



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 141 396

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

(11) 141 396 (45) 30.04.80 3(51) C 30 B 15/00
(21) WP B 01 J / 198 652 (22) 29.04.77

(71) siehe (72)

(72) Bollmann, Walther, Dr. Dipl.-Phys., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Carl Zeiss Jena, Patentabteilung, 6900 Jena,
Carl-Zeiss-Straße 1

(54) Verfahren zur Herstellung farbloser
Bleimolybdat-Einkristalle

(57) Verfahren zur Herstellung farbloser Bleimolybdat-Einkristalle (PbMoO_4) für optische und akusto-optische Zwecke, dessen Ziel darin besteht, Verfärbungen und störende Absorptionen von Anfang an durch Veränderung der Czochralski-Methode zu verhindern, indem dem Sauerstoff während der Zucht keine Einwirkungsmöglichkeit gegeben wird. Die Züchtung der PbMoO_4 -Kristalle erfolgt unter Inertgasatmosphäre, z.B. Stickstoff, Edelgase, bei einem Druck von 500 bis 760 Torr. Die so hergestellten farblosen und gleichzeitig optisch homogenen und spannungsfreien PbMoO_4 -Kristalle werden in optischen und akusto-optischen Filtervorrichtungen, Lichtablenk- und Speichersystemen hoher Kapazität und Auflösung angewandt.

8 Seiten



Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbloser Bleimolybdat-Einkristalle der chemischen Zusammensetzung PbMoO_4 .

Neben der Anwendung als optisches Medium finden PbMoO_4 -Einkristalle auf Grund ihrer sehr guten Wechselwirkungseffekte zwischen akustischen Wellen und elektromagnetischer Strahlung im VIS- und nahen IR-Spektralgebiet von $\lambda = 400$ bis 4000 nm in vielfältiger Weise Verwendung in optischen und akusto-optischen Filtervorrichtungen, Lichtablenk- und Speichersystemen hoher Kapazität und Auflösung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, Bleimolybdat-Einkristalle nach der Czochralski-Methode durch Züchtung mit einem rotierenden, kristallographisch orientierten Keim aus einer PbMoO_4 -Schmelze herzustellen. Für die genannten Anwendungsgebiete ist es notwendig, große PbMoO_4 -Einkristalle von etwa 30 mm Durchmesser und 50 mm Länge in einwandfreier optischer Homogenität und ohne innere Spannungen zu züchten. Diese Erfordernisse lassen sich nach dem Stande der Technik unter Einhaltung optimaler Mischungsverhältnisse der Ausgangssubstanzen PbO und MoO_3 für den Schmelzansatz in hoher Reinheit sowie bestimmter Vorzugsorientierungen der Keimkristalle unter Züchtungsbedingungen, wie sie für die Czochralski-Methode bekannt sind und mit einer Nachbehandlung durch Tempern bei 800-900°C zur Beseitigung von

Spannungen realisieren (Fujitsu Sci. and Techn. J. 8, No. 4, 211-220, (1972); J. Cryst. Growth 24/25, 437-440, (1974)).

Der Nachteil dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß die so hergestellten Kristalle mehr oder minder gelb bis orange gefärbt sind. Diese Verfärbung ist die Folge einer breitbandigen Absorption mit einem Maximum bei 400 bis 430 nm (Optika i Spektroskopija, 14, 312-313, (1963)). Sie wird u.a. der Bildung von Pb^{3+} -Ionen zugeschrieben, die in vielen Fällen noch eine Verstärkung durch die Anreicherung von spurenweise enthaltenen Verunreinigungen, wie z.B. Fe-Verbindungen (Bildung von Fe^{3+}), erfährt (Fujitsu Sci. and Techn. J., 8, No. 4, 226, (1972); J. Appl. Phys., 42, 2163-2164, (1971)). Die bisher bekannten Verfahren zur Behebung dieses Mangels beschränken sich auf die Verwendung von PbO und MoO_3 als Ausgangsmaterialien in sehr hoher Reinheit (mindestens 99,99%ig) und in genau äquimolarem Mischungsverhältnis im Schmelzansatz.

Jedoch konnten auch damit bisher die Verfärbungen nicht vollständig verhindert oder beseitigt werden, da die eigentlichen Ursachen für die Entstehung der breitbandigen Absorption zwischen $\lambda = 400$ und 500 nm durch höherwertige Metall-Ionen im Kristallgitter (z.B. Pb^{3+} , Fe^{3+} u.a.) damit offensichtlich nicht beseitigt wurden. Sofern durch einen Überschuß an PbO im Ausgangsgemisch eine Farbaufhellung erreicht werden konnte, traten in jedem Falle gleichzeitig andere Defekte, wie Rißbildung, Trübungen, Bläschenbildungen, in den PbMoO_4 -Kristallen auf (Fujitsu Sci. and Techn. J. 8, No. 4, 216-218, (1972); Appl. Phys. Letters 15, 83, (1969)). Andererseits sind Untersuchungen bekannt, in deren Ergebnis sich herausstellte, daß ein Überschuß von MoO_3 oder PbO ohne Wirkung auf die Färbung der PbMoO_4 -Kristalle bleibt (J. Cryst. Growth 21, No. 1, 1-11, (1974)). Alle diese Methoden sind daher mit dem Mangel behaftet, daß sie, abgesehen vom unvollständigen Erfolg, nicht zuverlässig im Ergebnis sind.

Ausgehend von der Betrachtung der die Verfärbungen verursachenden Pb^{3+} -Ionen und anderen mehrwertigen Ionen als Defektelektronenzentren (Z. f. Chem. 4, 81-94, (1964), die in Abhängigkeit vom Charakter der Temperatmosphäre entstehen, ist bereits vorgeschlagen worden, zur Besei-
5 tigung des störenden Absorptionsbereiches die Nachbehand-
lung der PbMoO_4 -Einkristalle durch Tempern unter stark vermindertem Sauerstoff-Partialdruck oder unter Inertgasatmosphäre durchzuführen.

10 Da das vorgeschlagene Verfahren lediglich die Beseitigung der Verfärbung in der Verfahrensstufe des Temperns umfaßt, ist seine Anwendungsbreite eingeschränkt.

Ziel der Erfindung:

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, die
15 Entstehung von Verfärbungen in PbMoO_4 -Einkristallen nicht nur zu beseitigen, sondern bereits von Anfang an durch Veränderung der Zuchtatmosphäre zu verhindern.

Im Zusammenhang damit wird das Ziel verfolgt, den breitbandigen Absorptionsbereich in PbMoO_4 -Einkristallen, dessen
20 Maximum bei $\lambda = 400$ bis 430 nm liegt, zu verhindern, der insbesondere bei größeren Schichtdicken die Durchlässigkeit erheblich unter den theoretischen Wert sinken läßt, der durch die Brechzahl vorgegeben ist.

Damit ist außerdem der nützliche Effekt verbunden,
25 daß lokal unterschiedliche Erwärmungen und daraus resultierende Spannungserscheinungen in den PbMoO_4 -Einkristallen infolge absorbierter Lichtstrahlung verhindert werden.

Dadurch wird die Funktionstüchtigkeit entsprechender optischer bzw. akusto-optischer Baugruppen verbessert, be-
30 sonders, wenn sie mit Licht beaufschlagt werden, dessen Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm liegt, wie es z. B. für einen Ar-Ionenlaser ($\lambda = 488$ nm) zutrifft.

Von technischem Nutzen ist außerdem, daß bei der Anwendung der Erfindung die Nachbehandlung durch Tempern entfallen
35 kann.

Weiterhin ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren von Vorteil, daß die Ausgangskomponenten PbO und MoO_3 für den Schmelzansatz um ca. $\pm 1\%$ vom äquimolaren Mengenverhältnis abweichen können und auch verminderte Reinheitsgrade bis zu mindestens 99,9 % verwendbar sind, ohne daß Nachteile am Endprodukt nachweisbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von farblosen PbMoO_4 -Einkristallen ohne störende Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda = 400$ bis 4000 nm anzugeben, ohne daß die übrigen wertvollen Eigenschaften, wie optische Homogenität und Spannungsfreiheit, gemindert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, die Czochralski-Methode so zu verändern, daß die Einwirkungsmöglichkeiten des Sauerstoffs während der Zucht auf den wachsenden Kristall verhindert wird.

In Anbetracht des hohen Dampfdruckes von PbMoO_4 bei Temperaturen über 900°C und der damit verbundenen Verdampfungsverluste im Vakuum wird die Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung farbloser Bleimolybdat-Einkristalle (PbMoO_4) für optische und akustooptische Zwecke nach der Czochralski-Methode gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Verfahrensschritt der Züchtung der Bleimolybdat-Einkristalle zur Verhinderung von Verfärbungen und störender Absorptionen unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. Stickstoff, Edelgase, bei einem Druck von 500 bis 760 Torr erfolgt.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels erläutert. In der dazugehörigen Figur bedeuten die

Kurve 1 die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten K_1 von der Wellenlänge λ eines nach dem Stand der Technik hergestellten PbMoO_4 -Kristalls,

- Kurve 2 die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten K_2 von der Wellenlänge λ eines erfindungsgemäß hergestellten PbMoO_4 -Kristalls,
- 5 Kurve 3 die Abhängigkeit der Verringerung des Absorptionskoeffizienten ΔK von der Wellenlänge λ bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zum Stand der Technik.
- 10 Im Rahmen des ersten Verfahrensschrittes wird aus PbO und MoO_3 von 99,9%iger Reinheit in einem Platin-Tiegel von 35 mm Durchmesser und 70 mm Länge, der mit Nach- und Unterheizer versehen ist, der Schmelzansatz von PbMoO_4 hergestellt. In der darauffolgenden Züchtungsphase wird
- 15 aus dieser PbMoO_4 -Schmelze (Fp.: 1060°C - 1065°C) mit Hilfe eines kristallographisch orientierten PbMoO_4 -Keimkristalls, der mit einer Drehzahl von 20 U/min rotiert, bei einer Hubrate von 4 mm/h unter einer Stickstoff- oder Edelgasatmosphäre von 760 Torr ein PbMoO_4 -Einkristall ge-
- 20 züchtet.
- Nach einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 8°C/h zwischen 1060°C und 900°C und von 20°C/h zwischen 900°C und 700°C liegt ein optisch homogener, spannungsfreier farbloser PbMoO_4 -Einkristall von 25 mm Durchmesser und
- 25 60 mm Länge vor.
- Wenn die Maße des Platintiegels entsprechend größer gewählt werden (Durchmesser 40-50 mm; Länge 70 mm), können Kristalle gleicher Qualität von 30 bis 35 mm Durchmesser und 60 bis 70 mm Länge gezogen werden.
- 30 Aus den in Fig. 1 dargestellten Kurven der Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich von $\lambda = 400$ bis 600 nm geht die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens hervor.

Erfindungsanspruch:

- Verfahren zur Herstellung farbloser Bleimolybdat-Einkristalle (PbMoO_4) nach der Czochralski-Methode, dadurch gekennzeichnet, daß die Züchtung der Bleimolybdat-Einkristalle unter einer Inertgas-Atmosphäre bei einem Druck von 500 bis 760 Torr erfolgt.
- 5

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

