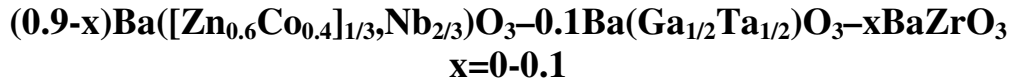


بررسی اثر افزایش BaZrO_3 بر ریزساختار و خواص دی‌الکتریک مایکروویو سرامیک‌هایکیوان اسدیان^{*1}¹ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۷/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۳/۹

چکیده سرامیک‌های دی‌الکتریک مایکروویو امروزه به عنوان اجزای غیرقابل جایگزین در دستگاه‌ها و سیستم‌های مورد استفاده در فرکانس‌های مایکروویو برای مثال تلفن‌های همراه و سیستم‌های ماهواره‌ای به کار می‌روند. در این تحقیق اثر افزایش مقادیر متفاوت BaZrO_3 بر روی ریز ساختار و خواص دی‌الکتریک مایکروویو یک ترکیب با مبنای $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) که با فرمول $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ نشان داده می‌شود و در آن $x=0-0.1$ می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. دانسته در اثر افزایش مقدار BaZrO_3 تا $x=0.08$ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. آزمایش‌های پراش پرتو X نشان دهنده حضور فاز $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ به همراه میزان بسیار ناچیزی از یک فاز ناشناخته برای سرامیک‌های با مقادیر $x=0, 0.02, 0.04$ می‌باشد. با این حال مطالعات ریزساختاری توسط میکروسکوپ نوری نشان داد که فاز دوم در ریز ساختار سرامیک‌های با $x=0.06, 0.08, 0.10$ نیز وجود دارد و به دلیل میزان پایین آن توسط آزمایش پراش پرتو X قابل تشخیص نیست. پیک سوپراساختار در طیف پراش پرتو X هیچ‌کدام از ترکیبات مشاهده نشد. فاکتور کیفیت (Qxf) برای نمونه با $x=0.08$ برابر با ۴۳۶۶GHz بود که بسیار پایین می‌باشد. برای بقیه نمونه‌ها نیز فاکتور کیفیت پایین و قابل اندازه‌گیری نبود. همان‌طور که اشاره شد بررسی‌های ریزساختاری و پراش پرتو X نشان داد که فاز دوم در تمامی نمونه‌ها وجود دارد بنابراین علت اصلی میزان پایین فاکتور کیفیت که برای تمامی نمونه‌ها مشاهده شده را می‌توان با حضور فاز دوم در ریز ساختار توجیح کرد.

کلمات کلیدی: الکتروسرامیک، دی‌الکتریک مایکروویو، پروسکایت، زیتتر، ریز ساختار، فاکتور کیفیت.

The effect of BaZrO_3 addition on microstructure and microwave dielectric properties of $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ ceramics with $x=0-0.1$

Keivan Asadian^{*1}¹ Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Abstract Microwave dielectric ceramics are irreplaceable components used in devices and systems utilized at microwave frequencies for example mobile and satellite communication systems. In this study the effect of the addition of different amounts of BaZrO_3 on the microstructure and microwave dielectric properties of a composition based on $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) ceramic, i.e. $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ where $x=0-0.1$, has been investigated. Density increased with an increase in BaZrO_3 content up to $x=0.08$ and then decreased. XRD analysis showed the presence of BZN phase together with a small amount of unknown second phase for ceramics with $x=0, 0.02$ and 0.04 . However, microstructural investigations through optical microscopy showed that ceramics with $x=0.06, 0.08$ and 0.10 also contained a second phase which could not be detected by X-ray diffraction technique because a small amount of the second phase was present. No super structure peak was observed for ceramics with different BaZrO_3 levels. Quality factor for the sample with $x=0.08$ was 4366 GHz which was very low. The measurement of quality factor for other samples was not also possible due to their low Q values. As mentioned before showed that all samples contained a second phase; therefore, the low values of quality factor observed for all samples could be attributed to the presence of the second phase.

Keywords: Electroceramics, microwave dielectrics, perovskite, sintering, microstructure, quality factor

^{*}عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

امروزه یکی از مهمترین اجزا در سیستم‌های مخابراتی مایکروویو برای مثال تلفن‌های همراه و سیستم‌های مخابراتی ماهواره‌ای سرامیک‌های دی‌الکتریک مایکروویو می‌باشد [۱]. سرامیک‌های مورد استفاده در این زمینه باید سه شرط را دارا باشند:

- ۱- دارای فاکتور کیفیت (Q, Quality factor) بالایی باشند
- ۲- دارای ضریب دی‌الکتریک (ϵ_r) بالایی باشند. به دلیل این‌که ضریب دی‌الکتریک با اندازه قطعه تناسب معکوس دارد.
- ۳- دارای ضریب دمایی فرکانس رزونانس (τ_f , Temperature Coefficient of Resonant Frequency) نزدیک به صفر باشند [۲].

گروه بر مبنای فرمول $Ba(M_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ که در آن Mg یا M=Zn می‌باشد یکی از مهمترین گروه‌های سرامیک‌های دی‌الکتریک مایکروویو هستند و ساختار این ترکیبات به اصطلاح پروسکایت پیچیده (Complex Perovskite) نامیده می‌شود. از آنجایی که این گروه بالاترین فاکتور کیفیت را از خود نشان می‌دهند به نام سرامیک‌های مایکروویو با Q بالا شناخته می‌شوند و ضریب دمایی فرکانس رزونانس آنها نیز نزدیک به صفر می‌باشد [۳]. استفاده از این سرامیک‌ها دو مشکل را دربر دارد. اول آن‌که زینتر آنها به دمای بالا و زمان زیاد احتیاج دارد و دیگری گران بودن اکسید تتالم (Ta_2O_5) است. با افزودن $BaZrO_3$ به ترکیب مسئله زینتر آنها قابل حل می‌باشد [۴] اما گران بودن اکسید تتالم سبب آن شده که از ترکیب (BZN) $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ که در آن Ta با Nb جایگزین شده و دارای قیمت خیلی پایین‌تری است، استفاده گردد [۵]. مسئله‌ای که در اینجا لازم است به آن اشاره شود، نظم در سایت B (برای مثال سایت حاوی دو یون Zn و Nb در $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) می‌باشد که اثر قابل ملاحظه‌ای بر فاکتور کیفیت دارد. مسئله نظم در ترکیب $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

(BZT) به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. این ترکیب از ساختاری مشابه با $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ برخوردار می‌باشد. ترکیب $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ در غیاب نظم دارای ساختار مکعبی ساده با تقارن $Pm\bar{3}m$ و $a \approx 0.4095$ nm بوده و در حالت با نظم، نظم ۱:۲ را می‌پذیرد. در نظم ۱:۲ یونهای Zn و Ta به طور مجزا بر روی صفحات (۱۱۱) قرار گرفته به طوری که در جهت [۱۱۱] تکرار صفحات $\{ \dots Zn-Ta-Ta \dots \}$ وجود دارد [۶-۷]. سوپر ساختار (Superstructure) فرم با نظم، هگزاگونال (hexagonal) می‌باشد (تقارن $P\bar{3}m1$).

مطالعات متعددی در ارتباط با ترکیب $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ حاوی مواد افزودنی انجام گرفته که در اینجا تعدادی از این تحقیقات مرتبط با مقاله حاضر آورده شده است.

خواص ریزساختاری و دی‌الکتریکی سرامیک‌های برمبنای $(1-x)Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xBa(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ که به اختصار به صورت (BZN-BGT) نشان داده می‌شود، توسط Hughes و همکاران [۸] مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات SEM نشان داد که فازهایی در قسمت‌های سطحی نمونه‌ها تشکیل می‌گردند که ضخامت این لایه با افزایش میزان BGT افزایش می‌یابد. اندازه دانه‌ها نیز با افزایش میزان BGT از تقریباً $10 \mu m$ برای BZN به حدود $18 \mu m$ برای سرامیک‌های حاوی ۲۰ mol% BGT می‌رسد. آنالیز WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) نشان داد که فاز $Ba_2Nb_4O_{15}$ (BN) در سطح خارجی و فاز $Ba_8ZnNb_6O_{24}$ (به اصطلاح ۸۱۶) در لایه زیرین تشکیل می‌گردد. ترکیبات حاوی مقادیر بالای BGT (برای مثال ۲۰ mol%) فاز سومی را نیز دربر داشتند که میزان زیادی Ga در آن وجود داشت. این فاز مابین فازهای BN و ۸۱۶ تشکیل شده و ترکیب آن توسط آنالیز WDS به صورت $Ba_3Ga_4O_9$ ارائه شد.

Azough و همکاران [۹] اثر افزودن V_2O_5 را بر رفتار زینتر، نظم کاتیونی و خواص سرامیک‌های $Ba_3Co_{0.7}Zn_{0.3}Nb_2O_9$ (BCZN) مورد بررسی قرار دادند که افزایش V_2O_5 باعث افزایش دانسیته شد. روند مشابهی نیز

صورت تعبیر شد که در ترکیب (BCZN-BGT) فقط $0.9\text{Ba}[(\text{Zn}_{0.60}\text{Co}_{0.4})\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ترکیب BCZN از نظر استوکیومتری قادر به تشکیل نظم ۱:۲ و ترکیب BGT به دلیل دارا بودن نسبت یونی مناسب، نظم ۱:۱ را تشکیل داده و چون مقدار آن تنها ۱۰ درصد مولی است قادر به بهم زدن نظم ۱:۲ نیست، بنابراین در مابین حوزه‌های نظم ۱:۲، حوزه‌های نظم ۱:۱ را تشکیل می‌دهد.

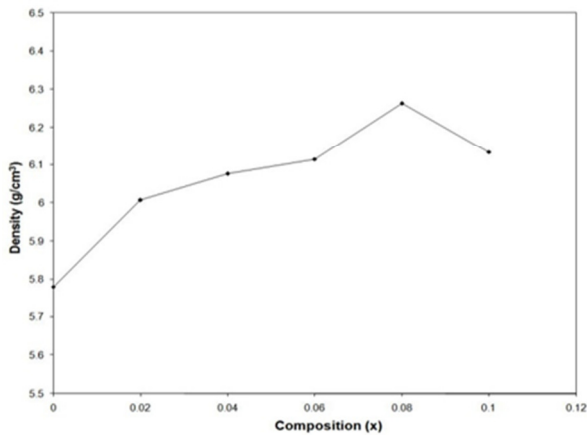
در تحقیق حاضر اثر افزایش BaZrO_3 بر ریزساختار و فاکتور کیفیت سرامیک‌های برمبنای ترکیب مورد مطالعه توسط Reaney و همکاران [۱۰] یعنی $0.9\text{Ba}[(\text{Zn}_{0.60}\text{Co}_{0.4})\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ بررسی قرار گرفته است. علت انتخاب BaZrO_3 به عنوان افزودنی این است که افزایش ترکیب فوق تا میزان ۵ mol% در سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ که ساختار یکسان با ترکیب پایه $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ دارند باعث بهبود فاکتور کیفیت گردید [۱۱].

۲- روش تحقیق

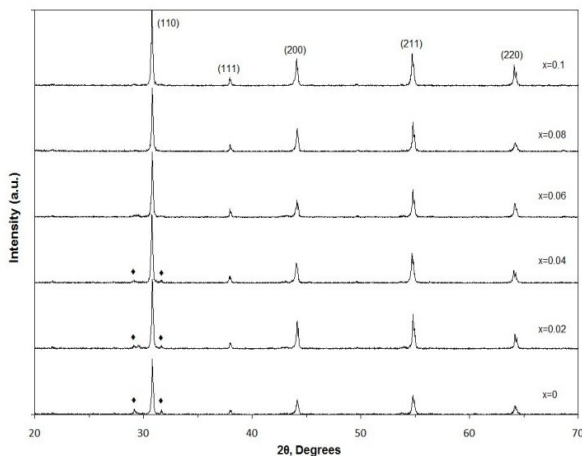
کربنات باریم، اکسیدروی، اکسیدکالت، اکسید نایوبوم، اکسید گالیوم، اکسید تتالم و اکسید زیرکونیوم با خلوص بالاتر از ۹۹/۵٪ برمبنای ترکیب با فرمول شیمیایی $(0.9-x)\text{Ba}[(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ (که در آن $x=0-0.1$)، توزین گردیدند. مخلوط پودرها در بچ‌های ۱۵ گرمی تهیه و توسط آسیاب سیاره‌ای (Germany مدل Fritsch 05.102) آسیاب شد. سپس دوغاب حاصل را در یک بشر قرار داده و در یک خشک کن به مدت ۸ ساعت خشک گردید. برای کلسینه کردن، پودر خشک شده در بوته آلومینایی قرار داده و در یک کوره الکتریکی (Carbolite, RHF 17/10E, England) در دمای 1100°C به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. سپس پرس قطعات توسط یک پرس تک‌محور (SPECAC, England) در فشار ۱۰۰MPa انجام گردید و نمونه‌ها در یک کوره الکتریکی در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت زینتر شدند. انتخاب زمان زینتر کوتاه به دلیل حضور مواد فرار ZnO و CoO در ترکیب می‌باشد. دستگاه مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های پراش پرتو X در این تحقیق ساخت شرکت Philips (Netherlands)

برای تغییرات Qxf مشاهده گردید. آنالیز XRD نشان داد که سرامیک‌های BCZN حاوی V_2O_5 ساختار هگزاگونال با نظم ۱:۲ را می‌پذیرند. آنالیز XRD همچنین وجود فاز $\text{Ba}_8\text{Zn}_1\text{Nb}_6\text{O}_{24}$ را نیز آشکار ساخت. بهبود در Qxf در اثر افزایش V_2O_5 به افزایش دانسیته و همچنین حضور نظم ۱:۲ ارتباط داده شد. ضریب دی‌الکتریک و ضریب دمایی فرکانس رزنانس تغییر چندانی با افزایش V_2O_5 از خود نشان ندادند. وقتی سرامیک‌های BCZN در اتمسفر نیتروژن در دمای پایین‌تر از دمای استحاله نظم - بی‌نظم آنیل گردیدند، افزایش بیشتری در Qxf مشاهده گردید. آنالیز XRD نشان داد که این افزایش در Qxf به دلیل افزایش درجه نظم در اثر عملیات حرارتی می‌باشد. بهترین خواص دی‌الکتریک مایکروویو را سرامیک BCZN حاوی ۰/۰۲۵ mol% V_2O_5 ، که در دمای 1450°C به مدت ۴ ساعت زینتر شد و سپس در اتمسفر نیتروژن آنیل گردید، به دست آمد که عبارتند از: $Qxf \approx 85,000\text{GHz}$ و $\epsilon_r \approx 34/5$ و $\tau_f \approx -21\text{ppm}/^\circ\text{C}$

Reaney و همکاران [۱۰] برای تعیین دمای استحاله نظم - بی‌نظم در $0.9\text{Ba}[(\text{Zn}_{0.60}\text{Co}_{0.4})\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ از آزمایش‌های سرد کردن سریع (quenching) استفاده کردند که برای سرامیک‌های فوق بعد از زینتر در دمای 1350°C ، Qxf ، ϵ_r و τ_f به ترتیب 97600 ، 35 ، و 0ppm می‌باشد. در آزمایش‌های سرد کردن سریع نمونه‌ها پس از زینتر در دماهای 1100 ، 1200 ، 1300 ، 1400 درجه سانتیگراد به مدت ۱۶ ساعت آنیل گردیده و سپس به داخل آب انداخته شدند. وجود نظم توسط آنالیز XRD تایید نشد و به نظر همه نمونه‌ها ساختار مکعبی ساده پروسکایت (بی‌نظم) را داشتند. انجام آنالیز TEM نشان داد که نمونه‌های سرد شده از دمای 1100°C نظم ۱:۲ را به طور مشخص (نظم برد طولانی long range order) دارا هستند، اما وجود رفلکشن‌های ضعیف مربوط به نظم ۱:۱، وجود نظم ۱:۱ با برد کوتاه (short range order) را نیز تایید می‌کند. دو نظم ۱:۱ با برد کوتاه و ۱:۲ با برد کوتاه، برای دماهای سرد کردن بالاتر از 1200°C ، مشاهده شد. از این‌رو دمای استحاله فازی نظم-بی‌نظم برای نظم ۱:۲، در حدود 1200°C پیشنهاد گردید. مشاهده نظم برد کوتاه ۱:۱، در همه دماهای سرد کردن به این



شکل ۱. نمودار تغییرات دانسیته در اثر افزایش میزان BaZrO_3 در سرامیک $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت.



شکل ۲. طیف پراش پرتو X برای سرامیک‌های $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ در آن $x=0-0.1$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت. علامت ♦ نشان دهنده پیک‌های مربوط به فاز دوم می‌باشد.

۲-۳- آنالیز XRD

شکل (۲) طیف XRD برای ترکیبات $0.98\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ که در آن $x=0-0.1$ می‌باشد را نشان می‌دهد. طیف‌های فوق نشان دهنده حضور فاز $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [۱۳] به همراه میزان بسیار ناچیزی از یک فاز ناشناخته برای سرامیک‌های با مقادیر $x=0, 0.02, 0.04$ می‌باشد. همچنین به نظر می‌رسد که میزان فاز دوم با افزایش BaZrO_3 کاهش می‌یابد به طوری که برای مقادیر بالاتر از $x=0.06$ فاز فوق مشاهده نمی‌گردد. از آنجایی که پیک سوپر ساختار در طیف پراش پرتو

مدل 3710° با مشخصات $V=40\text{ kV}$ ، $I=30\text{ mA}$ و پرتو به کار رفته $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda=1.5404\text{ \AA}$ بود. اندازه‌گیری‌های دی الکتریکی در فرکانس‌های مایکروویو از روش Hakki [۱۲] و توسط دستگاه Network Analyser (HP 8510B, USA) انجام شد.

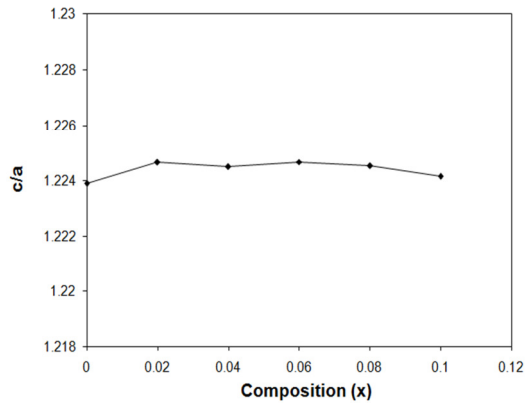
۳- نتایج و بحث

۳-۱- دانسیته

شکل (۱) اثر میزان افزودنی BaZrO_3 بر روی دانسیته را نشان می‌دهد. دانسیته در اثر افزایش مقدار BaZrO_3 تا $x=0.08$ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. افزایش دانسیته در اثر افزایش میزان BaZrO_3 می‌تواند به دلیل بهبود زینتر در اثر وارد شدن یون‌های Zr^{4+} به داخل شبکه BZN باشد. جدول (۱) سایز یون‌های موجود در ساختار BZN در مقایسه با سایز یون Zr^{4+} را نشان می‌دهد. یون‌های Zr^{4+} در شبکه BZN در جای یون‌های Zn^{2+} و Nb^{5+} قرار می‌گیرند که این به دلیل نزدیکی شعاع یونی آن در مقایسه با شعاع یونی Zn^{2+} و Nb^{5+} می‌باشد. حضور یون‌های Zr^{4+} در شبکه BZN به دلیل عدم تطابق ظرفیت آن با ظرفیت یون‌های Zn^{2+} و Nb^{5+} باعث به وجود آمدن جاهای خالی شبکه‌ای شده و با بهبود دیفوزیون باعث تسریع در زینتر و افزایش در دانسیته می‌گردد. کاهش دانسیته برای مقادیر BaZrO_3 بالاتر از $x=0.08$ را می‌توان با خروج جزء فرار ترکیب یعنی ZnO توجیه کرد. خروج ZnO در BZN در مطالعات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. در ترکیبات بر مبنای $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) نیز خروج ZnO در حین زینتر باعث کاهش دانسیته می‌گردد [۱۷]. این احتمال وجود دارد که افزایش میزان BaZrO_3 باعث افزایش خروج ZnO نیز می‌شود به طوری که در مقادیر بالاتر BaZrO_3 کاهش در دانسیته به دلیل خروج ZnO بر افزایش در دانسیته به سبب تاثیر BaZrO_3 غلبه می‌کند.

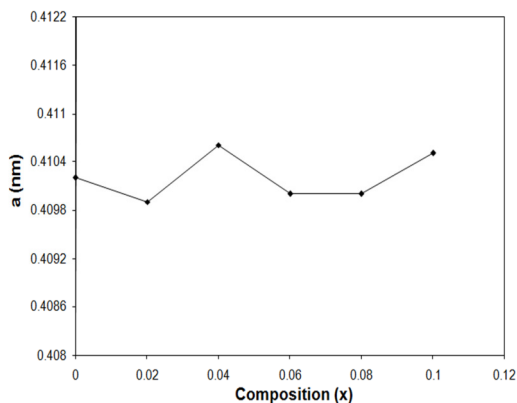
جدول ۱. شعاع یون‌های موجود در ترکیب BZN در مقایسه با یون Zr^{4+}

Ion	Size (nm)	Coordinat	
		ion	Number
Ba^{2+}	0.135		8
Zn^{2+}	0.074		6
Nb^{5+}	0.069		6
Zr^{4+}	0.072		6



شکل ۴. نسبت c/a برای سرامیک‌های $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ در آن $x=0-0.1$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت.

شکل (۵) تغییرات ثابت شبکه a (شبکه مکعبی ساده) را با ترکیب نشان می‌دهد. روند مشخصی در ثابت شبکه در اثر افزایش میزان BaZrO_3 مشاهده نمی‌گردد.



شکل ۵. تغییرات ثابت شبکه a در اثر افزایش میزان x برای سرامیک‌های $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ که در آن $x=0-0.1$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت.

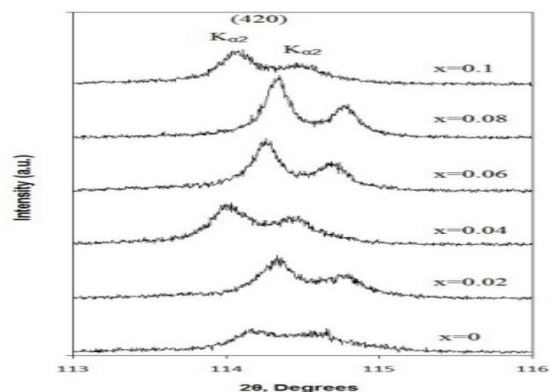
۳-۳ - بررسی ریزساختار

شکل (۶) تصویر میکروسکوپ نوری ریزساختار سرامیک $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ (که در آن $x=0.04$) را نشان می‌دهد. فاز دوم با رنگ تیره‌تر در ریز ساختار نیز قابل مشاهده است که نتایج پراش پرتو X (بخش ۳-۲) را تایید می‌کند. سایز اکثر دانه‌ها حدود $20\mu\text{m}$ می‌باشد.

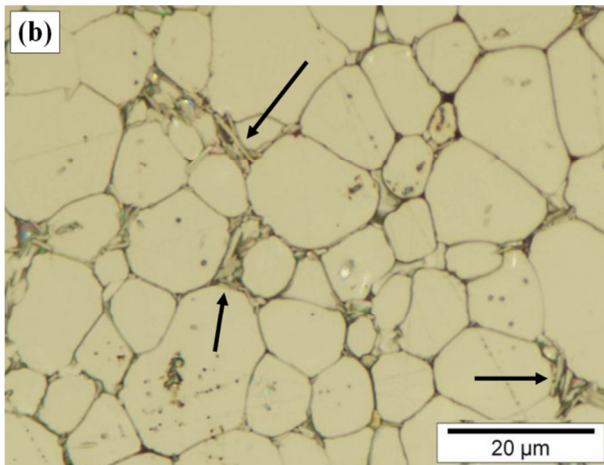
X هیچ کدام از ترکیبات مشاهده نشد طیف‌های فوق براساس ساختار مکعبی ساده پروسکایت نام‌گذاری شدند.

بررسی طیف پراش پرتو X در محدوده $113-116^\circ$ این امکان را می‌دهد که احتمال وجود سوپراساختار بهتر بررسی گردد. شکل (۳) طیف پراش X در محدوده فوق برای سرامیک‌های حاوی مقادیر مختلف از BaZrO_3 را نشان می‌دهد و در هیچ یک از نمونه‌ها اعوجاج در شبکه در اثر وجود سوپراساختار مشاهده نمی‌گردد. در صورت وجود اعوجاج در شبکه پیک (420) مربوط به فاز بی‌نظم مکعبی ساده تبدیل به دو پیک (422) و (226) در فاز با نظم هگزاگونال می‌گردد.

شکل (۴) تغییرات c/a یعنی نسبت ثوابت شبکه سوپراساختار هگزاگونال را با میزان BaZrO_3 نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مربوط به اعوجاج در شبکه (شکل ۳) و عدم حضور پیک‌های سوپراساختار (شکل ۲) می‌توان احتمال داد که نظم تشکیل نشده است. همچنین این احتمال وجود دارد که بتوان با محاسبه نسبت c/a وجود سوپراساختار را اثبات کرد. با توجه به عدم تغییرات c/a با میزان BaZrO_3 می‌توان این احتمال را داد که نظم ۱:۲ تشکیل نگردیده زیرا در آن صورت شاهد افزایش در نسبت c/a در اثر افزایش درجه نظم ۱:۲ با افزایش میزان BaZrO_3 می‌بودیم. بررسی دقیق حضور نظم ۱:۲ یا ۱:۱ احتیاج به بررسی ساختار توسط تکنیک پراش در TEM دارد.



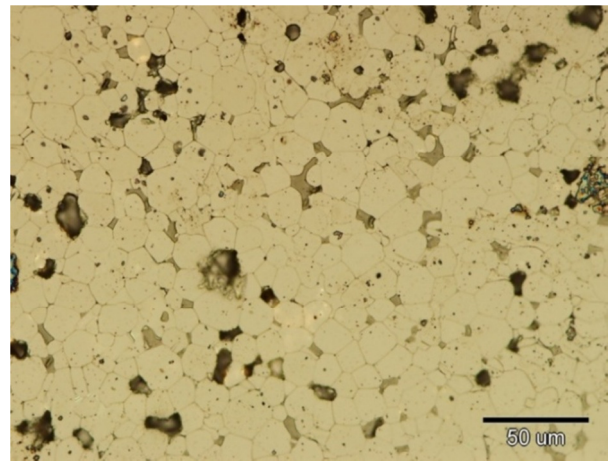
شکل ۳. طیف پراش پرتو X در محدوده $113-117^\circ$ برای سرامیک‌های $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ که در آن $x=0-0.1$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف (a و b) برای سرامیک با فرمول $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ که در آن $x=0.08$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت. فاز دوم که قابل شناسایی نبود به رنگ خاکستری در بزرگنمایی بالاتر (شکل b) با پیکان مشخص گردیده است.

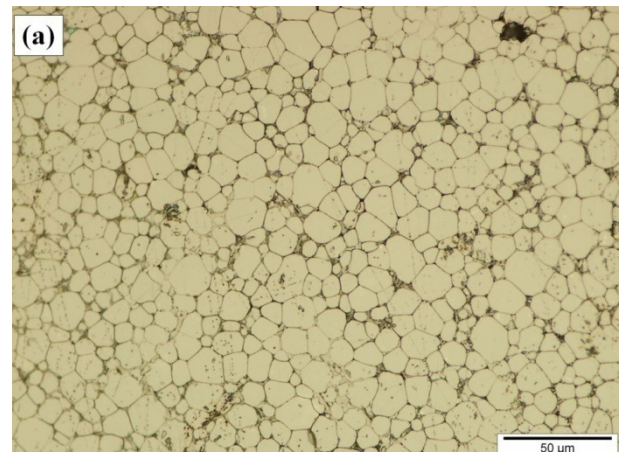
۳-۴ - خواص دی‌الکتریک مایکروویو

فاکتور کیفیت Q (در عمل به جای Q از واژه $Q \times f$ که فرکانس اندازه‌گیری است، استفاده می‌شود) برای سرامیک‌های با فرمول $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ (که در آن $x=0.08$ ، $x=0.06$ ، $x=0.1$ ، $x=0.15$ ، $x=0.2$ ، $x=0.25$ ، $x=0.3$ ، $x=0.35$ ، $x=0.4$ ، $x=0.45$ ، $x=0.5$ ، $x=0.55$ ، $x=0.6$ ، $x=0.65$ ، $x=0.7$ ، $x=0.75$ ، $x=0.8$ ، $x=0.85$ ، $x=0.9$) اندازه‌گیری شد. به جز نمونه با $x=0.08$ ، برای بقیه نمونه‌ها فاکتور کیفیت به علت پایین بودن آنها قابل اندازه‌گیری نبود. برای نمونه با $x=0.08$ مقدار واژه $Q \times f$ برابر با 3366GHz است که بسیار پایین می‌باشد. بنابراین تمامی نمونه‌ها فاکتور کیفیت پایینی از خود نشان دادند. همان‌طور که در بخش ۳-۲ اشاره شد آزمایش‌های پراش پرتو X حضور فاز دوم را فقط برای نمونه‌های با $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9$ نشان داد که فاز دوم در ریزساختار سرامیک‌های با $x=0.06, 0.08, 0.10$ نیز وجود دارد اما میزان آن پایین‌تر از حد شناسایی توسط آزمایش پراش پرتو X می‌باشد. از آنجایی که حضور فاز دوم به شدت می‌تواند فاکتور کیفیت را تحت تاثیر قرار دهد و با توجه به اینکه فاز دوم در تمامی نمونه حضور دارد بنابراین می‌توان میزان پایین فاکتور کیفیت مشاهده شده را با حضور فاز دوم در ریزساختار توجیه کرد.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ نوری نشان دهنده فاز دوم برای سرامیک با فرمول $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{Ba}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZrO}_3$ که در آن $x=0.04$ ، زینتر شده در دمای 1500°C به مدت ۲ ساعت. فاز دوم که قابل شناسایی نبود به رنگ خاکستری دیده می‌شود.

در شکل (۷) تصویر میکروسکوپ نوری سرامیک با $x=0.08$ در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود فاز دوم در بزرگنمایی کوچکتر (شکل a) قابل مشاهده نیست ولی در بزرگنمایی بالاتر (شکل b) قابل شناسایی می‌باشد. میزان فاز دوم در مقایسه با سرامیک با $x=0.04$ (شکل ۶) بسیار کمتر می‌باشد و به همین علت است که فاز دوم در طیف پراش پرتو X سرامیک با $x=0.08$ مشاهده نگردید (شکل ۲) زیرا مقدار فاز دوم پایین‌تر از مقدار قابل شناسایی توسط آزمایش پراش پرتو X است. سرامیک‌های با $x=0.06$ و $x=0.1$ نیز ریزساختاری مشابه با سرامیک با $x=0.08$ دارند.



۴- نتیجه گیری

مراجع

- Jinga, S.I., Stoleriu, S., and Busuioc, C., Microwave dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics doped with Nb₂O₅, MnO₂ or V₂O₅, *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(11), 3713-3718.
- Wersing, W., Microwave Ceramics for Resonators and Filters, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, 1(5), 715-731.
- Kawashima, S., Nishida, M, Ueda, I, Ouchi, H, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies, *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, 66, 421-423.
- Davies, P.K., Tong, J., Negas, T, Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaZrO₃ Perovskite Microwave Dielectrics, *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(7), 1727-1740.
- Scott, R.I., Thomas, M, Hampson, C, Development of Low Cost, High Performance Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Based Materials for Microwave Resonator Applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 2467-2471.
- Brixner, L.H., Preparation and Structure Determination of Some New Cubic and Tetragonally-Distorted Perovskites, *Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64, 165-166.
- Chen, J., Chan, H., Harmer, M.P., Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(4), 593-598.
- Hughes, H., Azough, F., Freer, R., Iddles, D., Development of surface phases in Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ microwave dielectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12), 2755-2758.
- Azough, F., Leach, C., Freer, R., Effect of V₂O₅ on the sintering behaviour, cation order and properties of Ba₃Co_{0.7}Zn_{0.3}Nb₂O₉ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12), 2839-2841.
- Reaney, R.I, Iqbal, Y., Zheng, H., Feteira, A., Hughes, H., Iddles, D., Muir, D., Price, T., Order-Disorder Behavior in 0.9Ba([Zn_{0.6}Co_{0.4}]_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1Ba(Ga_{0.5}Ta_{0.5})O₃ Microwave Dielectric Resonators, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 1183-1189.
- Tamura, H., Konoike, T., Sakabe, Y., Wakino, K., Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure, *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67, C-59_C-61.
- Hakki, B. W., Coleman, P.D., A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range, *IRE Transactions on Microwave Theory and Technology*, 1960, 8, 402-410.
- JCPDS File Card No. 039-1474.
- Wu, H., Davies, P. K., Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Microwave Dielectrics: III. Effect of Muffling Environment, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 [7], 2264-2270.
- d'Astorg, S., Marinell, S., Effects of the Sintering Atmosphere on Nb-based Dielectrics, *Ceramics International*, 2007, 33, 1515-1519.

در ترکیب $(0.9-x)\text{Ba}([\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ افزایش مقدار BaZrO₃ تا $x=0.08$ ، دانسیته افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این افزایش در دانسیته می‌تواند به دلیل بهبود زینتر در اثر وارد شدن یونهای Zr⁴⁺ به داخل شبکه BZN باشد. اندازه یون فوق بسیار نزدیک به یونهای Zn²⁺ و Nb⁵⁺ بوده بنابراین به جای یونهای فوق در شبکه می‌نشیند. با ورود یونهای Zr⁴⁺ به شبکه به دلیل وجود عدم تطابق ظرفیت آن با ظرفیت یونهای Zn²⁺ و Nb⁵⁺ جاهای خالی شبکه‌ای ایجاد شده که به نوبه خود دیفوزیون، زینتر و دانسیته را بهبود می‌بخشد. کاهش در دانسیته برای سرامیک با $X=0.1$ را می‌توان با خروج ZnO توجیه کرد. حضور فاز Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ به همراه میزان بسیار ناچیزی از یک فاز ناشناخته برای سرامیک‌های با مقادیر $x=0, 0.02, 0.04$ توسط آنالیز XRD به اثبات رسید. با افزایش BaZrO₃ میزان فاز دوم کاهش می‌یابد به طوری که برای مقادیر بالاتر از $x=0.06$ فاز فوق مشاهده نمی‌گردد. با این وجود با توجه به مطالعات ریزساختاری حضور فاز دوم در سرامیک‌های با $x=0.06, 0.08, 0.10$ نیز تایید شد. عدم امکان شناسایی فاز دوم توسط آزمایشهای پراش پرتو X به دلیل میزان پایین فاز فوق در این نمونه‌ها می‌باشد. حضور نظم یا وجود سوپراساختار توسط آنالیز XRD تایید نشد. عدم وجود اعوجاج در شبکه و عدم تغییر نسبت c/a یعنی نسبت ثوابت شبکه سوپراساختار هگزاگونال با میزان BaZrO₃ تایید دیگری بر عدم حضور سوپراساختار بود. با این حال بررسی دقیق حضور نظم احتیاج به مطالعات پراش الکترونی توسط TEM دارد. فاکتور کیفیت (Qxf) برای تمامی نمونه‌ها پایین و فقط برای نمونه $x=0.08$ قابل اندازه‌گیری بود. Qxf برای این نمونه برابر با ۴۳۶۶GHz بود که بسیار پایین می‌باشد. از آنجایی که فاز دوم در تمامی نمونه‌ها حضور دارد میزان پایین فاکتور کیفیت مشاهده شده برای تمامی نمونه‌ها را می‌توان به حضور فاز دوم در ریزساختار نسبت داد.

17. A. Ioachim , M.I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu , C.A. Dutu, M. Feder, C. Plapcianu, F. Lifei, P. Nita, Effect of the Sintering Temperature on the $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Dielectric Properties, Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27, 1117-1122.
16. Noh, S. Y., Yoo, M. J., Nahm, S., Choi, C. H., Park, H. M., Lee, H. J., Effect of Structural Changes on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41, 2978-2981.