

Investigating the Role of Substituted Cations (Mn^{4+} and Ni^{2+} Replacing Al^{3+}) in the Microwave Dielectric Behavior of Cordierite Electroceramics

Mohammadmehdi Rashidi, Mahdi Feizpour^{ORCID} and Hadi Barzegar Bafroei^{ORCID}*

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Meybod University, Yazd, Iran

* Corresponding author, Email: hadi.merc@gmail.com

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Cordierite ceramics ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) are recognized as advanced dielectric materials due to their low dielectric constant, very low dielectric loss, high thermal stability, and optimal performance in microwave and millimeter-wave frequency ranges. These materials are utilized in fifth- and sixth-generation (5G and 6G) communication systems. This study investigates the simultaneous substitution effects of Mn^{4+} and Ni^{2+} cations for Al^{3+} on the densification, crystalline structure, microstructure, mixing entropy (ΔS_{mixing}), and dielectric properties of cordierite ceramics.

Materials and Methods: Samples with different substitution levels (0, 0.25, and 0.50) were prepared by the solid-state synthesis method and subsequently sintered at various temperatures. Phase and microstructural analyses were carried out using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. A network analyzer was employed to measure the dielectric properties at microwave frequencies. In addition, the mixing entropy and lattice distortion were measured, analyzed, and discussed.

Results: It was observed that substituting Mn^{4+} and Ni^{2+} for Al^{3+} results in achieving the maximum density at a temperature about 100 °C lower than that of pure cordierite. X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyses indicated that a complete solid solution is formed at $x=0.25$, whereas increasing x to 0.50 results in the appearance of a secondary phase, $\text{Mg}_{1.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Si}_2\text{O}_6$, in addition to the cordierite phase. Microstructural observations also revealed that the average grain size increases with higher substitution levels. The optimal microwave dielectric properties were obtained for $\text{Mg}_2\text{Al}_{3.75}(\text{Mn}^{4+}\text{Ni}^{4+})_{0.25}\text{Si}_5\text{O}_{18}$, with $\epsilon'' = 4.58$, $Q \times f = 107333$ GHz, and $\tau_f = -14.7$ ppm/°C, while the value of ΔS_{mixing} was measured to be 2.30 J/mol · K.

Conclusion: Controlled substitution of Mn^{4+} and Ni^{2+} at an appropriate sintering temperature enables simultaneous optimization of dielectric properties and thermal stability.

Keywords: Cordierite, Microwave dielectric properties, Electroceramics, Entropy of mixing, Lattice distortion, Fifth and Sixth generations of communications (5G, 6G).

بررسی نقش کاتیون‌های جانشین (Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+}) بر رفتار مایکروویو دی‌الکتریک الکتروسرامیک‌های کوردیریتی

محمد مهدی رشیدی، مهدی فیض پور^{id} و هادی برزگر بفروئی^{id}*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه میبد، یزد
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: hadi.merc@gmail.com

چکیده

مقدمه و اهداف: سرامیک‌های کوردیریتی ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)، به دلیل ویژگی‌هایی همچون ثابت دی‌الکتریک پایین، اتلاف دی‌الکتریک بسیار پایین، پایداری حرارتی بالا و عملکرد مطلوب در فرکانس‌های مایکروویو و میلی‌متر، به عنوان مواد دی‌الکتریک پیشرفته در نسل‌های پنجم و ششم ارتباطات (5G و 6G)، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این پژوهش به بررسی اثر جانشینی هم‌زمان کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} بر چگالش، ساختار کریستالی، ریزساختار، انتروپی اختلاط (ΔS_{mixing}) و خواص دی‌الکتریک کوردیریت پرداخته است.

مواد و روش‌ها: نمونه‌هایی با مقادیر جانشینی مختلف (0، 25، 50، 75، 100)، با روش سنتز حالت جامد تهیه و سپس در دماهای مختلف سینتر شدند. بررسی‌های فازی و ریزساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان و میکروسکوپ الکترونی روبشی، مورد مطالعه قرار گرفت. از تحلیل گر شبکه جهت اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک در فرکانس‌های مایکروویو استفاده شد. همچنین انتروپی اختلاط و اعوجاج شبکه اندازه‌گیری و مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها: جانشینی Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} ، موجب دستیابی به بیشینه دانسیته در دمایی حدود $1000^\circ C$ پایین‌تر نسبت به کوردیریت خالص شد. نتایج XRD و رامان نشان داد در $x=0.25$ ، محلول جامد کامل تشکیل می‌شود اما در $x=0.50$ ، علاوه بر فاز کوردیریت، فاز ثانویه $Mg_{1.16}Mn_{0.84}Si_2O_6$ نیز ظاهر می‌گردد. بررسی ریزساختاری، افزایش میانگین اندازه دانه‌ها را با افزایش جانشینی تأیید کرد. بهترین خواص مایکروویو برای $Mg_2Al_{3.75}(Mn^{4+}Ni^{2+})_{0.25}Si_5O_{18}$ با $\epsilon_r=4.58$ ، $Q \times f=107333$ GHz و $\tau_f=-147$ ppm/ $^\circ C$ به دست آمد و مقدار $\Delta S_{mixing}=2.30$ J/mol.K اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌گیری: جانشینی کنترل‌شده Mn^{4+} و Ni^{2+} در دمای سینتر مناسب، بهینه‌سازی هم‌زمان خواص دی‌الکتریک و پایداری حرارتی را امکان‌پذیر می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: کوردیریت، ویژگی‌های ماکروویو دی‌الکتریک، الکتروسرامیک‌ها، انتروپی اختلاط، اعوجاج شبکه، نسل‌های پنجم و ششم (5G و 6G).

۱- مقدمه

سرامیک‌های دی‌الکتریک^۱ به‌عنوان یکی از مواد کلیدی در فناوری‌های ارتباطی بی‌سیم مدرن، به‌ویژه در فرکانس ماکروویو^۲ شناخته می‌شوند. این سرامیک‌ها در تولید انواع فیلتر، مشدد، آنتن و اجزای مدارهای مجتمع فرکانس بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند (۸-۱). یکی از پرکاربردترین ترکیبات مورد استفاده در این زمینه، سرامیک‌های بر پایه کوردیریت ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) است که به‌دلیل ثابت دی‌الکتریک^۳ بسیار پایین (کمتر از ۶)، اتلاف دی‌الکتریک کم، ضریب انبساط حرارتی پایین، پایداری حرارتی بالا و ضریب فرکانس دمایی مناسب، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. کوردیریت فازی با ساختار بلوری اورتورمبیک با گروه فضایی Cccm یا هگزگونال با گروه فضایی P6/mcc (وابسته به روش سنتز) است که دارای شبکه‌ای سه‌بعدی از چهاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 و هشت‌وجهی‌های MgO_6 می‌باشد. در این ساختار، موقعیت‌های Al^{3+} و Mg^{2+} اصلی‌ترین موقعیت‌های اتمی قابل جانشینی هستند (۹-۱۴). در بیشتر پژوهش‌های گذشته، جانشینی در محل Al^{3+} صورت گرفته است، زیرا این محل قابلیت پذیرش کاتیون‌هایی با ظرفیت بالاتر یا مشابه را دارد (۹، ۱۰ و ۱۵). عوامل اصلی مؤثر بر جانشینی موفق، شامل تفاوت شعاع یونی و اختلاف الکترون‌گاتیویته بین یون جانشین و یون میزبان است. تفاوت در شعاع یونی باعث ایجاد اعوجاج ساختاری و ناپایداری فاز می‌شود، درحالی‌که اختلاف الکترون‌گاتیویته بر قطبش ساختاری و خواص دی‌الکتریک تأثیر می‌گذارد. علاوه‌براین، تطابق عدد همسایگی یون جانشین با یون میزبان دارای اهمیت است، به‌طوری‌که یون‌هایی با هندسه پایدار چهاروجهی راحت‌تر جایگزین یون Al^{3+} می‌شوند. درنهایت، تعادل بار یونی نیز نقش دارد و در صورت تفاوت ظرفیت بار، باید مکانیزم‌هایی مانند جانشینی مزدوج یا ایجاد جای خالی برای جبران بار در نظر گرفته شود (۱۶-۲۰).

سرامیک‌های دی‌الکتریک، موادی هستند که قادر به ذخیره انرژی الکتریکی در میدان الکتریکی بدون عبور جریان می‌باشند که در ساخت خازن‌های فرکانس بالا، رزوناتورها، آنتن‌ها و

فیلترهای ماکروویو کاربرد فراوان دارند (۲۴-۲۱). با پیشرفت سیستم‌های مخابراتی نسل جدید 5G و 6G، نیاز به سرامیک‌های پیشرفته با عملکرد بهینه در فرکانس‌های مایکروویو به‌شدت افزایش یافته است. خواص دی‌الکتریک مواد، به نوع و تعداد مکانیزم‌های قطبش موجود در آن‌ها بستگی دارد. در فرکانس‌های ماکروویو، مکانیزم‌های قطبش یونی که جابه‌جایی یون‌های مثبت و منفی نسبت به یکدیگر در میدان الکتریکی و شبکه‌ای که تغییرات جزئی در موقعیت یون‌ها در ساختار بلوری است، نقش تعیین‌کننده‌ای بر خواص نهایی دارند (۷ و ۲۹-۲۵). خواص دی‌الکتریک کوردیریت، شامل ثابت دی‌الکتریک پایین ($\epsilon_r \approx 5-6$)، ضریب کیفیت بسیار بالا ($Q \times f > 70000 \text{ GHz}$) و ضریب دمایی فرکانس رزونانس نزدیک به صفر ($\tau_f \approx \pm 20 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$) می‌باشد که آن را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربرد در مدارات ماکروویو تبدیل کرده است. فاکتور کیفیت^۴، یکی از مهم‌ترین پارامترها در ارزیابی عملکرد دی‌الکتریک‌ها در فرکانس‌های مایکروویو است و نسبت انرژی ذخیره‌شده به انرژی تلف‌شده در هر چرخه نوسان میدان الکتریکی یا مغناطیسی را نشان می‌دهد (۳۰). به بیان ساده، فاکتور کیفیت شاخص بازدهی یک ماده در پاسخ به میدان‌های الکترومغناطیسی است. ضریب دمایی فرکانس رزونانس^۵ (τ_f)، پارامتری است که پایداری حرارتی رزوناتور را تعیین می‌کند. τ_f نشان می‌دهد که چقدر فرکانس رزونانس با تغییر دما تغییر می‌کند. دستگاه‌های الکترونیکی مبتنی بر رزوناتورهای مایکروویو نیاز دارند که مقادیر τ_f نزدیک به صفر باشد. ویژگی‌های ساختاری کوردیریت شامل وجود فضاهای خالی بلوری گسترده و ساختار باز که امکان جانشینی یونی را فراهم می‌کند، اتصالات قوی بین چهاروجهی‌ها که موجب پایداری حرارتی بالا می‌شود و همچنین وجود فضاهای خالی متقارن که بر پراکندگی میدان الکتریکی و به‌تبع آن بر خواص دی‌الکتریک تأثیر می‌گذارد، می‌باشد (۳۱-۳۷).

یکی از مفاهیم نوین در طراحی مواد چندجزیی، استفاده از انتروپی اختلاط به‌عنوان محرکی برای پایداری ساختاری و یکنواختی فاز است و زمانی به‌کار می‌رود که چندین کاتیون

می‌شود. این افزایش، به‌ویژه در ترکیبات دو یا سه‌کاتیونی، اهمیت یافته و زمینه‌ساز بهبود عملکرد در کاربردهای دی‌الکتریک با فرکانس بالا می‌گردد. جانشینی کاتیونی در شبکه بلوری، یکی از روش‌های کلیدی برای بهینه‌سازی خواص عملکردی سرامیک‌هاست (۴۳-۴۹).

در طراحی پیشرفته سرامیک‌ها، به‌ویژه الکتروسرامیک‌هایی که در فرکانس‌های بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، انتروپی اختلاط به‌عنوان یک پارامتر ترمودینامیکی کلیدی شناخته می‌شود. افزودن هم‌زمان چندین نوع کاتیون در یک شبکه بلوری، منجر به افزایش انتروپی اختلاط می‌گردد که می‌تواند پایداری فاز، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک را تحت تأثیر قرار دهد (۵۳-۵۰). با توجه به مقدار ΔS_{mixing} ، ترکیبات را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم کرد (۵۴): (۱) سرامیک‌های با انتروپی پایین: $\Delta S_{\text{mixing}} < 1$ ، (۲) سرامیک‌های با انتروپی متوسط: $1/5 < \Delta S_{\text{mixing}} \leq 1/0$ و (۳) سرامیک‌های با انتروپی بالا: $\Delta S_{\text{mixing}} > 1/5$.

افزایش انتروپی، موجب کاهش انرژی آزاد گیبس می‌شود که طبق رابطه (۲) محاسبه می‌گردد:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

مطابق با این رابطه، افزایش تغییرات انتروپی (ΔS) موجب کاهش تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) می‌شود که این امر تمایل سیستم به تشکیل فازهای پایدار و تک‌فاز را افزایش می‌دهد. این ویژگی، به‌خصوص در فرآیندهای سینتر الکتروسرامیک‌ها در دماهای بالا اهمیت دارد؛ زیرا منجر به کاهش احتمال تشکیل فازهای ثانویه، کنترل بهتر ریزساختار، افزایش دانسیته و توزیع یکنواخت‌تر عناصر در شبکه کریستالی می‌گردد. در نتیجه، ویژگی‌های عملکردی مانند افزایش $Q \times f$ (یا کاهش $\tan \delta$) و بهبود τ_f حاصل می‌شود (۹، ۵۵ و ۵۶). از دیدگاه ترمودینامیکی، افزایش مقدار ΔS_{mixing} سبب کاهش انرژی آزاد گیبس شده و در نتیجه، پایداری فازی را در دماهای بالا افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، افزایش بی‌نظمی پیکربندی موجب تغییر در توزیع الکترونی و قطبش‌پذیری شبکه می‌شود. زمانی که در شبکه بلوری کوردیریت، کاتیون‌هایی با شعاع یونی و ظرفیت متفاوت نظیر

مختلف در یک بلوری به‌صورت تصادفی جانشین می‌شوند. این پدیده، به‌ویژه در ترکیبات سرامیکی چندکاتیونی، منجر به ایجاد ساختارهای تک‌فازی پایدار و ریزساختارهای همگن می‌گردد. در سال‌های اخیر، مفهوم انتروپی اختلاط^۶ به یکی از رویکردهای نوین و جذاب در طراحی سرامیک‌های دی‌الکتریک تبدیل شده است (۳۲ و ۳۹-۳۶). برخلاف روش‌های کلاسیک که تمرکز آن‌ها بر بهینه‌سازی یک یا دو مؤلفه محدود بود، در این روش جدید، چندین کاتیون با درصدهای تقریباً برابر در یک جایگاه بلوری جایگزین می‌شوند. این رویکرد با بهره‌گیری از انتروپی بالا، منجر به افزایش پایداری ترمودینامیکی، جلوگیری از جدایش فازی و در نهایت بهبود ویژگی‌های عملکردی مواد می‌شود. ایده مذکور، در ادامه مسیر توسعه آلیاژهای با انتروپی بالا شکل گرفته و امروزه به‌صورت گسترده در طراحی و ساخت سرامیک‌های با انتروپی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹ و ۴۲-۳۸). انتروپی اختلاط (در دمای ثابت) برای سیستمی متشکل از n مؤلفه با نسبت‌های مولی متفاوت، مطابق با رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$\Delta S_{\text{mixing}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (1)$$

که در آن R ثابت عمومی گاز ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) است و C_i کسر مولی هر مؤلفه در ترکیب را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار انتروپی زمانی به دست می‌آید که همه مؤلفه‌ها با نسبت مساوی در ترکیب حضور داشته باشند. افزایش انتروپی اختلاط همچنین با ایجاد ساختارهای بلوری یکنواخت‌تر و مهار فازهای ناخواسته، منجر به بهبود کیفیت تشدید، کاهش پراکندگی خواص و پایداری بهتر در برابر تغییرات دمایی می‌شود. علاوه بر این، در برخی ترکیبات گزارش شده است که دمای سینتر کاهش می‌یابد، پدیده‌ای که به کاهش انرژی سطحی مرزخانه‌ها در سیستم‌های با انتروپی بالا نسبت داده می‌شود.

انتروپی اختلاط، به‌عنوان یک عامل کلیدی در طراحی سرامیک‌های پیشرفته، نقش بسزایی در پایداری فازی، یکنواختی ریزساختار و بهبود خواص دی‌الکتریک ایفا می‌کند. در سرامیک‌های کوردیریتی، جانشینی یون Al^{3+} با چند کاتیون به‌صورت هم‌زمان موجب افزایش انتروپی اختلاط (ΔS_{mixing})

Mn^{4+} و Ni^{2+} جانشین شوند، اختلاف در بار الکتریکی، اندازه یونی و الکترونگاتیویته، منجر به ایجاد ناهمگنی الکترواستاتیکی در شبکه بلوری می‌گردد. این ناهمگنی‌ها سبب بروز اعوجاج در ساختار بلوری شده و تغییرات موضعی در موقعیت یون‌های اکسیژن و جابجایی نسبی آن‌ها در نواحی کوتاه‌برد را به دنبال دارد. در حضور میدان الکتریکی خارجی، نواحی دارای بی‌نظمی ساختاری پاسخ قطبشی قوی‌تری از خود نشان می‌دهند که این امر به صورت افزایش قطبش‌پذیری موضعی و در نهایت بهبود پاسخ دی‌الکتریک ماده بروز می‌یابد (۴۳-۴۱).

یکی دیگر از پارامترهای مهم در طراحی این ترکیبات، پارامتر اعوجاج شبکه δ (رابطه ۳) است که میزان ناهماهنگی در شعاع یونی کاتیون‌های جانشین را نشان می‌دهد:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3)$$

در اینجا C_i کسر مولی هر کاتیون، r_i شعاع یونی هر کاتیون و \bar{r} میانگین شعاع کاتیون‌ها است (۴۴-۴۲، ۵۷ و ۵۸). مقدار بالای δ معمولاً منجر به ناپایداری فاز یا تشکیل فازهای ثانویه می‌گردد؛ بنابراین، طراحی موفق سرامیک‌های با انترویی بالا باید شامل توازن میان انترویی، شعاع یونی و بار الکتریکی کاتیون‌ها باشد. هرچه مقدار δ بزرگ‌تر باشد، تنش شبکه‌ای و احتمال تشکیل فازهای ثانویه افزایش می‌یابد، درحالی‌که δ پایین‌تر منجر به پایداری و رفتار سینتر بهتر می‌شود. افزایش δ همچنین می‌تواند پراکندگی میدان الکتریکی بیشتر و تلفات دی‌الکتریک بالاتری ایجاد کند، درحالی‌که مقدار بهینه δ موجب عملکرد بهتر خواص رزونانس می‌شود (۵۰ و ۵۹-۶۱)؛ بنابراین، با توجه به موارد ذکرشده در بالا، برای طراحی مؤثر، معمولاً از ترکیب دو پارامتر کلیدی استفاده می‌شود: انترویی اختلاط (ΔS_{mixing}) که برای پیش‌بینی پایداری فاز به کار می‌رود و اعوجاج شبکه (δ) که نقش مهمی در ارزیابی ناهماهنگی ساختاری دارد. این دو پارامتر به صورت مکمل، امکان تحلیل دقیق‌تر و بهینه‌سازی ساختار مواد را فراهم می‌کنند.

در مورد سرامیک‌های کوردیریتی، جانشینی یون Al^{3+} با چند

کاتیون مانند Mn^{4+} ، Ni^{2+} ، Fe^{3+} و Co^{2+} به صورت هم‌زمان می‌تواند موجب افزایش قابل توجه انترویی اختلاط گردد. این افزایش انترویی، همراه با انتخاب مناسب یون‌های با شعاع نزدیک، منجر به تولید سرامیک‌هایی با خواص دی‌الکتریک قابل قبول، پایداری ساختاری بالا و عملکرد مناسب در فرکانس‌های بالا خواهد شد (۳۸، ۵۱، ۵۸ و ۶۶-۶۲).

در این تحقیق، اثر جانشینی هم‌زمان یون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} بر رفتار سینتر، ساختار کریستالی، ریزساختار، انترویی اختلاط (ΔS_{mixing}) و خواص دی‌الکتریک در فرکانس مایکروویو الکتروسرامیک‌های کوردیریتی مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به بار یون Ni^{2+} ، این یون می‌تواند جایگزین Mg^{2+} شود، اما در فرمولاسیون حاضر آلومینیوم کاهش یافته و جایگاه‌های منیزیم به صورت استوکیومتری کاملاً اشغال شده‌اند؛ بنابراین موقعیت خالی برای استقرار نیکل در زیرشبکه منیزیم وجود ندارد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز ترکیبات $Mg_2Al_{4-x}(Mn^{4+}Ni^{2+})_xSi_5O_{18}$ با مقادیر ۰/۵۰ و ۰/۲۵ از روش سنتز و سینتر حالت جامد استفاده شد. مواد اولیه به کار رفته شامل پودرهای با خلوص بسیار بالا بودند که مشخصات آن‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

در مرحله نخست، پودرهای MgO و SiO_2 به منظور حذف رطوبت و CO_2 جذب‌شده، به ترتیب در دماهای $1000^\circ C$ و $500^\circ C$ به مدت سه ساعت کلسینه شدند (۳۲)، درحالی‌که سایر مواد اولیه به مدت ۲۴ ساعت در دمای $120^\circ C$ خشک شدند. سپس مطابق با فرمولاسیون هر ترکیب، مواد اولیه براساس نسبت‌های استوکیومتری (جدول ۲) توزین و به مدت ۶ ساعت در حضور اتانول به عنوان محیط غیرآبی، با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با سرعت 220 دور بر دقیقه آسیاب شدند. دوغاب حاصل پس از آسیاب اولیه، به مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک و پس از عبور از الک مش 100 ، در دمای $1200^\circ C$ به مدت چهار ساعت کلسینه شد. عملیات آسیاب

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در ترکیب

مواد اولیه	فرمول شیمیایی	وزن مولی (g/mol)	اندازه ذرات (μm)	ظاهر	درصد خلوص	شرکت تولیدکننده
اکسید منیزیم	MgO	۴۰٫۳	۱-۱۰	پودر سفید	۹۹٫۹۹ %	Aladdin/China
آلومینا	Al ₂ O ₃	۱۰۱٫۹۶	۰٫۱-۵	پودر سفید	۹۹٫۹۹ %	Aladdin/China
سیلیس	SiO ₂	۶۰٫۰۸	< ۲	پودر سفید	۹۹٫۹۹ %	Aladdin/China
اکسید منگنز (IV)	MnO ₂	۸۶٫۹۴	۰٫۵-۵	پودر خاکستری	۹۹٫۹۵ %	Aladdin/China
اکسید نیکل (II)	NiO	۷۴٫۶۹	۱-۵	پودر سبز تیره	۹۹٫۹۹ %	Aladdin/China

جدول ۲- نسبت‌های استوکیومتری $Mg_2Al_{4-x}(Mn^{4+}Ni^{2+})_xSi_5O_{18}$ با مقادیر $x=0, 0,25$ و $0,50$

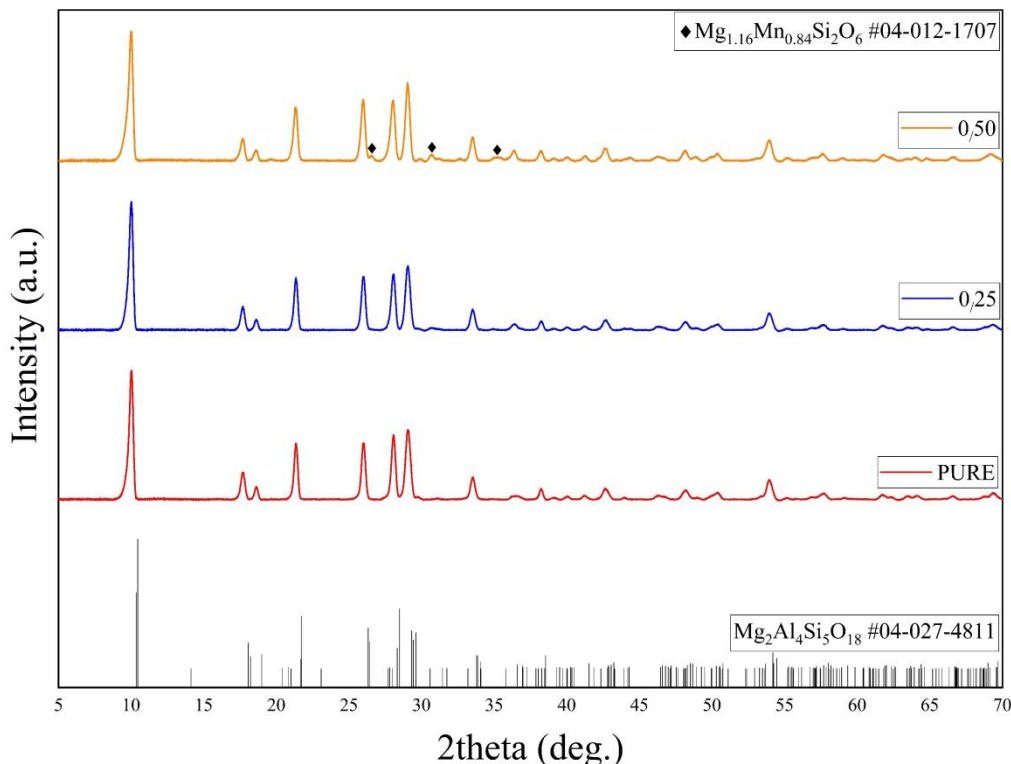
نسبت‌های استوکیومتری	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	NiO
جرم مولی	۴۰٫۳۰۴۴	۱۰۱٫۹۶۱۲۸	۶۰٫۰۸۴۳	۸۶٫۹۳۶۸۵	۷۴٫۶۹۲۸
$x=0$	۲	۲	۵	-	-
$x=0,25$	۲	۱٫۸۷۵	۵	۰٫۱۲۵	۰٫۱۲۵
$x=0,50$	۲	۱٫۷۵۰	۵	۰٫۲۵	۰٫۲۵

همچنین طیف‌سنجی رامان^{۱۲} با دستگاه JEOL JSM6380LV و ساخت کشور ژاپن بررسی گردید. همچنین طیف‌سنجی رامان^{۱۲} با دستگاه Raman spectroscopy Horiba Evo Nano در دانشگاه Hangzhou Dianzi کشور چین انجام شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه کوردیریت خالص ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) و نمونه‌های جانشین شده با کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} با درصدهای $0,50$ و $x=0,25$ در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج XRD نشان داد که در نمونه خالص و نمونه با مقدار جانشینی $x=0,25$ ، تنها فاز کوردیریت مشاهده می‌شود که بیانگر تشکیل محلول جامد در این ترکیبات است. عدم حضور فاز ثانویه در این نمونه‌ها حاکی از انحلال یون‌های جانشین در شبکه کوردیریت و حفظ ساختار بلوری آن می‌باشد. اگرچه احتمال حضور مقادیر بسیار اندک از فازهای ثانویه به دلیل محدودیت حساسیت تکنیک XRD قابل رد نیست، اما عدم مشاهده پیک‌های اضافی و همچنین جابه‌جایی منظم پیک‌ها در

ثانویه نیز تحت شرایط مشابه مرحله نخست انجام گرفت. پودرهای نهایی پس از عبور از الک مش 100μ ، با محلول 10% در پلی‌وینیل‌الکل^۹ در هاون عقیق مخلوط و سپس با عبور از الک مش 60μ گرانوله شدند. در ادامه، گرانول‌های تهیه شده با استفاده از قالب فولادی و تحت فشار 150 MPa به شکل قرص‌هایی با قطر 12 mm و ضخامت تقریباً 4 mm پرس شدند. برای حذف PVA، نمونه‌های پرس شده به مدت چهار ساعت در دمای $650\text{ }^\circ\text{C}$ حرارت داده شدند و سپس فرآیند نهایی سیتتر در محدوده دمایی $1250\text{ }^\circ\text{C}$ - $1440\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت چهار ساعت انجام شد. نرخ گرمایش و سرمایش (تا دمای $800\text{ }^\circ\text{C}$) به ترتیب $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ و $4\text{ }^\circ\text{C/min}$ در نظر گرفته شد. دانسیته نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. فازهای موجود در نمونه‌های سیتتر شده با به‌کارگیری پراش پرتو ایکس^{۱۰} با دستگاه DteX250(H) و منبع تابش Cu K α مورد بررسی قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک از دستگاه Microwave Network Analyzer مدل Keysight N5234B PNA-L استفاده شد. ریزساختار نمونه‌ها با تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۱} مدل



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه خالص، $x=0.25$ و $x=0.50$.

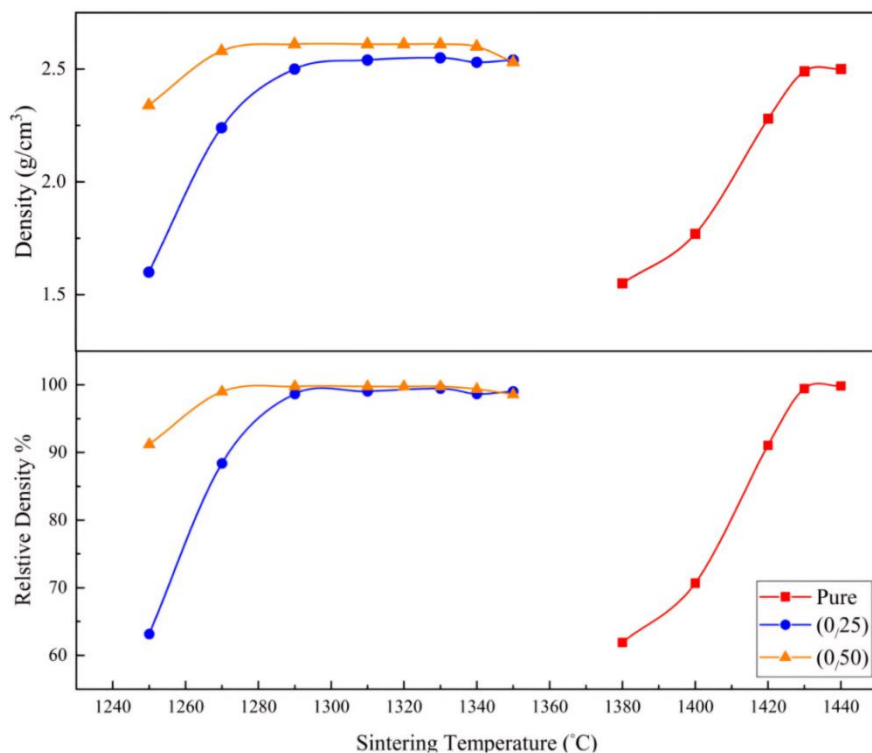
$1440^\circ C$ حاصل شد. این رفتار نشان می‌دهد که مکانیزم‌های سینتر در دماهای بالا فعال می‌شوند و این امر به وجود پیوندهای قوی یونی در ساختار کوردیریت نسبت داده می‌شود (۶۷، ۳۶) و (۶۸). در مقابل، نمونه‌های جانشین شده با مقادیر مختلف Mn^{4+} و Ni^{2+} در دماهای بسیار پایین‌تر، حدود $100^\circ C$ کمتر از نمونه خالص، چگالش مطلوب‌تری را نشان می‌دهند. در نمونه با $x=0.25$ دانسیته از حدود $1250^\circ C$ به سرعت افزایش یافته و در حوالی $1330^\circ C$ به مقدار اشباع نزدیک به 2.55 g/cm^3 می‌رسد. این رفتار بیانگر تسهیل فرآیند سینتر در اثر جانشینی کاتیونی و احتمالاً ناشی از کاهش انرژی سطحی و افزایش نرخ نفوذ در طول فرآیند سینتر است (۷۰ و ۶۹). نمونه با $x=0.50$ نیز تراکم بالایی را در محدوده $1290-1330^\circ C$ نشان می‌دهد؛ علاوه بر این، تشکیل فاز ثانویه با دمای ذوب پایین‌تر نیز می‌تواند یکی از عوامل مؤثر در تغییر رفتار سینتر و کاهش دمای چگالش باشد.

طیف‌های رامان نمونه‌های خالص و جانشین شده با مقادیر

الگوی پراش، مؤید تشکیل محلول جامد و تغییر پارامترهای شبکه در اثر جانشینی یونی است.

با افزایش میزان جانشینی به $x=0.25$ ، پیک‌های مربوط به فاز ثانویه $Mg_{1.16}Mn_{0.84}Si_2O_6$ در الگوی XRD ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده عبور از حد حلالیت ساختاری در شبکه کوردیریت است. ظهور این فاز بیانگر آن است که در این سطح از جانشینی، بخشی از یون‌های افزوده شده دیگر قادر به انحلال کامل در ساختار میزبان نبوده و منجر به تشکیل فاز ثانویه شده‌اند.

تغییرات دانسیته نمونه‌های کوردیریت خالص و ترکیبات جانشین شده با کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} در مقادیر 0.50 و 0.25 ، در بازه دمایی $1250-1440^\circ C$ ، در شکل (۲) و جدول‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. در نمونه کوردیریت خالص، دانسیته در دماهای پایین‌تر از $1400^\circ C$ بسیار پایین باقی می‌ماند، در حالی که با عبور از این دما، افزایش قابل توجهی در دانسیته مشاهده می‌شود، به طوری که بیشینه دانسیته حدود 2.50 g/cm^3 (نزدیک به مقدار تئوری 2.51 g/cm^3) در دمای



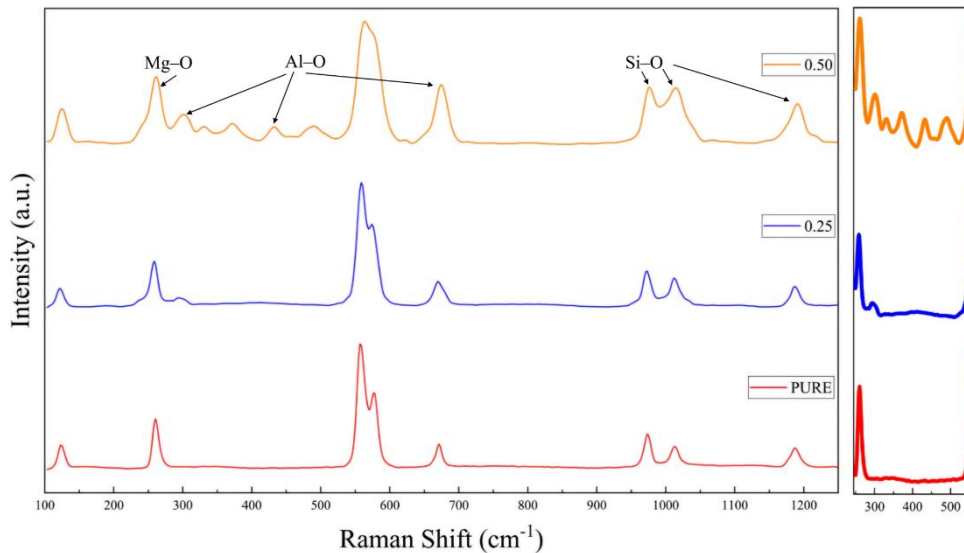
شکل ۲- دانسیته و دانسیته نسبی نمونه‌های خالص، $x=0,25$ و $x=0,50$ در دماهای مختلف.

جدول ۳- دانسیته و دانسیته نسبی نمونه‌های خالص، $x=0,25$ و $x=0,50$ در دماهای مختلف

دما سینتر (°C)	دانسیته نسبی نمونه $x=0,50$	دانسیته نمونه $x=0,50$	دانسیته نسبی نمونه $x=0,25$	دانسیته نمونه $x=0,25$	دانسیته نسبی نمونه خالص	دانسیته نمونه خالص
۱۲۵۰	۹۱,۱۹	۲,۳۴	۶۳,۱۴	۱,۶		
۱۲۷۰	۹۱,۹۸	۲,۵۴	۸۸,۳۹	۲,۲۴		
۱۲۹۰	۹۹,۷۶	۲,۵۶	۹۸,۶۵	۲,۵۰		
۱۳۱۰	۹۹,۷۶	۲,۵۶	۹۹,۰۵	۲,۵۱		
۱۳۲۰	۹۹,۷۶	۲,۵۶				
۱۳۳۰	۹۹,۷۶	۲,۵۶	۹۹,۴۴	۲,۵۲		
۱۳۴۰	۹۹,۳۷	۲,۵۵	۹۸,۶۵	۲,۵۰		
۱۳۵۰	۹۸,۵۹	۲,۵۳	۹۹,۰۵	۲,۵۱		
۱۳۶۰						
۱۳۷۰						
۱۳۸۰					۶۰,۹۰	۱,۵۵
۱۳۹۰						
۱۴۰۰					۷۰,۶۸	۱,۷۷
۱۴۱۰						
۱۴۲۰					۹۱,۰۵	۲,۲۸
۱۴۳۰					۹۹,۴۴	۲,۴۹
۱۴۴۰					۹۹,۸۱	۲,۵۰

جدول ۴- دانسیته، دانسیته نسبی و دانسیته تئوری نمونه‌های بهینه خالص، $X=0.50$ و $X=0.25$

نمونه	دانسیته	دانسیته نسبی	دانسیته تئوری	جرم مولی	دما سینتر (°C)
0.00	2.49	99.44	2.504	584.9529	1430
0.25	2.50	98.65	2.535	592.4112	1340
0.50	2.56	99.76	2.566	599.8699	1330

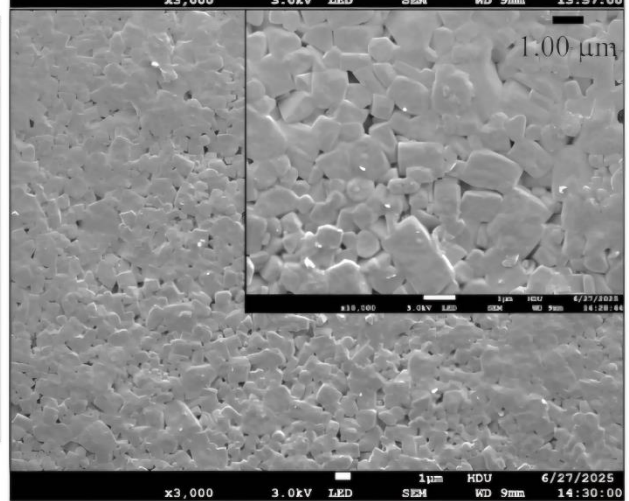
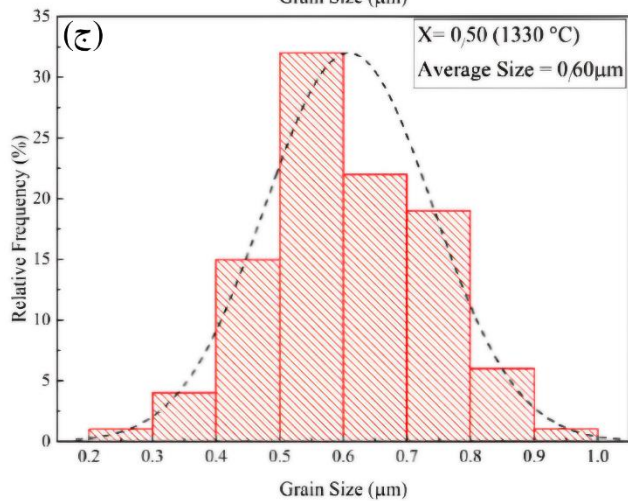
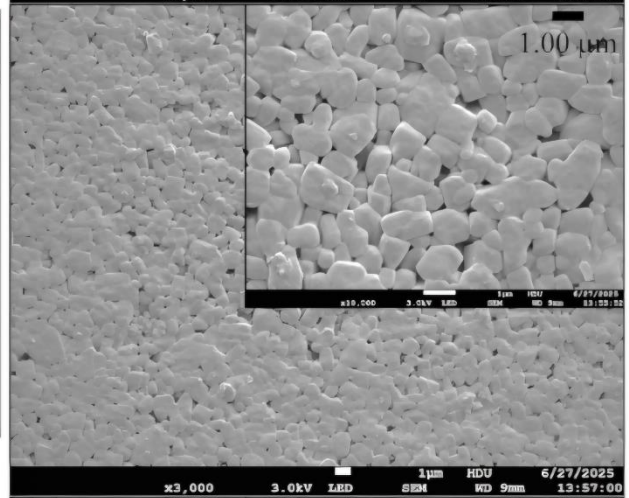
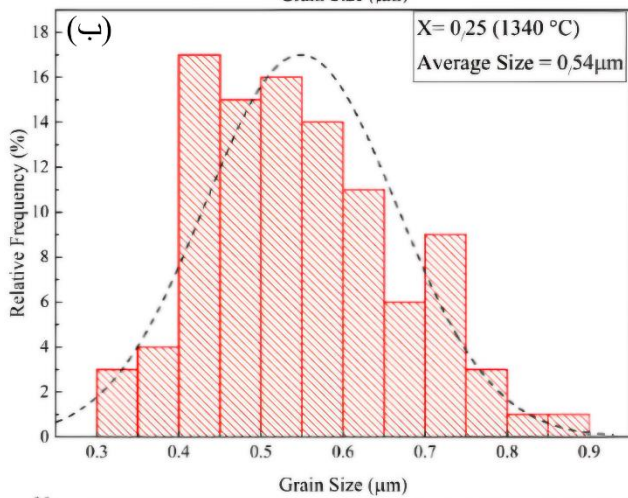
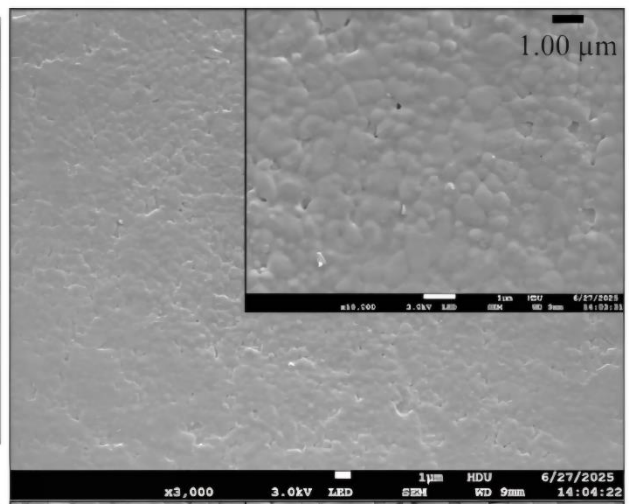
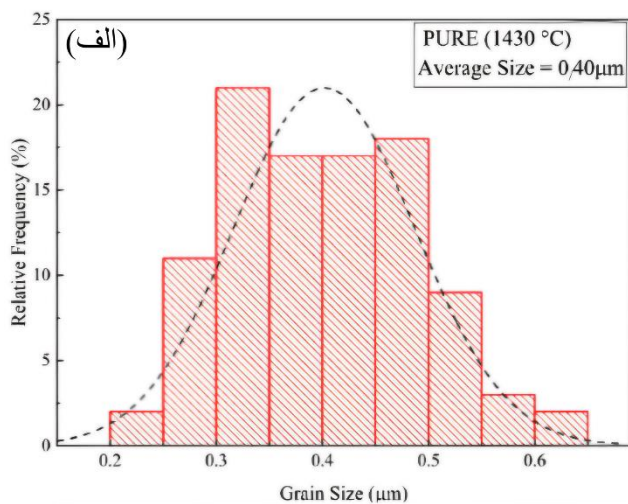


شکل ۳- طیف‌های رامان نمونه‌های خالص، $X=0.50$ و $X=0.25$.

نمونه $X=0.50$ نشان‌دهنده کاهش نظم ساختاری، افزایش میرایی ارتعاشات شبکه و در نهایت افزایش انترپوی اختلاط در ساختار کوردپریت است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های سینتر شده در دمای بهینه هر ترکیب، در شکل (۴) ارائه شده است. نمونه کوردپریت خالص که در دمای 1430°C سینتر شده، دارای ریزساختار متراکم با اندازه دانه‌های یکنواخت و زیرمیکرونی (میانگین اندازه دانه حدود $0.40\ \mu\text{m}$) است. همچنین، نبود تخلخل قابل توجه در ریزساختار این نمونه با نتایج دانسیته تطابق کامل دارد. با جانشینی هم‌زمان کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} ، اندازه دانه‌ها افزایش یافته و میزان تخلخل در مقایسه با نمونه خالص بیشتر می‌شود. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که مورفولوژی دانه‌ها از حالت کروی به شکل چندوجهی تغییر می‌یابد. رشد بیشتر دانه‌ها در ترکیبات جانشین شده، آن هم در دمایی حدود 100°C

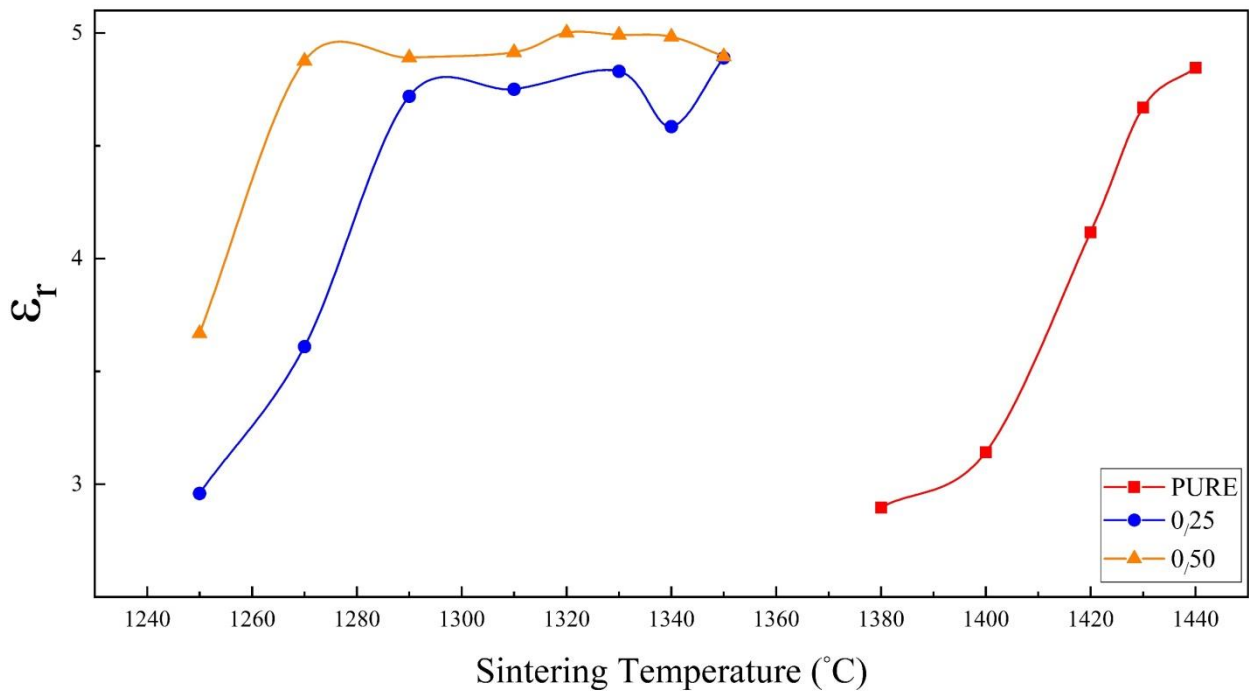
$X=0.50$ و $X=0.25$ در محدوده $1000\text{--}1200\ \text{cm}^{-1}$ (شکل ۳)، مورد بررسی قرار گرفت. در نمونه خالص کوردپریت، سه ناحیه ارتعاشی اصلی در بازه‌های $250\text{--}300\ \text{cm}^{-1}$ ، $550\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$ و $950\text{--}1150\ \text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به ترتیب به حالت‌های ارتعاشی پیوندهای Mg-O ، Al-O و Si-O مربوط بوده و بیانگر نظم شبکه‌ای بالای واحدهای $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ می‌باشد. در نمونه‌های جانشین شده با مقادیر $X=0.50$ و $X=0.25$ ، پیک‌های مشخصی در محدوده $250\text{--}550\ \text{cm}^{-1}$ ظاهر شده است که عمدتاً به حالت‌های خمشی و کششی پیوندهای Al-O مربوط می‌شوند. این پیک‌ها نسبت به نمونه خالص اندکی به مقادیر کمتر (سمت فرکانس‌های بالاتر) جابه‌جا شده و پهن‌تر نیز شده‌اند. این تغییرات را می‌توان ناشی از تفاوت شعاع یونی Mn^{4+} با Ni^{2+} و Al^{3+} دانست که منجر به افزایش بی‌نظمی شبکه‌ای و ایجاد تغییر در طول پیوندهای Al-O-Si می‌شود (۷ و ۷۱). افزایش قابل توجه پهنای پیک‌ها در



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و میانگین اندازه دانه‌های: الف) نمونه خالص، ب) نمونه $X=0,25$ و ج) نمونه $X=0,50$.

همچنین براساس نتایج XRD، حضور فاز ثانویه با دمای ذوب پایین‌تر و احتمال وقوع سینتر مبتنی بر فاز مذاب نیز می‌تواند یکی

پایین‌تر از دمای بهینه کوردیریت خالص، نشان می‌دهد که نیروی محرکه سینتر و نرخ نفوذ با جانشینی کاتیونی افزایش می‌یابد.



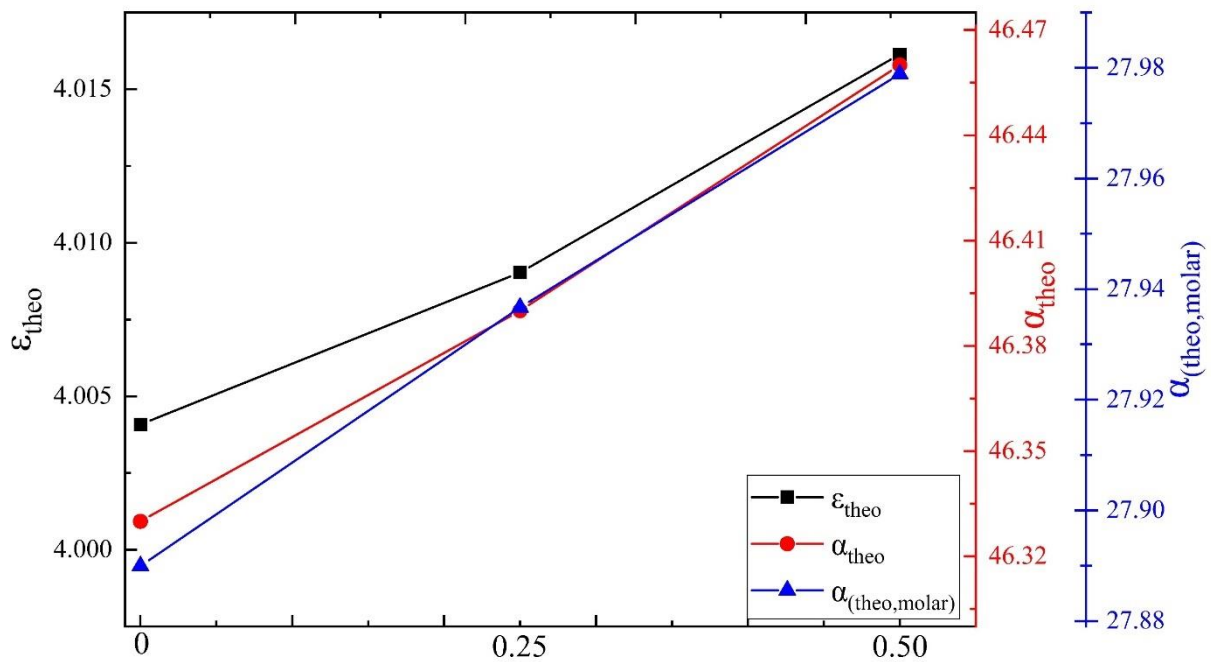
شکل ۵- ضریب گذردهی نسبی (ϵ_r) نمونه‌های خالص، $x=0,25$ و $x=0,50$ در دماهای سینتر مختلف.

و میانگین اندازه دانه به ترتیب به $0,54 \mu\text{m}$ و $0,60 \mu\text{m}$ افزایش می‌یابد. در این نمونه‌ها نیز ریزساختار همگن باقی مانده است اما جانشینی کاتیونی و سینتر جزئی فاز مذاب (برای نمونه $x=0,50$)، سبب افزایش نرخ نفوذ و رشد کنترل شده دانه‌ها شده و در نتیجه، افزایش تدریجی اندازه دانه را در پی داشته است.

شکل (۵)، تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) نمونه‌های مختلف سینتر شده در بازه دمایی $1250-1440^\circ\text{C}$ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه‌ها با افزایش دما، مقدار ثابت دی‌الکتریک افزایش یافته و پس از رسیدن به دمای بهینه سینتر، به حالت اشباع رسیده و سپس به‌طور تدریجی کاهش پیدا می‌کند. از آنجا که مقدار ثابت دی‌الکتریک به‌طور مستقیم با دانسیته و میزان تخلخل آن مرتبط است، روند مشاهده شده تطابق خوبی با رفتار چگالش نمونه‌ها دارد. مقادیر ثابت دی‌الکتریک $4,84$ ، $4,88$ و 5 به ترتیب برای نمونه‌های خالص، $x=0,25$ و $x=0,50$ به دست آمد. از آنجا که ثابت دی‌الکتریک علاوه بر تخلخل، به پارامترهای اجزاء تشکیل دهنده ساختار نیز وابسته است، افزایش ثابت دی‌الکتریک با افزایش میزان جانشینی

از عوامل مؤثر در افزایش نیروی محرکه سینتر و رشد دانه محسوب شود. نمونه‌هایی که کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} جایگزین شده‌اند، دانسیته تئوری پایین‌تری دارند که در تصاویر SEM نیز به‌وضوح مشاهده می‌شود و ساختار آن‌ها نسبت به نمونه خالص متخلخل‌تر است. با وجود دانسیته نسبی بالا، این کاهش دانسیته تئوری، موجب افزایش تخلخل بین‌دانه‌ای می‌شود؛ بنابراین، تصاویر SEM با داده‌های دانسیته نسبی و دانسیته تئوری هم‌راستا بوده و نشان‌دهنده ریزساختار متخلخل ناشی از جانشینی است.

بر اساس نمودارهای توزیع اندازه دانه (شکل ۴)، مربوط به نمونه کوردیریت خالص و نمونه‌های جانشین شده، تغییرات ریزساختاری قابل توجهی قابل مشاهده است. در نمونه خالص سینتر شده در 1430°C ، توزیع اندازه دانه تقریباً متقارن بوده و بیشترین فراوانی نسبی در بازه $0,3-0,5 \mu\text{m}$ قرار دارد. میانگین اندازه دانه در این نمونه در حدود $0,40 \mu\text{m}$ است. توزیع باریک اندازه دانه‌ها نشان‌دهنده رشد یکنواخت و همگن در حین فرآیند سینتر می‌باشد. در نمونه‌های جانشین شده با مقادیر $0,50$ و $x=0,25$ ، توزیع اندازه دانه نسبت به نمونه خالص گسترده‌تر شده



شکل ۶- گذردهی تئوری، قطبش و قطبش پذیری مولی تئوری.

کلازیوس-موسوتی سازگار است (رابطه ۵). پارامتر α_{theo} بیانگر قطبش پذیری تئوری (ذاتی) ماده بوده و قطبش پذیری شبکه بلوری را به ازای هر واحد فرمولی منعکس می‌کند. پارامتر $\alpha_{\text{theo,molar}}$ قطبش پذیری مولی تئوری است که به صورت مجموع قطبش پذیری تمامی یون‌ها در یک مول از ترکیب محاسبه می‌شود. این دو پارامتر در کنار یکدیگر، معیاری از پاسخ دی‌الکتریک ذاتی ماده را هم در مقیاس واحد فرمولی و هم در مقیاس مولی فراهم می‌کنند و مستقل از اثرات تخلخل یا ریزساختار هستند.

$$\alpha_{\text{theo}} = 2\alpha_{\text{Mg}^{2+}} + (4-x)\alpha_{\text{Al}^{3+}} + X \times (0.5 \times \alpha_{\text{Mn}^{4+}} + 0.5 \times \alpha_{\text{Ni}^{2+}}) + 5\alpha_{\text{Si}^{4+}} + 18\alpha_{\text{O}^{2-}} \quad (4)$$

که در آن $\alpha_{\text{Si}^{4+}} = 0.87 \text{ \AA}^3$ ، $\alpha_{\text{Al}^{3+}} = 0.79 \text{ \AA}^3$ ، $\alpha_{\text{Mg}^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}^3$ ، $\alpha_{\text{Mn}^{4+}} = 0.85 \text{ \AA}^3$ و $\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 1.23 \text{ \AA}^3$ ، $\alpha_{\text{O}^{2-}} = 2.01 \text{ \AA}^3$ می‌باشند. ثابت دی‌الکتریک تئوری (ϵ_{theo}) با استفاده از رابطه کلازیوس-موسوتی (رابطه ۵) محاسبه شد:

$$\epsilon_{\text{theo}} = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_{\text{theo}}}{3V_m - 4\pi\alpha_{\text{theo}}} \quad (5)$$

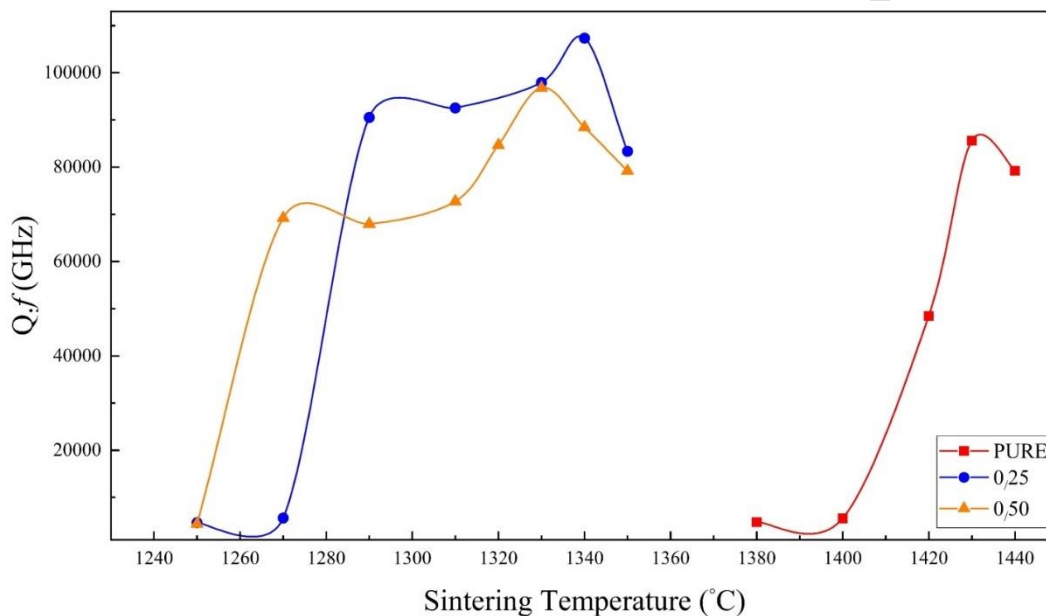
ϵ_{theo} ثابت دی‌الکتریک تئوری است، V_m حجم مولی ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

کاتیونی را می‌توان به قابلیت پلاریزاسون بالاتر (2.64) Mn^{4+} و 1.23) Ni^{2+} در مقایسه با 0.79) Al^{3+} نسبت داد.

شکل (۶)، تغییرات ثابت دی‌الکتریک تئوری (ϵ_{theo}) را به همراه قطبش پذیری کل تئوری (α_{theo}) و قطبش پذیری مولی تئوری ($\alpha_{\text{theo,molar}}$)، به عنوان تابعی از میزان جانشینی x نشان می‌دهد. با افزایش مقدار x ، ϵ_{theo} افزایش تدریجی و یکنواختی را از حدود 4.004 در نمونه خالص و تا حدود 4.016 در نمونه 0.50 نشان می‌دهد. این روند به افزایش قطبش پذیری کل سامانه ناشی از جانشینی هم‌زمان یون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} نسبت داده می‌شود. جدول (۵)، مقادیر بهینه ϵ_{theo} ، α_{theo} و $\alpha_{\text{theo,molar}}$ را برای تمامی نمونه ارائه می‌دهد. به طور هم‌زمان، هر دو پارامتر $\alpha_{\text{theo,molar}}$ و α_{theo} با افزایش مقدار جانشینی روند افزایشی تقریباً خطی از خود نشان می‌دهند؛ به گونه‌ای که α_{theo} از حدود 46.33 به 46.46 افزایش یافته و $\alpha_{\text{theo,molar}}$ نیز از تقریباً $27.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ به 27.98 می‌رسد. همبستگی قوی میان ϵ_{theo} و پارامترهای قطبش پذیری، تأیید می‌کند که افزایش مشاهده شده در ثابت دی‌الکتریک تئوری، به طور مستقیم توسط افزایش قطبش پذیری تئوری کنترل می‌شود؛ موضوعی که با رابطه

جدول ۵- گذردهی تئوری، قطبش و حجم مولی نمونه‌های خالص و جانشین شده

نمونه	ϵ_{theo}	$\alpha_{theo} (\text{\AA}^3)$	$\alpha_{theo, molar} (\text{cm}^3/\text{mol}^3)$	V_m
۰,۰۰	۴,۰۰۴۰۸۵	۴۶,۳۳	۲۷,۸۸۹۹۶۶	۳۸۷,۸۷۰۲۹۱۷
۰,۲۵	۴,۰۰۹۰۳۳	۴۶,۳۹	۲۷,۹۳۶۶۹۴	۳۸۸,۰۵۳۵۴۵۵
۰,۵۰	۴,۰۱۶۱۳۸	۴۶,۴۶	۲۷,۹۷۸۸۸۸	۳۸۸,۱۸۲۰۴۷۳



شکل ۷- فاکتور کیفیت (Qxf) نمونه‌های خالص، $x=0,50$ و $x=0,25$ در دماهای مختلف سینتر.

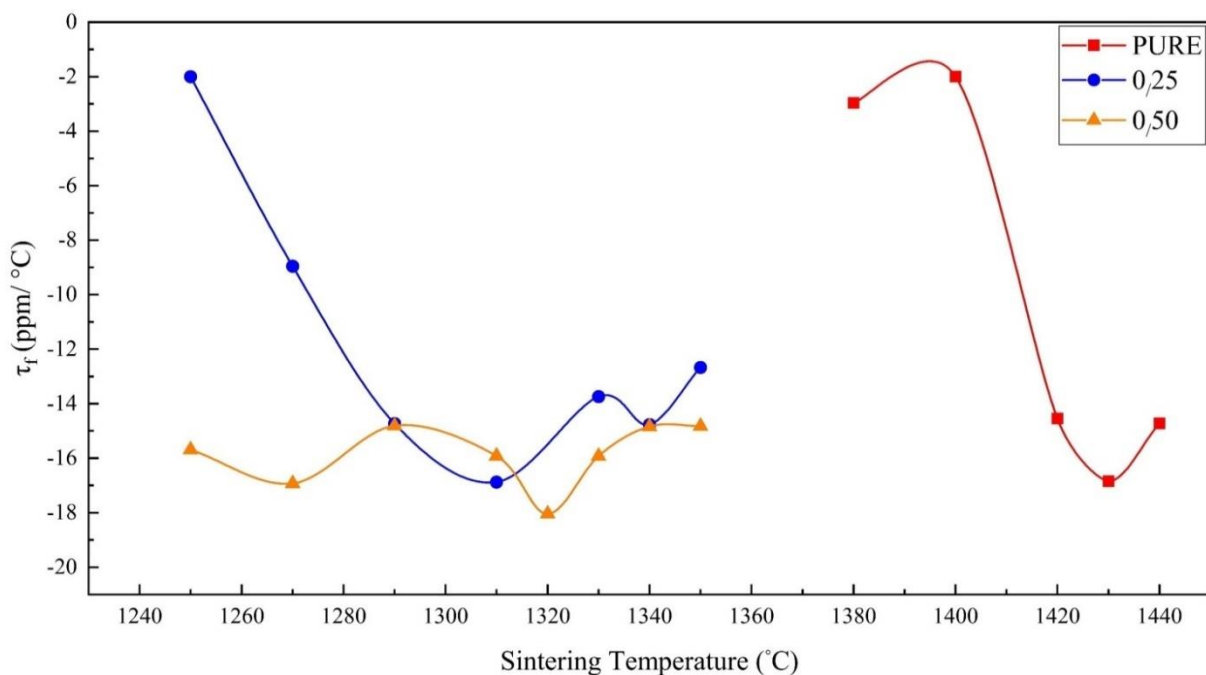
ناکامل بودن فرآیند سینتر، تخلخل زیاد، اندازه دانه‌های کوچک و تعداد بالای مرز دانه است که همگی موجب افزایش تلفات دی‌الکتریک می‌شوند. با افزایش دمای سینتر تا 1430°C ، یک افزایش ناگهانی در مقدار فاکتور کیفیت مشاهده شده و این پارامتر به مقدار بیشینه 85601 GHz می‌رسد. جانشینی هم‌زمان یون‌های $(\text{Mn}^{4+}, \text{Ni}^{2+})$ به جای Al^{3+} ، منجر به افزایش حدود 30% درصدی فاکتور کیفیت نسبت به نمونه خالص شد. از آنجا که ساختار کوردیریت به شدت به نظم پلی‌هدرال‌های AlO_6 و SiO_4 وابسته است، هرگونه بی‌نظمی موضعی در آرایش این واحدهای ساختاری، می‌تواند منجر به افزایش اتلاف دی‌الکتریک شود. در این راستا، جانشینی هم‌زمان کاتیون‌های $(\text{Mn}^{4+}, \text{Ni}^{2+})$ با حفظ تعادل بار و کاهش نوسانات موضعی ناشی از عدم تطابق ظرفیت، به پایداری الکتروستاتیکی شبکه کمک می‌کند. همچنین توزیع

می‌باشد، α_{theo} قطبش‌پذیری کل تئوری $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ است که از مجموع مشارکت‌های یونی محاسبه شده و π ثابت ریاضی بدون بعد است که مقدار آن برابر $3,1416$ می‌باشد.

$$V_m = \frac{V_c}{Z} \quad (6)$$

V_m حجم مولی ماده است، V_c نشان‌دهنده حجم سلول واحد به‌دست‌آمده از تحلیل بلورشناسی می‌باشد و Z تعداد واحدهای فرمولی در هر سلول واحد است. این رابطه برای تبدیل پارامترهای سلول بلوری به یک کمیت ساختاری در مقیاس مولی استفاده می‌شود.

شکل (۷)، مقادیر فاکتور کیفیت (Qxf) نمونه‌های مختلف را به‌عنوان تابعی از دمای سینتر نشان می‌دهد. برای نمونه کوردیریت خالص، مقدار فاکتور کیفیت در دماهای پایین‌تر از 1400°C بسیار کم و کمتر از 10000 GHz است. این موضوع ناشی از



شکل ۸- ضریب پایداری دمایی (τ_f) نمونه های خالص، $x=0,25$ و $x=0,50$ در دماهای سینتر مختلف.

نزدیک تر باشد، پایداری عملکرد ماده تحت شرایط حرارتی متغیر بیشتر خواهد بود. از این رو، دستیابی به مقادیر نزدیک به صفر برای τ_f در طراحی مواد مناسب جهت ساخت فیلترها، مشدها و سایر اجزای میکروویو اهمیت ویژه ای دارد. شکل (۸)، تغییرات τ_f را به عنوان تابعی از دمای سینتر برای نمونه های مختلف نشان می دهد. بر اساس نتایج، مقدار τ_f برای نمونه خالص سینتر شده در دمای 1430°C برابر با $16/84\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ است. این مقدار برای نمونه $x=0,25$ سینتر شده در 1340°C برابر $14/77\text{ ppm}$ و برای نمونه $x=0,50$ سینتر شده در 1330°C برابر $15/93\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ اندازه گیری شد. همان گونه که مشاهده می شود، جانشینی هم زمان کاتیون های Mn^{4+} و Ni^{2+} ، تغییر چشمگیری در مقدار τ_f ایجاد نمی کند و این پارامتر در همه نمونه ها کمتر از $20\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ باقی می ماند که برای کاربردهای عملی در مدارات میکروویو قابل قبول است (۲۸، ۷۲ و ۷۳).

مقادیر ثابت دی الکتریک، فاکتور کیفیت و ضریب دمایی فرکانس رزونانس مربوط به نمونه های کوردیریت خالص و ترکیبات جانشین شده با مقادیر $x=0,25$ و $x=0,50$ که در دماهای مختلف سینتر شده اند، در جدول (۶) ارائه شده است. نتایج سایر

مناسب اندازه های یونی سبب تعدیل اعوجاج شبکه و بهبود نظم ساختاری می شود. افزایش نظم بلوری و کاهش نقص های ساختاری، منجر به کاهش مکانیزم های قطبش ناخواسته در میدان های متناوب میکروویوی شده و در نتیجه اتلاف دی الکتریک کاهش می یابد که این امر بهبود قابل توجه مقدار فاکتور کیفیت را به دنبال دارد ($x=0,25$ ، $Q \times f = 107,333$ ، دمای سینتر 1340°C). با این حال، در نمونه با $x=0,50$ ، کاهش مقدار فاکتور کیفیت، به تشکیل فاز ثانویه نسبت داده می شود. حضور فاز ثانویه $\text{Mg}_{1.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Si}_2\text{O}_6$ ، موجب ایجاد نواحی ناهمگن ریزساختاری و افزایش مراکز اتلاف دی الکتریک شده و در نهایت کاهش فاکتور کیفیت را در پی دارد. این نتایج نشان می دهد که عبور از حد حلالیت ساختاری نه تنها پایداری فازی را تحت تأثیر قرار می دهد، بلکه عملکرد دی الکتریک ماده را نیز به طور محسوسی کاهش می دهد.

ضریب دمایی فرکانس رزونانس (τ_f)، یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی پایداری حرارتی سرامیک های دی الکتریک در کاربردهای میکروویو است. این پارامتر بیانگر میزان تغییرات فرکانس تشدید نسبت به دما است و هرچه مقدار آن به صفر

جدول ۶- ثابت دی الکتریک، فاکتور کیفیت و ضریب دمایی فرکانس رزونانس نمونه‌های خالص، $x=0.50$ و $x=0.25$ در دماهای سینتر مختلف

ترکیب	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	دمای سینتر (°C)
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۲,۸۹۶	۴۷۵۴,۵۳۷۳۷	-۲,۹۷	۱۳۸۰
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۳,۱۴۱	۵۵۶۳,۷۵۱	-۱,۹۹	۱۴۰۰
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۴,۱۱۵	۹۲۵۲,۴۸۴۶۸	-۱۴,۵۵	۱۴۲۰
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۴,۶۶۹	۸۵۶۰,۱۱۱۳۲	-۱۶,۸۴	۱۴۳۰
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۴,۸۴۶	۷۹۲۰۵,۳۴۵۱	-۱۴,۷۲	۱۴۴۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۲,۹۵۸	۴۶۵۰,۴۹۲۷۳	-۲	۱۲۵۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۳,۶۱۰	۵۶۲۱,۰۴۴۹۵	-۸,۹۶	۱۲۷۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۴,۷۱۹	۹۰۵۱۳,۱۸۵۱	-۱۴,۷۳	۱۲۹۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۴,۷۵۱	۹۲۵۲۰,۶۳۶۱	-۱۶,۸۸	۱۳۱۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۴,۸۲۹	۹۷۹۰۸,۰۷۲۳	-۱۳,۷۴	۱۳۳۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۴,۵۸۵	۱۰۷۳۳۳,۶۷۷۵	-۱۴,۷۷	۱۳۴۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.25	۴,۸۸۹	۸۳۳۳۵,۹۷۴۲۷	-۱۲,۶۷	۱۳۵۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۳,۶۶۸	۴۳۶۷,۹۰۶۳	-۱۵,۶۹	۱۲۵۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۸۷۵	۶۹۲۱۴,۳۱۸۷	-۱۶,۹۳	۱۲۷۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۸۹۰	۶۷۹۳۳,۲۵۷۲	-۱۴,۸۱	۱۲۹۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۹۱۴	۷۲۷۰۵,۷۳۸۵	-۱۵,۹۲	۱۳۱۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۵,۰۰۱	۸۴۶۸۱,۸۸۱۱	-۱۸,۰۵	۱۳۲۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۹۹۱	۹۶۷۹۴,۷۱۱۴	-۱۵,۹۳	۱۳۳۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۹۸۲	۸۸۴۲۹,۷۳۸۵	-۱۴,۸۴	۱۳۴۰
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ x=0.50	۴,۸۹۶	۷۹۱۹۸,۸۰۷۱	-۱۴,۸۳	۱۳۵۰

جدول ۷- مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده برای جانشینی Al³⁺

ترکیب	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)	دما سینتر (°C)	منبع
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۶,۱۴	۵۹۶۸۲	-۲۶,۱	۱۴۴۰	(۷۴)
Mg ₂ Al ₄ (Si _{0.92} Ge _{0.08}) ₅ O ₁₈	۴,۹۰	۱۲۸۲۰۰	-۲۱,۰۱	۱۴۲۵	(۲۲)
Mg ₂ Al ₄ (Si _{1-x} Ge _x) ₅ O ₁₈ (MASG-0.3)	۵,۰۲-۴,۴۴	۱۰۷۵۵۵	-	۱۳۸۰	(۷۵)
Mg ₂ Al _{3.8} (- Ge _{0.5} Mg _{0.5}) _{0.2} Si ₅ O ₁₈	۴,۶۷۶	۱۸۶۵۰۳	-۲۰,۰۲	۱۴۰۰	(۳۶)
Mg ₂ Al _{3.8} (Mn _{0.5} Mg _{0.5}) _{0.2} Si ₅ O ₁₈	۴,۸۰۷	۱۰۱۴۲۰	-۲۶,۴۴	۱۴۰۰	(۳۶)
Mg ₂ Al ₄ (- Si _{0.8} Ge _{0.2}) ₅ O ₁₈	≤ ۵,۴	۱۰۶۹۱۲	+۱,۹۹	۱۳۴۰	(۷۶)
Mg ₂ Al _{4-x} (Mg _{0.5} Ti _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ (x = 0.08)	۴,۴۵	۳۳۹۹۵	-۳۹	۱۳۷۵	(۳)
Mg ₂ Al _{4-2x} (Mn _{0.5} Zn _{0.5}) _{2x} Si ₅ O ₁₈ (x = 0.15)	۴,۵۳	۱۵۰۵۰۰	-	۱۳۵۰	(۱۰)
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	۴,۶۶	۸۵۶۰۱	-۱۶,۸۴	۱۴۳۰	این پژوهش
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ (x = 0.25)	۴,۵۸	۱۰۷۳۳۳	-۱۴,۷۷	۱۳۴۰	این پژوهش
Mg ₂ Al _{4-x} (Mn ⁴⁺ _{0.5} Ni ²⁺ _{0.5}) _x Si ₅ O ₁₈ (x = 0.50)	۴,۹۹۱	۹۶۷۹۴	-۱۵,۹۳	۱۳۳۰	این پژوهش

جدول ۸- نتایج انتروپی اختلاط و پارامتر اعوجاج شبکه (دلتا) نمونه‌های خالص، $x=0.25$ و $x=0.50$

δ	ΔS_{mixing} (J/mol.K)	ترکیب	x
0.00	0.00	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	0.00
5.0 %	2.30	$\text{Mg}_2\text{Al}_{3.75}(\text{Mn}^{4+}_{0.125} \text{Ni}^{2+}_{0.125}) \text{Si}_5\text{O}_{18}$	0.25
6.9 %	3.85	$\text{Mg}_2\text{Al}_{3.50}(\text{Mn}^{4+}_{0.25} \text{Ni}^{2+}_{0.25}) \text{Si}_5\text{O}_{18}$	0.50

مقدار δ به ترتیب برای ترکیب‌های با $x=0.50$ و $x=0.25$ برابر با ۵ و ۶٫۹ درصد محاسبه شد. این مقادیر بیانگر وجود بی‌نظمی جزئی تا متوسط و پراکندگی شعاع یونی در زیرشبکه Al^{3+} هستند. هرچند تغییرات δ در مقایسه با افزایش انتروپی اختلاط چندان بزرگ نیست، با این حال تأثیر قابل توجهی بر خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های کوردیریتی دارند، به‌طورکلی جانشینی کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} موجب افزایش تدریجی انتروپی اختلاط و در نتیجه افزایش بی‌نظمی ساختاری می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاضر نشان داد که جانشینی هم‌زمان کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} در ساختار کریستالی کوردیریت، تأثیر قابل توجهی بر رفتار سینتر، ساختار کریستالی، انتروپی اختلاط و خواص دی‌الکتریک دارد. با جانشینی کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} ، چگالش نمونه‌ها در دمایی تقریباً 100°C پایین‌تر از کوردیریت خالص اتفاق افتاد. نتایج XRD تشکیل محلول جامد در نمونه‌های خالص و $x=0.25$ را تأیید کرد؛ درحالی‌که با افزایش مقدار x به 0.50 ، فاز ثانویه $\text{Mg}_{1.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Si}_2\text{O}_6$ نیز ظاهر می‌شود. در ترکیب پایه $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ مقدار انتروپی اختلاط صفر است که نشان‌دهنده نظم کامل شبکه و حداقل بی‌نظمی پیکربندی است. این نمونه دارای $\epsilon_r=4.66$ ، $Q \times f = 85.601$ و $\tau_f = -16.84 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ است. با افزایش سطح جانشینی تا $x=0.25$ ، ΔS_{mixing} به $2.30 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$ می‌رسد. این افزایش بیانگر رشد بی‌نظمی پیکربندی و توزیع تصادفی کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} در موقعیت‌های Al^{3+} است. اثرات این تغییرات ساختاری در خواص دی‌الکتریک قابل مشاهده است: $\epsilon''=4.58$ ، $\epsilon''=107 \text{ GHz}$

پژوهش‌های انجام شده به صورت مقایسه‌ای در جدول (۷) ارائه شده است.

جدول (۸)، تأثیر جانشینی هم‌زمان کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} بر تغییرات انتروپی اختلاط (ΔS_{mixing}) و پارامتر دلتا (δ) را نشان می‌دهد. در کوردیریت خالص، آرایش بلوری از نظمی کامل برخوردار است و انتروپی اختلاط آن برابر با صفر در نظر گرفته می‌شود؛ زیرا هر یک از جایگاه‌های بلوری به صورت مشخص و انحصاری توسط یک نوع کاتیون اشغال شده و در نتیجه هیچ‌گونه اختلاط کاتیونی در ساختار آن رخ نمی‌دهد. بدین ترتیب، تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن تنها یک حالت است و انتروپی اختلاط صفر خواهد بود. علاوه‌براین، در ترکیب خالص کوردیریت، پارامتر اعوجاج شبکه (δ) نیز برابر با صفر است؛ زیرا هر زیرشبکه بلوری صرفاً توسط یک نوع کاتیون اشغال شده و شعاع یونی تمام یون‌ها برابر با شعاع متوسط وزنی \bar{r} است. در نتیجه، هیچ‌گونه اختلاف شعاعی یا اعوجاج شبکه‌ای وجود ندارد. در ترکیب $x=0.25$ ، جانشینی کاتیون‌های Mn^{4+} و Ni^{2+} به جای Al^{3+} موجب افزایش انتروپی اختلاط به مقدار $2.30 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$ ($0.276R$) شده است. این افزایش بیانگر توزیع تصادفی‌تر کاتیون‌ها در زیر شبکه Al^{3+} و در نتیجه، افزایش بی‌نظمی پیکربندی است که با افزایش انتروپی اختلاط و بهبود پایداری فاز و خواص فیزیکی مرتبط می‌باشد. با افزایش مقدار x به 0.50 ، انتروپی اختلاط به مقدار $3.85 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$ ($0.463R$) رسیده است. این افزایش پیوسته در انتروپی اختلاط، نشان‌دهنده رشد تدریجی میزان بی‌نظمی و پیچیدگی ساختاری ناشی از حضور هم‌زمان کاتیون‌هایی با شعاع یونی و ظرفیت متفاوت در زیرشبکه Al^{3+} است. با افزایش مقدار جایگزینی Al^{3+} توسط Mn^{4+} و Ni^{2+}

از گرنه پژوهشی فرصت مطالعاتی سه‌ماهه از طرف گروه «انتقال و کاربرد انرژی در الکترونیک» در دانشکده الکترونیک و فناوری اطلاعات دانشگاه هانگژو دیانزی (Hangzhou Dianzi University) کشور چین به سرپرستی آقای پروفیسور سانگ (Kaixin Song) بهره‌مند شده است که به این وسیله کمال قدردانی از ایشان به عمل می‌آید.

تضاد منافع

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

سهم نویسندگان

محمد مهدی رشیدی: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله. مهدی فیض‌پور: راهنمایی پروژه، اعتبارسنجی نتایج، طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، بازبینی و ویراستاری مقاله. هادی برزگر بفروئی: راهنمایی پروژه، اعتبارسنجی نتایج، طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، بازبینی و ویراستاری مقاله.

$Q \times f = 333$ و $\tau_f = -14.77 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ با افزایش مقدار x به 0.5° مقدار ΔS_{mixing} به $3.85 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$ افزایش یافت که با افزایش اعوجاج شبکه و طول پیوندها همراه بود. مقدار گذردهی افزایش یافت $\epsilon'' = 4.99$ در حالی که فاکتور کیفیت ($Q \times f = 96.794 \text{ GHz}$) همچنان در محدوده مطلوب باقی ماند. مقدار $\tau_f = -16 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ نیز نشان‌دهنده حفظ ثبات حرارتی مناسب است که اهمیت افزایش انتروپی برای عملکرد در محدوده دمایی گسترده را تأیید می‌کند. در مجموع، نتایج این پژوهش نشان داد افزایش کنترل شده و تنظیم دقیق جانیشینی کاتیونی، راهکاری مؤثر برای طراحی نسل جدیدی از سرامیک‌های کوردیریتی با پایداری ساختاری بالا و عملکرد دی‌الکتریک بهینه در کاربردهای مایکروویو، موج میلی‌متری و سامانه‌های ارتباطی نسل پنجم و ششم به‌شمار می‌رود.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مادی و معنوی دانشگاه میبد و به‌عنوان بخشی از پایاننامه کارشناسی ارشد نویسنده اول در کشورهای ایران و چین انجام شده است. نویسنده اول در انجام این پژوهش

واژه‌نامه

1. dielectric
2. microwave frequency
3. relative permittivity (ϵ_r)
4. quality factor ($Q \times f$)
5. temperature coefficient of resonant frequency (τ_f)
6. entropy of mixing (ΔS_{mixing})
7. Gibbs free energy (ΔG)
8. ionic distortion parameter (δ)
9. polyvinyl alcohol (PVL)
10. X-ray diffraction (XRD)
11. scanning electron microscopy (SEM)
12. Raman spectroscopy

مراجع

1. Zhou H, Chen X, Fang L, Hu C, Wang H. A new microwave dielectric ceramic for LTCC applications. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2010;21:849-53. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-0006-1>
2. Zhou D, Wang Y, Ren Y, He L, Mao M, Cao L, et al. Coupling agent modified MGSA ceramic powder filled PTFE composite materials: High thermal conductivity and low dielectric loss of substrate materials for microwave high frequency and high-speed communication. *J Alloys Compd*. 2025;1012:178577. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178577>
3. Wang F, Lai Y, Zhang Q, Yang X, Li B, Wu C, et al. Improved microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})^{3+}$ Co-substituted $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ cordierite ceramics. *Solid State Sci*. 2022;132:106989. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106989>
4. Sugiyama T, Tsunooka T, Kakimoto K-i, Ohsato H. Microwave Dielectric Properties of Forsterite-Based Solid Solutions. *J Eur Ceram Soc*. 2006;26:2097-100. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.102>
5. Ohsato H, Tsunooka T, Kan A, Ohishi Y, Miyauchi Y, Tohdō Y, et al. Microwave-Millimeterwave Dielectric

- Materials. Key Eng Mater. 2004;269:195-8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.269.195>
6. Ohsato H, Kagomiya I, Terada M, Kakimoto K. Origin of Improvement of Q Based on High Symmetry Accompanying Si-Al Disorder in Cordierite Millimeter Wave Ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2010; 30:315-8. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.024>
 7. Lou W, Mao M, Song K, Xu K, Liu B, Li W, et al. Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications. *J Eur Ceram Soc.* 2022;42(6):2820-6. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.050>
 8. Chen X, Zhao X, Luo L, Chen W. Effects of CaO–B₂O₃ Glass on Sintering and Microwave Properties of Cordierite Ceramics for Low-Temperature Cofired Ceramics. *Jpn J Appl Phys.* 2008;47(5R):3572. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3572>
 9. Yao Y, Cao L, Yang H, Muhammad R, Ren Y, Luo X, et al. High-entropy Mg_{1.8}R_{0.2}Al₄Si₅O₁₈ (R = Ni, Co, Zn, Cu, Mn) cordierite ceramics: Influence of octahedral distortion and electronegativity mismatch on the microwave dielectric properties. *Ceram Int.* 2024;50(23, Part C):51826-31. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.215>
 10. Xiu Z, Mao M, Lu Z, Huang Z, Qi Z, Bafroeei HB, et al. High-Q_f value and temperature stable Zn²⁺-Mn⁴⁺ cooperated modified cordierite-based microwave and millimeter-wave dielectric ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2022;42(13):5712-7. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.082>
 11. Wang H, Wang S, Meng Z, Chen Z, Liu L, Wang X, et al. Mechanism of cordierite formation obtained by high temperature sintering technique. *Ceram Int.* 2023;49. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.184>
 12. Tekin C, Ercenk E, Yılmaz Ş, Demirkiran AŞ. Characterization of cordierite based h-BN doped ceramics as an electronic substrate/circuit board material. *Int J Appl Ceram Technol.* 2022;19(6): 3461-79. <https://doi.org/10.1111/ijac.14182>
 13. Keziz A, Rasheed M, Heraiz M, Sahnoune F, Latif A. Structural, morphological, dielectric properties, impedance spectroscopy and electrical modulus of sintered Al₆Si₂O₁₃-Mg₂Al₄Si₅O₁₈ composite for electronic applications. *Ceram Int.* 2023;49(23, Part A):37423-34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.068>
 14. He S, Sun H, Dong Y, Yu Z, Pei M. Thermal, mechanical, and dielectric properties of Gd₂O₃ doped cordierite ceramics. *J Mater Sci Mater Electron.* 2024;35. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12751-w>
 15. Xiu Z, Mao M, Lu Z, Huang Z, Qi Z, Barzegar-Bafroeei H, et al. High-Q_f value and temperature stable Zn²⁺-Mn⁴⁺ cooperated modified cordierite-based microwave and millimeter-wave dielectric ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2022;42. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.082>
 16. Tang Y, Li M, Xiang H, Li J, Qin Y, Fang L. Mechanism of ionic polarizability, bond valence, and crystal structure on the microwave dielectric properties of disordered Li₁₀MTi₁₃O₃₂ (M = Zn, Mg) spinels. *Mater Adv.* 2023;4(5):1345-53. <https://doi.org/10.1039/d2ma01074g>
 17. Shannon R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976;32:751-67. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 18. Schreyer W, editor *Experimental studies on cation substitutions and fluid incorporation in cordierite* 1985. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1985.7829>
 19. Geiger C, Armbruster T, Khomenko V, Quartieri S. Cordierite I: The coordination of Fe²⁺. *Am Mineral.* 2000;85:1255-64. <https://doi.org/10.2138/am-2000-8-918>
 20. Duan L, Zhang J, Li J, Xiang H, Tang Y, Luo X, Fang L. Effects of ionic polarizability and crystal structure on microwave dielectric properties of RE₂O₃ (RE = La, Eu) ceramics with opposite τ and high Q. *J Eur Ceram Soc.* 2023;43. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.028>
 21. Yao Y, Wang Y, Bafroeei HB, Mao M, Liu B, Lu Z, et al. Ni–Co Complex Ionic Synergistically Modifying Octahedron Lattice of Cordierite Ceramics for the Application of 5G Microwave–Millimeter-wave Antennas. *Inorg Chem.* 2024;63(21):10022-30. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01273>
 22. Tian H, Zhang Y, Wang R, Wu H, Shan L. Effect of Ge⁴⁺-substituted on the structure characteristics and microwave/terahertz dielectric properties of ultra-low ε_r, high Q_f cordierite ceramics. *J Mater Sci Technol.* 2025;216:165-77. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.08.008>
 23. Sebastian MT, Silva MAS, Sombra ASB. Measurement of Microwave Dielectric Properties and Factors Affecting Them. In: Sebastian MT, Ubi R, Jantunen H, editors. *Microwave Materials and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 2017. p. 1–51. <https://doi.org/10.1002/9781119208549.ch1>
 24. Sadin Y, Taheri-Nassaj E, Schmidt R, Yourdkhani A, Myllymäki S, Jantunen H, Barzegar -Bafroeei H. Novel LiCa(PO₃)₃ and LiSr(PO₃)₃ microwave dielectric ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2024;44(3): 1617-26. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.030>
 25. Smyth CP. Dielectric Polarization and Relaxation. *Annu Rev Phys Chem.* 1966;17(Volume 17):433-56. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.17.100166.002245>
 26. Quan B, Liang X, Ji G, Cheng Y, Liu W, Ma J, et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. *J Alloys Compd.* 2017;728:1065-75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.082>
 27. Qin J, Liu Z, Ma M, Li Y. Optimizing and extending ion dielectric polarizability database for microwave

- frequencies using machine learning methods. *Npj Comput Mater.* 2023;9(1):132.
<https://doi.org/10.1038/s41524-023-01093-6>
28. Kamutzki F, Schneider S, Barowski J, Gurlo A, Hanaor DAH. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. *J Eur Ceram Soc.* 2021; 41(7):3879-94.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.048>
 29. Opila RL, Hess DW. A Century of Dielectric Science and Technology. *J Electrochem Soc.* 2003;150, S1-S10.
 30. Von Hippel A. Dielectric Materials and Applications. Cambridge, MA: MIT Press; 1954.
 31. Wu S, Song K, Liu P, Lin H, Zhang F, Zheng P, Qin H. Effect of TiO₂ Doping on the Structure and Microwave Dielectric Properties of Cordierite Ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2015;98.
<https://doi.org/10.1111/jace.13549>
 32. Wei J, Liu P, Lin H, Ying Z, Zheng P, Su W, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of CaTiO₃ modified Mg₂Al₄Si₅O₁₈ cordierite ceramics. *J Alloys Compd.* 2016;689:81-6.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.119>
 33. Song K, Liu P, Lin H, Su W, Jiang J, Wu S, et al. Symmetry of hexagonal ring and microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Ln_x)₂Al₄Si₅O_{18+x} (Ln=La, Sm) cordierite-type ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2016; 36(5):1167-75.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.018>
 34. Induja II, Sebastian MT. Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process. *J Eur Ceram Soc.* 2017;37(5):2143-7.
<https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.01.007>
 35. Dong X, Sun C, Yang H, Yang L, Zhang S. Influence of Mg₂SiO₄ addition on crystal structure and microwave properties of Mg₂Al₄Si₅O₁₈ ceramic system. *J Mater Sci Mater Electron.* 2018;29(20): 17967-73. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9912-4>
 36. Cao L, Wang Y, Yu X, Lu Z, Wang G, Mao M, et al. Significantly enhanced microwave-millimeterwave properties of cordierite ceramics: Roundness regulation of Si-Al hexagonal ring, analysis of far-infrared reflectance and terahertz time-domain spectroscopy. *J Eur Ceram Soc.* 2025;45(3):117045.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.117045>
 37. Appiah M, Yang Y, Ullah B, Xiao Y, Stavrou E, Zhang Q, Tan DQ. Phase structural characteristics and microwave dielectric properties of Ge-doped cordierite-based ceramics. *Mater Res Bull.* 2024;179: 112939.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112939>
 38. Yue W, Qiu H, Zhu S, Wang H, Li M, Zhu J, et al. Novel high-entropy cordierite ceramics with both electromagnetic wave absorption and infrared radiation properties via one-step sintering. *J Eur Ceram Soc.* 2025;45(6):117203.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117203>
 39. Meng M, Zhang L, Huang Y, Yang Y, Laletin V, Shur VY, et al. High- entropy strategies boosting dielectric temperature stability in (Na_{0.4}K_{0.1}Bi_{0.5})TiO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2024.
<https://doi.org/10.1111/jace.19927>
 40. Verma PC, Tiwari SK, Saurabh A, Manoj A. Recent Advances in High-Entropy Ceramics: Synthesis Methods, Properties, and Emerging Applications. *Ceram.* 2024;7(4):1365-89.
<https://doi.org/10.3390/ceramics7040089>
 41. Ostovari Moghaddam A, Fereidonnejad R, Shaburova N, Mehrabi-Kalajahi S, Alizadeh M, Cabot A, Trofimov E. Embracing entropy in glass-ceramics. *Ceram Int.* 2024;50(17, Part A):29178-84.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.213>
 42. Akrami S, Edalati P, Fuji M, Edalati K. High-Entropy Ceramics: Review of Principles, Production and Applications. *Mater Sci Eng R Rep.* 2021;146: 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
 43. Zhang Y, Zhou Y, Lin J, Chen G, Liaw P. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Adv Eng Mater.* 2008;10:534-8.
<https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
 44. U N, Shringi R, Sanghavi H, Subramanian S, Bhattacharya S. Role of size, alio-/multi-valency and non-stoichiometry in the synthesis of phase-pure high entropy oxide (Co,Cu,Mg,Na,Ni,Zn)O. *Dalton Trans.* 2020;49. <https://doi.org/10.1039/D0DT00958J>
 45. Troparevsky MC, Morris JR, Daene M, Wang Y, Lupini AR, Stocks GM. Beyond Atomic Sizes and Hume-Rothery Rules: Understanding and Predicting High-Entropy Alloys. *JOM.* 2015;67(10):2350-63.
<https://doi.org/10.1007/s11837-015-1594-2>
 46. Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017; 122:448-511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
 47. Khan MA, Nazir Z, Hamza M, Afifi MA. 2 - Thermodynamic, phase diagram, and high-entropy alloys system: basic concepts. In: Yasin G, Khan MA, Afifi MA, Nguyen TA, Zhang Y, editors. *High-Entropy Alloys*: Elsevier; 2024. p. 7-29.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-22142-2.00002-8>
 48. Ketov SV, Trifonov AS, Ivanov YP, Churyumov AY, Lubenchenko AV, Batrakov AA, et al. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses. *NPG Asia Mater.* 2018;10(4):137-45.
<https://doi.org/10.1038/s41427-018-0019-4>
 49. Forrest RM, Greer AL. Evolutionary design of machine-learning-predicted bulk metallic glasses. *Digit Discov.* 2023;2(1):202-18.
<https://doi.org/10.1039/D2DD00078D>
 50. Zhang R-Z, Reece MJ. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. *J Mater Chem A.* 2019;7(39):22148-62.

- <https://doi.org/10.1039/C9TA05698J>
51. Xiang H, Xing Y, Dai F-z, Wang H, Su L, Miao L, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. *J Adv Ceram.* 2021;10(3):385-441. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>
 52. Mayrhofer PH, Kirnbauer A, Ertelthaler P, Koller CM. High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides. *Scr Mater.* 2018;149:93-7. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.008>
 53. Ma L, Duan J, Jiang L, Du Q, Wei K, Liu T, Li H. High-entropy enhanced microwave dielectric performance. *Compos B Eng.* 2025;303:112545. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112545>
 54. Yang B, Liu Y, Lan S, Dou L, Nan C-W, Lin Y-H. High-entropy design for dielectric materials: Status, challenges, and beyond. *J Appl Phys.* 2023;133(11). <https://doi.org/10.1063/5.0138877>
 55. Ye B, Wen T, Nguyen MC, Hao L, Wang C-Z, Chu Y. First-principles study, fabrication and characterization of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics. *Acta Mater.* 2019;170:15-23. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.021>
 56. Lu Y, Zhang H, Yang H, Fan P, Samart C, Takesue N, Tan H. SPS-Prepared High-Entropy $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ Lead-Free Relaxor-Ferroelectric Ceramics with High Energy Storage Density. *Cryst.* 2023;13(3):445. <https://doi.org/10.3390/cryst13030445>
 57. Ning S, Wen T, Ye B, Chu Y. Low- temperature molten salt synthesis of high- entropy carbide nanopowders. *J Am Ceram Soc.* 2019;103. <https://doi.org/10.1111/jace.16896>
 58. Liu Y, Ma M, Wang W, Tang H, Yu H, Zhuang L, et al. Lattice Distortion Enhanced Hardness in High-Entropy Borides. *Adv Funct Mater.* 2024;35. <https://doi.org/10.1002/adfm.202416992>
 59. Zhang LM, Zhang SD, Ma AL, Umoh AJ, Hu HX, Zheng YG, et al. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al-Co-Ce amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution. *J Mater Sci Technol.* 2019; 35(7):1378-87. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>
 60. Zhang J, Liu S, Tian Z, Zhang Y, Shi Z. The Formation and Phase Stability of A-Site High-Entropy Perovskite Oxides. *Mater.* 2023;16(6):2214. <https://doi.org/10.3390/ma16062214>
 61. Cantor B. The thermodynamics of multicomponent high-entropy materials. *J Mater Sci.* 2025;60(3):1750-64. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10385-1>
 62. Zhang W, Chen L, Xu C, Lv X, Wang Y, Ouyang J, Zhou Y. Grain growth kinetics and densification mechanism of $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{C}$ high-entropy ceramic under pressureless sintering. *J Mater Sci Technol.* 2022;110:57-64. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.070>
 63. Yao Y, Cao L, Yang H, Muhammad R, Ren Y, Luo X, et al. High-entropy $\text{Mg}_{1.8}\text{R}_{0.2}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (R = Ni, Co, Zn, Cu, Mn) cordierite ceramics: Influence of octahedral distortion and electronegativity mismatch on the microwave dielectric properties. *Ceram Int.* 2024;50. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.215>
 64. Terada M, Kawamura K, Kagomiya I, Kakimoto K-i, Ohsato H. Effect of Ni Substitution on the Microwave Dielectric Properties of Cordierite. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27:3045-8. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.050>
 65. Peng H, Wu T, Liu Z, Fu Z, Wang D, Hao Y, et al. High-entropy relaxor ferroelectric ceramics for ultrahigh energy storage. *Nat Commun.* 2024;15(1): 5232. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49107-1>
 66. Lou W, Song K, Hussain F, Khesro A, Zhao J, Barzegar-Bafrooei H, et al. Microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{1.8}\text{R}_{0.2}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (R = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) cordierite ceramics and their application for 5G microstrip patch antenna. *J Eur Ceram Soc.* 2021;42. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.050>
 67. Lai W, Lai Y, Wei Z, Jiao Z, Yu J, Yang P, et al. Temperature stability and low dielectric constant of Li^+ substituted $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ceramics. *Solid State Sci.* 2023;138:107150. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107150>
 68. Ji Y, Yang S, Li Z, Duan J, Xu M, Jiang H, et al. Mechanistic Insight into Etching Chemistry and HF-Assisted Etching of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramic. *Mater.* 2018;11(9). <https://doi.org/10.3390/ma11091631>
 69. Terada M, Kawamura K, Kagomiya I, Kakimoto K-i, Ohsato H. Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27(8):3045-8. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.050>
 70. Sutormina EF, Isupova LA, Molina IY, Rudina NA. Sintering, crystallization and properties of $2(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ceramics. *Ceram Int.* 2019;45(5):5203-9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.060>
 71. Yao Y, Wang Y, Barzegar-Bafrooei H, Mao M, Liu B, Lu Z, et al. Ni-Co Complex Ionic Synergistically Modifying Octahedron Lattice of Cordierite Ceramics for the Application of 5G Microwave-Millimeter-wave Antennas. *Inorg Chem.* 2024;63. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01273>
 72. Golio M, Golio J, editors. *RF and Microwave Applications and Systems.* Boca Raton (FL): CRC Press; 2007. p. 1-671.
 73. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *A Strategy for Active Remote Sensing Amid Increased Demand for Radio Spectrum.* Washington, DC: The National Academies Press; 2015. p. 1-247. <https://doi.org/10.17226/21729>
 74. Ohsato H, Terada M, Kagomiya I, Kawamura K,

Kakimoto K, Kim ES. Sintering conditions of cordierite for microwave/millimeterwave dielectrics. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control 2008; 55(5):1081-5.

<https://doi.org/10.1109/TUFFC.2008.760>

75. Appiah M, Yang Y, Ullah B, Xiao Y, Tan DQ. Exceptionally optimized millimeter-wave properties of cordierite-based materials via innovative processing and predictive analytics. J Eur Ceram Soc.

2025;45(6):117206.

<https://doi.org/10.1143/JJAP.50.09NF01>

76. Ohsato H, Kim J-S, Cheon C-I, Kagomiya I. Crystallization of indialite/cordierite glass ceramics for millimeter-wave dielectrics. Ceram Int. 2015;41: S588-S93.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.140>

نسخه
پس
از انتشار