



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00868

(22) Data de depozit: 20.09.2010

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. 4/2012

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO;
• METAV-CERCETARE DEZVOLTARE S.A.,
STR.C.A.ROSETTI NR.31, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ONOSE CRISTIAN, ALEEA CISLĂU NR.5,
BL.3D, SC.1, ET.3, AP.21, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• NICIU GHEORGHE HORAȚIU,
ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3,
AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANEA ȘTEFAN ADRIAN,
STR. CONSTANTIN TITEL PETRESCU
NR. 9, BL. C 29, SC. A, AP. 50,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LĂZĂRESCU MIHAIL FLORIN,
STR. TG. NEAMȚ NR.24, BL.TD 28, AP.16,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RADU VASILE DOREL, STR. ODOBEȘTI
NR.5A, BL.Z1A, 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;
• IONCEA ANGHEL, ȘOS.MIHAI BRAVU
NR.122, BL.D27, SC.B, ET.8, AP.72,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU SINTEZA STICLEI DE CUARȚ DOPATĂ
CU LANTANIDE CU O NANOSTRUCTURĂ DE REȚEA FĂRĂ
DEFECTE CRISTALINE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru sinteza sticlei de cuarț dopate cu lantanide, utilizată pentru sisteme cu laseri. Procedeu conform invenției constă din hidroliza controlată a SiCl_4 în alcool etilic 95,57%, cu formare de acid silicic, care sub agitare, în prezență de apă, formează structuri macromoleculare, tridimensionale, după 1 h solul rezultat se spală, se centrifughează, se colectează și se dopează prin impregnare cu aproximativ 500 ppm $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ în prezență de codopant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, sub agitare mecanică timp de 30 min...1 h, în baie de

ultrasunete, după care gelul dopat rezultat este supus timp de 36 h unui tratament termic de reducere a umidității la 95°C, produsul rezultat se mojarază și pudra rezultată este supusă unui tratament termic de vitrifiere, în atmosferă de He de puritate 5N, la 20 at, prin ridicarea temperaturii timp de 1 h de la 600°C la 1750°C și menținere 2 h la palier, cu obținerea unei sticle de cuarț dopate, utilizabilă ca mediu optic laser.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENȚIEI

PROCEDEU PENTRU SINTEZA STICLEI DE CUARȚ DOPATA CU LANTANIDE CU O NANOSTRUCTURĂ DE REȚEA FĂRĂ DEFECTE CRISTALINE

DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI APLICATA INVENȚIA

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a sticlei de cuarț dopată cu lantanide ca mediu optic pentru sistemele cu laseri și amplificatoarele cu fibră optică. Domeniul de interes pentru telecomunicații este 1300-1700 nm. De aici interesul pentru obținerea laserilor și amplificatorilor optici utilizând tranziția neodimului de la ${}^4F_{3/2}$, la ${}^4I_{13/2}$. Grupările hidroxil, contaminanți comuni ai matricii vitroase produc o absorbție puternică centrată la 1380 nm. Invenția se referă la un procedeu de sinteză a sticlei de cuarț dopată cu lantanide fără defecte de rețea nanocristaline, pentru sistemele cu laseri de putere și amplificatoarele cu fibră optică, care oferă atât posibilitatea sintezei unei sticle de cuarț în sistemul oxidic $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, unde unde La poate fi Nd, Er sau Pr, cât și posibilitatea reducerii avansate a cantității de OH și reducerea perioadei de elaborare.

PREZENTAREA STADIULUI TEHNICII

Sticlele din cuarț dopate cu neodim au aplicații comerciale în sistemele cu laseri de putere sau amplificatoare cu fibră optică. Sticlele laser disponibile în mod curent sunt de tipul silicați, fosfați, borați sau fluoroberilați ce prezintă o temperatură de înmuiere scăzută. Aceste sticle au tipic coeficienți de dilatare relativ mari, între $70 - 125 \cdot 10^{-7}/\text{K}$ și rezistență scăzută la șoc termic. Sticla din cuarț are o temperatură înaltă de tranziție ($\sim 1100^\circ\text{C}$), un coeficient scăzut de dilatare ($5 \cdot 10^{-7}/\text{K}$) și un indice de refracție nelinear scăzut fiind în acest fel foarte atractivă ca sticlă gazdă pentru dopajul cu neodim. Există încercări de fabricare a sticlei din cuarț dopată cu neodim cum ar fi prin turnare, depunere din faza de vapori (CVD) sau sol-gel, dar până în prezent nici una din aceste metode nu a avut un succes deplin privind obținerea unei bune fluorescențe.

În timp ce sticla din cuarț dopată cu neodim oxid de neodim este relativ ușor de realizat prin metode sol-gel, este mult mai dificil de obținut un material cu proprietăți bune ca material laser. Există trei criterii cheie pentru fabricarea unei sticle laser de calitate și acestea sunt: omogenitate la nivel molecular al ionului de lantanide în rețeaua gazdă, conținut cât mai redus de hidroxil și un grad de transparență cât mai mare.

Îndeplinirea simultană a acestor criterii este dificilă. Cele mai multe dintre sticlele din cuarț dopate sau nedopate, fabricate prin metoda sol-gel, conțin câteva mii de ppm de hidroxil ca impurități. Aceasta din cauză că metoda sol-gel este un proces inițiat în soluție apoasă, iar componentele reziduale din gelul uscat au o energie de legătură de valoare relativ ridicată, acestea fiind greu de înlăturat în întregime pe durata sinterizării.

În brevetul US20090163344, SiO_2 granule de puritate avansată este tratat termic în atmosfera de clor, la 1050°C , pentru reducerea conținutului de grupări hidroxil. După omogenizarea SiO_2 cu Nd_2O_3 , pudra este vitrifiată în atmosferă controlată, sub presiune. În prima etapă pudra este încălzită la 1100°C , alternând operațiile de vidare, de cele în care se face purjarea incintei instalației cu un gaz inert. Se ridică temperatura la 1550°C , alternând o atmosferă de azot sub presiune, cu vidarea incintei. Sinterizarea are loc în vid la 1550°C , palier de temperatură 2,5 ore, iar operația de vitrifiere și obținere a produsului transparent are loc la 1700°C , pentru 1 ora în vacuum, iar pentru 2,5 ore în atmosfera de azot, la 12 atm.

În US Pat 5262365 se obține prin metoda VAD o preforma poroasă de SiO_2 . Aceasta este dopată prin imersare 12-24 ore în soluție de alcool metilic, conținând clorura de erbiu și clorura

20-09-2010

de aluminiu. După impregnare este uscată și tratată termic în oxigen la 950°C, pentru fixarea dopanților în preformă. Este efectuată o operație de deshidratare la 1000°C, în atmosferă de He, conținând Cl₂ 1% și O₂ 10% în volume. Vitrifierea are loc la 1300°C, într-o atmosferă de He cu 0,5-10% SiF₄ în volume. Peste 3000 ppm dopanți, în greutate, se observă o pierdere a transparenței preformei.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE, PE CARE O REZOLVA INVENȚIA

Obținerea pudrei de SiO₂ dopată cu săruri de lantanide și codopată cu săruri de aluminiu se poate face în mod continuu, prin reacția de hidroliză a SiCl₄ e.g., în mediu de alcool etilic 95,57%, urmată de gelifiere. Solul format este destabilizat rapid de adăugarea în continuare a SiCl₄ și H₂O datorită excesului ridicat de HCl pus în libertate prin reacția de hidroliză, productivitatea este ridicată.

Doparea și codoparea, făcându-se prin adăugarea de soluție din săruri de lantanide și de aluminiu în gelul sintetizat, este mai precisă, obținându-se compoziția oxidică a sticlei de cuarț dopate proiectate.

Tratamentul termic de vitrifiere în atmosferă de heliu, la presiunea înaltă permite eliminarea incluziunilor gazoase prezente în material și obținerea unui material optic omogen, fără defecte nanocristaline.

EXPUNEREA INVENȚIEI

Sticla de cuarț dopată cu Nd³⁺ are aplicații în sistemele cu laseri de putere sau amplificatoare cu fibră optică. Sticlele laser disponibile în mod curent au o temperatură de înmuiere scăzută, coeficient de dilatare mare și rezistență scăzută la șoc termic.

Alegerea modalității de introducere a Nd₂O₃ în sistemul oxidic a fost făcută ținând cont că există condiții esențiale pentru fabricarea unei sticle laser de calitate: omogenitatea la nivel molecular al ionului de lantanide în rețeaua gazdă, conținutul cât mai redus de hidroxil și un grad de transparență cât mai mare. Sinteza sticlei de cuarț dopată cu neodim, prin metoda sol-gel hibridă de obținere a pudrei bicomponente din soluri pseudoomogene, conduce la obținerea unor geluri mai puțin versatile decât cele obținute din alcooxizi, ele necesitând temperaturi de vitrifiere mai ridicate datorită porilor mari. Avantajele provin din doparea mai simplă, posibilitatea reducerii avansate a cantității de OH⁻ și reducerea perioadei de elaborare.

Pentru formarea gelului a fost utilizată calea coloidală de destabilizare a solurilor de silice pură. Pentru sinteza solului s-a optat pentru utilizarea ca materie primă a unui compus ușor purificabil al siliciului, SiCl₄ puritate e.g. După hidroliza primelor adaosuri de SiCl₄, urmată de gelifiere, solul format este destabilizat rapid de adăugarea în continuare a SiCl₄, datorită excesului ridicat de HCl pus în libertate prin hidroliză. Omogenizarea, hidroliza, gelifierea și agitarea se desfășoară concomitent. Utilizarea alcoolului etilic 95,57% în greutate, ca mediu de hidroliză a SiCl₄, din aceasta invenție, mărește productivitatea de sinteză a gelului de SiO₂.

Sticlele cu conținut înalt de SiO₂, datorită puternicelor legături covalente de tipul Si-O-Si pot îngloba cantități mici de Nd³⁺ (aprox. 500 ppm). La concentrații mai mari se întâlnește fenomenul de formare de clusteri. Un efect observabil al acestui fenomen este separarea fazelor grupelor de dopant sau apariția fazei cristaline. Ca urmare, se obține un nivel scăzut al luminiscentei pentru concentrații mai mari de dopant activ. Un efect favorabil asupra limitării formării clusterilor îl are adăugarea în matricea vitroasă a unei cantități de Al₂O₃.

Doparea și codoparea s-a făcut prin impregnarea gelului de SiO_2 sintetizat cu $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, în soluție.

Pentru eliminarea incluziunilor gazoase prezente în material și obținerea unui material optic omogen, fără defecte nanocristaline, tratamentul termic de vitrifiere a fost efectuat în atmosferă de heliu, la presiune înaltă.

Datorită metodei de obținere, în matricea de SiO_2 există aproximativ 2000 ppm OH^- . Având în vedere că un conținut ridicat de grupări hidroxil produce benzi de absorbție în IR care interferează cu benzile de fotoluminescență, iar pe de altă parte favorizează menținerea în matricea vitroasă a neodimului în forma NdOCl , este necesară o reducere a conținutului de grupări OH^- , astfel încât absorbția de la 1385 nm să fie eliminată.

A fost utilizată în operațiile de vitifiere pulberea dopată de SiO_2 . Acest lucru a oferit posibilitatea reducerii avansate a cantității de OH^- .

Pulberea de silice vitroasă dopată a fost supusă unui tratament la 950°C în atmosferă de $\text{He}:\text{Cl}_2$ în proporție 3:1 în volume. A fost utilizat ca gaz de amestec heliul deoarece, ca moleculă, având cel mai mic volum, are o mare putere de difuzie în matricea vitroasă, favorizând eliminarea moleculelor de HCl , Cl_2 și H_2O .

Pentru reducerea conținutului de clor prezent în pulberea de silice vitroasă dopată a fost efectuat un tratament la 600°C în atmosferă de $\text{He}:\text{H}_2$ în proporție de 2:1 în volume.

Vitrifierea pulberii de silice dopată s-a realizat într-o instalație de încălzire cu inducție în câmp de înaltă frecvență, 300 kHz, ce oferă posibilitatea efectuării operațiilor necesare de deshidratare în vid și în atmosferă controlată și tratamente termice în atmosferă controlată și la presiune ridicată.

În incintă s-a introdus He de puritate 5N la presiunea de 20 bar și s-a ridicat temperatura la 1750°C în timp de 1 oră. Instalația a fost menținută în palierul de temperatură timp de 2 ore. Temperatura de 1750°C a fost selectată ca un compromis între o vâscozitate cât mai redusă și o sublimare de asemenea cât mai redusă a silicei topite aflată la această temperatură. Desfășurarea vitrifierii în atmosferă de heliu la presiune înaltă, din aceasta invenție, permite acestuia să difuzeze interstițial și să ajute la eliminarea incluziunilor gazoase prezente în material, permițând obținerea unei sticle perfect transparente.

A fost obținută, prin această metodă sol-gel hibridă de obținere a pudrei multicomponente din soluri pseudomogene, din prezenta invenție, o sticlă de cuarț dopată cu neodim fără defecte nanocristaline de rețea, utilizabilă ca mediu optic laser.

Prin excitație la una din lungimile de undă la care sunt prezente benzile de absorbție importante caracteristice Nd^{3+} se obține fotoluminescență la lungimile de undă de 920, 1080 și 1390 nm, corespunzătoare tranzițiilor de emisie ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ și respectiv ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ale ionului Nd^{3+} .

INDICAREA MODULUI ÎN CARE INVENȚIA POATE FI EXPLOATATĂ INDUSTRIAL

Cercetarea sticlelor cu proprietăți optice și termice determinate a condus la dezvoltarea unui mare număr de rețete de fabricare a sticlei. Sticlele laser disponibile în mod curent sunt de tipul silicați, fosfați, borați sau fluoroberilați ce prezintă o temperatură de înmuiere scăzută. Aceste sticle au tipic coeficienți de dilatare relativ mari, între $70 - 125 \cdot 10^{-7} / \text{K}$ și rezistență scăzută la șoc termic.

Una dintre cele mai remarcabile proprietăți ale sticlei de cuarț este coeficientul mic de dilatare termică, $5 \cdot 10^{-7} / \text{K}$, o temperatură înaltă de tranziție ($\sim 1100^\circ\text{C}$) și un indice de refracție nelinier scăzut, fiind în acest fel foarte atractivă ca sticlă gazdă pentru dopajul cu neodim. Comparat cu al unui oțel inoxidabil, coeficientul de dilatare termică este de 30 de ori mai mic.

Această comportare îi conferă o rezistență deosebită la soc termic. Orice produs din sticla de cuarț încălzit la 1 000 °C poate fi cufundat în apă rece fără pericol. Rezistența la soc termic pentru un mediu laser din sticla de cuarț dopată cu neodim este de 1,5 ori mai mare decât a Nd:YAG. Proprietățile termo-mecanice deosebite ale sticlei de cuarț de puritate avansată, în special coeficientul de dilatare termică foarte scăzut și rezistența ridicată la soc termic, stau la baza cercetărilor privind doparea matricii vitroase cu lantanide. Sticlele din cuarț dopate cu neodim au aplicații comerciale în sistemele cu laseri de putere sau amplificatoare cu fibră optică.

Benzile de absorbție importante caracteristice Nd^{3+} sunt prezente la lungimile de undă de 365, 535, 590, 635, 750, 810 nm și sunt datorate tranzițiilor din starea de bază $^4I_{9/2}$, în stările excitate $^4D_{3/2}+^4D_{5/2}+^2I_{11/2}$, $^2K_{13/2}+^4G_{7/2}+^4G_{9/2}$, $^4G_{5/2}+^2G(1)_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}+^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}+^2H(2)_{9/2}$. Absorbția cea mai puternică este la 590 nm.

Prin procedura de prelucrare optică, specifică mediilor optice pentru laseri cu impuls de medie sau mare putere, din sticla de cuarț dopată cu lantanide cu o nanostructură de rețea fără defecte cristaline, sintetizată conform exemplului practic din prezentarea detaliată a obiectului invenției, sunt obținute bare laser.

Prin excitare la una din lungimile de undă la care sunt prezente benzile de absorbție importante caracteristice Nd^{3+} se obține fotoluminescența la lungimile de undă de 920, 1080 și 1390 nm, corespunzătoare tranzițiilor de emisie $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ și respectiv $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ale ionului Nd^{3+} .

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI ÎN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Utilizarea $SiCl_4$ în loc de TEOS, utilizat majoritar în tehnologia clasică sol-gel, ieftinește produsul final, sticla de cuarț dopată cu lantanide, și-l face competitiv economic, aplicabil în producție. Utilizarea compusilor organometalici poate conduce la apariția de defecte structurale paramagnetice de tip E', $\equiv Si$. și $\equiv Si-O$., denumite defecte de tip NBOHC.

Utilizarea alcoolului etilic 95,57% în greutate, ca mediu de hidroliză a $SiCl_4$, mărește productivitatea de sinteză a gelului de SiO_2 .

Doparea și codoparea făcându-se prin adăugarea de soluție de săruri de lantanide și de aluminiu în gelul sintetizat, este mai precisă, obținându-se compoziția oxidică a sticlei de cuarț dopate proiectate.

Utilizarea în operațiile de vitifiere a pulberii dopate de SiO_2 oferă posibilitatea reducerii avansate a cantității de OH.

Tratamentul termic de vitifiere în atmosferă de heliu, la presiunea înaltă permite eliminarea incluziunilor gazoase prezente în material și obținerea unui material optic omogen, fără defecte nanocristaline.

PREZENTAREA DETALIATĂ A OBIECTULUI INVENȚIEI

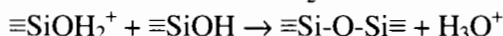
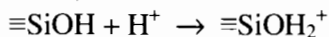
Pentru formarea gelului a fost utilizată calea coloidală de destabilizare a solurilor de silice pură. Pentru obținerea solului s-a optat pentru utilizarea ca materie primă a unui compus ușor purificabil al siliciului, $SiCl_4$ puritate e.g.

Hidroliza controlată conduce la formarea de acid silicic, care în soluția apoasă formează structuri macromoleculare, tridimensionale de acizi polisilici. Se formează un sol, care pe măsură ce structurile tridimensionale depășesc o anumită limită, se coagulează formând un gel prin două mecanisme:

- condensare: se formează legături de tip siloxan, $\equiv Si-O-Si \equiv$;
- policondensare: se formează o rețea tridimensională.

Dupa hidroliza primelor adaosuri de SiCl_4 , urmata de gelifiere, solul format este destabilizat rapid de adăugarea in continuare a SiCl_4 , datorita excesului ridicat de HCl pus in libertate prin hidroliza, cu formarea unui precipitat constituit din aglomerari de granule.

Reacția de condensare cu formare de apa cu cataliza acida este o substituție nucleofilă bimoleculară, cu reactia unui silanol protonat cu alt silanol:



Un gel proaspăt preparat poate conține până la 330 moli H_2O . O parte din această apă poate fi eliminată prin centrifugare. Eliminarea cantitativă a HCl rezultat se face prin hidroliza la diluții mari cat si prin spălarea gelului. Reținerea de HCl in gel este cantitativă, iar eliminarea avansată a H_2O si HCl este necesar a fi realizata in operațiile premergatoare vitrifierii.

Sticla din cuarț are o temperatură înaltă de tranziție ($\sim 1100^\circ\text{C}$) si un coeficient scăzut de dilatare ($5 \cdot 10^{-7}/\text{K}$), proprietăți valabile doar pentru matricea vitroasă de SiO_2 de înaltă puritate. Sticla silicatică (aprox. 60% SiO_2) are un coeficient de dilatare de 20 de ori mai mare.

Pentru a păstra a caracteristicile termice cat mai apropiate de cele ale sticlei de cuarț dopajele efectuate ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) au fost de 1,1 % grav.

Alegerea modalității de introducere a Nd_2O_3 in sistemul oxidic a fost făcută ținând cont că există trei criterii cheie pentru fabricarea unei sticle laser de calitate și acestea sunt: omogenitatea la nivel molecular al ionului de lantanide în rețeaua gazdă, conținutul cât mai redus de hidroxil și un grad de transparență cât mai mare. Îndeplinirea simultană a acestor criterii este dificilă. Cele mai multe dintre sticlele din cuarț dopate fabricate prin metoda sol-gel conțin câteva mii de ppm de hidroxil ca impurități. Aceasta din cauză că metoda sol-gel este un proces desfășurat in mediu umed, iar componentele reziduale din gelul uscat au o energie de legătură de valoare relativ ridicată. În plus, față de impuritățile de tip hidroxil, o problemă tehnologica la doparea cu neodim o constituie formarea clusterilor. Codoparea cu aluminiu care are efectul de suprimare a formării clusterilor și creșterea coordinației oxigenului în jurul neodimului.

EXEMPLU PRACTIC

Reactivi

- SiCl_4 e.g. MATPUR S.A.

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95,57% p. a. S.C. Chimopar S.A.-pentru o purificare avansată alcoolul a fost distilat si rectificat pe instalație din cuarț.

- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%-Merck

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,99%-JM Alfa Products

-Apa distilată-pentru o purificare avansată apa a fost dublu distilată in distilor din cuarț.

Rețeta utilizata este prezentată in tabelul 1.

Tabelul 1. Rețeta pentru gelul multicomponent densificat

| Nr.crt. | Denumire | Cantitate |
|---------|--|-----------|
| 1 | SiCl_4 e.g. | 1,198 kg |
| 2 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95,57% | 7,486 kg |
| 3 | Apă distilată | 30,444 kg |

Obținerea gelului de SiO_2

In reactorul de sinteză este introdusă cantitatea de 10 kg $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -95,57%.

Tetraclorura de siliciu este introdusă in reactorul de sinteză prin picurare dintr-un recipient alimentator din sticlă de cuarț prevăzut cu robinet pentru reglare si izolat de umiditatea

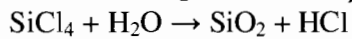
20-09-2010

din atmosfera exterioară printr-un vas tampon umplut cu silicagel. Alimentatorul de SiCl_4 are o capacitate de 2 l, fiind alimentat pentru o șarjă cu 0.71 kg SiCl_4 . Debitul de alimentare cu SiCl_4 este de 3 g/min.

Reactorul de sinteză este prevăzut cu evacuare pentru HCl gaz, printr-un vas tampon umplut cu silicagel. Neutralizarea se face într-o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Soluțiile hidracizilor în apă sunt amestecuri azeotropice cu maxim. Pentru HCl, în condiții normale, maximul este la 20,2% grav.

Formarea SiO_2 în urma reacției de hidroliză se desfășoară conform reacției:



Din reacție rezultă 158 ml HCl, adică un debit de exhaustare a HCl de 0,39 l/min.

Hidroliza primelor adaosuri de SiCl_4 conduce la formarea unui sol.

Debitul de H_2O introdus în reactorul de sinteză este de 18,48 g/min.

Reactorul de sinteză este prevăzut cu agitare pentru fragmentarea gelului în formare, omogenizarea concentrației de HCl în reactor și favorizarea destabilizării rapide a solului format și a precipitării unor formațiuni de dimensiuni reduse.

Omogenizarea, hidroliza, gelifierea și agitarea se desfășoară concomitent.

Soluția este lăsată 1 oră la ședere pentru condensarea și aglomerarea formațiunilor de SiO_2 . Gelul de SiO_2 , proaspăt preparat, bogat în apă, se redizolvă în apă multă. După 1 oră gelul devine insolubil și se poate trece la operația de colectare.

Un gel de silice proaspăt preparat poate conține până la 330 moli H_2O la 1 mol SiO_2 . O parte din această apă poate fi eliminată prin centrifugare, restul se poate elimina prin încălzire sau conservare într-o atmosferă uscată.

După oprirea agitării este prelevat precipitatul obținut și este trecut în vasul de centrifugare. A fost prelevată cantitatea de 30,844 kg gel.

În operația de colectare a gelului se consumă aprox. 7,486 kg alcool etilic.

Prin centrifugare timp de 60 min. este eliminat excesul de umiditate, în soluția eliminată aflându-se cantitativ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și HCl dizolvat, obținându-se un gel cu aprox. 30 moli H_2O la 1 mol SiO_2 . S-au colectat 4,222 kg de gel, care a fost introdus într-un vas din sticla de cuarț, cu 10,7 l de apă distilată și a fost agitat mecanic 30 min., pentru reducerea conținutului de HCl și a alcoolului etilic din gel. Excesul de apă este îndepărtat prin centrifugare, timp de 60 min. A fost colectată cantitatea de 2,738 kg de gel de SiO_2 .

Impregnarea gelului de SiO_2

Proprietățile izotropice ale sticlelor permit obținerea unui grad de dezordine adecvat în jurul ionilor de pământuri rare, ceea ce determină lărgirea benzii de luminiscentă. Aceasta face posibilă realizarea amplificatorilor de bandă largă sau a laserilor cu impulsuri. Utilizarea sticlelor în aceste scopuri, pe lângă proprietățile optice și termice corespunzătoare, necesită o matrice elastică pentru a permite dizolvarea unor mari concentrații de ioni RE (pământuri rare). Dacă materialul gazdă poate incorpora o mare concentrație de dopanți, se vor putea realiza amplificatori scurți, de doar câțiva centimetri lungime, indispensabili pentru rețelele optice sau pentru laserii de mare putere.

Sticlele cu conținut înalt de SiO_2 , datorită puternicelor legături covalente de tipul Si-O-Si pot îngloba cantități mici de Nd^{3+} (aprox. 500 ppm). La concentrații mai mari se întâlnește fenomenul de formare de clusteri. Un efect observabil al acestui fenomen este separarea fazelor grupelor de dopant sau apariția fazei cristaline. Ca urmare, se obține un nivel scăzut al luminiscentei pentru concentrații mai mari de dopant activ.

Un efect favorabil asupra limitării formării clusterilor îl are adăugarea în matricea vitroasă a unei cantități de Al_2O_3 .

Gelul de SiO_2 , proaspăt preparat este bogat în apă. Pe de altă parte $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ este solubil în apă, deci excesul de umiditate nu poate fi redus prin centrifugare.. Acest lucru face neeconomică adăugarea dopantului în soluțiile prehidrolizate. Ar necesita timp îndelungat de tratamente termice pentru eliminarea componentelor lichide ale gelului.

De aceea s-a optat pentru adăugarea soluției cu dopant la gelul de SiO_2 cu un conținut redus de apă, înainte de operația de uscare. Pentru impregnarea uniformă a soluției cu dopant în gelul de SiO_2 omogenizarea a fost făcută mecanic.

A fost introdusă și o operație de tratare a gelului dopat în baie cu ultrasunete.

Starea de oxidare caracteristică lantanidelor este +3. Dintre sărurile lantanidelor în starea de oxidare +3 clorurile, bromurile, iodurile, azotații, perclorații și bromatii sunt ușor solubile în apă și cristalizează cu apa de cristalizare.

Un nivel ridicat al concentrației de Cl⁻ legat în matricea vitroasă poate conduce la formarea oxiclurii de neodim, NdOCl , considerată a fi un promotor de devitrifiere.

Acest risc a fost evitat, introducându-se Nd^{3+} sub formă de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ și a codopantului sub formă de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Rețeta utilizată este data în tabelul 2.

Tabelul 2.

| Nr.crt. | Denumire | Cantitate |
|---------|---|-----------|
| 1 | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99% | 2,65 g |
| 2 | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,99% | 13,14 g |
| 3 | Apă distilată | 183,00 g |

Pentru impregnarea uniformă a soluției cu dopant în gelul de SiO_2 în prima etapă omogenizarea a fost făcută mecanic 30 min. Gelul impregnat a fost omogenizat avansat în baie cu ultrasunete timp de 1 ora. A fost colectată cantitatea de 2,921 gel de SiO_2 dopat. Gelul multicomponent este colectat și transferat într-un vas de cuarț, în vederea tratamentului termic de reducere a umidității.

Tratamentul termic de reducere a umidității se face la temperatura de 95⁰C și durează 36 de ore. A fost obținută cantitatea de 1,867 kg SiO_2 dopat. După tratamentul de reducere a umidității se obține o masă de aglomerate friabile. Materialul este supus unei mojarări timp de 30 min. în mojarul mecanic din agat. Se obține o pudră fină de gel consolidat multicomponent. Pudra obținută este supusă unui tratament termic de densificare, la 900⁰C, timp de 12 ore. A fost prelevată o cantitate de 0,259 kg SiO_2 dopat densificat. Densitatea aparentă este de 1,1 g/cm³.

Obținerea sticlei de cuarț dopată

Vitrifierea pulberii de silice dopată s-a realizat într-o instalație de încălzire cu inducție în câmp de înaltă frecvență, 300 kHz, ce oferă posibilitatea efectuării operațiilor necesare de deshidratare în vid și în atmosferă controlată și tratamente termice în atmosferă controlată și la presiune ridicată.

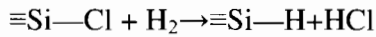
Datorită metodei de obținere, în matricea de SiO_2 există aproximativ 2000 ppm OH⁻. Având în vedere că un conținut ridicat de grupări hidroxil produce benzi de absorbție în IR care interferează cu benzile de fotoluminescență, iar pe de altă parte favorizează menținerea în matricea vitroasă a neodimului în forma NdOCl , este necesară o reducere a conținutului de grupări OH⁻, astfel încât absorbția de la 1385 nm să fie eliminată.

Pulberea de silice vitroasă dopată a fost supusă unui tratament la temperatură înaltă în atmosferă de clor ultrapur. S-a format o atmosferă de He:Cl₂ în proporție 3:1 în volume, și s-a ridicat temperatura până la valoarea de 950⁰C, în timp de 15 min. Palierul la 950⁰C a fost menținut timp de 2 ore. A fost utilizat ca gaz de amestec heliul deoarece, ca moleculă, având cel

mai mic volum, are o mare putere de difuzie în matricea vitroasă, favorizând eliminarea moleculelor de HCl, Cl₂ și H₂O.

Pentru reducerea conținutului de clor prezent în silicea dopată, a fost efectuat un tratament în atmosferă ce conține hidrogen ultrapur. Aceasta este formată dintr-un amestec de He:H₂ în proporție de 2:1 în volume, concomitent cu reducerea temperaturii până la valoarea de 600⁰C .

Eliminarea clorului are loc în urma reacției:



Operația a durat 15 min. Palierul la 600⁰C a fost menținut timp de 5 ore, după care incinta a fost vidată până la 10⁻² torr.

În incintă s-a introdus He de puritate 5N la presiunea de 20 bar și s-a ridicat temperatura la 1750⁰C în timp de 1 ora. Instalația a fost menținută în palierul de temperatură timp de 2 ore. Temperatura de 1750⁰C a fost selectată ca un compromis între o vâscozitate cât mai redusă și o sublimare de asemenea cât mai redusă a silicei topite, aflată la această temperatură. Desfășurarea vitrifierii în atmosferă de heliu la presiune înaltă, permite acestuia să difuzeze interstițial și să ajute la eliminarea incluziunilor gazoase prezente în material, permițând obținerea unei sticle perfect transparente, cu compoziția oxidică data în tabelul 3.

Tabelul 3. Compoziția oxidică a sticlei de cuarț sintetizate

| Oxid | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Concentația oxidică grav. (%) | 98,90 | 0,70 | 0,40 |

Este obținută o sticlă de cuarț dopată cu lantanide fără defecte nanocristaline de rețea, utilizabilă ca mediu optic laser.

20-09-2010

REVENDICĂRI

1. Un procedeu pentru sinteza sticlei de cuarț dopată cu lantanide cu o nanostructură de rețea fără defecte cristaline, caracterizat prin aceea că:

- (a) este utilizat ca mediu de hidroliză a SiCl_4 alcoolul etilic de 95,57% în greutate;
- (b) tratamentul termic de vitrifiere al pudrei dopate de SiO_2 se face în atmosferă de He de puritate 5N, la presiunea de 20 atm, prin ridicarea temperaturii de la 600°C , la 1750°C , în timp de 1 oră și cu menținerea în palierul de temperatură de 1750°C , timp de 2 ore.