

## رشد و مشخصه‌یابی بلور تری‌گلیسین سولفات خالص و همراه با افزودنی کلرید سدیم

## در جهت &lt;۰۰۱&gt; با روش Sankaranarayanan-Ramasamy (SR)

فاطمه شکفته و حمید رضاقلی‌پور دیزجی<sup>۱\*</sup>

آزمایشگاه رشد بلور، گروه فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۰

## چکیده

بلور تری‌گلیسین سولفات خالص (triglycine sulfate, TGS) و همراه با افزودنی کلرید سدیم (TGS-NaCl) در جهت <۰۰۱> به روش Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) رشد داده شد. بلورهای رشد یافته با جذب اتمی، عبوردهی نوری، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، سونش سطح و ریزسختی سنجی مورد بررسی قرار گرفتند. بلور همراه با افزودنی عبوردهی بیشتری نسبت به نمونه خالص در تمام ناحیه طیف UV-Vis نشان داد. همچنین مشاهده شد که افزودنی کلرید سدیم باعث افزایش سرعت رشد بلور در جهت <۰۰۱> شده است.

واژگان کلیدی: رشد بلور از محلول، تری‌گلیسین سولفات، افزودنی کلرید سدیم، عبوردهی نوری.

## ۱- مقدمه

کاربرد بلور تری‌گلیسین سولفات (TGS),  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  برای تولید آشکارسازهای فروسرخ، خازن‌ها، مبدل‌ها و حسگرها، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱،۲]. تری‌گلیسین سولفات یکی از معدود مواد فروالکترونیک شناخته شده است که گذار فاز فروالکترونیک از نوع مرتبه دوم، نشان می‌دهد و بنابراین مشاهده و بررسی پدیده بحرانی اصلی<sup>۲</sup> در نزدیکی دمای گذار را امکان‌پذیر می‌سازد. TGS، فروالکترونیک از نوع با نظم-بی‌نظم<sup>۳</sup> با دمای گذار  $49^\circ\text{C}$  از حالت فروالکترونیک به پارالکترونیک می‌باشد و همچنین مقدار ضریب پیروالکترونیک آن بالا و ثابت دی‌الکترونیک آن پایین است [۳]. تلاش‌های بسیاری صورت گرفته است تا کیفیت و مشخصه‌های بلور تری‌گلیسین سولفات بهبود یابد؛ مانند افزودن ناخالصی و یا استفاده از روش‌های رشد مختلف. روش SR امکان رشد بلورهایی با جهت‌گیری مشخص و در اندازه‌های بزرگ را فراهم می‌نماید [۴].

با بررسی مقالات، مشاهده شد که تلاش‌هایی برای افزودن هالیدهای قلیایی از قبیل NaBr و NaCl به تری‌گلیسین سولفات صورت گرفته است [۵، ۶]. در این مقاله، بلورهای تری‌گلیسین سولفات خالص و همراه با افزودنی کلرید سدیم توسط

hrgholipour@semnan.ac.ir

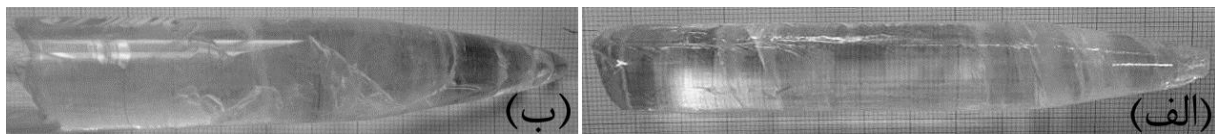
\* نویسنده مسئول: دانشیار فیزیک حالت جامد، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>2</sup> Genuine critical phenomenon<sup>3</sup> order-disorder

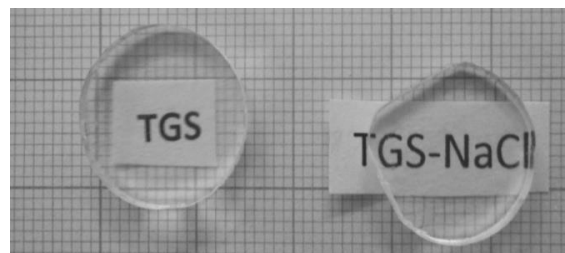
روش SR رشد داده شده‌اند. شرایط رشد و جزئیات آزمایشگاهی نیز شرح داده شده است. بلورهای رشد یافته با روش‌های مختلفی از قبیل جذب اتمی، عبوردهی نوری، طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ، سونش سطح و ریزسختی سنجی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## ۲- روش تجربی

ماده اولیه TGS از گلایسین و اسید سولفوریک غلیظ با نسبت مولی ۱:۳ تهیه شد. محلول اشباع TGS با حل کردن ماده اولیه در آب دیونیزه به دست آمد. محلول TGS با سه بار بازتبلور خالص سازی شد و از آن برای تهیه محلول اشباع استفاده شد. بلوردانه های TGS با روش رشد تبخیر سطحی تهیه شد و بلوردانه ای با کیفیت مناسب برای رشد با روش SR انتخاب شد. در کار حاضر، صفحه (۰۰۱) برای رشد تکجهتی به روش SR مورد استفاده قرار گرفت. محلول اشباع TGS-NaCl از محلول تری گلایسین سولفات به همراه 0.2 mol % کلرید سدیم برای استفاده در آمپول رشد روش SR آماده شد. بلور تری گلایسین سولفات خالص نیز به طور جداگانه با روش SR رشد داده شد. به منظور جلوگیری از نوسانات دمایی در روش SR از حمام آبی استفاده شد. دمای بخش‌های پایین و بالای آمپول رشد در ۲۴ (دمای اتاق) و ۲۷ درجه سانتیگراد تنظیم شد. بخش فوقانی آمپول رشد با ورقه نازک پلاستیکی با روزنه‌ای در مرکز آن پوشانده شد تا تبخیر محلول محدود باشد. با استفاده از این تجهیزات، بلور TGS با طول ۱۱۰ میلی‌متر و قطر ۱۲ میلی‌متر و بلور TGS-NaCl به طول ۱۰۰ میلی‌متر و قطر ۱۲ میلی‌متر، به ترتیب با سرعت رشد ۲ و ۳ میلی‌متر در روز به دست آمد. لذا سرعت رشد بلور همراه با افزودنی در جهت <۰۰۱> بیشتر از بلور خالص بود که می‌تواند به دلیل حضور یون‌های کلر موجود در افزودنی باشد که ناخالصی‌های فلزی موجود را جذب کرده است. شکل ۱- الف و ب بلورهای رشد یافته را نشان می‌دهد. سپس بلورهای رشد یافته برای بررسی‌های بیشتر برش و صیقل داده شدند (شکل ۲).



شکل ۱- الف- بلور TGS و ب- بلور TGS-NaCl رشد یافته به روش SR در جهت <۰۰۱>.



شکل ۲- بلورهای TGS و TGS-NaCl بعد از برش و صیقل دادن.

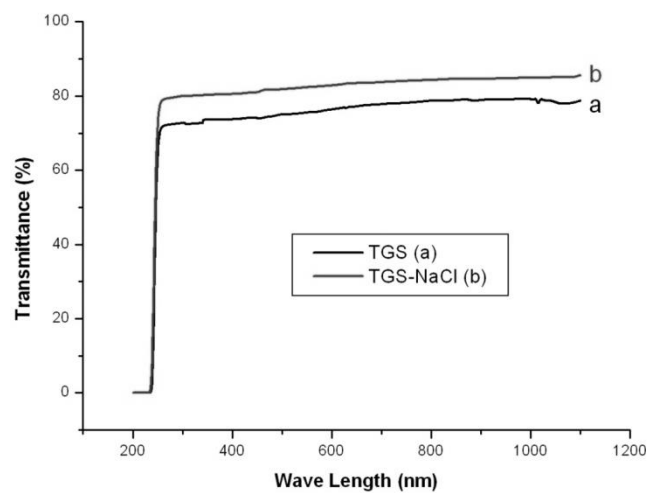
## ۳- بحث و مشخصه‌یابی

## ۳-۱- غلظت افزودنی

طیف جذب اتمی نمونه TGS-NaCl محلول در آب توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل AA-680 Shimadzu، به منظور مشخص نمودن اتم فلزی Na در بلور همراه با افزودنی گرفته شد. این آزمون، حضور یون  $\text{Na}^+$  با مقدار تقریبی ppm ۲۰۰ را نشان داد.

## ۳-۲- طیف سنجی عبور نوری (UV-Visible)

طیف عبوری قرص‌های تهیه شده از بلورهای رشد یافته در راستای  $\langle 001 \rangle$  و به ضخامت ۲ mm، توسط دستگاه UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU مدل UV-1650 pc در محدوده ۲۰۰-۱۱۰۰ نانومتر تهیه گردید. شکل ۳ نمودار طیف نمونه TGS-NaCl را در مقایسه با نمونه TGS نشان می‌دهد. در هر دو نمونه در طول موج ۲۳۷ nm ( $\lambda_{\text{cut-off}}$ )، عبور به صفر می‌رسد و نشان می‌دهد که افزودن کلرید سدیم تغییری در مقدار آن ایجاد نکرده است. همچنین بلور همراه با افزودنی از بلور خالص عبوردهی بیشتری دارد که می‌تواند نشان دهنده جذب ناخالصی‌های فلزی توسط یون‌های Cl باشد.



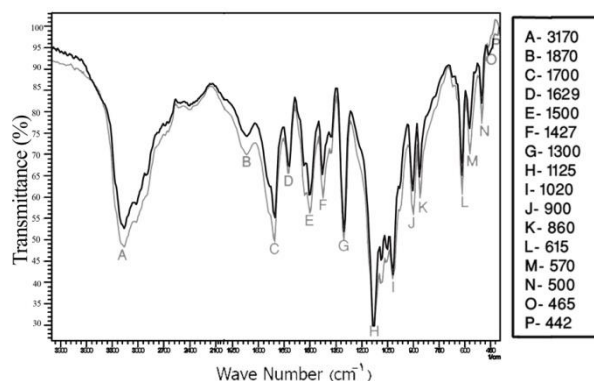
شکل ۳- نمودار طیف عبوری بلورهای TGS و TGS-NaCl.

## ۳-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FTIR)

طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ آزمون مهمی است که اطلاعات بیشتری از ساختار ترکیب در اختیار می‌گذارد. با این آزمون، تقریباً هر یک از گروه‌های عاملی موجود در مولکول، گستره‌ی مشخصی از فرکانس را جذب می‌کنند. جذب اشعه IR

باعث کشش و خمش پیوندهای متنوع مولکول نسبت به هم می‌شود. گستره  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  دارای اهمیت اصلی در بررسی ترکیب توسط تحلیل های طیفی است [7].

برای تأیید حضور گروه‌های عاملی، طیف FTIR نمونه‌ها توسط دستگاه FTIR-8400S-SHIMADZU با مخلوط کردن پودر نمونه‌ها با پودر KBr در محدوده  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  گرفته شده است. در شکل 4 نمودار FTIR برای بلور TGS خالص و همراه با افزودنی نشان داده شده است.



شکل 4- مقایسه طیف FTIR بلور TGS-NaCl با طیف بلور TGS (منحنی کم رنگ).

طیف TGS یک نوار جذبی قوی و پهن در دامنه  $2100-3800\text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاش کششی OH از گروه‌های کربوکسیل دارای پیوند هیدروژنی و ارتعاش کششی NH از گروه  $\text{NH}_3^+$  و پیوندهای  $\text{CH}_2$  را نشان می‌دهد. ارتعاش‌های کششی  $\text{NH}_3^+$  در ناحیه بسامدهای زیاد در  $3170\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش‌های خمشی متقارن و پادمقارن آن در  $1500\text{ cm}^{-1}$  و  $1629\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. کشش پیوند  $\text{C}=\text{O}$  در نمودار حاضر در  $1700\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود و وجود مولکول گلايسين را به صورت یون گلايسينيم نشان می‌دهد. ارتعاش‌های متقارن و پادمقارن  $\text{COO}^-$  (گروه کربوکسیل) در  $1629\text{ cm}^{-1}$  و  $1427\text{ cm}^{-1}$  نشان از وجود گلايسين به صورت یون زوئتر می‌باشد. ارتعاش پیچشی  $\text{CH}_2$  در  $1300\text{ cm}^{-1}$  و پیوندهای C-N در  $1125\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. ارتعاش کششی پادمقارن یون سولفات در  $1020\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی C-C در  $900\text{ cm}^{-1}$  و نوسان پیچشی از گروه  $\text{NH}_3^+$  در  $615\text{ cm}^{-1}$ ،  $570\text{ cm}^{-1}$  و  $500\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در  $570\text{ cm}^{-1}$  نیز ارتعاشات یون  $\text{SO}_4^{2-}$  مشاهده می‌شود.

طیف FTIR بلور TGS-NaCl مشابه با طیف حاصل از TGS خالص می‌باشد که نشان از مشابه بودن بلورها دارد. نبودن نوار جذبی اضافی در نمودار، عدم تشکیل پیوندهای پیچیده‌تری را در ساختار همراه با افزودنی نشان می‌دهد. با مقایسه دو نمودار، باریک یا پهن شدن باندهای جذب TGS-NaCl مشاهده می‌شود که وجود افزودنی را تأیید می‌کند [9].

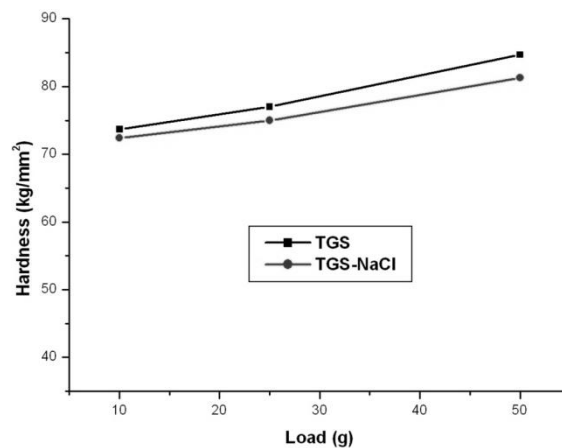
## ۳-۳- ریزسختی سنجی ویکرز

سختی یک ماده معیاری از مقاومت آن در برابر تغییر شکل می‌باشد. آزمون ریزسختی سنجی با دستگاه Buehler با دندان هرمی شکل Vickers انجام شد. در این آزمون راستای <math>001</math> بلورهای رشد یافته به مدت ۱۰ ثانیه در معرض بارهای ۱۰، ۲۵ و ۵۰ گرم قرار گرفتند. مقدار سختی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$Hv=1.81544 f/d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)},$$

که در آن Hv ریزسختی ویکرز، f نیروی اعمالی و d قطر دندان نشانه گذار می‌باشد [۱۰].

شکل ۵ مقدار سختی بلورهای TGS خالص و همراه با افزودنی را نسبت به بار اعمالی نشان می‌دهد. در این آزمون، مقدار سختی نمونه‌ها با افزایش بار افزایش داشته است، این واقعیت را می‌توان براساس نفوذ نشانه‌گذار توضیح داد. برای بارهای کوچک، نشانه‌گذار فقط در تعداد کمی از لایه‌های سطحی نفوذ می‌کند. با افزایش بار، علاوه بر اثر لایه‌های سطحی، لایه‌های درونی‌تر نیز در مقابل نفوذ نشانه‌گذار مقاومت کرده و در نتیجه سختی افزایش می‌یابد [۹]. با توجه به نتایج، مقدار سختی TGS-NaCl کمی کمتر از TGS است. این تفاوت را می‌توان به وجود افزودنی NaCl نسبت داد. حضور افزودنی در شبکه بلور می‌تواند باعث کاهش قدرت مکانیکی و ناپایداری ساختار بلوری آن شود [۷].



شکل ۵: نمودار سختی TGS و TGS-NaCl بر حسب بار اعمال شده به نمونه.

## ۳-۵- سونش سطح

سونش (پرداخت) سطح، کیفیت ساختار و ویژگی‌های بلورهای رشد یافته را آشکار می‌سازد. سونش سطح (۰۰۱) بلورهای TGS و TGS-NaCl با آب دیونیزه در دمای اتاق انجام شد. صفحه (۰۰۱) نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه در آب دیونیزه به عنوان پرداختگر قرار داده شدند. سپس الگوهای ایجاد شده با میکوسکوپ نوری مشاهده شدند که در شکل ۶ تصاویر صفحه (۰۰۱) نمونه‌ها پس از پرداخت نشان داده شده است.

در بلور TGS-NaCl آثار پرداختگر کوچکتر و کمتر می‌باشند. این بدان معناست که حضور افزودنی NaCl باعث حذف و کاهش نابه‌جایی‌ها در بلور همراه با افزودنی شده است.



شکل ۶- سطح (۰۰۱) بلورهای الف-TGS و ب-TGS-NaCl پس از پرداخت با آب دیونیزه.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بلور TGS خالص و همراه با افزودنی کلرید سدیم در راستای  $\langle 001 \rangle$  با روش SR رشد داده شد. طیف جذب اتمی بلور رشد یافته حضور یون  $\text{Na}^+$  را با مقدار ۲۰۰ ppm تأیید کرد. بلور همراه با افزودنی عبوردهی بیشتری نسبت به نمونه خالص در تمام نواحی UV-Visible و IR نشان داد. طیف FTIR گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها را آشکار ساخت. همچنین از سونش سطح، سطح یکنواخت‌تری برای بلور همراه با افزودنی نسبت به بلور خالص در راستای  $\langle 001 \rangle$  مشاهده شد. بلور همراه با افزودنی سختی کمتری نسبت به بلور خالص دارا بود. مشاهده شد که افزودن NaCl سرعت رشد بلور TGS را در جهت  $\langle 001 \rangle$  افزایش داد.

#### ۵- مراجع

- [1] M. Banan, A. K. Batra and R. B. Lal, *J. mater. Sci. Lett.*, 8 (1989) 1348.
- [2] K. Sankaranarayanan, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 203.
- [3] N. Theresita Shanthi, P. Selvarajan and C. K. Mahadevan, *Indian J. Sci. Technol.*, 2 (2009) 49.
- [4] N. Theresita Shanthi, P. Selvarajan and C.K. Mahadevan, *Current Appl. Phys.*, 9 (2009) 1155.
- [5] C. Rai, B. Narayana Moolya and S.M. Dharmaprakash, *Physica B*, 406 (2011) 1.
- [6] R. Muralidharan, R. Mohankumar, R. Dhanasekaran, A.K. Tirupathi, R. Jayavel and P. Ramasamy, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 3291.
- [7] T. Bharthasarathi, O. P. Thakur and P. Murugakoothan, *Physica B*, 405 (2010) 3943.
- [8] A. Saxena, V. Gupta and K. Sreenivas, *J. Cryst. Growth*, 263 (2004) 192.
- [9] K. Balasubramanian and P. Selvarajan, *Rec. Res. Sci. Technol.*, 2 (2010) 6.
- [10] A. K. Batra, Padmaja Guggilla, Dewanna Cunningham, M.D. Aggarwal and R.B. Lal, *Physica B*, 371 (2006) 210.