

KINETYKA WZROSTU KRYSZTAŁÓW SZCZAWIANU AMONU ROSNĄCYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH W WARUNKACH SZCZEGÓLNYCH

M. Jakubczyk

Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna

42-200 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

Badano wpływ zwiększonego przeciążenia na kinetykę wzrostu kryształu jednowodnego szczawianu amonu (AOMH). Wzrost prowadzono na zarodkach z roztworów wodnych o przesyceniu 1 - 9 % przy przeciążeniu 80-krotnie większym niż ziemskie. Wykazano, że wzrost zachodzi mechanizmem wzrostu spiralnego oraz wg modelu narodzin i rozprzestrzeniania dwuwymiarowego zarodkowania.

WSTĘP

Otrzymywanie kryształów ma na celu zaspokojenie dwóch aspektów: aplikacyjnego i badawczego. Ze względu na szerokie zastosowanie kryształów i ich nieodzowność w dzisiejszej technice konieczne jest poznanie warunków i mechanizmów wzrostu tak aby sprostały one stawianym wymaganiom. Wszystkie zastosowania (w elektronice, optyce itd.) potrzebują kryształów z dobrze zdefiniowanymi własnościami jak rozmiar, kształt, orientacja, liczba dyslokacji. Aby tak było musi być możliwość otrzymywania ich w sposób powtarzalny. Do tego potrzebne są ściśle określone warunki wzrostu. Ogólnie biorąc realne kryształy są mniej lub bardziej niedoskonałe co ogranicza ich możliwości w zastosowaniu. Polepszenie jakości kryształu (we wszystkich jego aspektach) wymaga dobrego zrozumienia zależności pomiędzy jego „defektami” a warunkami wzrostu. Warunki wzrostu zawierają bardzo dużo czynników, które decydują o końcowym efekcie, dlatego uchwycenie tych zależności (jakość - czynnik procesu wzrostu) jest

trudne. Jednym z obiektywnych czynników jest grawitacja, która objawia się wieloma zjawiskami mającymi wpływ na proces wzrostu (konwekcja, ciśnienie hydrostatyczne, sedymentacja itd.). Naturalna grawitacja ziemiska wynosi $\approx 9,81\text{m/s}^2$ i w sposób naturalny, analiza teoretyczna wszelkich eksperymentów w procesach wzrostu, nie rozważa jej wpływu na końcowy efekt. Oczywiście jest, że nie można z góry zakładać, że wielkość $9,81\text{m/s}^2$ jest wartością optymalną w procesach wzrostu.

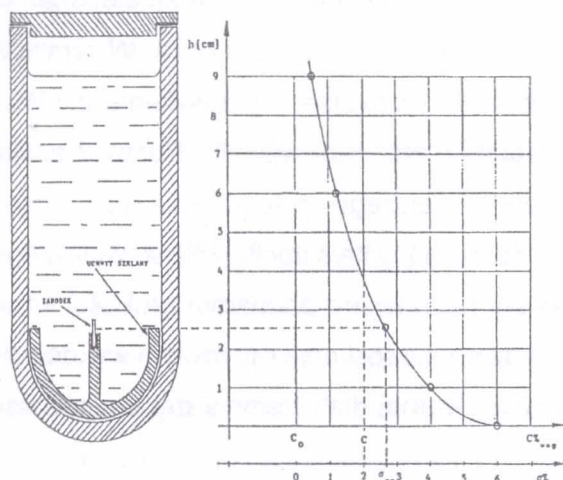
Wpływ grawitacji objawia się zarówno na samym kryształcie jak i na środowisku wzrostowym. Sam kryształ doznaje naprężeń spowodowanych jego własną wagą. Naprężenia są proporcjonalne do działających przeciążeń i powodują powstawanie dyslokacji, defektów, zbliźniaczeń. Pojawiać się one będą głównie w takich miejscach kryształu, gdzie ma on mechaniczne połączenia np. na granicy zarodek-kryształ lub na uchwycie zarodka. Oszacowania wskazują, że wpływ grawitacji na tworzenie się dyslokacji w kryształcie występuje dla wartości większej niż 100 - krotna wartość przyspieszenia ziemskiego [1]. Wpływ grawitacji na środowisko wzrostu jest różnorodny ale głównie powoduje aglomeracje mikrocząsteczek i ich sedymentację, konwekcję oraz tworzenie się gradientu stężenia [2,3]. Te efekty są spowodowane różnicą gęstości składników środowiska ale w warunkach ziemskiej grawitacji nie wpływają na proces wzrostu, ponieważ powodują mniejsze różnice stężeń niż występuje naturalnie na granicy kryształ - roztwór (choć obserwowano podłużną niejednorodność w granatach otrzymywanych metodą Bridgmana w warunkach ziemskich, co prawdopodobnie jest wynikiem podziału składników spowodowanych grawitacją [4]. W warunkach zwiększonej grawitacji można uzyskiwać lokalne przesylenia spowodowane rozwarstwieniem roztworu. Sedymentacja mikrocząsteczek i niepożądanych zarodków tworzących się na powierzchni roztworu, jako skutek odparowania, może poprawić warunki wzrostu. Silne siły grawitacji zmieniają strukturę roztworu przez ograniczenie tworzenia się luk

powstałych w roztworze [5]. Wychwyty i migracja inkluzji cieczy macierzystej w kryształach jest inna niż w warunkach ziemskiej grawitacji ze względu na zmianę rozpuszczalności i dyfuzji pod wpływem zwiększonego ciśnienia [5,6].

Technicznie możliwe jest zrealizowanie zarówno większych jak i mniejszych wartości przyspieszenia. W zakresie niskich wartości grawitacji realizowane są programy otrzymywania kryształów ze stopu na stacjach orbitalnych [1,2], natomiast dla otrzymania zwiększonych wartości grawitacji używa się wirówek [3-9]. Celem tej pracy jest określenie wpływu przeciążenia na mechanizmy wzrostu kryształów szczawianu amonu (AOMH).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wzrost kryształu AOMH był prowadzony w warunkach zwiększonej grawitacji. Badanie wzrostu kryształów z roztworów wodnych prowadzono w krystalizatorach o pojemności 0,5 dm³. Zwiększoną grawitację realizowano w przystosowanej wirówce: "Janetzki K-70 D" [6]. W komorze wirówki zamontowano grzejniki elektryczne. Temperaturę regulowano impulsowym regulatorem temperatury. Zarodki AOMH mocowano w szklanym uchwycie (rys.1) i umieszczano w przesyconym roztworze wodnym. Oś [001] zarodka zorientowana była równolegle do działającej siły dośrodkowej (przeciążenia).



Rysunek 1. Umocowanie zarodka oraz rozkład stężenia w krystalizatorze.

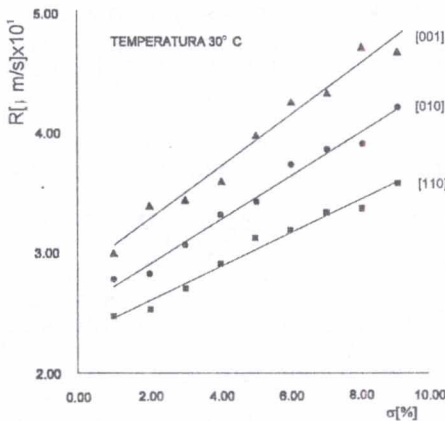
Badania wzrostu kryształu prowadzono w temp. 30 i 40°C z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ oraz przy przeciążeniach 80-krotnie większych niż ziemskie. Przeciążenia realizowano przy 600 obr/min i promieniu r ($r = 18,5$ cm), po którym wiruje rosnący kryształ.

Początkowe przesylenie σ roztworu było w zakresie 1 - 9 %. Wzrost kryształów prowadzono około 20 godzin. Do sporządzenia roztworu używano AOMH o czystości analitycznej, produkcji POCh Gliwice oraz wody destylowanej. Dokonano również pomiarów rozkładu stężenia roztworu wzdłuż wysokości krystalizatora. W tym celu po poddaniu roztworu działaniu siły odśrodkowej (w osobnym eksperymencie) pobierano próbki z różnych głębokości krystalizatora za pomocą pipety. Próbki o określonej objętości poddawano odparowaniu i wysuszeniu. Wykryształowany jednowodny szczawian amonu wysuszony, ważono i obliczano stężenie roztworu w próbce. Pod wpływem przeciążeń następuje silne rozwarstwienie roztworu. W górnej części krystalizatora roztwór jest niedosycony, w dolnej części przesycony znacznie bardziej

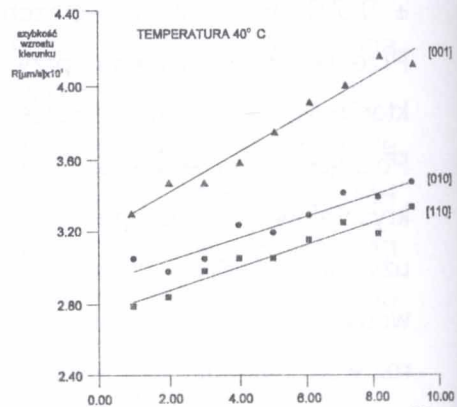
niż roztwór wyjściowy. Przykładowy rozkład stężenia dla przesylenia początkowego (σ) 2% podano na rysunku 1. W tym wypadku rosnący kryształ znajduje się w roztworze o przesyleniu 2,75%. Należy dodać, że na roztwór działają różne przeciążenia. Roztwór znajdujący się bliżej osi rotora doznaje mniejszego przeciążenia (52 razy większego niż ziemskie), natomiast rosnący kryształ 80-krotnie większego niż ziemskie. Otrzymane kryształy poddawano pomiarom grubości wzdłuż poszczególnych kierunków oraz na mikroskopie optycznym wykonano pomiary kątów między ścianami (wg Grotha) dla ustalenia wskaźników ścian kryształów.

WYNIKI

Wyniki badań kinetyki (szybkości $R[\mu/s]$ prostopadłej do odpowiedniej ściany od przesylenia σ) przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rysunek 2. Zależność szybkości wzrostu w danym kierunku od przesylenia przy temperaturze $t = 30^\circ \text{C}$.

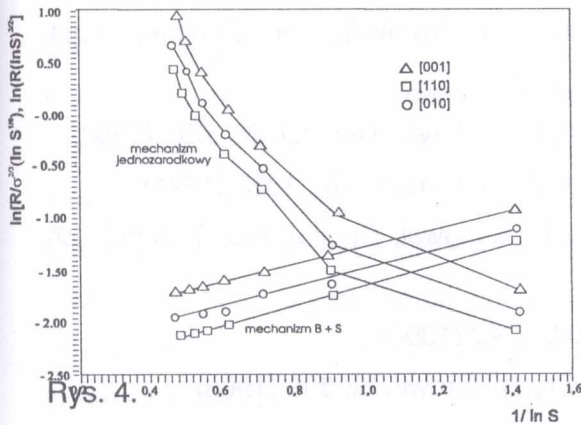


Rysunek 3. Zależność szybkości wzrostu w danym kierunku od przesylenia przy temperaturze $t = 40^\circ \text{C}$.

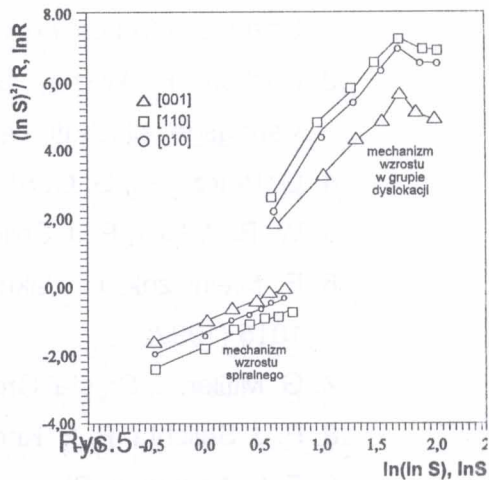
Dla określenia mechanizmu wzrostu posłużono się danymi (z rysunków 2 i 3) przekształcając odpowiednie równania kinetyczne dla modeli:

- wzrostu spiralnego na pojedynczych dyslokacjach,
- wzrostu na grupie dyslokacji,
- wzrostu jednozarodkowego,
- wzrostu wielozarodkowego narodzin i rozprzestrzeniania (B+S).

Wyrażenie $\ln R$ od $\ln(\ln S)$, $(\ln S)^2/R$ od $\ln S$, $\ln[R(\ln S)^{3/2}]$ od $1/\ln S$ oraz $\ln[R/\sigma^{2/3}(\ln S)^{1/6}]$ od $1/\ln S$ są przekształconymi równaniami kinetycznymi do postaci liniowej (zależność $R(S)$), odpowiednio zgodne z wyżej wymienionymi modelami gdzie stopień przesycenia $S = \sigma + 1$ [10]. Przebiegi tych zależności podano na rysunkach 4 i 5.



Rysunek 4. Dane kinetyczne w postaci bezwymiarowej dla ścian (001), (010) i (110)



Rysunek 5. Dane kinetyczne w postaci bezwymiarowej dla ścian (001), (010) i (110)

WNIOSKI

Analiza wyników kinetyki (wg Troosta) przedstawionych na rysunkach 4 i 5 wykazuje liniowe zależności danych kinetycznych dla mechanizmu wzrostu spiralnego oraz mechanizmem wielozarodkowego narodzin i rozprzestrzeniania (B+S).

Głównym mechanizmem wzrostu kryształów AOMH otrzymywanych w warunkach ziemskiej grawitacji jest wzrost na grupie dyslokacji [11], spowodowany przez wychwyty inkluzji roztworu macierzystego, która jest odpowiedzialna za powstawanie dyslokacji. W obecności zwiększonego przeciążenia wychwyty inkluzji jest (jak wskazują wyniki) mniejszy. Kryształy otrzymywane w warunkach doświadczenia są mniej zdefektowane i rosną głównie zgodnie z mechanizmem B+S.

LITERATURA

1. J. Völkl, G. Müller, *J. Crystal Growth* 97, 136 (1989)
2. J. Drenth, J. R. Helliwell, W. Littke, *Fluid Sciences and Materials Science in Space*. ed. H. U. Walter, Springer, Berlin (1987)
3. Eucken, E. Wicke, *Grundriss der Physikalischen Chemie*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1959)
4. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, *Crystal. res. Technol.* 23, K97 (1988)
5. W. R. Wilcox, P. J. Shlichta, *J. Crystal Growth* 42, 1823 (1971)
6. E. Mielniczek, M. Jakubczyk, K. Sangwal, *Crystal. res. Technol.* 27, 1015 (1992)
7. G. Müller, *J. Crystal Growth* 99, 1242 (1990)
8. P. J. Shlichta, R. E. Knox, *J. Crystal Growth* 34, 808 (1968)
9. E. L. Anderson, *Chem. Ind.* 24, 1615 (1966)
10. S. Troost, *J. Cryst. Growth* 13/14, 449 (1972)
11. K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, E. Mielniczek-Brzóska, *Cryst. res. Technol.* 31, 267 (1996)