

# تأثیر آنیل بر ریزساختار و خواص مایکروویو مشدد دی الکتریک $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ اصلاح شده با اکسید مس

سحر وهاب زاده\*، محمدعلی گل‌عذار\*\*، فخرالدین اشرفی‌زاده\*\* و علی قاسمی\*\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۰/۹ - دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۱۰/۲۳)

**چکیده** - ترکیب  $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$  برای کاربرد مشدد دی الکتریک در گستره فرکانسهای مایکروویو مناسب است اما دمای تف جوشی آن بیش از  $1550^{\circ}C$  گزارش شده است. نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که افزایش مقدار اکسید مس به عنوان عامل کاهش دهنده دمای تف جوشی تا ۲/۵ درصد فاکتور کیفیت را افزایش می دهد. مشخص شد که علت این امر افزایش چگالی و اندازه دانه است. به علاوه، توزیع مجدد فاز مذاب طی آنیل منجر به تغییراتی در چگالی، شکل و اندازه دانه و شکل الگوهای جذب نسبت به حالت پیش از آنیل شد. این پدیده افزایش فاکتور کیفیت، همراه با بهبود عملکرد به عنوان مشدد دی الکتریک را در تمامی نمونه‌ها به دنبال داشت.

واژگان کلیدی: تیتانات قلع زیرکونیوم، اکسید مس، مشدد دی الکتریک، فاکتور کیفیت، آنیل

## Annealing Effects on Microstructure and Microwave Properties of CuO-Doped $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$

S. Vahabzadeh, M. A. Golozar, F. Ashrafizadeh and A. Ghasemi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology  
Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr

**Abstract:**  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  ceramics are suitable for use in resonators at microwave frequencies. However, the sintering temperature is as high as  $1550^{\circ}C$ . In this study, microwave properties of CuO-doped  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  in two different states, before and after annealing, were investigated. The results obtained showed that addition of CuO up to 2.5wt% increased the quality factor due to the increase in density and grain size. In addition, rearrangement of liquid phase during the annealing

\*\*\* - استادیار

\*\* - استاد

\* - کارشناس ارشد

process caused some changes in density, grain size, and shape. The behaviour of microwave patterns improved and the quality factor value increased. Thus, the behaviour of all samples improved as dielectric resonators.

**Keywords:** Zirconium tin titanate, Copper oxide, Dielectric resonator, Quality factor, Annealing.

## ۱- مقدمه

در پژوهش حاضر، فازها، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیکهای ZST به همراه افزودنی CuO بررسی شد. مطالعات قبلی نشان داده است که اکسید مس، در  $1070^{\circ}\text{C}$  فاز مذابی را تشکیل می‌دهد که در نتیجه سینتر پذیری بهبود یافته و متراکم‌سازی بهبود می‌یابد [۵]. هم‌چنین تغییرات چگالی، ریز ساختار و خواص دی‌الکتریک به صورت تابعی از میزان CuO ارزیابی شدند. در ادامه تاثیر فرایند آنیل به عنوان سیکل گرمایی موثر بر چگونگی توزیع فاز مذاب، بر ریزساختار و خواص میکروویو این سرامیک بررسی شد.

## ۲- مواد و روش انجام آزمایش

سرامیکهای ZST با استفاده از واکنش حالت جامد سه اکسید خالص  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  آماده شدند. مواد اولیه طبق نسبت استوکیومتری مورد نظر ترکیب، مخلوط شدند. پس از انجام آسیاکاری مخلوط پودرها در آب مقطر به مدت ۳ ساعت، ترکیب و در  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت خشک و کلسینه شدند. پس از خروج مخلوط پودری از کوره، ۳ ترکیب مجزا از آن تهیه شد. اولین ترکیب بدون هیچ گونه افزودنی بود. به دو ترکیب دیگر،  $1/5$  و  $2/5$  درصد وزنی CuO و ۱ درصد وزنی ZnO اضافه شدند. سپس هر یک از ترکیبات به صورت جداگانه تحت آسیا کاری قرار گرفتند. در مرحله بعد، محلول پلی وینیل الکل به میزان ۴ درصد وزنی به عنوان عامل اتصال‌دهنده به ترکیب اضافه شد. پس از خشک کردن هر یک از ترکیبات و الک کردن پودرها، نمونه‌ها تحت فشار  $2\text{T/cm}^2$  در قالبهایی به ارتفاع  $5/3 \pm 0/3\text{mm}$  و قطر  $1\text{cm}$  پرس شدند. در مرحله آخر نیز نمونه‌ها در  $1250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت تحت عملیات سینتر نهایی قرار گرفتند. در نهایت و به منظور

سرامیکهای تیتانات قلع زیرکونیوم به عنوان مواد دی‌الکتریک در شبکه‌های مخابراتی بسیار مورد توجه‌اند [۲۱]. در این میان ترکیب  $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$  که به صورت ZST معرفی می‌شود، به عنوان یکی از مشهورترین مشددهای دی‌الکتریک شناخته شده است. این ترکیب فاکتور کیفیت بسیار بالا و ثابت دی‌الکتریک نزدیک به ۳۷ دارد. به علاوه، ضریب دمایی فرکانس تشدید آن نزدیک به صفر است [۲ و ۳]، اما دمای تفجوشی بالای آن، منجر به عدم دستیابی به سرامیکهایی با تراکم بالا می‌شود [۳ و ۴]. استفاده از افزودنیهای تشکیل دهنده فاز مذاب، یکی از روشهایی است که می‌تواند دمای تفجوشی سرامیکهای ZST را به نحو موثری کاهش دهد و خواص میکروویو را نیز در حد مطلوب حفظ کند [۳-۶]. این افزودنیها غالباً با ماده میزبان تشکیل فاز مذاب یوتکتیک می‌دهند و از این طریق به متراکم‌سازی کمک می‌کنند [۷]. این عوامل از طریق تغییر در چگالی، ریزساختار، ساختار نقص و در صورت امکان ساختار بلوری، سرامیکها را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۳]. از آنجایی که خواص میکروویو وابسته به مواد خام، افزودنیها و ریزساختار است، خواص دی‌الکتریک سرامیکها به این ترتیب تغییر می‌کند [۴ و ۸]. تحقیقات انجام شده عمدتاً شامل بررسی تاثیر این افزودنیها بر متراکم‌سازی، تغییرات ریزساختاری طی سینترینگ و خواص دیالکتریک است. اما نکته‌ای که وجود دارد این است که هنوز مکانیزم دقیقی برای سینتیک متراکم‌سازی بهبود یافته یا چگونگی تاثیر افزودنی بر تلفات دی‌الکتریک پیشنهاد نشده است و غالباً مکانیزمهایی که از طریق آنها افزودنیها بر تلفات موثرند، ناشناخته‌اند [۹، ۱۰ و ۱۱].

کاتیونهای موجود در ساختار ZST است. شعاع یونی  $Zr^{4+}$ ،  $Sn^{4+}$ ،  $Ti^{4+}$  و  $Cu^{2+}$  در ساختار ZST،  $0.72\text{\AA}$ ،  $0.69\text{\AA}$ ،  $0.55\text{\AA}$  و  $0.73\text{\AA}$  است [۱۲]. بنابراین، در حضور مقادیر کم این افزودنی، فاز ثانویه‌ای در اثر واکنش این یون با ZST تشکیل نمی‌شود. یون  $Zn^{2+}$  نیز قابلیت تشکیل فاز ثانویه  $Zn_2TiO_4$  را دارد [۸ و ۲]، اما در مقادیر کم این افزودنیها، فاز ثانویه‌ای شناسایی نشده است. در این خصوص نیز می‌توان به این نکته اشاره کرد که شناسایی مقادیر کم فازها با استفاده از XRD بسیار مشکل است. از طرفی چون حجم فضاهای بین نشینی در این ساختار بسیار بزرگ است [۱۳]، چنین یونهای کوچکی نمی‌توانند وارد این فضاها شوند. از آنجایی که ورود یک یون و استقرار آن به عنوان یک بین نشین مستلزم ایجاد پیوند با اتمهای اطراف است، حداقل شعاع یونی‌ای نیاز است تا این پیوند تشکیل شود.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها در جدول (۱) ارائه شده‌اند. افزایش چشمگیر در چگالی نمونه‌های حاوی اکسید مس نسبت به نمونه بدون افزودنی موید بر این مطلب است که اکسید مس به عنوان تشکیل دهنده فاز مذاب در دمای  $1250^\circ\text{C}$  (دمای تف‌جوشی نمونه‌ها) قابلیت متراکم‌سازی نمونه‌ها را دارد. هم چنین افزایش چگالی با افزایش درصد اکسید مس نشان دهنده این است که با افزایش مقدار این افزودنی و در نتیجه افزایش مقدار مذاب تشکیل شده، سینتر پذیری نمونه‌ها بهبود یافته و در نتیجه درصد تخلخل در نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

شکل (۳) مورفولوژی دانه‌ها را در نمونه‌های حاوی اکسید مس نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، در هیچ یک از نمونه‌ها، دانه‌ها کروی نیستند. در مورد نمونه حاوی  $1/5$  درصد وزنی  $CuO$ ، تعداد دانه‌های گوشه‌دار بسیار اندک‌اند. با افزایش درصد افزودنی، درصد دانه‌های گوشه‌دار افزایش یافته به طوری که در نمونه حاوی  $2/5$  درصد اکسید مس، اغلب دانه‌ها، گوشه‌دار

بررسی تاثیر فرایند آنیل بر ریزساختار و خواص نمونه‌ها، قرصهای ساخته شده در دمای  $1250^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ ساعت گرما داده و سپس، تا دمای محیط، در کوره سرد شدند.

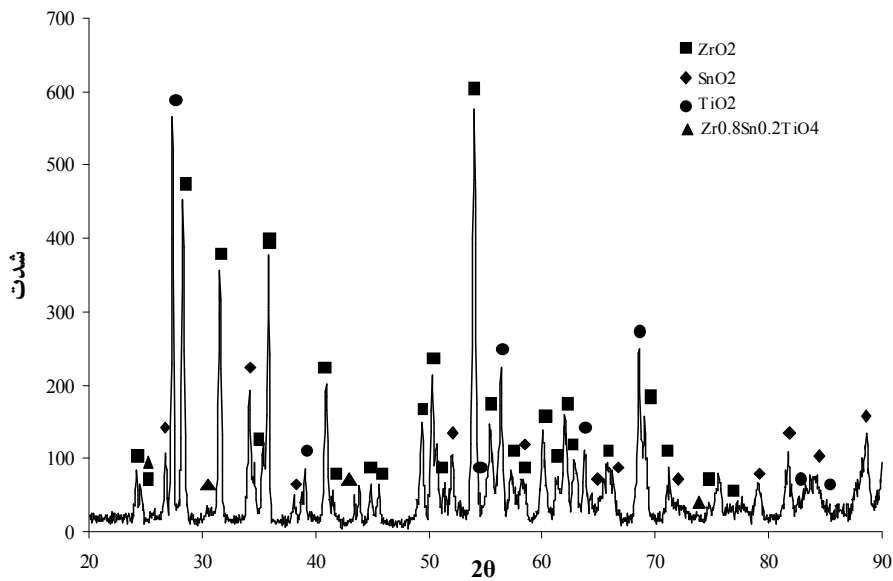
فازیابی نمونه‌ها به کمک پراش پرتوی ایکس با استفاده از هدف مسی (با  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ ) انجام شد. ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و تحلیل EDS بررسی شد. چگالی نمونه‌ها توسط روش ارشمیدس اندازه گیری شد. خواص مایکروویو قطعات نیز با کمک دستگاه تحلیل برداری متصل به یک میکرواستریپ ارزیابی شد.

### ۳- نتایج و بحث

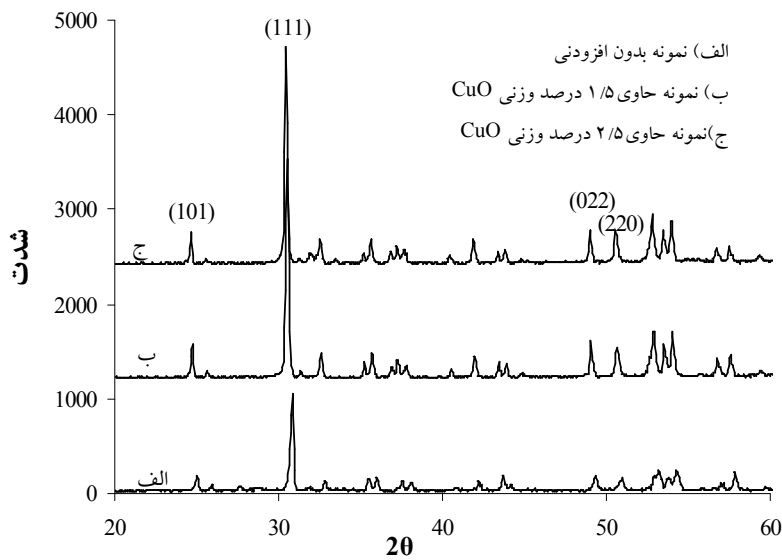
#### الف- نمونه‌های سینتر شده

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی کلسینه شده در دمای  $1100^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، پس از کلسینه کردن در این دما، اکسیدهای اولیه  $ZrO_2$ ،  $SnO_2$  و  $TiO_2$  (به صورت فاز روتیل) هنوز وجود دارند و فاز ZST به طور کامل تشکیل نشده است. پیک شاخص این فاز در  $30=2\theta$  کاملاً تشکیل نشده و تنها پیک بسیار ضعیفی از این فاز مشاهده می‌شود.

در شکل (۲) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سینتر شده در  $1250^\circ\text{C}$  آورده شده است. در تمامی نمونه‌ها فاز اصلی ZST با ساختار اورتورومبیک تشکیل شده و پیک اصلی این فاز در حوالی  $30=2\theta$  با شدت بسیار بالا نشان‌دهنده حضور این فاز به عنوان فاز غالب است. همان گونه که مشاهده می‌شود با تغییر درصد وزنی اکسید مس، تغییر چندانی در شدت نسبی پیکها حاصل نشده است. این امر نشان می‌دهد که تغییرات مقدار اکسید مس به عنوان افزودنی تاثیری بر تشکیل فاز ZST ندارد. علاوه بر این در هیچ یک از نمونه‌ها، فاز ثانویه‌ای حاوی افزودنی مس و یا روی مشاهده نشد. دلیل آن نزدیکی شعاع یونی  $Cu^{2+}$  با



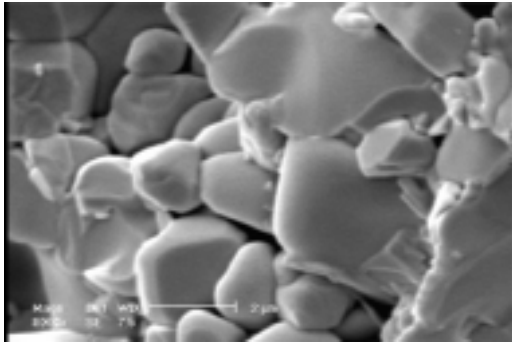
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی کلسینه شده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$ .



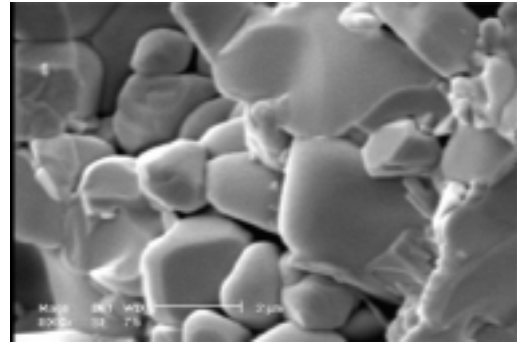
شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سیتتر شده در  $125^{\circ}\text{C}$ .

جدول ۱- مقادیر چگالی نمونه‌ها.

چگالی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	نمونه
۳/۶۶۸	بدون افزودنی
۴/۴۸۷	۱/۵ درصد وزنی اکسید مس
۴/۶۶۷	۲/۵ درصد وزنی اکسید مس



ب



الف

شکل ۳- شکل و توزیع اندازه دانه در نمونه‌ها: الف) ۱/۵ و ب) ۲/۵ درصد اکسید مس.

نیست. با افزایش درصد افزودنی و افزایش میزان جذب و کاهش پهنای باندها فرکانس تشدید، تلفات دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. در تمامی نمونه‌های حاوی اکسید مس، میزان جذب تغییر چندانی ندارد و در تمام موارد حدود ۳۱ dB است که نسبت به نمونه بدون افزودنی با جذب حدود ۲۲ dB افزایش چشمگیری داشته است. مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد که تلفات دی‌الکتریک با افزایش درصد افزودنی افزایش یافته است و  $Q \times f_r$  روندی مشابه با چگالی دارد.

ناخالصیها، حفره‌ها، فازهای ثانویه، نقصهای شبکه‌ای، جای خالی اکسیژن، اندازه‌ی دانه، تخلخل/ تراکم، استحاله منظم- نامنظم یا هر گونه استحاله‌ی دیگر و فازهای مرز-دانه‌ای، عوامل موثر بر فاکتور کیفیت و تلفات دی‌الکتریک هستند [۴، ۵ و ۱۴]. با افزایش چگالی و کاهش تخلخل به عنوان یک نقص ساختاری و فازی با خواص دی‌الکتریک ضعیف، ساختار به سمت یک ساختار کامل و بدون نقص پیش می‌رود و از آنجایی که بیشترین مقدار خواص در یک کریستال کامل و بدون نقص به دست می‌آید [۲]، این روند، روندی منطقی به نظر می‌رسد. به علاوه عدم تشکیل فاز ثانویه ضعیف از نظر خواص میکروویو در به دست آوردن چنین مقادیر بالایی مهم است. کاهش مساحت مرزدانه به عنوان یک نقص ناشی از رشد دانه نیز در کاهش تلفات دی‌الکتریک موثر است.

هستند. علاوه بر افزایش دانه‌های گوشه‌دار ناشی از افزایش درصد اکسید مس، اندازه دانه‌ها نیز به مقدار جزئی افزایش یافت. در تمامی نمونه‌ها اندازه دانه در گستره‌ی ۱-۳ μm است با این تفاوت که با افزایش مقدار افزودنی، درصد دانه‌های کوچک، کمتر شده و اکثر دانه‌ها، درشت شدند. به علاوه در هیچ یک از نمونه‌ها ترکی مشاهده نشد.

جابه‌جایی پیکها با تغییرات درصد اکسید مس نشان‌دهنده تغییر در فاصله صفحات کریستالی و پارامترهای شبکه است. با استفاده از چهار پیک (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۰۲۲) و (۲۲۰)، مقادیر پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد آن محاسبه شد، جدول (۲). تغییرات به وجود آمده می‌تواند ناشی از جابه‌جایی نسبی کاتیونهای  $Zr^{4+}$ ،  $Sn^{4+}$  و  $Ti^{4+}$  (در جهت تغییر نظم در قرارگیری آنها) در اثر حضور CuO باشد که تغییراتی در قطبش پذیری یونهای موجود ایجاد می‌کند. این تغییرات به همراه تغییرات در بارهای فضایی موجود که به عنوان اثری از جابه‌جایی کاتیونها و تاثیر بر استحاله منظم- نامنظم در نظر گرفته می‌شود، بر پارامترهای دی‌الکتریک تاثیر می‌گذارند [۹ و ۱۰].

در جدول (۳) مقادیر فرکانس تشدید، میزان جذب در فرکانس مذکور، پهنای باندها فرکانس تشدید، تلفات دی‌الکتریک (که متناسب با عکس Q است) و  $Q \times f_r$  آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در نمونه‌های مختلف، فرکانس تشدید به عنوان یک پارامتر ذاتی ثابت

جدول ۲- مقادیر پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد نمونه‌ها.

نمونه	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
بدون افزودنی	۴/۶۸	۵/۰۱	۵/۴۷	۱۲۸/۴
۱/۵ درصد وزنی اکسید مس	۴/۷۶	۵/۰۵	۵/۴۷	۱۳۱/۸
۲/۵ درصد وزنی اکسید مس	۴/۷۷	۵/۰۱	۵/۵۴	۱۳۲/۷

جدول ۳- مقادیر فرکانس تشدید، میزان جذب، پهنای باند فرکانس تشدید، تلفات دی‌الکتریک و  $Q \times f_r$ .

ترکیب	$f_r$ (GHz)	میزان جذب (dB)	پهنای باند فرکانسی (MHz)	$\tan \delta \times 10^3$	$Q \times f_r$ (GHz)
بدون افزودنی	۱۳/۵۹۵	۲۱/۶۵	۴/۷	۳/۴۶۱۴	۳۹۲۷/۶
۱/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱۴/۹۲۰	۳۱/۸۸	۳/۲۶	۰/۲۱۸۳	۶۸۳۵۷/۹
۲/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱۱/۴۸۵	۳۰/۹۱	۱/۶۶	۰/۱۴۴۸	۷۹۳۱۱/۹

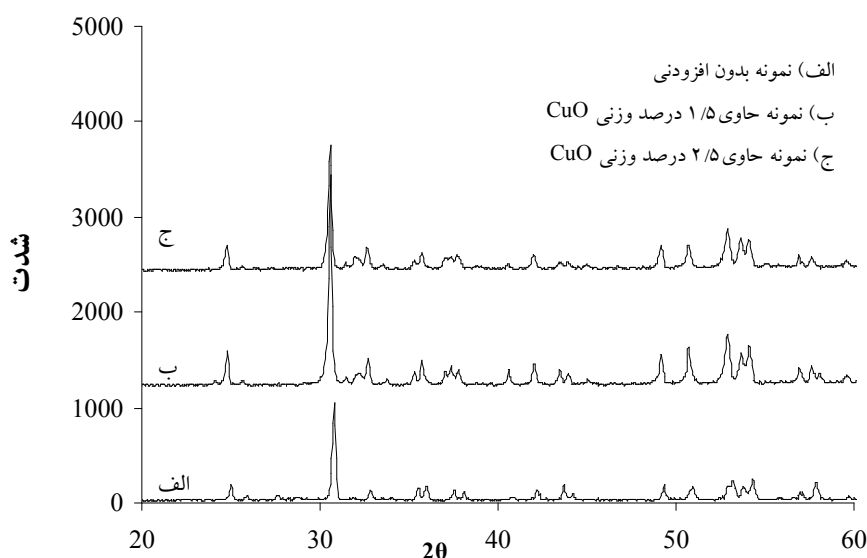
### ب- نمونه‌های آنیل شده

شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آنیل شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این نمونه‌ها نیز همانند نمونه‌های سینتر شده بدون آنیل، پیک شاخص فاز اورتورومبیک ZST ظاهر شده و تمامی الگوها مشابه‌اند. در بررسی‌های دقیق فازبندی این نمونه‌ها نیز فاز ثانویه‌ای حاوی  $\text{Cu}^{2+}$  یا  $\text{Zn}^{2+}$  شناسایی نشد. طی این فرایند، اکسید مس ورودی به ترکیب، زمان بیشتری برای تشکیل فاز مذاب در مرزدانه و عمل‌کردن به عنوان گذارآور<sup>۲</sup> را دارد. این احتمال وجود دارد که در سینتر کردن اولیه،  $\text{CuO}$  به طور کامل فعال نشده باشد و لذا عملیات آنیل این امر را بهبود بخشد. با این فرض می‌توان گفت که طی آنیل احتمالاً فاز مذاب بیشتری تشکیل شده است، اما در این حالت نیز به دلیل کم بودن مقدار مذاب، این فاز قابل شناسایی توسط XRD نیست.

بررسی‌ها نشان دادند که اعمال سیکل آنیل منجر به انقباض در راستای قطر نمونه‌ها می‌شود. مقدار این انقباض برای نمونه‌های مختلف، محاسبه و در جدول (۴) ارائه شده است. این انقباض منجر به افزایش جزیی در چگالی شد که مقادیر محاسبه شده چگالی نیز در جدول (۴) ذکر شده است. نکته قابل توجه، روند تغییرات میزان انقباض با

تغییرات درصد افزودنی است. افزایش درصد افزودنی، کاهش میزان انقباض را به دنبال دارد. به علاوه در تمامی نمونه‌ها نیز اعمال این سیکل منجر به افزایش چگالی می‌شود. مقایسه مقادیر جدول (۴) با مقادیر جدول (۱) نشان می‌دهد که با افزایش درصد افزودنی، میزان افزایش چگالی کاهش می‌یابد. افزایش چگالی نشان می‌دهد که اکسید مس طی این فرایند با تشکیل دوباره فاز مذاب و توزیع جدید در مرزدانه توانسته است چگالی را افزایش دهد. کاهش در میزان انقباض و تغییرات چگالی، مؤید بر عملکرد متفاوت افزودنی در نمونه‌های مختلف است. به نظر می‌رسد که در نمونه‌ها با درصد اکسید مس کمتر، فعال‌سازی دوباره افزودنی و توزیع مجدد آن، نقش موثرتری را در افزایش چگالی ایفا می‌کند.

شکل (۵) مورفولوژی دانه‌ها را در نمونه‌های آنیل شده نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های آنیل شده اندازه‌ی دانه‌ها نیز همانند نمونه‌های آنیل نشده حدود  $1-3 \mu\text{m}$  است. البته مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که نمونه‌های آنیل شده به میزان جزیی نسبت به نمونه‌های قبل بزرگترند. به علاوه در برخی از نقاط، دانه‌های بزرگتر از  $3 \mu\text{m}$  نیز وجود دارند که نشان دهنده رشد برخی از دانه‌هاست. رشد دانه با افزایش درصد افزودنی



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آنیل شده.

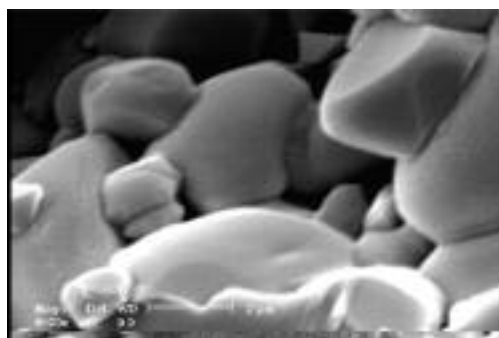
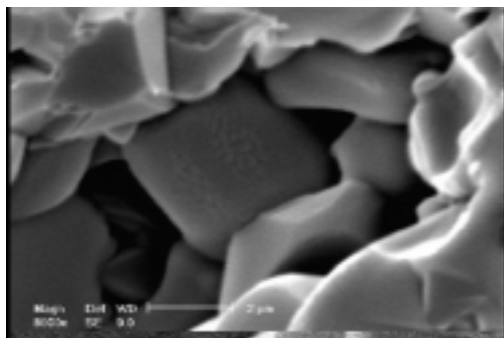
جدول ۴- مقادیر انقباض در راستای قطر و چگالی برای نمونه‌های آنیل شده.

چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	$\frac{\Delta d}{d}$	ترکیب
۳/۸۳۲	۱/۳۱۴۳	بدون افزودنی
۴/۵۷۶	۰/۵۷۰۱	۱/۵ درصد وزنی اکسید مس
۴/۷۱۰	۰/۴۵۷۶	۲/۵ درصد وزنی اکسید مس

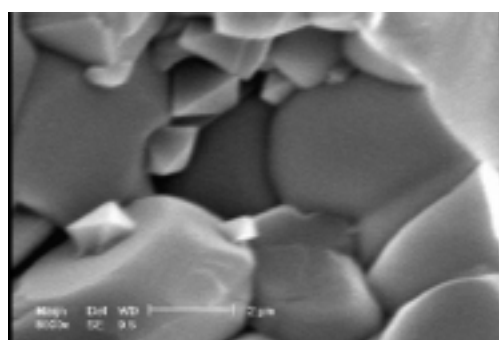
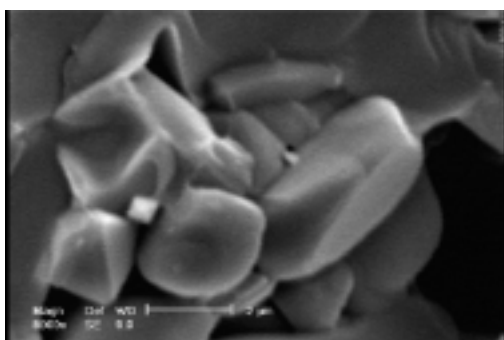
مقایسه شدت پیکهای XRD در نمونه‌های مختلف است. علی‌رغم نمونه‌های آنیل نشده که شدت نسبی پیکها در آنها تقریباً یکسان‌اند، در نمونه‌های آنیل شده، این مقادیر تفاوت فاحشی دارند. این امر و هم‌چنین وجود رشد بر روی وجوه مربعی یا مثلثی دانه‌ها این احتمال را به دست داد که بافت در نمونه‌ها رخ داده باشد. به همین دلیل با توجه به چهار پیک که تفاوت قابل توجهی داشتند پارامتر بافت اندازه‌گیری شد. مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های مختلف در جدول (۵) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، تفاوت اندکی در مقادیر محاسبه شده وجود دارد. با توجه به تعداد بسیار کم دانه‌هایی که در هر نمونه، این حالت در مورد آنها

نشان دهنده افزایش دیفوزیون است. از این رو می‌توان گفت که فاز مذاب تشکیل شده با بهبود دیفوزیون و انتقال مواد، می‌تواند در رشد دانه موثر واقع شود.

در تمامی نمونه‌ها، دانه‌ها نه حالت کروی داشتند و نه به صورت گوشه‌دار بودند. با افزایش درصد افزودنی، درصد دانه‌های گوشه‌دار بیشتر می‌شود به گونه‌ای که در مورد نمونه حاوی ۲/۵ درصد وزنی CuO، دانه‌های گوشه‌دار به خوبی مشخص‌اند اما درصد آنها در کل ساختار ترکیب بسیار کم است. مورد دیگری که در شکل دانه‌ها به چشم می‌خورد، وجود دانه‌هایی است که روی صفحات مثلثی و یا مربعی رشد کرده‌اند. این دانه‌ها می‌توانند حاکی از رشد روی صفحات خاصی باشند. نکته قابل توجه دیگر،



الف



ب

شکل ۵- شکل و توزیع اندازه دانه در نمونه‌های آنیل شده: الف) ۱/۵ و ب) ۲/۵ درصد اکسید مس.

جدول ۵- مقادیر پارامتر بافت برای نمونه‌های آنیل شده.

ترکیب	(۱۰۱)	(۱۱۱)	(۰۲۲)	(۲۲۰)
بدون افزودنی	۱/۰۶۸۶	۰/۹۹۳۹	۰/۹۶۴۶	۰/۹۷۲۸
۱/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱/۰۱۴۳	۰/۹۸۶۲	۰/۸۰۸۰	۱/۱۹۱۵
۲/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱/۱۱۶۷	۰/۷۸۴۱۰	۱/۰۱۷۵	۱/۰۸۱۸

مشاهده شد، می‌توان دلیل این تفاوت کم را بیان کرد. به نظر می‌رسد با توجه به اینکه در سیستم‌های سرامیکی نفوذ به کندی صورت می‌گیرد، زمان و دمای مورد استفاده به منظور مطالعه فرایند آنیل برای رخداد کامل بافت و یا مقدار قابل توجه از آن کم بوده است و تعیین دقیق آن نیازمند زمانهای طولانیتر آنیل است.

در جدول (۶) مقادیر فرکانس تشدید، میزان جذب، پهنای باند فرکانس تشدید، تلفات دی‌الکتریک و  $Q \times f_r$  نمونه‌های آنیل شده آورده شده‌اند. این مقادیر نشان می‌دهند که فرکانس تشدید برای نمونه‌های مختلف آنیل شده یکسان نیست و تغییرات مقدار افزودنی منجر به تغییراتی در این پارامتر ذاتی می‌شود. میزان جذب در نمونه بدون افزودنی حدود ۲۶/۶dB است. حضور و افزایش درصد اکسید مس این مقدار را افزایش می‌دهد به گونه‌ای که در نمونه حاوی ۲/۵ درصد وزنی اکسید مس، این پارامتر به مقدار ۴۴dB می‌رسد. مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش درصد اکسید مس، مقادیر  $Q$  و  $Q \times f_r$  افزایش می‌یابد.

روند تغییرات تلفات دی‌الکتریک و  $Q \times f_r$  به عنوان یک پارامتر ذاتی با توجه به تغییرات ریزساختار نشان می‌دهد که تلفات دی‌الکتریک و  $Q \times f_r$  به شدت متأثر از چگالی

مشاهده شد، می‌توان دلیل این تفاوت کم را بیان کرد. به نظر می‌رسد با توجه به اینکه در سیستم‌های سرامیکی نفوذ به کندی صورت می‌گیرد، زمان و دمای مورد استفاده به منظور مطالعه فرایند آنیل برای رخداد کامل بافت و یا مقدار قابل توجه از آن کم بوده است و تعیین دقیق آن نیازمند زمانهای طولانیتر آنیل است.

در جدول (۶) مقادیر فرکانس تشدید، میزان جذب، پهنای باند فرکانس تشدید، تلفات دی‌الکتریک و  $Q \times f_r$  نمونه‌های آنیل شده آورده شده‌اند. این مقادیر نشان می‌دهند که فرکانس تشدید برای نمونه‌های مختلف آنیل شده یکسان نیست و



جدول ۶- مقادیر فرکانس تشدید، میزان جذب، پهنای باند فرکانس تشدید، تلفات دی الکتریک و  $Q \times f_r$ .

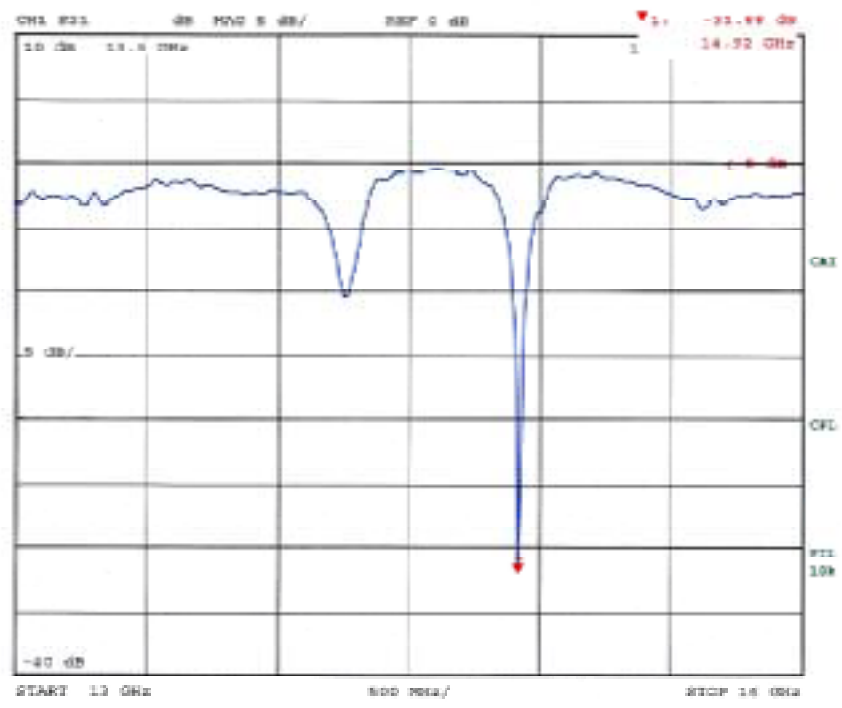
ترکیب	$f_r$ (GHz)	میزان جذب (dB)	پهنای باند فرکانسی (MHz)	$\tan \delta \times 10^3$	$Q \times f_r$ (GHz)
بدون افزودنی	۱۳/۴۴۱۲۵	۲۶/۶۲	۲۰/۶۶	۱/۵۳۷۰	۸۷۴۴/۹
۱/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱۴/۸۵۷۵	۳۲/۹۲	۲/۸۱	۰/۱۸۹۵	۷۸۳۹۵/۶
۲/۵ درصد وزنی اکسید مس	۱۱/۴۹۲۵	۴۴/۴۷	۱/۵۲	۰/۱۳۲۰	۸۷۰۶۴/۹

افزایش دهد. اما نکته‌ای که در مورد افزودنی اکسید مس وجود دارد این است که یون دو ظرفیتی مس نه همانند یونهای  $+3$  عمل می‌کند که ورود و جایگزینی آنها با یونهای چهار ظرفیتی ZST، جای خالی اکسیژن را افزایش دهد و نه همانند یونهای  $+5$  است که جایگزینی آن، از تعداد جای خالی اکسیژن بکاهد [۱۳]. با ورود دو یون دو ظرفیتی مس به ساختار و جایگزینی با یک یون  $Ti^{4+}$  و تعادل بارهای مثبت، دو اکسیژن در جای خالی دو اتم اکسیژن متعلق به  $TiO_2$  وارد می‌شود. بنابر این از لحاظ افزایش و یا کاهش جای خالی اکسیژن، یون مس هیچ‌گونه نقشی را ایفا نمی‌کند. اما اعمال سیکل آنیل می‌تواند این نقص را کاهش دهد؛ ورود اکسیژن از اتمسفر و نفوذ آن به دلیل دمای بالا و زمان طولانی طی آنیل می‌تواند کاهش در مقدار این نقص را به دنبال داشته باشد.

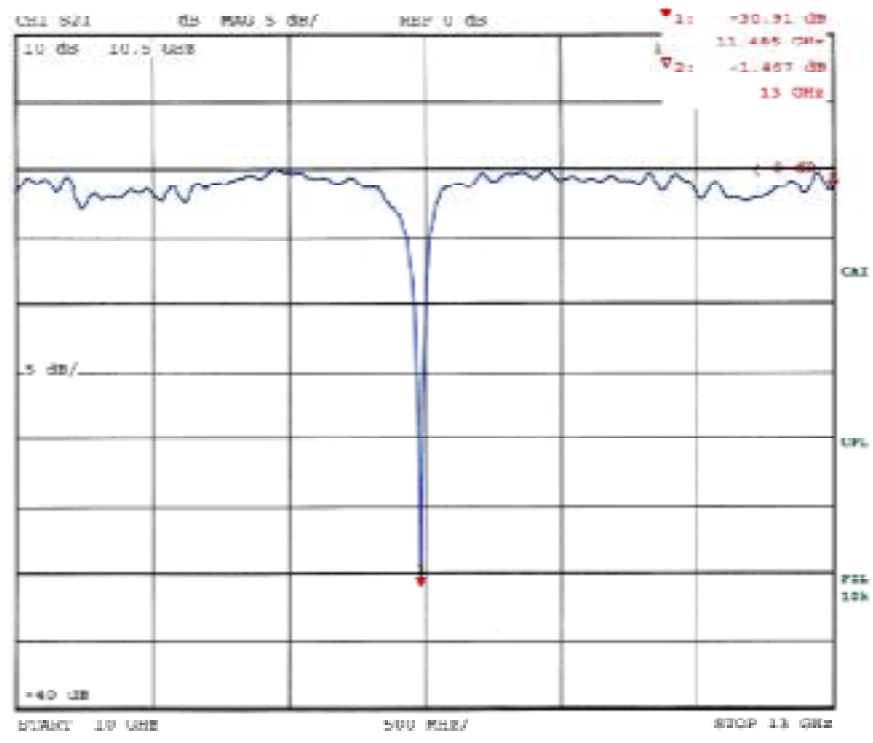
علاوه بر کاهش تلفات دی الکتریک و افزایش  $Q \times f_r$  به عنوان تغییرات کمی، فرایند آنیل، یکنواخت‌تر شدن الگوهای پاسخ فرکانسی را به دنبال دارد. برای به دست آوردن بهترین رفتار تشدید کنندگی، نیاز است که مشدد در اطراف فرکانس تشدید خود جذب امواج الکترومغناطیس را نداشته باشد. به عبارت دیگر، تشدید نباید در فرکانس دیگری در آن صورت گیرد. به علاوه جذب امواج الکترومغناطیس در نواحی اطراف فرکانس تشدید بایستی به مقدار صفر دسی‌بل نزدیک باشد. بررسی الگوهای مربوط به نمونه‌های پیش از آنیل نشان می‌دهد که در نمونه حاوی ۱/۵ درصد وزنی از افزودنی، پیک ضعیفتری در فرکانسی حدود ۵۰۰ MHz کمتر از فرکانس تشدید وجود دارد. به

نمونه‌هاست. علی‌رغم افزایش جزئی در چگالی نمونه‌های آنیل شده نسبت به نمونه‌های بدون آنیل، تلفات دی الکتریک کاهش چشمگیری داشته است. این مطلب نشان می‌دهد که طی آنیل و توزیع جدید فاز مذاب، نفوذ از طریق فاز مذاب تشکیل شده راحت‌تر صورت می‌گیرد. عدم تغییر چشمگیر در مقدار چگالی طی بررسی تاثیر فرایند آنیل بر نمونه‌های ZST حاوی  $La_2O_3$  و NiO نیز گزارش شده است. نتایج تحلیلهای ریز ساختاری بر نمونه‌های مذکور که در آنها دو فاز ثانویه  $La_{2/3}TiO_3$  و  $TiNiO_3$  حضور دارند، نشان داد که تاثیر سیکل آنیل بر خواص دی الکتریک سرامیکها به توسعه ریز ساختاری آنها مربوط می‌شود. رسوب گذاری و نفوذ فاز ثانویه حاوی ناخالصیها و ترکیبات مضر برای فاکتور کیفیت به سمت سطح سرامیک طی آنیل، دلیل کاهش تلفات دی الکتریک در نمونه‌های مذکور معرفی شد [۱۵].

عامل دیگر موثر در کاهش تلفات دی الکتریک، شکل و اندازه دانه‌هاست. کاهش مساحت مرز دانه ناشی از بزرگ شدن اندازه آن از نقص ساختاری می‌کاهد و موجب کاهش تلفات دی الکتریک می‌شود. هم‌چنین، رشد دانه‌ها بر روی وجوه مثلثی یا مربعی نیز بر تغییرات این پارامتر تاثیرگذار است. اینکه آیا این رشد خاص، بر تلفات دی الکتریک تاثیر گذار است یا خیر، به راحتی قابل پیش بینی نیست. گرچه این امکان وجود دارد که پدیده مزبور بر توزیع بارهای فضایی و پلاریزاسیون یونی تاثیر گذارد اما به طور قطعی نمی‌توان در مورد اثر مثبت یا منفی آن، نظری داد. جای خالی اکسیژن نیز می‌تواند تلفات دی الکتریک را

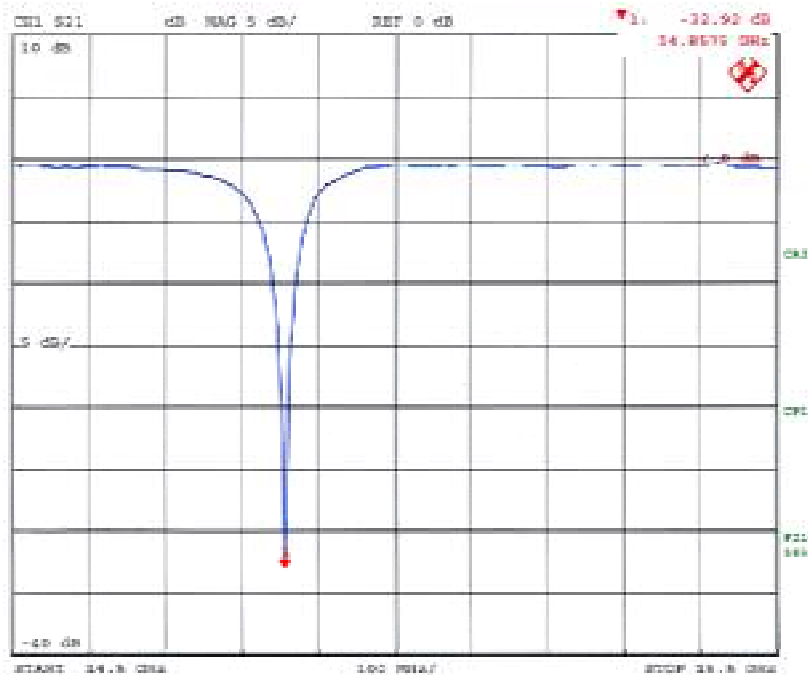


الف

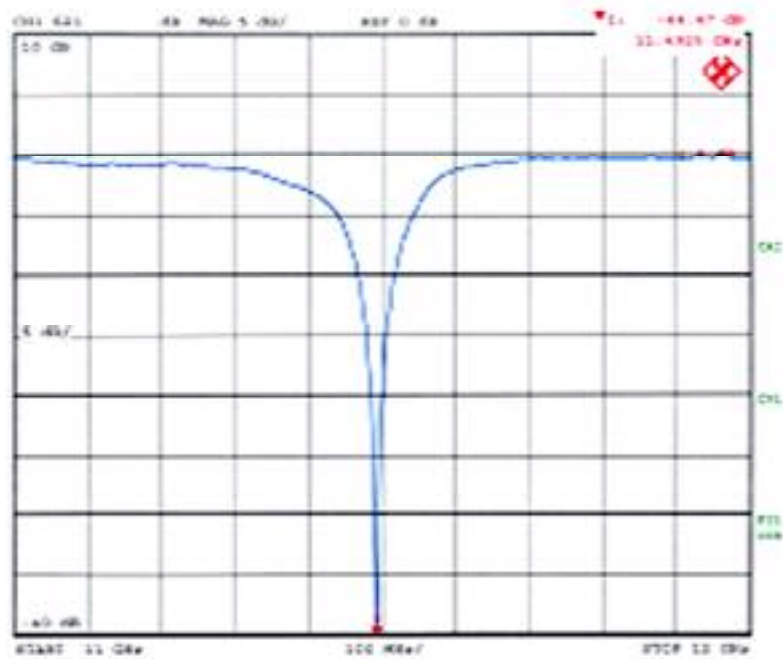


ب

شکل ۶- الگوهای جذب نمونه‌های الف) حاوی ۱/۵ و ب) ۲/۵ درصد وزنی اکسید مس در حالت پیش از آنیل.



الف



ب

شکل ۷- الگوهای جذب نمونه‌های الف) حاوی ۱/۵ و ب) ۲/۵ درصد وزنی اکسید مس در حالت آنیل شده.

اما الگوهای به دست آمده از نمونه‌های آنیل شده نشان داد که در نمونه حاوی ۱/۵ درصد وزنی از افزودنی پیک مذکور حذف شده است. همچنین، ملاحظه شد که نوسانات

علاوه نوساناتی نیز در اطراف پیک وجود دارد که این پدیده در مورد نمونه حاوی ۲/۵ درصد وزنی از افزودنی نیز مشاهده شد، شکل (۶).

سرامیکهای ZST در دو حالت پیش از آنیل و بعد از آن بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از واکنش در حالت جامد و اضافه کردن اکسید مس در مقادیر ۱/۵ و ۲/۵ درصد تهیه شدند. در هر دو حالت، افزایش درصد این افزودنی منجر به افزایش چگالی و اندازه دانه شد که کاهش در مقدار تلفات دی‌الکتریک را به همراه داشت. افزایش جزیی در مقدار چگالی و تغییرات در شکل و اندازه دانه منجر به کمتر شدن تلفات دی‌الکتریک نمونه‌های آنیل شده نسبت به نمونه‌های آنیل نشده شد. بررسی‌های مربوط به الگوهای جذب نشان دادند که فرکانس تشدید در نمونه‌ها با ترکیب یکسان، طی آنیل تغییر چندانی نمی‌کند اما میزان جذب افزایش و باند فرکانسی باریکتر می‌شود. به علاوه، یکنواخت‌تر شدن رفتار الگوهای جذب در نمونه‌های آنیل شده حاکی از بهبود عملکرد آنها به عنوان مشدد دی‌الکتریک است.

اطراف نیز حذف شده‌اند، به گونه‌ای که در هر دو نمونه (۱/۵ و ۲/۵ درصد) میزان عبور به مقدار صفر دسی بل نزدیک شده و نمودارهای کاملاً همواری به دست آمده است، شکل (۷).

مقایسه خواص میکروویو نمونه‌ها در دو حالت آنیل شده و پیش از آن نشان داد که اعمال سیکل آنیل تاثیر چندانی بر فرکانس تشدید نمونه‌ها ندارد و مقدار این پارامتر در دو حالت قبل و بعد از آنیل تقریباً یکسان است. اما طی فرایند آنیل، میزان جذب افزایش و پهنای باند فرکانسی کاهش می‌یابد. این امر به دلیل بهبود عملکرد فاز مذاب تشکیل شده و انتقال مواد از طریق آن است که کاهش در تلفات دی‌الکتریک را به همراه دارد.

## نتیجه گیری

تاثیر اکسید مس به عنوان افزودنی بر خواص

## واژه نامه

1. binder

2. flux former

## مراجع

- Houivet, D., El Fallah, J., and Haussonne, J. -M., "phases in  $\text{La}_2\text{O}_3$  and NiO Doped  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  Microwave Dielectric Ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1095- 1099, 1999.
- Zhang, S. -X., Li, J. -B., Zhai, H. -Z., and Dai, J. -H., "Synthesis and Characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ -Doped  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  Microwave Ceramics," *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 407–411, 2002.
- Zhang, S. -X., Li, J. -B., Zhai, H. -Z., and Dai, J. -H., "Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  Microwave Ceramics Using  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  Additives," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, pp. 470–475, 2002.
- Huang, C. -L., Weng, M. -H., and Chen, H. -L., "Effects of Additives on Microstructures and Microwave Dielectric Properties of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  Ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 71, pp. 17–22, 2001.
- Huang, G., Zhou, D., Xu, J., Chen, X., Zhang, D., Lu, W., and Li, B., "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  Ceramics," *Materials Science and Engineering*, Vol. B99, pp. 416-/420, 2003.
- Cheng, W. X., Ding, A. L., Qiu, P. S., He, X. Y., and Zheng, X. Sh., "Optical and Dielectric Properties of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  Thin Films Prepared by sol/gel process," *Materials Science and Engineering*, Vol. B99, pp. 382\_/385, 2003.
- Wang, Y. R., Wang, S. F., and Wen, C. K., "Low-Fire of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  with Glass Additives," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 426, pp. 143–146, 2006.
- Huang, C. H., Hsu, C. S., and Lin, R. J., "Improved High-Q Microwave Dielectric Resonator Using ZnO and  $\text{WO}_3$ -doped  $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$  Ceramics," *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 1985–1993, 2001.
- Ioachim, A., Banciu, M. G., Toacsan, M. I., Nedelcu, L., Ghetu, D., Alexandru, H.V., Stoica, G., Annino, G., Cassettari, M., and Martinellib, M., "Nickel-Doped  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  for Microwave and Millimeter-Wave Applications," *Materials Science and Engineering B*, Vol. 118, pp. 205–209, 2005.

10. Ioachim, A., Banciu, M. G., Toacsan, M. I., Nedelcu, L., Ghetu, D., Alexandru, H. V., Stoica, Berbecaru, C., and Dutu, A., "High-k Mg-Doped ZST for Microwave Applications," *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 335–338, 2006.
11. Sreemoolanadhan, H., Ratheesh, R., Sebastian, M. T., Rodrigues, N., and Philip, J., "The Synthesis, Characterization and Properties of Hf-Substituted  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  Dielectric Ceramics," *Journal of Applied Physics*, Vol. 30, pp. 1809–1814, 1997.
12. Huang, C.L., and Weng, M.H., "Liquid Phase Sintering of  $(Zr,Sn)TiO_4$  Microwave Dielectric Ceramics," *Materials Research Bulletin*, Vol. 35, pp. 1881–1888, 2000.
13. Iddles, D.M., Bell, A.J., and Moulson, A.J., "Relationships Between Dopants, Microstructure and the Microwave Dielectric Properties of  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $SnO_2$  Ceramics," *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 6303–6310, 1992.
14. Hirano, S. -I., Hayashi, T., and Hattori, A., "Chemical Processing And Microwave Characteristics of  $(Zr,Sn)TiO_4$  Microwave Dielectrics," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 74, No. 6, pp. 1320–1324, 1991.
15. Houivet, D., El Fallah, J., Lamagnere, B., and Haussonne, J. M., "Effect of Annealing on the Microwave Properties of  $(Zr,Sn)TiO_4$  Ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 1727–1730, 2001.