بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسي ارشد

رشد جهت مند بلور ADP خالص و همراه با افزودنی L-lysine از محلول و بررسی خواص فیزیکی آنها

توسط:

سمانه سالاریان

استاد راهنما

حمید رضا قلی پور دیزجی

مهر ۱۳۹۰

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

تحت عنوان

رشد جهت مند بلور ADP خالص و همراه با افزودنی L-lysine از محلول و بررسی خواص فیزیکی آنها

ارائه شده توسط:

سمانه سالاریان

در تاریخ ۲٤ مهر ماه ۱۳۹۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱- استاد راهنما	دکتر حمید رضا قلی پور دیزجی
۲- استاد داور داخلی	دکترمجید جعفر تفرشی
۳- استاد مدعو	دکتر مصطفی فضلی

بنام خدا حامی تمام لحظات زندگیم

تقدیم به:

اسطوره های زندگیم، پناه خستگیم و امید بودنم

پدر و مادر عزیزم

و

تقدیم به همسرم:

که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم می باشد.

قدردانی

بدین وسیله سپاس و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر حمید رضا قلی پور ابراز می نمایم که در مقام استاد راهنمای اینجانب از هیچ کمکی، چه در زمینه علمی و چه در زمینه فراهم آوردن تسهیلات لازم جهت انجام تحقیقات آزمایشگاه، دریغ نکردند و در سایه هدایت گری های ایشان و دلسوزی صبورانه شان راه انجام این پایان نامه را برایم آسان نمودند. از همکاری مشفقانه دوست عزیزم سرکار خانم اکرم قانع کارشناس محترم آزمایشگاه رشد بلور سپاس فراوان دارم و در پایان نیز از خانواده عزیزم و همه عزیزانی که در این مدت یار و همراه من بودند، صمیمانه تشکر کرده و موفقیت و کامیابی را برایشان آرزومندم.

رشد جهت مند بلور ADP خالص و همراه با افزودنی L-lysine از محلول و بررسی خواص فیزیکی آن ها

چکیده

بلور آمونیوم دی هیدروژن فسفات(ADP) خالص و ADP همراه با افزودنی L-lysine در جهت <۰۰۱> با استفاده از روش نوین Sankaranarayanan-Ramasamy (S-R) از محلول آبی رشد داده شدند. بلورهای رشد یافته توسط پراش اشعه ایکس(XRD)، عبور دهی نوری(UV-Vis)، طیف تبدیل فوریه فرو سرخ (FTIR) و سختی سنجی ویکرز بررسی شدند. نمودارحاصل از پراش اشعه ایکس بلور رشد یافته بلورینه بودن آن را اثبات نمود. مطالعات UV-Vis نشان داد که بلورهای رشد داده شده دارای شفافیت خوبی در تمام ناحیه مرئی می باشند. طیف FT-IR بدست آمده نیز وجود گروه های عاملی موجود در بلورها را آشکار نمود. همچنین مشاهده شده که مقدار سختی حاصل از بلور ADP همراه با افزودنی L-lysine نسبت به بلور ADPخالص بیشتر بود. از مقایسه با سختی بلور ADP رشد یافته به روش متداول معلوم گردید که سختی بلور رشد یافته به روش S-R بیشتر می باشد.

واژه های کلیدی: رشد بلور ، ADP، مواد افزودنی، L-lysine، UV-Vis، XRD، FT-IR، Microhardness

فهرست مندرجات

۱ مقدمه ۱

۱-۱ مقدمه ای بر رشد بلور..... ۱

۱-۲ تاریخ توسعه و گسترش فناوری رشد بلور..... ۳

۱-۳ ویژگی های بلوری..... ٦

۱-٤ مراحل رشد بلور و نکاتی پیرامون پدیده رشد..... ۷

۱-۵ هسته سازی..... ۸

۱-۵-۱ نظریه کلاسیک هسته زایی ۸

۱-۵-۲ انواع هسته سازی..... ۹

۱-۵-۳ مفهوم فیزیکی محدوده نیمه پایدار..... ۱۰

۱-٦ انواع روش های رشد بلور..... ۱۲

۱-٦-۱ رشد بلور از مذاب..... ۱۲

۱-٦-۲ رشد بلور از بخار..... ۱۳

۱-٦-۳ رشد بلور از محلول..... ۱۵

۲ برخی روش های بررسی کیفی بلورها ۱۸

۲-۱ مقدمه..... ۱۸

۲-۲ طیف سنجی..... ۱۹

۲-۲-۱ طیف سنجی اشعه ایکس..... ۱۹

۲-۲-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ..... ۲۱

۲-۲-۳ طیف سنجی عبور دهی نوری..... ۲۲

۲-۲-۳-۱ منشاء ساختمان نوار UV..... ۲۲

۲-۲-٤ سختی سنجی (میکرو سختی ویکرز)..... ۲۳

۳ رشد بلور به روش S-R ۲٤

۳-۱ مقدمه..... ۲٤

۳-۲ مبانی نظری رشد بلور از محلول..... ۲۵

۳-۳ تصویری از روند کلی رشد بلور از محلول..... ۲٦

۳-٤ رشد بلور از محلول..... ۲۷

۳-٤-۱ رشد بلور به روش تبخیر آهسته حلال..... ۲۸

۳-٤-۱-۱ روش بلور چرخان جانسن..... ۲۸

۳-٤-۱-۲ روش آویزان کردن بلوردانه در داخل محلول..... ۲۹

۳-٤-۱-۳ رشد بلور به روش S-R. ۳۰
۳-۵ سیر تکاملی دستگاه S-R ۳۲
۳-۵-۱ دستگاه S-R اصلاح نشده(اولیه) ۳۲
۳-۵-۲ دستگاه S-R اصلاح شده ۳٤
۳-٦ مزایا و معایب روش S-R ۳۵
٤ معرفی بلور ADP ۳۸
٤-۱ مقدمه ۳۸
٤-۲ مشخصات عمومی بلورADP ۳۹
٤-۳ خواص و کاربرد های بلور ADP ٤۰
٤-٤ ساختار و ریخت شناسی بلور ٤۳
٤-٤-۱ انواع پیوند ها در بلور ADP ٤٦
٤-۵ اپتیک غیر خطی مبتنی بر بلور غیر خطی ٤۸
٤-۵-۱ دانش اپتیک غیر خطی از کجا آغاز شد؟ ٤۹
٤-۵-۲ برهم کنش نور با ماده ٤۹
٤-۵-۳ اثرات غیر خطی نور در محیط های اپتیکی ۵۰
٤-٦ خواص اپتیکی بلورADP ۵۱

٤-٧ بلورهای فرو الکتریک و آنتی فرو الکتریک..... ٥٤

٤-٨ اثر پیزوالکتریک و پیروالکتریک..... ٥٥

٤-٩ پدیده نور شکستی..... ٥٦

٥ تأثیر ناخالصی ها و افزودنی ها بر بلور ADP ٥٧

٥-١ مقدمه..... ٥٧

٥-٢ اهمیت ناخالصی..... ٥٨

٥-٢-١ انواع ناخالصی..... ٥٨

٥-٢-٢ دلایل استفاده از ناخالصی..... ٥٩

٥-٢-٣ ناخالصی های متحرک (تغییر پذیر) و نا متحرک..... ٥٩

٥-٣ تأثیر ناخالصی ها بر جنبش شناسی و ترمودینامیک رشد..... ٦١

٥-٤ معرفی چند افزودنی و تأثیر آن ها بر طرز رشد وکیفیت بلور ADP..... ٦٢

٥-٤-١ کاتیون های فلزی و تأثیر آن..... ٦٣

٥-٤-٢ آمونیوم کلراید (NH_4Cl) و تأثیر آن..... ٦٤

٥-٤-٣ کلرید پتاسیم (KCL) و تأثیر آن..... ٦٥

٥-٤-٤ تأثیرات کبالت (II) و (DL-malic acid)..... ٦٦

٥-٤-٥ Ni^{2+} و تأثیر آن..... ٦٨

۵-٤-٦ اتیلن دی آمین ترا استیک اسید(EDTA) و تأثیر آن.....٦٨

۵-۵ ناراستی های بلوری.....۷۰

۵-٦ انواع عیوب بلوری.....۷۱

۵-٦-۱ عیوب نقطه ای.....۷۱

۵-٦-۱-۱ عیب تهی جا.....۷۱

۵-٦-۱-۲ عیب شاتکی.....۷۱

۵-٦-۱-۳ عیب بین نشینی.....۷۲

۵-٦-۱-٤ عیب جانشینی.....۷۲

۵-٦-۱-۵ عیب فرنکل.....۷۲

۵-٦-۱-٦ مزایای عیوب نقطه ای.....۷۲

۵-٦-۲ عیوب خطی(یک بعدی).....۷۳

۵-٦-۲-۱ نابجایی لبه ای.....۷۳

۵-٦-۲-۲ نابجایی پیچشی.....۷۳

۵-٦-۲-۳ نابجایی مختلط.....۷۳

۵-٦-۳ عیوب صفحه ای ۷۳

۵-٦-۳-۱ عیوب لایه ای.....۷۳

۵-٦-۳-۲ مرز دانه ها.....۷٤

٥-٦-٤ عیوب فضایی ٧٤

٦ رشد و بررسی کیفی بلورADPخالص و همراه با افزودنی ٧٥

٦-١ مقدمه..... ٧٥

٦-٢ انتخاب روش مطلوب برای رشد بلور ADP در آزمایشگاه..... ٧٦

٦-٤ فرآیند رشد بلور به روش S-R ٧٦

٦-٤-١ تهیه محلول اشباع..... ٧٧

٦-٤-٢ تهیه بلور دانه..... ٧٨

٦-٤-٣ رشد بلور..... ٧٩

٦-٤-٣-١ تجهیزات مورد نیاز برای دستگاه رشد..... ٧٩

٦-٤-٣-٢ رشد بلور ADP خالص در جهت <٠٠١>..... ٨١

٦-٤-٣-٣ رشد بلور ADP همراه با افزودنی L-lysine در جهت <٠٠١>..... ٨٥

٦-٥ بررسی کیفی بلورADP خالص در جهت <٠٠١>..... ٨٧

٦-٥-١ آنالیز پراش اشعه ایکس(XRD)..... ٨٧

٦-٥-٢ آنالیز FT-IR..... ٨٨

٦-٥-٣ بررسی اپتیکی..... ٩٠

٦-٥-٤ سختی سنجی ویکرز..... ٩٢

٦-٦ بررسی کیفی بلورADP همراه با افزودنی L-lysine در جهت <۰۰۱>.....۹۳

٦-٦-١ آنالیز پراش اشعه ایکس.....۹۳

٦-٦-٢ آنالیز FT-IR.....۹٤

٦-٦-٣ بررسی اپتیکی.....۹٥

٦-٦-٤ سختی سنجی ویکرز.....۹٦

٦-٦-٥ مقایسه سختی سنجی ویکرز.....۹۷

۷ نتیجه گیری و بحث ۹۸

لیست شکل ها

۱-۱ ناحیه شبه پایدار ۱۰

۱-۲ ارتباط t_N و فوق اشباعیت ۱۲

۳-۱: دستگاه بلور چرخان جانسن ۲۹

۳-۲:دستگاه مورد استفاده برای رشد به طریق آویزان کردن بلور دانه در محلول.....۲۹

۳-۳: طرح واره دستگاه S –R اصلاح نشده ۳٤

۳-٤: طرحی از دستگاه اصلاح شده روش S-R.....۳۵

٤-۱ نمایی از یاخته واحد تتراگونال بلور ADP ۳۹

٤-۲ خواص تقارنی بلورADP، الف)تقارن دورانی-وارونی چهارگانه، ب) تقارن دورانی دوگانه و ج)صفحه آینه ای.....٤۰

٤-۳: تصویر سه بعدی، سلول چهار وجهی بلورهایADP ٤٤

٤-٤: نمایی از ریخت ایده آل بلور ADP.....٤۸

٤-۵ منحنی های شاخص بلور منفی.....۵۳

٤-٦ چپ موج o- راست موج e.....۵۳

۵-۱: (a) جذب ذرات ناخالصی در کنج ها و(b) جذب ذرات ناخالصی در پله ها. ٦۱

۵-۲: فرمول ساختاری آنیون EDTA، یک لیگاند شش دندانه ای ۶۹

۶-۱ :منحنی حلالیت ADP برای دماهای مختلف در ۱۰۰سی سی آب ۷۷

۶-۲: دستگاه گرمکن- همزن مغناطیسی مجهز به ترموکوپل ۷۸

۶-۳: ترازوی دیجیتال ۷۸

۶-٤: بلور دانه مرغوب ADP ۷۹

۶-۵:حمام آبی در روش S-R ۸۰

۶-۶ :طرح واره بلور ADP ۸۱

۶-۷: بلور دانه برش خورده و آماده برای قرار گیری در ته آمپول ۸۱

۶-۸: نحوه قرار گیری بلور دانه در نوک آمپول.....۸۲

۶-۹ : نمونه ای از بلور کدر رشد یافته ۸۳

۶-۱۰ :بلور رشد یافته ADP خالص به روش S-R.....۸٤

۶-۱۱: قرص های بدست آمده از رشد بلور ADP خالص ۸٤

۶-۱۲: نمونه های بلور ADP همراه با افزودنی L-lysine، الف) داخل آمپول رشد، ب) پس از خروج از آمپول رشد و ج) پس از برش.....۸۷

۶-۱۳: طیف XRD برای بلور ADP خالص ۸۸

۶-۱٤: دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ(FT-IR) ۸۹

۶-۱۵: طیف FT-IR برای بلور ADP خالص ۹۰

٦-١٦: دستگاه طیف سنجی UV-Vis ٩١

٦-١٧: طیف اپتیکی عبوری ADP خالص ٩١

٦-١٨ دستگاه میکرو هاردنس ٩٢

٦- ١٩:نمودار سختی برای بلور A ADP) رشد یافته به روش متداول [٥٨] و B) رشد یافته به روش S-R (کار حاضر)..... ٩٣

٦- ٢٠: الگوی پراش اشعه ایکس بلور ADP به همراه افزودنی L-lysine..... ٩٤

٦- ٢١: طیف FT-IR حاصل از بلور ADP به همراه افزودنی L-lysine ٩٥

٦- ٢٢: منحنی عبوردهی نوری ADP+L-lysine ٩٦

٦- ٢٣: نمودار سختی برای بلور ADP به همراه افزودنی L-lysine..... ٩٦

٦- ٢٤ منحنی میکرو سختی بلور ADP رشد یافته به روش A- متداول..... ٩٧

B- بلور ADP خالص رشد یافته به روش S-R و C- بلور ADP+L-lysine رشد یافته به روش S-R ٩٧

لیست جدول ها

٤-١: خواص بلورADP ٤١

٤-٢: توصیفات بلور شناسی و ویژگی های پیوند ADP در هر واحد سلولی... ٤٥

٤-٣ : نرخ رشد از صفحات انتخاب شده در بلور ADP..... ٤٧

٦-١: جدول حلالیت ADP..... ٧٧

٦-٢ خواص فیزیکی L-lysine..... ٨٥

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ مقدمه ای بر رشد بلور

بلورها با شکل های ظاهری جالب خود همواره مورد توجه بوده اند، ولی این که تا چه حد به طور جدی مورد مطالعه قرار گرفته اند شایسته بررسی است. حدس زده می شود که برخی از قواعد افلاطونی مربوط به مواد جامد از بررسی شکل بلورها الهام گرفته شده باشد. شاید بتوان گفت که این بلورها بودند که ارشمیدس را به مطالعهٔ قواعد حاکم بر مواد جامد برانگیخت. از طرف دیگر تصور می شود که هندسهٔ طبیعی بلورهای چند وجهی و تقارن آن ها تا حدی در خلق معماری تجلی یافته و تندیس های بی شمار، دست ساخته های بدلی و تزئینی از بلورها شکل گرفته باشند و اگر این ادعاها درست پنداشته شوند، آنگاه می توان بلورها را منشأ الهام در علم هندسه دانست. تاریخ این شاخه از علوم را می توان به سه دوره تقسیم نمود:

الف- دوره های کهن (Classic)، یعنی از ارسطو[(۳۸٤-۳۲۲ قبل از میلاد)] تا ایسل [(۱۷۹۰-۱۷۳٦)] که در طول آن، به ویژه بعد از ۱٦۰۰ میلادی، بلور به عنوان یک هستی قابل توجه علمی مطرح بود، و کم کم به عنوان مشخصهٔ بنیادی و با اهمیت به رسمیت شناخته شد. از آن زمان فرضیه هایی دربارهٔ ساختار بلور و نیز سرشت فیزیکی اجزای تشکیل دهنده آن ارائه شده است. بنابراین ساختار بلورها با مسئله شکل بندی مواد ارتباط تنگاتنگی پیدا کرد.

ب- از ۱۷۸٤ تا ۱۹۱۲ میلادی، یعنی از دوران هوی[۱] [(۱۸۲۲-۱۷٤۳)]، تا دستیابی به ۲۳۰ گروه فضایی و کشف پراش پرتو X. در این سال ها جهان علم شاهد گسترش گروه های تقارن، نما و نظریه تناوبی در ساختار داخلی بلور بوده است.

پ- از ۱۹۱۲ تا زمان حاضر، تا پیش از کشف پرتو X در برخی از مراکز علمی شبکه فضایی تنها به عنوان یک فراگرد ریاضی ناب مورد توجه قرار می گرفت، اما پس از کشف پرتو X اهمیت فیزیکی آن ها کاملاً تایید شد. در ۱۰۰ سال گذشته بلورشناسی به ویژه شاخهٔ هندسی آن در بسیاری جهات توسعه یافته است.

رشد بلور یک صنعت جدید اما یک موضوع قدیمی است. بشر از ۲۵۰۰ سال قبل از میلاد با تهیه بلور مصنوعی آشنایی داشته و برای خالص سازی نمک طعام از روش رشد بلور استفاده می کرده است. کار منظم و حساب شده روی بلور به حدود سال های ۱٦۰۰ میلادی بر می گردد که رشد بلور از محلول آبی انجام می گرفت. در سال های ۱۸۰۰ میلادی رشد بلور از محلول با دمای بالا آغاز شد و در سال ۱۸۵۰ میلادی رشد از بخار و مذاب شروع گردید[۱].

اولین بهره برداری تجارتی از رشد بلور از سال ۱۹۰۰ میلادی شروع شد که بلور یاقوت سرخ به روش ورنوئیل رشد داده شد و ابتدا در جواهر فروشی و سپس در کار های دقیق مانند ساعت سازی به کار گرفته شد. قبل از جنگ جهانی دوم از بلور های مصنوعی به جز کارهای علمی، خیلی کم استفاده می شد اما فنون رشد بلور و نظریه های مربوط به آن در فاصله زمانی ۱۹۰۰ تا ۱۹٤۰ میلادی پیشرفت قابل ملاحظه ای کرد که صرفاً به خاطر مطالعات علمی، نه کاربرد عملی، بوده است. در خلال جنگ جهانی دوم تعدادی از بلورها به طور وسیعی به صورت مبدل پیزوالکتریک، وسایل تشدید کننده جهت کنترل بسامد های رادیویی، دیود های اتصال نقطه ای(در رادار و دیگر کاربردهای بسامد بالا) و در آشکارسازهای فرو سرخ در مصارف نظامی مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعه در مورد بلور و فنون رشد آن از جنبه صرفاً علمی خارج شده و به عنوان وسیله ای جهت کارهای عملی تغییر یافت تا اینکه در سال ۱۹٤۸ میلادی اختراع ترانزیستور به این مسئله پایان بخشید و تا قبل از ۱۹۵۰ میلادی اکثر کسانی که در زمینه رشد بلور کار می کردند صرفاً در فکر تحقیقات علمی بودند. اما با گذشت زمان تحقیقات به سمت رشد و بهبود کیفیت بلور هایی که استفاده عملی دارند جهت یافته و تلاش برای رشد بلورهایی با حداقل نابجائی منجر به ابداع روش های جدید رشد شامل ذوب ناحیه ای[۲]، ناحیه شناور[۳] و لایه نازک[٤] در سال های بعد از ۱۹۵۰ میلادی گردید. در حال حاضر بین ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ تن تک بلورهای گوناگون جهت استفاده الکترونیک، اپتیک، مهندسی و جواهر سازی تولید می گردد و تعداد کاربرها و تعداد مواد بلوری در تجارت هر ساله رو به افزایش می باشد[۱].

---

[۱] Hauy
[۲] Zone Melting
[۳] Floting Zone
[٤] Thin Film

۱-۲ تاریخ توسعه و گسترش فناوری رشد بلور

از قرن شانزدهم، مطالعهٔ ساختار و نمای بلور به عنوان یک مسئله علمی جالب آغاز شد. جرج باور [(۱۵۵۵-۱٤٤۹)] فیزیکدان و طبیعی دان آلمانی، توانست ویژگی های ظاهری بلورها را در رده بندی آن ها به کار گیرد. کپلر برای اولین بار شکل بلور و بسته بندی کروی را بهم ربط داد، و سعی کرد پیکربندی ششگوشی بلور برف را از انباشته شدن قطرات کروی بخار (با فرض این که بلور برف از کره ها ی ریز تشکیل شده است) توضیح دهد[۲]. او همواره این سئوال را مطرح می کرد که چرا بلورهای برف شش رخ دارند و هرگز به صورت پنج یا هفت وجهی دیده نمی شوند؟!

او همچنین بسته بندی مکعبی ذرات کروی با تقارن مرتبهٔ ٤ و ٦ را تشریح کرد، بسته بندی مکعبی ساده، رخ، و درون مرکزدار، و ششگوشی ساده را نیز مورد بحث قرار داد، و به این نتیجه رسید که بلورهای چندوجهی در اثر بهم فشرده شدن ذراتی کروی شکل آرایش یافته اند. کپلر کوشید تا شکل بلورهای برف را تنها بر اساس قضیه های هندسی توصیف کند، که متأسفانه موفقیتی به دست نیاورد. نمایش ساختار بلور به صورت بسته بندی فضایی، یکی از روش هایی است که تا به امروز به صورت سودمندی ادامه دارد. از پیروان اولیه این روش علاوه بر کپلر می توان از دکارت[۵] [(۱۶۵۰-۱۵۹۶)]، بارتولینوس[۶] [(۱۹۶۸-۱۶۲۵]، هوک[۷] [(۱۷۰۳-۱۶۳۵)]، و ... نام برد. با این همه به نظر می رسد که کپلر اولین کسی بود که ذرات کروی یا اتم ها را مورد توجه قرار داد. او به ساختار بلور به صورت یک مسئله اساسی نگاه می کرد و معتقد بود که شکل بلورها نتیجه آرایشی است که از بسته بندی ذرات کروی به وجود می آید.

هوک چگونگی شکل گیری بلورهای چند رخ و چند سطحی را تشریح کرد، و همسان با او، هویگنس[۸] [(۱۶۹۵-۱۶۲۹)] در توجیه رخ کلسیت، اتم های بیضوی را دخالت داد. به دلایل مختلف مدل بسته بندی کروی مورد ایراد قرار گرفت. مثلاً چنین استدلال می شد که با فرض مشابه بودن اتم ها چگونه می توان تفاوت شیمیایی و بافتی بلورها را توجیه کرد؟ علاوه بر آن مشکل اساسی دیگری نیز وجود دارد و آن درز و شکاف های بین ذرات کروی هستند که باید برای آن پاسخی یافت. هوک و نیز هویگنس فرض کردند که شکاف ها را برخی از انواع مواد پر می کنند، و برای ایرادهای دیگر فرض های دیگری ارائه کردند، که از جمله آن ها این است که ذرات سازنده بلور چند سطحی هایی [چند وجهی هایی] با شکل ها و اندازه های مختلف اند.

---

[۵] Rene Descartes
[۶] Ermasmus Bartholinus
[۷] Robert Hook
[۸] Christian Huyghens