

Bài báo nghiên cứu

CẢI TIẾN SỰ PHÁT SÓNG HÀI BẠC HAI CỦA TINH THỂ KDP
TỪ VIỆC PHA TẠP CRYSTAL VIOLET VÀ EDTA

Lê Thanh Duy, Phan Trung Vinh*, Nguyễn Bình An

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Phan Trung Vinh – Email: ptvinh@hcmus.edu.vn

Ngày nhận bài: 08-5-2023; ngày nhận bài sửa: 21-6-2023; ngày duyệt đăng: 23-6-2023

TÓM TẮT

KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate) là một trong những tinh thể quang phi tuyến điển hình. Hướng nghiên cứu nổi bật hiện nay về tinh thể KDP là việc pha tạp vào nó các hợp chất hữu cơ nhằm cải tiến hệ số quang phi tuyến bậc hai của tinh thể. Trong bài báo này, các đơn tinh thể KDP được nuôi từ môi trường dung dịch KDP chỉ chứa chất màu Crystal Violet (CV), chỉ chứa muối Disodium Ethylenediaminetetraacetate Dihydrate (EDTA) và chứa đồng thời cả CV và EDTA bằng phương pháp hạ nhiệt độ và kỹ thuật Sankaranarayanan-Ramasamy. Nồng độ phần trăm số mol của CV là 0,0001; 0,00025 và 0,0005%. Còn nồng độ phần trăm số mol của EDTA là 1%. Các mẫu tinh thể KDP pha tạp được lần lượt đánh giá thành phần nguyên tố và cấu trúc tinh thể bằng phép đo phổ EDX và giản đồ XRD. Một số tính chất quang học của chúng được khảo sát thông qua phổ UV-Vis và sự phát sóng hài bậc hai (SHG). Các kết quả đạt được sẽ cho thấy ảnh hưởng của phụ gia CV, EDTA, sự đồng pha tạp và nồng độ phần trăm số mol của CV đến các đặc tính của đơn tinh thể KDP, đặc biệt là hiệu suất SHG của tinh thể. Nghiên cứu này hướng đến việc mở rộng phạm vi ứng dụng của tinh thể KDP trong các hệ quang học sử dụng laser.

Từ khóa: Crystal Violet; đồng pha tạp; EDTA; KDP; sự phát sóng hài bậc hai

1. Giới thiệu

Hiệu ứng phát sóng hài bậc hai (SHG) hay hiệu ứng nhân đôi tần số laser được phát hiện lần đầu tiên bởi P. A. Franken và các cộng sự vào năm 1961 (Franken et al., 1961). Họ đã dùng tinh thể thạch anh để biến đổi chùm laser Ruby bước sóng 694,3 nm thành chùm bức xạ có bước sóng giảm một nửa – 347,15 nm. Khám phá này của nhóm tác giả Franken đã trở thành tiền đề cho sự ra đời của Quang học phi tuyến – ngành khoa học nghiên cứu sự tương tác giữa laser và vật chất, đặc biệt là môi trường tinh thể. SHG được xem là một trong những hiện tượng quang học phi tuyến quan trọng. Nó được ứng dụng làm bộ nhân tần laser, kính hiển vi quang phi tuyến dùng trong y sinh, hệ khảo sát bề mặt vật liệu vô cơ, vật liệu

Cite this article as: Le Thanh Duy, Phan Trung Vinh, & Nguyen Binh An (2023). Improvement of second harmonic generation efficiency of the KDP crystal by co-doping with Crystal Violet and EDTA. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 20(6), 1018-1030.

sinh học... (Boyd, 2007). Hiệu suất SHG của một tinh thể được định nghĩa là tỉ số giữa công suất bức xạ bước sóng $\lambda/2$ ở ngõ ra của tinh thể và công suất laser bước sóng λ ở ngõ vào tinh thể. Hiệu suất SHG là lớn nhất khi chùm laser chiếu vào tinh thể hợp với quang trục của tinh thể một góc nhất định gọi là góc hợp pha. Đối với tinh thể KDP và laser bước sóng 1064 nm, góc hợp pha có giá trị là 41° (Nikogosyan, 2005). Đối với chùm laser dạng Gauss thỏa mãn điều kiện hợp pha và hệ quang học thỏa mãn sự hội tụ đồng tiêu, hiệu suất SHG được xác định bởi biểu thức (Yariv, 1984):

$$e_{\text{SHG}} = \frac{P_{\lambda/2}}{P_{\lambda}} = \frac{8}{\pi c} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega_{\lambda}^3 \bar{d}^2 L}{n_{\lambda}^2} P_{\lambda} \quad (1)$$

Trong đó: P_{λ} là công suất của laser bước sóng λ ở ngõ vào tinh thể, $P_{\lambda/2}$ là công suất của bức xạ bước sóng $\lambda/2$ ở ngõ ra tinh thể, c là tốc độ ánh sáng trong chân, ϵ_0 là độ điện thẩm chân không, μ_0 là độ từ thẩm chân không, ω_{λ} là tần số góc của laser bước sóng λ , L là chiều dài của tinh thể, n_{λ} là chiết suất của tinh thể đối với laser bước sóng λ , \bar{d} là hệ số quang phi tuyến bậc hai của tinh thể tương ứng với laser bước sóng λ .

Tinh thể KDP có tên đầy đủ là Potassium Dihydrogen Phosphate và có công thức hóa học là KH_2PO_4 . Nó đã được khảo sát các tính chất cơ, nhiệt, điện, quang từ những năm 30 của thế kỉ XX. So với các tinh thể khác, nó có hai ưu điểm quan trọng: (1) nó dễ dàng được chế tạo đến kích thước lớn tùy ý từ môi trường dung dịch với chi phí không quá cao; (2) nó sở hữu các tính chất đặc trưng nổi bật như tính áp điện (điện-cơ, điện-quang) và tính quang phi tuyến. Nó được ứng dụng làm đầu dò sóng siêu âm, bộ điều biến cường độ sáng, khóa quang học (Q-switch), bộ nhân tần laser, thành phần trong hệ thống tạo phản ứng nhiệt hạch... (Xinju, 2010). Trong thế kỉ XXI, tinh thể KDP tiếp tục thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học vì các tính chất đặc trưng của KDP vẫn còn có thể được cải tiến nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của nó. Hai hướng tiếp cận vừa độc lập vừa có thể kết hợp với nhau được đưa ra: thứ nhất, sử dụng kĩ thuật chế tạo đơn tinh thể mới, cụ thể là kĩ thuật Sankaranarayanan-Ramasamy (SR); thứ hai, đưa vào tinh thể các phụ gia hữu cơ.

Kĩ thuật SR được đề xuất bởi Sankaranarayanan và Ramasamy từ những năm 2005. Nó thuộc nhóm kĩ thuật nuôi tĩnh trong môi trường dung dịch, phù hợp với cả phương pháp hạ nhiệt độ và phương pháp bay hơi dung môi để chế tạo đơn tinh thể. Điểm khác biệt của kĩ thuật SR so với kĩ thuật truyền thống là ở bình đựng dung dịch nuôi tinh thể có dạng chữ Y tròn xoay thay vì có dạng hình trụ hay hình hộp kích thước đồng nhất theo phương thẳng đứng. Điều này làm cho sự phát triển của đơn tinh thể là đơn chiều (unidirection) trong kĩ thuật SR thay vì là đa chiều (multidirection) trong kĩ thuật truyền thống (Balamurugan & Ramasamy, 2008). Các đơn tinh thể được nuôi bằng kĩ thuật SR có chất lượng quang học tốt hơn, ít sai hỏng hơn, độ cứng và độ kết khối cao hơn so với các đơn tinh thể được nuôi bằng kĩ thuật truyền thống (Rajesh et al., 2011).

Việc pha tạp các chất hữu cơ vào tinh thể KDP đã được khảo sát và nghiên cứu trong hơn hai thập niên vừa qua. Chất hữu cơ giúp tăng cường mật độ liên kết hidrogen trong tinh

thể – là liên kết đóng vai trò then chốt quyết định tính chất quang-điện của tinh thể KDP (Parikh et al., 2007; Phan, Nguyen, & Le, 2022). Ngoài ra, chất hữu cơ dạng chất màu nhuộm (dye) còn giúp hạn chế các dịch chuyển phi bức xạ và tăng cường các dịch chuyển bức xạ trong tinh thể KDP, dẫn đến nâng cao hiệu suất phát quang lượng tử trong tinh thể (Velikhov et al., 2007). Nhóm tác giả Rajesh đã báo cáo một vài tính chất nổi bật của đơn tinh thể KDP pha tạp chất màu Crystal Violet (CV) nồng độ phần trăm số mol 0,1% so với tinh thể KDP tinh khiết (Rajesh, Silambarasan, & Ramasamy, 2014). Tinh thể KDP pha tạp CV của họ được phát triển theo hướng [001] bằng phương pháp bay hơi nước và kỹ thuật SR. Nó có độ truyền qua quang học, độ cứng cơ học, độ bền nhiệt cao hơn tinh thể KDP tinh khiết.

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo các đơn tinh thể KDP pha tạp CV với các nồng độ phần trăm số mol 0,0001%, 0,00025% và 0,0005% từ môi trường dung dịch bằng phương pháp hạ nhiệt độ và kỹ thuật SR. Hai tính mới của đề tài so với các nghiên cứu đã có là:

- Thứ nhất, các đơn tinh thể KDP pha tạp CV được định hướng phát triển theo góc hợp pha 41° . Việc này giúp tạo sự thuận lợi và đơn giản khi gia công tinh thể để phục vụ cho việc đo hiệu suất SHG với laser 1064 nm – điều không thể có được với sự định hướng phát triển khác của tinh thể.

- Thứ hai, ngoài các đơn tinh thể KDP pha tạp CV, chúng tôi còn chế tạo các đơn tinh thể KDP đồng pha tạp CV và Disodium Ethylenediaminetetraacetate Dihydrate (EDTA) với cùng điều kiện và các nồng độ phần trăm số mol CV như trên. Nồng độ phần trăm số mol EDTA là 1%. EDTA có khả năng cô lập và ngăn chặn các ion kim loại nặng (vốn luôn có sẵn trong các hóa chất thương mại và dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh) trong dung dịch đi vào tinh thể KDP (Phan et al., 2018). Các ion kim loại nặng thường gây ra sai hỏng, rạn nứt bên trong tinh thể và làm giảm chất lượng của tinh thể. Sự có mặt của EDTA trong dung dịch nuôi sẽ giúp cải thiện sự hoàn thiện cấu trúc và các tính chất quang học của đơn tinh thể KDP pha tạp CV.

Hai nhóm mẫu KDP pha tạp CV và KDP đồng pha tạp CV-EDTA sẽ được so sánh với nhau và được so sánh với KDP tinh khiết và KDP chỉ pha tạp EDTA thông qua các phép đo: phổ UV-Vis, phổ EDX, phân tích XRD và hiệu suất phát sóng hài bậc hai. Các kết quả sẽ cho thấy các nồng độ phụ gia phù hợp và sự cải tiến đáng kể hiệu suất SHG của tinh thể KDP nhờ việc đồng pha tạp CV và EDTA.

2. Vật liệu và phương pháp

Các hóa chất ban đầu được sử dụng để chế tạo các đơn tinh thể KDP là các sản phẩm thương mại dạng bột dành riêng cho phòng thí nghiệm, bao gồm muối KDP, chất màu CV và muối EDTA. Một vài thông tin về chúng được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Một vài thông tin về các hóa chất dành cho việc chế tạo các đơn tinh thể KDP

Hóa chất		Công thức hóa học	Khối lượng phân tử (g/mol)	Hãng sản xuất	Độ tinh khiết
Tên đầy đủ	Viết tắt				
Potassium Dihydrogen Phosphate	KDP	KH_2PO_4	136,09	Guangdong Guanghua, $\geq 99,5\%$ Trung Quốc	
Crystal Violet Disodium	CV	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$	407,98	Merck, Đức $\geq 99\%$ Guangdong	
Ethylenediaminetetraacetate Dihydrate	EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372,24	Guanghua, $\geq 99,5\%$ Trung Quốc	

Khối lượng muối KDP (gam) cần cho vào V_{water} (ml) nước cất để tạo thành dung dịch bão hòa KDP tại nhiệt độ $t^\circ\text{C}$ được tính như sau (Phan et al., 2020):

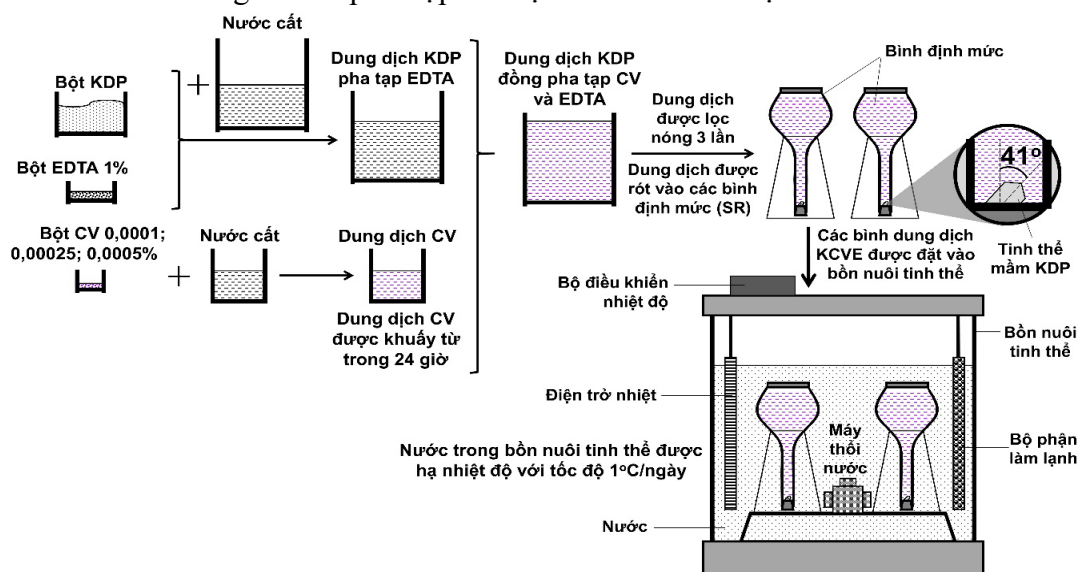
$$m_{\text{KDP}}(\text{gam}) = \frac{0,116 + 0,00335 \cdot t^\circ\text{C}}{1 - (0,116 + 0,00335 \cdot t^\circ\text{C})} \cdot V_{\text{water}}(\text{ml}) \cdot 1 \left(\frac{\text{gam}}{\text{ml}}\right) \quad (2)$$

Biểu thức xác định khối lượng tạp chất cần cho vào dung dịch KDP tương ứng với nồng độ phần trăm số mol $C_{\%}^{\text{dopant}}$ bất kì có dạng:

$$m_{\text{dopant}}(\text{gam}) = \frac{m_{\text{KDP}}}{M_{\text{KDP}}} \cdot \frac{C_{\%}^{\text{dopant}}}{100\%} \cdot M_{\text{dopant}} \quad (3)$$

Trong đó: $C_{\%}^{\text{dopant}}$ là nồng độ phần trăm số mol của chất pha tạp (tỉ số phần trăm giữa số mol chất pha tạp và số mol KDP)

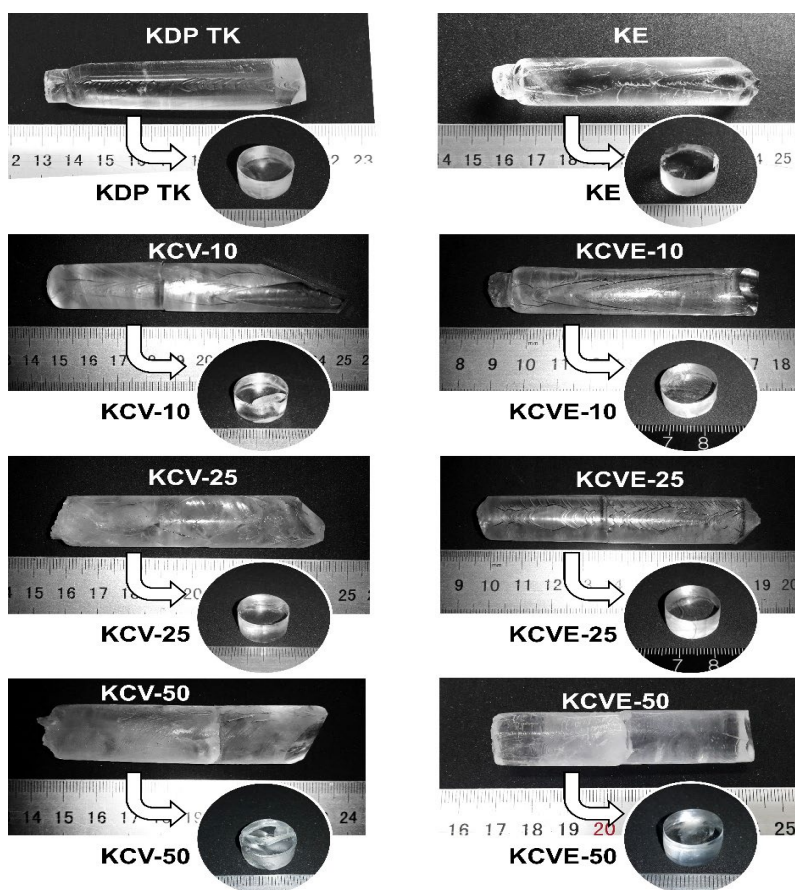
Hai biểu thức (2) và (3) được sử dụng để tính toán khối lượng KDP, CV và EDTA cần thiết để tạo thành dung dịch KDP tinh khiết, KDP pha tạp CV, KDP pha tạp EDTA và KDP đồng pha tạp CV-EDTA bão hòa tại 50°C . Bình đựng dung dịch nuôi được sử dụng là bình định mức vì hình dáng của nó phù hợp với đặc điểm của kỹ thuật SR.



Hình 1. Sơ đồ minh họa quy trình chế tạo các đơn tinh thể KDP đồng pha tạp CV và EDTA bằng phương pháp hạ nhiệt độ và kỹ thuật SR

Trước khi các mẫu dung dịch nuôi được rót vào các bình định mức, chúng được lọc nóng ba lần bằng giấy lọc có kích thước lỗ 10 μm để loại bỏ tối đa các dị vật có trong dung dịch. Các tinh thể mầm KDP được gắn chặt trên các nút cao su với trục quang học của tinh thể hợp với phương thẳng đứng một góc 41°. Các nút cao su có gắn tinh thể mầm được đẩy kín vào phần miệng của các bình nuôi. Các bình nuôi được dốc ngược 180° một cách nhẹ nhàng và được đặt vào bồn nuôi tinh thể. Quá trình nuôi tinh thể bắt đầu diễn ra tại 50°C. Nhiệt độ của nước trong bồn và nhiệt độ của dung dịch nuôi được hạ dần dần với tốc độ 1°C/ngày. Toàn bộ các bước vừa trình bày được minh họa ở Hình 1.

Sau 30 ngày, nhiệt độ của các dung dịch nuôi ở mức 20°C. Lúc này, các đơn tinh thể sẽ được lấy ra khỏi bình nuôi. Chúng được cắt thành các mẫu dạng khoanh. Mỗi mẫu được mài nhẵn và đánh bóng đến khi đạt độ dày 10 \pm 0,3 mm (Hình 2). Bảng 2 liệt kê kí hiệu viết tắt của các mẫu tinh thể.



Hình 2. Ảnh chụp các thanh đơn tinh thể KDP và các mẫu tinh thể KDP được dùng để khảo sát

Bảng 2. Kí hiệu viết tắt của các mẫu đơn tinh thể KDP

Mẫu	Viết tắt
KDP tinh khiết	KDP TK
KDP pha tạp EDTA nồng độ phần trăm số mol 1%	KE
KDP pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,0001%	KCV-10
KDP pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,00025%	KCV-25
KDP pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,0005%	KCV-50
KDP đồng pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,0001% và EDTA nồng độ phần trăm số mol 1%	KCVE-10
KDP đồng pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,00025% và EDTA nồng độ phần trăm số mol 1%	KCVE-25
KDP đồng pha tạp CV nồng độ phần trăm số mol 0,0005% và EDTA nồng độ phần trăm số mol 1%	KCVE-50

3. Kết quả và thảo luận

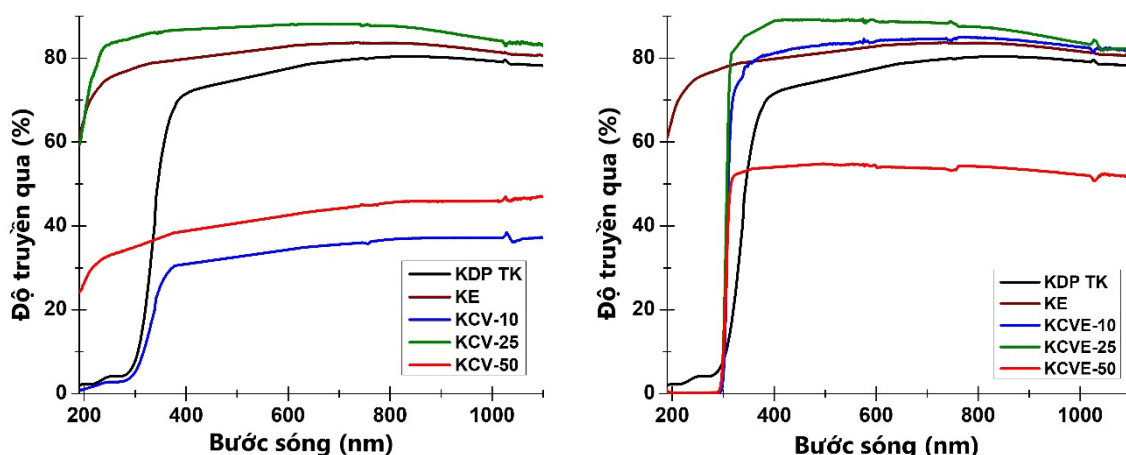
Các mẫu tinh thể sẽ được khảo sát bằng các phép đo: phổ UV-Vis, phổ EDX, phân tích XRD và SHG. Thông tin kĩ thuật và thiết bị được sử dụng trong từng phép đo được mô tả ở Bảng 3.

Bảng 3. Một vài thông tin về các phép đo để khảo sát các mẫu đơn tinh thể KDP

Phép đo	Tên thiết bị và hãng sản xuất	Thông tin kĩ thuật
Phổ UV-Vis	HALO RB-10, Dynamica	- Vùng bước sóng: từ 190 đến 1100 nm - Độ phân giải bước sóng: 1 nm
Phổ EDX	H-7593, Horiba JOBIN YVON	- Vùng hoạt động: từ 0 đến 10,135 keV - Độ phân giải năng lượng: 0,005 keV
Phép phân tích XRD	XRD D2, PHARSER, Brucker	- Khoảng góc 2θ: từ 10 đến 80° - Bước nhảy góc 2θ: 0,020273°
Laser Nd:YAG 1064 nm	LSR-PS-II, Lilly Electronics	- Chế độ hoạt động: liên tục - Công suất lớn nhất: 1 W
SHG Kính lọc 1064 nm	Omega	Độ truyền qua tại bước sóng 1064 nm là 0,19% và tại bước sóng 532 nm là 95,56%
Máy đo công suất laser	Mobiken LP1, Sanwa	- Vùng hoạt động: từ 400 đến 1100 nm - Khoảng đo: từ 0,1 μW đến 40 mW

3.1. Phổ UV-Vis SHG

Phổ UV-Vis (Ultraviolet-Visible) là phép phân tích thông dụng được dùng để đánh giá độ truyền qua hay độ hấp thu quang học, sự hiện diện của tạp chất và sự hoàn thiện cấu trúc của một mẫu vật. Hình 3 thể hiện phổ truyền qua UV-Vis của các mẫu tinh thể KDP.



(a) KDP TK, KE và các mẫu KCV

(b) KDP TK, KE và các mẫu KCVE

Hình 3. Phổ UV-Vis của các mẫu tinh thể KDP TK, KE, KCV và KCVE

Mẫu KE có độ truyền qua cao hơn mẫu KDP TK. Trong vùng bước sóng từ 400 đến 1100 nm, độ truyền qua của nó trong khoảng từ 79 đến 84%, cao gấp từ 1,08 đến 1,12 lần độ truyền qua của KDP TK. Như vậy, sự xuất hiện của phụ gia EDTA trong dung dịch nuôi KDP đã giúp cải thiện độ truyền qua quang học của tinh thể KDP.

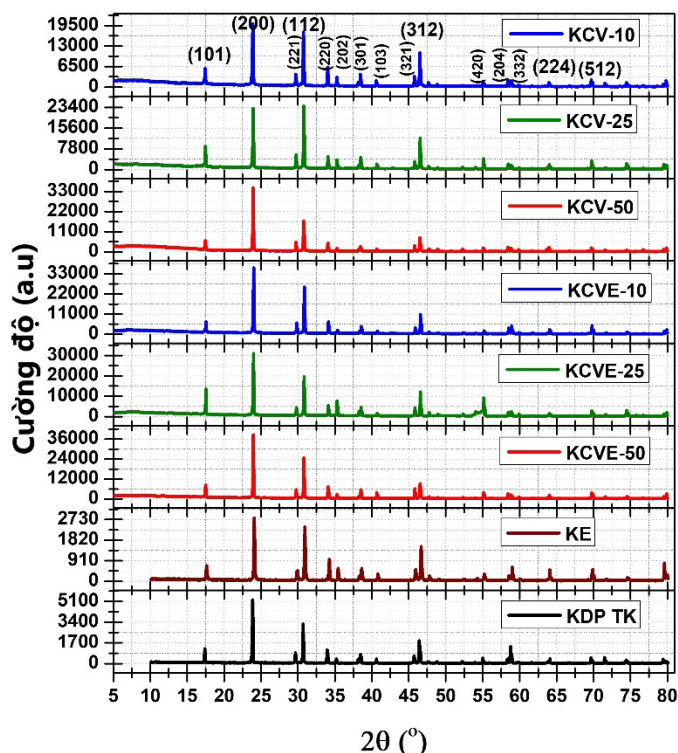
Đối với các mẫu KCV, chúng có sự khác nhau đáng kể về độ truyền qua tùy thuộc vào nồng độ phần trăm số mol CV. Mẫu KCV-25 có độ truyền qua cao nhất trong toàn vùng bước sóng khảo sát, cao hơn cả mẫu KE. Tại hai bước sóng 1064 nm và 532 nm, độ truyền qua của mẫu KCV-25 lần lượt vào khoảng 83% và 86%. Hai mẫu KCV-10 và KCV-50 có độ truyền qua bị giảm mạnh, thấp hơn 50%. Nhìn chung, sự hiện diện của chất màu với nồng độ thích hợp bên trong tinh thể KDP có thể làm tăng độ truyền qua quang học của tinh thể (Velikhov et al., 2007; Phan et al., 2020). Điều này đã được thể hiện ở mẫu KCV-25. Chất màu CV 0,00025% có mặt bên trong tinh thể đã giúp tăng cường mật độ liên kết hydrogen của KDP, từ đó cải thiện độ truyền qua của tinh thể. Tuy nhiên, ở nồng độ phần trăm số mol CV cao hơn (0,0005%), chất màu CV lại gây ra nhiều sai hỏng hơn bên trong tinh thể. Tác động “gây hại” của nó trở nên chiếm ưu thế hơn so với tác động “cải thiện”. Vì vậy, mẫu KCV-50 có độ truyền qua tương đối thấp, thấp hơn mẫu KDP TK trong vùng bước sóng 400-1100 nm. Trong khi đối với mẫu KCV-10, nồng độ phần trăm số mol CV là nhỏ nhất nhưng độ truyền qua của nó lại thấp nhất. Bên cạnh nồng độ phần trăm số mol CV, độ truyền qua của nó còn bị chi phối bởi một yếu tố khác, đó là vị trí tương đối của vùng biên lệch mạng (growth sector boundary) so với vị trí đo phổ. Tinh thể KDP có hai mặt tăng trưởng là mặt (101) và mặt (100). Hai mặt này có tốc độ phát triển khác nhau tùy thuộc vào loại tạp chất và nồng độ phần trăm số mol tạp chất có trong dung dịch KDP (Phan et al., 2020). Vùng giao giữa hai mặt này có sự lệch mạng nên được gọi là “vùng biên lệch mạng”. Vùng biên lệch mạng là nơi các phân tử chất pha tạp bị “giam giữ” nhiều nhất. Vùng biên lệch mạng không cố định mà có sự dịch chuyển trong mặt phẳng nằm ngang trong suốt quá trình đơn tinh thể phát triển. Nồng độ phần trăm số mol CV 0,0001% trong dung dịch KDP có thể đã

giữ cho vùng biên lệch mạng chỉ tập trung ở vị trí trung tâm của thanh đơn tinh thể, cũng là vị trí mặc định của phép đo phổ UV-Vis. Vì vậy, mẫu KCV-10 cho độ truyền qua khá thấp vì ánh sáng chiếu tới bị tán xạ khá nhiều do sự lệch mạng nội tại của tinh thể.

Đối với các mẫu KCVE, độ truyền qua của chúng đều có sự cải thiện rõ rệt so với các mẫu KCV cùng nồng độ. Một lần nữa, EDTA đã thể hiện vai trò của nó trong việc nâng cao chất lượng tinh thể. Mẫu KCVE-25 vẫn cho độ truyền qua cao nhất, kế đến là mẫu KCVE-10 và KCVE-50. Mẫu KCVE-10 có độ truyền qua cao hơn mẫu KCVE-50. Sự có mặt của phụ gia EDTA trong dung dịch KDP đã làm dịch chuyển vùng biên lệch mạng khỏi vị trí trung tâm của mẫu KCVE-10.

3.3. *Giản đồ XRD*

Phép phân tích XRD (X-Ray Diffraction) giúp đánh giá cấu trúc tinh thể và pha tinh thể có trong mẫu vật. Các mẫu tinh thể KDP được nghiền thành bột khi phân tích XRD. Giản đồ XRD và thông tin về các hằng số mạng của các mẫu tinh thể KDP được thể hiện ở Hình 4 và Bảng 4.



Hình 4. Giản đồ XRD của các mẫu tinh thể KDP TK, KE, KCV và KCVE

Bảng 4. Thông tin về ô mạng của các mẫu tinh thể KDP TK, KE, KCV và KCVE có được từ phép phân tích XRD

Mẫu	Ô mạng	Các hằng số mạng			Thể tích (Å ³)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
KDP TK	Tứ phương	7,4672	7,4722	6,9909	390,0671
KE	Tứ phương	7,4112	7,4112	6,9194	380,0541
KCV-10	Tứ phương	7,4620	7,4620	6,9614	387,6208
KCV-25	Tứ phương	7,4272	7,4272	6,9752	384,7750
KCV-50	Tứ phương	7,4364	7,4364	6,9634	385,0763
KCVE-10	Tứ phương	7,4490	7,4490	6,9192	383,9298
KCVE-25	Tứ phương	7,4024	7,4024	6,9869	382,8508
KCVE-50	Tứ phương	7,4087	7,4087	6,9831	383,2942

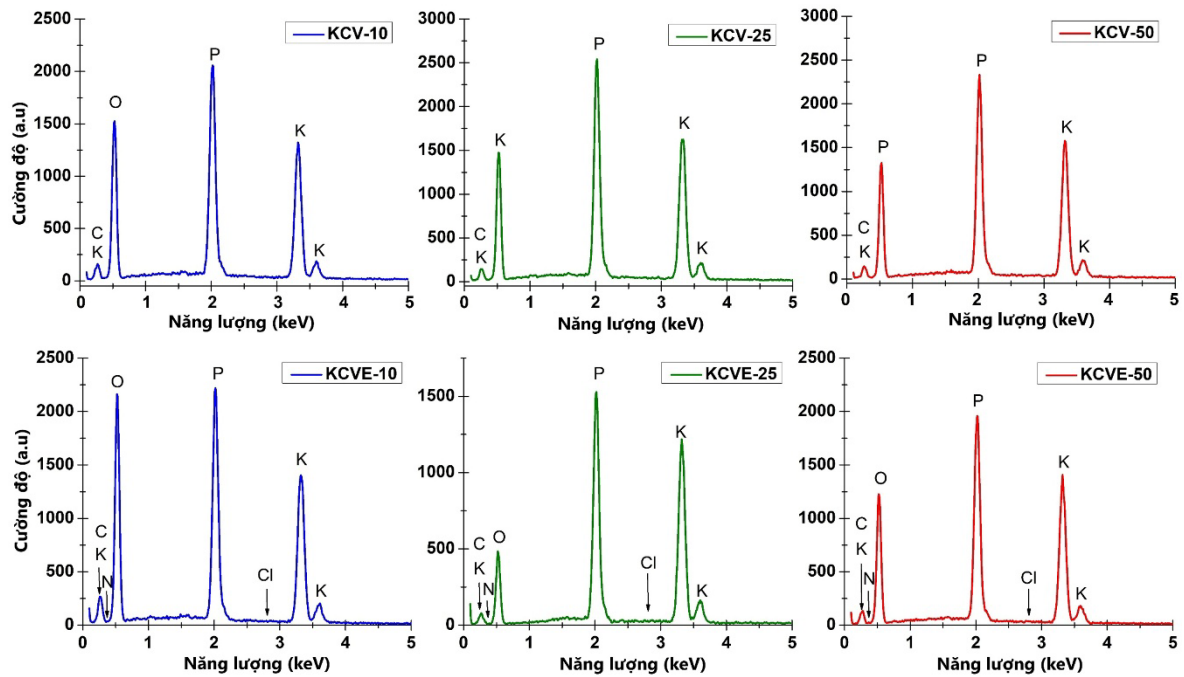
Giản đồ XRD của các mẫu tinh thể không cho thấy có sự khác biệt về số lượng đỉnh nhiễu xạ. Không có pha tinh thể nào của chất pha tạp và pha tinh thể mới xuất hiện. Tuy nhiên, các mẫu KE, KCV và KCVE đều có thể tích ô mạng nhỏ hơn mẫu KDP TK. Thể tích ô mạng của các mẫu KCVE đều nhỏ hơn các mẫu KCV ở cùng nồng độ phần trăm số mol. Như vậy, các chất pha tạp đã gây ra ứng suất nén bên trong tinh thể KDP. Phụ gia EDTA đã ngăn chặn các ion kim loại nặng có mặt trong tinh thể KDP, nhờ đó làm tăng độ kết khối của tinh thể. Còn chất màu CV (với các nồng độ phần trăm số mol khảo sát) đã tăng cường liên kết hydrogen trong tinh thể, làm giảm khoảng cách giữa các phân tử của KDP, dẫn đến việc giảm thể tích ô mạng.

3.4. Phổ EDX

Phổ EDX (Energy Dispersive X-ray) là phép phân tích dựa vào tia X để xác định thành phần và hàm lượng nguyên tố hóa học có trong mẫu vật. Việc đo phổ EDX giúp khẳng định sự hiện diện của các chất pha tạp trong các mẫu tinh thể KDP. Phổ EDX của các mẫu tinh thể được trình bày ở Hình 5. Phần trăm khối lượng nguyên tử và phần trăm số nguyên tử của từng nguyên tố trong các mẫu tinh thể được thống kê ở Bảng 5.

Các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố của KDP như là oxygen (O), phosphorus (P) và potassium (K) đều được ghi nhận trong các phổ EDX. Các nguyên tố thuộc về chất pha tạp như là carbon (C), nitrogen (N) và chlorine (Cl) chỉ chiếm tỉ lệ phần trăm vô cùng bé trong các mẫu tinh thể. Một số mẫu có hàm lượng các nguyên tố này nhỏ đến mức nằm ngoài phạm vi định lượng của máy đo. Mặc dù vậy, các đỉnh năng lượng tia X đặc trưng của các nguyên tố này vẫn có thể thấy được khi vùng phổ được phóng lớn.

Kết quả đo phổ EDX đã giúp khẳng định sự hiện diện của CV trong các mẫu tinh thể KCV và sự hiện diện đồng thời của cả CV và EDTA trong các mẫu tinh thể KCVE. Nói cách khác, việc chế tạo các đơn tinh thể KCV và KCVE đã thật sự thành công.



Hình 5. Phổ EDX của các mẫu tinh thể KCV và KCVE

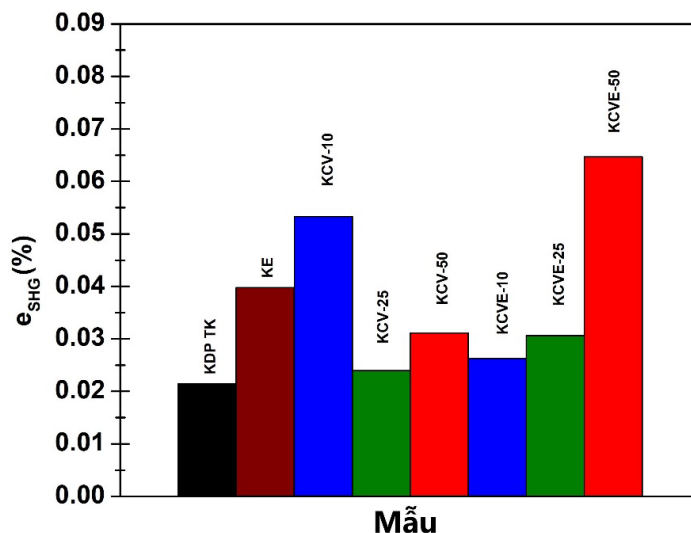
Bảng 5. Phần trăm khối lượng nguyên tử (w%) và phần trăm số nguyên tử (a%) trong các mẫu tinh thể KCV và KCVE được xác định từ phổ EDX

Nguyên tố	Năng lượng (keV)	Mẫu											
		KCV-10		KCV-25		KCV-50		KCVE-10		KCVE-25		KCVE-50	
		w%	a%	w%	a%	w%	a%	w%	a%	w%	a%	w%	a%
C	0,277	6,30	10,49	3,96	6,92	6,3	10,87	10,46	15,7	6,25	11,19	8,51	13,56
N	0,392	rt	rt	rt	rt	rt	rt	8,41	10,83	5,9	9,06	7,79	10,64
O	0,017 0,525	52,45	65,62	49,39	64,84	47,69	61,72	51,55	58,08	35,45	47,64	45,87	54,95
P	2,014 2,139	20,65	13,34	22,54	15,29	21,94	14,67	14,52	8,45	22,79	15,82	18,06	11,16
Cl	2,82 0,262	rt	rt	rt	rt	rt	rt	0,01	0,01	0,08	0,05	0,04	0,02
K	3,314 3,590	20,60	10,55	24,11	12,95	24,07	12,74	15,05	6,94	29,52	16,23	19,74	9,67
Tổng		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

rt: rất thấp

3.5. Phép đo SHG

Các mẫu tinh thể KDP được đo SHG với nguồn laser Nd:YAG bước sóng 1064 nm tại công suất 1 W. Bộ kính lọc 1064 nm được đặt phía sau tinh thể. Máy đo công suất laser được đặt phía sau bộ kính lọc để ghi nhận ánh sáng 532 nm. Hiệu suất SHG của các mẫu tinh thể được minh họa ở Hình 6.



Hình 6. Hiệu suất của các mẫu tinh thể KDP TK, KE, KCV và KCVE tại công suất laser 1W

Mẫu KDP TK có hiệu suất SHG thấp nhất (0,022%) so với các mẫu tinh thể pha tạp. Điều này đã cho thấy vai trò của các chất pha tạp trong việc nâng cao hiệu suất SHG của tinh thể KDP. Mẫu KE có hiệu suất SHG là 0,040%, cao gấp 1,82 lần KDP TK. Trong số các mẫu KCV, mẫu KCV-10 cho hiệu suất SHG cao nhất (0,053%), gấp 2,41 lần KDP TK. Mẫu KCVE-50 cho hiệu suất SHG lớn nhất trong số các mẫu KCVE và cũng là lớn nhất trong số các mẫu khảo sát, cụ thể hiệu suất SHG của nó là 0,065%, cao gấp 2,96 lần tinh thể KDP TK. Kết quả này đã cho thấy việc đồng pha tạp CV và EDTA vào tinh thể KDP đã giúp cải tiến hệ số quang phi tuyến bậc hai, từ đó nâng cao hiệu suất SHG của tinh thể một cách vượt trội so với việc không pha tạp hay chỉ pha tạp CV hay chỉ pha tạp EDTA.

Hai mẫu KCVE-50 và KCV-10 có hiệu suất SHG cao nhất trong số các mẫu khảo sát mặc dù chúng có độ truyền qua quang học thấp nhất. Độ truyền qua quang học của tinh thể không phải là yếu tố duy nhất quyết định đặc tính quang học phi tuyến của tinh thể KDP. Sự hiện diện của chất pha tạp trong tinh thể ở hàm lượng vừa phải – yếu tố bị chi phối bởi nồng độ phần trăm số mol chất pha tạp trong dung dịch và vị trí tương đối của vùng biên lệch mạng so với vị trí đo đặc – mới đóng góp đáng kể vào việc nâng cao đặc trưng quang phi tuyến của KDP. Ngoài ra, hiệu suất SHG của các mẫu tinh thể sẽ còn cao hơn khi công suất laser ngõ vào tinh thể lớn hơn.

4. Kết luận

Các đơn tinh thể KDP tinh khiết, KDP pha tạp EDTA, KDP pha tạp CV và KDP đồng pha tạp CV-EDTA đã được chế tạo thành công từ môi trường dung dịch bằng phương pháp

hạ nhiệt độ và kỹ thuật SR. Các đơn tinh thể được định hướng phát triển theo góc hợp pha 41° tương ứng laser bước sóng 1064 nm. Nồng độ phần trăm số mol EDTA trong các dung dịch nuôi là 1%. Nồng độ phần trăm số mol CV trong các dung dịch nuôi lần lượt là 0,0001; 0,00025 và 0,0005%. Kết quả đo phổ EDX đã thể hiện sự có mặt của CV và EDTA trong các mẫu tinh thể KDP pha tạp. Phép phân tích XRD đã cho thấy các chất pha tạp đã tăng cường mật độ liên kết hydrogen trong tinh thể, gây ra ứng suất nén và làm giảm thể tích ô mạng của tinh thể KDP. Phổ UV-Vis phản ánh ảnh hưởng của hàm lượng CV có trong tinh thể đến chất lượng và độ truyền qua quang học của tinh thể. EDTA giúp nâng cao chất lượng quang học và sự hoàn thiện cấu trúc của KDP. CV giúp cải thiện độ truyền qua, độ kết khối và tính chất quang phi tuyến của tinh thể KDP khi nó hiện diện trong tinh thể với hàm lượng phù hợp. Hàm lượng này tùy thuộc vào nồng độ phần trăm số mol chất pha tạp trong dung dịch và vị trí tương đối của vùng biên lệch mạng so với vị trí đo đạc. Độ truyền qua cao không phải là yếu tố quyết định hiệu suất SHG của tinh thể mà là hàm lượng phù hợp chất pha tạp có mặt trong tinh thể. Việc đồng pha tạp CV và EDTA vào tinh thể KDP thật sự đã tận dụng được ưu điểm của từng chất pha tạp. Mẫu tinh thể tốt nhất trong nghiên cứu này là KDP đồng pha tạp CV 0,0005% và EDTA 1%. Hiệu suất của nó cao gấp 2,96 lần tinh thể KDP tinh khiết. Nó là ứng viên phù hợp để làm bộ nhân đôi tần số laser trong các ứng dụng thực tế.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số U2022-03. ĐHQG-HCM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Balamurugan, S., & Ramasamy, P. (2008). Bulk growth of $\langle 101 \rangle$ KDP crystal by Sankaranarayanan-Ramasamy method and its characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.058>
- Boyd, R. (2007). *Nonlinear Optics* (Third Edition). Academic Press.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., & Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4), 118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>
- Nikogosyan, D. N. (2005). *Nonlinear optical crystals - A complete survey*. Springer Science+Business Media, Inc..
- Parikh, K. D., Dave, D. J., Paresh, B. B., & Joshi, M. J. (2007). Thermal, FT-IR and SHG efficiency studies of L-arginine doped KDP crystals. *Bulletin of Materials Science*, 30, 105-112. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0019-4>
- Phan, V. T., Do, T. T. P., Ho, T. M., Nguyen, D. T., Le, B. V., Le, A. T. Q., Le, N. V., & Huynh, D. T. (2018). Some structural, linear and nonlinear optical characteristics of single KDP crystals influenced by EDTA additive. *Optical and Quantum Electronics*, 50, 429. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1681-z>

- Phan, V. T., Nguyen, K. D., & Le, H. V. T. (2022). Effect of some hydroxyl additives on the growth and optical properties of KDP crystals. *Journal of Crystal Growth*, 587, 126643, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126643>
- Phan, V. T., Vo, T. T. N., Nguyen, K. D., Do, T. T. P., Nguyen, D. T., Le, A. T. Q., & Huynh, D. T. (2020). Co-doping effect of Amaranth and EDTA on bulk growth, optical, structural properties and second harmonic generation of KDP crystals grown by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) technique. *Optical Materials*, 105, 109894. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109894>
- Rajesh, P., Silambarasan, A., & Ramasamy, P. (2014). Effect of crystal violet dye on the optical, dielectric, thermal and mechanical properties of <0 0 1> directed KDP single crystal. *Materials Research Bulletin*, 49, 640–644. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.007>
- Rajesh, P., Sreedhar, S., Boopathi, K., Rao, S. V., & Ramasamy, P. (2011). Enhancement of the crystalline perfection of <001> directed KDP single crystal. *Current Applied Physics*, 11(6), 1343-1348. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.076>
- Velikhov, Y., Pritula, I., Ganina, I., Kolybayeva, M., Puzikov, V., & Levehenko, A. N. (2007). Growth and properties of dyed KDP crystals. *Crystal Research and Technology*, 42(1), 27-33. <https://doi.org/10.1002/crat.200610765>
- Xinju, L. (2010). *Laser Technology*. CRC Press.
- Yariv, A. (1984). *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation*. John Wiley & Sons.

**IMPROVEMENT OF SECOND HARMONIC GENERATION EFFICIENCY
OF THE KDP CRYSTAL BY CO-DOPING WITH CRYSTAL VIOLET AND EDTA**

Le Thanh Duy, Phan Trung Vinh*, Nguyen Binh An

Faculty of Physics - Engineering Physics, University of Science, VNU-HCM, Vietnam

**Corresponding author: Phan Trung Vinh – Email: ptvinh@hcmus.edu.vn*

Received: May 08, 2023; Revised: June 21, 2023; Accepted: June 23, 2023

ABSTRACT

KDP (Potassium Dihydrogen Phosphate) is one of the typical nonlinear optical crystals. Current research trend on KDP crystals is the doping of organic compounds into them to improve their second-order nonlinear optical coefficients. In this paper, KDP single crystals were grown from KDP aqueous solutions containing only Crystal Violet (CV) dye, only Disodium Ethylenediaminetetraacetate Dihydrate (EDTA) salt, and both CV and EDTA by the temperature reduction method and Sankaranarayanan-Ramasamy technique. The molar percentage concentrations of CV are 0.0001%, 0.00025%, and 0.0005%. The molar percentage concentration of EDTA is 1%. The doped KDP crystals were evaluated for elemental composition and crystal structure, respectively, by EDX spectroscopy and XRD patterns. Some of their optical properties were investigated through UV-Vis spectroscopy and Second Harmonic Generation (SHG). The obtained results showed the influence of CV, EDTA, co-doping, and concentrations of CV on the properties of KDP single crystal, especially the SHG efficiencies of the crystals. The results of this study could be used to expand the application range of KDP crystals in laser-based optical systems.

Keywords: Crystal Violet; co-doping; EDTA; KDP; second harmonic generation