



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G02B 5/00 (2021.02); G02B 6/00 (2021.02); G02F 1/00 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020111674, 20.03.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.03.2020Дата регистрации:  
01.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.03.2020

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2021 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 01.10.2021 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.  
Мира, 19, УРФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),  
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),  
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),  
Львов Александр Евгеньевич (RU),  
Корсаков Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 110380211 A, 25.10.2019. US  
2010271692 A1, 28.10.2010. US 2010017922 A1,  
21.01.2010. US 4978376 B, 18.12.1990.

(54) Терагерцовый кристалл

(57) Реферат:

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам прозрачным в видимом, инфракрасном (0,5 – 50,0 мкм), терагерцовом и миллиметровом диапазонах – 0,05 – 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн 6000,0 – 30,0 мкм. Терагерцовый кристалл согласно изобретению характеризуется тем, что он выполнен на основе хлорида и бромида серебра, и дополнительно содержит твердый раствор бромида-иодида одновалентного таллия ( $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ ) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Хлорид серебра – 5,0 – 20,0;

Бромид серебра – 60,0 – 75,0;

Твердый раствор ( $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ ) – 35,0 – 5,0.

Изобретение позволяет получить кристаллы с негигроскопичными и высокопластичными свойствами, прозрачные в терагерцовом, миллиметровом, видимом и инфракрасном спектральном диапазонах, причем в диапазоне от 7,0 до 10,0 ТГц кристаллы обладают оптической прозрачностью до 78%, что соответствует теоретическому пропусканию.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G02B 5/00* (2006.01)  
*G02B 6/00* (2006.01)  
*G02F 1/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G02B 5/00 (2021.02); G02B 6/00 (2021.02); G02F 1/00 (2021.02)*(21)(22) Application: **2020111674, 20.03.2020**(24) Effective date for property rights:  
**20.03.2020**Registration date:  
**01.10.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **20.03.2020**(43) Application published: **20.09.2021 Bull. № 26**(45) Date of publication: **01.10.2021 Bull. № 28**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Zhukova Liya Vasilevna (RU),  
Salimgareev Dmitrij Darisovich (RU),  
Yuzhakova Anastasiya Alekseevna (RU),  
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),  
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **TERAHERTZ CRYSTAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to terahertz (THz) materials transparent in the visible, infrared (0.5 to 50.0 microns), terahertz and millimeter ranges – 0.05 to 10.0 THz, corresponding with wavelengths of 6000.0 to 30.0 microns. The terahertz crystal according to the invention is characterized by being based on silver chloride and bromide and additionally containing a solid monovalent thallium bromide-iodide ( $TlBr_{0.46}I_{0.54}$ ) solution at the following ratio of components, wt. % : silver chloride

- 5.0 to 20.0; silver bromide - 60.0 to 75.0; solid solution ( $TlBr_{0.46}I_{0.54}$ ) - 35.0 to 5.0.

EFFECT: invention allows to produce crystals with non-hygroscopic and highly plastic properties, transparent in the terahertz, millimeter, visible and infrared spectral ranges, wherein in the range between 7.0 and 10.0 THz the crystals exhibit optical transparency of up to 78% corresponding with theoretical transmission.

1 cl

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, конкретно к ТГц кристаллам, для изготовления ТГц оптики и оптических систем. ТГц излучение располагается в спектральном диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, которое соответствует длинам волн от 3000 до 30,0 мкм [Режим доступа: [http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz\\_Materials.pdf](http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz_Materials.pdf), ТГц материалы; X.- С. Zhang и Jian Chen из Rensselaer Polytechnic Institute, USA; X.-С. Zhang, J. Xu, Introduction to THz Wave Photonics, Springer Science+ Business Media, LLC 2010 (с. 73), DOI: 10.1007/978-1-4419-0978-7; Steven Dodge и Graham Lea из Simon Fraser University, Canada.].

В последние годы интенсивно исследуется терагерцовый диапазон в области 0,2 – 1,0 ТГц, т.к. в этом диапазоне находятся линии поглощения сложных органических молекул, в том числе взрывчатых и наркотических веществ [Л. А. Скворцов. Дистанционное обнаружение скрытых взрывчатых веществ, холодного и огнестрельного оружия с помощью методов импульсной терагерцовой спектроскопии и активного формирования спектральных изображений. Журнал прикладной спектроскопии. 2014, том 81, № 5, с. 653–678].

Известны ТГц кристаллы высокоомного кремния, температура плавления ( $T_{пл}$ ) 1500°C, кристаллического кварца ( $T_{пл} \approx 1800^\circ\text{C}$ ) и сапфира ( $T_{пл} \approx 2100^\circ\text{C}$ ), которые играют важную роль для ТГц применений [Режим доступа: [http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz\\_Materials.pdf](http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz_Materials.pdf), ТГц материалы].

Из трех ТГц кристаллов лучшим по оптическим свойствам является высокоомный кремний, пропускающий в диапазоне от 50,0 до 1000,0 мкм, что соответствует частоте от 6,0 до 0,3 ТГц при оптической прозрачности 50-54%. Кремний не прозрачен в видимой области.

Но технологии получения этих высокотемпературных кристаллов требуют большего количества электроэнергии, длительные во времени изготовления, дорогие при синтезе высокочистого сырья, так и при выращивании кристаллов и их оптической обработке. Кроме того, кристаллы кремния не обладают пластичными свойствами.

Существует проблема по созданию пластичных и негигроскопичных кристаллов, прозрачных в терагерцовом, миллиметровом, видимом и инфракрасном спектральном диапазонах в сочетании с технологичностью их получения и оптической обработкой, которые должны быть энергосберегающими, безотходными и экспрессными.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что он выполнен на основе хлорида и бромида серебра, и дополнительно содержит твердый раствор бромида-иодида одновалентного таллия ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Хлорид серебра	5,0 – 20,0
Бромид серебра	60,0 – 75,0
Твердый раствор ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ )	35,0 – 5,0

Преимущества новых терагерцовых кристаллов перед известными:

1. Оптическая прозрачность новых терагерцовых кристаллов составляет 78% на длине волны 50,0 мкм, у кремния – 50%; на длине волны 1000,0 мкм прозрачность 64%, у кремния – 54%. В видимом диапазоне от 0,5 до 0,8 мкм кристаллы прозрачны до 65%, высокоомный кремний не прозрачен.

2. Технологии получения гидрохимическим методом высокочистого сырья при температурах 80 – 100°C и выращивания кристаллов (температура плавления – 300 – 350°C) являются энергосберегающими, безотходными по сравнению с известными ТГц кристаллами, температуры плавления которых от 1500°C до 2100°C, т.е. требуются

большие энергозатраты и дорогостоящее оборудование, как при получении сырья, так и при выращивании кристаллов.

3. Разработан экспрессный, простой и дешевый метод горячего прессования для изготовления оптических изделий (окон, линз, пленок) из новых кристаллов в виду их высокой пластичности. Для известных высокотемпературных ТГц кристаллов применяют оптико-механическую обработку, которая требует высококвалифицированного персонала, является трудоемкой, длительной во времени и для такой обработки характерно образование значительного количества отходов.

Сущность изобретения состоит в том, что разработан новый пластичный ТГц кристалл на основе хлорида и бромида серебра, в состав которого введен твердый раствор галогенидов одновалентного таллия  $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ , имеющий кубическую структуру, как и галогениды серебра. Тяжелый по молекулярной массе  $TlBr_{0,46}I_{0,54}$  расширяет спектральный диапазон пропускания кристаллов в длинноволновую ИК область – до 50,0 мкм.

Образование кристаллов системы  $AgCl - AgBr - TlBr_{0,46}I_{0,54}$  подтверждено теоретическими расчетами и экспериментально, а также моделированием кристаллических решеток для всех составов, указанных в формуле и примерах. Моделирование структуры кристаллов проводили с помощью программы ChemDraw 3D, что позволило значительно сократить материальные и временные затраты на проведение экспериментов по выявлению оптимальных составов кристаллов.

Разработанные терагерцовые кристаллы прозрачны в спектральном диапазоне от 0,05 до 10,0 ТГц (6000,0-30,0 мкм) с окнами поглощения.

В диапазоне длин волн от 50,0 до 30,0 мкм (6,0-10,0 ТГц) оптическая прозрачность составляет 78%; в диапазоне от 6000,0 до 1000,0 мкм (0,05-0,3 ТГц) прозрачность – 62-64%; в диапазоне от 850,0 до 350,0 мкм (0,35-0,9 ТГц) прозрачность – от 50% до 30%. Кристаллы пропускают также без окон поглощения от видимого до дальнего ИК диапазона от 0,5 до 50,0 мкм. В видимом и ближнем ИК диапазонах прозрачность составляет 65-68%,

в дальнем – 78%.

Сочетание в терагерцовых кристаллах многофункциональных свойств, таких как негигроскопичность, пластичность, прозрачность в видимом, инфракрасном, терагерцовом и миллиметровом диапазонах определяется их составом и технологичностью получения. Выращивание кристаллов является ресурсо-, энергосберегающим и безотходным процессом, так как температуры их плавления низкие (от 300 до 350°C), а вследствие высокой пластичности кристаллов оптическая обработка их методом горячего прессования является экспрессной, дешевой и простой.

Пример 1.

Гидрохимическим методом в температурном диапазоне от 80 до 100°C получили высокочистую шихту с выходом 98 % для выращивания кристаллов, состава в мас. %:

Хлорид серебра	5,0
Бромид серебра	60,0
Твердый раствор ( $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ )	35,0

Методом Бриджмена-Стокбаргера вырастили в ампулах из стекла «пирекс» кристалл,  $T_{пл}$  которого – 300°C. Методом горячего прессования из кристаллов изготовили плоскопараллельные пластины с высокой оптической точностью, толщиной 1,0-2,0 мм. Спектры снимали на терагерцовом спектрометре СТД-21, где в качестве источника

ТГц излучения используется лампа обратной волны (ЛОВ), а также использовали несколько ЛОВ, соответствующих длинам волн от 30,0 до 6000,0, т.е. терагерцовому излучению в спектральном диапазоне от 10,0 до 0,05 ТГц. Измерения проводились на воздухе при комнатной температуре. В качестве детектора применяли ячейку Голея  
 5 фирмы Tindex. Оптическая прозрачность кристаллов составляет 64% в ТГц диапазонах от 1000,0 до 6000,0 мкм; 30-50% в области от 350,0 до 850,0 мкм и 78% в ТГц диапазоне от 30,0 до 50,0 мкм.

Кристаллы также пропускают без окон поглощения от 0,5 до 50,0 мкм с оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК области 65 – 68% до дальней – 78%. Спектры  
 10 сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне от 190,0 до 1100,0 нм и на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80, Bruker с расширенным ИК диапазоном (от 14,7 до 60,6 мкм), а также на ИК-Фурье спектрометре IR-Prestige-21, Shimadzu (1,28 – 41,7 мкм).

#### Пример 2.

Эксперименты проводили как в примере 1. Вырастили кристалл ( $T_{пл} - 350^{\circ}C$ ) из  
 15 высокочистой шихты состава в мас. %:

Хлорид серебра	20,0
Бромид серебра	75,0
Твердый раствор ( $TiBr_{0,46}I_{0,54}$ )	5,0

20 Методом горячего прессования изготовили пластины для измерения спектров пропускания в широком спектральном диапазоне. Кристаллы пропускают в трех ТГц диапазонах – от 30,0 до 50,0 мкм с прозрачностью 75% и от 1000,0 до 6000,0 мкм с прозрачностью 62%. Кристаллы также пропускают без окон поглощения от видимой до дальней ИК области – 0,5-50,0 мкм с оптической прозрачностью – 65-75%.

#### 25 Пример 3.

Вырастили кристалл ( $T_{пл} - 330^{\circ}C$ ) состава в мас. %:

Хлорид серебра	13,0
Бромид серебра	67,0
30 Твердый раствор ( $TiBr_{0,46}I_{0,54}$ )	20,0

Изготовили оптические пластины и определили спектральный диапазон прозрачности кристаллов, как в примере 1.

Оптическая прозрачность в терагерцовом диапазоне от 1000,0 до 6000,0 мкм составляет 64%; в диапазоне от 350,0 до 850,0 мкм составляет от 30% до 50%; в диапазоне  
 35 от 30,0 до 50,0 мкм – 78%; а в видимой и инфракрасной области спектра 65 – 78% в диапазоне от 0,5 до 50,0 мкм.

Оптимальные составы кристаллов системы  $AgCl - AgBr - TiBr_{0,46}I_{0,54}$  определены на основании моделирования их структуры и подтверждены экспериментально (см. примеры). При уменьшении содержания тяжелого по молекулярной массе твердого  
 40 раствора  $TiBr_{0,46}I_{0,54}$  менее 5,0% сокращается диапазон пропускания кристаллов, а при увеличении твердого раствора более 35% кристаллы вырастают блочными с плохой оптической прозрачностью во всем спектральном диапазоне: в ТГц – 30,0-6000,0 мкм до 40-45%, в видимом – до 40%, в ИК диапазоне до 45 – 50%.

45 Технический результат позволяет получать новые ТГц кристаллы системы  $AgCl - AgBr - TiBr_{0,46}I_{0,54}$  оптимального состава, прозрачные в видимом, инфракрасном (0,5-50,0 мкм), терагерцовом и миллиметровом диапазонах – 0,05-10,0 ТГц, что соответствует длинам волн 6000,0-30,0 мкм (см. примеры). Причем в диапазоне от 7,0 до 10,0 ТГц кристаллы обладают оптической прозрачностью до 78%, что соответствует

теоретическому пропусканию.

Кристаллы обладают уникальными для оптики химическими (негигроскопичны) и механическими (высокопластичны) свойствами с технологичностью получения, включающего экологически чистые, безотходные, ресурсо- и энергосберегающие процессы синтеза высокочистого сырья, роста кристаллов и их экспрессную, дешевую оптическую обработку, не требующей высококвалифицированного персонала.

Прозрачность кристаллов в видимом диапазоне может быть использована так же, как и кристаллический кварц, для настраивания оптической системы по гелий-неоновому лазеру [Режим доступа: [http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz\\_Materials.pdf](http://www.tydexoptics.com/pdf/ru/THz_Materials.pdf), ТГц материалы.; X.- С. Zhang и Jian Chen из Rensselaer Polytechnic Institute, USA; X.-С. Zhang, J. Xu, Introduction to THz Wave Photonics, Springer Science+Business Media, LLC 2010 (с. 73), DOI: 10.1007/978-1-4419-0978-7; Steven Dodge и Graham Lea из Simon Fraser University, Canada].

15 (57) Формула изобретения

Терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что он выполнен на основе хлорида и бромида серебра и дополнительно содержит твердый раствор бромида-иодида одновалентного таллия ( $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ ) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

20	Хлорид серебра	5,0 – 20,0
	Бромид серебра	60,0 – 75,0
	Твердый раствор ( $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ )	35,0 – 5,0

25

30

35

40

45