

## ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_14

УДК 546.05, 535.343.2, 535-15

ГРНТИ 29.31.27, 29.19.04

ВАК 29.31.27, 29.19.04

### Оптические свойства монокристаллов системы AgBr–AgI легированных Nd (III)

Кучеренко Ф. М., Корсаков А. С., \* Жукова Л. В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина, 620062, Екатеринбург, Россия*

email: [fmkucherenko@urfu.ru](mailto:fmkucherenko@urfu.ru), [a.s.korsakov@urfu.ru](mailto:a.s.korsakov@urfu.ru), [\\*l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:*l.v.zhukova@urfu.ru)

Данная работа посвящена исследованию и разработке перспективных материалов (оптических сред) для лазерной техники, основанных на матрицах галогенидов серебра, легированных солями редкоземельных металлов: хлоридом неодима. Была проведена работа по внедрению легирующей добавки  $\text{NdCl}_3$  гидрохимическим методом, а также рентгенофазовым анализом подтверждено наличие допанта в структуре исследуемого материала. Кроме того, зарегистрированы спектры пропускания в видимом и инфракрасном диапазонах, позволяющие определить диапазон максимальной концентрации легирующей добавки. При увеличении концентрации  $\text{NdCl}_3$  наблюдалось значительное падение пропускания как в инфракрасном диапазоне, так и в видимой области. В спектральном диапазоне от 2,0 мкм до 40,0 мкм усиливается падение пропускания с увеличением концентрации легирующей добавки, например, для концентрации в одну десятую массовых процента  $\text{NdCl}_3$  разница составляет 60 % относительно пропускания матрицы, а для концентраций один массовый процент  $\text{NdCl}_3$  и пять массовых процентов  $\text{NdCl}_3$  более 80 % от величины пропускания матрицы.

*Ключевые слова:* галогениды серебра, хлориды редкоземельных элементов, монокристаллы, инфракрасная оптика.

### Введение

Оптические среды для лазерной техники представляют собой керамики, стёкла, также кристаллы. Для диапазона длин волн от 0,5 до 5,0 мкм наиболее распространёнными материалами являются керамики различного состава. Кварцевые стекла обладают диапазоном пропускания от 0,2 до 2 мкм. [1, 2]. Также возможно использование теллуритовых стёкол в качестве матриц для лазерной генерации с диапазоном пропускания от 0,2 до 6,0 мкм [3, 4]. Монокристаллические и поликристаллические матрицы из галогенидов серебра являются коммерчески доступными оптическими средами для применения в изготовлении оптических приборов для работы в среднем и дальнем ИК диапазонах [5, 6]. Монокристаллы и оптическая керамика на основе твёрдых растворов системы AgBr–AgI имеет диапазон пропускания от 0,5 до 40,0 мкм в зависимости от состава, обладают высокой пластичностью и фотостойкостью, что делает данные материалы перспективными для создания на их основе лазерной техники.

Но создание оптических излучателей, основанных на галогенидсеребряных кристаллах, сопряжено с рядом трудностей, а именно с синтезом монокристаллов и оптической керамики с высокой степенью чистоты и механической обработкой оптических сред. Используемые в работе галогениды серебра, предназначены для получения светопроводящего волокна, состоящего из чистых веществ с однородными кристаллическими решетками, тогда как легирующая добавка, в качестве Nd(III), для данной системы есть не что иное как примесь. Кристаллическая решетка галогенидов серебра кубическая, подобная низкотемпературному хлориду натрия, тогда как кристаллическая решетка хлоридов и оксохлоридов редкоземельных элементов гексагональная. Изготовление лазерной среды из матриц с различными кристаллическими решетками требует либо поиска новых технологических методов введения легирующей добавки, либо усовершенствование существующих методик. Целью данной работы является изготовление оптической среды для лазерной техники и исследование ее оптических свойств. В качестве матрицы использовался твердый раствор на основе галогенидов серебра, легированный хлоридом неодима, полученную путём выращивания кристаллов методом Бриджмена в одноимённой печи [7].

### **Первый раздел: синтез керамик состава $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$**

Изготовление и исследование оптических свойств оптических материалов начинается с синтеза образцов. Синтез керамик предполагается проводить в три этапа: введение легирующей добавки в твердые растворы галогенидов серебра гидрохимическим методом, спекание реакционной массы в специальной печи, и механическая обработка синтезированных образцов.

Матрица представляет собой твёрдый раствор  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}$  подготовленный методом термозонной кристаллизации-синтезом – ТЗКС [8], с чистотой 99,9999 мас. % основного компонента. В качестве источника легирующей добавки был взят неодим хлорид 6-водный с уровнем чистоты – х. ч.

Проблематика введения хлорида неодима в твёрдые растворы галогенидов серебра заключается в различие кристаллических решёток у основного компонента и легирующей добавки, а именно кубической у галогенидов серебра и гексагональной у хлорида неодима. Методы введения добавок, описанные в литературе [6] представляют собой преимущественно механическое смешение матрицы и легирующей добавки с последующим прессованием, в различных конфигурациях данной технологии. В данной работе легирование галогенидов серебра осуществлялось путём смешивания твердого раствора, состава  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ , в виде порошка с размером зерна 0,05...0,3 мм с растворённым в воде  $\text{NdCl}_3$ , с последующим выпариванием жидкости. Данная методика использовалась для получения равномерно распределённого редкоземельного элемента по всему объёму оптической среды, а также позволила избежать применения высоких температур, что делает технологию практически безотходной, простой в использовании и доступнее. Для проведения работы использовалась керамическая чашка. Синтез оптической керамики осуществлялся в специальной печи – ПКБ, по методу Бриджмена. Печь оборудована устройствами управления, позволяющими проводить длительный синтез, достигающий нескольких суток и более. В ростовой части ПКБ четыре температурные зоны высотой 100 мм оснащенные термopарами, максимальная температура верхней зоны 600 °С, внутренний диаметр печи 30 мм. Погрешность работы температурных измерительных приборов составляет 0,001 °С, точность поддержания температуры 0,1 °С в диапазоне 100...600 °С. Печь оснащена шаговым двигателем (движущимся штоком), скорость движения ампулы внутри печи составляет от 0,5 до

280 мм/ч. Максимальное расстояние, которое может пройти ампула – 220 мм, что позволяет выращивать кристаллы и синтезировать керамику высотой до 100 мм и 25 мм в диаметре. Для синтеза образцов в данной работе температура горячей зоны составляла 500 °С, холодной 100 °С, скорость штока 1,5 мм/час.

Последующая механическая обработка полученных образцов и изготовление плоскопараллельных пластин, осуществлялась на ручном гидравлическом прессе ПГР-400, оборудованном специальными нагревательными пластинами из нержавеющей стали. Образцы были закреплены в оснастку из нержавеющей стали диаметром около 44 мм, с кольцом, регулирующим толщину изготавливаемых пластин. Образец нагревался до 200 °С и выдерживался в течение 10...15 минут. После чего спрессовывался под усилием в 10 т в течение одной минуты, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Использование данной технологии позволяет получить плоскопараллельные пластины толщиной  $400 \pm 0,005$  мм с оптически обработанной поверхностью.

### Второй раздел: анализ кристаллической структуры

Исследование структуры керамик проводилось с использованием метода рентгенофазового анализа. На рисунках 1–3 представлены спектры рентгенофазового анализа для образцов с различными концентрациями. На спектрах видно присутствие фазы бромида и иодида серебра, спектры для чистых веществ приведены под спектрами экспериментальных образцов, также на спектре присутствует пик другой фазы, предположительно фазы легирующей добавки, что свидетельствует о межплоскостном характере внедрения, при этом интенсивность данного пика возрастает с увеличением концентрации легирующей добавки.

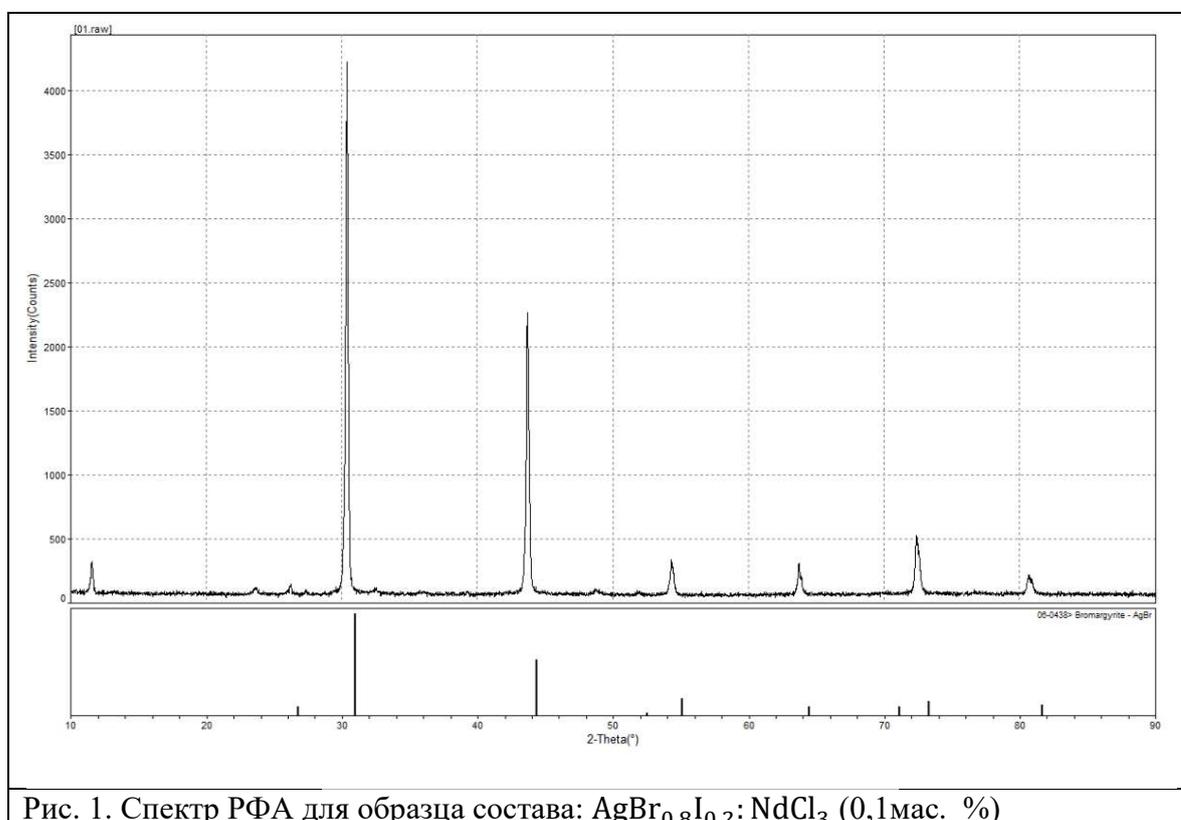


Рис. 1. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (0,1мас. %)

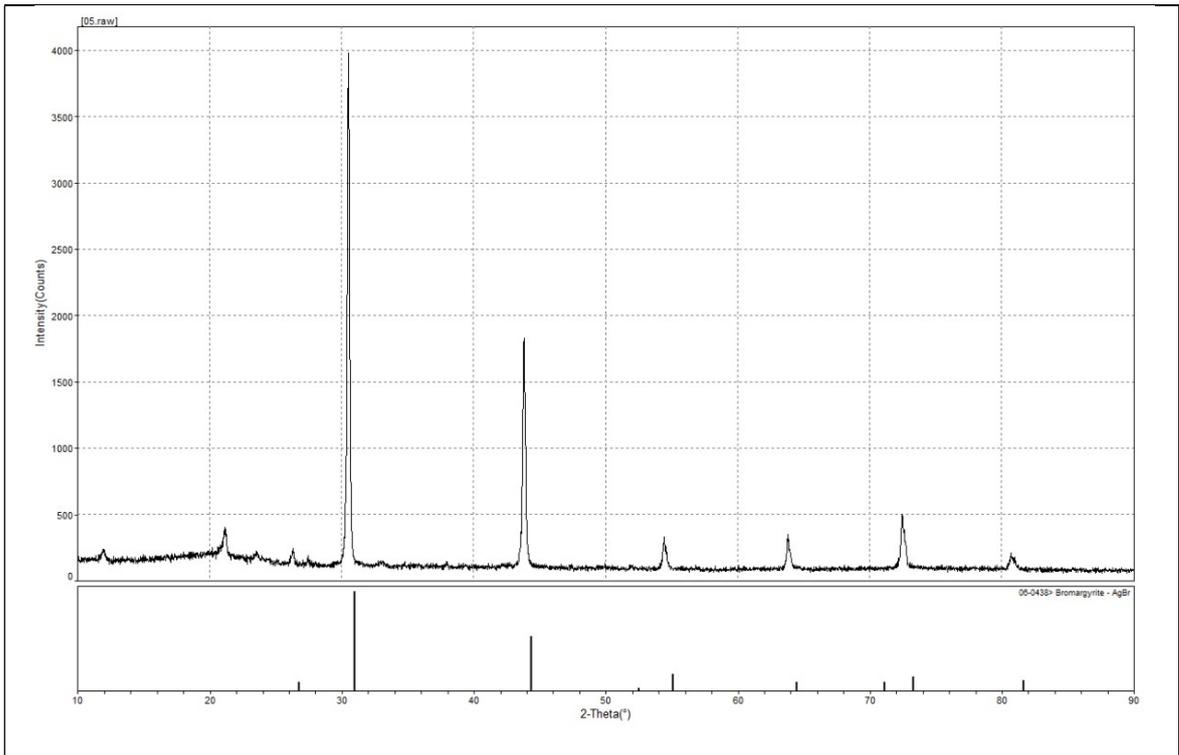


Рис. 2. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (1,15 мас. %)

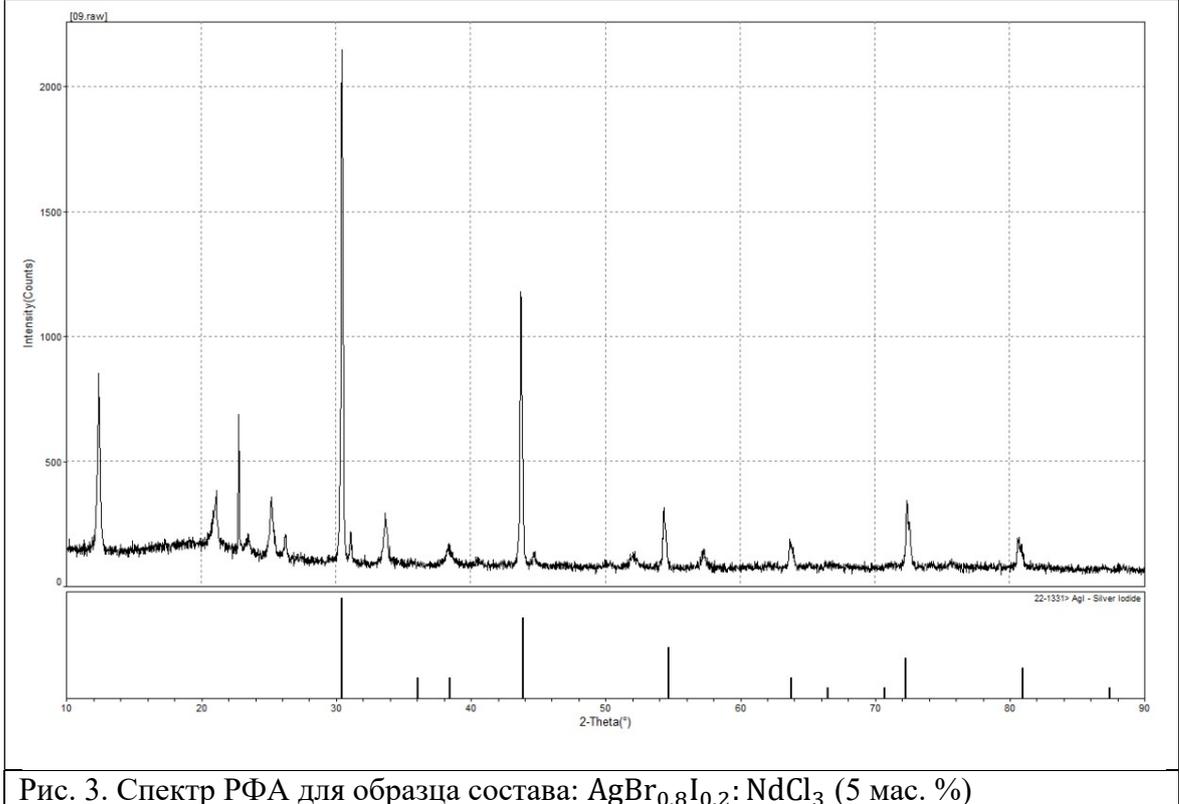
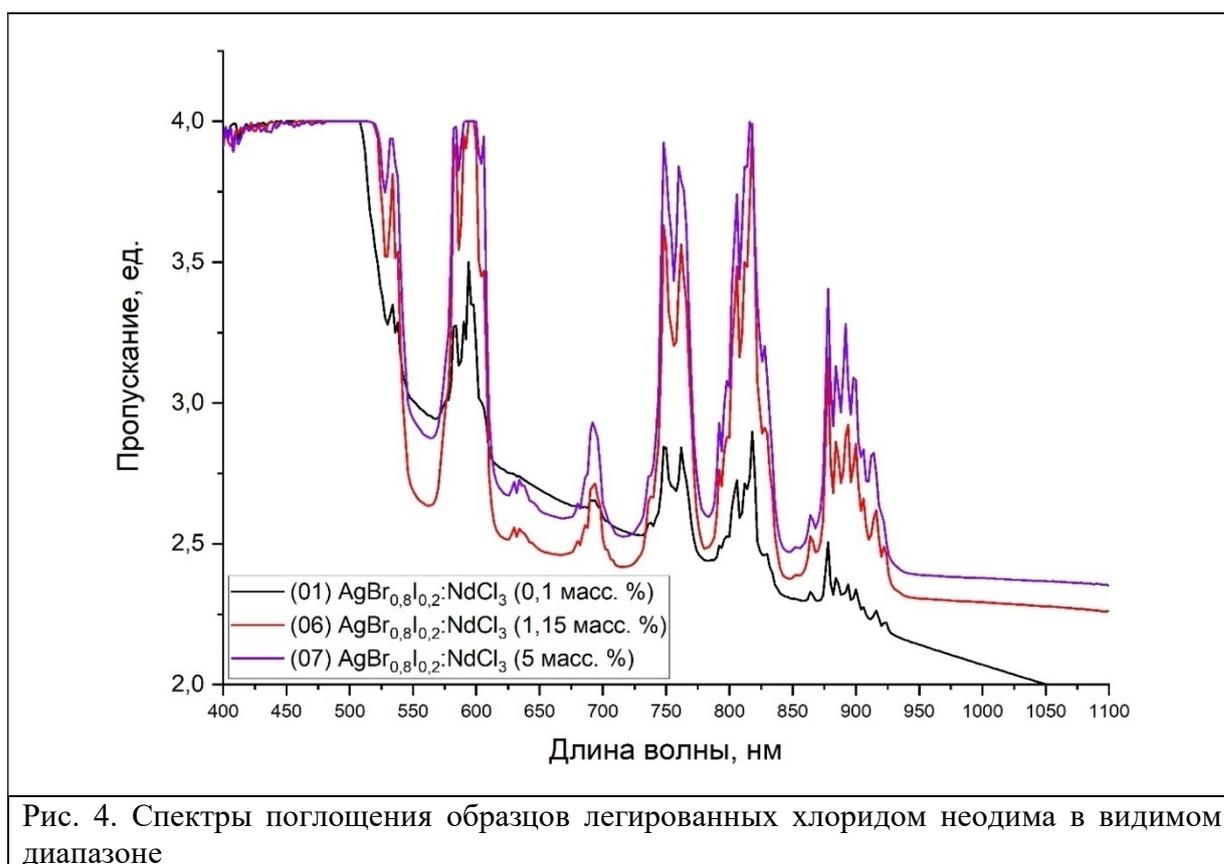


Рис. 3. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (5 мас. %)

В результате рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что в матрице присутствуют несколько фаз – преобладают кубические фазы  $\text{AgBr}$  ( $Fm\bar{3}m$ ) и  $\text{AgI}$  ( $Im\bar{3}m$ ), легирующая добавка редкоземельного элемента предположительно находится в ромбической фазе, подобно кристаллической решётки  $\text{NaNd}_2\text{Cl}_6$  структурного типа  $R\bar{3}m$ .

### Третий раздел: спектры поглощения видимого и инфракрасного диапазонов

В видимом и ближнем инфракрасном диапазонах исследование особенностей пропускания образцов проводили на спектрофотометре Shimadzu UV – 1800 (в диапазоне от 190,0 до 1100,0 нм с шагом 0,1 нм). Полученные спектры поглощения в видимом диапазоне представлены на рисунке 4. В диапазоне длин волн от 400 до 1050 нм наблюдаются пики абсорбции, связанные с поглощением фотонов света электронами на 4f-орбитали атомами неодима, а также с поглощением фотонов света матрицей.



Сравнительный анализ полученных спектров абсорбции иллюстрируют изменение поглощения образцов в зависимости от концентрации легирующей добавки. Можно заметить, что повышение уровня поглощения относительно концентрации происходит неравномерно.

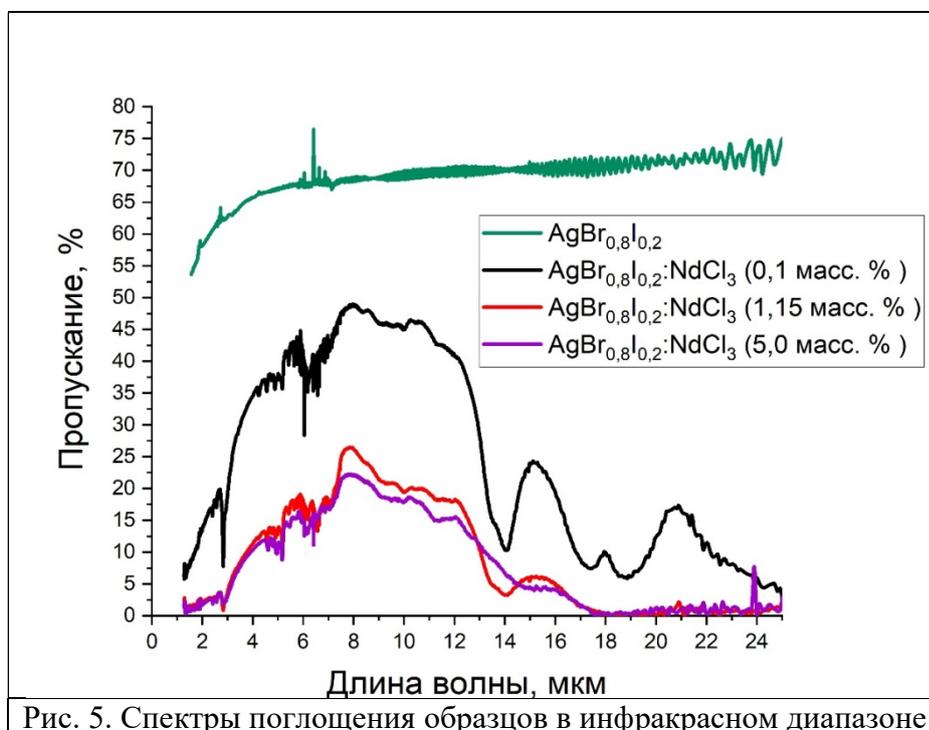
Если сравнить разницу между наименьшим уровнем концентрации (0,1 мас. %) и средним уровнем концентрации (1,15 мас. %), а также разницу между средним уровнем концентрации (1,15 мас. %) и наибольшим уровнем концентрации (5 мас. %), то можно сделать вывод о наличии уровня насыщения матрицы легирующей добавкой с увеличением концентрации, по достижению которого увеличение поглощения происходит незначительно.

В диапазоне от ближнего до дальнего ИК использовали ИК-Фурье-спектрометр IR – Prestige – 21, Shimadzu (в диапазоне 1,28 – 41,6 мкм). Регистрация спектров проводилась в двух режимах:

1) светоделитель – KBr, детектор – DLATGS, диапазон частот от 7800 до 350 см<sup>-1</sup>, разрешение – 4 см<sup>-1</sup>, количество сканов – 20;

2) светоделитель – CsI, детектор – DLATGS, диапазон частот от 6400 до 240  $\text{см}^{-1}$ , разрешение – 4  $\text{см}^{-1}$ , количество сканов – 20.

Полученные спектры поглощения в инфракрасном диапазоне представлены на рисунке 5.



Сравнительный анализ спектров поглощения в ИК диапазоне коррелирует с ранее обсуждаемыми результатами, а именно со спектрами поглощения образцов в видимом диапазоне, представленными на рисунке 4, а также с данными рентгенофазового анализа. В области больших концентраций видно значительное снижение пропускной способности поликристаллических пластин относительно пропускной способности поликристаллической пластины без легирующей добавки. Но стоит отметить что падение пропускной способности для концентрации 5 мас. %  $\text{NdCl}_3$  относительно концентрации 1,15 мас. %  $\text{NdCl}_3$  незначительно, что соответствует результатам, полученным для видимого диапазона.

### Заключение

В данной работе были получены и исследованы галогенидсеребряные матрицы, легированные хлоридом неодима. Методом рентгенофазового анализа была установлена структура исследуемых образцов, которая соответствует оптической керамике. Также были зарегистрированы спектры пропускания образцов в видимом и инфракрасном диапазонах, показавшие существенное падение пропускной способности образцов при увеличении концентрации легирующей добавки, при этом рост падения пропускания при увеличении концентрации легирующей добавки не линеен.

### Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-021 (H687.42Б.325/23).

### Список литературы

1. Akinribide O. J., Mekgwe G. N., Akinwamide S. O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O. T., et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P.712–738.
2. Orera V. M., Merino R. I. Ceramics with photonic and optical applications // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2015. Vol. 51. P. 1–10.
3. Dolhen M., Tanaka M., Couderc V., Chenu S., Delaizir G., Hayakawa T., et al. Nd<sup>3+</sup>-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers // Scientific Reports. 2018. Vol. 8.
4. Dumerac M., Kleebe H., Mueller M., Reimanis I., Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions During Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. P. 3341-3365.
5. Salimgareev D., Zhukova L., Yuzhakova A., Lvov A., Korsakov A. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals // Optical Materials. 2021. Vol. 114.
6. Brodetzki G., Gayer O., Lyakhovsky I., Nagli L., Katzir A., Middle infrared luminescence of rare earth ions in silver halide crystals // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2006. Vol. 6216.
7. Zhukova L., Korsakov A., Salimgareev D. Infrared Crystals Theory and Practice: A Textbook. 2015.
8. Zhukova L., Lvov A., Salimgareev D., Yuzhakova A., Belousov D., Korsakov M., Manufacture of optical ceramics based on two solid solutions of the AgBr – (TlBr 0.46 I 0.54) system // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1695.

### Optical properties of single crystals of the AgBr-AgI system doped with Nd(III)

Kucherenko F. M., Korsakov A. S., \* Zhukova L. V.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education  
 «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»  
 620062, Yekaterinburg, Russia*

email: [fmkucherenko@urfu.ru](mailto:fmkucherenko@urfu.ru), [a.s.korsakov@urfu.ru](mailto:a.s.korsakov@urfu.ru), \* [l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:l.v.zhukova@urfu.ru)

This work is devoted to the development and research of promising laser technology systems based on silver halide matrices doped with rare earth metal salts: neodymium chloride. The possibility of introducing an alloying additive by hydrochemical method was verified, evidence of the presence of a dopant in the structure of the material was proved by obtaining X-ray phase analysis spectra. Transmittances in the visible and infrared ranges were obtained, which make it possible to determine the range of finding the maximum possible concentration of the alloying additive. With increasing concentration, there was a significant drop in transmission in the infrared range, as well as in the visible range. In this case, the transmission drops in the range from 2 microns to 40 microns between concentrations of one tenth of a mass percentage and one

*Лазеры. Измерения. Информация. 2024. Том № 04. № 02 (14)*  
<https://lasers-measurement-information.ru>

mass percentage, and one mass percentage and five percent are different: in the first case, it is about 60 % relative to the transmission of the matrix, and in the second more than 80 % of the transmission of the matrix.

*Keyword:* silver halides, chlorides of rare earth elements, single crystals infrared optics.

## **Funding**

Funding from Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FEUZ-2023-0021.

## **References**

1. Akinribide O. J., Mekgwe G. N., Akinwamide S. O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O. T., et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 21. P.712–738.
2. Orera V. M., Merino R. I. Ceramics with photonic and optical applications // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2015. Vol. 51. P. 1–10.
3. Dolhen M., Tanaka M., Couderc V., Chenu S., Delaizir G., Hayakawa T., et al. Nd<sup>3+</sup>-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8.
4. Dumerac M., Kleebe H., Mueller M., Reimanis I., Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions During Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96. P. 3341-3365.
5. Salimgareev D., Zhukova L., Yuzhakova A., Lvov A., Korsakov A. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals // *Optical Materials*. 2021. Vol. 114.
6. Brodetzki G., Gayer O., Lyakhovsky I., Nagli L., Katzir A., Middle infrared luminescence of rare earth ions in silver halide crystals // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2006. Vol. 6216.
7. Zhukova L., Korsakov A., Salimgareev D. *Infrared Crystals Theory and Practice: A Textbook*. 2015.
8. Zhukova L., Lvov A., Salimgareev D., Yuzhakova A., Belousov D., Korsakov M., Manufacture of optical ceramics based on two solid solutions of the AgBr – (TlBr 0.46 I 0.54 ) system // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1695.