٢٠٢٤٨٥_٢_٦٠٩٩١

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد جهت مند بلور سولفات نیکل آمونیوم و بررسی خواص فیزیکی آن

توسط:

سمیه فرزانه

استاد راهنما

دکتر حمید رضاقلی پور دیزجی

۱۳۸۹/۱۰/ ۵

شهریور ۱۳۸۹

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری اطلاعات ایران
مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
IRANDOC

۱۴۹۹۰۶

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

فیزیک حالت جامد

تحت عنوان

رشد جهت مند بلور سولفات نیکل آمونیوم و بررسی خواص فیزیکی آن

ارائه شده توسط:

سمیه فرزانه

در تاریخ ۳۰ شهریور ماه ۱۳۸۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱- استاد راهنما	دکتر حمید رضاقلی پور
۲- استاد داور داخلی	دکترمجید جعفرتفرشی
۳- استاد مدعو	دکتر محمد هادی ملکی

بسمه تعالی

تاریخ :

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

صورتجلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

مشخصات دانشجو :

نام و نام خانوادگی : **سمیه فرزانه** شماره دانشجویی : **۸۷۱۱۳۳۹۰۰۸** رشته وگرایش : **فیزیک،حالت جامد**

تاریخ تصویب پایان نامه : **۸۸/۷/۱۳** تاریخ دفاع: **۸۹/۶/۳۰**

عنوان پایان نامه :

رشد بلور آمونیوم نیکل سولفات و بررسی خواص فیزیکی آن

تعداد واحد : ۶ نمره پایان نامه به عدد : ۱۹٫۵ به حروف : نوزده و پنج

درجه ارزشیابی :

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: **دکترحمید رضاقلی‌پور** مرتبه دانشگاهی : **استادیار** امضاء :

نام و نام خانوادگی استاد مشاور : مرتبه دانشگاهی : امضاء :

هیات داوران :

۱- نام و نام خانوادگی : **دکترمحمد هادی ملکی** مرتبه دانشگاهی : **استادیار** از دانشگاه : **پژوهشگاه علوم و فنون** امضاء :

۲- نام و نام خانوادگی : **دکتر مجیدجعفرتفرشی** مرتبه دانشگاهی :**استادیار** از دانشگاه : **سمنان** امضاء

مهر و امضاء رئیس دانشکده :

دانشگاه سمنان
دانشکده علوم پایه

امضاء سرپرست تحصیلات تکمیلی :

تشکر و قدردانی

سپاس خدایی را که سخنوران در ستودن او بمانند و شمارگران شمردن نعمتهای او ندانند و کوشندگان حق او را گزاردن نتوانند. انجام این پایان نامه میسر نمی شد مگر با کمک و یاری استاد گرامی آقای دکتر رضا قلی پور که همواره با راهنمایی خود، موجبات پیشرفت پایان نامه را فراهم کردند.

همچنین از پدر و مادرم و همسر مهربان و فرزند دلبندم که فضای پر از محبت و صفا را ایجاد کردند تا بتوانم در این مسیر پا بگذارم تشکر و قدردانی می نمایم.

ضمنا از جناب آقای دکتر تفرشی و دکتر فضلی به پاس همکاری صمیمانه شان در بخش آزمایشگاهی بی نهایت سپاسگذارم.

تقدیم به:

پدر

مادر

همسر

و فرزند دلبندم یگانه

رشد جهت مند بلور سولفات نیکل آمونیوم و بررسی خواص فیزیکی آن

چکیده

بلور سولفات نیکل آمونیوم، $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$ (ANSH) ، با توجه به محدوده عبور، این بلور قابلیت بکارگیری به عنوان فیلتر نوار گذر نور فرابنفش را دارد. دستیابی به فناوری رشد این بلور می تواند با توجه به کاربرد آن در حسگرها و آشکارسازهای فرابنفش از اهمیت زیادی برخوردار باشد. در این پایان نامه ابتدا تاریخچه مختصری راجع به اهمیت فناوری رشد بلور و سپس روش های گوناگون رشد بلور معرفی می شود. همچنین فیلترهای فرابنفش و کاربرد آنها مورد بحث قرار می گیرد. در فصل سوم سولفات نیکل آمونیوم و ویژگی های آن تشریح می گردد. در فصل چهارم به تشریح تجهیزات مورد استفاده جهت رشد بلور و نیز دستگاه های آنالیز می پردازیم. در فصل پنجم ابتدا منحنی حلالیت سولفات نیکل آمونیوم را بدست آوردیم و با استفاده از آن بلور ANSH به روش جدید S-R رشد داده شد. بلور رشد داده شده توسط پراش پرتو ایکس(XRD) ، طیف عبوری (Transmittance Spectrum) ، طیف زیر قرمز(FT-IR) و طیف ترموگراویمتری(TGA) مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه های کلیدی: سولفات نیکل آمونیوم- XRD – طیف عبوری- TGA - FT IR

فهرست مندرجات

۱ مقدمه ای بر رشد بلور

۱-۱ مقدمه ۱۰

۱-۲ کاربرد تک بلورها. ۱۱

۱-۳ تاریخچه رشد بلور. ۱۲

۱-۴ گسترش فناوری رشد بلور. ۱۳

۱-۵ روش های رشد بلور. ۱۷

۱-۵-۱ فرآیند رشد بلور از فاز جامد. ۱۸

۱-۵-۲ فرآیند رشد بلور از فاز مایع. ۱۹

۱-۵-۲-۱ رشد از مذاب ۱۹

۱-۵-۲-۱-۱ روش بریجمن ۲۰

۱-۵-۲-۱-۲ روش چکرالسکی. ۲۱

۱-۵-۲-۱-۳ روش ورنوئیل ۲۲

۱-۵-۲-۲ رشد بلور از محلول. ۲۲

۱-۵-۲-۲-۱ عوامل تاثیر گذار در رشد بلور ۲۶

۱-۵-۳ رشد بلور از فاز بخار. ۲۷

۱-۵-۳-۱ فرآیند نشست شیمیایی بخار ۲۹

۱-۵-۳-۲ فرآیند انتقال شیمیایی بخار ۲۹

۲ فیلترهای فرابنفش و کاربرد آنها

۲-۱ مقدمه ۳۱

۲-۲ انواع فیلتر ۳۱

۲-۲-۱ فیلترهای صوتی ۳۱

۲-۲-۲ فیلترهای الکترونیکی ۳۲

۲-۲-۳ فیلترهای اپتیکی ۳۲

۲-۳ فیلترهای فرابنفش ۳۷

۲-۳-۱ فیلتر مسدودکننده فرابنفش ۳۷

۲-۳-۲ فیلتر نوری فرابنفش ۳۷

۲-۴ کاربرد فیلترهای فرابنفش ۴۲

۳ سولفات نیکل آمونیوم

۳-۱ معرفی ماده ۴۳

۳-۲ ساختار مولکولی ۴۴

۳-۳ کاربردها. ۴۷

۳-۴ سابقه رشد. ۴۸

۴ تجهیزات رشد بلور و آنالیز آنها

۴-۱ تجهیزات رشد بلور. ۵۰

۴-۱-۱ دستگاه S-R و محفظه رشد. ۵۰

۴-۱-۲ دستگاه آب مقطر گیری. ۵۲

۴-۱-۳ سیستم تامین کننده برق اضطراری (UPS). ۵۲

۴-۱-۴ حمام آبی. ۵۳

۴-۲ روش های بررسی کیفی بلور. ۵۴

۴-۲-۱ پراش پرتو ایکس (XRD) ۵۵

۴-۲-۲ طیف سنجی فروسرخ. ۵۶

۴-۲-۳ طیف سنجی عبور نور. ۵۷

۴-۲-۴ تجزیه و تحلیل ترموگراویمتری(TGA). ۵۸

۵ رشد بلور سولفات نیکل آمونیوم

۵-۱ مقدمه ۶۱

۵-۲ آشنایی با روش S-R. ۶۲

۵-۳ تعیین منحنی حلالیت بلور ANSH ۷۲

۵-۴ تهیه محلول ۷۵

۵-۵ تهیه بلور دانه ۷۷

۵-۶ رشد بلور سولفات نیکل آمونیوم به روش S-R ۸۰

۵-۶-۱ رشد در جهت [۱ ۰ ۰] ۸۰

۵-۶-۲ رشد در جهت [۰ ۱ ۱] ۸۳

۶ نتایج و بحث

۶-۱ مطالعه بلور سولفات نیکل آمونیوم توسط پراش پرتو ایکس ۸۴

۶-۲ مطالعه بلور سولفات نیکل آمونیوم توسط طیف FT-IR ۸۵

۶-۳ مطالعه بلور سولفات نیکل آمونیوم توسط طیف عبور ۸۶

۶-۴ مطالعه بلور سولفات نیکل آمونیوم توسط تحلیل ترموگراویمتری ۸۸

۷ نتیجه گیری ۹۱

مراجع ۹۵

فهرست اشکال

شکل ۱-۱ طرحی از مراحل رشد گداخت شعله از اکسیدهای مذاب. ۱۴

شکل ۱-۲ تصویری از روش ورنوئیل برای کنترل هسته سازی. ۱۵

شکل ۱-۳ طرح واره دستگاه رشد بلور بریجمن. ۲۰

شکل ۱-۴ طرح واره دستگاه رشد بلور چکرالسکی. ۲۱

شکل ۱-۵ طرح واره دستگاه رشد بلور ورنوئیل. ۲۲

شکل ۳-۱ ساختار فضایی بلور سولفات نیکل آمونیوم با شش مولکول آب. ۴۴

شکل ۳-۲ واحدهای ساختاری بلور NSH و KNSH ۴۶

شکل ۳-۳ صفحات گوناگون بلور ANSH ۴۶

شکل ۳-۴ نمودار کلی از سیستم نور خورشیدی. ۴۷

شکل ۳-۵ بلور رشد داده شدهANSH به روش کاهش دما. ۴۹

شکل ۴-۱ مجموعه S-R ۵۱

شکل ۴-۲ دستگاه آب مقطر گیری. ۵۲

شکل ۴-۳ دستگاهUPS ۵۳

شکل ۴-۴ حمام آبی. ۵۴

شکل ۴-۵ دستگاه TGA ۶۰

شکل ۵-۱ طرح واره دستگاه S-R جهت رشد بلور بنزوفنون. ۶۶

شکل ۵-۲ طرح واره دیگری از دستگاه S-R. ۶۸

شکل ۵-۳ مدل اصلاح شده دستگاه S-R. ۷۰

شکل ۵-۴ کوره خشک کن. ۷۴

شکل ۵-۵ نمودار حلالیت بلور سولفات نیکل آمونیوم. ۷۵

شکل ۵-۶ دستگاه فیلتراسیون. ۷۷

شکل ۵-۷ بلور دانه های سولفات نیکل آمونیوم. ۷۸

شکل ۵-۸ بلور ANSH ۷۹

شکل ۵-۹ نحوه قرار گرفتن بلور دانه درون آمپول ۸۰

شکل ۵-۱۰ آمپول درون حمام آبی و المنت ها. ۸۱

شکل ۵-۱۱ بلور سولفات نیکل آمونیوم در جهت [۱ ۰ ۰]. ۸۲

شکل ۵-۱۲ قرص های تهیه شده از بلور ANSH در جهت [۱ ۰ ۰]. ۸۲

شکل ۵-۱۳ قرص های تهیه شده از بلور ANSH در جهت [۰ ۱ ۱]. ۸۳

شکل ۶-۱ نمودار اشعه ایکس بلور ANSH. ۸۵

شکل ۶-۲ طیف FT-IR بلور ANSH. ۸۶

شکل ۶-۳ نمودار طیف عبور ANSH در جهات [۰ ۱ ۱] و[۱ ۰ ۰]. ۸۷

شکل ۶-۴ نمودار طیف عبور NSH و KNSH. ۸۸

شکل ۶- ۵ طیف TGA گرفته شده از نمونه بلور سولفات نیکل آمونیوم. ۸۹

شکل ۶-۶ نمودار DTA بلور ANSH ۹۰

لیست جداول

جدول ۲-۱: مقایسه بازده عبور و دمای از دست دادن آب بلور NSH

با سایر هم خانواده هایش. ۴۱

جدول ۳-۱: خواص فیزیکی بلور سولفات نیکل آمونیوم. ۴۷

جدول ۵-۱: بلور رشد یافته به روش S-R. ۶۵

فصل اول

مقدمه ای بر رشد بلور

شناخت خواص و طبیعت بلورها در گرو مطالعه آن هاست. قبل از دهه اول قرن ۲۰ علم بلورشناسی، اساسا بلورهای یافت شده در طبیعت و مواد معدنی و جواهرات و غیره را با بررسی های ریخت شناسی مورد مطالعه قرار می گرفت و بیشتر مورد توجه و علاقه زمین شناسان و کانی شناسان بود. بعد از سال ۱۹۱۰ کشف پراش اشعه X توسط رونتگن و بررسی بلورها، منجر به پیشرفت و توسعه روش دقیق و توانا برای توضیح آرایش داخلی اتم ها در بلور شد.

در سالهای اخیر علاوه بر مطالعه بلورهای طبیعی بلورهای رشد یافته در آزمایشگاه که دارای خواص فیزیکی مطلوب هستند مورد مطالعه قرار گرفته اند. امروزه از آزمایشهای پراش اشعه X مشخص شده که یک واحد معین شامل گروهی از اتم ها یا مولکولها و غیره هستند و در فواصل منظمی در سه بعد تکرار می شوند تا یک جامعه بلوری را تشکیل دهند، که به نام یاخته بسیط بلور یا سلول واحد نامیده می شود. شکل و اندازه وجوه یک بلور بستگی به شرایط رشد دارد و اغلب به روابط تقارنی نامعلومی منجر می شود.

۱-۱ مقدمه

یک ماده بلوری، ماده ای است که در آن اتمها در ردیف های پی درپی یا متوالی در فواصل بزرگ اتمی درکنار هم قرار گرفته اند. یعنی نظم با دامنه بلند وجود دارد. همه فلزات و اغلب مواد سرامیکی و پلیمرهای ویژه تحت شرایط طبیعی انجماد دارای ساختارهای بلوری هستند.

برای موادی که دارای ساختار بلوری نیستند نظم بلند دامنه وجود ندارد. ساختارهای بلوری متفاوتی وجود دارد که دارای نظم بلند دامنه می باشند؛ این ساختار از نوع ساده در فلزات تا پیچیده در برخی مواد سرامیکی و پلیمری متغیر است.

جامدات از لحاظ ساختاری به سه دسته تقسیم می شوند.

۱- تک بلورها: در این مواد الگوی سه بعدی مرتب شده در تمام بلورگسترش یافته است.

۲- بس بلورها: در این مواد الگوی سه بعدی مرتب شده در تمام بلورگسترش نیافته، بلکه توسط صفحاتی قطع می شوند که به هریک از این قسمت های منظم جدا شده یک دانه می گویند.

۳- آمورف: در این مواد اندازه دانه ها خیلی کوچک و درحد چند اتم بوده و اصولا فاقد ساختار تناوبی می باشد.

یک بلور از تعداد اتم های مرتب شده در یک ساختمان سه بعدی تشکیل یافته که یک الگوی منظم سه بعدی را تشکیل می دهند. وزن بلورهای طبیعی بزرگ در حدود چند کیلوگرم و بلورهای مصنوعی تا ده ها کیلوگرم می باشد. مواد در طبیعت بیشتر تمایل دارند که به صورت بلوری باشند زیرا مواد بلورین دارای آنتروپی کمتری هستند.

خواص بلورها را می توان به دو گروه تقسیم کرد:

۱- خواص ذاتی: این خواص به دلیل وجود نقص هایی نظیر رسانندگی ذاتی در بلور خالص ایجاد می گردد.

۲- خواص غیر ذاتی: این خواص به دلیل حضور ناخالصی ها در بلور ایجاد می شوند[۱,۲].

۱-۲ کاربرد تک بلور ها

تک بلورها به جهت کاربرد فراوانشان در صنعت از اهمیت خاصی برخوردارهستند. به علت بازار فراوانی که برای وسایل ساخته شده از تک بلورها از جمله دستگاه های ارتباط از راه دور و ابزارهای محاسباتی خیلی دقیق وجود دارد، تک بلورها در ساخت قطعات الکترونیک و الکترو اپتیک کاربرد دارند. همچنین در فناوری های نظامی و اقتصادی نظیر مخابرات با امواج نور، فیبرنوری، لیزرها، آشکارسازها و سلولهای خورشیدی و... کاربرد فراوان دارند.

در رشد یک بلور باید کنترل زیادی بر موارد زیر داشته باشیم[۳].

۱- نقایص

۲- تراکم ناخالصی ها

۳- میزان تراکم اتمهای خارجی که برای ایجاد ویژگی خاص به عنوان آلاینده[۱] اضافه گردند.

٤- هندسه بلور

۱-۳ تاریخچه رشد بلور

فناوری رشد بلور از آزمایش های بلورشناسی فوق العاده ساده در سال ۱۸۱۹ سرچشمه گرفته شد و با گسترش ترمودینامیک در قرن ۱۹ میلادی و گسترش نظریات رشد و هسته سازی و نقش پدیده انتقال در قرن ۲۰ میلادی توسعه یافت. پدیده های زیر تبریدی و فوق اشباعی[۲] و دمای تشکیل بلور به وسیله لویتز (۱۷۲٤) وفارنهایت (۱۷۹۵) شناخته شدند.

منطقه نیم پایدار[۳] و محدوده محلولهای غیراشباع[٤] به وسیله استوالد[۵] در خلال سالهای (۱۸۹۷-۱۸۹۳) و نیز مایرز در سال (۱۹۰٦) اندازه گیری و تعریف شد. اثر تکان دادن روی منطقه نیمه پایدار در تشکیل بلور نمک و شکر و بسیاری از مواد شیمیائی دیگر مهم است. اگر چه این امر هنوز به لحاظ نظری شناخته نشده است. تامان در سال (۱۹۲۵) آهنگ های تشکیل هسته و بلور سازی را عمدتا در شیشه ها مطالعه نمود و ولمر و وبر نظریه های تشکیل هسته را پایه گذاری نمودند.

گزارش سطوح بلوری با پله ها و پیچ و تاب هایش به وسیله کاسل (۱۹۲۷) باعث شد استرانسکی و کایشیو (۱۹۳٤) کار جدا سازی واحدهای بلوری را به شکل پله های تکرار شونده به عنوان پایه ای برای اولین نظریه های رشد بلور تعریف نمایند. با علم به شکل گیری سطح بلوری به عنوان تابعی از

۱- Dopant
۲- Supersaturation- Undercooling
۳- Meta stable
۴- Under cooled
۵ -Ostwald

آنتروپی گداز(جکسون ۱۹۵۸) و نیز تابعی از چگالی پیوندها در ساختمان بلور(هارتمن و پردوک ۱۹۵۵) نقش نا بجایی های پیچشی به عنوان منابعی از پله های پیوسته در شکل گیری تپه مانندها (فرانک ۱۹٤۹[۱]) و نظریه عمودی(برتون، کابرا و فرانک) و بعضی از پدیده های رشد بلور توضیح داده شد.

در رشد بلور از محیط سیال (مذاب، محلول، فاز گاز) پدیده های انتقال حرارت و جرم نقش قابل توجهی را بازی می کنند همانگونه که در ابتدا به وسیله رایلی (۱۷٤۵) و فرانک هیم (۱۸۳۵) مشاهده شد. نظریه لایه مرزی نفوذی که به وسیله نویز و وایت نی (۱۸۹۷) تعریف شد در معادله آهنگ رشد نرنست (۱۹۰٤) مورد استفاده قرار گرفت و به وسیله اندازه گیری های تداخل سنجی نمودارهای غلظت پیرامون بلور های در حال رشد به وسیله بری (۱۹۸۳) و دیگران مورد تایید قرار گرفت. ولف (۱۸۸٦) کروگر و فینکی (۱۹۱۰) و جانسن (۱۹۱۵) (برای سیستم های بازدار همزن) نشان دادند که همرفت واداشته برای رشد محدود به فرآیند نفوذ مفید است و این در حالی است که هم زدن یکنواخت در ظروف در بسته به وسیله روش چرخش بوته شتابدار، قابل دستیابی است (شیل ۱۹۷۱) رشد بلور های عاری از نقص به روش مذاب با توجه به اصول زیر تبریدی نفوذی ایوانسوف (۱۹۵۱) و زیر تبریدی ساختاری تیلر- جکسون-روتر- چامرز (۱۹۵۳) قابل انجام است.

در رشد از محلول می توان با ایجاد جریان کافی در جهت یا در مقابل سطح رشد کننده، از شکل گیری نقص ها(یعنی ناپایداری رشد) جلوگیری نمود. کارلسن (۱۹۵۸) نظریه ای بر مبنای تجربه را ایجاد کرد که این نظریه به وسیله شیل و ال وال (۱۹۷۲) به کار گرفته شد تا بیشترین آهنگ رشد پایدار و برنامه ریزی بهینه فوق اشباعی، برای بدست آوردن بلورهای بزرگ عاری از نقص به کار برده شود.

مسئله جدا شدن که مربوط به انتقال جرم و حرارت است باعث غیر یکنواختی های میکروسکوپیکی و ماکروسکوپیکی در بلورهای آلاییده میشود. بر اساس ضرایب توزیع موثر بدست آمده به وسیله

۱- Frank