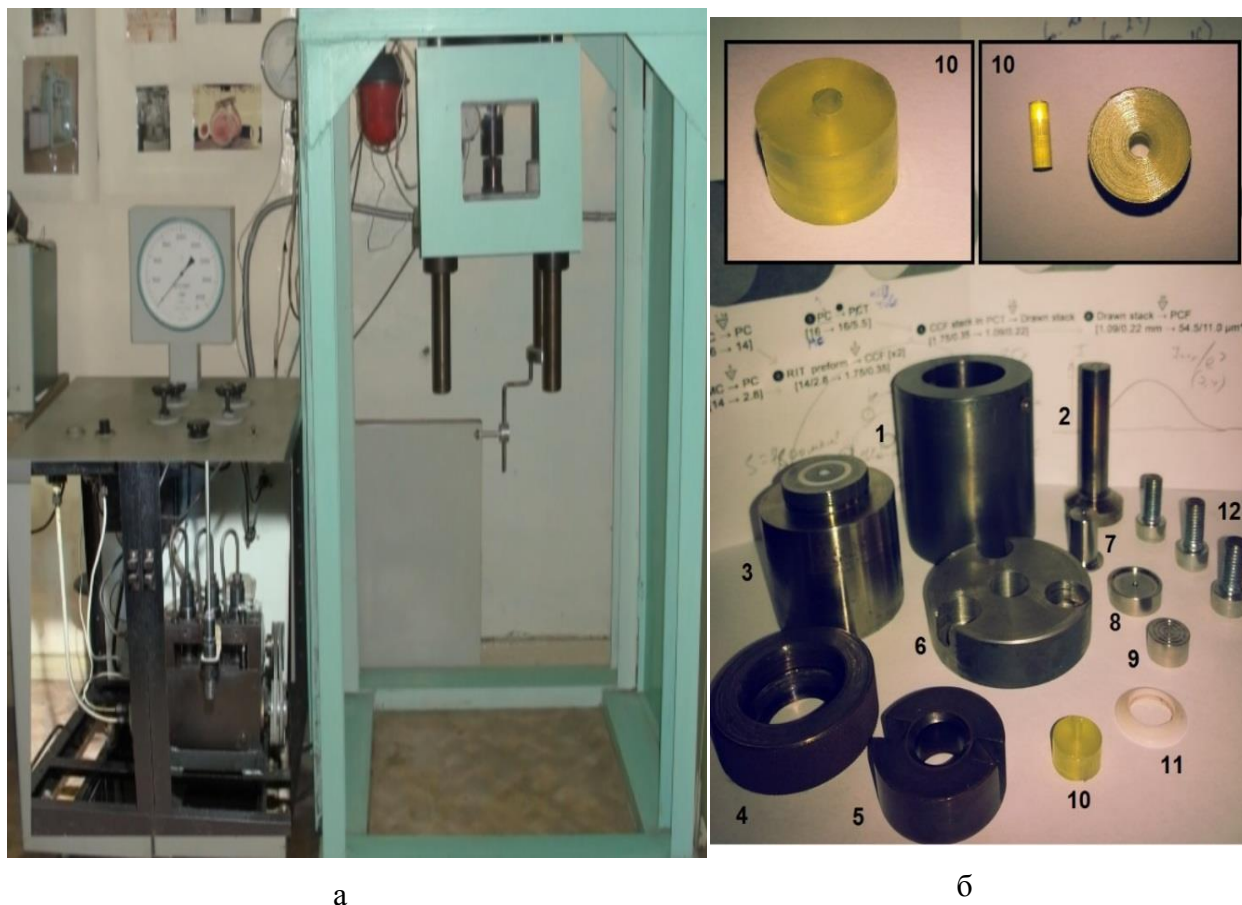


Рисунок 2.10 – Общий вид пресса ПОИ-500 (а) и оснастки для прессования (б):  
 1 – контейнер; 2 – давящий плунжер; 3 – основание плунжера; 4 – накидная гайка на плунжер; 5 – направляющая плунжера; 6 – крепеж; 7 – экструзионный плунжер; 8 – фильера; 9 – заглушка; 10 – заготовка-преформа; 11 – уплотнительное кольцо; 12 – болты для соединения контейнера и крепежа.

Рассмотрим процесс производства световодов на примере состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Механически и химически обработанная заготовка-преформа диаметром 13,8 мм и высотой 17,9 мм помещалась в предварительно собранную оснастку. Для производства волокон использовалась фильера с выходным отверстием 1,12 мм. Оснастка размещалась в нагревательной печи на нижней плите пресса и центровалась относительно давящего поршня, после чего включался нагрев по заданным параметрам. С целью равномерного прогрева, после выхода на температурный режим, преформа в течение часа выдерживалась при температуре 180 °С. Температурный режим оставался неизменным во время всего процесса экструзии (Рисунок 2.11а).

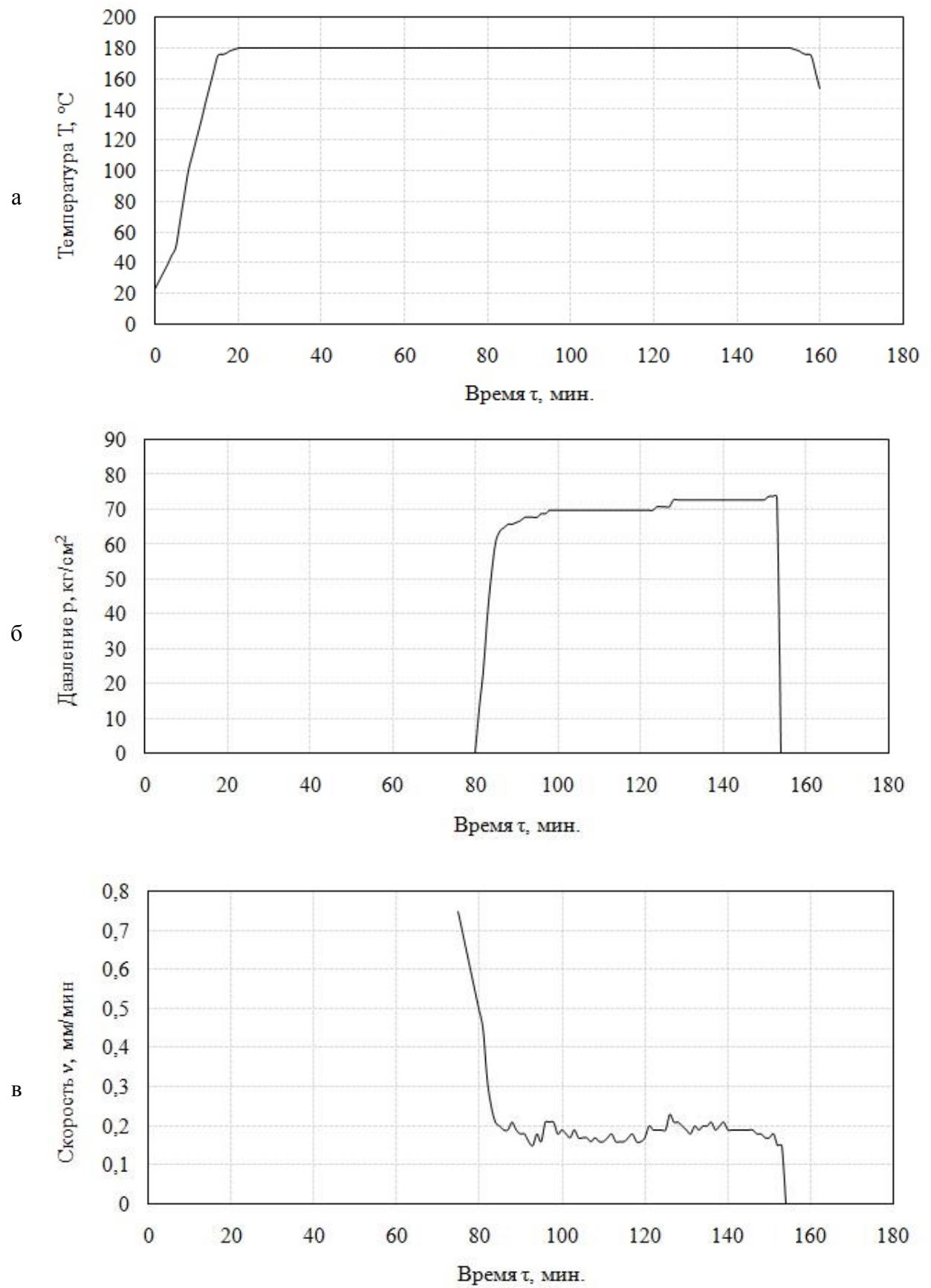


Рисунок 2.11 – Основные параметры экструзии: а – температура; б – давление; в – скорость.

После выдержки преформы, включался механизм перемещения поршня, который соприкасался с плунжером оснастки. За счет изменения давления (Рисунок 2.11б) поршня на плунжер устанавливалась оптимальная скорость (Рисунок 2.11в) экструзии волокна, составляющая 0,15 – 0,25 мм/мин. Количество пресс-остатка в контейнере определялось с помощью универсального индикатора часового типа, отображающего пройденное плунжером расстояние. По окончании процесса экструзии измерялась длина полученного световода, для рассматриваемого примера составившая 2,86 м, и размер пресс-остатка – 1,4 мм. Вышеописанным методом экструзии также были получены поликристаллические инфракрасные световоды составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ . Оптимальные режимы прессования световодов остальных составов: температура 170 – 180°C, давление – 900 – 1000 МПа на заготовку диаметром 10 мм и скорость вытягивания – 2 – 3 м в час. В зависимости от состава кристаллов режимы экструзии несколько изменяются. Изображение полученных инфракрасных световодов приведено на рисунке 2.12.

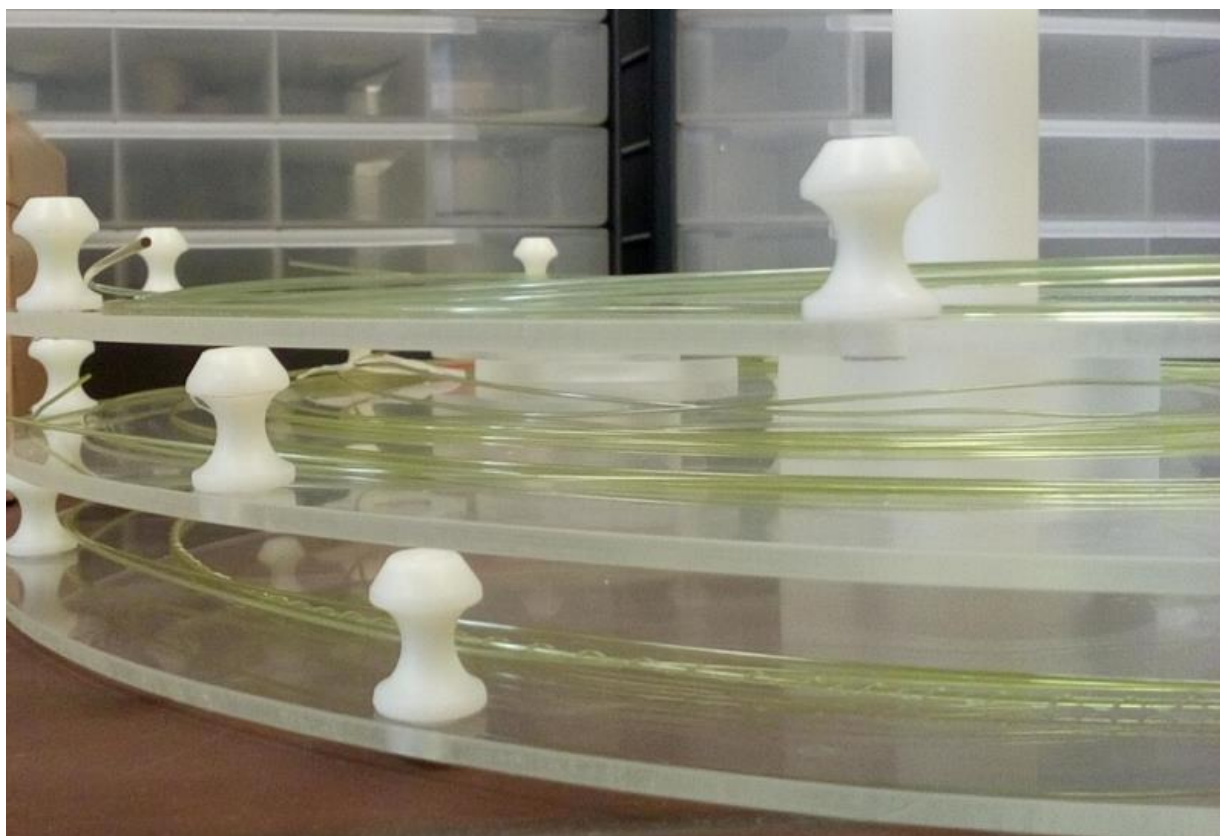


Рисунок 2.12 – Инфракрасные кристаллические световоды, изготовленные методом экструзии.

Результаты этой главы по расчету и проведению термозонной кристаллизации-синтеза, режимам роста монокристаллов методом Бриджмена, исследованию их

оптических свойств и подбору параметров экструзии кристаллических световодов используются в деятельности инновационно-внедренческого центра «Центр инфракрасных волоконных технологий» ХТИ УрФУ, о чем свидетельствует акт о внедрении № 77 от 15.05.2018 (Приложение Г.1).

## **2.5 Заключение и выводы по главе 2**

1. На основании термодинамических данных подобраны условия и проведен синтез твердых растворов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  методом гидрохимического синтеза (ТЗКС).
2. На установке ПКБ методом Бриджмена-Стокбаргера выращены монокристаллы твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I), обладающие улучшенными физико-химическими свойствами.
3. Исследованы основные оптические свойства выращенных монокристаллов. Полученные кристаллы обладают высоким пропусканием (до 80%) без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от 0,4 до 40,0 мкм. Измерены значения показателя преломления кристаллов всех составов на длине волны 632,8 нм интерферометрическим методом, которые составили от  $2,094 \pm 0,003$  до  $2,272 \pm 0,009$  в зависимости от состава.
4. Методом экструзии из кристаллов твердых растворов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  изготовлены поликристаллические однослойные инфракрасные световоды.

### **ГЛАВА 3 ТЕПЛОПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ**

#### **3.1 Передача тепловой энергии и изображения через оптические световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра**

В этом разделе представлено исследование возможности передачи теплового излучения от различных источников с помощью кристаллических инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , определение потерь лучистой энергии при прохождении теплового излучения через оптическое волокно в различных диапазонах длин волн, изучение факторов, влияющих на пропускание теплового излучения, проходящего через световод, таких как изменение геометрических характеристик (диаметра и длины), изменение радиуса изгиба, применение свето- и теплоизолирующих оболочек, а также использование световодов для передачи тепловой энергии и измерения температуры методом инфракрасной термографии и предложения по медико-биологическому применению. Все исследования проведены при непосредственном участии автора данной работы. Практические рекомендации, в связи с их разнообразием, даются прямо в тексте каждого раздела.

Волоконная оптика является одним из наиболее перспективных и востребованных направлений для различных приложений промышленности, медицины и науки. В настоящее время растет потребность в оптических материалах, работающих в инфракрасном диапазоне электромагнитных волн, разновидностью которых являются кристаллы и изготовленные на их основе световоды. При использовании новых оптических материалов для передачи, приема и исследования инфракрасного диапазона возникают проблемы минимизации оптических потерь излучения и увеличения механической прочности [128; 129]. В настоящее время для создания волоконных оптических систем с низким уровнем потерь и высокой прочностью используется поликомпози́тное сырье [13], из которого, в свою очередь, получают оптические пленки, кристаллы, световоды и прочее. Среди поликристаллических оптических материалов большой интерес вызывают кристаллы галогенидов серебра и созданные на их основе методом экструзии кристаллические инфракрасные световоды. Они представляют собой нетоксичные негигроскопичные волокна, обладающие высокой гибкостью и прочностью, а также высоким пропусканием в широком диапазоне длин волн [130].



Предварительно полученные экспериментальные данные [131; 132] свидетельствуют о принципиальной возможности передачи теплового излучения посредством радиационного теплопереноса в инфракрасном спектральном диапазоне. Таким образом, с использованием кристаллических инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра становится возможным измерение температуры подвижных и труднодоступных объектов методом инфракрасной термографии, которые сложно провести другими методами. Вместе с тем, практическое применение световодов на основе галогенидов серебра требует знания не только о возможности передачи тепловой энергии, но и о факторах, оказывающих значительное влияние на нее. Поэтому важное значение приобретает изучение механических свойств, влияния геометрических характеристик, а также разработка защитных оболочек для использования в различных, в том числе агрессивных средах.

Наличие вышеописанных фактов явилось главным обстоятельством для экспериментального исследования пропускания теплового излучения световодами на основе твердых растворов галогенидов серебра системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  [133; 134], полученных методом экструзии с использованием обратного прессования, а также изучения факторов, влияющих на него.

### **3.1.1 Передача тепловой энергии инфракрасными световодами**

Путем анализа существующего и возможного применения гибких световодов был выявлен актуальный температурный диапазон от  $-200$  до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , на основании которого по закону Вина [135] был рассчитан требуемый спектральный диапазон пропускания инфракрасного излучения, а именно от  $2,5$  до  $25\text{ мкм}$ . Поэтому для исследования возможности передачи энергии в форме теплоты через оптическое волокно был взят прямой однослойный кристаллический световод состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ , диаметром  $d = 1,12\text{ мм}$  и длиной  $l = 100\text{ мм}$ . Показатель преломления оптического волокна был равен  $2,2$ . На первом этапе с помощью ИК-Фурье спектрометра IR-Prestige-21 японской фирмы Shimadzu были изучены характеристики спектрального пропускания инфракрасного световода. Для съемки спектра оптическое волокно закреплялось в специальной приставке, которая обеспечила ввод и вывод излучения с последующим детектированием спектрального пропускания посредством КРТ-детектора с рабочим диапазоном от  $1,3$  до  $15,0\text{ мкм}$ . Источником излучения служил керамический нагреватель с максимальной температурой  $1473\text{ К}$  и степенью черноты  $\epsilon \sim 0,85$ . Результаты этих измерений представлены на рисунке 3.1.

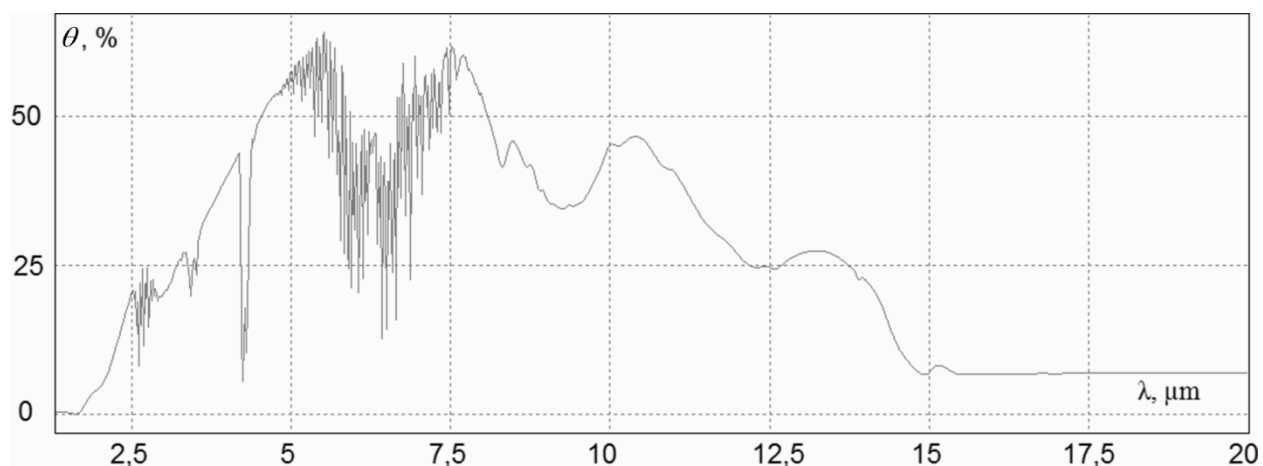


Рисунок 3.1 – Спектральное пропускание оптического световода состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $d = 1,12$  мм,  $l = 100$  мм.

На спектре видно, что для рассматриваемого световода наблюдалось пропускание в диапазоне длин волн от 2,5 мкм до 14,0 мкм. При этом следует отметить, что в коротковолновом диапазоне излучения 2,5 – 3 мкм пропускание составляло менее 20%, а в длинноволновом диапазоне 7,5 – 14,0 мкм пропускание было существенно выше и изменялось от 25 до 50 % в зависимости от длины волны.

На следующем этапе были выполнены экспериментальные исследования свойств инфракрасного световода с применением метода инфракрасной термографии. В опытах использовались два тепловизора: первый – NEC 7102WV, работающий в длинноволновом спектральном диапазоне 8 – 14 мкм с объективом ТН71-377, который позволял выполнять измерения с пространственным разрешением 100 мкм; второй – ТКВр-ИФП «ТИРМ-02», работающий в коротковолновом инфракрасном спектральном диапазоне 2,8 – 3,1 мкм с пространственным разрешением 3 мкм. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.2.

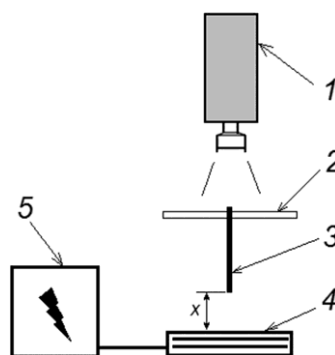


Рисунок 3.2 – Схема экспериментальной установки: 1 – тепловизор/тепловизионный микроскоп, 2 – защитный экран, 3 – световод, 4 – элемент Пельтье, 5 – источник питания.

Световод (3) в защитной оболочке, выполненной из фторопласта, закреплялся в штативе и располагался вертикально. Над верхним торцом оптического волокна располагался тепловизор (1). По периметру верхнего торца световода для исключения влияния излучений окружающего фона, располагался защитный экран (2). Под нижним торцом световода на фиксированном расстоянии  $x = 1$  мм находился элемент Пельтье (4), который выполнял роль теплового источника. Изменение величины напряжения, подаваемого на этот элемент с помощью источника постоянного тока 5, позволяло менять температуру поверхности в диапазоне 283 – 450 К. Предварительная тепловизионная съемка (без деталей 2 и 3) показала, что распределение температуры на верхней поверхности элемента Пельтье при различной степени нагрева было достаточно равномерным (разброс температуры по поверхности менее 0,5 К). По методу контактных измерений температуры был определен коэффициент излучения верхней поверхности элемента Пельтье, который составил  $\varepsilon_n = 0,93$ . Также, на основании сравнения результатов контактных и бесконтактных измерений температуры, был определен коэффициент излучения поверхности верхнего торца световода  $\varepsilon_c = 0,92$ .

Процедура опыта по определению переносных свойств световодов заключалась в следующем. Как только температура внешней поверхности элемента Пельтье (далее температура образца) достигала постоянного значения, он помещался под нижний торец световода. При этом на верхнем торце световода был сфокусирован объектив тепловизора. Эксперименты показали, что сразу после появления под нижним торцом световода нагретой поверхности, тепловизор фиксировал мгновенное изменение теплового изображения на верхнем торце световода (Рисунки 3.3 и 3.4).

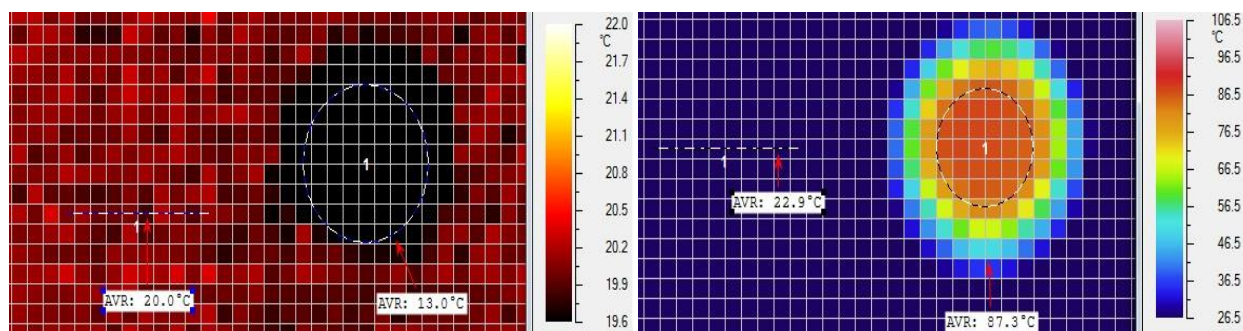


Рисунок 3.3 – Характерные тепловизионные изображения торца оптического волокна при температуре источника теплового излучения 271,5 К и 400 К соответственно, полученные в длинноволновом диапазоне с помощью тепловизора NEC 7102WV.

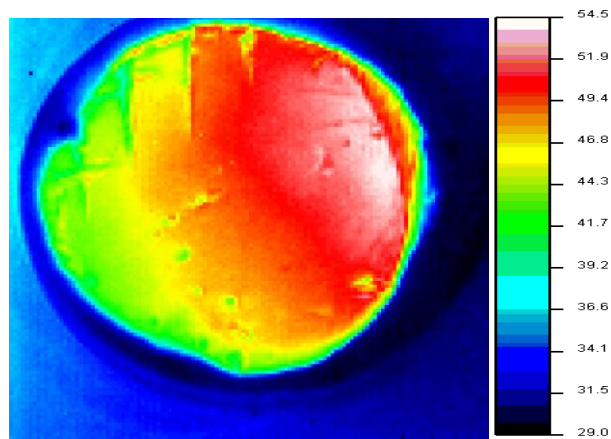


Рисунок 3.4 – Тепловизионное изображение торца оптического волокна при температуре источника теплового излучения 353,5 К, полученное в коротковолновом диапазоне с помощью тепловизора ТКВр-ИФП «ТИРМ-02».

При этом контактные измерения температуры поверхности световода показали, что в течение экспериментов существенного нагревания самого световода не происходило. Таким образом, передача энергии через световод происходила не за счет теплопроводности, а по механизму радиационного теплопереноса, который преобладает над способами передачи энергии по механизмам теплопроводности и конвекции [136], и ограничивается лишь оптическими свойствами самого материала. Используемый в данном эксперименте кристаллический инфракрасный световод имеет показатель преломления  $n = 2,2$ . Поэтому средняя скорость передачи, согласно формуле определения скорости света в различных средах, составит около 133334 км/с, а время до регистрации теплового сигнала доли секунды.

Поскольку материал световода является полупрозрачным для инфракрасного излучения, то фактически тепловизор фиксировал температуру образца, наблюдаемую через световод с некоторой погрешностью, которая обусловлена потерями в оптическом волокне, а также обратным взаимодействием торца световода и оптики тепловизора. Эксперименты выполнялись при температуре окружающего воздуха (фона)  $T_f = 293$  К и относительной влажности 50%. В течение эксперимента с помощью тепловизора фиксировалось тепловое изображение на верхнем торце световода, которое с некоторой погрешностью соответствовало температуре образца. На начальном этапе были проведены оценочные эксперименты при температуре образца 393 К и различном расстоянии от нижнего торца световода до образца:  $x = 1$  мм, 5 мм и 10 мм. Введение расстояния между источником теплового излучения и оптическим волокном минимизирует передачу энергии посредством механизма теплопроводности за счет исключения непосредственного

теплового контакта, что приводит к преобладанию лучистого энергообмена. Полученные данные показали, что с увеличением расстояния от поверхности образца до нижнего торца световода средняя температура теплового изображения на верхнем торце световода уменьшалась, однако изменение это было незначительно, что свидетельствовало о незначительных потерях излучения в воздушном промежутке между излучающей поверхностью и световодом. Во всех дальнейших экспериментах расстояние от образца до нижнего торца световода было неизменным и составляло 1 мм.

Результаты измерений температуры теплового изображения на верхнем торце световода  $T_s$ , регистрируемой коротковолновым и длинноволновым тепловизорами, в зависимости от температуры излучающей поверхности  $T_w$  представлены на рисунке 3.5.

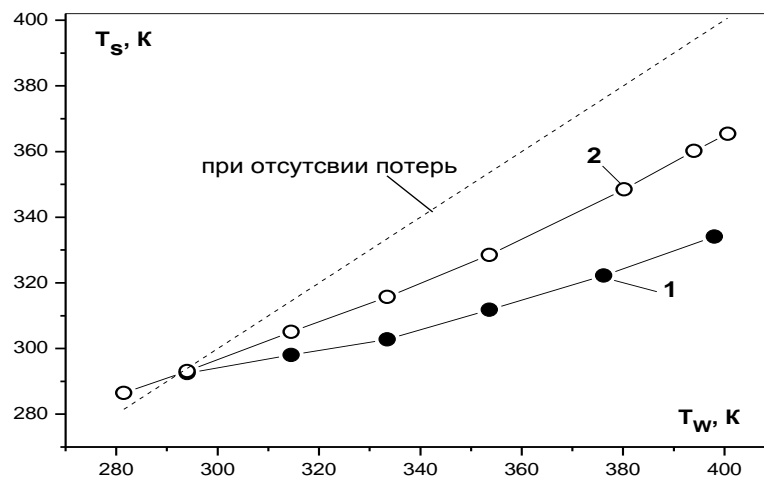


Рисунок 3.5 – Средняя температура теплового изображения на верхнем (выходном) торце световода  $T_s$  при различной температуре поверхности образца  $T_w$ : 1 – в коротковолновом инфракрасном диапазоне, 2 – в длинноволновом диапазоне.

Для наглядности на рисунке 3.5 под углом  $45^\circ$  нанесена линия, соответствующая отсутствию потерь излучения в световоде. Видно, что все результаты измерений лежат ниже линии “равных значений”, как в коротковолновой (кривая 1), так и в длинноволновой (кривая 2) частях спектра. Это свидетельствует о наличии потерь лучистой энергии по мере прохождения ее по световоду. Причем заметно, что более высокие потери имеют место в коротковолновом диапазоне. Поэтому при использовании световода для диагностики температурного состояния объекта необходима процедура корректировки показаний тепловизора с учетом его рабочего спектрального диапазона, а также размеров световода и объекта обследования.

В соответствии с теорией радиационного теплообмена результирующая плотность потока теплового излучения, попадающего на нижний (приемный) торец световода, пропорциональна разности 4-х степеней температуры источника излучения и температуры поверхности световода, имеющего температуру окружающего воздуха (далее температура фона). Аналогично плотность потока теплового излучения, выходящего из верхнего торца световода, пропорциональна разности 4-х степеней температуры теплового изображения (Рисунок 3.5), регистрируемого тепловизором, и температуры фона.

После прохождения излучения через световод происходит его ослабление вследствие потерь за счет поглощения. Таким образом, долю пропускания ИК – излучения при прохождении через световод можно определить:

$$\theta = \frac{(T_s)^4 - (T_f)^4}{(T_w)^4 - (T_f)^4} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где  $\theta$  – доля пропускания (%),  $T_w$  – температура объекта,  $T_s$  – температура регистрируемая тепловизором  $T_f$  – температура фона (К).

Результаты обработки экспериментальных данных по формуле (3.1) для коротковолнового (кривая 1) и длинноволнового (кривая 2) диапазона инфракрасного излучения представлены на рисунке 3.6. Видно, что для рассматриваемых температур излучающей поверхности  $T_w$  в диапазоне 280 – 400 К, при прохождении излучения через световод, пропускание ИК – излучения в длинноволновом диапазоне выше, чем в коротковолновом. Причем, в длинноволновом диапазоне доля пропускания излучения для рассматриваемого световода длиной 100 мм составляла в среднем 54% и практически не менялась на всем исследованном диапазоне температур. Для коротковолнового диапазона доля пропускания была практически в 2 раза ниже, чем в длинноволновом, и также не изменялась на всем рассматриваемом диапазоне.

Таким образом, эти опыты показали принципиальную возможность передачи теплового излучения через световоды, изготовленные на основе твердых растворов галогенидов серебра. Также продемонстрировано, что на основе данных оптических волокон можно создать новый класс волоконно-оптических приборов, предназначенных для измерения температур различных объектов методом инфракрасной термографии [227].

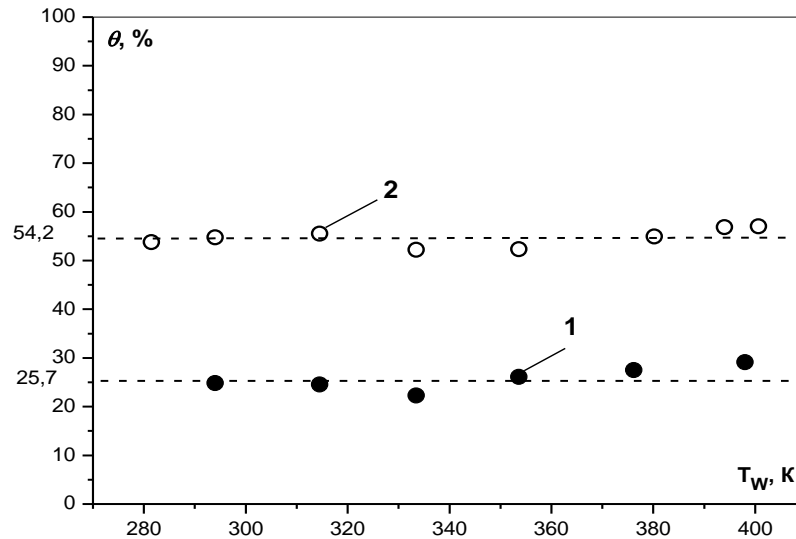


Рисунок 3.6 – Доля пропускания излучения через световод  $\theta$  при различной температуре поверхности излучающего образца  $T_w$ : 1 – в коротковолновом инфракрасном диапазоне, 2 – в длинноволновом инфракрасном диапазоне.

### 3.1.2 Факторы, влияющие на пропускание теплового излучения через световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра

Практическое применение оптических волокон в целях диагностики температурного состояния различных объектов требует знания не только качественных характеристик самого волокна, но и учета факторов, влияющих на передачу теплового излучения, возникающих при непосредственной эксплуатации световодов. На сегодняшний день не существует методов, позволяющих проводить контроль тепловых полей внутренних частей оборудования без нарушения целостности его защитного внешнего контура. Поэтому первоочередной задачей при использовании того или иного типа диагностического оборудования является минимизация последствий повреждения внешней оболочки. Уменьшение диаметра оптического волокна способно решить проблемы, потенциально возникающие при нарушении внешнего контура, вплоть до полного их устранения. Вместе с этим для получения информации о температуре удаленных и труднодоступных объектов необходимо увеличение длины, а также вероятен изгиб световода для обхода неперфорлируемых элементов. С увеличением протяженности оптического тракта возрастают и потери по длине волокна, связанные с многократным отражением проходящего излучения, а изгибы световода приводят к оптическим потерям в местах нарушения прямолинейности и, в худшем случае, к полному отсутствию пропускания, вследствие невыполнения закона полного внутреннего отражения. В связи с этим

необходимо количественно оценивать оптические потери при изменении длины и радиуса изгиба оптического волокна, чтобы впоследствии вносить соответствующие поправочные коэффициенты при измерении температуры объектов. Большая часть оптических материалов, в том числе кристаллы и световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра, являются довольно «чувствительными» к сложным условиям эксплуатации, таких как высокие температуры, наличие агрессивных сред (кислоты, щелочи, смазывающие и охлаждающие жидкости и т.д.), присутствие паразитного теплового излучения от посторонних объектов и другие. Применение оптических волокон в таких условиях может приводить к их быстрой деградации и выходу из строя. Правильный подбор изолирующих защитных оболочек поможет избежать влияния агрессивных условий и, как следствие, увеличить срок службы световодов.

Для решения задач по исследованию влияния геометрических характеристик (диаметр и длин), радиуса изгиба, свето- и теплоизолирующих оболочек на пропускание тепловой энергии, методом экструзии с обратным прессованием, описанным в главе 2, были изготовлены кристаллические инфракрасные световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  диаметрами 0,5, 1,12 и 1,75 мм и длиной 200 мм каждый. По описанной выше методике были изучены характеристики спектрального пропускания с помощью ИК-Фурье спектрометра IR-Prestige-21. Было установлено, что световоды данного состава имеют довольно равномерное пропускание лучистой энергии в диапазоне от 5 до 20 мкм. Наилучшие показатели спектрального пропускания были получены для световода диаметром 1.12 мм с максимумом 50 – 52%, несколько меньшее значение достигнуто для световода с диаметром 1.75 мм – 45 – 47%, третий проводник теплового излучения диаметром 0.5 мм передавал только 10% энергии.

При выполнении экспериментальных исследований факторов, влияющих на пропускание тепловой энергии, использовалась установка, представленная в разделе 3.1.1 (Рисунок 3.2). В схему эксперимента были внесены незначительные изменения:

- положение световода для удобства смены образцов было изменено с вертикального на горизонтальное, при этом торцы закреплялись в коннекторах, зафиксированных в вертикальных стойках, позволяющих расположить волокно прямолинейно относительно рабочей поверхности;
- тепловизор NEC 7102WV был заменен на тепловизионную камеру Testo-882, также работающую в длинноволновом спектральном диапазоне 8,0 – 14,0 мкм и имеющую сходные технические характеристики.



Обработка результатов, полученных тепловизионных изображений, осуществлялась в соответствии с теорией радиационного теплообмена по формуле (3.1).

### 3.1.2.1 Влияние геометрических характеристик световода на пропускание теплового излучения

*Влияние диаметра световода.* Для исследования влияния диаметра оптического волокна на пропускание теплового излучения использовались однослойные световоды состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  длиной 200 мм с диаметрами 0,5, 1,12, 1,75 мм. Измерение температуры свободных торцов световодов проводилось в диапазоне температур образца от 313 до 393 К с шагом 20 градусов. Результаты измерений температуры на выходном для излучения торце световода  $T_s$ , регистрируемой тепловизором, в зависимости от температуры излучающей поверхности  $T_w$  представлены на рисунке 3.7.

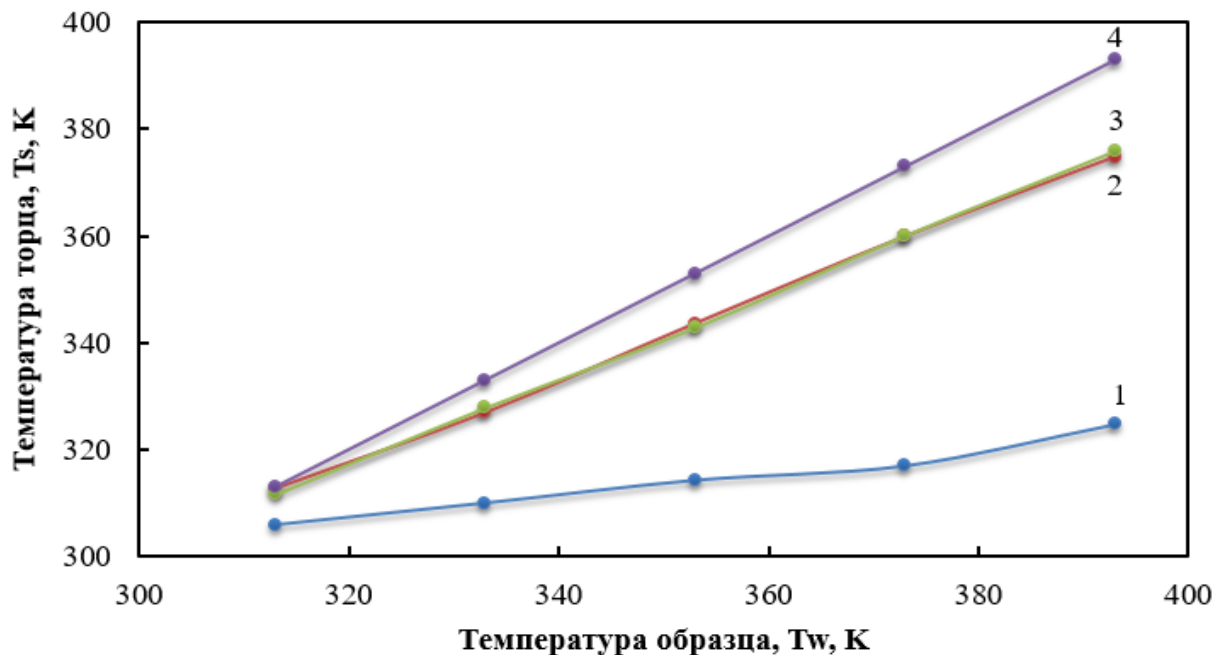


Рисунок 3.7 – Температура на выходном торце световода  $T_s$  при различной температуре поверхности образца  $T_w$ : 1 – при  $d = 0,5$  мм, 2 – при  $d = 1,12$  мм, 3 – при  $d = 1,75$  мм, 4 – при отсутствии потерь.

Полученные данные показали, что световоды с диаметрами 1,12 и 1,75 мм имеют примерно равные температуры выходных торцов, что свидетельствует о независимости пропускания от диаметра световодов при прочих равных параметрах. Оптическое волокно с диаметром 0,5 мм на торце показало существенно меньшие температуры, что характерно для волокон малого диаметра (меньше 1 мм). При диаметрах волокна менее 1 мм

наблюдается ухудшение и других свойств: теряется пластичность и снижается механическая прочность, вследствие чего волокно становится более хрупким. По-видимому, именно ухудшение прочности сказывается при проведении лабораторных исследований, так как даже малое внешнее механическое воздействие на световод приводит к резкому снижению оптических свойств, что ограничивает его дальнейшее практическое применение.

Во избежание возникновения значительных оптических потерь в инфракрасных световодах, их деформации и разрушения, не рекомендуется применение световодов малого диаметра без жесткой изоляции или в единичном количестве. Вместе с тем при объединении световодов в кабельную сборку или помещении их в защитную плотную изоляцию, возможно повышение прочностных параметров световодов и, таким образом, исключение негативных механических факторов, влияющих на пропускание. Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований зависимости пропускания теплового излучения от типа изоляции и радиуса изгиба использовался световод с диаметром 1,12 мм, а для изучения влияния длины на пропускание выбран световод диаметром 1,75 мм.

*Влияние длины световода.* Так как механизм передачи теплового излучения в световоде имеет радиационный характер и представляет собой многократное полное отражение на границе раздела двух сред, то естественно возникают некоторые потери энергии, связанные с её частичным поглощением и рассеиванием при отражении [137]. Таким образом, следует предположить, что при уменьшении *длины* световода будет наблюдаться увеличение пропускания и снижение потерь, вызванных рассеиванием и поглощением излучения на границе раздела сред, за счет уменьшения числа отражений излучения. В исследовании использовалось оптическое волокно диаметром 1,75 мм длиной 200 мм. В процессе эксперимента длина световода уменьшалась до 150, 100 и 50 мм, путем отрезания с последующей торцовкой концов. Результаты обработки экспериментальных данных представлены, как зависимость доли пропускания теплового излучения от температуры для различных длин световода на рисунке 3.8.

Полученные результаты явно показывают увеличение доли пропускания при уменьшении длины световода. Это подтверждает предположение о том, что с уменьшением длины световода увеличивается пропускание и уменьшаются потери, вызванные частичным поглощением и рассеиванием передаваемого излучения. Так при длине световода 20 см и температуре 333 К передается 88% тепловой энергии, в то время как при длине 5 см – 97%.

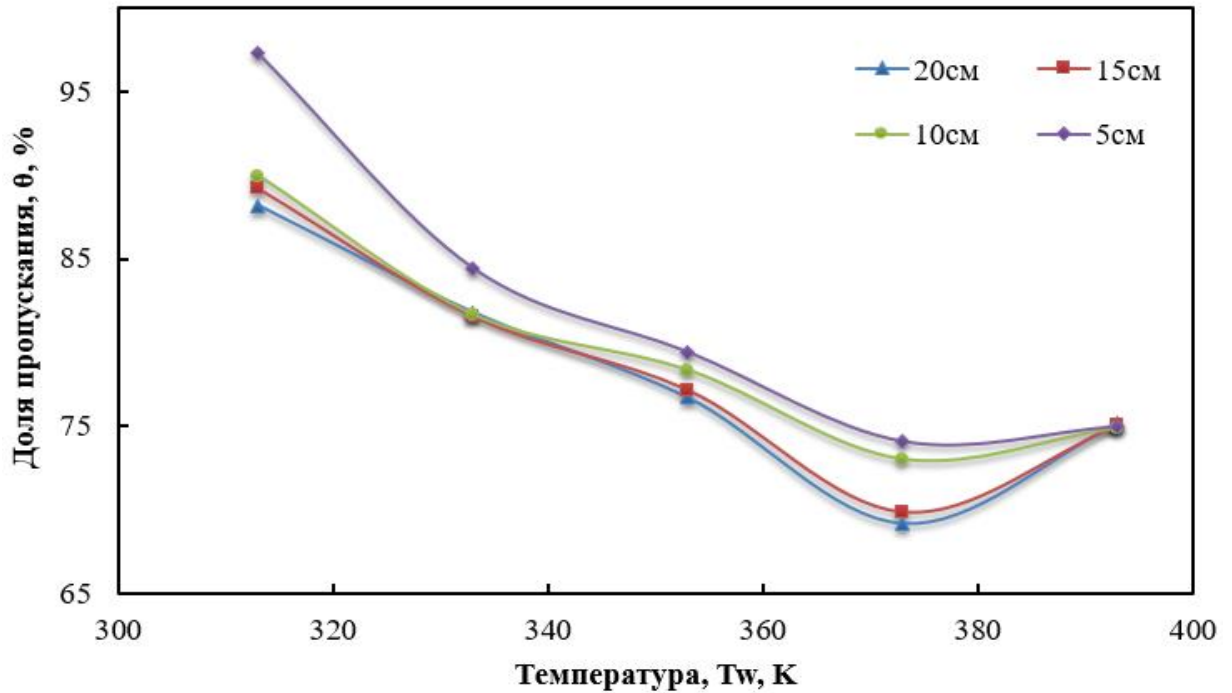


Рисунок 3.8 – Доля пропускания теплового излучения  $\theta$  через световод состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  диаметром  $d = 1,75$  мм при различной температуре поверхности образца  $T_w$  для различных длин исследуемого ИК световода.

Стоит отметить, что при увеличении длины оптического волокна вид зависимости доли пропускания от температуры свободного торца искажается: с увеличением длины световода, пропускание температур близких к 370 К резко снижалось с образованием ярко выраженного минимума. Данное явление связано с потерями, обусловленными поглощением и рассеиванием излучения с длиной волны, соответствующей  $T \approx 370$  К. Следует также заметить, что с увеличением температуры  $T_w$  частная производная  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T_w}\right)_l$  уменьшалась, а при длине световода 150 и 200 мм даже меняла знак. Этот эффект свидетельствует о том, что с уменьшением длины световода пропускание улучшается.

*Влияние радиуса изгиба световода.* Известно, что распространение теплового излучения по оптическому волокну обусловлено законом полного внутреннего отражения. При прохождении луча через изогнутый участок световода, нарушается условие полного внутреннего отражения, следовательно, появляются дополнительные потери энергии, которые достигают своего максимального значения при критическом радиусе изгиба. Поэтому предварительно по [138] был рассчитан критический радиус изгиба исследуемого световода:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2n_1 \cdot n_2 \cdot d}{(n_2^2 - n_1^2)}, \quad (3.2)$$

где  $n_1$  – коэффициент преломления материала оболочки световода,  $n_2$  – коэффициент материала сердечника световода,  $d$  – диаметр световода.

Исследуемый световод диаметром  $d = 1,12$  мм составом  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  имел показатель преломления  $n_2 = 2,2$ . Так как оптическое волокно было однослойным, в качестве показателя преломления оболочки использовался показатель преломления воздуха  $n_1 = 1,0$ . Таким образом, критический радиус изгиба по (3.2) равен 1,38 мм. Исходя из теоретического расчета, в экспериментах по исследованию потерь энергии при различных радиусах изгиба были приняты следующие значения  $r = 28,0, 3,6, 2,0$  мм. Критический радиус и меньшие значения не были достигнуты в силу недостаточной механической прочности световода.

Для оценки потерь тепловой энергии при изгибе инфракрасного световода на различных длинах волн методом термографии были сняты температуры выходного торца криволинейного световода при различных температурах образца. Полученные зависимости доли потерь теплового излучения от температуры представлены на рисунке 3.9.

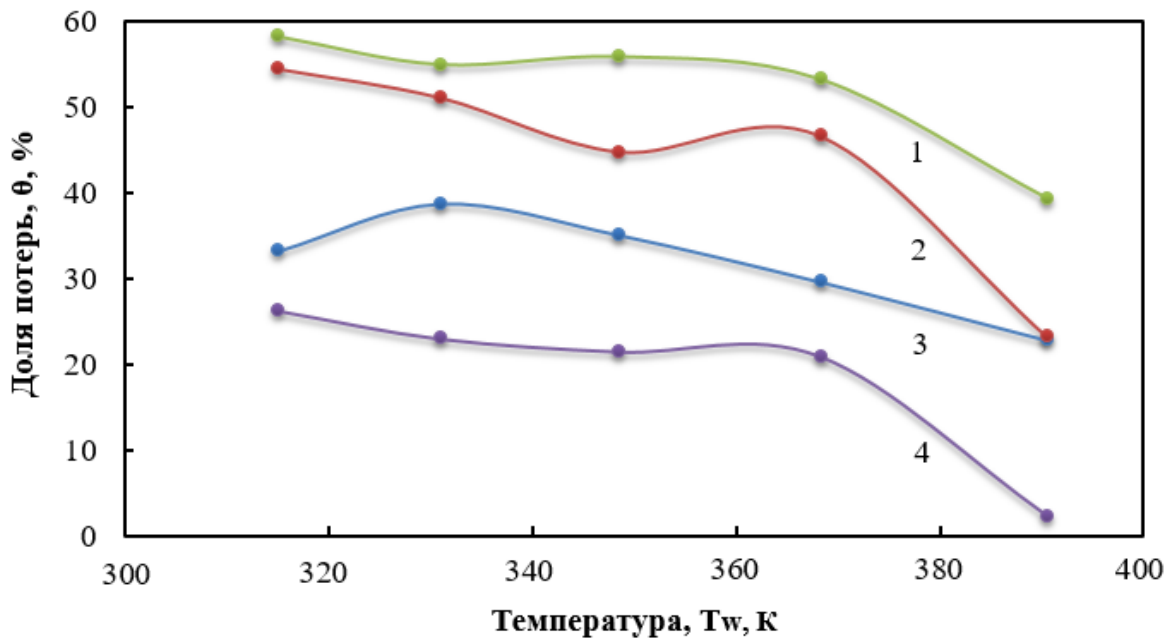


Рисунок 3.9 – Зависимость доли потерь  $\theta$  при изгибе ( $r$  – радиус изгиба) световода состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  диаметром  $d = 1,12$  мм при различной температуре: 1 –  $r = 2$  мм, 2 –  $r = 3.6$  мм, 3 –  $r = 28$  мм, 4 – прямой световод.

Из рисунка 3.9 видно, что с увеличением длины волны уменьшаются потери теплового излучения не зависимо от радиуса изгиба световода. Характер зависимости при каждом из радиусов неравномерен и обладает ярко выраженными перегибами. Это свидетельствует об увеличении потерь теплового излучения для конкретной температуры при определенном радиусе изгиба световода, что коррелирует с результатами опытов с длиной световода. Таким образом, для использования световодов криволинейной формы необходимо, чтобы радиус изгиба значительно превышал критическое значение.

При практическом применении инфракрасных световодов для диагностики теплового состояния различных тел необходимо уметь теоретически рассчитывать уровень потерь и вносить соответствующие поправки в полученные значения температуры. С этой целью был проведен анализ сходимости значений потерянных энергий, полученных при теоретическом расчете и эмпирически. Изначально для теоретического расчета потерь необходимо определить число мод оптического волокна. Одномодовость (через волокно передается единичный сигнал) или многомодовость (по волокну передается множество сигналов) световода [139] определяется по формуле для нормированной частоты  $V$ :

$$V = \frac{2\pi d}{\lambda^e} \sqrt{n_1^2 - n_2^2}, \quad (3.3)$$

где  $d$  – диаметр световода,  $\lambda^e$  – длина волны теплового излучения,  $n_1$  – коэффициент преломления материала оболочки световода,  $n_2$  – коэффициент материала сердечника световода.

Если полученная величина  $V > 2,405$  – волокно многомодовое, а при  $V < 2,405$  – одномодовое. В нашем эксперименте  $d = 0,5$  мм,  $\lambda^e \approx 7,8$  мкм,  $n_1 = 2,2$ ,  $n_2 = 1$ , таким образом, по формуле (5.3)  $V = 788,86$ , следовательно, исследуемый световод является многомодовым. Для оценки потерь энергии  $\alpha$  при изгибе радиуса  $R$  в многомодовом волокне при теоретическом расчете была использована приближенная формула [140]:

$$\alpha = 10 \lg \left( 1 - \frac{d}{r\Delta} \right)^2, \quad (3.4)$$

где  $d$  – диаметр световода,  $r$  – радиус изгиба, а  $\Delta = (n_1^2 - n_2^2)/2n_1^2$ . Результаты расчета представлены в % от абсолютных потерь  $\alpha$  (Дб/м) при критическом радиусе (Рисунок 3.10, кривая 1).

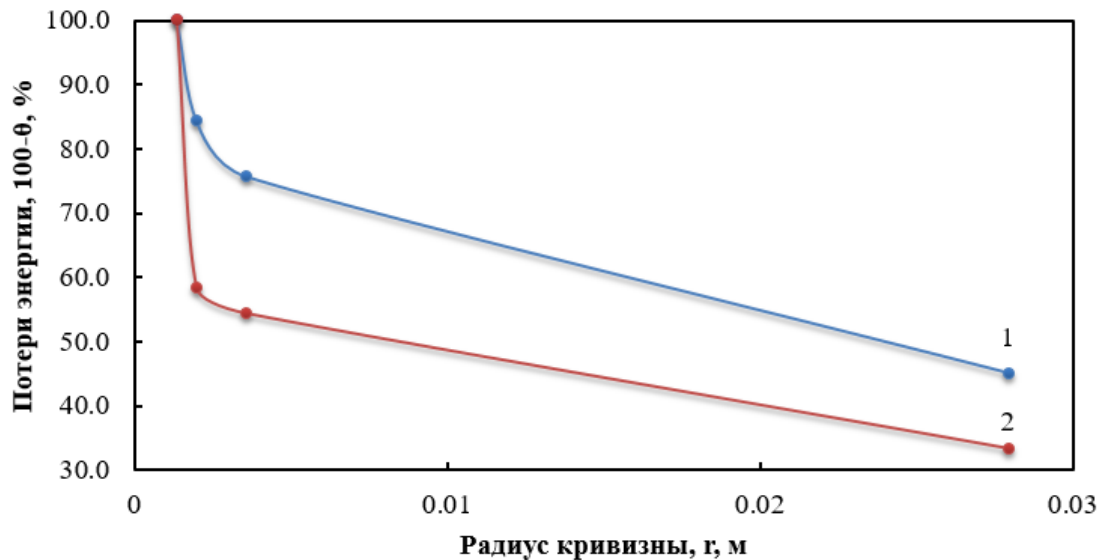


Рисунок 3.10 – Потери энергии теплового излучения ( $100\% - \theta$ ) через световод состава  $\text{AgCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$  диаметром  $d = 1,12$  мм при различных радиусах кривизны изгиба  $r$ , полученные: 1 – теоретически, 2 – экспериментально.

Экспериментальное исследование потерь тепловой энергии при различных радиусах изгиба осуществлялось методом термографии. Обработка результатов выполнялась по формуле (3.2), однако, для сравнения с теоретическими расчетами, была принята зависимость ( $100\% - \theta$ ) от  $r$ , определяющая долю потерь энергии при различных радиусах изгиба (Рисунок 3.10, кривая 2).

При сравнении теоретически рассчитанных и полученных экспериментально значений потерь тепловой энергии виден одинаковый характер изменения зависимостей доли потерь от радиуса изгиба. Однако результаты теоретического расчета превышают практические потери, что особенно ярко выражено при малых радиусах изгиба. Такое отношение рассчитанных и измеренных значений связано с тем, что выбранная модель расчета в основном используется для плотного оптического излучения и требует корректировки для нашего случая. Таким образом, при практическом использовании инфракрасных световодов при известных радиусах изгиба есть возможность прогнозирования количественной величины потерь энергии и их учета путем внесения соответствующих поправок в расчет (Приложение Б.1).

### 3.1.2.2 Влияние наличия изоляции световода на пропускание теплового излучения

Исходя из анализа возможных областей применения для исследования влияния *типа изоляции* на пропускание теплового излучения, выбраны представители материалов с различными по действию изолирующими свойствами, а именно: светоотражающий

(алюминиевая фольга), светоизолирующий (фторопласт), теплоизолирующий (пенопласт) и комбинированный (изолон) материалы. Обработка экспериментальных данных производилась по формуле 5.5 для каждого из типов изоляции. Полученные зависимости доли пропускания  $\theta$  % от температуры образца  $T_w$  для общей оценки эффективности изоляции и сравнения с другими ее видами, представлены в логарифмической форме на рисунке 3.11.

Данные на рисунке 3.11 показывают, что в любом случае доля пропускания изолированного световода выше, чем неизолированного. Из рассматриваемых видов изоляции в области до 333К наиболее эффективной является алюминиевая фольга, представляющая собой светоотражающее покрытие. При более высоких температурах наибольшее пропускание достигается при фторопласте и изолоне. Таким образом, использование изоляционных материалов увеличивает долю переданного теплового излучения, однако выбор того или иного типа изоляции в первую очередь должен основываться на условиях эксплуатации световодов.

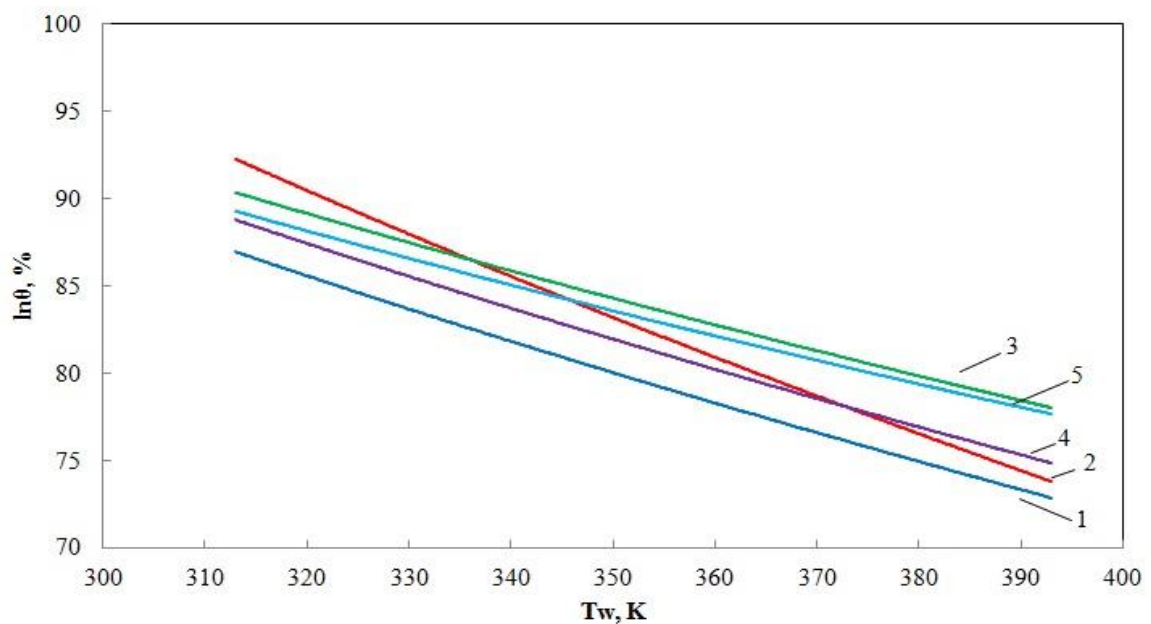


Рисунок 3.11 – Доля пропускания теплового излучения  $\theta$  через световод состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  диаметром  $d = 1,12$  мм при различной температуре поверхности образца  $T_w$ : 1 – без изоляции, 2 – алюминиевая фольга, 3 – фторопласт, 4 – пенопласт, 5 – изолон.

Так, например, использование светоотражающих защитных оболочек целесообразно при использовании оптического волокна в местах, где присутствует большое количество излучающих элементов. Применение такой защиты снизит влияние «паразитного» излучения на результаты измерений, повысив их точность. Защитная оболочка,

выполненная из фторопласта, хорошо подходит для использования в агрессивных средах (кислоты, щелочи, смазочные жидкости и т.д.) за счет инертности материала. Следует помнить, что применение световодов в агрессивных средах требует также защиты торцов. Теплоизолирующие защитные оболочки могут использоваться при проведении измерений с помощью оптических волокон в зонах повышенной и ли пониженной температур во избежание перегрева/переохлаждения световода. В некоторых условиях может понадобиться применение комбинированных защитных оболочек (совмещение разных типов изоляции). Следует отметить, что наличие любого типа изоляции повышает пропускание световода в среднем не более чем на 10 %, наиболее сильное влияние защитных оболочек на пропускание наблюдается с изменением длины волны проходящего излучения. Поэтому при выборе того или иного типа изолирующей оболочки в первую очередь стоит руководствоваться температурой исследуемого объекта, а также эксплуатационными условиями.

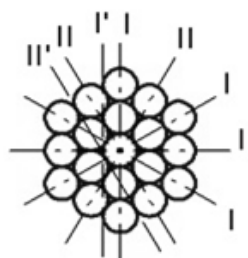
### **3.1.3 Передача теплового изображения через оптическую сборку на основе твердых растворов галогенидов серебра**

Возможность передачи теплового излучения различных объектов посредством кристаллических инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра, показанная в разделе 3.1.1, является новым направлением, открывающим широкие перспективы применения. Однако, наибольший интерес как с фундаментальной, так и практической точки зрения представляет получение температурного поля нагретого тела с использованием волоконно-оптического кабеля в реальном времени. Сегодня подобная технология реализована в эндоскопах (видимый диапазон) с волоконной оптикой, используемых в медицине для визуального осмотра внутренних полостей организма человека, биопсии, хирургического и терапевтического воздействия на биологические ткани лазерным излучением, промывания полости и наполнения ее воздухом или жидкостью, введения лекарственных растворов, удаления новообразований и инородных тел и т.д. [141]. Получение теплового (инфракрасного) изображения, в отличие от эндоскопического изображения в видимой части спектра, имеет ряд заметных преимуществ. Так, получение данных о температурном распределении в медицине позволит локализовать и оценить степень любого воспалительного процесса, в том числе и при онкологических заболеваниях, что в дальнейшем будет способствовать правильному выбору методики лечения и улучшит процедуру воздействия на очаг заражения. С использованием инфракрасного волоконно-оптического кабеля при дефектоскопии

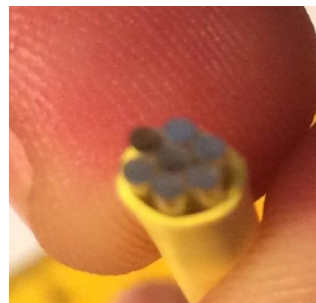


энергетического оборудования и его составных частей за счет разницы температур можно выявить наличие различного рода повреждений и своевременно произвести техническое обслуживание, тем самым сократив риск выхода из строя всего агрегата. Кроме того, данное оборудование может быть использовано для контроля качества сварных швов, измерения и анализа тепловых параметров внутри трубопроводов, выявления скрытой воды в сотовых панелях самолетов [84] и множества других применений.

С целью проверки возможности передачи теплового изображения с помощью кристаллических инфракрасных световодов на основе галогенидов серебра была изготовлена сборка из семи волокон состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ . Изначально, методом экструзии с обратным прессованием, получено оптическое волокно диаметром 1,12 мм и длиной 1 м, которое в последствие было разделено на семь равных отрезков длиной приблизительно 140 мм. Каждый из этих отрезков, представляющих отдельные жилы волоконно-оптического кабеля, был отторцован с двух сторон стеклянным резцом. Затем отдельные жилы были уложены в пучок по типу гексагональной вертикальной укладки (Рисунок 3.12а) с максимальным соблюдением прямолинейности их структуры, т.е. таким образом, чтобы тепловое изображение, поступающее на принимающий торец жилы, соответствовало изображению другого торца при регистрации тепловизором. Выбранный тип укладки является наиболее рациональным в плане устойчивости волокна в пучке. Кроме того, площадь нерабочего пространства между жилами в таком типе укладки достаточно мала и составляет 9%, что в 2,5 раза меньше, чем при квадратном типе укладки [142]. В конце отдельные волокна оптической сборки были фиксированы посредством термоусадочного материала, и проведена финальная торцовка для создания плоскопараллельных (относительно источника и приемника) поверхностей приема/передачи теплового изображения. После итоговой обработки торцов общая длина волоконно-оптической сборки составила 135 мм (Рисунок 3.12б).



а



б

Рисунок 3.12 – Гексагональный вертикальный тип укладки волокон (а) и – фотография принимающего торца волоконно-оптической сборки (б).

Для исследования возможности передачи теплового изображения через волоконно-оптическую сборку была подготовлена экспериментальная установка, представленная в разделе 3.1.1 (Рисунок 3.2). В качестве объекта наблюдения выступала медная проволока диаметром в три раза меньшим, чем диаметр единичного волокна сборки ( $d \approx 300$  мкм), которая наматывалась на поверхность элемента Пельтье горизонтально и вертикально. Нагрев проволоки от теплового источника излучения осуществлялся в основном за счет механизма теплопроводности, который из-за контактного термического сопротивления не позволял объекту достигнуть температуры источника за время наблюдения. Тепловизионные изображения проволоки (Рисунок 3.13) четко показывают разницу температур объекта наблюдения и источника, что говорит о хорошей степени визуализации. Для наглядности изображения на рисунке повернуты на угол  $30^\circ$ .

Волоконно-оптическая сборка располагалась перпендикулярно относительно поверхности источника теплового излучения и перемещалась вправо-влево и вверх-вниз при вертикальном и горизонтальном расположении проволоки соответственно. При этом в режиме реального времени наблюдалось изменение регистрируемой тепловизором температуры отдельных волокон, что означало появление под поверхностью принимающего торца объекта наблюдения.



Рисунок 3.13 – Тепловизионное изображение проволоки, расположенной на источнике теплового излучения вертикально и горизонтально соответственно.

Как и предполагалось, температура проволоки значительно отличалась от температуры элемента Пельтье, что позволяло без труда фиксировать её температурное поле через волоконно-оптическую сборку. Во всех экспериментах температура источника теплового излучения составляла 350 К. Это было сделано для поддержания равномерного и постоянного в течении длительного времени нагрева, который являлся ключевым условием для проведения эксперимента. Максимальные температуры в диапазоне 370 – 400

К не были достигнуты, поскольку они являются близкими к критическим в работе элемента Пельтье. Тепловизионные изображения принимающего торца волоконно-оптической сборки при вертикальном расположении объекта наблюдения приведены на рисунке 3.14а, при горизонтальном – на рисунке 3.14б.

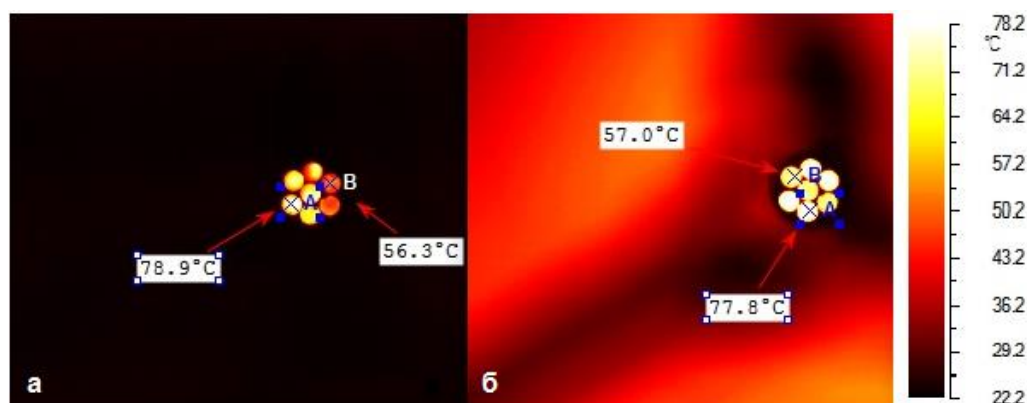


Рисунок 3.14 – Тепловизионные изображения принимающего торца волоконно-оптической сборки при: а – вертикальном расположении объекта наблюдения; б – горизонтальном расположении объекта наблюдения.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что существует принципиальная возможность передачи тепловизионного изображения через волоконно-оптический кабель, изготовленный из световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра. Однако, результаты экспериментов показывают, что столь малая сборка не способна передавать четкую тепловизионную картину объекта, а лишь может регистрировать температуру, как и единичный световод. Решением данной задачи является повышение разрешающей способности волоконно-оптического кабеля за счет увеличения числа единичных световодов в структуре, с одновременным уменьшением их диаметра. Так, волоконные медицинские эндоскопы имеют структуру, включающую в себя до 25000 отдельных кварцевых световодов. Таким образом, изготовление волоконно-оптического кабеля и дальнейшее исследование передачи теплового изображения требует проведения дополнительных научных и конструкторских изысканий и должно укладываться в рамки отдельной работы.

### 3.2 Передача теплового излучения в импульсном режиме по кристаллическим инфракрасным световодам

Используя свойства оптических волокон на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия [143; 144; 145; 146], можно принимать и передавать

излучение от нагретых тел к датчикам. Если известны характеристики излучения нагретого тела, то возможно установить его температуру. Именно на этом принципе базируется определение температуры бесконтактным способом [148; 149; 150]. Так как в большинстве приложений инфракрасные световоды принимают излучение от тел, температура которых выше температуры окружающей среды, то в процессе стремления к тепловому равновесию, теряется часть энергии проходящей волны (в форме теплоты). Эти потери особенно критичны в случае применения инфракрасных световодов для бесконтактного измерения температуры, так как они могут быть причиной значительных погрешностей, обусловленных «паразитным» излучением, шумами световода и приемника, теплофизическими свойствами материалов световодов [151; 152]. При использовании концентраторов оптического сигнала (например, линз), происходит также и усиление помех, что в свою очередь существенно увеличивает погрешность.

Одним из способов снижения погрешностей и, следовательно, усиления передаваемого сигнала может быть использование импульсного режима передачи теплового излучения. Кроме того, многие теплоэнергетические агрегаты, в том числе газотурбинные установки и поршневые двигатели внутреннего сгорания, работают в периодическом режиме. Следует отметить, что такой режим также используется в лазерной технике [153], однако лазерный луч обладает гораздо большей мощностью и плотностью излучения, следовательно, влияние свойств материала световода мало, в отличие от теплового излучения низкой мощности. В связи с этим возникает необходимость установления закономерностей теплопереноса в импульсном режиме при малой мощности входного сигнала от тел, излучающих в среднем инфракрасном диапазоне длин волн, характерном для энергетического оборудования.

### **3.2.1 Оптико-электронная система для исследования импульсного режима передачи тепловой энергии**

Поле излучения, распределенное по спектру и интенсивности, представляет собой важный источник информации о состоянии объекта и его свойствах, качестве протекания технологического процесса. Поэтому оптические методы восприятия, преобразования и передачи информации следует считать наиболее перспективными.

Разработка оптико-электронных систем, способных считывать оптическую информацию, является ответственным и трудоемким процессом, для выполнения которого необходимы высоконадежные и удобные в эксплуатации технические средства восприятия, преобразования и передачи первичной информации о состоянии и свойствах

контролируемых объектов с отображением ее в удобной форме. Для получения достоверной информации о многопараметрических объектах, требуются универсальные и высокоточные измерительные преобразователи, имеющие необходимое быстродействие и заданную функцию преобразования [154].

Нами была сконструирована экспериментальная опико-электронная система, предназначенная для исследования передачи теплового излучения от объекта в импульсном режиме по кристаллическим световодам, схема которой представлена на рисунке 3.15.

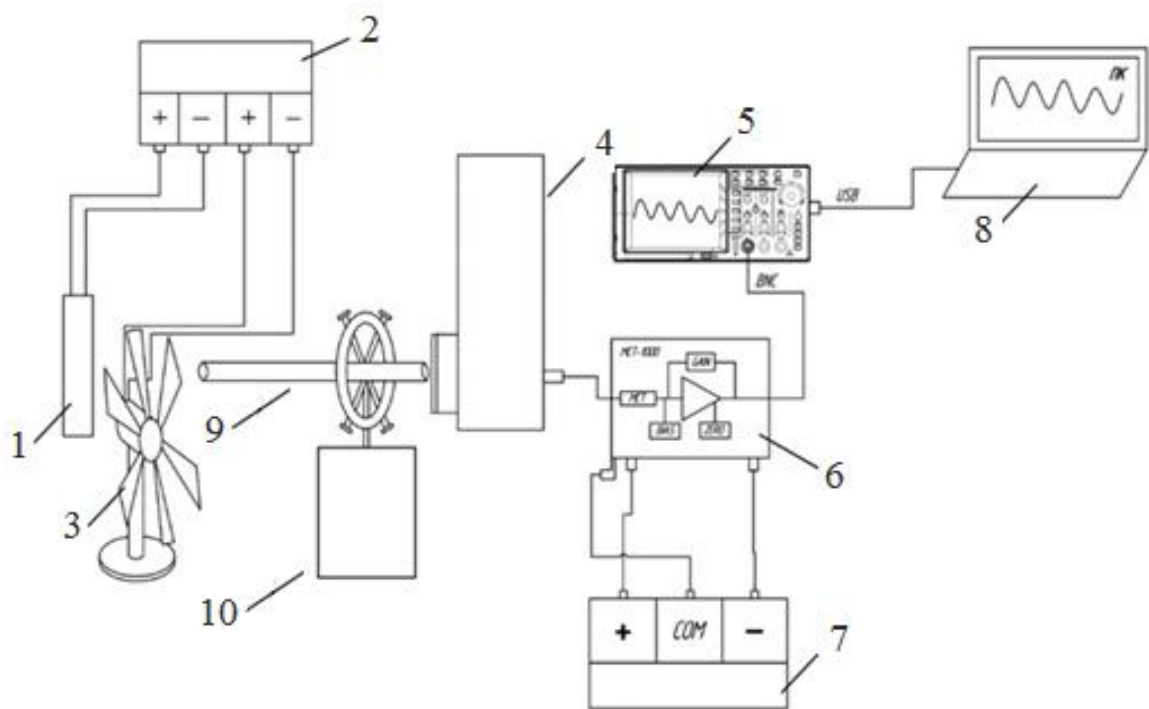


Рисунок 3.15 – Схема экспериментальной опико-электронной системы: 1 – элемент Пельтье, 2 – блок питания, 3 – крыльчатка, 4 – КРТ-детектор, 5 – осциллограф, 6 – предусилитель, 7 – блок питания, 8 – ПК, 9 – инфракрасный световод, 10 – двухкоординатный стол.

Источником теплового излучения в опико-электронной системе являлся элемент Пельтье (1), который подключался к двухканальному блоку питания Instek PPE-3323 (2) [155]. Регулировка параметров напряжения на источнике питания позволяла изменять температуру поверхности горячей стороны элемента Пельтье в диапазоне от 290 до 400 К (измерялась тепловизором Testo 882), что соответствует длине волны приблизительно 7 – 9 мкм. Инфракрасное излучение передавалось напрямую к КРТ-детектору (4) МСТ-13.100 фирмы InfraRed [156], обладающему высоким быстродействием и хорошими пороговыми характеристиками. Излучающая поверхность элемента Пельтье и торец световода

располагались параллельно друг друга, а центры их симметрии находились на одной оси. Принимающий фотоэлемент HgCdTe, охлаждался до криогенных температур жидким азотом и работал по принципу поглощения падающего излучения и получению выходного сигнала в результате изменения энергетического распределения электронов. Охлаждение фотоэлемента необходимо для уменьшения тепловой генерации носителей заряда, т.е. для исключения собственного излучения КРТ. Отсутствие охлаждения фотоэлемента в детекторе приводит к большому уровню шума и соответственно к ошибочному результату.

Для получения высокой точности измерений и минимизации шума в КРТ-детекторах дополнительно ограничена скорость рекомбинации за счет специальной обработки поверхности, предотвращающей отток носителей заряда на поверхность кристалла. Выбор КРТ-детектора в качестве приемника излучения обусловлен тем, что совокупность фундаментальных свойств твердого раствора HgCdTe, его физические и технологические характеристики делают КРТ-детекторы наиболее привлекательными для исследования именно спектра инфракрасного излучения за счет большой полосы пропускания, низкого коэффициента поглощения, высокой подвижности электронов и прочее [157].

КРТ-детектор, в представленной оптико-электронной системе, работал в фотопроводящем режиме при “темновом” сопротивлении в 35 Ом, рабочем диапазоне сопротивления детектора в диапазоне от 20 до 100 Ом и спектральной области измерений 2,0 – 13,0 мкм. Сопротивление детектора в данных опытах составляло 28 – 35 Ом (при инфракрасном облучении длиной волны 7 – 8 мкм). Детектор подключался к предусилителю (6) MCT-1000 фирмы InfraRed [158] с помощью BNC-кабеля. Питание к усилителю поступало от блока питания (7) при напряжении +15 В, -15 В. Настройки усилителя выполнялись так, чтобы был достигнут максимальный уровень усиления и минимальный уровень шумов. Сигнал с выхода усилителя направлялся в осциллограф (5) Owon PDS 5022S [159], на дисплее которого отображался график изменения выходного напряжения во времени, а также автоматически измерялись параметры сигнала. Сигнал с осциллографа передавали на ПК (8) и в дальнейшем обрабатывался с помощью программного обеспечения Oscilloscope PC suite (version 2.0.8.11).

Для создания импульсного режима передачи инфракрасного излучения использовалось вращающееся непрозрачное препятствие-крыльчатка (модулятор) (3). Модулятор имел шесть лопастей, вырезанных из тонкого листа зачерненного металла. Крыльчатка присоединялась к коллекторному двигателю малой мощности с пусковым напряжением, равном 4 В, на рабочем ходу напряжение измерялось в диапазоне от 3,5 В до 12 В. Для изучения процесса передачи теплового излучения в импульсном режиме световод

(9), для удобства перемещения закрепленный на двухкоординатном столе (10), помещался между крыльчаткой (3) и приемником (4). Описанная измерительная система позволяла измерять сигнал с частотой до 150 кГц.

### 3.2.2 Определение рабочих параметров оптико-электронной системы

*Линейность частотных свойств КРТ-детектора.* Предварительное исследование линейности частотных свойств КРТ-детектора и построение его амплитудно-частотной характеристики импульсного режима работы требуется для правильного выбора частотных диапазонов, без которых невозможно корректно оценить динамические свойства канала: кадмий-ртуть-теллурического фотоэлемента и кристаллических световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра. Для изучения линейности частотных свойств необходимо рассмотреть зависимость принимаемого КРТ-детектором излучения от частоты импульсов теплового излучения, посредством построения зависимости изменения напряжения, выводимого с операционного усилителя МСТ-1000, от частоты оборотов крыльчатки. Кроме того, чтобы получить полное представление о зависимости напряжения от частоты вращения крыльчатки, необходимо исследовать динамику напряжения в непрерывном и импульсном режиме, причем импульсный режим должен осуществляться при различных частотах. Полученные данные представлены на рисунке 3.16 в виде изменения амплитуды колебаний напряжения  $U$  во времени  $\tau$  от частоты вращения крыльчатки в диапазоне от 20 до 120 Гц. Такая интерпретация и является амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ) для КРТ-детектора.

На приведенном графике можно выделить три области: псевдолинейную (I), переходную нелинейную (II) и затухающую нелинейную (III). Псевдолинейная область характеризуется совпадением частоты колебаний напряжения с частотой вращения крыльчатки. Кроме того, в данной области периоды генерации и рекомбинации кадмий-ртуть-теллурического фотоэлемента остаются постоянными, а, следовательно, и частота цикла генерации-рекомбинации является константой. Это говорит о том, что зависимость колебаний напряжения во времени от частоты крыльчатки – это и есть АЧХ для КРТ-детектора. Было установлено, что наибольший коэффициент усиления амплитуды наблюдается при частоте вращения крыльчатки 60 Гц, после чего идет спад величины напряжения – следовательно, это и есть резонансная частота КРТ-детектора, на которой заканчивается псевдолинейная область.

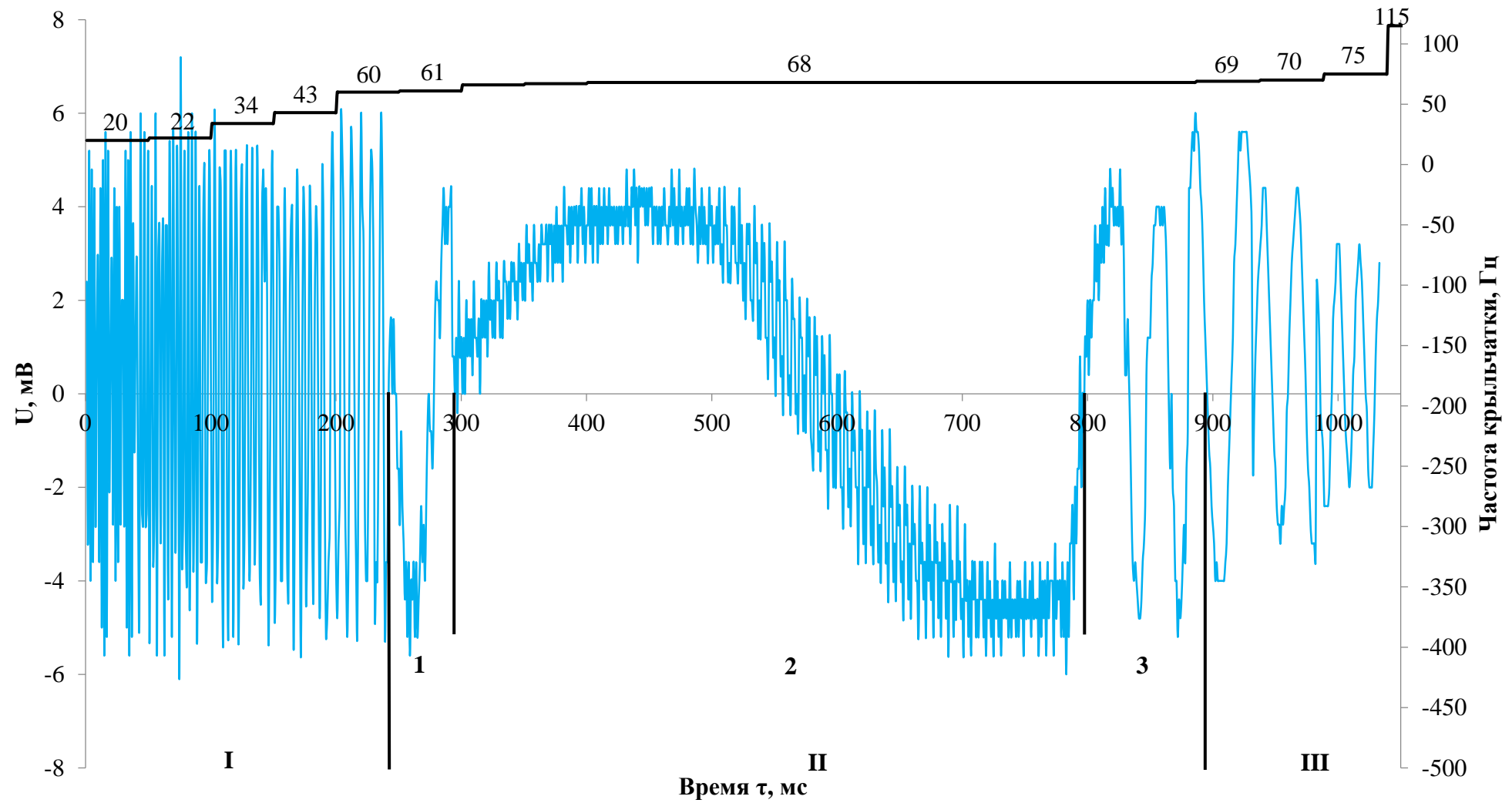


Рисунок 3.16 – График зависимости колебаний выходного напряжения предусилителя  $U$  во времени  $\tau$  от частоты крыльчатки.



Переходную нелинейную область условно можно разделить на три части: первая характеризуется снижением амплитуды с сопутствующим увеличением частоты колебаний напряжения, вторая – резким уменьшением частоты колебаний с сохранением их амплитуды, третья – ростом и амплитуды, и частоты. Все три участка являются нелинейными, так как КРТ-элемент перестает сохранять периоды генерации-рекомбинации и исчезает линейная зависимость частоты колебаний сигнала детектора от частоты вращения крыльчатки. Затухающая нелинейная область характерна уменьшением амплитуды колебаний напряжения и увеличением частоты колебаний с ростом частоты вращения крыльчатки.

Таким образом, была получена частотная характеристика КРТ-детектора и определена линейная область зависимости амплитуды напряжения от частоты импульсов – диапазон частоты до 60 Гц. Для всех дальнейших исследований динамических характеристик системы «КРТ-детектор – инфракрасный световод» на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия в импульсном режиме в качестве предельной уставлена частота 60 Гц, находящаяся в псевдолинейной области зависимости.

*Уровень шумов операционного усилителя.* Решение задачи, направленной на измерение слабых по мощности сигналов теплового излучения, проходящего через кристаллические инфракрасные световоды, требует применения усиливающих устройств. Использованный в нашей экспериментальной схеме операционный усилитель (ОУ) МСТ-1000 обладает рядом преимуществ, заключающихся не только в широком функционале (суммирование, дифференцирование, интегрирование, инвертирование сигналов и т. д.), но и в устойчивых параметрах работы и небольшой температурной зависимости. Однако, несмотря на все преимущества данного типа усилителей, он, как и все электронные преобразовательные устройства, обладает уровнем собственных шумов, способных внести погрешность в экспериментальные данные. Преобразователи порождают собственные шумы на частотах, кратных их рабочей. Кроме того, в момент переключения схем и источников импульсного сигнала возникают переходные токи, оказывающие дополнительное влияние на выходной сигнал. Также в процессе работы возникает тепловой шум, вызванный флуктуациями электронов в проводниках. Некоторые из этих флуктуаций могут иметь спектральные составляющие в той же полосе частот, что и полезные сигналы [160; 161]. Поэтому измерение шумов электронного оборудования является важной процедурой, необходимой для минимизации ошибок при приеме и обработке полезного сигнала.

Предусилители серии МСТ-1000, специально разработанные для работы с фотоэлектрическими детекторами HgCdTe, обеспечивают высокое усиление сигнала вместе с нулевым напряжением смещения. Для питания требуется положительное и отрицательное напряжение 15 В с током не менее 200 мА (для +15 В) и не менее 100 мА (для -15 В). Напряжение смещения подается внутри предусилителя и регулируется от 0 до +2.5 В. Полоса пропускания устанавливается от 1,5 Гц до 150 кГц. Регулируемый коэффициент усиления позволяет изменять получаемую амплитуду сигнала, как правило, от 50 до 1000 раз. Шумовые характеристики МСТ-1000 обычно составляют менее 1 нВ/Гц<sup>(1/2)</sup>.

Для исследования уровня шумов операционный усилитель был подключен к магазину сопротивления (эталон), который являлся нагрузкой и имитировал изменение активного сопротивления КРТ-детектора в диапазоне от 5 до 50 Ом. Выходные напряжения с операционного усилителя снимались с помощью осциллографа. Среднеквадратичное отклонение полученных значений рассчитывалось по формуле:

$$\text{СКО} (U) = \sqrt{\frac{1}{i-1} \cdot \sum_{i=1}^i (U_n - U_{\text{ср}})^2}, \quad (3.5)$$

где СКО ( $U$ ) – среднеквадратичное отклонение, В;  $i$  – количество отсчетов сигнала;  $U_n$  – напряжение  $i$ -го отсчета сигнала;  $U_{\text{ср}}$  – среднее напряжение по всем отсчетам сигнала, В.

Расчет шумовых и амплитудно-частотных характеристик производился по формуле:

$$\xi (U) = \left( \frac{\text{СКО}}{\vartheta} \right) \cdot 100\%, \quad (3.6)$$

где  $\vartheta$  – частота колебаний. На рисунке 3.17 приведен график зависимости напряжения от сопротивления нагрузки с учетом среднеквадратического отклонения. Результаты расчетов указаны в таблице 3.1. Данные расчетов среднеквадратического отклонения являются характеристикой “чистых” шумов операционного усилителя.

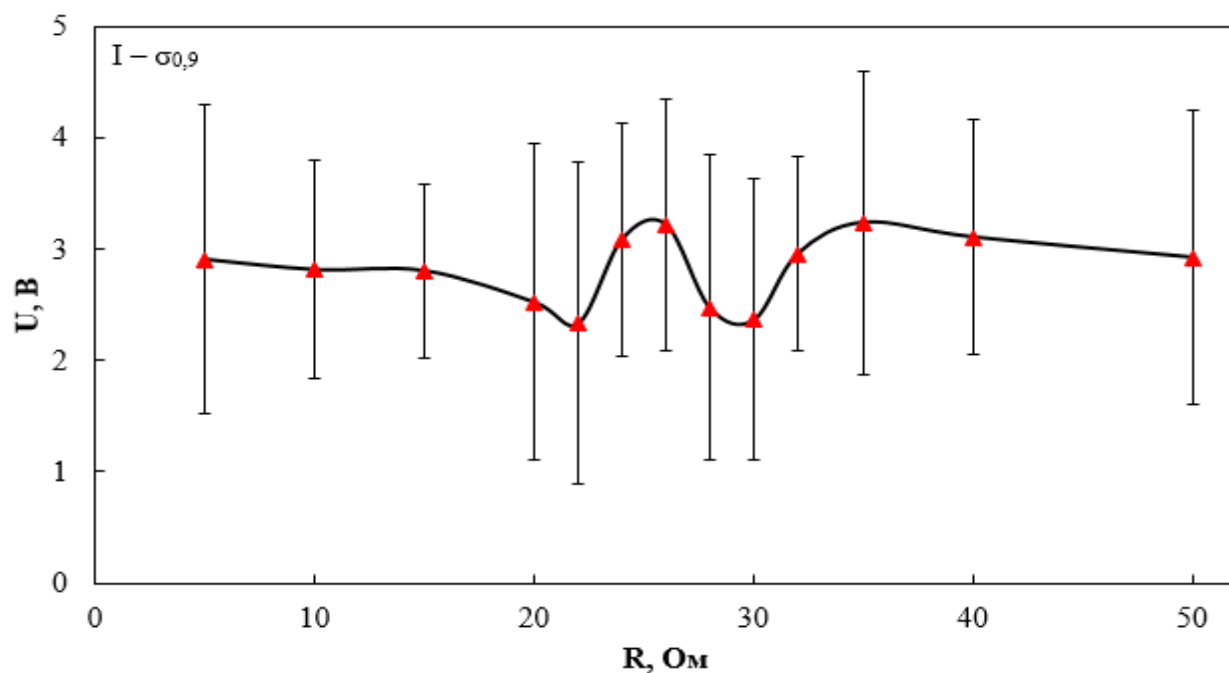


Рисунок 3.17 – График зависимости напряжения  $U$  от сопротивления нагрузки  $R$ .

Таблица 3.1 – Результаты экспериментов по определению уровня шумов

Сопротивление нагрузки, $R_n$ , Ом	Среднее значение амплитуды колебаний напряжения $U_{\text{ср}}$ , мВ	Максимальное значение амплитуды колебаний напряжения $U_{\text{max}}$ , мВ	СКО ( $U$ ), В	Процент шумов от максимального уровня сигнала, $\xi(U)$ , %	Шумовые характеристики $\zeta(U)$ , мкВ/Гц <sup>(1/2)</sup>
1	2	3	4	5	6
5	2,91	5,76	1,39	24,1	0,200
10	2,82	4,8	0,98	20,4	0,141
15	2,81	4,48	0,78	17,5	0,113
20	2,53	5,76	1,42	24,7	0,206
22	2,34	5,12	1,441	28,1	0,207
24	3,09	5,4	1,05	19,4	0,151
26	3,22	5,76	1,13	19,6	0,163

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6
28	2,48	5,76	1,38	23,9	0,199
30	2,37	5,12	1,27	24,8	0,183
32	2,96	4,8	0,87	18	0,125
35	3,24	5,44	1,36	25	0,196
40	3,11	5,4	1,06	19,6	0,153
50	2,93	5,12	1,32	25,7	0,190

Анализ полученные результатов показывает, что предусилитель МСТ-1000 обладает уровнем шумов, превышающим заявленные в технической документации шумовые характеристики в  $1 \text{ нВ/Гц}^{(1/2)}$ . Однако их можно измерить и учесть при дальнейшем определении характеристик импульсного режима.

### 3.2.3 Влияние геометрических и временных условий на передачу тепловой энергии

*Расстояние между источником и приемником излучения.* При проведении экспериментов по передаче теплового излучения по кристаллическим инфракрасным световодам необходимо выбрать оптимальное расстояние между приемником излучения (КРТ-детектор) и выходным торцом оптического волокна. Введение расстояния позволяет исключить возможность передачи энергии за счет механизмов теплопроводности и конвекции. Вместе с тем, излишнее увеличение расстояния приводит к потерям теплового излучения в воздушном промежутке между излучающей поверхностью КРТ-детектора и торцом световода. Поэтому правильный подбор расстояния важен для получения объективных экспериментальных данных. С этой целью были проведены оценочные эксперименты при постоянной температуре источника теплового излучения 350 К в импульсном режиме при постоянной частоте модулятора 60 Гц и различном расстоянии  $x$  от источника теплового излучения до принимающей площадки КРТ-детектора:  $x = 4 \text{ мм}, 50 \text{ мм}, 90 \text{ мм}, 125 \text{ мм}, 150 \text{ мм}$  и  $175 \text{ мм}$ . Результаты измерений приведены на рисунке 3.18.

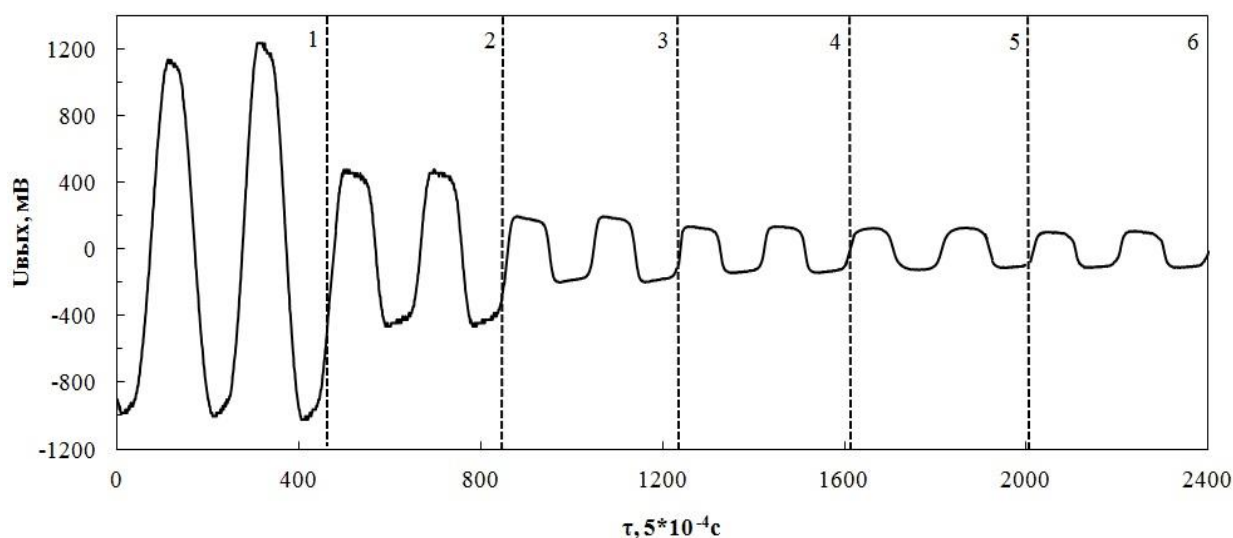


Рисунок 3.18 – Вид сигнала выходного напряжения ОУ,  $U_{\text{вых}}$  с увеличением расстояния  $x$  между КРТ-детектором и источником теплового излучения: 1 – 4 мм; 2 – 50 мм; 3 – 90 мм; 4 – 125 мм; 5 – 150 мм; 6 – 175 мм.

По полученным экспериментальным данным был построен график (Рисунок 3.19) зависимости значения амплитуды выходного с операционного усилителя напряжения от расстояния до источника  $x$ , на котором виден очевидный переход (перелом) от зависимости вида  $a/x + b$  к зависимости вида  $a/x^2 + b$  расстояния при  $x = 52$  мм. Коэффициенты  $a$  и  $b$  определялись аналитически.

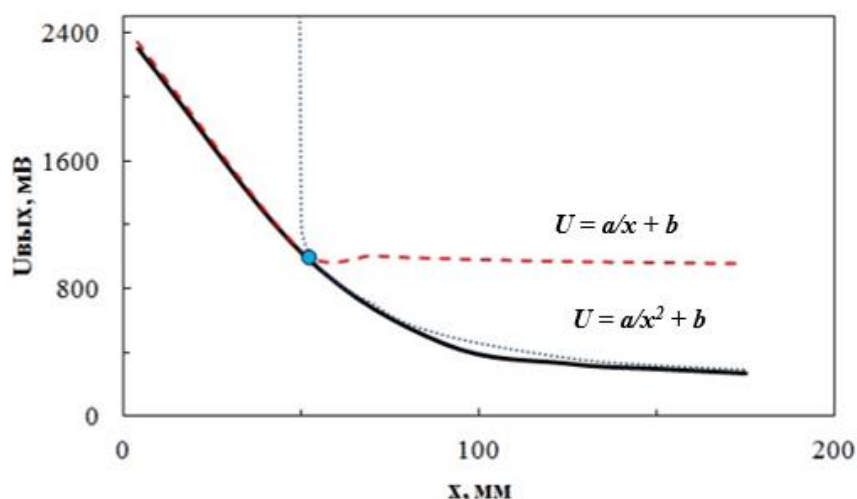


Рисунок 3.19 – Зависимость амплитуды напряжения усилителя,  $U_{\text{вых}}$  от расстояния  $x$  между КРТ-детектором и элементом Пельтье.

Во всех дальнейших экспериментах расстояние от принимающей площадки КРТ-детектора до выходного торца световода было неизменным и составляло  $x = 4$  мм.

*Площадь источника теплового излучения.* При проведении экспериментов по изучению процессов передачи теплового излучения в импульсном режиме по кристаллическим световодам немаловажную роль, при фиксированных расстоянии  $x$ , угловом коэффициенте и диаметре (площади торца) световода, играет соотношение площадей взаимодействующих тел. Поэтому были проведены опыты, основанные на сравнении зависимости величины напряжения  $U_{\text{вых}}$  от соотношения площадей поверхностей тел, в качестве которых были взяты элемент Пельтье и оптические волокна разного диаметра. Площадь поверхности элемента Пельтье составляла  $900 \text{ мм}^2$ , а площади торцов двух световодов одного состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  равнялись  $0,98 \text{ мм}^2$  и  $2,4 \text{ мм}^2$ , отношение площадей элемента Пельтье и световодов равно 375 и 918, соответственно. При выборе столь большого отношения площадей преследовалась цель собрать максимальную долю поверхностного полусферического излучения. Исследование проводилось при постоянной частоте модуляции, равной 60 Гц. Сравнение характеристик напряжения от площади излучающей поверхности представлено на рисунке 3.20.

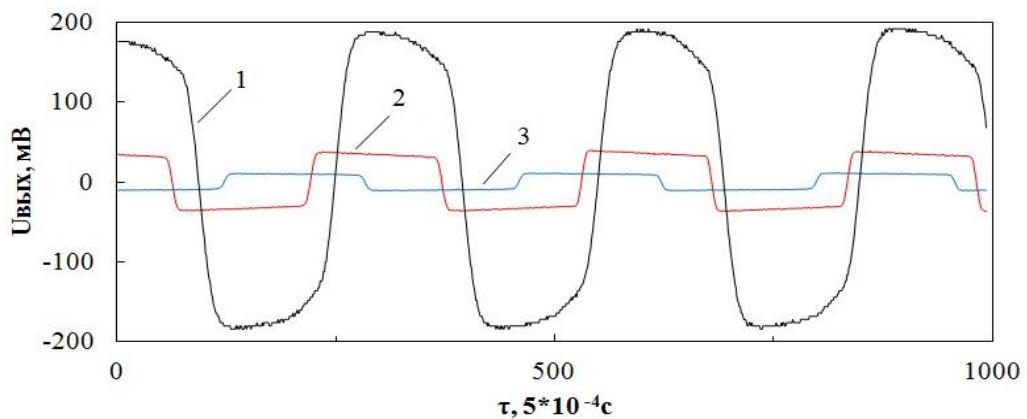


Рисунок 3.20 – Сравнение временных характеристик выходного напряжения ОУ  $U_{\text{вых}}$  от площадей поверхностей: 1 – элемент Пельтье; 2 – элемент Пельтье-световод с площадью торца  $2,4 \text{ мм}^2$ ; 3 – элемент Пельтье-световод с площадью торца  $0,98 \text{ мм}^2$ .

Из сравнения величин напряжения следует, что площадь излучающей поверхности напрямую влияет на поток энергии, принимаемой КРТ-детектором. Следует отметить, что деформированная П-образная форма выходного напряжения в случае использования световодов связана с соотношением эффективных размеров излучающей площадки с размером лопатки модулятора. Таким образом, следует полагать, что в случае сопоставимых размеров будет иметь место псевдосинусоида, а в случае меньшего размера принимающей площадки излучателя или лопатки обтюлятора – П-образная форма сигнала.

*Непрерывный и импульсный режимы работы.* Влияние импульсного режима работы на воспринимающую способность КРТ-детектора интересно с точки зрения физических свойств самого фотоэлемента, а именно процессов генерации и рекомбинации носителей заряда. Генерация – получение свободных электронов – происходит, согласно современным представлениям, под действием фотонов, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны материала фотоэлемента и достаточна для образования пары электрон-дырка. Рекомбинация обратна процессу генерации и заключается в возвращении электрона в валентную зону. В процессе рекомбинации выделяется энергия, равная разности между исходным и конечным энергетическими состояниями электрона. Характер выделения энергии является одним из критериев классификации процессов рекомбинации [162].

В кадмий-ртуть-теллуридовом детекторе осуществляется Оже-рекомбинация носителей, при которой происходит передача энергии третьей частице при возвращении основного носителя в свою валентную зону. То есть, процесс рекомбинации имеет большую продолжительность и энергоемкость, чем рекомбинация типа «зона-зона». Импульсный режим работы позволяет КРТ-элементу «порциями» принимать энергию источника, при этом процесс генерации длится более долгое время, вследствие чего происходит более глубокое снижение сопротивления детектора, а значит повышается уровень напряжения, выходящего с ОУ. С рекомбинацией происходит аналогичный процесс, обратный генерации, то есть происходит постепенное повышение сопротивления, сопровождающееся падением напряжения на усилителе. Зависимость процессов, как генерации, так и рекомбинации от повышения частоты импульсов носит нелинейный характер, поэтому ее исследование и анализ следует производить для непрерывного и импульсного режима работы.

Для оценки особенностей работы КРТ-детектора МСТ-13.001 в непрерывном и импульсном режимах были исследованы зависимости выходного напряжения от времени без специального источника теплового излучения, то есть существовала фоновая засветка, и с источником – элементом Пельтье при температуре 350 К. График на рисунке 3.21 показывает, что при работе в непрерывном режиме источник теплового излучения не меняет заметно характеристику выходного напряжения, а амплитуда колебаний постоянна во времени и имеет характер шумов. На рисунке 3.22 представлена зависимость изменения выходного напряжения  $U_{\text{вых}}$  с ОУ во времени  $\tau$  при импульсном режиме облучения детектора. При этом выходная характеристика напряжения имеет форму псевдогармоники – гармоники с несущей частотой импульсов, соответствующей частоте модулятора, но

искаженной более высокими частотами. При этом выходное напряжение коррелирует с температурой теплового источника.

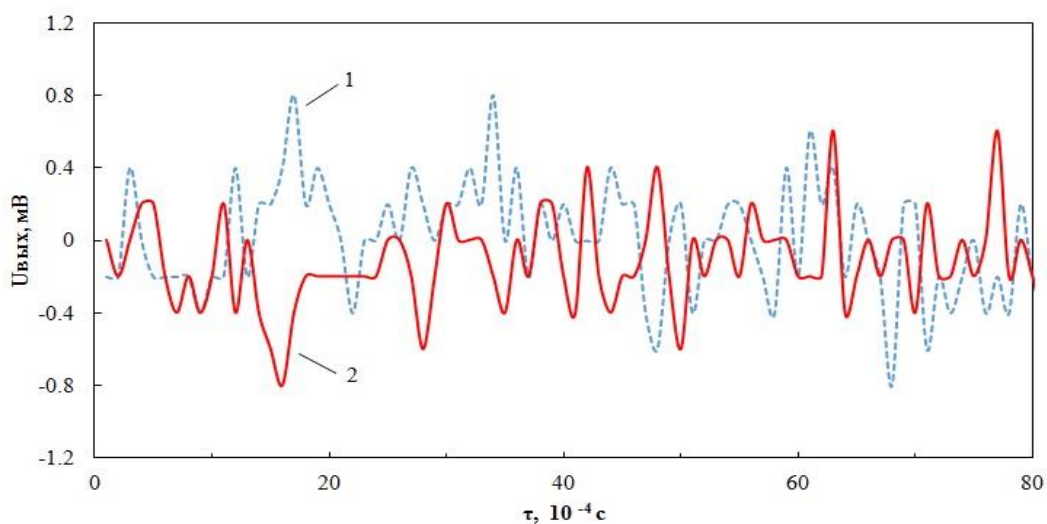


Рисунок 3.21 – Изменение выходного напряжения  $U_{\text{вых}}$  с ОУ во времени  $\tau$  при непрерывном режиме облучения детектора: 1 – без специального источника теплового излучения, 2 – с источником теплового излучения.

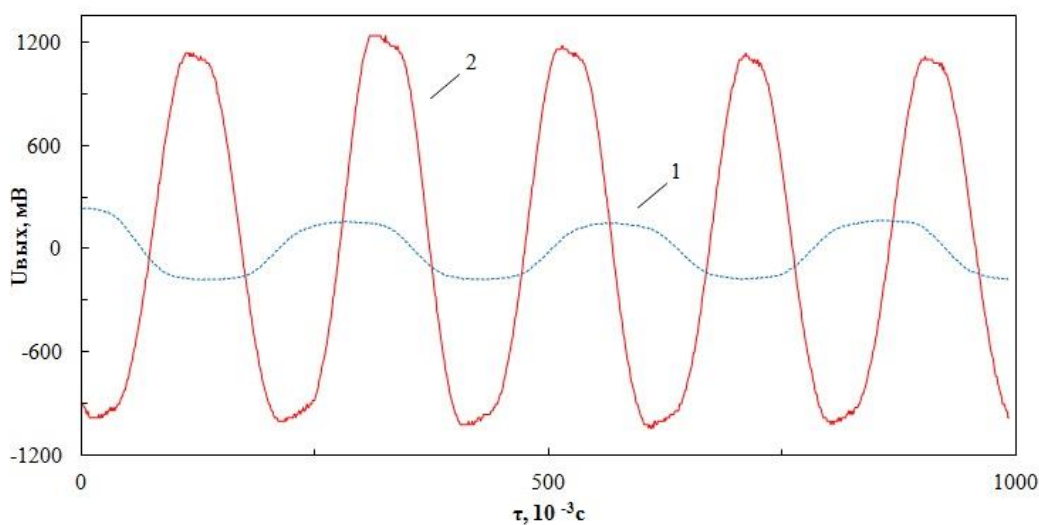


Рисунок 3.22 – Изменение выходного напряжения  $U_{\text{вых}}$  с ОУ во времени  $\tau$  при импульсном режиме облучения детектора: 1 – без специального источника теплового излучения (фоновая засветка) при частоте модуляции 100 Гц, 2 – с источником теплового излучения при частоте модуляции 60 Гц.

Сравнение режимов работы КРТ-детектора с источником теплового излучения показывает, что в нашей схеме наибольшая воспринимающая способность была достигнута при импульсном режиме: максимальная амплитуда напряжения  $U_{\text{max}} = 1200$  мВ, в то время



как в непрерывном режиме она в 100 раз меньше. Таким образом, следует сделать вывод о том, что импульсный режим работы наиболее эффективен, так как в этом режиме достигаются большие значения выходного напряжения (полезного сигнала), что особо важно для изучения процессов передачи энергии в инфракрасном диапазоне.

### 3.2.4 Экспериментальное исследование передачи теплового излучения инфракрасными световодами в импульсном режиме

Как было показано ранее, на воспринимающую способность КРТ-детектора существенно влияет режим передачи излучения, поэтому для того, чтобы исследовать воздействие импульсного режима на передачу излучения по оптическому волокну, необходимо выявить особенности, обусловленные химическим составом. Было проведено сравнение результатов опытов для двух различных химических составов инфракрасных световодов при различной частоте импульсов. В качестве сопоставляемых были выбраны волокна составами  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  диаметром 1,12 мм, длиной 150 мм [163]. Первоначально, с помощью ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21, Shimadzu, для этих световодов были получены спектральные характеристики пропускания (Рисунок 3.23).

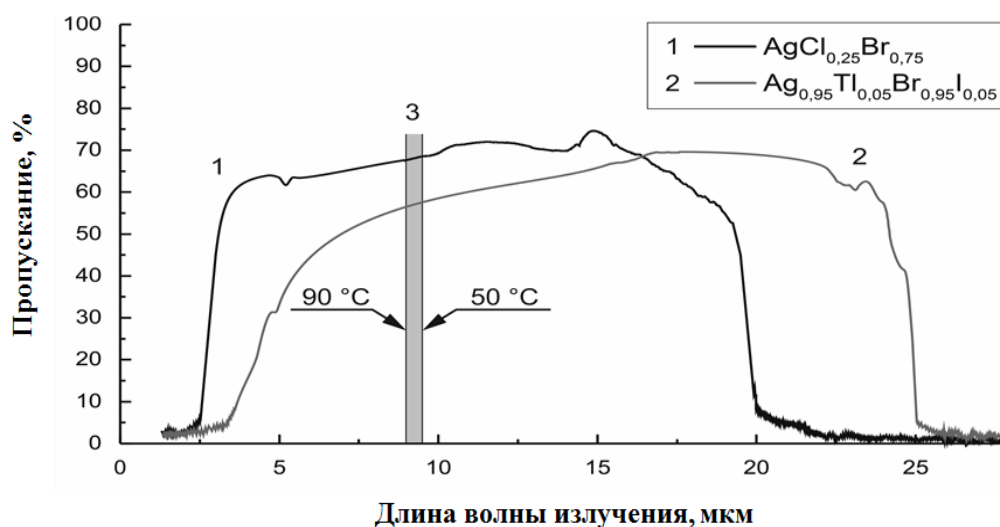


Рисунок 3.23 – Спектральные характеристики пропускания инфракрасных световодов: 1 –  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ; 2 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ ; 3 – излучение элемента Пельтье.

Из приведенных спектральных характеристик видно, что указанные световоды имеют высокий процент пропускания в широкой области спектра, включающей средний инфракрасный диапазон ИК-излучения (7 – 9 мкм).

Для изучения процесса передачи теплового излучения в импульсном режиме световод помещался между модулятором и приемником ИК-излучения (см. рисунок 3.15).

При этом излучение по световоду передавалось от источника – элемента Пельтье, а частота модуляции составляла 60 Гц. Данное значение частоты входит в псевдолинейный диапазон частот, следовательно, КРТ-детектор работал в линейном режиме зависимости частоты колебаний выходящего из ОУ МСТ-1000 напряжения от частоты вращения крыльчатки. Результаты измерений представлены на рисунке 3.24.

Сравнение максимальных значений выходных напряжений в импульсном режиме проводимости для инфракрасных световодов различного состава показывает разницу в 15%. Так для состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$   $U_{\text{вых}} = 11,2$  мВ, а для состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$   $U_{\text{вых}} = 9,5$  мВ. Различия в значениях напряжения для этих двух составов оптического волокна, по-видимому, обусловлены их спектральными характеристиками, а также их показателями преломления и связанными с ними Френелевскими потерями. Для световодов состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  показатель преломления  $n = 2,138$ , и, следовательно, Френелевские потери для двух границ раздела составляют 26,3%. Для волокна состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  показатель преломления равен 2,239, а Френелевские потери составляют 29,3% на длине волны 8 мкм [164].

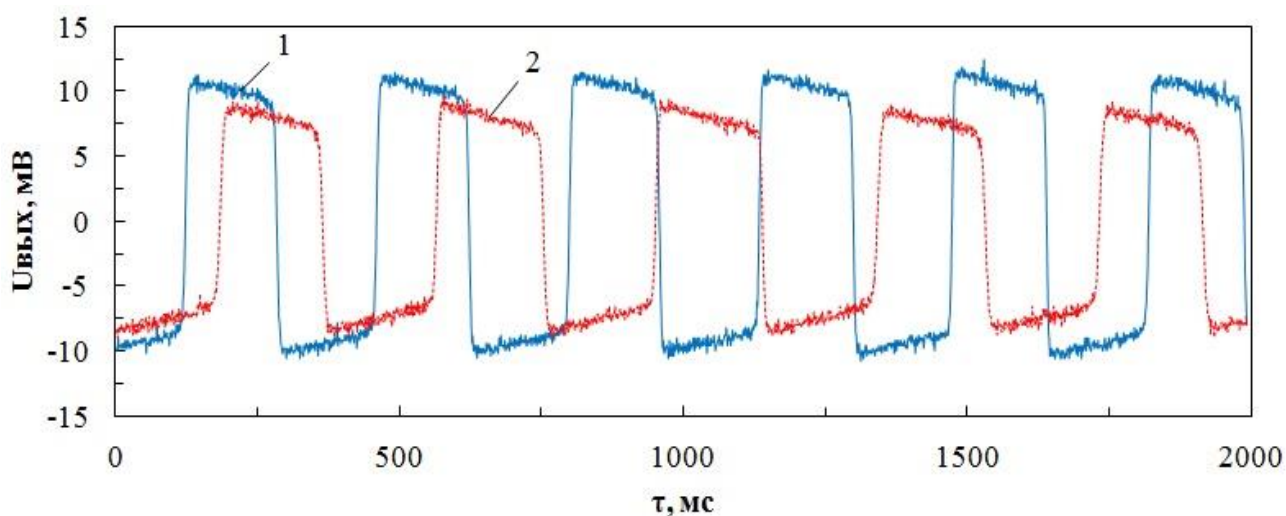


Рисунок 3.24 – Временные характеристики выходного напряжения  $U_{\text{вых}}$  для канала со световодами разных составов: 1 –  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и; 2 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ .

Таким образом, использование световода с химическим составом  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  представляется наиболее эффективным в импульсном режиме передачи теплового излучения в диапазоне от 2,5 до 15,0 мкм, поскольку в этом случае достигаются большие значения интенсивности пропускания ИК волны в сравнении со световодом состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Вместе с тем, оптическое волокно состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  целесообразно применять в диапазоне длин волн от 15,0 до 25,0 мкм, где пропускание

световода состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  значительно снижается. Помимо этого, инфракрасные световоды состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  обладают большей фотостойкостью и меньшими оптическими потерями по длине, что значительно расширяет их сферы применения.

### **3.3 Основные теплофизические свойства кристаллических инфракрасных световодов**

Настоящий раздел посвящен изучению основных теплофизических свойств поликристаллических инфракрасных световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия разного состава. Инфракрасные световоды на основе кристаллов твердых растворов галогенидов металлов могут быть применены для получения информации о термическом состоянии и его динамики различных объектов энергетической сферы, таких как сосуды под давлением, трубопроводы, движущиеся узлы, агрегаты машин и так далее, что является перспективным техническим направлением. Поэтому исследование тепловых характеристик инфракрасных световодов на основе кристаллов твердых растворов  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  позволит получить справочные данные, необходимые для технических расчетов.

#### **3.3.1 Определение плотности инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия**

Плотность исследуемых инфракрасных световодов составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  определялась общепризнанным методом гидростатического взвешивания. Этот метод является относительным и очень точным, если проводится при комнатных температурах, для которых плотности воды и воздуха хорошо изучены и известны достаточно достоверно. В случае соблюдения этих условий расчетная погрешность составляет до 2 % (Приложение А).

Для определения плотности материала методом гидростатического взвешивания необходимо измерить вес образца в воздухе и в жидкости, путем его помещения в специальную чашу с известным весом. Взвешивания каждого из исследуемых световодов производились с помощью весов фирмы Shimadzu серии UW/UX при температуре воздуха рабочей зоны равной 300,9 К и плотности жидкости (воды)  $\rho_{\text{ж}} = 0,9963 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ . Расчет плотности инфракрасных световодов производился по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{ж}}} \cdot \rho_{\text{ж}}, \quad (3.7)$$

где  $m_{возд}$  – вес твердого образца в воздухе, г;  $m_{ж}$  – вес твердого образца в жидкой среде, г;  $\rho_{ж}$  – плотность жидкой среды,  $\frac{г}{см^3}$ . Результаты измерений для всех составов исследуемых световодов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Плотность материалов световодов при температуре 300 К

Состав	AgCl <sub>0,75</sub> Br <sub>0,25</sub>	AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	Ag <sub>0,95</sub> Tl <sub>0,05</sub> Br <sub>0,95</sub> I <sub>0,05</sub>
Вес на воздухе, $m_{возд}$ , г	0,807 ± 0,001	0,592 ± 0,001	0,643 ± 0,001	0,728 ± 0,001
Вес в воде, $m_{ж}$ , г	0,677 ± 0,001	0,500 ± 0,001	0,522 ± 0,001	0,635 ± 0,001
Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	6195 ± 145	6422 ± 107	5639 ± 102	7812 ± 182

### 3.3.2 Коэффициент температуропроводности инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия

Коэффициент температуропроводности  $a$  является важным теплофизическим свойством вещества, характеризующим скорость прохождения потока тепла через тело, и численно равен скорости изменения температуры при единичном изменении температурного градиента на единицу длины. Следует подчеркнуть, что в нашем случае речь идет о полупрозрачных средах, в которых перенос тепла производится двумя механизмами, поэтому здесь и далее под понятием «коэффициент температуропроводности  $a$ » будет подразумеваться эффективная температуропроводность. Она также напрямую связан с коэффициентом теплопроводности  $\lambda \equiv \lambda_{мол}$  следующим соотношением:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}, \quad (3.8)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – удельная теплоемкость материала, Дж/(кг · К);  $\rho$  – плотность материала, кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициент температуропроводности имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии [м<sup>2</sup>/с], поэтому он иногда называется коэффициентом тепловой диффузии [165]. Физический смысл температуропроводности состоит в установлении продольного распределения температуры, которое имеет место только при нестационарных условиях и описывается дифференциальным уравнением Фурье для одномерного потока:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \frac{\partial(\text{grad}T)}{\partial x}, \quad (3.9)$$

На сегодняшний день доступно большое разнообразие статических и динамических методов, предназначенных для измерения температуропроводности [166; 167; 168; 184; 185]. Но наиболее широкое распространение приобрел, так называемый flash-метод, или метод температурного скачка из-за ряда преимуществ при измерении свойств различных твердых материалов, основным из которых является его высокая точность.

Метод температурного скачка основан на повышении температуры на задней поверхности тонкого дискового образца диаметром не более 12,5 мм и толщиной в 1 – 5 мм в результате подачи короткого импульса энергии на его переднюю поверхность. Изначально исследуемый материал находится в изотермических условиях. Обычно после того, как температура образца стабилизируется, на его лицевую сторону подается мгновенный лазерный импульс с длиной волны, как правило, 1,06 мкм. Повышение температуры на задней поверхности диска регистрируется с помощью высокоскоростного записывающего прибора или инфракрасного детектора и выражается как функция от времени. По графику зависимости температуры от времени определяют половинное время нагрева материала исследуемого образца по методике, показанной на рисунке 3.25. Затем коэффициент температуропроводности определяется расчетным методом [169].

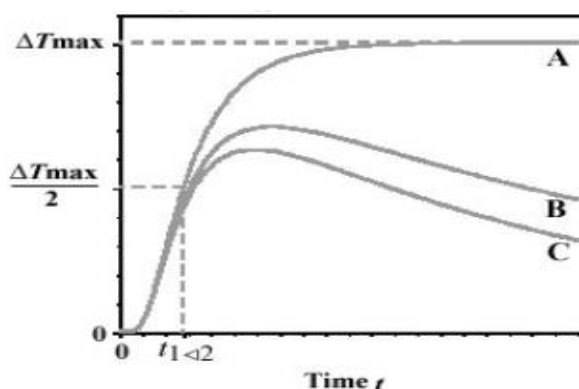


Рисунок 3.25 – Характерный график [170] измерения температуры пассивной поверхности образца.

Вывод математического выражения, из которого рассчитывается коэффициент температуропроводности, предложен в [170] и представляет собой упрощенное уравнение теплообмена внутри твердого теплоизолированного образца специальной формы толщины  $L$ . Если предположить, что импульс инициирующей энергии является мгновенным и равномерно поглощается на малой глубине передней поверхностью, то коэффициент температуропроводности определяется по формуле:

$$a = 1,38 \cdot D^2 / \left( \pi^2 \cdot \tau_{\frac{1}{2}} \right), \quad (3.10)$$

где  $t_{\frac{1}{2}}$  — половинное время, с, то есть время, за которое температура достигнет половины максимального значения;  $D$  — толщина диска, м.

Недостатки метода температурного скачка, реализуемого путем лазерной вспышки, стали очевидными практически сразу после его введения, так как почти каждое из вышеприведенных предположений нарушается, в некоторой степени, во время эксперимента. Так, например, слишком долгий лазерный импульс увеличит потери теплоты с передней поверхности диска. Многие исследователи пытались ввести различные теории для описания реального процесса, а также решения, описывающие поправки, компенсирующие нарушения каждого из граничных условий. Однако это очень сложная задача, и часто не хватает информации об оборудовании и параметрах эксперимента, чтобы сделать всё правильно. Поэтому, на сегодняшний день не существует общепризнанного усовершенствованного метода, охватывающего все эти факторы и учитывающего отклонения от идеальных условий, так как все они зависят друг от друга и от конкретных условий эксперимента.

При проектировании экспериментальной установки для измерения коэффициента температуропроводности световодов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия, была осуществлена модернизация оригинального метода. Опишем процедуру по модернизированной методике, опираясь на структурную схему установки (Рисунок 3.26).

В качестве регистрирующего устройства использовался тепловизор NEC TH-9100 [171], имеющий диапазон температурных измерений от – 250 до 523 К с точностью 2 %. Применение тепловизора позволило контролировать равномерность поля температур, а тем самым одномерность теплового потока. Съемка производилась с частотой 60 кадров в секунду с учетом и корректировкой влияния факторов окружающей среды. Источник лазерного излучения в нашей серии экспериментов был заменен на элемент Пельтье, так как мощный лазерный импульс мог повредить поверхность образца, а также через образец — чувствительную матрицу тепловизионной камеры.

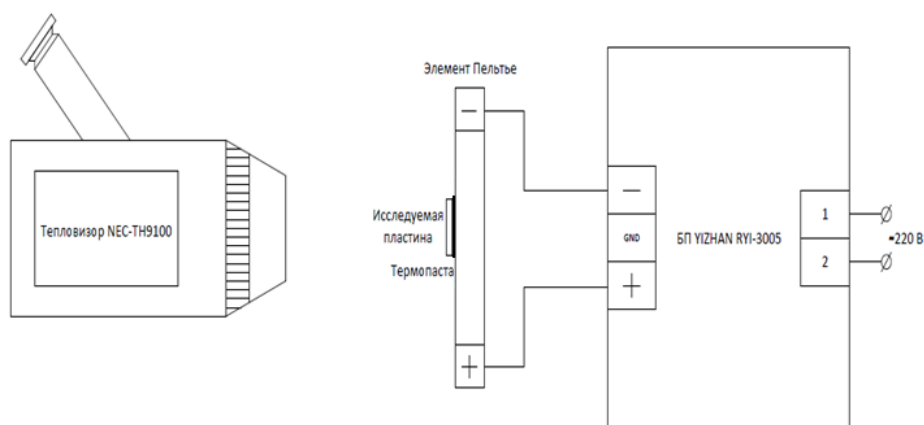


Рисунок 3.26 – Структурная схема экспериментальной установки для измерения коэффициента температуропроводности.

Учитывая тот факт, что материалы на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия являются хорошими проводниками теплового излучения, исследуемые образцы крепились на поверхности элемента Пельтье с помощью слоя термопасты. Использование термопасты обеспечивало хороший тепловой контакт и полностью исключало излучательный механизм передачи теплоты от источника к исследуемому образцу. Эксперимент по определению коэффициента температуропроводности проводился путем записи показаний тепловизора, фиксирующего повышение температуры задней поверхности диска, как ответ на нагрев импульсом передней поверхности до температур от 303 до 343 К. Для исследования были выбраны пластины из твердых растворов галогенидов серебра составов  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Изменение формы оптического материала с проволоочной (световод) на дисковую (пластина), в данном случае, не влияет на теплопереносные свойства материала, поскольку при получении этих форм происходит переход от монокристаллической к поликристаллической структуре в ходе экструзии (см. раздел 3.3.3).

Пример результатов измерений, полученных для состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ , изображен на рисунке 3.27, в виде зависимости температуры задней поверхности образца от времени, без учета погрешности измерения времени, так как погрешность в 0,002 секунды не отразится на графике. Также нет необходимости в учете погрешности измерения температуры, поскольку величина абсолютного значения температуры в расчете коэффициента температуропроводности роли не играет, а время выхода на температурный максимум при учете погрешностей останется неизменным. Однако, несмотря на это, следует учитывать погрешность, возникающую при проведении расчетов коэффициентов температуропроводности, составляющую в среднем 4% (Приложение А).

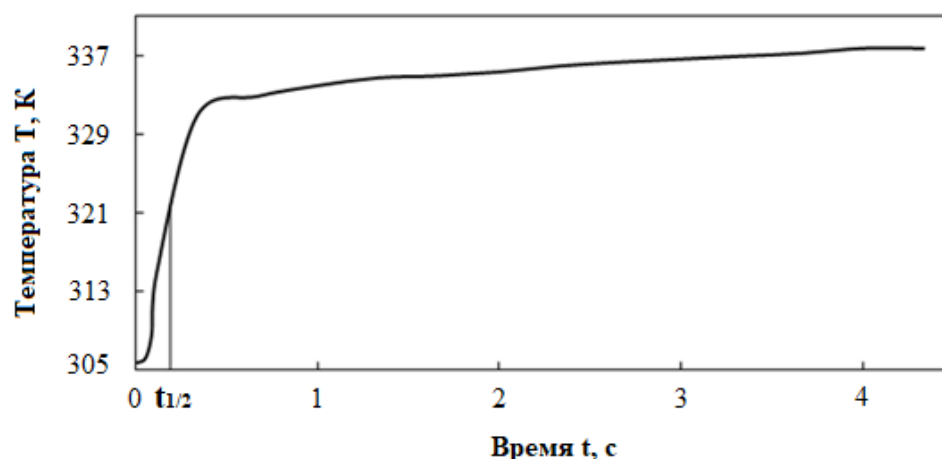


Рисунок 3.27 – График зависимости температуры  $T$  задней поверхности от времени  $t$  для пластины состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ .

Определяемые значения температуропроводности  $a$  относились к средней температуре:

$$\bar{T} = \frac{T_{\text{нач.}} + T_{\text{кон.}}}{2}, \quad (3.11)$$

где  $T_{\text{нач.}}$ ,  $T_{\text{кон.}}$  – начальная и конечная температуры активной поверхности.

Результаты расчета коэффициента температуропроводности по формуле (3.10) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Коэффициент температуропроводности  $a$  для световодов разного состава

Состав твердого раствора галогенида серебра	$\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$	$\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$	$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$	$\text{Ag}_{0,95}\text{I}_{0,05}\text{Br}_{0,95}$ $\text{I}_{0,05}$
Толщина пластины, $D$ , мм	$4,202 \pm 0,005$	$3,553 \pm 0,005$	$3,381 \pm 0,005$	$3,638 \pm 0,005$
Время, $\tau_{\frac{1}{2}}$ , с	$0,152 \pm 0,002$	$0,115 \pm 0,002$	$0,101 \pm 0,002$	$0,177 \pm 0,002$
Значение коэффициента температуропроводности, $a \cdot 10^6$ , $\text{м}^2/\text{с}$ при $\bar{T} = 308 \text{ К}$	$16,24 \pm 0,60$	$15,31 \pm 0,70$	$15,83 \pm 0,78$	$10,4 \pm 0,40$

Таким образом, в результате данных экспериментов были получены численные значения коэффициента температуропроводности для четырех химических составов инфракрасных световодов. Внешний вид полученных кривых нагрева соответствует



описанным в методе лазерной вспышки. Факт замены лазера на элемент Пельтье снижает скорость нагрева, однако не нарушает начальных условий.

### 3.3.3 Определение коэффициента теплопереноса инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия

Многие изделия, в том числе оптические волокна, получаемые на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, представляют собой протяженные цилиндры малого диаметра. При этом, в ходе технологических переделов из исходных материалов (волочение, экструзия), меняется структура этих материалов (Рисунок 3.28), а известно [111], что строение материала во многом определяет его теплопроводящие свойства. Поэтому методически корректно определять коэффициент теплопроводности  $\lambda$  в готовых изделиях. Однако, для кристаллических световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра, также, как и для световодов, получаемых из новых кристаллов на основе твердых растворов систем AgBr – Tl, такие данные отсутствуют.

Кроме того, нет подходящих методов исследований, поскольку имеется ряд физических ограничений: образцы имеют форму цилиндров малого диаметра (проволоки) и при высокой температуре ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) теряют свои свойства и разрушаются. Существующие на сегодня методы не позволяют определять коэффициент теплопроводности стержней малого диаметра без их нагревания до высокой температуры.

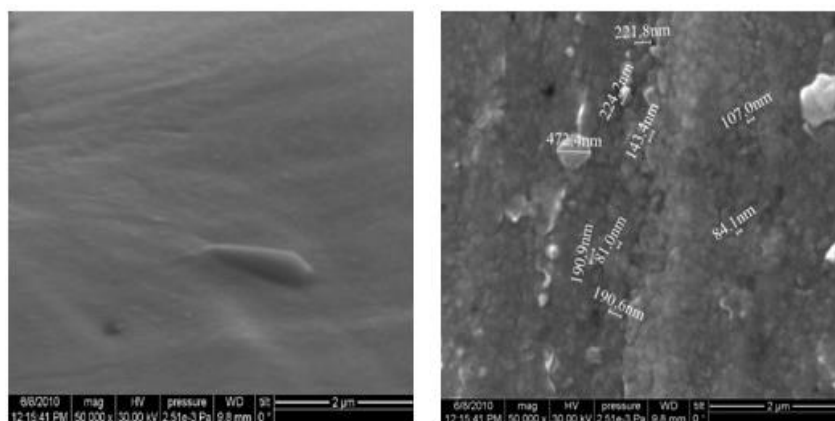


Рисунок 3.28 – Структуры исходного кристалла состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  (слева) и кристаллического световода диаметром  $d = 1,12$  мм (справа), изготовленного методом экструзии из исходного кристалла, полученные на электронном микроскопе с увеличением  $\times 50000$  раз.

Таким образом, исходя из анализа известных методических решений [172; 173; 174; 175; 176; 177], была поставлена задача разработать методику и создать лабораторную

установку для определения теплопереносных свойств цилиндрических световодов, имеющих малый диаметр. При этом установка должна удовлетворять вытекающим из свойств объекта требованиям: уровень температуры не должен превышать 95°C, подходить для образцов диаметром 1 – 5 миллиметров.

### 3.3.3.1 Экспериментальная установка и методика вычисления коэффициента теплопереноса стержней малого диаметра

Исследования теплопереноса твердых материалов выполняется в широком диапазоне температур. Для исследования используют две группы методов: стационарные, основанные на исследовании неизменных во времени температурных полей, и нестационарные, направленные на исследование закономерностей изменения температурных полей во времени.

Обычно предпочтение отдается стационарным способам, так как они более точны и легко реализуемы. Для измерения эффективной теплопроводности достаточно создать в образце направленный тепловой поток известной величины и определить градиент температур вдоль потока [178; 179; 180]. Стационарные методы измерения теплопроводности просты по теоретическому обоснованию и позволяют исследовать самые различные материалы. Кроме того, эти методы в настоящее время достигли значительного совершенства за счет использования современных средств контроля и измерения.

В прозрачных материалах различают три составляющие теплопереноса: фононную, внутреннюю фотонную и внешнюю фотонную (фотонное пропускание) [181]. Внутренняя фотонная составляющая обусловлена тем, что внутренние слои прозрачных тел излучают энергию в соответствии с их температурой и степенью черноты. Внешняя фотонная составляющая порождена наведенным внешним потоком, то есть световым потоком, вошедшим в световод от внешнего, постороннего источника.

Свойства световода (материал, геометрия и способ получения) в большей мере определяют фононную и внутреннюю фотонную составляющие. Однако в световоде происходит сложный процесс кондуктивно-радиационного переноса, а понятие теплопроводности ассоциируется с фононной и электронной проводимостью твёрдых непрозрачных тел. Поэтому представляется корректным ввести специальный показатель для численной характеристики теплопереносных свойств световодов. Мы назвали его *коэффициентом теплопереноса  $\eta$* , который определяется как:

$$\eta = \frac{|\vec{q}|}{|grad T|} \quad (3.12)$$

где  $\eta$  – коэффициент теплопереноса, Вт/(м · К);  $q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  $T$  – температура, К.

Наиболее простым и пригодным способом определения коэффициента теплопереноса цилиндрических световодов малого диаметра будет метод продольного теплового потока. В этом случае в образце с площадью поперечного сечения  $F$  создается заданный равномерный тепловой поток  $Q$ . Между двумя контрольными сечениями образца, расположенными на расстоянии  $l$  один от другого, измеряют разность температур  $\Delta T$ . Основная трудность метода заключается именно в создании одномерного осевого теплового потока, его измерении и учёте тепловых контактных сопротивлений и тепловых потерь с боковой поверхности образца.

Для создания стационарного продольного теплового потока наиболее оптимальным является выбор метода постоянного (стационарного) нагревания одного конца образца и охлаждения другого. При этом температура в контрольных сечениях сохраняется постоянной на протяжении всего теплового процесса, обусловленного этими взаимодействиями. Наиболее просто такое воздействие реализуется при открытых участках поверхности образца.

Исходя из вышеприведенных обоснований, была разработана установка для получения необходимых данных для расчета коэффициента теплопереноса цилиндрических световодов малого диаметра (от 1 до 5 мм), схема которой представлена на рисунке 3.29.

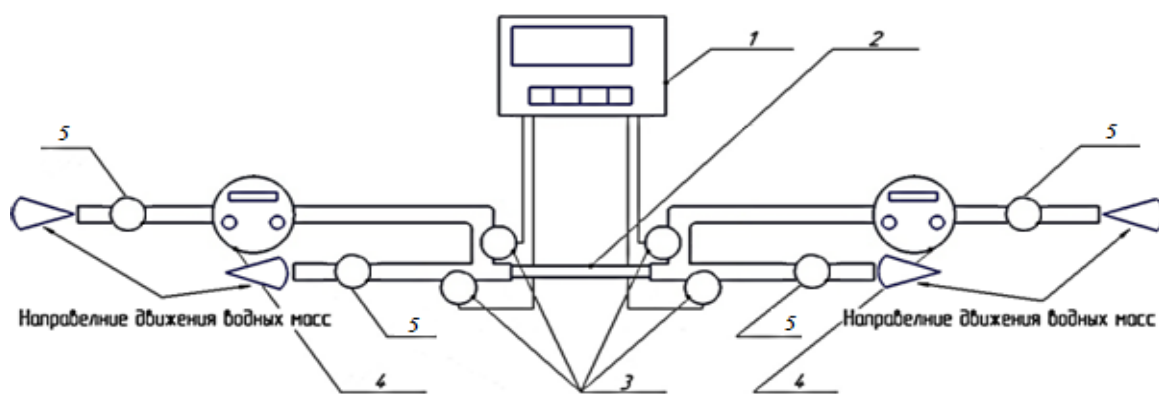


Рисунок 3.29 – Схематическое изображение экспериментальной установки для определения коэффициента теплопроводности цилиндрических световодов малого диаметра: 1 – аналогово-цифровой преобразователь; 2 – световод; 3, 5 – термопары; 4 – расходомеры.

С разных концов исследуемого образца световода (2), помещенного в трубу из теплоизоляционного материала (фторопласт), по замкнутому контуру из термостатированных емкостей, подается теплоноситель – горячая и холодная вода. Термостатирование водных потоков осуществляется с помощью циркуляционных термостатов марки LT-100 (ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы»). Расход горячей и холодной воды устанавливается кранами регулировки водотока и фиксируется измерительными преобразователями (4). Измерение показаний температур воды до и после омыwania торцов световода осуществляется с помощью медь-константановых термопар (ТМК/Т) (3). Дополнительно торцов световодов располагаются контрольные платино-платинородиевые термопары (5), по которым сверялась средняя температура воды в горячей и холодной зонах установки. Следует отметить, что контрольные термопары располагались максимально близко к торцу исследуемого. Аналого-цифровой преобразователь (1) марки ОВЕН ТРМ-01 обеспечивает преобразование и передачу сигналов со всех термопар. Относительная погрешность измерения температуры с помощью ОВЕН ТРМ-01 составляет 0,5 %. Объемные расходы воды измеряются по показаниям крыльчатых преобразователей расхода марки ZENNER с относительной погрешностью 5 %. Предварительно нами проводилась тарировка счетчиков методом пролива. Более подробно схема опытного участка представлена на рисунке 3.30.

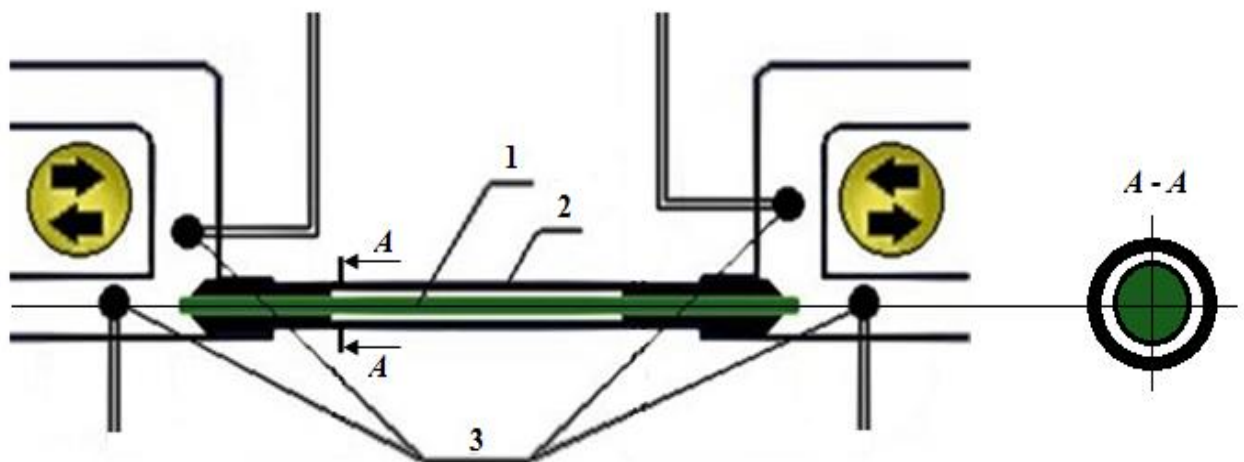


Рисунок 3.30 – Схема опытного участка: 1 – исследуемый образец цилиндрической формы; 2 – теплоизоляционная рубашка, состоящая из полимерной термоусадочной трубки (черный фон) и фторопластовой трубки (белый фон); 3 – медь-константановые термопары.

Процедура измерений заключается в следующем: для начала работы на установке (Рисунок 3.31) необходимо включить питание аналого-цифрового преобразователя и

проверить синхронизацию термопар с ним. Торцы опытного образца световода с обеих сторон покрываются слоем сажи толщиной 3 – 4 мкм, для учета в последующих расчетах лучистой составляющей. Далее, предварительно измеренный (диаметр, длина), исследуемый образец кристаллического волокна помещается в охранную оболочку из теплоизоляционного материала, которая надежно закрепляется в центре установки при помощи термоусадочных трубок. Такое соединение обеспечивает защиту от протекания воды. Водоток высокой и низкой температуры с обеих сторон установки (холодный водоток с начальной температурой +5, горячий водоток с входной температурой + 95 °С) подается по замкнутому контуру из термостатированных емкостей. Сигналы от термопар и датчиков расхода воды передаются с измерительного прибора на аналого-цифровой преобразователь, далее на компьютер, где и производится расчет теплофизических свойств.

К достоинствам данной экспериментальной установки относится следующее:

1. простота реализации способа;
2. отсутствие тепловых контактных сопротивлений;
3. поверхностная целостность исследуемых образцов;
4. отсутствие электрических частей в опытном участке;
5. рабочий температурный диапазон измерений 300 – 370 К;
6. исследование образцов диаметром до 5мм и длиной до 50 см.



Рисунок 3.31 – Общий вид установки для определения коэффициента теплопроводности поликристаллических световодов с малым диаметром в рабочем режиме.

Общее количество теплоты  $Q_{\text{общ.}}$ , проходящего в единицу времени через поперечное сечение цилиндрического образца кристаллического световода, будет равно:

$$Q_{\text{общ.}} = Q_{\text{мол.}} + Q_{\text{луч.}} \quad (3.13)$$

При этом общее количество теплоты  $Q_{\text{общ}}$  можно определить по следующему уравнению теплового баланса [136]:

$$Q_{\text{общ.}} \equiv Q = G_{\text{Г}} \cdot C \cdot (T_{\text{Г}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{Г}}^{\text{ВЫХ}}) = G_{\text{Х}} \cdot C \cdot (T_{\text{Х}}^{\text{ВЫХ}} - T_{\text{Х}}^{\text{ВХ}}), \quad (3.14)$$

где  $G_{\text{Г}}$ ,  $G_{\text{Х}}$  – массовые расходы горячей и холодной вод, кг/с;  $C$  – ее удельная массовая теплоемкость, кДж/ (кг · К);  $T_{\text{Г}}^{\text{ВХ}}$ ,  $T_{\text{Г}}^{\text{ВЫХ}}$  – температура горячей воды на входе и выходе, К;  $T_{\text{Х}}^{\text{ВХ}}$ ,  $T_{\text{Х}}^{\text{ВЫХ}}$  – температура холодной воды на входе и выходе, К.

На основании полученного значения теплоты находится  $\eta$ :

$$\eta = \frac{4 \cdot Q \cdot l}{(\bar{T}_{\text{Г}} - \bar{T}_{\text{Х}}) \cdot \pi d^2}, \quad (3.15)$$

где  $\bar{T}_{\text{Г}} = \frac{T_{\text{Г}}^{\text{ВХ}} + T_{\text{Г}}^{\text{ВЫХ}}}{2}$ ;  $\bar{T}_{\text{Х}} = \frac{T_{\text{Х}}^{\text{ВХ}} + T_{\text{Х}}^{\text{ВЫХ}}}{2}$ ;  $l$  – длина световода, м;  $d$  – диаметр световода, м.

Поток лучистой теплоты оценивается как:

$$Q_{\text{луч.}} = q_{\text{луч.}} \cdot F, \quad (3.16)$$

Где  $q_{\text{луч.}} = \frac{\sigma_0 \left[ \left( \frac{T_{\text{Г}}'}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{\text{Х}}'}{100} \right)^4 \right]}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{Г}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{Х}}} - 1}$  – плотность лучистого теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  $\varepsilon_{\text{Г}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Х}}$  – степени

черноты горячего и холодного торцов образца. При этом, в виду малоизученности свойств материала, световод принимался как абсолютно прозрачная среда. А поскольку торцы световода покрывались сажей  $\varepsilon_{\text{Г}} = \varepsilon_{\text{Х}} \approx 1$ .

Процедура измерения включала в себя следующие шаги:

1. Измеряется длина образца  $l$  и диаметр  $d$  стержня и вычисляется площадь сечения  $F$ :

$$F = \frac{\pi \cdot d^2}{4}. \quad (3.17)$$

2. Включаются термостаты, в течение 20–30 мин пропускаются горячая и холодная вода с целью стабилизации температур и установления стационарного теплового потока, а также стабилизации скорости водных потоков.

3. При помощи крана регулировки подачи устанавливается стабилизированная скорость водяных потоков на «холодном» и «горячем» торцах. Массовый расход  $G$  воды,

протекающей в единицу времени через нагреваемую и охлаждаемую зоны установки, равен:

$$G = \frac{V_o \cdot \rho}{3600}, \quad (3.18)$$

где  $V_o$  – объемный расход воды, м<sup>3</sup>/ч;  $\rho$  – средняя плотность воды, кг/м<sup>3</sup>.

4. После установления стационарного режима, которому соответствует неизменность показаний термодатчиков, производится измерение температур воды до и после омывания торцов исследуемого материала в рабочих зонах установки.

5. Далее производится расчет количеств теплоты  $Q$ , проходящего в единицу времени через поперечное сечение цилиндрического образца, а именно по горячей воде:

$$Q_g = G_g \cdot C \cdot (T_{вх}^g - T_{вых}^g), \quad (3.19)$$

по холодной воде:

$$Q_x = G_x \cdot C \cdot (T_{вх}^x - T_{вых}^x), \quad (3.20)$$

где  $Q_g$  и  $Q_x$  – тепловой поток горячей и холодной воды, Вт;  $C$  – удельная теплоёмкость воды, Дж/(кг·К);  $T_{вх}$  и  $T_{вых}$  – температура воды на входе и на выходе, К.

6. Сверяются величины количеств теплоты  $Q_g$  и  $Q_x$ , то есть проверяется тепловой баланс. По формуле (3.12) вычислялся коэффициент теплопереноса  $\eta$ . Определяющей температурой, к которой относилась величина  $\eta$ , считалась средняя температура по длине световода.

### **3.3.3.2 Количественные характеристики стационарной теплопроводности кристаллических инфракрасных световодов**

До начала экспериментов для оценки работоспособности установки и её калибровки были проведены измерения коэффициента теплопроводности эталонного образца, в качестве которого использовалась проволока из электролитической меди – цилиндрический стержень диаметром 1,2 мм и длиной 12,5 см. Такой выбор связан с большим количеством литературных данных о теплопроводности меди, в том числе с наличием различного рода примесей. Все измерения производились при постоянном градиенте температур равном 704 °С/м. Инструментальная погрешность измерений коэффициента теплопроводности составляла 5,5 %. Результаты измерений сведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Исходные данные и результаты расчетов, при проведении опыта с металлическим стержнем из меди

$V_o, \text{ м}^3/\text{ч.}$	$T_{\text{ВХ}}^X, \text{ К}$	$T_{\text{ВЫХ}}^X, \text{ К}$	$T_{\text{ВХ}}^\Gamma, \text{ К}$	$T_{\text{ВЫХ}}^\Gamma, \text{ К}$	$Q_x, \text{ Вт}$	$Q_\Gamma, \text{ Вт}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
0,0005	278,36	278,90	366,26	365,74	0,31	0,30	$388 \pm 20$
0,0005	278,21	278,74	366,17	365,64	0,31	0,31	$388 \pm 20$
0,0005	278,28	278,83	366,22	365,71	0,32	0,29	$388 \pm 20$
0,0005	278,30	278,84	366,19	365,67	0,31	0,30	$388 \pm 20$
0,0005	278,29	278,82	366,23	365,70	0,31	0,31	$388 \pm 20$

Полученное среднее значение коэффициента теплопроводности медного стержня  $\lambda = 388 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . По литературным данным [182] теплопроводность электролитической меди при  $T = 343 \text{ К}$  равна  $\lambda = 393 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Относительная погрешность косвенных измерений коэффициента теплопроводности составила 10,5 % (Приложение А). Полученный результат показывает, что выбранный метод теплового воздействия, структурная схема теплового и электроизмерительного блока установки подобраны верно и измерительно-вычислительные процедуры реализованы должным образом.

После подтверждения работоспособности установки проводились опыты по измерению коэффициента теплопроводности поликристаллических инфракрасных световодов составов:  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ ,  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ ,  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ . Все образцы световодов имели один диаметр равный 1,12 мм и одну длину – 10 см. При этом следует отметить, что световоды были получены при одинаковых режимах экструзии. Большой интерес определения коэффициента теплопроводности представляют поликристаллические световоды состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , так как не имеется литературных источников со значениями их теплофизических величин. Такие волокна имеют расширенный диапазон пропускания инфракрасного излучения в пределах от 0,4 до 40,0 мкм и эксплуатируются преимущественно в связке с установками высоких мощностей лазерного излучения, оборудованием высокой термической нагрузки, а также в средах с высокими температурами. Знание теплофизических характеристик этих световодов в значительной мере поможет выстраивать более выгодные комбинации энергообменных систем передаваемого излучения.

В представленных экспериментах, определение коэффициентов теплопроводности поликристаллических инфракрасных световодов проводилось при постоянном градиенте



температур, как и в первом случае, равном 704 °С/м. Усредненные данные по серии из пяти экспериментов по определению зависимости коэффициента теплопереноса кристаллических инфракрасных световодов различного состава от температуры представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Исходные данные и результаты расчетов коэффициента  $\eta$ , при проведении опытов с кристаллическими инфракрасными световодами различного состава

Состав	$V_o \cdot 10^4$ м <sup>3</sup> /ч.	$T_{вх}^X$ , К	$T_{вых}^X$ , К	$T_{вх}^Г$ , К	$T_{вых}^Г$ , К	$Q_x$ , Вт	$Q_r$ , Вт	$\eta$ , Вт/(м · К)
AgCl <sub>0,75</sub> Br <sub>0,25</sub>	4	278,53	278,78	366,26	366,01	0,115	0,115	94 ± 5
AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	4	278,04	278,31	366,54	366,28	0,124	0,120	99 ± 5
AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	4	278,15	278,41	366,71	366,48	0,120	0,106	104 ± 6
Ag <sub>0,95</sub> Tl <sub>0,05</sub> Br <sub>0,95</sub> I <sub>0,05</sub>	4	278,43	278,77	366,83	366,50	0,156	0,152	143 ± 8

При сравнительном анализе температурных зависимостей коэффициента теплопроводности для диэлектриков и металлов видно, что выбранный температурный диапазон эксперимента находится в области линейного спада интенсивности теплопереноса. Следует отметить, что полученные значения коэффициентов  $\eta$  значительно отличаются от значений этой величины для монокристаллов на основе чистых хлорида и бромида серебра и их твердых растворов (Таблица 1.4). Такое расхождение вероятнее всего возникает из-за перехода от монокристаллической структуры к поликристаллической, что лишний раз подтверждает правильность постановки задачи исследования. Кроме того, значительное влияние на характеристики теплопереноса оказывают режимы роста кристаллов, их примесный состав, деформации кристаллической решетки (в случае легирования ТП), режимы экструзии оптических волокон, а в конечном итоге размер и направленность зерен, формирующихся при этом. Так или иначе установление истинной природы данного явления представляется обширной и трудоемкой задачей, которая должна решаться в рамках отдельного исследования.

Однако, учитывая необычность полученных значений, было решено провести проверку полученных значений коэффициента теплопроводности одного из составов путем решения обратной задачи, то есть нахождения значения удельной теплоемкости и расчета на её основе коэффициента теплопроводности. Для этого была изготовлена лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 3.32.

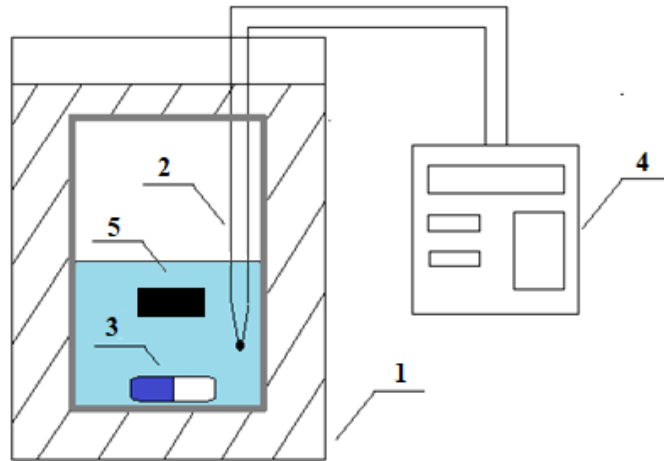


Рисунок 3.32 – Схематическое изображение экспериментальной установки для определения удельной теплоемкости световодов: 1 – теплоизоляционная оболочка со стаканом; 2 – термодатчик; 3 – магнитная мешалка; 4 – измеритель ОВЕН ТРМ-151; 5 – образец.

Процедура измерений заключалась в следующем: стеклянный стакан, наполненный водой установленной объема  $V$  и начальной температуры  $T_{нач}$ , помещался в теплоизоляционную оболочку (1), выполненную из пенопласта толщиной 30 мм. В стакан помещалась магнитная мешалка (3), обеспечивающая равномерное распределение температуры в водной массе, и ТХА термодатчика (2), подключенная к аналого-цифровому измерителю ОВЕН ТРМ-151 (4) и измеряющая температуру после внесения исследуемого образца  $T_{кон}$ . Предварительно нагретый до температуры  $T_{нагр}$  образец известной массы  $m$  помещался в воду после чего проводилось регистрация изменения температуры  $\Delta T = T_{кон} - T_{нач}$ . Расчет значения удельной теплоемкости  $C_{обр}$  производился по формулам:

$$Q = G_v \cdot C_v \cdot (T_{кон} - T_{нач}) \quad (3.21)$$

$$C_{обр} = \frac{Q}{(T_{кон} - T_{нач}) \cdot m} \quad (3.22)$$

Предварительно для проверки работоспособности установки был проведен калибровочный опыт с медным образцом в качестве эталона. Далее было произведено определение удельной теплопроводности и расчет на её основе коэффициента теплопроводности для световода состава  $AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ . Экспериментальные данные, а также рассчитанные значения приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Исходные данные и результаты расчетов, при проведении опытов с кристаллическими инфракрасными световодами различного состава

Материал	m, г	V, мл	T <sub>нач</sub> , °C	T <sub>кон</sub> , °C	T <sub>нагр</sub> , °C	Q, Вт	C, Дж/(кг·град)	η, Вт/(м·К)
Медь	0,4684	15	26,40	26,73	120,0	20,7	474	-
AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	0,1701	15	26,19	26,49	120,0	18,9	1185	100

По литературным данным [182] удельная теплоемкость меди при  $T = 343$  К равна 381 Дж/ (кг · град) и, следовательно, ошибка измерения составляет 15 %, что является приемлемым для оценочного эксперимента. Рассчитанное значение коэффициента теплопроводности для инфракрасного световода имеет тот же порядок и величину, что и полученное ранее, из чего можно сделать вывод о корректности проведенных измерений расчетов.

В соответствии с радиационно-кондуктивной теорией была проведена оценка вклада лучистой составляющей в эффективную теплопроводность. Предварительный расчет лучистого потока теплоты по формуле (3.16) показал незначительный вклад лучистой составляющей в общую теплоту. Максимальные порядок значений лучистого потока теплоты при градиенте температур в 704 °C/м составлял  $10^{-4}$  Вт, что в 100 раз меньше общего потока теплоты, поэтому в данных условиях эксперимента им можно пренебречь. Однако, следует учитывать тот факт, что с ростом градиента температур вклад лучистой составляющей будет значительно возрастать.

Таким образом, простота реализации метода продольного теплового потока в диапазоне умеренных температур, позволяет определять одну из ключевых теплофизических величин материалов поликристаллических световодов инфракрасной области оптического спектра – коэффициент теплопереноса. Благодаря этому, стало возможным установление зависимости  $\eta(T)$  и формирование базы теплофизических свойствах материалов инфракрасной волоконной оптики.

### 3.3.4 Теплоемкость инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия

Теплоемкость – одна из наиболее важных теплофизических величин, необходимых для понимания общих закономерностей теплового движения в твердых телах и характеризующих свойство тел поглощать теплоту. Из общей теории тепломассообмена

[183] вытекает следующее соотношение  $C = \frac{\eta}{\rho \cdot a}$ , из которого и определялась теплоемкость вещества в световоде  $C_{св}$ :

$$C_{св} \equiv C = \frac{\eta}{\rho \cdot a} \quad (3.23)$$

Итоговые результаты определения основных теплофизических свойств световодов различного состава приведены в сводной таблице 3.7. По этим данным видно, что удельная теплоемкость увеличивается с ростом атомарной массы вещества, что подтверждает правильность постановки экспериментов и проведения расчетов. Увеличение доли, более «тяжелого» по сравнению с хлором, брома приводит к росту удельной теплоемкости в ряду составов на основе галогенидов серебра, а введение в состав таллия и йода приводит к резкому увеличению значения той же величины.

Таблица 3.7. – Теплофизические свойства световодов при температуре 300 К

Состав	AgCl <sub>0,75</sub> Br <sub>0,25</sub>	AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	Ag <sub>0,95</sub> Tl <sub>0,05</sub> Br <sub>0,95</sub> I <sub>0,05</sub>
1	2	3	4	5
Коэффициент теплопереноса $\eta$ , Вт/(м·К)	94± 25	99 ± 18	104± 21	143 ± 20
Коэффициент температуропроводности $a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	16,24± 0,78	15,31± 0,70	15,83± 0,60	10,4± 0,40
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	6195± 145	6422± 107	5303± 102	7812± 182
Удельная теплоемкость $C$ , кДж/(кг·К)	0,93± 0,17	1,01 ± 0,21	1,24± 0,31	1,76± 0,41

Таким образом, в результате экспериментов была определена, что особенно важно, совокупность основных теплофизических характеристик новых оптических материалов в готовых изделиях.

Данные этой главы по передаче информации о температуре нагретых объектов и их теплового (тепловизионного) изображения по инфракрасным световодам и сборкам на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия в импульсном и непрерывном режимах, а также определению факторов, влияющих на передачу, предложений по их учету и минимизации потерь, использованы в деятельности ЗАО «Центр тепловизионной диагностики», о чем свидетельствует акт о внедрении № 111 от 16.05.2018 (Приложение Г.2).

### 3.4 Заключение и выводы по главе 3

1. Продemonстрировано, что с применением инфракрасных световодов можно проводить измерения температур поверхностей различных удаленных объектов с использованием метода инфракрасной термографии. Выявлено, что доля пропускания излучения в световодах, изготовленных из твердых растворов галогенидов серебра, при передаче теплового излучения в длинноволновом диапазоне была выше практически в два раза, чем в коротковолновом. Поэтому, при использовании данного типа световодов для измерения температур поверхностей с применением метода термографии целесообразно использование ИК-приемников длинноволнового диапазона.
2. Установлено влияние конфигурации световодов, изготовленных на основе твердых растворов галогенидов серебра на передачу теплового излучения. Выявлено, что диаметр световода не влияет на пропускание излучения, а при наличии изоляционных материалов и уменьшении длины световода доля пропускания увеличивается. Определен критический радиус изгиба и оценены потери теплового излучения при различных радиусах, отличных от критического. Выявленные закономерности являются практически значимыми и могут быть использованы при проектировании оптоволоконных систем, предназначенных для дистанционного измерения температуры труднодоступных объектов или передачи лучистой энергии по световодам.
3. Подтверждена принципиальная возможность передачи тепловизионного изображения через волоконно-оптический кабель, изготовленный из световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра. Результаты экспериментов показывают, что получения четкой тепловизионной картины объекта повысить разрешающую способность волоконно-оптического кабеля за счет увеличения числа единичных световодов в структуре, а также уменьшение их диаметра.
4. Разработана методика, сконструирована и отлажена экспериментальная оптико-электронная система для исследования импульсного режима передачи теплового излучения по инфракрасным световодам в среднем диапазоне длин волн 7 – 9 мкм, что соответствует температурам от 280 до 400 К.
5. Разработанная установка позволяет испытывать в импульсном режиме передачи излучения с частотой от 20 до 170 Гц инфракрасные световоды различных геометрических параметров и составов, а также сборок. Определены рабочие параметры и динамические характеристики представленной установки, которые показали, что частоты колебаний светового пучка, создаваемые крыльчаткой, и напряжения с детектора совпадают при 60

Гц, следовательно, при этой частоте измерительная цепочка не обладает задерживающими свойствами и имеет высокую точность при передаче импульсного излучения.

6. Показано, что импульсный режим работы канала с КРТ-детектором более эффективен, так как он позволяет получать значения выходного напряжения до 100 раз превосходящие значения выходного напряжения в непрерывном режиме передачи.

7. Установлена закономерность падения напряжения при увеличении расстояния между приемником и источником инфракрасного излучения. В результате найдено оптимальное расстояние равное 4 мм. Объяснено изменение формы сигнала  $U_{\text{вых}}(\tau)$  на П-образную в зависимости от изменения соотношения площадей излучающей площадки и лепестков модулятора. Выявлена зависимость  $U_{\text{вых}}$  от соотношения площадей излучателя и приемника.

8. Установлена зависимость характеристик теплового излучения, передаваемого в импульсном режиме с помощью инфракрасных световодов различного химического состава. Показано, что разница в значениях выходного напряжения в 15 % для световодов составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  в диапазоне длин волн от 7 до 9 мкм связана со спектральными характеристиками оптического волокна. Определены спектральные диапазоны применения световодов различного состава.

9. Разработана методика и её аппаратное оформление для определения коэффициента теплопереноса в готовых изделиях для инфракрасных световодов. Для реализации этого метода сконструирована, изготовлена и отлажена лабораторная установка. Введено понятие коэффициента теплопереноса для случая радиационно-кондуктивного теплообмена в твердом теле.

10. Впервые проведено исследование коэффициентов теплопроводности инфракрасных поликристаллических световодов составов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .

11. С помощью метода температурного скачка получены новые данные о коэффициентах теплопроводности поликристаллических световодов составов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .

12. На основании этих данных произведен расчет удельной теплоемкости поликристаллических световодов составов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .

13. Определение именно совокупности теплофизических свойств новых инфракрасных материалов позволяет выполнять все необходимые теплотехнические расчеты при проектировании каналов передачи энергии в форме теплоты, применяемых в пирометрии, спектроскопии и энергетике.

## ГЛАВА 4 ПРИКЛАДНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ ПРИМЕНЕНИЮ

### 4.1 Контроль термического состояния лопаток ГТУ

В энергетике существует множество аппаратов, тепловой контроль работы которых необходим и важен. Примером может служить газотурбинное оборудование, при работе которого нужно отслеживать не только внутренние параметры, такие как температура, давление, скорость и т.д., но и состояние деталей и механизмов, так как выход из строя даже одной рабочей лопатки, приводит к поломке всей турбины [147]. В связи с этим необходимо разрабатывать новые аппаратные методы исследования сложных систем, позволяющие изучать их строение, а также процессы, происходящие внутри них. Наиболее перспективным способом решения подобной задачи является использование оптического метода исследования. Известны жесткие оптические системы фирмы Turbomesa для высокоскоростного контроля термического состояния лопаток ГТУ в режиме реального времени с жестким прямолинейным оптическим каналом, которые используются на промышленных турбоустановках фирм Siemens и Westinghouse Power. Применение таких оптических систем связано с серьезным вмешательством в конструкцию ГТУ. Такого недостатка лишены гибкие волоконно-оптические системы. Поэтому была создана пилотная физическая модель волоконно-оптического тепловизора (Рисунок 4.1).

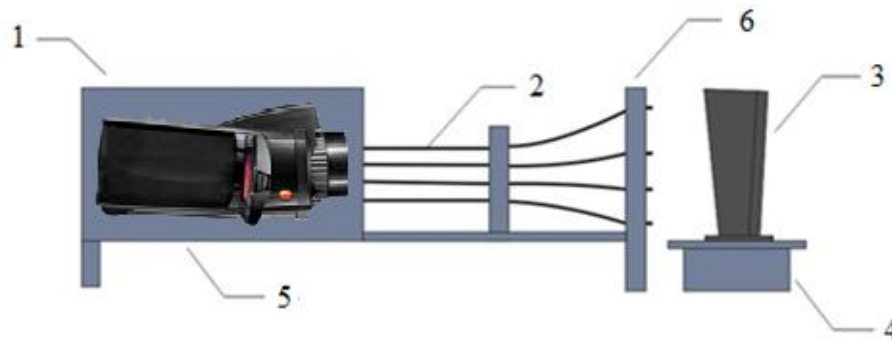


Рисунок 4.1 – Схема пилотной физической модели волоконно-оптического тепловизора, где: 1 – закрытый бокс, 2 – инфракрасные световоды, 3 – лопатка ГТУ, 4 – ванночка с трансформаторным маслом, 5 – тепловизор, 6 – держатель.

Модель представляла собой закрытый бокс (1), изнутри покрытый черным бархатом, предназначенным для поглощения «паразитного» теплового излучения. В боксе располагались тепловизор NEC 7102WV (5) и выходные торцы четырех кристаллических инфракрасных световодов (2) состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  диаметром 1.12 мм и длиной 200 мм, расположенных в линейку. Другие торцы световодов помещались в специальный

держатель (6), расположенный на расстоянии 10 мм от поверхности рабочей лопатки (3), где световоды фиксировались в линейку с шагом 20 мм. В данном случае держатель имитировал корпус турбины. Рабочая лопатка помещалась в ванночку с разогретым трансформаторным маслом (4), которое нагревало хвостовик лопатки. Распределение температуры по высоте перьевой части рабочей лопатки по высоте было неравномерным за счет постоянного охлаждения свободной конвекцией и излучением. Тепловое излучение от нагретой лопатки передавалось по световодам и регистрировалось тепловизором. Термограммы торцов световодов, находящихся в закрытом корпусе, и рабочей лопатки ГТУ представлены на рисунках 4.2а и 4.2б соответственно. На рисунке 4.3 приведен график температурного распределения по высоте лопатки.

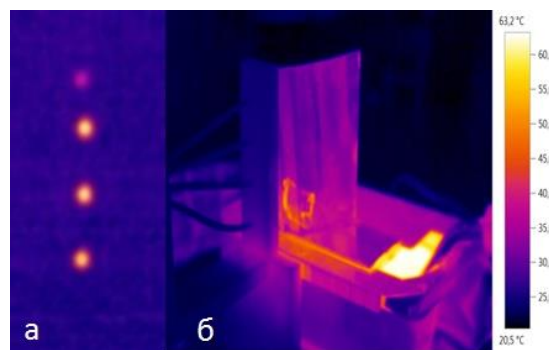


Рисунок 4.2 – Термограммы торцов световодов (а) и рабочей лопатки ГТУ (б).

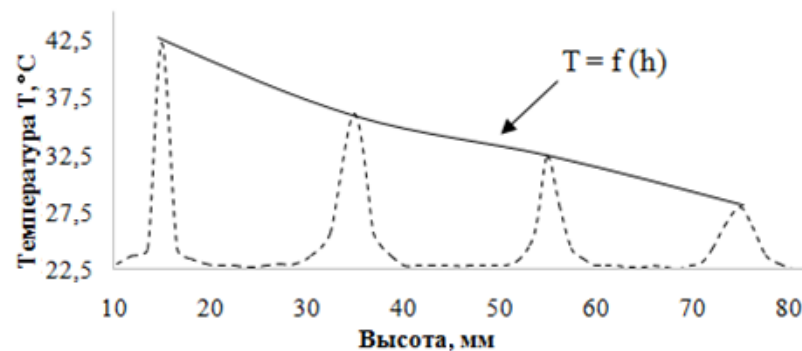


Рисунок 4.3 – График распределения температуры по высоте рабочей лопатки ГТУ.

Как и предполагалось, лопатка была разогрета неравномерно, что четко показано на графике температурного распределения. Также, как и в первом эксперименте (Раздел 3.1.1), наблюдались некоторые потери теплового излучения, поэтому для практического применения необходимо подобрать поправочные коэффициенты. Поскольку принципиальная возможность экспериментально была подтверждена, предлагается изготовить волоконно-оптический тепловизор, передающий тепловизионную картину от исследуемого объекта к матрице тепловизионной камеры. Такая система является щадящей



в отношении перфорации корпуса турбины. Описанная физическая модель была продемонстрирована на Российском форуме «ЭнергоПром ЭКСПО 2015» (Екатеринбург, 2015 г.) (Приложение Б.2).

#### **4.2 Контроль термических характеристик пламени газового факела**

Еще одним перспективным направлением применения оптических волокон являются исследования в области управления процессами в газовых факелах в различных аппаратах сжигания. Механизмы, воздействующие на структуру пламени, такие как рециркуляция, смешивание и диффузия, а также их влияние на удержание пламени достаточно хорошо изучены. Механизмы стабилизации газовых факелов достаточно подробно рассмотрены в работе [186], множество изысканий сосредоточено на рассмотрении лифтинг-пламени [187; 188; 189; 190; 191] и пограничных пламени [192; 193; 194; 195; 196; 197]. Также немаловажным параметром, необходимым для работы реальных систем, является структура передней кромки пламени. Поэтому немало исследований было направлено на изучение взаимодействия передней кромки пламени с дополнительной холодной поверхностью [198; 199].

Ключевой проблемой для понимания механики пламени как в предварительно смешанном, так и в «чистом» состоянии является изучения механизма привязки. В данном случае передний край пламени рассматривается как точка стабилизации. Точку стабилизации ламинарного пламени можно охарактеризовать локальными тепловыделением, потерей тепла, размерами горелки и т. д., но имеется немало экспериментальных сообщений о локальном отношении эквивалентности и его связи с точкой привязки ламинарного пламени. Детальная структура пламени в точке привязки и его локальная стехиометрия были экспериментально продемонстрированы [200; 201; 202; 203; 204] с помощью измерения хемилюминесценции. Для того, чтобы проиллюстрировать детальную структуру пламени, как в ламинарных, так и в турбулентных пламенах исследователями были измерены и идентифицированы типичные радикалы, такие как  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  и  $\text{CO}_2^*$ . Тем не менее, существует еще много неизвестных параметров, которые необходимы для полного понимания структуры переднего фронта пламени.

В ходе экспериментальных и теоретических исследований было выявлено несколько значимых количественных корреляций между хемилюминесцентными интенсивностями излучения и параметрами структуры пламени [205]. Кроме того, оказалось, что профиль спектров  $\text{OH}^*$  взаимосвязан с температурой пламени [206]. В предварительно нагретом воздушно-углеводородном пламени, с помощью обычного двухстрочного метода,

использующего полосу испускания  $\text{CO}_2^*$ , было пространственное распределение колебательной температуры. Однако для контроля горения и детального моделирования сжигания необходимы измерения хемилюминесценции на основе оптических методов [207]. Дистанционная оптическая диагностика пламени обеспечивает измерения в реагирующих потоках с высоким пространственным и временным разрешением. В настоящее время существует несколько популярных методов лазерной диагностики для измерения распределения температуры и концентрации в пламени. Эти методы основаны на визуализации флуоресценции индуцированной лазером (LIF), рэлеевского рассеяния (RS) и спонтанного комбинационного рассеяния (SRS).

Методы, основанные на LIF, характеризуются высокой интенсивностью сигнала, но количественная интерпретация данных затруднена и иногда вообще невозможна из-за тушения флуоресценции [208]. Регистрация RS позволяет оценить плотность газа, но требует априорной информации о результирующем сечении рассеяния молекул в каждой локальной точке области измерения. Локальная интенсивность SRS, обусловленная колебательным и вращательным переходом молекул, обеспечивает точечные измерения концентрации локальных частиц и температуры с помощью одного лазерного импульса [209]. Возможна также регистрация 2D изображений SRS, характеризующихся гораздо более слабым сигналом по сравнению с RS [210; 211].

Однако, несмотря на все преимущества описанных оптических методов, они позволяют проводить исследования лишь открытых газовых факелов на безопасном для измерительного оборудования расстоянии. Поэтому особенно актуальной является разработка методик, позволяющих регистрировать параметры пламен, находящихся в пространственно-затрудненных местах – камерах сгорания. В связи с этим привлекательным выглядит использование оптических волокон в качестве каналов доставки излучения от газового пламени к измерительному оборудованию. А учитывая, тот факт, что пламя излучает в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного, перспективным является совмещение в одном волоконном кабеле световодов способных передавать излучение в различных диапазонах спектра. Примером такого оптоволоконного канала может являться комбинированная сборка кварцевых и кристаллических инфракрасных световодов. С этой целью было проведено исследование возможности передачи излучения пламени газового факела в ультрафиолетовом диапазоне спектра через кварцевое оптическое волокно, и в инфракрасном – с помощью кристаллических световодов на основе галогенидов серебра.

#### 4.2.1 Контроль термических характеристик пламени газового факела в ультрафиолетовом диапазоне спектра.

Для исследования термических параметров пламени газового факела в ультрафиолетовом диапазоне спектра был выбран оптоволоконный кабель диаметром 250 мкм, состоящий из семи кварцевых волокон диаметром  $\sim 10$  мкм, собранных в совместный пучок с одной стороны и оформленных в виде отдельных каналов с другой. Предварительно, с целью калибровки длины волны спектроскопических приборов и оценки возможности проведения измерений была проведена съемка спектральной калибровочной лампы фирмы Newport6035 [212], производящей узкие интенсивные линии возбуждения аргона (Ar) и паров ртути (Hg) в диапазоне спектра от 253 до 600 нм. Экспериментальная схема калибровки представлена на рисунке 4.4.

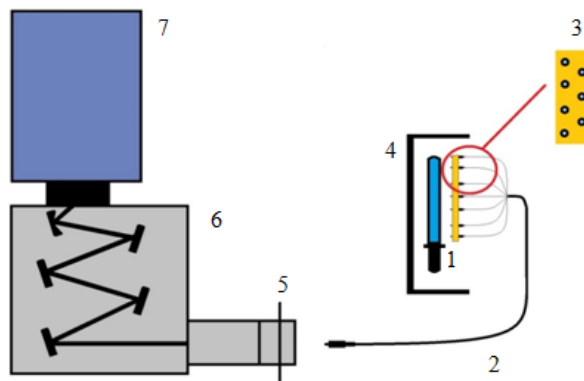


Рисунок 4.4 – Схема калибровки спектроскопических приборов: 1 – калибровочная лампа, 2 – волоконный кабель, 3 – держатель торцов, 4 – защитный экран, 5 – щель спектрографа, 6 – спектрограф, 7 – CCDкамера.

Калибровочная процедура заключалась в следующем: спектральная калибровочная лампа (1) предварительно прогревалась в течении двух минут для того, чтобы пары ртути доминировали в разряде над аргоном. Семижильный распределенный конец оптоволоконного кабеля (2), помещался в специальный держатель (3), который обеспечивал равномерное распределение торцов волокон по поверхности лампы и размещение их на расстоянии  $\sim 5$  мм от кварцевой трубки лампы. Вся конструкция была по периметру закрыта защитным экраном (4), изготовленным из листа полированной меди. Защитный экран исключал попадание паразитного излучения от спектральной калибровочной лампы. Также для уменьшения воздействия паразитного излучения от других источников УФ света съемка проводилась в условиях минимальной освещенности. Другой конец оптоволоконного кабеля располагался на фокусном расстоянии 50 см от

параллельно-ориентированной входной щели (5) спектрографа Черни-Тернера (6) (Newport MS127i 1/8 м), оборудованного УФ линзой. Для обеспечения спектрального разрешения около 1 мкм использовалась решетка с 1200 линиями/мм. Спектры вдоль пучка регистрировались 16-разрядной ICCD-камерой (7) (приборы Princeton PI-MAX-4, GEN II фотокатод с квантовым КПД 25% в УФ-области спектра), установленные на выходе спектрографа. Время сбора изображения во время каждого кадра составляло 200 мс. Чтобы уменьшить влияние ПЗС-помех, было снято и усреднено по 100 кадров. Регистрация и обработка экспериментальных данных производилась на персональном компьютере с помощью пакета программ LightField (Version 4.6.1.1309). Сопоставление экспериментально полученного и стандартного [213] характеристических спектров калибровочной лампы приведено на рисунке 4.5.

Сравнение экспериментальных данных со стандартными параметрами калибровочной лампы показывает полное совпадение пиков характеристических спектров в диапазоне длин волн от 265 до 440 нм. Сужение спектрального диапазона измерений относительно диапазона работы лампы связано с пропускными характеристиками оптоволоконного кабеля, работающего в диапазоне от 265 до 900 нм с одной стороны, и с пропускающей способностью УФ линзы, установленной на спектрографе (диапазон работы до 500 нм) – с другой. Пятикратное уменьшение интенсивности связано с потерями излучения при прохождении сигнала через оптическое волокно, а также с его рассеиванием на выходном торце световода. С учетом того, что интенсивность свечения пламени газового факела значительно ниже, чем калибровочной лампы, было решено помещать выходной конец оптоволоконного кабеля непосредственно у входной щели спектрографа, минуя линзу-фильтр.

После калибровки было изучено ламинарное предварительного смешения пламя, полученное с помощью горелки с профилированным осесимметрично сужающимся соплом с профилем Витошинского и выходным диаметром 15 мм. Объемная скорость потока соответствовала числу  $\sim 1600$  Re для ламинарного пламени Бунзена. В экспериментах сжигалась газовая смесь пропан (99,9999%) - воздух с коэффициентом избытка топлива  $\varphi = 1,26$ . Расход пропана составлял 0,82 м<sup>3</sup>/мин, расход воздуха – 15,3 м<sup>3</sup>/мин. Горелка размещалась на трехкоординатном столе, позволяющем в удаленном режиме изменять её пространственное положение. Предварительно с использованием 12-битной CCDкамеры DiCamPro с пространственным разрешением 1024\*1280 пикселей был снят передний профиль пламени газовой горелки. Также с помощью спектрографа Newport были сняты характеристические спектры пламени по высоте факела.

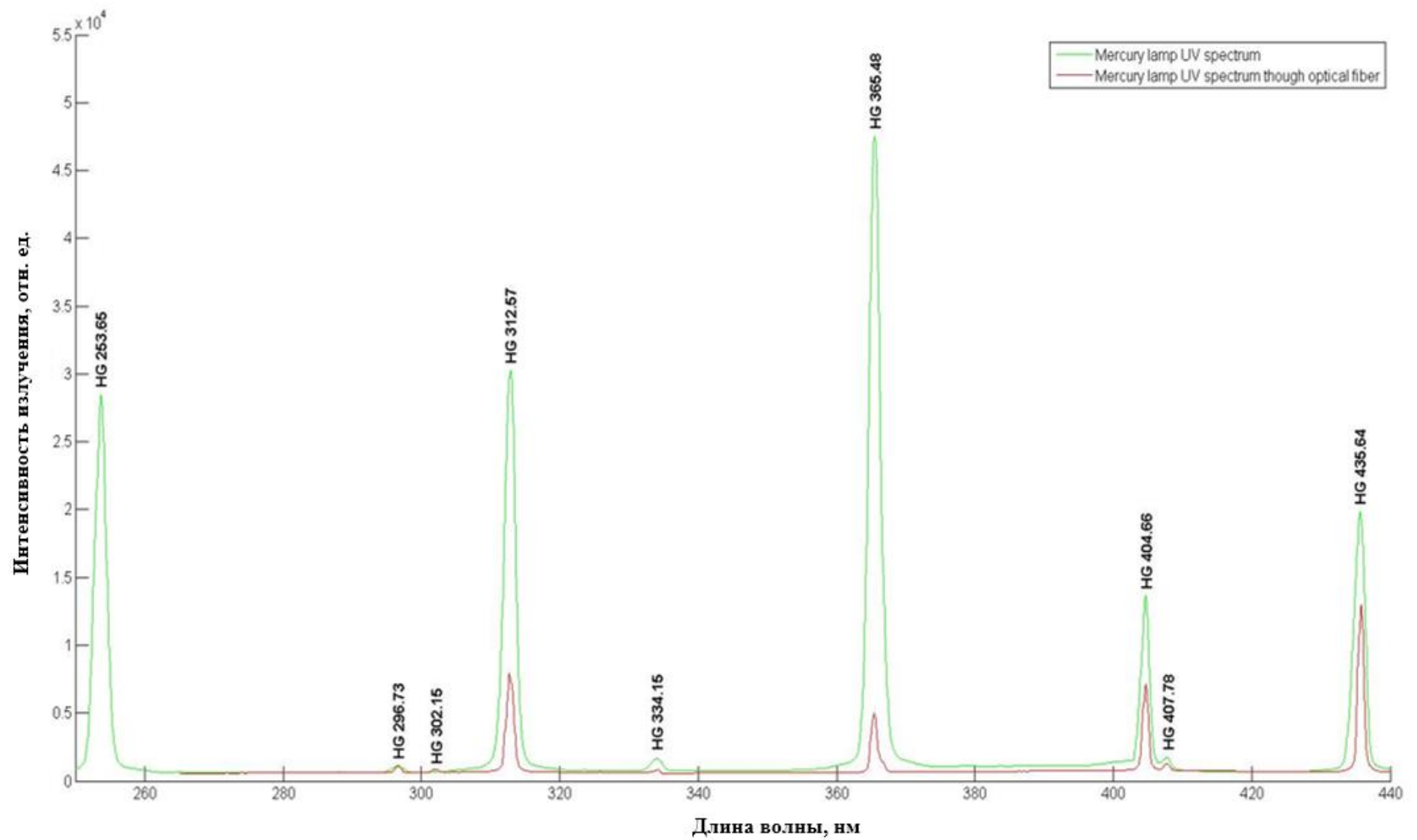


Рисунок 4.5 – Сопоставление экспериментально полученного (красная линия) и стандартного (зеленая линия) характеристических спектров калибровочной лампы Newport 6035.

Для выделения характеристических пиков  $\text{OH}^*$  и  $\text{CH}^*$  применялись спектральные фильтры VZ13-0817 (300-320 нм) и VZ13-0941 (422 – 455 нм) фирмы LaVision. Съемка пламени газового факела производилась в условиях минимальной освещенности с изоляцией области горения черным тканевым экраном в ультрафиолетовом спектральном диапазоне от 300 до 450 нм. Время сбора изображения при высоте 22,5 мм во время каждого кадра составляло 200 мс, а при высотах 37,5 и 52,5 – 400 мс. Для уменьшения влияния ПЗС-помех, было снято и усреднено по 200 кадров. Также для учета влияния шумового излучения окружающей среды были сняты фоновые характеристики, которые при последующей математической обработке вычитались из параметров пламени. Изображение переднего профиля пламени в УФ диапазоне спектра и характеристические спектры факела на высотах 22,5, 37,5 и 52,5 мм приведены на рисунках 4.6а и 4.6б соответственно.

При высоте оптической оси съемки 22,5 мм, соответствующей максимальным значениям внутри конуса пламени, четко наблюдаются типичные характеристические пики  $\text{OH}^*$  и  $\text{CH}^*$  максимальной интенсивности. С увеличением высоты съемки интенсивность хемилюминесценции  $\text{OH}^*$  снижается, но все же достаточно хорошо регистрируется за счет продолжающегося горения остаточных компонентов вне конуса пламени. Одновременно, интенсивность хемилюминесценции  $\text{CH}^*$  значительно снижается, кроме того, детектирование её пика осложняется увеличением непрерывного фонового излучения  $\text{COO}^*$ . Излучение  $\text{COO}^*$  ( $\text{CO}_2^*$ ) характеризуется широкополосным спектром, простирающимся во всем экспериментальном диапазоне длин волн от 300 до 440 нм без видимой зонной структуры. Это явление вызвано радиационной рекомбинацией СО и атомарного кислорода. Исходя из условия, что при прохождении излучения через оптическое волокно наблюдаются существенные потери интенсивности, было решено производить съемку пламени в области максимальной интенсивности хемилюминесценции  $\text{OH}^*$  и  $\text{CH}^*$ .

Экспериментальная схема съемки характеристических пиков пламени газовой горелки через кварцевый оптоволоконный кабель осуществлялась по ранее представленной калибровочной схеме (Рисунок 4.4) с производением замены источника излучения на газовую горелку. Состав газовой смеси, набор экспериментального оборудования и прочие условия съемки оставались неизменными и совпадали с вышеприведенными условиями съемки пламени без оптоволоконного кабеля. Время сбора информации о изображении во время каждого кадра составляло 800 мс. Для уменьшения влияния ПЗС-помех, было снято и усреднено по 50 кадров. Полученный характеристический спектр газового пламени представлен на рисунке 4.7.

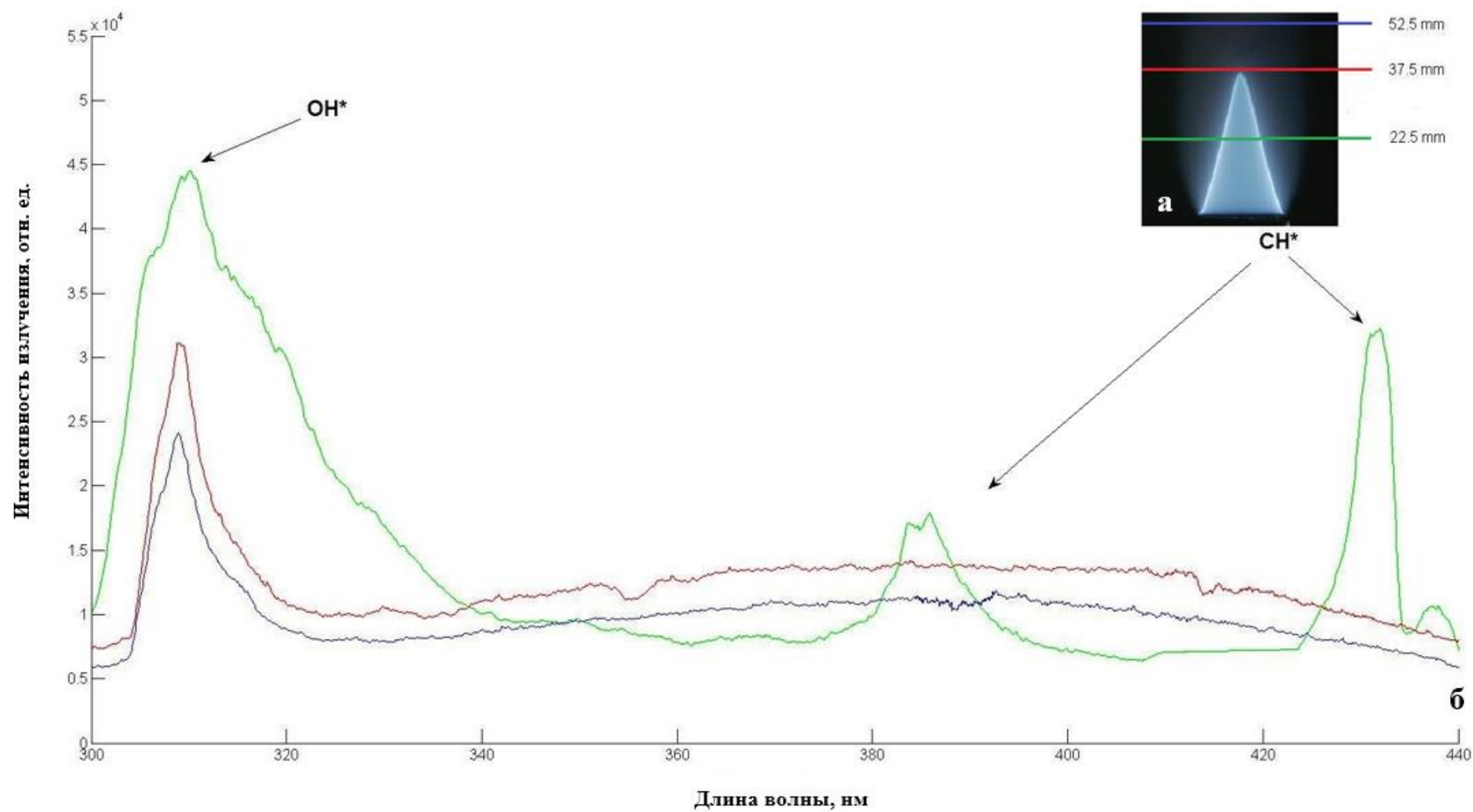


Рисунок 4.6 – Изображение переднего профиля пламени в ультрафиолетовом диапазоне спектра (а) и характеристические спектры газового факела горелки Бунзена (б).

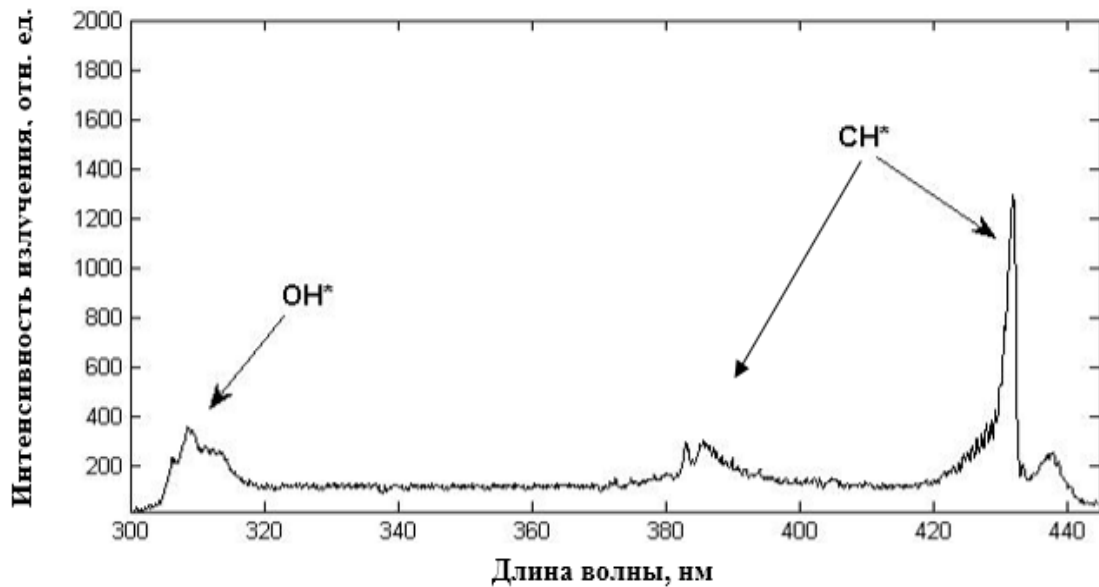


Рисунок 4.7 – Характеристический спектр газового факела.

Сравнение экспериментальных данных, полученных без применения и с помощью кварцевого кабеля, показывает полное совпадение положения характеристических пиков  $\text{OH}^*$  и  $\text{CH}^*$  с потерей интенсивности в один порядок. Таким образом, показано, что возможно использовать оптическое волокно для регистрации и измерения параметров пламен, находящихся в пространственно-затрудненных местах. Однако необходимо разработать меры, направленные на повышение интенсивности передаваемого излучения.

#### 4.2.2 Контроль термических характеристик пламени газового факела в инфракрасном диапазоне спектра

Для исследования термических параметров пламени газового факела в инфракрасном диапазоне спектра был выбран оптоволоконный кабель диаметром 80 мм, состоящий из семи инфракрасных световодов состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  диаметром 1,12 мм, собранных в совместный пучок и отторцованных с обеих сторон. Экспериментальная схема регистрации инфракрасного излучения пламени газовой горелки через инфракрасный оптоволоконный кабель соответствовала ранее представленной калибровочной схеме (Рисунок 4.4) с производением замены источника излучения на газовую горелку и спектрографического оборудования на тепловизор NEC-7102WV, работающий в длинноволновом спектральном диапазоне 8,0 – 14,0 мкм с объективом ТН71-377, позволяющим выполнять измерения с пространственным разрешением 100 мкм. Состав газовой смеси, условия горения и прочие условия эксперимента оставались неизменными и



совпадали с условиями съемки пламени в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Обработка, полученных данных о температуре, производилась по формуле:

$$\psi = \frac{t - t_{\text{окр.ср.}}}{t_{\text{max}} - t_{\text{окр.ср.}}}, \quad (4.1)$$

где  $\psi$  – температура в условных единицах,  $t$  – измеренная температура, °C,  $t_{\text{окр.ср.}}$  – температура окружающей среды, °C,  $t_{\text{max}}$  – максимальная измеренная температура, °C.

Изображение переднего профиля пламени в инфракрасном диапазоне спектра приведено на рисунке 4.8. На рисунке 4.9 представлена зависимость безразмерной температуры  $\psi$  от высоты факела пламени  $h$ , измеренной на оси факела термопарой (кривая 1) [78] и методом инфракрасной удаленной термографии через кабель (кривая 2).



Рисунок 4.8 – Изображение переднего профиля пламени в ИК диапазоне спектра.

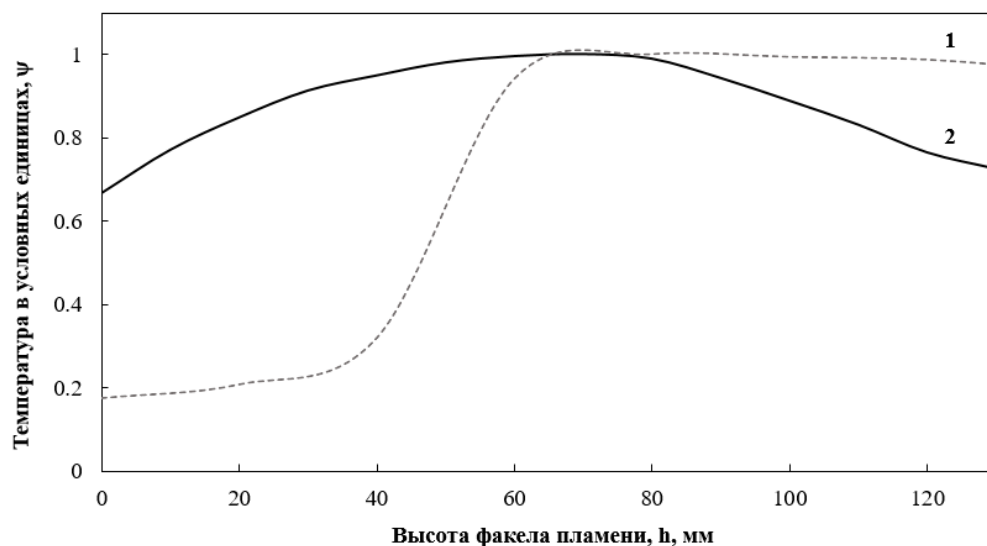


Рисунок 4.9 – Зависимость безразмерной (обобщенной) температуры  $\psi$  от высоты факела пламени  $h$  при различных способах измерения: 1 – на оси факела [78], 2 – термографии через инфракрасный кабель.

Различия в форме кривых условной температуры пламени Бунзена по высоте факела, полученной на оси факела с помощью термопары и методом инфракрасной термографии через инфракрасный кабель, можно объяснить тем, что световод фиксирует среднеобъемную температуру в узком спектральном диапазоне. Также следует учитывать тот факт, что в световодах наблюдается поглощение тепловой энергии, которое напрямую зависит от длины волны. Вместе с тем, анализ полученных данных показывает, что инфракрасные кристаллические световоды способны передавать температурный профиль пламени газовой горелки. В связи с этим можно сделать вывод, что возможно использовать оптические волокна в качестве каналов доставки излучения от газового пламени к измерительному оборудованию в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного. Совмещение в одном волоконном кабеле кварцевых и кристаллических инфракрасных световодов позволит значительно расширить перечень измеряемых параметров не только газовых факелов, а также пламен и других нагретых объектов, находящихся в закрытых корпусах.

#### **4.3 Лазерный оптоволоконный тиристор**

Мощные тиристоры с оптическим управлением являются важнейшими компонентами современной элементной базы преобразовательной техники и используются в различных термических установках (печах), применяемых в современной электронной промышленности. Достоинства этих приборов – высокий КПД, малые габариты, отсутствие старения и движущихся частей, стабильность характеристик и высокая надежность – обеспечили широкое проникновение преобразовательных устройств на их основе практически во все основные области техники.

На сегодняшний день наиболее широко распространены базовые, низкочастотные тиристоры первой категории, имеющие кремниевую тиристорную структуру и управляющий электрод (медный провод) [214]. Недостатки данного типа тириستоров:

- при работе в открытом состоянии при низких частотах происходит падение напряжения, что приводит к падению мощности и медленному выключению прибора;
- при работе на высоких частотах такой тип тириستоров обладает длительным временем выключения, поскольку требуется снижение анодного тока ниже критического уровня, а это может приводить к нарушению термических режимов;
- кроме того, тиристоры такой конструкции не защищены от пробоев, поэтому имеют низкую надежность и короткий срок эксплуатации;

- материал управляющего электрода подвержен влиянию электромагнитных полей электрооборудования.

Вместе с тем, известны и мощные высоковольтные тиристоры с оптическим управлением [215]. Оптически включаемые силовые тиристоры являются весьма желательными для высоковольтных схем, где необходимо высоковольтная изоляция цепей управления, и для применения в условиях, где электрические помехи создают наводки в цепи управления. В особенности это важно для тириستоров, применяющихся в преобразователях высоковольтных линий электропередач постоянного тока, где требуется изоляция, с защитой, превышающей 100кВ относительно потенциала земли. Такие приборы используют оптически связанную систему, включающую в себя в качестве источника излучения светоизлучающий диод и оптический волоконный кабель для передачи этого излучения на светочувствительную тиристорную структуру.

Основным недостатком высоковольтных тириستоров, управляемых световым импульсом, является узкий диапазон излучения лазерного диода, который работает в ближнем инфракрасном диапазоне спектра на длине волны 940 – 980 нм. На рисунке 4.10 представлен спектр поглощения кремния, который показывает, что данная длина волны не является эффективной, поскольку кремний, из которого изготовлена тиристорная структура, прозрачен в спектральном диапазоне от 1000 до 8000 нм, а в области длин волн от 940 до 980 нм кремний имеет высокий коэффициент поглощения  $\approx 75 - 80 \text{ см}^{-1}$  [10].

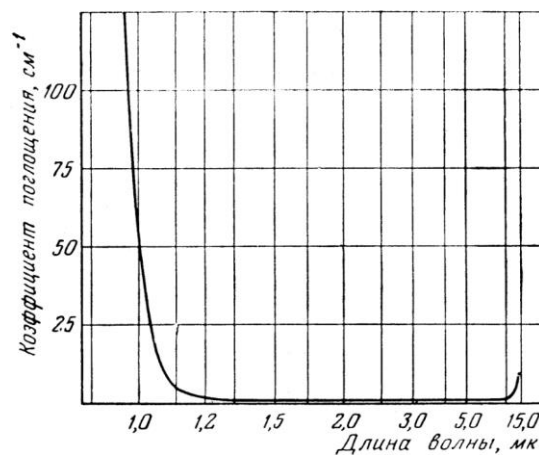


Рисунок 4.10 – Коэффициент поглощения кремния по [53].

Поэтому в диапазоне 940 – 980 нм глубина проникновения инфракрасного излучения в кремниевую тиристорную структуру составляет всего 60 нм. Этой глубины недостаточно для преодоления первого слоя n-типа, который составляет 5 – 9 мкм [214].

В известных тиристорах с оптическим управлением данная проблема решается за счет шунтирования катодного эмиттера. В случае шунтирования катодного эмиттера тиристора его  $p$ -база соединяется с катодным контактом через распределенные небольшие сопротивления. На рисунке 4.11 показано схематичное изображение тиристорной структуры с такими шунтами.

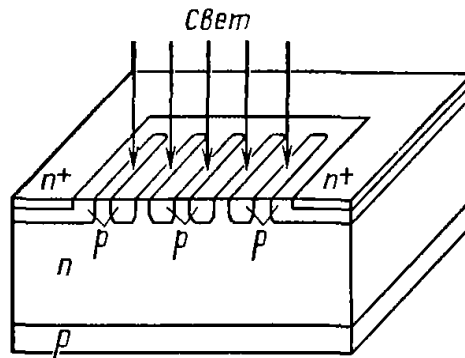


Рисунок 4.11 – Тиристорная структура с шунтированием [214].

За счет наличия шунтов ток обходит переход эмиттер-база  $n$ - $p$ - $n$ -транзистора, и, следовательно, уменьшается коэффициент передачи тока. Однако применение шунтирования в значительной степени усложняет технологический процесс производства тиристорной структуры. Другим недостатком высоковольтных тиристоров, управляемых световым импульсом, является использование в качестве оптоволоконного канала кварцевого световода прозрачного в спектральном диапазоне от 200 до 2000 нм. Такой оптоволоконный канал значительно ограничивает выбор источника излучения, оптимальная длина волны которого должна лежать в диапазоне пропускания материала, применяемого для изготовления тиристорной структуры.

Автором совместно с коллегами был разработан тиристор, управляемый источником излучения, который работает в среднем инфракрасном диапазоне спектра (от 2500 до 25000 нм) [216]. Такая конструкция обеспечивает проникновение излучения, генерирующего фототок, в тиристорную структуру на глубину более 5 мкм. Этот эффект достигается также заменой кварцевого световода, прозрачного в узком спектральном диапазоне (от 200 до 2000 нм), на инфракрасный световод прозрачный в широком спектральном диапазоне (от 400 до 25000 нм). На рисунке 4.12 изображен оптоэлектронный волоконный тиристор, управляемый инфракрасным излучением, который имеет ряд преимуществ, основным из которых является то, что управление осуществляется световым импульсом СО-лазера (источник излучения) инфракрасного диапазона на длине волны 5000 – 6000 нм.

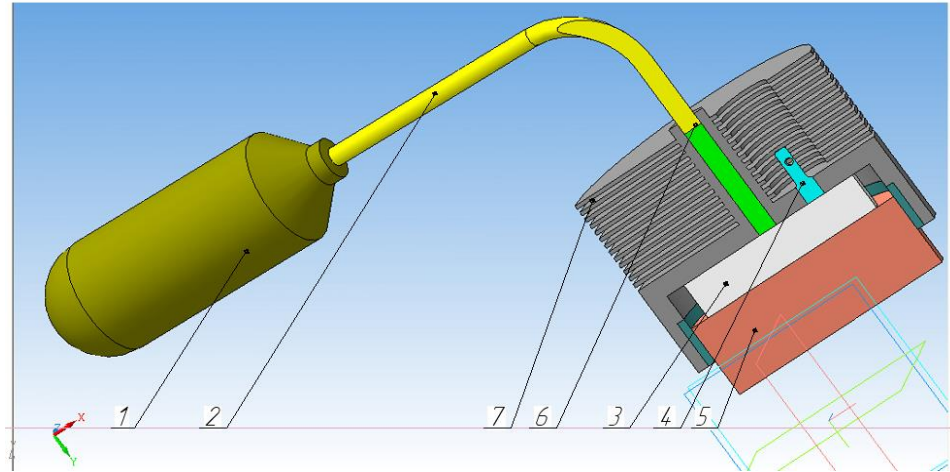


Рисунок 4.12 – Конструкция оптоволоконного тиристора, управляемого инфракрасным излучением: 1 - источника излучения, 2 – инфракрасный световод, 3 – тиристорная структура, 4 – катод, 5 – анод, 6 – изолирующая вставка, 7 – радиатор.

Предлагаемый тиристор работает следующим образом. Управляющий световой импульс от источника излучения (1) передается светочувствительной кремниевой тиристорной структуре (3) через оптоволоконный канал (2), изготовленный из инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , прозрачных в спектральном диапазоне от 400 до 25000 нм без окон поглощения [130]. Если к аноду (5) приложен отрицательный по отношению к катоду (4) потенциал, тиристор обладает высоким сопротивлением. Если к аноду приложен положительный потенциал, то прибор также имеет высокое сопротивление до тех пор, пока через его оптоволоконный канал не подается управляющий световой импульс. После этого происходит включение тиристора. Во время работы прибора внутри тиристорной структуры происходит нагрев вследствие преодоления потенциального барьера между  $p$  и  $n$  слоями. Для исключения перегрева в конструкцию прибора входит радиатор (7). Кроме того, в тиристоре предусмотрены изолирующие вставки (6) исключающие пробой и повреждение электрическим током конструкции прибора.

Благодаря использованию в качестве источника излучения СО-лазера, передающего инфракрасный импульс на длине волны 5000 – 6000 нм, достигается проникновение излучения в кремниевую тиристорную структуру на глубину до 10 раз превышающую глубину проникновения управляющего светового импульса лазерного диода (940 – 980 нм). Следовательно, можно изготавливать тиристорную структуру без шунтирования, которое необходимо для доставки инфракрасного управляющего импульса сразу на  $p$ -слой в обход  $n$ -слоя тиристорной структуры, что в значительной степени упростит и удешевит процесс

их производства. Также особенностью предложенной конструкции является применение в качестве оптоволоконного канала инфракрасных световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . Использование таких волокна, прозрачных в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне от 400 до 25000 нм, хорошо согласуется с прозрачностью кремниевой тиристорной структуры в диапазоне от 1000 до 8000 нм. Таким образом, согласно спектру поглощения кремния, представленному на рисунке 4.10, на длине волны 5000 – 6000 нм коэффициент поглощения кремния практически стремится к нулю.

Предложенная конструкция лазерного оптоволоконного тиристора позволит увеличить надежность и стабильность его работы в энергоемких устройствах при высоких уровнях токов и напряжений, а также повышенном уровне электромагнитных помех за счет быстрого проникновения мощного непоглощенного лазерного излучения, гарантирующего стабильное включение тиристора, и как следствие уменьшающего количество отказов из-за поглощения излучения, что подтверждено патентом РФ (Приложение В.1) [216]. Вышеописанный оптоволоконный тиристор был представлен на Молодежной секции РНК СИГРЭ (Иваново, 2016 г.) и отмечен дипломом за I место в конкурсе докладов по электроэнергетической и электротехнической тематикам (Приложение Б.3).

#### **4.4 Применение инфракрасных световодов в стоматологии**

Заболевания пародонта широко распространены во всем мире и являются одними из наиболее сложных патологий в стоматологии. По обобщенным данным независимых экспертов ВОЗ, интактный пародонт встречается лишь в 2 – 10 % наблюдений, воспалительные заболевания пародонта выявляются у 90 – 95% взрослого населения [217]. Патологические изменения в зубочелюстной системе, связанные с потерей зубов, при заболевании пародонта возникают в 5 раз чаще, чем при осложнениях кариеса [218]. Современные способы лечения предполагают использование химических антисептиков для дезинфекции пораженных участков полости рта. Однако они обладают рядом существенных недостатков. В силу действия капиллярной силы в труднодоступных участках (пародонтальный карманы) растворы химического антисептика не могут попасть непосредственно к очагу воспаления. При этом они не в состоянии в достаточной степени разрушать биопленки микроорганизмов, из-за чего требуются повторные процедуры. Кроме того, они имеют противопоказания и не могут применяться для лечения некоторых пациентов (беременные женщины, малолетние дети, пациенты с аллергиями и т.д.).

Автором совместно с коллегами разработан [219] и запатентован (Приложение В.2) новый способ антисептической обработки пародонтального кармана с помощью

специального устройства (Приложение В.3) путем облучения очагов поражения ультрафиолетовым излучением [221]. Ключевые преимущества устройства заключаются в использовании источника ультрафиолетового света, излучающего в ультрафиолетовом диапазоне спектра 200 до 380 нм и тонкого кварцевого волокна (диаметр до 0,4 мм), передающего излучение от источника. Благодаря этому антисептическую обработку можно проводить в пародонтальных карманах любой глубины, не прибегая к хирургическому вмешательству.

Ультрафиолетовое излучение в диапазоне 200 – 290 нм оказывает непосредственное воздействие на микроорганизмы, вызывая денатурацию нуклеиновых кислот и белковых компонентов [218]. Излучение в диапазоне от 290 до 380 нм раздражает периферические нервные рецепторы и вызывает мощную афферентную импульсацию в центральную нервную систему из зоны воздействия, в результате чего происходят рефлекторные реакции, усиливающие обмен веществ и создающие условия, при которых вредные микробы теряют способность к размножению и гибнут. Кроме того УФ излучение помимо дезинфицирующего действия, оказывает благоприятное влияние на гемодинамику, улучшает лимфо- и кровообращение, угнетает рост патологических грануляций, уменьшает воспалительные и застойные явления, ускоряет метаболические процессы, повышает сопротивляемость тканей.

Проведенные клинические испытания показали высокую эффективность антисептической обработки путем облучения ультрафиолетовым излучением [220]. По данным независимой лабораторной экспертизы численность специфических микроорганизмов после процедуры значительно уменьшилась, некоторые виды бактерий вовсе не были выявлены. Во всех показателях индексной оценки наблюдалась положительная динамика. Таким образом, разработанное устройство и способ лечения обеспечивает, наряду с высокой эффективностью, простоту процедуры лечения. При этом исключается возможность побочных аллергических явлений от химических растворов. При этом объединение кварцевого и инфракрасного световодов позволит расширить терапевтический эффект путем прогрева тканей и лучевой активации лекарственных препаратов.

Результаты этого раздела, относящиеся к области разработки волоконно-оптических устройств для проведения антисептической обработки труднодоступных участков полости рта при лечении заболеваний пародонта и периодонта, используются в деятельности ООО «Дента-ОС», о чем свидетельствует акт о внедрении № 21 от 17.04.2018 (Рисунок Г.3).

#### 4.5 Оптоволоконный пирометр для внутрисуставного контроля температуры

В различных медицинских технологиях часто возникает задача измерения температуры внутри различных полостей человеческого тела. В частности, внутрисуставное измерение температуры необходимо при оперативном лечении кисты Бейкера. Киста Бейкера является растяжением суставной сумки в подколенной ямке. Частота выявления кист Бейкера при болях в коленных суставах значительно варьируется и находится в диапазоне от 3,4% до 32% случаев [222]. На сегодняшний день общепризнанными являются консервативные и оперативные методики лечения. Консервативные методики лечения, включающие разгрузку коленного сустава и физиотерапию, характеризуются малой эффективностью и частым процентом рецидивов, согласно [223] до 50% случаев. А открытое хирургическое вмешательство отмечается высокой травматичностью, длительностью регенерации поврежденных тканей, инфекционными осложнениями и техническими сложностями, при средней частоте рецидивов 3,5 – 9,3 % [224].

В связи с появлением компактных лазеров и гибких волоконных световодов разработка новых малоинвазивных методик оперативного лечения кист Бейкера становится актуальным и перспективным направлением медицины. Авторами [225] предложена методика внутрисуставной (пунктирно-интерстициальной) лазерной облитерации кист Бейкера. Эта методика обладает рядом преимуществ, таких как высокая эффективность, малая травматичность, быстрота выполнения, отсутствие осложнений и рецидивов.

Пунктирная интерстициальная лазерная облитерация кисты Бейкера производится в три этапа. В предоперационном периоде пациентам выполняются ультразвуковые исследования (УЗИ) и магнитно-резонансная томография (МРТ), результаты которых используются для оценки патологических изменений структур сустава, определения размеров и топографии кисты. На втором этапе иглой G18 [226] под ультразвуковым контролем осуществляется пункция кисты. После этого производится замена жидкого содержимого кисты раствором Кляйна. На заключительном этапе через иглу проводится кварцевый световод, по которому передается излучение длиной волны 1560 нм, и выполняется лазерная облитерация кисты. Результаты лечения оцениваются на протяжении года после вмешательства.

Несмотря на явные преимущества представленной методики лечения, остаются нерешенными некоторые технические вопросы, в том числе измерение температуры нагрева кисты. Для достижения положительного эффекта необходимо равномерно прогреть стенки кисты до температуры 65 °С, при которой наблюдается денатурация их



белковой структуры. Отклонение от этой температуры приводит к ухудшению результатов лечения. Внутриполостное измерение температуры с применением термопар имеет ряд недостатков, в числе которых тепловая инерция, возможность нагрева спая лазерным излучением и необходимость контакта с объектом измерения. Исходя из этого, был сконструирован волоконный пирометр, в котором в качестве канала для передачи информации о температуре нагрева будут использоваться инфракрасные световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра [130].

Волоконный пирометр предлагается изготовить в следующем исполнении (Рисунок 4.13): инфракрасный световод (1) длиной 200 мм и диаметром 525 мкм с помощью SMA-коннектора закрепляется в корпусе прибора (2). Далее световод вместе с кварцевым волокном заводится через пункционную иглу и передает тепловое излучение от объекта на линзу (3). Сфокусированное излучение попадает на фотоприемник (4), преобразующим его в электрический сигнал, который обрабатывается аналого-цифровым преобразователем (5) и передается на компьютер (6) в виде поля температуры.

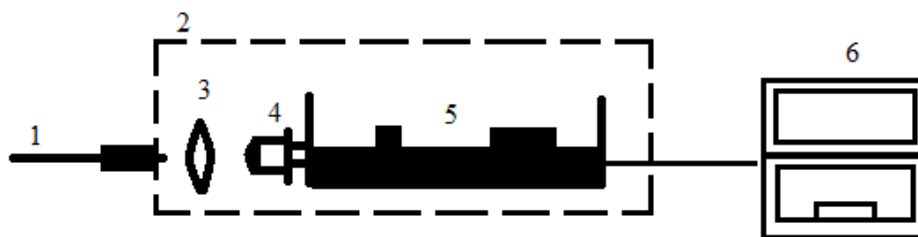


Рисунок 4.13 – Принципиальная схема волоконного пирометра.

При передаче теплового излучения по инфракрасным световодам возникают потери, связанные с Френелевским отражением излучения на торцах и собственным поглощением материала волокна. Нами был проведен калибровочный опыт, в котором оценивалось отклонение измеренных с помощью световода температурных значений от действительных. Для этого в раствор Кляйна объемом 100 мл, помещенный в стерильную ёмкость, погружался один торец инфракрасного световода состава  $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ . На другой торец был сфокусирован тепловизор Testo 882, работающий в спектральном диапазоне 8-14 мкм и измеряющий температуру с точностью  $\pm 0,1$  °C. Также в контрольный раствор для измерения действительного значения температуры помещалась ТХА термопары, предварительно калиброванная по точке кипения воды. Ёмкость закрывалась защитным экраном из фторопласта, оклеенного черным бархатом, исключающего попадание паразитного излучения и испаренной влаги на линзу тепловизора. После этого раствор медленно нагревался до 70 °C. Измерения температуры световодом и термопарой

производились в диапазоне от 35 (температура человеческого тела) до 70 °С с шагом 5 °С. Усредненные данные по 5 калибровочным опытам представлены на рисунке 4.14.

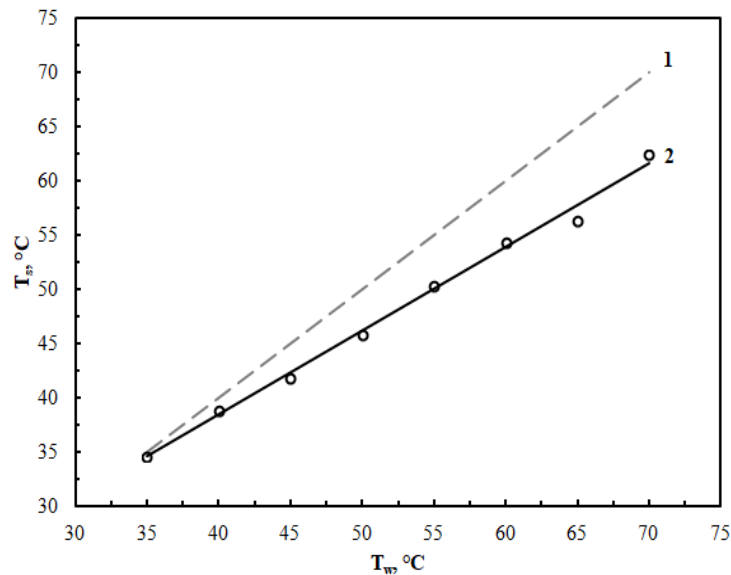


Рисунок 4.14 – Температура теплового излучения на торце световода  $T_s$  при различной температуре поверхности образца  $T_w$ : 1 – без потерь; 2 – при измерении световодом.

На рисунке 4.14 видно, что световод имеет практически линейное отклонение измеренных значений температуры (линия 2) от действительных (линия 1). Таким образом, при учете процента потерь в конкретном измеряемом диапазоне можно корректно оценивать температуру нагрева объектов. А учитывая безопасность материала световодов для человека и возможность его стерилизации применяемыми в медицине способами, можно сделать вывод о применимости предлагаемого волоконного пирометра для контроля температуры при лазерной облитерации кист Бейкера.

Результаты этого раздела, относящиеся к области разработки волоконно-оптических устройств для проведения антисептической обработки труднодоступных участков полости рта при лечении заболеваний пародонта и периодонта, используются в деятельности ООО «Новые технологии для амбулаторного лечения», о чем свидетельствует акт о внедрении № 35/18 от 06.02.2018 (Приложение Г.4).

#### 4.6 Заключение и выводы по главе 4

1. Создана волоконно-оптической системы, позволяющей проводить контроль термического состояния конструктивных элементов газотурбинного оборудования на ходу. Экспериментально показана принципиальная возможность создания волоконно-оптической системы для вывода диагностической информации о тепловом состоянии

движущихся деталей (лопаток) из проточной части турбины в ходе эксплуатации, путем сборки и тестирования пилотной физической модели.

2. Проведено измерение лучистых характеристик газового факела в ультрафиолетовом диапазоне спектра излучения с помощью кварцевого кабеля. Сравнение экспериментальных данных показало полное совпадение положения характеристических пиков  $\text{OH}^*$  и  $\text{CN}^*$  со стандартным. Показано, что инфракрасные кристаллические световоды способны передавать температурный профиль пламени газовой горелки в своей части спектрального диапазона. На основании полученных данных, предложено совместить в одном волоконном кабеле кварцевые и инфракрасных световоды, что позволит значительно расширить покрываемый диапазон длин волн от 250 до 30000 нм.
3. Разработана конструкция силового тиристора, управляемого инфракрасным излучением, которая позволит улучшить надежность и стабильность работы. Что особенно важно в преобразовательных высоковольтных линиях передач постоянного тока.
4. Предложен ряд применений световодов в медицинских технологиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология производства световодов малого диаметра (до 2 мм) составов  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  для инфракрасного диапазона длин волн от 2,0 до 25,0 мкм. Для этого были подобраны условия и проведен синтез твердых растворов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  методом гидрохимического синтеза (ТЗКС), выращены монокристаллы твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия (I). Полученные кристаллы обладают высоким пропусканием (до 80%) без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от 0,4 до 40,0 мкм и имеют значения показателя преломления от  $2,094 \pm 0,003$  до  $2,272 \pm 0,009$  на длине волны 632,8 нм в зависимости от состава. Методом экструзии из полученных кристаллов изготовлены поликристаллические однослойные инфракрасные световоды.
2. Продемонстрировано, что с применением инфракрасных световодов можно проводить измерения температур и передавать тепловизионные изображения поверхностей различных удаленных объектов с использованием метода инфракрасной термографии. Установлено влияние конфигурации световодов, изготовленных на основе твердых растворов галогенидов серебра на передачу теплового излучения. Выявленные закономерности являются практически значимыми и могут быть использованы при проектировании оптоволоконных систем, предназначенных для дистанционного измерения температуры труднодоступных объектов или передачи лучистой энергии по световодам.
3. Разработана методика, сконструирована и отлажена экспериментальная оптико-электронная система для исследования импульсного режима (частота от 20 до 170 Гц) передачи теплового излучения по инфракрасным световодам в среднем диапазоне длин волн 7 – 9 мкм, что соответствует температурам от 280 до 400 К. Выявлены зависимости  $U_{\text{вых}}$  от расстояния между приемником и источником инфракрасного излучения и соотношения площадей излучающей площадки и лопастей модулятора. Показано, что импульсный режим работы канала с КРТ-детектором более эффективен, чем непрерывный.
4. Установлена зависимость характеристик теплового излучения, передаваемого в импульсном режиме с помощью инфракрасных световодов различного химического состава. Показано, что разница в значениях выходного напряжения в 15 % для световодов составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  в диапазоне длин волн от 7 до 9 мкм связана со спектральными характеристиками оптического волокна.
5. Разработана методика и её аппаратное оформление для определения коэффициента теплопереноса в готовых изделиях для инфракрасных световодов. Для реализации этого метода сконструирована, изготовлена и отлажена лабораторная установка. Введено

понятие коэффициента теплопереноса для случая радиационно-кондуктивного теплообмена в твердом теле. Впервые определены основные теплофизические свойства новых инфракрасных поликристаллических световодов составов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{AgBr} - \text{Тл}$ . Определенная совокупность теплофизических свойств новых инфракрасных материалов позволяет выполнять все необходимые теплотехнические расчеты при проектировании каналов передачи энергии в форме теплоты, применяемых в пирометрии, спектроскопии и энергетике.

6. Разработан ряд предложений по применению световодов в различных научно-технических областях.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

KPT – кадмий-ртуть-теллур (материал рабочего элемента фотоприемника);

ГТУ – газотурбинная установка;

$\alpha_t$  – коэффициент теплового расширения,  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;

$\eta$  – коэффициент теплопереноса,  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;

$C$  – удельная теплоёмкость,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$  ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\lambda^e$  – длина волны,  $\text{мкм}$ ;

$n$  – показатель преломления;

$Q$  – количество теплоты,  $\text{Вт}$ ;

AgHal – галогениды серебра;

$r$  – ионный радиус,  $\text{\AA}$ ;

$\Delta E$  – энергия кристаллической решетки,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;

$\Delta G$  – свободная энергия Гиббса,  $\text{Дж}$ ;

$S$  – энтропия,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;

$\Delta H_d$  – энергия диссоциации,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;

$\Delta H_s$  – энергия сублимации,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;

PP – растворимость,  $\text{моль}/\text{л}$ ;

$\sigma$  – электропроводность,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ;

$H$  – твёрдость,  $\text{кг}/\text{мм}^2$ ;

$e$  – степень ионности связи;

$\tau$  – время,  $\text{с}$ ;

$\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$h$  – высота,  $\text{м}$ ;

$F$  – площадь поперечного сечения,  $\text{м}^2$ ;

$R$  – тепловое сопротивление  $\text{К}/\text{Вт}$ ;

$m$  – вес,  $\text{кг}$ ;

ТЗКС – термозонная синтез-кристаллизация;

ГХС – гидрохимическая система;

$N$  – мольная доля вещества;

$c$  – концентрация,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;

$M$  – мольная масса,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;

$V$  – объём,  $\text{м}^3$ ;

$\Delta C$  – величина пересыщения;  
 $D$  – толщина, м;  
 $\alpha$  – угол поворота, °;  
 $m_i$  – интерференционный порядок;  
 ИК – инфракрасный;  
 $\eta$  – степень деформации;  
 $d$  – диаметр, м;  
 $p$  – напряжения деформации, кгс/м<sup>2</sup>;  
 $E_a$  – активационная энергия, Дж/моль;  
 $v$  – скорость, мм/ч;  
 $l$  – длина, м;  
 $V_o$  – объемный расход, м<sup>3</sup>/ч;  
 $G$  – массовый расход, кг;  
 ОУ – операционный усилитель;  
 ПК – персональный компьютер;  
 $I$  – сила тока, А;  
 $U$  – напряжение, В;  
 АЧХ – амплитудно-частотная характеристика;  
 СКО – среднеквадратичное отклонение;  
 $\vartheta$  – частота колебаний, Гц;  
 $\xi$  – уровень шума, В/Гц;  
 $R$  – сопротивление, Ом;  
 $\varepsilon$  – степень черноты;  
 $\theta$  – доля пропускания, %;  
 $r_{кр}$  – критический радиус изгиба, мм;  
 УФ – ультрафиолетовый;  
 $\varphi$  – коэффициент избытка топлива;  
 КПД – коэффициент полезного действия;  
 ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения;  
 $\psi$  – безразмерная (обобщенная) температура, усл. ед.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтиков, А. М. Оптика микроструктурированных волокон / А. М. Желтиков. – М.: Наука, 2004. – 170 с.
2. Волоконно-оптическая техника: современное состояние и новые перспективы: сборник/ под ред. С. А. Дмитриева и Н. Н. Слепова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Техносфера, 2010. – 607 с.
3. Волоконно-оптические линии связи: справочник / под ред. С. В. Свечникова и Л. М. Андрушко. – Киев: Техника, 1988. – 1723 с.
4. Морозов, О. Г. Оптические кабели / О. Г. Морозов. – М.: Вестник связи, 1993. – 180 с.
5. Десурвир, Д. А. Световая связь: пятое поколение / Д. А. Десурвир // В мире науки. – 1992. – № 3. – С. 58 – 66.
6. Кривуца, В. Г. Физические основы оптической связи: Учеб. пособие / В. Г. Кривуца, В. Л. Булгач, А. А. Гуржий. – К.: ГУИКТ, 2003. – 129 с.
7. Гроднев, И. И. Глобальное кольцо волоконно-оптической связи: учеб. пособие для ВУЗов. – 2-е издание перераб. и доп. – М.: Радио и связь, 1990. – 224 с.
8. Козелев, А. И. Анализ состояния и перспектив развития цифровых сетей связи на основе наземных и подводных волоконно-оптических систем передачи с учетом строительства ТСЛ / А. И. Козелев // Зарубежная радиоэлектроника. – 1993. – № 3. – С. 70.
9. Никоноров, Н. В., Материалы и технологии волоконной оптики: специальные оптические волокна: учеб. пособие / Н. В. Никоноров, А. И. Сидоров. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 130 с.
10. Воронкова, Е. М., Оптические материалы для инфракрасной техники: Справочное издание / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников и др. – М.: Наука, 1965. – 335 с.
11. Olansky, R. High GeO<sub>2</sub> optical waveguides / R. Olansky, G.W. Scherer // 5<sup>th</sup> ECOC Tech. Digests, Amsterdam, The Netherlands. – 1979. – P. 12.5.1 – 12.5.2.
12. Акустические кристаллы: справочник / под ред. М. П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
13. Кацуяма, Т. Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура. – М.: МИР, 1992. – 272 с.
14. Wood, D.L. Optical properties of new oxide glasses with potential for long-wavelength optical fiber // D. L. Wood, Nassau K., Chadwick D.L. / Applied Optics. – 1982. – Vol. 21. – P. 4276 – 4279.
15. Bonior, J. Y. Infrared glass optical fibers for 4 and 10 micron bands / J. Y. Bonior, C. Brehm, P. H. DuPont and etc. // Proc. 6<sup>th</sup> ECOC York, London. – 1980. – P. 61 – 64.



16. Takahashi, S. Fabrication of fluoride glass single-mode fiber / S. Takahashi, Y. Ohishi, S. Mitachi // *Journal of Lightwave Technology*. – 1984. – Vol. 2 (5). – P. 593 – 596.
17. Takahashi, H. Germanium-oxide glass optical fibre prepared by VAD method / H. Takahashi, I. Sugimoto, T. Sato // *Electronics Letters*. – 1982. – Vol. 18 (10). – P. 397 – 398.
18. Коломиец, Б. Т. Полупроводниковые свойства халькогенидных стекол / Б. Т. Коломиец, Н. А. Горюнова // *ЖТФ*. – 1955. – Т. 25. – № 6. – С. 984 – 994.
19. Морозова, Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. – М.: Наука, 1987. – 200 с.
20. Чижилов, Д. М. Селен и селениды / Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый. – М.: Наука, 1964. – 321 с.
21. Kapany, N. S. Recent developments in infrared fiber optics / N. S. Kapany, R. J. Simms // *Infrared Physics*. – 1965. Vol. 5 (2). – P. 69 – 80.
22. Lu, G. Scattering measurements on low-loss fluorozirconate optical fibre / G. Lu, K. H. Levin, M. J. Burk, D. C. Tran // *Electronics Letter*. – 1986. – Vol. 22 (11). – P. 602 – 603.
23. Katsuyama, T. Low loss GeSe chalcogenide glass optical fibers / T. Katsuyama, K. Ishida, S. Satoh, H. Matsumura // *Applied Physics Letters*. – 1984. – Vol. 45 (9). – P. 925 – 927.
24. Poignant, H. Fluoride glasses for infrared optical fibres / H. Poignant, J. le Mellot, J. F. Bayon // *Electronics Letter*. – 1981. – Vol. 17 (8). – P. 295 – 296.
25. Sigel, G. Heavy metal fluoride glasses and fibers: A review / G. Sigel, D. Tran, B. Bendow // *Journal of Lightwave Technology*. – 1984. – Vol. 2 (5). – P. 566 – 586.
26. Fedorov, P. P. Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials / P. P. Fedorov V. V. Osiko. – John Wiley & Son, Ltd., 2005. – 339 p.
27. Werner, C. F. Determination of the extracellular acidification of *Escherichia coli* by a light-addressable potentiometric sensor / C. F. Werner, C. Krumble, K. Schumacher and etc. // *Physica status solidi*. – 2011. – Vol. 208 (6). – P. 1340 – 1344.
28. Лисицкий, И. Г. Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства и применение / И. Г. Лисицкий, В. Г. Артюшенко и др. – Новосибирск: Наука, 1989. – 151 с.
29. Sugimoto, I. Optical design for in-line typed compact lidar / I. Sugimoto, S. Shibuya, H. Takahashi // *22<sup>nd</sup> Symp. in institute of electrical communication, Japan*. – 1989. – P. 10 – 21.
30. Лазерное разрушение и рассеяние света в твердых прозрачных диэлектриках / под ред. Н. Г. Басова. – М.: Наука, 1978. – 70 с.
31. Uchida, N. Elastic and photoelastic properties of TeO<sub>2</sub> single crystal / N. Uchida, Y. Ohmachi // *Journal of Appl. Physics*. – 1969. – V.8. – №3. – P. 329 – 333.

32. Дарвойд, Т. И. Исследование некоторых свойств кристаллов КРС в 10-микронной области спектра / Т. И. Дарвойд, Е. К. Карлова, Н. В. Карлов и др. // Квантовая электроника. – 1975. – Т.2, № 4 – С. 765 – 772.
33. Артюшенко, В. Г. Калориметрический метод определения объемного и поверхностного поглощения в материалах, прозрачных в ИК диапазоне / В. Г. Артюшенко, Е. М. Дианов, Е. П. Никитин // Квантовая электроника. – 1978. – №5. – С. 1065 – 1071.
34. Дорофеев, В. Г. Поглощение кристаллов КРС-5 и КРС-6 в области 10,6 мкм / В. Г. Дорофеев и др. // Оптико-механическая промышленность. – 1978. – №6. – С. 35 – 36.
35. Китаев, Г. А. Растворимость галогенидов таллия (I) и их твердых изоморфных смесей в полярных растворителях / Г. А. Китаев, Л. В. Жукова, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. – 1980. – Т.54. – С. 2032 – 2036.
36. Козлов, Ф. Н. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т.28. – С.482 – 486.
37. Грознецкий, В. В. Термоаналитическое исследование систем  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  и  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  / В. В. Грознецкий и др. // Журнал неорг. химии. – 1988. – Т.33, №3. – С. 711 – 713.
38. Грознецкий, В. В. Уточнение диаграмм состояния системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  / В. В. Грознецкий и др. // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т.30, №4. – С.1033 – 1035.
39. Жукова, Л. В. Базовый способ ТЗКС в производстве оптических материалов / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, В. В. Жуков // Конференция «Высокочистые вещества и материалы для ИК-оптики». Нижний Новгород, 1997.
40. Козлов, Ф. Н. Выявление величины нарушенного слоя кристаллов КРС-5 и КРС-6 на разных стадиях механической обработки / Ф. Н. Козлов и др. // Оптико-механическая промышленность. – 1980. – Т.10. – С. 51 – 53.
41. Artjushenko, V. G. Mechanisms of optical losses in polycrystalline KRS-5 fibers / V. G. Artjushenko, L. N. Butvina // J. Lightwave Techonology. – 1986. – V.4, №4. – P. 461 – 465.
42. Корсаков, А. С. Растворимость галогенидов серебра и таллия (I) в воде и неводных растворителях / А. С. Корсаков и др. // Вестник УГТУ-УПИ: серия химическая. – 2005. – № 5(57). – С. 78 – 81.
43. Жукова, Л. В. Функциональные свойства новых кристаллов, ИК-одномодовых световодов на их основе и области применения / Л. В. Жукова и др. // Закрытый сборник УГТУ-УПИ "Новые материалы и устройства". – 2009. – С. 16 – 61.

44. Корсакова, Е. А. Термодинамическое исследование диаграмм фазовых равновесий кристалл-расплав в гетерогенной системе AgBr – TlI / Е. А. Корсакова и др. // Расплавы. – 2010. – № 6. – С. 76 – 84.
45. Chasov, A. Modeling and experimental research of nano- and microstructurized IR fibers (2-40  $\mu\text{m}$ ) based on defective crystals / A. Chazov, A. Korsakov, D. Vrublevsky, V. Korsakov, V. Zhukov, S. Kortov // Advanced Photonics Congress, Nonlinear Photonics Conference, OSA Technical Digest (online), Specialty Optical Fibers (SOF). – 2012. – paper: STu3F.3.
46. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела: В 2т. Т.1 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2000. – 616 с.
47. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела: В 2т. Т.2. / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2009. – 602 с.
48. Курбатов, Л. В. Явления переноса в твердых телах: методические указания к спецпрактикуму и курсу «Физика твердого тела» / Л. В. Курбатов и др. – Екатеринбург: УГТУ, 1995. – 63 с.
49. Корсаков, А. С. Проектирование и изготовление нанокристаллических одномодовых ИК-волокон на основе кристаллов галогенидов серебра / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, А. И. Чазов и др. // VIII Международная конференция «Прикладная оптика 2008». В 2-х Т. – 2008. – Т2. – С. 287 –291.
50. Жукова, Л. В. высокочистые кристаллы галогенидов серебра / Л.В. Жукова // Серебряная медаль ВДНХ СССР. Удостоверение № 17604. Постановление от 04.12.86.
51. Корсаков, А. С. Высокочистые кристаллы галогенидов серебра для ИК- волоконной оптики / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, В. В. Жуков и др. // Вестник УГТУ-УПИ, серия химическая. – 2005. – № 5(57). – С. 68 – 70.
52. Жукова, Л. В. Инфракрасные световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. В. Гусельников, А. И. Чазов // Вестник УГТУ-УПИ, серия химическая. – 2005. – № 5(57). – С. 219 – 221.
53. Примеров, Н. В. Дефектные галогенидосеребряные кристаллы для инфракрасной волоконной оптики / Н. В. Примеров, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, В. В. Жуков // Сборник трудов IV Межрегиональной молодежной научной школы "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники, физические свойства и применение". – 2005. – С. 154.
54. Корсаков, А. С. Синтез сырья и выращивание инфракрасных фотонных кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера / А. С. Корсаков, Н. В. Примеров, Л. В. Жукова, В. В. Жуков // Сборник трудов "Химия и химическая технология". – 2006. – С. 209 – 211.

55. Примеров, Н. В. Исследование влияния пластической деформации на структурное и текстурное изменение в фотонных кристаллах и формирование при экструзии наноструктурированных ИК-световодов / Н. В. Примеров, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, В. В. Жуков // Сборник трудов "Химия и химическая технология". – 2006. – С. 283 – 286.
56. Корсаков, А. С. Материалы для инфракрасной волоконной оптики и способы их получения / А. С. Корсаков, Н. В. Примеров, Л. В. Жукова, В. В. Жуков // Сборник трудов "Химия и химическая технология". – 2006. – С. 308 – 313.
57. Korsakov, A. S. Photonic crystals for Infrared fiber optics / A. S. Korsakov, V. V. Zhukov, N. V. Primerov // Journal of Physics: Conference Series (JPCS). – 2006. – P. 57.
58. Primerov, N. V. Single-mode crystal infrared light pipe / N. V. Primerov, A. S. Korsakov, V. V. Zhukov et. al. // 36th international exhibition of inventions, new techniques and products, Geneva. – 2008. – P. 133.
59. Жукова, Л. В. Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Н. В. Примеров, А. И. Чазов // Неорганические материалы. – 2008. – Т.44. – № 12. – С. 1516 – 1521.
60. Zhukova, L.V. Production method of double layer fiber scintillator / L.V. Zhukova, N.V. Primerov, A.S. Korsakov et. al. // 37th international exhibition of inventions, new techniques and products, Geneva. – 2009. – P. 108.
61. Корсаков, А. С. Синтез новых наноструктурированных кристаллов  $\text{AgBr-TII}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , в том числе легированных ТII / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, Е. В. Жариков и др. // Цветные металлы. – 2010. – № 1. – С. 69 – 72.
62. Vrublevsky, D. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2 – 40  $\mu\text{m}$  / D. Vrublevsky, A. Korsakov, V. Zhukov, A. Chasov // Applied Optics. – 2012. – Vol. 51. – No. 13. – P. 2414 – 2418.
63. Жукова, Л. В. Математическое и компьютерное моделирование нанокристаллической структуры ИК-световодов: экспериментальное исследование их функциональных свойств / Л. В. Жукова, Корсаков А. С., Врублевский Д. С., Салимгареев Д. Д. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.32. – №13. – С. 18 – 25.
64. Корсаков, А. С. Термодинамическое исследование кристаллов системы  $\text{AgBr-TII}$  и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе / А.С. Корсаков, Е. А. Корсакова, Л. В. Жукова и др. // Цветные металлы. – 2013. – № 4. – С. 62 – 66.
65. Жукова, Л. В. ИК-световоды нано- и микрокристаллической структуры для обнуляющей интерферометрии / Л.В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С. Врублевский, В.С. Корсаков // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.34. – №6. – С. 118 – 123.

66. Korsakov, A. Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics / A. Korsakov, E. Korsakov, L. Zhukova, E. Zharikov // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 386, – P. 94 – 99.
67. Шмыгалеv, А. С. Способ передачи энергии в форме теплоты с помощью кристаллических инфракрасных световодов / А. С. Шмыгалеv, Б. П. Жилкин, Л. В. Жукова, С. В. Фатьянов // Тезисы докладов XX школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках». – 2015. – С. 123 – 124.
68. Шмыгалеv, А. С. ИК световоды нано- и микрокристаллической структуры для обнуляющей интерферометрии / А. С. Шмыгалеv, Д. Д. Салимгареев, А. Е. Львов и др. // Ежегодная конференция Нанотехнологического общества России. – 2014. – С. 39 – 40.
69. Шмыгалеv, А. С. Волоконно-оптический пирометр / А. С. Шмыгалеv, С. В. Фатьянов // Труды XXIII Международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте». – 2015. – С. 30 – 32.
70. Шмыгалеv, А. С. Исследование и применение возможности передачи тепловой энергии кристаллическими световодами (2-40 мкм) / А. С. Шмыгалеv, С. В. Фатьянов // Фотон-экспресс. – 2015. – С. 109 – 110.
71. Шмыгалеv, А. С. Передача теплового излучения с помощью инфракрасных световодов: влияние изгиба оптического волокна / А. С. Шмыгалеv, Б. П. Жилкин, Л. В. Жукова, В. Н. Фасхиев // Материалы XI международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЭНЕРГИЯ-2016». – 2016. – С. 120 – 122.
72. Коршунов, Б. Г. Галогениды, диаграммы плавкости / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов. – М.: Металлургия, 1991. – 288 с.
73. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
74. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. – М.: Известия Стандартов, 1986. – 240 с.
75. Краткий справочник физико-химических величин/ Под. Ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
76. Китаев Г. А. Растворимость галогенидов таллия (I) и их твердых изоморфных смесей в полярных растворителях / Г. А. Китаев, Л. В. Жукова, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. – 1980. – Т.54. – С. 2032 – 2036.

77. Козлов Ф. Н. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т.28. – С.482 – 486.
78. Берлин, А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии / А. Я. Берлин. – 2-е изд., испр. и доп. – М: Госхимиздат, 1963. – 372 с.
79. Angervaks, A. E., Di- and trivalent ytterbium distributions along a melt-grown CaF<sub>2</sub> crystal / A. E. Angervaks, A. S. Shcheulin, A. I. Ryskin // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50 (7). – P. 733 – 737.
80. Квантовая теория твердых тел: учебное пособие / под ред. В. К. Иванова и О. В. Прошиной. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 235 с.
81. Ryskin, A. I. Fluorite crystals with color centers: a medium for recording extremely stable but broadly transformable holograms / A. I. Ryskin, A. E. Angervaks, A. V. Veniaminov // Holographic Materials and Optical Systems. – 2017, P. 405 – 433.
82. Кнотько, А. В. Химия твердого тела. Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А. В. Кнотько. – М.: ИЦ Академия, 2006. – 304 с.
83. Примеров, Н. В. Синтез и исследование кристаллов AgCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>, AgCl<sub>x</sub>Br<sub>y</sub>I<sub>1-x-y</sub>, легированных редкими элементами, и получение световодов на их основе: дисс. канд. техн. наук / Н. В. Примеров. – Екатеринбург, 2012. – 187 с.
84. Vavilov, V. P. Infrared thermographic inspection of water ingress in composite honeycomb panels / V. P. Vavilov, Y. Y. Pan, D. A. Nesteruk // Applied Optics. – 2016. – Vol. 55 (34). – P. 120 – 125.
85. Шмыгалева, А. С. Новый класс кристаллических волоконных неорганических сцинтилляторов / А. С. Шмыгалева, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, Б. В. Шульгин // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – 2015. – Вып. 34. – С. 135 – 138.
86. Shmygalev, A. S. New class of crystal inorganic scintillators [Электронный ресурс] / A. S. Shmygalev, L. V. Zhukova, A. S. Korsakov, B. V. Shulgin // Advanced Photonics Congress, Optical Sensors Conference, OSA Technical Digest (online), Mid- and long-wavelength IR Sensors. – 2014. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1364/SENSORS.2014.SeTh1C.5>
87. Fukuda, T. Fiber crystal growth from the melt / T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 281 p.
88. Патент 2065614 РФ. Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-1 / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин и др. Заявлен 31.05.1994; опубликован 30.06.1996. Бюл. № 17.
89. Патент 2066464 РФ. Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-2 / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин и др. Заявлен 31.05.1994; опубликован 01.06.1996. Бюл. № 07.

90. Патент 2284044 РФ. Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-3 / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин и др. Заявлен 13.05.2005; опубликован 20.09.2006. Бюл. № 26.
91. Патент 2154290 РФ. Сцинтилляционный световод/ Л. В. Жукова, В. В. Жуков, Б. В. Шульгин и др. Заявлен 11.05.1999; опубликован 10.08.2000. Бюл. № 22.
92. Тучин, В. В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях / В. В. Тучин. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Физматлит, 2010. – 488 с.
93. Abakumov, A. O. Coagulation and destruction of biological tissue by CO<sub>2</sub>-laser irradiation using fibre-optic cable. / A. O. Abakumov, V. S. Alejnikov, V. G. Artjushenko et. al. // Optics and Laser Technologies. –1986. – V. 23. – P. 190 –192.
94. Артюшенко, В. Г. Макет волоконно-оптического устройства для передачи мощности лазерного излучения и измерения температуры объекта излучения / В. Г. Артюшенко, В. В. Войцеховский, И. В. Зубов и др. // Квантовая электроника. – 1985. – Т. 12. – С. 879 – 881.
95. Зелянский, А. В. Медицинские хирургические СО<sub>2</sub>-лазеры семейства «Ультра-L» с гибким «Урал-световодом» /А. В. Зелянский, Л. В. Жукова, В. Н. Мехряков, А. Л. Бирюков // Уральские выставки. – 1999. – С. 42 – 43.
96. Korsakov, A. Fiber probe for the spectral range of 4-25  $\mu\text{m}$  for IR-Fourier spectrometer [Электронный ресурс] / A. Korsakov, L. Zhukova, S. Kortov et. al. // Imaging and Applied Optics Congress, OSA. – 2013. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1364/FTS.2013.FTu3D.5>
97. Корсаков, В. С. Инфракрасные зонды для Фурье-спектрометрии / В. С. Корсаков, А. С. Корсаков, **А. С. Шмыгалев** и др.// Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – 2015. – С. 130 – 134.
98. **Шмыгалев, А. С.** Оптоволоконные зонды для ИК- Фурье спектрометрии / А. С. Шмыгалев, Л. В. Жукова, А. С. Корсаков // Материалы 17-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники». – 2014 – С. 52 – 54.
99. **Shmygalev, A. S.** IR-probes for Fourier spectrometry [Электронный ресурс]/ A. S. Shmygalev, A. S. Korsakov, L. V. Zhukova// Advanced Photonics Congress, Optical Sensors Conference, OSA. – 2014. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1364/BGPP.2014.JTu3A.65>.
100. **Шмыгалев, А. С.** Волоконно-оптические системы для онлайн контроля промышленных процессов / А. С. Шмыгалев, Л. В. Жукова, А. С. Корсаков и др. // Труды 22 международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте». – 2014. – С. 13 – 14.
101. Патент 2160795 РФ. Способ получения высокочистых веществ / Л.В. Жукова, В.В. Жуков, Г.А. Китаев. Заявлен 07.07.1999; опубликован 20.12.2000. Бюл. № 35.

102. Гребнева, А. А. Гидрохимический синтез высокочистых твердых растворов  $\{AgCl, AgBr\}_{(т)}$  как сырья в производстве нанокристаллических ИК-волокон / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Перспективные материалы. – 2010. – В.9. – С. 86 – 91.
103. Булатов, Н. К. Термодинамическое моделирование гидрохимического синтеза твердых растворов  $\{AgCl, AgBr\}_{(т)}$  / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова // Деп. в ВИНТИ. – 2009. – № 436-В2009. – 22 с.
104. Гребнева, А. А. Физико-химические основы синтеза твердых растворов хлорид-бромид серебра: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 / Гребнева Анна Александровна. – Екатеринбург, 2012. – 164 с.
105. Гребнева, А. А. Гидрохимический синтез твердых растворов  $AgCl_xBr_{1-x}$  / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 6. – С. 751 – 756.
106. Булатов, Н. К. Применение модели регулярных растворов для описания и расчета равновесия кристаллы-расплав в системе  $AgCl - AgBr$  / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова // Расплавы. – 2009. – № 6. – С. 86 – 93.
107. Корсаков, А. С. Физико-химические основы получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики: дис. ... кандидата хим. наук.: 02.00.04 / Корсаков Александр Сергеевич. – Екатеринбург, 2011. – 149 с.
108. Вильке, К. Т. Выращивание кристаллов определенной формы / К. Т. Вильке. – Ленинград: Недра, 1977. – 599 с.
109. Шубников, А. В. Основы кристаллографии / А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий. – Москва, Ленинград: Академия наук СССР, 1940. – 482 с.
110. Stockbarger, D. C. The production of large single crystals of lithium fluoride / D. C. Stockbarger // Review of scientific instruments. – 1936. – Vol. 7. – P. 133 – 136.
111. Fendley, J. J. Measurement of refractive index using a Michelson interferometer / J. J. Fendley // Physic Education. – 1982. – Vol. 17. – P. 209 – 211.
112. Bunimovich, D. Dielectric properties of silver halide and potassium halide crystals / D. Bunimovich, A. Katzir // Applied Optics. – 1993. – Vol. 32. – P. 2045 – 2048.
113. Bendow, B. Infrared fibers: an overview of prospective materials, fabrication methods, and applications / B. Bendow, H. Rast, O. H. El-Bayoumi // Optic Eng. – 1985. – V.24. – P. 1027 – 1031.
114. Lucas, J. Fibres optiques pour l'infrarougemoyen / J. Lucas // Annales deTélécommunication. – 1986. – V. 41 – P. 32 – 38.



115. Turk, R. R. Rolling KCl fiber – A feasibility study / R. R. Turk // Proc. SPIE, Advanced in infrared fibers II. – 1982. – V. 320. – P. 128 – 135.
116. Аваков, С. Н. Получения ИК-световодов из AgCl методами пластической деформации / С. Н. Аваков, В. Г. Артющенко и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1984. – №4. – С. 115 – 117.
117. Pinnow, D. A. Polycrystalline fiber optical waveguides for infrared transmission / D. A. Pinnow, A. L. Gentile et al. // Applied Physics Letters. – 1985. – V. 33(1). – P. 28 – 33.
118. Артющенко, В. Г. Волоконные световоды из галогенидов таллия для среднего ИК-диапазона / В. Г. Артющенко, Э. П. Бочкарев и др. // Квантовая электроника. – 1981. – Т.8. – С. 128 – 135.
119. Kachi, S. Reduction of the scattering loss of polycrystalline fibers / S. Kachi, K. Nakamura, M. Kimura, K. Shiroyama // Proc. SPIE. – 1984. – V. 484. – P. 128 – 132.
120. Takahashi, K. Silver halide polycrystalline fibers for transmitting high-power CO<sub>2</sub> laser beam / K. Takahashi, N. Yoshida, M. Yokota // Tech. Dig. Jnt. Conf. on Integrated Optics and Optical Fiber Communication. – 1983. – paper 30A-2-3.
121. Артющенко, В. Г. Поликристаллические световоды с потерями 0,35 дБ/м на длине волны 10,6 мкм / В. Г. Артющенко, Л. Н. Бутвина и др. // Квантовая электроника. – 1984. – Т. 11. – С. 5.
122. Артющенко, В. Г. Поликристаллические световоды для среднего ИК диапазона / В. Г. Артющенко // Труды ИОФАН. – 1988. – Т. 15. – С. 3 – 17.
123. Бутвина, Л. Н. Механизм объемного рассеяния на микропорах в световодах среднего ИК-диапазона, получаемых пластической деформацией / Л. Н. Бутвина, В. В. Войцеховский, Е. М. Дианов и др. // Труды ИОФАН. – 1988 – Т. 15. – С. 18 – 32.
124. Индебом, В. Л. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений / В. Л. Индебом, А. Н. Орлов // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т.43. – С. 469 – 492.
125. Корсаков, А. С. Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова, **А. С. Шмыгалева** и др. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.37. – С.27 – 36.
126. Салимгареев, Д. Д. Исследование оптических и механических свойств кристаллов AgCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>, Ag<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>, Ag<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>I<sub>z</sub>Br<sub>1-y-z</sub> и ИК световодов на их основе / Д. Д. Салимгареев, **А. С. Шмыгалева**, Л. В. Жукова и др. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – № 9. – С. 56 – 58.

127. Колобов, Г. А. Металлургия цветных металлов / Г. А. Колобов, В. Н. Бредихин, Н. Л. Маняк, А. И. Шевелев. – Донецк: Кальминус, 2007. – 462 с.
128. Курбатов, А. М. Новый оптический W-световод Panda для чувствительной катушки волоконно-оптического гироскопа / А. М. Курбатов, Р. А. Курбатов // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36 – № 17. – С. 23 – 29.
129. Churbanov, M. F. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics / M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev et al. // J. Non Cryst. Solids. – 2011. – V. 357. – № 11. – P. 2352 – 2357.
130. Жукова, Л. В. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С. Врублевский. – Екатеринбург: Урал, 2014. – 280 с.
131. Шмыгалев, А. С. Пропускание ИК-излучения световодами из твердых растворов галогенидов серебра / А. С. Шмыгалев, Б. П. Жилкин, В. И. Терехов и др. // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – № 17. – С. 1 – 8.
132. Львов, А. Е. Одномодовые кристаллические ИК-световоды и их потенциал для создания волоконных лазеров / А. Е. Львов, А. С. Корсаков, А. С. Шмыгалев и др. // Труды 22 международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте». – 2014. – С. 15 – 16.
133. Зелянский, А. В. Растворимость AgCl, AgBr в галогенводородных кислотах / А. В. Зелянский, Л. В. Жукова, Г. А. Китаев // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 523 – 526.
134. Артюшенко, В. Г. Синтез и структурные свойства твёрдых растворов  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  с  $x = 0.5 - 0.8$  / В. Г. Артюшенко, П. В. Басков, В. Ф. Голованов и др. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 1 – 10.
135. Ландсберг, Г. С. Оптика. Учеб. пособие: Для вузов / Г. С. Ландсберг. – 6-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
136. Осипова, В. А. Теплопередача / В. А. Осипова, А. С. Сукомел, В. П. Исаченко. – М.: Энергоиздат, 1981. – 416 с.
137. Гауэр, Дж. Оптические системы связи. Пер. с англ. / Под ред. А. И. Ларкина. – М.: Радио и связь, 1989. – 504 с.
138. Оптические устройства в радиотехнике: Методические указания / Составитель О. А. Дулов. – Ульяновск: Изд-во УГТУ, 2007. – 45 с.
139. Gloge, D. Weakly guiding fiber / D. Gloge // «Applied Optics». – 1971 – V. 10 – № 10 – P. 2252 – 2258.

140. Оптические устройства в радиотехнике: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В. Н. Ушакова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Радиотехника, 2009. – 264 с.
141. Хацевич, Т. Н. Эндоскопы: Учеб. пособие / Т. Н. Хацевич, И. О. Михайлов. – Новосибирск: СГГА, 2002. – 196 с.
142. Марукович, Е. И. Оптико-волоконное скопирование в литье и металлургии / Е. И. Марукович. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 330 с.
143. Патент 2288489 РФ. Оптический монокристалл / Л. В. Жукова, В. В. Жуков, В. П. Пилюгин. Заявлен 13.05.2005; опубликован 27.11.2006. Бюл. № 33.
144. Патент 2340920 РФ. Одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод / Л. В. Жукова, А. И. Чазов, Н. В. Примеров и др. Заявлен 23.08.2007; опубликован 10.12.2008.
145. Патент 2413253 РФ. Оптический монокристалл / А. С. Корсаков, А.А. Гребнева, Л. В. Жукова и др. Заявлен 24.02.2009; опубликован 27.02.2011.
146. Патент 2340921 РФ. Одномодовый кристаллический инфракрасный световод / Л. В. Жукова, А. И. Чазов, Н. В. Примеров и др. Заявлен 28.08.2007; опубликован 10.12.2008.
147. Вавилов, В. П. Тепловой неразрушающий контроль теплозащитных покрытий турбинных лопаток / В. П. Вавилов и др. // Дефектоскопия. – 2005. – № 7. – С. 74 – 83.
148. Вавилов, В. П. Тепловизоры и их применения / В. П. Вавилов, А. Г. Климов. – Москва: Интел универсал, 2002. – 87 с.
149. Нестерук, Д. А. Тепловой контроль и диагностика / Д. А. Нестерук, В. П. Вавилов. – Томск: Томский политехн. ун-т, 2007. – 104 с.
150. Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 559 с.
151. Левин, Л. Теория волноводов. Методы решения волноводных задач: Пер. с англ. / Под ред. В. И. Вольмана. – М.: Радио и связь, 1981. – 312 с.
152. Дрексгейдж, М. Г. Инфракрасные волоконные световоды [Электронный ресурс] /М. Г. Дрексгейдж, К. Т. Мойнихэн // Scientific American. – 1988. – Vol. 259. – № 5. – Режим доступа: <http://physics.nad.ru/sensors/Cyrillic/papers/fiber1.htm>
153. Гончаренко, А. М., Основы теории оптических волноводов / А. М. Гончаренко, В. А. Карпенко. – Изд. 2-е, испр. – М.: Едиториал УССР, 2004. – 240 с.
154. Конюхов, Н. Е, Оптоэлектронные контрольно-измерительные устройства / Н. Е. Конюхов, А. А. Плут, П. И. Марков. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 152 с.

155. Источник питания PPE-3323 – Описание и технические характеристики [Электронный ресурс] // ОАО «Атлас Про». – 2015. – Режим доступа: [http://www.atlaspro.ru/izmeritelnye-pribory/istochniki-pitaniya/GW\\_Instek/product/1180/](http://www.atlaspro.ru/izmeritelnye-pribory/istochniki-pitaniya/GW_Instek/product/1180/)
156. КРТ детектор – Описание и технические характеристики [Электронный ресурс] // InfraRedassociatesInc. – 2017. – Режим доступа: <http://irassociates.com/index.php?page=ln2-cooled>
157. КРТ детектор – Описание и технические характеристики [Электронный ресурс] // Thorlabs Inc. – 2017. – Режим доступа: [http://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=2907](http://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=2907)
158. Предусилитель МСТ-1000 – Описание и технические характеристики [Электронный ресурс] // ЗАО НТК «АЗИМУТ ФОТОНИКС» – 2017. – Режим доступа: [http://www.azimp.ru/catalogue/MCT\\_detectors/302/](http://www.azimp.ru/catalogue/MCT_detectors/302/)
159. Цифровой осциллограф OWON PDS5022S – Описание и технические характеристики [Электронный ресурс] // Компания «Прибор сервис». – 2017. – Режим доступа: <http://www.pribor-service.ru/c.php?id=11859>
160. Бельчиков, С. Коэффициент шума. Теория и практика измерений / С. Бельчиков // Компоненты и технологии. – 2008. – № 82. – С. 174 – 178.
161. Якимов, А. В. Физика шумов и флуктуаций параметров: Электронное учебное пособие. / А. В. Якимов – Нижний Новгород: НГУ, 2013. – 85 с.
162. Филиппов, С. Н. Исследование механизмов переноса заряда в фотодиодах на основе эпитаксиальных слоёв CdHgTe / С. Н. Филиппов К. О. Болтарь // Труды МФТИ. – 2010. – Т. 2. – № 1(5). – С. 52 – 66.
163. Жукова, Л. В. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. Д. Салимгареев. – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2015. – 215с.
164. Korsakov, A. S. Measuring spectral transmission and refractive index of  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at the wavelength of  $10.6 \mu\text{m}$  / A. S. Korsakov, D. S. Vrublevsky, L. V. Zhukova // Optical Materials. – 2015. – V. 50. – P. 204 – 207.
165. Агроскин, А. А. Теплофизика твердого топлива: учебник / А. А. Агроскин, В. Б. Глейбман. – М.: Недра, 1980. – 256 с.
166. Мацевитый, Ю. М. Идентификация теплофизических свойств твердых тел: учебное пособие / Ю. М. Мацевитый, С. Ф. Лушпенко. – Киев: Наук. думка, 1990. – 216 с.
167. Carslaw, H. S. Conduction of Heat in Solids / H. S. Carslaw, J. C. Jeager. – London: Oxford University Press, 1959. – 136 с.

168. Пелецкий, В. Э., Высокотемпературные исследования тепло - и электропроводимости твердых тел / В. Э. Пелецкий, Д. Л. Тимрот, В. Ю. Воскресенский. – М.: Энергия, 1971. – 192 с.
169. Рудый, А. С. Теплофизические свойства твердых тел: учебное пособие / А. С. Рудый. – Ярославль: Мир, 2001. – 75 с.
170. Parker, W. J. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity Heat Capacity and Thermal Conductivity /W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32 – P. 1679 – 1984.
171. Тепловизор NEC-TH9100 – Описание и характеристики [Электронный ресурс] // NEC Corporation – 2017. – Режим доступа: <http://www.neokon.lt/oborudovanie/nerazrushajuschij-kontrol/teplovizory/nec/th 9100 pmv-pwv-pro/>.
172. Алешкевич, Ю. В. Приборы для определения коэффициента теплопроводности и теплового сопротивления / Ю. В. Алешкевич, А. Ф. Бегункова, Г. Р. Гольдберг и др. – СПб.: Изд. Приборостроение, 1986. – 102 с.
173. Платунов, Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е. С. Платунов. – Л.: Энергия, 1973. – 143 с.
174. Блох, А. Г. Теплообмен излучением / А. Г. Блох, Ю. А. Журавлев, Л. Н. Рыжков. – М.: Энергоатимиздат, 1991. – 432 с.
175. Осипова, В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена: Учеб. пособие для вузов/ В. А. Осипова. –3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1979. – 318 с.
176. Теория тепломассообмена: учебник для вузов / под ред. А. И. Леонтьева. – М.: Высш. школа, 1979. – 495 с.
177. Харламов, А. Г. Измерение теплопроводности твердых тел / А. Г. Харламов. – М.: Атомиздат, 1973. – 152 с.
178. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: справочник / под общ. ред. А. В. Клименко, В. М. Зорина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство МЭИ, 2001. – 564 с.
179. Преображенский, В. П. Теплотехнические измерения и приборы / В. П. Преображенский. – М.: Энергия, 1978. – 258 с.
180. Шашков, А. Г. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А. Г. Шашков и др. – М.: Энергия, 1973. – 336 с.
181. Ромашин, А. Г. Теплопроводность прозрачных материалов / А. Г. Ромашин // Теплофизика высоких температур. – 1969. – № 7, Т.4. – С. 659 – 665.

182. Латыев, Л. Н. Теплофизические свойства материалов: справочник / Л. Н. Латыев и др. – М.: Энергия, 1974. – 472 с.
183. Тепломассообмен / под ред. А. В. Лыкова – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
184. Шихов, Ю. А., Коршунов И.Г. Измерение температуропроводности твердых тел при низких температурах методом лазерной диагностики / Ю. А. Шихов, И. Г. Коршунов // Приборы и техника эксперимента. – 1996. – №6. – С. 134 – 136.
185. Старостин, А. А Установка для измерения температуропроводности металлических образцов малых размеров с использованием лазерного нагрева / А. А. Старостин, И. Г. Коршунов, В. И. Горбатов, М. А. Попцов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 1998. – Т.4, №2. – С. 263 – 274.
186. Williams, F. A. Combustion Theory / F. A. William – 2<sup>nd</sup> edition. – USA: Westview Press, 1985. – 704 p.
187. Lee, B. J. Stabilization of lifted tribrachial flames in a laminar nonpremixed jet / B. J. Lee, S. H Chung // Combustion and Flame. – 1997. – Vol. 109. – P. 163 – 172.
188. Takahashi, F. Attachment mechanisms of diffusion flames / F. Takahashi, W. J. Schmoll, V. R. Katta // Proc. Combust. Inst. – 1998. – Vol. 27. – P. 675 – 684.
189. Ghosal, S. Stability diagram for lift-off and blowout of a round jet laminar diffusion flame / S.Ghosal, L. Vervisch // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 123. – P. 646 – 655.
190. Qin, X. Characteristics of lifted triple flames stabilized in the near field of a partially premixed axisymmetric jet / X. Qin, I. K Puri, S. K. Aggarwal // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 1565 – 1572.
191. Kim, J. Numerical simulation of oscillating lifted flames in coflow jets with highly diluted propane / J. Kim, S. H. Won, M. K. Shin, S. H. Chung// Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 1589 – 1595.
192. Ko, Y. S. Stoichiometry at the Leading Edge of a Tribrachial Flame in Laminar Jets from Raman Scattering Technique / Y. S. Ko, S. H. Chung, G. S. Kim, S. W. Kim, // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 123. – P. 430 – 433.
193. Favier, V. Edge flames and partially premixed combustion in diffusion flame quenching / V. Favier, L. Vervisch // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 125. – P. 788 – 803.
194. Takagi, T. Structure and propagation of strain-controlled H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Air diffusion edge flames / T. Takagi, I. Nakajima, S. Kinoshita // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 1573 – 1579.
195. Bradley, D. Two-dimensional mathematical modeling of laminar premixed, methane-air combustion on an experimental slot burner / D. Bradley, P. H. Gaskell, K. C. Kwan, M. J. Scott // Proc. Combust. Inst. – 1996. – Vol. 26. – P. 915 – 921.

196. Chen, R. H. Diffusive-thermal instability and flame extinction in nonpremixed combustion / R. H. Chen, G. B. Mitchell, P. D. Ronney // *Proc. Combust. Inst.* – 1992. – Vol. 24. – P. 213.
197. Shay, M. L. Nonpremixed edge flames in spatially varying straining flows / M. L. Shay, P. D. Ronney // *Combustion and Flame.* – 1998. – Vol. 112. – P. 171 – 180.
198. Wichman, I. S. Heat flux from a diffusion flame leading edge to an adjacent surface / I. S. Wichman, Z. Pavlova, B. Ramadan, G. Qin // *Combustion and Flame.* – 1999. – Vol. 118. – P. 651 – 668.
199. Daou, R. Effect of volumetric heat loss on triple-flame propagation / R. Daou, J. Daou, J. Dold // *Proc. Combust. Inst.* – 2002. – Vol. 29. – P. 1556 – 1564.
200. Docquier, N. Experimental and numerical study of chemiluminescence in methane/air high-pressure flames for active control applications / N. Docquier, S. Belhafaoui, F. Lacas, N. Darabiha, C. Rolon // *Proc. Combust. Inst.* – 2000. – Vol. 28. – P. 1765 – 1774.
201. Docquier, N. Combustion control and sensors: a review / N. Docquier, S. Candel // *Prog. In Energy and Combust.* – 2002. – Vol. 28. – P. 107 – 150.
202. Ikeda, Y. Measurement of the local flame front structure of turbulent premixed flames by local chemiluminescence / Y. Ikeda, J. Kojima, T. Nakajima, F. Akamatsu, M. Katsuki // *Proc. Combust. Inst.* – 2000. – Vol. 28. – P. 343 – 350.
203. Kojima, J. Spatially resolved measurement of OH\*, CH\*, and C2\* chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane/air premixed flames / J. Kojima, Y. Ikeda, T. Nakajima // *Proc. Combust. Inst.* – 2000. – Vol. 28. – P. 1757 – 1764.
204. Kojima, J. Multi-point time-series observation of optical emissions for flame-front motion analysis / J. Kojima, Y. Ikeda, T. Nakajima // *Proc. Combust. Inst.* – 2003. – Vol. 14. – P. 1714 – 1724.
205. Roby, R. J. Detection of temperature and equivalence ratio in turbulent premixed flames using chemiluminescence / R. J. Roby, J. E. Reaney, E. L. Johnsson // *Proc. International Joint Power Generation Conference.* – 1998. – Vol. 22 – P. 593.
206. Lee, G. J. Measurement of equivalence ratio fluctuation and its effect on heat release during unstable combustion / G. J. Lee, K. Kim, A. D. Santavicca // *Proc. Combust. Inst.* – 2000. – Vol. 28. – P. 415 – 421.
207. Berg, P.A. Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with model results / P. A. Berg, D.A. Hill, A.R. Noble et. al. // *Combustion and Flame.* – 2000. – Vol. 121. – P. 223 – 235.
208. Hassel, E. Laser diagnostics for studies of turbulent combustion / E. Hassel, S. Linow // *Meas. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 11. – P. 37 – 57.

209. Kojima, J. J. Multiscalar analyses of high-pressure swirl-stabilized combustion via single-shot dual-SBG Raman spectroscopy / J. J. Kojima, D. G. Fischer // *Combust. Sci. Tehcnol.* – 2000. – Vol. 185. – P. 1735 – 1761.
210. Schefer, R. W. Stabilization of lifted turbulent-jet flames / R. W. Schefer, M. Namazian, J. Kelly // *Combustion and Flame.* – 1994. – Vol. 99. – P. 75 – 86.
211. Schefer, R. W. Three-dimensional structure of lifted, turbulent-jet flames / R.W. Schefer // *Combust. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 125. – P. 371 – 394.
212. Spectral calibration lamp [Электронный ресурс] // Newport Corporation – 2017. – Режим доступа: <https://www.newport.com/p/6035>
213. Typical spectra of ORIEL instruments. Spectral calibration lamp [Электронный ресурс] // ORIEL instruments. – 2017. – 25 p. – Режим доступа: [https://www.newport.com/medias/sys\\_master/images/h55/hfd/8797293281310/Typical-Spectra-of-Spectral-Calib-Lamps.pdf](https://www.newport.com/medias/sys_master/images/h55/hfd/8797293281310/Typical-Spectra-of-Spectral-Calib-Lamps.pdf)
214. Тейлор, П. Расчет и проектирование тиристоров / П. Тейлор. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 208 с.
215. Мартыненко, В. Г. Мощные высоковольтные тиристоры с оптическим управлением / В. Мартыненко, А. Чумаков, А. Хапугин и др. // *Современная электроника.* – 2008. – № 9. – С. 30 – 31.
216. Патент 161219 РФ. Оптоэлектронный волоконный тиристор, управляемый инфракрасным излучением / **А. С. Шмыгалеv**, С. В. Фатьянов, А. С. Корсаков, Л. В. Жукова. Заявлен 27.07.2015; опубликован 10.04.2016. Бюл. № 10.
217. Дмитриева, Л. А. Пародонтология: национальное руководство / Под ред. проф. Л. А. Дмитриевой. – М.: ГЭОТАР Медиа, 2013. – 712с.
218. Герберт, Ф. Пародонтология / Герберт Ф. Вольф. – М.: МЕДпресс-информ, 2008. – 548 с.
219. Патент 2612840 РФ. Способ лечения пародонтита / Н. Г. Саркисян, Б. П. Жилкин, **А. С. Шмыгалеv**, С. В. Фатьянов. Заявлен 05.11.2015; опубликован 13.03.2017. Бюл. № 8.
220. Саркисян, Н. Г. Ультрафиолетовое облучение при лечении воспалительных заболеваний пародонта / Н. Г. Саркисян, Г. И. Ронь, **А. С. Шмыгалеv** и др. // *Пародонтология.* – 2016. – Т. 21. – № 4. – С. 70 – 76.
221. Патент 172206 РФ. Устройство для антибактериальной обработки участков полости рта при лечении заболеваний пародонта и периодонта / **А. С. Шмыгалеv**, В. Н. Фасхиев, Б. П. Жилкин, Н. Г. Саркисян. Заявлен 30.05.2016; опубликован 30.05.2017. Бюл. № 19.



222. Herman, A. Popliteal cysts: a current review / A. Herman, J. Marzo // Orthopedics. – 2014. – Vol. 37 (8). – P. 678 – 684.
223. Камшилов, Б. В. Оперативное лечение больных с синовиальной кистой подколенной области: автореферат дис. ... кандидата медицинских наук: 14.00.22 / Рос. науч. центр "Восстанов. травматология и ортопедия" им. Г. А. Илизарова. - Курган, 2005. - 22 с.
224. Rauschning, W. Popliteal cysts (Baker's cysts) in adults. Clinical and roentgenological results of operative excision. / W. Rauschning, P.G. Lindgren // Acta Orthopaedica Scandinavica – 1979. – Vol. 50 (5). – P. 583 – 591.
225. Патент 2554329 РФ. Способ хирургического лечения кисты Бейкера / А. В. Жиялков, Н. Ю. Коробова, С. А. Чернядьев, А. И. Чернооков. Заявлен 19.07.2013; опубликован 27.06.2015. Бюл. № 18.
226. Патент 148055 РФ. Пункционная игла для проведения внутрисуставной коагуляции / В. Б. Аретинский, А. В. Жиялков. Заявлен 15.08.2014; опубликован 20.11.2014. Бюл. № 32.
227. Лашова, А. А. Инфракрасный волоконно-оптический датчик для исследования состава и температуры технических жидкостей и газов / А. А. Лашова, **А. С. Шмыгалев**, В. Н. Фасхиев // Фотон-экспресс. – 2017. – С. 181 – 182.

### Расчет косвенных погрешностей измерения

Таблица А.1 – Погрешности измерения величин

Расход, $\Delta G$ , м <sup>3</sup> /ч	0,001
Температура, $\Delta T$ , К	0,01
Длина, $\Delta l$ , мм	0,05
Диаметр/Толщина, $\frac{\Delta d}{\Delta D}$ , мм	0,005
Время, $\Delta \tau_{\frac{1}{2}}$ , с	0,002
Вес, $\Delta m$ , г	0,001

Погрешность измерения коэффициента теплопроводности:

$$\delta^{Q_x} = \frac{\Delta G_x}{G_x} + \left( \frac{\Delta T_x^{BX} + \Delta T_x^{BLYX}}{T_x^{BLYX} - T_x^{BX}} \right) \quad (A.1)$$

$$\delta^{Q_\Gamma} = \frac{\Delta G_\Gamma}{G_\Gamma} + \left( \frac{\Delta T_\Gamma^{BX} + \Delta T_\Gamma^{BLYX}}{T_\Gamma^{BLYX} - T_\Gamma^{BX}} \right) \quad (A.2)$$

$$\delta^{Q_{\text{общ}}} = \frac{\delta^{Q_x} Q_x + \delta^{Q_\Gamma} Q_\Gamma}{Q_x + Q_\Gamma} \quad (A.3)$$

$$\delta^\lambda = \left( \delta^{Q_{\text{общ}}} + \frac{\Delta l}{l} \right) + \left( \frac{\Delta \bar{T}_x + \Delta \bar{T}_\Gamma}{\bar{T}_\Gamma - \bar{T}_x} + \frac{2\Delta d}{d} \right) \quad (A.4)$$

Погрешность измерения коэффициента температуропроводности:

$$\delta^a = \frac{2\Delta D}{D} + \frac{\Delta \tau_{\frac{1}{2}}}{\tau_{\frac{1}{2}}} \quad (A.5)$$

Погрешность измерения плотности:

$$\delta^\rho = \frac{\Delta m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}}} + \left( \frac{\Delta m_{\text{возд}} + \Delta m_{\text{ж}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{ж}}} \right) \quad (A.6)$$

Погрешность измерения удельной теплоемкости:

$$\delta^c = \delta^\lambda + \delta^a + \delta^\rho \quad (A.7)$$

**Грамоты и награды**

1. Почетная грамота за первое место конференции «Энергия-2016».





## 2. Удостоверение к медали форума Энергопромэкспо-2015.





## 3. Диплом за первое место в Молодежной секции РНК СИГРЭ.





## Патенты Российской Федерации

## 1. Патент РФ № 161219.



## 2. Патент РФ № 2612840.








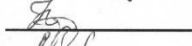
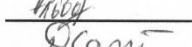
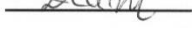

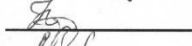
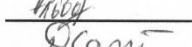
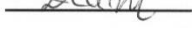

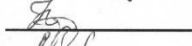
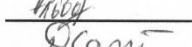
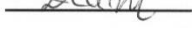
## 3. Патент РФ № 172206.





## Акты о внедрении результатов диссертационной работы

## 1. Акт о внедрении № 77 от 15.05.2018.

 <p><b>Уральский федеральный университет</b> имени первого Президента России Б.Н.Ельцина Химико- технологический институт</p>	<p>Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ) Химико-технологический институт ул. Мира, 28, Екатеринбург, Россия, 620002 тел.: +7 (343) 375-44-20 e-mail: <a href="mailto:m.a.bezmaternyh@urfu.ru">m.a.bezmaternyh@urfu.ru</a>, <a href="http://www.urfu.ru">www.urfu.ru</a></p>								
<p>№ <u>77</u> от <u>15.05.18</u> на № <u>    </u> от <u>    </u></p>	<p>Утверждаю: директор Химико-технологического института УрФУ  Русинов В.Л.</p>								
<p align="center"><b>АКТ</b> о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы</p>									
<p align="center"><b>Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными световодами</b> Шмыгалева Александра Сергеевича</p>									
<p>Комиссия в составе:</p> <p>председатель – Жукова Л.В., д-р. тех. наук, директор ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий» Химико-технологического института УрФУ;</p> <p>члены комиссии: Корсаков А.С., канд. хим. наук, зам. директора по производству ИВЦ «ЦИВТ»;</p> <p>Львов А.Е., младший научный сотрудник ИВЦ «ЦИВТ»;</p> <p>Салимгареев Д.Д., младший научный сотрудник ИВЦ «ЦИВТ»;</p> <p>составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шмыгалева А.С. «Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными световодами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по расчету и проведению термозонной кристаллизации-синтеза шихты, режимам роста монокристаллов методом Бриджмена, исследованию их оптических свойств и подбору параметров экструзии кристаллических инфракрасных световодов, использованы в деятельности инновационно-внедренческого «Центра инфракрасных волоконных технологий» ХТИ УрФУ.</p> <p>Использование указанных результатов позволяет: выращивать высококачественные оптические монокристаллы, прозрачные в широком инфракрасном диапазоне от 0,4 до 45,0 мкм, а также производить из них методом экструзии кристаллические инфракрасные световоды.</p> <p>Результаты внедрялись согласно единому государственному заказу по темам: «Физико-химические исследования получения новых монокристаллов <math>\text{AgBr-TlI}</math>, <math>\text{AgBr-(TlBr}_x\text{I}_{1-x})</math> для спектрального диапазона от 0,4 до 45,0 мкм и экструзии микроструктурированных и нанокристаллических инфракрасных световодов, обладающих скнтилляционными 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 Н.687.42Б.037/14), а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-5440.2015.3.</p>									
<p>председатель члены комиссии:</p>	<table border="0"> <tr> <td></td> <td>Жукова Л.В.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Корсаков А.С.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Львов А.Е.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Салимгареев Д.Д.</td> </tr> </table>		Жукова Л.В.		Корсаков А.С.		Львов А.Е.		Салимгареев Д.Д.
	Жукова Л.В.								
	Корсаков А.С.								
	Львов А.Е.								
	Салимгареев Д.Д.								

## 2. Акт о внедрении № 111 от 16.05.2018.



Россия, г.Екатеринбург, ул.Таганская, 79, оф.8  
 ИНН 6673157790, КПП 667301001,  
 ОГРН 1069673071489, ОКПО 99328591,  
 ОКАТО 65401385000, ОКТМО 65701000, ОКПОФ 67,  
 Тел.: +7 (343) 372-04-44, 344-06-24, Факс: +7 (343) 344-06-23  
 E-mail: mail@ctd.su, Web: www.CTD.su

№ 111 от 16.05.2018  
 На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Утверждаю  
 Директор ЗАО «Центр  
 тепловизионной диагностики»

М.М. Шевелёв

### АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы  
 «Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными  
 световодами»

Шмыгалева Александра Сергеевича

Комиссия в составе:

председатель М.М. Шевелёв, Директор ЗАО «Центр тепловизионной диагностики»

члены комиссии: Е.А. Плесняев, начальник лаборатории неразрушающего контроля  
 Д.Е. Сысолетин, специалист лаборатории неразрушающего контроля.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шмыгалева А. С. «Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными световодами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в области передачи информации о температуре нагретых объектов и их теплового (тепловизионного) изображения по инфракрасным световодам и сборкам на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия в импульсном и непрерывном режимах, а также определению факторов, влияющих на передачу, предложений по их учету и минимизации потерь, использованы в деятельности ЗАО «Центр тепловизионной диагностики».

Использование указанных результатов позволяет применять инфракрасные световоды для проведения термического контроля в различных областях техники. Полученные данные теплопереносных свойств световодов могут использоваться для проведения различных научных и конструкторских расчетов. Результаты работы по своему научному содержанию служат основой для разработки нового класса оптоволоконных приборов, реализующих метод удаленной инфракрасной термографии.

Председатель

Члены комиссии:

М.М. Шевелёв

Е.А. Плесняев

Д.Е. Сысолетин

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ТЕПЛОВИЗИОННОГО  
 КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



## 3. Акт о внедрении № 21 от 17.04.2018.

Исх. № 21  
от 17.04.2018



Утверждаю: Главный врач  
ООО «Дента ОС»  
Саркисян Н.Г.

**АКТ**

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы  
**«Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными  
галогенидсеребряными световодами»**  
Шмыгалева Александра Сергеевича

Комиссия в составе:

председатель

Саркисян Н.Г., главный врач ООО «Дента ОС»

члены комиссии:

Осипов М.Г., генеральный директор;

Жильцова Ю.О., врач стоматолог общей  
практики

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шмыгалева А. С. «Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными световодами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в области разработки волоконно-оптических устройств для проведения антисептической обработки труднодоступных участков полости рта при лечении заболеваний пародонта и периодонта, использованы в деятельности ООО «Дента ОС».

Использование указанных результатов позволяет: повысить эффективность процедуры антисептической обработки, за счет локального облучения труднодоступных участков полости рта, таких как пародонтальный карман и корневой канал; сократить затраты времени, благодаря упрощению процедуры стерилизации; полностью заменить химические антисептики, которые имеют противопоказания и не могут применяться для лечения некоторых категорий пациентов (беременные женщины, малолетние дети, пациенты с аллергиями).

Председатель



Саркисян Н.Г.

Члены комиссии:


Осипов М.Г.

Жильцова Ю.О.

## 4. Акт о внедрении № 35/18 от 06.02.2018.

**Общество с ограниченной ответственностью  
«Новые технологии для амбулаторной медицины»  
(ООО «НОТАМЕД»)**

620057, г Екатеринбург, ул. Краснофлотцев, д.47, оф.44, ИНН/КПП 6686090616/668601001,  
р/с 40702810163010001889 филиал "ССБ" ПАО КБ "УБРиР", г. Екатеринбург, К/с30101810900000000795  
в Уральском ГУ Банка России, БИК 046577795  
телефон: +7 (343) 3317511

Исх. № 35 / 18

от 06.02.2018

Утверждаю: Генеральный директор

ООО «Новые технологии для амбулаторной медицины»

Жиляков А.В.

**АКТ**

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы  
«Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными  
галогенидсеребряными световодами»  
Шмыгалева Александра Сергеевича

Комиссия в составе:

председатель

Жиляков А.В., Генеральный директор

ООО «Новые технологии для амбулаторной медицины»;

члены комиссии:

Беспалько Г.В., коммерческий директор;

Скворцов С.Н., бухгалтер по ДМ.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шмыгалева А. С. «Экспериментальное исследование теплопереноса инфракрасными галогенидсеребряными световодами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, в области разработки волоконного пирометра для контроля температуры при внутриполостной лазерной облитерации кист Бейкера, использованы в деятельности ООО «Новые технологии для амбулаторной медицины».

Использование указанных результатов позволяет: повысить эффективность лечения кист Бейкера методом лазерной облитерации, за счет осуществления контроля за температурой нагрева стенок кисты с высокой точностью до 0,1 °С. Предлагаемый волоконный пирометр является безопасным для человека, благодаря нетоксичности материалов световода и возможности его стерилизации, применяемыми в медицине способами.

Председатель

Члены комиссии:

Жиляков А.В.  
Беспалько Г.В.  
Скворцов С.Н.

