

# 第三部分 晶体的溶液法生长

- 一. 晶体生长方法的分类;
- 二. 溶液法晶体生长的基本原理;
  1. 溶液的相关概念
  2. 溶剂的选择
  3. 溶液降温法简介
- 三. 溶液稳定性的表征

# 一. 晶体生长方法的分类

# 1. 晶体生长方法简介

**生长**：生物体在一定的生活条件下，  
体积和重量逐渐增加。

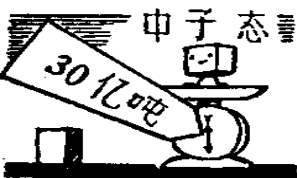
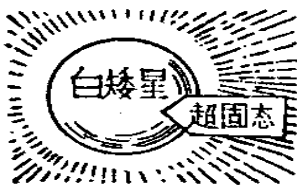
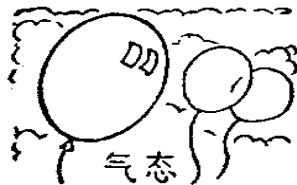
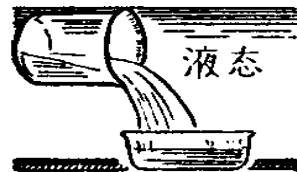
（现代汉语词典）

**Grow**: to increase in size, quantity, or  
degree, or in some specified manner  
(Webster)

# 晶体生长是一个相变过程

**相：**具有化学组成和物理性质（密度、强度、硬度、热膨胀系数、介电常数、热容、弹性模量、粘度、电阻率、热导率、折射率、气孔率、晶体结构等）完全相同的宏观物理系统。

**相变：**物质系统从一个相转变到另一个相，中间伴随着自由能变化而发生相的结构变化。



## 2. 晶体生长方法分类

- **溶液生长法**：降温法、恒温蒸发法、温差水热法、循环流动法、凝胶法等；
- **熔体生长法**：提拉法、坩埚下降法、焰熔法、导模法、冷坩埚、助熔剂法、水平区熔法、浮区法等；
- **气相生长法**：真空蒸发镀膜法、升华法、气相外延生长法、化学气相沉积等；
- **固相生长法**：高压法、再结晶等。

### 3. 晶体生长方法的选择依据

根据晶体的性质并考虑晶体的生长成本  
选择合适的生长方法

## 二. 溶液法晶体生长的基本原理

# 溶液法

**原理：**将原料（溶质）溶解在溶剂中，采取适当的措施造成溶液的过饱和状态，使晶体在其中生长。

# 1. 溶液的相关概念

①**溶液的定义**：由两种或两种以上物质所组成的均匀混合体系称为溶液。广义的溶液包括气体溶液、液体溶液和固体溶液。

②**溶解度**：溶解度是考察溶液中生长晶体的最基本参数。溶解度可用在一定条件（温度、压力）下饱和溶液的浓度来表示。

在一定温度下，某物质在100g溶剂中达到饱和状态时所溶解的溶质的质量，叫做这种物质在这种溶剂中的溶解度。

### ③饱和溶液：

与溶质固相处于平衡状态的溶液称为该物质的饱和溶液

### ④溶质在溶液中的浓度表示方式：

体积摩尔浓度：一升溶液中所含溶质的摩尔数；

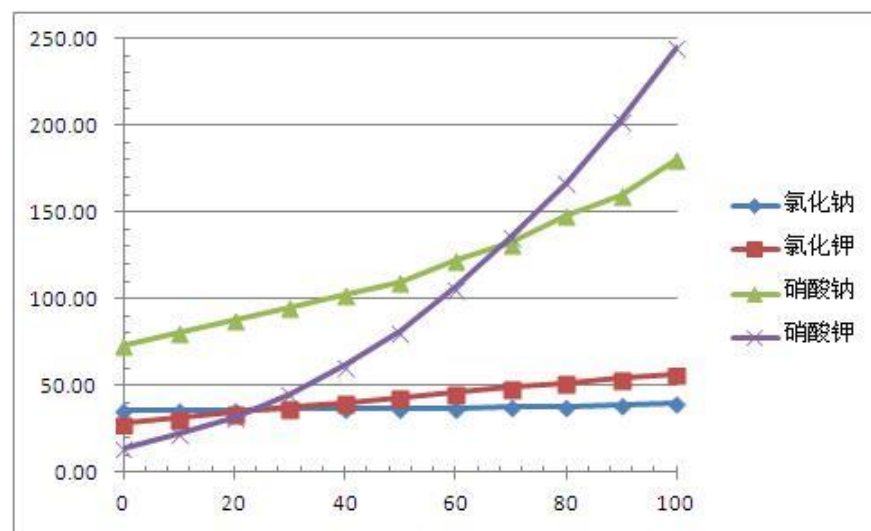
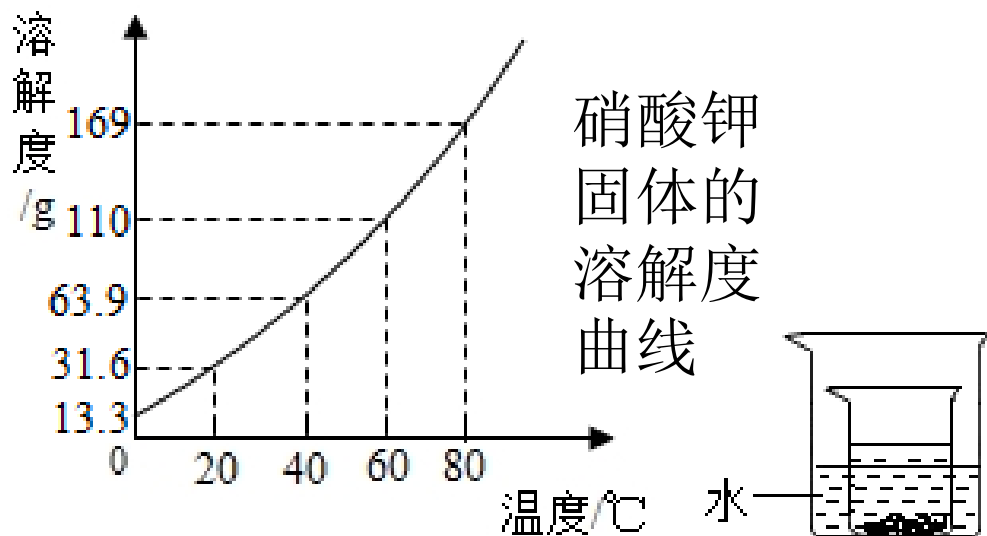
摩尔分数：溶质摩尔数对溶液总摩尔数之比；

重量百分数：100g溶液中所含溶质的克数；

重量比：100g溶剂中所含溶质的克数；

## ⑤溶解度曲线:

**物质的溶解度随温度变化的曲线。**溶解度曲线实际上给出了不同温度下的饱和溶液浓度，所以溶解度曲线也称为饱和曲线。在一定条件下，对给定的物质，这条曲线是确定的，可以通过准确测定物质在不同温度下的溶解度绘制出来。



## 2. 溶剂的选择

从溶液中生长晶体除了最常用的溶剂-水以外，还可以使用其他溶剂，如重水、乙醇、丙醇、氯仿、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯等。有时候还应用两种或多种溶剂混合物，如乙醇-水、乙醇-甲苯、甲醇-甘油等。

选择溶剂时，一般需要综合考虑溶剂的性质、经济和安全等方面的因素。

## 溶剂选择具体地说需要注意以下问题：

**(1) 对溶质要有足够大的溶解度（一般要求在10-60%的范围内）。**这里有一条“相似相溶”规律，及物质易溶于化学上与其相似的溶剂中。例如，一些极性大的盐类易溶于水，非极性溶质在非极性溶剂中的溶解度要比在极性溶剂中大得多。

**(2) 合适的溶解度温度系数，溶剂对溶质最好有正的溶解度温度系数。**但也不宜过大，因为后者要求十分精密的温度控制。

**(3) 有利于晶体生长。**溶质和溶剂之间在结构上的关系对晶体生长有一定的影响，例如联苯酰（ $C_6H_5CO$ ），在乙醇中有较大的溶解度，但不能从其溶液中结晶，而能从结构上与其有相似之处的苯 $C_6H_6$ 中结晶。这表明从溶液中生长晶体的难易程度，可能取决于溶质在晶体中和在溶液中**缔合情况**的相似性。这里还涉及到溶质和溶剂的相互作用问题。另外，选择溶剂时还需要注意使溶质在该溶剂中结晶时呈现**有利的晶癖**。如使结晶呈板状而不是针状，这一点在工业结晶中十分重要。

**(4) 纯度和稳定性要高。** 溶剂应无色**透明**和尽可能的**纯净**，在化学上则要稳定、不分解、不氧化也不与溶质起化学作用及对容器材料无腐蚀性等。如使用有机溶剂，还需要选择与其不起作用的**密封材料**等。

**(5) 其他要求，如溶剂的挥发性要低、粘度和毒性要小、价格要便宜等。**

# 一些溶剂的性质

溶 剂	熔点(°C)	沸点(°C)	比 重	简 要 说 明
水	0	100	1.0	无害,不易燃、便宜
重 水	3.80	101.4	1.105	昂贵
乙 醇	-117.3	78.5	0.789	易燃
丙 酮	-95	56.5	0.792	易燃
苯	5.5	80.1	0.879	易燃,有毒
甲 苯	-95	110.6	0.87	易燃,有毒
氯 仿	-63.5	61.28	1.498	有毒
甲 醇	-97.8	64.65	0.796	易燃,有毒
四氯化碳	-22.8	76.8	1.595	有毒
二硫化碳	-108.6	46.3	1.26	易燃,有毒
乙 醚	-116.3	34.6	0.713	十分易燃
二 甲 苯	-29	144.4	0.88	易燃
吡 啶	-42	115.3	0.98	有毒
松 节 油	< -10	159	0.87	易燃
己 烷	-94.3	69.0	0.66	易燃

名称及缩写	化学式	溶剂	生长方法	工艺要领
酒石酸钾钠 (KNT)	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	起始温度 45℃, 降温先慢后快, 1~2 月可长出 10 余公斤单晶
罗谢尔盐 (RS)			密封, 静置冷却, 静置蒸发	配制浓度为 134 g/100 mL 水的溶液, 加热至完全溶解, 然后在密封容器中静置、冷却、结晶。 配制浓度为 130 g/100 mL 水的溶液, 加热至完全溶解, 静置蒸发结晶
钾矾, 明矾	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	起始温度 48℃, 降温速度约 0.2℃/d
			密封, 静置冷却	配制浓度为 24 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
			静置蒸发	配制 20 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
铬, 矾	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	与明矾类似
			密封, 静置冷却	配制 65 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
			静置蒸发	配制 60 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
酒石酸乙二胺 (EDT)	$(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	EDT 无水物 40.6℃ 以上稳定, 但也可在 40.6℃ 以下生长
酒石酸钾 (DKT)	$\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	起始温度 60℃
磷酸二氢铵 (ADP)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	生长区间 50~30℃, 以 (001) 切片为籽晶, 成锥过程降温稍快
			温差流动	溶液强制流动, 两个月可长出 20 kg 单晶
磷酸二氢钾 (KDP)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	降温, 转晶	起始温度 50~60℃, 见 ADP

氯化钠	NaCl	H <sub>2</sub> O	蒸发	含 0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1% Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 的饱和溶液在 75℃ 蒸发半小时可得线度为 6 mm 的透明立方体结晶。无 Pb <sup>2+</sup> 则结晶不透明
氯酸钠	NaClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	降温, 转晶	起始温度 51℃, 降温速度 0.2℃/d
			密封, 静置冷却	配制 117.4 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
			静置蒸发	配制 113.4 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
蔗糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> O	静置降温	
硫酸镍	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	降温, 转晶	50~30℃ 区间降温得六水物, 35℃ 以下形成七水物
过硼酸钠	NaBO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	密封, 静置冷却	配制 52 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
			静置、蒸发	配制 50 g/100 mL 水的溶液, 见 KNT
五硼酸钾	KB <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O	降温, 转晶	起始温度 50~60℃, pH≈7
甲酸锂	LiCOOH·H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	降温, 转晶	起始温度 45℃, pH≈6
六次甲基四胺 (HMTA)	N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	乙醇	降温, 转晶	起始温度约 50℃
邻苯二甲酸氢钾 (KAP)	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	降温, 转晶	起始温度 55℃
季戊四醇 (PET)	C (CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	降温	生长区间 (87~92) ~ (80~85)℃
山梨六醋酸酯 (SHA)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	乙醇	降温, 转晶	生长区间 56~48℃

### 3. 降温法※

**基本原理：** 利用物质较大的正溶解度温度系数，在晶体生长过程中逐渐降低温度，使析出的溶质不断在晶体上生长。

**关键：** 晶体生长过程中掌握适合的降温速度，使溶液处在亚稳态区内并维持适宜的过饱和度。

**要求：** 物质溶解度温度系数不低于 **1.5g/kg°C**

# 溶液降温法基本步骤

- ① 根据溶解度曲线配置饱和溶液；
- ② 过滤溶液；
- ③ 溶液在饱和点温度以上过热；
- ④ 溶液降温至饱和点温度，引入籽晶；
- ⑤ 设定降温程序，进行晶体生长；
- ⑥ 取出晶体。

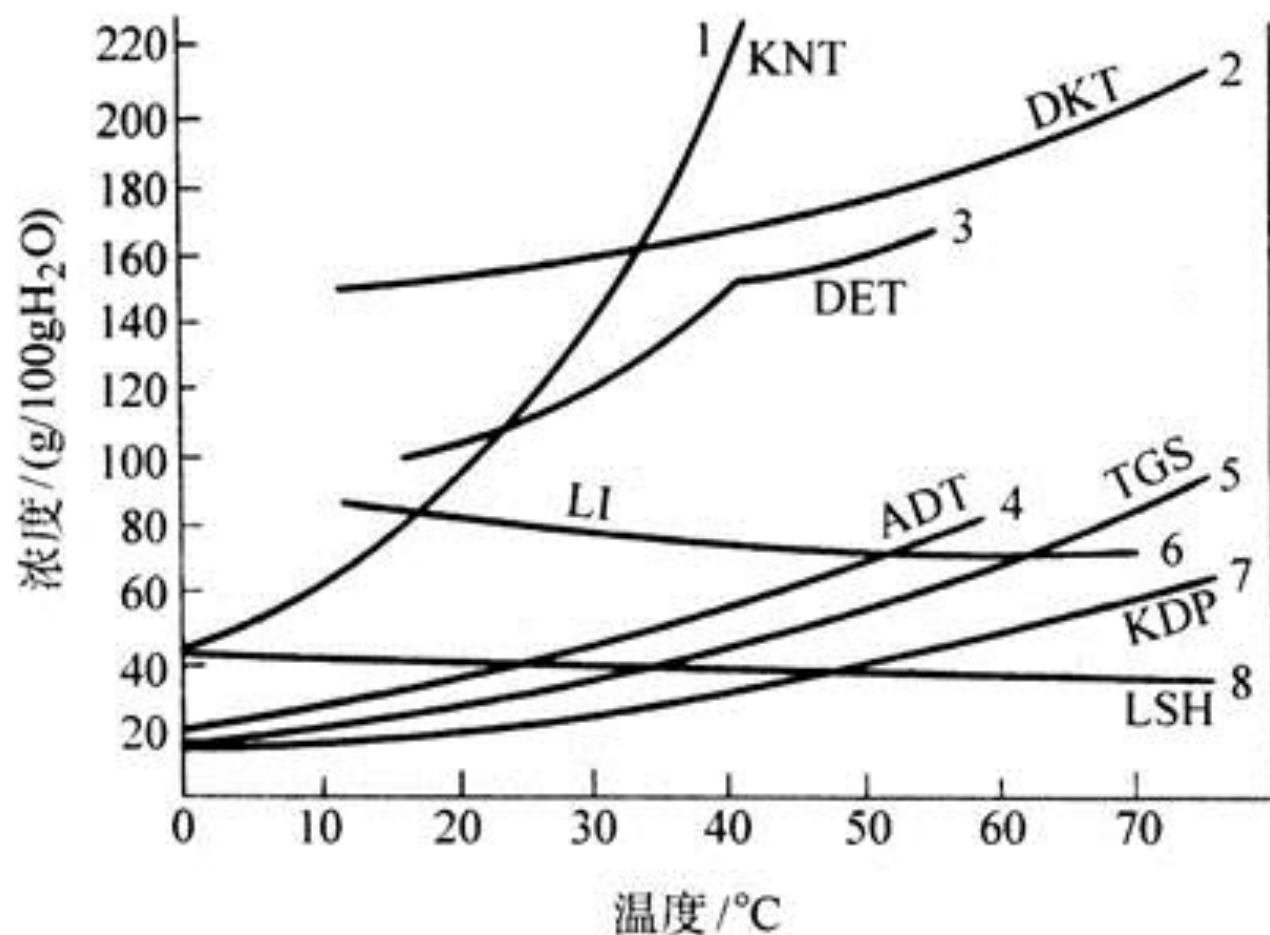


图 3.3 一些水溶性晶体的溶解度曲线。

1. 酒石酸钾钠 (KNT); 2. 酒石酸钾 (DKT); 3. 酒石酸乙二胺 (EDT);  
 4. 磷酸二氢铵 (ADP); 5. 硫酸甘氨酸 (TGS); 6. 碘酸锂 (LI); 7. 磷酸二氢钾 (KDP); 8. 硫酸锂 (LSH).

# 优点:

- (1) **晶体可在远低于其熔点的温度下生长。**有许多晶体不到熔点就分解或发生不希望有的晶型转变,有的在熔化时有很高的蒸汽压(高温下某种组分的挥发将使熔体偏离所需要的成分)。在低温下使晶体生长的热源和生长容器也较易选择。
- (2) **降低粘度。**有些晶体在熔化状态时粘度很大,冷却时不能形成晶体而成为玻璃。溶液法采用低粘度的溶剂可避免这一问题。

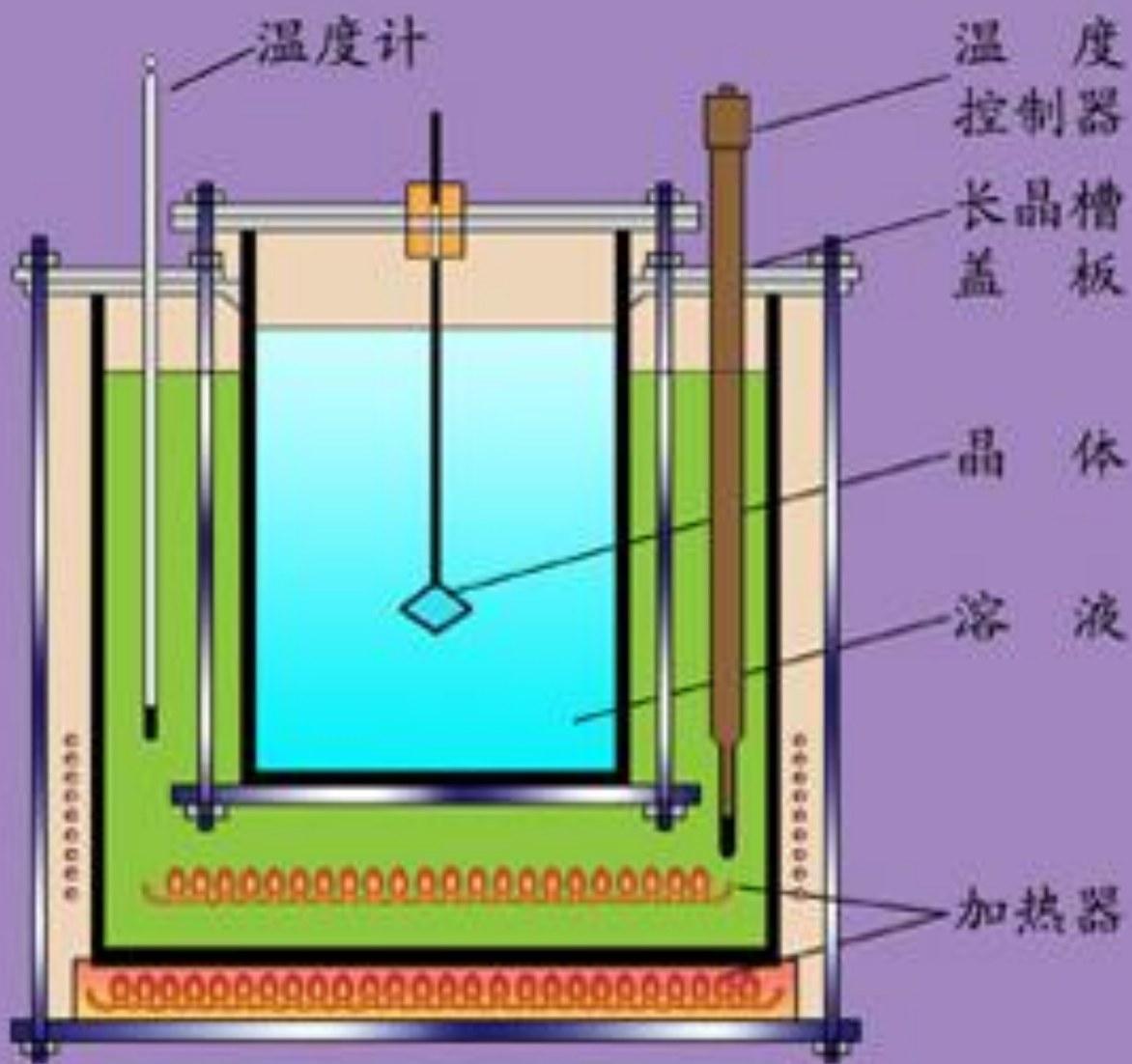
## 优点:

- (3) 容易长成大块的、均匀性良好的晶体，且有较完整的外形。
- (4) 在多数情况下，可直接观察晶体生长过程，便于对晶体生长动力学的研究。

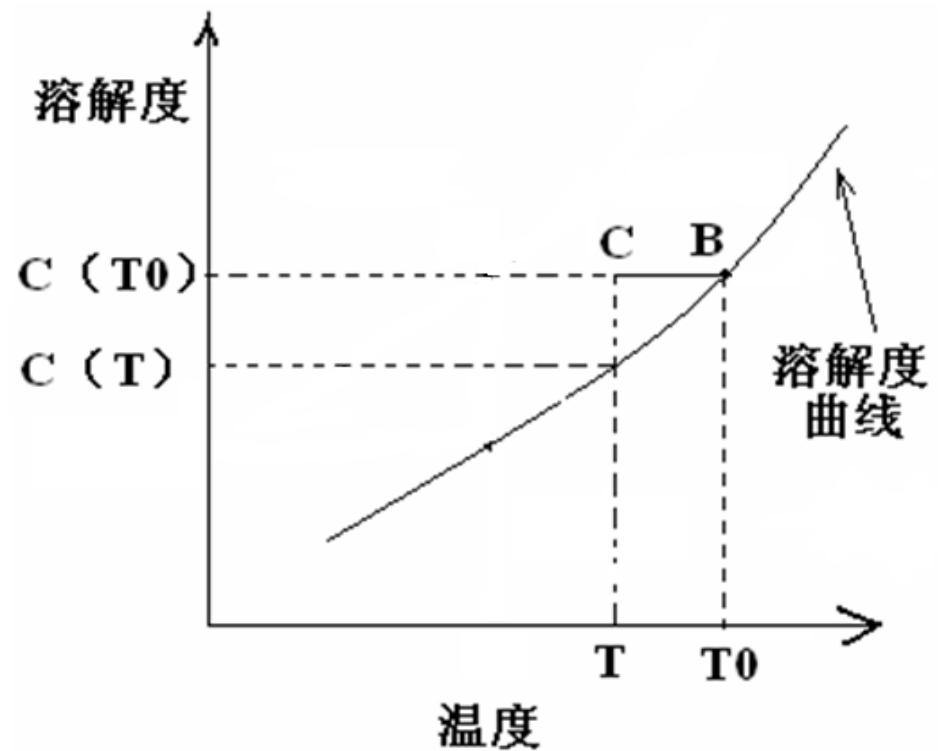
## 缺点：

- ◆ 1. 组分多，影响晶体生长的因素比较复杂；
- ◆ 2. 生长速度慢，周期长（一般需要数十天乃至一年以上）；
- ◆ 3. 对控温精度要求高（经验表明，为培养高质量的晶体，温度波动一般不易超过百分之几，甚至是千分之几度。

# 溶液降温法晶体生长装置



## 过饱和度 $\sigma$ 的定义



C点浓度驱动力:  $\Delta C = C(T_0) - C(T)$  或  $\Delta T = T_0 - T$

C点过饱和比  $s$ ,  $s = C(T_0) / C(T)$

C点 (相对)过饱和度表示:

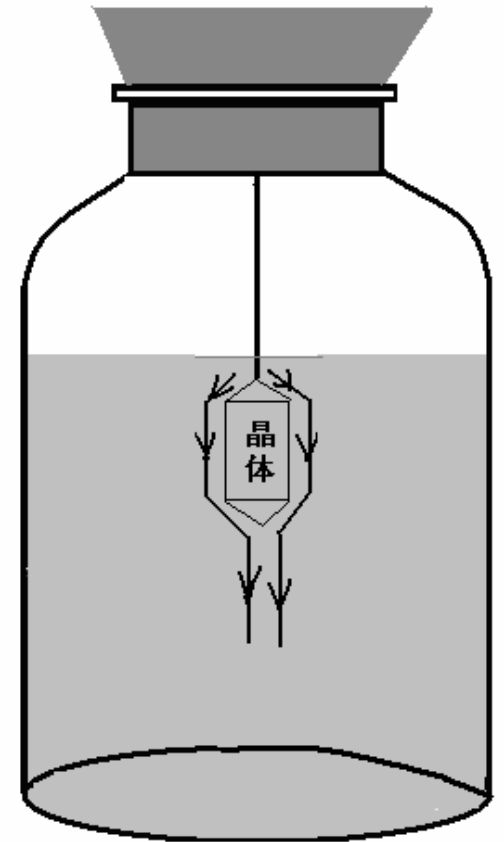
$$\sigma_c = \Delta C / C(T) \text{ 或者 } \sigma_c = \Delta T / T$$

# 溶解度和饱和点温度的实验测定

**(1) 平衡法** 在接近饱和的溶液中，放入一些溶质固体，在一定温度下不断搅拌，直到溶液中尚余少量固体不再溶解为止，此时溶液的温度即可看成是溶液的饱和温度。

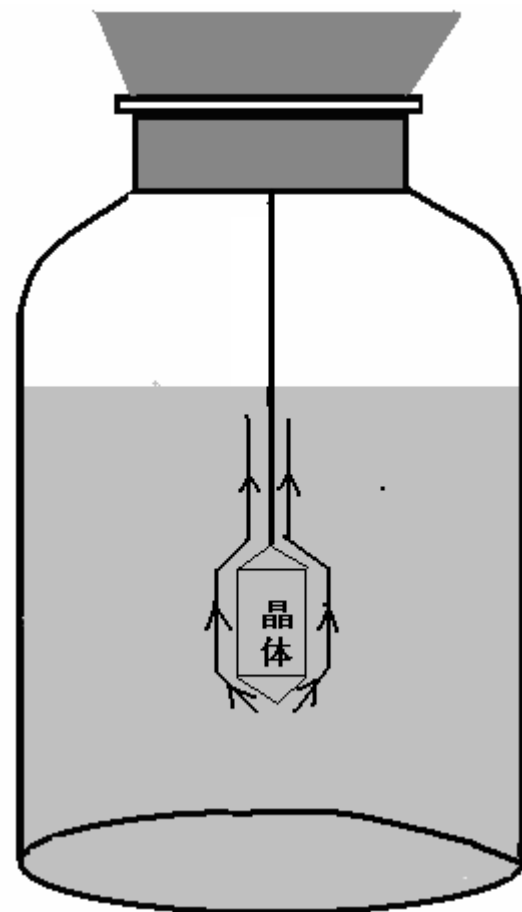
**(2) 浓度涡流法** 用尼龙线将一小块晶体悬在其接近饱和和温度的溶液中，仔细观察晶体及其附近的液流情况。

如果溶液是不饱和的，则晶体**棱角变得圆滑**。靠近晶体表面的溶液，由于晶体的溶解，其浓度比周围溶液浓度大，因而变得较重而向下运动，**形成向下的溶解涡流**。



如果溶液是过饱和的，则晶体呈现生长现象，**晶面变光滑，棱角发毛变白**。晶体附近的溶液由于溶质在晶体上析出，密度变小，因而形成**一股向上运动的液流**。涡流是溶液中浓度差造成的对流运动。距饱和温度越远，涡流越明显；离饱和温度愈近，涡流就愈微弱；在饱和温度下，涡流完全消失。

因此可以通过观察涡流的变化来确定饱和温度。

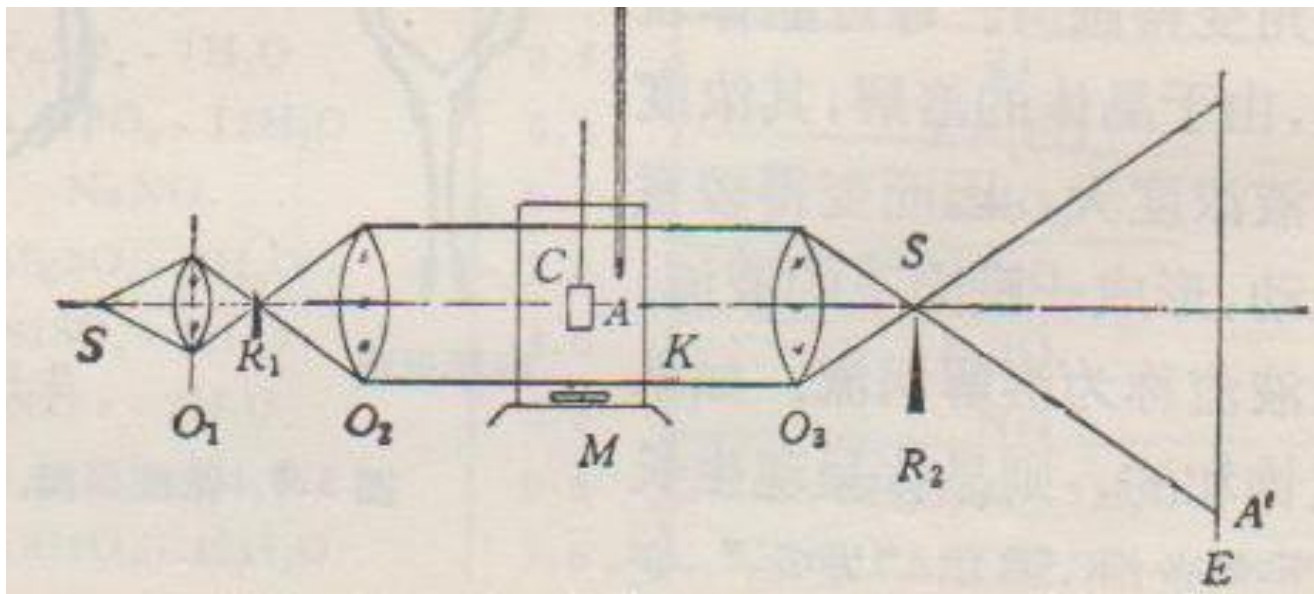


### (3) 光学效应法

溶液接近饱和温度时，涡流十分微弱，**凭肉眼要把温度测定得很准确是困难的。**

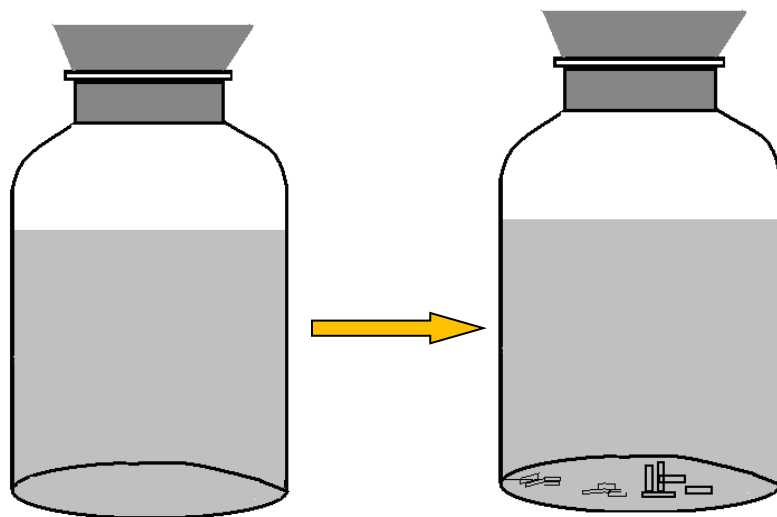
当晶体处于与它不相平衡的母液中时，紧贴晶体附近有一薄层溶液，晶体溶解和生长时，溶质的扩散输出和输入都通过这一薄层进行，该薄层溶液称为**扩散层**。扩散层存在浓度梯度，当溶液接近饱和温度时，扩散层的浓度梯度趋于消失。溶液到饱和温度时，扩散层消失。

**扩散层是浓度不均匀**的区域，因此在光学上也是不均匀的，光线通过这一区域时会因**折射率梯度方向不同而发生不同的偏折。**

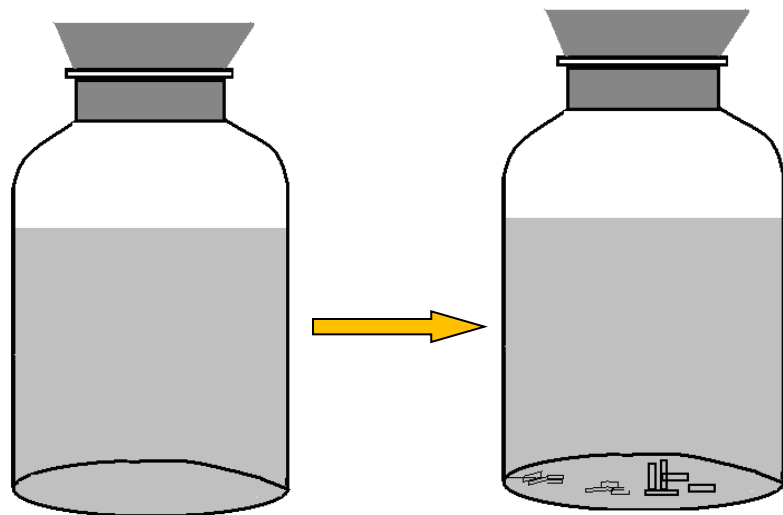
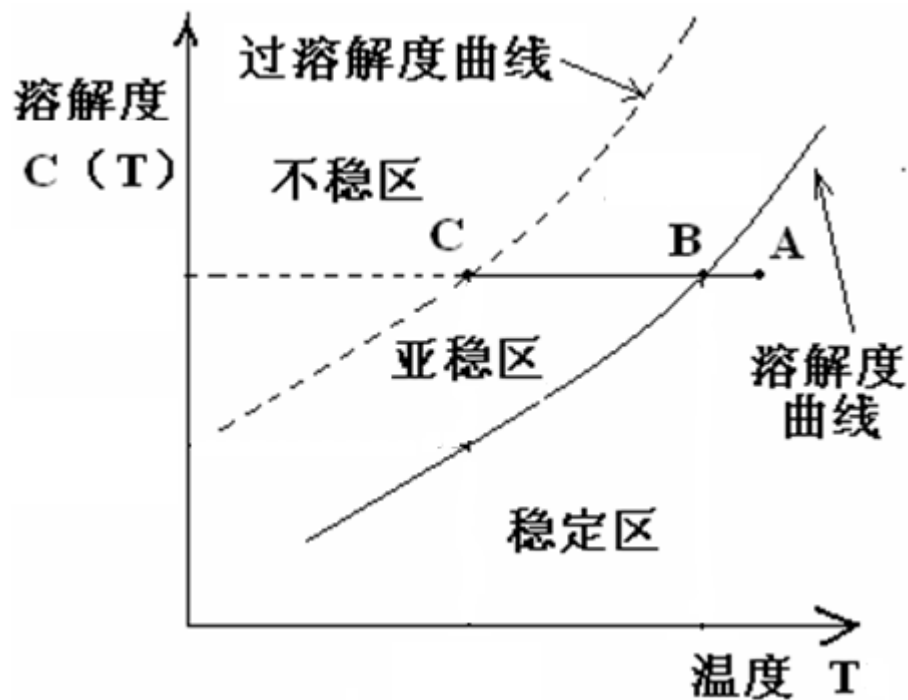


扩散层是浓度不均匀的区域，因此在光学上也是不均匀的，光线通过这一区域时会因折射率梯度方向不同而发生不同的偏折。

### 三. 溶液稳定性的表征



# 溶液三个区域的划分



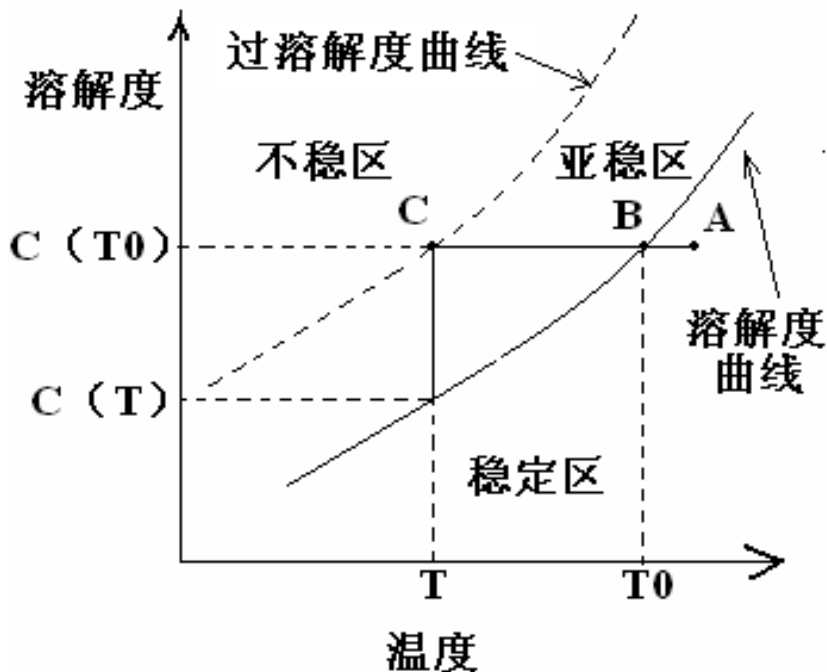
溶液随温度变化过程可划分为三个区域：**稳定区**、**亚稳(过饱和)区**、**不稳(过饱和)区**。

## 溶液在三个区域内的特点：

- (1) 在稳定区内溶液还没有达到饱和状态，不可能生长晶体。
- (2) 在不稳区溶液可以自发成核，不能稳定存在。
- (3) 在亚稳区溶液已经过饱和，但是溶液不能自发成核，但在引入的籽晶上晶体可以生长。

这三个区域以亚稳区最为重要，从溶液中生长晶体都是在这个区域内进行。

# 溶液的亚稳区宽度



如果溶液的饱和点温度为 $T_0$ ，降温到温度 $T$ 时溶液中出现自发结晶，那么亚稳区的宽度就可以表示为：

$$\Delta T_{\max} = T_0 - T, \quad (1)$$

对应的最大绝对过饱和度为：

$$\Delta C_{\max} = C_0(T_0) - C(T) \quad (2)$$

或者用相对过饱和度表示：

$$\sigma_{\max} = \Delta C_{\max} / C(T) \quad (3)$$

$$\text{或 } \sigma_{\max} = \Delta T_{\max} / T \quad (4)$$

溶液亚稳区宽度是溶液稳定性的重要标志，溶液的亚稳区宽度越大表明溶液的稳定性越好，晶体生长只能在没有自发成核但溶液又过饱和的亚稳区中进行。

# 诱导期:

## 溶液法晶体生长的周期较长

**定义:** 溶液的诱导期是在一定过饱和度（在亚稳区内）下，整个溶液系统在没有自发成核的条件下溶液能稳定存在的时间。

# 表征溶液稳定性的两个重要参数

- ✓ **亚稳区宽度：** 如果溶液的饱和点温度为 $T_0$ ，降温到温度 $T$ 时溶液中出现自发结晶，那么亚稳区的宽度就可以表示为： $\Delta T_{\max} = T_0 - T$
- ✓ **诱导期：** 溶液的诱导期是在一定过饱和度（在亚稳区内）下，整个溶液系统在没有自发成核的条件下溶液能稳定存在的时间。

# 作业

- 1.溶液法晶体生长的基本原理？
- 2.溶液法晶体生长的优缺点？
- 3.溶液法晶体生长中溶剂的选择应注意哪些问题？
- 4.掌握溶液相对过饱和度和亚稳区宽度的计算。
- 5.溶液的亚稳区宽度和诱导期的定义？
- 6.晶体生长方法主要分为几大类？