



## **Chương 10. Phương pháp nuôi đơn tinh thể**

*Phan Văn Tường*

*Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm*

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 69 – 79.

*Từ khoá:* Phương pháp nuôi đơn tinh thể, đơn tinh thể, nuôi đơn tinh thể, kết tinh từ dung dịch, kết tinh từ pha nóng chảy.

---

*Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.*

---

### **Mục lục**

<b>Chương 10</b>	<b>CÁC PHƯƠNG PHÁP NUÔI ĐƠN TINH THỂ.....</b>	<b>2</b>
10.1	Nhóm phương pháp kết tinh từ dung dịch.....	3
10.2	Phương pháp nuôi tinh thể bằng cách kết tinh từ pha nóng chảy của nó .....	5
10.3	Nuôi tinh thể từ pha hơi.....	12

## Chương 10

# CÁC PHƯƠNG PHÁP NUÔI ĐƠN TINH THỂ

Vật liệu vô cơ phần lớn được sử dụng dưới dạng đơn tinh thể có cấu trúc hoàn chỉnh. Do đó nhiệm vụ cuối cùng của nhà hoá học chuyên về vật liệu vô cơ là phải tổng hợp được nguyên tố hoặc hợp chất dưới dạng đơn tinh thể có kích thước đủ lớn (có khi tới hàng chục kilogam). Để điều chế các đơn tinh thể như vậy có thể tiến hành kết tinh từ dung dịch lỏng với sự có mặt của dung môi thích hợp hoặc nấu nóng chảy chất nguyên chất từ bột đa tinh thể.

Một số nét cơ bản cần phải biết khi tiến hành điều chế đơn tinh thể (còn gọi là nuôi đơn tinh thể):

- Sự có mặt chất bẩn ảnh hưởng rất lớn đến độ hoàn chỉnh của tinh thể từ đó ảnh hưởng đến các tính chất vật lý của sản phẩm. Do đó nguyên liệu ban đầu cho việc nuôi đơn tinh thể phải thuộc loại rất tinh khiết (siêu sạch). Ví dụ độ tinh khiết của đơn tinh thể Si trong việc sản xuất các vi mạch phải đạt chỉ tiêu lượng tạp chất dưới 1 ppm nghĩa là cứ  $10^9$  nguyên tử Si chỉ cho phép chứa tối đa 1 nguyên tử tạp chất. Bởi vậy, không những chất ban đầu dùng để nuôi đơn tinh thể phải siêu sạch mà các dụng cụ đựng, phòng làm việc, khí quyển trong thiết bị nuôi đơn tinh thể cũng phải bảo đảm rất sạch.

- Quá trình kết tinh là quá trình toả nhiệt, do đó để đảm bảo điều kiện cân bằng cho sự phát triển tinh thể thật hoàn chỉnh phải có những bộ phận thu hồi lượng nhiệt toả ra khi kết tinh.

- Nuôi đơn tinh thể là công việc làm liên quan đến nhiều chuyên môn khác nhau. Để chọn được phương pháp nuôi thích hợp nhà hoá học phải nắm được các thông tin quan trọng liên quan đến quá trình kết tinh như kiểu mạng lưới, các thông số tế bào mạng, các dung môi có thể hoà tan được tinh thể đó, các giản đồ pha ở dưới các áp suất khác nhau của chất nghiên cứu và các chất có thể làm dung môi, các thông số hoá lý như nhiệt độ nóng chảy, hiệu ứng nhiệt nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt thăng hoa, các điểm chuyển pha, hệ số giãn nở nhiệt, độ tan ở nhiệt độ khác nhau trong các dung môi khác nhau... Khi đã chọn được phương pháp nuôi thích hợp thì việc lắp ráp thiết bị nuôi đòi hỏi phải có chuyên môn của các nhà công nghệ, chế tạo thiết bị điều chỉnh nhiệt độ chính xác, đun nóng và làm sạch một cách tự động theo một tốc độ có thể điều chỉnh được. Lắp ráp các bộ phận cơ học cho phép nâng lên hoặc hạ xuống và quay với tốc độ rất chậm...

Có thể phân thành 3 nhóm phương pháp nuôi đơn tinh thể:

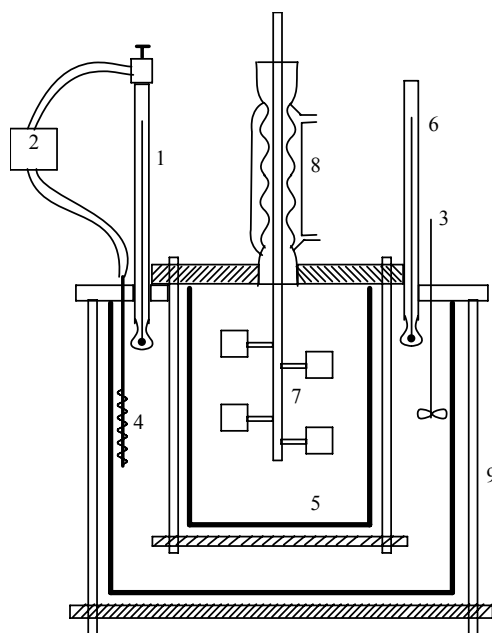
- Kết tinh từ dung dịch nước hoặc dung dịch với dung môi không phải là nước;
- Kết tinh từ pha lỏng nguyên chất của chất đó;
- Kết tinh từ pha hơi.

## 10.1 Nhóm phương pháp kết tinh từ dung dịch

Nhóm phương pháp này cho phép thu được những đơn tinh thể hoàn hảo có góc cạnh phát triển đẹp, kích thước khá lớn. So với phương pháp kết tinh từ pha lỏng nguyên chất thì phương pháp này có tốc độ lớn của tinh thể chậm hơn nhiều.

Với dung môi là nước phương pháp này được sử dụng để nuôi các tinh thể xenhet điện ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) tinh thể phèn ( $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2''(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), muối kép kiểu senhit ( $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}'\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (trong đó M là cation hoá trị I, M' là cation hoá trị II, M'' là cation hoá trị III)...

Có thể mô tả một cách đơn giản phương pháp nuôi đơn tinh thể từ dung dịch nước như sau. Ví dụ ta nuôi đơn tinh thể xenhet, nhiệt độ trong phòng thí nghiệm trong thời kỳ nuôi dao động trong khoảng  $30^\circ\text{C}$ . Trước hết chuẩn bị dung dịch xenhet bão hoà ở  $50^\circ\text{C}$  rồi đổ vào bình nuôi tinh thể (5) đang giữ trong máy điều nhiệt (9) ở  $52^\circ\text{C}$  (xem hình 45). Lắp các tinh thể mầm vào cần (7). Điều chỉnh nhiệt độ bình nuôi xuống thấp hơn nhiệt độ bão hoà khoảng  $2 \div 3^\circ\text{C}$ . Trong ví dụ của chúng ta điều chỉnh máy điều nhiệt ở  $48^\circ\text{C}$ . Quan sát thấy tinh thể bắt đầu phát triển thì tiến hành cho cần mang mầm (7) xoay với tốc độ chậm. Để hạn chế sự bay hơi nước trong bình nuôi cần phải lắp ống sinh hàn ngược (8). Quá trình kết tinh làm cho nồng độ muối trong dung dịch giảm dần, do đó từng khoảng thời gian cần phải hạ nhiệt độ của máy điều nhiệt xuống (bằng cách điều chỉnh nhiệt kế tiếp xúc (1)). Quá trình nuôi tinh thể tiến hành cho đến khi nhiệt độ bình nuôi cao hơn nhiệt độ phòng vài độ thì dừng lại.

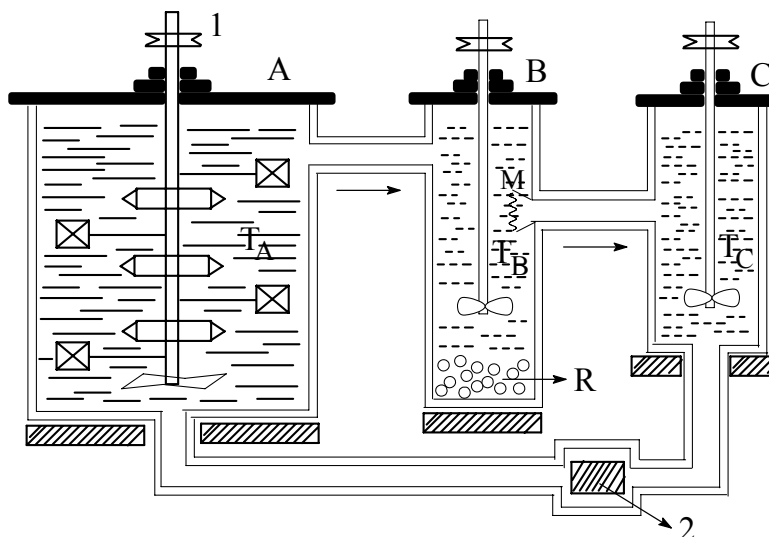


**Hình 45.**

Thiết bị nuôi đơn tinh thể từ dung dịch

1-Nhiệt kế tiếp xúc; 2-Role điều chỉnh; 3-Que khuấy; 4-Sợi đốt; 5-Bình nuôi tinh thể; 6-Nhiệt kế; 7-Cần gắn mầm tinh thể; 8-Sinh hàn ngược; 9-Máy điều nhiệt

Hình 46 là sơ đồ thiết bị nuôi đơn tinh thể từ dung dịch có cấu tạo phức tạp hơn.



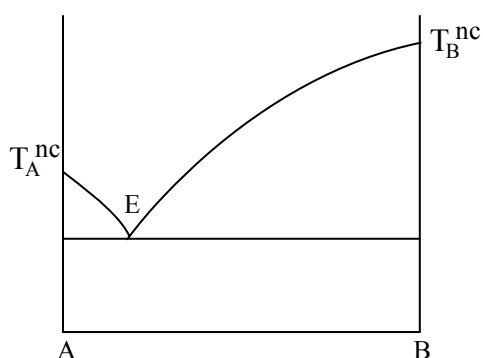
**Hình 46.**

Nuôi tinh thể từ dung dịch nhờ dòng vận chuyển

Cần mang tinh thể mầm (1) xoay chậm trong dung dịch quá bão hoà ở nhiệt độ  $T_A$ . Nhờ máy bơm (2) dung dịch chuyển vận theo một dòng kín từ bình nuôi A sang B để hoà tan thêm chất rắn R, nhiệt độ trong bình B cao hơn ở bình A. Màng M lọc dung dịch sang bình C ở nhiệt độ xấp xỉ nhiệt độ ở bình A, rồi qua máy bơm 2 quay về bình A để nuôi tinh thể.

Nuôi đơn tinh thể bằng phương pháp kết tinh từ dung dịch với dung môi không phải là nước được dựa vào giản đồ trạng thái của hệ bậc hai. Ví dụ muốn nuôi tinh thể chất B thì ta cho tan vào chất A. Chất A được chọn làm dung môi phải đạt các yêu cầu sau đây:

- A và B ở trạng thái lỏng hoà tan hoàn toàn vào nhau.
- Nhiệt độ nóng chảy của A phải thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của B (xem hình 47) càng thấp hơn nhiều càng tốt.
- A và B phải tạo thành hệ otecti đơn giản và thành phần của otecti phải rất giàu A.
- Sự có mặt của A trong đơn tinh thể của B ngay cả với một lượng rất ít cũng làm ảnh hưởng tới tính chất của đơn tinh thể B mà ta quan tâm. Ví dụ khi nuôi các đơn tinh thể làm chất phát quang thì chỉ cần có một lượng rất ít các tạp chất của sắt hoặc một số kim loại nặng là có thể dập tắt hiệu ứng phát quang, do đó phải loại trừ triệt để chất bẩn là sắt.
- Trường hợp A và B đều là hợp chất thì dung môi A có ion chung với B là tốt nhất, ion còn lại phải có kích thước nguyên tử rất khác nhau để tránh việc tạo thành dung dịch rắn thay thế.
- A không bốc hơi mạnh trong quá trình kết tinh B.



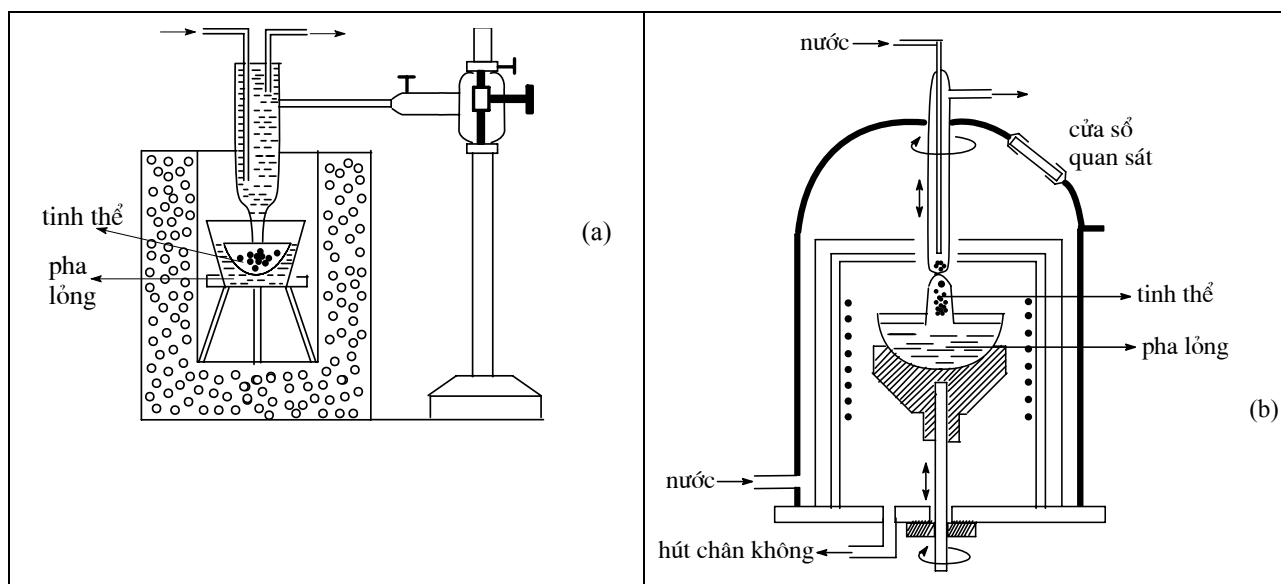
**Hình 47.**

Giản đồ trạng thái hệ A-B thích hợp cho việc kết tinh B trong dung môi A

Người ta thường dùng LiCl làm dung môi cho quá trình kết tinh  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Dùng  $\text{PbF}_2$  làm dung môi cho quá trình kết tinh  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ferrit. Hợp chất của molipden, vonfram, liti làm dung môi cho quá trình kết tinh của tinh thể ngọc beril...

## 10.2 Phương pháp nuôi tinh thể bằng cách kết tinh từ pha nóng chảy của nó

Thuộc về nhóm phương pháp này có rất nhiều phương pháp khác nhau thường được mang tên người đưa ra đầu tiên.



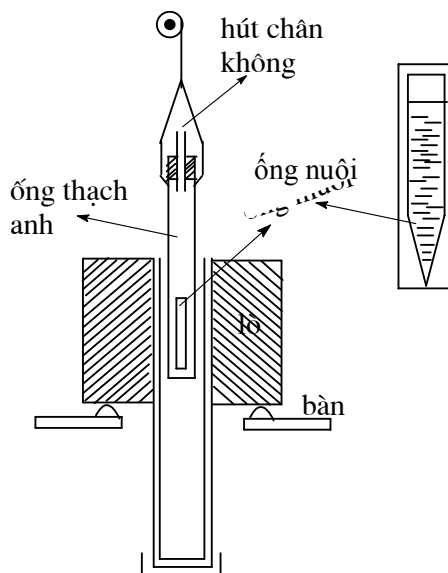
**Hình 48.**

Thiết bị nuôi tinh thể;

(a) phương pháp Kyrôpulos; (b) phương pháp Sokhralski

+ *Phương pháp Kyrôpulos-Sokhralski*. Nguyên tắc của phương pháp này là đưa tinh thể mầm vào khối nóng chảy đang giữ ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ kết tinh khoảng  $30 \div 40^\circ\text{C}$ . Cho hạ đến nhiệt độ kết tinh đồng thời quay mầm tinh thể, trong quá trình kết tinh nâng dần mầm tinh thể lên. Nếu trường kết tinh của tinh thể nằm trong khối lỏng thì gọi là phương pháp Kyrôpulos

(hình 48a). Nếu trường kết tinh của mầm được nâng lên phía trên mặt thoáng của khối nóng chảy thì gọi là phương pháp Sokhralski (hình 48b). Phương pháp Sokhralski thường được dùng để nuôi các đơn tinh thể halogenua kiềm (dùng cho các thiết bị quang học), phương pháp Sokhralski chủ yếu để nuôi các đơn tinh thể bán dẫn như Ge, Si, GaAs, InSb... và các đơn tinh thể kim loại.



**Hình 49.**

Sơ đồ thiết bị nuôi tinh thể của Bridgman

+ *Phương pháp Bridgman-Stockbarger*. Phương pháp này có nguyên tắc gần tương tự phương pháp nóng chảy vùng (xem phần sau). Pha nóng chảy được đựng trong ống nuôi và hàn kín lại. Cho ống nuôi chuyển động từ trên xuống trong lò điện. Khi đi qua phần giữa lò có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy sẽ tạo thành pha lỏng. Hạ từ từ xuống, phần dưới lò có nhiệt độ thấp hơn nên mới bắt đầu kết tinh tại phần cuối thót nhọn của ống nuôi, do đó tinh thể lớn dần lên từ dưới lên trên. Vấn đề quan trọng là chọn tốc độ hạ ống nuôi và giữ gradien nhiệt độ lò từ trên xuống dưới cho thích hợp. Tốc độ lớn của tinh thể theo phương pháp Bridgman-Stockbarger khoảng 1 đến 10 mm/h, trong khi đó tốc độ lớn của tinh thể theo phương pháp Sokhalski tới khoảng 1 đến 40 mm/h.

+ *Phương pháp nóng chảy vùng*. Phương pháp nóng chảy vùng thường được sử dụng rộng rãi để kết tinh cho nhiều loại chất như kim loại, không kim loại, hợp chất vô cơ và cả các hợp chất hữu cơ. Trong đó thích hợp nhất là đối với các chất vô cơ có kích thước phân tử lớn nên độ nhớt lớn và tốc độ tạo mầm nhỏ. Trong vật liệu học, phương pháp nóng chảy vùng thường được dùng để tinh chế loại bỏ chất bẩn trong chất nghiên cứu trước khi dùng các phương pháp trên đây để nuôi đơn tinh thể.

Cơ sở của phương pháp nóng chảy vùng là sử dụng giản đồ trạng thái hệ hai cấu tử tạo thành dung dịch rắn. Trước hết cần tính toán hệ số tách. Ví dụ xét giản đồ ở hình 50 ở nhiệt độ  $T$  có cân bằng giữa 2 pha: pha lỏng có điểm biểu diễn là  $N$  với phân số mol của  $B$  là  $X_B^l$ , phân số mol của  $A$  là  $X_A^l$ , pha rắn có điểm biểu diễn là  $M$  với thành phần phân số mol  $X_A^r$  và  $X_B^r$ .

Ta có:  $X_A^l + X_B^l = 1$

$$X_A^r + X_B^r = 1$$

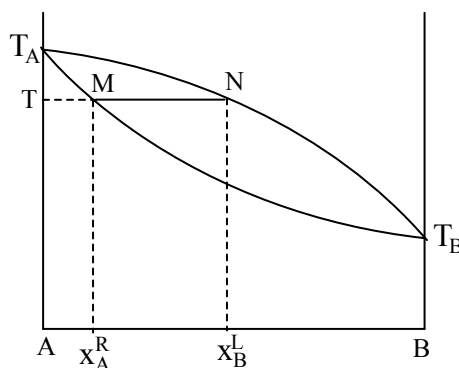
Ở trạng thái cân bằng hoá thể của mọi cấu tử phải bằng nhau trong hai pha

$$\mu_A^r = \mu_A^l$$

Mà  $\mu_A^r(T) = \mu_{A_o}^r + RT \ln a_A^r$

$$\mu_A^l(T) = \mu_{A_o}^l + RT \ln a_A^l$$

với  $a = \gamma x$ ;  $a$  là hoạt độ,  $x$  là nồng độ,  $\gamma$  là hệ số hoạt độ.



**Hình 50.**

Giản đồ trạng thái hệ A-B

Ta có:

$$\mu_{A_o}^l(T) - \mu_{A_o}^r(T) = RT(\ln(a_A^r) - \ln(a_A^l)) \quad (3)$$

Ở đây kí hiệu  $A_o$  để chỉ A nguyên chất. Trường hợp nồng độ chất tan B trong pha lỏng rất bé (nghĩa là phần giản đồ nằm sát trục tung phía cấu tử A) ta có thể xem  $\gamma_A^l = 1$ , cũng vậy với dung dịch rắn  $\gamma_A^r = 1$ . Vậy:

$$\mu_{A_o}^l(T) - \mu_{A_o}^r(T) = RT(\ln(X_A^r) - \ln(X_A^l)) \quad (4)$$

mà:

$$\mu_{A_o}^l - \mu_{A_o}^r = \Delta H_A - T\Delta S_A \quad (5)$$

$\Delta H$  và  $\Delta S$  là biến thiên entanpi và biến thiên entropi ở nhiệt độ  $T$ . Mặt khác  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  là hàm số được biểu diễn dưới dạng:

$$\Delta H_A = \Delta H_A^{nc} + \int_{T_{nc}}^T C_p dT = \Delta H_A^{nc} - \Delta C_p(T_A^{nc} - T)$$

$$\Delta S_A = \Delta S_A^{nc} + \int_{T_{nc}}^T \frac{C_p}{T} dT = \frac{\Delta H_A^{nc}}{T_A^{nc}} - \Delta C_p \ln \frac{T_A^{nc}}{T} \quad (6)$$

trong đó:  $T_A^{nc}$ ;  $\Delta H_A^{nc}$ ;  $\Delta S_A^{nc}$  là nhiệt độ nóng chảy, biến thiên entanpi và biến thiên entropi của cấu tử A.

$\Delta C_p$  là sự khác nhau về nhiệt dung của pha lỏng và nhiệt dung của pha rắn của cấu tử A được xem như không phụ thuộc vào nhiệt độ. Nói chung  $C_p$  thay đổi rất ít, và có thể xem gần đúng  $\Delta C_p = 0$ .

Vậy:  $\Delta H_A(T) = \Delta H_A^{nc}$

$$\Delta S_A(T) = \frac{\Delta H_A^{nc}}{T_A^{nc}} \quad (7)$$

Từ (5), (6), (7) ta có thể biểu diễn phương trình (4) dưới dạng:

$$\Delta H_A^{nc} - \frac{\Delta H_A^{nc}}{T_A^{nc}} \cdot T = RT \ln \left( \frac{X_A^r}{X_A^l} \right) = RT \ln K_A$$

$$\frac{\Delta H_A^{nc}}{RT} - \frac{\Delta H_A^{nc}}{RT_A^{nc}} = \ln K_A$$

và  $\ln K_A = \frac{\Delta H_A^{nc}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^{nc}} \right) \quad (8)$

Với cấu tử B ta cũng có:

$$\ln K_B = \frac{\Delta H_B^{nc}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^{nc}} \right) \quad (9)$$

Giả sử hệ của chúng ta có hai pha. Gọi  $n_A$  là số mol của A,  $C_A$  là nồng độ nguyên tử gam trong  $1 \text{ cm}^3$ .

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{C_A}{C_A + C_B} \quad (10)$$

và hệ số tách ở thời điểm cân bằng là:

$$K_B^o = \frac{X_B^r}{X_B^l} \quad (11)$$

còn hệ số phân bố của cấu tử B giữa hai pha rắn và pha lỏng ở thời điểm đó là:

$$K_B^o = \frac{C_B^r}{C_B^l} \quad (12)$$



Xem hai pha đều ở trạng thái cân bằng lý tưởng ta có:

$$\left[ \begin{array}{l} \ln K_B^o = \frac{\Delta H_B^{nc}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^{nc}} \right) \\ \ln K_A^o = \frac{\Delta H_A^{nc}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^{nc}} \right) \end{array} \right] \quad (13)$$

$\Delta H^{nc}$  là nhiệt nóng chảy của cấu tử nguyên chất,  $T_A^{nc}$ ,  $T_B^{nc}$  là nhiệt độ nóng chảy của A và B nguyên chất. Ta cũng có thể biểu diễn  $K_A^o$  theo thành phần của  $x_B$ .

$$\ln K_A^o = \ln \frac{1 - X_B^r}{1 - X_B^l} \quad (14)$$

Gọi hằng số:  $\frac{\Delta H_B^{nc}}{R} = a$ ;  $\frac{\Delta H_A^{nc}}{R} = c$ ;  $\frac{1}{T_B^{nc}} = b$ ;  $\frac{1}{T_A^{nc}} = d$

$$\text{thì: } \ln \frac{X_B^r}{X_B^c} = a \left( \frac{1}{T} - b \right); \text{ từ đó } X_B^r = X_B^c \cdot e^{a(1/T-b)} \quad (15)$$

$$\text{và } \ln \frac{1 - X_B^r}{1 - X_B^c} = \ln \frac{X_A^c}{X_A^c} = c \left( \frac{1}{T} - d \right); \text{ nên } \frac{1 - X_B^r}{1 - X_B^l} = e^{c(1/T-d)} \quad (16)$$

Cuối cùng xác định được  $X_B^l$  và  $X_B^r$  theo phương trình:

$$X_B^l = \frac{1 - e^{\Delta H_A^{nc}/R(1/T-1/T_A^{nc})}}{e^{\Delta H_B^{nc}/R(1/T-1/T_B^{nc})} - e^{\Delta H_A^{nc}/R(1/T-1/T_A^{nc})}} \quad (17)$$

$$X_B^r = \frac{-e^{\Delta H_A^{nc}/R(1/T-1/T_A^{nc})}}{e^{\Delta H_B^{nc}/R(1/T-1/T_B^{nc})} - e^{\Delta H_A^{nc}/R(1/T-1/T_A^{nc})}} \times e^{\Delta H_B^{nc}/R(1/T-1/T_B^{nc})} \quad (18)$$

Ta cũng thấy rằng nếu  $T = T_A^{nc}$  thì  $X_B^l = X_B^r = 0$

$$T = T_B^{nc} \text{ thì } X_B^l = X_B^r = 1$$

Khi thay đổi  $T$  sẽ thu được hai hàm số:

$X_B^l = f(T)$  gọi là đường cong lỏng

$X_B^r = f(T)$  gọi là đường cong rắn

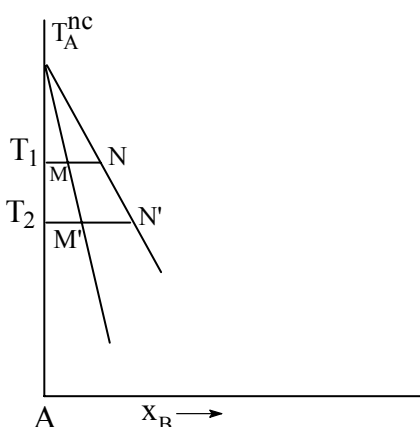
Nếu  $T_A^{nc} > T_B^{nc}$  ta có giản đồ trạng thái như trên hình 50. Từ hình 50 có thể xác định được hệ số tách ở một nhiệt độ bất kỳ.

$$K_B = \frac{X_B^r}{X_B^l} = \frac{TM}{TN}$$

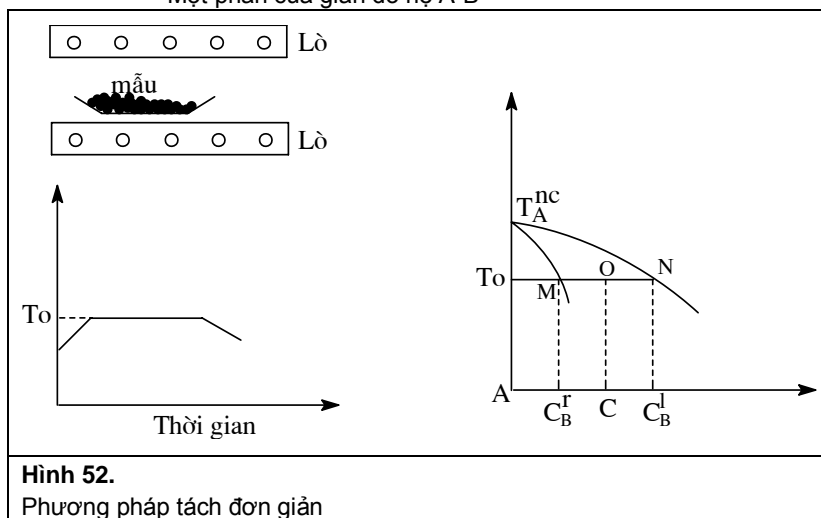
Vì rằng  $T_A^{nc} > T_B^{nc}$  nên pha lỏng giàu B hơn pha rắn, nghĩa là  $K_B < 1$ . Vấn đề chúng ta đang quan tâm khảo sát là tinh chế chất A, nghĩa là lượng chất B trong mẫu rất nhỏ bé mà ta đang cần loại ra. Nên đối tượng khảo sát của chúng ta chỉ là một phần rất nhỏ của giản đồ trạng thái gần  $T_A^{nc}$  (hình 51). Ta có thể xem hai đoạn đường lỏng và đường rắn  $T_A^{nc}N'$  và  $T_A^{nc}M'$  như hai đoạn đường thẳng. Nghĩa là các tỷ lệ:

$$\frac{T_1M}{T_1N} = \frac{T_2M'}{T_2N'} = \dots$$

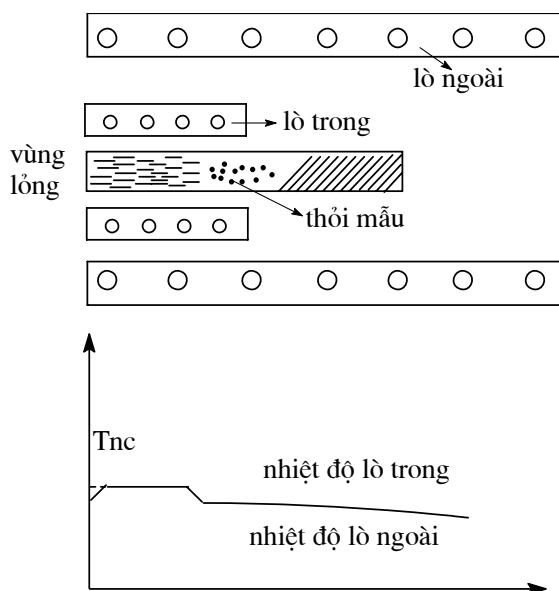
và  $K_B$  như là một hằng số ở mọi giá trị nhiệt độ. Có hai phương pháp tách tạp chất B ra khỏi A.



**Hình 51.**  
Một phần của giản đồ hệ A-B



a) *Tách đơn giản*. Chỉ có thể thu được sản phẩm A sạch hơn nguyên liệu ban đầu. Mẫu xuất phát có thành phần ứng với điểm C (hình 52). Đặt mẫu vào thuyền thạch anh, graphit hoặc vật liệu chịu lửa thích hợp khác. Cho thuyền vào lò, giữ yên ở nhiệt độ  $T_0$  (giả thiết  $T_A^{nc} > T_B^{nc}$ ). Một phần mẫu rắn chảy ra cho pha lỏng giàu B hơn, pha rắn còn lại giảm B đi kéo dần thuyền ra khỏi lò. Đến một thời điểm nào đó thì một phía của thuyền chứa chất lỏng, khi kết tinh sẽ cho chất rắn có thành phần B là  $C_B^r$  bé hơn thành phần B trong mẫu rắn ban đầu  $C_B^r < C$ .



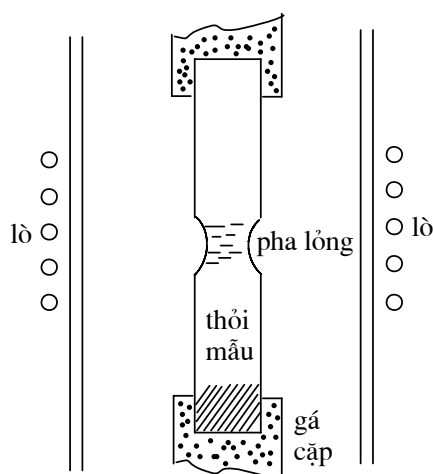
**Hình 53.**

Phương pháp nóng chảy vùng

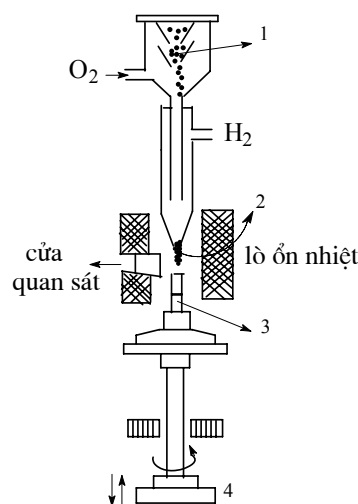
b) *Tách bằng nóng chảy vùng*. Mẫu dưới dạng thỏi được đặt trong lò có nhiệt độ đồng đều  $T$ . Trong lò này lại được đặt một lò nhỏ có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của lò ngoài vài độ, để tạo nên một vùng nóng chảy.

Điều chỉnh nhiệt độ cung cấp cho lò nhỏ sao cho đạt giá trị thích hợp ( $T > T^{nc}$ ) để giữ một bề dày ổn định của pha lỏng. Dịch chuyển lò nhỏ theo tốc độ nhất định (có thiết bị chỉ cần dịch chuyển thổi mẫu). Vì hệ số tách  $K < 1$  nên từ pha lỏng kết tinh ra tinh thể đầu tiên chứa ít B hơn lượng B trong mẫu ban đầu. Bằng cách thay đổi nhiệt độ trong lò nhỏ và dịch chuyển dần, có thể đạt được một đầu thỏi chứa A nguyên chất và một đầu thì lượng tạp chất tăng lên.

Một khó khăn của việc sử dụng phương pháp này là cần ngăn chặn phản ứng của chất nghiên cứu với chén đựng mẫu và khí quyển trong lò nung. Để ngăn chặn phản ứng với khí quyển trong lò nung người ta phải dùng khí trơ, còn để ngăn chặn phản ứng giữa mẫu (nhất là vùng lỏng) với chén đựng thì phải đặt thổi mẫu theo hướng thẳng đứng mà không cần dùng chén đựng như thiết bị trên hình 54.



**Hình 54.**  
Thiết bị nóng chảy vùng trong lò đứng



**Hình 55.**  
Sơ đồ thiết bị nuôi đơn tinh thể theo phương pháp Verneuil

+) *Phương pháp Verneuil*. Phương pháp này tuy rất cũ nhưng hiện nay vẫn còn được sử dụng để nuôi tinh thể ngọc rubi hoặc đơn tinh thể corundum cho các thiết bị laser (hình 55).

Chất muốn nuôi đơn tinh thể ban đầu dưới dạng bột nguyên chất đựng trong bình 1, do một thiết bị rung có thể điều chỉnh dòng bột tinh thể cần nuôi rơi từng lượng nhỏ liên tục và đều đặn qua một ngọn lửa hidro-oxi (2), và hình thành một giọt lỏng trên đế 3. Đế này có thể nâng lên hạ xuống và xoay tròn nhờ bộ phận cơ 4. Đầu tiên các giọt lỏng tạo nên một hình nón trên đế 3. Khi nón này đã đạt kích thước và hình dáng xác định, người ta thay đổi chế độ đốt nóng để đỉnh nón chảy đều, rồi điều chỉnh nhiệt độ của ngọn lửa để những giọt nóng chảy rơi lên đỉnh tiếp theo, có thể kết tinh tạo nên phần cuống. Từ cuống các giọt nóng chảy rơi xuống sẽ kết tinh tiếp để tạo thành một thỏi tinh thể. Khi thỏi tinh thể đạt kích thước cần thiết thì tiếp tục giữ nhiệt độ ở một thời gian trong điều kiện chân không để tinh thể hoàn chỉnh và định hướng tốt.

### 10.3 Nuôi tinh thể từ pha hơi

Nuôi từ pha hơi đòi hỏi nhiều thời gian vì tinh thể lớn rất chậm. Tuy nhiên hiện nay phương pháp này đang được chú ý vì chúng cho các tinh thể hoàn hảo vượt hẳn so với các phương pháp khác. Người ta dùng phương pháp này chủ yếu để nuôi các màng mỏng đơn tinh thể và các tinh thể hình kim.

+) *Phương pháp thăng hoa-ngưng tụ*. Cho vật chất kết tinh từ pha hơi của chính nó. Phương pháp này thường dùng cho các chất dễ thăng hoa như naphthalen, iốt, cacbuasilic, cadimi sunfua,... Người ta dùng một bình kín (bằng thạch anh) chia thành hai vùng giữ ở hai nhiệt độ khác nhau: vùng 1 đặt pha rắn đa tinh thể có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thăng hoa. Vùng 2 đặt tinh thể mầm hay đế epitaxi (có sự tương ứng nhất định về hình học và kích thước giữa mặt mạng của tinh thể cần nuôi và mặt mạng của đế), nhiệt độ ở vùng này thấp hơn so với nhiệt độ vùng 1. Hơi thăng hoa từ vùng 1 bốc sang vùng 2 và ngưng tụ thành một lớp mỏng trên đế.

+) *Phương pháp bốc hơi trong chân không*. Nung vật rắn trong chân không cho chuyển thành hơi. Độ chân không trong hệ thống khoảng  $10 \div 6$  mmHg. Nếu dòng vật chất trên đường đi không bị các vật cản tán xạ thì sẽ di chuyển theo một đường thẳng. Người ta đặt đế hứng chùm vật chất đó làm cho chúng ngưng tụ lên mặt đế. Đế thường là tấm thủy tinh hoặc thạch anh, corun hoặc florit... Người ta có thể thu được các màng mỏng đa tinh thể có định hướng, hoặc đơn tinh thể.

Bằng phương pháp này có thể nuôi được màng mỏng đơn tinh thể Ge có bề dày khoảng 1500 Å trên đế florit ( $\text{CaF}_2$ ) giữ ở nhiệt độ  $450 \div 700^\circ\text{C}$ .