



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G02B 5/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022110567, 19.04.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.04.2022

Дата регистрации:
22.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.04.2022

(45) Опубликовано: 22.02.2023 Бюл. № 6

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),
Корсаков Александр Сергеевич (RU),
Кондрашин Владислав Максимович (RU),
Пестерева Полина Владимировна (RU),
Южаков Иван Владимирович (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 2756582 C2, 01.10.2021. RU
2756581 C2, 01.10.2021. RU 2248011 C1,
10.03.2005. WO 01/27574 A1, 19.04.2001.

(54) Терагерцовый кристалл системы $TiVr_{0,46}I_{0,54} - AgI$

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому галогенидному кристаллическому классу терагерцовых (ТГц) материалов на основе твердых растворов одновалентного таллия и серебра. Терагерцовый кристалл системы $TiVr_{0,46}I_{0,54} - AgI$ включает твердый раствор $TiVr_{0,46}I_{0,54}$ и галогенид серебра, при этом он выполнен на основе твердого раствора и дополнительно содержит йодид серебра при следующем соотношении компонентов: твердый раствор $TiVr_{0,46}I_{0,54} - 98,0-82,0$ мол. %; йодид

серебра - 2,0-18,0 мол. %. Изобретение обеспечивает терагерцовые кристаллы системы $TiVr_{0,46}I_{0,54} - AgI$, фото- и радиационно стойкие, негигроскопичные и пластичные, высокопрозрачные в терагерцовом диапазоне от 0,1 до 30,0 ТГц (от 3000 до 10 мкм), а также в видимой и инфракрасной области без окон поглощения от 0,5 до 60,0 мкм, что открывает широкие области применения в качестве оптических изделий и волоконных световодов для терагерцовых технологий, фотоники, лазерной и ИК волоконной оптики. 1 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G02B 5/00 (2022.08)

(21)(22) Application: **2022110567, 19.04.2022**

(24) Effective date for property rights:
19.04.2022

Registration date:
22.02.2023

Priority:

(22) Date of filing: **19.04.2022**

(45) Date of publication: **22.02.2023** Bull. № 6

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, Tsentralnaya intellektualnoy sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

**Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Salimgareev Dmitrii Darisovich (RU),
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),
Iuzhakova Anastasiia Alekseevna (RU),
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU),
Kondrashin Vladislav Maksimovich (RU),
Pestereva Polina Vladimirovna (RU),
Iuzhakov Ivan Vladimirovich (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 OF THE SYSTEM $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgI$**

(57) Abstract:

FIELD: terahertz materials.

SUBSTANCE: invention relates to a new halide crystalline class of terahertz (THz) materials based on solid solutions of monovalent thallium and silver. A terahertz crystal of the $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgI$ system includes a solid solution of $TlBr_{0.46}I_{0.54}$ and silver halide, while it is based on a solid solution and additionally contains silver iodide in the following ratio of components: solid solution $TlBr_{0.46}I_{0.54} - 98, 0-82.0$ mol.%; silver iodide - 2.0-18.0 mol.%.

EFFECT: invention provides $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgI$, photo and radiation-resistant, non-hygroscopic and plastic, highly industrial in a terahertz range from 0.1 to 30.0 THz (from 3000 to 10 μm), as well as in visible and infrared, as well as in visible and infrared; the areas of without absorption windows from 0.5 to 60.0 microns, which opens wide areas of application as optical products and fibers for terahertz technologies, photonics, laser and IR fiber optics.

1 cl, 1 dwg, 3 ex

RU 2 790 541 C1

RU 2 790 541 C1

Изобретение относится к новому галогенидному кристаллическому классу терагерцовых (ТГц) материалов на основе твердых растворов одновалентного таллия и серебра, конкретно к терагерцовым кристаллам системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgI$.

К терагерцовому диапазону относятся области электромагнитного спектра от 0,1 до 30,0 ТГц (диапазон длин волн от 3000,0 до 10,0 мкм) [Г. З. Гареев, В. В. Лучинин, Применение терагерцового излучения для обеспечения жизнедеятельности человека. Междисциплинарная платформа «Биотехносфера», 2014, №6 (36), с. 71-79].

Известны кристаллы на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия состава $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ (КРС-5), $TlCl_{0,74}Br_{0,26}$ (КРС-6) [Научные труды Гиредмета.: Исследование процесса получения солей и выращивания монокристаллов галогенидов одновалентного таллия / М. А. Ольская [и др.]. - Москва: Металлургия, 1970. - Т. 29. - 159 с.]. Кристаллы КРС-5 прозрачны от 0,5 до 45,0 мкм, КРС-6 - от 0,4 до 30,0 мкм. Они радиационно стойкие, негигроскопичные, пластичные, но ИК световоды, получаемые методом экструзии из кристаллов КРС-5 разрушаются вследствие рекристаллизации, а световодов, получаемых из кристаллов КРС-6, нам не известно.

Наиболее близким техническим решением является терагерцовый кристалл [Терагерцовый кристалл, Патент РФ на изобретение №2756582 от 01.10.2021, приоритет от 20.03.2020], изготовленный на основе хлорида и бромид серебра и дополнительно содержащий твердый раствор бромид-йодида 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.

Кристаллы пластичны, негигроскопичны, прозрачны в терагерцовом, видимом и инфракрасном диапазонах, наряду с технологичностью их получения. Но для практического применения в различных областях, в том числе в условиях повышенного радиационного фона, необходимы фото- и радиационно стойкие кристаллы, прозрачные не только в видимом и ближнем ИК диапазоне, но и в более широком терагерцовом диапазоне от 5,0 до 30,0 ТГц, что соответствует среднему и дальнему диапазону спектра от 60,0 до 10,0 мкм.

Существует проблема по созданию высоко прозрачных в ТГц диапазоне от 0,1 до 30,0 ТГц кристаллов, фото и радиационно стойких, негигроскопичных и пластичных, предназначенных для изготовления не только терагерцовой оптики, но и для получения методом экструзии световодов для ТГц и ИК оптики.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgI$, включающий твердый раствор $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ и галогенид серебра, отличающийся тем, что он выполнен на основе твердого раствора и дополнительно содержит йодид серебра при следующем соотношении компонентов, мол. %:

твердый раствор $TlBr_{0,46}I_{0,54}$	98,0-82,0
йодид серебра	2,0-18,0.

Сущность изобретения состоит в том, что на основании изученной нами диаграммы плавкости системы $TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgI$ (Фиг. 1), в которой установлена область существования однофазных твердых растворов при низких температурах (25°C), разработаны новые кристаллы, содержащие оптимальный состав компонентов, мол. %:

твёрдый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$
йодид серебра

98,0-82,0
2,0-18,0.

Кристаллы получают на основе твёрдого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, в кристаллическую
решетку которого внедряют йодиды серебра, что позволяет расширить диапазон
пропускания в длинноволновую область до 60,0 мкм при высокой прозрачности
кристаллов 75-78% (в прототипе - до 50 мкм). Они негигроскопичные, фото- и
радиационно стойкие, т.к. содержат в составе компоненты, устойчивые к
ультрафиолетовому и ионизирующим излучениям, пропускают электромагнитное
излучение без окон поглощения в диапазоне от 0,5 до 60,0 мкм (см. примеры).

Следует отметить, что средний и дальний ИК диапазоны от 10,0 мкм до 60,0 мкм
являются и терагерцовой областью от 30,0 до 5,0 ТГц. Кроме того, кристаллы
пропускают в широком терагерцовом диапазоне от 0,1 до 30,0 ТГц (см. примеры).

Новые кристаллы пластичные, что позволяет изготавливать из них методом горячего
прессования (экспрессный метод) оптические изделия: окна, линзы, пленки, а также
получать методом экструзии устойчивые к рекристаллизации, по сравнению со
световодами из кристаллов КРС-5 ($\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$), инфракрасные световоды для широкого
применения (см. технический результат).

Пример 1

Методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) - гидрохимический метод,
получили гомогенную однофазную высокочистую шихту (99,9999 мас.% по катионным
примесям) состава, мол. %:

твёрдый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$
йодид серебра

82,0
18,0.

Из шихты вырастили монокристалл методом Бриджмена. Для измерения оптических
и радиационных свойств из монокристалла изготовили методом горячего прессования
плоскопараллельные пластины толщиной 1 - 2 мм с оптически обработанной
поверхностью. Измерение прозрачности кристаллов в терагерцовом диапазоне
проводили на спектрометре СТД-21 с лампой обратной волны ЛОВ - источник ТГц
излучения. Использовали несколько ЛОВ, которые соответствовали нескольким длинам
волн от 10 до 3000 мкм, то есть ТГц излучению от 30 до 0,1 ТГц. Излучение проводили
на воздухе при комнатной температуре. В качестве детектора применяли ячейку Голея
фирмы Tydex.

В терагерцовом диапазоне кристаллы пропускают с окном поглощения. В
высокочастотном терагерцовом диапазоне от 30,0 до 5,0 ТГц (оптический диапазон от
10,0 до 60,0 мкм) кристаллы пропускают с оптической прозрачностью 78%. Диапазон
от 30,0 до 10,0 ТГц соответствует среднему инфракрасному диапазону от 10,0 до 25,0-
30,0 мкм. Дальнему инфракрасному диапазону от 25,0-30,0 до 60,0 мкм, соответствуют
терагерцовый диапазон от 10,0 до 5,0 ТГц.

В низкочастотной терагерцовой области 0,1 - 0,3 ТГц, что соответствует 3000 - 1000
мкм, прозрачность кристаллов составляет 65%. В диапазоне от 0,35 до 0,85 ТГц (850-
350 мкм) оптическая прозрачность составляет 40-50%.

На спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне от 190 до 1100 нм и на ИК
Фурье спектрометре Vertex-80, Bruker с расширенным ИК диапазоном (от 14,7 до 60,6
мкм), а также ИК Фурье спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu (1,28 - 41,7 мкм) сняты
спектры пропускания в видимом и инфракрасном диапазонах. Кристаллы пропускают
от 0,5 до 60,0 мкм с оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК области - 63-
68% до дальней ИК области - 78%.

Таким образом прозрачность кристаллов в терагерцовой области от 30,0 до 5,0 ТГц (10 - 60 мкм), которая определена с помощью спектрометра СТД-21, подтверждена также оптическими спектрами в среднем и дальнем ИК диапазонах.

Кристаллы устойчивы к β - и γ -облучению дозой до 1000 кГр и более, а также к ультрафиолетовому излучению на длине волны 260-370 нм.

Пример 2

Методом ТЗКС получили однофазную высокочистую шихту и вырастили монокристалл состава, мол. %:

10	твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	98,0
	йодид серебра	2,0.

Изготовили пластины для определения свойств, как в примере 1. В терагерцовом диапазоне кристаллы пропускают от 30,0 до 5,5 ТГц (10 - 55 мкм) с прозрачностью 75%. Эта область соответствует также среднему и дальнему ИК диапазону.

15 В области от 0,1 до 0,3 ТГц прозрачность кристаллов составляет 60%, а в диапазоне от 0,35 до 0,85 ТГц - 30-40%.

Кристаллы прозрачны без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,5 до 55,0 мкм и устойчивы к ультрафиолетовому, β - и γ -облучениям, как в примере 1.

Пример 3

20 Эксперименты проводили, как в примере 1. Вырастили монокристалл состава, мол. %:

	твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	90,0
	йодид серебра	10,0.

25 Изготовили пластины для определения оптических и радиационных свойств. В терагерцовом диапазоне, который соответствует среднему и дальнему ИК диапазону, пластины пропускают от 30,0 до 5,3 ТГц (10 - 58 мкм) с прозрачностью 77%.

В диапазоне от 0,1 до 0,3 ТГц прозрачность составляет 63%, а в терагерцовой области от 0,35 до 0,85 ТГц кристаллы прозрачны от 40 до 50%. Как в примере 1, кристаллы обладают фото- и радиационной устойчивостью.

30 Оптимальные составы кристаллов на основе системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI определены согласно изученной нами фазовой диаграмме (фиг. 1), в которой установлена гомогенная область существования однофазных твердых растворов при комнатной температуре и подтверждена экспериментально, согласно выращенным кристаллам (см. примеры 1-3). В случае отклонения от составов, приведенных в формуле, не удастся вырастить кристаллы с указанными в примерах свойствами.

Технический результат

35 Разработаны новые терагерцовые кристаллы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI, фото- и радиационно стойкие, негигроскопичные и пластичные, высокопрозрачные в терагерцовом диапазоне от 0,1 до 30,0 ТГц (от 3000 до 10 мкм), а также в видимой и инфракрасной области без окон поглощения от 0,5 до 60,0 мкм, что открывает широкие области применения в качестве оптических изделий и волоконных световодов для терагерцовых технологий, фотоники, лазерной и ИК волоконной оптики.

(57) Формула изобретения

45 Терагерцовый кристалл системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - AgI, включающий твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и галогенид серебра, отличающийся тем, что он выполнен на основе твердого раствора и дополнительно содержит йодид серебра при следующем соотношении компонентов, мол. %:

твёрдый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$
йодид серебра

98,0-82,0
2,0-18,0

5

10

15

20

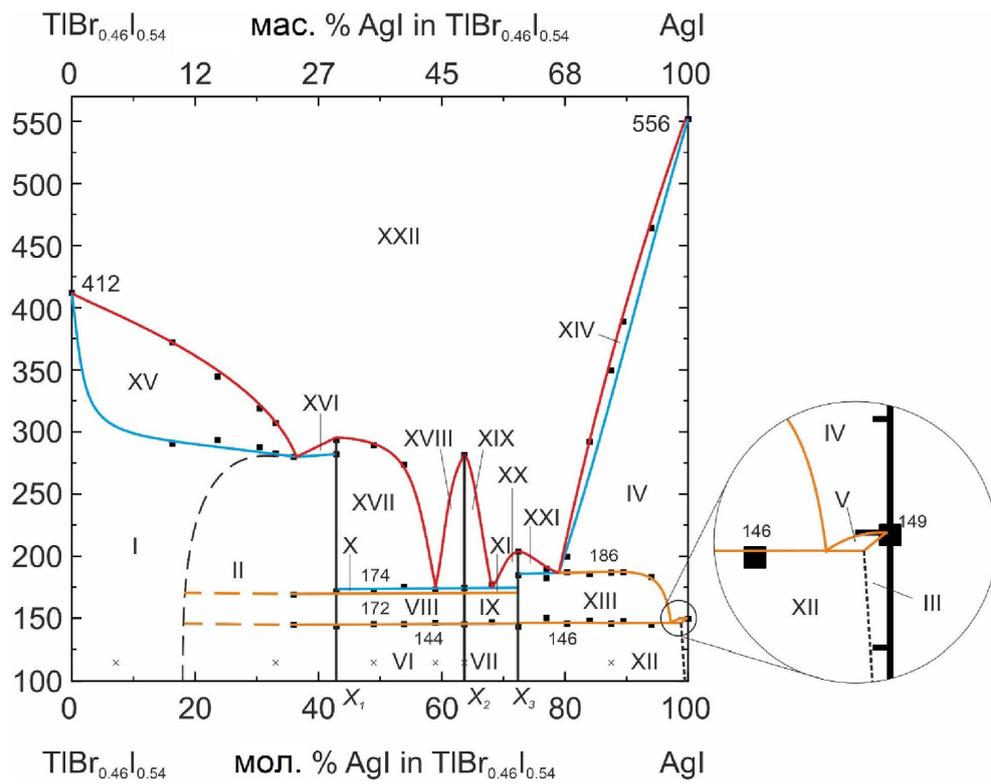
25

30

35

40

45



Фиг. 1