



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК  
С30В 9/04 (2006.01)  
С30В 9/12 (2006.01)  
С30В 29/12 (2006.01)  
G02F 1/01 (2006.01)  
G02F 1/17 (2006.01)  
G02В 5/30 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016119651, 20.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.05.2016Дата регистрации:  
06.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.05.2016

(45) Опубликовано: 06.04.2017 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика  
Коптюга, 3, ИГМ СО РАН

(72) Автор(ы):

Кох Александр Егорович (RU),  
Симонова Екатерина Александровна (RU),  
Кох Константин Александрович (RU),  
Светличный Валерий Анатольевич (RU),  
Андреев Юрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт геологии и  
минералогии им. В.С. Соболева Сибирского  
отделения Российской академии наук  
(Институт геологии и минералогии СО РАН,  
ИГМ СО РАН) (RU),  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт сильноточной  
электроники Сибирского отделения  
Российской академии наук (Институт  
сильноточной электроники СО РАН, ИСЭ  
СО РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: JING ZHAO et al, Two New Barium  
Borate Fluorides A<sub>2</sub>Ba<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> (A= Li  
and Na), "Inorganic Chemistry", 2014, 53 (5),  
pp 2501-2505. THOMAS PILZ et al, Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>  
O<sub>9</sub>F<sub>2</sub>, a New Acentric Fluorooxoborate,  
"ZAAC", 2011, Vol.637, No.14-15, pp 2148-2152.(54) Материал для дихроичной поляризации света - кристалл LiBa<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалам для поляризационных оптических устройств, которые могут быть использованы для получения линейно-поляризованного света в оптико-электронных приборах: поляриметрах, эллипсометрах, дихрометрах, фотоэлектрических автоколлиматорах, модуляторах световых потоков, устройствах индикации, отображения и хранения информации, элементов памяти. Кристалл LiBa<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>, характеризующийся наличием эффекта избирательного поглощения - эффектом дихроизма в видимой области спектра, выращен из раствор-расплава исходных

компонентов, взятых в соотношении 0,30 BaCO<sub>3</sub> : 0,30 BaF<sub>2</sub> : 0,30 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0,10 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на затравку методом снижения температуры раствор-расплава от 910°C до 888°C при скорости снижения температуры 1,2-1,5°C/сут и одностороннем вращении кристалла со скоростью 1,0-2,0 об/мин. Технический результат заключается в получении эффективной среды для линейной дихроичной поляризации, оптическое качество которого обеспечивает изготовление пластин, обеспечивающих получение поляризованного света в видимой области спектра. 4 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C30B 9/04* (2006.01)  
*C30B 9/12* (2006.01)  
*C30B 29/12* (2006.01)  
*G02F 1/01* (2006.01)  
*G02F 1/17* (2006.01)  
*G02B 5/30* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016119651, 20.05.2016**(24) Effective date for property rights:  
**20.05.2016**Registration date:  
**06.04.2017**

Priority:

(22) Date of filing: **20.05.2016**(45) Date of publication: **06.04.2017** Bull. № 10

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, pr-kt Akademika Koptyuga,  
3, IGM SO RAN**

(72) Inventor(s):

**Kokh Aleksandr Egorovich (RU),  
Simonova Ekaterina Aleksandrovna (RU),  
Kokh Konstantin Aleksandrovich (RU),  
Svetlichnyj Valerij Anatolevich (RU),  
Andreev Yuriy Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
uchrezhdenie nauki Institut geologii i  
mineralogii im. V.S. Soboleva Sibirskogo  
otdeleniya Rossijskoj akademii nauk (Institut  
geologii i mineralogii SO RAN, IGM SO RAN)  
(RU),  
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
uchrezhdenie nauki Institut silnotochnoj  
elektroniki Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj  
akademii nauk (Institut silnotochnoj elektroniki  
SO RAN, ISE SO RAN) (RU)****(54) MATERIAL FOR DICHROIC LIGHT POLARIZATION - CRYSTAL  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$** 

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to the materials for the polarization optical devices that can be used to obtain linear-polarized light in the optic-electronic devices: polarimeters, ellipsometers, dichrometers, photoelectric autocollimators, modulators of light fluxes, devices of indicating, displaying and storing information, memory elements. Crystal  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , characterized by the presence of the selective absorption effect - the dichroism effect in the visible spectrum area, is grown from the solution-melt of the

primary components in the ratio of 0.30  $\text{BaCO}_3$  : 0.30  $\text{BaF}_2$  : 0.30  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : 0.10  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  on seeded growth by reducing the solution-melt temperature of 910°C to 888°C at the temperature lowering speed of 1.2-1.5°C/day and one-sided crystal rotation at the rate of 1.0-2.0 rpm.

EFFECT: obtaining effective medium for linear dichroic polarization, the optical quality of which provides manufacturing the plates providing reception of the polarized light in the visible spectrum area.

4 dwg, 1 ex

Изобретение относится к материалам для поляризационных оптических устройств, которые могут быть использованы для получения линейно-поляризованного света в оптико-электронных приборах: поляриметрах, эллипсометрах, дихрометрах, фотоэлектрических автоколлиматорах, модуляторах световых потоков, устройств индикации, отображения и хранения информации, элементов памяти, в частности к кристаллу  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , предназначенному для дихроичной поляризации света.

Помимо непосредственного использования источника поляризованного света данный тип излучения можно получить при пропускании света с круговой поляризацией через поляризатор. Процесс поляризации можно реализовать за счет разных физических явлений: дихроизма, двойного лучепреломления отражения, рассеяния.

Наиболее широкое распространение получили дихроичные полимерные материалы для поляризаторов. Например, растянутая в одном направлении пленка поливинилового спирта подвергается реакции с элементарным йодом, что приводит к образованию молекулярных кристаллов полийодидов поливинилового спирта. Оптическая анизотропия пленки возникает за счет ориентации микрокристаллов вдоль направления растяжения (E.H. Lend, C.D. West. Colloid. Chem. 1946. V 6, №2. P. 160). Другой известный тип поляризаторов так называемый герпатитовый поляроид. Он изготавливается из суспензии ультрамикроскопических иглообразных кристалликов сульфата йодистого хинина в нитро- или ацетилцеллюлозной пленке (Land, British Patent No 412, 179, Dec, 16, 1932).

Поляризаторы на основе полимерных пленок имеют низкую прозрачность в сочетании с небольшой термостойкостью, что не позволяет их использовать в мощных световых потоках. В таких случаях используются двулучепреломляющие составные поляризаторы из кристаллов кальцита, ванадата иттрия и др. Промежуточным вариантом, сочетающим в себе высокую прозрачность составных поляризаторов и компактность пленочных, является дихроичный поляризатор, выполненный в виде плоскопараллельной пластины из анизотропного кристалла, например турмалина. В этом кристалле один из лучей (обыкновенный) поглощается значительно сильнее, чем другой (необыкновенный). Поэтому из пластинки турмалина оба луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях, выходят с различной интенсивностью. При достаточно большой толщине пластинки (около 1 мм) вышедший свет в видимой области спектра будет практически плоскополяризованным [Ландсберг Г.С. Оптика. М., «Наука», 1976, с. 386-387].

Многолетний интерес к фторидоортоборатам связан с многочисленными практическими применениями в оптических системах, а именно в качестве перспективных материалов для поляризаторов. Так, известен оптически одноосный кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , относящийся к тетрагональной сингонии с пространственной группой  $I4/mcm$ , и параметрами элементарной ячейки:  $a=13,5709(6)\text{\AA}$  и  $c=14,9908(13)\text{\AA}$  [J. Zhao and R.K. Li. Two new barium borate fluorides  $\text{ABa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  (A=Li and Na) // Inorganic Chemistry, 2014, vol. 53, pp. 2501-2505]. Особенностью структуры данного кристалла является наличие в ней крупных октагональных каналов вдоль направления оптической оси с располагающимися в них структурными единицами  $\text{LiF}_4\text{-BO}_3$ . Кристаллы  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  получены методом раствор-расплавной кристаллизации на монокристаллическую затравку из раствор-расплава исходных компонентов, взятых в соотношении  $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ , при охлаждении раствор-расплава со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{сут}$  от  $910^\circ\text{C}$ . Такой же состав раствор-расплава для выращивания кристалла был предложен в работе (Zhao, Li 2014), цвет кристалла описан как фиолетовый. Полученные

кристаллы не обладали эффектом дихроизма.

Задачей изобретения является получение кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , характеризуемого наличием эффекта избирательного поглощения - эффектом дихроизма в видимой области спектра.

5 Технический результат заключается в получении кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  - эффективной среды для линейной дихроичной поляризации, оптическое качество которого обеспечивает изготовление пластин, обеспечивающих получение поляризованного света в видимой области спектра.

10 Кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , характеризуемый наличием эффекта избирательного поглощения - эффектом дихроизма в видимой области спектра, выращен из раствор-расплава состава  $0.30 \text{ BaCO}_3 : 0.30 \text{ BaF}_2 : 0.30 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.10 \text{ Li}_2\text{CO}_3$  на затравку методом снижения температуры раствор-расплава от  $910^\circ\text{C}$  до  $888^\circ\text{C}$  при скорости снижения температуры  $1.2\text{-}1.5^\circ\text{C}/\text{сут.}$  и одностороннем вращении кристалла со скоростью  $1.0\text{-}2$

15 об/мин. Скорость снижения температуры  $1.2\text{-}1.5^\circ\text{C}/\text{сут}$  и вращение кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  обеспечивают высокое качество полученных кристаллов - отсутствие включений и иных дефектов, приводящих к рассеиванию света.

20 Доказательством возможности использования  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , характеризуемого наличием эффекта избирательного поглощения, является изменение поглощения образца в зависимости от направления поляризации света, проходящего через кристалл.

На фиг. 1 показан кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , с эффектом дихроизма, изменяющий свою окраску от фиолетового (а) до зеленовато-желтого (б), выращенный из раствор-расплава состава  $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ . На фиг. 2 приведены: (а) 25 расчетная дифрактограмма из работы (Zhao, Li 2014) и (б) порошковая дифрактограмма дихроичного кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , выращенного из раствор-расплава состава  $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$  и изображенного на фиг. 1. На фиг. 3 - спектр пропускания пластинки толщиной  $0.6 \text{ мм}$ , вырезанной перпендикулярно оптической 30 оси из кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ . Неполяризованное излучение. На фиг. 4 - спектр пропускания пластинки толщиной  $1.8 \text{ мм}$ , вырезанной параллельно оптической оси из кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ : о-луч (сплошная линия), е-луч (точечная линия) и для света, поляризованного под промежуточным углом в  $45^\circ$  (пунктир).

35 Пример конкретного выполнения.

Выращивание кристаллов  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  проводят в прецизионной нагревательной печи. Для выращивания кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  готовят раствор-расплав состава  $0.30 \text{ BaCO}_3 : 0.30 \text{ BaF}_2 : 0.30 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.10 \text{ Li}_2\text{CO}_3$  массой  $72.52 \text{ г}$ , что соответствует массе 40 шихты  $90 \text{ г}$  ( $29.50 \text{ г BaCO}_3$ ,  $33.74 \text{ г BaF}_2$ ,  $11.90 \text{ г H}_3\text{VO}_3$ ,  $6.39 \text{ г Li}_2\text{CO}_3$ ). Рост кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  осуществляют на затравку сечением  $3 \times 3 \text{ мм}$  методом снижения температуры при одностороннем вращении кристалла со скоростью  $1.2 \text{ об/мин}$ . Температурный диапазон кристаллизации составляет  $22$  градуса при скорости снижения  $1.2\text{-}1.5 \text{ град/сут.}$  После извлечения кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  из раствор-расплава 45 скорость охлаждения соответствовала  $15 \text{ град/час}$ . Коэффициент выхода полученного кристалла равен  $10.84 \text{ г/кг}$ . Начальная температура роста составила  $910^\circ\text{C}$ . Выращен кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  массой  $17.3 \text{ г}$ , изменяющий свою окраску от зеленовато-желтой до фиолетовой в разных направлениях (фиг. 1, а-б).

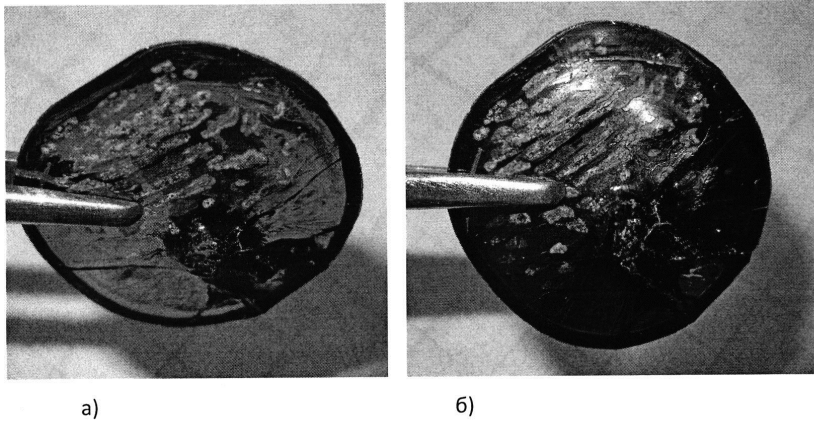
Сравнение дифрактограмм, приведенных на фиг. 2, показывает, что полученный кристалл соответствует фазе  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , открытой в работе (Zhao, Li 2014).

Для изучения спектров пропускания из выращенного кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  с проявлением эффекта дихроизма были изготовлены 2 образца в виде пластинок, вырезанных перпендикулярно и параллельно оптической оси. Спектры изучены на спектрометре Cary 100, Varian. Спектры пропускания первого образца (фиг. 3) сходны с приведенными в работе Zhao, Li 2014 для кристаллов, не обладающими эффектом дихроизма. На фиг. 4 видно, что в первом образце практически полностью поглощается обыкновенный луч в видимой области спектра. Таким образом, наличие эффекта избирательного поглощения, т.е. эффект дихроизма, обеспечивает возможность применения кристаллов  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  в качестве дихроичных поляризаторов.

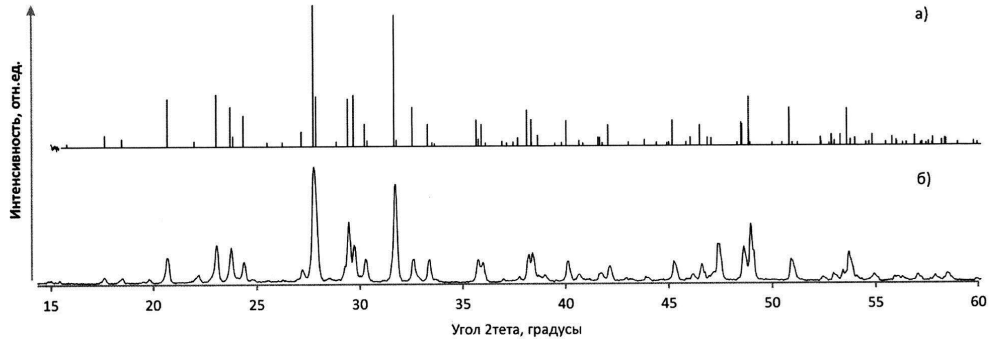
Дихроичный поляризатор на кристалле  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  будет представлять собой плоскопараллельную пластинку, ориентированную таким образом, что оптическая ось (ось поглощения) будет расположена в плоскости пластинки. Если перпендикулярно поверхности пластинки направить луч неполяризованного света в диапазоне 350-600 нм, то на выходе из пластинки мы получим излучение с поляризацией в плоскости, в которой лежит оптическая ось кристалла. Толщина пластинки должна быть оптимизирована под поставленную задачу.

#### (57) Формула изобретения

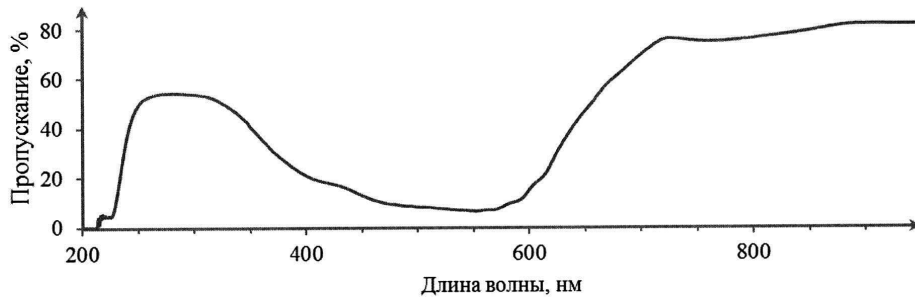
Кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , характеризуемый наличием эффекта избирательного поглощения - эффектом дихроизма в видимой области спектра, выращен из расплава состава 0,30  $\text{BaCO}_3$  : 0,30  $\text{BaF}_2$  : 0,30  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : 0,10  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на затравку методом снижения температуры от 910°C до 888°C при скорости снижения 1,2-1,5°C/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью 1,0-2,0 об/мин.



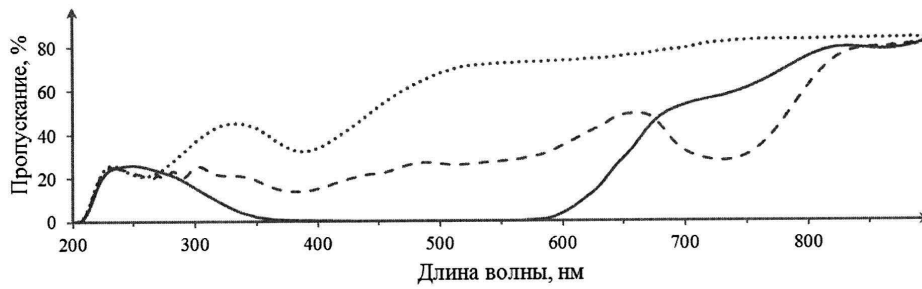
Фиг.1.



Фиг.2.



Фиг.3.



Фиг.4.