



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G02B 1/02 (2022.08); G02B 6/02 (2022.08); B82Y 30/00 (2022.08); B82Y 40/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022105704, 03.03.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.03.2022Дата регистрации:
23.12.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.03.2022

(45) Опубликовано: 23.12.2022 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Центр
интеллектуальной собственности, Шульгин
Дмитрий Борисович

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),
Корсаков Александр Сергеевич (RU),
Белоусов Дмитрий Андреевич (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: RU 2758552 C1, 29.10.2021. RU
2686512 C1, 29.04.2019. RU 2756582 C2,
01.10.2021. RU 2495459 C1, 10.10.2013.(54) Терагерцовая кристаллическая керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}-\text{AgI}$

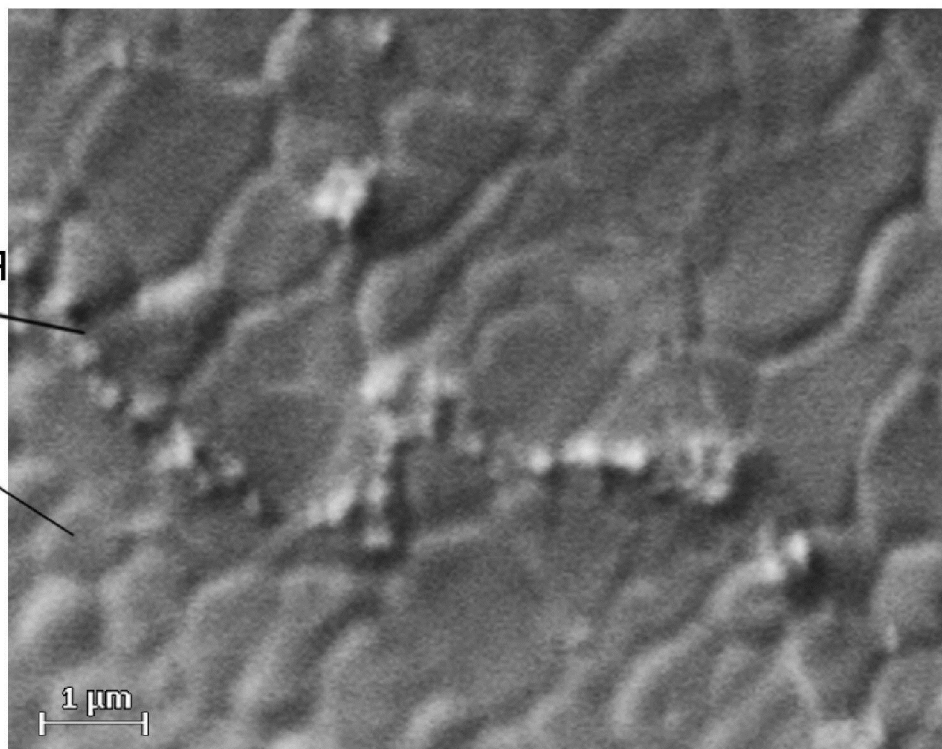
(57) Реферат:

Изобретение относится к новой терагерцовой (ТГц) элементной базе для диапазона 0,1-10,0 ТГц на основе оптических галогенидных кристаллических материалов, которая может быть использована для изготовления методом экструзии нового класса гибких нанокристаллических световодов, устойчивых к УФ и радиационному излучениям и предназначенных в качестве канала передачи не только терагерцового излучения, но и инфракрасного, а также для получения методом горячего прессования оптических изделий - окон, линз, призм, пленок, предназначенных, наряду со световодами, для применения в ТГц оптике и фотонике, лазерной и ИК технике, в космических и ядерных технологиях. Согласно изобретению

предложена терагерцовая кристаллическая керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}-\text{AgI}$, включающая твердый раствор бромида-йодида одновалентного таллия состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и галогенид серебра, отличающаяся тем, что терагерцовая кристаллическая керамика выполнена на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и содержит йодид серебра (AgI) в качестве галогенида серебра при следующем соотношении компонентов, мол.%: твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 57÷82 и йодид серебра - 43÷18. Изобретение обеспечивает формировать устойчивую к ультрафиолетовому (УФ), видимому, и ионизирующим излучениям пластичную и негигроскопичную ТГц керамику микро- и нанокристаллической структуры. 3 ил, 3 пр.

Ромбическая
фаза
(90-160 нм)

Кубическая
фаза



Фиг. 3



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

G02B 1/02 (2006.01)

G02B 6/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

G02B 1/02 (2022.08); G02B 6/02 (2022.08); B82Y 30/00 (2022.08); B82Y 40/00 (2022.08)

(21)(22) Application: 2022105704, 03.03.2022

(24) Effective date for property rights:
03.03.2022Registration date:
23.12.2022

Priority:

(22) Date of filing: 03.03.2022

(45) Date of publication: 23.12.2022 Bull. № 36

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, Tsentr
intelektualnoj sobstvennosti, Shulgin Dmitrij
Borisovich

(72) Inventor(s):

Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Salimgareev Dmitrii Darisovich (RU),
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),
Iuzhakova Anastasiia Alekseevna (RU),
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU),
Belousov Dmitrii Andreevich (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 CRYSTALLINE CERAMICS OF THE TLBR_{0.46}I_{0.54}-AGI SYSTEM

(57) Abstract:

FIELD: new terahertz elements.

SUBSTANCE: invention relates to a new terahertz (THz) element base for the range of 0.1-10.0 THz based on optical halide crystalline materials, which can be used for the manufacture by extrusion of a new class of flexible nanocrystalline light guides resistant to UV and radiation and intended for as a transmission channel not only for terahertz radiation, but also for infrared, as well as for the production of optical products by hot pressing - windows, lenses, prisms, films intended, along with light guides, for use in THz optics and photonics, laser and IR technology, in space and nuclear technologies. According to the invention, a terahertz crystalline ceramic of the TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgI system is

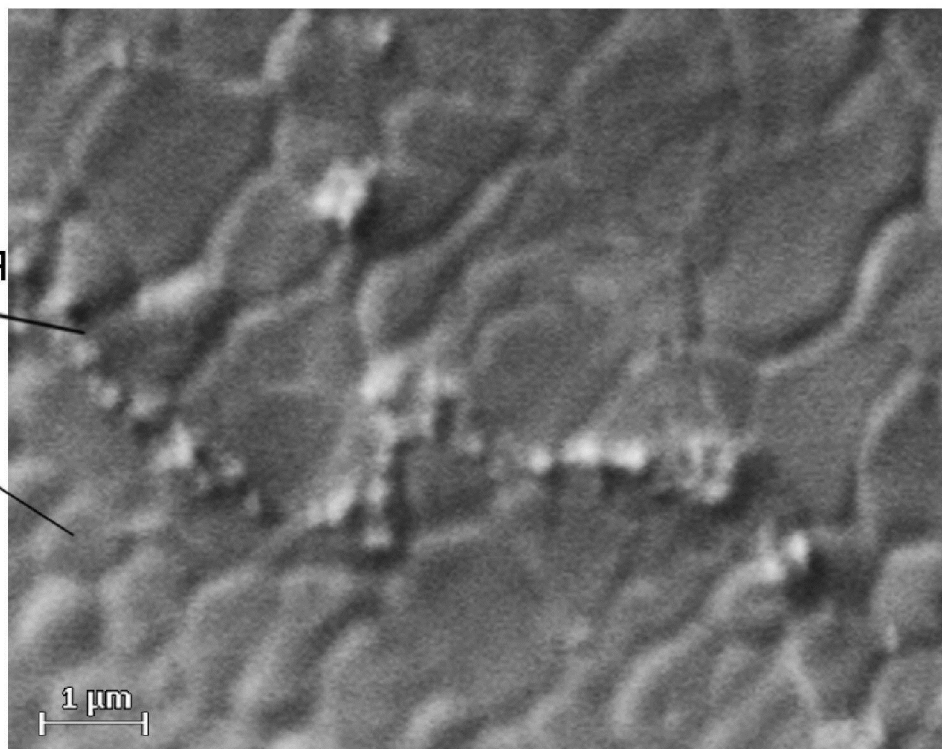
proposed, including a solid solution of monovalent thallium bromide-iodide of the composition TlBr_{0.46}I_{0.54} and a silver halide, characterized in that the terahertz crystalline ceramic is made on the basis of a solid solution of TlBr_{0.46}I_{0.54} and contains silver iodide (AgI) as silver halide in the following ratio of components, mol. %: TlBr_{0.46}I_{0.54} solid solution - 57÷82 and silver iodide - 43÷18.

EFFECT: invention provides formation of plastic and non-hygroscopic THz ceramics of micro- and nanocrystalline structure resistant to ultraviolet (UV), apparently, and ionizing radiation.

1 cl, 3 dwg, 3 ex

Ромбическая
фаза
(90-160 нм)

Кубическая
фаза



Фиг. 3

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, а именно к новому галогенидному классу микро- нанокристаллической оптической керамики и монокристаллов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия высокопрозрачных в терагерцовом (ТГц) диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует оптическому диапазону от 3000,0 до 30,0 мкм [Терагерцовые кристаллы, Патенты РФ №2 756 582 от 01.10.2021, Патенты РФ №2 756 581 от 01.10.2021, Патенты РФ №2 756 580 от 01.10.2021, Патенты РФ №2 756 068 от 27.09.2021; Патент РФ 2762966 от 24.12.2021
 5 Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr-TlI (варианты); Патент РФ 2758552 от 29.10.2021
 10 Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ (варианты)].

Для создания перспективных галогенидных терагерцовых и инфракрасных оптических материалов крайне важно термодинамическое исследование новых фазовых диаграмм плавкости многокомпонентных систем. Установление существования гомогенных областей при 298 К и определения концентрационных диапазонов обеспечивает
 15 получение оптической керамики микро- нанокристаллической структуры, а также выращивание монокристаллов.

Известен терагерцовый кристалл на основе хлорида и бромида серебра, в состав которого дополнительно введен твердый раствор галогенидов одновалентного таллия $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ [Терагерцовые кристаллы, Патенты РФ №2 756 582 от 01.10.2021], но технология выращивания монокристаллов является сложной, более трудоемкой и длительной, а также с низким выходом в оптические изделия (от 20 до 40 %) по сравнению с получением керамики с выходом до 90 %. Кристаллы пропускают в дальнюю ИК область до 50 мкм (6 ТГц). Следует отметить, что для практического освоения важен более расширенный терагерцовый диапазон от 4,6 до 10,0 ТГц, что соответствует дальнему инфракрасному диапазону от 65,0 до 30,0 мкм.
 25

Наиболее близким техническим решением является «Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ (варианты)» [Патент РФ 2758552 от 29.10.2021].
 30

Керамика получена на основе изученной новой фазовой диаграммы системы $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$. Разработан также способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики определенного состава в соответствии с областями существования твердых растворов при комнатной температуре (298 К) в левой и правой частях диаграммы [«Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика», Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, А. С. Корсаков, А. Е. Львов, учебник, 2020. - 308 с. ISBN 978-5-8295-0742-8]. Керамика прозрачна в ИК диапазоне в зависимости от химического состава от 1,0 до 40-50,0 мкм, но для широкого применения в ТГц оптике и фотонике, лазерной и ИК технике, необходима керамика прозрачная не только в терагерцовой, но и в видимой области.
 40

Существует проблема по разработке терагерцовой кристаллической керамики, прозрачной в ТГц диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, а также высокопрозрачной без окон поглощения в видимой (0,5 - 0,8 мкм), ближней (0,8 - 2,5 мкм), средней (2,5 - 25,0 мкм) и дальней (25,0 - 65,0 мкм) инфракрасных областях, пластичной, негигроскопичной, радиационно стойкой, что важно для получения из нее методом горячего прессования ТГц оптических изделий и гибких, устойчивых во времени терагерцовых световодов методом экстрюзии.
 45

Решение проблемы достигается тем, что разработана терагерцовая кристаллическая

керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$, включающая твердый раствор бромида - йодида одновалентного таллия состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и галогенид серебра, отличающаяся тем, что терагерцовая кристаллическая керамика выполнена на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и содержит йодид серебра - AgI в качестве галогенида серебра, при

следующем соотношении компонентов, мол. %:

твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 57 \div 82$;

йодид серебра - $43 \div 18$.

Сущность изобретения состоит в том, что на основании новой фазовой диаграммы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$, представленной на фигуре 1 (Фиг. 1, Фазовая диаграмма системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$), получают для ТГц диапазона (0,1 - 10,0 ТГц) новую оптическую керамику. Для повышения пластичности, расширения диапазона пропускания в дальнюю ИК область (30 - 65 мкм), что соответствует высокочастотному ТГц диапазону (10,0 - 4,6 ТГц), в кристаллическую кубическую решетку твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ (кристаллы КРС-5) внедрен йодид серебра при следующем соотношении компонентов, мол. %:

твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 57 \div 82$;

йодид серебра - $43 \div 18$.

Следует отметить, что из монокристаллов КРС-5 (твердые растворы состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$) получают методом экструзии поликристаллические ИК световоды, которые вследствие рекристаллизации разрушаются, что резко ограничивает их применение. Внедрение йодида серебра в кристаллы КРС-5 подавляет процесс рекристаллизации и обеспечивает получение гибких, устойчивых во времени ИК световодов.

Керамика негигроскопична (галогениды серебра и одновалентного таллия нерастворимы в воде), фотостойкая (устойчивая к ультрафиолетовому излучению при длине волны 260-370 нм), радиационно стойкая к β - и γ - облучению дозами от 500 до 1000 кГр и более (состоит из радиационно стойких кристаллов КРС-5), прозрачная до 70 % без окон поглощения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазонах от 0,5 до 65,0 мкм (Фиг. 2, Спектры пропускания керамики на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$) по сравнению с прототипом от 1,0 до 40-50,0 мкм.

Пример 1.

Получили высокочистую шихту (99,9999 мас. %) для синтеза терагерцовой оптической керамики на основе компонентов состава, в мол. %:

твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 57$;

йодид серебра - 43.

Провели поэтапную сушку шихты при температуре 120-180 °С с последующей переплавкой методом направленной кристаллизации для получения керамики микро- нанокристаллической структуры (Фиг. 3, Структура микро- нанокристаллической керамики системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgI}$ по результатам сканирующей электронной микроскопии). Методом горячего прессования изготовили образцы для исследования физико-химических свойств, что подтверждает пластичность керамики. Этим же методом, то есть прессованием при температуре 180-200 °С и высоких давлениях получают оптические изделия в специальных изготовленных формах с оптической полированной поверхностью.

Спектры пропускания снимали на спектрофотометре UV-1800, Shimadzu (190 - 1100 нм); ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21, Shimadzu (1,28 - 41,7 мкм); ИК-Фурье спектрометре Vertex 80, Bruker. Керамика высокопрозрачна без окон поглощения в

видимой области (0,5-0,8 мкм), в ближней (0,8-2,5 мкм), средней (2,5 - 25,0 мкм) и дальней (25,0 - 65,0 мкм) инфракрасной областях (Фиг. 2). В терагерцовом диапазоне керамика также высокопрозрачна без окон поглощения от 10,0 до 4,6 ТГц, так как этот диапазон соответствует оптическому диапазону от 30,0 до 65,0 мкм.

Исследование радиационной устойчивости керамики к β -облучению с поэтапным набором дозы от 50 до 400 кГр и более проводили на линейном ускорителе электронов УЭЛР-10-10С. Керамика устойчива не только к β -излучению, но и к γ -облучению дозой до 1000 кГр, а также к ультрафиолетовому излучению на длине волны 260-370 нм.

Пример 2.

Терагерцовую керамику микро- нанокристаллической структуры, пластичную, негигроскопичную, фото- и радиационно стойкую на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI состава компонентов в мол. %:

твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 82;

йодид серебра - 18

получили как в примере 1.

Керамика высокопрозрачна без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от 0,5 до 60,0 мкм (фиг. 2). Терагерцовому диапазону от 10,0 до 5,0 ТГц соответствует дальний инфракрасный диапазон от 30,0 до 60,0 мкм.

Керамика устойчива к ультрафиолетовому, β - и γ -облучениям. Исследование проводили как в примере 1.

Пример 3.

Получили терагерцовую керамику, как в примере 1, состава компонентов в мол. %: твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 70;

йодид серебра - 30.

Она пластична, негигроскопична, фото- и радиационно устойчива, прозрачна без окон поглощения в терагерцовом диапазоне от 10,0 до 4,8 ТГц и в оптическом диапазоне от 0,5 до 63,0 мкм (Фиг. 2).

Следует отметить, что согласно изученной новой фазовой диаграмме системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI (Фиг. 1), в которой существует одна фаза на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, легированного в количестве от 0 до 18 мол. % йодидом серебра. В этом диапазоне выращивают монокристаллы. Вторая фаза ромбическая на основе Tl_2AgI_3 начинает образовываться при внедрении йодида серебра от 18 до 43 мол. % в кристаллическую кубическую решетку $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Вследствие этого формируется микро- нанокристаллическая структура керамики при низких температурах 298 К (Фиг. 3). При дальнейшем увеличении AgI в твердом растворе $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ керамика не образуется из-за полиморфных превращений.

Технический результат

Разработана новая терагерцовая микро- нанокристаллическая керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI, которая относится к новому галогенидному классу терагерцовых материалов и предназначена не только для изготовления по методу горячего прессования оптических изделий (окон, линз, пленок и др.), но и для получения методом экструзии более гибких и устойчивых во времени ИК световодов, по сравнению со световодами из кристаллов КРС-5. Керамика обладает следующей совокупностью существенных признаков:

- высокопрозрачна в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах,
- фото- и радиационно устойчива,

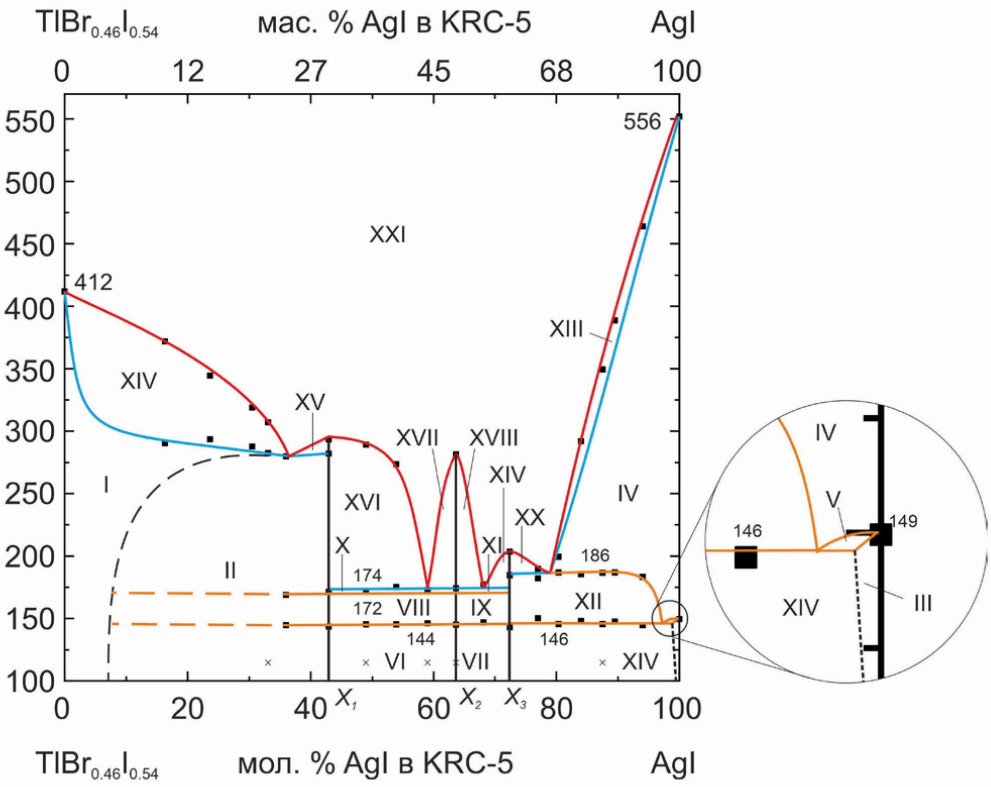
- предназначена для изготовления по методу горячего прессования оптических изделий, а по методу экструзии более гибких и устойчивых во времени ИК световодов, что способствует ее широкому применению в терагерцовой оптике и фотонике, а также при создании нового поколения лазерных волоконно-оптических систем инфракрасного и терагерцового диапазона. Фото- и радиационная устойчивость оптических изделий и волокон из керамики обеспечивают применение ее в космических и ядерных технологиях.

(57) Формула изобретения

Терагерцовая кристаллическая керамика системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI , включающая твердый раствор бромида-йодида одновалентного таллия состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и галогенид серебра, отличающаяся тем, что терагерцовая кристаллическая керамика выполнена на основе твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и содержит йодид серебра - AgI в качестве галогенида серебра при следующем соотношении компонентов, мол. %:

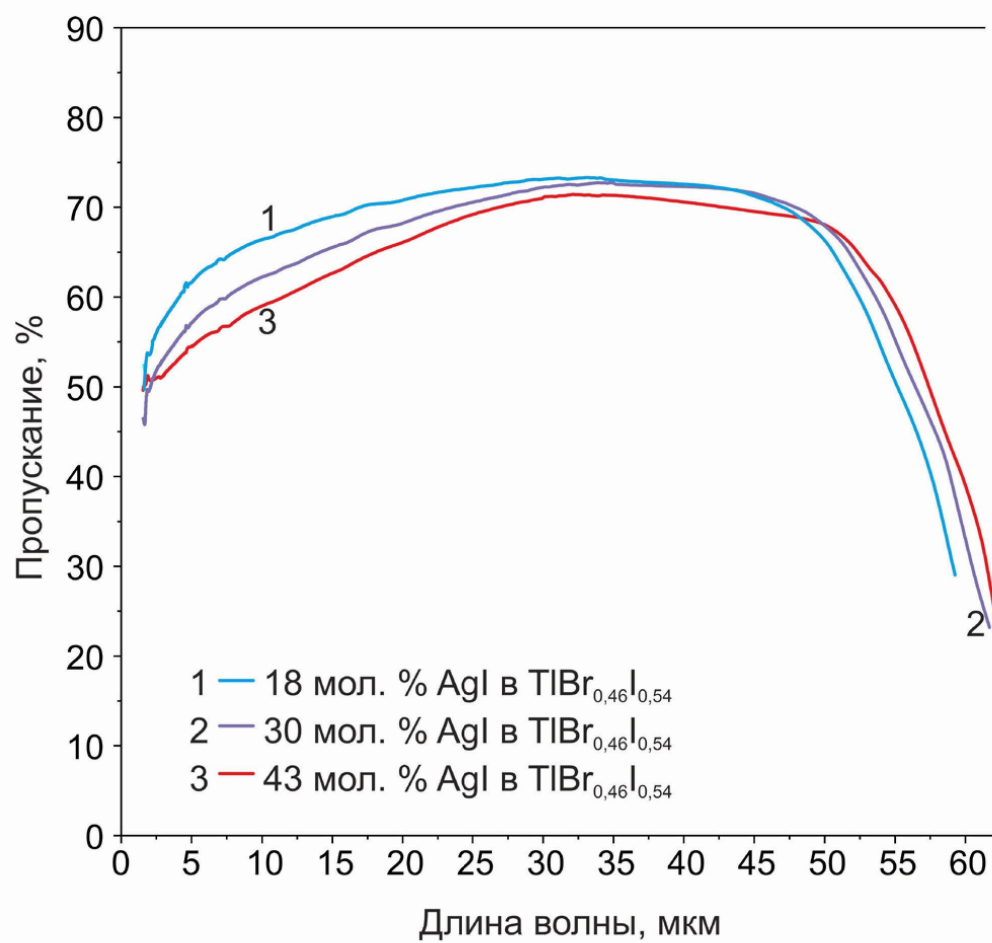
твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	57÷82
йодид серебра	43÷18

1



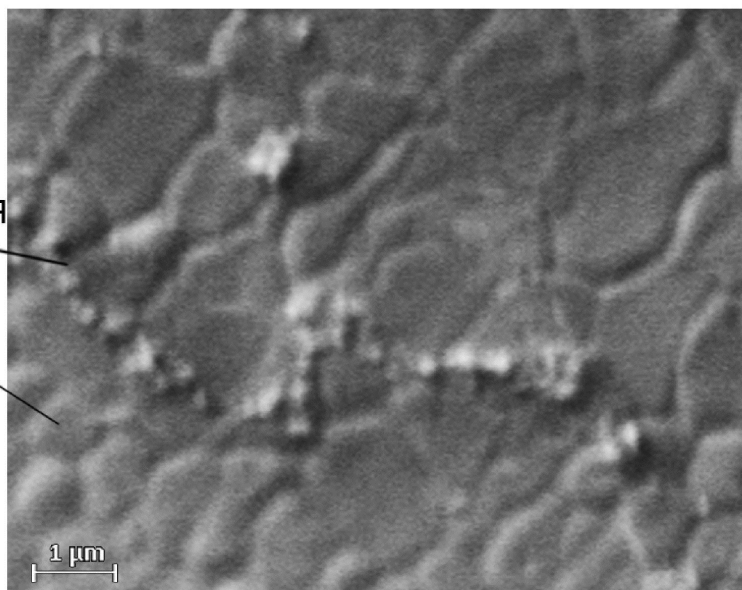
Фиг. 1

2



Фиг. 2

Ромбическая
фаза
(90-160 нм)
Кубическая
фаза



Фиг. 3