



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/515 (2024.01); C04B 35/62625 (2024.01); C04B 2235/444 (2024.01); C04B 2235/9653 (2024.01); C01G 5/02 (2024.01); B82Y 30/00 (2024.01); B82Y 40/00 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023126738, 19.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2023

Дата регистрации:
06.05.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2023

(45) Опубликовано: 06.05.2024 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),
Кондрашин Владислав Максимович (RU),
Южаков Иван Владимирович (RU),
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Пестерева Полина Владимировна (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: RU 2787656 C1, 11.01.2023. RU
2779713 C1, 12.09.2022. WO 2000/036458 A1,
22.06.2000. RU 2787549 C1, 10.01.2023.
ЖУКОВА Л.В., ред., "Перспективные
терагерцовые материалы: кристаллы и
керамика", Екатеринбург, изд. УМЦ-УПИ,
2020, 308 с.

(54) Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ (варианты)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения новой элементной базы на основе твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для терагерцовой и инфракрасной областей, конкретно к оптической нанокерамике, которая может быть использована в области оптики и фотоники, лазерной физики, нелинейной и инфракрасной волоконной оптики в инфракрасной и терагерцовой областях. Способ получения оптической нанокерамики включает предварительное получение шихты гидрохимическим базовым методом термозонной

кристаллизации-синтеза путём растворения до насыщения при температуре 100°C твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твёрдого раствора $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из неё при температуре 60°C ромбической и кубической фаз. Ромбическая фаза имеет состав $\text{P}_{1-3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$

структурного типа NaCl. Затем проводят сушку шихты и расплавление в ампуле с капиллярным отверстием в коническом дне, после чего расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод- и кислородсодержащих примесей в процессе перемещения ампулы в нижнюю зону установки. Полученный нанокерамический блок отжигают и вырезают из него изделия. Технический результат изобретения – получение

высокопрозрачной нанокерамики до 76-78% в видимом и инфракрасном диапазонах от 0,47 до 65,0 мкм в зависимости от химического состава, а также в терагерцовом диапазоне от 4,6 до 30,0 ТГц (65,0-10,0 мкм). Нанокерамика обладает показателем преломления 2,1-2,2, негигроскопична, пластична, устойчива к УФ и ионизирующим излучениям. 3 н.п. ф-лы, 8 пр., 2 ил.

RU 2 8 1 8 8 5 C 1

RU 2 8 1 8 8 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/515 (2006.01)
G02B 6/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 35/515 (2024.01); *C04B 35/62625* (2024.01); *C04B 2235/444* (2024.01); *C04B 2235/9653* (2024.01);
C01G 5/02 (2024.01); *B82Y 30/00* (2024.01); *B82Y 40/00* (2024.01)

(21)(22) Application: **2023126738, 19.10.2023**

(24) Effective date for property rights:
19.10.2023

Registration date:
06.05.2024

Priority:

(22) Date of filing: **19.10.2023**(45) Date of publication: **06.05.2024** Bull. № 13

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Salimgareev Dmitrii Darisovich (RU),
Kondrashin Vladislav Maksimovich (RU),
Iuzhakov Ivan Vladimirovich (RU),
Iuzhakova Anastasiia Alekseevna (RU),
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),
Pestereva Polina Vladimirovna (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 OF PRODUCING OPTICAL NANOCERAMICS BASED ON SOLID SOLUTIONS OF THE
SYSTEM $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54} - \text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a new element base based on solid solutions of silver and thallium (I) halides for the terahertz and infrared regions, specifically to optical nanoceramics, which can be used in optics and photonics, laser physics, nonlinear and infrared fibre optics in infrared and terahertz regions. Method of producing optical nanoceramics involves preliminary preparation of a mixture by a hydrochemical basic method of thermal-zone crystallization-synthesis by dissolving until saturation at temperature of 100 °C of solid solution $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ and solid solution $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ in aqueous solutions of 3M hydrochloric acid, followed by crystallisation from it at temperature of 60 °C rhombic and cubic phases. Rhombic phase has the composition $\text{Tl}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0.25x}\text{Br}_{1.38+0.29x}\text{I}_{1.62-0.54x}$, and the cubic phase is formed on the basis of a solid solution

of the composition $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ of the structural type CsCl and a solid solution of the composition $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ of the structural type NaCl. Then, mixture is dried and melted in ampoule with capillary hole in conical bottom, thereafter, the melt is instilled into the growth ampoule to remove carbon- and oxygen-containing impurities when the ampoule is moved to the lower zone of the apparatus. Obtained nanoceramic block is annealed and articles are cut from it.

EFFECT: obtaining highly transparent nanoceramics up to 76–78 % in the visible and infrared ranges from 0.47 to 65 mcm depending on the chemical composition, as well as in the terahertz range from 4.6 to 30 THz (65–10 mcm); nanoceramics has a refraction index of 2.1–2.2, is non-hygroscopic, plastic, resistant to UV and ionizing radiation.

3 cl, 8 ex, 2 dwg

Изобретение относится к способу получения новой элементной базы на основе галогенидных металлов (таллий, серебро) для терагерцовой и инфракрасной области, конкретно к оптической нанокерамике. Достижения в области оптики и фотоники, лазерной физики, нелинейной и инфракрасной волоконной оптики стимулируют интенсивные исследования в инфракрасной и терагерцовой области. Но проведение исследований сдерживается недостатком ИК и ТГц материалов, в том числе волоконных, и методов их получения. Поэтому поиск и разработка многофункциональных оптических материалов для широкого спектрального диапазона является актуальной технической задачей.

Известна терагерцовая радиационно стойкая нанокерамика с выходом в готовые изделия до 90 %, изготовленная на основе матрицы из бромида серебра кубической модификации, в решетке AgBr равномерно распределены наночастицы йодида серебра (AgI) и йодида одновалентного таллия (TlI) орторомбической модификации при соотношении ингредиентов, мас. %:

бромид серебра	75,0 - 80,0
йодид серебра	15,0 - 5,0
йодид одновалентного таллия	10,0 - 15,0

[Патент РФ №2 773 896 от 14.06.2022, приоритет от 01.06.2022, бюл. №17]. Но в патенте указан только состав и свойства, но не приведены технологические режимы способа получения нанокерамики.

Известен способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr - TlI, заключающийся в получении гидрохимическим методом высокочистых солей AgBr и TlI, их переплавки методом направленной кристаллизации с последующим образованием за счет геометрического отбора оптимального состава керамики на основе твердых растворов кубической и ромбической фаз согласно фазовой диаграмме плавкости системы AgBr - TlI [Патент РФ 2762966 от 24.12.2021, приоритет от 02.09.2019]. Но керамика разработана для инфракрасного спектрального диапазона от 1,0 до 67,0 мкм и не предназначена для видимой области от 0,4 до 1,0 мкм, а также она обладает высокими показателями преломления до 2,4 и значительной величиной френелевского отражения.

Наиболее близким техническим решением является «Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr - $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, варианты» [Патент РФ №2758552 от 29.10.2021, приоритет от 05.03.2021]. Керамику получают из солей AgBr и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ чистотой 99,9999 мас.%, загружают в ампулу из стекла «пирекс» с коническим дном. расплавляют при 500-520 С, выдерживают 2-3 часа в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, и перемещают ампулу со скоростью 6-8 мм в час в нижнюю зону установки при температуре 260 - 280 С для образования за счет геометрического отбора двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{Tl}_2\text{AgBr}_2\text{I}$, а кубическая фаза на основе AgBr и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ содержит в мас. %:

бромид серебра	58,0 - 99,0;
$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	42,0 - 1,0,

для левой части диаграммы.

Для правой части диаграммы состав компонентов кубической фазы в мас. %:

бромид серебра

3,0 - 15,0;

TlBr_{0,46}I_{0,54}

97,0 - 85,0,

а состав ромбической фазы AgTl₂BrI₂.

Но керамика также предназначена для работы в инфракрасном диапазоне от 1,0 до 40-50,0 мкм, и в зависимости от химического состава обладает высокими показателями преломления до 2,4, что способствует высокому френелевскому отражению.

Существует техническая задача по разработке малоотходного, ресурсо- и энергосберегающего способа получения устойчивой к ионизирующим излучениям и негигроскопичной оптической нанокерамики на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и серебра, с показателем преломления 2,1 - 2,2 на длине волны 10,6 мкм, высокопрозрачной на уровне теоретических значений в видимом и инфракрасном диапазонах от 0,47 до 65,0 мкм, а также в терагерцовой области от 4,6 до 30,0 ТГц, что соответствует ИК диапазону от 65 до 10 мкм, и востребованной для широкого применения в лазерной и ИК волоконной оптике, оптоэлектронике и фотонике, ИК и терагерцовой спектроскопии, термографии, энергетике и космических исследованиях.

Решение проблемы достигается за счет того, что способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl_{0,25}Br_{0,75}, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра AgCl_{0,25}Br_{0,75} и таллия TlBr_{0,46}I_{0,54} в ампулах из стекла «пирекс» с коническим дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту чистотой по катионным примесям 10⁻⁶ - 10⁻⁷ мас. % путем растворения до насыщения при температуре 100 °С твердого раствора состава TlBr_{0,46}I_{0,54} и твердого раствора состава AgCl_{0,25}Br_{0,75} в водных растворах 3 М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60 °С кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав Tl_{2,10}Ag_{0,90}Cl_{0,22}Br_{1,67}I_{1,11}, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава TlBr_{0,46}I_{0,54} структурного типа CsCl и твердого раствора состава AgCl_{0,25}Br_{0,75} структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

TlBr_{0,46}I_{0,54} - 70,0-90,0;

AgCl_{0,25}Br_{0,75} - 30,0-10,0,

затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100 °С до 140 °С и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре 400-460 °С, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод и кислород содержащих примесей и перемещают ее со скоростью 3-3,5 мм/час в нижнюю зону установки с температурой 200-250 °С для получения нанокерамического блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100 °С в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С для получения оптических изделий.

2. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы TlBr_{0,46}I_{0,54} - AgCl_{0,25}Br_{0,75}, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра AgCl_{0,25}Br_{0,75} и таллия TlBr_{0,46}I_{0,54} в ампулах из стекла «пирекс» с коническим

дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту с чистотой по катионным примесям 10^{-6} - 10^{-7} мас. % путем растворения при температуре 100 °С твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3 М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60 °С кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{P}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$ при $0,9 \leq x \leq 1,92$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 36,0-70,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 64,0-30,0,

затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100 °С до 140 °С и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре 350-400 °С, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод и кислород содержащих примесей и перемещают ее со скоростью 3,5-4,5 мм/час в нижнюю зону установки с температурой 160-200 °С для получения нанокерамического блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100 °С в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С для получения оптических изделий.

3. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и таллия $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в ампулах из стекла «пирекс» с коническим дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту с чистотой по катионным примесям 10^{-6} - 10^{-7} мас. % путем растворения при температуре 100 °С твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3 М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60 °С кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{P}_{1,08}\text{Ag}_{1,92}\text{Cl}_{0,48}\text{Br}_{1,94}\text{I}_{0,58}$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 16,0-36,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 84,0-64,0,

затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100 °С до 140 °С и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре 340-380 °С, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод и кислород содержащих примесей и перемещают ее со скоростью 4,4-5,0 мм/час в нижнюю зону установки с температурой 150-165 °С для получения нанокерамического

блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100 °С в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С для получения оптических изделий.

5 Сущность изобретения состоит в том, что разработан способ получения оптической нанокерамики системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, которая обладает высокой прозрачностью до 76-78 % в видимом, инфракрасном диапазонах от 0,47 до 65,0 мкм, а также в терагерцовой области от 4,6 до 30,0 ТГц (65,0-10,0 мкм), в прототипе от 1,0 до 40,0-50,0 мкм. Она относится к новой элементной базе на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Керамика устойчива к
10 ультрафиолетовому и ионизирующему излучениям (см. примеры), так как содержит в составе радиационно стойкие галогениды одновалентного таллия, поэтому она применима в атомной энергетике и космических исследованиях. Керамика негигроскопична и пластична вследствие практически нерастворимых в воде галогенидов серебра и малорастворимых галогенидов одновалентного таллия. Керамика имеет
15 показатели преломления 2,1-2,2, что способствует пониженному френелевскому отражению.

Оптимальные составы нанокерамики определены на основании изученной новой фазовой диаграммы системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, в которой установлен
гетерогенный диапазон, включающий три области в центральной части диаграммы -
20 от 16,0 до 90,0 мол. % твердого раствора $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$. Для каждой области разработаны температурные режимы синтеза нанокерамики, согласно фазовой диаграмме (фиг. 1).

Технология изготовления нанокерамики включает получение высокочистой шихты
25 в виде двух твердых растворов кубической и ромбической фаз определенных составов гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) с выходом до 98 % и чистотой по катионным примесям 10^{-6} - 10^{-7} мас. %. Затем шихту переплавляют по методу направленной кристаллизации, что способствует и удалению анионных примесей, проводят отжиг при 100 °С в течение 24 часов, охлаждают до
30 температуры 25 °С, вырезают заготовки и прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С для получения однородной оптической нанокерамики с выходом в готовые изделия до 95 %. Таким образом разработанный способ является малоотходным, ресурсо- и энергосберегающим, а полученная нанокерамика обладает
многофункциональными свойствами и востребована в различных областях науки и
35 техники: в лазерной и ИК волоконной оптике, оптоэлектронике и фотонике, ИК и терагерцовой спектроскопии, энергетике и космических исследованиях.

Следует еще раз отметить, что синтез оптической нанокерамики системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ включает уже на первом этапе получение высокочистой, однородной
40 по химическому составу шихты на основе двух твердых растворов кубической и ромбической фаз. Шихту получают базовым гидрохимическим методом, названный авторами термозонной кристаллизацией-синтеза (ТЗКС), который совмещает процессы очистки и формирования твердых растворов задаваемого состава чистотой по катионным примесям $10^{-6} - 10^{-7}$ мас. % с выходом до 98 % [Жукова Л.В. Инфракрасные
45 кристаллы. Теория и практика : учебник / Л.В. Жукова, А.С. Корсаков, Д.Д. Салимгареев. - Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2015. - с. 46-73, Отечественные разработки ИК-оптических материалов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия / Л.В. Жукова, А.Е. Львов, А.С. Корсаков, Д.Д.

Салимгареев, В.С. Корсаков // Оптика и спектроскопия. - 2018. - Том 125, № 6. - С. 933-943].

Пример 1.1. Первая область нанокерамики (Фиг. 1)

Базовым гидрохимическим методом ТЗКС получили двухфазную шихту, чистотой 10^{-6} - 10^{-7} мас. % по катионным примесям следующим образом. Исходные компоненты состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ растворяют до насыщения при температуре 100 °С в водных растворах 3 М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60 °С ромбической фазы состава $\text{Tl}_{2,10}\text{Ag}_{0,90}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{1,67}\text{I}_{1,11}$ и кубической фазы, которая формируется на основе твердых растворов $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ при следующем их соотношении в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 70,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 30,0.

Затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100 до 140 °С, загружают ее в ампулы из стекла «пирекс» с отверстием в коническом дне. Шихту расплавляют при температуре 400 °С для удаления следов воды, кислород и углерод содержащих примесей, прокапывают расплав в ростовую ампулу, которую перемещают со скоростью 3,5 мм/ч из верхней зоны в нижнюю зону установки при температуре 200 °С, реализующей метод направленной кристаллизации. Полученный нанокерамический блок отжигают при 100 °С в этой же установке в течение 24 часов. Для получения оптических полированных изделий из нанокерамики вырезают на токарном станке заготовки и прессуют их под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С. При этом выход составляет 95 %. Таким же способом получают плоскопараллельные пластины для изучения радиационно-оптических свойств получаемой нанокерамики.

На спектрофотометре фирмы UV 1800, Shimadzu (190-1100 нм), IR Prestige-21, Shimadzu (1,28-41,7 мкм) и Vertex-80, Bruker (14,7-60,6 мкм) были сняты спектры пропускания нанокерамики. Она пропускает без окон поглощения от видимого до дальнего ИК диапазона:

- в видимой и ближней ИК области от 0,51 до 2,0 мкм с прозрачностью 64-66 %;
- в средней и дальней ИК области от 2,0 до 60,0 мкм с прозрачностью до 78 %.

Следует отметить, что нанокерамика прозрачна и в широком терагерцовом диапазоне от 5,0 до 30,0 ТГц, которому соответствует средний и дальний ИК диапазоны от 60,0 до 10,0 мкм.

Нанокерамика устойчива к УФ облучению длиной волны 260-500 нм в течение 510 мин, а также устойчива к бета-облучению дозой до 1000 кГр. Исследование проводилось на линейном ускорителе электронов модели УЭЛР-10-10С.

На фиг. 2 представлена фотография наноструктуры оптической керамики системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}\text{-AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, полученной методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Величина ромбической фазы от 60 до 70 нм.

Показатель преломления нанокерамики данного состава на длине волны 10,6 мкм определяли спектроскопическим методом и интерференционным методом Майкельсона, он равен 2,18.

Пример 1.2.

Эксперименты проводили как в примере 1.1. Базовым методом ТЗКС получили двухфазную шихту ромбической фазы состава $\text{Tl}_{2,10}\text{Ag}_{0,90}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{1,67}\text{I}_{1,11}$ и кубической фазы состава в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 90,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 10,0.

Шихту расплавляют при температуре 460 °С и со скоростью 3,0 мм/час перемещают ампулу в нижнюю зону установки с температурой 250 °С. Получена оптическая нанокерамика с показателем преломления 2,2 на длине волны 10,6 мкм, высокопрозрачная до 76 % в широком спектральном диапазоне от 0,53 до 65,0 мкм. В терагерцовом диапазоне она пропускает от 4,6 до 30,0 ТГц, что соответствует среднему и дальнему ИК диапазону от 65,0 до 10,0 мкм.

Пример 1.3.

Получена базовым методом ТЗКС шихта для нанокерамики на основе ромбической фазы состава $\text{Tl}_{2,10}\text{Ag}_{0,90}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{1,67}\text{I}_{1,11}$ и кубической фазы, состава в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 80,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 20,0,

которую плавят при температуре 420 °С и перемещают ампулу со скоростью 3,5 мм/час в зону с температурой 240 °С. Нанокерамика устойчива к УФ и ионизирующему излучениям, имеет показатель преломления 2,19 и высокопрозрачна без окон поглощения в диапазоне от 0,52 до 62,0 мкм, а в терагерцовой области от 4,8 до 30,0 ТГц (62,0 - 10,0 мкм).

Пример 2.1. Вторая область нанокерамики (фиг. 1)

Базовым методом ТЗКС получили высокочистую двухфазную шихту как в примере 1.1. Она включает ромбическую фазу состава $\text{Tl}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$ при $x=1,92$ и кубическую фазу состава в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 36,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 64,0.

Затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100 до 140 °С и расплавляют ее при температуре 350 °С с последующим перемещением ампулы со скоростью 4,5 мм/час в зону с пониженной температурой до 160 °С. Из полученного нанокерамического блока изготавливают оптические изделия путем прессования под давлением 1,2 МПа и температуре 180 °С с выходом до 95 %. Таким же образом получают плоскопараллельные пластины с оптически обработанной поверхностью для измерения физико-химических свойств.

Нанокерамика с показателем преломления 2,14 на длине волны 10,6 мкм прозрачна до 77 % в видимом, инфракрасном и терагерцовом диапазонах от 0,5 до 53,0 мкм. Она устойчива к УФ и ионизирующему излучениям.

Пример 2.2.

Получили оптическую нанокерамику на основе ромбической фазы состава $\text{Tl}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$ при $x=0,9$ и кубической фазы состава в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 70,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 30,0,

согласно технологическим режимам, приведенным в примере 1.1. и с такими же радиационно-оптическими свойствами.

Пример 2.3.

Базовым методом ТЗКС изготовили шихту на основе ромбической фазы состава $\text{Tl}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$ при $x=1,5$ и кубической фазы состава в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ - 50,0;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 50,0,

которую расплавляют при 390 °С с последующим перемещением со скоростью 4 мм/час в нижнюю зону установки с температурой 180 °С. Получена высокочистая, негигроскопичная и пластичная нанокерамика с показателем преломления 2,16 на длине волны 10,6 мкм, прозрачная до 76 % в спектральном диапазоне от 0,51 до 55,0

мкм.

Пример 3.1. Третья область нанокерамики (фиг. 1)

Эксперименты проводили, как в примере 1.1. Получена шихта на основе ромбической фазы состава $Tl_{1,08}Ag_{1,92}Cl_{0,48}Br_{1,94}I_{0,58}$ и кубической фазы состава в мол. %:

$TlBr_{0,46}I_{0,54}$ - 16,0;

$AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ - 84,0.

Шихту расплавляют в ампуле при 380 °С с последующим перемещением ее со скоростью 5 мм/час в зону с температурой 165 °С. Керамика прозрачна до 78 % в спектральном диапазоне от 0,47 до 51,0 мкм, в терагерцовом диапазоне от 5,9 до 30,0 ТГц (51,0 - 10, мкм). показатель преломления на длине волны 10,6 мкм 2,1.

Пример 3.2.

Получена нанокерамика состава ромбической фазы $Tl_{1,08}Ag_{1,92}Cl_{0,48}Br_{1,94}I_{0,58}$ и кубической фазы состава в мол. %:

$TlBr_{0,46}I_{0,54}$ - 36,0;

$AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ - 64,0,

как в примере 2.1 и с такими же радиационно-оптическими свойствами.

Пример 3.3.

Шихту на основе ромбической фазы состава $Tl_{1,08}Ag_{1,92}Cl_{0,48}Br_{1,94}I_{0,58}$ и кубической фазы состава в мол. %:

$TlBr_{0,46}I_{0,54}$ - 30,0;

$AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ - 70,0,

расплавляли при 340 °С, затем переместили ампулу со скоростью 4,4 мм/час в зону при 150 °С. Получена высокопрозрачная до 77 % без окон поглощения в диапазоне от 0,49 до 55,0 мкм нанокерамика. В терагерцовой области нанокерамика прозрачна от 5,5 до 30 ТГц (55,0-10,0 мкм). Она радиационно стойкая, негигроскопичная, пластичная, с показателем преломления 2,13 (на длине волны 10,6 мкм) и с выходом в готовое оптическое изделие 95 %.

Оптимальные составы и технологические режимы получения оптической керамики системы $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ - $AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ определены согласно фазовой диаграмме (фиг. 1), в которой установлены три гетерогенные области существования двухфазных твердых растворов при комнатной температуре, подтвержденные экспериментально, согласно полученной керамике (см. примеры 1.1 - 3.3). В случае отклонения от составов, приведенных в формуле, не удастся синтезировать керамику с указанными в примерах свойствами.

Технический результат

Разработана высокопрозрачная до 76-78 % в видимом и инфракрасном диапазонах от 0,47 до 65,0 мкм в зависимости от химического состава, а также в терагерцовом диапазоне от 4,6 до 30,0 ТГц (65,0-10,0 ТГц) негигроскопичная, пластичная, устойчивая к УФ и ионизирующим излучениям, с показателем преломления 2,1-2,2 оптическая нанокерамика системы $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ - $AgCl_{0,25}Br_{0,75}$ с выходом в готовое оптическое изделие до 95 %. За счет совокупности многофункциональных свойств керамика предназначена для изготовления нового класса оптических изделий и волоконно-

оптических устройств для лазерной техники, оптоэлектроники и фотоники, ИК и терагерцовой спектроскопии, термографии, энергетики и космических исследований.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и таллия $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в ампулах из стекла «пирекс» с коническим дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту чистотой по катионным примесям 10^{-6} - 10^{-7} мас. % путем растворения до насыщения при температуре 100°C твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60°C кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{Pb}_{2,10}\text{Ag}_{0,90}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{1,67}\text{I}_{1,11}$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 70,0-90,0$;

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - 30,0-10,0$,

затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100°C до 140°C и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре $400-460^{\circ}\text{C}$, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод- и кислородсодержащих примесей и перемещают ее со скоростью 3-3,5 мм/ч в нижнюю зону установки с температурой $200-250^{\circ}\text{C}$ для получения нанокерамического блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100°C в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180°C для получения оптических изделий.

2. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и таллия $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в ампулах из стекла «пирекс» с коническим дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту с чистотой по катионным примесям 10^{-6} - 10^{-7} мас. % путем растворения при температуре 100°C твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60°C кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{Pb}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Cl}_{0,25x}\text{Br}_{1,38+0,29x}\text{I}_{1,62-0,54x}$ при $0,9 \leq x \leq 1,92$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 36,0-70,0;$

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - 64,0-30,0,$

затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100°C до 140°C и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре 350-400°C, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод- и кислородсодержащих примесей и перемещают ее со скоростью 3,5-4,5 мм/ч в нижнюю зону установки с температурой 160-200°C для получения нанокерамического блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100°C в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180°C для получения оптических изделий.

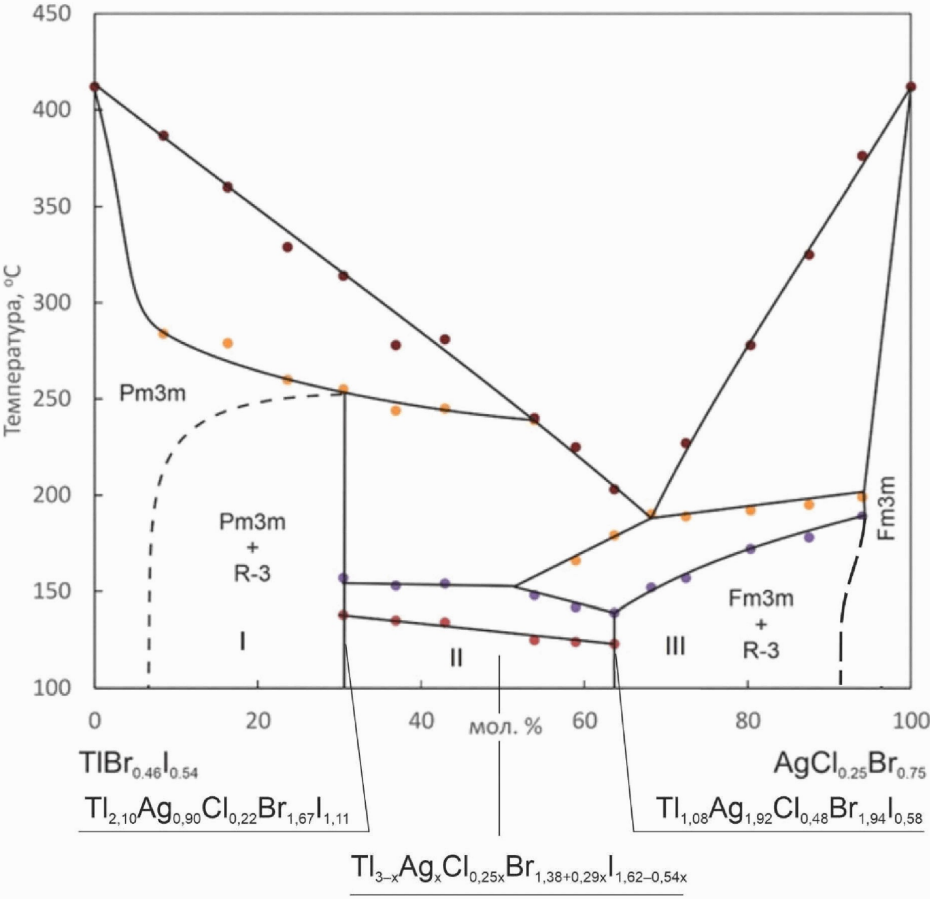
3. Способ получения оптической нанокерамики на основе твердых растворов системы $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, включающий расплавление высокочистых солей галогенидов серебра $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ и таллия $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в ампулах из стекла «пирекс» с коническим дном в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, с последующим перемещением ампулы в нижнюю зону установки с пониженной температурой для кристаллизации двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отличающийся тем, что предварительно получают гидрохимическим базовым методом термозонной кристаллизации-синтеза шихту с чистотой по катионным примесям $10^{-6}-10^{-7}$ мас. % путем растворения при температуре 100°C твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ в водных растворах 3М соляной кислоты с последующей кристаллизацией из нее при температуре 60°C кубической и ромбической фаз, при этом ромбическая фаза имеет состав $\text{P}_{1,08}\text{Ag}_{1,92}\text{Cl}_{0,48}\text{Br}_{1,94}\text{I}_{0,58}$, а кубическая фаза формируется на основе твердого раствора состава $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ структурного типа CsCl и твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ структурного типа NaCl при следующем соотношении компонентов в мол. %:

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - 16,0-36,0;$

$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - 84,0-64,0,$

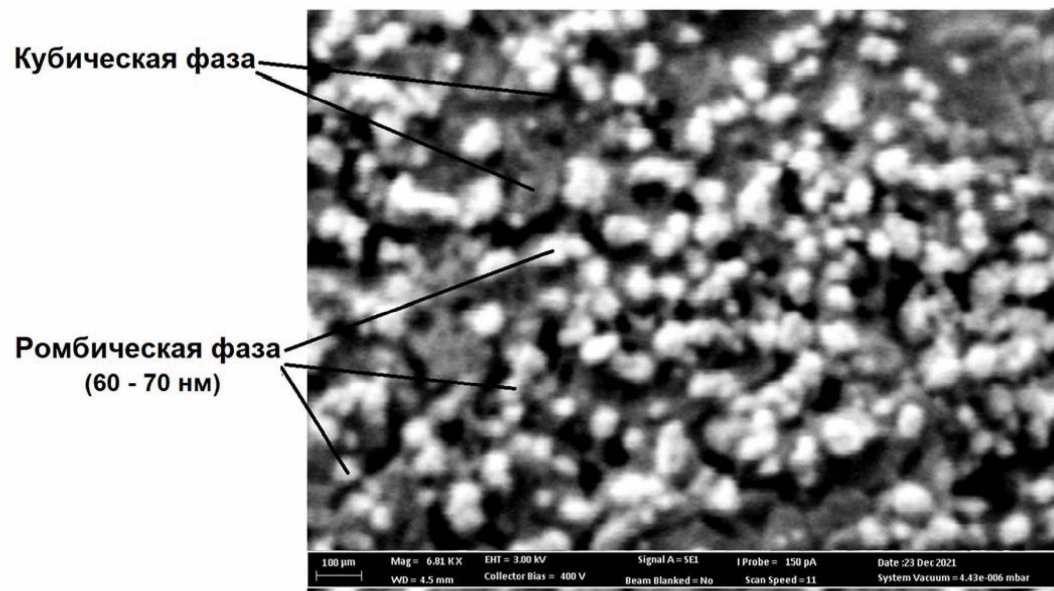
затем проводят поэтапную сушку шихты при температуре от 100°C до 140°C и загружают ее в ампулы с капиллярным отверстием в коническом дне, расплавляют при температуре 340-380°C, расплав прокапывают в ростовую ампулу для удаления углерод- и кислородсодержащих примесей и перемещают ее со скоростью 4,4-5,0 мм/ч в нижнюю зону установки с температурой 150-165°C для получения нанокерамического блока, затем проводят отжиг в этой же установке при 100°C в течение 24 часов, вырезают заготовки, прессуют под давлением 1,2 МПа и температуре 180°C для получения оптических изделий.

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2