نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شمارهٔ ۲۰، صفحات ۵۴-۴۹، ۱۳۷۸

رشد سریع بلور KDP به روش انتقال محلول اشباع شده در دما و حالت فوق اشباع ثابت

ناصر بنایی، سوسن جاوید

گروه فیزیک حالت جامد، مرکز تحقیقات هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

بلورهای KDP[1] به روش انتقال محلول اشباع شده در دما و حالت فوق اشباع ثابت، با سرعت بالا، به وسیلهٔ یک دستگاه رشد بلور یک ظرفی رشد داده شد. با تغذیه مداوم محفظهٔ رشد بلور به منظور تامین حالت فوق اشباع مناسب، مدّت تشکیل ناحیهٔ کلاهک بلور کاهش قابل توجّهی یافت و زاویهٔ باریک شدگی بلور[2] نزدیک به صفر بود. سرعت رشد در روز اول ۲۵ میلی‌متر/روز و در روز هفتم ۱/۵ میلی‌متر/روز بود. طیف تراگسیل[3] از صفحهٔ [۱۰۰] نمونهٔ بلوری رشد داده شده، ۸۹٪ عبور را در ناحیهٔ مرئی نشان می‌دهد.

۱. مقدمه

انتشار امواج الکترومغناطیسی در محیطهای غیر خطی، معمولاً سبب ایجاد ارتعاشاتِ هماهنگ با بسامد اصلی، به صورت مجموع یا تفاضل بسامدها یا مضاربی از آنها می‌شود. وقتی که یک یا دو باریکهٔ قوی لیزری از یک محیط دی الکتریک می‌گذرد، بسامد تابش ممکن است به هماهنگهای دوم، سوم و بالاتر تبدیل شود و یا به صورت بسامدهای ترکیبی (مجموع یا تفاضل) ظاهر گردد. به این ترتیب می‌توان گسترهٔ طول موجهی حاصل از یک لیزر خاص را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد. به عنوان مثال، هارمونیک دوم تابش لیزر یاقوت در ناحیهٔ $\lambda = 0/347\mu m$ است.

فرّوالکتریکهای KDP و ADP نخستین بلورهایی هستند که برای تبدیل بسامد در وسایل برقانوری و صوت - نوری بکار رفته‌اند [۱].

بلور KDP به سبب داشتن گسترهٔ وسیع طول موج شفافیت ($0/22-1/5\mu m$)، ضریب تبدیل بزرگ بسامد، استانهٔ آسیب‌ناپذیری بالا در برابر لیزرهای پرقدرت [۳] و امکان رشد بلور با ابعاد بزرگ، نسبت به بلورهای غیر خطی دیگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و دارای کاربردهای گسترده در تحقیقات و صنایع مختلفی است که لیزر در آنها نقش دارد؛ بویژه در سالهای اخیر می‌توان از کاربرد آن در لیزر پزشکی و لیزر همجوشی (فیوژن) نام برد [۴و۶].

بلور KDP با روش «رشد در محلول» رشد داده می‌شود. اصولاً این روش برای رشد بلور از موادی به کار می‌رود که به طور ناهمگن ذوب می‌شوند یا در دمای پایین‌تر از نقطه ذوب خود تجزیه می‌گردند. «رشد از محلول» شامل رشد از محلولهای با دمای بالا و رشد از محلولهای آبی با دمای پایین نیز می‌شود.

نخستین دستگاه رشد بلور توسّط Holden در ۱۳۲۸/ ۱۹۴۹ گزارش شده است که در آن تک بلورهای بزرگ از محلولهای آبی رشد داده شده‌اند [۷]. طی نیم قرن گذشته تغییرات و اصلاحات بسیاری در دستگاه و روش رشد بلور به عمل آمده است.

در این تحقیق، رشد سریع بلورهای KDP با کیفیت خوب به وسیلهٔ دستگاه دو ظرفی و یک ظرفی مبتنی بر فوق اشباع ثابت و با ایجاد گرادیان حرارتی مناسب بین محفظه‌های رشد و اشباع مورد بحث قرار گرفته است.

۲ - دستگاه رشد بلور

۲-۱ - دستگاه دو ظرفی

برای رشد بلور مورد بحث، ابتدا از یک دستگاه دو ظرفی استفاده شد. این دستگاه شامل دو محفظهٔ رشد و اشباع است که به وسیلهٔ لوله‌های گرم به یکدیگر و به گرم کننده متصّلند و یک چرخهٔ

1- KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate)
2- Tapering Angle
3- Transmission

بسته را تشکیل می‌دهند. برای ایجاد ثبات حرارتی، محفظه‌های رشد و اشباع دو جداره‌اند و حرارت آنها از طریق یک مخزن آب گرم ترموستاته با چرخش آب گرم تامین می‌شود. محلول فوق اشباع به وسیلهٔ یک پمپ میان محفظه‌های اشباع و رشد به گردش در می‌آید. ماده تغذیه کننده در یک کیسهٔ پارچه‌ای درون محفظهٔ اشباع قرار دارد. ویژگیهای کار انجام شده در این تحقیق نسبت به سیستمهای پیشین به شرح زیر است:

- درکارهای پیشین، سه منطقهٔ رشد، اشباع و فراگرم‌کن (یا Buffer) وجود دارد که در اینجا به دو محفظهٔ رشد و اشباع تقلیل داده شده است. فراگرم‌کن برای انحلال بلورکهای موجود در محفظهٔ اشباع به کار می‌رود[۳و۸و۹]. در این طرح محلول فوق اشباع بطور مداوم میان دو محفظهٔ رشد و اشباع درگردش است (انتقال ماده به طریق همرفت واداشته[۴]).
- نگهدارندهٔ نطفهٔ تبلوُر یک پیچ برنجی دو سر است که یک سر آن به وسیلهٔ میلگرد برنجی به دستگاه چرخاننده نطفه و خنک‌کنندهٔ آن[۵] متصّل است و به سر دیگر آن نطفه پیچیده می‌شود. به این ترتیب، ایجاد حالت فوق اشباع مداوم در لایهٔ نزدیک به بلور در حال رشد تضمین می‌شود و هسته‌سازی ناخواسته روی نمی‌دهد.

موتور چرخاننده علاوه بر چرخاندن نطفه، عمل چرخاندن همزن رانیز به عهده دارد. ذکر این نکته ضروری است که تنها قسمتی از نطفه درون محلول اشباع قرار دارد. نگهدارندهٔ نطفه هیچگونه تماسی با محلول فوق اشباع ندارد.

- محفظه‌های رشد و اشباع این دستگاه نسبت به محفظهٔ دستگاههای پیشین بسیار کوچکترند (با حجمی در حدود $100cm^3$ در مقایسه با ۱۴۴ لیتر) به همین جهت می‌توان این دستگاه را برای رشد بلور DKDP که عامل حلاّل آن دوتریوم است نیز به کار برد.
- دمای محفظهٔ اشباع همواره اندکی بالاتر از دمای محفظه رشد تنظیم می‌شود تا بین دو محفظه گرادیان حرارتی وجود داشته باشد بطوری که بتوان از ایجاد فوق اشباع بالا و ثابت اطمینان حاصل کرد.

با این دستگاه چندین بلور رشد داده شد، ولی در جریان کار، به علت گرفتگی لوله‌های رابط سیلیکونی انتقال دهندهٔ مادهٔ فوق اشباع، تقریباً پس از سه هفته رشد بلور متوقّف شد. سرعت رشد بلور با این روش ۱ $\frac{\text{میلی‌متر}}{\text{روز}}$ وکیفیت ظاهری بلورهای بدست آمده نسبتاً خوب بود.

۲-۲- دستگاه یک ظرفی

نتایج تجربی حاصل از اشکالات دستگاه دو ظرفی منجر به ساخت دستگاه رشد بلور یک ظرفی شد[۱۰]. در این دستگاه، محفظه‌های رشد و اشباع در یک استوانهٔ شیشه‌ای به قطر خارجی ۱۰cm و ارتفاع ۴۵cm ادغام شده‌اند. برای ایجاد حالت فوق اشباع مداوم بین دو ناحیهٔ رشد و اشباع، دمای ناحیهٔ اشباع اندکی بالاتر از دمای ناحیهٔ رشد تنظیم می‌گردد. به این ترتیب از ورود آلودگی به داخل محفظه جلوگیری می‌شود. قسمت بالایی استوانهٔ شیشه‌ای تا ارتفاع ۱۰cm ناحیهٔ اشباع و قسمت پایینی آن ناحیه رشد بلور است. دمای این دستگاه به وسیلهٔ دو مخزن آب گرم تامین و باکنترل کننده‌های جداگانه تنظیم می‌شود. چون هر دو مخزن از پلکسی گلاس ساخته شده‌اند، داخل محفظه رشد قابل رؤیت است. ظرف حاوی مادهٔ تغذیه کننده یک استوانهٔ مشبک پلکسی گلاس می‌باشد که با نگهدارندهٔ نطفه هم محور است. نگهدارندهٔ نطفه میله‌ای است به قطر ۲/۵cm از جنس پلکسی گلاس و دارای شاخکهای U شکلی است که نطفه‌ها با میخکهای پلکسی‌گلاس محکم به آن بسته می‌شوند. یک همزن نیز به قسمت انتهایی میله نگهدارنده وصل شده و این مجموعه به یک موتور D.C. متصّل است. با استفاده از این دستگاه، بلورهایی با سرعت رشد زیاد (۲۵ $\frac{\text{میلی‌متر}}{\text{روز}}$ در روز اول و ۱/۵ $\frac{\text{میلی‌متر}}{\text{روز}}$ در روز هفتم) رشد داده شدند. زاویهٔ باریک شدگی بلورها نزدیک به صفر بود و هیچ نوع ناخالصی در مدّت رشد به محلول اضافه نشده بود. با افزودن یونهای سه ظرفیتی Al^{+3} و Cr^{+3} به محلول توانسته‌اند بلورهایی بدون زاویهٔ باریک شدگی بدست آورند که سرعت رشد آنها ۱۰ $\frac{\text{میلی‌متر}}{\text{روز}}$ بوده است[۳].

در بارهٔ ایجاد زاویهٔ باریک شدگی دو نظریهٔ متفاوت گزارش شده است: گروهی از کارشناسان حضور یونهای ناخالصی مانند Cr^{+3} و Fe^{+3} در محلول اشباع را عامل ایجاد باریک شدگی در بلور در حال رشد دانسته‌اند [۳]، اما گروهی دیگر معتقدند این ناخالصیها تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر رشد بلور ندارند. G.M.Loiacono و همکاران [۸] نشان دادند که تاثیر پارامترهایی

4- Forced convection
5- Rotation Assembly

مانند PH، دمای رشد، هیدرودینامیک محفظه اشباع و ناخالصیها در باریک شدگی کریستال بسیار ناچیز است.

در واقع، این پارامترها بطور غیر مستقیم به حالت فوق اشباع محلول مربوط می‌شوند. گرچه جزئیات دقیق علت کاهش سرعت در حین رشد در حال بررسی است، گمان می‌رود که کاهش میزان فوق اشباع عامل اصلی کاهش سرعت باشد.

سرعت رشد در آزمایشهای پیش گفته با استفاده از عکسبرداری روز به روز، با بزرگنمایی ثابت، تعیین شده است. M.Nakatsuka و همکاران[۶] توانسته‌اند بلورهای KDP را با سرعت ۵۰ میلی‌متر/روز با روش سرد کردن تدریجی رشد دهند (تاکید می‌شود که دورهٔ آزمایش آنها فقط ۱۲ ساعت بوده است).

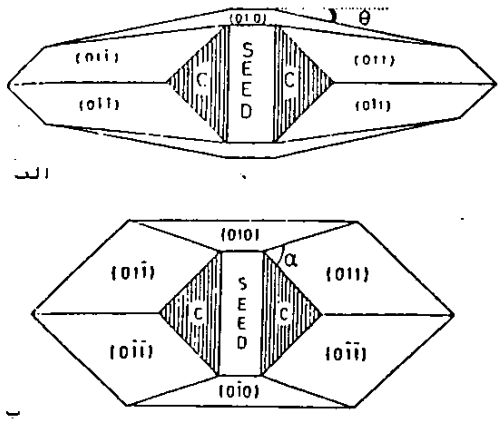
۳. نتایج و بحث

بلورهای KDP به طور سنتی از نطفه هایی رشد داده می‌شوند که عمود بر محور C (001) برش داده شده‌اند؛ نطفه‌ها در محلول فوق اشباع قرار می‌گیرند و یک ناحیه شیری رنگ هرمی شکل به نام «ناحیهٔ کلاهک»[۶] در راستای محور C شروع به رشد می‌کند. پس از فرایند نسبتاً طولانی ایجاد کلاهک، که به طور متوسط بین ۲ تا ۱۲ روز گزارش شده است، KDP به صورت بلور شفاف شروع به رشد می‌کند[۸].

در آزمایشهایی که در این طرح انجام شده است زمان تشکیل کلاهش به دلیل فوق اشباع مناسب، به سه ساعت و نیم تقلیل داده شد و ابعاد خود کلاهک نیز کوچکتر از ابعادی است که تا به حال در پاره‌ای از گزارشها منعکس شده است. علاوه بر این، بازده رشد در این روش افزایش چشمگیری داشت.

در واقع، بلور در چند ساعت اولیهٔ شروع آزمایش پیشینهٔ رشد خود را داشته است (یعنی حدود ۱ میلی‌متر/روز). همچنین گزارش شده است که نطفه‌های (۱۰۱) نسبت به نطفه‌های (۰۰۱) مناسبترند، زیرا در این حالت ناحیهٔ کلاهک تشکیل نمی‌شود؛ علاوه بر این، چون وجوه (۱۰۱) نسبت به ناخالصیها و آشفتگیهای هیدرودینامیکی در اطراف بلور در حال رشد حساسیت کمتری دارند، رشد روی این وجوه سریعتر است[۵].

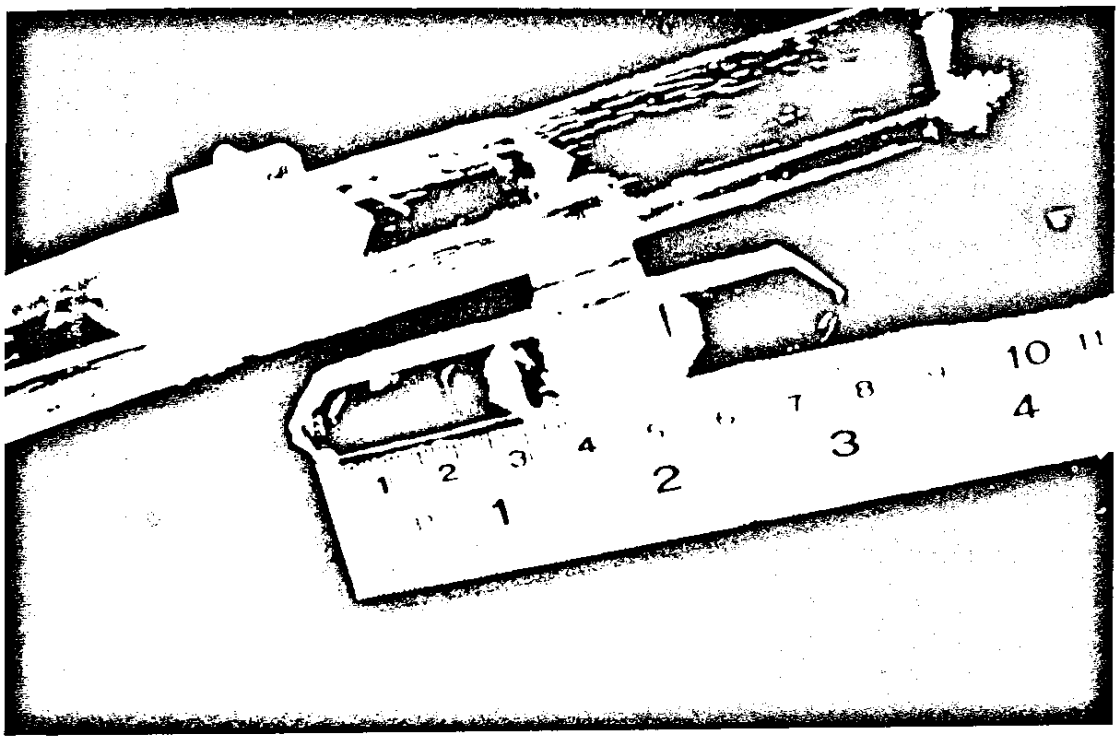
انجام چند آزمایش نشان داده است که اگر بلور در حال رشد را از محفظه بیرون آورده و دوباره درون آن قرار دهند، بلور بدون نقص و بدون ایجاد کلاهک جدید به رشد خود ادامه می‌دهد[۵]. رشد تک بلور پتاسیوم دی هیدروژن فسفات از محلول، به صورت ترکیبی از وجوه منشوری (۱۰۰) و هرمی(۱۰۱) است (شکل ۱). برای این بلور دو نوع قطاع رشد می‌توان تشخیص داد: قطاعهای منشوری متناظر با رشد در جهت <۱۰۰> (الف)، و قطاعهای هرمی متناظر با رشد در راستای <۱۰۱> (ب). مقدار ناخالصی موجود در قطاعهای منشوری در حین رشد ممکن است چند مرتبه بیشتر از مقدار ناخالصی در قطاعهای هرمی باشد. M.Nakatsuka و همکارانش [۶] معتقدند که در شرایط معمولی (بدون افزودن یونهای ناخالصی)، رشد بلور KDP در راستاهای a، b و c برابر است.



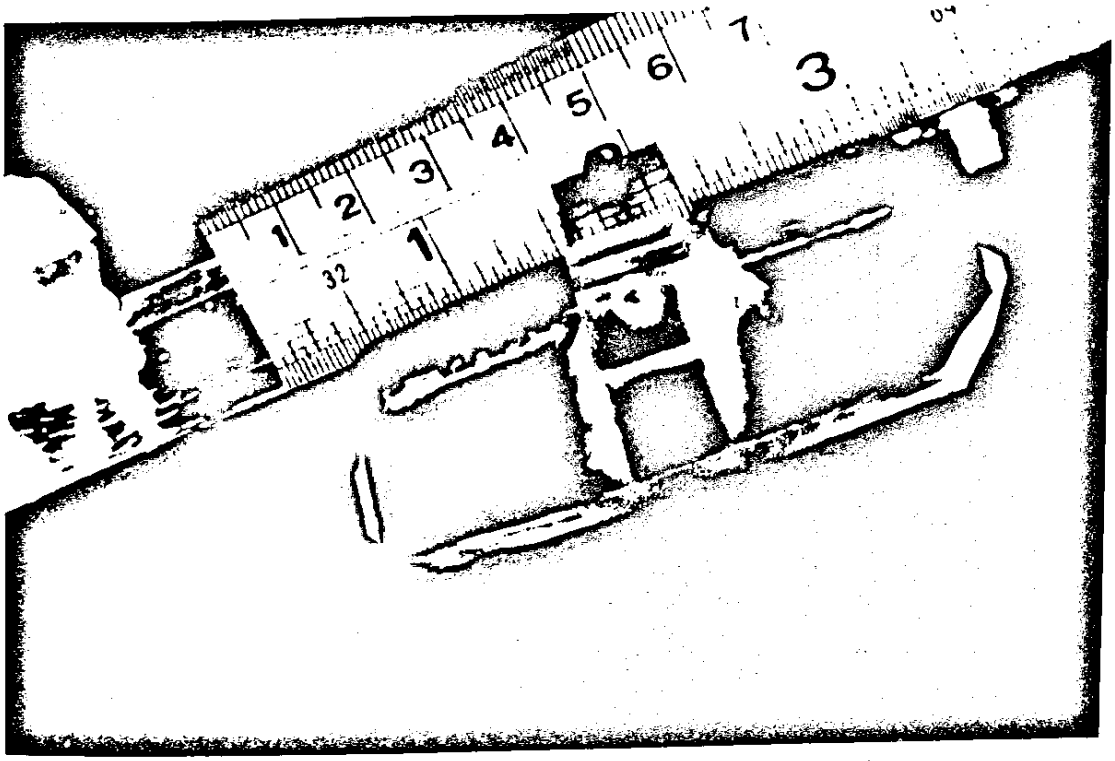
شکل ۱ - صورتهای ظاهری بلور KDP شامل قطاعهای رشد و مرزهای میان آنها. C نشان دهندهٔ ناحیهٔ کلاهک است.

در این آزمایش از نطفه‌هایی با ابعاد مختلف در راستای محور C استفاده شد که بعضی افقی و بعضی عمودی بودند و نتایج جالبی بدست آمد. در یکی از موارد به یک نگهدارنده که برای نصب نطفهٔ یک بلور با محور Cافقی در نظر گرفته شده بود، نطفه‌ای با محور C عمودی نصب شد، در نتیجه بلور به صورت T شروع به رشد کرد. در این مورد سرعت رشد در راستای محور C بسیار بیشتر از

6- Capping region



(الف)

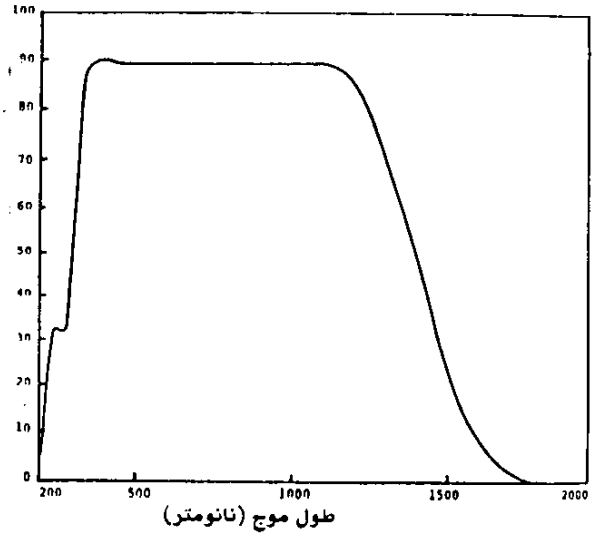


(ب)

شکل ۲ (الف و ب) دو نمونهٔ بلور رشد داده شده خارج از محفظهٔ رشد.

راستاهای a و b بود. در یک مورد دیگر به نگهدارنده‌ای که برای نصب نطفه با محور C عمودی در نظر گرفته شده بود نطفه‌ای با محور C افقی نصب شد، در نتیجه کریستال به صورت H شروع به رشد کرد.

در آزمایش دیگر از نطفه‌هائی استفاده کردیم که در آنها a و b بزرگتر از c بودند در این مورد بهترین نمونه‌های بلور از لحاظ تناسب ابعاد رشد داده شد(شکل۲- الف‌وب). این آزمایشها نشان دادند که با ایجاد حالت فوق اشباع مناسب می‌توان سرعت رشد در جهات a و b را بدون وارد کردن ناخالصی نیز افزایش داد.



شکل ۳ - نمودار طیف تراگسیلی وجه (۱۰۰) نمونه‌ای از بلور رشد داده شده

Wang Yao shui و همکاران [۵] و P.F.Brodui و همکاران[۱۱] برای بزرگ کردن ابعاد بلور به منظور استفادهٔ از آن در لیزرگداخت از روش بهم چسباندن[۷] استفاده کردند، در صورتی که با استفاده از طرح نگهدارندهٔ U شکل ساخته شده در این طرح به سهولت می‌توان ابتدا بلور را در جهت a و b رشد داد، سپس آن را به عنوان یک نطفهٔ بزرگ برای رشد بلورهای با ابعاد بزرگتر به کار برد.

لازم به یادآوری است که بلور KDP ماده‌ای فرّوالکتریک با پیوند هیدروژنی است، بنابراین نقصهای اصلی شبکه که مسئول کاهش تراگسیلی (افزایش جذب) در نواحی طیف مرئی و UV هستند عبارتند از ریشه‌های فسفات، تهیجاها، اتمهای هیدروژن میان شبکه‌ای و اتمهای ناخالصی و نقایص ساختاری [۱۲].

شکل ۳ مشخصهٔ طیف تراگسیل وجه (۱۰۰) نمونه‌ای از یک بلور KDP را، بی درنگ پس از پرداخت، از ناحیهٔ فرابنفش تا فروسرخ (در نواحی طول موجهای ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) نشان می‌دهد که نمایانگر ۸۹ درصد تراگسیلی در ناحیهٔ طیف مرئی است. برای تهیه این طیف از دستگاه طیف سنج نوری (اسپکتروفتومتر) Cary 17DX استفاده شده است.

تشکر و قدردانی

در پایان جا دارد از آقایان محمد صالح‌کیا بخاطر ساخت قطعات مختلف دستگاه، مهندس علی مسعودی قازیار برای همکاری در طراحی و ساخت مدولهای الکترونیکی، مهندس پروینی و همکاران (گروه طرّاحی و ساخت در مرکز تحقیقات هسته‌ای)، غلامرضا جعفرزاده و همکاران (در کارگاه شیشه گری)، همکاران کارگاه ورقکاری و تراشکاری و آقایان مرتضی محمودپور، فرشاد فرهی، و خشایار فرشید در واحد ارشاد و روابط عمومی سپاسگزاری نماییم.

References

1. F. Jona, G. Shirane: Ferro electric crystals, Pergamon, Oxford, (1962).
2. Laser Hand book, vol.3, F. T. Arecchi, F.O. Schulz - Dubion, Amsterdam, P.449.(1972).
3. Tak Tomo sasaki and Atsushi Yoko tani, Journal of crystal Growth 99, 820-826(1990).
4. Atsushi Yokotani, Hiroshi Koide, Takatomo Sasaki, Tatsuhiko Yamanaka and chiyoe Yamanaka, J. crystal

7- Splicing

Growth, 67, 627(1984).

5. Wang Yao shui, P. Bennema, W. H. Vander Linden, J. Boshaar and J. W. M. Van Kessel, J. crystal Growth, 83, 471-480(1987).

6. Masahiro Nakatsuka, Kana Fujioka, Tadashi Kanabe, Hisanori Fujita, J. crystal Growth 171, 531-537(1997).

7. A. N. Holen, U. S. Patent 2, 484, 829(1949).

8. G. M. Loiacono, J. J. Zola and Kostecky, J. crystal Growth 62, 545-556,(1983).

9. C. J. Christensen and A. C. Walker, U.S. Patent 2, 459, 869, Jan 25 (1949).

۱۰. پایان نامهٔ کارشناسی ارشد، سوسن جاویدی، تیر ۱۳۷۶.

11. P.f. Bordui, J. J. Zola, G. Kostecky and G. M. Loiacono, J. Crystal Growth 71, 269-272(1985).

12. B. D. Spitsyna, E. N Vasev, G. S. Beliko Va, N. P. Zaitse Va, and A. M. Anonov, J. Appl. spectro. Vol 55, No.3, 911(March 1992).

Design and Development of a Solution Growth System Based on Constant Temperature and Constant Supersaturation Technique for Rapid Growth of KDP Crystals

Nasser Banaii, Susan Javidi, Solid State Physics Division, Nuclear Research Center of AEOI
P.O. Box 11365-8486 Tehran - Iran

Abstract

A one - vessel crystal growth system has been built to grow KDP crystals of up to 10 cm in length. The process is based on transfer of saturated solution under constant temperature-constant supersaturation. Cary 17DX spectrophotometer transmission spectra from (100) planes of the grown crystals show 89% transmission in the visible region. The system provides a reduction in capping time and growth rate of 25 mm/day for the first day and 1.5mm/day for the 7^{th} day.

(Keywords: KDP, Rapid Growth Rate, Supersaturation, Capping Time, Taper Angle)