

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

**RU**

(11)

**2 777 301**

(13)

**C1**

(51) МПК

**G02B 6/00 (2006.01)**

(52) СПК

**G02B 6/0003 (2022.05)**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 02.08.2022)

(21)(22) Заявка: [2021119096](#), 30.06.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.06.2021

Дата регистрации:  
02.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.06.2021

(45) Опубликовано: [02.08.2022](#) Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JPН 09243837 А, 19.09.1997. EP  
0261484 А1, 30.03.1988. JPН 07306326 А,  
21.11.1995.

Адрес для переписки:  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
ФГАОУ ВО УФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),  
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),  
Львов Александр Евгеньевич (RU),  
Корсаков Александр Сергеевич (RU),  
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),  
Орлов Альберт Николаевич (RU),  
Осипов Владимир Васильевич (RU),  
Лисенков Василий Викторович (RU),  
Платонов Вячеслав Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

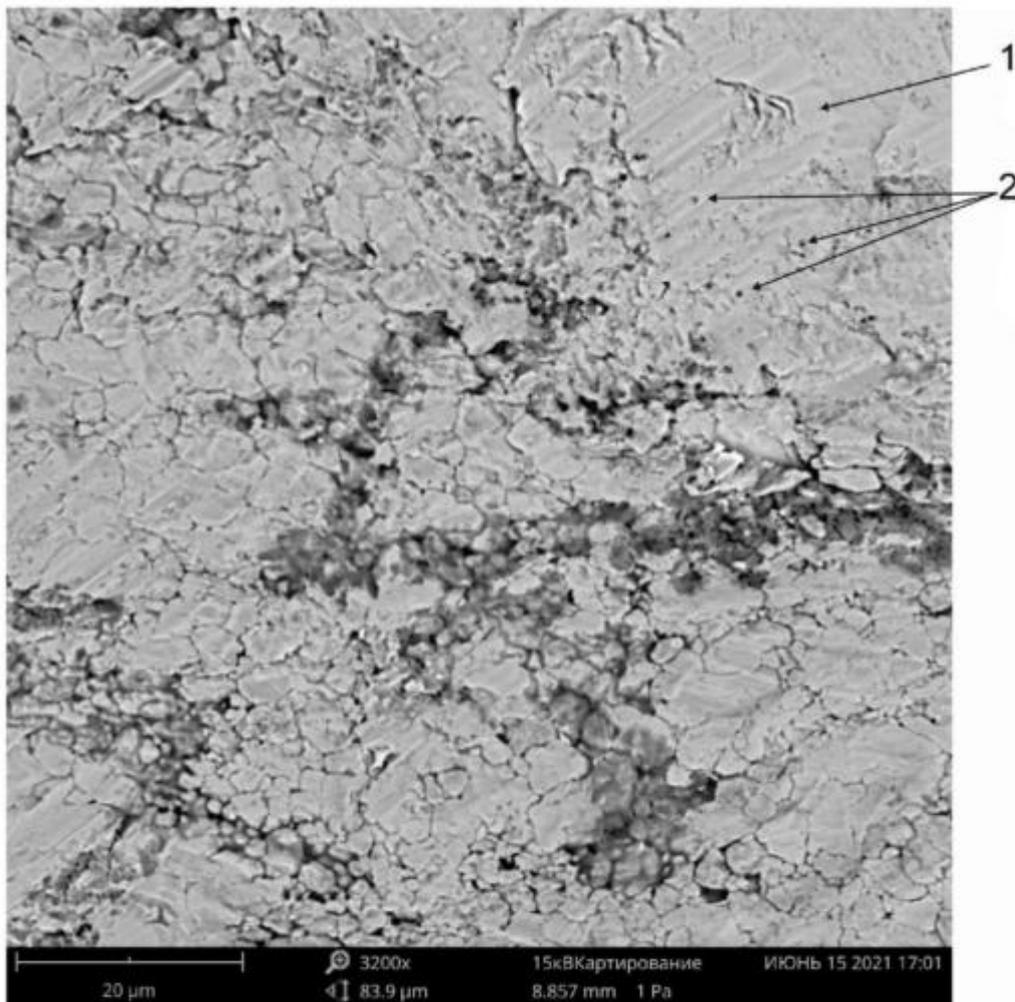
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) Люминесцентный галогенидсеребряный световод

(57) Реферат:

Изобретение относится к люминесцентным материалам, а именно к люминесцентным галогенидсеребряным световодам, предназначенным в качестве

перспективной активной среды при изготовлении волоконных лазеров ближнего и среднего инфракрасного диапазона. Люминесцентный галогенидсеребряный световод содержит галогенидсеребряную керамику состава  $\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ , легированную оксидами редкоземельных элементов, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:  $\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$  - 97,0-99,0; оксид редкоземельного элемента - 3,0-1,0. Изобретение обеспечивает при накачке генерацию в ближней и средней ИК областях спектра при комнатной температуре. 3 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 пр.



Фиг. 1

Изобретение относится к люминесцентным материалам, а именно к люминесцентным галогенидсеребряным световодам, предназначенным в качестве перспективной активной среды при изготовлении волоконных лазеров ближнего и среднего инфракрасного диапазона.

Известны люминесцентные кристаллы на основе бромида серебра, легированные ионами празеодима и эрбия [D. Bunimovich, L. Nagli, A. Katzir, "Luminescence properties of praseodymium- and erbium-doped silver bromide crystals," Applied Optics, Vol. 36, №. 30, 1997, P. 7708-7711]. Люминесценция кристаллов исследована в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра при низких температурах - жидкого азота и гелия. Установлено, что ионы редкоземельных элементов, такие как неодим (Nd), празеодим (Pr) и эрбий (Er), можно эффективно внедрять в галогениды серебра и вызывать при накачке на длине волны 489 нм люминесценцию в диапазоне от 550 до 2520 нм в кристаллах  $\text{AgBr}$ , легированных  $\text{PrCl}_3$ . Но известны

люминесцентные галогенидсеребряные кристаллы, а не люминесцентные галогенидсеребряные световоды. Кроме того, спектры люминесценции исследованы при низких температурах, а для практического применения требуются оптические материалы, люминесцирующие при комнатной температуре. Тушение полос люминесценции при повышенной температуре возможно объяснить недостаточным количеством легирующей примеси в матрице.

Известны галогенидсеребряные кристаллы состава  $\text{AgCl}_{0.77}\text{Br}_{0.23}$  и кристаллы  $\text{AgBr}$ , легированные  $\text{PrCl}_3$  [L. Nagli, A. German, A. Katzir, "Spectroscopic studies of  $\text{Pr}^{3+}$  ions in silver halide crystals," *Applied Optics*, Vol. 39, №. 27, 2000, P. 5070-5075]. Люминесценцию кристаллов также исследовали в видимой и инфракрасной областях спектра при температурах жидкого азота и гелия. Выявлена сильная зависимость спектроскопических свойств ионов  $\text{Pr}^{3+}$  от состава галогенидсеребряного кристалла. Впервые обнаружены в галогенидсеребряных кристаллах длинноволновые полосы ИК люминесценции до 2520 нм, обладающие высоким квантовым выходом при накачке на длине волны 591 нм. Но люминесценция определялась, во-первых, в кристаллах  $\text{AgCl}_{0.77}\text{Br}_{0.23}$ , а не в световодах, во-вторых, исследование также проводили при низких температурах, а при ее повышении наблюдалось тушение некоторых полос люминесценции. Этот эффект можно объяснить зависимостью количества легирующего компонента  $\text{PrCl}_3$  от состава галогенидсеребряного кристалла  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

Известны галогенидсеребряные кристаллы той же системы  $\text{AgCl-AgBr}$  состава  $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ , легированные хлоридом диспрозия  $\text{DyCl}_3$  в количестве, мас. %: 0,05, 0,1 и 0,3 [A. G. Okhrimchuk, A.D. Pryamikov, K. N. Boldyrev, L. N. Butvina, E. Sorokin, "Collective phenomena in Dy-doped silver halides in the near- and mid-IR," *Optical Materials Express*, Vol. 10, №. 11, 2020, 2834-2848]. Люминесценцию кристаллов  $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} : \text{Dy}$  в ближнем и среднем ИК диапазоне также исследовали при низких температурах. Сделан вывод, что кристаллы являются перспективной активной средой для генерации колебаний на длинах волн 3,0 мкм и 4,3 мкм при накачке на длине волны 1,3 мкм. Отмечено, что при получении из кристаллов методом горячей экструзии поликристаллических волокон возможно разработать волоконный лазер среднего ИК диапазона.

Но известны люминесцентные кристаллы, а не световоды, в которых максимальное люминесцентное свечение наблюдалось при низких температурах жидкого азота. Следует отметить, что люминесценция в кристаллах, легированных именно хлоридами РЗЭ, наблюдается за счет свечения ионов ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и др.), а не за счет оксобромидов редкоземельных элементов ( $\text{NdOBr}$ ,  $\text{YbOBr}$ ,  $\text{DyOBr}$ ), как это осуществляется в разработанных люминесцентных световодах. Кроме того, для практического применения люминесцентные свойства должны фиксироваться при комнатных температурах как в люминесцентных кристаллах, так и в световодах.

Существует техническая проблема по разработке люминесцентного кристаллического световода, легированного редкоземельными элементами (РЗЭ), люминесцирующего при комнатной температуре, прозрачного от 2,0 до 20,0 мкм, пластичного и негигроскопичного, предназначенного в качестве активной среды при изготовлении волоконных лазеров ближнего и среднего ИК диапазона.

Решение проблемы достигается за счет того, что люминесцентный галогенидсеребряный световод, характеризующийся тем, что он содержит галогенидсеребряную керамику состава  $\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ , легированную оксидами редкоземельных элементов, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

$\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$

-97,0 - 99,0

оксид редкоземельного элемента

-3,0 - 1,0

2. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид диспрозия.

3. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид неодима.

4. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид иттербия.

Разработанный люминесцентный галогенидсеребряный световод имеет преимущество перед известными аналогами:

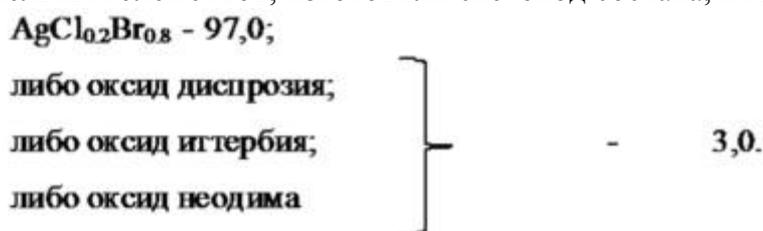
1. Создан люминесцентный световод, легированный оксидами редкоземельных элементов, люминесцирующий при комнатной температуре, а не люминесцентные кристаллы, легированные хлоридами РЗЭ, люминесцирующие при низких температурах (жидкого азота).

2. Эффективная люминесценция в световодах наблюдается при комнатной температуре за счет центров свечения - оксобромидов DyOBr, NdOBr, YbOBr в количестве 1,0 - 3,0 мас.%, а не за счет ионов редкоземельных элементов, которые введены в состав кристаллов  $AgCl_{0.77}Br_{0.23}$  и  $AgCl_{0.5}Br_{0.5}$  в виде хлоридов в количестве 0,01, 0,05, 0,1 и 0,3 мас.%.

Сущность изобретения состоит в том, что разработан новый люминесцентный галогенидсеребряный световод для ближнего и среднего инфракрасного диапазона, изготовленный из галогенидсеребряной керамики, легированной оксидами редкоземельных элементов. Керамику на основе твердого раствора состава  $AgCl_{0.2}Br_{0.8}$ , легированную оптимальным количеством от 1,0 до 3,0 мас.% оксидов диспрозия, либо неодима, либо иттербия, получают методом термозонной кристаллизации-синтеза - гидрохимическим методом [Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, А. С. Корсаков, А. Е. Львов, Л. В. Жукова, Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика: учебное пособие. ООО "Издательство УМЦ УПИ", 2020, 308 с.]. При этом оксиды РЗЭ встраиваются в матрицу  $AgCl_{0.2}Br_{0.8}$  в виде оксобромидов DyOBr, либо YbOBr, либо NdOBr, которые являются центрами свечения - люминесценции при комнатной температуре. В световодах, полученных методом экструзии из такой керамики, оксобромиды редкоземельных элементов 2 размером 20-100 нм распределены в матрице 1 (Фиг. 1. Наноструктура торца люминесцентного галогенидосеребряного световода). Световод пропускает в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм, он пластичен и негигроскопичен, так как его основной состав - нерастворимые в воде и пластичные галогениды серебра (см. примеры). Выбор оптимального количества РЗЭ основан на результатах математического моделирования и подтвержден экспериментальными исследованиями.

Пример 1.

Методом экструзии из керамики, легированной одним из трех видов оксидов редкоземельных элементов, изготовили световод состава, в мас. %:



Методом сканирующей электронной микроскопии сняли наноструктуру торца световода, в котором в качестве центров свечения - люминесценции являются оксобромиды редкоземельных элементов (фиг. 1).

На спектрофотометре фирмы Shimadzu IR Prestige-21 (1,28 - 41,7 мкм) сняли спектры пропускания в инфракрасной области для трех видов люминесцентных световодов. Световоды пропускают в спектральном диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм с прозрачностью до 70%.

Световод, легированный  $Dy_2O_3$ , при накачке диодным лазером на длине волны 1,08 мкм генерирует при комнатной температуре в средней ИК области на длинах волн 2,4 мкм, 4,5 мкм, 5,5 мкм.

Световод, легированный  $Nd_2O_3$ , при накачке диодным лазером на длине волны 807 нм генерирует (люминесцирует) при комнатной температуре в ближней и средней ИК областях на длинах волн 1,06 мкм, 4,5 мкм, 5,0 мкм и 6,5 мкм.

Световод, легированный  $Yb_2O_3$ , при накачке диодным лазером на длине волны 970 нм генерирует при комнатной температуре в ближней ИК области на длине волны 1,07 мкм.

Пример 2.

Методом экструзии изготовили люминесцентные световоды, как в примере 1, состава в мас. %:

$AgCl_{0.2}Br_{0.8}$ - 99,0;	}	-	1,0.
либо оксид диспрозия;			
либо оксид иттербия;			
либо оксид неодима			

Для трех видов люминесцентных световодов сняты спектры пропускания в ИК диапазоне. Они прозрачны до 70 % в спектральном диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм. Наноструктура торца люминесцентного световода представлена на фиг. 1.

Световоды генерируют при комнатной температуре в случае их накачки диодными лазерами.

Для световода, легированного  $Dy_2O_3$ , накачка - при 1,08 мкм. генерация - на 2,4 мкм, 4,5 мкм, 5,5 мкм.

Для световода, легированного  $Nd_2O_3$ , накачка - на длине волны 807 нм, генерация - на длине волны 1,06 мкм, 4,5 мкм, 5,0 мкм, 6,5 мкм.

Для световода, легированного  $Yb_2O_3$ , накачка - при 970 нм, генерация - при 1,07 мкм.

Пример 3.

Получили люминесцентные галогенидсеребряные световоды, как в примере 1, состава в мас. %:

$AgCl_{0.2}Br_{0.8}$ - 98,0;	}	-	2,0.
либо оксид диспрозия;			
либо оксид иттербия;			
либо оксид неодима			

Три вида люминесцентных световодов пропускают в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкм с прозрачностью до 70 %. Наноструктура торца люминесцентного световода представлена на фиг. 1.

Как в примере 1, световоды люминесцируют при комнатной температуре в ближней и средней ИК областях в случае их накачки диодными лазерами.

При содержании  $Dy_2O_3$ , либо  $Yb_2O_3$ , либо  $Nd_2O_3$  в галогенидсеребряной матрице состава  $AgCl_{0.2}Br_{0.8}$  менее 1 мас. % не удастся зарегистрировать люминесценцию в световодах при комнатной температуре, а если содержание РЗЭ более 3 мас. %, то происходит тушение некоторых спектров люминесценции в световодах. Кроме того, сужается диапазон пропускания и уменьшается прозрачность до 40 - 60 %.

Технический результат

Разработаны новые люминесцентные галогенидсеребряные световоды, которые при накачке генерируют в ближней и средней ИК областях спектра при комнатной

температуре, что является важным фактором для практического применения. Световоды предназначены в качестве перспективной активной среды для изготовления нового класса волоконных лазеров ближнего и среднего ИК диапазона.

#### Формула изобретения

1. Люминесцентный галогенидсеребряный световод, характеризующийся тем, что он содержит галогенидсеребряную керамику состава  $\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ , легированную оксидами редкоземельных элементов, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

$\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$

97,0-99,0

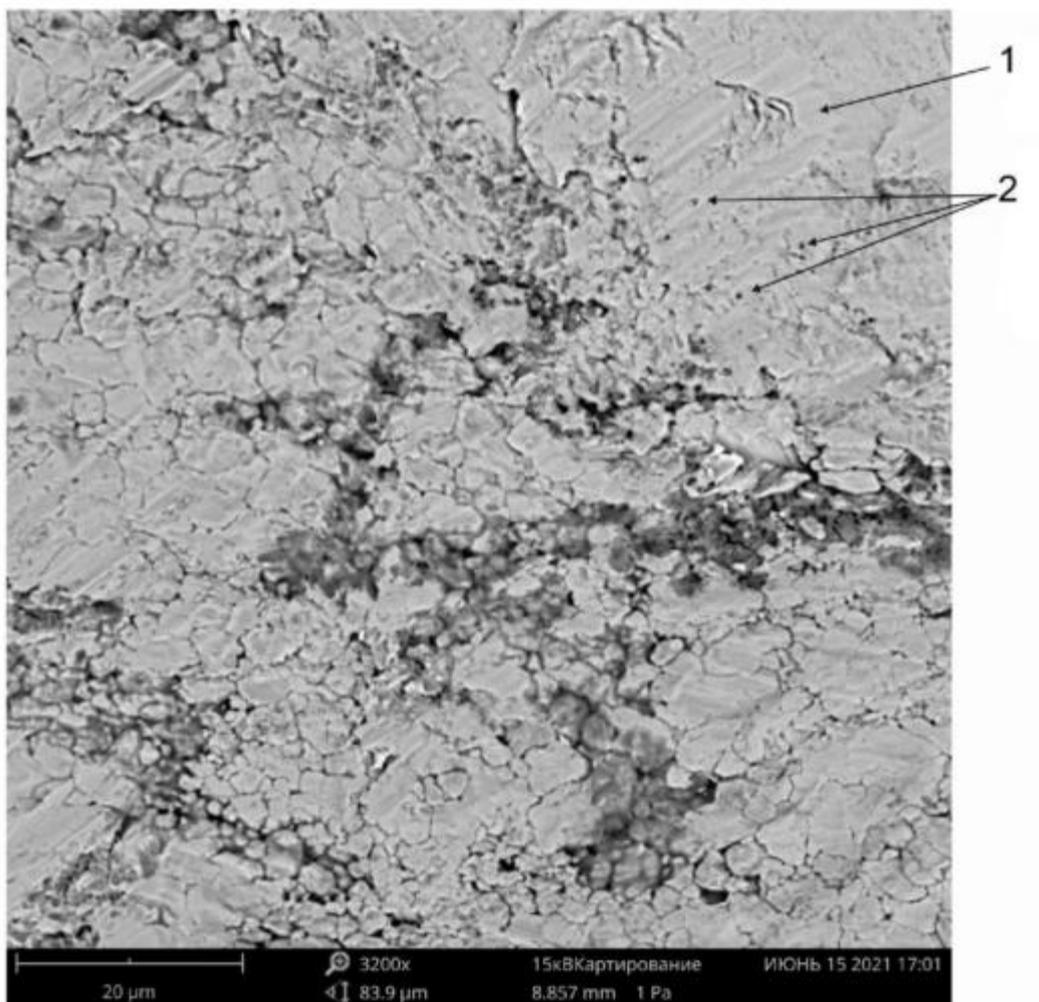
оксид редкоземельного элемента

3,0-1,0

2. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид диспрозия.

3. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид неодима.

4. Люминесцентный галогенидсеребряный световод по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве легирующей добавки применяют оксид иттербия.



Фиг. 1