



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32073 (13) A

(51) 6 G01P5/00, C30B7/00, C30B21/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ РОСТУ МОНОКРИСТАЛУ ТРИГЛІЦИНСУЛЬФАТУ З РОЗЧИНУ

(21) 98126745

(22) 22.12.1998

(24) 15.12.2000

(33) UA

(46) 15.12.2000, Бюл. № 7, 2000 р.

(72) Трапезнікова Людмила Віталіївна, Тюпа Олександр Іванович, Лукша Олег Васильович

(73) УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб визначення швидкості росту монокристалу тригліцинсульфату з розчину, який включає вимір розмірів монокристалу по осях а, в, с, обчислення його об'єму і ваги та зміну їх значень за одиницю часу, відрізняється тим, що визначення

розмірів монокристалу вздовж осей а, в, с проводять безпосередньо під час технологічного процесу вирощування монокристалу, обчислюють його об'єм і вагу в кожний даний момент часу, використовуючи при цьому експериментально знайдені коефіцієнти перерахунку для уявних та істинних лінійних розмірів кристалу, а також його питому вагу, після чого визначають швидкість росту монокристалу тригліцинсульфату за формулою:

$$v = \Delta P / \Delta t,$$

де  $v$  - швидкість росту монокристалу,  $\Delta P$  - приріст ваги (об'єму) монокристалу,  $\Delta t$  - час приросту ваги (об'єму) монокристалу.

Винахід відноситься до технології вирощування водорозчинних монокристалів і може бути використаний для визначення швидкості росту монокристалів тригліцинсульфату з розчину.

Оскільки при вирощуванні кристалів в індивідуальному температурному режимі здійснюється пошук оптимального режиму, що відповідає тим чи іншим умовам кристалізації, необхідно мати можливість визначення розмірів кристалу в процесі його росту. Це необхідно як для того, щоб стежити за лінійним приростом кристалу, так і для обліку зміни ступеня перенасичення розчину, щоб вчасно компенсувати вказану зміну перенасичення відповідним зниженням температури.

Відомий спосіб вимірювання швидкості вирощування монокристалів з водного розчину при використанні лазера, а також розміщених послідовно по ходу променів останнього телескопічної системи, напівпрозорого дзеркала, вирощуваного кристалу і засобу реєстрації [1]. Незважаючи на високу точність способу, доступність його досить обмежена внаслідок високої вартості і складності експериментального оформлення. Крім того, для самої технології вирощування монокристалів необхідно мати можливість проводити вимірювання розмірів вирощуваного кристалу по різних гранях і швидкості його росту в різних залежностях (перенасичення, концентрації і природи легуючих домішок).

Відомий також спосіб дослідження кристалізації в режимі вільної і примусової конвекції кристалу. Спосіб полягає у введенні кристалу в кювету з

кожухом, що закріплена на столику мікроскопу, в якому циркулює вода з ультратермостату. Передня і задня стінки кожуха - плоскопаралельні. Кристал вводиться в кювету на скляному кристаліносії [2].

Недоліком такого способу є можливість лімітуючої дії об'ємної дифузії, величина якої визначається тільки в спеціальних дослідах.

Наступним способом, близьким до запропонованого, є дослідження кінетики росту і розчинності великих кристалів в більших, ніж вказані вище, об'ємах розчину, при природній конвекції розчину. Конструктивні зміни приладу в таких варіантах вивчення процесу в порівнянні з описаними вище полягають, головним чином, в заміні мікроскопу на оптичні системи з більшими фокусними відстанями, а також в розміщенні кристалізатора безпосередньо в термостаті. Недоліком способу є незадовільна в більшості випадків точність термостатування [2].

Основними недоліками приведених вище способів є їх громіздкість, складність в управлінні процесу, висока вартість і недоступність для звичайних технологічних лабораторій.

Найбільш близьким до запропонованого способу є інтерферометричне дослідження швидкостей росту граней (001) кристалу, який також відноситься до прецизійних [3]. Недоліки способу - висока вартість і недоступність для звичайних технологічних лабораторій.

(19) UA (11) 32073 (13) A

Завданням винаходу є спрощення процесу вимірювання швидкості росту кристалу з розчину при високій його точності.

Поставлене завдання досягається таким чином, що згідно винаходу, спосіб визначення швидкості росту монокристалу тригліцинсульфату з розчину, який включає вимір розмірів монокристалу по осях  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , обчислення його об'єму і ваги та зміну їх значень за одиницю часу, відрізняється тим, що визначення розмірів монокристалу вздовж осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  проводять безпосередньо під час технологічного процесу вирощування монокристалу, обчислюють його об'єм і вагу в кожний даний момент часу, використовуючи при цьому експериментально знайдені коефіцієнти перерахунку для уявних та істинних лінійних розмірів кристалу, а також його питому вагу, після чого визначають швидкість росту монокристалу ТГС за формулою:  $v = \Delta P / \Delta t$ , де  $v$  - швидкість росту монокристалу,  $\Delta P$  - приріст ваги (об'єму) монокристалу,  $\Delta t$  - час приросту ваги (об'єму) монокристалу.

Таким чином, запропонований спосіб в порівнянні з способом-прототипом має ряд суттєвих переваг, а саме: можливість контролю як за самим процесом росту монокристалу, так і за розмірами вирощуваного монокристалу, а також за швидкістю зміни його лінійних розмірів. При цьому не використовується дорогий апаратура, що робить спосіб доступним практично для всіх як технологічних, так і навчальних лабораторій. Спосіб відрізняється високою точністю визначення швидкості росту монокристалу.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Визначення швидкості росту монокристалів тригліцинсульфату (ТГС) з розчину складається з двох етапів: з виміру розмірів вирощуваного кристалу по осях  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і обчислення власне швидкості його росту.

Вимірювання розмірів кристалу по осі  $c$

Вимір здійснюють шляхом порівняння вимірюваної величини з довжиною вертикального коліна кристалonoсiя, яка відома заздалегідь. Для цього, зупинивши обертання кристалу, прикладають до стінки баку термостату лінійку з поділками. Спостерігач, при нерухомому положенні голови, відраховує кількість поділок лінійки, які припадають на коліно кристалonoсiя і число поділок, що припадають на кристал (фiг. 1).

Із пропорції  $K/K_1 = C/C_1$ , знаходимо  $c = K/K_1 \cdot C_1$ , де  $C$  і  $C_1$  - істинна та уявна величини осі  $c$ ;  $K$  і  $K_1$  - аналогічні величини для вертикального коліна кристалonoсiя.

Для зменшення похибки око спостерігача має бути по можливості віддалене від кристалізатора і знаходитись на середній лінії вимірюваного діапазону висот. При більшій величині кристалу  $C_1$  вимірюється не по передньому його краю, а по лінії, з'єднуючій середини основ. Аналогічно, в разі необхідності, можна виміряти висоти верхньої та нижньої частин кристалу.

Вимірювання величини кристалу вздовж осі  $a$ .

Величинами, з якими порівнюються розміри кристалу по осі  $a$ , є зовнішній діаметр трубки та довжина горизонтального коліна кристалonoсiя. Обидві ці величини потрібно проміряти заздалегідь (фiг. 2).

Зупинивши обертання, повертають кристал таким чином, щоб вісь  $a$  була паралельна спостерігачу. Горизонтальне коліно кристалonoсiя при цьому також буде паралельне спостерігачу. Око встановлюють на середній лінії між горизонтальним коліном кристалonoсiя та верхньою гранню кристалу. Лінійку прикладають до стінки баку термостату горизонтально: спочатку таким чином, щоб вона співпадала з горизонтальним коліном кристалonoсiя, а потім - з направленням осі  $a$  на верхній грані кристалу. Для зручності розрахунків око встановлюють на такій відстані від кристалізатора, щоб уявна довжина горизонтального коліна кристалonoсiя дорівнювала істинній (що можливо, так як циліндрична стінка кристалізатора збільшує горизонтальні розміри предметів). В цьому випадку відлік по лінійці для осі  $a$  безпосередньо дає величину цієї осі.

У випадку коли кристал невеликий, більш точні результати дає порівняння з діаметром трубки кристалonoсiя, проміри якого роблять безпосередньо над верхньою гранню кристалу (але не в його середині).

Вимірювання кристалу вздовж осі  $b$

Проводиться шляхом порівняння розміру по осі  $b$  з діаметром трубки кристалonoсiя. Одержаний результат може контролюватися величиною осі  $a$ , так як співвідношення розмірів по осям  $a$  і  $b$  приблизно відоме (фiг. 2).

Визначення об'єму та ваги кристалу

Об'єм кристалу в першому наближенні знаходять по формулі  $V = abc$ . Одержана величина завжди нижче істинної, так як приведена формула припускає, що основа кристалу має форму прямокутного паралелепіпеда зі сторонами рівними  $a$  і  $b$ . Для наближення до істинної величини, одержане значення множать на поправочний коефіцієнт  $\sin^2 \varphi$  ( $\varphi$  - кут між осями  $a$  і  $c$ ). Тоді формулу для розрахунку об'єму кристалу можливо представити як  $V = abc \cdot \sin^2 \varphi$ , або  $V = S_{\text{осн}} \cdot H$ ;  $S_{\text{осн}} = ah = ac \cdot \sin \varphi$ ;  $H = b \cdot \sin \varphi$ . Коефіцієнт беруть біля нижньої межі своєї можливої величини, так як невелика похибка в бік зменшення вирахованої ваги не призводить до шкідливих наслідків. Вага кристалу служить вихідною величиною при розрахунку пониження температури. Якщо вирахована вага кристалу збільшена до його істинної ваги, то відповідне їй зниження температури може стати надмірним і приведе до пошкодження кристалу або появи паразитів.

Вага кристалу  $P$  визначається шляхом множення його об'єму на питому вагу тригліцинсульфату, яка дорівнює 1,72.

$P = 1,72 \cdot V$ ;  $V = abc$  - для кристалу ізометричного чи прямокутного;  $V = abc \cdot \sin \varphi$  - для кристалу загостреного у вигляді паралелепіпеду, де  $\varphi$  - кут між осями  $a$  і  $c$ .

Визначення швидкості росту монокристалу

Швидкість росту і розчинення площин кристалу підлягає закону, який математично може бути виражений наступною формулою:  $d_0/d_t = KF(C - C_1)$ , де  $d_0/d_t$  - кількість речовини, що кристалізується чи розчиняється з площини за одиницю часу;  $F$  - величина поверхні;  $C$  - концентрація насиченого розчину для даної площини (для кристалографічно різних площин  $C$  різне, тобто різні площини мають різну розчинність);  $K$  - постійна, незалежна від характеру площини, що визначається тією чи іншою

інтенсивністю припливу до площини поживного матеріалу, з якого складається кристал [4].

Це рівняння підлягає спрощенню. Оскільки  $K$  для даного технологічного процесу є величиною сталою, її можна прийняти за одиницю.

$d_0/d_t$  - швидкість реакції;  $\Delta$  - знак приросту  $\Delta C = C - C_1$ ;

$v = \Delta P / \Delta t$  - швидкість росту монокристалу з розчину протягом технологічного процесу його вирощування, яка виражається як зміна ваги (об'єму) кристалу за одиницю часу [5]. В такий спосіб можливо визначити також швидкість росту лінійних розмірів кристалу ( $a$ ,  $v$ ,  $c$ ), використовуючи формулу

$$\frac{\Delta a(\Delta v, \Delta c)}{\Delta t},$$

поскільки швидкість дуже чутливо реагує на всі зміни, що відбуваються в середовищі, що оточує кристал: варіації температури перенасичення, хімічного середовища. Вона залежить також від особливостей самого кристалу. В свою чергу швидкість впливає на утворення всіх або майже всіх неоднорідностей кристалу, зумовлює його зовнішню морфологію.

Запропонований спосіб визначення швидкості росту монокристалу ТГС дозволяє вимірювати розміри кристалоносія на повітрі і в ростовому розчині, визначати відповідні коефіцієнти перерахунку, а також проводити вимірювання розмірів вирощуваного кристалу за добу, а потім обчислювати його істинні розміри, вагу і швидкість росту. При цьому забезпечується стаціонарність процесу, можливість спостереження за кристалом в ході технологічного процесу з фіксацією швидкостей росту лінійних розмірів кристалу, разом з тим гідродинамічні умови достатньо визначені (кристалоносії обертається з постійною швидкістю).

Запропонований спосіб простий у виконанні, а виміри, виконані в такий спосіб, мають похибку в межах похибки ока спостерігача і достатні для того, щоб стежити за ростом кристалу, контролювати перенасичення і прогнозувати розміри і вагу монокристалу, який можливо одержати у визначений термін.

Приклади конкретного виконання способу

Приклад 1. Визначення лінійних розмірів вирощуваного монокристалу

$K_1$  - уявна довжина вертикального коліна кристалоносія, яка дорівнює 2,3 см.

$K$  - істинна довжина коліна проміряна заздалегідь, дорівнює 2,8 см

$C_1$  - уявна довжина монокристалу по вертикалі, дорівнює 2 см.

Перший день вирощування монокристалу

$C = K / K_1 \cdot C_1 = 2,8 / 2,3 \times 2 = 1,2 \times 2 = 2,4$  (см);

$a = 1,3$  см;  $v = 1,3$  см;  $V = avc = 2,4 \cdot 1,3 \cdot 1,3 = 4,1$  (см<sup>3</sup>);

$P = v \cdot d = 4,1 \cdot 1,72 = 7$  (г).

Другий день вирощування монокристалу

$C_1 = 2,5$  см;  $C = 1,2 \cdot 2,5 = 3,0$  (см);  $a = 1,8$  см;  $v = 2,0$  см.

$V = avc = 3,0 \cdot 1,8 \cdot 2,0 = 10,8$  (см<sup>3</sup>);  $P = v \cdot d = 18,6$  (г)

$v = \Delta P / \Delta t = (18,6 - 7) / 1 = 11,6$  (г/добу).

Аналогічно визначають швидкість зміни лінійних розмірів кристалу  $\Delta a / \Delta t$ ,  $\Delta v / \Delta t$ ,  $\Delta c / \Delta t$ .

Приклади 2-3

Значення  $a$ ,  $v$ ,  $c$  обчислюють аналогічно прикладу 1. Якщо вирощують прозорий кристал, то існує можливість спроби збільшення перенасичення шляхом прискорення пониження температури; при цьому домагаються максимального приросту ваги кристалу за добу. Однак, швидкість росту кристалу не безмежна, бо можливий негативний вплив на його якість.

Вимір швидкостей росту монокристалу ТГС та їх аналіз необхідний при підборі оптимального режиму для технічно цінних кристалів на основі ТГС різних композицій та режиму масової кристалізації. В прикладних областях виміри швидкостей (разом із спостереженням за морфологією кристалів) незамінні при оцінці якості реактивів для вирощування кристалів або підборі домішок, впливаючих на ріст кристалів в потрібному напрямку.

Винахід може бути використаний на підприємствах в технологічних лабораторіях по вирощуванню кристалів, а також в учбових технологічних лабораторіях.

Джерела інформації

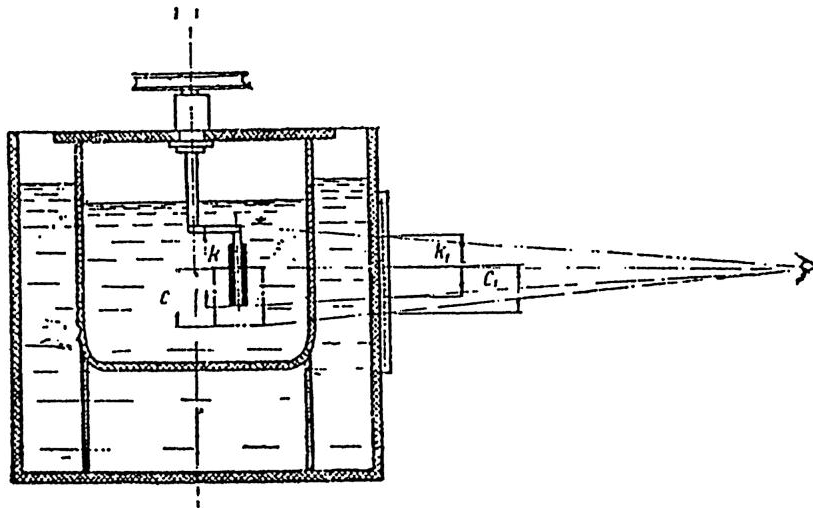
1. Рашкович Л.И., Лещенко В.Г., Амандосов А.Г., Колцик В.А. Интерферометрическое исследование скорости роста граней (001) кристалла триглицинсульфата при разных пересыщениях и температурах // Кристаллография, 1983, т. 28, вып. 4., - С. 768-775.

2. Прейвус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. 1979. Изд-во ЛГУ, Ленинград. - 248 с.

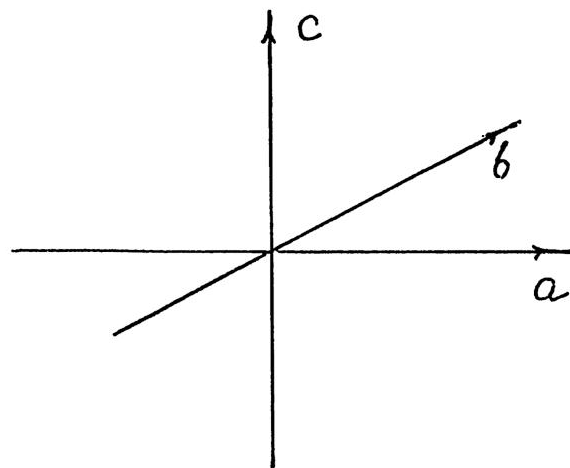
3. А.с. СССР № 1297518, раніше не публ., 1984 - прототип (С30В7/00).

4. Аншелес О.М., Татарский В.Б., Штернберг А.А. Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов. Кристаллизация сегнетовой соли. Ленинградское газетно-журнальное и книжное изд-во, 1945, - 83 с.

5. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд-во "Химия". Ленинградское отд., 1977. - 718 с.



Фіг. 1



Фіг. 2

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
 (044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2002 р. Формат 60x84 1/8.  
 Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
 (044) 268-25-22

---