



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209657

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/32

/22/ Přihlášeno 25 04 78
/21/ /PV 2669-78/
/32//31//33/ Právo přednosti od 29 04 77
/WP B 01 J/198652/
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

BOLLMANN WALTHER dr. a GERNAND MARTIN dipl. phys., JENA /NDR/

(54) Způsob výroby bezbarvých monokrystalů molybdenanu olovnatého

1

Vynález se týká způsobu výroby bezbarvých monokrystalů molybdenanu olovnatého chemického složení PbMoO_4 .

Monokrystaly PbMoO_4 mají kromě použití jako optické prostředí na základě svého velmi příznivého Lucemburského jevu mezi akustickými vlnami a elektromagnetickým zářením ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra od $\lambda = 400$ až 4 000 nm mnohostranným způsobem použití v optických a akusticko-optických filtračních zařízeních, ve světelných systémech pro vychylování a paměťových systémech o vyšší kapacitě a rozlišivosti.

Známý je způsob výroby monokrystalů molybdenanu olovnatého metodou podle Czochralského růstem rotujícího, krystalograficky orientovaného očka z taveniny PbMoO_4 . Pro uvedené oblasti použití je nutné pěstovat velké krystaly PbMoO_4 o průměru asi 30 mm a délce 50 mm s dokonale optickou homogenností a bez vnitřních pnutí. Tyto požadavky je nutno dodržet za současné technické úrovně při dodržení optimálních míscích poměrů výchozích látek PbO a MoO_3 ve vsádkové tavenině při vysoké čistotě a určitým přednostním orientováním zárodečných krystalů za podmínek růstu, které jsou pro Czochralského metodu známy. Dále následuje zpracování monokrystalů temperováním při 800 až 900 °C k odstranění pnutí [Fujitsu Sci. and Techn. J. 8, č. 4, 211-220 /1972/; J. Cryst. Growth 24/25, 437-440 /1974/].

Nevýhoda tohoto postupu však spočívá v tom, že takto vyrobené krystaly jsou více nebo méně zbarveny žlutě až oranžově. Toto

2

zabarvení je důsledkem širokopásmové absorpce s maximem 400 až 430 nm [Optika i spektroskopie, 14, 312-313 /1963/]. Případy se mezi jiným tvorbě iontů Pb^{3+} a v mnoha případech je zabarvení ještě intenzivnější v důsledku obohacení o stopové nečistoty, jako jsou například sloučeniny železa /tvořba Fe^{3+} [Fujitsu Sci. and Techn. J. 8, č. 4, 226, /1972/; J. Appl. Phys. 42, 2163-2164 /1971/]. Dosud známé postupy k odstranění tohoto nedostatku se omezují na použití PbO a MoO_3 jako výchozích materiálů ve velmi vysoké čistotě /minimálně 99,99 %/ a v přesně ekvimolekulárních směšovací poměrech v násadě k tavení.

Avšak ani tak se dosud nepodařilo vzniku zabarvení zcela zabránit nebo je odstranit, neboť vlastní příčina pro vznik širokopásmové absorpce mezi $\lambda = 400$ až 500 nm, způsobená výsemenými kovovými ionty v krystalové mřížce /například Pb^{3+} , Fe^{3+} , apod./, tím evidentně nebyla odstraněna. Pokud při přebytku PbO ve výchozí směsi bylo dosaženo barevného vyjasnění, vyskytovaly se v krystalech PbMoO_4 v každém případě ostatní defekty, jako tvoření trhlin, zákal, tvoření bublin [Fujitsu Sci. and Techn. J. 8, č. 4, 216-218 /1972/; Appl. Phys. Letters 15, 83, /1969/]. Na druhé straně jsou známy práce, z jejichž výsledků vyplývá, že přebytek MoO_3 nebo PbO se neprojeví na zbarvení krystalů PbMoO_4 [J. Cryst. Growth 21, č. 1, 1-11 /1974/]. Nedostatek těchto metod spočívá v tom, že odhlédneme-li od částečného úspěchu, jejich výsledek není spolehlivý.

Vzhledem k tomu, že podle pozorování ionty

Pb^{3+} a další vícemocné ionty, které jako centra děr způsobují zabarvení, vznikají v závislosti na charakteru atmosféry za vyšší teploty, navrhuje se k odstranění rušivých absorpčních oblastí provádět dodatečné tepelné zpracování monokrystalů $PbMoO_4$ temperováním za silně sníženého parciálního tlaku kyslíku nebo v inertní atmosféře.

Protože navržený způsob zahrnuje pouze odstranění zabarvení v technologickém stupni temperování, je oblast jeho použití omezena.

Cílem vynálezu je odstranit zabarvení monokrystalů $PbMoO_4$ jako důsledek procesu růstu bez dalších technologických kroků.

Spolu s tím se sleduje také cíl odstranit široko pásmovou absorpční oblast v monokrystalech $PbMoO_4$, jejíž maximum leží při $\lambda = 400$ až 430 nm a která zvláště při větších tloušťkách vrstvy značně snižuje propustnost pod teoretickou hodnotu, danou indexem lomu.

Dalším souvisejícím užitečným přínosem je odstranění lokálního rozdílného ohřevu a z toho vznikajícího pnutí v monokrystalech $PbMoO_4$ v důsledku absorbovaného světelného záření. Tím se zlepší funkční použitelnost odpovídajících optických, popř. akusticko-optických stavebních skupin, zvláště pro světlo, jehož vlnová délka leží mezi 400 až 500 nm, jaké se například vyskytuje v případě argonového iontového laseru $\lambda = 488$ nm/. Při technickém využití vynálezu může kromě toho odpadnout dodatečné zpracování temperováním.

Dále má způsob podle vynálezu tu výhodu, že množství výchozích složek PbO a MoO_3 k násadě taveniny se mohou odchylvat o cca ± 1 % od ekvimolekulárního poměru a je také možné používat suroviny s nižším stupněm čistoty až do obsahu minimálně 99,9 %, aniž se nižší kvalita suroviny nepříznivě projevuje na kvalitě konečného produktu.

Úkolem vynálezu je uvést postup výroby bezbarvých monokrystalů $PbMoO_4$ bez rušivých absorpčních pásů v oblasti od $\lambda = 400$ až 4000 nm, aniž by došlo ke zhoršení ostatních cenných vlastností, jako je optická homogenita a nepřítomnost pnutí.

Obzvláště je úkolem vynálezu pozměnit Czochralského metodu tak, aby možnost působení kyslíku na krystaly během růstu a/nebo během ochlazování byla snížena, popř. odstraněna.

S ohledem na vysoký tlak par $PbMoO_4$ při teplotách nad $900^\circ C$ a s tím spojené ztráty odparem ve vakuu se způsob podle vynálezu řeší postupem výroby bezbarvých monokrystalů molybdenanu olovnatého $PbMoO_4$ pro optické a akusticko-optické účely způsobem podle Czochralského, vyznačeným tím, že růst a/nebo ochlazování monokrystalů molybdenanu olovnatého se k zabránění vzniku zabarvení a odstranění absorpcí provádí v inertní atmosféře, například v dusíku, vzácných plynech.

Další znak způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že tlak inertní atmosféry je v rozmezí $66,5$ až $101,3$ kPa.

Způsob podle vynálezu je dále vyznačen tím, že se ochlazování provádí bezprostředně po oddělení monokrystalů molybdenanu olovnatého od zbytku taveniny za regulace inertní atmosférou, kdy v průběhu jedné až pěti hodin se parciální tlak kyslíku v aparatuře pro růst krystalů odstraní řízeným vpouštěním inertního plynu, jako je například dusík nebo vzácné plyny.

Vynález bude blíže objasněn na následujících příkladech provedení. Na přípojených obrázcích znázorňuje

křivka 1 závislost absorpčního koeficientu K_1 krystalu $PbMoO_4$ /vyrobeného způsobem podle současného stavu techniky/ na vlnové délce λ ,
křivka 2 závislost absorpčního koeficientu K_2 krystalu $PbMoO_4$ /vyrobeného způsobem podle vynálezu v souladu s příkladem 1 nebo 2/ na vlnové délce λ ,
křivka 3 závislost snížení absorpčního koeficientu K na vlnové délce λ při použití způsobu podle vynálezu ve srovnání se

současným stavem techniky.

P ř í k l a d 1

V prvním technologickém kroku se z PbO a MoO_3 o čistotě 99,9 % vyrobí v platinovém kelímku o průměru 35 mm a délce 70 mm, vybaveném zařízením pro kombinovaný ohřev, násada taveniny $PbMoO_4$. V následující fázi růstu se z této taveniny $PbMoO_4$ /b. t. $1060 - 1065^\circ C$ / s pomocí krystalograficky orientovaného zárodečného krystalu $PbMoO_4$, rotujícího s počtem otáček 20 za minutu při zdvihu 4 mm za hodinu, vypěstuje v atmosféře dusíku nebo vzácného plynu při tlaku $66,5$ až $101,3$ kPa monokrystal $PbMoO_4$, který se oddělí od zbytku taveniny stejně, jako je popsáno v příkladu 2.

Po ochlazení rychlostí $8^\circ C$ za hodinu mezi $1060^\circ C$ a $900^\circ C$, rychlostí $20^\circ C$ za hodinu mezi $900^\circ C$ a $700^\circ C$ a rychlostí $50^\circ C$ za hodinu mezi $700^\circ C$ a teplotou místnosti se připraví opticky homogenní, bezbarvý monokrystal $PbMoO_4$ o průměru 25 mm a délce 60 mm.

Jestliže se zvolí rozměry platinového kelímku odpovídajícím způsobem větší /průměr 40 - 50 mm, délka 70 mm/, je možno připravit krystaly stejné kvality o průměru 30 - 35 mm a délce 60 - 70 mm.

P ř í k l a d 2

Stejně, jako je popsáno pro první technologický krok příkladu 1, se vyrobí násada taveniny $PbMoO_4$.

V následující fázi růstu se z této taveniny $PbMoO_4$ /b. t. 1060 až $1070^\circ C$ / s pomocí krystalograficky orientovaného zárodečného krystalu $PbMoO_4$ rotujícího s počtem otáček 30 ot./min. a při zdvihu 5mm/h vypěstuje v normální atmosféře monokrystaly $PbMoO_4$.

Po oddělení krystalu od zbytku taveniny vyšší rychlostí zdvihu krystalu /např. 20 mm/hod/ a zvýšením teploty zbytku taveniny /např. o $30^\circ C/h$ / se zároveň s počátkem ochlazování krystalu začne snižovat obsah kyslíku v atmosféře aparatury vpouštěním inertního plynu /např. dusík, vzácné plyny/ v průběhu 1 až 5 hodin podle velikosti aparatury a nastaveného počátečního množství plynu. Ochlazování v teplotním intervalu mezi 1060 až $900^\circ C$ se provádí rychlostí $10^\circ C/h$ mezi 900 až $700^\circ C$ rychlostí $20^\circ C/h$. Další ochlazení až na teplotu místnosti se provádí rychlostí asi $50^\circ C/h$. Po celkem 50 hodinách se získá opticky homogenní, bezbarvý monokrystal $PbMoO_4$ bez vnitřních pnutí o průměru 25 mm a délce 60 mm.

Jestliže se zvolí rozměry platinového kelímku odpovídajícím způsobem větší /průměr 50 až 60 mm, délka 70 mm/, mohou se vyrábět krystaly stejné kvality o průměru 30 až 40 mm a délce 50 až 60 mm.

Účinnost způsobu podle vynálezu, doloženého příklady 1 nebo 2, vyplývá z křivek závislosti absorpčních koeficientů na vlnové délce v oblasti od $\lambda = 400$ až 600 nm, které jsou zobrazeny na příslušném obrázku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby bezbarvých monokrystalů molybdenanu olovnatého metodou podle Czochralského, vyznačený tím, že se růst monokrystalu molybdenanu olovnatého a/nebo ochlazování vypěstovaného monokrystalu molybdenanu olovnatého provádí pod dusíkovou atmosférou nebo pod atmosférou vzácného plynu při tlaku v rozmezí 66,5 až 101,3 kPa, přičemž ochlazování se provádí bezprostředně po oddělení monokrystalu molybdenanu

olovnatého od zbytku taveniny pod dusíkovou atmosférou nebo pod atmosférou vzácného plynu, přičemž se v průběhu 1 až 5 hodin odstraní parciální tlak kyslíku řízeným vpouštěním dusíku nebo vzácného plynu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pěstování monokrystalů molybdenanu olovnatého provádí pod dusíkovou atmosférou nebo pod atmosférou vzácného plynu při tlaku v rozmezí 66,5 až 101,3 kPa.

1 výkres

