دانشگاه صنعتی شاهرود

رشد بلور از محلول های مایع

- روش های رشد بلور ها از محلول مایع را می توان به دو نوع زیر تقسیم بندی نمود:

۱- رشد از محلول آبی

۲- سل ژل

رشد از محلول آبی

رشد از محلول آبی احتمالا قدیمی ترین روش رشد بلور می باشد. تعداد زیادی از فرآیند های صنعتی تولید محصولات بلوری از نمک طعام گرفته تا مواد دارویی این روش را بکار می برند. با این وجود، در تمام این فرآیندها، هدف اصلی تهیه یک محصول بلوری با درجه بالایی از یکنواختی اندازه می باشد که در آن، اندازه مورد نیاز کاملا کوچک بوده و بی نقصی بلور اهمیتی ندارد. در اینجا، رشد یا از طریق تشکیل خودبخودی هسته و یا با استفاده از دانه گذاری که در آن دانه ها پودرهای بلوری هستند انجام می پذیرد.

مزیت رشد بلور از محلول آبی

یک از بزرگترین مزایای رشد بلور از محلول، کنترل و پایداری دما است که این روش فراهم می کند. این کنترل دمایی امکان رشد بلورهایی که به شکل های بلوری مختلفی وجود دارند را بسته به دمای اعمال شده فراهم می سازد.

محلول و حلالیت

طبق تعریف، مخلوط همگن دو یا چند ماده که می تواند گاز، مایع یا جامد باشد محلول نامیده می شود و محتویات آن معمولا ماده حل شدنی و حلال نامیده می شوند. با این حال بحث خود را فقط به محلول هایی که در آن حلال یک مایع و ماده حل شدنی یک جامد باشد محدود می کنیم. اگرچه هیچ دلیل خاصی مبنی بر اینکه چرا یک مولفه خاص از یک محلول باید حلال نامیده شود وجود ندارد، متداول است که مولفه ای که بیشتر است را حلال بنامیم. با این وجود، استثنائات زیادی در این قرارداد وجود دارد.

ترکیب یک محلول را می توان به راه های مختلفی بیان کرد. متداولترین روش برای بیان مقدار ماده حل شدنی موجود در یک محلول، اندازه گیری وزن ماده حل شدنی نسبت به وزن حلال است. بنابراین تعریف حلالیت عبارت است از تعداد گرم های ماده حل شده در ۱۰۰ گرم از حلال.

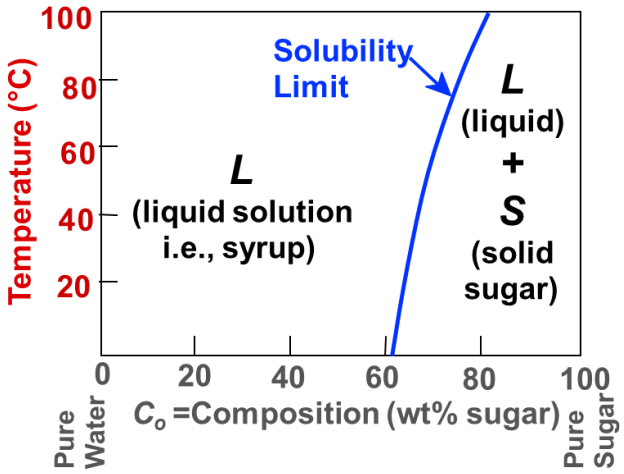
محلول و حلالیت

هنگامی که شکر در دمای اتاق (مثلا $30^{\circ}C$) به آب اضافه شود، در حدود ۲۲۰ گرم از آن در ۱۰۰ گرم آب حل می گردد تا یک محلول همگن را تشکیل دهد. افزودن بیشتر شکر منجر به باقی ماندن شکر بصورت یک جامد ته نشین شده در پایین فلاسک در تماس با مایع می گردد. چنین محلولی را اشباع در آن دما می نامند، زیرا نمی تواند هیچ مقدار دیگری از جامد را در خود حل کند. چنین وضعیتی را یک وضعیت تعادل در نظر می گیریم.

محلول و حلالیت

منحنی حلالیت بیانگر این است که در یک دمای معین، یک محلول می تواند یک مقدار ثابت از ماده حل شده را برای ساختن محلول اشباع شامل گردد. با این وجود، تهیه یک محلول شامل جامد بیشتری نسبت به آنچه شرایط اشباع بیان می دارد کار خیلی مشکلی نیست. این محلول را ابراشباع می نامند. همانطور که می دانیم، حالت ابراشباع یک شرط ضروری برای رشد بلور می باشد. ابراشباع از طریق خارج کردن بخشی از حلال از محلول به شیوه تبخیر نیز برقرار می گردد. اگرچه در عمل، ترکیبی از تبرید و تبخیر بکار می رود.

دیاگرام فازی ساکارز - آب



انتخاب حلال

گزینش بهترین حلال برای رشد یک ماده معین همواره ساده نمی باشد. عوامل بسیاری باید در نظر گرفته شود، و برخی ساده سازی ها بطور اجتناب ناپذیری باید در نظر گرفته شود. به بیان کلی، یک حلال خوب باید مشخصه های زیر را دارا باشد:

۱) حلالیت متوسط با یک شیب مثبت قابل قبول در منحنی حلالیت، ۲) فراریت کم، ۳) غیر سمی بودن، ۴) عدم خورندگی، ۵) عدم اشتعال پذیری و ۶) قیمت کم.

انتخاب حلال آب

بطور کلی احتمالا هیچ حلالی برای رشد بلور مناسب تر از آب نمی باشد. ثابت دی الکتریک بالا، پایداری زیاد، چسبندگی کم، سمی بودن کم، و دسترسی به حالت خالص آن برخی از خواصی است که برای حلالیت زیاد آب برشمرده می شود. همچنین، آب امکان کنترل خوب ابراشباع را از طریق تغییر درجه حرارت یا خروج حلال فراهم می کند.

دستیابی به ابراشباع

احتمالا اساسی ترین عامل در فرآیند رشد بلور دستیابی به ابراشباع است. عموما سه روش زیر مورد استفاده قرار می گیرند:

۱- دمای محلول اشباع با توجه به علامت ضریب دمای حلالیت، افزایش یا کاهش داده می شود.

۲- گرادیان دما در محلول برقرار می گردد، که نتیجه آن حل شدن مداوم ماده تغذیه اضافی در یک ناحیه و استخراج مداوم آن از طریق رشد بلور در ناحیه دیگر می باشد.

۳- محلول موجود در یک ظرف در یک دمای ثابت دائما نسبت به آن دما اشباع می گردد و آنگاه به داخل یک محفظه دیگر که شامل یک بلوردانه در دمای دیگر (معمولا کمتر) است پمپ می شود.

دستگاه های رشد بلور از محلول مایع

۱- روش ظرف در دار شیشه ای مایسون

۲- بلورساز چرخان هولدن

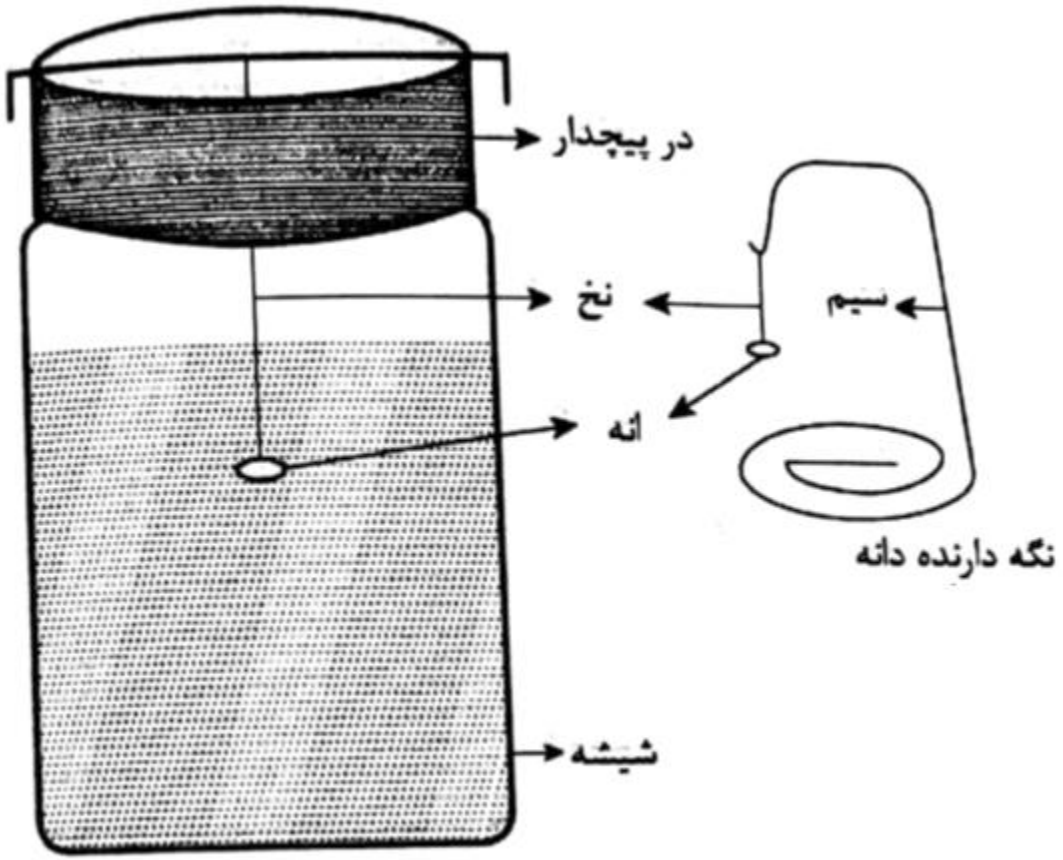
۳- روش تفاضل دما

روش ظرف در دار شیشه ای مایسون

یک روش خیلی ساده برای سرد سازی آهسته روش ظرف در دار شیشه ای مایسون است که با ظرافت توسط هولدن و سینگر توصیف شده است [۲]. این روش به علت اینکه نیازمند هیچ دستگاه پیچیده ای نیست، کاملا ارزان است؛ از این رو رشد بلور بطور ناپیوسته را تسهیل می کند. آنچه در اینجا مورد نیاز است چیزی شبیه ظرف در دار شیشه ای با یک درپوش پیچشی می باشد که اغلب آن را ظرف در دار شیشه ای مایسون می نامند. این ظرف در دار شیشه ای ها در سال ۱۸۵۸ توسط تین اسمیت فیلادلفیای جان لندیس مایسون[۲] اختراع و به ثبت رسید (از این رو به این اسم نامیده می شود). در ابتدا، یک محلول اشباع در دمایی چند درجه بالاتر از دمای اتاق تهیه می گردد. این محلول در دمای بالاتر از دمای اشباعش حرارت داده می شود تا زیر اشباع گردد و سپس به درون این ظرف در دار شیشه ای ریخته می شود. آنگاه، همانطور که در شکل (۱-۹) نشان داده شده است، یک دانه به یک انتهای قطعه نخ ابریشمی که انتهای دیگرش به درپوش پیچ دار وصل است گره ;ده شده و به درون ظرف در دار شیشه ای وارد می گردد.

ظرف در دار شیشه ای بدون آشفتگی به حال خود رها شده و به آن اجازه داده می شود تا بطور طبیعی تا دمای اتاق سرد شود. اگر حلالیت ماده منتخب بالا باشد، به سیستم اجازه داده می شود تا به آهستگی سرد شود، به این شیوه می توان بلورهای خوبی را تهیه کرد. دانه های مورد نیاز را می توان از طریق تشکیل هسته خودبخودی با تبخیر آهسته محلول اشباع بدست آورد. البته در روش ظرف در دار شیشه ای مایسون، آهنگ سرد کردن کنترل شده نمی باشد و امکان هم زدن محلول وجود ندارد. معهذا، سادگی روش هنوز آن را جالب

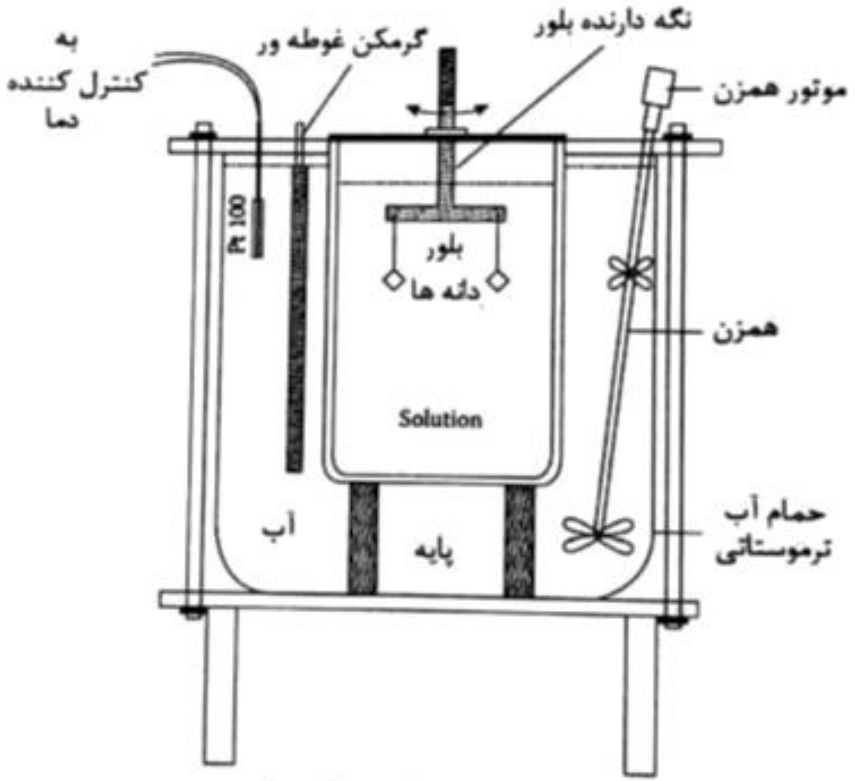
این روش به طور گسترده در آزمایشگاه های رشد بلور بویژه برای مطالعات اولیه مورد استفاده قرار می گیرد



رشد بلور با استفاده از یک شیشه مایسون

بلورساز چرخان هولدن

برای رشد توسط سرد سازی آهسته، مفید ترین وسیله بلورساز چرخان هولدن می باشد
شکل زیر تصویر طرحواره از این دستگاه را نمایش می دهد.



بلورساز چرخان هولدن

بلورساز چرخان هولدن

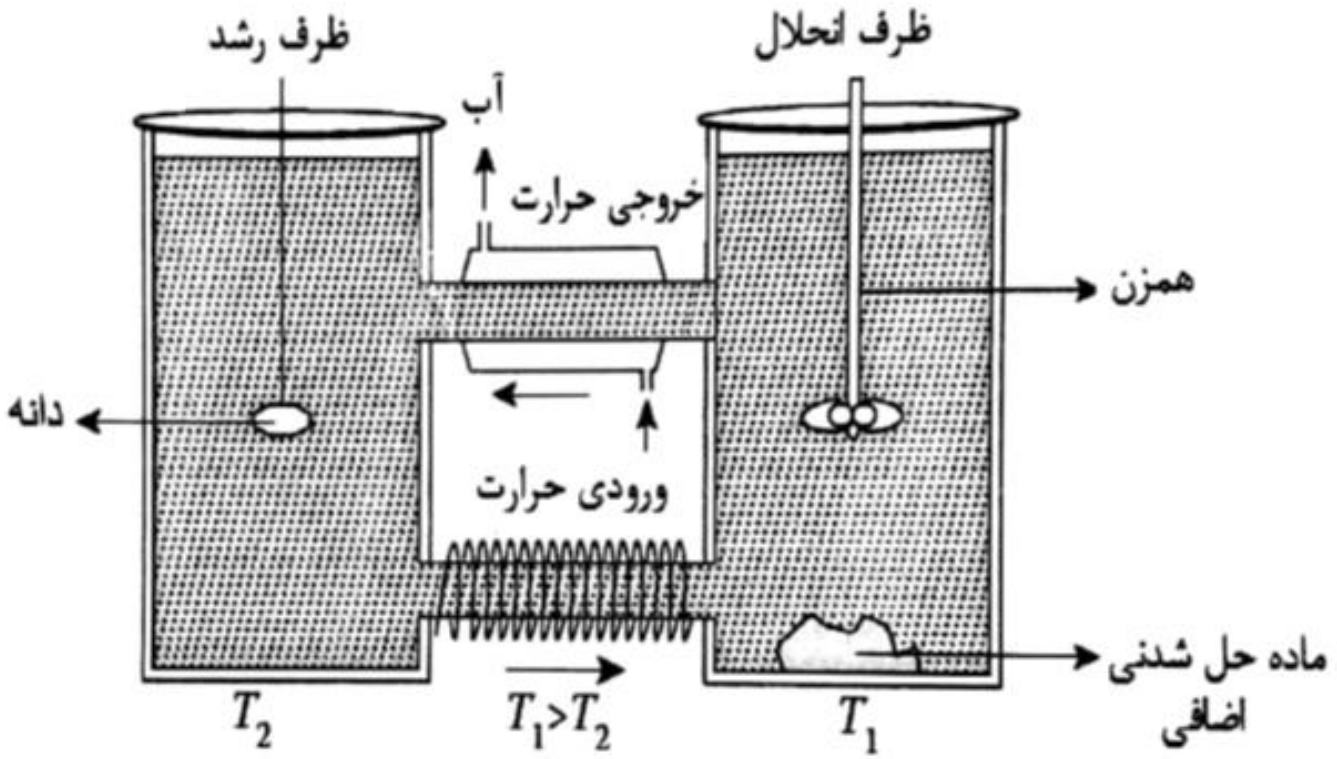
ابراشباع توسط سردسازی آهسته برقرار می شود و آهنگ سردسازی توسط سیستم تعیین می گردد. معمولا، آهنگ های سردسازی ۰/۱ تا ۱/۵ درجه سانتی گراد در روز یا حتی گاهی اوقات آهسته تر در مقالات دیده می شود.

رشد بلور توسط سردسازی آهسته یک فرایند همدما نمی باشد. از این رو، خواصی از بلور که بستگی به دمای رشد دارند یکنواخت نخواهند بود.

روش تفاضل دما

رشد بوسیله روش تفاضلی دما اولین بار توسط کروگر[1] و فینکه[2] گزارش شد یک نمونه اصلاح شده از دستگاه آن ها بصورت طرح واره در شکل بعد نشان داده شده است. این یک سیستم دو ظرفی است. در انتهای یکی از آن ها، بنام ظرف انحلال که در یک دمای T_1 نگه داشته می شود، ماده حل شدنی اضافی قرار داده می شود. محلول داخل آن بطور دائم هم زده می شود تا آن را همواره نسبت به دمای T_1 اشباع نگه دارد. این محلول به ظرف رشد فرستاده می شود که در درمای $T_1 > T_2$ نگه داشته می شود. ظرف رشد شامل یک نگه دارنده بلور است که از آن یک بلوردانه آویزان می باشد. محلول اشباع با رسیدن به ظرف رشد به علت اختلاف دمایی ابراشباع می گردد و سبب رشد دانه می شود. محلول رقیق شده به ظرف انحلال بر می گردد که در آنجا زیر اشباع می شود و از این رو ماده حل شدنی اضافی موجود در آن را در خود حل می کند.

روش تفاضل دما



روش تفاضلی دما

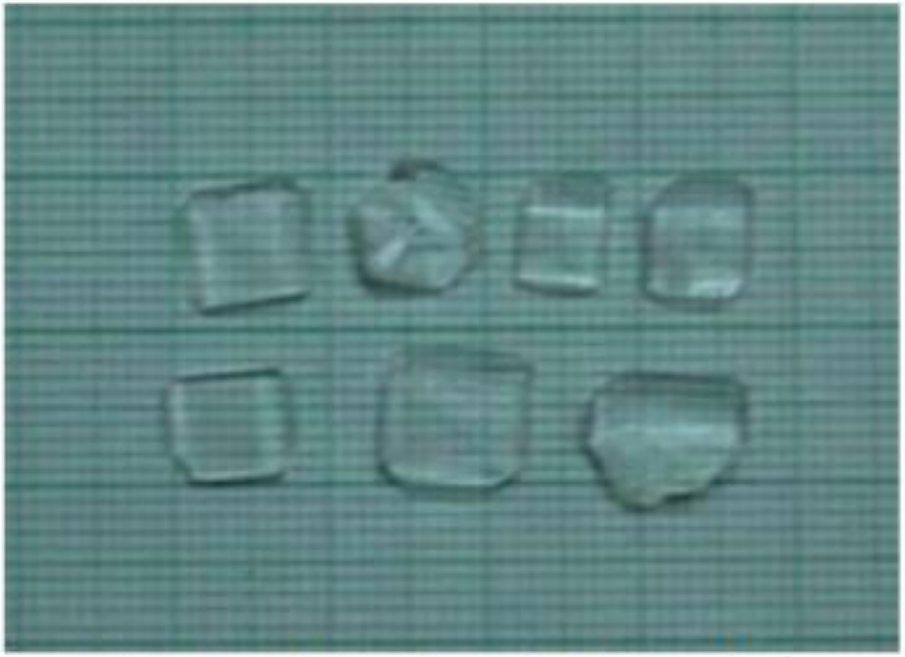
مثالی از رشد بلور از محلول مایع -بلور پتاسیم دی هیدروژن فسفات KDP

- پتاسیم دی هیدروژن فسفات KH2PO 4 (KDP) از بهترین های بلورهای اپتیک غیرخطی هستند، این امر موجب می شود کاربردهای گسترده ای در زمینه های گوناگون داشته باشد.
- این بلور ویژگی هایی از قبیل عبوردهی نوری مناسب در محدوده فرابنفش و مرئی دارد.

مثالی از رشد بلور از محلول مایع بلور پتاسیم دی هیدروژن فسفات KDP

برای تهیه محلول فوق اشباع اولیه، 320 gr پودر KDP(KH_2PO4) در یک بشر پیرکس 3000mlit در 1000gr آب دی یونیزه حل شده است. برای این منظور پودر و آب به وسیله یک همزن مغناطیسی به مدت 6 ساعت روی گرم کن برقی، همگن شده است. در این مدت دما ی محلول توسط دماسنج، 48-50°C گزارش شده است. این مدت طولانی به منظور همگن شدن محلول فوق اشباع است. محلول سپس از روی گرم کن برداشته شده و از صافی $0.02\mu m$ عبور داده می شود. پس از صاف شدن محلول، PH آن عدد4 را نشان می دهد.

محلول به مدت سه روز در دمای اتاق نگه داشته می شود . بعد از این مدت *seed*هایی با ابعاد مناسب در ته بشرخواهیم داشت. شکل (1) *seed* تولید شده را نشان می دهد.



seed های رشدیافته به روش هسته گذاری خودیه خودی.