ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1981

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 39 Nr kol. 686

Teresa DOBIECH, Krystian SPYRA,
Zenon CEROWSKI

NIEKTÓRE ASPEKTY HODOWLI MONOKRYSZTAŁÓW KWASU JODOWEGO α-HJO_3

Streszczenie. W artykule przedstawiono problemy dotyczące hodowli monokryształów α-HJO_3 z roztworów wodnych. Opisano konstrukcję układów krystalizatorów i regulatora na podstawie danych literaturowych. Przeprowadzono próby hodowli monokryształów kwasu jodowego metodą izotermicznego odparowania rozpuszczalnika.

1. Wstęp

α-HJO_3 w postaci monokrystalicznej stanowi bardzo ciekawy materiał badawczy, głównie ze względu na własności elektro- i akustooptyczne. Mimo stosunkowo prostej technologii otrzymywania jego własności są porównywalne z własnościami związków o wiele trudniej monokrystalizujących, np. $LiNbO_3$.

Kwas jodowy krystalizuje w układzie rombowym. Stałe sieciowe wynoszą $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, a = 5,538 Å, b = 5,888 Å, c = 7,733 Å [1]. Ze względu na niską temperaturę rozkładu kwasu jodowego monokryształy hodowano w wodnych roztworach, stosując metodę powolnego odparowania rozpuszczalnika w stałej temperaturze roztworu [2, 3, 4]. Wzrost monokryształów prowadzono w zakresie temperatur 35-50°C, przy czym temperatura 35°C okazała się najbardziej optymalna dla otrzymywania dobrej jakości kryształów.

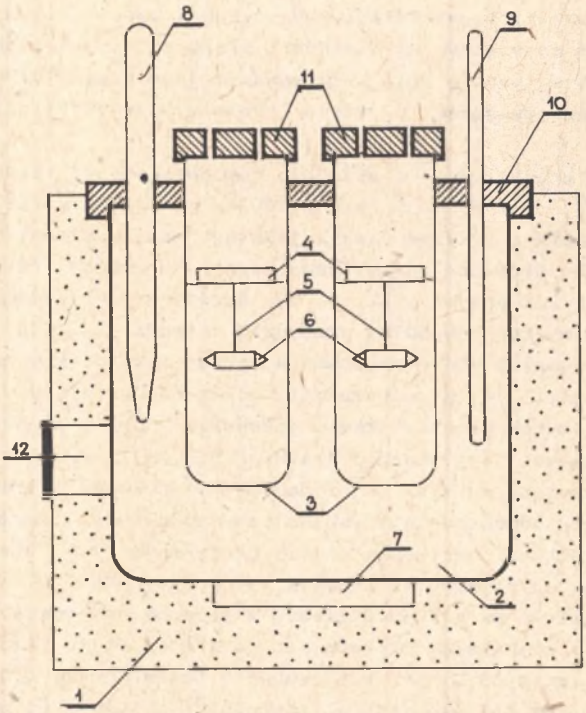
Parker i Pinnell [4] przeprowadzili dokładne badania nad określeniem warunków wzrostu monokryształów kwasu jodowego. Hodowlę monokryształów prowadzono w szklanych naczyniach o średnicy 8,5 mm i wysokości 80-160 mm ze szczelnie dopasowaną pokrywą, posiadającą 2-4 otworów o średnicy 3 mm, które zapewniały odpowiednią szybkość parowania wody. Zarodek o małych wymiarach zawieszono na cienkim drucie platynowym lub złotym, względnie nitce nylonowej na pływaku teflonowym, który zapewniał utrzymywanie wzrastającego kryształu na stałym poziomie w stosunku do powierzchni roztworu. Podczas wzrostu kryształu roztworu nie mieszano pomimo jego dużej lepkości. W temperaturze 35°C, stabilizowanej z dokładnością 0,01°C, wzrost monokryształów trwał 4-6 miesięcy w zależności od wymaganej wielkości kryształu. Po wyjęciu z roztworu kryształ przemywano rozpuszczalnikiem o niskiej polarności (trójchloroetylenem), ogrzanym do temperatury hodowli i przechowywano w eksykatorze próżniowym.

Na podstawie badań przeprowadzonych przez Parkera i Pinnella można stwierdzić, że duży wpływ na jakość kryształów α-HJO_3 mają: czystość stosowanych substancji wyjściowych, sposób umocowania zarodka, stabilność temperatury, szybkość odparowania rozpuszczalnika oraz stacjonarność układu krystalizacyjnego.

2. Eksperymentalne ustalenie warunków wzrostu monokryształów α-HJO_3

Celem określenia warunków otrzymywania wysokiej jakości monokryształów kwasu jodowego przeprowadzono próby hodowli tego monokryształu. Kryształy hodowano w temperaturze 35°C poprzez powolne odparowanie wody z krystalizatora.

Do hodowli stosowano układ krystalizatorów wykonany w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej wg projektu Parkera i Pinnella, który zapewniał



Rys. 1. Układ krystalizatorów do hodowli monokryształów α-HJO_3
1 - izolacja termiczna, 2 - termostat, 3 - krystalizator, 4 - pływak teflonowy, 5 - platynowy drut do zawieszania zarodków, 6 - monokryształ α-HJO_3, 7 - grzejnik, 8 - termometr kontrolny, 9 - czujnik regulacyjny, 10 - pokrywa termostatu, 11 - pokrywa krystalizatora, 12 - wziernik

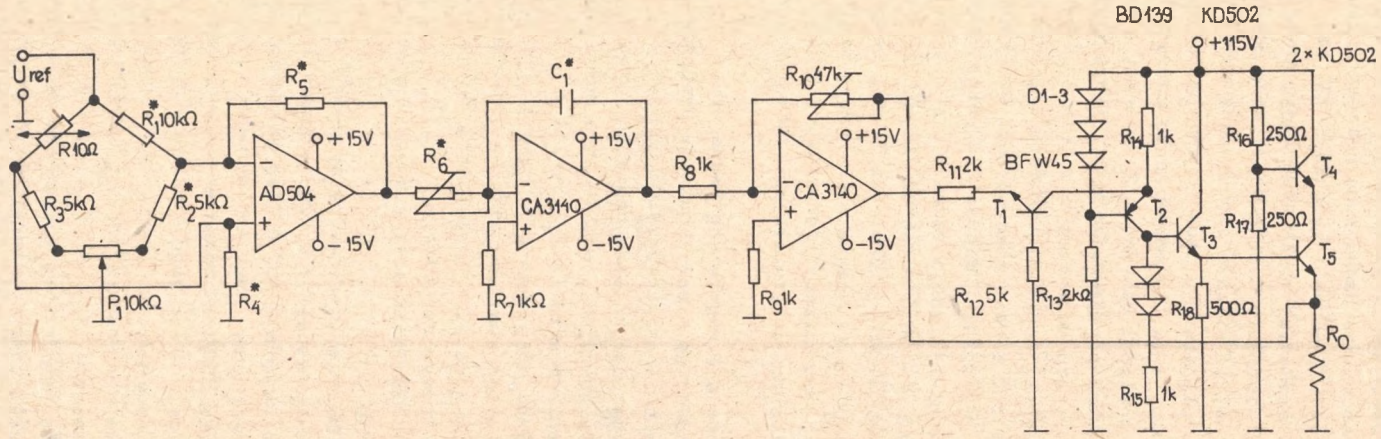
równoczesny wzrost dwóch monokryształów. W izolowanym polistyrenem szklanym termostacie ze szczelnie dopasowaną pokrywą umieszczono dwa szklane krystalizatory o średnicy 85 mm i wysokości 120 mm. Wykonany w izolacji termostatu wziernik zapewniał stałą obserwację kryształu podczas jego wzrostu. Krystalizatory posiadały dobrze dopasowane pokrywy z pleksiglasu z różną ilością otworów, co wiązało się z różną szybkością parowania wody z poszczególnych krystalizatorów. Jeden z krystalizatorów posiadał pokrywę z 1 otworem o średnicy 3 mm, co odpowiadało powierzchni parowania wody 7,5 mm^2, drugi zaś posiadał pokrywę z 2 otworami o tej samej średnicy, co odpowiadało powierzchni parowania 15 mm^2. Cieczą termostatującą była woda. W pokrywie termostatu umieszczono kontrolny termometr. Układ grzano od spodu płytką grzejną. Naczynie termostatujące umieszczono na obciążonym specjalnie pulpicie w celu maksymalnego wyeliminowania drgań roztworu podczas wzrostu monokryształu. Biorąc pod uwagę doświadczenia Parkera i Pinnella w zakresie stabilizacji temperatury nie było sensu prowadzić hodowli monokryształów α-HJO_3, używając dotychczas stosowanych termostatów z termometrami kontaktowymi, które stabilizują temperaturę z dokładnością $\pm$ 0,5°C, stąd wahania te są prawie o dwa rzędy wielkości za duże. Termostaty zaś o żądanej stabilizacji temperatury (0,01°C) są nieosiąglane na rynku krajowym i dlatego zaistniała potrzeba ich konstrukcji we własnym zakresie.

Opracowując koncepcję regulatora temperatury zrezygnowano całkowicie z regulacji położeniowej na rzecz regulacji proporcjonalno-całkującej (PI). Schemat ideowy regulatora przedstawiono na rys. 2. Regulator składa się z następujących bloków: wzmacniacza napięcia niezrównoważenia mostka (AD 504 M), integratora (CA 3140), wzmacniacza mocy (CA 3140, T_{1-5}) oraz źródła napięcia zasilania mostka (A 723 rys. 3).

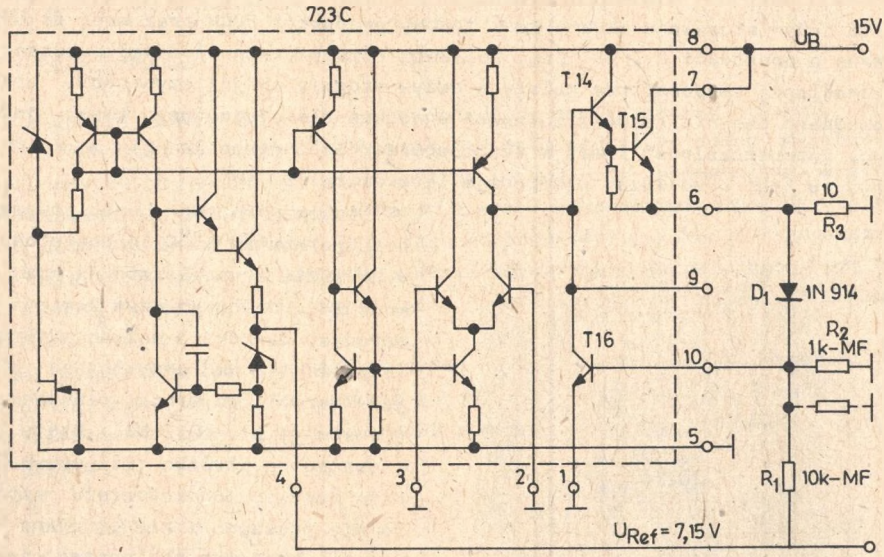
Zarówno wzmacniacz mocy, jak i integrator [5, 6] wykonane są w sposób konwencjonalny, dlatego omówione zostaną jedynie układ zasilania mostka i wzmacniacz napięcia jego niezrównoważenia, które stanowią w decydującym stopniu o jakości całego regulatora.

Źródło napięcia zasilania mostka zrealizowano na scalonym stabilizatorze typu μA 723.

Założono stabilizację temperatury od 0-50°C z dokładnością $\pm$ 0,01°C, odchylenie procentowe wynosi $\pm$ 0,02%, a zatem źródło napięcia zasilania mostka powinno być przynajmniej o rząd wielkości bardziej stabilne i jego współczynnik temperaturowy powinien wynosić ~0,002% czyli 20 ppm/deg.Typowy katalogowy współczynnik temperaturowy dla stabilizatorów 723 wynosi jednakże 100 ppm/deg. Celem jego obniżenia zastosowano układ elektronicznej stabilizacji temperatury chipu, zaczerpnięty z [7], zilustrowany na rys. 3. W układzie tym tranzystor T_{16} spełnia rolę czujnika temperatury chipu, zaś tranzystory T_{14} i T_{15} ogrzewają chip. Dzielnikiem R_1 i R_2 ustawiamy wymaganą temperaturę chipu, np. 50°C. Oporniki R_1 i R_2 wybrano ze względu na współczynnik temperaturowy (TK), który nie powinien przekra-



Rys. 2. Schemat regulatora temperatury krystalizatora



Rys. 3. Skompensowane termiczne źródło napięcia referencyjnego

czać 50 ppm/deg. Jeśli przykładowo wzrośnie temperatura otoczenia, wzrośnie również napięcie U_{BE} tranzystora T_{16} ($\frac{dU_{BE}}{dT} \sim 2,5 \frac{mV}{deg}$),co spowoduje spadek prądu grzania chipu. Dioda D_1 z opornikiem R_1 zabezpieczają układ przed przeciążeniem prądowym. Ujemne termiczne sprzężenie zwrotne powoduje, że dla wahań temperatury $\pm 5^oC$ współczynnik termiczny napięcia referencyjnego maleje o prawie rząd wielkości, czyli do około 10 ppm/deg, osiągając wartość lepszą od wymaganej.

Innym krytycznym blokiem układu ze względu na stabilność temperaturową jest wzmacniacz napięcia niezrównoważenia mostka. W pierwotnej wersji użyto uniwersalnego wzmacniacza operacyjnego μA 741, co nie dało jednak pożądanej stabilności ze względu na zbyt duże wartości $U_{off} \sim 5$ mV i $\frac{dU_{off}}{dT} \sim 7$ μV/deg. Użyty w wersji ostatecznej specjalny wzmacniacz instrumentacyjny AD 504 M (Analog Devices [8]), posiadający $U_{off} \sim 0,2$ V/deg oraz $\frac{dU_{off}}{dT} \sim 0,2$ μV/deg, poprawił znacznie stabilność termiczną regulatora. Oporniki mostka R^*_{1-3} (rys. 2) serii ATW wybrano z TK < 20 ppm. Potencjometr P_1 zadający temperaturę jest wieloobrotowym potencjometrem drutowym.

Czujnikiem temperatury jest termistor 10 kΩ (30^oC) serii NTC 210, który poddano starzeniu przez dwutygodniowe wygrzewanie w temperaturze 150^oC. Stałą całkowania R^*_6 C^*_6 dobrano eksperymentalnie,dostosowując ją do bezwładności termicznej krystalizatora.Układ zasilano z akumulatorowej sieci prądu stałego 115 V celem wyeliminowania ryzyka zniszczenia hodowli przez przerwy w dostawie energii elektrycznej.

Do badań stosowano czysty kwas jodowy produkcji POCH oraz wodę dejonizowaną o oporności $2 \cdot 10^7$ Ωcm. Ponieważ rozpuszczalność danej substancji w określonej temperaturze zależy w dużym stopniu od jej czystości, przeprowadzono badania rozpuszczalności w wodzie dla stosowanego kwasu jodowego. Rozpuszczalność kwasu w temperaturze 35°C wynosiła 250 g w 100 g wody, to jest dużo mniej niż podaje literatura [9, 10].

Nasycony roztwór kwasu jodowego o temperaturze 35°C termostatowano w układzie krystalizatorów przez okres 24 godzin, po czym zawieszono zarodki. Zarodki o małych wymiarach (długość 1-2 mm) przyklejano klejem "Hermol" do drutu platynowego o średnicy $3 \cdot 10^{-2}$ mm, który zawieszono na pływaku teflonowym. Podczas wzrostu monokryształu roztworu nie mieszano i nie obracano kryształu, ponieważ najlepszej jakości kryształy kwasu jodowego wzrastały w układzie stacjonarnym.

Rys. 4. Monokryształ kwasu α-HJO_3

Wyżej opisyny układ krystalizatorów zapewniał właściwą szybkość narastania kryształu przez odpowiednią szybkość odparowania wody (poniżej 1 g/dobę). Kryształy wzrastały kilka miesięcy (2-4 miesięcy). Po wyjęciu kryształy przemywano trójchloroetylenem ogrzanym do temperatury wzrostu, po czym wycierano miękiim materiałem. Kryształy przechowywano w eksykatorze próżniowym. Po dwóch miesiącach wzrostu otrzymywano kryształy o wadze 15-20 g, długości 20-25 mm, szerokości 8 mm, grubości 6 mm. Po 4 miesiącach wzrostu waga kryształu wynosiła 30-40 g, długości 30-35 mm, szerokość 12-15 mm, grubość 15 mm. Kryształy, które wzrastały z mniejszą szybkością (powierzchnia parowania 7,5 mm^2), nie posiadały defektów w sieci krystalicznej.

Jeden z otrzymanych monokryształów kwasu α-HJO_3 (czas wzrostu kryształu 4 miesiące) przedstawiono na rys. 4.

3. Podsumowanie

W aspekcie danych literaturowych otrzymane monokryształy α-HJO_3 posiadają odpowiednią wielkość, by można je było używać do badań własności akustooptycznych. Układy krystalizatorów i regulacji zapewniały w okresie wielomiesięcznej pracy wymagane warunki wzrostu monokryształów. Ze względu na dużą zależność jakości kryształu od prędkości parowania rozpuszczalnika należałoby celem uzyskania optymalnych warunków wzrostu monokryształów α-HJO_3 przeprowadzić równoczesną krystalizację w większej ilości krystalizatorów.

Należałoby również w sposób bardziej doskonały określić metastabilne nasycenie, by w ten sposób uniknąć zarodkowania na dnie i ściankach krystalizatorów. Byłoby to możliwe przez pomiar konduktancji roztworu w czasie nasycenia.

LITERATURA

[1] Tablice rentgenograficzne ASTM.

[2] KURTZ S., PERRY T., BERGMAN J.: Appl. Phys. Letters, 12, 186, (1968).

[3] WOŁKOWA E. i inni: Kristałłografia, 16, 346, (1971).

[4] PARKER B., PINNELL J.: J. Crystal Growth 12, 277, (1972).

[5] KULKA Z., NADACHOWSKI M.: Liniowe układy scalone. WKŁ, 1977.

[6] LENK D.: Sprawocznik po sowremiennych twierdotielnych usilitiełam. Mir, Moskwa 1977.

[7] BRENDLE M.: Temperaturstabilisierte Referenzspanungsqulle, Elektronik, 1977, 5.

[8] Katalogi Analog Devices, Fairchild, RCA.

[9] Praca zbiorowa: Tabellenbuch Chemie, Leipzig 1975.

[10] NEMETH B.A.: Chemical Tables. Budapest 1975.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ (α-HJO_3)

Р е з ю м е

В статье представлены проблемы косающиеся выращивания монокристаллов α-HJO_3 из водных растворов. Разработаны системы кристаллизаторов и регулятора на основе литературных данных. Проведены испытания выращивания монокристаллов иодноватой кислоты методом изотермического испарения растворителя.

SOME ASPECTS OF CRYSTAL GROWTH OF α-HJO_3

S u m m a r y

The paper presents some problems concerning crystal growth of α-HJO_3 from water solution. The desing of the apparatus is given basing on literature data. Some trials have been made with the growth of α-HJO_3 monocrystals using the method of isothermal evaporation of the solvent.

Wpłynęło do redakcji 22.I.1979 r.

Recenzent:

Prof. dr hab. Aleksander Opilski