



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/5152 (2023.08); C04B 35/626 (2023.08); G02B 1/02 (2023.08); B82Y 30/00 (2023.08); C04B 2235/444 (2023.08); C04B 2235/762 (2023.08); C04B 2235/767 (2023.08); C04B 2235/9653 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023103099, 13.02.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.02.2023

Дата регистрации:
11.12.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.02.2023

(45) Опубликовано: 11.12.2023 Бюл. № 35

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: RU 2767628 C1, 18.03.2022. RU
2774554 C1, 21.06.2022. US 20030222380 A1,
04.12.2003. EP 1944275 A1, 16.07.2008. US 9998680
B2, 12.06.2018.

(54) Галогенидсеребряная нанокерамика на основе твёрдых растворов системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$

(57) Реферат:

Изобретение относится к классу оптических материалов на основе галогенидов серебра, конкретно к галогенидсеребряной радиационно устойчивой в температурном интервале от -190 до 200°C нанокерамике системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$, которая может быть использована для изготовления световодов, так как является прозрачной без окон поглощения от видимого до дальнего инфракрасного диапазона от 0,48 до 55,0 мкм, нетоксичной, пластичной, нерастворимой в воде. Галогенидсеребряная нанокерамика изготовлена на основе двух твердых растворов: гексагональной фазы структурного типа вюрцит Pb_3mc состава $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ и кубической фазы

структурного типа NaCl $\text{Fm}3\text{m}$ состава $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$ при следующем соотношении компонентов, мол. %: $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ 96,0-16,0, $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$ 4,0-84,0. Изготовление из нанокерамики ИК-световодов с дефектной боковой поверхностью позволяет повысить чувствительность ИК-волоконных зондов в 2 раза при определении состава химических веществ по сравнению с гладкой поверхностью ИК-световодов, получаемых из монокристаллов. Нанокерамика прозрачна в области 0,48-55,0 мкм, что позволяет детектировать спектры химических соединений в более широком спектральном диапазоне и обеспечивает ее широкое применение. 2 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C04B 35/5152 (2023.08); C04B 35/626 (2023.08); G02B 1/02 (2023.08); B82Y 30/00 (2023.08); C04B 2235/444 (2023.08); C04B 2235/762 (2023.08); C04B 2235/767 (2023.08); C04B 2235/9653 (2023.08)

(21)(22) Application: 2023103099, 13.02.2023

(24) Effective date for property rights:
13.02.2023

Registration date:
11.12.2023

Priority:

(22) Date of filing: 13.02.2023

(45) Date of publication: 11.12.2023 Bull. № 35

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) SILVER HALIDE NANOCERAMICS BASED ON SOLID SOLUTIONS OF $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ - AgI SYSTEM

(57) Abstract:

FIELD: optical materials.

SUBSTANCE: invention relates to the class of optical materials based on silver halides, specifically to silver halide radiation-resistant in the temperature range from -190 to 200°C nanoceramics of the $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ - AgI system, which can be used for the manufacture of light guides, since it is transparent without absorption windows from the visible to the far infrared range from 0.48 to 55.0 mcm, non-toxic, plastic, insoluble in water. Silver halide nanoceramics is made on the basis of two solid solutions: a hexagonal phase of the wurtzite $\text{P6}_3\text{mc}$ structural type with composition $\text{AgI}_{0.96}\text{Br}_{0.03}\text{Cl}_{0.01}$ and a cubic phase of

the NaCl $\text{Fm}3\text{m}$ structural type with composition $\text{AgCl}_{0.21}\text{Br}_{0.63}\text{I}_{0.16}$ with the following ratio of components, mol.%: $\text{AgI}_{0.96}\text{Br}_{0.03}\text{Cl}_{0.01}$ 96.0-16.0, $\text{AgCl}_{0.21}\text{Br}_{0.63}\text{I}_{0.16}$ 4.0-84.0. Manufacturing IR light guides with a defective side surface from nanoceramics makes it possible to increase the sensitivity of IR fibre probes by 2 times when determining the composition of chemical substances compared to the smooth surface of IR light guides obtained from single crystals.

EFFECT: nanoceramics are transparent in the range of 0.48-55.0 mcm, which makes it possible to detect the spectra of chemical compounds in a wider spectral range and ensures its wide application.

1 cl, 2 dwg, 3 ex

Изобретение относится к новому перспективному классу оптических материалов на основе галогенидов серебра, конкретно к галогенидсеребряной радиационно устойчивой в температурном интервале от -190 до 200°C нанокерамике системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - AgI , прозрачной без окон поглощения от видимого до дальнего инфракрасного

диапазона от $0,48$ до $55,0$ мкм, нетоксичной, пластичной, нерастворимой в воде. Известна терагерцовая галогенидсеребряная нанокерамика на основе нетоксичных и пластичных галогенидов серебра, прозрачных в терагерцовой, инфракрасной и видимой области от $0,45$ до $50,0$ мкм. Она изготовлена на основе системы оптимального состава $5,0\%$ AgCl - $95,0\%$ AgI и бромида серебра [Патент РФ 2774554 от 21.06.2022, приоритет от 27.05.2021].

Но авторы не приводят радиационную стойкость нанокерамики, а также термоустойчивость при повышенной температуре до $+200^{\circ}\text{C}$. Кроме того диапазон пропускания до $50,0$ мкм, что недостаточно для спецприменений.

Наиболее близким техническим решением является терагерцовая галогенидсеребряная нанокерамика на основе твердых растворов галогенидов серебра, изготовленная из твердого раствора $\text{AgBr}_{0,6}\text{Br}_{0,4}$ и хлорида серебра при соотношении ингредиентов, мас. %:

$\text{AgBr}_{0,6}\text{Br}_{0,4}$	70,0-80,0
хлорид серебра	30,0-20,0

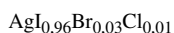
Керамика прозрачна без окон поглощения от видимого до дальнего ИК диапазона ($0,35$ - $45,0$ мкм), а в терагерцовой области от $0,05$ до $10,0$ ТГц с окном поглощения. Она пластична и негигроскопична, химически и радиационно стойкая с выходом $80,0$ - $90,0\%$ и может использоваться при изготовлении волоконно-оптических устройств для медицины, ИК волоконной и лазерной оптики, оптоэлектроники и фотоники [Патент РФ 2767628 от 18.03.2022, приоритет от 25.05.2021].

Недостатки нанокерамики такие же:

- авторы говорят о радиационной и химической стойкости нанокерамики, но не приводят их величин и методик их измерений;
- неизвестна устойчивость керамики при повышенных температурах до $+200^{\circ}\text{C}$, а также при работе в температурном диапазоне -190 до $+200^{\circ}\text{C}$;
- диапазон пропускания от $0,35$ до $45,0$ мкм, а требуется оптика, прозрачная до $55,0$ мкм.

Существует техническая проблема по разработке широкого спектра химических составов радиационно стойкой галогенидсеребряной нанокерамики, устойчивой при работе в температурном диапазоне от -190 до $+200^{\circ}\text{C}$, прозрачной без окон поглощения от видимой до дальней ИК области $0,48$ - $55,0$ мкм, негигроскопичной, нетоксичной и пластичной, что позволяет изготавливать из нее не только оптические изделия для различных областей науки и техники, но и ИК световоды с дефектной шероховатой поверхностью. Световоды необходимы в качестве изогнутой петли в сенсорных волоконных зондах с высокой чувствительностью до $0,0005$ моль/л.

Техническая проблема решается за счет того, что разработана галогенидсеребряная нанокерамика на основе твердых растворов системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - AgI , включающая твердый раствор галогенидов серебра, отличающаяся тем, что она изготовлена на основе двух твердых растворов гексагональной фазы структурного типа вюрцит Pb_3mc состава $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ и кубической фазы структурного типа NaCl $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ состава $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$ при следующем соотношении компонентов, мол. %:



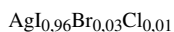
96,0-16,0



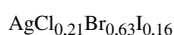
4,0-84,0

Сущность изобретения состоит в том, что разработана новая галогенидсеребряная нанокерамика широкого диапазона составов, обладающая уникальными свойствами на основе **впервые** изученной фазовой диаграммы системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - AgI (фиг. 1).

В данной системе установлены две области - широкая по химическому составу гетерогенная область, в которой существуют при низких температурах 25°C твердые растворы гексагональной структуры и гомогенная область, где находится твердые растворы кубической структуры. Гетерогенная область ограничена двумя твердыми растворами - со стороны йодида серебра (AgI) твердым раствором гексагональной фазы структурного типа вюрцит $\text{P6}_3\text{mc}$ состава $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$, а со стороны $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ограничена твердым раствором кубической фазы структурного типа NaCl Fm3m состава $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$. На основе этих двух твердых растворов получена двухфазная нанокерамика при следующем соотношении компонентов, мол. %:



96,0-16,0



4,0-84,0

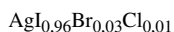
Существование твердых растворов подтверждено рентгенофазовым анализом, а наличие кубической фазы наноразмерной величины в гексагональной фазе определено методом сканирующей электронной микроскопии (фиг. 2).

Галогенидсеребряная нетоксичная нанокерамика устойчива к УФ- и β - излучениям, а также устойчива к воздействию влаги, т. к. галогениды серебра нерастворимы в воде. Она высокопрозрачна без окон поглощения от 0,48 до 55,0 мкм при работе в температурном диапазоне от -190 до +200°C в условиях с повышенной радиацией, т. к. в ее составе содержится более тяжелый по молекулярной массе йодид серебра (см. примеры).

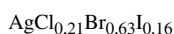
Уникальные свойства нанокерамики определяет, во-первых, ее химический состав однородный по всему объему образцов и структура кристаллических решеток твердых растворов, содержащих катион серебра и три аниона: хлора, брома и йода. Во-вторых, способ получения нанокерамики является более тяжелым и технологичным процессом по сравнению с выращиванием монокристаллов этой же системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - AgI .

Пример 1.

Гидрохимическим базовым методом ТЗКС [Патент РФ «Способ получения высокочистых веществ» №2160795 от 07.07.1999] на основе системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - AgI получают высокочистые твердые растворы гексагональной сингонии структурного типа вюрцит состава $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ и кубической сингонии структурного типа NaCl состава $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$. Затем методом направленной кристаллизации синтезируют галогенидсеребряную нанокерамику на основе полученных двух твердых растворов при следующем соотношении компонентов, мол. %:



96,0



4,0

Из нанокерамики изготавливают плоскопараллельные пластины толщиной до 2 мм. Методом горячего прессования формируют оптическую поверхность и исследуют на них радиационно-оптические свойства нанокерамики. Для видимой, ближней и средней ИК областей применяют спектрометры UV-1800 (Shimadzu) в диапазоне от 190 до 1100

нм и IR Prestige-21 (Shimadzu), охватывающий область от 1,28 до 41,7 мкм. При регистрации спектров на IR Prestige-21 применяют источник излучения глобар, светоделитель на основе CsI, приемник DLaTGS, разрешение 2 см^{-1} , 20 сканов. В длинноволновой области спектра применяют третий спектрометр Vertex-80 (Bruker) со спектральным диапазоном 14,7 - 60,6 мкм, разрешение 2 см^{-1} . Нанокерамика прозрачна в спектральном диапазоне от 0,5 до 55,0 мкм.

Нанокерамика устойчива к УФ излучению при плотности мощности 1 Вт/см^2 в диапазоне длин волн 260-370 нм в течение длительного времени (530 мин). Она устойчива и к β -излучению. Эксперименты проводила на линейном ускорителе электронов УЭЛР-10-10С с поэтапным набором дозы от 50 до 500 кГр и более.

Пример 2.

Методом ТЗКС получают высокочистые твердые растворы гексагональной структуры типа вюрцит и кубической структуры типа NaCl состава, как в примере 1. На основе полученных двух твердых растворов синтезируют нанокерамику методом направленной кристаллизации при следующем соотношении компонентов, мол. %:

$\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$	16,0
$\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$	84,0

Исследование радиационно-оптических свойств проводили как в примере 1. Нанокерамика устойчива к УФ- и β -излучениям и высокопрозрачна без окон поглощения от 0,5 до 54,0 мкм.

Пример 3.

Методом ТЗКС получают высокочистые твердые растворы составов $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ и $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$ и на их основе синтезируют методом направленной кристаллизации галогенидсеребряную нанокерамику при следующем соотношении компонентов, мол. %:

$\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$	56,0
$\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$	44,0

Исследование свойств проводят как в примере 1. Нанокерамика устойчива к УФ- и β -излучениям и прозрачна без окон поглощения от 0,48 до 53,0 мкм.

Таким образом широкий концентрационный диапазон химических составов новой радиационно стойкой галогенидсеребряной нанокерамики разработан и обоснован на основе впервые изученной фазовой диаграммы системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$.

На основе оптимальных составов нанокерамики изготавливают методом экструзии ИК световоды с дефектной, шероховатой поверхностью. Это позволяет повысить чувствительность сенсорных ИК волоконных зондов при онлайн определении состава химических веществ до 0,0005 моль/л по сравнению с чувствительностью 0,001 моль/л ИК световодов с гладкой боковой поверхностью, получаемых на основе монокристаллов систем

$\text{AgCl} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{AgI}$.

Технический результат

Разработана галогенидсеребряная нанокерамика широкого химического состава на основе впервые изученной фазовой диаграммы системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$. Она относится к новому перспективному галогенидному классу инфракрасных и терагерцевых оптических материалов - нетоксичных, негигроскопичных и пластичных

монокристаллов, оптической нанокерамики и световодов на их основе.

Новая нанокерамика обладает уникальным свойством, а именно фото- и радиационно стойкая по сравнению с фоточувствительными монокристаллами и ИК световодами системы AgCl-AgBr. Она предназначена для работы в температурном диапазоне от -190 до +200°C, в том числе в условиях с повышенной радиацией.

Изготовление из нанокерамики ИК световодов с дефектной боковой поверхностью позволяет повысить чувствительность ИК волоконных зондов в 2 раза при определении состава химических веществ по сравнению с гладкой поверхностью ИК световодов, получаемых из монокристаллов.

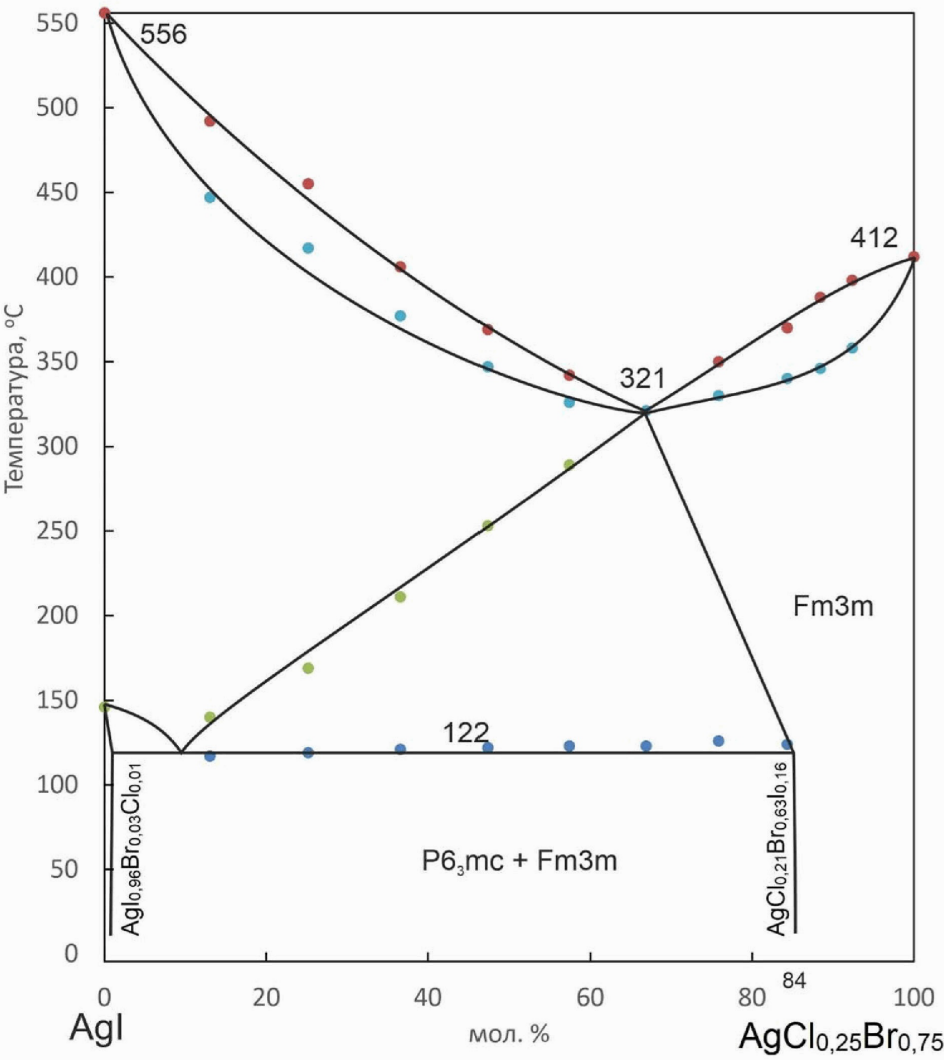
Нанокерамика прозрачна без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,48 до 55,0 мкм, что позволяет детектировать спектры химических соединений в более широком спектральном диапазоне и обеспечивает ее широкое применение.

(57) Формула изобретения

Галогенидсеребряная нанокерамика на основе твердых растворов системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - \text{AgI}$, включающая твердый раствор галогенидов серебра, отличающаяся тем, что она изготовлена на основе двух твердых растворов - гексагональной фазы структурного типа вюрцит Р6₃mc состава $\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$ и кубической фазы структурного типа NaCl Fm3m состава $\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$ при следующем соотношении компонентов, мол. %:

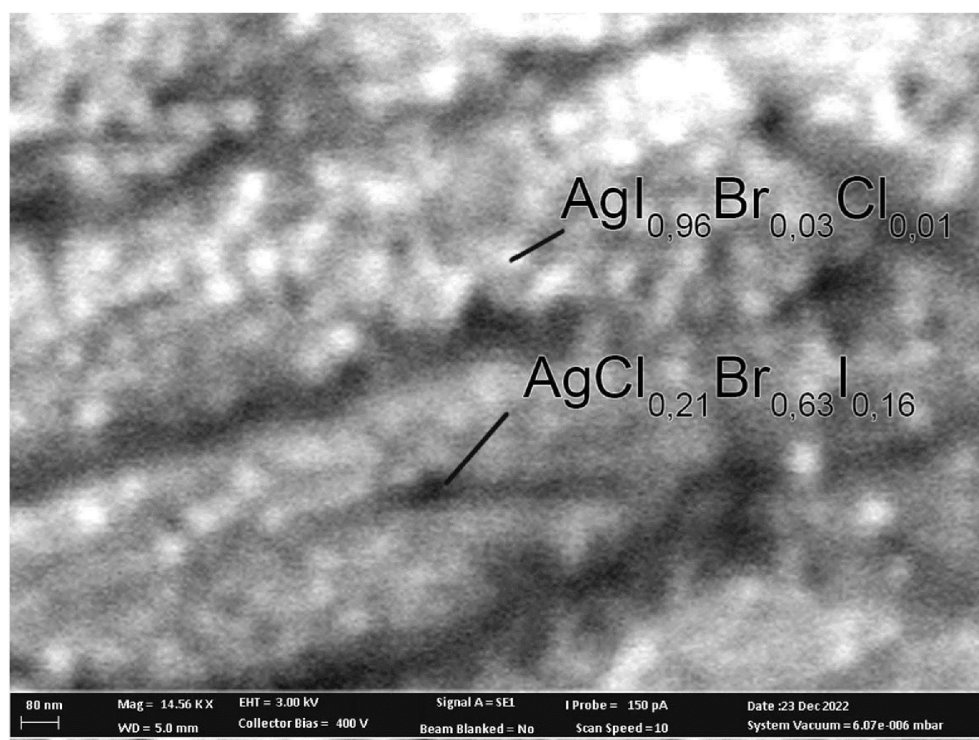
$\text{AgI}_{0,96}\text{Br}_{0,03}\text{Cl}_{0,01}$	96,0–16,0
$\text{AgCl}_{0,21}\text{Br}_{0,63}\text{I}_{0,16}$	4,0–84,0

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2