



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2008 00603

(22) Data de depozit: 05/08/2008

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 26/02/2016 BOPI nr. 2/2016

(41) Data publicării cererii:
30/12/2008 BOPI nr. 12/2008

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE STICLĂ S.A., BD.THEODOR PALLADY NR.47, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- POPESCU MIHAI, ALEEA COMPOZITORILOR NR.11, BL.G 12, AP.46, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- NICIU GHEORGHE HORĂȚIU, ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3, AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

- RADU VASILE DOREL, STR.ODOBEȘTI NR.5 A, BL.Z 1A, SC.B, ET.3, AP.26, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- NICIU DANIELA ORTENSIA, ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3, AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- STROESCU HERMINE MARIA, STR.BADEA CÂRȚAN NR.9, BL.18, ET.4, AP.21, SINAIA, PH, RO;
- SAVA FLORINEL, STR.VASILE CÂRLOVA NR.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- LORINCZI ADAM, ALEEA POSTĂVARUL NR.4, BL.C 4, AP.86, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- VELEA ALIN, STR.C.A.ROSETTI NR.41, BL.B 5, SC.C, ET.3, AP.14, CORABIA, OT, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 20050229636 A1; US 2883294

(54) **PROCEDEU PENTRU SINTEZA STICLEI DE As_2S_3 DE PURITATE AVANSATĂ, PENTRU APLICAȚII OPTICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a sticlei de As_2S_3 de puritate avansată, pentru aplicații optice în domeniul 0,62 ...11 μm . Procedeu conform invenției constă în tratarea termică a unei pulberi de As_2S_3 de puritate 5 N, în atmosferă de He, urmând un regim

termic specific, în intervalul de temperaturi de la 20 la 390°C, la o presiune de până la 1,5 atm, timp de aproximativ 17 h.

Revendicări: 2



RO 123654 B1

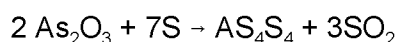
1 Inventția se referă la o sticlă de As_2S_3 pentru aplicații optice în domeniul 0,62 ... 11 μm ,
din care pot fi produse lentile pentru optică în IR.

3 Obținerea As_2S_3 sub formă de sticlă este mult studiată și din cauza proprietăților
optice deosebite, și anume, o transmisie optică în domeniul 0,62... 11 μm . Sub formă vitroasă
5 As_2S_3 este mai stabilă chimic decât în formă cristalină [Wells, A.F., "Structural Inorganic
Chemistry", Oxford: Clarendon Press. ISBN 0-19-855370-6, (1984)].

7 Arsenul este relativ puțin răspândit în natură. Starea de oxidare obișnuită este +3 în
arseniți. Starea de oxidare +5 o regăsim în arseniați. Legătura As-As o găsim în realgar.

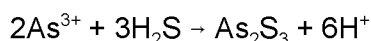
9 Principalele minerale de arsen sunt cele două sulfuri: realgarul, As_4S_4 , și
auripigmentul, As_2S_3 , și unele arsenuri metalice ca: Iolingita, FeAs_2 , mispickelul sau
11 arsenopirita, FeAsS , smaltina, CoAs_2 , cobaltina, CoAsS , nichelina, Ni_2As_2 , chloantita, NiAs_2 ,
și proustita, Ag_3AsS_3 . Sulfurile de arsen însoțesc adesea blenda și pirita.

13 Realgarul, As_4S_4 , se găsește în natură sub formă de cristale monoclinice, de culoare
roșie-portocalie, care se pot obține și sintetic, prin topirea amestecului celor două elemente
15 în proporția convenită, sau prin topirea trioxidului de arsen cu sulf:



17
19 Compoziția neobișnuită a realgarului a fost confirmată și prin determinarea structurii
moleculare, în faza de vapori, prin metoda difracției electronilor. Realgarul sublimează
21 deasupra temperaturii de 450°C, fără să se descompună.

Trisulfura de arsen As_2S_3 se obține prin topirea arsenului cu sulf sau pe cale umedă,
23 prin introducerea unui curent de hidrogen sulfurat în soluția unei combinații a arsenului
trivalent, în care, după cum s-a arătat mai sus, există ioni As^{3+} . În această reacție, arsenul
25 se comportă ca metal:



27
29 Dacă introducerea hidrogenului sulfurat se face în soluție neutră, sulfura de arsen nu
precipită, ci formează o soluție coloidală deosebit de stabilă. Din soluție puternic acidă (HCl),
31 trisulfura de arsen precipită amorfă, galbenă; acest precipitat se folosește în chimia analitică,
pentru recunoașterea și dozarea arsenului. Sulfura aceasta galbenă se transformă, la
33 temperatură mai înaltă, într-o modificare cristalină monoclinică, identică auripigmentului din
natură. Trisulfura de arsen se topește la 310°C și fierbe la 707°C, fără descompunere
35 (firește, în absența aerului, căci în prezența aerului arde). Vaporii sunt compuși din molecule
 As_4S_6 , a căror structură, determinată prin metoda difracției electronilor, este în totul analogă
37 aceleia a moleculelor As_4O_6 și P_4O_6 .

Trisulfura de arsen este complet insolubilă în apă și în acizi, chiar în acid clorhidric
39 concentrat; din cauza aceasta nu este toxică. Nu este hidrolizată de apă, după cum se vede
din însăși reacția de formare.

41 Sticlele calcogenidice se bucură de atenția cercetătorilor, în special datorită
proprietăților electrice și optice interesante.

43 Pentru prepararea unei sticle de As_2S_3 din elemente puritate 5N, prin sinteza directă
[K.S. Andrikopoulos, D. Christofilos, G.A. Kourouklis, S.N. Yannopoulos, "Pressure
45 dependence of the Boson peak în glassy As_2S_3 studied by Raman scattering",
Proceedings of the 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex
47 Systems, 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems,

<p>Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, Issues 42-49, 15 Nov 2006, pp. 4594-4600],</p> <p>s-a înfiolat amestecul și s-a menținut 48 h la temperatura de 750°C. S-a obținut o sticlă transparentă, omogenă și lipsită de bule.</p> <p>A fost studiată, prin spectrometrie Raman, dependența picului Boson în sticla de As₂S₃ de presiune.</p> <p>Au fost determinate benzile corespunzătoare vibrațiilor celulei elementare în sticla de As₂S₃, și anume, AsS₃, în geometrie trigonal piramidală.</p> <p>S-au determinat însă, la 188 și 234 cm⁻¹, vibrațiile corespunzătoare legăturilor de tip As₄S₄, precum și S-S la 490 cm⁻¹.</p> <p>As₂S₃ în forma vitroasă constituie, de asemenea, obiectul cercetărilor privind laserii în domeniul Mid-IR (2,5-25 μm) [Uche Honnah Jr., "Quantum Cascade Lasers Tuned by Amorphous AS₂S₃Claddings", www.princeton.edu/~pccm/outreach/REU2005/REU2005].</p> <p>O sticlă de As₂S₃ poate conține 0,01...0,12% gravimetrice SO₂ ca impuritate. Efectul conținutului de SO₂ asupra transmisiei sticlei de As₂S₃ a fost studiat la lungimea de undă de 1158 cm⁻¹, unde intensitatea picului de absorbție datorită acestei impurități este maximă, constatându-se o dependență a absorbției de 10,0±0,7 cm⁻¹/% gravimetrice [Snopatin, G.; Matveeva, M.; Butsyn, G.; Churbanov, M.; Kryukova, E.; Plotnichenko, V., "Effect of SO₂ impurity on the optical transmission of As₂S₃ glass", MAIK Nauka/Interperiodica, Inorganic Materials, Volume 42, Number 12, December 2006 , pp. 1388-1392].</p> <p>Pentru un coeficient de absorbție >1 cm⁻¹, sticla de As₂S₃ este considerată opacă. După 0,6 μm coeficientul de absorbție scade progresiv și sticla devine transparentă, sticla de As₂S₃ apărând colorată în roșu. Curbura accentuată a curbei de transmisie este pusă pe seama absorbției unor impurități ca, de exemplu, Fe [US Patent 5136677 - Photorefractive effect în bulk chalcogenide glass and devices made therefrom, 1992].</p> <p>Se constată că în sistemul As-S, începând cu conținutul de circa 26% S (în procente gravimetrice), se obțin soluții solide congruente. În intervalul de compoziție al soluțiilor solide există două faze intermediare (compuși) de compoziții apropiate: As₂S₂ (cu 30% S) și As₂S₃ (cu 39,1% S). Acești compuși au proprietăți fizice și chimice asemănătoare. Temperaturile de topire și de fierbere ale soluțiilor solide cu un conținut de S de peste 39,1% scad monoton.</p> <p>Proprietățile fizice și chimice ale celor doi compuși din sistemul As-S sunt definitorii pentru întreg sistemul.</p> <p>Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea de As₂S₃ la obținerea sticlei de puritate avansată la o temperatură de până la 390°C, folosită pentru aplicații optice.</p> <p>Invenția se referă la un procedeu pentru sinteza sticlei de As₂S₃ de puritate avansată, pentru aplicații optice, prin care se realizează obținerea integrală a arsenului în sticlă în starea de oxidare As³⁺, ceea ce face ca vibrațiile corespunzătoare legăturilor de tip As₄S₄ la 188 și 234 cm⁻¹, precum și S-S la 490 cm⁻¹ să nu mai poată fi decelate în spectrele Raman.</p> <p>Procedeu la care se referă invenția dă posibilitatea procesării fazei lichide la temperaturi mai coborâte (As₂S₃ se topește la 310°C).</p> <p>Procedeu la care se referă invenția asigură eliminarea vaporilor de H₂O, permite eșaparea SO₂ rezultat din reacție cu urmele de oxigen, asigură eliminarea urmelor de HCl, asigură eliminarea bulelor existente în topitură.</p> <p>Procedeu de sinteză a sticlei de As₂S₃, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că o pulbere de As₂S₃ de puritate 5N se încălzește într-o incintă prevăzută cu un sistem de încălzire, în care aerul este înlocuit cu He cu un debit de 40 NI/min și presiune 1 atm, la o temperatură de 120°C, temperatură la care pulberea se</p>	<p>1</p> <p>3</p> <p>5</p> <p>7</p> <p>9</p> <p>11</p> <p>13</p> <p>15</p> <p>17</p> <p>19</p> <p>21</p> <p>23</p> <p>25</p> <p>27</p> <p>29</p> <p>31</p> <p>33</p> <p>35</p> <p>37</p> <p>39</p> <p>41</p> <p>43</p> <p>45</p> <p>47</p>
--	--

RO 123654 B1

1 menține timp de 4 h, apoi se ridică temperatura cu $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ până la 390°C , timp de 9 h, și
se menține la această temperatură timp de 20 min, și la o presiune de He de 1,5 atm, după
3 care topitura rezultată se răcește cu o viteză de $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ până la 180°C , unde se menține
timp de 2 h și, în continuare, se elimină suprapresiunea din numita incintă, și sticla de As_2S_3
5 obținută se lasă să se răcească până la 40°C , când se evacuează.

7 Domeniul compozițional pentru formarea sticlei variază în funcție de condițiile de
elaborare a sticlei.

9 Procedul descris în invenție, de producere a sticlelor în sistemul binar As-S propus
elimină sinteza directă din elemente, optându-se pentru obținerea As_2S_3 pulbere pe cale
umedă, soluție tehnologică ce are mai multe avantaje:

11 - posibilitatea reprocesării soluțiilor, cu recuperarea integrală a arsenului și
ecologizarea procesului tehnologic;

13 - obținerea integrală a arsenului în starea de oxidare As^{3+} ;

15 - posibilitatea procesării fazei lichide la temperaturi mai coborâte (As_2S_3 se topește
la 310°C).

17 Invenția se referă la un procedeu pentru sinteza sticlei de As_2S_3 de puritate avansată,
pentru aplicații optice, prin care se realizează obținerea integrală a arsenului în sticlă în
starea de oxidare As^{3+} , ceea ce face ca vibrațiile corespunzătoare legăturilor de tip As_4S_4
19 la 188 și 234 cm^{-1} , precum și S-S la 490 cm^{-1} să nu mai poată fi decelate în spectrele Raman.

21 Sinteza s-a făcut în atmosfera de heliu, 99,996%. Încălzirea se realizează în intervalul
de $20\dots 390^{\circ}\text{C}$. Instalația utilizată îndeplinește următoarele deziderate:

23 - asigură eliminarea vaporilor de H_2O ;

25 - permite eşaparea SO_2 rezultat din reacție cu urmele de oxigen;

27 - asigură eliminarea urmelor de HCl;

29 - se asigură eliminarea bulelor existente în topitură.

31 Procedul la care se referă invenția dă posibilitatea obținerii de lingouri mari de sticlă
de As_2S_3 de puritate avansată, pentru aplicații optice în domeniul $0,62 \dots 11\ \mu\text{m}$, din care pot
fi produse lentile pentru optică în IR.

33 În producerea de sticle optice este cunoscut faptul că dintr-un bloc de sticlă optică,
elaborat prin diverse procedee, procentul de sticlă cu caracteristici optice necesare în
35 aplicațiile optice (transmisie optică, indici de refracție, omogenitate optică, bule, striuri etc.)
este în jur de 40% și se numește procent de scoatere.

37 Producerea de lingouri mari de sticlă de As_2S_3 de puritate avansată dă posibilitatea
producătorului de a sorta optic sticla elaborată pe clase de calitate optică, și de a mari
39 procentul de scoatere pentru clasele optice performante.

41 Procedul pentru sinteza sticlei de As_2S_3 de puritate avansată, descris în invenție,
furnizează As_2S_3 în formă vitroasă, necesară cercetărilor privind laserii în domeniul Mid-IR,
și de obținere a ghidurilor de undă planare din sticla de As_2S_3 , pentru realizarea chipurilor
43 fotonice.

45 Procedul la care se referă invenția nu utilizează sinteza în fiole vidate, care nu
permite obținerea de cantități mari de sticlă. Sinteza se face, conform invenției, în atmosferă
de heliu, la presiune normală, în incintă cu atmosferă controlată. Mărimea lingoului de sticlă
de As_2S_3 de puritate avansată este condiționată doar de dimensiunile interioare ale incintei
cu atmosferă controlată.

47 Instalația utilizată și atmosfera de lucru îndeplinesc următoarele deziderate:

49 - asigură eliminarea vaporilor de H_2O ;

51 - permite eşaparea SO_2 rezultat din reacție cu urmele de oxigen;

53 - asigură eliminarea urmelor de HCl;

RO 123654 B1

- atmosfera de He în sinteza sticlei de As_2S_3 de puritate avansată asigură eliminarea bulelor existente în topitură.	1
Creuzetul de elaborare al masei vitroase este din sticlă de cuarț pentru industria electronică, ce permite o impurificare minimă a topiturii.	3
Sinteza precipitatului de As_2S_3 se face printr-o metodă descrisă în literatura de specialitate [Nenișescu C.D., Chimie generală, p.775, Ed. Didactică și pedagogică (1972)] și realizează obținerea integrală a arsenului în starea de oxidare As^{3+} .	5
Trioxidul de arsen este puțin solubil în apă (circa 16 g/l la 15°C). Soluția apoasă conține un acid slab, acidul arsenios:	7
	9
$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2As(OH)_3$	11
Trioxidul de arsen poate funcționa și ca o bază. Se dizolvă în acid clorhidric concentrat, dând triclorura de arsen:	13
	15
$As_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl_3 + 3H_2O$	17
Prin această metodă se poate ușor prepara triclorura de arsen, dacă se tratează trioxidul cu un exces mare de acid clorhidric. Triclorura de arsen este solubilă în acid clorhidric concentrat.	19
Soluția de $AsCl_3$ în HCl 5M conține ioni Cl^- și As^+ (hidratați), rezultați dintr-o reacție de ionizare care poate fi formulată:	21
	23
$AsCl_3 \rightleftharpoons As^{3+} + 3Cl^-$	25
Echilibrul este mult mai deplasat spre stânga, totuși ionul As^{3+} poate fi recunoscut prin reacțiile sale specifice.	27
Sinteza pe cale umedă a As_2S_3 are avantajul obținerii integrale a arsenului în starea de oxidare As^{3+} .	29
Sinteza precipitatului de As_2S_3 se face prin barbotarea de hidrogen sulfurat gaz în soluția puternic acidă (5M) de $AsCl_3$, în care, prin disociere, există ioni As^{3+} :	31
	33
$2AsCl_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6HCl$	35
Procedeu pentru sinteza sticlei de As_2S_3 de puritate avansată, pentru aplicații optice, utilizează ca materie primă As_2S_3 de puritate 5N, sintetizată prin metoda umedă, descrisă mai sus.	37
Instalația de sinteză este dotată cu o incintă din oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 500 mm și înălțimea de 800 mm, și are o ușă pentru acces la configurația de încălzire, ce are un vizor din cuarț, care permite observarea desfășurării procesului. În incintă se poate realiza o atmosferă cu gaz inert. Incinta de lucru este prevăzută în interior cu un set de încălzire rezistivă, în interiorul căruia este introdus un creuzet de cuarț cu o capacitate de 5 l.	39
	41
Instalația lucrează în atmosfera de heliu, 99,996%.	43
Încălzirea se realizează în intervalul de 20...390°C.	45
Creuzetul de elaborare al masei vitroase este din sticlă de cuarț pentru industria electronică (utilizată în metoda Czochralski), ce permite o impurificare minimă a topiturii. Sticla de cuarț are o puritate de 99,98% și conține: Fe_2O_3 - 7 ppm, Al_2O_3 - 47 ppm, MgO - 0 ppm, Na_2O - 4 ppm, TiO_2 - 9 ppm, CaO - 17 ppm, K_2O - 4 ppm, Li_2O - 4 ppm.	47

RO 123654 B1

1 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

3 a) În creuzet este introdusă o cantitate de 400 g As_2S_3 pulbere, de puritate 5N,
obținută prin metoda umedă.

5 b) După închiderea instalației, aerul este înlocuit cu He la presiune normală (1 atm).
He este introdus cu un debit de 40 NI/min.

7 c) Este ridicată temperatura în instalație cu $5^\circ C/min$, până la $120^\circ C$, cu menținerea
debitului de He și a presiunii normale.

9 d) Se menține un palier de 4 h la $120^\circ C$, pentru îndepărtarea vaporilor de apă din
pulberea de As_2S_3 , cu menținerea debitului de He și a presiunii normale. Este ridicată
11 temperatura cu $0,5^\circ C/min$, timp de 9 h, până la $390^\circ C$. Debitul de He este redus la 20 NI/min,
cu menținerea presiunii de 1 atm în incintă. Viteza de încălzire redusă și circulația de He
13 permit eșaparea SO_2 rezultat din reacția cu urmele de oxigen, și asigură eliminarea urmelor
de HCl.

15 e) Topitura de As_2S_3 formată este menținută în palier la temperatura de $390^\circ C$ timp
de 1,5 h, pentru omogenizare. Debitul de He este menținut la 20 NI/min, cu menținerea
presiunii de 1 atm în incintă, pentru îndepărtarea urmelor volatile din topitură.

17 f) Este închisă ieșirea gazelor din incinta instalației, și se procedează la creșterea
presiunii de He în incintă la 1,5 atm. Este menținută presiunea la temperatura de $390^\circ C$, timp
19 de 20 min. Creșterea presiunii favorizează difuzia He în topitura de As_2S_3 și reducerea
incluziunilor gazoase din topitură.

21 g) Se procedează la răcirea topiturii cu o viteză de $1,5^\circ C/min$ până la temperatura de
180°C. Este menținută presiunea de He la 1,5 atm. Incluziunile gazoase rămase în masă în
23 răcire conțin cantitativ He. Acesta prezintă proprietatea conferită de volumul cel mai mic ca
moleculă pe care îl are, ca, datorită tensiunii superficiale a bulelor, să difuzeze în masa
25 vitroasă, în acest fel eliminându-se defectele conferite de existența incluziunilor gazoase în
masa vitroasă.

27 h) Este menținut pentru 2 h un palier la temperatura de $180^\circ C$. Presiunea de He este
redușă la 1 atm, prin eliminarea suprapresiunii.

29 i) Sticla de As_2S_3 de puritate avansată, pentru aplicații optice, sintetizată, este lăsată
în răcire liberă până la temperatura de $40^\circ C$, când se deschide instalația și este prelevat
31 lingoul format, iar blocul de sticlă de As_2S_3 este trimis pentru prelucrare optică în vederea
caracterizărilor optice necesare încadrării în clasele optice.

33 Din sticla de As_2S_3 de puritate avansată, caracterizată optic, se pot executa, pentru
aplicații optice în domeniul $0,62...11 \mu m$, repere optice pentru optică în IR.

RO 123654 B1

Revendicări

1. Procedeu de sinteză a sticlei de As_2S_3 de puritate avansată, **caracterizat prin aceea că** o pulbere de As_2S_3 de puritate 5N se încălzește într-o incintă prevăzută cu un sistem de încălzire, în care aerul este înlocuit cu He cu un debit de 40 NI/min și presiune 1 atm, la o temperatură de 120°C, temperatură la care pulberea se menține timp de 4 h, apoi se ridică temperatura cu 0,5°C/min până la 390°C, timp de 9 h, și se menține la această temperatură timp de 20 min, și la o presiune de He de 1,5 atm, după care topitura rezultată se răcește cu o viteză de 1,5°C/min până la 180°C, unde se menține timp de 2 h și, în continuare, se elimină suprapresiunea din numita incintă, și sticla de As_2S_3 obținută se lasă să se răcească până la 40°C, când se evacuează. 11
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pulberea de As_2S_3 este obținută pe cale umedă, și este utilizată la aplicații optice în domeniul 0,62 ... 11 μm. 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 58/2016