

برآورد تنش شبکه در نانوکامپوزیت اکسید فلزی - ماده آلی با استفاده از معادله ویلیامسون هال

ماندانا رودباری شهمیری، علی بهاری، فاطمه رستمیان و مهدیه برادران خانیانی

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

پست الکترونیکی: a.bahari@umz.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۲/۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۸)

چکیده

در کار حاضر نانو کامپوزیت های هیبریدی اکسید فلزی - ماده آلی (پلی وینیل پیرولیدون - اکسید روی، PVP-ZnO) به روش سل - ژل سنتز شده است. ویژگی های نانو ساختاری مواد مزبور با تکنیک های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه گردید. برای محاسبه تنش شبکه در نانوکامپوزیت PVP-ZnO از معادله ویلیامسون هال استفاده شد. با در نظر گرفتن قله های غالب در طیف های XRD، نمودار ویلیامسون - هال رسم گردیدند و با تعیین شیب نمودار میزان کرنش نانو بلورک ها محاسبه شدند. نتایج به دست آمده با به کارگیری معادله ویلیامسون هال نشان می دهد که نانوکامپوزیت هیبریدی که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد سنتز شده است کم ترین کرنش را دارد، بنابراین از تنش تسلیم بالایی برخوردار است. تصویر SEM ارائه شده نشان می دهد که نانوذرات به صورت یکنواخت پخش شده اند.

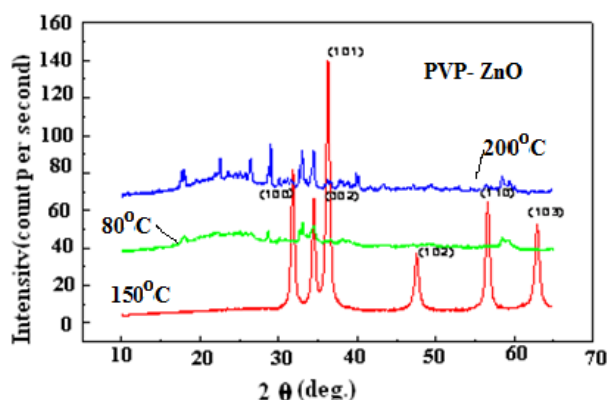
واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت، هیبرید، تنش و کرنش، معادله ویلیامسون هال.

۱. مقدمه

نانوبلورهای اکسید روی به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فرد الکتریکی، اپتیکی و صوتی که برای کاربردهای بالقوه در سلول های خورشیدی، حسگرهای گازی و قطعات اکوستیکی موج سطحی مناسب هستند، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱]. روش های مختلفی برای سنتز نانوذرات اکسید روی گزارش شده است که از آن جمله می توان به روش کند و پاش، رسوب بخار شیمیایی، لایه نشانی پالس های لیزری

و روش سل - ژل اشاره کرد [۲].

البته فرآیند رشد و سنتز مواد در مقیاس نانو جدای از تغییر ویژگی های آن، کار بسیار دشواری است. هر چند تلاش های بسیاری برای سنتز مواد نانو مقیاس با تکنیک های مختلف صورت پذیرفته اما همچنان چالش هایی در ارتباط با فرآیند تمیز سازی و نیز چگونگی نقاط تماس مواد مختلف نانو مقیاس کارآیی این تکنیک ها را در عمل دچار مشکل نموده است [۳]. در این میان روش سل - ژل، روشی ساده و نسبتاً ارزان است که در آن می توان از ترکیبات مختلف حاوی Zn و افزودنی های



شکل ۱. طیف XRD از نانوبلورک های پلی وینیل پیرولیدون - اکسید روی (PVP-ZnO) که در دماهای ۸۰°C، ۱۵۰°C و ۲۰۰°C با روش سل - ژل سنتز شده است.

نانوذرات پلی وینیل پیرولیدون - اکسید روی (PVP-ZnO) به دست آمد و در دماهای متفاوت کلسینه گردید. ویژگی‌های مکانیکی و نانو ساختاری نانوکامپوزیت هیبریدی مورد مطالعه قرار گرفته شده است.

۳. نتایج

طیف XRD نانوذرات PVP-ZnO که در دماهای ۸۰°C، ۱۵۰°C و ۲۰۰°C به روش سل - ژل سنتز شده‌اند در شکل ۱ آمده است.

برای محاسبه تنش شبکه در نانوذرات PVP-ZnO از معادله ویلیامسون هال استفاده شد. با در نظر گرفتن قله‌های غالب در شکل‌های پراش پرتو ایکس یا XRD، نمودار ویلیامسون هال رسم گردیدند و با تعیین شیب نمودار میزان کرنش نانو بلورک‌ها محاسبه شدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت هیبریدی که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد سنتز شده است کم‌ترین کرنش را دارد، بنابراین از تنش تسلیم بالایی برخوردار است. کرنش برابر با نسبت اندازه تغییر شکل یک

$$\text{جسم بر اندازه خود جسم } \left(\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \right) \text{ است.}$$

اندازه متوسط نانوبلورک‌ها با استفاده از معادله دبای شرر محاسبه گردید، مطابق با رابطه (۱)،

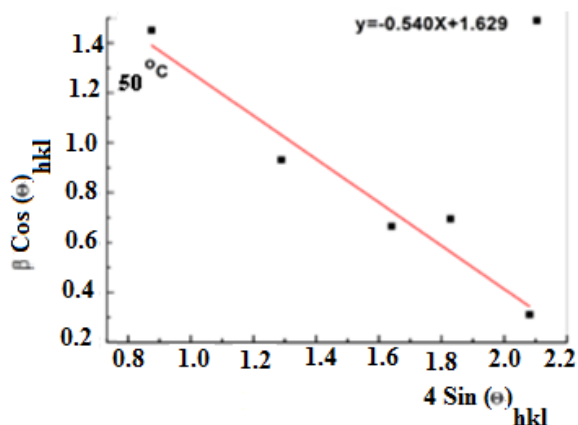
دیگر استفاده کرد که به نوبه خود منجر به شکل گیری فیلم هایی با ساختارهای متنوع می‌گردد [۴].

به تازگی مشاهده گردیده است که مواد پلیمری نقش فزاینده‌ای را در تثبیت و پایداری مکانیکی اکسیدهای فلزی ایفا می‌کنند [۶ و ۵]. از این رو در کار حاضر ماده آلی پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای بهبود خواص مکانیکی اکسید روی به کار رفته است. پلیمر PVP از پلیمریزاسیون مونومر N- وینیل پیرولیدون تشکیل شده است که خواص قابل توجهی دارد. از جمله خواص بارز آن می‌توان به مواردی از قبیل شفافیت، مقاوم بودن گرمایی، غیر سمی بودن و پایداری PH اشاره کرد. این ویژگی‌ها موجب شده است تا کاربردهایی در زمینه صنایع الکترونیکی، مواد آرایشی و بهداشتی، علوم پزشکی و دارویی داشته باشد [۷].

نانوکامپوزیت هیبریدی پلی وینیل پیرولیدون - اکسید روی (PVP-ZnO) با روش سل-ژل سنتز و ویژگی‌های نانو ساختاری و مکانیکی مواد مزبور با تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شد. کرنش و تنش تسلیم نانو کامپوزیت‌های حاصله با استفاده از داده‌های XRD و معادله ویلیامسون هال محاسبه گردید.

۲. روش کار

در روش سل-ژل برای سنتز پلی وینیل پیرولیدون-اکسید روی (PVP-ZnO) از نیترات روی ۶ آب، پلی وینیل پیرولیدون، آمونیاک و اتانول استفاده شده است. نیترات روی ۶ آب که پیش ماده حاوی Zn است با آمونیاک در ظرفی با هم ترکیب شده و بر روی دستگاه همزن مغناطیسی (Stirring-Hotplate) قرار داده شد. بعد از گذشت نیم ساعت سل همگن شفاف حاصل شد. ماده پلیمری آلی، پلی وینیل پیرولیدون در ظرفی جداگانه با استفاده از حلال اتانول به صورت محلول در آمده و به آرامی به محلول شفاف ظرف اول اضافه گردید. بعد از ۲۴ ساعت که سل به ژل چسبناکی تبدیل شد به مدت ۴۸ ساعت داخل فور در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا این که ماده جامدی حاصل گردید. با آسیاب کردن ماده جامد حاصله، پودر



شکل ۳. رابطه خطی بین $\beta \cos \theta$ و $4 \sin \theta$ (نمودار ویلیامسون-هال) مطابق با داده های طیف XRD از نانوبلورک های پلی وینیل پیرولیدون-اکسید روی (PVP-ZnO) که در دمای 150°C با روش سل - ژل سنتز شده است.

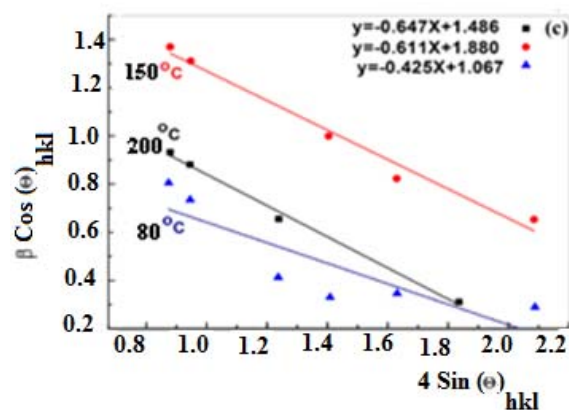
همان طوری که در مراجع [۸ و ۹] آمده است معادله (۵) به معادله ویلیامسون هال (W-H) معروف است.

جهت اطمینان از تشکیل ساختار نانو مقیاس کامپوزیت PVP-ZnO به روش سل-ژل از نمونه ای که در دمای 150°C کلسینه شده است، تصویر برداری SEM به عمل آمده است. مطابق تصویر SEM نانوذرات کامپوزیتی که تا دمای 150°C کلسینه شدند از توزیع یکنواختی برخوردار است. میانگین قطر نانوذرات که با نرم افزار X-Powder اندازه گیری شده است، در محدوده ۲۷ nm می باشد.

۴. بحث و نتیجه گیری

وقتی بلوری یا بلورکی بزرگتر یا کوچکتر می شود در آن تنش به وجود می آید که رابطه مستقیمی با کرنش دارد. در ابتدا تنش ها تا یک مقدار به صورت کشسانی بروز می کنند و پس از آن به وضعیت ناکشسان یا پلاستیک تغییر می یابند. در واقع تنش تسلیم، بیشینه مقدار تنش در بلور است.

در کار حاضر برای به دست آوردن کرنش نمونه های حاضر، نمودارهای $4 \sin \theta$ را بر حسب $\beta \cos \theta$ با توجه به معادله ویلیامسون هال (۵) رسم شدند و نتایج در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲. رابطه خطی بین $\beta \cos \theta$ و $4 \sin \theta$ (نمودار ویلیامسون-هال) مطابق با داده های طیف XRD از نانوبلورک های پلی وینیل پیرولیدون-اکسید روی (PVP-ZnO) که در دمای 150°C ، 80°C و 200°C با روش سل - ژل سنتز شده است.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

که D اندازه نانوبلورکها، k فاکتور شکلی برابر با 0.9 و λ طول موج پرتو $\text{CuK}\alpha$ است. پهن شدگی دستگاه با توجه به قله های پراش مربوط به نانوذرات بلوری با رابطه (۲) تصحیح می گردد [۸ و ۹].

$$\beta_{hkl} = \left[(\beta_{hkl})^2_{\text{Measured}} - (\beta_{hkl})^2_{\text{Instrument}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

تنش ناشی از عیبها و نقایص بلوری با رابطه زیر تعیین می گردد،

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

معادله (۲) و (۳) مؤید آن است که پهنای قله ها و تنش شبکه به ترتیب با $\frac{1}{\tan \theta}$ و $\frac{1}{\cos \theta}$ تغییر می کند.

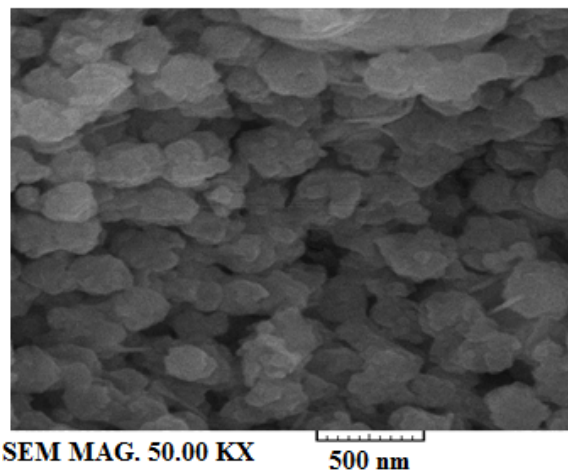
پهنای خطوط مشاهده شده در طیف XRD به سادگی با جمع روابط (۲) و (۳) محاسبه می گردد که حاصل آن در رابطه (۴) آمده است.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (4)$$

با مرتب کردن معادله (۴) داریم:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (5)$$

نمودار $\sin \theta$ بر حسب $\beta \cos \theta$ تقریباً خطی است و کرنش از شیب رابطه خطی به دست می‌آید. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت هیبریدی که در دمای 150°C درجه سانتی‌گراد سنتز شده است دارای کمترین کرنش می‌باشد، بنابراین از ویژگی کشسانی و تنش تسلیم بالاتری برخوردار بوده که مزیتی بر افزایش انعطاف پذیری نمونه و بهبود ویژگی مکانیکی نمونه می‌باشد. چنانچه که نانوذرات به صورت همگن پخش شوند، باعث بهبود خواص مکانیکی خواهند شد. تصویر SEM ارائه شده در شکل ۴ پخش یکنواخت نانوذرات را تأیید می‌کند.



شکل ۴. تصویر SEM از نانوبلورک‌های پلی وینیل پیرولیدون-اکسید روی (PVP-ZnO) که در دمای 150°C با روش سل-ژل سنتز شده است.

مراجع

1. P Chen, X Ma, Y Zhang, D Li, and D Yang, *J Opt. Exp.* **17**(2009) 11434.
2. G Nenna, A De GirolamoDelMauro, E Massera, A Bruno, T Fasolino, and C Minarini, *J. Nanomaterials* **55** (2012) 7.
3. A Bahari, U Robenhagen, P Morgen, and Z S Li, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 205323.
4. M D Morales, M A Lopez, B E Gnade and R R Bon, *J. Sol- gel Sci. Technol.* **58** (2011) 218.
5. J I Olusegun and T Leonid, *JMEPEG* **7** (2012)11665.
6. S H Lee, S Jeong and J Moon, *J. Korean Phys. Soc.* **54** (2009)754.
7. J Park, S D Lee, B J Park, H J Choi, D W Kim, and J S Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **531** (2010) 314.
8. V D Mote, Y Pururushotham and B N Dole, *J. Theo. Appl. Phys.* **6** (2012) 1.
9. A. Khorsand Zak, W. H. Abd Majid, M E Abrishami, R Yousef, *Solid State Sci.* **13** (2011) 251.