مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال نوزدهم، شمارهٔ ۴، زمستان ۹۰، از صفحهٔ ۷۷۳ تا ۷۸۰

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

رشد بلور مخلوط $NH_4H_2PO_4$-KH_2PO_4 از محلول آبی و اندازه گیری همزمان آهنگ رشد رخ‌های [۱۰۰] و [۱۰۱]

حمید رضاقلی پور دیزجی*، زهرا زرگر

آزمایشگاه رشد بلور، گروه فیزیک، دانشگاه سمنان

(دریافت مقاله: ۸۹/۸/۴ ، نسخه نهایی: ۸۹/۱۱/۱۰)

چکیده: بلورهای مخلوط $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) به روش رشد از محلول در دمای پایین رشد داده شدند. آهنگ رشد رخ‌های [۱۰۰] و [۱۰۱] بلور KADP با مقادیر x برابر با ۰/۱ و ۰/۹، طی فرایند رشد با استفاده از یک روش اپتیکی اندازه‌گیری شدند. در نتیجه مشاهده شد که آهنگ رشد در راستای [۱۰۱] سریعتر از راستای [۱۰۰] است. طیف انتقال فوریه فروسرخ (FTIR) بلورهای مخلوط با ترکیبات منتخب، حضور هردو نمک را در بلورهای رشد یافته تائید کرد.

واژه‌های کلیدی: *رشد بلور از محلول؛ بلور مخلوط KADP؛ آهنگ رشد؛ انتقال فوریه فروسرخ (FTIR)؛ مواد اپتیکی غیرخطی.*

مقدمه

پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KDP) و آمونیم دی هیدروژن فسفات (ADP) به ترتیب مواد فروالکتریک و آنتی فروالکتریک معروفی هستند که به خانواده‌ی بلورهای KDP وابسته‌اند [۱]. KDP در زیر دمای ۱۲۳ K از حالت پاراالکتریک به حالت فروالکتریک گذار فاز می‌کند، حال آنکه ADP در زیر دمای ۱۴۸ K از حالت پاراالکتریک به حالت پادفروالکتریک این گذار فاز را می‌پیماید. این دو ماده به‌دلیل کاربردهای فراوانشان از قبیل تولید هارمونیک دوم و الکترونیک کوانتومی سال‌هاست مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳،۲]. بلور مخلوط KDP و ADP موسوم به KADP با فرمول شیمیایی $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ در یک گستره‌ی تراکم میانی ($0< x<1$) حالت شیشه- اسپینی از خود نشان می‌دهد [۵،۴]. لازم به یادآوری است که تهیه‌ی تک بلورهایKADP با کیفیت خوب هنوز مشکل است، به‌خصوص برای بلورهایی با تراکم میانی [۶]. بلورهای مخلوط غنی از KDP و یا غنی از ADP به ترتیب ریخت ایده‌آل KDP و ADP خالص را حفظ می‌کنند. البته چنین بلورهایی، اندکی باریک شدگی در انتها از خود نشان می‌دهند که به علت رقابت بین کاتیون‌های مختلف و کاهش نیروی پیش برنده رشد است [۷]. بلور ایده‌آل را می‌توان در بازه‌ی کوچک تراکم ۱۰٪ KDP یا ADP رشد داد [۸]. نسبت KDP / ADP، شکل بلور را تعیین می‌کند. معمولاً بلور KADP با ۱۵٪ وزنی KDP به‌صورت بلورهای سوزنی شکل به دست می‌آید [۹]. اخیرا دو-گائو (De-Gao) و دیگران دریافته‌اند که فرایند بازتولید جوانه-های برش خورده در راستای z با افزایش تراکم KDP در محلول مخلوط، مشکلتر می‌شود[۱۰].

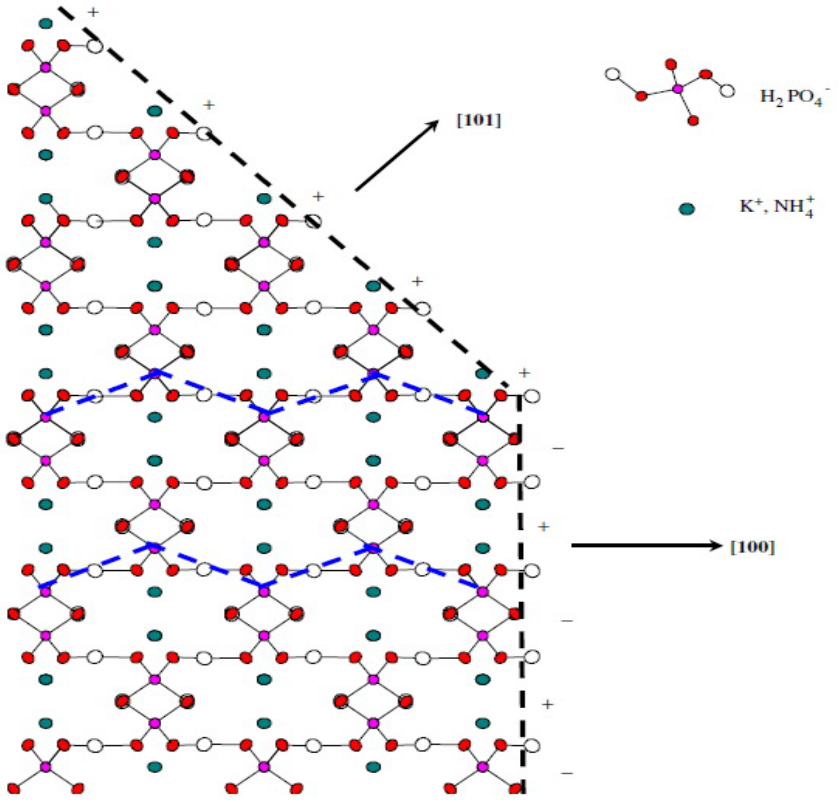
هنگامی که واحدهای رشد به بلور می‌رسند، یون‌های مختلف به‌طور جداگانه در رشد بخش‌های مختلف مشارکت می‌کنند و از این رو ترکیب سطوح و بخش‌ها تغییر کرده و کیفیت بلور را تحت تاثیر قرار می‌دهند. KDP و ADP هر دو

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۸۶۹۶۱۶، نمابر: ۳۳۵۴۰۸۱ (۰۲۳۱)، پست الکترونیکی: hrgholipour@semnan.ac.ir

چارگوشی با گروه فضایی یکسان بوده و در دمای اتاق و فشار جو دارای ثابت‌های شبکه‌ی نزدیک به هم هستند. چارچوب-های بلوری این دو هم ریخت، اساساً با آنیون‌های یکسان و از طریق اتصال‌های هیدروژنی قوی ساخته می‌شوند. این درحالی است که یون‌های پتاسیم یا آمونیم به درون نقاط شبکه‌ای که با آرایه‌ی آنیونی دربر گرفته شده وارد می‌شود و انواع گوناگونی اتصال‌های شیمیایی را با آنیون های مجاور تشکیل می‌دهند. زو و زیو (Xu and Xue) معتقدند که، به علت اینکه تعداد اتصال‌ها، راستاها و محکم بودن اتصال‌های هیدروژنی بین آنیون‌های هم جوار، بلورهای KDP و ADP عملا برابر است؛ بنابراین آرایه سه بعدی ساخته شده با آنیون‌ها از طریق اتصال-های هیدروژنی محکم به ازای کاتیون‌های مختلف با حالت ظرفیت یکسان و شعاع یونی مشابه (مثل پتاسیم، آمونیم، روبیدیم، سزیم و تالیم) پایدار است [۷]. با این وجود، برخی تفاوت‌ها بین بلورهای KDP و ADP به علت کاتیون‌های متفاوت آن ها وجود دارد. پیوند بین آمونیم و فسفات از اتصال بین پتاسیم و فسفات ضعیف‌تر، و از طرف دیگر، شعاع یونی آمونیم از پتاسیم بزرگتر است. این دو عامل، برهمکنش بین آمونیم و فسفات را تضعیف می‌کنند و نتیجه آن، کاهش مشارکت آمونیم در بلور KADP است.

این موضوع در مورد پتاسیم درست برعکس است، یعنی ورود پتاسیم به درون بلور مخلوط به علت پیوند قوی تر با فسفات و شعاع یونی کوچکتر، نسبتاً آسان و سریع است. بنابراین، فقط اتصال‌های شیمیایی ضعیف‌تری که طی فرایند تبلور تشکیل شده‌اند تاثیر غالب را در رشد بلور داشته و عوامل تعیین کننده در کنترل آهنگ رشد بلور و ریخت آن است [۱۱]. این را می‌توان نتیجه رشد رقابتی NH_4^+ و K^+ دانست که منجر به کاهش آهنگ رشد در راستای محور a و انشعاب در راستای محور c می‌شود.

شکل ۱، طرح واره‌ای از آرایش اتمی سطوح (۱۰۰) و (۱۰۱) بلورهای خانواده‌ی KDP را نشان می‌دهد [۱۲]. صفحه‌های منشوری به طور یک در میان مرکب از آنیون‌ها و کاتیون‌ها نشان داده شده‌اند، در حالی که صفحه‌های هرمی غالباً منتهی به کاتیون‌ها می‌شوند. بنابراین، جذب سطحی آنیون‌ها روی صفحه‌ی {۱۰۱} که به‌طور مثبت باردار شده در مقایسه با کاتیون‌ها نیازمند غلبه بر سد پتانسیل کوچکتری است.



شکل ۱ طرح واره‌ی آرایش اتمی سطوح (۱۰۰) و (۱۰۱) بلورهای خانواده KDP [۱۲].

در حالی که بحث تحلیلی بالا توسط رن (Ren) و همکارانش[۱۲] در خصوص آهنگ رشد بلور KADP در راستای محورهای a و c ارائه شده است، هیچ گزارشی در مورد اندازه‌گیری همزمان رشد رخ‌های KADP به روش اپتیکی که هدف اصلی این کار پژوهشی است وجود ندارد. علاوه بر اندازه-گیری آهنگ رشد بلورهای KADP با ترکیب‌های مختلف در راستاهای [۱۰۰] و [۱۰۱] طی فرایند رشد، از روش انتقال به فروسرخ فوریه برای بررسی گروه‌های عامل موجود در هر بلور و مقایسه‌ی آن‌ها با یکدیگر استفاده شد.

روش بررسی

نحوه‌ی اندازه‌گیری اپتیکی

شکل۲، مجموعه دستگاه نوری برای اندازه‌گیری آهنگ رشد بلور را نشان می‌دهد. این مجموعه شامل یک لیزر هلیوم- نئون با طول موج ۰٫۶۳۲۸ میکرومتر، دو قطبنده عمود بر هم، یک عدسی همگرا با فاصله‌ی کانونی ۱۵۰میلیمتر، چشمه تغذیه، مقاومت و دیود نوری است. نور نخست از قطبنده و سپس از وجه مورد نظر و آنگاه از آنالیزور (قطبنده‌ی دوم) عبور کرده و پس از عبور از یک عدسی همگرا به دیود نوری که روی یک تخته‌ی الکتریکی متصل است تابانده می‌شود. این دیود نوری به یک چشمه‌ی تغذیه ۱۰ ولتی و یک مقاومت ۱۰ کیلو اهمی به-صورت سری و به یک ولت‌متر به صورت موازی وصل است. در زمانی که بلور در حال رشد است، ولتاژهای به‌دست آمده از هر یک از رخ‌ها طی مدت ۱ ساعت یادداشت و نمودارهای هر یک بر حسب زمان رسم می‌شود.

وقتی پرتو لیزری قطبیده شده با طول موج λ از یک بلور با ضخامت d و دو شکستی Δn عبور می‌کند، اختلاف فاز بین امواج نوری قطبیده در دو راستای مجاز برابر می‌شود با:

$$\delta = (2\pi/\lambda)\,\Delta nd \qquad (۱)$$

هنگامی که پرتو نور تک رنگ قطبیده از میان دو قطبنده‌ای که یک بلور دوشکستی در میانشان قرار گرفته عبور می‌کند، نسبت شدت نور خروجی از قطبنده‌ی دوم (I) به نور فرود آمده بر قطبنده‌ی اول (I_0) با رابطه زیر داده می‌شود [۱۳]:

$$I/I_0 = \cos^2\theta - \sin 2\alpha \sin 2(\alpha-\theta) \sin^2(\delta/2) \qquad (۲)$$

که در آن θ زاویه‌ی بین صفحات قطبنده‌ی اول و دوم، α زاویه بین صفحه‌ی قطبنده‌ی اول و راستای مورد نظر بلور است. از آنجا که زوایای α و θ پس از تنظیم، ثابت در نظر گرفته می-شوند، حضور δ در رابطه‌ی (۲) در غالب یک تابع تناوبی و وابستگی آن به d بنا بر رابطه (۱) نشان می‌دهد که هرگاه d تغییر کند، شدت پرتو خروجی به‌صورت تناوبی تغییر خواهد کرد. یک دوره کامل شدت بر حسب زمان $\Delta\tau$ با تغییر در ضخامت بلور با اندازه‌ی $\lambda/\Delta n$ متناسب است. بنابراین، آهنگ رشد یک وجه را می‌توان به کمک رابطه‌ی زیر به‌دست آورد.

$$R=\lambda/(2\Delta n\Delta\tau) \qquad (۳)$$

که در آن $\Delta n = n_o - n_e$ است. n_o و n_e به‌ترتیب ضرایب شکست عادی و غیر عادی است.

شکل۲ مجموعه‌ی دستگاه نوری برای اندازه‌گیری آهنگ رشد بلور.

چگونگی اندازه‌گیری رشد بلور $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

نخست به‌منظور بررسی اثر تغییر تراکم مواد موجود در بلور مخلوط روی ریخت بلوری، مقادیر x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۱ انتخاب شدند، و متناظر با هر مقدار x، محلولی تهیه شد. برای این منظور مقادیر لازم از پودر KDP (مرک آلمان) و پودر ADP (مرک آلمان) برای اشباع در دمای ۴۰°C با استفاده از جدول حلالیت [۱۴] با ترازوی رقمی با حساسیت ۰/۰۱ گرم توزین شد. پودرها سپس با گرمکن- همزن مغناطیسی قابل کنترل، در آب دیونیزه حل شدند. آنگاه به‌منظور جدا کردن آلودگی‌ها و نیز ریز بلورهای موجود در محلول، با استفاده از فیلتر خلاء، محلول تصفیه شد. در این دستگاه محلول با یک پمپ خلاء از میان یک فیلتر سرامیکی که روی آن یک فیلتر غشایی به قطر منفذ ۰/۴۵ میکرومتر قرار دارد عبور داده می‌شود.

پس از انتقال محلول به درون محفظه‌ی رشد، دمای آن به مدت ۱۰ ساعت در ۱۰°C بالای دمای اشباع، ثابت نگه داشته شد تا محلول کاملاً همگن شود. پس از گذشت زمان یاد شده، دمای حمام با سیستم کنترل کننده‌ی دمایی با آهنگ ۱ °C/h تا رسیدن به دمای اشباع کاهش داده شد. دقت این سیستم ۰/۰۱ °C است. آنگاه روی محفظه رشد با سلفون پوشیده شد و روزنه کوچکی روی آن ایجاد گردید تا بخارهای تولید شده خارج شوند. پس از گذشت چند روز، بلورها به اندازه‌ی مناسب رسیدند.

اندازه گیری آهنگ رشد

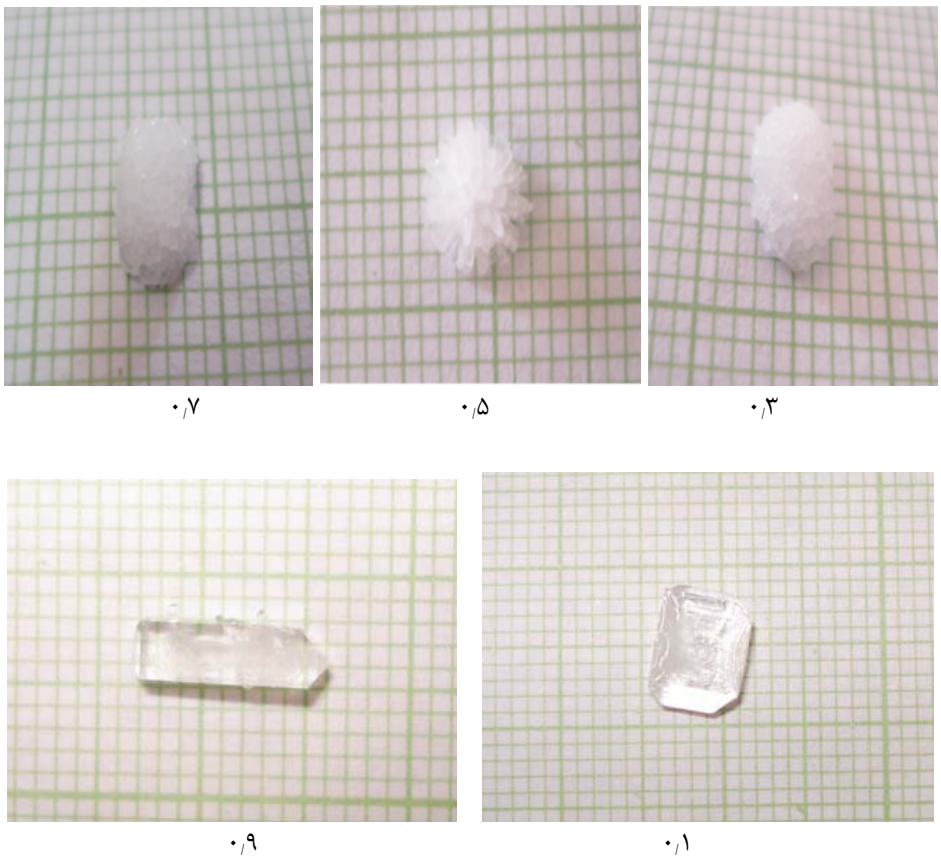
از آنجا که فقط بلورهای $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ با مقادیر x برابر با ۰/۱ و ۰/۹ منجر به تولید بلورهای شفاف مناسب برای اندازه-گیری آهنگ رشد با استفاده از باریکه‌ی لیزری شد، دو محلول KADP هر یک به حجم ۳۰۰cc با ترکیبات یاد شده و، اشباع شده در دمای ۴۰°C، به طور جداگانه تهیه شد. محلول‌ها سپس تصفیه شده و در حمام با دمای ثابت ۵۰ °C به مدت ۱۲ ساعت نگه داشته شدند تا پایداری حاصل شود. آنگاه دمای حمام تا دمای اشباع با آهنگ ۲ °C/day کاهش داده شد. برای رشد بلورهای KADP با $x = ۰/۱$ و $x = ۰/۹$ از محلول-های مربوطه، به ترتیب از بلوردانه‌های KDP و ADP که قبلا به روش تبخیر آهسته تهیه شده بودند استفاده شد. هنگامی که دمای محلول به ۴۰ °C رسید، بلوردانه را با یک نخ نایلونی در آن آویزان کردیم. از این پس دمای حمام با آهنگ ۰/۵ °C/day کاهش داده شد و به تدریج بلوردانه رشد کرده و نواحی شفاف ظاهر شدند. آزمایش تعیین آهنگ رشد رخ‌های [۱۰۰] و [۱۰۱] بلور KADP پس از گذشت دو روز از آویختن بلوردانه و حصول اطمینان از این که فرآیند رشد از آرامش لازم برخوردار شده، آغاز شد. در زمانی که بلور در حال رشد بود، به مدت ۱ ساعت ولتاژهای به‌دست آمده از هر یک از رخ‌ها یادداشت و نمودارهای هر یک بر حسب زمان رسم شدند.

بحث و بررسی

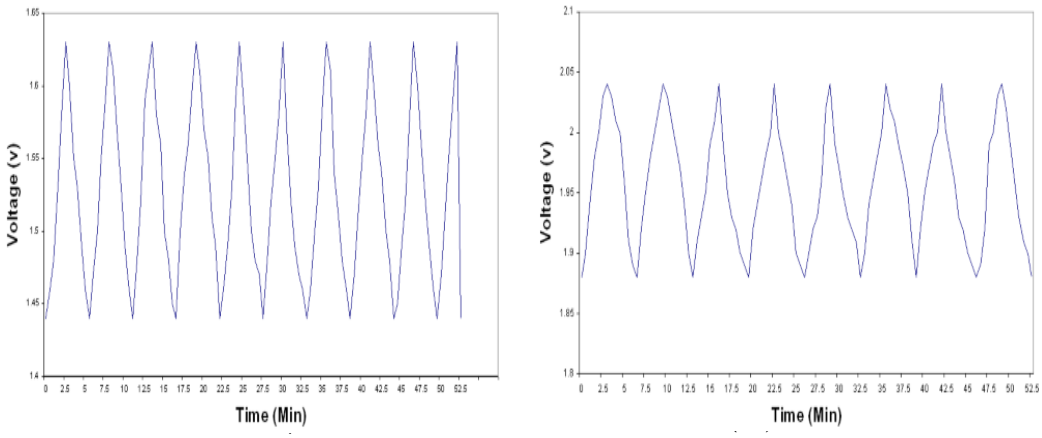
شکل ۳، بلورهای KADP حاصل را با مقادیر میانی ۰/۹و ۰/۷، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱ = x نشان می‌دهد. نتیجه اینکه برای تهیه‌ی ۱۰۰ مول از $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ با هر مقداری از x غیر از ۰ و ۱، یعنی KDP و ADP خالص، حجم کمتری از آب در مقایسه با آن میزانی که برای تهیه‌ی محلول‌های هر یک از نمک‌های خالص به کار می‌رود مورد نیاز است. شکل به خوبی نشان می‌دهد که ریخت بلوری به شدت به تغییر تراکم مولی هر دو نمک در محلول وابسته است. تنها بلورهای غنی از KDP و ADP شفافیت نزدیک به نوع خالص را از خود نشان دادند. شکل‌های ۴-الف و ۴-ب، نمودارهای ولتاژ- زمان رخ‌های [۱۰۰] و [۱۰۱] برای بلور مخلوط با ۹۰٪ KDP و ۱۰٪ ADP را نشان می‌دهند.

برای تعیین آهنگ رشد با رابطه‌ی (۳)، و با استفاده از مقادیر داده شده برای n_o و n_e مربوط به KDP و ADP [۱۵] و با در نظر گرفتن میزان مشارکت KDP و ADP در محلول مخلوط، مقادیر $n_o = ۱/۵۰۹۳۳$ و $n_e = ۱/۴۶۸۳$ به ازای x=۰/۱ و مقادیر $n_o = ۱/۵۲۰۷$ و $n_e = ۱/۴۷۶۳$ به ازای x=۰/۹ محاسبه و مورد استفاده قرار گرفتند. پس از نشاندن مقادیر بالا در رابطه‌ی آهنگ رشد، مقادیر mm/day $R_{۱۰۰} = ۷/۱۴$ و $R_{۱۰۱} = ۸/۴۷$mm/day به‌دست آمدند. جدول ۱ نتایج اندازه‌گیری آهنگ رشد برای رخ‌های [۱۰۰] و[۱۰۱] بلور KADP (با ۰/۱ و ۰/۹ = x) (این پژوهش) و KDP و ADP خالص [۱۶،۱۷] را به‌منظور مقایسه ارائه می-کند. این جدول نشان می‌دهد که آهنگ رشد بلورهای مخلوط و خالص در راستای [۱۰۱] در مقایسه با راستای [۱۰۰] بیشتر

است. این نتیجه با آرایش آنیون‌ها و کاتیون‌ها روی رخ‌ها همخوانی کامل دارد که پیش از این گفته شد. یعنی، درحالی که رقابتی بین یون‌های NH_4^+ و K^+ برای الحاق به وجه[۱۰۰] برقرار است، وجه منشوری تنها منتظر الحاق آنیون است. در نتیجه، این امری طبیعی است که آهنگ رشد در راستای [۱۰۱] در مقایسه با راستای [۱۰۰] بیشتر باشد.



شکل ۳ بلورهای $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ با مقادیر ۰/۹و ۰/۷، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱= x.



شکل۴ نمودار ولتاژ-زمان بلور K1-x(NH4)xH2PO4 با x = ۰/۱ مربوط به وجه (الف) [۱۰۰] و (ب) [۱۰۱].

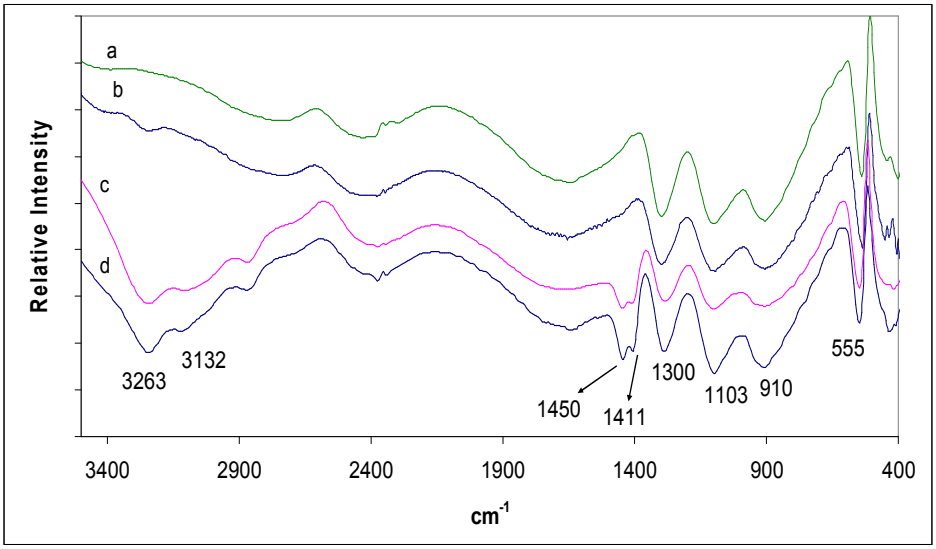
جدول ۱ آهنگ رشد در راستاهای [۱۰۰] و [۱۰۱] بلورهای مخلوط $K1-x(NH4)xH_2PO_4$ با $x = ۰/۱$، $x = ۰/۹$ و بلورهای خالص KDP و ADP.

بلور	$R_{۱۰۰}$=۷/۱۴mm/day	$R_{۱۰۱}$=۸/۴۷mm/day	مرجع
ADP خالص	۰/۳۳	۰/۵۶	۱۷
$K_{0.1}(NH_4)_{0.9}H_2PO_4$	۱/۲۸	۱/۷۰	تحقیق حاضر
$K_{0.9}(NH_4)_{0.1}H_2PO_4$	۱/۵۹	۲/۰۱	تحقیق حاضر
خالصKDP	۰/۱۵	۰/۳۷	۱۶

به‌منظور تعیین فرمول ملکولی و نیز نسبت ADP به KDP در بلور مخلوط KADP از آنالیز طیف‌های انتقال فوریه فروسرخ (FTIR) بلورهای رشد یافته استفاده شد. تفاوت در ساختارهای ADP و KDP از طریق تفاوت در نوارهای جذبی در عددهای موجی مختلف آشکار می‌شود. از اینرو، تفاوت در نسبت ADP به KDP به شدت نوارهای جذبی ارتباط دارد. شکل ۵، طیف‌های FTIR بلورهای $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ با مقادیر x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۹ و ۱ را نشان می‌دهد که با استفاده از طیف‌سنج نوری FTIR مدل شیمادزو ۸۴۰۰ به‌دست آمدند. طیف‌های "a" و "d" به‌ترتیب به بلورهای KDP و ADP خالص وابسته‌اند، و مشابه طیف های به‌دست آمده توسط دیگران‌اند [۱۸]. در ساختار ADP و KDP، طیف های FTIR، مدهای ارتعاشی یکسانی برای یون PO_4^{3-} دیده می‌شوند. مدهای ارتعاشی چهاروجهی یون PO_4^{3-} در $\nu_1 = ۹۸۰cm^{-1}$، $\nu_2 = ۳۶۳cm^{-1}$، $\nu_3 = ۱۰۸۲cm^{-1}$ و $\nu_4 = ۵۱۵cm^{-1}$ ظاهر می‌شوند [۱۹]. ν_1 و ν_2 فعال رامان و ν_3 و ν_4 فعال رامان و فروسرخ هستند. این مدها توسط Seyyidoglu و دیگران [۲۰] در $\nu_1 = ۹۳۸cm^{-1}$، $\nu_2 = ۴۲۰cm^{-1}$، $\nu_3 = ۱۰۱۷cm^{-1}$ و $\nu_4 = ۵۶۷cm^{-1}$ مشاهده شدند. مشاهدات ما مدهای ν_3 و ν_4 را به ترتیب در $۱۱۰۳cm^{-1}$ و $۵۵۵cm^{-1}$ در طیف‌های بلورهای KDP، ADP و مخلوط آن‌ها نشان می‌دهد. دو ترکیب ADP و KDP تفاوت در جذب گروه NH_4^+ را به خوبی نشان می‌دهند، به‌طوری که در ADP خالص اعداد موج مربوط به مدهای NH_4^+ در $۳۱۳۲cm^{-1}$ و $۳۲۶۳cm^{-1}$ (به‌ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن) و در $۱۴۱۱cm^{-1}$ به ارتعاش‌های خمشی متقارن ظاهر می‌شوند در حالی که این مدهای ارتعاشی در طیف KDP دیده نمی‌شوند. مدهای ارتعاشی در $\nu_1 = ۳۰۴۰cm^{-1}$، $\nu_2 = ۱۶۸۰cm^{-1}$، $\nu_3 = ۳۱۴۵cm^{-1}$ و $\nu_4 = ۱۴۰۰cm^{-1}$ توسط Nakamoto گزارش شده است [۲۱]. اختلاف‌های کوچک دیده شده می‌تواند ناشی از تفاوت در خلوص مواد به‌کار رفته باشد. حال برای تعیین نسبت درصد ADP به KDP در طیف‌های FTIR، از شدت مدهای ارتعاشی گروه NH_4^+ استفاده می‌کنیم. بدیهی است که با افزایش نسبت ADP در بلور مخلوط به سمت بلور خالص، شدت مدهای ارتعاشی بخصوص در ارتعاش‌های کششی به میزان قابل توجهی تغییر می‌کند. با توجه به شکل، دیده می‌شود که شدت نوارهای کشش ارتعاشی NH_4^+ از طیف a (KDP) به طیف‌های b، c و d (ADP) از مقدار صفر به مقدار بیشینه‌ی در d افزایش می‌یابد. همچنین، استدلال مشابه برای نوارهای مشاهده شده در $۱۴۱۱cm^{-1}$ و $۱۴۵۰cm^{-1}$ قابل یادآوری است.

برداشت

بلور KADP، مخلوطی از بلورهای $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ با مقادیر مختلف x بین ۰ تا ۱ از محلول آبی رشد داده شدند. مشاهده شد که کیفیت بلورهای رشد یافته در مقادیر میانی x یعنی $۰/۱ < x < ۰/۹$ به شدت افت می‌کند. با استفاده از یک مجموعه اپتیکی، آهنگ رشد بلور KADP با $x = ۰/۱$ و $x = ۰/۹$ در راستاهای [۱۰۰] و [۱۰۱] اندازه‌گیری شد و معلوم شد که بلور مورد نظر با هر میزانی از مشارکت KDP و ADP، در راستای [۱۰۱] سریعتر از راستای [۱۰۰] رشد می‌کند. بررسی طیف FTIR نمونه‌ها گروه‌های عامل مشارکت کننده در آن‌ها را نشان می‌دهد و تفاوت در ساختارهای ADP و KDP از طریق تفاوت در نوارهای جذبی در عددهای موجی مختلف آشکار شدند.



شکل ۵ طیف‌های FTIR بلور $K_{1-x}(NH_4)xH_2PO_4$ مربوط به a) KDP خالص، b) x = ۰/۱، c) x = ۰/۹ و d) ADP خالص.

قدردانی

از آقای دکتر مصطفی فضلی، دانشیار محترم گروه شیمی دانشگاه سمنان به خاطر تفسیر ارزشمندشان نسبت به طیف‌های FTIR بلورهای رشد داده شده تشکر می‌نماید.

مراجع

[1] Glass A. M., Lines M. E., *"Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials"*, Oxford University Press, Oxford, 1977.

[2] Yokotani A., Sasaki T., Yamanaka K., Yamanaka C., *"Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by ultraviolet irradiation"*, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1030-1032.

[3] Sen Gupta S., Kar T., Sen Gupta S. P., *"Measurements of lattice parameters and ferroelectric phase transitions in some solution-grown $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$(KDP:ADP) mixed crystals"*, Mater. Chem. Phys. 58 (1999) 227-230.

[4] Courtens V., *"Scaling of the Susceptibility in a Mixed-Crystal Proton Glass"*, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 69-72.

[5] Kwon O. J., Kim J. J., *"Proton-glass behaviour and phase diagram of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ system"*, Phys. Rev. B 48 (1993) 6639-6642.

[6] Srinivasan K., Ramasamy P., Cantoni A., Bocelli G., *"Mixed crystals of $NH_4H_2PO_4$–KH_2PO_4: compositional dependence of morphology, microhardness and optical transmittance"*, J. Mater. Sci. and Eng. B 52 (1998) 129-133.

[7] Xu D., Xue D., *"Chemical bond simulation of KADP single-crystal growth"*, J. Cryst. Growth 310 (2008) 1385-1390.

[8] Ono Y., Hikita T., Ikeda T., *"Phase Transitions in Mixed Crystal system $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$"*, J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 577-588.

[9] Voronov A. P., Vyday Yu. T., Salo V. I., Puzikov V. M., Bondarenko S. I., *"Influence of thallium doping on scintillation characteristics of mixed KDP/ADP crystals*", Radmeas, 42 (2007) 553-556.

[10] De-Gao Z., Bing T., Shu-Hua W., Xue-Jun J., Ming L., Lin-Xiang H., Wan-Xia H., *"Growth and characterization of $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ mixed crystals onto z-cut point seeds"*, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) 925-929.

[11] Xu D., Xue D., *"Chemical bond analysis of the crystal growth of KDP and ADP"*, J. Cryst. Growth, 286 (2006) 108-113.

[12] Ren X., Xu D., Xue D., *"Crystal growth of KDP, ADP, and KADP"*, J. Cryst. Growth, 310 (2008) 2005-2009.

[13] Sharma S. K., Verma S., Shrivastava B. B., Wadhawan V. K., *"In situ measurement of pH and supersaturation-dependent growth kinetics of the prismatic and pyramidal facets of KDP crystal"*, J. Cryst. Growth 244 (2002) 342-348.

[14] Lide D. R., *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"*, 83rd Edition. 2002-2003.

[15] Gooch, and Housego Company, http://www.cleveland crystals.com/KDP.htm.

[۱۶] کوهی لای ز.، رضاقلی‌پور دیزجی ح.، *"رشد بلور KDP و بررسی اثر pH بر روی آن"*، مقاله نامه کنفرانس فیزیک، دانشگاه لرستان(۱۳۸۴) ص ۱۳۱- ۱۳۵.

[17] Yazdani Nejad A., Rezagholipour Dizaji H., *"pH Effect Investigation on Growth Rate of Different Faces of ADP Crystal"*, in: Proceedings, 12th National Seminar on Crystal Growth, Centre for Crystal Growth, SSN College of Engineering, India, 2007, pp. C75.

[18] Miller F. A., Wilkins C. H., *"Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions"*, Anal. Chem. 24 (1952) 1253-1294.

[19] Herzberg G., *"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules"*, 7th printing, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, USA, 1956.

[20] Seyyidoglu S., Ozenbas M., Yilmaz A., *"Investigation of Solid State Synthesis and Characterizations of Novel Sodium Rare-Earth Oxyphosphates"*, Turk. J. Chem. 32 (2008) 35-54.

[21] Nakamoto K., *"Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds"*, 4th Edition, John Wiley and Sons, New York, USA, 1986.