

Chế tạo đơn tinh thể KDP chất lượng cao bằng phương pháp Sankaranarayanan-Ramasamy (SR)

- Phan Trung Vĩnh
- Lê Thị Quỳnh Anh
- Huỳnh Thành Đạt

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 30 tháng 10 năm 2017)

TÓM TẮT

Tinh thể KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate, KH_2PO_4) đã được quan tâm nghiên cứu từ những năm 1930 vì dễ dàng chế tạo với kích thước lớn, chi phí thấp và đặc biệt có tính áp điện. Từ đó đến nay, nhiều ứng dụng của tinh thể KDP đã được phát triển như dùng làm bộ biến điệu điện quang, khóa chuyển mạch quang học (Q-Switch) và bộ điều biến tần số laser thông qua các hiệu ứng phi tuyến bậc hai, bậc ba. Để đáp ứng các ứng dụng, đòi hỏi phải có những đơn tinh thể KDP chất lượng cao. Phương pháp chế tạo đơn tinh thể KDP phổ biến hiện nay là phương pháp hạ nhiệt độ, trong đó một mầm tinh thể KDP được đặt trong môi trường dung dịch

quá bão hòa. Hạn chế của phương pháp này là sự xuất hiện không mong muốn của đám kết tinh dưới đáy bình nuôi, gây cản trở sự phát triển của đơn tinh thể chính. Từ những năm 2010, Sankaranarayanan và Ramasamy (SR) đã đề xuất một phương pháp chế tạo đơn tinh thể mới dựa trên việc thiết kế hình dáng bình đựng dung dịch có dạng chữ Y. Trong nghiên cứu này, đơn tinh thể KDP được chế tạo bằng phương pháp SR. Kết quả cho thấy phương pháp mới này cho đơn tinh thể KDP chất lượng tốt hơn, ít sai hỏng hơn, độ cứng, độ kết khối cao hơn và đặc biệt là tiết kiệm vật liệu hơn so với các phương pháp truyền thống.

Từ khóa: KDP, phương pháp SR, hạ nhiệt độ, tiết kiệm vật liệu

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhu cầu về các đơn tinh thể có chất lượng cao nhằm phục vụ cho sự phát triển của các ngành công nghệ mũi nhọn như: quang tử học, laser, vi điện tử, thông tin liên lạc,... đang ngày càng gia tăng. Tuy nhiên, những tinh thể có sẵn trong tự nhiên thường có độ tinh khiết chưa cao, số lượng và chất lượng còn hạn chế. Chính vì vậy, việc chế tạo các đơn tinh thể nhân tạo được xem là cần thiết. Hai nhóm phương pháp chính được sử dụng phổ biến trong chế tạo đơn tinh thể là: kết tinh từ pha nóng chảy và kết tinh từ pha dung dịch [1]. Phương pháp nuôi tinh thể từ môi trường dung dịch thích hợp với những vật liệu tan nhiều trong nước và có độ tan thay đổi

lớn theo nhiệt độ, chẳng hạn như các muối ADP ($NH_4H_2PO_4$), KDP, $KAl(SO_4)_2$,... Phương pháp này tương đối đơn giản trong việc thiết kế hệ nuôi và chi phí vận hành tương đối thấp.

Trong số các loại tinh thể được chế tạo từ môi trường dung dịch, tinh thể KDP được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do nó có thể dễ dàng chế tạo với kích thước lớn, có tính chất điện-quang đặc biệt (hiệu ứng Pockels, hiệu ứng Kerr) và hiệu ứng quang phi tuyến điển hình (hiệu ứng phát sóng hài bậc hai (SHG)). Để cải tiến chất lượng tinh thể KDP, từ đó nâng cao các tính chất đặc trưng của nó, có hai hướng được khảo sát.

Nhiều công trình nghiên cứu thử nghiệm việc pha tạp các chất khác nhau bao gồm vô cơ và hữu cơ vào tinh thể KDP, trong số đó nổi bật nhất là KCl và EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid). Hầu hết các hóa chất thương mại đều có chứa các ion kim loại nặng như Cr^{3+} , Fe^{3+} và Al^{3+} . Những tạp chất này đóng vai trò là các tác nhân gây khuyết tật, sai hỏng trong tinh thể [2]. Sự có mặt của ion Cl^- (đối với phụ gia KCl) hay nhóm amine và nhóm carboxylate (đối với phụ gia EDTA) trong dung dịch nuôi sẽ giúp hạn chế sự thâm nhập của các ion kim loại nặng vào tinh thể KDP, nhờ đó cải thiện chất lượng tinh thể. Trong khi đó, một số nhóm tác giả đề xuất một phương pháp chế tạo tinh thể mới gọi là phương pháp Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) [3, 4]. Trong phương pháp SR, bình nuôi được thiết kế dạng hình chữ Y (hay U, hoặc V) với tinh thể mầm được gắn dưới đáy bình. Phương pháp này cho phép chế tạo được tinh thể có kích thước dài tùy ý với các tính chất cơ học và quang học tốt hơn so với các phương pháp truyền thống.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả thực hiện chế tạo đơn tinh thể KDP bằng cả hai phương pháp: truyền thống và SR. Các mẫu tinh thể chế tạo được sẽ được khảo sát các phép đo: độ cứng, phổ UV-Vis, phổ XRD và phổ Raman. Qua đó, chứng minh khả năng cải tiến chất lượng tinh thể của phương pháp SR so với các phương pháp truyền thống.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Muối KDP dạng bột, được sản xuất bởi Guangdong Guanghua Chemical Factory Co., Ltd. với độ tinh khiết $\geq 99,5\%$. Độ tan của muối trong nước cất để tạo thành dung dịch bão hòa ở nhiệt độ $t^\circ\text{C}$ được tính theo công thức:

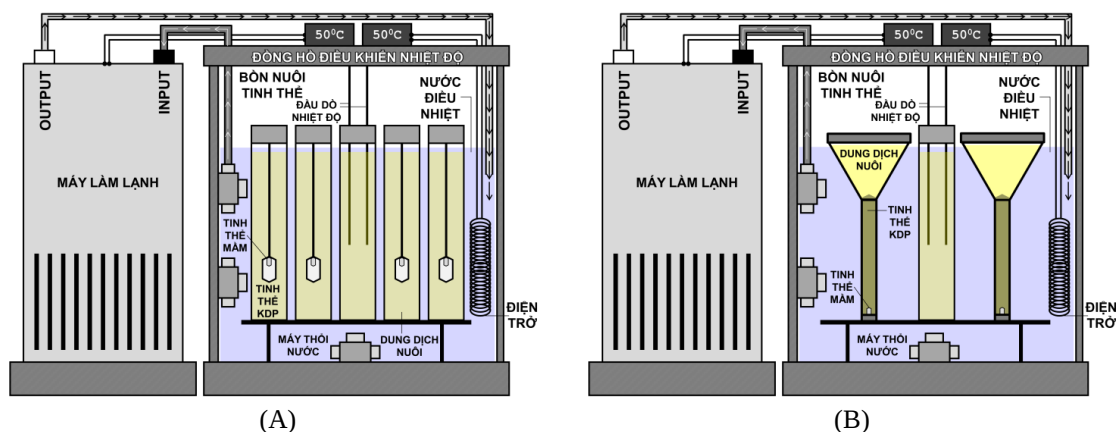
$$m_{\text{KDP}/100\text{ml}}^{t^\circ\text{C}} = \frac{100 \cdot c_0}{1 - c_0}$$

Trong đó: $c_0 = 0,116 + 0,00335 \cdot t^\circ\text{C}$ [5]

Phương pháp

Tinh thể KDP được chế tạo bằng phương pháp nuôi tinh và hạ nhiệt độ từ 48°C xuống nhiệt độ phòng 27°C . Bình nuôi có dạng hình trụ tròn (phương pháp truyền thống) và dạng hình trụ chữ Y (phương pháp SR).

Dung dịch KDP được pha bão hòa ở 50°C với thể tích 1 lít. Sau đó được lọc nóng ba lần để loại bỏ tối đa dị vật và tạp bẩn có trong dung dịch. Dung dịch được rót nhẹ nhàng vào bình nuôi với tinh thể mầm được đặt sẵn trong bình. Bình nuôi đựng dung dịch được đưa vào hệ điều nhiệt để kiểm soát sự hạ nhiệt độ của dung dịch với tốc độ $1^\circ\text{C}/\text{ngày}$ (Hình 1). Vật chất kết tinh trong môi trường sẽ bám vào tinh thể mầm và làm cho tinh thể lớn dần. Sau khoảng 20 ngày, tinh thể KDP được lấy ra khỏi bình và được cắt thành các khoanh với độ dày 6 mm. Hai mặt đáy mỗi khoanh được mài nhẵn để có thể khảo sát các tính chất cơ và quang (Hình 2).



Hình 1. Mô hình hệ nuôi tinh thể KDP theo phương pháp truyền thống (A) và phương pháp SR (B)

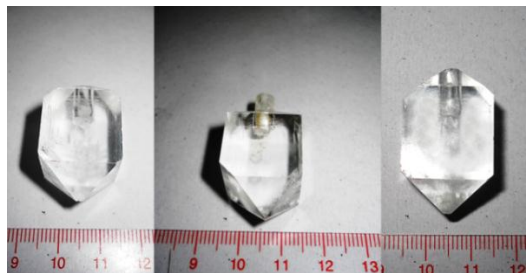
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Số lượng tinh thể chất lượng tốt

Quan sát bằng mắt thường cho thấy, phương pháp SR cho số lượng mẫu tinh thể trong suốt và chất lượng tốt nhiều hơn so với phương pháp truyền thống. Mặt khác trong quá trình nuôi theo phương pháp SR, khi có sai hỏng nhỏ xuất hiện ở vị trí nào đó bên trong tinh thể (vết rạn), phần còn lại của tinh thể vẫn không bị ảnh hưởng. Trong khi đó ở phương pháp truyền thống, sai

hỏng có khuynh hướng ngày càng phát triển và lan rộng khắp cả tinh thể.

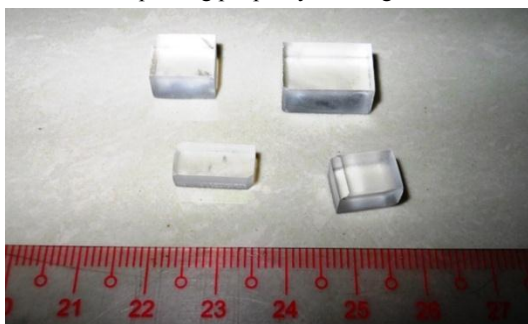
Ngoài ra, một ưu điểm vượt trội của phương pháp SR so với phương pháp truyền thống là không có hao phí vật chất do sự kết tinh tự phát (xuất hiện dưới đáy bình nuôi trong phương pháp truyền thống). Tất cả vật chất kết tinh đều lắng đọng trên tinh thể mầm và vì thế chỉ có một đơn tinh thể duy nhất phát triển.



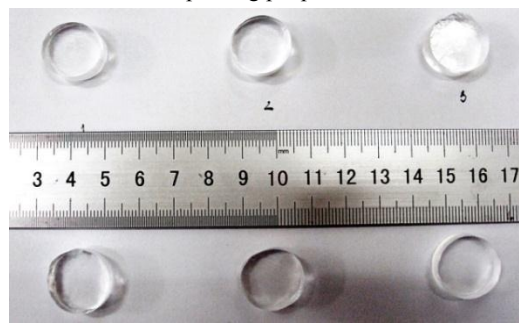
(A) Tinh thể KDP chế tạo được bằng phương pháp truyền thống



(B) Tinh thể KDP chế tạo được bằng phương pháp SR



(C) Tinh thể KDP (phương pháp truyền thống) sau khi được cắt và mài nhẵn (Mặt cắt vuông góc với trục quang học)



(D) Tinh thể KDP (phương pháp SR) sau khi được cắt và mài nhẵn (Mặt cắt vuông góc với trục quang học)

Hình 2. Một số mẫu tinh thể KDP

Độ cứng

Hai mẫu tinh thể KDP có cùng độ dày 6 mm được chế tạo bằng phương pháp truyền thống và

phương pháp SR được khảo sát độ cứng với thang đo Vicker (HV)

Bảng 1. Độ cứng của các mẫu tinh thể KDP

Mẫu	Lực ấn (mN)	Kích thước vết ấn trung bình (μm)		Độ cứng HV trung bình	Độ cứng Mohs trung bình	Công trình tham khảo	
		D ₁	D ₂			Mohs [6]	HV [7]
KDP (truyền thống)	2942	69,8	71,8	112,61	2,76	2,5	106,7
	4903	90,7	92,6	102,15	2,5		
KDP (SR)	2942	67,6	69,35	122,7	3,01		217,5
	4903	83,35	88,1	116,76	2,88		

Kết quả cho thấy tinh thể KDP chế tạo theo phương pháp SR cho độ cứng cao hơn phương pháp truyền thống khoảng 12 %.

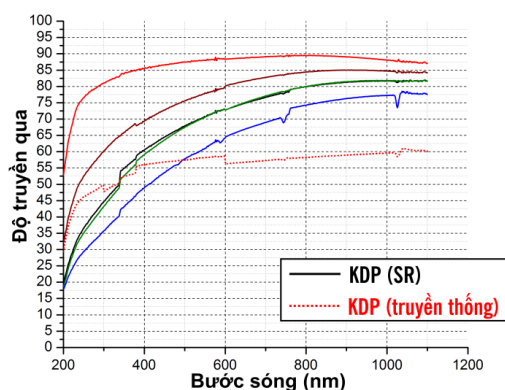
Phổ UV-Vis

Trong khoảng bước sóng 200 – 1200 nm, nhìn chung các mẫu tinh thể KDP (SR) đều cho độ truyền qua cao hơn tinh thể KDP (truyền thống). Điều này tương ứng với chất lượng tinh thể tốt hơn.

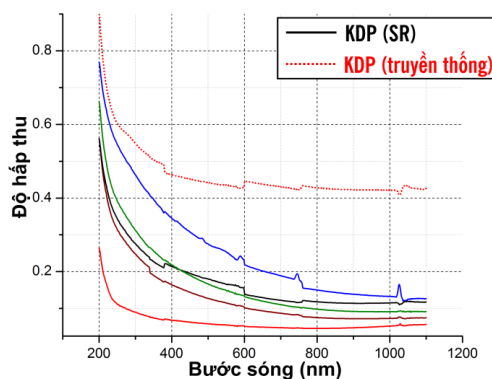
Theo [2] và [8], KDP là chất chuyển mức thẳng với mối liên hệ giữa độ hấp thụ và độ rộng vùng cấm theo công thức:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}$$

Từ phổ hấp thụ của các mẫu tinh thể KDP, có thể xác định được độ rộng vùng cấm của chúng bằng cách sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu đối với các điểm nằm trên bờ hấp thụ. Trong khoảng bước sóng từ 200 đến 220 nm, độ rộng vùng cấm trung bình của các mẫu tinh thể KDP (SR) vào khoảng 5,32 eV và các mẫu tinh thể KDP (truyền thống) là 5,09 eV. Độ rộng vùng cấm này tương đối gần với giá trị được công bố trong công trình [9] là 5,91 eV.



(A) Phổ truyền qua



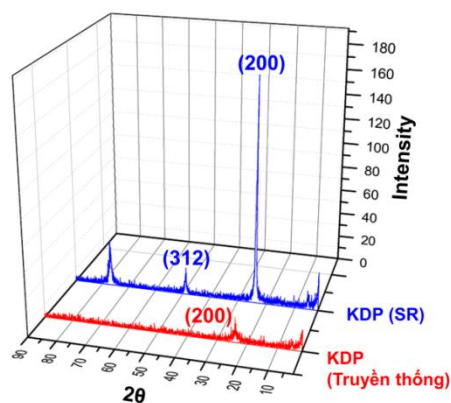
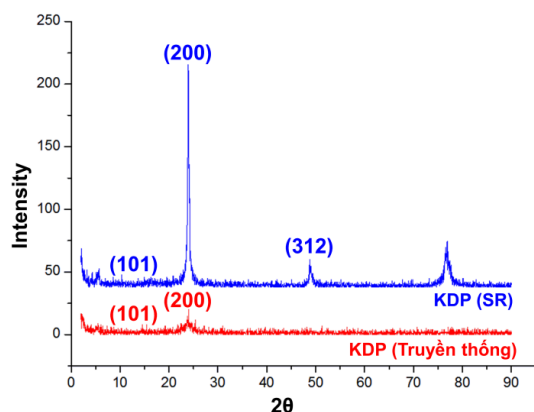
(B) Phổ hấp thụ

Hình 3. Phổ UV-Vis của tinh thể KDP chế tạo theo phương pháp truyền thống và SR

Phổ XRD

Tinh thể KDP được chế tạo bằng phương pháp SR cho các peak nhiễu xạ đặc trưng có

cường độ cao hơn so với phương pháp truyền thống (Hình 4). Do vậy, phương pháp SR cho tinh thể có cấu trúc và độ kết khối tốt hơn.



Hình 4. Phổ XRD của tinh thể KDP chế tạo theo phương pháp truyền thống và SR

Phổ Raman

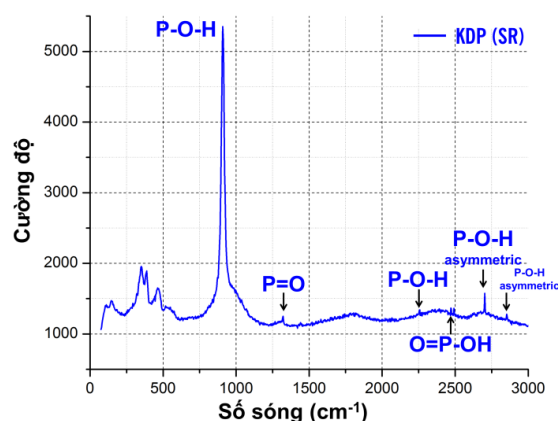
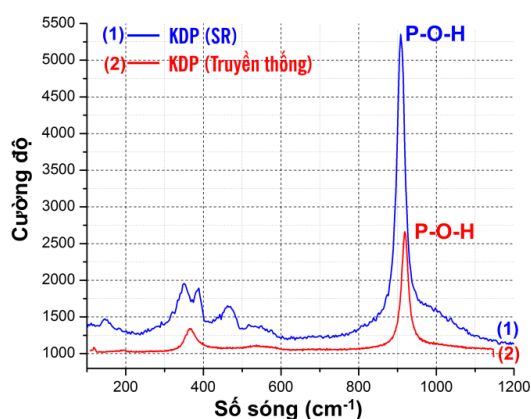
So sánh phổ Raman trong vùng 100 – 1200 cm^{-1} của hai mẫu tinh thể KDP, có thể thấy rằng tinh thể KDP chế tạo theo phương pháp SR có nền phổ cao hơn và cho nhiều peak dao động đặc trưng hơn so với tinh thể được chế tạo theo phương pháp truyền thống. Đặc biệt ở vị trí peak 906,54 cm^{-1} tương ứng với dao động liên kết P – O – H, tinh thể KDP (SR) cho cường độ Raman cao gấp đôi so với tinh thể KDP (truyền thống).

Điều này cho thấy trong cấu trúc của tinh thể KDP (SR), mật độ liên kết giữa các nguyên tử P, O, H lớn hơn so với tinh thể KDP (truyền thống).

Trong các hiệu ứng quang học phi tuyến của tinh thể KDP, tần số và mật độ dao động của liên kết O – H đóng vai trò quan trọng. Vì vậy, có thể dự đoán rằng tinh thể KDP (SR) sẽ cho hệ số phi tuyến cao hơn so với tinh thể KDP (truyền thống).

Bảng 2. Một vài tần số dao động hoạt động Raman của tinh thể KDP

KDP (SR)		KDP (Truyền thống)		KDP (công trình [10])		Loại liên kết
Số sóng (cm^{-1})	Cường độ	Số sóng (cm^{-1})	Cường độ	Số sóng (cm^{-1})	Cường độ	
143,36	1482	—	—	—	—	—
347,86	1961,5	—	—	—	—	—
384,4	1894,78	—	—	—	—	—
463,81	1661,1	365,66	1352,54	—	—	—
906,54	5357,8	919,65	2675,91	904	908 (s)	P – O – H
1320,45	1264,87	—	—	1295	1299 (s)	P = O
2257,9	1340,34	—	—	2358	2362 (vw)	P – O – H
2472,24	1370,83	—	—	2461	2466 (w)	O = P – OH
2701,34	1574,02	—	—	2839	2844 (vw)	P – O – H (asymmetric)
2851,72	1275,36	—	—	2919	2924 (vw)	P – O – H (asymmetric)
vs – very strong; s – strong; m – medium; w – weak; vw – very weak						

**Hình 5.** Phổ Raman của tinh thể KDP chế tạo theo phương pháp truyền thống và SR

KẾT LUẬN

Đơn tinh thể KDP được chế tạo bằng phương pháp nuôi tĩnh và hạ nhiệt độ với kỹ thuật nuôi truyền thống và kỹ thuật mới SR. Trong kỹ thuật SR, bình nuôi có dạng hình chữ Y với tinh thể mầm được gắn ở dưới đáy bình. Khi dung dịch ở trạng thái quá bão hòa, dòng vật chất đối lưu đi qua tinh thể mầm một cách chậm rãi và đều đặn, tạo điều kiện để toàn bộ vật chất kết tinh đều bám vào tinh thể mầm và giúp cho tinh thể phát triển tốt, ít sai hỏng. Các phép đo: độ cứng, phổ UV-Vis, phổ XRD và phổ Raman đều cho thấy tinh thể chế tạo theo phương pháp SR cho chất lượng tinh thể tốt hơn, cấu trúc cao hơn và độ kết khối lớn hơn. Điều này sẽ mở ra nhiều hướng phát

triển trong tương lai, như là khảo sát các hiệu ứng quang điện và quang phi tuyến đối với tinh thể KDP (SR), hoặc kết hợp kỹ thuật nuôi mới này với việc pha tạp thêm các chất vô cơ và hữu cơ nhằm tối ưu hóa chất lượng tinh thể, giúp khai thác tốt hơn các tính chất đặc trưng của tinh thể KDP.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn các đơn vị đã hỗ trợ các phép đo trong nghiên cứu này: Phổ UV-Vis (Phòng thí nghiệm Quang-Quang phổ, Bộ môn Vật lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Tp. HCM); Độ cứng (Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Tp. HCM); Phổ Raman (Phòng thí nghiệm công nghệ Nano, ĐHQG Tp. HCM) và phổ XRD (Viện dầu khí Việt Nam, Tp. HCM).

Growth and characterization of KDP single crystals by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method

- Phan Trung Vinh
- Le Thi Quynh Anh
- Huynh Thanh Dat

University of Science, VNUHCM

ABSTRACT

Pure KDP single crystals were studied extensively since the 1930s because they could be grown easily to reach a large size, of their low cost and piezoelectric property. Since then, many applications of the KDP crystal have been developed such as the electro-optic modulation, the optical switch (Q-Switch) and the frequency of laser converter through the second-, third-order nonlinear effects. In response to these applications, the high-quality KDP single crystals are required. The common method of growing KDP crystal is the temperature lowering, in which a KDP seed is placed in a

supersaturated solution. The disadvantage of this method is the spontaneous appearance of crystalline clusters at the bottom of the container which retard the growth of the main crystal. Since the 2010s, Sankaranarayanan and Ramasamy have proposed a new method of growing crystal by designing the Y-shaped solution container. In this study, the KDP single crystals were grown by the SR method. These crystals have better quality, fewer defects, higher hardness and density, and especially material saving compared to the ones prepared by the traditional methods.

Keywords: KDP, SR method, lowering temperature, material savings

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. Divyasurjith, K. Viswanathan, Study of KDP Crystals Characterisation of KDP and its Dopants, LAP Lambert Academic Publishing, 4–5 (2012).
- [2]. A. Rahman, J. Podder, Effect of EDTA on the Growth Kinetics and Structural and Optical Properties of KDP Crystal, International Journal of Optics, 2010, Article ID 978763, (2010).
- [3]. M.S. Pandiana, N. Pattanaboonmeeb, P. Ramasamy, P. Manyumb, Studies on conventional and Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method grown ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 314, 1, 207–212 (2011).
- [4]. Y. Inkong, Growth and Characterization of Pure and Thiourea doped Potassium Dihydrogen Phosphate Single Crystals, School of Physics. Institute of Science. Suranaree University of Technology Publisher, 20–21 (2012).
- [5]. N. Zaitseva, L. Carman, Rapid growth of KDP-type crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 43, 1, 1–15 (2001).
- [6]. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of optical nonlinear crystal, Springer Series in Optical Sciences, Saladruck, Berlin, 78–85 (1999).
- [7]. A. Ghane, H.R. Dizaji, Growth and characterization of a unidirectional <001> EDTA Added KDP single crystal by the S-R method, *Chinese Journal of Physics*, 50, 4, 652–658 (2012).
- [8]. A. Dyana, G. Duchateau, S. Eslavab,c, J.L. Stehled, D. Damiania and H. Piombinia, Transmission measurements in rapid growth KDP and DKDP crystals, *Journal of Modern Optics*, 56, 1, 45–49 (2009).
- [9]. B.H. Hou, Y.L. Wang, X.A. Chang, S.S. Li, G.Z. Zhao, W. Hao, THz-ultraviolet spectra of KDP crystal, 35th International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2881–4 (2010).
- [10]. P. Kumaresan, S.M. Babu, P.M. Anbarasan, Growth and characterization of metal ions and dye doped KDP single crystal, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9, 9, 2774–2779 (2007).