

اثر نانو ذرات اکسید روی بر ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم

فاطمه محمودی چلیچه، هاجر احمدی مقدم* و حسن شریفی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۵)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.2.1068>

چکیده: سرامیک‌های $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{ZnO}$ با مقادیر x برابر با ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی با روش حالت جامد تهیه شدند. تأثیر افزودنی نانو ذرات اکسید روی بر چگالش، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم مورد بررسی قرار گرفت. پودر تیتانات باریم با روش حالت جامد در دمای 1200°C سنتز شد. نمونه‌ها با روش پرس تهیه و در دمای 1280°C تفجوشی شدند. با افزودن دو درصد وزنی نانو ذرات اکسید روی، چگالی سرامیک تیتانات باریم از مقدار ۹۳/۵ به ۹۸/۲ درصد افزایش و درصد تخلخل از مقدار ۶/۵ به ۱/۸ کاهش یافت. ریزساختاری متراکم همراه با رشد دانه در نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی حاصل شد. کاهش در مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک (تانزانگ دلتا) سرامیک تیتانات باریم با افزایش مقدار نانو اکسید روی مشاهده شد. کم‌ترین مقادیر ثابت دی‌الکتریک برای نمونه حاوی دو درصد وزنی نانو اکسید روی ثبت شد. ثابت دی‌الکتریک تیتانات باریم از مقدار ۱۷۴۵ به ۸۹۵ برای نمونه حاوی دو درصد نانو اکسید روی در فرکانس یک کیلوهرتز کاهش یافت. مقدار اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی در فرکانس‌های بالا (بیش از یک کیلوهرتز) به یکدیگر بسیار نزدیک و در حد ۰/۰۲۵ بود که کاهش چشمگیری نسبت به سرامیک تیتانات باریم، با اتلاف دی‌الکتریک در حد ۰/۰۶۵ نشان دادند. قطبش باقی‌مانده تیتانات باریم از مقدار $3/7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ به $1/2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ با افزودن یک درصد وزنی نانو ذرات اکسید روی کاهش یافت. مقدار میدان پسمان‌زدا برای هر دو نمونه در حد $3/3 \text{ kV}/\text{cm}$ اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: تیتانات باریم، نانو ذرات اکسید روی، چگالش، ریزساختار، خواص دی‌الکتریک.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hajar.ahmadi@sku.ac.ir

The Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on the Microstructure and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics

F. Mahmoudi Cholicheh, H. Ahmadimoghdam* and H. Sharifi

Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

ABSTRACT

(1-x) BaTiO₃-x ZnO ceramics with x values of 0, 0.5, 1, and 2 wt. % were prepared using the solid-state method. The effect of adding zinc oxide nanoparticles on the densification, microstructure, and dielectric properties of barium titanate ceramics was investigated. Barium titanate powder was synthesized at a temperature of 1200 °C using the solid-state method. The samples were then prepared by pressing and sintered at 1280 °C. The addition of 2 wt. % zinc oxide nanoparticles increased the density of the barium titanate ceramics from 93.5 % to 98.2 % and reduced the porosity from 6.5 % to 1.8 %. The samples containing zinc oxide nanoparticles exhibited a dense microstructure with grain growth. An increase in the content of zinc oxide nanoparticles led to a decrease in the dielectric constant and dielectric loss (tangent delta) of the barium titanate ceramics. The sample containing 2 wt. % zinc oxide nanoparticles revealed the lowest dielectric constant value. At a frequency of 1 kHz, the dielectric constant of barium titanate decreased from 1745 to 895 for the sample containing 2 wt. % zinc oxide nanoparticles. The dielectric loss of the samples containing zinc oxide nanoparticles at high frequencies (above 1 kHz) were all around 0.025, which showed a significant reduction compared to the dielectric loss of barium titanate ceramics (around 0.065). The addition of 1 wt. % zinc oxide nanoparticles caused a decrease in the remnant polarization of barium titanate from 3.7 μC/cm² to 1.2 μC/cm². The coercive field for these samples was measured to be around 3.3 kV/cm.

Keywords: Barium titanate, Zinc oxide nanoparticles, Densification, Microstructure, Dielectric properties.

۱- مقدمه

خانواده پروسکایت ABO₃ شامل تیتانات‌های متعددی است که در زمینه‌های مختلفی از جمله الکترونیک، الکترومکانیک و الکترونیک- نوری استفاده می‌شوند. از میان تیتانات‌های مختلفی که تاکنون گزارش شده‌اند، تیتانات باریم (BaTiO₃) با ثابت دی‌الکتریک بالا، خواص پیزوالکتریک و فروالکتریک مناسب به صورت گسترده در قطعات الکترونیکی از جمله مبدل‌های پیزوالکتریک، خازن‌های چندلایه، حافظه‌های دینامیک، سنسورها و مجموعه دستگاه‌های الکترونیکی- نوری استفاده می‌شود. برای کاربردهای ذخیره انرژی مانند خازن‌های چندلایه، نیاز به مواد دی‌الکتریک با مقدار ثابت دی‌الکتریک بالا و مقدار اتلاف دی‌الکتریک پایین است (۱-۴). خواص مختلف تیتانات باریم (BTO) وابسته به روش سنتز، چگالی، تخلخل، اندازه دانه و شرایط تفجوشی است. بنابراین لازم است به پودری همگن در طی سنتز و نمونه‌هایی با چگالی بالا، تخلخل کم و اندازه دانه مناسب بعد از تفجوشی دست یافت. تخلخل می‌تواند

باعث افزایش تلفات دی‌الکتریک و کاهش استحکام شکست مواد دی‌الکتریک شود (۵ و ۶). خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های تیتانات باریم با استفاده از انواع مختلف دوپنت‌های دهنده^۱ و پذیرنده^۲ تعدیل شده است. جایگزینی یون تیتانیوم یا باریم با یون‌های دیگر در غلظت کم، می‌تواند منجر به تغییرات ساختاری و ریزساختاری سرامیک تیتانات باریم و تغییر خواص آن شود. تأثیر دوپنت‌های متنوع بر خواص دی‌الکتریک و فروالکتریک سرامیک‌های تیتانات باریم مورد بررسی قرار گرفته است (۵، ۷ و ۸). از یون‌های خاکی کمیاب به عنوان دوپنت‌های مناسب برای بهبود خواص دی‌الکتریک تیتانات باریم استفاده می‌شود. خواص دی‌الکتریک به شدت وابسته به مکان قرارگیری یون‌های خاکی کمیاب در ساختار بلوری BTO است. یون‌هایی با شعاع بزرگ و ظرفیت کم مانند Nd³⁺ و La³⁺ در موقعیت Ba²⁺ به عنوان دوپنت دهنده قرار می‌گیرند. یون‌ها با شعاع کم مانند Yb³⁺، قرارگیری در موقعیت Ti²⁺، به عنوان دوپنت پذیرنده، را ترجیح می‌دهند (۹).

جامد تهیه کردند. طبق نتایج آن‌ها، با افزایش مقدار ZnO، ثابت دی‌الکتریک ابتدا افزایش و سپس کاهش چشمگیری را نشان داد و وابستگی ثابت دی‌الکتریک به فرکانس در نمونه‌ها کم‌تر شده بود.

نانوذرات به دلیل اندازه کوچک‌شان، کم‌تر از ۱۰۰ nm، سطح ویژه بسیار بالایی دارند. این ویژگی باعث می‌شود که آن‌ها در واکنش‌های شیمیایی بسیار فعال‌تر باشند و میزان سطح تماس بیش‌تری نیز با محیط اطراف خود ایجاد کنند که این ویژگی در کاتالیزورها، جاذب‌ها و مواد دارویی بسیار مفید است. همچنین، نانوذرات می‌توانند خواص نوری، مکانیکی، الکتریکی و مغناطیسی منحصر به فردی از خود نشان دهند. پس نانوذرات به دلیل این ویژگی‌های برجسته، پتانسیل زیادی در بهبود عملکرد مواد و توسعه فناوری‌های جدید را دارند. گزارش شده است که با استفاده از نانوذرات اکسید روی، خصوصیات دی‌الکتریک و فروالکتریک سرامیک‌هایی نظیر نیوبات سدیم پتاسیم بهبود یافته است (۲ و ۱۷). اکسید روی به‌عنوان یک افزودنی مهم در سرامیک‌های دی‌الکتریک مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌تواند باعث بهبود چگالی شود و بر خواص الکتریکی آن‌ها نیز اثرگذار است (۱۶). هدف این مطالعه بررسی تأثیر نانوذرات اکسید روی به‌عنوان افزودنی (نه دوپنت) بر ویژگی‌هایی از قبیل چگالش، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های تیتانات باریم است. برای این منظور، ابتدا پودر تیتانات باریم با استفاده از روش حالت جامد سنتز شد و سپس مقادیر ۰، ۵، ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی با پودر سنتز شده مخلوط شدند. انتخاب مقادیر اکسید روی بر اساس این معیار است که فاز ثانویه‌ای در سرامیک تیتانات باریم ایجاد نشود (۱۵ و ۱۶).

۲- مواد و روش تحقیق

پودرهای کربنات باریم، اکسید تیتانیوم و نانو اکسید روی (با اندازه ذرات کم‌تر از ۵۰ nm) با خلوص بالا ۹۹/۹ درصد از شرکت سیگما آلدریج^۳ تهیه شدند. برای سنتز پودر تیتانات

برای سرامیک $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{TiO}_3$ ، حاوی دوپنت‌های La و Na، ثابت دی‌الکتریک ۲۵۸۳ و تلفات دی‌الکتریک کم‌تر از ۰/۰۲ گزارش شده است (۱۰). افزودن Sm به‌عنوان دوپنت دهنده به سرامیک BTO، باعث کاهش اندازه دانه، افزایش ثابت دی‌الکتریک و کاهش دمای کوری شده است (۱۱). وو و همکاران (۱۲)، تأثیر افزودنی Bi_2O_3 با نقطه ذوب پایین را بر ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم مورد مطالعه قرار دادند. مشخص شد که Bi_2O_3 می‌تواند یک فاز مذاب در طی فرآیند تفجوشی تشکیل دهد، سرعت نفوذ و چگالش را بهبود بخشد و دمای تفجوشی را کاهش دهد. این امر باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک و کاهش تلفات دی‌الکتریک تیتانات باریم شده است. در تحقیقی، خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم با اضافه کردن فازهای $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ بررسی و مشخص شد که کامپوزیت‌های $\text{BaTiO}_3/\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ تهیه شده در مقادیر بهینه، دارای چگالی نسبی بالای ۹۷ درصد، ثابت دی‌الکتریک بالا و تلفات دی‌الکتریک کم هستند (۱۳). اکسیدهای مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب مانند Er_2O_3 ، Ho_2O_3 ، Dy_2O_3 نیز به‌عنوان افزودنی‌های مناسب برای سرامیک تیتانات باریم شناخته شده‌اند. این افزودنی‌ها معمولاً برای کنترل رشد دانه، افزایش مقاومت الکتریکی و بهبود پایداری مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۴). در مطالعه‌ای، تأثیر اکسید روی به‌عنوان دوپنت بر ترکیب $\text{BaZn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ بررسی شد که منجر به کاهش هدایت الکتریکی و تلفات دی‌الکتریک تیتانات باریم شد. جین و همکاران (۱۵)، تأثیر افزودنی اکسید روی بر خواص سرامیک $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ را بررسی و گزارش کردند که در نمونه‌های حاوی بیش از ۲/۵ درصد وزنی اکسید روی، فاز اکسید روی در الگوهای XRD مشاهده می‌شود، بنابراین حد حلالیت اکسید روی را ۲/۵ درصد وزنی بیان نمودند. همچنین اکسید روی منجر به رشد دانه، افزایش استحکام شکست، کاهش دمای کوری و رفتار فروالکتریک نرم شده بود. سلیمانی و همکاران (۱۶)، نانوکامپوزیت با فرمول $\text{BaTiO}_3/(\text{ZnO})_x$ را با روش حالت

$$\text{Diameter shrinkage} = \left(\frac{D_g - D_s}{D_g} \right) \times 100 \quad (3)$$

برای بررسی آنالیز فازی و ریزساختار نمونه‌ها به ترتیب از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (مدل Asenware AW-300 XDM 300 تشعشع Cu-ka با طول موج 1/542 Å) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل FESEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) استفاده گردید. خواص دی‌الکتریک شامل ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک (تانژانت دلتا^۴) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LCR-meter مدل OCT1010 در محدوده فرکانس ۵۰ هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. سطح نمونه‌ها، ابتدا با چسب نقره به وسیله قلم‌مو الکتروگذاری و سپس در دمای ۴۰۰ °C به مدت ده دقیقه حرارت داده شد. حلقه‌های هیستریزس فروالکتریک قطبش- میدان الکتریکی در فرکانس ۵۰ هرتز و دمای اتاق با استفاده از مدار Sawyer-Tower ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

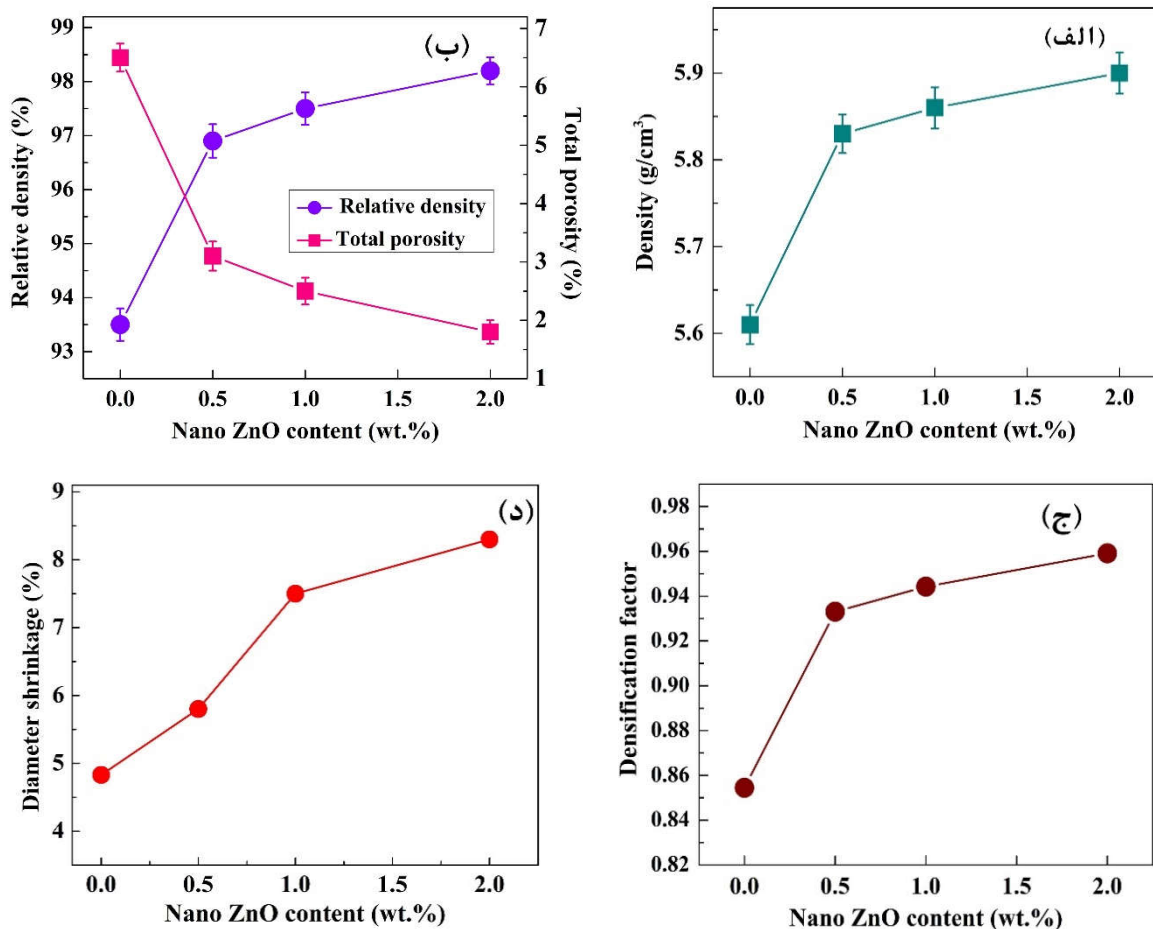
چگالی بالک و درصد تخلخل، تأثیر بسزایی بر خواص دی‌الکتریک و فروالکتریک سرامیک‌ها دارند. بنابراین، دستیابی به سرامیکی با چگالی مناسب و تخلخل کم در فرآیند ساخت آن‌ها، اهمیت زیادی خواهد داشت (۳ و ۱۰). برای تعیین دمای بهینه تف‌جوشی، نمونه‌ها به مدت چهار ساعت در دماهای ۱۲۵۰، ۱۲۸۰ °C و ۱۳۰۰ °C تف‌جوشی شدند. نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ۱۲۵۰ °C چگالی پایینی داشتند (حدود ۹۰ درصد چگالی تئوری) و نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ۱۳۰۰ °C به حالت کمی ذوب شده درآمدند. نمونه‌های بدون تغییر شکل با چگالی مناسب در دمای تف‌جوشی ۱۲۸۰ °C حاصل شد. بنابراین، دمای ۱۲۸۰ °C به‌عنوان دمای بهینه برای تف‌جوشی نمونه‌ها انتخاب گردید.

در شکل (۱)، پارامترهای مربوط به چگالش شامل مقادیر چگالی بالک (شکل ۱- الف)، درصد چگالی نسبی و تخلخل کل (شکل ۱- ب)، فاکتور چگالش (شکل ۱- ج)، و درصد

باریم، مقادیر کربنات باریم و اکسید تیتانیوم مورد نیاز، در آسیاب سیاره‌ای در محیط اتانول برای مدت پنج ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله‌های آلومینایی به پودر بیست به یک، با یکدیگر مخلوط شدند. مخلوط حاصل شده بعد از خشک کردن در آون، در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت چهار ساعت برای دستیابی به فاز مورد نظر کلسینه شد. مقادیر متفاوت نانو اکسید روی (۵/۰، ۱ و ۲ درصد وزنی) به پودر تیتانات باریم سنتز شده اضافه شد. برای این منظور از آسیاب سیاره‌ای، با پارامترهای ذکر شده برای مرحله کلسینه، استفاده شد. نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۱۰ mm و ضخامت در حد یک میلی‌متر با پرس تک- محوره با فشار ۲۰۰ MPa آماده شدند. نام‌گذاری نمونه‌ها به‌صورت BTO (نمونه بدون افزودنی)، BTO-0.5 ZnO (نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانو اکسید روی)، BTO-1 ZnO (نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانو اکسید روی) و BTO-2 ZnO (نمونه حاوی ۲ درصد وزنی نانو اکسید روی) در نظر گرفته شد. نمونه‌های در دماهای ۱۲۵۰، ۱۲۸۰ °C و ۱۳۰۰ °C به مدت چهار ساعت تف‌جوشی شدند. با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 چگالی بالک نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. با استفاده از رابطه (۱)، درصد تخلخل کل نمونه‌ها محاسبه شد. در این فرمول ρ_s چگالی نمونه تف‌جوشی شده (اندازه‌گیری شده با روش ارشمیدس) و ρ_{Th} چگالی تئوری (مشخص شده از آنالیز ریتولد الگوهای XRD) است. با استفاده از رابطه (۲)، فاکتور چگالش برای نمونه‌ها مشخص می‌شود. در اینجا ρ_g چگالی نمونه خام (اندازه‌گیری شده با روش ارشمیدس) است. درصد کاهش در قطر نمونه‌ها (انقباض قطری)، از طریق رابطه (۳) محاسبه شد. در این رابطه D_g و D_s به ترتیب بیان‌گر قطر نمونه‌ها قبل و بعد از تف‌جوشی است (۱۰).

$$\text{Total porosity} = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_{Th}} \right) \times 100 \quad (1)$$

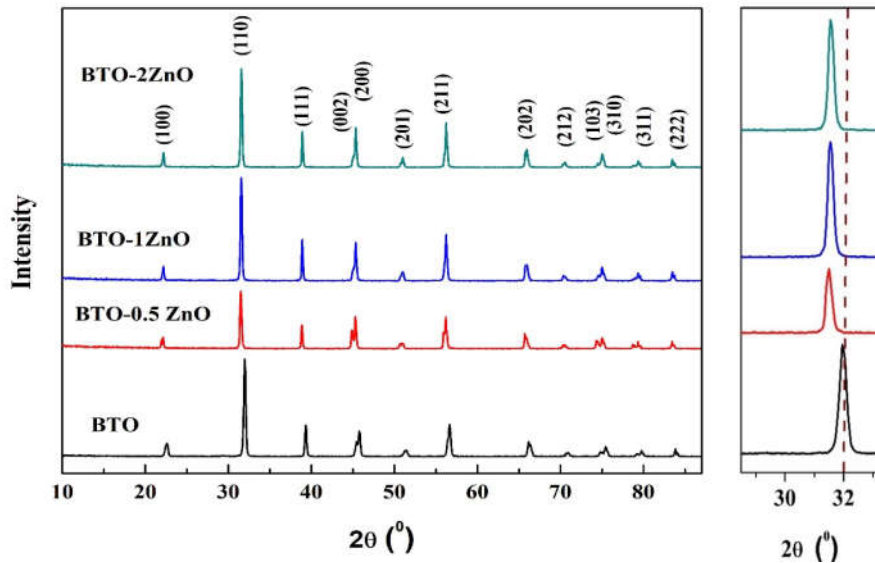
$$\text{densification factor} = \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_{Th} - \rho_g} \right) \quad (2)$$



شکل ۱- الف) تغییرات چگالی، ب) درصد چگالی نسبی و تخلخل کل، ج) فاکتور چگالش و د) درصد انقباض قطری نمونه‌ها تفجوشی شده بر حسب درصد وزنی نانو اکسید روی.

رابطه (۱)، به دلیل افزایش چگالی نمونه‌ها حاوی نانو اکسید روی، افزایش یافته است و از مقدار ۰/۸۵ نمونه BTO به مقدار ۰/۹۶ برای نمونه BTO-2ZnO، رسیده است. درصد انقباض قطری نمونه BTO با مقدار ۴/۸ به مقدار ۸/۳ برای نمونه BTO-2ZnO افزایش یافته است. کاهش در مقدار تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی می‌تواند به افزایش مکانیزم‌های انتقال ماده مانند انتقال ماده از طریق عیوب ایجاد شده نسبت داده شود. با توجه به شعاع یونی Zn^{2+} ، امکان جایگزینی آن‌ها در مکان Ti^{4+} ساختار بلوری تیتانات باریم وجود دارد. با توجه به اختلاف ظرفیت یون‌های روی با یون تیتانیوم، برای حفظ خنثایی الکتریکی در ساختار، عیب جاهای

انقباض قطری (شکل ۱-د)، نمونه‌های تفجوشی شده در دمای $1280^{\circ}C$ بر حسب درصد وزنی نانو اکسید روی آورده شده است. مقادیر چگالی تئوری برای نمونه تیتانات باریم خالص $6 g/cm^3$ و برای نمونه‌های حاوی اکسید روی g/cm^3 از نتایج XRD حاصل شد. مقدار چگالی خام نمونه‌ها حدود $3/32 g/cm^3$ اندازه‌گیری شد. طبق نتایج، استفاده از افزودنی نانو اکسید روی منجر به بهبود تفجوشی، افزایش چگالی و کاهش تخلخل در سرامیک تیتانات باریم شده است. نمونه تیتانات باریم چگالی نسبی حدود ۹۳/۵ درصد دارد که با افزودن دو درصد وزنی نانو اکسید روی، چگالی نسبی به ۹۸/۲ درصد افزایش یافته است. فاکتور چگالش، محاسبه شده از



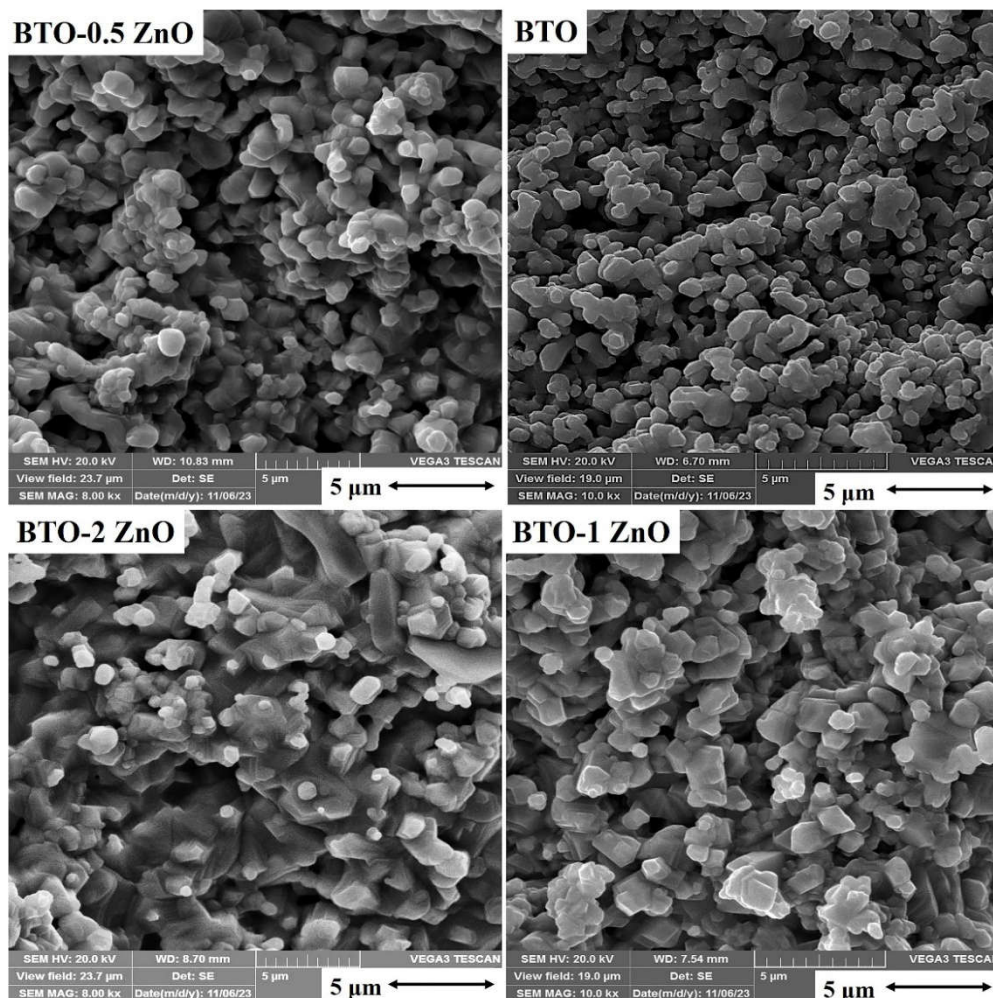
شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های حاوی درصد متفاوت نانو اکسید روی.

روی به جای تیتانیوم، فاصله بین صفحات اتمی در ساختار بلوری تیتانات باریم افزایش می‌یابد و منجر به جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای پایین‌تر خواهد شد. جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای تفرق پایین‌تر، به عنوان دلیلی برای جایگزینی یون‌های روی به جای یون‌های تیتانیوم اشاره شده است (۱۵).

تصاویر FESEM از سطح شکست نمونه‌ها حاوی درصد‌های متفاوت نانو اکسید روی در شکل (۳) مشاهده می‌شود. ریزساختار نمونه‌ها به صورت همگن و بدون رشد دانه افراطی هستند. در ریزساختار نمونه BTO، اندازه دانه‌ها در رنج $0.6/7 - 1 \mu\text{m}$ و شکل دانه‌ها به سمت کروی است. افزودن نانو اکسید روی منجر به ایجاد ریزساختار متراکم در سرامیک تیتانات باریم شده است. در ریزساختار نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی، دانه‌ها به یکدیگر متصل شده‌اند و اندازه دانه‌ها افزایش و تخلخل کاهش یافته است (۱۶). به گونه‌ای که در نمونه BTO-2ZnO ریزساختار کاملاً متراکم مشاهده می‌شود که با نتایج چگالی و درصد تخلخل نمونه‌ها مطابقت دارد. افزودنی‌ها از طریق مکانیزم‌های مختلف، می‌توانند به بهبود چگالش سرامیک‌ها کمک کنند. یکی از رایج‌ترین مکانیزم‌ها، ایجاد فاز مذاب در طی فرآیند تفجوشی است. گزارش شده است اکسید روی در طی تفجوشی تیتانات باریم، می‌تواند

خالی اکسیژن ایجاد می‌شود. حضور عیب جای خالی اکسیژن می‌تواند باعث افزایش ضریب نفوذ و در نتیجه افزایش انتقال ماده و بهبود چگالش گردد (۷ و ۱۵).

الگوهای XRD نمونه‌های تفجوشی شده در شکل (۲) نمایش داده شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها، فاز تیتانات باریم با ساختار کریستالی تتراگونال و گروه فضایی P4mm، بر اساس کد مرجع JCPDS No. ۹۶-۲۱۰-۰۸۶۲، شناسایی شد. هیچ فاز ثانویه یا ناخالصی در الگوهای XRD مشاهده نمی‌شود. مقدار شعاع یونی Zn^{2+} 0.74 \AA ، Ti^{4+} 0.605 \AA و Ba^{2+} 1.61 \AA است. اگر چه ظرفیت یون Zn^{2+} مشابه کاتیون موقعیت A ساختار پروسکایت تیتانات باریم (یعنی Ba^{2+}) است اما با توجه به مقادیر شعاع یونی، کاتیون‌های Zn^{2+} در موقعیت B ساختار پروسکایت تیتانات باریم، جایگزین یون‌های Ti^{4+} می‌شود. بنابراین، امکان ورود یون‌های Zn^{2+} در ساختار بلوری تیتانات باریم و تشکیل محلول جامد وجود دارد (۷ و ۱۵). استفاده از اکسید روی به عنوان افزودنی در این مقادیر، به تشکیل فاز ثانویه در تیتانات باریم منجر نخواهد شد (۱۵ و ۱۶). پیک‌ها در الگوهای XRD نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی، به سمت زوایای تفرق پایین‌تر، جابجا شده‌اند. با توجه به این که شعاع یونی Ti^{4+} بزرگ‌تر است، پس در اثر قرار گرفتن یون‌های



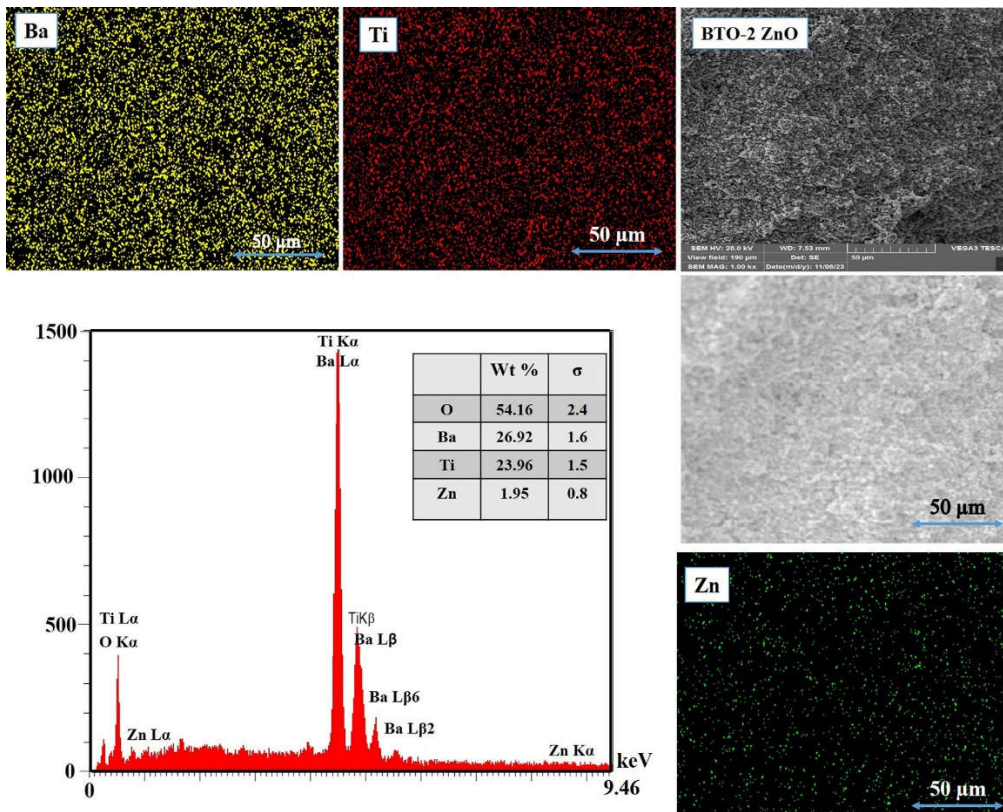
شکل ۳- تصاویر FESEM از سطح شکست نمونه‌ها حاوی درصد متفاوت نانو اکسید روی.

یکنواخت است.

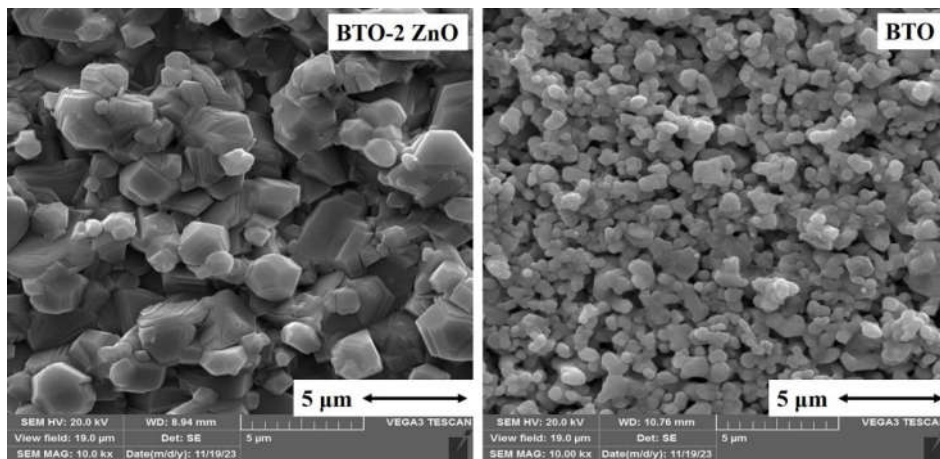
در شکل (۵) تصاویر SEM از سطح دو نمونه BTO و BTO-2 ZnO آورده شده است. طبق تصاویر، نانو اکسید روی تأثیر چشمگیری بر مورفولوژی و ریزساختار سرامیک تیتانات باریم دارد. در نمونه BTO-2 ZnO رشد دانه و افزایش اندازه دانه نسبت به نمونه BTO مشاهده می‌شود و شکل دانه‌ها در این نمونه به فرم چند ضلعی هستند. مکانیزم غالب برای رشد دانه‌ها در طول فرآیند تفجوشی، نفوذ است؛ بنابراین افزایش اندازه دانه‌ها ناشی از افزودن اکسید روی به افزایش نفوذ به دلیل ایجاد عیوب جای خالی اکسیژن، بزرگ‌تر بودن شعاع یونی Zn^{2+} نسبت به موقعیت B ساختار تیتانات باریم و افزایش نفوذ

منجر به تشکیل فاز مذاب شود و از این طریق منجر به بهبود چگالی شود (۷). لازم به ذکر است که مقدار خیلی کمی فاز مذاب تشکیل می‌شود که قابلیت شناسایی با آنالیزی مانند XRD را ندارد (۴ و ۱۲). تفجوشی فاز مذاب منجر به اتصال دانه‌ها و رشد دانه خواهد شد.

در شکل (۴) تصویر FESEM از سطح شکست و همچنین آنالیز عنصری نمونه BTO-2ZnO آورده شده است. متراکم بودن ریزساختار نمونه BTO-2ZnO در این بزرگ‌نمایی نیز به خوبی قابل مشاهده است. در نتیجه آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۵ و MAP این نمونه، وجود Zn مشخص شده است. توزیع Zn در ریزساختار تقریباً به صورت



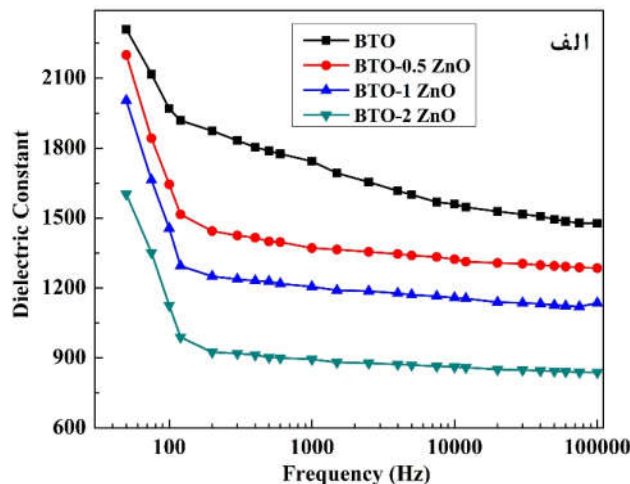
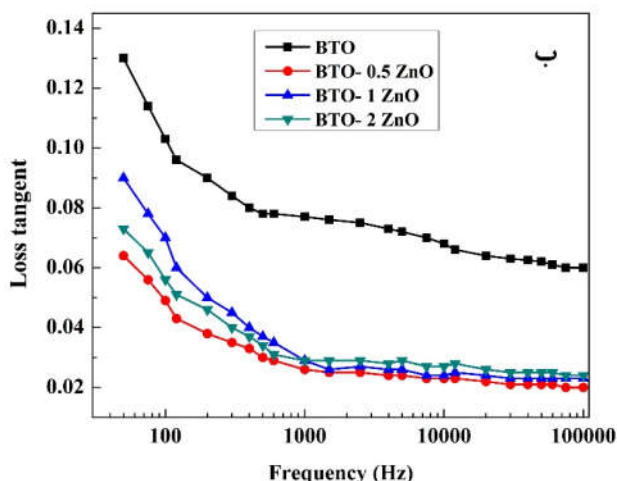
شکل ۴- تصویر FESEM از سطح شکست و آنالیز عنصری EDS و MAP نمونه BTO-2ZnO.



شکل ۵- تصاویر FESEM از سطح دو نمونه BTO-2 ZnO و BTO.

منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم شده است. مقدار ثابت دی‌الکتریک نمونه BTO از مقدار 2310 در فرکانس پایین (50 هرتز) به مقدار حدود 1480 در فرکانس‌های بالا کاهش یافته است. برای نمونه BTO-2 ZnO، ثابت دی‌الکتریک از مقدار 1600 در فرکانس پایین (50 هرتز)

در مرز دانه‌ها نسبت داده شده است که منجر به رشد دانه سرامیک تیتانات باریم می‌شود (۱۵). در شکل (۶)، نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک نمونه‌ها حاوی مقدار متفاوت نانو اکسید روی بر حسب فرکانس مشاهده می‌شود. استفاده از نانو اکسید روی



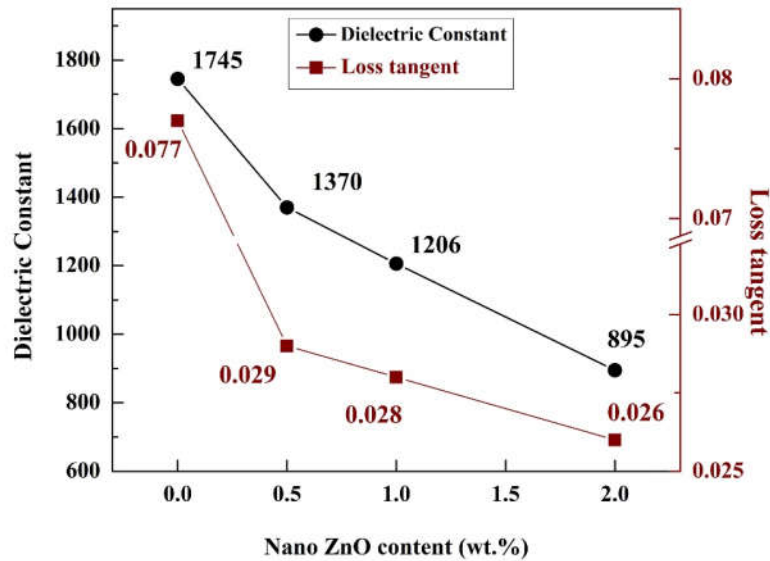
شکل ۶- تغییرات ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک نمونه‌ها بر حسب فرکانس.

دانه افزایش یابد، به دلیل افزایش عرض حوزه‌ها و کاهش چگالی دیواره حوزه‌های 90° درجه، مقدار قطبش یونی کاهش و در نتیجه ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد (۱۸ و ۱۹). در این تحقیق، میانگین اندازه دانه نمونه BTO در حد $0.9 \mu\text{m}$ است که با افزودن نانواکسید روی افزایش می‌یابد و میانگین اندازه دانه نمونه BTO-2 ZnO در حد $2/5 \mu\text{m}$ است. بنابراین دلیل کاهش ثابت دی‌الکتریک در نمونه‌ها حاوی نانواکسید روی می‌تواند اندازه دانه بزرگ‌تر آنها باشد. گزارش شده است وقتی مقدار افزودنی افزایش می‌یابد، در ریزساختار به صورت غیریکنواخت توزیع می‌شود و تمایل به تجمع در محل‌های نزدیک به مرز دانه دارد. بنابراین ساختار بلوری در لایه‌های نزدیک مرز دانه می‌تواند به شبه-مکعبی تغییر کند و قسمت‌های مرکزی دانه تتراگونال باقی بماند. این مدل به عنوان هسته-پوسته^۷ شناخته می‌شود که می‌تواند باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک شود (۲۰).

شکل (۷) مقادیر ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک نمونه‌ها اندازه‌گیری شده در فرکانس یک کیلوهرتز را نشان می‌دهد. طبق شکل‌های (۶) و (۷)، ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های حاوی نانواکسید روی با یکدیگر اختلاف زیادی دارند و با افزایش مقدار نانواکسید روی ثابت دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم کاهش یافته است. درحالی‌که تلفات دی‌الکتریک

به مقدار حدود 84° در فرکانس‌های بالا کاهش یافته است. اتلاف دی‌الکتریک، از مقدار 13% در فرکانس پایین (50 هرتز) به مقدار حدود 6% در فرکانس‌های بالا برای نمونه BTO رسیده است. برای نمونه BTO-2 ZnO، اتلاف دی‌الکتریک از مقدار 65% در فرکانس پایین (50 هرتز) به مقدار حدود 2% در فرکانس‌های بالا تغییر یافته است.

خواص دی‌الکتریک سرامیک‌ها به فاکتورهای زیادی از جمله ناخالصی‌ها (دوپنت‌ها)، نوع و غلظت عیوب کریستالی، ساختار بلوری، مقدار تخلخل، تنش‌های باقی مانده و اندازه دانه بستگی دارد (۸ و ۱۰). یکی از پارامترهای مؤثر بر خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم اندازه دانه است. طبق تحقیقات مشخص شده است تیتانات باریم با اندازه دانه در حد یک میکرومتر، بیش‌ترین مقدار ثابت دی‌الکتریک را دارد. با افزایش اندازه دانه ثابت دی‌الکتریک به شدت کاهش می‌یابد. حوزه‌های 90° درجه در داخل دانه‌ها برای کاهش انرژی الاستیک ناشی از تنش مرزهای دانه ایجاد می‌شود. در ساختارهای ریز دانه تنش ناشی از مرزهای دانه زیاد است. هر چه اندازه دانه کوچک‌تر (تا حد یک میکرومتر برای تیتانات باریم)، عرض حوزه‌های 90° درجه کم‌تر و نوسان دیواره این حوزه‌ها بیش‌تر می‌شود که باعث افزایش قطبش یونی و در نتیجه افزایش ثابت دی‌الکتریک می‌شود. بنابراین وقتی اندازه



شکل ۷- مقادیر ثابت دی الکتریک و تلفات دی الکتریک نمونه‌ها در فرکانس ۱ کیلوهرتز.

منجر به افزایش تلفات دی الکتریک شود (۶).

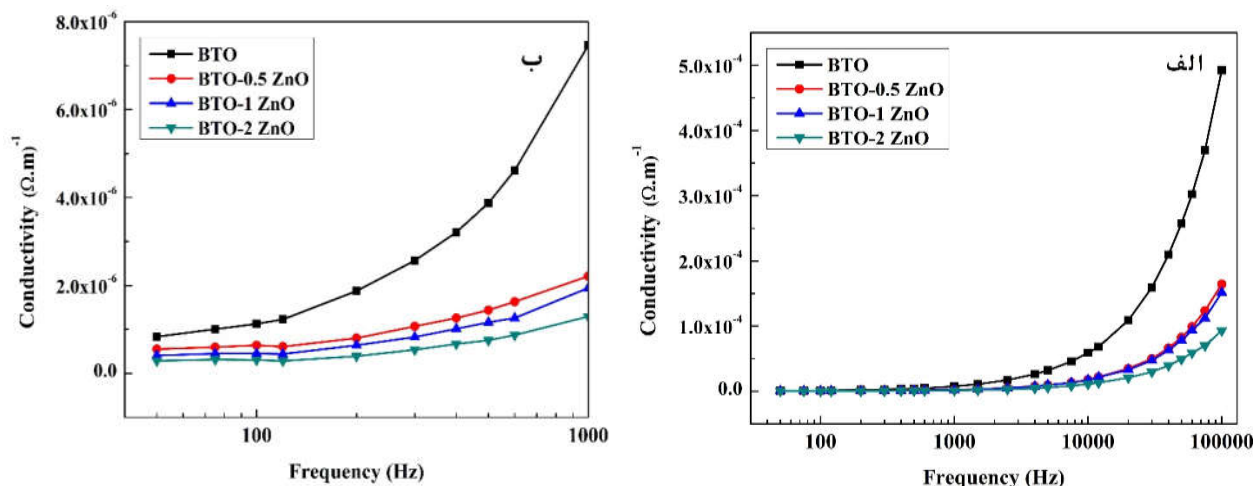
مقدار هدایت الکتریکی ac (σ_{ac}) نمونه‌ها، با استفاده از رابطه (۴) تعیین می‌شود، که ϵ_0 ثابت دی الکتریک خلأ و $\omega = 2\pi f$ فرکانس زاویه‌ای است (۱۶). نتایج هدایت الکتریکی ac نمونه‌ها بر حسب فرکانس، محاسبه شده از رابطه (۴)، در شکل (۸) آورده شده است. در شکل (۸-ب)، مقادیر هدایت الکتریکی در فرکانس‌های پایین با وضوح بیشتر نشان داده شده است. در فرکانس‌های پایین، هدایت الکتریکی تقریباً مستقل از فرکانس است و این مربوط به هدایت dc (σ_{dc}) نمونه‌ها است. با افزایش فرکانس از یک مقدار مشخص (فرکانس پرش^۹)، هدایت ac نمونه‌ها به سرعت افزایش می‌یابد. این رفتار با قانون توان جانشر^{۱۰} توضیح داده می‌شود (رابطه ۵):

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \epsilon' \omega \tan \delta \quad (4)$$

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (5)$$

پارامتر A، یک ثابت دمایی است که قابلیت قطبش‌پذیری و استحکام قطبش^{۱۱} را تعیین می‌کند و n ثابتی است که واکنش بین یون‌ها و شبکه کریستالی اطراف را ارائه می‌دهد (۱۶). طبق شکل (۸)، مقدار هدایت نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی با یکدیگر اختلاف کمی دارند ولی هدایت آن‌ها نسبت به نمونه تیتانات باریم خالص خیلی کم‌تر است و این کاهش در

نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی با یکدیگر اختلاف کمی دارند، به‌ویژه در فرکانس‌های بالاتر از یک کیلوهرتز، تلفات دی الکتریک این نمونه‌ها خیلی نزدیک به یکدیگر است. تلفات دی الکتریک سرامیک تیتانات باریم با استفاده از نانو اکسید روی به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. در اکثر موارد مشاهده می‌شود که مواد دی الکتریک با ثابت دی الکتریک بالا، تلفات دی الکتریک (تانژانت دلتا) بالایی نیز دارند (۲، ۵ و ۱۹). در مواد با ثابت دی الکتریک بالا مانند تیتانات باریم، دوقطبی‌های ذاتی ناشی از عدم تقارن سلول واحد آن‌ها وجود دارد. دوقطبی‌های ذاتی نمی‌توانند با تغییر جهت میدان اعمالی همراه شوند، بنابراین باعث ایجاد تلفات دی الکتریک می‌شوند. همچنین اشاره شده است مواد با ثابت دی الکتریک بالا اغلب ساختارهای پیچیده و مکانیزم‌های قطبش مختلف دارند که خود باعث تلفات دی الکتریک بالا می‌شود (۷). بنابراین کاهش در مقادیر تلفات دی الکتریک نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی را می‌توان ناشی از کاهش ثابت دی الکتریک آن‌ها دانست. تلفات دی الکتریک کم‌تر در نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی می‌تواند به تخلخل کم‌تر آن‌ها نیز نسبت داده شود. تخلخل می‌تواند به دلیل ایجاد پراکندگی انرژی در فصل مشترک تخلخل با ماده، افزایش ریلکسور^۸ دی الکتریک و تأثیر بر هدایت الکتریکی،



شکل ۸- هدایت الکتریکی ac نمونه‌ها بر حسب فرکانس.

جدول ۱- پارامترهای مربوط به هدایت الکتریکی نمونه‌ها.

نمونه	$\sigma_{dc} (\Omega.m)^{-1}$	n	A	R^2
BTO	9×10^{-7}	۰/۸۷۲	2×10^{-8}	۰/۹۹۸
BTO-0.5 ZnO	$5/5 \times 10^{-7}$	۰/۸۶۲	1×10^{-8}	۰/۹۹۷
BTO-1 ZnO	4×10^{-7}	۰/۸۳۵	8×10^{-9}	۰/۹۹۴
BTO-2 ZnO	$2/5 \times 10^{-7}$	۰/۸۲۴	6×10^{-9}	۰/۹۹۵

حاصل شد که برای نمونه BTO-1 ZnO مقادیر این دو پارامتر به ترتیب به $11/3$ و $1/2$ $\mu C/cm^2$ کاهش یافته است. مقدار میدان پسمان‌زدا^{۱۲} برای هر دو نمونه در حد $3/3$ kV/cm است. با توجه به ظرفیت کم‌تر کاتیون Zn^{2+} نسبت به Ti^{4+} ، اکسید روی پذیرنده باعث ایجاد عیب کریستالی جای خالی اکسیژن در ساختار تیتانات باریم می‌شود. گزارش شده است دوپنت‌های پذیرنده منجر به کاهش تحرک دیواره‌های حوزه‌ها فروالکترونیک، قفل شدن آن‌ها و در نتیجه کاهش خواص فروالکترونیک می‌شوند. وجود جاهای خالی اکسیژن بر حرکت دیوار حوزه اثر می‌گذارند و از طریق ایجاد سد انرژی در برابر دیواره‌های حوزه و بارهای قطبش^{۱۳} باعث قفل شدن دیواره حوزه‌ها می‌شوند (۷ و ۲۱). همچنین، با ورود Zn^{2+} در ساختار بلوری تیتانات باریم، حرکت Ti^{4+} در مراکز اکتاهدرال دشوار می‌شود و منجر به سهم کم‌تری در قطبش خواهد شد (۱۵).

فرکانس‌های بالا چشمگیر می‌باشد. همچنین مقدار فرکانس پرش برای نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی، به سمت فرکانس‌های بالاتر منتقل شده است. طبق رابطه (۴)، هدایت σ_{ac} وابسته به مقادیر ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک است. بنابراین دلیل کاهش هدایت در نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی کم‌تر بودن مقادیر ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک این نمونه‌ها نسبت به نمونه تیتانات باریم است. در جدول (۱)، مقادیر σ_{dc} ، A و n حاصل از انطباق رابطه (۵) بر نتایج شکل (۸) و مقدار ضریب انطباق (R^2) آورده شده است. مقدار R^2 بالا بیان‌گر انطباق خوب بین رابطه (۵) و داده‌های شکل (۸) است. نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی، مقدار n و A کم‌تری دارند که می‌تواند بیان‌گر قابلیت قطبش‌پذیری کم‌تر آن‌ها باشد (۱۶).

نمودارهای حلقه هیستریزس مربوط به دو نمونه BTO و BTO-1 ZnO در شکل (۹) آورده شده است. برای نمونه BTO مقادیر قطبش اشباع و باقی‌مانده به ترتیب $12/6$ و $3/7$ $\mu C/cm^2$

- عدم شناسایی فاز ثانویه و ناخالصی در الگوهای XRD که به دلیل مقادیر کم افزودنی مورد استفاده بود.
- کاهش در ثابت دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم که می‌تواند به رشد دانه و اثرات حوزه های ۹۰ درجه نسبت داده شود.
- کاهش در اتلاف دی‌الکتریک سرامیک تیتانات باریم که می‌تواند به دلیل کاهش در مقدار تخلخل باشد.
- کاهش در هدایت الکتریکی سرامیک تیتانات باریم که به دلیل کاهش در تلفات دی‌الکتریک بود.
- کاهش در قطبش باقی مانده تیتانات باریم که می‌تواند ناشی از وجود عیب بلوری جای خالی اکسیژن باشد.

تشکر و سپاسگزاری

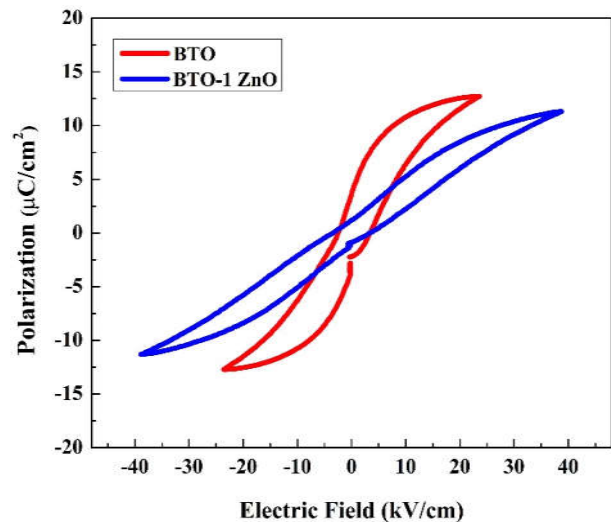
این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیر انتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

1. donor
2. acceptor
3. Sigma-Aldrich
4. loss tangent
5. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
6. domain
7. core-shell

1. Arshad M, Du H, Javed MS, Maqsood A, Ashraf I, Hussain S, et al. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO₃ ceramics. *Ceram Int*. 2020; 46(2):2238–46. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.208>
2. Slimani Y, Selmi A, Hannachi E, Almessiere MA,



شکل ۹- نمودارهای حلقه هیستریزس نمونه‌های BTO و BTO-1 ZnO.

۴- نتیجه‌گیری

افزودنی نانواکسید روی تأثیر قابل توجهی بر خواص مختلف سرامیک تیتانات باریم شامل ریزساختار، ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و هدایت الکتریکی به همراه داشته است. به مهم‌ترین اثرات افزودنی نانواکسید روی در ادامه اشاره می‌شود:
- افزایش در چگالی و کاهش تخلخل سرامیک تیتانات باریم که می‌تواند ناشی از بهبود چگالش در اثر تشکیل عیب جای خالی اکسیژن و تفجوشی فاز مذاب باشد.

واژه‌نامه

8. relaxor
9. hopping frequency
10. Jonscher's power law
11. polarizability strength
12. coercive field
13. polarization charge

مراجع

- AlFalah G, AlOusi LF, et al. Study on the addition of SiO₂ nanowires to BaTiO₃: Structure, morphology, electrical and dielectric properties. *J Phys Chem Solids*. 2021; 156:110183-92. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110183>
3. Alkathy MS, Gayam R, Raju KJ. Effect of sintering

- temperature on structural and dielectric properties of Bi and Li co-substituted barium titanate ceramic. *Ceram Int.* 2016; 42(14):15432–41. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.194>
4. Haq EU, Karim MRA, Khan KI, Akram W, Hassan SS, Kashif F. Study of structural and electrical properties of Zn-doped barium titanate ceramics synthesized by conventional solid-state method. *J Optoelectron Adv M.* 2022; 24(1–2):69–73.
 5. Paunovic V, Mitic V V., Kocic L. Dielectric characteristics of donor-acceptor modified BaTiO₃ ceramics. *Ceram Int.* 2016; 42(10):11692–9. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.087>
 6. Zhang D, Zhou D, Jiang S, Wang X, Gong S. Effects of porosity on the electrical characteristics of current-limiting BaTiO₃-based positive-temperature coefficient (PTC) ceramic thermistors coated with electrodeless nickel-phosphorus electrode. *Sens Actuators A Phys.* 2004; 112(1):94–100. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.09.039>
 7. Zhang B, Li L. The Microscopic mechanism in the realization of the ultra-wide temperature stability in Bi³⁺, Na⁺, Zn²⁺, Nb⁵⁺ doped BaTiO₃ dielectric system. *RSC Adv.* 2016; 6(29): 24518-26. <https://doi.org/10.1039/C5RA23570G>
 8. Tihtih M, Ibrahim JEF, Basyooni MA, Kurovics E, Belaid W, Hussainova I, Kocserha I. Role of A-site (Sr), B-site (Y), and A, B sites (Sr, Y) substitution in lead-free BaTiO₃ ceramic compounds: Structural, optical, microstructure, mechanical, and thermal conductivity properties. *Ceram Int.* 2023; 49(2): 1947–59. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.160>
 9. Jo SK, Park JS, Han YH. Effects of multi-doping of rare-earth oxides on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃. *J Alloys Compd.* 2010; 501(2): 259–64. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.085>
 10. Alkathy MS, Hezam A, Manoja KSD, Wang J, Cheng C, Byrappa K, Raju KJ. Effect of sintering temperature on structural, electrical, and ferroelectric properties of lanthanum and sodium co-substituted barium titanate ceramics. *J Alloys Compd.* 2018; 762: 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.138>
 11. Park IJ, Han YH. Effects of synthesized method on the properties of Sm doped BaTiO₃. *Met Mater Int.* 2014; 20(6):1157-61. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-6021-7>
 12. Wu S, Wei X, Wang X, Yang H, Gao S. Effect of Bi₂O₃ additive on the microstructure and dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics sintered at lower temperature. *J Mater Sci Technol.* 2010; 26(5): 472–6. [http://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60075-8](http://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60075-8)
 13. Jeon HP, Lee SK, Kim SW, Choi DK. Effects of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass additive on densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Mater Chem Phys.* 2005; 94(2–3):185–9. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.049>
 14. Hu W, Chen Z, Lu Z, Wang X, Fu X. Effect of Bi₂O₃ and Ho₂O₃ co-doping on the dielectric properties and temperature reliability of X8R BaTiO₃-based ceramics. *Ceram Int.* 2021; 47(17):24982–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.226>
 15. Jain A, Panwar AK, Jha AK. Effect of ZnO doping on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics. *Ceram Int.* 2017; 43(2):1948–55. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.157>
 16. Slimani Y, Selmi A, Hannachi E, Almessiere MA, Baykal A, Ercan I. Impact of ZnO addition on structural, morphological, optical, dielectric and electrical performances of BaTiO₃ ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2019; 30(10):9520–30. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01284-2>
 17. Hayati R, Barzegar A. Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive. *Mater Sci Eng B.* 2010; 172(2):121-26. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.04.033>
 18. Hoshina T. Size effect of barium titanate: Fine particles and ceramics. *J Ceram Soc Jpn.* 2013; 121(1410):156–61. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.156>
 19. Wang Y, Miao K, Wang W, Qin Y. Fabrication of lanthanum doped BaTiO₃ fine-grained ceramics with a high dielectric constant and temperature-stable dielectric properties using hydro-phase method at atmospheric pressure. *J Eur Ceram Soc.* 2017; 37(6): 2385–90. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.035>
 20. Li T, Yang K, Xue R, Xue Y, Chen Z. The effect of CuO doping on the microstructures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2011; 22(7):838–42. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0222-8>
 21. Liu G, Li Y, Gao J, Li D, Yu L, Dong J. et al. Structure evolution, ferroelectric properties, and energy storage performance of CaSnO₃ modified BaTiO₃-based Pb-free ceramics. *J Alloys Compd.* 2020; 826:154160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154160>