سنتز بلور تریس تیواوره روی سولفات خالص و آلائیده با یدید سدیم

ادهم، مرضیه[۱]؛ رضاقلی پور دیزجی، حمید[۱]؛ فضلی، مصطفی[۲]

[۱] آزمایشگاه رشد بلور، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

[۲] دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

مواد اپتیک غیر خطی مختلف دارای ماهیت بلوری با کاربردهای متفاوت در علم و فناوری یافت می شوند. تک بلور تریس تیواوره روی سولفات خالص و همراه با افزودنی یدید سدیم از محلول آبی با استفاده از روش تبخیر آهسته رشد داده شدند. بلورهای رشد یافته شفاف و بی رنگ با طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفتند. طیف FT-IR حضور گروه های عاملی متفاوت را در مواد رشد یافته نشان می دهد. طیف پراش پرتو ایکس مواد رشد یافته، ساختار بلوری ارتورومبیک را برای آنها پیشنهاد می دهد.

Synthesis of pure and NaI doped Zinc Tris-Thiourea Sulfate (ZTS) crystal

Adham, Marzieh[1]; Rezagholipour Dizaji, Hamid[1] ; Fazli, Mostafa[2]

[1]Crystal Growth Lab.; Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

[2]Faculty of Chemistry, Semnan University, Semnan

Abstract

There are various nonlinear optical materials having crystalline nature with various applications in science and technology. Single crystals of Pure and NaI added zinc tris-thiourea sulfate were grown by the slow solvent evaporation technique from aqueous solution.The transparent and colourless grown crystals were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The FT-IR spectra was used to reveal the presence of various functional groups in the grown materials. The XRD analysis spectrum of the grown materials suggested they are orthorhombic crystal structure.

PACS No. 61

مقدمه

مواد اپتیک غیر خطی (NLO) به دلیل کاربردهای گسترده در فناوری های نوری توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱].
این مواد با غیرخطیت نوری بزرگ، طول موج قطع عبوری کوتاه و عملکرد فیزیکی و حرارتی پایدار به منظور تحقق بخشیدن به بسیاری از این برنامه های کاربردی مورد نیاز هستند [۲،۳].
اولین مواد اپتیک غیر خطی بکار برده شده مواد غیر آلی با اتصال های یونی بودند که اغلب آنان از نقطه ذوب و ثبات شیمیایی بالا و خاصیت اپتیک غیر خطی کمی برخوردارند. مواد آلی خاصیت غیر خطی بالاتری را نسبت به مواد غیر آلی دارند. همچنین این دسته مواد دارای انعطاف پذیری ذاتی و آستانه آسیب پذیری نوری بزرگ و... می باشند. با این حال برای مواد آلی نقایصی همچون فراریت زیاد، پایداری حرارتی کم، ضعف مکانیکی و غیره را می توان نام برد[۴،۵].
مواد اپتیک غیر خطی نیمه آلی دارای هر دو خاصیت مطلوب مواد آلی و غیر آلی می باشند[۶،۷]. در مواد نیمه آلی، لیگاند آلی به

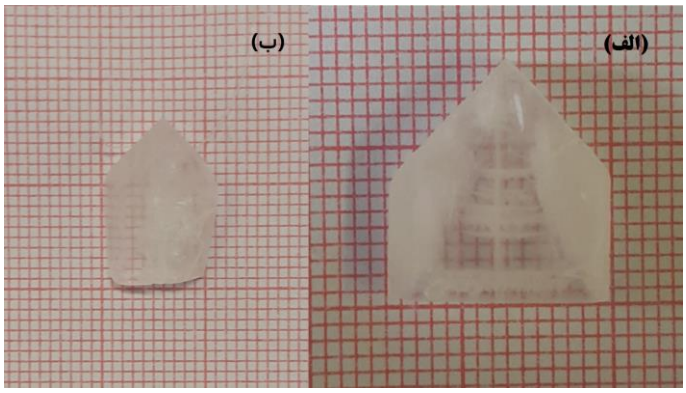
میزبان معدنی پیوند داده می شود و بنابراین بلورهای نیمه آلی مقاومت مکانیکی و پایداری شیمیایی بالاتری دارند.
همچنین بلورهای نیمه آلی، غیرخطیت بزرگ، مقاومت بالا، حساسیت زاویه ای کم و سختی مکانیکی خوبی برخورداراند[۸].
خواص فیزیکی و شیمیایی ZTS می تواند با افزودنی های مواد مختلف آلی یا غیر آلی بهبود یابد. در تحقیق حاضر بلور خالص نیمه آلی تریس تیواوره روی سولفات (ZTS)، با فرمول شیمیایی $Zn\ [CS(NH_2)_2]_3\ SO_4$، و همراه با افزودنی NaI از محلول آبی با روش تبخیر آهسته در دمای اتاق سنتز شده است. مطالعات پراش اشعه ایکس و طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ بلور های رشد یافته انجام گرفت.

روش تجربی

بلور ZTS خالص با روش تبخیر آهسته از محلول سنتز گردید. روی سولفات هیپتوهیدرات $(ZnSO_4 .7H_2O)$ و تیواوره ($CS [(NH_2)_2]$) در نسبت مولی ۱:۳ اندازه گیری شده و در آب دیونیزه به طور کامل حل شدند. ZTS با توجه به واکنش زیر به دست آمد:

$$ZnSO_4{\cdot}7H2O + 3CS[(NH_2)_2] \rightarrow Zn[CS(NH_2)_2]_3{\cdot}SO_4$$

پس از گذشت ۴ساعت هم زدن به کمک همزن مغناطیسی، محلول اشباع همگن بدست آمد. میزان ناخالصی های معلق موجود در محلول اشباع را می توان با عمل فیلتر کردن کاهش داد. در پایان، محلول اشباع همگن در دمای اتاق تبخیر شده و بلور ZTS رشد داده شد. برای رشد بلورZTS همراه با افزودنی NaI، NaI ۰/۰۱mol% به محلول ZTS اضافه شد. پس از گذشت ۱۴ روز بلور ZTS همراه با افزودنی NaI حاصل گردید. شکل ۱ (الف) و (ب)، بلورهای رشد یافته خالص و همراه با افزودنی NaI را نشان می دهد. در طی فرایند سنتز، برای جلوگیری از تجزیه احتمالی ماده، دما زیر ۵۰°C نگه داشته شد.

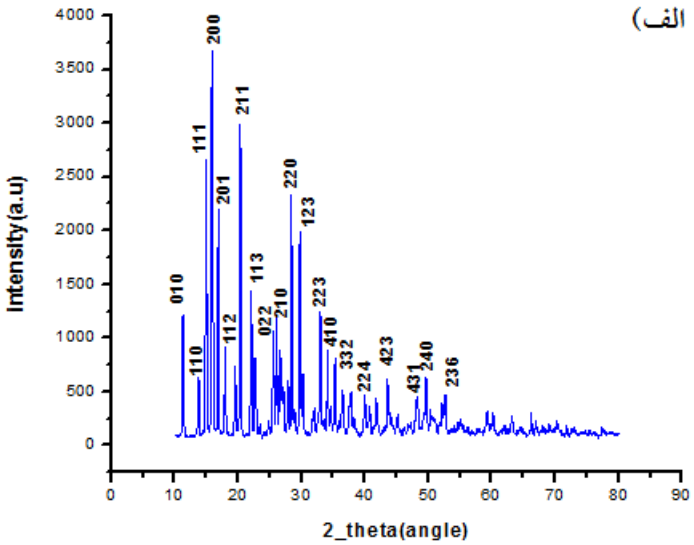


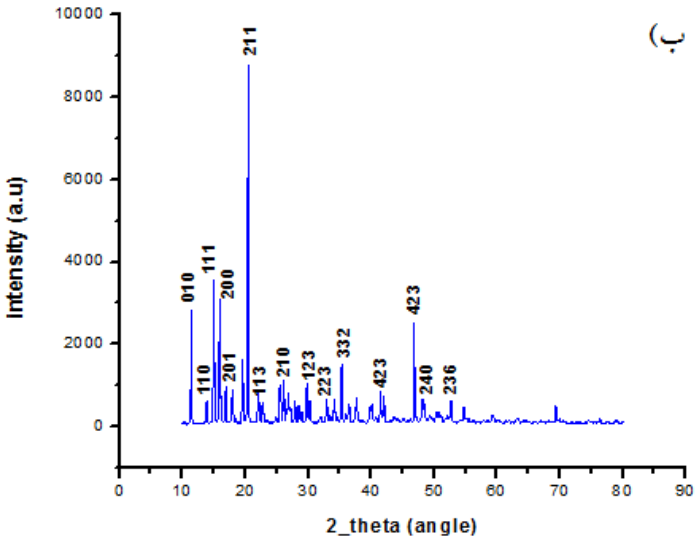
شکل۱. بلور تریس تیواوره روی سولفات (ZTS) الف) خالص، ب) همراه با افزودنی NaI

نتایج و بحث

الف- آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف سنجی اشعه ایکس به کمک دستگاه طیف سنج D8 Advanced Bruker با هسته Cukα بر روی نمونه پودری تهیه شده از ماده رشد یافته تریس تیواوره روی سولفات خالص و همراه با افزودنی NaI انجام شد. نمودار پراش نمونه خالص و همراه با افزودنی ZTS در شکل۲ نشان داده شده است.





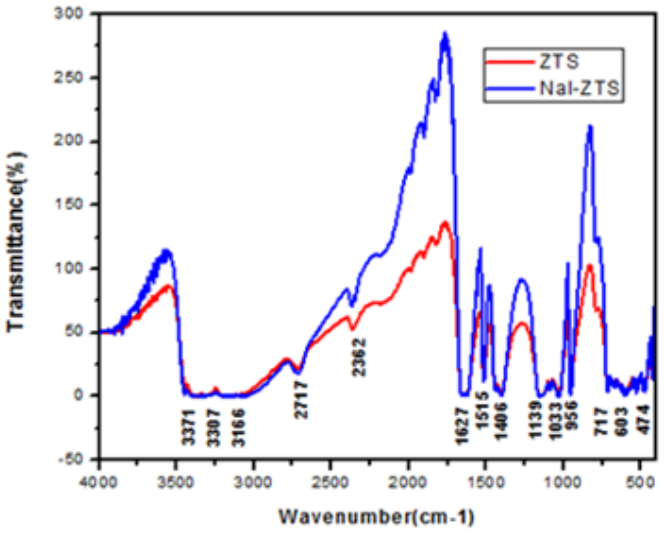
شکل۲. طرح پراش اشعه ایکس بلور ZTS الف) خالص، ب) همراه با افزودنی NaI

مطالعه اشعه ایکس آشکار کرد که هر دو بلور متبلور شده ساختار اورتورمبیک با گروه فضای $Pca2_1$ را دارااند و پارامترهای شبکه ای بلور خالص ZTS Å ۱۱/۱۲۶=a ، Å ۷/۷۷۳=b و Å ۵/۴۹۱ c= می باشد که در توافق با مقادیر گزارش شده است[۹]. و پارامترهای شبکه ای مربوط به بلورZTS همراه با افزودنی NaI Å ۱۱ / ۱۶۴ =a ، Å ۷/۸۲۲ = b و Å ۱۵/ ۵۵۴ c= می باشد. تنها یک تغییر جزئی در پارامترهای شبکه با افزودن NaI مشاهده می شود و ساختار بلور کل همچنان ارتورمبیک می باشد.

ب- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

به منظور انجام این آزمایش نمونه بلوری در هاونی سائیده شده و به صورت پودر در آمد. این طیف توسط طیف سنج SHIMADZU مدل FTIR-8400S انجام بدست آمد و طیف FT-IR حاصل در شکل ۳ ارائه شده است.

طیف FTIR اطلاعات زیادی در مورد مولکول های خمشی ترکیب، مدل های ارتعاشی و حضور گروه عاملی می دهد. در طیف ZTS یک پهنای فرضی بین محدوده عددموج cm^{-1} ۲۸۳۰ تا cm^{-1} ۳۶۵۰ ناشی از مدل های متقارن و نامتقارن ارتعاش کششی گروه NH_2 تیواوره را نشان می دهد.



شکل۳. طیف FTIR بلور خالص و همراه با افزودنیNaI، تریس تیواوره روی سولفات (ZTS)

در ناحیه cm^{-1} ۱۶۲۷، طیف ZTS جذب ارتعاش خمشی مربوط به NH_2 را آشکار ساخت. جذب های مشاهده شده در cm^{-1} ۱۵۱۵ و cm^{-1} ۹۵۶ مربوط به پیوند ارتعاش کششی N-C-N هستند.

جذب متوسط در ناحیه cm^{-1} ۱۴۰۶ و در ناحیه cm^{-1} ۷۱۷ به ترتیب ارتعاش کششی نا متقارن و متقارن مربوط به C = S را آشکار می سازد.

همچنین جذب در ناحیه cm^{-1} ۲۳۶۲ و جذب ضعیف تری در ناحیه cm^{-1} ۲۷۱۷ ارتعاش کششی مربوط به گروه CH اسید آمینه را به نمایش گذاشته اند. طیف FTIR همراه با افزودنی NaI بلور ZTS تغییر کمی را در مشخصه فرکانس های ارتعاشی در مقایسه با ZTS خالص نشان می دهد که بر پیوستگی NaI در بلور رشد یافته تایید دارد.

نتیجه گیری

ماده نیمه آلی اپتیک غیر خطی خالص و همراه با افزودنی ۰/۰۱ درصد مولی NaI بلور ZTS با روش تبخیر آهسته از محلول، در

دمای اتاق رشد داده شد. مطالعات حاصل از پراش اشعه ایکس از نمونه های هر دو بلور ساختار اوتورمبیک با گروه فضایی Pca21 را نشان می دهد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه گروه‌های عاملی موجود، ساختار مولکولی و مدل های ارتعاشی بلور رشد یافته خالص و همراه با افزودنی NaI را نمایان می کنند.

مرجع‌ها

[1] C. Krishnan , P. Selvarajan and S. Pari; " *Synthesis, growth and studies of undoped and sodium chloride-doped Zinc Tris-thiourea Sulphate (ZTS) single crystals*"; Current Applied Physics **10.2** (2010): 664-669

[2] S. Moitra and T. Kar; " *A study on the growth and characteristic properties of ZTS single crystal*"; *Materials Chemistry and Physics* **106.1** (2007) 8-10

[3] S.Verma, M.K. Singh, V.K. Wadhawam and C.H. Suresh; "*Determination Of Crystalline Perfection , Optical indicatrix,birefringence and refractive-index homogeneity of ZTS Crystals*"; *Applied Physics B* **103.2** (2011) 345-349

[4] H. L. Bhat; " *Growth and characterization of some novel crystals for nonlinear optical applications*"; *Bulletin of Materials Science* **17.7** (1994)1233-1249

[5] S. Ravi and S. Chenthamarai; " *Growth and Characterization of single crystals of Thiourea based Compounds*";Indian Journal of Scientific Research **9** (2014): 051-057

[6]H. O. Jethva; "*Growth and characterization of Tetra-thiourea strontium chloride crystals*"; International Journal of Multidisciplinary Research and Development, **2(1)** , (2015) 378-380

[7] A. M. Petrosyan and et al , "*Growth and investigation of new non-linear optical crystals of LAP family* "; Journal Crystal Growth **213.1** (2000) 103-111

[8] S. Suresh and A. Ramanant, "Review on theoretical aspect of nonlonear optics"; Journal Reviews on Advanced Materials Science. **30** (2012) 175-183

[9]C. Krishnan and P. Selvarajan2; " Growth, Optical, Electrical and Microhardness Studies of Pure and Strontium Chloride-Doped Zinc Tris-Thiourea Sulfate (ZTS) Crystals"; J. of Experimental Sciences. **1** (2010) 23-26