



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 213 514

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 213 514

(44) 12.09.84

Int. Cl.³
3(51) B 01 J 17/06

(21) WP B 01 J / 209 418

(22) 30.11.78

(71) VEB Carl Zeiss Jena, 6900 Jena, Carl-Zeiss-Straße 1, DD

(72) Bollmann, Walther, Dr. Dipl.-Phys.; Gütt, Rainer, Dipl.-Kristallograph; Reimann, Rudolph, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Calciumfluorid-Einkristallen für optische Zwecke

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Calciumfluorid-Einkristallen für optische Zwecke ohne störende Absorptionen, Trübungen, Verfärbungen oder sonstigen Inhomogenitäten, die eine extrem niedrige Spannungsdoppelbrechung aufweisen und daher für optische Bauelemente mit höchsten polarisationsoptischen Anforderungen geeignet sind. Bei der Herstellung von Calciumfluorid-Einkristallen durch Zucht aus der Schmelze im Vakuum unter Zusatz von Blei-II-fluorid besteht das Wesen der Erfindung darin, daß der nachfolgende Temperprozeß in einer Blei-II-fluorid-Atmosphäre erfolgt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl für gezüchtete Kristallrohlinge als auch für bereits bis auf den Poliervorgang formgebend bearbeitete optische Kristallbauelemente Anwendung finden.



Titel: Verfahren zur Herstellung von Calciumfluorid-Einkristallen für optische Zwecke

Anwendungsgebiet der Erfindung:

5 Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Calciumfluorid-(CaF_2)-Einkristallen für optische Zwecke ohne störende Absorptionen im gesamten Spektralbereich von UV (125 nm) bis zum IR (9000 nm), ohne thermische und mechanische Verspannungen und frei von Teilchenausscheidungen, Trübungen oder sonstigen Inhomogenitäten oder Verfärbungen. Insbe-
10 sondere ist es mit Hilfe der Erfindung möglich, CaF_2 -Einkristalle mit extrem niedriger Spannungsdoppelbrechung zu erzeugen und aus den Einkristallen den höchsten polarisationsoptischen Anforderungen genügende optische Bauelemente herzustellen.

15 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Da Calciumfluorid für einen außerordentlich großen Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums, der sich vom fernen UV bis zum nahen IR erstreckt, eine sehr hohe Durchlässigkeit besitzt, haben CaF_2 -Einkristalle als optisches Medium große technische Bedeutung erlangt. Darüber
20 hinaus ist CaF_2 auf Grund günstiger Dispersionseigenschaften ein wichtiges Material für korrigierte optische Hochleistungssysteme, insbesondere in der Mikroskopie. Daher sind auch die technischen Verfahren zur Herstellung von
25 CaF_2 -Einkristallen in vielfältiger Weise entwickelt und

verbessert worden. Hauptzielrichtung der bekannten technischen Lösungen war die Reinigung der zum Einsatz gelangenden natürlichen oder synthetischen Calciumfluorid-Rohstoffe und die Gewährleistung der Reinheit und optischen Homogenität während der Kristallzucht aus einer CaF_2 -Schmelze.

So ist ein Verfahren zur Züchtung von CaF_2 -Einkristallen für optische Zwecke aus der Schmelze im Vakuum bekannt, bei dem der CaF_2 -Schmelze für die Kristallzucht bis zu 2 % Blei-II-fluorid (PbF_2) hinzugesetzt werden, um Trübungen der CaF_2 -Kristalle durch Hydrolysenprodukte aufgrund von Restspuren von Wasser in der Kristallsubstanz bzw. aus der Zuchtatmosphäre zu vermeiden (US-Pat. 2.498.186; J. Opt. Soc. Amer. 39, 731 (1949)). Obgleich der PbF_2 -Zusatz keinerlei Verunreinigung im gezüchteten Kristall hinterläßt, bestehen die Nachteile des Verfahrens insbesondere darin, daß sich in den CaF_2 -Kristallen wieder Trübungen durch Ausscheidungen von Oxiden oder Oxidfluoriden bilden, wenn die Kristalle nach der Zucht zur Verminderung von Spannungen getempert werden, wodurch eine relativ starke Lichtstreuung hervorgerufen wird. Außerdem sind die so hergestellten Kristalle nach dem Tempern nicht frei von Spannungen, so daß sie bei der mechanischen Bearbeitung leicht zu Bruch gehen. Insbesondere besitzen sie eine beträchtliche Spannungsdoppelbrechung, so daß sie für polarisationsoptische Zwecke nicht einsetzbar sind.

Diese Mängel lassen sich auch mit einem weiteren bekannten Verfahren nicht beseitigen, das in der thermischen Vorbehandlung natürlicher, kristalliner CaF_2 -Rohstoffe in einer Fluor-Atmosphäre besteht, wobei gegebenenfalls bei der nachfolgenden Kristallzuchtphase ein Zusatz von PbF_2 zur Zuchtschmelze erfolgt (US-Pat. 2.550.173; SU-Urheberschein 324 219).

Zum bekannten Stand der Technik gehört außerdem ein Verfahren zur Herstellung farbloser CaF_2 -Kristalle für

optische Zwecke, bei dem die Kristallzucht aus der Schmelze in Gegenwart einer Atmosphäre aus Kobalt-III- bzw. Mangan-III-fluorid erfolgt. Gegebenenfalls kann der Schmelzansatz auch Zusätze von PbF_2 , PbO oder Pb_3O_4 bzw. Blei oder Vanadium enthalten (GB-Pat. 1.046.171; DE-AS 1 291 321). Die Mängel dieses Verfahrens bestehen darin, daß die Kristalle zwar im sichtbaren Teil des Spektrums farblos sind, aber störende Absorptionen im UV- und IR-Gebiet nicht vollständig beseitigt werden. Zur Verminderung oder Beseitigung von Spannungen oder der Spannungsdoppelbrechung ist dieses Verfahren in der beschriebenen Form nicht geeignet.

Bekannt ist auch ein Verfahren, bei dem CaF_2 -Kristalle in einer HF-haltigen He-Atmosphäre gezüchtet und getempert werden (J. Appl. Phys. 34, 2482 (1963)). Der Hauptnachteil besteht dabei in dem sehr hohen technisch-apparativen Aufwand und den umfangreichen Umwelt- und Arbeitsschutzmaßnahmen, bedingt durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Fluorwasserstoffs. Trotz hochentwickelter Steuer- und Regelungstechnik zur Einhaltung der Kristallzuchtparameter und der Bedingungen für den Temperprozeß, sind Blasenbildungen durch HF-Einschlüsse im fertigen Kristall nicht auszuschließen. Obwohl das Tempern des gezüchteten Kristalls zur Beseitigung von Spannungen unmittelbar im Anschluß an die Kristallzucht im Zuchtofen selbst erfolgt, ohne den frischen Kristall der Luftfeuchtigkeit oder dem Einfluß von Sauerstoff in der Luft auszusetzen, ist auch hierdurch eine Verminderung der Spannungsdoppelbrechung unter Werte von 10 - 30 nm/cm nicht erreichbar. Außerdem verschlechtert sich die UV-Durchlässigkeit durch Aufbau einer Absorption bei 200 nm.

Es ist auch bekannt, dieses Verfahren durch Ergänzung der Reinigungsoperation mit Hilfe eines Ionenaustauschprozesses bzw. durch wiederholtes Umkristallisieren in einer He/HF-Atmosphäre mit einem Partialdruck-Verhältnis von $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} < 10^{-5}$ wirksamer zu gestalten (US-Pat. 3.649.552; 3.935.302) .

Der Nachteil besteht jedoch in einer weiteren Erhöhung des technisch-apparativen sowie meß- und regelungstechnischen Aufwands bei gleichzeitiger Erhöhung der Anzahl der Verfahrensschritte, ohne daß in bezug auf die polarisationsoptischen Eigenschaften Verbesserungen erzielt werden.

Ziel der Erfindung:

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Nachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von CaF_2 -Einkristallen für optische Zwecke zu beseitigen. Die Erfindung verfolgt insbesondere das Ziel, CaF_2 -Einkristalle und auch Optikbauelemente aus formgebend bearbeiteten CaF_2 -Einkristallen herzustellen, die höchsten polarisationsoptischen Anforderungen entsprechen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung hat die Aufgabe, sowohl die aus dem Kristallzuchtprozess als auch nach der formgebenden Bearbeitung der CaF_2 -Einkristalle resultierenden optischen Defekte, wie z. B. Trübungen und lichtstreuende Ausscheidungen, sowie mechanische und thermische Verspannungen zu beseitigen und deren Wiederentstehung bei dem nach dem Stand der Technik bekannten Tempervverfahren zu verhindern, ohne dabei die übrigen optischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

Damit verbunden ist gleichzeitig die Aufgabe, die Spannungsdoppelbrechung in CaF_2 -Einkristallen und bei formgebend bearbeiteten CaF_2 -Optikbauelementen auf Werte von $\leq 1 \text{ nm/cm}$ zu senken.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung von CaF_2 -Einkristallen für optische Zwecke ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Calciumfluorid- (CaF_2) -Einkristallen für optische Zwecke durch Züchtung aus der Schmelze im

Vakuum unter Zusatz von 0,2 bis 2 Gew.-% Blei-II-fluorid (PbF_2) und nachfolgendes Tempern gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Tempern während der Aufheizperiode, der daran anschließenden, für eine Dauer von 2
5 bis 3 Stunden konstant gehaltenen Temperatur von 1200°C und der folgenden Abkühlperiode bis herab zu einer Temperatur von 900°C in einer PbF_2 -Atmosphäre von 10^{-2} bis 1 Torr erfolgt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann sowohl für
10 aus der Schmelze gezüchtete Kristallrohlinge als auch für bereits bis auf den Poliervorgang formgebend bearbeitete Kristallbauelemente Anwendung finden.

Ausführungsbeispiel:

Nachstehend wird die Erfindung anhand eines Ausführungs-
15 beispiels erläutert.

In einem Graphit- oder Molybdäntiegel werden beispielsweise 20 CaF_2 -Kristallrohlinge oder bereits bearbeitete Kristalle (z.B. 20 mm $\varnothing$, 10 mm dick), die nach dem Stockbarger- oder Bridgman-Verfahren gezüchtet wurden und
20 eine Spannungsdoppelbrechung zwischen 10 und 25 nm/cm aufweisen, so angeordnet, daß sie sich gegenseitig nicht berühren. Der Tiegel wird dann in eine Hochvakuumanlage mit Molybdänheizung eingesetzt, die eine homogene Temperaturverteilung in der Arbeitszone garantiert, so daß auf die
25 Kristalle keine Temperaturgradienten wirken können. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen, an dessen Innenseite ein Behälter verschraubt wird, der das zur Ausbildung der PbF_2 -Temperatmosphäre notwendige PbF_2 analysenrein in einer Menge enthält, die ausreicht, innerhalb
30 der Aufheizzeit, der Periode der konstanten Maximaltemperatur und während der Abkühlperiode bis zu einer Temperatur von 900°C kontinuierlich zu verdampfen. Zur Ausbildung der PbF_2 -Atmosphäre im Tiegel und in der übrigen Hochvakuumanlage sind die Gewinde der Verschraubungen des Tiegeldeckels
35 und des PbF_2 -Behälters am Tiegeldeckel so ausgeführt, daß der PbF_2 -Dampf durch die Windungen hindurchtreten kann,

so daß sich gesonderte Verdampfungskanäle erübrigen.

Nachdem der so vorbereitete Tiegel in die Hochvakuumanlage eingesetzt worden ist, wird 1 Stunde lang evakuiert, bis das Vakuum einen Wert von 10^{-5} Torr erreicht hat. Danach erfolgt ein lineares Aufheizen von Raumtemperatur bis 1200°C innerhalb von 6 Stunden. Anschließend wird der Temperansatz 2 bis 3 Stunden bei 1200°C konstant belassen. Dabei bildet sich eine PbF_2 -Atmosphäre von 10^{-2} bis 1 Torr heraus. Die darauf folgende Abkühlung erfolgt mit 100 K/Std bis 900°C und weiter bis auf Raumtemperatur mit einer Rate von 15 K/Std. Die Genauigkeit der Temperaturregelung muß mindestens mit $\pm 2\text{ K}$ möglich sein.

Im Ergebnis des beschriebenen Verfahrens liegen CaF_2 -Kristalle vor, die eine Spannungsdoppelbrechung von $\leq 1\text{ nm/cm}$ aufweisen, die gleichzeitig keinerlei störende Absorptionen im gesamten Spektralbereich vom UV (125 nm) bis zum IR (9000 nm) aufweisen und die frei von thermischen und mechanischen Spannungen, Verfärbungen, Trübungen oder sonstigen Inhomogenitäten sind. Sie sind für höchste optische Anforderungen, insbesondere polarisationsoptische Zwecke, einsetzbar.

Erfindungsanspruch:

- Verfahren zur Herstellung von Calciumfluorid-
(CaF_2)-Einkristallen für optische Zwecke durch Züchtung
aus der Schmelze im Vakuum unter Zusatz von 0,2 bis
5 2 Gew.% Blei-II-fluorid (PbF_2) und nachfolgendes Tempern,
dadurch gekennzeichnet, daß das Tempern während der Auf-
heizperiode, der daran anschließenden, für eine Dauer von
2 bis 3 Stunden konstant gehaltenen Temperatur von 1200°C
und der folgenden Abkühlperiode bis herab zu einer Tempe-
10 ratur von 900°C in einer PbF_2 -Atmosphäre von 10^{-2} bis
1 Torr erfolgt.