

LIVIO ZEFIRO \*

## TECNICHE SPERIMENTALI PER LA DETERMINAZIONE DEL RUOLO DELLA DIFFUSIONE E DELLA CONVEZIONE NELLA CRESCITA DEI CRISTALLI DA SOLUZIONE

RIASSUNTO. — L'andamento della concentrazione nella soluzione attorno ad un cristallo in fase di crescita è stato studiato da vari Autori con tecniche interferometriche.

Una semplice descrizione basata sull'assunzione di un meccanismo puramente diffusivo risulta insufficiente a causa della convezione, presente anche in volumi di soluzione ridotti, il cui ruolo è stato evidenziato grazie all'interferometria olografica.

ABSTRACT. — The concentration of the solution around a growing crystal has been studied by many Authors using interferometric techniques.

A simple description based on the assumption of a purely diffusive mechanism appears inadequate since the convection, effective even in reduced volumes, always affects the growth.

This has been experimentally shown by holographic interferometric techniques set up in our laboratory.

I primi studi significativi sul ruolo assunto dalla soluzione circostante un cristallo in fase di crescita sono probabilmente da attribuire a LEHMANN (1877), il quale mise a punto diverse tecniche per ottenere una rappresentazione qualitativa del campo di concentrazione attorno ad un cristallo: impiegò ad esempio sostanze in grado di produrre soluzioni fortemente colorate ed osservò le variazioni d'intensità cromatica in prossimità del cristallo.

NERNST nel 1904 fece l'ipotesi che la concentrazione della soluzione in contatto con il cristallo fosse la concentrazione di saturazione  $C_s$ , ma misure dell'indice di rifrazione basate sull'angolo di riflessione interna totale eseguite quasi contemporaneamente da MIERS su  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  condussero ad un valore  $C_0$  della concentrazione tale che

$$C_s < C_0 < C_\infty$$

dove  $C_\infty$  è la concentrazione della soluzione sovrassatura lontano dal cristallo.

Successivamente BERTHOUD (1912), VALETON (1924) e FRIEDEL (1926) distinsero nel meccanismo di crescita 2 fasi:

- a) apporto di materia per diffusione;
- b) incorporazione nel cristallo;

\* Istituto di Mineralogia dell'Università di Genova.

regolate dalle seguenti equazioni:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{d} (C_{\infty} - C_0) \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = K (C_0 - C_s) \quad (2)$$

dove:

$\frac{dm}{dt}$  = quantità di soluto al secondo che giunge per diffusione e viene eliminata per cristallizzazione;

D = coefficiente di diffusione;

d = larghezza dello strato di soluzione interessato al processo di diffusione;

K = coefficiente di velocità di crescita di una faccia.

Eliminando  $C_0$  che compare in entrambe le equazioni, si ottiene:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{d + \frac{D}{K}} (C_{\infty} - C_s) \quad (3)$$

$\frac{D}{d + \frac{D}{K}}$  = coefficiente di velocità effettiva di crescita secondo Friedel.

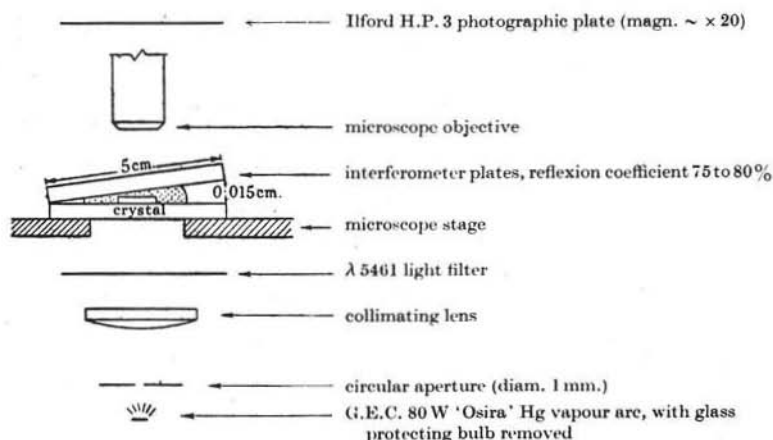


Fig. 1. — Rappresentazione schematica dell'apparato impiegato da Humphreys-Owen (Proc. Roy. Soc., 1949, pag. 220).

BERG (1938), BUNN (1949) e HUMPHREYS-OWEN (1949) effettuarono misure della concentrazione mediante una tecnica interferometrica consistente nel porre un cristallo di  $\text{NaClO}_3$ , precedentemente formato, in una soluzione sovrasatura tra 2 lamine di vetro, argentate allo scopo di renderle parzialmente riflettenti, e formanti

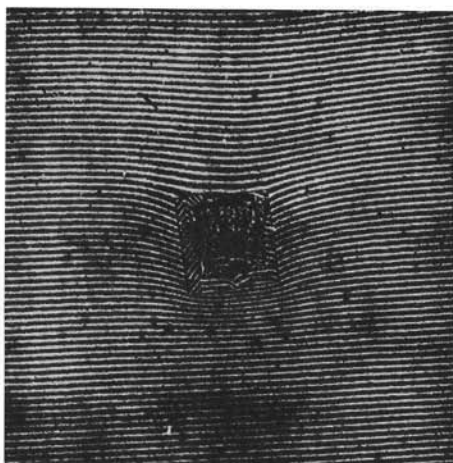


Fig. 2. — Frange d'interferenza ottenute con il dispositivo di Fig. 1.

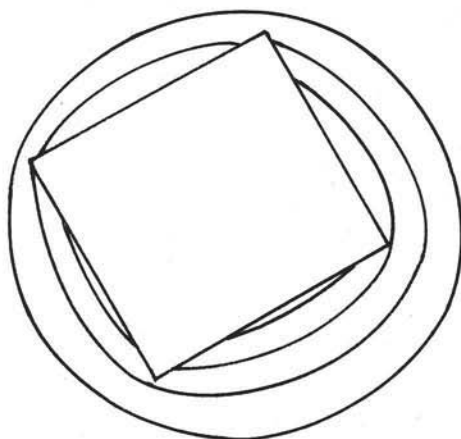


Fig. 3. — Distribuzione della concentrazione attorno ad un cristallo in fase di crescita ottenuta dall'esame di un pattern interferometrico del tipo di Fig. 2.

riesce a colmare lo spazio tra le due lamine, cosicchè la diffusione che si instaura relativamente alla faccia superiore può inficiare i risultati.

Dal momento che la faccia cresce piana, BERG dedusse che ci doveva essere un trasporto di materia lungo la faccia in uno strato, troppo sottile perchè potesse essere osservato con la tecnica interferometrica impiegata, costituente una transizione tra stato solido e stato liquido e simile a quello introdotto da VOLMER (1932) nella crescita da fuso.

un leggero cuneo (fig. 1). Illuminando con una radiazione monocromatica, si origina un sistema di frange d'interferenza, rettilinee se la planarità delle lamine è accurata e se è uniforme l'indice di rifrazione della soluzione all'interno del cuneo.

Variazioni locali dell'indice di rifrazione, dovute alla diminuita concentrazione in prossimità del cristallo in fase di crescita, provocano una curvatura delle frange (fig. 2): è così possibile valutare la distribuzione dell'indice di rifrazione, da cui si ricava quella della concentrazione (fig. 3) in base alla relazione lineare che le lega.

Dai dati ottenuti si concluse che la concentrazione non era uniforme lungo le facce del cristallo ma aveva un minimo al centro delle facce, dove d'altro canto era massima la componente, normale alla faccia, del gradiente di concentrazione, proporzionale al flusso di cristallizzazione nell'ipotesi che il meccanismo di apporto di soluto fosse puramente diffusivo.

Sia HUMPHREYS-OWEN che più tardi KRUEGER e MILLER (1953) allo scopo di ottenere un'immediata interpretazione qualitativa delle frange, disposero le lamine semiargentate parallelamente ed ottennero lo stesso tipo di distribuzione di concentrazione.

Questo metodo ha però lo svantaggio che il cristallo crescendo non sempre

Nel corso della « Discussion of the Faraday Society on Crystal Growth » del 1949, FRANK si pronunciò contro questa ipotesi in base a considerazioni concernenti



Fig. 4. — Crescita regolare.

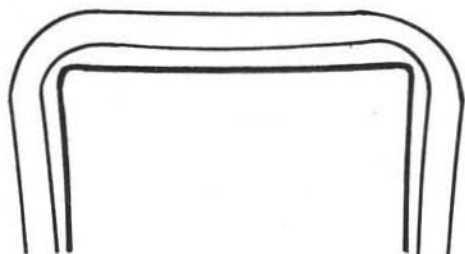


Fig. 5. — Crescita dendritica.

il libero cammino medio delle molecole di soluto ed espresse l'opinione che, in relazione alla geometria del sistema, non fosse lecito prescindere dalla convezione, la cui presenza avrebbe invalidato l'assunto che il flusso di soluto fosse semplicemente proporzionale alla componente normale del gradiente di concentrazione.

Lo studio della crescita da soluzione è stato poi portato avanti da un gruppo di ricercatori dell'Università di Strassburgo: GOLDSZTAUB e KERN (1953), FOLLENIUS (1959), QUIVY (1965), ITTI (1966), GOLDSZTAUB, ITTI e MUSSARD (1969) i quali impiegarono tecniche interferometriche in luce bianca polarizzata basate

sull'uso del microscopio interferenziale Baker o dell'interferometro a birifrazione di Françon.

In questi dispositivi si fanno interferire i due fasci, ottenuti da una lamina birifrangente, che hanno attraversato il campione: è possibile così misurare il ritardo ottico tra la zona perturbata della soluzione e una seconda zona abbastanza lontana dal cristallo da poterla considerare non perturbata.

Dal momento che il contenitore è a facce parallele, le frange d'interferenza ottenute attorno al cristallo sono curve di equiconcentrazione della soluzione. In base alla loro forma, si è pervenuti alla distinzione tra due tipi di crescita:

- a) crescita regolare in cui le frange, approssimativamente parallele alle facce, le intersecano in prossimità degli spigoli (fig. 4);
- b) crescita dendritica (o scheletrica a seconda della nomenclatura adottata) in cui le frange seguono il contorno del cristallo senza mai intersecarlo (fig. 5).

I risultati ottenuti sono stati interpretati in primo luogo tenendo conto della sola diffusione e considerando il problema come bidimensionale.

Si è quindi utilizzata l'equazione di Fick:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4)$$

per integrare la quale si è posta la condizione iniziale che al tempo  $t = 0$  la concentrazione fosse costante

$$c(x, y, 0) = C_{\infty}$$

nonchè le condizioni al limite

$$c(\infty, t) = C_{\infty}$$

e lungo la faccia, a seconda che si consideri la crescita dendritica o quella regolare, rispettivamente:

$$C_0 = \text{costante} \quad \text{o} \quad \frac{\partial c}{\partial n} = \text{costante}$$

L'integrazione portata a termine da BOSCHER ha fornito un accordo di tipo qualitativo tra la funzione  $c(x, y, t)$  e l'andamento delle frange ottenute sperimentalmente.

Il passo successivo è consistito nel confrontare la velocità di crescita  $V_m$  misurata al centro della faccia con quella  $V_c$  calcolata dalla relazione

$$V_c = \frac{dm}{\rho S dt} = \frac{D}{\rho} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 \quad (5)$$

dove  $\rho$  è la densità e  $S$  la superficie.

La soluzione dell'equazione di Fick unidimensionale

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6)$$

con le opportune condizioni al contorno, è la seguente:

$$c(x, t) = C_0 + (C_{\infty} - C_0) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7)$$

dove:

$$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du$$

Il gradiente di concentrazione calcolato in  $x = 0$  vale:

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 = \frac{C_{\infty} - C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (8)$$

È così possibile calcolare  $V_c$  e constatare che in numerosi casi

$$V_m \approx 2V_c \quad (9)$$

Il fattore 2 può essere spiegato con il fatto che la velocità di crescita misurata è una velocità media, mentre quella calcolata è una velocità istantanea; se si considera il valore medio di  $V_c$  nell'intervallo temporale compreso tra  $T_1$  e  $T_2$ :

$$\bar{V}_c = \frac{2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{D}{\rho} \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{0, T_2} - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{0, T_1} \right] \quad (10)$$

Dal momento che sperimentalmente si rileva che, salvo il periodo iniziale,  $\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0$  si mantiene pressochè costante, si è posto:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{0,T} \approx \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{0,T_1} \quad (11)$$

per cui:

$$\bar{v}_c = 2 \frac{D}{\epsilon} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 \quad (12)$$

È fondamentale rilevare che l'accordo di massima tra  $V_c$  e  $V_m$  deriva unicamente dall'aver imposto la condizione (11), non giustificabile dalla sola diffusione, per cui occorre introdurre anche la convezione.

Facendo l'ipotesi semplificata che la velocità di convezione sia costante al variare di  $x$  e di  $t$ , l'equazione che regola il trasporto di materia diviene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (13)$$

dove  $V$  è la velocità di convezione e per il gradiente di concentrazione sulla faccia del cristallo si ottiene:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 = \left[ \frac{C_{\infty} - C_0}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{v}{2D} C_0 \right] e^{-\frac{v^2}{4D} t} \quad (14)$$

Imponendo valori crescenti alla velocità di convezione, si ottengono le curve mostrate in fig. 6; si constata che l'introduzione della convezione porta ad una diminuzione dello scarto rispetto alla curva sperimentale.

### Studio della crescita da soluzione mediante l'interferometria olografica

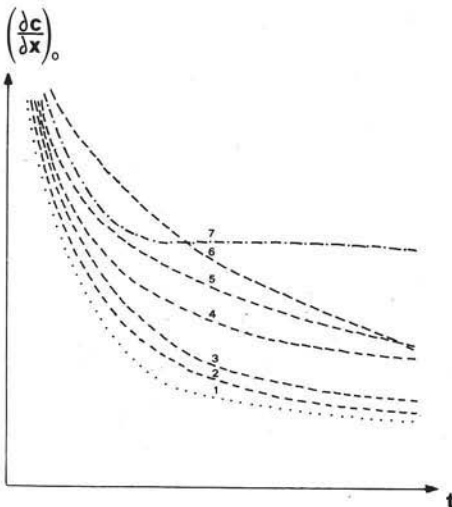


Fig. 6. — Variazione della velocità di crescita in funzione del tempo: 1 = andamento teorico relativo alla sola diffusione; 2-6 = introducendo velocità di convezione crescenti; 7 = curva sperimentale.

L'interferometria olografica, già impiegata nel nostro laboratorio allo scopo di ottenere una topografia a livello microscopico delle superfici studiate, è stata applicata allo studio della crescita da soluzione.

Un vantaggio dell'interferometria olografica consiste nel fatto che essa effettua una correlazione tra due fronti d'onda e non tra il fronte d'onda in esame e un fronte d'onda piano come nell'interferometria classica.

Inoltre la coerenza della sorgente laser impiegata permette di studiare volumi maggiori di soluzione, cosicchè si possono seguire agevolmente i fenomeni convettivi.

Una visione d'assieme dell'apparato sperimentale usato è mostrato in fig. 7 ed il suo schema in fig. 8.

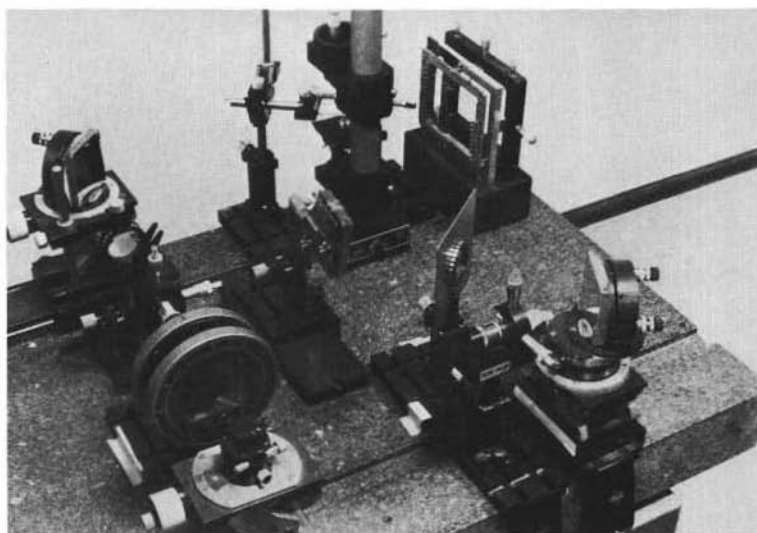


Fig. 7. — Visione d'insieme dell'apparato sperimentale impiegato per lo studio della crescita da soluzione mediante interferometria olografica.

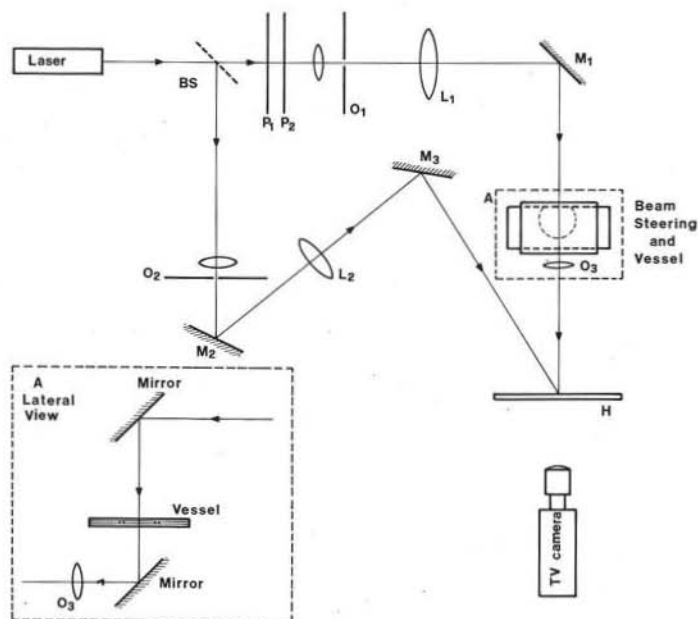


Fig. 8. — Schema dell'apparato mostrato in Fig. 7: BS = beam splitter, P = polizzatori, O = obiettivi, L = lenti, M = specchi, H = lastra olografica; A = beam steering e vaschetta.

I due raggi laser collimati, ottenuti dal beam splitter BS, vengono allargati attraverso gli obiettivi O e le lenti L; uno dei due fasci attraversa il campione in esame, l'altro costituisce il fascio di riferimento: entrambi vengono inviati mediante

gli specchi  $M$  sulla lastra olografica dove interferiscono dando luogo ad un reticolo a trasmissione d'ampiezza sinusoidale, avente un passo dell'ordine del micron, che può essere registrato fedelmente dall'emulsione olografica grazie al suo elevato potere risolutivo (2500 linee/mm).

Dopo lo sviluppo la lastra viene rimessa esattamente nella posizione primitiva: illuminandola con il fascio di riferimento, il microreticolo su di essa registrato dà origine per diffrazione ad un fronte d'onda uguale a quello che aveva attraversato il campione.

Se nel campione avviene una qualsiasi variazione, il fronte d'onda che lo attraversa risulta modificato: interferendo con quello ricostruito dall'ologramma, forma frange d'interferenza che indicano dove sta avvenendo una variazione del cammino ottico.

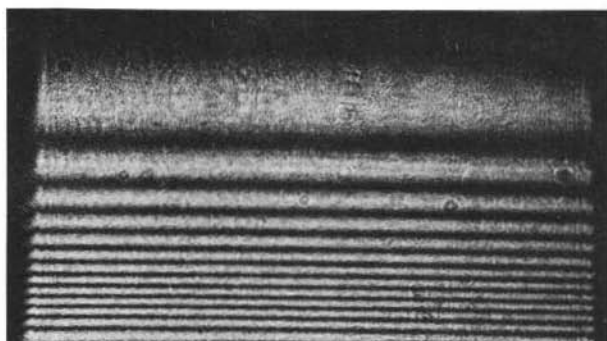


Fig. 9. — Frange da diffusione di una soluzione di KCl.

Questa tecnica, in grado di seguire il fenomeno nel suo evolversi, prende il nome di interferometria in tempo reale.

L'immagine del campione viene ripresa da una telecamera, inviata ad un videoregistratore e visualizzata su di un monitor.

La prima applicazione è stata una valutazione del coefficiente di diffusione nel caso di uno strato di soluzione a concentrazione  $C_0$  di altezza  $a$  che diffonde verso una sovrastante colonna di solvente di altezza  $b-a$ .

Per ottenere la distribuzione di concentrazione  $c(x, t)$  al livello  $x$  e al tempo  $t$ , occorre risolvere l'equazione di Fick con la condizione iniziale:

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 & \text{per} & \quad 0 < x < a \\ c(x, 0) &= 0 & \text{per} & \quad a < x < b \end{aligned}$$

Si perviene ad una serie di Fourier della forma:

$$c(x, t) = c_0 \left\{ \frac{a}{b} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}\left(\frac{n\pi a}{b}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right)}{n} e^{-\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 D t} \right\} \quad (15)$$



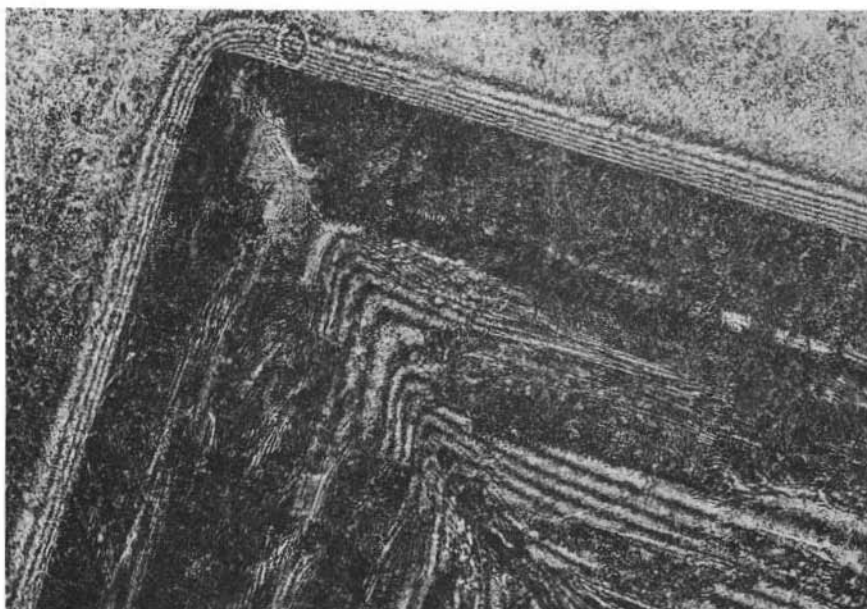


Fig. 10. — Crescita di un cristallo di  $\text{NaClO}_3$ : vaschetta in assetto orizzontale.

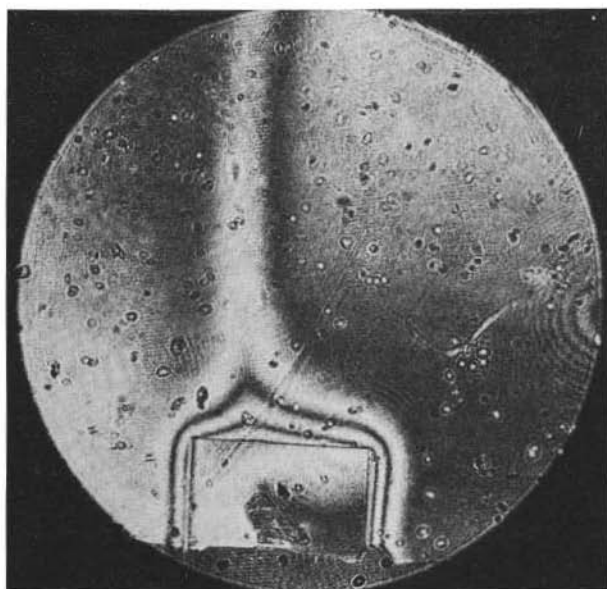


Fig. 11. — Crescita di un cristallo di  $\text{NaClO}_3$ : vaschetta in assetto verticale.

Le variazioni di indice di rifrazione corrispondenti a variazioni nella concentrazione sono evidenziate olograficamente mediante un sistema di frange orizzontali (fig. 9).

In base alla corrispondenza tra  $\frac{c(x, t)}{C_0}$  e  $\frac{n(x, t) - n(\text{H}_2\text{O})}{n_0}$  dove  $n_0$  è l'indice di rifrazione della soluzione a concentrazione  $C_0$ , è stato possibile ottenere un valore ragionevole di  $D = 2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec. nel caso della diffusione di una soluzione al 10 % di KCl.

È stata poi studiata la crescita del NaClO<sub>3</sub> in una vaschetta del diametro di 20 mm e larga 1 mm, posta nella regione A dello schema di fig. 8, in posizione orizzontale o verticale per meglio evidenziare i moti convettivi, ottenendo i risultati mostrati rispettivamente in fig. 10 e fig. 11.

Esaminando la fig. 10 si osserva che la concentrazione è costante parallelamente a ciascuna delle facce escluso che in prossimità dello spigolo che le separa: semplicemente contando il numero delle frange e facendo riferimento alla concentrazione  $C_\infty$  della soluzione sovrasatura lontano dal cristallo si deduce che  $C_0$ , concentrazione della soluzione in contatto con il cristallo, assume un valore differente a seconda della faccia considerata ed un valore massimo in corrispondenza dello spigolo.

In fig. 11 si nota che, a causa del regime convettivo instauratosi, si forma in corrispondenza della faccia orizzontale superiore del cristallo un «camino» ascensionale che permette l'evacuazione della soluzione meno sovrasatura dalla regione prossima al cristallo: al suo posto subentra dell'altra soluzione più sovrasatura, incrementando così la velocità di crescita.

Prove eseguite su volumi di soluzione dell'ordine di 30 cm<sup>3</sup>, opportunamente termostatati, hanno egualmente evidenziato il ruolo preponderante assunto dalla convezione.

Per ottenere un'interpretazione quantitativa dei dati sperimentali si pensa di operare in due diverse direzioni:

- 1) studiare la crescita in capillari come sta facendo a Marsiglia B. Simon del Centre de Recherche des Mécanismes de la Croissance Cristalline. Se il cristallo occupa l'intera sezione del capillare disposto verticalmente, sembra corretto affermare che la crescita della faccia orizzontale inferiore è regolata da un meccanismo puramente diffusivo. Al vantaggio nell'interpretazione analitica si contrappone a causa della geometria del problema una corrispondenza non diretta tra frange e concentrazione;
- 2) sostituire alla telecamera una matrice lineare o quadrata di fotodiodi, digitalizzare i dati ottenuti e computerizzarli.

È auspicabile che in questo modo sarà possibile descrivere la funzione  $c(x, y, t)$ , tenendo conto sia del meccanismo diffusivo che di quello convettivo.

## BIBLIOGRAFIA

- BERG W. F. (1938) - *Crystal growth from solutions*. Proc. Roy. Soc. Sez. A, 164, 79-95.
- BUNN C. W. (1949) - *Crystal growth from solution*. Disc. Farad. Soc., 5, 132-144.
- FOLLENIUS M. (1959) - *Application d'une methode interferometrique en lumiere blanche polarisée à l'étude de la croissance cristalline*. Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 82, 343-360.
- GOLDSZTAUB S., ITTI R., MUSSARD F. (1970) - *Rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux à partir de solutions*. J. Crystal Growth, 6, 130-134.
- GOLDSZTAUB S., KERN R. (1953) - *Etude de la concentration de la solution autour d'un cristal en voie de croissance*. Acta Cryst., 6, 842-845.
- ITTI R. (1966) - *Vitesse de croissance d'une face cristalline: rôle de la concentration qui règne à son voisinage*. Tesi Università di Strasburgo.
- KRUEGER G. C., MILLER C. W. (1953) - *A study in the mechanics of Crystal Growth from a supersaturated solution*. J. Chem. Phys., 21, 2018-2023.
- QUIVY M. (1965) - *Contribution à l'étude du rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux à partir de solution*. Tesi Università di Strasburgo.
- HUMPHREYS-OWEN S. P. F. (1949) - *Crystal growth from solution*. Proc. Roy. Soc. Sez. A, 197, 218-237.