

## بررسی خواص ساختاری نانو ساختار $\text{KNbO}_3$ سنتز شده با کمک سورفکتانت SDS به روش

### هیدروترمال

منفردی، مجتبی\*؛ کمپانی، احمد؛ خرمی، غلامحسین؛ نوری، محبوبه سادات

آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این مقاله، نانو ساختارهای نایوبایت پتاسیم ( $\text{KNbO}_3$ ) در دمای  $180^\circ\text{C}$  به روش هیدروترمال سنتز شدند. پیش ماده‌های مورد استفاده عبارت بودند از: هیدروکسید پتاسیم، پتاکسید نیوبوم و سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS). ساختار بلوری پودر تهیه شده به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) و مورفولوژی نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. طرح پراش پرتو ایکس نشان داد که ساختار بلوری تک فاز و ارتورومبیک می‌باشد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرز، نمودار اندازه-کرنش و ویلیامسون-هال به ترتیب  $14.6$ ،  $24.6$  و  $21.2$  نانومتر به دست آمد. تصاویر SEM رشد برج گونه ذرات  $\text{KNbO}_3$  را نشان می‌دهد.

## Study of structural properties $\text{KNbO}_3$ nanostructure synthesized by SDS surfactant using hydrothermal method

Monfaredi, Mojtaba\* ; Kompany, Ahmad; Khorrami, Gh; Nouri, Mahbube

\*mt.monfaredi@yahoo.com

Materials and Electroceramics Lab, Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

### Abstract

In this paper,  $\text{KNbO}_3$  nanostructures were synthesized by hydrothermal method, at  $180^\circ\text{C}$ . The starting materials were  $\text{KOH}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and SDS (sodium dodecyl sulfate) surfactant. The crystalline structure of the synthesized powder was investigated by X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns showed that the structure of the synthesized powders is orthorhombic. The crystallite size of the prepared samples were determined from Scherrer formula, Size-strain plot (SSP) and Williamson-Hall (W-H) methods which was obtained 14.6, 24.6 and 21.2 nm, respectively. The morphology of the prepared the samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). Which indicated the grown tower-like  $\text{KNbO}_3$  nanoparticles.

PACS No. 61

### مقدمه

گسترده در طی سال‌های گذشته به دلیل خواص الکترومکانیکی و پیزوالکتریکی بسیار عالی در ساخت قطعات مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به هر حال با توجه به این واقعیت که سرب برای سلامتی انسان و محیط زیست بسیار سمی و مضر است، علاقه دانشمندان به توسعه سرامیک‌های پیزوالکتریکی بدون سرب رو به افزایش است. از این رو مواد پیزوالکتریکی

سرامیک‌های پیزوالکتریک<sup>۱</sup> نقش مهمی را در ساخت قطعات الکترونیکی و نیز قطعات با ساختارهای هوشمند همچون مولدهای صوتی، فیلترها، محرک‌ها و حسگرها بازی می‌کنند. سرامیک‌های بر پایه سرب و به ویژه خانواده  $\text{PZT}$ <sup>۲</sup>، به‌طور

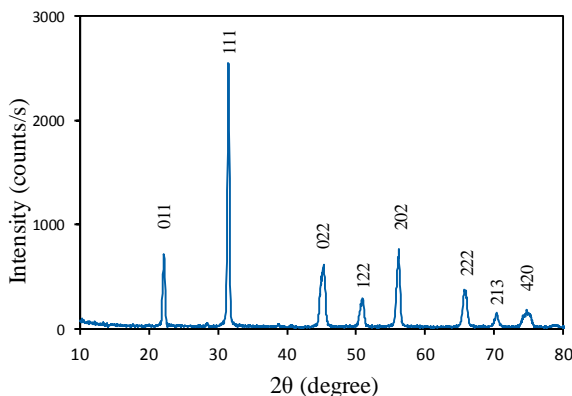
<sup>۱</sup>Piezoelectric

<sup>۲</sup> $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

حلال. ۰/۵ گرم (۰/۰۰۲ مول) از نیویوم پنتاکسید را به ۲۰ میلی لیتر محلول آبی که ۱۸ گرم (۰/۳۲ مول) پتاسیم هیدروکسید در آن حل شده بود اضافه و در دمای ۵۰°C برای ۲۰ دقیقه به شدت همزده شد. سپس ۰/۰۰۵ مول از سورفکتانت SDS را به آرامی به این محلول اضافه گردید. پس از همزدن محلول نهایی برای ۳۰ دقیقه در همین دما، مخلوط حاصل را داخل اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۸۰°C داخل آن قرار داده شد که وجود فشار بالا درون اتوکلاو امکان تشکیل فاز را به ماده در دمای پایین می‌دهد. بعد از سرد شدن اتوکلاو تا دمای اتاق، ماده ته نشین شده را چندین بار با آب دیونیزه و اتانول ۹۶٪ با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، شستشو و در دمای ۸۰°C و برای ۱۲ ساعت در آن خشک گردید.

## نتایج

طرح پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال در گستره  $2\theta = 10 - 80^\circ$  در شکل ۱ نشان داده شده است. طیف‌های XRD حاصل از نمونه، فاز مورد نظر را بدون هیچ قله اضافی نشان می‌دهد و نیز مشخص شد که ساختار کاملاً بلوری و دارای فاز ارتورومبیک می‌باشد که با کد مرجع ۰۰۸۲۲-۳۲-۰۰ مطابقت دارد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر<sup>۸</sup> و دو روش ویلیامسون-هال<sup>۹</sup> (W-H) و نمودار اندازه-کرنش<sup>۱۰</sup> (SSP) با بکارگیری از داده‌های XRD به صورت زیر محاسبه و تعیین گردید.



شکل ۱: طرح پراش پرتوی ایکس.

بدون سرب با ساختار پروسکایت<sup>۳</sup> به عنوان یک ماده جدید می‌تواند جایگزین خوبی برای خانواده PZT باشد [۱]. فرمول شیمیایی کلی این ترکیبات به صورت  $ABO_3$  است که ساختار مکعبی آن از سه عنصر مجزا به نسبت ۱:۱:۳ تشکیل شده است. اتم‌های A و B کاتیون‌های فلزی و اتم‌های O یون‌های غیر فلزی (عموما اکسیژن) هستند [۳].

برخی ساختارهای پروسکایت شناخته شده بدون سرب عبارتند از:  $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$  (BKT),  $BiTiO_3$  (BT),  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  (BNT) و  $KNbO_3$  (KN).

پتاسیم نیوبایت (KN) یک ماده پیزوالکتریک بدون سرب با ضریب پیزوالکتریکی نسبتاً بزرگ و دمای کوری  $T_C$  بالا است [۴]. این ماده یک انتخاب مناسب برای ساخت یک مبدل زیست سازگار بدون سرب با پاسخ پیزوالکتریکی تنظیم‌پذیر می‌باشد [۵،۶] و گذارهای فازی شبیه  $BaTiO_3$  از خود نشان می‌دهد. از این رو دارای چندین گذار فازی شناخته شده است: مکعبی به تتراگونال در دمای ۴۳۵°C، تتراگونال به ارتورومبیک در دمای ۲۲۵°C و ارتورومبیک به رمبوهدرال در دمای ۱۰°C- [۲].

در این تحقیق برای تهیه نانو ساختارهای KN از روش هیدروترمال<sup>۴</sup>، که روشی نسبتاً ارزان است و نیز به خوبی می‌تواند مورفولوژی<sup>۵</sup> نمونه‌های مورد نظر را کنترل کند، استفاده شد. علاوه بر این تلاش شده است که با استفاده از سورفکتانت SDS<sup>۷</sup> زمان و دمای واکنش را که پیش از این در حدود ۶ تا ۷ روز و بالای ۵۰۰°C گزارش شده است [۹]، بهبود یابد.

## روش آزمایش

مواد آغازین مورد استفاده برای سنتز نانو ساختار KN، عبارت بودند از: هیدروکسید پتاسیم و پنتاکسید نیویوم به عنوان پیش ماده و سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات<sup>۷</sup> و آب دیونیزه به عنوان

<sup>3</sup>Perovskite

<sup>4</sup>Hydrothermal

<sup>5</sup>Morphology

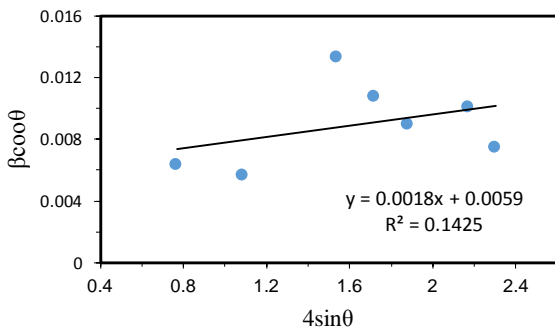
<sup>6</sup>Surfactant

<sup>7</sup>Sodium dodecyl sulfat

<sup>8</sup>Scherrer formula

<sup>9</sup>Williamson-Hall

<sup>10</sup>Size-strain plot



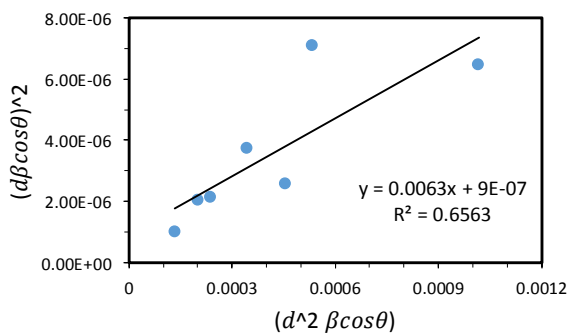
شکل ۲: نمودار روش ویلیامسون-هال.

### ج) روش نمودار اندازه- کرنش

از این روش نیز مانند روش ویلیامسون-هال برای تعیین اندازه بلورک‌ها و کرنش موجود در نمونه استفاده می‌شود. در مواردی که مناطق پراشی ناهمسانگردند بهتر است از این روش استفاده شود. این روش میزان تاثیر قله‌های برگ که در زوایای بزرگتر رخ می‌دهد و دقت کمتری دارد، را کاهش می‌دهد [۷۸].

$$(d\beta\cos\theta)^2 = \frac{K}{D}(d^2\beta\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (6)$$

که در آن  $D$  اندازه بلورک‌ها،  $\theta$  زاویه برگ،  $\varepsilon$  کرنش،  $\beta$  پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه،  $K$  یک ثابت که به شکل ذرات بستگی دارد و به طور تقریبی برابر با ۱٫۳۳ می‌باشد و  $d$  فاصله بین صفحات مجاور با شاخص‌های میلر  $(hkl)$  که از معادله برگ  $\lambda=2d\sin\theta$  به دست می‌آید. در شکل ۳  $(d\beta\cos\theta)^2$  بر حسب  $(d^2\beta\cos\theta)$  برای تمام قله‌ها در گستره  $2\theta = 10 - 80^\circ$  رسم شده است. در این روش، اندازه بلورک‌ها با استفاده از شیب داده‌های خطی برازش شده و کرنش با استفاده از عرض از مبدا به دست می‌آید.



شکل ۳: نمودار اندازه- کرنش.

### الف) با استفاده از فرمول شرر

اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه زیر (فرمول شرر) تخمین زده می‌شود

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

که در آن  $D$  اندازه بلورک‌ها برحسب نانومتر (nm)،  $K$  مقدار ثابتی بین ۰٫۹۴ تا ۱ که به مورفولوژی و شکل ذرات بستگی دارد (اینجا مقدار ۰٫۹۴ در نظر گرفته شده است)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس به کار گرفته ( $1.5406 \text{ \AA}$  برای  $\text{CuK}\alpha$ ),  $\theta$  زاویه برگ و  $\beta$  پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است.

### ب) روش ویلیامسون-هال

در روش شرر تنها عامل پهن شدگی قله‌های پراش اندازه ذرات در نظر گرفته شد. علاوه بر این وجود کرنش موجود در شبکه بلوری نیز در پهن شدگی قله‌های پراش موثر است و بنابراین در این روش هر قله پراشی از ترکیب دو تابع گوسین<sup>۱۱</sup> ( $\beta_G$ ) و لورنتزین<sup>۱۲</sup> ( $\beta_L$ ) تشکیل شده است که مولفه گوسین به دلیل کرنش موجود در شبکه و مولفه لورنتزین به علت اندازه محدود بلورک‌ها است. پهنای یک قله برگ برابر است با مجموع پهن شدگی مربوط به اندازه بلورک و کرنش موجود در شبکه [۷۸]

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (2)$$

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad \beta_G = 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4)$$

$$\beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (5)$$

با رسم نمودار  $\beta\cos\theta$  بر حسب  $4\sin\theta$  و برازش خطی نقاط و سپس با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط برازش شده می‌توان به ترتیب کرنش و اندازه بلورک‌ها را به دست آورد. نمودار مربوط به آن در شکل ۲ ارائه شده است.

<sup>11</sup>Gaussian<sup>12</sup>Lorentzian

## نتیجه گیری

در این مقاله، نانو ساختار  $\text{KNbO}_3$  با استفاده از سورفکتانت SDS در زمان و دمای پایین تهیه شد و ساختار آنها با استفاده از داده‌های XRD مشخصه‌یابی گردید. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر تخمین زده شد و توسط روش‌های ویلیامسون-هال و SSP محاسبه گردید. اندازه بلورک‌های بدست آمده با فرمول شرر در تطابق خوبی با دو روش دیگر نیست زیرا که در روش شرر تنها از یک قله برای تعیین اندازه نانو بلورک‌ها استفاده می‌شود و لذا یک روش تخمینی است. تصاویر SEM مشخص کرد که ساختار  $\text{KNbO}_3$  به صورت منظم و برج‌گونه رشد کرده‌اند، که این به سبب استفاده از سورفکتانت SDS در تهیه نمونه مورد نظر می‌باشد.

## مرجع‌ها

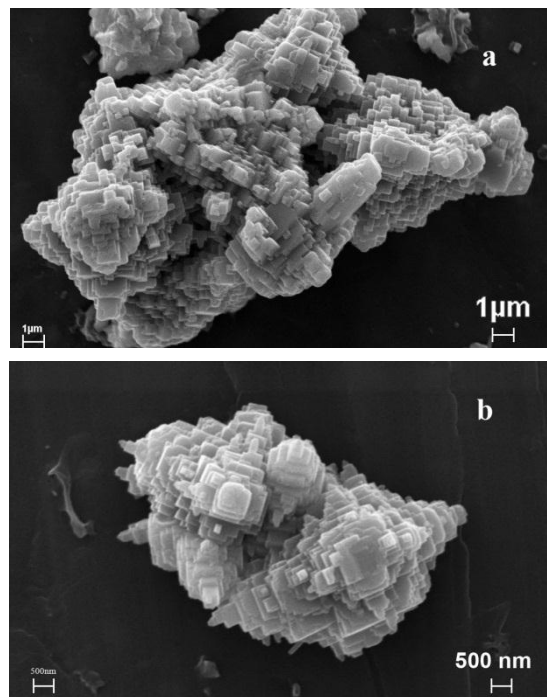
- [۱] LikuiSu, Kongjun Zhu, Jinhao Qiu, Hongli Ji. "Isopropanol-assisted hydrothermal synthesis of (K,Na)NbO<sub>3</sub>". journal is Mater Sci (2010), **45**, 3311-3317.
- [۲] Guozhong Wang, Sverre Magnus Selbach, Yingda Yu, Xitian Zhang, Tor Grande, Mari-Ann Einarsrud. "Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO<sub>3</sub> nanorods". journal is CrystEngComm, (2009), **11**, 1958-1963.
- [۳] Shujun Zhang, Ru Xia, Thomas R. Shrout. "Zhang-2007-Lead-free piezoelect". journal is Electroceram (2007), **19**, 251-257.
- [۴] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, K. Matumoto. "Takenaka-2007-Lead-free piezoelect". journal is Electroceram (2007), **19**, 259-265.
- [۵] Ying Wang, Zhiguo Yi, Yongxiang Li, Qunbao Yang, Dong Wang. "Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders". journal is Ceramics International, (2007), **33**, 1611-1615.
- [۶] A. Magrez, E. Vasco, J. W. Seo, C. Dieker, N. Setter and L. Forro. "Growth of Single-Crystalline KNbO<sub>3</sub> Nanostructures". journal is Phys. Chem. B (2006), **110**, 58-61.
- [۷] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed Al and W, Acta Metall. (1953), **1**, 22-31.
- [۸] Eric J. Mittemeijer and Udo Welzel, The "state of the art" of diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, Z. Kristallogr., (2008), **233**, 552-560.
- [۹] A. Magrez, E. Vasco, J. W. Seo, C. Dieker, N. Setter, and L. Forro. "Growth of Single-Crystalline KNbO<sub>3</sub> Nanostructures". J. Phys. Chem. B, (2006), **110**, 58-61.

نتایج به دست آمده از فرمول شرر و روش W-H و SSP در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. اندازه بلورک‌های بدست آمده با استفاده از داده‌های XRD.

| ترکیب             | شرر                       |       | روش ویلیامسون-هال         |       | روش اندازه-کرنش           |       |
|-------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
|                   | D(nm)                     |       | D(nm)                     |       | D(nm)                     |       |
|                   | $\epsilon \times 10^{-3}$ |       | $\epsilon \times 10^{-3}$ |       | $\epsilon \times 10^{-3}$ |       |
| KNbO <sub>3</sub> | ۱۴,۵۸                     | ۲۴,۵۴ | ۱,۸                       | ۲۱,۱۶ | ۱,۹                       | ۲۱,۱۶ |

همان طور که ملاحظه شد اندازه بلورک‌ها که از دو روش W-H و SSP به دست آمده، به هم نزدیکند. در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه تهیه شده است. همان طور که در شکل ۴b مشاهده می‌شود ساختار دارای نظم و چیدمان بهتری (برج گونه<sup>۱۳</sup>) در مقایسه با شکل ۴a می‌باشند که این مربوط به اثر سورفکتانت SDS می‌باشد.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ترکیب  $\text{KNbO}_3$ .

(a) نمونه تهیه شده بدون استفاده سورفکتانت

(b) نمونه تهیه شده با استفاده سورفکتانت