

CCA-216

538.22:546.34:546.234-35

Electron Paramagnetic Resonance in γ -Irradiated Ferroelectric $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$

R. Blinc, S. Detoni*, M. Pintar, and S. Poberaj

Department of Physics, »J. Stefan« Institute and University of Ljubljana*,
Ljubljana, Slovenia, Yugoslavia

Received June 20, 1961

Single crystals of $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ were grown from water solution. The samples were exposed at room temperature to gamma radiation from a Co^{60} source and received doses of 10^6 r.

To observe the spectra a standard spectrometer was used working at 9100 Mc/s and displaying the derivative of the absorption curve on the recorder. The 2K25 klystron frequency was stabilized with regard to the resonant frequency of the cavity resonator and was modulated with 35 Mc/s in order to obtain the side bands¹. The magnetic field was modulated with a frequency of 1025 c/s and an amplitude of ~ 0.8 Gauss. A commercial narrow band amplifier was used for the amplification of the signal.

The crystals were cut in the directions of a, b, and c axes respectively, and were oriented with the particular axis normal to the magnetic field H. The azimuthal angle φ gives the orientation of another reference axis with respect to the field direction.

The spectra shown in Figs. 1 and 2 are derivatives of the EPR absorption at room temperature.

The spectra shown in Fig. 1 ($c \perp H$) are identical for the direction φ and $(180 - \varphi)$. The spectra obtained at various azimuthal angles when the a axis was normal to H do not differ appreciably and only one example is given.

Strong anisotropy of EPR absorption in the crystal is evident in Fig. 2 (b axis normal to H). Results taken immediately after irradiation and those after two months are the same. The observed spectra indicate that stable defects, fixed in the crystal lattice are produced by the irradiation.

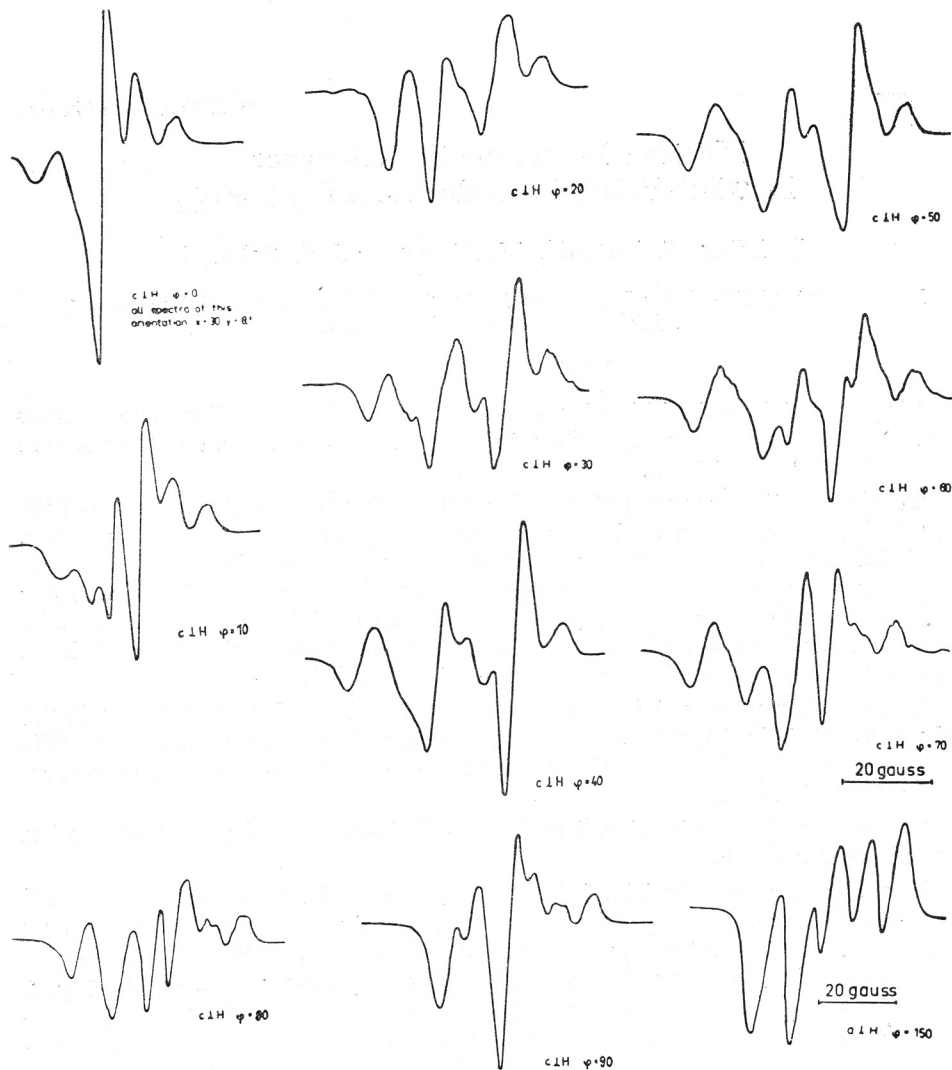


Fig. 1. EPR absorption in $\text{LiH}_2(\text{SeO}_3)_2$. $c \perp H, \varphi \leftarrow a \sin \beta, H$ and $a \perp H, \varphi \leftarrow c \sin \beta, H$.
 (x = decibel reading in steps and y = continuous amplification reading at narrow band amplifier.)

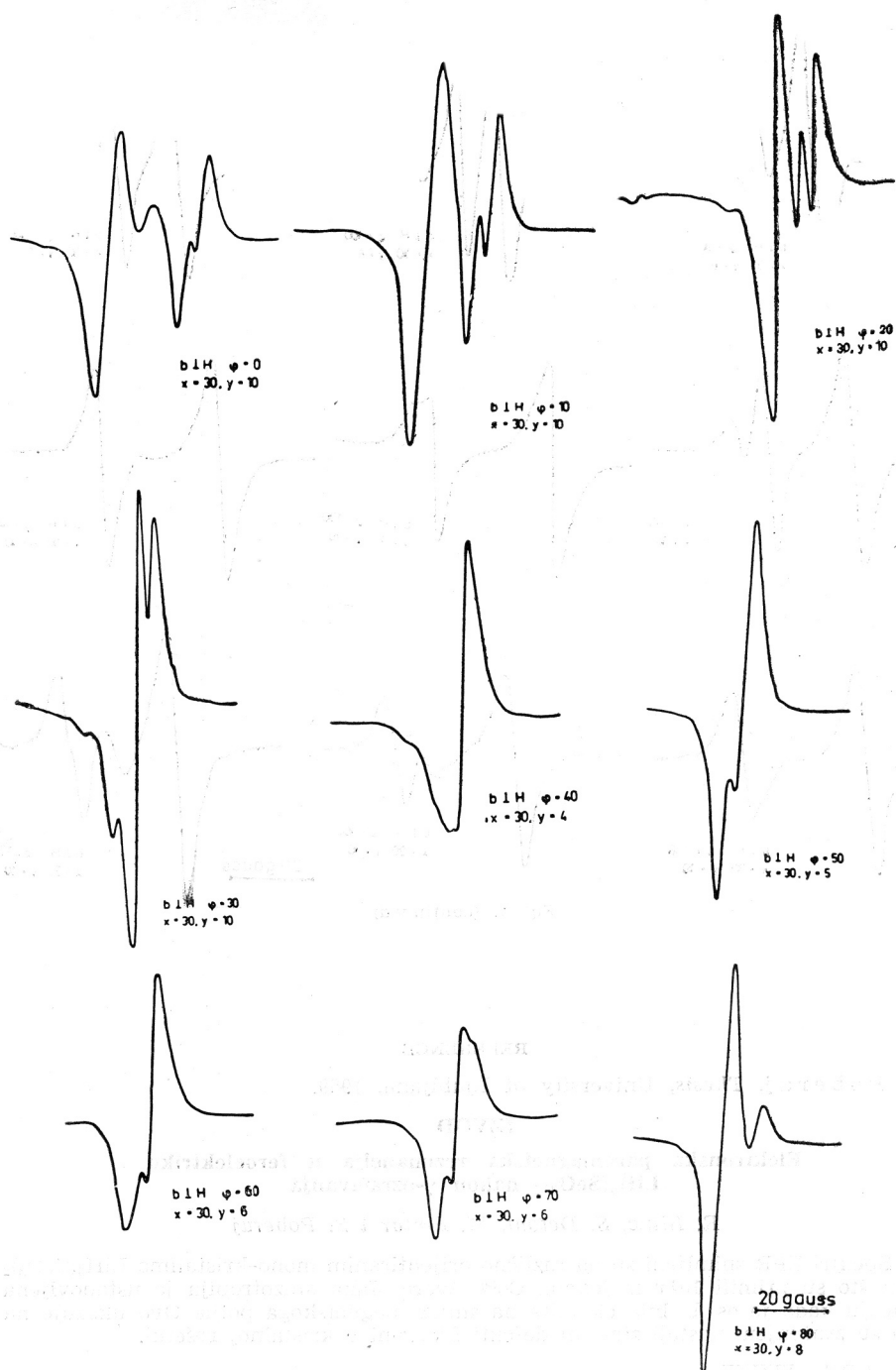


Fig. 2. EPR absorption in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$. $b \perp H$, $\phi \propto \sin \beta$, H (x = decibel reading in steps and y = continuous amplification reading at narrow band amplifier.)

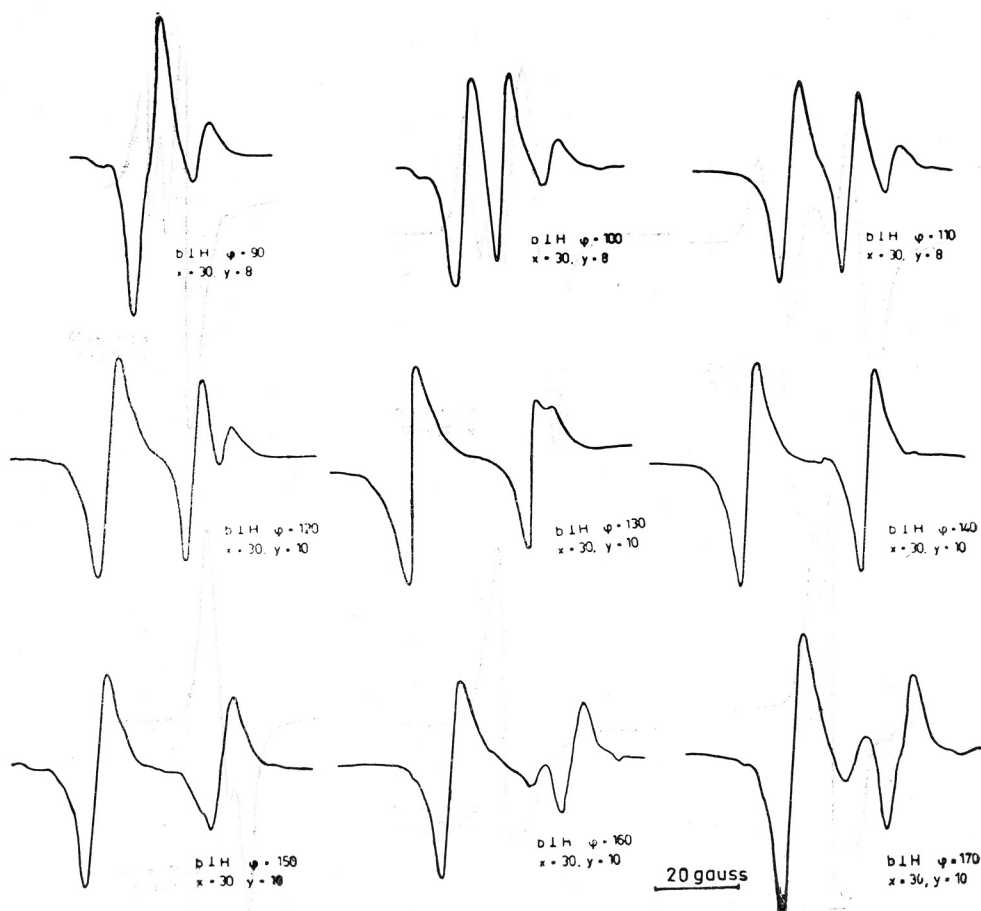


Fig. 2. (continued)

REFERENCE

1. S. Poberaj, *Thesis*, University of Ljubljana, 1959.

IZVOD

Elektronska paramagnetska rezonancija u feroelektriku $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ nakon γ -ozračivanja

R. Blinc, S. Detoni, M. Pintar i S. Poberaj

Spektri EPR snimljeni su na različno orijentiranim mono-kristalima $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ nakon što su primili 10^{16} r iz jednog Co^{60} izvora. Jaka anizotropija je ustanovljena u slučaju kada je os b bila okomita na smjer magnetskoga polja. Ovo ukazuje na to da su zračenjem nastali stabilni defekti fiksirani u kristalnoj rešetki.

ODJEL FIZIKE
INSTITUT »JOŽEF STEFAN«
I UNIVERZITET LJUBLJANA

Primljeno 20. lipnja 1961.

CCA-217

542.2:548.55

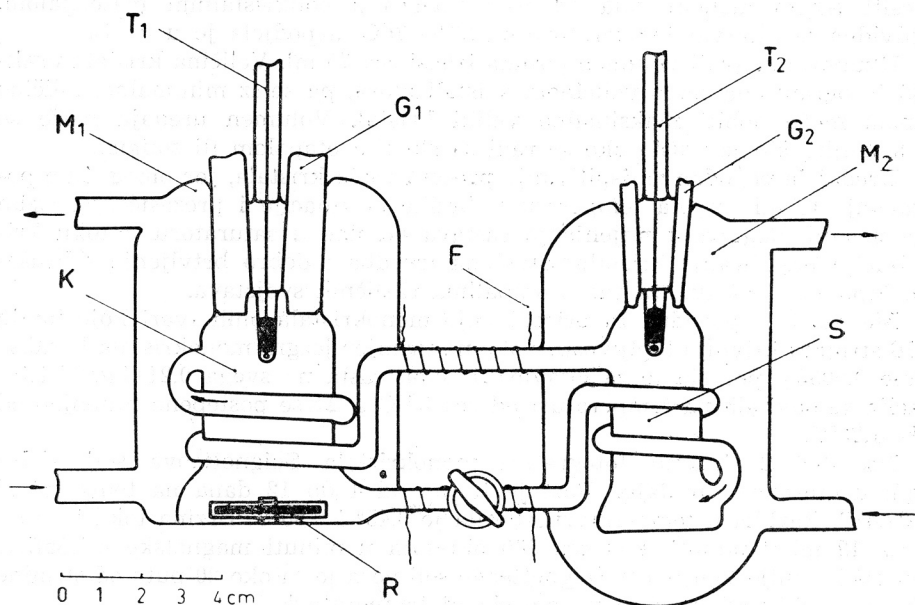
Minijturni laboratorijski uređaj za priređivanje monokristala rastom iz otopina

M. Topić

Odjel strukturne i anorganske kemije, Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb, Jugoslavija

Primljeno 26. svibnja 1961.

Metode dobivanja monokristala iz minimalnih količina supstancije i otapala imaju veliku praktičnu važnost u svim oblastima nauke u kojima se ispituju kristali i njihova svojstva. Pogodan uređaj za dobivanje monokristala rastom iz otopine, koji radi na principu »triju posuda«, ukupnog volumena cca 100 ml, opisan je u literaturi¹. Radi daljnjega smanjenja volumena i prilagodbe našim potrebama izradili smo jednostavni minijturni kristalizator, koji se odlikuje nekim prednostima. Naš je kristalizator po funkcioniranju bliži metodi U-cijevi, koja je u nekoliko varijanti već opisana². Da bismo izbjegli konstrukciju specijalne pumpe ili mješalice, što zahtijeva pažljivo izvođenje brtvljenja, cirkulaciju u zatvorenom sistemu riješili smo pomoću magnetske pumpe³, u samom kristalizatoru. Čitav uređaj izrađen je iz stakla (sl. 1.).



Slika 1. Shematski prikaz uređaja za kristalizaciju: (K) kristalizator, (S) saturator, (M₁) i (M₂) plaševi za termostatiranje, (G₁) i (G₂) stakleni bruševi čepovi, (T₁) i (T₂) termometri, (R) rotor magnetske mješalice, (F) otporna žica za grijanje voda.

Stalna temperatura u kristalizatoru (K) i saturatoru (S) održava se pomoću termostatisirane vode koja cirkulira plaštevima (M_1) i (M_2). U saturatoru se nalazi zasićena otopina soli u ravnoteži sa polikristalnim materijalom. Polikristalni materijal stavlja se na dno posude saturatora, ili se stavlja u malu vrećicu od tkanine koja se objesi o termometar saturatora.

Zasićena otopina neprestano cirkulira iz saturatora u kristalizator u kome je temperatura niža od temperature saturatora za neki povoljni Δt . Ovim načinom stvara se u kristalizatoru prezasićenje i uvjet za rast male kristalne jezgre, koja na tankoj niti slobodno visi u otopini. Otopina kojoj se u kristalizatoru nešto snizila koncentracija, ponovo dolazi u saturator, gdje se u doticaju s viškom soli iznova zasiti.

Iskustvo je pokazalo da u slučaju direktnog spajanja obih termostatisiranih posuda nije moguće postići Δt veći od $0,2^\circ\text{C}$, jer dolazi do izjednačenja temperature u sistemu, pogotovo ako se radi s bržom cirkulacijom. Spiralno savijeni vodovi, međutim, omogućuju rad i s razlikom temperature od $\Delta t \sim 2^\circ\text{C}$. Kod većih razlika remeti se stabilnost temperature u posudama, a time i uslovi kristalizacije.

Dijelovi vodova izvan termostatisiranih plaševa moraju se blago zagrijavati, da bi se spriječila kristalizacija u njima, što se događa ako se radi sa solima sa pozitivnim koeficijentom topljivosti. To je riješeno pomoću nekoliko zavoja tanke otporne žice (F). Snaga grijanja nije prelazila $1,2 \text{ W}$ (85Ω i 10 V), jer se inače mijenja temperatura sistema.

Obe posude zatvaraju se staklenim čepovima (G_1) NB 29 i (G_2) NB 19. Za mjerenje temperature otopine služe brušeni termometri NB 10 (T_1) i (T_2). Termometri su na dnu živinog rezervoara snabdjeveni rupicom tako da se može objesiti jezgra monokristala odnosno vrećica s polikristalnim materijalom. Predviđen je interval temperature od $20^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$, a podjela je u $0,1^\circ\text{C}$.

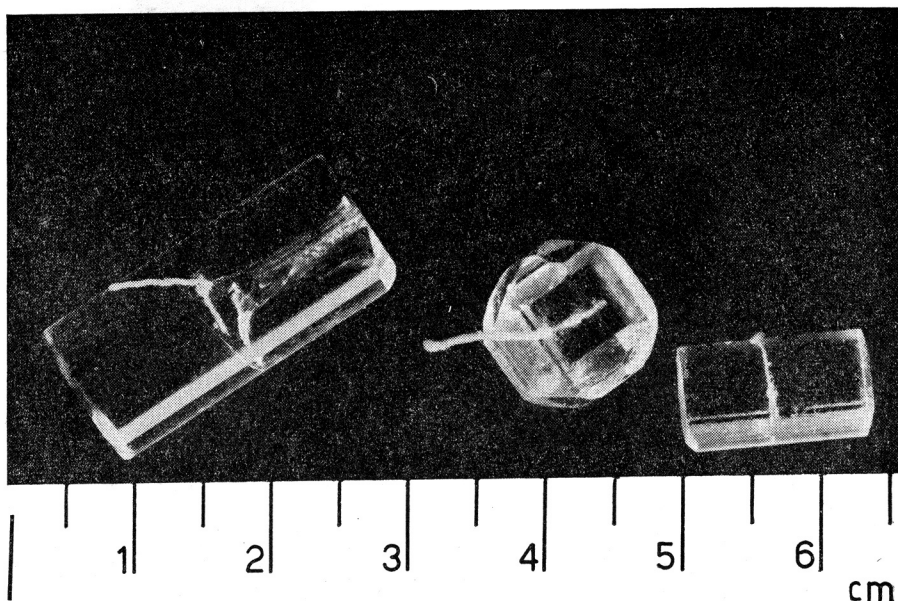
Ukupni unutarnji volumen posuda iznosi cca 75 ml . Veličina kristala praktički je ograničena samo veličinom kristalizatora, pa se iz minimalne količine otapala može dobiti maksimalno veliki kristal. Volumen uređaja može se još smanjiti, što je važno ako se radi sa skupim otapalom ili solima.

Uređaj je pogodan za ispitivanje procesa rasta kristala, jer omogućuje podešavanje tačnih uvjeta temperature, brzine cirkulacije i prezasićenja. Osim toga postoji mogućnost mijenjanja sastava otopine u saturatoru u toku kristalizacije bez diranja kristala. Staklena izvedba i dobro brtvljenje s brušenim čepovima omogućava rad s otapalima različitih svojstava.

Metoda nije pogodna za priređivanje monokristala onih tvari koje imaju malu strminu krivulje topljivosti. Tako na primjer jezgra monokristala boraksa težine $0,0033 \text{ g}$ porasla je za čitavih 21 dana rasta na svega $0,2114 \text{ g}$. Kristalizacija se odvijala na temperaturi od cca 38°C a Δt se postepeno mijenjao od $0,3^\circ\text{--}1,28^\circ\text{C}$.

Na slici 2. imamo fotografiju monokristala Seignetteove soli, dobitvenih u opisanom uređaju. Rast je trajao od 4 do 12 dana na temperaturi od $37,4^\circ\text{C}$. Razlika u temperaturi iznosila je $0,45^\circ$ i $0,50^\circ\text{C}$. Brzina toka iznosila je cca 12 ml u minuti, kod cca 500 okretaja u minuti magnetske mješalice. Strmina krivulje topljivosti Seignetteove soli veća je za oko 20 puta od strmine krivulje topljivosti boraksa na određenoj temperaturi.

Autor zahvaljuje profesoru Dr Dragi Grdeniću na poticaju za rad, a također i Dr Siniši Maričiću čije su ideje i savjeti omogućile konstrukciju uređaja.



Slika 2. Monokristali Seignetteove soli, priređeni u opisanom uređaju. U kristalima se vide niti kojima su jezgre bile privezane za termometar u kristalizatoru.

LITERATURA

1. D. McLachlan and C. J. Christensen, *Rev. Sci. Instr.* **23** (1952) 306.
2. H. E. Buckley, *Crystal Growth*, J. Wiley and Sons, New York and London 1951, p. 49—50.
3. M. M. Benarie, I. Amariglio, and M. Mokady, *J. Sci. Instr.* **35** (1958) 70.

ABSTRACT

A Miniature Laboratory Apparatus for Growing Single Crystals from Solutions

M. Topić

An all glass miniature apparatus for growing single crystals up to a size of about 2 cm³ is described. It is based on a combination of the U-method with a magnetic stirrer circulating pump. Its main advantage is the small amount of solution required, 75 cm³. Temperature differences up to 2°C can be maintained and the easy overall control of experimental conditions makes this apparatus suitable for studies of single crystal growing.

DEPARTMENT OF STRUCTURAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
INSTITUTE »RUDER BOŠKOVIĆ«
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received May 26, 1961