

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 11/003 (2023.08); C30B 11/02 (2023.08); C30B 29/12 (2023.08); C30B 33/02 (2023.08); Y10S 117/00 (2023.08); Y10T 117/00 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023103088, 13.02.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.02.2023Дата регистрации:
14.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.02.2023

(45) Опубликовано: 14.11.2023 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),
Шатунова Дарья Викторовна (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: ЖУКОВА Л.В. Перспективные
терагерцовые материалы: кристаллы и
керамика, Екатеринбург, Издательство УМЦ
УПИ, 2020, с. с. 151-163. RU 2787549 C1,
10.01.2023. RU 2787656 C1, 11.01.2023. US
6485562 B1, 26.11.2002. КОРСАКОВ В.С.
Синтез кристаллов системы AgBr-TiI:
структура, свойства, применение, Диссертация
на соискание ученой степени кандидата (см.
прод.)(54) Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы
AgBr_{0,7}I_{0,3} - AgCl (варианты)

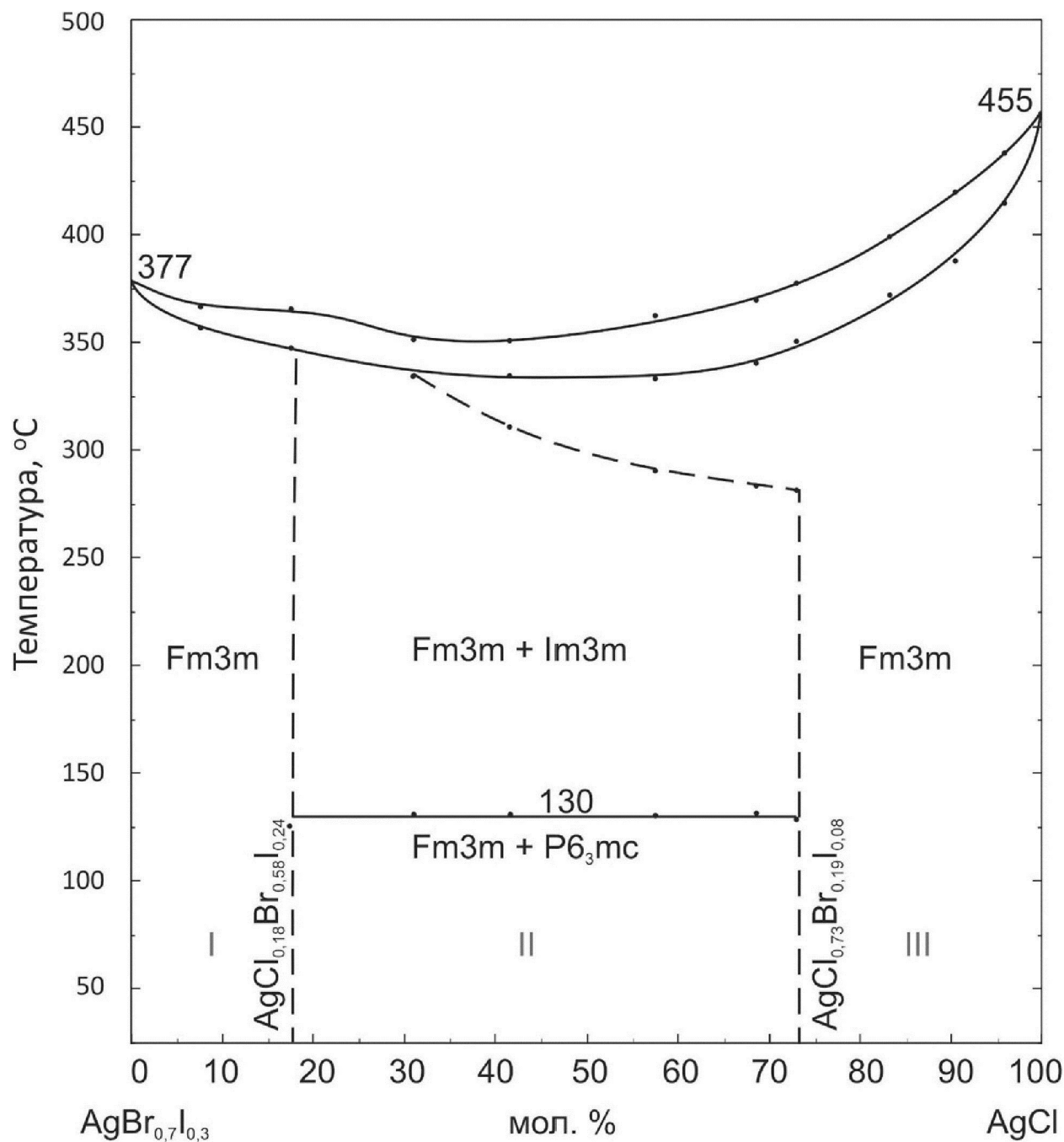
(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении оптических материалов, устойчивых к ионизирующему излучению, являющихся пластичными, нетоксичными, негигроскопичными и высокопрозрачными на уровне теоретических значений в видимом, инфракрасном и терагерцовом диапазонах, предназначенных для лазерной техники, медицины, ИК волоконной и терагерцовой оптики, оптоэлектроники и фотоники. Сначала базовым гидрохимическим методом термозонной кристаллизации получают

шихту на основе солей однофазных твердых растворов чистотой по катионным примесям 99,9999 мас.%. Затем шихту загружают в ампулу из стекла пирекс с отверстием в конусной части и помещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов. Обе ампулы размещают в верхней части установки, реализующей вертикальный метод Бриджмена, где шихту расплавляют, прокапывают расплав в ампулу для выращивания монокристаллов, выдерживают в течение часа и перемещают ампулу в нижнюю

зону с пониженной температурой со скоростью 0,5–1,0 мм/ч для формирования монокристаллов на основе однофазного твердого раствора. Для формирования совершенной структуры монокристалла на основе однофазного твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl в установке проводят отжиг при 100°C в течение 20 ч. Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ – AgCl осуществляют в двух вариантах. По первому варианту высокочистую дисперсную однофазную шихту получают на основе твердого раствора $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$, дополнительно содержащего твердый раствор $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$, при соотношении, мол. %: $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ 98,0–82,0; $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ 2,0–18,0, расплавляют её при 410–430°C, а перемещение с указанной выше скоростью осуществляют в нижнюю зону установки, имеющую температуру

290–310°C. По второму варианту высокочистую дисперсную однофазную шихту получают на основе твердого раствора AgCl , дополнительно содержащего твердый раствор $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$, при соотношении мол. %: AgCl 98,0–73,0; $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ 2,0–27,0, расплавляют её при 430–490°C, а перемещение с указанной выше скоростью осуществляют в нижнюю зону установки, имеющую температуру 290–350°C. Впервые изучена фазовая диаграмма системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ – AgCl . Полученные галогенидсеребряные монокристаллы устойчивы к ионизирующим излучениям и прозрачны в спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм без окон поглощения за счёт содержания в их составе кристаллов тяжёлого по молекулярной массе йодида серебра, обладают высокой пластичностью и устойчивостью к влаге. Изделия на их основе нетоксичны. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 3 пр.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

технических наук, Екатеринбург, 2017, с.с. 20-22, 80-83. VIACHESLAV ARTYUSHENKO et al. Specialty fibers for broad spectra of wavelength and power, Opt. Fibers: Technology, 2005, v. 5951.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C30B 11/003 (2023.08); C30B 11/02 (2023.08); C30B 29/12 (2023.08); C30B 33/02 (2023.08); Y10S 117/00 (2023.08); Y10T 117/00 (2023.08)

(21)(22) Application: 2023103088, 13.02.2023

(24) Effective date for property rights:
13.02.2023

Registration date:
14.11.2023

Priority:

(22) Date of filing: 13.02.2023

(45) Date of publication: 14.11.2023 Bull. № 32

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intelektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Shatunova Daria Viktorovna (RU),
Salimgareev Dmitrii Darisovich (RU),
Iuzhakova Anastasiia 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) METHOD FOR GROWING SILVER HALIDE SINGLE CRYSTALS BASED ON SOLID SOLUTIONS OF
AgBr_{0.7}I_{0.3} - AgCl SYSTEM (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: optical materials.

SUBSTANCE: invention can be used in the manufacture of optical materials that are resistant to ionizing radiation, which are plastic, non-toxic, non-hygroscopic and highly transparent at the level of theoretical values in the visible, infrared and terahertz ranges, intended for laser technology, medicine, IR fiber and terahertz optics, optoelectronics and photonics. First, using the basic hydrochemical method of thermozone crystallization, a mixture is obtained based on salts of single-phase solid solutions with a purity of cationic impurities of 99.9999 wt.%. The mixture is then loaded into a Pyrex glass ampoule with a hole in the conical part and placed above the ampoule for growing single crystals. Both ampoules are placed in the upper part of the installation, which implements the vertical Bridgman method, where the charge is melted, the melt is dripped into the ampoule for growing single crystals, kept for an hour and the ampoule is moved to the lower zone with a reduced temperature at a speed of 0.5–1.0 mm/h for the formation of single crystals based on a single-phase solid solution. To form a perfect

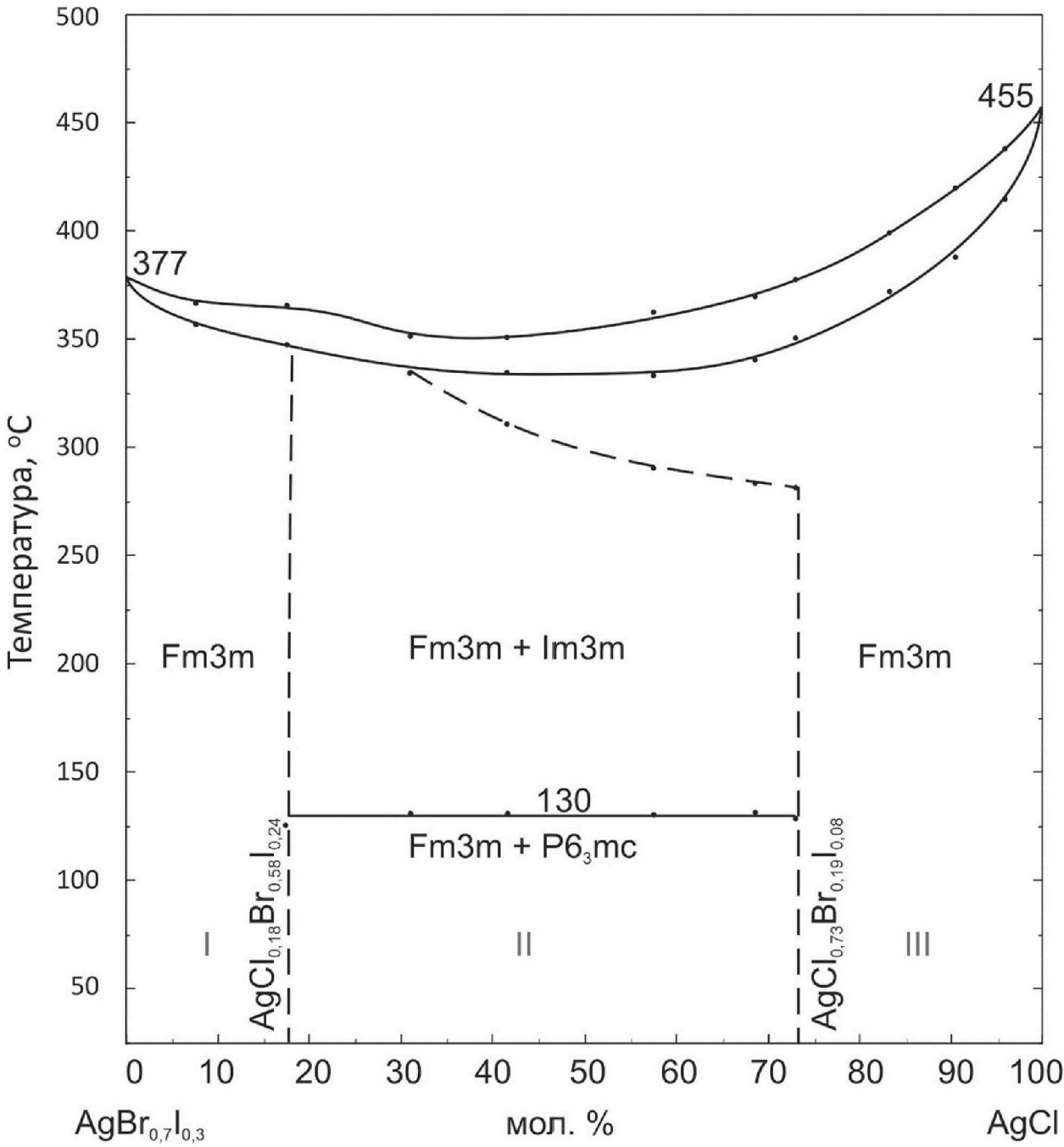
structure of a single crystal based on a single-phase solid solution of the cubic system of structural type NaCl, annealing is carried out in the installation at 100°C for 20 hours. The method of growing silver halide single crystals based on solid solutions of the AgBr_{0.7}I_{0.3} – AgCl system is carried out in two variants. According to the first option, a high-purity dispersed single-phase charge is obtained based on a solid solution of AgBr_{0.7}I_{0.3}, additionally containing a solid solution of AgCl_{0.18}Br_{0.58}I_{0.24}, at the ratio, mol.%: AgBr_{0.7}I_{0.3} 98.0–82.0; AgCl_{0.18}Br_{0.58}I_{0.24} 2.0–18.0, melted at 410–430°C, and movement at the above speed is carried out to the lower zone of the installation, which has a temperature of 290–310°C. According to the second option, a high-purity dispersed single-phase charge is obtained based on a solid solution of AgCl, additionally containing a solid solution of AgCl_{0.73}Br_{0.19}I_{0.08}, at the ratio, mol.%: AgCl 98.0–73.0; AgCl_{0.73}Br_{0.19}I_{0.08} 2.0–27.0, melted at 430–490°C, and movement at the above speed is carried out to the lower zone of the

installation, which has a temperature of 290–350°C. The phase diagram of the $\text{AgBr}_{0.7}\text{I}_{0.3}$ - AgCl system was studied for the first time.

EFFECT: resulting silver halide single crystals are resistant to ionizing radiation and transparent in the

spectral range from 0.4 to 50.0 microns without absorption windows due to the content of crystals of heavy molecular weight silver iodide in their composition, they have high plasticity and resistance to moisture; products based on them are non-toxic.

2 cl, 1 dwg, 3 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к новому галогенидсеребряному классу устойчивых к ионизирующему излучению, пластичных, нетоксичных, негигроскопичных оптических материалов. высокопрозрачных на уровне теоретических значений в видимом, инфракрасном и терагерцовом диапазонах, конкретно к способу выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , которая впервые нами исследована (фиг. 1).

Известен способ получения высокопрозрачной оптической керамики на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра, заключающийся в расплавлении в ампулах при высоких температурах солей чистотой 99,9999 мас. % $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации и последующим перемещением ампулы в зону установки с пониженной температурой для кристаллизации - образования двухфазной керамики, которая включает кубическую фазу $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ на основе твердого раствора $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ дополнительно содержащего твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ 93,0 - 74,0

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ 0 - 26,0

и ромбическую фазу состава $\text{Tl}_{0,74}\text{Ag}_{0,26}\text{Cl}_{0,61}\text{Br}_{0,39}$ (для первой области керамики на основе фазовой диаграммы системы $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ - $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$).

Для второй области: керамика включает кубическую фазу $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ на основе твердого раствора $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, дополнительно содержащего твердый раствор $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ 26,0 - 92,0

$\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ 74,0 - 8,0

и ромбическую фазу состава $\text{Tl}_{0,08}\text{Ag}_{0,92}\text{Cl}_{0,29}\text{Br}_{0,71}$ [Патент РФ №2787549 от 10.01.2023. Бюл. 1, приоритет от 21.04.2022].

Но оптическая керамика, получена на основе твердого раствора галогенидов одновалентного таллия состава $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26}$ - оптические кристаллы КРС-6, которые токсичны и не могут применяться в медицине, фармацевтике и других специальных областях народного хозяйства.

Наиболее близким техническим решением является способ выращивания вертикальным методом Бриджмена галогенидсеребряных терагерцовых кристаллов систем AgCl - AgBr и AgBr - AgI [Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика. Учебник / Л.В. Жукова, Д.Д. Салимгареев, А.С. Корсаков, А.Е. Львов // Екатеринбург. Издательство УМЦ УПИ, 2020, с. 151-163]. Согласно гомогенным областям изученных фазовых диаграмм плавкости систем определяется состав монокристаллов на основе однофазных твердых растворов, для которых на первом этапе получают высокочистую по катионным примесям (99,9999 мас. % и более) шихту базовым гидрохимическим методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС). Шихту загружают в ампулу из стекла пирекс для выращивания монокристаллов и помещают в установку, реализующую вертикальный метод Бриджмена, затем шихту расплавляют и перемещают ампулу с определенной скоростью в зону установки с пониженной температурой. Конкретно для каждого химического состава кристалла разрабатываются условия и режимы роста [с. 151]. При этом фронт кристаллизации должен быть выпуклым, что достигается за счет определённых температур плавления

шихты и последующей кристаллизации при более низких температурах монокристаллов на основе твердых растворов оптимального состава, скорости роста и создаваемого при этом температурного градиента между зонами расплавления и кристаллизации.

Существует техническая проблема по созданию нового галогенидсеребряного класса монокристаллов, фото- и радиационно стойких, устойчивых к воздействию влаги, пластичных и прозрачных от 0,4 до 50,0 мкм без окон поглощения на основе широкого химического состава однофазных твердых растворов кубической сингонии структурного типа NaCl Fm3m, в состав которых входит Ag^+ и три аниона Cl^- , Br^- , I^- .

При этом технология получения монокристаллов должна быть малоотходной с выходом до 90 %. Кроме того температурный градиент между зонами расплавления и кристаллизации должен быть для данной системы не менее $40^\circ/\text{см}$, что обеспечивает слегка выпуклый фронт кристаллизации. Монокристаллы с такими многофункциональными свойствами, из которых можно изготавливать оптические изделия безотходным и экспрессным методом горячего прессования, а методом экструзии получать фотонной структуры ИК световоды нового поколения, востребованные для спещелей, диагностической и лазерной медицины, фармацевтики, оптоэлектроники и других областей народного хозяйства.

Решение проблемы достигается за счет того, что разработан:

1. Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , включающий получение базовым гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза шихты на основе солей однофазных твердых растворов чистотой по катионным примесям 99,9999 мас. %, затем шихту загружают в ампулу из стекла пирекс для выращивания монокристаллов и помещают в установку, реализующую вертикальный метод Бриджмена, шихту расплавляют и перемещают ампулу в нижнюю зону с пониженной температурой для формирования монокристаллов на основе однофазного твердого раствора, отличающийся тем, что первоначально высокочистую дисперсную однофазную шихту получают гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза на основе твердого раствора состава $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ 98,0 - 82,0;

$\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ 2,0 - 18,0,

затем шихту загружают в ампулу с отверстием в конусной части и помещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов, далее ампулы размещают в верхней части установки, затем шихту расплавляют при температуре $410-430^\circ\text{C}$, расплав прокапывают в ампулу для выращивания монокристаллов, выдерживают в течение часа и перемещают ампулу со скоростью 0,5-1,0 мм/час в нижнюю зону установки при температуре $290-310^\circ\text{C}$ и проводят в установке отжиг при 100°C в течение 20 часов для формирования совершенной структуры монокристалла на основе однофазного твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl.

2. Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , включающий получение базовым гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза шихты на основе солей однофазных твердых растворов чистотой по катионным примесям 99,9999 мас. %, затем шихту загружают в ампулу из стекла пирекс для выращивания монокристаллов и помещают в установку, реализующую вертикальный метод Бриджмена, шихту расплавляют и перемещают ампулу в нижнюю зону с пониженной температурой для формирования

монокристаллов на основе однофазного твердого раствора, отличающийся тем, что первоначально высокочистую дисперсную однофазную шихту получают гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза на основе хлорида серебра AgCl , дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$

при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

AgCl 98,0 - 73,0;

$\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ 2,0 - 27,0,

затем шихту загружают в ампулу с отверстием в конусной части и помещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов, далее ампулы размещают в верхней части установки, затем шихту расплавляют при температуре 430-490°C, расплав прокапывают в ампулу для выращивания монокристаллов, выдерживают в течение часа и перемещают ампулу со скоростью 0,5-1,0 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 290-350°C и проводят в установке отжиг при 100°C в течение 20 часов для формирования совершенной структуры монокристалла на основе однофазного твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl .

Сущность изобретения состоит в том, что разработаны новые галогенидсеребряные монокристаллы на основе впервые изученной фазовой диаграммы системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl (фиг. 1). Галогенидсеребряные твердые растворы, в структуре которых содержится

катион серебра Ag^+ и три галогенид-иона Cl^- , Br^- , I^- получают за счет преобразования твердого раствора $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ и хлорида серебра AgCl в системе $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , в которой существуют при 25°C две гомогенные области и расположенная между ними гетерогенная область, содержащая две фазы на основе твердых растворов кубической сингонии структурного типа NaCl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) и гексагональной сингонии структурного типа вюрцит ($\text{P}\bar{6}_3\text{mc}$). Твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ является границей между гетерогенной областью и первой гомогенной областью, а твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ является границей между гетерогенной и второй гомогенной областью (см. фиг. 1). Согласно химическим составам гомогенных областей выращивают монокристаллы на основе однофазных твердых растворов кубической сингонии структурного типа NaCl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Они устойчивы к ионизирующим излучениям и прозрачны в спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм, по сравнению с фоточувствительными монокристаллами системы AgCl - AgBr . Устойчивость к ионизирующим излучениям и прозрачность в более длинноволновой области спектра обеспечивает содержание в составе кристаллов тяжелого по молекулярной массе йодида серебра, по сравнению с бромидом и хлоридом серебра (см. примеры).

Для новых монокристаллов разработан малоотходный способ их выращивания, включающий получение методом ТЗКС высокочистой однофазной шихты на основе оптимального состава твердого раствора кубической сингонии типа NaCl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) с выходом до 98 % и последующим выращиванием монокристалла вертикальным методом Бриджмена с выходом в готовое изделие до 90 %. Для каждого химического состава монокристалла создаются температурные режимы и градиент температур до 40°/см, который обеспечивает выпуклый фронт кристаллизации (см. примеры).

Процесс прокапывания расплавленной шихты в ампулу для выращивания монокристаллов проводится для удаления газовых соединений кислорода, углерода, азота.

Пример 1. Первая гомогенная область системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl .

Базовым гидрохимическим методом ТЗКС получают дисперсную шихту чистотой по катионным примесям 99,9999 мас. % на основе твердого раствора состава $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$, дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ 98,0;

$\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ 2,0.

Шихту загружают в ампулу из стекла пирекс с отверстием в коническом дне и помещают ее над ампулой для выращивания монокристалла. Ампулы размещают в верхней зоне установки, реализующей вертикальный метод Бриджмена. Шихту расплавляют в первой ампуле при температуре 410°C , расплав прокапывают в ростовую вторую ампулу с целью удаления анионных примесей, выдерживают в течение часа и перемещают ростовую ампулу со скоростью 1,0 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 290°C . При этом температурный градиент составляет $40^\circ/\text{см}$ и обеспечивает выпуклый фронт кристаллизации. После окончания процесса выращивания проводят отжиг монокристалла в этой же установке при температуре 100°C в течение 20 часов для снятия напряжений и формирования совершенной структуры монокристалла на основе твердого раствора кубической сингонии типа NaCl (Fm3m).

Для исследования фото-радиационных и оптических свойств вырезают из монокристалла на токарном станке пластины толщиной до 2 мм и методом горячего прессования формируют оптическую поверхность. На спектрофотометре UV-1800, Shimadzu в диапазоне от 190 до 1100 нм и на ИК Фурье спектрометре Vertex 80, Bruker с расширенным ИК диапазоном (14,7 - 60,6 мкм), а также на ИК Фурье спектрометре IR Prestige-21, Shimadzu (1,28 - 41,7 мкм) регистрируют оптические спектры.

Монокристалл пропускает без окон поглощения с оптической прозрачностью 65-68 % в видимой и ближней ИК области (0,44 - 2,5 мкм), а в среднем ИК (от 2,5 до 20,0 мкм) и в дальнем ИК (от 20,0 до 50,0 мкм) диапазонах с прозрачностью от 68 до 78 %.

Для определения фотостойкости монокристалл облучают УФ излучением в диапазоне 260 - 530 нм, мощностью $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ в течение 530 мин. В спектральном диапазоне от 0,44 до 50,0 мкм прозрачность монокристалла не изменяется, что свидетельствует о фотостойкость монокристалла.

Для определения радиационной стойкости использовали β -излучения с поэтапным набором дозы до 500 кГр на линейном ускорителе электронов модели УЭЛР-10-10С. Прозрачность монокристаллов в указанном спектральном диапазоне не изменяется.

Вторая гомогенная область системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl .

Эксперименты и исследования радиационно-оптических свойств проводят как в предыдущем примере.

Высокочистую однофазную шихту получают методом ТЗКС на основе хлорида серебра (AgCl), дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

AgCl 98,0;

$\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ 2,0.

В первой ампуле шихту расплавляют при 490°C , расплав прокапывают во вторую ампулу, которую перемещают со скоростью 1 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 350°C и после выращивания кристалла проводят его отжиг при температуре 100°C в течение 20 часов для снятия напряжений и формирования совершенной структуры монокристалла на основе твердого раствора кубической сингонии

структурного типа NaCl (Fm3m).

Монокристалл фото- и радиационностойкий и высокопрозрачный в диапазоне от 0,4 до 45,0 мкм.

Пример 2. Первая гомогенная область

Методом ТЗКС получают высокочистую однофазную шихту в виде твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl (Fm3m) на основе твердого раствора состава $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ 82,0;

$\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ 18,0.

Шихту помещают в ампулу с отверстием в коническом дне, размещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов, затем шихту расплавляют при температуре 430°C. Ростовую ампулу перемещают со скоростью 0,5 мм/ч в зону установки при температуре 310°C, проводят отжиг выращенного монокристалла указанного состава и измеряют свойства, как в примере 1.

Монокристалл фото- и радиационностойкий, высокопрозрачный, как в примере 1, в диапазоне от 0,42 до 48,0 мкм.

Вторая гомогенная область

Методом ТЗКС получают шихту на основе хлорида серебра AgCl, дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

AgCl 73,0;

$\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ 27,0.

Шихту расплавляют при 430°C в первой ампуле, расплав прокапывают во вторую ампулу, которую перемещают со скоростью 0,5 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 290°C, проводят отжиг кристалла и измеряют свойства, как в примере 1. Он высокопрозрачен в спектральном диапазоне от 0,42 до 47,0 мкм, фото- и радиационностойкий к УФ и β-излучению.

Пример 3. Первая гомогенная область

Методом ТЗКС получают шихту на основе твердого раствора состава $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ 90,0;

$\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$ 10,0.

Шихту расплавляют в первой ампуле при температуре 420°C, расплав прокапывают во вторую ампулу для выращивания кристалла, которую перемещают со скоростью 0,8 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 300°C, затем проводят отжиг монокристалла и измеряют свойства.

Монокристалл прозрачен в спектральном диапазоне от 0,43 до 50,0 мкм, устойчив к УФ и β-излучению.

Вторая гомогенная область

Шихту в виде однофазного твердого раствора кубической сингонии типа NaCl (Fm3m) получают на основе AgCl дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

AgCl 85,0;

$\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$ 15,0,

шихту расплавляют при 460°C в первой ампуле, расплав прокапывают в ростовую вторую ампулу, которую перемещают со скоростью 0,8 мм/ч в зону с температурой 320°C. Выращенный монокристалл отжигают при температуре 100°C и проводят изучение радиационно-оптических свойств, как в примере 1.

Кристалл фото- и радиационно устойчив и высокопрозрачен от 0,41 до 46,0 мкм.

Таким образом, химические составы и режимы выращивания монокристаллов, обладающих многофункциональными свойствами, разработаны и обоснованы на основе новой фазовой диаграммы системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , а способ выращивания монокристаллов с выходом до 90 %, является малоотходным, т.е. экологически чистым, ресурсо- и энергосберегающим.

Технический результат

Разработан новый класс галогенидсеребряных монокристаллов с уникальными свойствами на основе фазовой диаграммы системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl . Они фото- и радиационностойкие, по сравнению с монокристаллами системы AgCl - AgBr , прозрачные в спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм без окон поглощения, высокопластичные, что позволяет изготавливать из них экспрессным и безотходным методом горячего прессования оптические изделия, которые могут применяться без специальной защиты вследствие устойчивости к влаге (нерастворимы в воде). Методом экструзии из таких монокристаллов можно изготавливать единственные в мире поликристаллические, нетоксичные ИК световоды для спектрального диапазона от 2,0 до 27,0 мкм.

Монокристаллы с такими свойствами востребованы для спецтехники и различных областей науки и техники: лазерной техники и медицины, ИК волоконной и терагерцовой оптики, оптоэлектроники и фотоники.

(57) Формула изобретения

1. Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$ - AgCl , включающий получение базовым гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза шихты на основе солей однофазных твердых растворов чистотой по катионным примесям 99,9999 мас. %, затем шихту загружают в ампулу из стекла пирекс для выращивания монокристаллов и помещают в установку, реализующую вертикальный метод Бриджмена, шихту расплавляют и перемещают ампулу в нижнюю зону с пониженной температурой для формирования монокристаллов на основе однофазного твердого раствора, отличающийся тем, что первоначально высокочистую дисперсную однофазную шихту получают гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза на основе твердого раствора состава $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$, дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$, при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

$\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3}$	98,0–82,0
$\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,24}$	2,0–18,0,

затем шихту загружают в ампулу с отверстием в конусной части и помещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов, далее ампулы размещают в верхней части установки, затем шихту расплавляют при температуре 410–430°C, расплав прокапывают в ампулу для выращивания монокристаллов, выдерживают в течение часа и перемещают ампулу со скоростью 0,5–1,0 мм/час в нижнюю зону установки при температуре 290–310°C и проводят в установке отжиг при 100°C в течение 20 часов для формирования

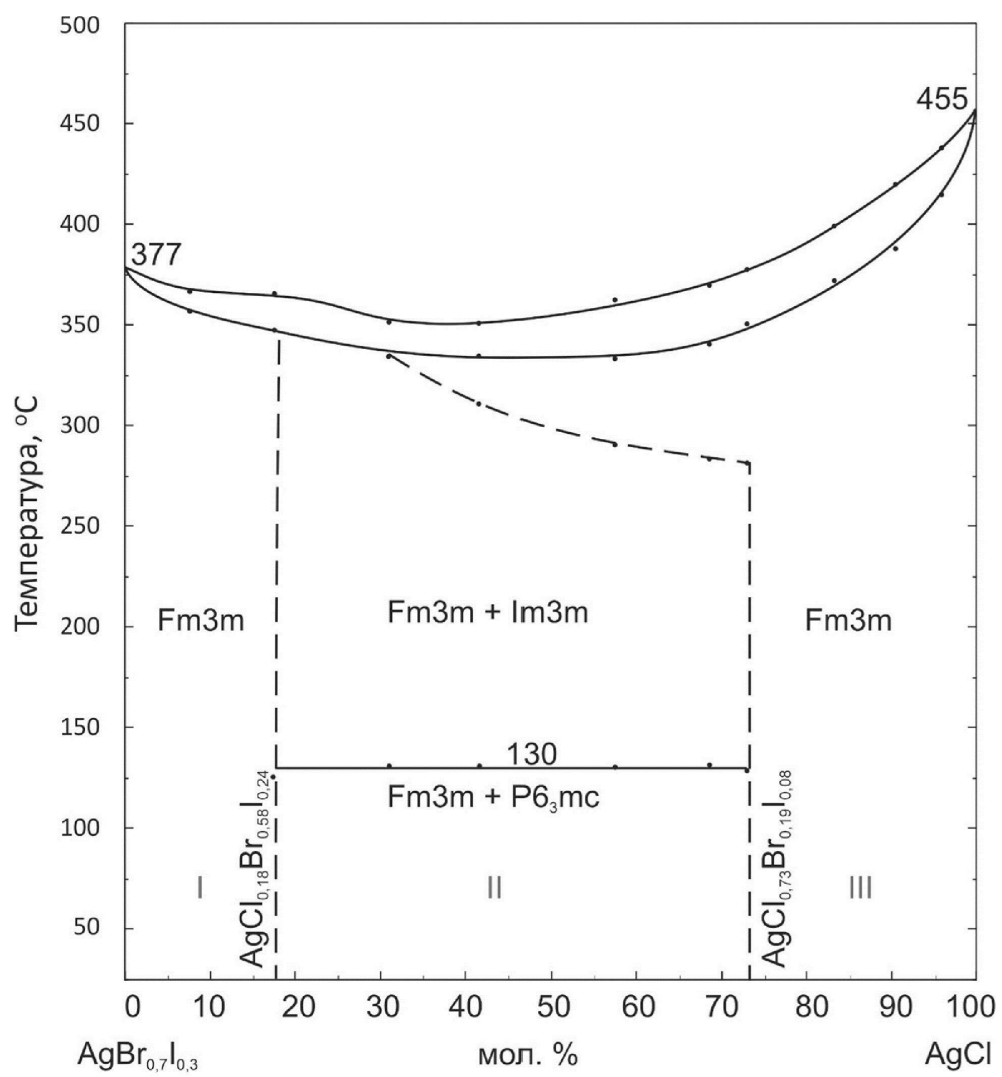
совершенной структуры монокристалла на основе однофазного твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl.

2. Способ выращивания галогенидсеребряных монокристаллов на основе твердых растворов системы $\text{AgBr}_{0,7}\text{I}_{0,3} - \text{AgCl}$, включающий получение базовым гидрохимическим

методом термозонной кристаллизации синтеза шихты на основе солей однофазных твердых растворов чистотой по катионным примесям 99,9999 мас. %, затем шихту загружают в ампулу из стекла пирекс для выращивания монокристаллов и помещают в установку, реализующую вертикальный метод Бриджмена, шихту расплавляют и перемещают ампулу в нижнюю зону с пониженной температурой для формирования монокристаллов на основе однофазного твердого раствора, отличающийся тем, что первоначально высокочистую дисперсную однофазную шихту получают гидрохимическим методом термозонной кристаллизации синтеза на основе хлорида серебра AgCl , дополнительно содержащего твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$, при следующем соотношении ингредиентов в мол. %:

AgCl	98,0–73,0
$\text{AgCl}_{0,73}\text{Br}_{0,19}\text{I}_{0,08}$	2,0–27,0,

затем шихту загружают в ампулу с отверстием в конусной части и помещают ее над ампулой для выращивания монокристаллов, далее ампулы размещают в верхней части установки, затем шихту расплавляют при температуре 430–490°C, расплав прокапывают в ампулу для выращивания монокристаллов, выдерживают в течение часа и перемещают ампулу со скоростью 0,5–1,0 мм/ч в нижнюю зону установки при температуре 290–350°C и проводят в установке отжиг при 100°C в течение 20 часов для формирования совершенной структуры монокристалла на основе однофазного твердого раствора кубической сингонии структурного типа NaCl.



Фиг. 1