

رشد و بررسی خواص تک بلورهای KTiOPO_4 از فلاکس $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$

حسین نیا، صادق^۱؛ جعفر تفرشی، مجید^۲؛ فضلای، مصطفی^۳

^۱ مربی، دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد پرند

^۲ دانشیار و هیئت علمی، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

^۳ دانشیار و هیئت علمی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۰۵، تاریخ تصویب ۱۳۹۴/۰۳/۰۱)

چکیده

در این تحقیق بلورهای KTiOPO_4 (KTP) به روش هسته‌سازی خودبه‌خودی با استفاده از فلاکس $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ با کیفیت بالا رشد داده شد. میزان فراریت و گرانیروی و حلالیت فلاکس $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ اندازه‌گیری شد و با مقادیر مربوط به فلاکس $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ مشهورترین فلاکس برای رشد بلورهای KTP مقایسه شد. با انجام آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی نور مرئی (UV-VIS) و آنالیز شیمیایی (ICP)، کیفیت بالای بلورهای رشد داده شده با فلاکس $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ تایید شد.

واژگان کلیدی: هسته‌سازی خودبه‌خودی، فلاکس، گرانیروی، فراریت، حلالیت

Growth and Characterization of KTiOPO_4 Single Crystals by $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ flux

Sadegh Hosinnya¹, Jafar Tafreshi², Mostafa Fazli³

¹Semnan University, 19395-3697 Semnan, Iran

²Department of Physics, University of semnan, semnan

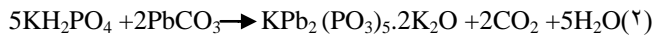
³Department of chemistry, University of semnan, semnan

Abstract

In this research, high-quality KTiOPO_4 (KTP) crystals were grown by a spontaneous nucleation method using $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ as a flux. The volatility and solubility and viscosity of $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ was measured and the values associated with $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ flux than was most famous flux for the growth of KTP crystals, were compared. With X-ray diffraction analysis (XRD), visible light spectroscopy (UV-VIS) and chemical analysis (ICP) high-quality crystals grown by $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ flux confirmed.

Keywords: volatility; spontaneous nucleation ; solubility ; viscosity

Email : sadegh3638@gmail.com



و برای فلاکس $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ رابطه شیمیایی حاکم به صورت زیر است:



فراریت فلاکس

فراریت فلاکس باعث ایجاد مشکلاتی چون هسته سازی خود به خودی در روی سطح محلول و یکنواخت نبودن رشد می-گردد [۱۰]. برای اینکه بتوانیم مقایسه ای مناسب از این ویژگی بین فلاکس $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ و فلاکس $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ انجام دهیم میزان فراریت این فلاکس ها را به صورت زیر محاسبه کردیم:

ابتدا نسبت های معینی (۳الی ۱۰) از $(\%) \frac{(\text{Flux})\text{g}}{(\text{Flux}+\text{KTP})\text{g}}$ و $(\%) \frac{(\text{Flux})\text{g}}{(\text{Flux}+\text{KTP})\text{g}}$ وزن کرده و درون بوته می ریزیم سپس وزن بوته ها را قبل از قرار دادن در کوره اندازه می گیریم. بوته ها را به طور جداگانه در کوره تک ناحیه ای در شرایط یکسان برای هر فلاکس قرار می دهیم و بعد از انجام فرایند رشد بوته ها را از کوره خارج می کنیم و آنها را وزن می کنیم و طبق رابطه ۳ می توانیم میزان فراریت فلاکس در هر حالت را بدست آوریم.

$$\frac{[A-B]}{A} (\%) \quad (3)$$

در فرمول فوق A وزن بوته قبل از رشد و B وزن بوته بعد از رشد است و نتیجه به صورت درصد بدست می آید. نتایج حاصله در شکل ۱ نمایش داده شده اند.

پتاسیم تیتانیل فسفات با فرمول شیمیایی KTiOPO_4 که به اختصار KTP شناخته می شود، یک بلور نوری غیر خطی است که به خاطر داشتن ضریب نوری غیر خطی بالا، ناحیه وسیع عبوردهی، پایداری حرارتی بالا و آستانه آسیب نوری بالا [۱] به طور گسترده در صنایع الکترواپتیکی به عنوان دو برابر کننده بسامد لیزرهای Nd:YAG با طول موج 1064nm و Q سوئیچ هابه کار می رود.

بلورهای KTP قبل از رسیدن به دمای ذوب خود در دمای 1172°C در هوا و 1158°C در آرگون تجزیه می گردند. بنابراین نمی توان این بلورها را با استفاده از روش رشد از مذاب رشد داد. دو روش اصلی برای رشد بلورهای KTP وجود دارد: روش هیدروترمال و روش فلاکس [۲]. بدلیل پیچیده بودن تجهیزات آزمایشگاهی، کوچک بودن اندازه بلورهای رشد یافته و وارد شدن یونهای OH^- به ساختار بلور در حین رشد به روش هیدروترمال، امروزه بیشتر از روش فلاکس برای رشد بلورهای KTP استفاده می شود.

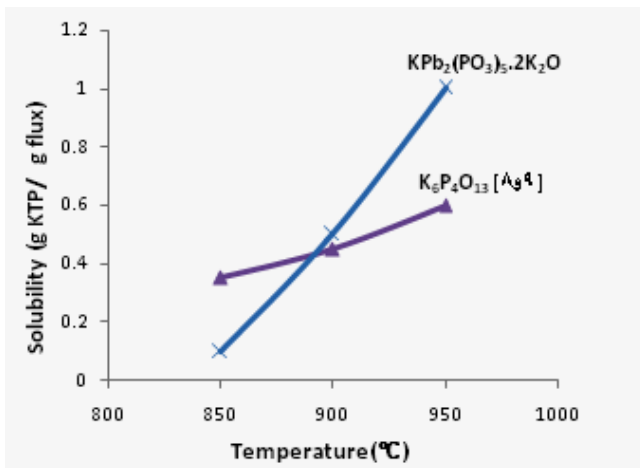
تاکنون فلاکس های متفاوتی برای رشد بلور KTP با استفاده از روش فلاکس استفاده شده است که از جمله می توان به موارد ذیل اشاره نمود: فلاکس پلی فسفات، فلاکس تنگستات [۳]، فلاکس های $[\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}]$ [۴]، $\text{K}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ [۵]، $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [۶]، $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [۷]، $[\text{KNaPO}_3\text{F}]$ [۸] و $[\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}]$ [۹]. هر کدام از این فلاکس ها دارای مزیت ها و عیب هایی هستند که روی کیفیت و خواص بلورهای رشد داده شده از آنها تاثیر مستقیمی می گذارند. فلاکس $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ مشهورترین فلاکس برای رشد تک بلورهای KTP است که مهمترین مشکل این فلاکس گرانروی بالای آن بوده که در حدود $50-80\text{cp}$ می باشد [۱۰]. برای رفع این مشکل امروزه مقداری مواد افزودنی مانند PbO به این فلاکس اضافه می کنند تا گرانروی آن کاهش پیدا کند [۱۱-۱۳].

برای اینکه مشکل بالا بودن گرانروی فلاکس را حل کنیم فلاکسی را با پایه سرب با ترکیب $\text{KPb}_2(\text{PO}_3)_5 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ برای رشد تک بلورهای KTP انتخاب کردیم و در این انتخاب خود ویژگی هایی چون گرانروی و فراریت کم فلاکس و نیز حلالیت بالا را مد نظر قرار دادیم. روابط شیمیایی حاکم بر واکنش این فلاکس به صورت زیر است:

همانطور که در شکل ۲ دیده می شود فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ دارای گرانروی پایین تری از فلاکس $K_6P_4O_{13}$ است و این ویژگی علاوه بر این که مدت زمان فرایند رشد را کاهش می دهد تاثیر زیادی روی کیفیت بلورهای رشد داده شده می گذارد.

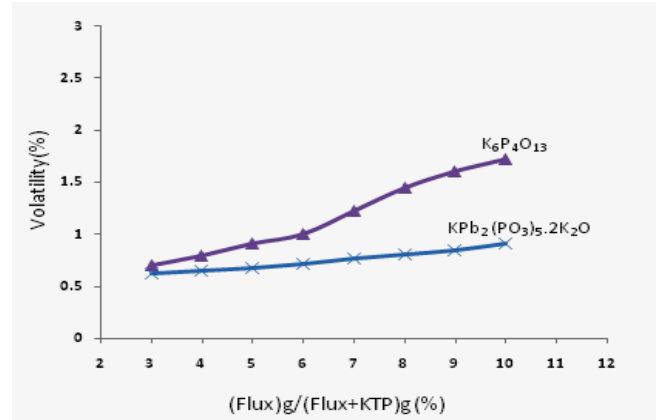
حلالیت فلاکس

نمودار حلالیت فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ را با محاسبه دمای اشباع فلاکس برای نسبت های مختلفی از $\frac{(KTP)}{(Flux)g}$ در محدوده ۱ - ۰٫۱ طی آزمایش های متعدد رشد بدست آوردیم (شکل ۳).



شکل ۳: نمودار حلالیت فلاکس ها

با توجه به شکل ۳ به وضوح مشخص است که میزان حلالیت فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ در محدوده دمایی یکسان بیشتر از فلاکس $K_6P_4O_{13}$ است که به طور مستقیم روی کیفیت بلورهای رشد داده شده تاثیر دارد. با توجه به نتایج بدست آمده به وضوح مشخص است که فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ دارای ویژگی های بهتری از فلاکس $K_6P_4O_{13}$ برای رشد تک بلورهای KTP می باشد.

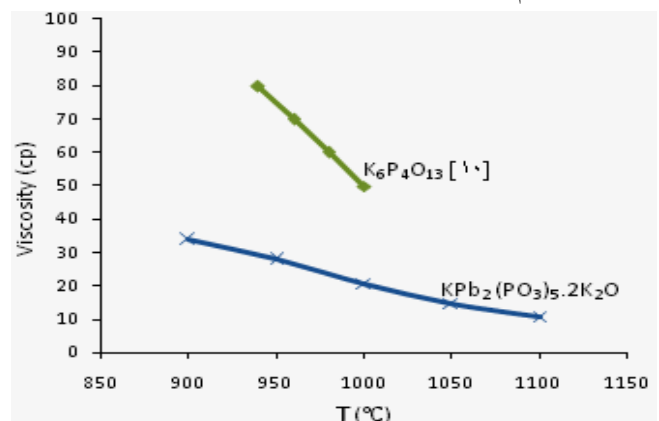


شکل ۱: نمودار فراریت فلاکس ها

به وضوح مشخص است که میزان فراریت فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ در مقایسه با فلاکس $K_6P_4O_{13}$ کمتر می باشد و این یک مشخصه مهم برای این فلاکس است که سبب می گردد در فرایند رشد درصد بالاتری از مواد استحلال شوند.

گرانروی فلاکس

میزان گرانروی یک فلاکس تاثیر زیادی روی فرایند رشد و مدت زمان رشد و کیفیت بلورهای رشد یافته دارد و همواره فلاکس هایی که دارای گرانروی پایین تری هستند برای فرایند رشد مناسب ترند. بنابراین میزان گرانروی این فلاکس ها را بدست آورده و با هم مقایسه می کنیم (شکل ۲).



شکل ۲: نمودار گرانروی فلاکس ها

رشد بلور

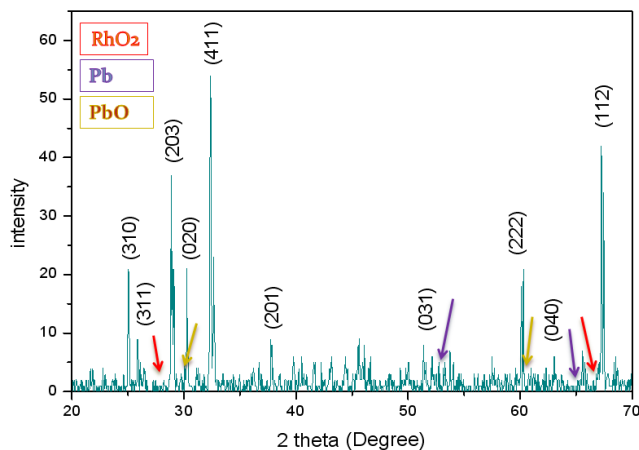
برای رشد تک بلورهای KTP از فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ در روش هسته‌سازی خودبه‌خودی استفاده کردیم. مواد KH_2PO_4 ، $PbCO_3$ ، TiO_2 با درصد خلوص ۹۹٫۹۹٪ (شرکت مرک) با توجه به روابط شیمیایی ۱ و ۲ در نظر گرفتن نسبت $\frac{(KTP)g}{(Flux)g} = 1$ وزن کرده و درون بوتله پلاتینی (۵٪ رودیوم) با حجم ۵۰ ml با ترتیب معینی می‌ریزیم و برای انجام فرایند سنتز و رشد طبق جدول ۱ در کوره سه ناحیه‌ای قرار می‌دهیم. پس از پایان فرایند سنتز و رشد بوتله را از کوره خارج کرده و بعد از رسیدن به دمای محیط مواد درون بوتله را با آب گرم شستشو می‌دهیم تا بلورها از فلاکس جدا شوند (شکل ۴).

جدول ۱: شرایط فرایندهای سنتز و رشد بلور

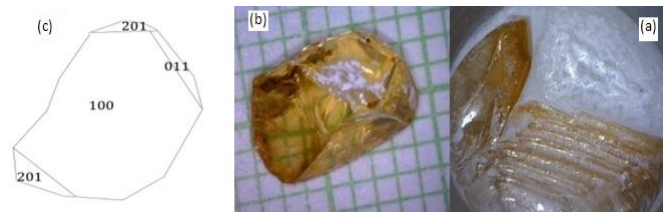
Run	شرایط سنتز	بازه دمایی رشد	آهنگ سرد کردن کوره	گرادیان دمایی در طول
No.1	$T=1150^\circ C$, $CH=18$ h	$-900^\circ C$ ۱۱۵۰	$1^\circ C/h$	$0.8^\circ C$

جدول ۲: ثابت‌های شبکه بلور بدست آمده

ثابت‌های شبکه	a(Å)	b(Å)	c(Å)
بلور رشد داده شده	۱۲٫۸۰۲	۶٫۳۸۱	۱۰٫۵۸
بلور ایده آل	۱۲٫۸۱۹	۶٫۳۹۹	۱۰٫۵۸۴



شکل ۵: نمودار پراش اشعه ایکس بلور.



شکل ۴: (a) شکل مواد بعد از فرایند (b) بهترین بلور بدست آمده (c) ریخت

شناسی بهترین بلور

طیف سنجی نور مرئی (UV-VIS)

برای این آنالیز از طیف‌سنج UV-SHIMADZU1650PC در دمای اتاق و در محدوده ۱۱۰۰-۳۵۰ nm استفاده کردیم (شکل ۶). منحنی Cut-off در طول موج ۳۶۵ nm است و جذب در محدوده ۴۵۰-۵۵۰ nm مربوط به رودیوم است که از ساختار بوتله وارد ساختار بلور شده و جذب بسیار کم در ۷۳۰ nm مربوط به سرب است که از فلاکس به دورن ساختار بلور نفوذ کرده است.

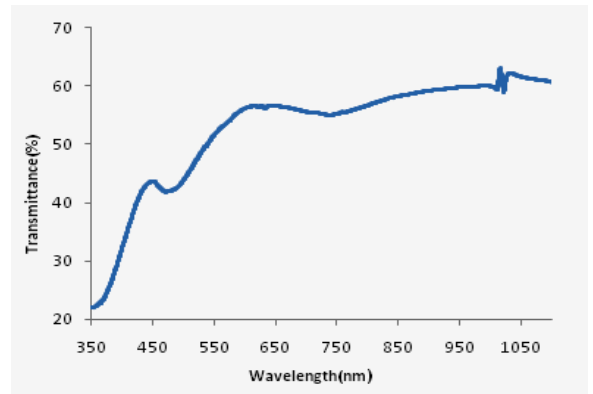
همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است بلور بدست آمده دارای اندازه و کیفیت ظاهری و شفافیت مناسبی است و با توجه به ریخت شناسی این بلور صفحات (۰۱۱)، (۱۰۰) دارای بیشترین گستردگی می‌باشند.

آنالیز شیمیایی (ICP)

با انجام آنالیز ICP مشخص شد که میزان نفوذ سرب به ساختار بلور در حدود ۰٫۱۱۹٪ می‌باشد که مقدار بسیار ناچیزی است.

مراجع

- [1] X.Wang, X.Yuan, W.Jiabao, Q.S.Wang, D.Shen; J.Cryst.Growth 237-239 (2002) 672-676.
- [2] J. shou-quan, N.Hing-da, T. Jin-ge, X. Yan-ping, T. ying; J.Cryst. Growth 99 (1990) 900.
- [3] K.Iliev, P.Peshev, V.Nikolov, I.Koseva; J.Cryst. Growth 100 (1990) 225.
- [4] J. C. Jacco, G. M. Loiacono, M. Jaso, G. Mizell and B. Greenberg; J. Cryst.Growth 70 (1984) 484.
- [5] C. Defan and Y. Zhengtang; J. Cryst.Growth 79 (1986) 974.
- [6] G. M. Loiacono, T. F. McGee and G. Kostecky; J. Cryst.Growth 104 (1990) 389.
- [7] N. Angert, M. Tseitlin, E. Yashchin and M. Roth; Appl. Phys. Lett. 67 (13) 1941 (1995).
- [8] S. Suma, N. Santha and M. T. Sebastian; J. Mater.Lett. 34 (1998) 322-325.
- [9] S. Suma, N. Santha and M. T. Sebastian; J. Mater. Sci.: Mater. in Electron. 9 (1998) 39-42.
- [10] P.F.Bordui, J.C.Jacco; J.Cryst. Growth 82 (1987) 351.
- [11] M.Roth, M.Tseitlin; J.Cryst Growth 312 (2010) 1059.
- [12] M.Tseitlin, E.Mojaev, M.Roth; J.Cryst Growth 289 (2009) 670.
- [13] P.F.Bordui and Shahryar Motakef; J.Cryst.Growth 96 (1989) 405.



شکل ۶: نمودار طیف سنجی نور مرئی بلور

نتیجه گیری

میزان فراریت و گرانیروی فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ از فلاکس $K_6P_4O_{13}$ کمتر می باشد و علاوه بر این میزان حلالیت فلاکس $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ برای KTP از فلاکس $K_6P_4O_{13}$ بیشتر است و چون این ویژگی ها تاثیر مستقیمی روی اندازه و کیفیت بلور دارن باعث می شود که $KPb_2(PO_3)_5 \cdot 2K_2O$ نسبت به سایر فلاکس های متداول مناسب ترین فلاکس برای رشد تک بلورهای KTP باشد و این موضوع با آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی نور مرئی (UV-VIS) تایید گردید.