

6. Krystalizacja przez sublimację. Hodowla monokryształów ze stopu

Wstęp

Jednym ze sposobów otrzymywania monokryształów jest wzrost kryształu (fazy stałej) z prawie czystego składnika obecnego w fazie o innym stanie skupienia. W ten sposób można hodować monokryształy przez krzepnięcie stopionego składnika (ciecz → ciało stałe) lub przez resublimację substancji obecnej w fazie gazowej (gaz → ciało stałe).

Metody hodowli monokryształów ze stopu odgrywają ważną rolę w produkcji półprzewodników i są opisane w literaturze. Najbardziej znane to metoda topienia strefowego oraz metoda Czochralskiego. Ta ostatnia polega na powolnym wyciąganiu obracanego monokryształu ze stopu. Są to jednocześnie najlepsze współcześnie znane metody otrzymywania ultraczystych materiałów (np. półprzewodnikowego krzemu). Wykonanie monokryształów powyższymi metodami wymaga zastosowania specjalistycznej aparatury. Tym niemniej, nawet w prostych warunkach laboratoryjnych można, stosując odpowiednio wolne oziębienie, otrzymać kryształy o zadowalającej wielkości.

Wzrost monokryształów ze składnika obecnego w postaci pary ma również duże znaczenie w technice, zwłaszcza w próżniowym osadzaniu metali na powierzchniach. Czasem odbywa się to z rozkładem termicznym lotnego prekursora substancji osadzonej (metoda CVD ang. *chemical vapour deposition*). Można też prowadzić osadzanie warstw na kryształach innych substancji o podobnej strukturze krystalicznej – tzw. wzrost epitaksjalny.

W trakcie ćwiczeń przeprowadzimy krystalizację pierwiastkowej siarki i bizmutu ze stopu oraz wykonamy najprostszą wersję otrzymywania monokryształów ze składnika obecnego w fazie gazowej przez sublimację – resublimację.

Materiały i sprzęt

- 4 parowniczeki
- 2 tygielki
- 2 bagietki szklane
- 2 kolby stożkowe 100 cm³ ze stożkowymi gumkami
- 2 probówki
- siarka ok. 100 g
- bizmut ok. 100 g
- bezwodnik ftalowy ok. 10 g
- jod ok. 10 g.

Wykonanie

1) Otrzymywanie kryształów ze stopu.

- a) W parowniczkę ogrzać sproszkowaną siarkę do stopienia. **Należy pamiętać, aby często mieszać preparat oraz żeby go nie ogrzewać zbyt intensywnie, ponieważ może powstać siarka plastyczna!** Odstawiamy palnik i uważnie obserwujemy stopiony preparat. Gdy zaobserwujemy pojawianie się kryształów od „rosnących” od dna parowniczkę należy stabilnie złapać szczypcami parowniczkę i stanowczym ruchem wylać stopioną siarkę do innej parowniczkę. Po prawidłowo wykonanym doświadczeniu powinniśmy obserwować stosunkowo dobrze uformowane monokryształy.
- b) Doświadczenie powtórzyć z bizmutem, tylko umieścić go w tygielku.

2) Zastosowanie sublimacji do hodowli monokryształów.

a) Bezwodnik ftalowy umieszczamy na dnie kolbki stożkowej. Do probówki nalewamy zimną wodę i razem z gumką umieszczamy ją w kolbce. Zestaw stawiamy na trójnogu i delikatnie ogrzewamy. **Należy pamiętać, aby nie ogrzewać zbyt intensywnie, ponieważ im wolniej będzie ogrzewany preparat, tym lepszej jakości kryształy zostaną uzyskane!**

b) Doświadczenie powtórzyć z jodem.

Zadania

Opisać wygląd zewnętrzny, pokrój (patrz ćwiczenie laboratoryjne nr 5), łupliwość oraz wymiary otrzymanych kryształów. Dla kryształów przezroczystych zbadać ich właściwości optyczne w mikroskopie polaryzacyjnym. Porównać kryształy jodu otrzymane przez szybką sublimację i przez powolną. Sprawdzić zgodność symetrii kryształu z klasą krystalograficzną, wyprowadzoną z grupy przestrzennej kryształu (najpierw należy znaleźć w literaturze odpowiednie dane dla: siarki rombowej i jednoskośnej, bizmutu, bezwodnika ftalowego i jodu: <https://chem.pg.edu.pl/kchn/ch-krystalografia>).

Literatura

Zofia Kosturkiewicz, „**Metody krystalografii**”, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 2000, str. 190 -192