



۲۷ ۲۰۴

۱۶ / ۱۰ / ۱۳۲۸

دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

مرکز اطلاعات و کتابخانه علمی ایران
تاسیس ۱۳۲۸

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی

عنوان

رشد بلورهای ارگانیک برای تولید

هارمونیک دوم

استاد راهنما

جناب آقای دکتر محمدرضا فاضل

استاد مشاور

جناب آقای دکتر اسکونی

۰ ۴۶۶۰

دانشجو

رؤیا لطفعلیان

شهریور ماه سال ۱۳۲۸

۲۷۳۰۴



چکیده

از لحاظ نظری، میدان الکترومغناطیسی نوعی پلاریزاسیون در ماده القا می‌کند و این پلاریزاسیون P با میدان الکتریکی پرتو E متناسب است. اگر میدان تابشی ضعیف‌تر از میدانهای الکتریکی و مغناطیسی آنها باشد، نظریه خطی پلاریزاسیون معتبر است یعنی $P \propto E$. زمانی که میدان الکترومغناطیسی توسط لیزرها تولید شده باشند با پدیده‌های غیرخطی روبرو می‌شویم و جملات درجه دوم و بالاتر در تناسب بین پلاریزاسیون و میدان الکتریکی ظاهر می‌شوند.

رشد بلورهای غیرخطی بطور گسترده برای تبدیل پرتو همدوس طول موج در دسترس به پرتو همدوس دیگری که در دسترس نبوده و مورد نیاز است انجام می‌شود. بیشتر کریستالهای غیرخطی بوسیله لیزرهای رنگی طول موجهای مربوط به محدوده UV را تولید می‌کنند و این کار توسط تولید هارمونیک دوم (SHG) انجام می‌شود.

تولید هارمونیک دوم یا SHG اولین بار توسط فرانکن مشاهده و تجربه شد. وی پرتو لیزر یاقوت با طول موج 694\AA را از بلور کوارتز عبور داده و تابش خروجی فوق بنفش با طول موج 3471\AA (هارمونیک دوم) را مشاهده نمود.

پتانسیل بالای مواد آلی در کاربردهای اپتیکی غیرخطی، گستره وسیع مواد آلی موجود که به راحتی سنتز، تغییر و اصلاح می‌شوند و از میان گروه آلی، اوره که دارای قابلیت‌های بسیار بالا در کاربردهای اپتیکی غیرخطی است سبب شد که در این پروژه رشد بلور اوره برای تولید هارمونیک دوم مد نظر قرار گیرد.

در این تجربه، ابتدا دانه اولیه برای رشد، توسط تبلور مجدد از محلول فوق اشباع بدست آمد. این دانه اولیه در محلول فوق اشباع اوره در متانول قرار گرفته سپس با روش کاهش تدریجی دما، عمل کریستالیزاسیون روی دانه اولیه انجام پذیرفت. و بلوری به قطر 10mm و طول 40mm بدست آمد.



فهرست مطالب

صفحه عنوان

فصل اول: مختصری در مورد فیزیک بلور

- ۱-۱ ساختار بلوری ۷
- ۱-۲-۱ خواص نوری بلورها ۸
- ۱-۲-۱-الف - ضریب شکست ۹
- ۱-۲-۱-ب. انکسار مضاعف BIREFRINGENCE و نور پلاریزه ۱۰
- ۱-۲-۱-ج. کلسیت یا اسپات دیسلند ۱۳
- ۱-۲-۱-د. کریستالهای دو شکستی Birefringent crystal ۲۰

فصل دوم: اپتیک غیر خطی

- ۲-۱. اپتیک خطی و غیر خطی ۲۴
- ۲-۲. معادلات ماکسول در محیط اپتیک غیرخطی ۲۸
- ۲-۳. پدیده اپتیک غیرخطی مرتبه دوم ۳۳

فصل سوم: مواد ارگانیک برای اپتیک غیرخطی مرتبه دوم

- ۳-۱. منشأ ملکولی $X^{(2)}$ در مواد آلی ۳۸
- ۳-۲. تئوری انتقال بار برای بلورهای NLO آلی ۴۰
- ۳-۳. منشأ اثرات NLO مرتبه دوم در ملکولهای آلی ۴۱
- ۳-۴. فاکتورهای مؤثر روی غیرخطی بودن اپتیکی ۴۲
- ۳-۵. استراتژی برای تولید ساختارهای بدون مرکز تقارن ۴۸
- ۳-۶. مواد نوری غیرخطی مرتبه دوم ۴۹

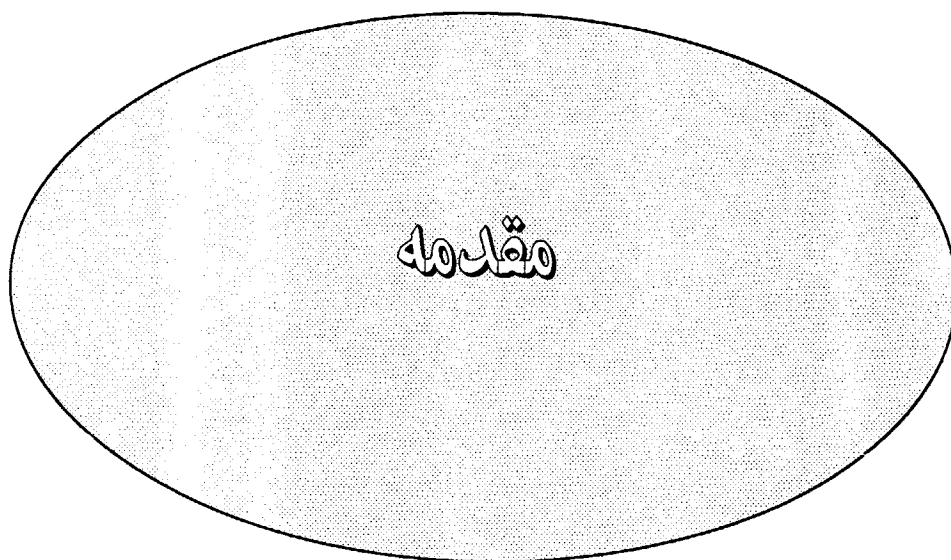


صفحه

عنوان

فصل چهارم: مقدمات و روش رشد بلور

۵۲	۴-۱. گزینش مواد
۵۶	۴-۲. انتخاب روش رشد
۶۲	۴-۳. انتخاب حلال
۶۵	۴-۴. خالص سازی
۶۸	۴-۵. طراحی دستگاه
۷۲	۴-۶. رشد بلور اوره
۷۳	بحث و نتیجه گیری
۷۸	مراجع





مقدمه

رشد بلور یک صنعت نوین اما یک موضوع قدیمی است. دانشمندانی چون Buckley (1951), Van Hook (1961), Burke (1966) و Elwell (1975) و Scheel قسمت‌هایی را از تاریخ را به این موضوع و ارائه مراجعی تخصیص داده‌اند که نمایانگر این نکته می‌باشد که کار رشد بلور را می‌توان از سال 2500 قبل از میلاد ردیابی کرد، یعنی زمانی که نمک طعام را به روش تبلور مجدد recrystalization تصفیه و خالص می‌کردند. کار به روش علمی از سال 1600 میلادی با رشد بلور از فاز محلول‌های آبی آغاز گردید و با رشد محلول‌های در حرارت بالا در سال 1830 و رشد از مذاب و رشد از فاز بخار ادامه یافت.

قبل از جنگ جهانی دوم استفاده کمتری از بلورهای مصنوعی می‌شد، جز در تجهیزات آزمایشگاهی، اگر چه طی سالهای 1900 تا 1940 پیشرفت‌های عظیمی در این باب حاصل گردید که بطور مستقل مورد مطالعه قرار گرفت. در سال 1904 Nernst تئوری سطح محدوده را در رشد از محلولها بکار گرفت و بسیاری از ایده‌ها در خصوص رشد بلورهای کامل توسط (Volmer (1922), Kossel (1927), stranski (1928) فرموله شد، بسیاری از تکنیک‌هایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند حاصل تلاش همان سالهاست. مثلاً روش ذوب شعله‌ای توسط (Vernuil (1902 تشریح گردید، (Spezia (1905-1908 اساس رشد هیدروترمال را بنیان نهاد و روشهای دیگر رشد از جامد توسط (Souver (1912), Pintsch (1918) تکامل یافت. کشش بلورها از مذاب توسط Czochralski مطالعه گردید و در ابتدا به عنوان روش مناسبی برای بررسی سرعت رشد بلورهای فلزی ارزیابی شد. در سال 1925 Birdgman و Stober رشد مذاب در Crucibles را تشریح کردند و در سال 1936 Stockbarger این روش را توسعه داد.

طی جنگ جهانی دوم از بلورها بطور گسترده‌ای در ترانس دیویدهای پیزوالکتریک Pizelectric به عنوان وسیله‌ای ابزاری برای کنترل resonant، برای کنترل



فرکانسهای رادیویی، دیوهای اتصالی (برای رادار و دیگر کاربردهای فرکانس بالا) و کاربردهای نظامی از پرتو مادون قرمز استفاده شد.

جنگ آغازگر تغییر در زمینه پژوهش در رشد بلور از بعد نظری به تجارب عملی و صنعتی بود و ساخت ترانزیستورها نمونه بارزی از این دگرگونی بود.

از میان بلورها نیمه هادیها اولین بلورهایی بودند که بطور گسترده تولید گردیدند. زیرا آنها در خود ناخالصیهای مطلوب را بطور خاصی جذب می کنند. ناخالصیهای نامطلوب باعث جلوگیری از عملکرد نیمه هادیها هستند از اینرو برای بدست آوردن محصولی که از نظر اقتصادی مهم باشد، روشهایی که بتوان مقدار ناخالصیها را بطور دقیق اندازه گیری کرد اهمیت بسیاری یافت. در آن زمان این مقدار بطور قابل ملاحظه ای بسیار کم به نظر می رسید (مثلاً در حدود 1ppm)، زمانی که روشهای اندازه گیری دقیق تری بوجود آمدند، دیگر نکته مهم بدست آوردن روشهایی جهت تهیه مواد اولیه با درصد خلوص بالا بود و اینک ما دارای روشهای اندازه گیری ناخالصیها و هم چنین روشهایی جهت تهیه مواد اولیه بسیار خالص هستیم. عمر بسیاری از ترانزیستورهای اولیه کم بود و این بدلیل «کامل نبودن» بلور بود که در اکثر موارد دارای تنشهای درونی (stress, Internal stress) و جابه جاییها (Dislocation) در بلور بود. در حال حاضر برای اندازه گیری این نقایص (Defects) ما دارای روشهایی می باشیم. در واقع برای حل مشکل اقتصادی نبودن تولید نیمه هادیها، روشهایی بوجود آمدند که ضامن رشد بلور با خواص دلخواه و حداقل تنش درونی ممکن هستند.

بلورهای با ویژگی تولید هارمونیک دوم که مورد توجه این پروژه هستند به عنوان یکی از پدیده های اپتیک غیرخطی بیش از سه دهه قبل با اولین تجارب لیزر و نمایش دو برابر شدن فرکانس پرتولیزر مطرح گردیدند که نه تنها باعث رشد مهندسی لیزر بلکه زمینه ساز تحقیقات دامنه داری در مورد اپتیک غیرخطی گشت و ویژگیهای مکانیکی، ترموفیزیکی، اپتیک و الکتریکی... بلورها بطور کلی اهمیت کاربردی مهمی در صنایع



مدرن یافته‌اند. مهندسی الکترونیک و مخابرات، تکنولوژی نظامی، مهندسی لیزر و نظایر آن هر کدام به نوعی و تا حدودی به دانش نظری و تجربی رشد بلور وابسته شده‌اند. از این میان لیزرهای حالت جامد (Solid state lasers)، بطور واضح و روشنی مدیون پیشرفت‌هایی است که در فن‌آوری رشد بلور رخ داده‌اند. جزء اصلی لیزرهای حالت جامد در واقع یک تک بلور فعال لیزری است (نظیر Nd: YAG, Cr: Al₂O₃, Ti: Sapphire, ...). اما مهندسی لیزر همچنین به بلورهایی که می‌توانند هارمونیک‌های دوم و بالاتر پرتو اصلی لیزر را تولید کنند نیز کاملاً نیازمند است. این بلورها در واقع ویژگیهای غیرخطی نوری قابل توجهی از خود نشان می‌دهند و در حال حاضر به عناصر مهندسی لیزر تبدیل شده‌اند. لیزرها منابع پر قدرت پرتو الکترومانتیک هستند که مشخصاً از منابع نوری معمول متفاوتند. این کیفیات متمایز به حصول یک میدان الکتریکی نیرومند و کاملاً متمرکز و در نتیجه ظهور پدیده‌هایی اپتیک غیرخطی می‌انجامد. مطالعه این پدیده‌ها از نخستین تجربه (عبور پرتولیزر یا قوت از بلور کوارتز) عموماً به مواد معدنی نظیر LiNbO₃, KH₂PO₄ و ... اختصاص داشت و گزارش روی مواد ارگانیک پراکنده و جزئی بود.

در تجربه فرانکن در تولید هارمونیک دوم پرتو لیزر یا قوت با طول موج 6942Å از بلور کوارتز عبور داده شد و تابش خروجی فوق بنفش با طول موج 3471Å مشاهده گشت. اگر چه اپتیک غیرخطی NLO دامنه وسیعی را در بر می‌گیرد. معهداً SHG اولین اثر اپتیکی غیرخطی است که در آن یک ورودی همدوس یک خروجی همدوس را بوجود می‌آورد. از لحاظ نظری میدان الکترومغناطیسی نوعی پلاریزاسیون در ماده القاء می‌کند و این پلاریزاسیون p با میدان الکتریکی E متناسب می‌باشد. اگر میدان تابشی ضعیف‌تر از میدانهای الکتریکی و مغناطیسی آنها در محیط مورد اثر باشد، نظریه خطی پلاریزاسیون معتبر است و زمانی که میدان الکترومانتیک توسط لیزرها تولید شود با پدیده‌های غیرخطی روبرو می‌شویم و جملات درجه دوم و بالاتر در تناسب بین پلاریزاسیون و میدان الکتریکی ظاهر می‌شوند که در جای خود به تفصیل



در مورد آن بحث خواهد شد.

با توجه به اینکه طی دهه گذشته اپتیک غیرخطی توسعه قابل توجهی کرده است، بخصوص گسترش چشمگیری که در نقطه نظر مربوط به شیمی ساخت داشته و طیف گسترده‌ای از بهترین نوع بلورهای منفرد Single نوری رشد داده شده‌اند (اگرچه تمایل جهت استفاده از پولیمرها به عنوان قطعات نوری نیز رو به افزایش است، به دلیل سهولت در فرآیند ساخت آنان در سرامیکها، نیمه هادیها و شیشه‌ها... و مقاومت خوب مکانیکی و انعطاف در تغییر پذیری خواص نوری آنها) امید است ایده رشد بلور بخصوص رشد بلورهای تولید کننده هارمونیکها مورد توجه و عنایت گروه شیمی و فیزیک این دانشکده و جامعه ما قرار گیرد.

فصل اول

مختصری در مورد فیزیک بلور



۱-۱ ساختار بلوری

بلورها (crystals) به عنوان بخشی از جامدات (Solids) که با یک انتظام دور برد (Long Range order) در ابعاد سه گانه فضا مشخص می شوند، ساختارهایی هستند که در آن تقارن انتقالی (Translation Sym.) و نتیجتاً حضور یک پتانسیل تناوبی (Periodic potential) ذاتی است. شبکه بلوری بوسیله سه بردار انتقال اولیه $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ چنان تعریف می شود که آرایش نقاط شبکه در هر موقعیتی مانند \vec{r} و $\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ از هر لحاظ یکسان باشند. مجموعه بردار موقعیتهای \vec{r}' که به ازای کلیه مقادیر مثبت، منفی و صفر n_i بدست می آیند، شبکه بلوری (Bravais Lattice) را تعریف می کنند. اپراتور انتقال (Translation Op)
 $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ به ازای هر مجموعه ای از $\{n_1, n_2, n_3\}$ ساختار بلوری را ناورد (invariant) باقی می گذارد و کوچکترین بردارهای انتقال که هم صفحه نباشند، بردارهای انتقال اولیه (primitive) نامیده می شوند. مجموعه عملیات تقارنی \vec{T} ، یک شبکه براوه را تعریف می کند و در فضای سه بعدی ۱۴ شبکه متفاوت براوه (Space Lattice) وجود دارد. با این تذکر که تنها برای تعداد محدودی از انواع شبکه های بلوری می توان بردارهای انتقال اولیه را چنان انتخاب کرد که دو بدو متعامد بوده و دارای طولهای یکسان باشند.

اندیسهای میلر (Miller) مجموعه ای از اعداد صحیح hkl هستند که برای مشخص کردن یک صفحه و یا یک بردار (یا راسته، array) دو شبکه بلوری بکار می روند. بطوریکه فاصله بین صفحه های خانواده ای از صفحات که با اندیس میلر hkl مشخص می شوند، از روابط معمول در کریستالوگرافی و با داشتن ابعاد شبکه واحد بلوری و زوایای (α, β, γ) بدست می آید. این فاصله بین صفحه های hkl را می توان از تجربه پراش پرتو X یعنی از رابطه مشهور براگ (Bragg)،
 $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ مورد تحقیق قرار داد.



۱-۲- خواص نوری بلورها

مطالعه اختصاصات نوری بلورها برای شناخت دقیق آنها لازم است. چون خواص نوری بلورها بویژه بر پایه نظریه موجی نور بررسی می‌گردد بنابراین در این مبحث از نظریه ذره‌ای نور صحبت نمی‌شود و نظریه موجی را مد نظر قرار داده. بنا بر نظریه ماکسول نور عبارت است از حرکت موجی الکترومانتیک. موج الکترومانتیک موجی است که در آن ارتعاشات الکتریکی و ارتعاشات مغناطیسی که وضعی عمود بر هم دارند، بطور متناوب تکرار می‌شوند. نظریه ذره‌ای نور (کوانتیک)، نور را نتیجه انتشار کوانتومها یا فوتونهایی می‌داند که با سرعت نور حرکت می‌کنند. نور عبارت از نوعی ارتعاش عرضی است که در آن جهت ارتعاش بر جهت انتشار عمود است. ارتعاشات نوری در خلاء با سرعت تقریبی $300/000 \text{ km}$ در ثانیه از نقطه‌ای به نقطه دیگر حرکت می‌کنند و سرعت انتشار آنها در محیطهای دیگر به جنس محیط بستگی دارد. نوری که از یک منبع نورانی منتشر می‌شود تا زمانی که تغییری در جرم مخصوص محیط انتشار ایجاد نشده است سرعت خود را حفظ می‌کند اما اگر نور در جسمی وارد شود که جرم مخصوص آن جسم نسبت به محیط قبلی بیشتر باشد از سرعت آن مقداری کاسته می‌شود. موقع عبور نور از یک محیط به محیط دیگر مقداری از آن در سطح مشترک دو محیط، در محیط اول منعکس می‌شود و مقدار دیگری در محیط دوم نفوذ می‌کند. اگر مقدار نور منعکس شده را با R و مقدار نفوذ کرده را با B نمایش دهیم، مقدار نور اولیه (L) با فرمول زیر مشخص می‌شود: $L = R + B$. بخش B یعنی نور نفوذی نه تنها بوسیله انکسار در محیط جدید از نور اصلی (L) متمایز می‌شود، بلکه به واسطه اینکه مقداری از انرژی نورانی آن نیز از بین رفته است با آن متفاوت است. از لحاظ وضع عبور نور در جسم، بخش B بیش از همه واجد اهمیت است. اگر B نسبت به R بسیار زیادتر باشد، جسم شفاف و اگر کم باشد جسم نیمه شفاف و در صورتی که بسیار کم یا صفر باشد جسم کدر نامیده می‌شود.



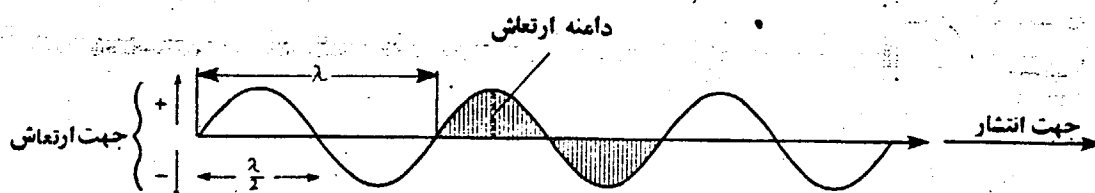
۱-۲. الف - ضریب شکست

تعیین ضریب شکست نوریکی از مهمترین روشهای تشخیص و تمیز بلورهاست. چون ضریب شکست اجسام در نورهای مختلف متفاوت است، برای سنجشهای صحیح، استعمال نور تکرنگ لازم است و ضریب شکست را همواره نسبت به هوا می سنجند.

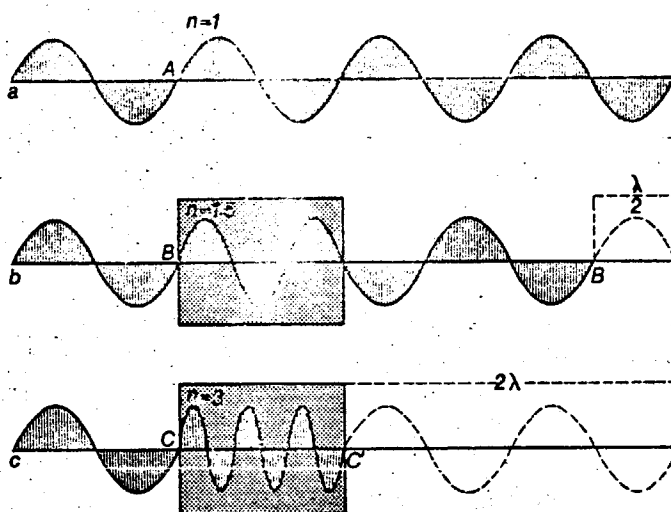
همانطور که گفته شد سرعت نور هنگام ورود به محیطی با جرم مخصوص متفاوت تغییر می یابد. این تغییر سرعت برای موجهای مختلف نوری متفاوت است. نسبت سرعت سیر نور در خلاء (C) به سرعت مسیر آن در یک جسم (V) ضریب شکست (n) آن جسم نامیده می شود. با توضیح فوق ضریب شکست در مورد دو محیط مختلف به صورت زیر خواهد بود:

$$n_1 = \frac{c}{v_1}, \quad n_2 = \frac{c}{v_2}$$

هر نور ساده بوسیله طول موج خاص خود مشخص می شود. طول موج عبارت است از فاصله دو نقطه متوالی دارای موقع ارتعاشی مشابه، که آن را با λ نشان میدهند (شکل ۱-۱). با استفاده از فرمول $\lambda = VT$ (V سرعت سیر نور و T زمان تناوب) می توان زمان ارتعاش را اندازه گیری کرد و هم چنین از فرمول $(F = \frac{1}{T})$ فرکانس نور یعنی تعداد ارتعاشات در واحد زمان بدست می آید. چون اصولاً فرکانس نور هنگام وارد شدن از محیطی به محیط دیگر تغییر نمی کند، حال آنکه سرعت مسیر نور و طول موج آن واقعاً تغییر می کند، بنابراین گفته می شود که T ثابت می ماند و در این صورت کم شدن سرعت نور بستگی به کم شدن طول موج دارد، (شکل ۱-۲) [۱].



شکل ۱-۱. امواج نوری. ارتعاش عرضی (جهت ارتعاش عمود بر جهت انتشار است) در این شکل طول موج (λ) و دامنه ارتعاش نیز نشان داده شده است.



شکل ۱-۲. کاهش سرعت موج نوری در محیطهای دارای ضریب شکست متفاوت

۱-۲. ب. انکسار مضاعف BIREFRINGENCE و نور پلاریزه.

بسیاری از مواد بلوری (crystalline) از نظر اپتیکی آنیزوتروپ (Anizotrop) هستند. به عبارت دیگر خواص اپتیکی شان در همه جهات یکسان نیست. اگر اتمهای شبکه بلوری (Crystal's Lattice) کاملاً متقارن نباشند نیروهای پیوندی روی الکترونها آنیزوتروپ خواهند بود. شکل زیر این چنین پیوندهای الکترونی را نشان میدهد. در اینجا پیوندها با فنرهای با سختی متفاوت (یعنی فنرها ثابت فنر متفاوت دارند) نشان داده شده‌اند.