

УДК 666.3-492.2:546.21`621`641:621

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ,
ЛЕГИРОВАННОГО ИТТЕРБИЕМ И АЛЮМИНИЕМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ И АЛКОГОЛЯТОВ**

**Е.Е.Гринберг¹⁾, Л.Д.Исхакова²⁾, Г.В.Баранова³⁾,
И.Е.Стрельникова¹⁾, В.В.Беляев⁴⁾, В.С.Михель¹⁾,
Н.Г.Черная¹⁾, Е.Ю.Сударикова¹⁾, В.Б.Жаданов¹⁾**

¹⁾ФГУП «ИРЕА»,

107076, Москва, Богородский вал, 3

²⁾Центр волоконной оптики РАН

1000 Москва, ул. Вавилова, д.38

³⁾Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., д.9

⁴⁾Московский государственный областной университет

105005, Москва, ул.Радио, д.10а

Аннотация. Рассмотрено получение порошков оксида кремния, легированного оксидами алюминия и иттербия в системе «тетраэтоксисилан – алкоголяты алюминия – соли иттербия» с помощью гибридного золь-гель процесса. Выявлена возможность получения порошков в равномерном распределении легирующих элементов, что фазообразование проходит согласно диффузионному механизму, аналогично твердофазному синтезу, но на молекулярном уровне.

Ключевые слова: золь-гель метод, гибридный метод, полуалкоксидный метод, иттрий-алюминиевый гранат.

Порошки высокочистого оксида кремния, легированного иттербием и алюминием, находят все более широкое применение в технологии получения волоконно-оптических сред [1-5]. При этом, как правило, шихты для создания исходных слитков, из которых вытягивают оптические волокна, синтезируют путем твердофазного высокотемпературного (до 1000°С) смешения тонкодисперсных порошков индивидуальных оксидов [2] или осаждением из водных растворов солей элементов [3-5]. При этом достаточно трудно добиться однородности химического и фазового составов получаемых твердых смесей, что может отрицательно сказаться на качестве получаемых волокон.

В последнее время широко разрабатывается метод получения сложных оксидных композиций на основе оксидов кремния, иттрия, алюминия и других элементов [6-10], получаемых путем жидкофазного или парового гидролиза алкоголятов этих элементов общей формулы $EI(OR)_x$, где EI – металл, R – углеводородный радикал ($CH_3 - C_4H_9$), n – валентность. Выбор метода гидролиза зависит от физико-химических свойств исходных веществ – давления насыщенных паров соединений, термической или гидролитической прочности связей и т.д.

В данной работе рассмотрено получение порошков диоксида кремния, легированного иттербием.

В качестве исходных соединений использовали: тетраметоксисилан (ТМОС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС), полученные переработкой кремнийсодержащих отходов производства фотоэлектрических преобразователей. Содержание основного вещества в них было не менее 99,5% масс, примеси – триизопропилат (ИПА) и вторичный бутилат

алюминия (ВБА). Алкоголяты кремния синтезировали взаимодействием тетрахлорида кремния, полученного из отходов производства кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с метиловым или этиловым спиртами. Алкоголяты алюминия получали путем каталитического растворения металла в изопропиловом или втор-бутиловым спиртах. Использование в качестве исходного соединения тетрахлорида кремния, полученного из отходов производств, использующих высокочистый кремний, позволяет решить экологические проблемы предприятий.

Синтезированные продукты очищали химической обработкой и высокоэффективной ректификацией при атмосферном давлении или под вакуумом в зависимости от термической устойчивости соединений. Содержание основного вещества в очищенных продуктах составляло 99(+)% масс. Гидролизующими агентами в использованном «гибридном» варианте являлись водные хлориды и нитраты иттербия. Основными примесями в исходных веществах были соответствующие спирты – метиловый, этиловый, изопропиловый и втор-бутиловый. Содержание примесей металлов (Fe, Cr, Ni и др.) в алкоголятах и солях, определяемая методом ICP на приборе PE ICP Elan DRS-2, составляло $n \cdot (10^{-3} - 10^{-6})\%$ масс. каждой.

Синтез оксида кремния, легированного алюминием и иттербием, проводили в две стадии. На первой стадии получали растворы алкоголятов алюминия и алкоголятов кремния в спиртах в концентрациях, обеспечивающих содержание оксида алюминия в диоксиде кремния в интервале 1 – 3% масс. Растворимость алкоголятов алюминия в системах на основе алкоголятов кремния ограничена, однако она позволяет получить растворы требуемой концентрации.

Следует отметить, что преимуществом применения алкоголята алюминия является тот факт, что основная примесь в нем, как правило, кремний. Концентрация кремния в алюминии составляет $10^{-1} - 10^{-2}\%$ масс. При синтезе и очистке примесь кремния количественно переходит в продукт – алкоголь, и в дальнейшем чрезвычайно трудно отделяется физико-химическими методами. В случае применения алкоголятов алюминия для легирования диоксида кремния требования к содержанию примеси кремния практически снимаются. Содержание примеси кремния в алкоголятах алюминия на уровнях $10^{-1} - 10^{-2}\%$ масс на легировании диоксида кремния, в количествах 1 – 3%, не вносит существенной ошибки в точность концентраций при составлении оксидных смесей.

Гидролиз смесей алкоголятов кремния и алюминия проводили в кварцевом аппарате добавлением к раствору алкоголятов водных растворов хлорида и нитрата иттербия. Процесс требует интенсивного перемешивания смеси, поскольку без него системы «алкоголят кремния – вода» расслаивается, что приводит к значительному увеличению времени гидролиза и неравномерности состава образующихся осадков.

Перемешивание осуществляли механической лопастной, магнитной и ультразвуковой мешалками.

Гидролиз проводили растворами, имевшими pH в интервале от 3 до 10. Нужный уровень pH обеспечивали добавлением в гидролизующий раствор соляной кислоты или аммиачной воды.

Скорость гидролиза ТЭОС в значительной степени зависит от pH гидролизующего раствора.

Образующуюся твердую фазу отделяли от жидкости вакуумной фильтрацией на фторопластовых фильтрах или центрифугированием со скоростью вращения центрифуги 3000 об/мин.

Необходимо отметить, что эффективность отделения твердой фазы также существенно зависит от pH смеси. При значениях pH гидролизата вблизи 7 фильтрация проходила чрезвычайно медленно. Отделение центрифугированием также требовало значительного времени и было недостаточно эффективным. Кислый гидролиз приводил к образованию устойчивого геля, практически неразделяемого обоими использованными способами. При щелочном гидролизе образующиеся осадки формировались значительно быстрее, и их отделение не представляло сложности, как в случае фильтрации, так и при центрифугировании. Полученные порошки подвергали термообработке в муфельной печи в кислородсодержащей атмосфере при температуре 780 – 800°C в течение 5 часов. В результате были получены мелкокристаллические порошки с размерами частиц в интервале 2-15 мкм.

По объему твердой фазы интегральное распределение иттербия, определенное методом электронной сканирующей микроскопии, достаточно равномерно (рис. 1). Такой характер распределения легирующего элемента дает основание для высокой вероятности образования тройного твердого раствора при плавлении полученных порошков, чему способствует наличие в системе оксида алюминия.

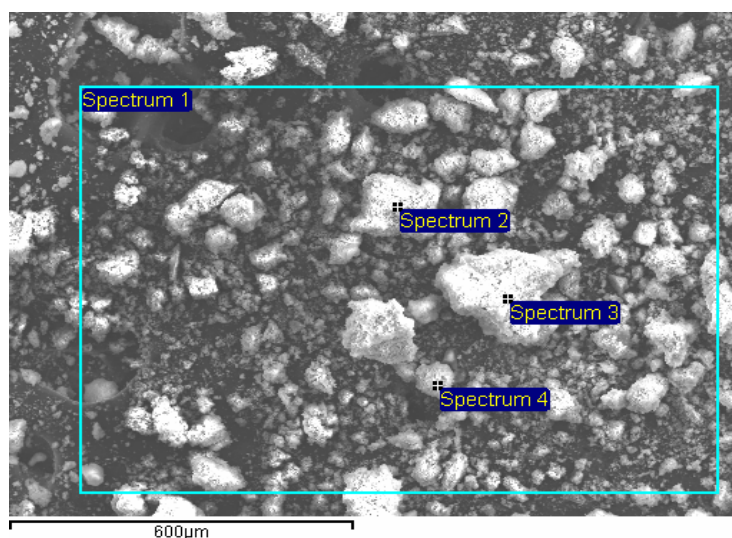


Рис.1. Распределение легирующих элементов в образце диоксида кремния.

Таблица 1

Обработка: кислород по стехиометрии (нормализованный)					
Все результаты в вес. %					
Спектр	Al	Si	Yb	O	Всего
Спектр 1	1,08	44,73	1,99	52,2	100
Спектр 2	1,59	44,64	1,32	52,45	100
Спектр 3	1,46	44,84	1,15	52,55	100
Спектр 4	1,52	36,07	17,54	44,87	100
Средний	1,41	42,57	5,5	50,52	100
Ст. отклонение	0,23	4,34	8,04	3,77	
Макс.	1,59	44,84	17,54	52,55	
Мин.	1,08	36,07	1,15	44,87	

В образцах порошков, полученных с использованием для гидролиза водных растворов хлорида иттербия, обнаружено высокое содержание примеси хлора, вплоть до 0,05% масс.

При использовании растворов нитрата иттербия примеси галогенов в твердой фазе отсутствуют вплоть до концентрации 0,001% масс.

ВЫВОДЫ:

1. Исследован «золь-гель»-синтез диоксида кремния, легированного иттербием и алюминием с использованием алкоголятов и водно-солевых растворов. Показано, что существует зависимость между скоростью гидролиза алкоголятов кремния и pH гидролизующих растворов солей.
2. Образующиеся при гидролизе смеси диоксида кремния, оксидов алюминия и иттербия обладают высокой однородностью состава по объему, однако фазовый состав твердой фазы неоднороден и состоит, как правило, из частиц индивидуальных оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. Курков, В.И. Карпов, АЛЮ. Лаптев и др. Высокоэффективный волоконный лазер с накачкой в оболочку на основе иттербиевого световода и волоконной брэгговской решетки // Квантовая электроника. 1999. - Т. 27, № 3. - С. 239-240.
2. Yb³⁺-doped double-clad fibers and lasers / A.S. Kurkov, A.Yu. Laptev, E.M. Dianov et. al. // Proc. of SPIE. Advances in Fiber Optics. - 2000. - Vol. 4083. - P. 118-126.
3. А.Н.Гурьянов, Д.Д. Гусовский, В.Ф. Хопин Влияние чистоты исходных материалов на оптические потери в волоконных световодах на основе высокочистого кварцевого стекла // Высокочистые вещества. 1987. - № 6. - С. 193-197.
4. Cooperative luminescence in an ytterbium-doped silica fibre / S. Magne, Y. Ouerdane, M. Druetta et. al. // Optics Communications. 1994. - Vol. 111. — P. 310-316.
5. Fabrication and characterization of low-loss optical fibers containing rare-earth ions / S.B. Poole, D.N. Payne, R.J. Mears et. al. // Journal of Lightwave Technology. 1986. - Vol. LT-4, № 7. p. 870-876.
6. А.Я. Нейман, Е.В.Ткаченко, Л.А.Квичко, Л.А.Коток //Журнал неорганической химии, 1980. -Т.25. - №9. - С.2340-2345.
7. Guo X., Sakurai K. //Jpn.J.Apl.Phys., 2000. - V.39. - Pt.1. - №3. -P.1230-1234.
8. Ming Chen, Teng-Chen S.C., Yu Chao Jung. Preparation and characterisation of garnet phosphor nanoparticles derived from oxalate coprecipitation //Journal of Solid State Chemistry, 1999. – V.144. - P.437-441.
9. В.Б. Глушкова, С.Ю.Зиновьев, Синтез алюмогранатов РЗЭ и иттрия при совместном осаждении гидроксидов //Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1986. – Т.22. - №7. - С.1219-1222.
10. Park C.H., Park S.J., Byung-Yong Y. VUV excitation of Y₃Al₅O₁₂ –Tb phosphor prepared by a sol-gel process// J. Mater. Sci. Lett., 2000. - V.19. - №4. - P.335-338.

**FORMATION OF SILICON OXIDE DOPED
WITH YTTERBIUM AND ALUMINIUM
AND USING OF SALTS AND ALCOHOLATES**

**E. Grinberg¹⁾, L. Ischacova²⁾, G. Baranova³⁾
I. Strel'nikova¹⁾, V. Belyaev⁴⁾, V. Mikhel'¹⁾
N. Chernaya¹⁾, E. Sudarikova¹⁾, V. Zhadanov¹⁾**

¹⁾FGUE "IREA", Moscow
3, Bogorodsky val, Moscow, 107076, Russia

²⁾Fiber Optics Reseach Center of Russian Academy of Sciences
38, Vavilova st., Moscow, 119333, Russia

³⁾Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russia

⁴⁾Moscow Region State University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia

Abstract. The mechanism of formation of phases in the ytterbium oxide - aluminum oxide during the hybrid sol-gel process. Revealed that the phase formation takes place according to a diffusion mechanism similar to solid-phase synthesis, but at the molecular level. (The conditions for synthesis of crystalline phase of YAG obtained by heat treatment in a hybrid sol-gel synthesis of precipitation at a temperature of ≤ 900 °.)

Keywords: sol-gel method, hybrid method, semialkoxide method, yttrium-aluminum garnet.

УДК 537.311.31

**К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ МОМЕНТНОГО МЕТОДА
ДЛЯ РАСЧЁТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ТОНКОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ МЕТАЛЛА**

Э.В. Завитаев*, О.В. Русаков, А.А. Юшканов***.**

*Московский государственный университет леса (МГУЛ)
141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

**Московский государственный областной гуманитарный институт (МГОГИ)
164010, Московская обл., г. Орехово-Зуево, ул. Зелёная, д. 22.

***Московский государственный областной университет
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10-А.

Аннотация. Впервые моментным методом рассчитана электрическая проводимость тонкой цилиндрической проволоки из металла. В качестве граничного условия задачи принято условие зеркально-диффузного отражения электронов от внутренней поверхности проволоки. Проведено обсуждение полученных результатов.

Ключевые слова: тонкая проволока, функция распределения, электрическая проводимость.