

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03B 8/04 (2006.01)

C03B 37/014 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815238. X

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1301925C

[22] 申请日 2003.6.27 [21] 申请号 03815238. X

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 28 [33] FI [31] 20021269

[86] 国际申请 PCT/FI2003/000522 2003.6.27

[87] 国际公布 WO2004/002907 英 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.28

[73] 专利权人 利基有限公司

地址 芬兰洛赫亚

[72] 发明人 K·扬卡 M·拉亚拉

[56] 参考文献

US2002/0005051A1 2002.1.17

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 庞立志

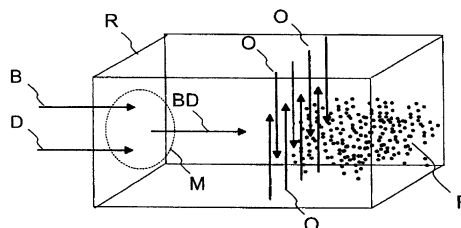
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制备掺杂氧化物材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备掺杂氧化物材料方法，在这种方法中，基本上所有形成该氧化物材料的反应物(B, D)是在气相中以蒸汽还原形式，并且此后彼此反应以形成氧化物颗粒(P)。根据本发明，所述蒸汽形式的反应物(B, D)和还原形式的一起混合成反应物的气流(BD)，该气流(BD)更进一步用这样一种方式快速冷凝从而使该反应物(B, D)部分的基本上所有组分达到过饱和状态，基本上同时通过这样一种方式形成氧化物颗粒(P)从而没有时间达到化学相平衡。



1. 一种制备掺杂氧化物材料的方法，其特征在于该方法包括：
 - 通过加热反应物使反应物在气相中为蒸汽形式，
 - 将所述反应物混合到一起以生成气流，
 - 使该气流在足够高的温度下与至少一种氧化剂接触以在反应中形成氧化物颗粒，从而使得所有反应产物同时达到过饱和的状态，并且在该反应中没有时间达到化学相平衡。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：所述氧化物材料是掺杂玻璃材料，它是通过使玻璃材料的基底材料和掺杂物以蒸汽形式在气相中彼此反应以形成玻璃颗粒而形成的。
3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：所述氧化物的聚集是通过将反应物快速氧化为氧化物颗粒而实现的。
4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于：所述反应物的快速氧化是通过向反应物的气流提供一种或多种氧化气体的射流而实现的，所述射流由氧气和/或二氧化碳形成。
5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于：所述一种或多种氧化气体射流以导致强湍流和混合的方式提供给气流。
6. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于：氧化物颗粒的形成是通过向反应物的气流提供所述的一种或多种比所述气流更冷的氧化气体的射流而进行强化。
7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：该反应物快速氧化成氧化物颗粒是通过使反应物的气流绝热膨胀而实现和/或强化的。
8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于：反应物的气流通过第拉伐喷嘴输送。
9. 根据前述权利要求任一项的方法，其特征在于：所述氧化物材料是玻璃材料，其基底材料是四氯化硅、四氯化锗、原硅酸四乙酯或四乙氧基锗。
10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于：所述氧化物材料是玻璃材料，用作其掺杂物的是铟、钨、铝、磷、硼和/或氟。
11. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：所述氧化物颗粒是在其中温度

为 1000—2000°C 的反应器中形成的。

制备掺杂氧化物材料的方法

5 本发明涉及一种制备掺杂氧化物材料的方法。

掺杂玻璃材料的重要用途是光放大波导管，例如激活光学纤维，其光放大性能基于利用受激发射。为了使受激发射成为可能，在该激活光学纤维核心中的玻璃材料，以及可能围绕该核心的覆盖层，用稀土金属掺杂物例如铒进行掺杂。除了光学纤维之外，掺杂玻璃材料也可以用于各种光学平面型波导管。

10 该激活光学纤维通过将玻璃从纤维预制体拉制成光学纤维而制备，可用几种不同的方法生成该纤维预制体。制备纤维预制体通常使用的方式是通过火焰水解沉积（FHD）使圆轴周围的玻璃材料或进行旋转的相应基材生长。当从该纤维预制体的外周进行上述生长时，往往将其称为一种所谓的 OVD 方法(外部气相沉积)。在平面基材上，在形成光学平面型波导管所需的玻璃层中也使用
15 FHD 方法。

在该 FHD 方法中，一般将氢-氧火焰用作热反应器，并且将用于制备玻璃材料的玻璃形成基底材料例如四氯化硅或四氯化锗，一般以蒸汽形式送到燃烧器和火焰中。玻璃材料的掺杂物，如铒，一般与载气如蒸汽或气溶胶液滴一起送往燃烧器和火焰，该蒸汽或气溶胶液滴是相应地由含掺杂物的液体通过蒸发
20 或通过喷射而形成。

或者，根据本申请人开发的方案，该掺杂物可以始终以液态形式送到燃烧器中并且例如通过利用氢气流，直到接近火焰雾化成气溶胶液滴。这种方法，在本申请人以前的公开文本 WO00/20346 中更加详细地描述并且可以认为是常规 FHD 方法的更进一步发展，后来被称为液体火焰喷涂法。

25 在 FHD 或液体火焰喷涂法中起热反应器作用的火焰中，该基底材料和掺杂物进一步形成气溶胶颗粒，将该气溶胶颗粒引导到要涂覆的基材上，这样形成掺杂多孔玻璃材料涂层。这些气溶胶颗粒在文献中往往用英语被称为“glass soot（玻璃烟灰）”。当合适的多孔玻璃材料涂层已经在该圆轴或其它基材上生长时，通过将该基材在合适的高温下热处理而将上述涂层烧结成致密的玻璃。

30 一种所谓的溶液掺杂方法也是已知的，在这种方法中，只是在该纤维预制

体生长以后烧结以前，将仅仅是由基底材料生成的纤维预制体浸入含掺杂物的溶液中。

稀土金属在石英玻璃中溶解性较差，并且要求，例如通过向该玻璃添加合适的氧化物而改变基于 SiO_2 的玻璃的结构。适合于该目的的氧化物为，例如
5 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 GeO_2 或 P_2O_5 。优选地，这种氧化物为氧化铝 Al_2O_3 ，它同时增加该玻璃的折射率。

当用稀土金属掺杂光学纤维(或其它的波导管)的核心时，通过氧化铝同时实现覆盖层核心的折射率的增加，这对于光学纤维工作原理的实现是必需的。在本申请人的液体火焰喷涂法方法中，铝是通过使溶于合适液体中的氯化铝向
10 火焰上雾化而添加的。适合于该目的的液体是，例如水、有机溶剂，如乙醇、甲醇、丙酮或上述混合物。相应地，溶于液体的硝酸盐或氯化物源用于稀土金属如铒。

在通过如上所述的方法进行的生长中，当用稀土金属掺杂硅酸盐/氧化铝玻璃时，一个问题是形成玻璃涂层的气溶胶颗粒中的掺杂物分布不均匀。这是由
15 例如掺杂物形成配对的趋势所引起。在化学平衡中，铒不会以彼此分离的单一离子溶于所述材料中。在气相中铒倾向于氧化形成 Er_2O_3 ，而在固相中铒一般倾向于与铝一起形成 $\text{Al}_5\text{Er}_3\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 相系。换句话说，由于有铝，铒倾向于在其自身相中发生凝结。尽管在玻璃类二氧化硅/氧化铝体系中的情况比上述更加复杂，上述讨论更好地说明了铒如何起作用。

特别是，当利用液体火焰方法时，大部分铝和大多数铒倾向于留在固态残留颗粒中，该固态残留颗粒是当液体气溶胶液滴在火焰中“干燥”时从液体气
20 溶胶液滴中产生的，并且其中发生上述材料氧化成玻璃成形氧化物。因此，在加工中形成的纤维预制体一般包括至少两种玻璃烟灰 (glass soot) 颗粒。第一，小的含 Si(或含 Ge)颗粒，它是通过由汽化的基底材料冷凝并且接着进行的蒸发/干燥而形成的。第二，含铝和铒的残留颗粒，它们一般比这些 Si-颗粒大。由于
25 这些不同类型的颗粒，当烧结时，在玻璃材料中存在结晶趋势。

在烧结过程中，一部分晶体也可能熔融，这改善玻璃材料的均匀性。然而，存在残留掺杂物的风险，特别是较大的残留颗粒，甚至在这种情况下也不完全溶解在该玻璃中，而在这种情况下，当小规模研究时，结果是：该掺杂物局部
30 不均匀地分布在玻璃材料中。这削弱该玻璃的光放大性能。

另一方面，在例如基于平面型波导管的硅片情况下，与在用于光学纤维的纤维预制体的情况下相比，用于烧结的温度更受限制。这样，甚至烧结之后，导致散射的不需要的晶体不可避免地留在准备好的玻璃涂层中，并且由于玻璃材料不均匀的组成，玻璃的光放大性能同样是不理想的。

- 5 在所有这类方法中，其中玻璃烟灰 (glass soot) 颗粒和特别是含掺杂物的颗粒基本上不是通过气相冷凝直接产生的，而是较大液体气溶胶液滴作为中间相，问题在于：不同的杂质同样残留(包封)在由气溶胶液滴形成的残留颗粒中。

本发明的主要目的是提供一种用于制备掺杂氧化物材料的全新方法，用这种方法避免现有技术的方法中出现的上述问题。

- 10 用本发明的方法，能够制备不同的氧化物材料。例如，有可能制备多组分氧化物材料，其中有几种反应物，该多组分氧化物材料各部分基本上相等，如钛酸钡(BaTiO_3)。

- 该方法也可以用于制备这种多组分的氧化物材料，其中有几种反应物，该多组分氧化物材料各部分基本上具有不同的尺寸，如压电 PZT($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$)，它具有高的介电常数。(在结构式中，参数 x 确定锆和钛的比例，并且典型值为，
15 例如 0.45)。

用本发明的方法，同样有可能制备所谓的掺杂氧化物材料，其中存在较大比例的基底材料和较小比例的掺杂物，如用钼(Mo)掺杂的二氧化钛(TiO_2)，以及一些掺杂玻璃材料。

- 20 本发明的目的是这样的，能够制备掺杂氧化物材料，与现有技术相比，它在质量上更均匀，在这种氧化物材料中，其组成在微观水平上比以前更加均匀，并且其中晶体结构是理想的。与以前相比，本发明氧化物材料的各种性能变得更加最理想，而在这种情况下有可能由该氧化物材料制备比以前更好的产品。

- 本发明的一个实施方案的目的是：能够制备掺杂玻璃材料，它与以前相比
25 在质量上更均匀，在这种玻璃材料中没有有害的结晶，并且该玻璃的组成在微观水平上也比以前更加均匀。在用这种方式形成的玻璃材料中，这种有害的光散射更少，这种散射在由所讨论的玻璃材料制备的光波导管中导致光衰减/损失。与以前的相比，本发明玻璃材料的光强化性能同样变得更加最理想，而在这种情况下，有可能由玻璃材料，例如激活光学纤维，制备比以前更好的激活
30 光波导。

可以认为本发明的重要的基本思想是：首先将在制备掺杂氧化物材料中所需要的所有反应物以及基底材料和掺杂物形成蒸汽的形式，也就是气相。用这种方法极快地进行还原组分从气相到液相的冷凝，从而使所有包含于反应物中以及形成掺杂材料所需要的组分基本上同时进入过饱和状态，而在这种情况
5 下，这种方法形成的液滴以及由它们立即形成的固体颗粒的组成非常均匀。这里，均匀的颗粒组成是指：首先不同颗粒具有各自相同组成，而且单个颗粒的局部的内部组成是均匀的，也就是，在单个颗粒中，所有组分均匀地分配在颗粒的整个体积上。

根据本发明，上述反应物组分的快速冷凝是通过反应物的快速氧化和/或通
10 过反应物气流的快速绝热膨胀实现的。

如此设置本发明的条件以致该颗粒冷凝后也立即固化，而在这种情况下没有时间达到化学相平衡。

通过本发明的方法，能够制备一种掺杂氧化物材料，如掺杂玻璃材料，与以前相比，其组成更加均匀，而在这种情况下，例如在放大光并且用稀土金属
15 掺杂玻璃材料中，该放大性能比现有技术更理想。当使用例如优选是单独离子的铒作为一种掺杂物，有可能通过本发明的方法防止铒凝块，而铒可以在整个玻璃材料上更加平稳地分布。在硅基平面型波导管的情况下，避免了由玻璃材料结晶引起的问题以及由结晶引起的不需要的散射特性。更进一步，通过本发明的方法，有可能避免这种杂质，在现有技术的方法中这种杂质倾向于包封在
20 残留颗粒内部。

在下文中更加详细地描述本发明及其一些有利的实施方案，对本领域普通技术人员而言，其具有的优点也变得更加清楚。根据通过附图表示的实施例，在实施方案中制备的掺杂氧化物材料是一种掺杂玻璃材料，并且根据与其有关的说明，本领域普通技术人员同样通过对实施例的实施方案可能进行小的改变
25 而将本发明应用于制备其它的掺杂氧化物材料中。将参考附图说明本发明，其中

图 1 是原则上显示本发明的反应器的结构的透视图，

图 2 是原则上显示本发明的反应器的横截面视图，以及

图 3 是原则上本发明的另一个反应器的侧视图。

30 根据本发明，通过适当地提高所述材料的温度和通过对每一反应物选择合

适的组成，使在制备掺杂玻璃材料中所需要的所有反应物以及基底材料(例如 Si 或 Ge)以及掺杂物(例如 Al 和稀土金属)开始以蒸汽的形式，也就是气相。反应物的加热可以用本领域普通技术人员显而易见的任何方法实现。例如，四氯化硅 SiCl_4 可用作玻璃材料的基底材料，并将铝和铟用作掺杂物，后者以硝酸盐或氯化物的形式。用作铝源和铟源的化合物可以，例如，溶解于合适的液体并且通过加热所讨论的溶液进一步蒸发成气相。在将反应物转变成气相中，有可能利用合适的载气。

气态或还原形式的基底材料和掺杂物接下来被引导在一起混合，或作为单独的气流 B, D 送往起流道作用的反应器 R，同时维持其温度，从而使该基底材料和掺杂物 B, D 维持蒸汽的形式。基底材料和掺杂物之间的比例可以通过改变气流 B, D 的比例调节，例如通过调整阀，如质量流量控制器或其它合适的方法。

在反应器 R 中，通过使基底材料的气流 B 和掺杂物的气流 D 结合形成反应物气流 BD 而使其混合(在图 1 的点 M 处)。或者，气流 B, D 的结合和混合可在反应器 R 以前进行。对本领域普通技术人员而言显而易见的是，有利地加热输送气流 B, D、BD 管道以及反应器 R 的壁以防止反应物在它们的壁上显著地冷凝。

在基底材料和掺杂物的气流 B, D 的加热和混合中，根据图 1 或本领域普通技术人员显而易见的相应方案，代替置于炉类反应器 R 中的常规的加热管道和混合喷嘴，有可能使用例如通过电弧产生的等离子体气体，其中等离子体气体起载气作用，基底材料和掺杂物的气流混合。

根据本发明的实施方案，在反应器 R 中混合在一起的并且以还原形式的气流 BD 的热气体/蒸汽被氧化，并且因此同时极其快速地冷凝成形成玻璃材料的氧化物。在这种温度下进行氧化/冷凝，其中所有的反应物形成多重过饱和状态。因此，瞬间发生冷凝，以致当所有反应物和掺杂物组分为过饱和状态时，由于冷凝形成液滴并且瞬间更进一步形成玻璃颗粒 P，其共同的和内部的组成是均匀的。这里，该颗粒 P 内部均匀的组成是指：不同组分平均地分配在有关的整个颗粒的体积上，而没有分层或其它类型的局部不均匀结构。在该颗粒中反应物的浓度比例基本上根据冷凝以前气流 BD 的气相中存在的反应物的浓度比例而确定。

本领域普通技术人员清楚看出：由于该材料是玻璃类材料，它没有确定的熔融或凝固温度，这里，该术语“冷凝”应该广义地理解。换句话说，根据情况，可以理解为由于冷凝的结果形成一种液体或固体玻璃颗粒。

为了理解如上所述的本发明的实施方案，重要的是注意：在某一研究温度下，该反应物的氧化形式的饱和蒸汽压力，比有关相应的还原形式明显更低。因此，在气相中，该反应物的快速冷凝可以通过将氧化气体快速混合到还原反应物的气流中进行。

根据图 1 所示的本发明的有利的实施方案，该冷凝/氧化是通过向反应器引入氧化气体的密集射流 O 进行的，该射流有利地位于该反应物的气流 BD 横切方向。优选的是，氧化气体的射流 O 更进一步位于图 2 反应器的两个相对壁上，用这种方式，在该反应器的交叉方向中，相对并且相邻的气体射流 O 彼此重叠。这强化了由引入反应物气流 BD 的氧化气体的射流 O 所产生的湍流，该湍流使氧化气体 O 和反应性气体 BD 一起有效地混合。氧化气体的射流 O 也可以布置到反应器 R 的更多壁上，或它们可以直接以其它方式促进湍流并与有关的反应物气流 B, D 混合。

例如，可以将氧气和/或二氧化碳用作氧化气体。进入反应器时，氧化气体 O 的温度可与它们的还原形式的反应性气体相同，换句话说说是热的。因此，冷凝主要由反应物氧化成氧化物时汽压的改变所引起的。然而，有利地，该氧化气体是“冷的”，这强化并且加快冷凝。

在反应器 R 中，存在如此设置的条件，其中该反应物 BD 的氧化可在反应温度下发生，一般在约 1000-2000°C。在这些温度下，化学反应的进展由气体的混合速率确定。实际上，在反应器 R 中，当反应物的气流 BD 遇到氧化气体的射流 O 时，在这些气流之间的交汇点形成的混合区(反应区)中发生氧化，该区域的“厚度”一般为约几个毫米。该反应器 R 可在常压下使用，但是为了强化反应，可以调节反应器的压力、流速或反应物和氧化气体，以及反应器的温度，以优化工艺。

在图 3 所示的本发明的实施方案中，原则上，通过反应物的气流 BD 的绝热膨胀导致冷凝。换句话说，反应物的气流 BD 直接，例如通过一种所谓的第拉伐喷嘴 (Laval 喷嘴) LR，这种是众所周知的。在起流体通道和反应器作用的第拉伐喷嘴 LR 中，气流 BD 可以加速到超音速速度。在还原反应物的氧

化中所需要的氧化气体 O 可以送往反应物的气流 BD 中，例如，在该喷嘴 LR 的最狭窄部分中，而在这种情况下，由气体膨胀所引起的湍流将强化气体的混合。必须注意：在图 3 中用于说明目的而所示的第拉伐 喷嘴 LR 的形式未必是相应现实中使用的喷嘴的精确形状。

- 5 当使用绝热膨胀时，另外的好处是颗粒 P 达到高速度，这可以用于通过利用碰撞机理强化颗粒在基材上的收集。

在合适选择氧化气体的情况下，有可能防止杂质冷凝并且以颗粒终结。例如，一氧化碳、二氧化碳和水的各种类型混合物可用作氧化气体。

- 10 反应器 R、LR 的结构可以是炉状的，用这种方式加热该反应器的壁。将耐高温的材料，如石英，用作该反应器的材料是有利的。该反应器的壁可以部分是或完全是多孔的，而在这种情况下，例如各种保护气体可以通过该反应器内的壁运送。由该反应器 R、LR 形成的流体通道的横截面的形状可以是矩形、环或其它的适合于该目的的形状。

- 15 当形成掺杂玻璃材料时，同样有可能使用无氯的反应物，如合适形式的 TEOS(原硅酸四乙酯)或 GEOS(四乙氧基锆)用作基底材料 B。除了上述的那些之外，同样有可能使用其它稀土金属和镧系作为掺杂物 D，如钕，和更进一步还包括磷、硼和/或氟。

- 20 通过使用本发明的方法形成的玻璃颗粒可以根据现有技术收集到合适的基材上，例如旋转圆轴周围或平面基材上，由此在其表面形成一种多孔玻璃层，多孔玻璃层可在工艺的后续阶段中烧结成致密的玻璃层。然而，该玻璃颗粒也可用其它方式收集，例如作为粉状的粉末，这可在以后制备玻璃组分需要时使用。

- 25 当然，对于任何本领域普通技术人员而言显而易见的是：通过结合以上与本发明不同实施方案有关的不同方法所提供操作模式，有可能根据本发明的精神提供本发明许多实施方案。因此，上述提供的实施例不能解释为对本发明的限制，而是，本发明的实施方案可以在下文权利要求书提供的发明特征的范围内自由地改变。

- 30 在附图中，仅提供对于理解本发明原理的部分和部件，并且很明显，例如为了调节该反应器 R、LR 以及气流的温度与压力条件，对本领域普通技术人员而言显而易见需要某些组分，但在图中没有显示。

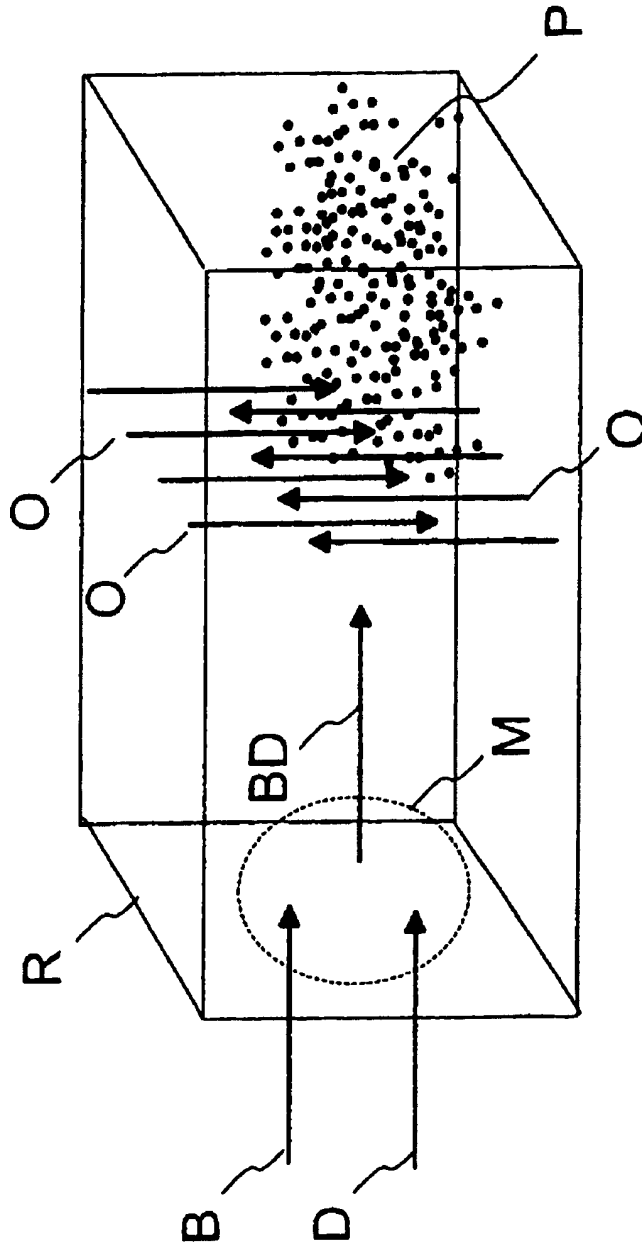


图 1

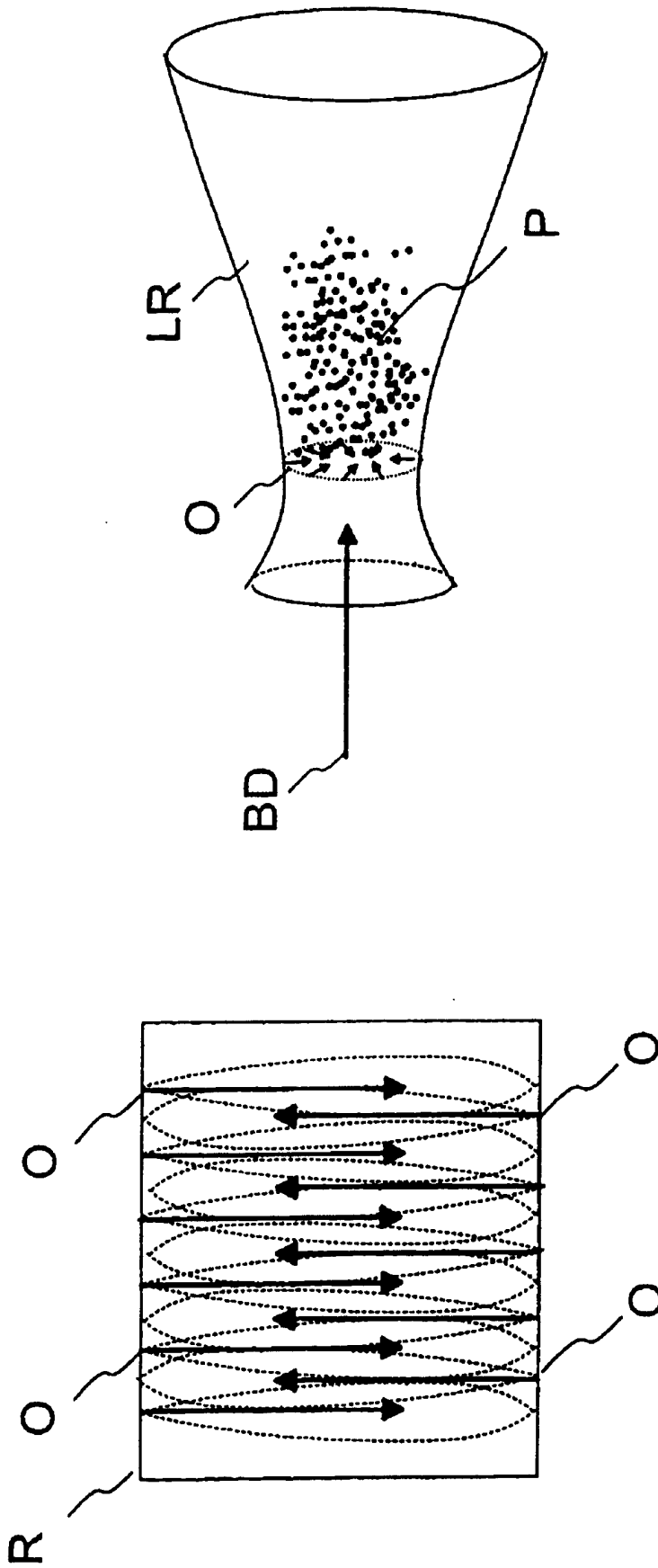


图 3

图 2