



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199432

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25.04.78
(21) (PV 2670-78)

(11) (B1)

(51) Int. Cl.
B 01 J 17/00

C 30 B 31/12
15/14

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 31.01.83

(75)
Autor vynálezu

B o l l m a n n Walter dr., Jena (NDR)

Právo přednosti od 27.04.77 (WP B 01 J/198 612)

Německá demokratická republika

(54)

ZPŮSOB TEMPEROVÁNÍ MONOKRYSTALŮ MOLYBDENANU OLOVNATÉHO

Vynález se týká způsobu temperování monokrystalů molybdenanu olovnatého chemického složení $PbMoO_4$, které byly vyrobeny metodou Czochralského za účelem odstranění rušivého zbarvení.

Monokrystaly $PbMoO_4$ nacházejí 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 4000 nm mnohostranným způsobem použití v optických a akusticko-optických filtračních zařízeních, ve světelných systémech pro vychylování a v 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 monokrystaly $PbMoO_4$ o průměru asi 30 mm a délce 50 mm s dokonalou optickou homogeností a bez vnitřních pnutí. Tyto požadavky je možno dodržet za současné technické úrovně při dodržení optimálních mísicích 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 zbarvení je důsledkem širokopásmové absorpce s maximem 400 až 430 nm (Optika i spektroskopija, 14, 312-313, (1963). Připisuje se mezi jiným tvorbě iontů Pb^{3+} a v mnoha případech je zbarvení ještě intenzivnější v důsledku obohacení o stopové nečistoty, jako jsou na příklad sloučeniny železa (tvorba 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 směšovacích poměrech v násadě k tavení.

Avšak ani tak se dosud nepodařilo vzniku zbarvení zcela zabránit nebo je odstranit, neboť vlastní příčina pro vznik širokopásmové absorpce mezi $\lambda = 400$ a 500 nm, způsobená výšemocnými kovovými ionty v krystalové mřížce (na příklad Pb^{3+} , Fe^{3+} a pod.), 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 (1973); Appl. Phys. Letters 15, 83, (1969). Na druhé straně jsou známy práce, z jejichž výsledků vyplývá, že se přebytek MoO_3 nebo PbO 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.

Cílem vynálezu je odstranit zbarvení a rušivé absorpce vznikající v monokrystalech $PbMoO_4$.

Vynález má umožnit výrobu bezbarvých monokrystalů $PbMoO_4$ za současného potlačení tvorby iontů Pb^{3+} a ostatních výšemocných kovových iontů, pocházejících ze stopově obsažených nečistot. Způsobem podle vynálezu se odstraní předpoklady pro širokopásmovou absorpční oblast monokrystalů $PbMoO_4$ s maximem při $\lambda = 400$ až 430 nm, která zvláště při větších tloušťkách vrstvy značně snižuje propustnost pod teoretickou hodnotu, která je dána indexem lomu.

Dalším užitečným přínosem je odstranění lokálního rozdílného ohřevu a z toho vznikajícího pnutí v monokrystalech molybdenanu olovnatého v důsledku absorbovaného světelného záření. Tím se zlepší funkční použitelnost odpovídajících optických, popřípadě opticko-akustických stavebních skupin, zvláště pro světlo, jehož vlnová délka leží mezi 400 až 500 nm, jaké se například vyskytuje zvláště v případě argonového iontového laseru ($\lambda = 488$ nm).

Úkolem vynálezu je objevení způsobu temperování monokrystalů molybdenanu olovnatého, které byly vyrobeny metodou podle Czochralského, u kterých jsou odstraněny rušivé absorpční pásy v oblasti $\lambda - 400$ až 4000 nm, aniž by došlo ke zhoršení ostatních cenných vlastností, jako je optická homogenita a nepřítomnost pnutí.

Při známých postupech se po technologickém stupni růstu z taveniny provádí k odstranění prnutí následující zpracování narostlých krystalů molybdenanu olovnatého temperováním při teplotě 800 až 900 °C na vzduchu a při normálním tlaku. Oxidačním působením kyslíku obsaženého ve vzduchu vzniká možnost, že v krystalech molybdenanu olovnatého vzniknou, popřípadě se stabilizují ionty Pb^{3+} a rovněž ionty Fe^{3+} , pocházející z nečistot, a další ionty, které snadno mění mocenství.

Toto pozorování je podpořeno tím, že monokrystaly molybdenanu olovnatého vykazují p-vořivost, což poukazuje na oxidační polovodiče (Z. f. Chem. 4, 81 - 94 /1964). Úkolem postupu podle vynálezu je především změna následného zpracování monokrystalů $PbMoO_4$ temperováním tak, že působení kyslíku bude tak silně omezeno, popřípadě zcela vyloučeno, aby se odstranily příčiny vedoucí ke zbarvení a ke vzniku rušivých absorpčních pásů v důsledku vzniku vyšších oxidačních stupňů iontů.

Podle vynálezu se úkol řeší způsobem temperování monokrystalů molybdenanu olovnatého pro optické a akusticko-optické účely, vyrobených metodou podle Czochralského, který je vyznačen tím, že se temperování k odstraňování rušivých absorpčních oblastí provádí při teplotě v rozmezí 650 až 850 °C a za parciálního tlaku kyslíku 0 až 26,7 Pa.

Dalším znakem vynálezu je, že se proces temperování provádí v inertní atmosféře, jako například v dusíku nebo vzácných plynech, při normálním tlaku nebo ve vakuu při tlaku v rozmezí 133 až 0,001 Pa, výhodně 0,13 Pa.

Vynález bude blíže objasněn na následujících příkladech provedení. Na obr. 1 značí:

- křivka 11 závislost propustnosti τ v % na vlnové délce λ krystalu molybdenanu olovnatého, vyrobeného podle současného stavu techniky;
- křivka 12 závislost propustnosti τ v % na vlnové délce λ krystalu molybdenanu olovnatého temperovaného ve vakuu při tlaku 1,33 Pa (příklad 1) ;
- křivka 13 závislost zlepšení propustnosti τ na vlnové délce λ krystalu molybdenanu olovnatého ve vakuu při tlaku 0,13 Pa ve srovnání se současným stavem techniky.

Obr. 2 a v něm zobrazené křivky 21, 22, 23 znázorňují analogickým způsobem účinnost temperování krystalů v atmosféře argonu.

Příklad 1

Prvním krokem postupu je pěstování monokrystalu $PbMoO_4$ metodou podle Czochralského. V platinovém kelímku o průměru 35 mm a délce 70 mm, opatřeném zařízením pro ohřev, se s pomocí krystalograficky orientovaného zárodečného krystalu $PbMoO_4$, který rotuje s počtem otáček 20 ot/min, pěstuje monokrystal

PbMoO_4 z taveniny PbMoO_4 (bod tání 1060 - 1065 °C) při rychlosti zdvihu 3 mm/h. Atmosféru v Czochralského aparatuře tvoří vzduch za normálního tlaku, jak je obvyklé u stabilních chemických sloučenin, Po ochlazení rychlostí 8 °C/h v teplotním intervalu 1060 až 900 °C a rychlostí 20 °C/h mezi 900 a 700 °C se získá opticky homogenní, ale žlutě zbarvený monokrystal PbMoO_4 o průměru 25 mm a délce 60 mm. Jestliže se zvolí rozměry platinového kelímku odpovídajícím způsobem větší (průměr 40 až 50 mm, délka 70 mm), je možno připravovat stejným způsobem monokrystalu o průměru 30 až 35 mm a délce 60 až 70 mm.

Na obr. 1 je křivkou 11 znázorněna propustnost τ v % takového krystalu v závislosti na vlnové délce v oblasti $\lambda = 400$ až 600 nm (tloušťka vrstvy $d = 4,45$ mm).

V dalším technologickém kroku se tento monokrystal PbMoO_4 , odpovídající současné úrovni techniky, temperuje v křemenné trubici 3 hodiny při 750 °C ve vakuu při tlaku 10^{-3} torr. Krystal je přitom v platinové lodičce.

Po ochlazení rychlostí 40 °C/h na teplotu místnosti se získá zcela bezbarvý krystal bez rušivých absorpcí v oblasti $\lambda = 400$ až 4000 nm.

Na obr. 1 je křivkou 12 znázorněna propustnost τ v % monokrystalu PbMoO_4 po zpracování způsobem podle vynálezu vakuovým temperováním v závislosti na vlnové délce v oblasti 400 až 600 nm (tloušťka vrstvy $d = 4,45$ mm).

Účinnost postupu podle vynálezu je doložena na obr. 1 křivkou 13, znázorněním rozdílů propustnosti $\Delta \tau$ mezi křivkou 11 současný stav techniky a křivkou 12 (způsob podle vynálezu) v závislosti na vlnové délce v oblasti 400 až 600 nm.

Příklad 2

Stejným způsobem, jaký je popsán v prvním technologickém kroku příkladu 1, se vypěstuje další krystal PbMoO_4 podle Czochralského metody.

Na obr. 2 je křivkou 21 znázorněna propustnost τ v % takového žlutě zbarveného krystalu v závislosti na vlnové délce v oblasti od $\lambda = 400$ až 600 nm tloušťka vrstvy 10,5 mm. V následujícím technologickém kroku se tento monokrystal PbMoO_4 , odpovídající současnému stavu techniky, temperuje v křemenné trubici 3 hodiny při teplotě 750 °C v atmosféře argonu. Krystal je přitom v platinové lodičce.

Na obr. 2 je křivkou 22 znázorněna propustnost τ v % monokrystalu PbMoO_4 po zpracování způsobem podle vynálezu temperováním v atmosféře ochranného plynu (Ar) v závislosti na vlnové délce v oblasti 400 až 600 nm (tloušťka vrstvy 10,5 mm).

Účinnost postupu podle vynálezu je doložena na obr. 2 křivkou 23, znázorněním rozdílů propustnosti $\Delta \tau$ mezi křivkou 21 (současný stav techniky) a křivkou 22 způsobem podle vynálezu v závislosti na vlnové délce v oblasti 400 až 600 nm.

O P R A V A

**popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 199 432
(51) Int. Cl³ — B 01 J 17/00**

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 199 432 má být
v záhlaví:

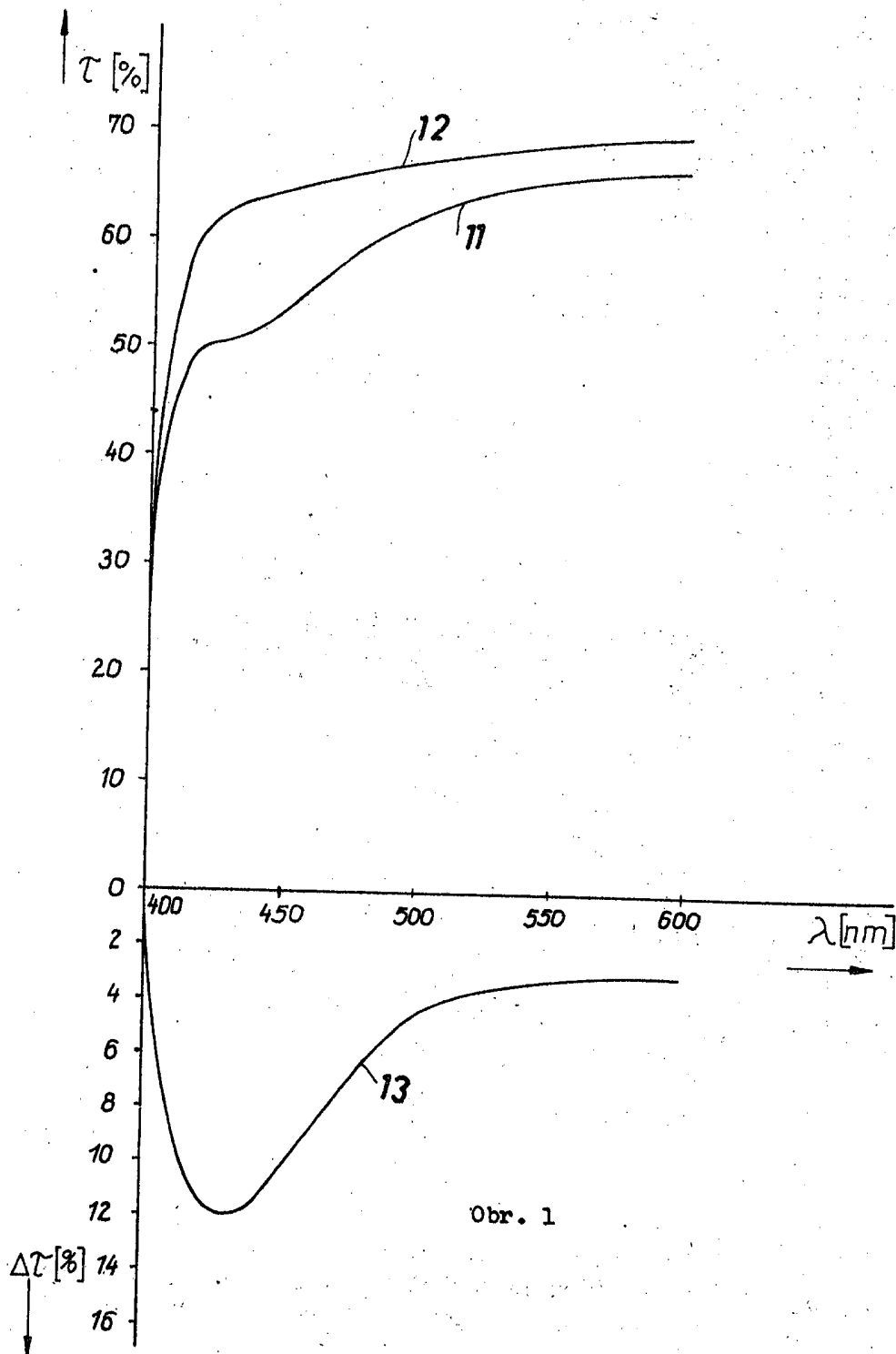
Správně: „(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 04 77
(WP B 01 J/198 612)

Německá demokratická republika“

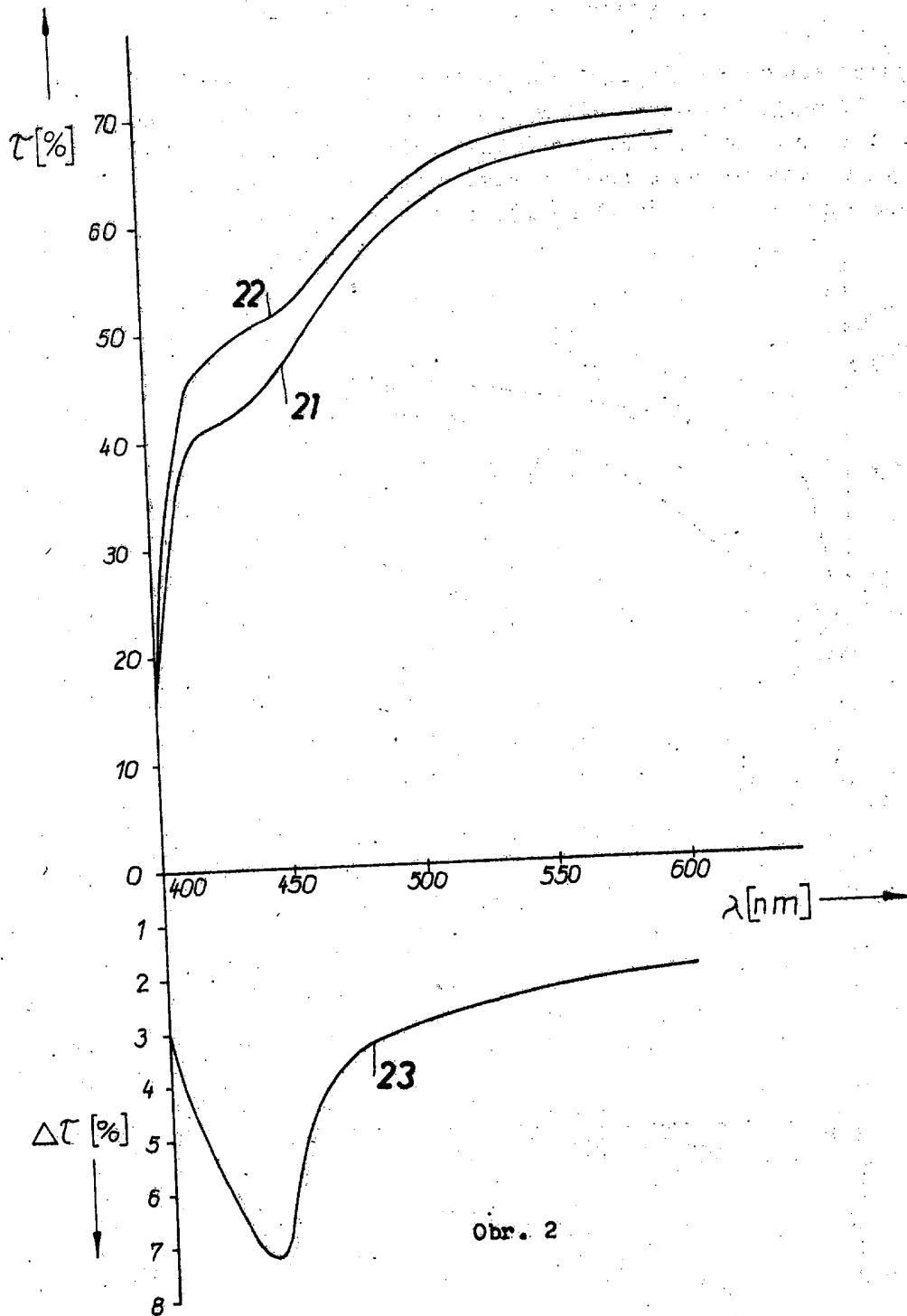
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob temperování monokrystalů molybdenanu olovnatého získaných meto-
dou podle Czochralského, vyznačený tím, že se temperování provádí při teplo-
tě v rozmezí 650 až 850 °C za parciálního tlaku kyslíku v rozmezí 0 až 26,7
Pa, který je nastaven atmosférou dusíku nebo vzácného plynu při normálním
tlaku nebo pomocí vakua při tlaku 133 až 0,001 Pa, výhodně při 0,13 Pa.



Obr. 1



Obr. 2