



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G02B 6/02109 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2018115640, 25.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2018

Дата регистрации:
29.04.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 25.04.2018

(45) Опубликовано: 29.04.2019 Бюл. № 13

Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УРФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Корсаков Александр Сергеевич (RU),
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Жукова Лия Васильевна (RU),
Гулько Денис Яковлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (УРФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Л.В. ЖУКОВА, монография
"НОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ: КРИСТАЛЛЫ И
СВЕТОВОДЫ", 2014 ГОД, всего - 280 стр.
RU 2634492 C1, 31.10.2017. RU 2413257 C2,
27.02.2011. JP 58102903 A, 18.06.1983.

(54) ДВУХСЛОЙНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД ДЛЯ
СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 2-50 МКМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптоволоконной ИК-Фурье спектроскопии, конкретно к двухслойным ИК световодам, которые прозрачны в среднем ИК диапазоне спектра от 2,0 до 50,0 мкм и изготовлены из радиационно-стойких кристаллов определенного состава на основе системы бромид серебра - твердый раствор галогенидов одновалентного таллия ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$). Двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона 2,0-50,0 мкм, включающий сердцевину и оболочку, выполненные из кристаллов на основе бромида серебра, содержащего твердый раствор бромид-иодида одновалентного таллия ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$), отличающийся тем, что сердцевина выполнена

диаметром 900 ± 10 мкм и содержит ингредиенты при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

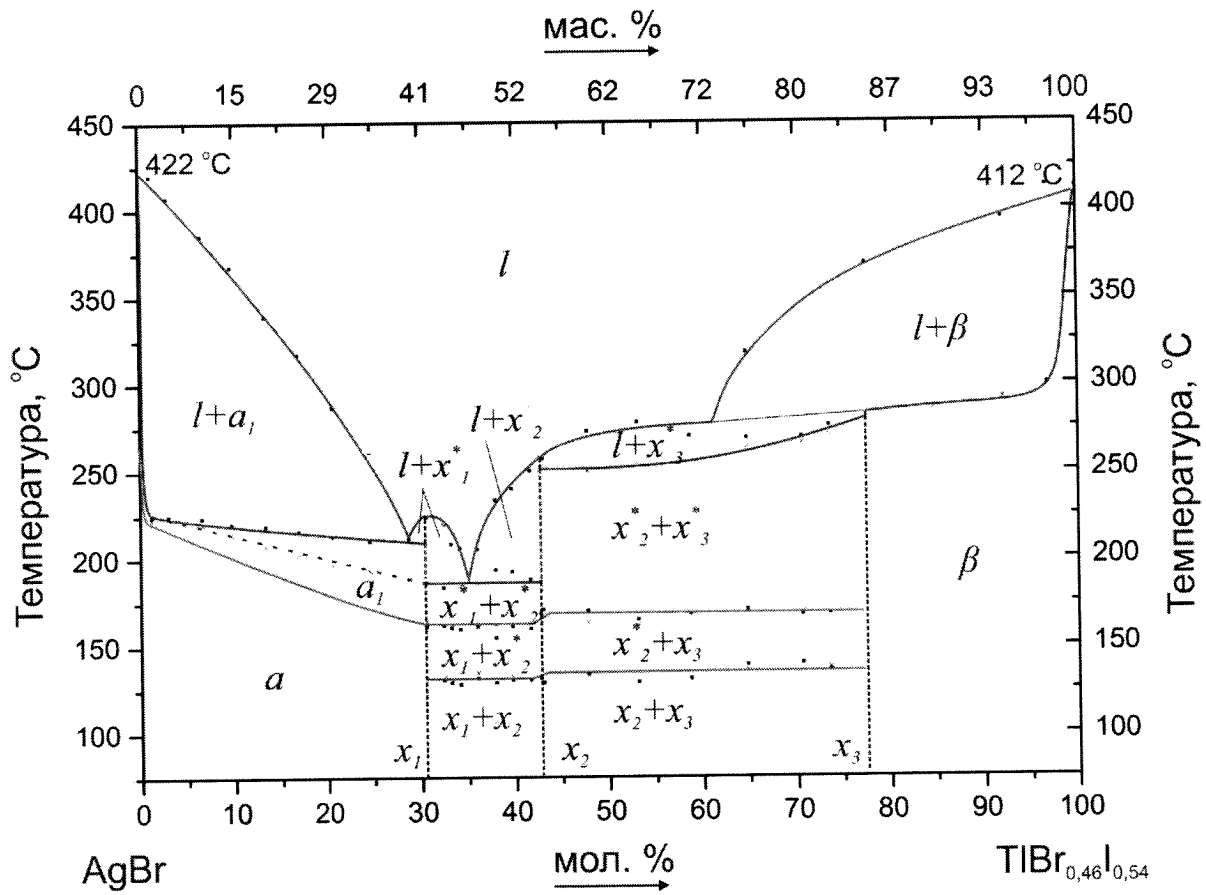
бромид серебра	13,0-7,0
твердый раствор ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$)	87,0-93,0,

а оболочка выполнена диаметром 1100 ± 15 мкм и изготовлена из кристаллов при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бромид серебра	18,0-15,0
твердый раствор ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$)	82,0-85,0

Технический результат – возможность использования ИК световода в условиях повышенной радиации. 1 ил.

RU 2686512 C1



Фиг. 1

RU 2686512 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 686 512**⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
G02B 6/02 (2006.01)(52) CPC
G02B 6/02109 (2019.02)(21) (22) Application: **2018115640, 25.04.2018**(24) Effective date for property rights:
25.04.2018Registration date:
29.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: **25.04.2018**(45) Date of publication: **29.04.2019** Bull. № 13

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, URFU,
Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU),
Salimgareev Dmitrij Darisovich (RU),
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),
Zhukova Liya Vasilevna (RU),
Gulko Denis Yakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"
(URFU) (RU)**(54) **TWO-LAYERED CRYSTAL INFRARED LIGHT GUIDE FOR SPECTRAL RANGE 2-50 mcm**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to fiber-optic infrared Fourier spectroscopy, specifically to two-layer infrared lightguides, which are transparent in the middle infrared spectral range from 2.0 to 50.0 mcm and are made from radiation-resistant crystals of a certain composition based on a silver bromide system – a solid solution of monovalent halogenides thallium ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$). Two-layer crystalline infrared light guide for spectral range of 2.0–50.0 mcm, including core and shell made of crystals based on silver bromide, containing a solid solution of bromide-iodide

monovalent thallium ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$), characterized in that the core is made with diameter of 900 ± 10 mcm and contains ingredients in following ratio of components, wt%: silver bromide 13.0–7.0, solid solution ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$) 87.0–93.0, and shell is made with diameter of 1100 ± 15 mcm and is made of crystals at following ratio of components, wt%: silver bromide 18.0–15.0 solid solution ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$) 82.0–85.0.

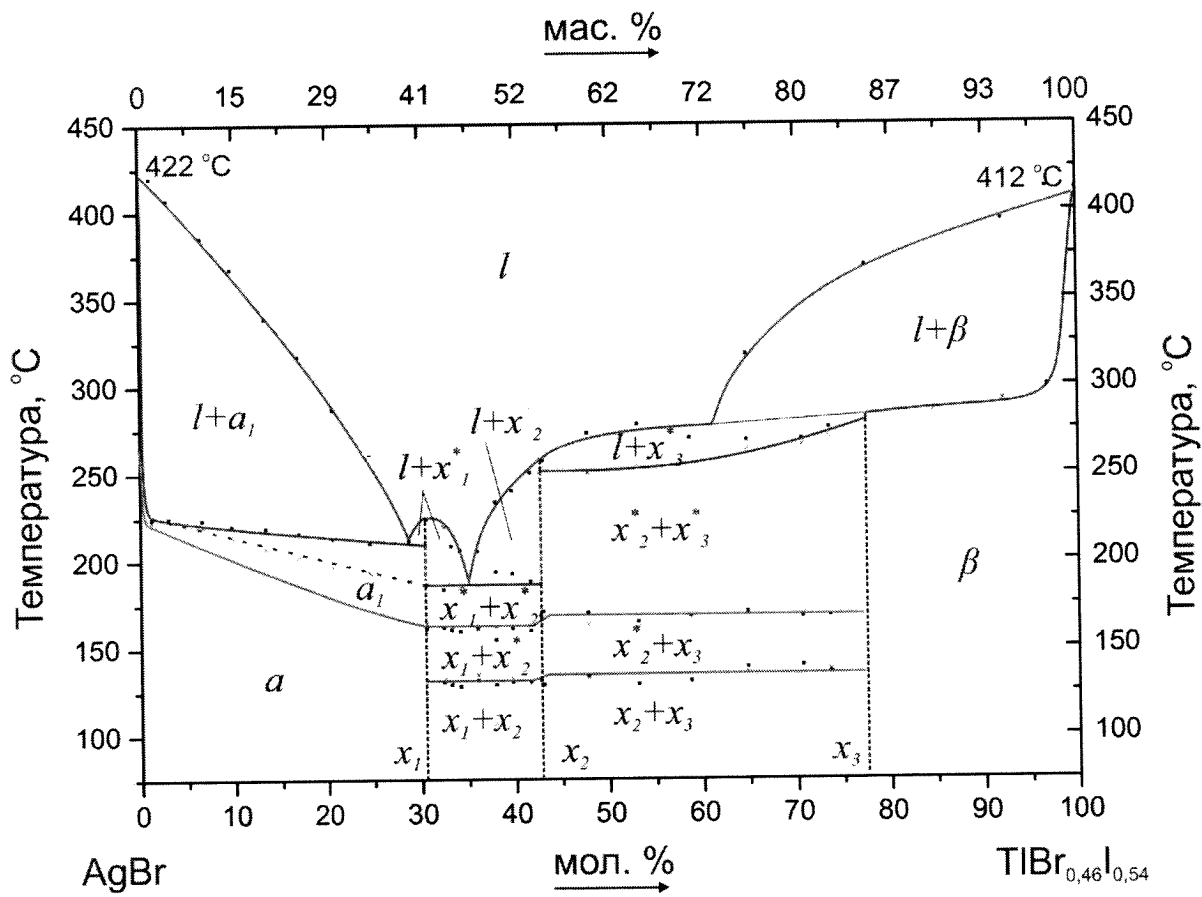
EFFECT: possibility of using an infrared light guide in high radiation conditions.

1 cl, 1 dwg

RU 2 686 512 C 1

RU 2 686 512 C 1

RU 2686512 C1



Фиг. 1

RU 2686512 C1

Изобретение относится к оптоволоконной ИК-Фурье спектроскопии, конкретно, к двухслойным ИК световодам, которые прозрачны в среднем ИК диапазоне спектра от 2,0 до 50,0 мкм и изготовлены из радиационно-стойких кристаллов определенного состава на основе системы бромид серебра - твердый раствор галогенидов

5 одновалентного таллия ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$).

Волоконные ИК-Фурье спектрометры используются для анализа с высокой степенью точности химического состава жидких, твердых и газообразных веществ, в том числе при повышенной радиационной активности, а также для диагностики природных и техногенных процессов. Следует отметить, что оптоволоконная технология позволяет

10 проводить анализ на расстоянии в труднодоступных участках, в том числе с высокой радиационной активностью.

Известны двухслойные ИК световоды, изготавливаемые методом экструзии из кристаллов на основе системы $AgCl-AgBr$ и применяемые в качестве оптического кабеля (зонда) стыкуемого с ИК-Фурье спектрометрами различных фирм: американской Mettler

15 Toledo, германских компаний - Art Photonics, Bruker, и других.

Но галогенидсеребряные световоды светочувствительны, особенно к ультрафиолетовому и радиационному излучениям и не применимы в условиях повышенной радиации.

Известен инфракрасный световод с большим диаметром поля моды [Патент РФ №2506615 от 10.02.2014. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды // Корсаков А.С., Жукова Л.В., Жуков В.В., Врублевский Д.С.], включающий сердцевину и оболочку, состоящую из стержней, расположенных в гексагональном порядке и изготовленных из кристаллов различного состава на основе бромида серебра, содержащего твердый раствор $TlBr_{0,46}I_{0,54}$.

20 Но ИК световод является одномодовым при работе на длине волны 10,6 мкм (CO_2 лазер) и обеспечивает распространение только одной моды низшего порядка в пределах фундаментальной запрещенной зоны.

Наиболее близким техническим решением является одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона от 2,0 до 50,0 мкм [Патент РФ №2504806 от 20.01.2014, авторов Корсакова А.С., Жуковой Л.В., Кортובה С.В., Врублевского Д.С.], сердцевина которого имеет диаметр 10-250 мкм и выполнена из кристаллов на основе бромида серебра в мас. %: 98,8-65,0 и твердого раствора $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ в мас. %: 1,2-35,0, а оболочка диаметром 0,6-1,1 мкм выполнена

35 из тех же кристаллов в мас. %: $AgBr$ - 99,0-69,5; твердый раствор - 1,0-30,5. Световод устойчив к радиационному, ультрафиолетовому (УФ) и ИК излучениям за счет наличия в его составе $TlBr_{0,46}I_{0,54}$, что также расширяет его прозрачность до 50,0 мкм.

Но в прототипе приведена структура и состав одномодовых световодов, предназначенных для работы на определенной длине волны 10,6 мкм и 30,0 мкм. Кроме того, состав световодов соответствует левой части новой диаграммы системы $AgBr-TlBr_{0,46}I_{0,54}$, изученной нами (см. фиг.1, где l - расплав системы $AgBr-TlBr_{0,46}I_{0,54}$; α_1 - высокотемпературная ромбическая фаза $AgBr$; α - твердый раствор системы $AgBr-TlBr_{0,46}I_{0,54}$ на основе низкотемпературной кубической гранцентрированной

45 модификации $AgBr$; β - твердый раствор системы $AgBr-TlBr_{0,46}I_{0,54}$ на основе кубической модификации $TlBr_{0,46}I_{0,54}$; X_1 , X_2 , X_3 - химические соединения; X_1^* , X_2^* , X_3^* - высокотемпературные фазы химических соединений X_1 , X_2 , X_3), где существуют области гомогенности твердых растворов, как в левой, так и в правой части диаграммы.

Установлено, что при длительном УФ облучении кристаллов, соответствующих составам левой части диаграммы, происходит просветление в спектральном диапазоне от 5,0 до 20,0 мкм, что является положительным эффектом при использовании одномодовых световодов в данном диапазоне [Волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона. Учебник, Л.В. Жукова, А.С.Корсаков, А. Е.Львов, Д.Д. Салимгареев. С. 185-189]. Но для использования ИК световодов в качестве оптоволоконного кабеля, стыкуемого с ИК-Фурье спектрометром, этот эффект недопустим. Кроме того, ИК световоды, соответствующие составам левой части диаграммы, устойчивы к ионизирующему излучению дозой до 500 кГр, что недостаточно при использовании их в различных областях атомной энергетики.

В хранилищах радиоактивных отходов, горячих камерах, напорных спец. канализациях и других объектах при повышенном радиационном фоне протекают различные химические реакции, которые необходимо контролировать с использованием ИК - Фурье спектроскопии. Существует техническая проблема по определению химического состава веществ в режиме реального времени с использованием волоконного ИК Фурье спектрометра в условиях ионизирующего (гамма) излучения дозой от 1000 кГр и более. Анализ известных технических решений позволяет сделать вывод, что их использование не возможно в условиях повышенной радиации.

Проблема решена за счет изготовления двухслойного кристаллического инфракрасного световода для спектрального диапазона 2,0-50,0 мкм, включающего сердцевину и оболочку, выполненных из кристаллов на основе бромида серебра, содержащего твердый раствор бромид-иодида одновалентного таллия ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$), отличающийся тем, что сердцевина выполнена диаметром 900 ± 10 мкм и содержит ингредиенты при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

бромид серебра	13,0-7,0;
твердый раствор ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$)	87,0-93,0,

а оболочка выполнена диаметром 1100 ± 15 мкм и изготовлена из кристаллов при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бромид серебра	18,0-15,0;
твердый раствор ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$)	82,0-85,0,

что позволяет контролировать состав продуктов и кинетику происходящих процессов на изолированных ядерных объектах за счет использования стыкуемого с ИК-Фурье спектрометром волоконного кабеля на основе двухслойного кристаллического инфракрасного световода не обладающего эффектом просветления при длительном (более 10 часов) ультрафиолетовом облучении.

По сравнению с прототипом двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона 2-50 мкм обладает следующими преимуществами:

1. Двухслойные кристаллические ИК световоды имеют диаметр сердцевины 900 ± 10 мкм для работы во всем спектральном диапазоне от 2,0 до 50,0 мкм в сравнение с прототипом, в котором одномодовые двухслойные ИК световоды имеют диаметр сердцевины от 10 до 250 мкм в зависимости от длины волны, т.е. чем меньше длина волны, тем меньше диаметр сердцевины.

2. Стойкость к ионизирующему излучению дозой от 1100 кГр и выше, в прототипе до 500 кГр.

3. Оптические свойства не изменяются при длительном УФ облучении и высоком ионизирующем излучении.

Пример 1. Изготовлен двухслойный ИК световод с диаметром сердцевины 890 мкм и состава в мас. %: бромид серебра 13,0; твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ 87,0. Сердцевина имеет больший показатель преломления ($n=2,337$), чем в оболочке, диаметр которой 1085 мкм, состав в мас. %: бромид серебра 18,0; твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ 82,0, $n=2,308$.

Оптикомеханические свойства световодов при гамма облучении дозой 1500 кГр не изменяются в спектральном диапазоне от 2 до 50 мкм.

Проведен дистанционный анализ с помощью оптоволоконного ИК-Фурье спектрометра в среднем инфракрасном диапазоне спектра на химический состав по пикам поглощения различных калибровочных растворов, содержащих спирт, минеральные масла, воду и другие компоненты. Также определен состав и концентрация смеси вода-тяжелая вода ($\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$) в спектральном диапазоне от 3,56 мкм до 5,0 мкм.

Предел обнаружения метода от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л.

Пример 2. Изготовлен двухслойный ИК световод

Материал	Сердцевина		Оболочка	
	Состав, мас. %	Параметры	Состав, мас. %	Параметры
Бромид серебра	10,0	$d = 900$ мкм	17,0	$d = 1100$ мкм
Твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	90,0	$n = 2,368$	83,0	$n = 2,313$

При гамма облучении ИК световода дозой 1300 кГр оптические свойства (пропускание) не изменяется в спектральном диапазоне от 2,0 до 50,0 мкм.

Химический анализ различных растворов проведен как в примере 1 с помощью оптоволоконного ИК-Фурье спектрометра с пределом обнаружения от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л.

Пример 3. Изготовлен двухслойный ИК световод, состав и структура которого приведена в таблице

Материал	Сердцевина		Оболочка	
	Состав, мас. %	Параметры	Состав, мас. %	Параметры
Бромид серебра	7,0	$d = 910$ мкм	15,0	$d = 1115$ мкм
Твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	93,0	$n = 2,373$	85,0	$n = 2,332$

При гамма облучении ИК световода дозой 1100 кГр пропускание не изменяется в спектральном диапазоне от 2,0 до 50,0 мкм.

Подтвержден предел обнаружения (от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л) веществ по пикам поглощения, в том числе тяжелой воды.

Согласно диаграмме (см. фиг.1) нельзя получить ИК световоды из кристаллов составов менее 87,0 мас. % твердого раствора $\text{AgBr-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, т.к. кристаллы не вырастают в связи с полиморфными переходами, а также более 93,0 мас. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr , т.к. световоды полученные из данных составов методом экструзии разрушаются под действием эффекта рекристаллизации.

Таким образом технический результат, при использовании радиационно-стойких

двухслойных кристаллических ИК световодов в спектральном диапазоне 2-25 мкм совместимых с ИК-Фурье спектрометром, заключается, во-первых, в возможности определения в режиме реального времени химического состава различных веществ с пределом обнаружения 10^{-3} - 10^{-4} моль/л, в том числе D₂O [Королева А. В. Новый метод исследования инфракрасных спектров фазовых состояний водных систем при различных температурах. Диссертация, Москва, МГУ, 2016 г.] в условиях ионизирующего излучения дозой от 1100 до 1500 кГр; во-вторых, сердцевина диаметром 900 ± 10 мкм упрощает стыковку световода с ИК-Фурье спектрометром.

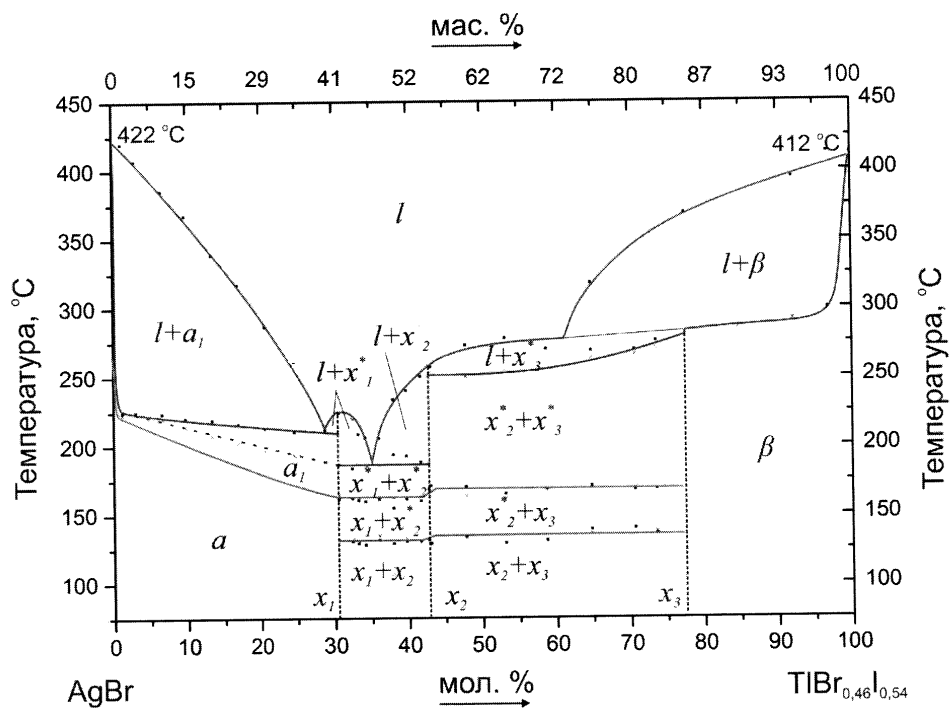
(57) Формула изобретения

Двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона 2,0-50,0 мкм, включающий сердцевину и оболочку, выполненные из кристаллов на основе бромида серебра, содержащего твердый раствор бромид-иодида одновалентного таллия ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$), отличающийся тем, что сердцевина выполнена диаметром 900 ± 10 мкм и содержит ингредиенты при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

бромид серебра	13,0-7,0
твердый раствор ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$)	87,0-93,0,

а оболочка выполнена диаметром 1100 ± 15 мкм и изготовлена из кристаллов при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бромид серебра	18,0-15,0
твердый раствор ($TlBr_{0,46}I_{0,54}$)	82,0-85,0



Фиг. 1