

رشد بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات به همراه افزودنی سریم

ابراهیم حاجی علی^{۱*}، محمدرضا زرغامی^۲

۱- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع) ehajiali@ihu.ac.ir

ebhajiali@gmail.com

۲- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

چکیده

رشد بلور به روش رشد از محلول یکی از مهمترین و موثرترین روشهای رشد بلور به حساب می آید. به این روش می توان بلورهای زیادی را رشد داد. اساس کار در این روش استفاده از محلول اشباع می باشد. به این روش می توان برخی از بلورهای هالید قلیایی را به نحوی رشد داد که تک کریستال بدست آید. این روش برای رشد بلورهای غیرخطی بسیار استفاده می شود. مهمترین بلور غیرخطی که به این روش رشد داده می شود عبارت است از بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات. اندازه بلور با توجه به زمان رشد و میزان محلول اشباع و دمای اعمال شده می تواند متغیر باشد. به این روش چند نمونه بلور دی هیدروژن فسفات به همراه افزودنی سریم رشد داده شد. نمونه های رشد داده شده به لحاظ ساختاری و اپتیکی مورد بررسی قرار گرفتند. بلورهای رشد داده شده شفاف بودند. همچنین طیف هارمونیک دوم لیزر نئودیموم یاق را در ۵۳۲ نانومتر بخوبی نشان میدهد.

کلیدواژه‌ها: رشد از محلول، رشد بلور، بلور غیرخطی، دی هیدروژن پتاسیم فسفات

Nonlinear crystal growth of potassium dihydrogen phosphate with cerium addition

Ebrahim, Hajiali¹; Mohammad Reza, Zarghami²

^{1 2} Photonics Department, Shahid Fakhrizadeh Faculty, Imam Hussein University
ehajiali@ihu.ac.ir

Abstract

Crystal growth by solution growth is considered one of the most important and effective crystal growth methods. This method can grow many crystals. The basis of this method is the use of saturated solution. This method can grow some alkali halide crystals in such a way that a single crystal is obtained. This method is widely used for the growth of nonlinear crystals. The most important nonlinear crystal grown by this method is the potassium dihydrogen phosphate crystal. The crystal size can vary depending on the growth time, the amount of saturated solution, and the temperature applied. Several samples of dihydrogen phosphate crystals were grown with a cerium additive using this method. The grown samples were examined structurally and optically.

Keywords: Solution growth, crystal growth, nonlinear crystal, potassium dihydrogen phosphate

۱- مقدمه

رشد از محلول یکی از متداولترین روش های رشد بلور می باشد. بلورهای زیادی را می توان به این روش رشد داد. بلورهایی که تک کریستال هستند و قابلیت و کارایی و خاصیت اپتیکی و آشکارسازی دارند. بلور کلرید پتاسیم و نیز بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات را می توان از محلول اشباع به روش رشد از محلول رشد داد. بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات یک بلور تتراگونال است و از معروف ترین بلورهای غیرخطی نوری به شمار می آید [1]. این بلور شفافیت بالایی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک دارد. از جمله کاربردهای خاص این بلور آن است که قابلیت دوبرابر کننده فرکانس را داراست و بعنوان یک مدولاتور الکترواپتیکی مورد استفاده قرار می گیرد [2]. همچنین این بلور دارای خاصیت پیزوالکتریکی و فروالکتریکی دارد [3]. با استفاده از روش رشد محلولی در دمای کنترل شده می توان بلوری با کیفیت اپتیکی و کاربرد در لیزر را رشد داد [1]. از این بلور در تحقیقات همجوشی نیز به طور خاص استفاده می شود. همچنین برای کنترل قطبش و مدولاسیون لیزر از بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات می توان بهره برد. به این بلور می توان افزودنی های مختلفی را اضافه کرد. در این تحقیق بر اساس محاسبات انجام شده، یون سریم را به محلول اشباع اضافه کرده و چند نمونه بلور رشد داده و خواص اپتیکی و لومینسانسی و شفافیت آن ها را مورد ارزیابی قرار دادیم.

۲- مواد و روش ها

پودر دی هیدروژن پتاسیم فسفات تهیه شده از شرکت مرک بعنوان ماده اصلی جهت انجام رشد بلور در نظر گرفته شد. همچنین پودر سریم به منظور افزودنی به محلول اشباع ماده اصلی تهیه گردید. به منظور تعیین دقیق میزان ماده اصلی و نیز ماده افزودنی از ترازوی دو صفر استفاده شد.

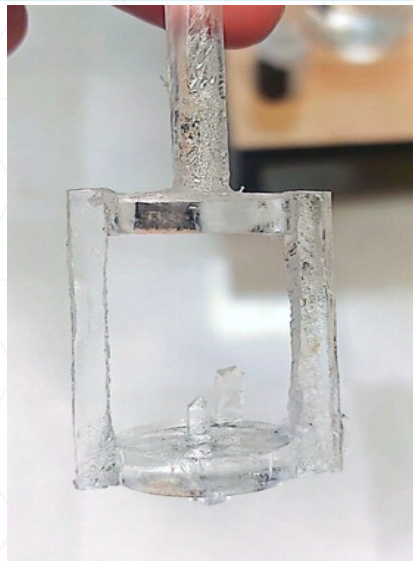
برای تهیه محلول فوق اشباع اولیه، 79gr $(\text{KH}_2\text{PO}_4)\text{KDP}$ در یک بشر پیرکس 500mlit در 200gr آب دی یونیزه حل شده است. بشر 500mlit که به عنوان محفظه رشد است، داخل بشر 2000mlit که به آن حمام آب می گویند، قرار می گیرد. برای این منظور پودر و آب به وسیله یک همزن مغناطیسی به مدت 2 ساعت روی هیتر مغناطیسی، همگن شده است. در این مدت دمای محلول توسط دماسنج، 48-50°C گزارش شده است. این مدت طولانی به منظور همگن شدن محلول فوق اشباع است. 0.05 گرم سریم به محلول فوق اشباع اضافه کردیم. بشر حاوی محلول را به مدت یک روز درون حمام آبی در دمای 55°C، overheat می شود. در تمام این مدت، یک همزن مغناطیسی هم محلول فوق اشباع و هم حمام آب را هم میزند. این کار باعث یکنواختی دمایی نمونه و حمام آبی می شود. برای شروع فرایند رشد، سه قطعه seed با ابعاد متفاوت را توسط چسب کلروفرم به گهواره چسبانده می شود. دو تا روی صفحه گهواره، یکی در کف رو به پایین گهواره. ابعاد Seed قبل از رشد:

کف $\leftarrow 10\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3.5\text{mm}$

ایستاده در کف $\leftarrow 6.7\text{mm} \times 4.6\text{mm} \times 2.6\text{mm}$

زیر $\leftarrow 5.4\text{mm} \times 4.8\text{mm} \times 3.5\text{mm}$

پایه $\leftarrow 7\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$



شکل ۱: نطفه دی هیدروژن پتاسیم فسفات

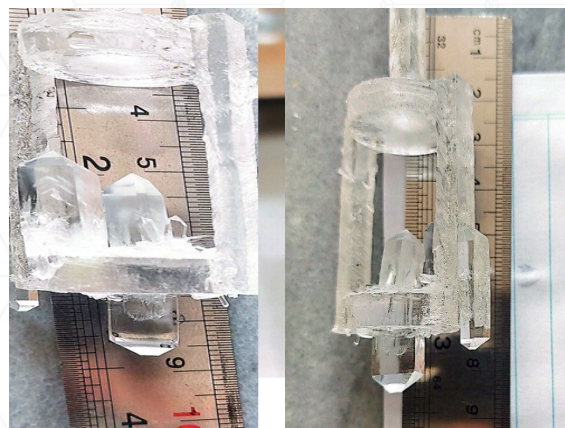
برای جلوگیری از تبخیر محلول فوق اشباع و آب دیونیزه موجود در حمام آب، از یک درپوش از جنس پلکسی استفاده کردیم. برای چرخاندن گهواره، نیاز به یک موتور DC و یک منبع تغذیه داریم. گهواره با سرعت 30rpm و بصورت راستگرد در داخل محفظه رشد می چرخد. همزن مغناطیسی نیز، محلول فوق اشباع و حمام را با سرعت 100rpm و بصورت چپگرد می چرخاند. بعد از گذشت حدود 2 روز و در بازده دمایی $49-52^{\circ}\text{C}$ ، بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات رشد کرد. ابعاد بلور رشد یافته:

کف $\leftarrow 18.8\text{mm} \times 7.8\text{mm} \times 7.2\text{mm}$

ایستاده در کف $\leftarrow 15\text{mm} \times 6.9\text{mm} \times 5.5\text{mm}$

زیر $\leftarrow 12\text{mm} \times 9\text{mm} \times 6.8\text{mm}$

پایه $\leftarrow 22.3\text{mm} \times 5.25\text{mm} \times 3.7\text{mm}$

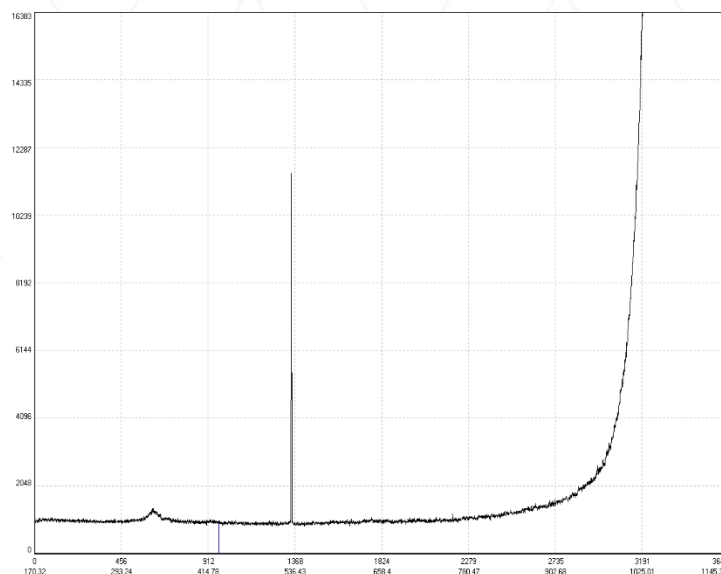


شکل ۲: رشد بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات همراه با ناخالصی سریم

هارمونیک دوم

یکی از مهم‌ترین آزمون‌ها جهت بررسی خواص نوری غیرخطی بلورها، آزمایش تولید هارمونیک دوم (Second Harmonic Generation) می‌باشد که برای ارزیابی کیفیت نوری و غیرخطی بلورهای رشد یافته به کار گرفته شده است. [4] فرایند تولید هماهنگ دوم، در تشخیص دقیق ویژگیهای سطحی قطعات اپتیکی کاربرد بسیار دارد. هماهنگ دوم میتواند در سطح ماده با هر نوع تقارنی، تولید شود. [5] شدت و توزیع زاویه های تولید هماهنگ سطحی، به شدت به ریخت شناسی سطح و حضور ناخالصی روی آن، بستگی دارد. همچنین از تولید هماهنگها، برای افزایش قدرت تفکیک عرضی و طولی در میکروسکوپی استفاده می شود. به این ترتیب، می توان نور با طول موج بلند به قدری که به مواد زیستی آسیب نرساند را، به جای طول موج بسیار کوتاهتر به کار برد [6].

آزمایش تولید هارمونیک دوم بر روی بلور تک کریستال KDP رشد داده شده در حضور ناخالصی انجام شد. نمونه بلوری پس از آماده سازی، به طور ثابت بر روی گیره مخصوص قرار داده شد تا از هرگونه جابجایی در حین آزمایش جلوگیری شود. در این آزمایش از لیزر Nd:YAG با طول موج 1064 نانومتر به عنوان منبع تحریک استفاده گردید. پرتو لیزر به نمونه بلوری تابانده شد و نور تولید شده با طول موج 532 نانومتر توسط آشکارساز ثبت گردید. شدت سیگنال خروجی به عنوان معیاری برای مقایسه خواص غیرخطی بلورها مورد استفاده قرار گرفت. جهت گیری بلور نسبت به پرتو تابشی به منظور دستیابی به بیشینه شدت هارمونیک دوم تنظیم گردید. در طی آزمایش، سیگنال هارمونیک دوم با شدت قابل توجهی از بلورهای KDP رشد یافته در حضور ناخالصی Ce مشاهده شد که نشان دهنده خاصیت غیرخطی مرتبه دوم مناسب این بلورها می باشد.



شکل ۳: طیف هارمونیک دوم بلور KDP: Ce.

بحث

روشهای متعددی برای افزایش بازدهی فرایند تولید هماهنگ وجود دارد. کاهش دما در بلور و در نتیجه یکنواخت شدن توزیع های دمایی، توان و بازده خروجی هماهنگ دوم تولید شده با بلور KDP را افزایش می دهد.

در این پژوهش، بلور KDP آلائیده شده با یون سریم (KDP:Ce) با موفقیت رشد داده شد و قابلیت آن در تولید هارمونیک دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بلور رشد یافته توانایی مناسبی در تبدیل فرکانس و تولید سیگنال هارمونیک دوم دارد که بیانگر کیفیت ساختاری قابل قبول بلور است.

آلایش KDP با یون Ce^{3+} می‌تواند بر خواص نوری و غیرخطی بلور تأثیرگذار باشد. حضور یون‌های سریم در شبکه بلوری احتمالاً منجر به ایجاد مراکز فعال نوری و تغییر در قطبش‌پذیری غیرخطی بلور می‌شود که این امر می‌تواند افزایش یا بهبود بازده تولید هارمونیک دوم را توجیه کند. مشاهده سیگنال SHG بیانگر آن است که آلایش انجام‌شده، ساختار غیرمرکزی بلور KDP را حفظ کرده و اختلال مخربی در نظم بلوری ایجاد نکرده است. با این حال، میزان تأثیر آلایش به عواملی نظیر غلظت یون Ce ، یکنواختی توزیع ناخالصی در بلور و شرایط رشد وابسته است. هرگونه افزایش بیش از حد ناخالصی می‌تواند منجر به ایجاد نقص‌های شبکه‌ای و کاهش شفافیت نوری شود که در نتیجه بازده SHG کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر، کیفیت رشد بلور نقش مهمی در تولید هارمونیک دوم دارد. نبود ترک‌های ماکروسکوپی و شفافیت مناسب نمونه‌ها نشان می‌دهد که شرایط رشد انتخاب‌شده برای تهیه بلور KDP:Ce مناسب بوده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بلور KDP:Ce می‌تواند به عنوان یک ماده غیرخطی بالقوه برای کاربردهای اپتیکی مانند تبدیل فرکانس و لیزرهای حالت جامد مورد توجه قرار گیرد.

۳- نتیجه‌گیری

بلور KDP:Ce به روش کاهش تدریجی دما رشد یافت. نمونه‌های خارج شده از حمام آبی دارای هر دو قسمت هرمی و منشوری هستند. این نمونه‌ها را می‌توان در تولید هارمونیک دوم لیزرهای حالت جامد و نمونه آلائیده را به دلیل بهبود خواص دی الکتریک می‌توان در کاربردهای الکترو-اپتیک نیز به کار گرفت. با توجه به مدت زمان کوتاه فرایند رشد، با افزایش زمان رشد و کنترل دقیق تر شرایط رشد می‌توان بلورهایی با همین درجه شفافیت و با ابعاد بزرگتر دست یافت.

۴- مراجع

- [1] C. Zaitseva, "Rapid growth of KDP-type crystals Rapid Growth of KDP-type Crystals," vol. 8974, no. May, 2001, doi: 10.1016/S0960-8974(01)00004-3.
- [2] C. Kittel, Infroduction to Solid State Physics. 2005.
- [3] S. Balamurugan and P. Ramasamy, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Growth and characterization of unidirectional 1 0 0 KDP single crystal by Sankaranarayanan – Ramasamy (SR) method," vol. 71, pp. 1979–1983, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.07.047.
- [4] R. W. Boyd and U. States, Nonlinear optics. 2020.
- [5] P. L. Knight, "The Principles of Nonlinear Optics," 1985. doi: 10.1080/713821646.
- [6] P. J. Campagnola and L. M. Loew, "Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells , tissues and organisms," vol. 21, no. 11, pp. 1356–1360, 2003, doi: 10.1038/nbt894.