

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی تأثیر دوپنت WO₃ بر رفتار سینتر، ریز ساختار و فاکتور اتلاف دی الکتریک های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃نگین مزروعی^۱، احمد صیادی شهرکی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، ایران

a.sayyadi@gut.ac.ir #

چکیده	اطلاعات مقاله
در پژوهش حاضر اثر افزودن WO ₃ بر روی سینتر، ریزساختار و اتلاف میکروویو دی الکتریک ترکیب های Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ بررسی شد. سرامیک های Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ - (x) WO ₃ که x=0, 0.002, 0.004, 0.008, and 0.02، به روش مرسوم حالت جامد با سینتر در دمای ۱۳۰۰-۱۴۵۰ °C به مدت ۱۰ ساعت تهیه شدند. حد حلالیت WO ₃ در ساختار پروسکایتی Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ و تشکیل نوع فازهای ثانویه توسط پراش اشعه ایکس (XRD) مطالعه شد. همچنین تغییرات درجه نظم کاتیونی ۱:۲ با دوپ کردن WO ₃ با روش پالایش ریتولد به طور دقیق ارزیابی شد. علاوه بر این مطالعات ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج به دست آمده توسط آنالیز XRD حد حلالیت WO ₃ در شبکه Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ را مقدار x=0.02 نشان داد ولی ارزیابی های SEM نشان داد که حتی اضافه کردن مقدار x=0.02 نیز باعث ایجاد فازهای ثانویه با ترکیب های شیمیایی BaWO ₄ و Ba ₉ CoNb ₁₄ O ₄₅ در این سرامیک ها می شود. از طرف دیگر، محاسبات پالایش ریتولد کاهش درجه نظم کاتیونی ۱:۲ را با افزایش مقدار دوپنت WO ₃ نشان داد، به طوری که درجه نظم کاتیونی با افزایش x از ۰ تا ۰/۰۲ از مقدار ۹۵٪ به ۵۹٪ کاهش یافت. فاکتور کیفیت (عکس اتلاف دی الکتریک) سرامیک های دوپ شده با استفاده از روش تشدید دی الکتریک تعیین شد و مشاهده شد که فاکتور کیفیت سرامیک های Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ - (x) WO ₃ با افزایش مقدار x به شدت کاهش یافته به طوری که برای سرامیک دوپ نشده مقدار Qxf برابر با ۶۱۰۰۰ GHz بوده ولی سرامیک ها با ترکیب x=0.02 از خود پیک رزونانس نشان ندادند که به معنی افزایش بسیار زیاد اتلاف میکروویو دی الکتریک این ترکیب ها می باشد.	دریافت: ۲۷ مرداد ۱۳۹۸ پذیرش: ۲۷ آبان ۱۳۹۸ کلید واژگان: ساختارهای پروسکایتی میکروویو دی الکتریک اتلاف دی الکتریک نظم کاتیونی

Effect of WO₃ on the sintering behavior, microstructure, and dielectric loss of Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ CeramicsNegin Mazrooei¹, Ahmad Sayyadi-Shahraki^{2*}

1- B.Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Golpayegan University of Technology, Golpayegan, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

* a.sayyadi@gut.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.681601

Keywords:

Complex perovskite structures
Microwave dielectric
Dielectric loss
Cation ordering

Abstract

In the present work, effect of WO₃ dopant on the sintering behavior, microstructure evolution, and microwave dielectric loss of Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics were systematically investigated. (1-x) Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - (x) WO₃ compounds, where x=0, 0.002, 0.004, 0.008, and 0.02, were prepared by the conventional solid state synthesis route followed by sintering at 1300-1450°C for 10h at air atmosphere. Solid solution limit of WO₃ oxide in the Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ compound and formation of any secondary phase were determined by X-ray diffraction (XRD) technique. In addition, the obtained XRD patterns were simulated by Rietveld refinement and degree of 1:2 cation ordering was calculated based on the refinement results. Scanning electron microscopy (SEM) was employed to study microstructural development of the ceramic samples and to directly identify secondary phase formation and their morphology. XRD results demonstrated that WO₃ could solve into Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ structure for x<0.02, while detailed investigation by SEM directly indicated that even for Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - 0.002 WO₃ (x=0.002) composition additional phases were precipitated during high-temperature sintering. According to the XRD results, it was found that BaWO₄, and Ba₉CoNb₁₄O₄₅ compounds were formed as secondary phases. On the other hand, Rietveld refinement simulation showed that addition of WO₃ into Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ results in a significant decline in the 1:2 cation ordering degree, where it was decreased from 95% to 59% when x was increased from x=0 to x=0.02. Quality factor, Q, (inverse of dielectric loss, 1/tanδ) of the prepared ceramics were measured at the microwave frequency range and it was found that incorporation of WO₃ noticeably lowered the quality factor of Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ materials, where Qxf (f denotes resonance frequency) was measured to be 61,000 GHz for x=0 composition, whereas, measurements did not show any resonant peaks for x=0.02 ceramics, which means the ceramics suffer from a huge microwave dielectric loss.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Negin Mazrooei, Ahmad Sayyadi-Shahraki, Effect of WO₃ on the sintering behavior, microstructure, and dielectric loss of Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics, New Process in Material Engineering, 2021, 15(1), 1-10.

۱- مقدمه

امروزه مشددهای دی الکتریک به طور وسیعی در حوزه‌های مخابراتی مانند ایستگاه‌های اصلی و دستگاه‌های بی‌سیم استفاده می‌شوند. این مشددها در ساخت فیلترها و اوسیلاتورها به منظور انتخاب و یا حذف برخی از فرکانس‌ها نقش بسیار مهمی در توسعه و پیشرفت این سیستم‌های مخابراتی دارند [۱-۲]. مشددهای دی الکتریک قطعات سرامیکی هستند که با سه فاکتور ثابت دی الکتریک (ϵ_r)، فاکتور کیفیت (Q) و ضریب پایداری حرارتی فرکانس رزونانس (τ_f) شناسایی می‌شوند. استفاده از دی الکتریک‌ها با ϵ_r بالا امکان ساخت مشددهای کوچک‌تر را فراهم خواهد کرد. Q بالاتر یک دی الکتریک کمک به افزایش توانایی انتخاب موج دلخواه و حذف سیگنال‌های مزاحم می‌شود و در نهایت τ_f نزدیک به صفر، پایداری مشدد در برابر تغییرات دما را نشان می‌دهد [۳-۵]. مشددهای دی الکتریک مورد استفاده در ایستگاه‌های اصلی باید فاکتور کیفیت (عکس اتلاف دی الکتریک، $\tan\delta$) بزرگ‌تر از ۳۰۰۰۰ در فرکانس ۱ GHz داشته باشند. سرامیک‌های $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ با ساختار کریستالی پروسکایت پیچیده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های میکروویو دی الکتریک مورد نیاز، به طور وسیعی برای کاربردهای مخابراتی استفاده می‌شوند.

ترکیب‌های $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ، $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ، $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ و $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ از جمله اعضای مهم خانواده $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ می‌باشند [۶]. اگرچه ترکیبات پایه تانتالیوم (Ta) خواص بهتری نسبت به ترکیبات پایه نئوبیوم (Nb) دارند، ولی قیمت بالای اکسید تانتالیوم باعث شده که امروزه بیشتر تحقیقات بر روی ترکیب‌های پروسکایت پایه نئوبیوم باشد [۷]. در این ترکیب‌ها کاتیون‌های B' و B'' می‌توانند به صورت تصادفی در مکان‌های هشت وجهی سلول واحد مکعبی قرار گرفته و یا به صورت منظم در امتداد جهت [۱۱۱] سلول واحد هگزاگونال آرایش ۱:۲ ($\dots B'B''B''B'' \dots$) اختیار کنند. بررسی‌های تئوری و تحقیقات

تجربی نشان داده که هرچه قدر توزیع این کاتیون‌ها به صورت منظم‌تر در ساختار کریستالی باشد، آنگاه آن ترکیب فازی مقدار Q بالاتری خواهد داشت [۸-۱۰].

به دلیل بالا بودن دمای سینتر سرامیک‌های پروسکایتی $Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (معمولاً بالای $1400^\circ C$) به سختی می‌توان ساختارهای با درجه نظم بالا به دست آورد و همچنین این شرایط فرآوری باعث افزایش هزینه‌ها نیز می‌گردد [۱۱]. استفاده از دوپنت‌های مناسب برای این ترکیب‌های پروسکایتی یکی از راه‌های کاهش دمای سینتر می‌باشد. گزارش‌ها نشان می‌دهد استفاده از دوپنت WO_3 در سرامیک‌های $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ و $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ می‌تواند به خوبی دمای سینتر را کاهش دهد و علاوه بر آن مقدار فاکتور کیفیت را بهبود ببخشد. به عنوان مثال پارک و همکارانش [۱۲] گزارش دادند که استفاده از WO_3 باعث افزایش مقدار $Q \times f$ ترکیب $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ می‌گردد. اثر دوپنت WO_3 بر روی خواص دی الکتریک ترکیب $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ توسط وارما و همکارانش [۱۳] نیز بررسی شد. نتایج این تحقیق افزایش فاکتور کیفیت این سرامیک را با افزودن ۱-۰/۵ درصد مولی WO_3 تأیید می‌کند. با افزودن ۱mol% WO_3 مقدار فاکتور کیفیت از ۴۸۰۰۰ GHz به ۹۵۰۰۰ GHz افزایش یافت. همچنین بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که سرامیک‌های دوپ شده $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ دارای اندازه دانه‌های بسیار بزرگ‌تر از سرامیک دوپ نشده می‌باشند که نشان از تسهیل فرآیند سینتر بود. در تحقیقی سورندران و همکارانش [۱۴] به بررسی اثر انواع دوپنت‌ها بر روی خواص میکروویو دی الکتریک ترکیب $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ پرداختند. نتایج این نیز تحقیق نشان داد که استفاده از دوپنت WO_3 باعث افزایش مقدار فاکتور کیفیت سرامیک‌های $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ می‌شود.

در تحقیق حاضر اثر دوپنت WO_3 بر روی رفتار سینتر، ریزساختار و نهایتاً فاکتور اتلاف دی الکتریک‌های $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ پرداخته شده است. سرامیک‌های

به صورت سریع خشک شد و پس از انجام مرحله خشک کردن نهایی، در دمای ۱۱۵۰ °C به مدت ۵ ساعت حرارت دهی شدند. پس از انجام مرحله دوم آسیاب کردن، به پودرهای خشک شده مقدار ۷٪ محلول PVA افزوده شد و این پودرها گرانوله شدند. قرص‌های استوانه‌ای شکل با قطر ۲۰mm و ارتفاع ۵mm، با شکل دهی گرانوله‌ها در قالب فلزی تحت فشار ۱۱۵ MPa تهیه شدند. نمونه‌های (I-x) Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - (x) WO₃ که نشان‌دهنده‌ی کسر مولی اکسید تنگستن می‌باشد، در محدوده دمایی ۱۴۵۰ °C - ۱۳۰۰ °C سینتر شدند. زمان ماندگاری در دمای سینتر ۱۰ ساعت در نظر گرفته شد.

جدول (۱): درصد وزنی مواد اولیه مورد استفاده و خواص میکروویو

دی‌الکتریک سرامیک‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(x)WO₃.

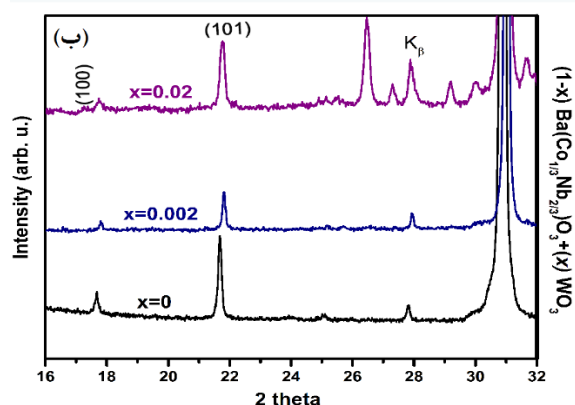
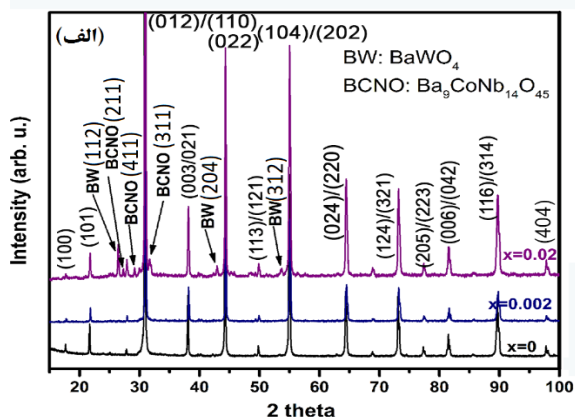
x	Nb ₂ O ₅	BaCO ₃	Co ₃ O ₄	WO ₃	Q×f (THz)
۰	۲۸/۴۷۲	۶۳/۱۴	۸/۳۸۹	۰	۶۱
۰/۰۰۲	۲۸/۴۰۲	۶۲/۹۸۴	۸/۳۶۸	۰/۲۴۶	۹/۴
۰/۰۰۴	۲۸/۳۳۲	۶۲/۸۲۹	۸/۳۴۷	۰/۴۹۲	۸/۰
۰/۰۰۸	۲۸/۱۹۲	۶۲/۵۱۸	۸/۳۰۶	۰/۹۸۴	۵/۶
۰/۰۲	۲۷/۷۷۳	۶۱/۵۹۰	۸/۱۸۳	۲/۴۵۳	-

برای شناسایی فاز از تکنیک پراش اشعه ایکس (دستگاه XRD مدل Rigaku Ultima III، دارای کاتد مس با طول موج Kα برابر با ۱/۵۴ Å) و برای مطالعه ریزساختار نمونه‌های سینتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) با مدل XL30 ESEM-FEG استفاده شد. روش پالایش ریتویلد برای محاسبه درجه نظم کاتیونی و اندازه پارامترهای شبکه استفاده شد و بدین منظور نرم‌افزار JANA2006 بکار گرفته شد. به منظور بررسی آنالیز عنصری در نقاط مختلف سطح نمونه‌ها از آنالیز EDS همزمان با تصویربرداری SEM استفاده شد. اندازه‌گیری فاکتور کیفیت بر روی نمونه‌های دی‌الکتریک با ابعاد ۶×۲×۸/۵ mm³ انجام شد. نمونه با اندازه مورد نظر از نمونه‌های استوانه‌ای بریده شد و سپس این نمونه در یک محفظه مسی پوشش داده شده با طلا و به شکل تقریباً

Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ به دلیل خواص مطلوب، شامل ε_r = ۳۲، از مشدهای دی‌الکتریک تجاری می‌باشند [۱۵-۱۸]. با این حال محاسبات نشان می‌دهد که می‌توان با بهبود فرآیند ساخت، تغییر ترکیب شیمیایی و استفاده از افزودنی‌های مناسب Q×f این سرامیک‌ها را افزایش داد. فاکتور کیفیت ذاتی به بزرگی Q×f=۱۵۰ THz برای این سرامیک‌ها گزارش شده است که نشان‌دهنده‌ی قابلیت بالای این ترکیبات است [۱۹]. لذا در پژوهش حاضر Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ به عنوان ترکیب پایه انتخاب شد. اثر مثبت دوپنت WO₃ بر روی خواص برخی از ترکیبات مانند Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ و Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ بررسی شده است، ولی تا به حال اثر WO₃ بر روی خواص و رفتار سینتر ترکیب Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ بررسی نشده است که با توجه به اهمیت این ترکیب در تولید مشدهای تجاری، امکان کاهش دمای سینتر و افزایش خواص این سرامیک با استفاده از این دوپنت در تحقیق حاضر مطالعه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه سرامیک‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - (x) WO₃ ابتدا پودر این ترکیب‌ها به روش واکنش حالت جامد سنتز شد و سپس پودر سنتز شده برای شکل‌دهی سرامیک‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از مواد اولیه اکسیدی (Co₃O₄، Nb₂O₅ و WO₃) و کربناتی (BaCO₃) برای سنتز پودرها استفاده شد. مواد اولیه با نسبت‌های استوکیومتری مختلف (ارائه شده در جدول ۱) توزین شده و به منظور مخلوط نمودن آن‌ها از آسیاب تر استفاده شد. به این منظور از آسیاب فست میل، گلوله‌های زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا و محفظه تفلون با مقاومت به سایش بالا استفاده شد. نسبت پودر به اتانول ۱ به ۱/۵، نسبت پودر به گلوله ۳:۱ و زمان آسیاب کاری ۱۲ ساعت در نظر گرفته شد. دوغاب حاصل از آسیاب با استفاده از همزن چرخشی با سرعت چرخش ۱۰۰ rpm در دمای ۹۰ °C



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های سینتر شده (I-)

$BaWO_4$ و $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xWO_3$ نشان‌دهنده‌ی فاز BW (x) و $Ba_9CoNb_{14}O_{45}$ نشان‌دهنده‌ی فاز BCNO می‌باشند. اندیس‌های میلر صفحات کریستالی فاز اصلی $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ در کنار پیک‌های تفرق مربوطه در داخل پراش نشان داده شده است.

شکل ۲ پالایش ریتویلد برای نمونه دوپ نشده ($x=0$) و نمونه دوپ شده ($x=0.002$) را نشان می‌دهد. با استفاده از نتایج پالایش ریتویلد درجه نظم کاتیونی ۱:۲ به صورت کمی محاسبه شد.

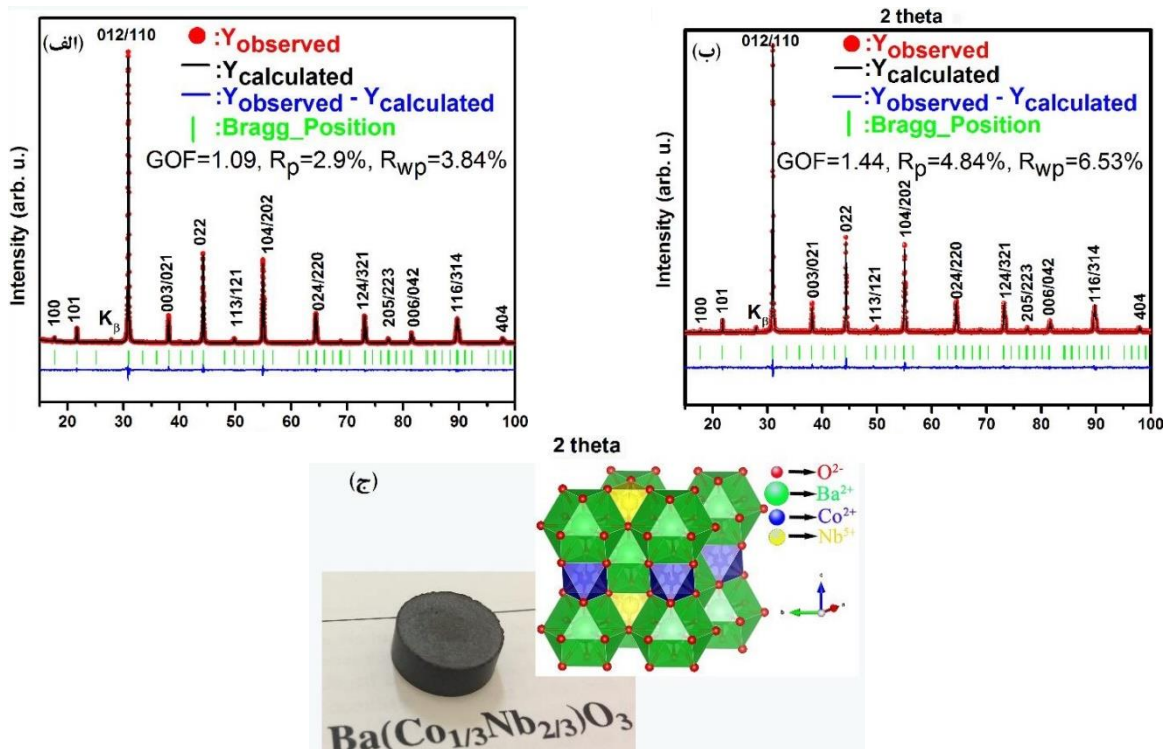
مکعب مستطیل قرار داده شد. از دستگاه آنالیز برداری شبکه با مدل HP8719C برای ارسال و دریافت موج الکترومغناطیس در محدوده ۹-۱۰ GHz استفاده شد و فاکتور کیفیت بارگذاری نشده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$Q_u = \frac{f_0}{\Delta f_{3dB}} \frac{1}{1 - S_{21}} \quad (1)$$

در این رابطه Q_u فاکتور کیفیت بارگذاری نشده، f_0 فرکانس رزونانس، Δf_{3dB} پهنای باند در ۳ dB زیر پیک رزونانس و S_{21} مقدار اتلاف داخلی می‌باشد. برای محاسبه $Q \times f$ مقدار Q_u در f_0 ضرب شد.

۳- نتایج و بحث

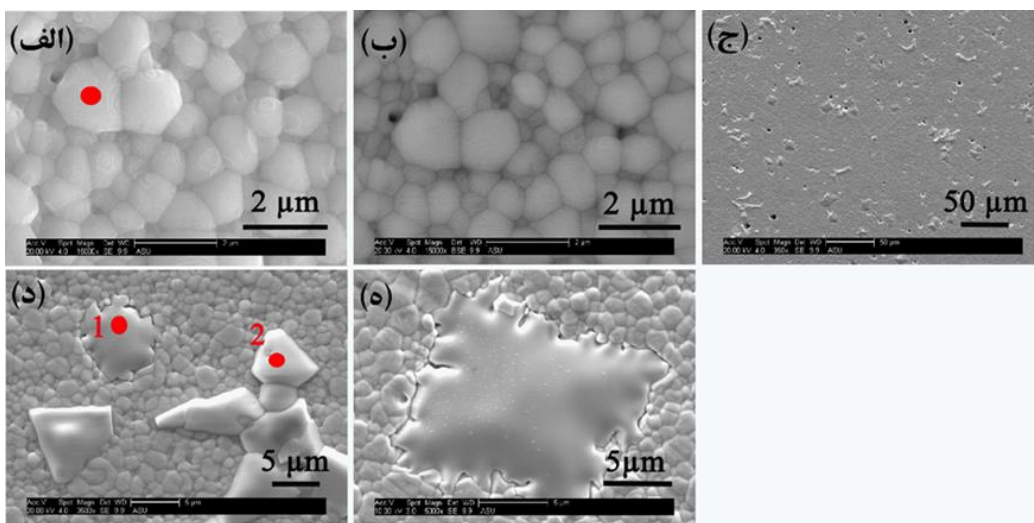
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های ($I-x$) $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - (x) WO_3$ نشان می‌دهد. برای ترکیب‌های $x=0$ (سرامیک‌های دوپ نشده) و $x=0.002$ تنها پیک‌های مربوط به فاز $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ مشاهده می‌شود و هیچ پیک اضافه مربوط به فازهای ثانویه دیده نمی‌شود؛ اما برای ترکیب $x=0.02$ علاوه بر فاز اصلی، فازهای دیگری مانند $Ba_9CoNb_{14}O_{45}$ و $BaWO_4$ در حین فرآیند سینتر به وجود آمده است؛ بنابراین به نظر می‌رسد که در ترکیب $x=0.02$ به علت افزودن بیش از حد حلالیت WO_3 در ساختار $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ فازهای ثانویه رسوب کرده‌اند. در شکل ۱-ب الگوی پراش اشعه ایکس در محدوده 2θ بین ۱۶ تا ۳۲ درجه با وضوح بالاتر نمایش داده شده است. پیک صفحه (۱۰۰) که نشان‌دهنده تشکیل نظم کاتیونی ۱:۲ می‌باشد به وضوح برای سه ترکیب فوق دیده می‌شود. با این حال همان‌طور که دیده می‌شود شدت این پیک برای سرامیک دوپ نشده بیشتر از سرامیک‌های دوپ شده می‌باشد که نشان‌دهنده کاهش درجه نظم کاتیونی با ورود WO_3 به شبکه می‌باشد.



شکل (۲): پالایش ریتولید برای نمونه‌های (الف) دوپ نشده، (ب) دوپ شده $x=0.02$ ، GOF، R_p و R_{wp} پارامترهای مربوط به دقت پالایش ریتولید می‌باشند و تصویر نمونه سینتر شده به همراه شماتیک ساختار کریستالی برای سرامیک‌های $x=0$ در قسمت (ج) نمایش داده شده است.

جدول (۲): پارامترهای شبکه کریستالی و خواص مایکروویو دی الکتریک ترکیبات $(1-x)Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xWO_3$.

x	درجه نظم کاتیونی ۱:۲	c/a	حجم سلول واحد، V (\AA^3)	دمای سینتر	دانسیته به دست آمده توسط پالایش ریتولید (g/cm^3)	دانسیته اندازه‌گیری شده (g/cm^3)
۰	۹۵(۱)	۱/۲۲۷۲	۲۰۴/۸۴۴(۲)	۱۴۵۰°C	۶/۴۹	۶/۳۶
۰/۰۰۲	۸۵(۴)	۱/۲۲۷۰	۲۰۵/۱۲۰(۵)	۱۳۰۰°C	۶/۴۵	۶/۳۵
۰/۰۲	۵۹(۵)	۱/۲۲۷۰	۲۰۵/۰۰۵(۸)	۱۳۰۰°C	۶/۴۶	۶/۳۹



شکل (۳): تصاویر SEM از سطح سرامیک‌های سینتر شده (الف و ب) دوپ نشده، (ج و د) دوپ شده $x=0.02$ و (ه) دوپ شده $x=0.02$ لازم به ذکر است شکل (ب) تصویر SEM به وسیله الکترون‌های برگشتی، BSE، می‌باشد.

نمونه تقریباً عاری از تخلخل می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری‌های دانسیته توسط روش ارشمیدس (جدول ۲) و بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های دوپ شده نشان داد که با افزودن WO₃ دمای سینتر به ۱۳۰۰ °C کاهش پیدا کرد. در شکل‌های ج و د تصاویر SEM از نمونه $x=0/002$ می‌باشد که در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۱۰ ساعت سینتر شده‌اند. ریزساختار کاملاً متراکم در این تصویر مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه در این تصویر حضور فازهای ثانویه با مورفولوژی و اندازه بسیار بزرگ‌تر از فاز زمینه Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ می‌باشد. در تصویر ۳- این فازهای ثانویه با بزرگ‌نمایی بالا نشان داده شده‌اند. اگرچه آنالیز XRD از نمونه $x=0/002$ حضور هیچ‌گونه فاز ثانویه را نشان نداد، اما مشاهده تصویر SEM از این نمونه به وضوح تشکیل فازهای ثانویه را نشان می‌دهد. دلیل این اختلاف می‌تواند مقدار کم فازهای ثانویه برای این نمونه باشد که احتمالاً زیر حد تشخیص آنالیز XRD بوده است. با این حال همان‌طور که در آنالیز XRD برای نمونه $x=0/02$ مشاهده شد، با افزایش مقدار فازهای ثانویه پیک‌های تفرق مربوط به این فازها به وضوح در الگوی XRD مشاهده شده و می‌توان آن‌ها را شناسایی کرد. شکل ۳- تصویر SEM از سطح نمونه $x=0/02$ را نشان می‌دهد. این تصویر نیز تأیید می‌کند که فاز ثانویه با ابعاد بسیار بزرگ‌تر از دانه‌های زمینه تشکیل شده است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن WO₃ دمای سینتر نمونه Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ را از ۱۴۵۰ °C به ۱۳۰۰ °C کاهش می‌دهد.

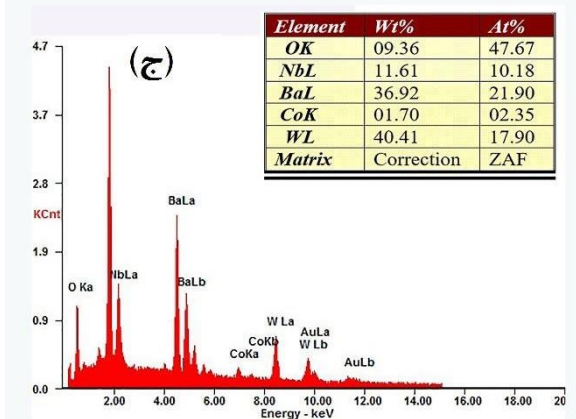
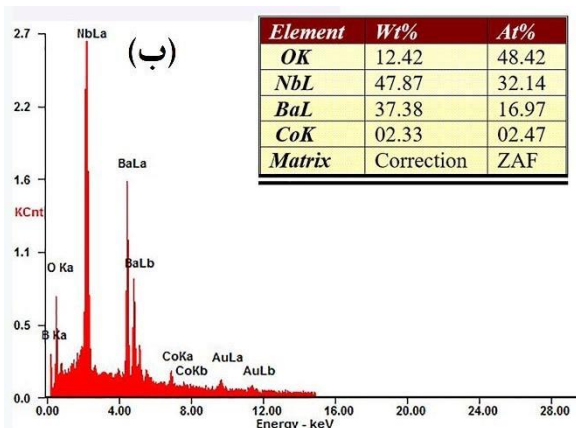
به منظور تشخیص ترکیب شیمیایی فازهای ثانویه از آنالیز EDS استفاده شد. برای نمونه $x=0$ آنالیز عنصری EDS (شکل ۴-الف) نسبت درصد اتمی Ba/Nb=۱/۵ را نشان داد که منطبق بر فاز Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ می‌باشد اما آنالیز EDS (شکل ۴-ب) از نقطه ۱ در شکل ۳-د نسبت Ba/Nb را برابر ۰/۵ نشان داد که می‌توان نتیجه گرفت با توجه به نتایج XRD و آنالیز EDS فاز ۱ در تصویر ۳-د می‌تواند Ba₉CoNb₁₄O₄₅ باشد؛ اما طیف EDS (شکل ۴-ج) از نقطه ۲ وجود عنصر W

نتایج پالایش نشان داد که درجه نظم کاتیونی برای ترکیب دوپ نشده ۹۵٪ می‌باشد ولی با افزودن دوپنت WO₃ مقدار درجه نظم کاتیونی به ۸۵٪ درصد برای ترکیب $x=0/002$ و سپس ۵۹٪ برای ترکیب $x=0/02$ کاهش یافت. لازم به ذکر است که در حالت نامنظم (درجه نظم کاتیونی برابر با ۳۳٪)، یک سوم موقعیت‌های b₁ در شبکه کریستالی Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ توسط کاتیون‌های نئوبوم اشغال می‌شوند. ولی در حالت نظم کامل تمام موقعیت‌های b₁ توسط یون‌های کبالت پر می‌شوند و تمام کاتیون‌های نئوبوم در مکان‌های d₂ قرار می‌گیرند [۲۰-۲۲]. همان‌طور که بیان شد برای نمونه دوپ نشده بیش از ۹۵٪ مکان‌های b₁ توسط Co²⁺ اشغال شده است که تقریباً نشان‌دهنده نظم کامل ۱:۲ می‌باشد. شکل ۲-ب شماتیک ساختار کریستالی برای ترکیب دوپ نشده را به همراه نمونه سینتر شده نشان می‌دهد. کاتیون‌های Co²⁺ و Nb⁵⁺ در مکان‌های هشت وجهی با نسبت ۱:۲ توزیع شده‌اند. این ساختار یک شبکه کریستالی هگزاگونال با تقارن گروه فضایی P₃۱m می‌باشد. مقدار پارامتر c/a برای ترکیب $x=0$ برابر با ۱/۲۲۷۲ بوده ولی برای نمونه‌های دوپ شده به مقادیر ۱/۲۲۷۰ کاهش پیدا کرده است. پارامترهای شبکه برای نمونه‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-WO₃ در جدول ۲ نمایش داده شده است. قابل ذکر است که با ایجاد نظم برد بلند در ساختار هگزاگونالی اعوجاج ایجاد شده و مقدار c/a از حالت ایده‌آل (۱/۲۲۴۷) خود منحرف می‌شود و افزایش می‌یابد [۲۱]. کاهش مقدار c/a برای نمونه‌های دوپ شده نسبت به نمونه دوپ نشده، کاهش درجه نظم ۱:۲ را تأیید می‌کند.

تصاویر SEM از سطح اچ شده نمونه‌های آماده شده در شکل ۳ آورده شده است تصاویر قسمت الف و ب مربوط به نمونه $x=0$ در دو مد SE و BSE می‌باشند. این نمونه در دمای ۱۴۵۰ °C به مدت ۱۰ ساعت سینتر شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ریزساختار نمونه شامل دانه‌های هم محور بوده که به صورت فشرده در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و

اتلاف مانند تخلخل، اندازه دانه و غیره یکسان باشند، بیشترین مقدار فاکتور $Q \times f$ برای سرامیک‌هایی که دارای بالاترین درجه نظم کاتیونی ۱:۲ باشند، به دست می‌آید [۲۶]. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است با افزودن WO₃ به سیستم Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ نظم کاتیونی ۱:۲ به شدت کاهش یافته است که این موضوع می‌تواند یکی از علل کاهش مقدار $Q \times f$ برای این سرامیک‌ها باشد. تشکیل فازهای ثانویه BaWO₄ و Ba₉CoNb₁₄O₄₅ نیز می‌تواند نقش مستقیمی در کاهش $Q \times f$ ایفا کنند. گزارش‌های موجود نشان می‌دهد که سرامیک‌های BaWO₄ در محدوده طول موج میکروویو دارای فاکتور کیفیت بالایی می‌باشند. به طور مثال در تحقیقات یون و همکارانش [۲۷] مشاهده شده که دی‌الکتریک‌های BaWO₄ دارای $Q \times f = 57500$ GHz هستند. نتایج مشابهی توسط یو و همکارانش [۲۸] شامل $\epsilon_r = 8/3$ ، $Q \times f = 67500$ GHz و $\tau_f = -54/4$ ppm/K گزارش شده است. با توجه به نزدیکی این مقدار فاکتور کیفیت با مقدار $Q \times f$ مربوط به فاز اصلی Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ به نظر می‌رسد دلیل افت فاکتور کیفیت برای نمونه‌های دوپ شده با WO₃ تشکیل فاز BaWO₄ نمی‌باشد؛ اما بررسی منابع مطالعاتی در مورد خواص میکروویو دی‌الکتریک سرامیک‌های Ba₉CoNb₁₄O₄₅ نشان می‌دهد که این ترکیب اتلاف بسیار بالایی دارد. Ba₉CoNb₁₄O₄₅ دارای ساختار کریستالی تتراگونال تنگستن برنز (TTB) بوده و دارای دمای ذوب تقریباً پایینی در محدوده ۱۴۰۰-۱۴۵۰ °C می‌باشد. سرامیک‌های Ba₉CoNb₁₄O₄₅ دارای ثابت دی‌الکتریک بالا در محدوده ۷۰۰-۱۰۰۰ برای فرکانس‌های ۱-۶ MHz هستند و اتلاف دی‌الکتریک آن‌ها در این محدوده فرکانسی بسیار بالا ($\tan \delta = 0/1 - 0/2$) است و لذا می‌توان نتیجه گرفت که این فاز در فرکانس‌های میکروویو اتلاف بالایی دارد [۲۹-۳۰]؛ بنابراین با توجه به مطالب بیان شده می‌توان دریافت که رسوب فاز Ba₉CoNb₁₄O₄₅ یکی از دلایل اصلی افت فاکتور کیفیت سرامیک‌های (I-x)Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xWO₃ می‌باشد.

را نشان داد که می‌توان با توجه به آنالیز XRD این فاز ثانویه را به ترکیب BaWO₄ نسبت داد. مقادیر $Q \times f$ برای نمونه‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-WO₃ در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود فاکتور کیفیت برای نمونه دوپ نشده برابر ۶۱۰۰۰ GHz می‌باشد. با افزودن WO₃ برای نمونه $x=0/02$ مقدار $Q \times f$ به شدت کاهش یافته و به مقدار ۹۳۸۰ GHz رسیده است. این در حالی است که با افزایش بیشتر مقدار دوپنت، برای نمونه $x=0/02$ سیگنال رزونانس مشاهده نشد؛ بنابراین دیده می‌شود که استفاده از دوپنت WO₃ در سرامیک‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃، اگرچه کمک به کاهش دمای سینتر کرده است ولی به مقدار قابل توجهی فاکتور اتلاف دی‌الکتریک ($\tan \delta \sim 1/Q$) را افزایش داده است. اتلاف دی‌الکتریک در محدوده فرکانس میکروویو شامل دو قسمت می‌باشد: ۱- اتلاف ذاتی و ۲- اتلاف غیر ذاتی. اتلاف ذاتی به دلیل نیروهای غیرهارمونیک شبکه بلوری می‌باشد. این نیروها نقش تعدیل برهمکنش فونون‌های بلور را دارند و موجب استهلاک فونون‌های نوری و میکروویو می‌شوند [۲۳-۲۴]. این اتلاف پایین‌ترین مقدار اتلاف دی‌الکتریک برای یک ترکیب را نشان می‌دهد که تحت هر شرایطی اتفاق می‌افتد؛ اما اتلاف غیرذاتی به دلیل انحراف از حالت ایده‌آل کریستال و وجود عیوبی مانند حضور جای خالی، نابجایی، مرزدانه، ذرات فاز ثانویه و ناخالصی‌ها ایجاد می‌شوند. تحقیقات نشان داده که در محدوده موج میکروویو عوامل خارجی، اصلی‌ترین منبع اتلاف می‌باشند [۲۴-۲۵]. به طور مثال برای ترکیب Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ محاسبات تئوری نشان داد که در محدوده فرکانس ۹۰ GHz مقدار $Q \times f$ برابر ۱۵۰۰۰۰ می‌باشد [۱۹]. با این حال بررسی پژوهش‌های انجام شده بر روی سرامیک‌های Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ بیشترین مقدار $Q \times f$ را برابر ۸۶۰۰۰ GHz نشان می‌دهد. این تفاوت نشان‌دهنده غالب بودن عوامل غیرذاتی بر روی اتلاف دی‌الکتریک می‌باشد. در سیستم‌های پروسکایتی $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ اگر تمام پارامترهای تأثیرگذار بر روی

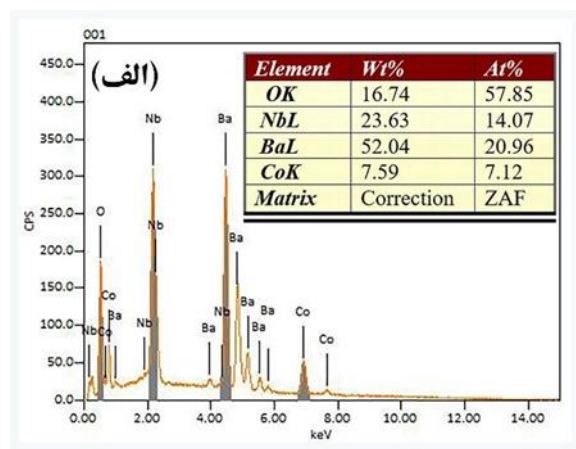


شکل (۴): آنالیز عنصری EDS (الف) از نقطه مشخص شده در تصویر ۳- الف، (ب) از نقطه ۱ در شکل ۳- د و (ج) آنالیز نقطه ۲ نشان داده شده در شکل ۳- د.

۴- نتیجه گیری

سرامیک‌های $(1-x)\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{WO}_3$ ($x=0-0.2$) با استفاده از روش حالت جامد و سینتر در دمای 1300°C تا 1450°C به مدت ۱۰ ساعت تهیه شدند. نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزودن دوپنت WO₃ به ترکیب $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ فازهای ثانویه BaWO₄ و Ba₉CoNb₁₄O₄₅ در حین فرآیند سینتر رسوب می‌کنند. بررسی‌های ریزساختاری توسط SEM تشکیل این فازها را تأیید کرد و همچنین مشخص گردید که حتی با اضافه کردن مقادیر بسیار کم WO₃ (ترکیب $x=0.02$) این فازهای ثانویه رسوب می‌کنند. مطالعات انجام شده توسط پالایش ریتولید الگوهای XRD نشان داد که با افزودن WO₃ به ترکیب اصلی،

بررسی منابع مطالعاتی در مورد اثر دوپنت WO₃ بر روی خواص میکروویو دی‌الکتریک نشان می‌دهد که افزودن WO₃ می‌تواند اثرات مختلفی داشته باشد. به عنوان مثال استفاده از WO₃ باعث افزایش مقدار $Q \times f$ سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ و $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ می‌گردد [۱۲-۱۴]. این در حالی است که بررسی خواص سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ نتیجه کاملاً معکوسی نشان داده و دیده شد که این دوپنت باعث کاهش مقدار فاکتور کیفیت می‌شود. با این حال طبق تحقیقات دیگری توسط سورندان و همکارانش [۱۴] دیده شد که دوپنت WO₃ به دلیل افزایش نظم کاتیونی مقدار $Q \times f$ این سرامیک‌ها را افزایش می‌دهد. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که اثر دوپنت WO₃ بر روی اتلاف دی‌الکتریک سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ مانند $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ می‌باشد و فاکتور اتلاف را افزایش می‌دهد.



- [7] M. T. Sebastian, "Dielectric materials for wireless communication", Elsevier: Amsterdam, pp. 1-49, 2008.
- [8] I. M. Reaney, Y. Iqbal, H. Zheng, A. Feteira, H. Hughes, D. Iddles, D. Muir & T. Price, "Order-disorder behavior in $0.9Ba([Zn_{0.60}Co_{0.40}]_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1Ba(Ga_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ microwave dielectric resonators", Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, pp. 1183-1189, 2005.
- [9] J. Padchasri, R. Yimnirun & T. Kolodiazhnyi, "Correlation between the 1:2 atomic order and microwave dielectric loss in the off-stoichiometric $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ", Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, pp. 3412-3415, 2018.
- [10] A. Sayyadi-Shahraki, E. Taheri-Nassaj, J. Gonzales, N. Newman, & T. Kolodiazhnyi. "Effect of non-stoichiometry on the densification, phase purity, microstructure, crystal structure, and dielectric loss of $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society, vol. 37, pp. 3335-3346, 2017.
- [11] P. M. Mallinson, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, R. M. Ibberson, J. P. Wright, A. N. Fitch, T. Price, & D. M. Iddles. "Cation ordering/disordering kinetics in $Ba_3CoNb_2O_9$: An in situ study using synchrotron x-ray powder diffraction." Applied Physics Letters, vol. 91, pp. 222901-222901. 2007.
- [12] C. S. Park, S. Nahm, Y. S. Kim, H. Leey, M. Kimz & J. Byun. "Effect of WO_3 on the Microstructure and Microwave Characteristics of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics" Journal of the Korean Physical Society, vol. 32, pp. S340-S342, 1998.
- [13] M. R. Varma, & M. T. Sebastian. "Effect of dopants on microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society vol. 27, pp. 2827-2833, 2007.
- [14] K.P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan, and M. V. Jacob. "The effect of dopants on the microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ ceramics", Journal of applied physics, Vol. 98, pp. 094114, 2005.
- [15] A. G. Belous, O. V. Ovchar, A. V. Kramarenko, B. Jancar, J. Bezjak & D. Suvorov, "Effect of nonstoichiometry on the structure and
- میزان نظم کاتیونی $1:2$ کاهش پیدا می کند. به طوری که این کمیت از 95% به 59% با افزایش مقدار دوپنت از 0 تا 0.02 تغییر می کند. همچنین مشخص گردید که به دلیل کاهش درجه نظم کاتیونی و تشکیل فازهای ثانویه فاکتور کیفیت دی الکتریک های $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-WO_3$ به شدت کاهش یافته به طوری که سرامیک ها با $x=0.02$ به دلیل اتلاف دی الکتریک بسیار زیاد از خود خاصیت تشدید نشان نمی دهند.

۵- مراجع

[۱] م. کیانی زیتانی و م. رضوانی، "بررسی ویژگی های دی الکتریک شیشه سرامیک سیستم $CaO-SiO_2-MgO$ در محدوده امواج مایکروویو"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۴، ۱۳۹۱.

[۲] ا. پوربافرانی، "ساخت و بررسی خواص ساختاری و جذب امواج الکترومغناطیسی در کامپوزیت ها باریوم استرانسیوم تیتانات/فریت کبات-روی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۴، ۱۳۹۶.

[3] S. Penn, N. Alford & H. Nalwa, "Ceramic dielectrics for microwave applications. Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Application", Academic Press, pp. 493-532, 1999.

[4] S. Zhang, H. Sahin, E. Torun, F. Peeters, D. Martien, T. DaPron, N. Dilley & N. Newman, "Fundamental mechanisms responsible for the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectric ceramics", Journal of the American Ceramic Society vol. 100, pp. 1508-1516, 2017.

[5] S. Zhang, A. Devonport & N. Newman, "bMain source of microwave loss in transition-metal-doped $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ and $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ at cryogenic temperatures" Journal of the American Ceramic Society vol. 98, pp. 1188-1194, 2015.

[6] S. Ra, "Synthesis, processing, and microwave dielectric properties of Barium Zinc Tantalate ($Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$) ceramics for wireless communications", Ph.D. Dissertation, The graduate faculty of the school of engineering, University of Dayton Pittsburgh, 2000. Pittsburgh.

- microwave dielectric ceramics", Journal of materials science, vol. 32, pp. 1531-1544, 1997.
- [23] H. Tamura, "Microwave dielectric losses caused by lattice defects", Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 1775-1780, 2006.
- [24] W. Wersing, "Microwave ceramics for resonators and filters", Solid State and Materials Science, vol. 1, pp. 715-73, 1996.
- [25] S. J. Penn, N. M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, & K. Schrapel. "Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina", Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, pp.1885-1888, 1997.
- [26] H. Wu, & P. K. Davies. "Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Microwave Dielectrics: II. Compositional Variations in Pure BZN", Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, pp. 2250-2263, 2006.
- [27] S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. Cho & K. S. Hong, "Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds", Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 2051-2054, 2006.
- [28] H. Zhuang, Z. Yue, F. Zhao, J. Pei & L. Li, "Microstructure and microwave dielectric properties of $Ba_5Nb_4O_{15}$ - $BaWO_4$ composite ceramics", Journal of Alloys and Compounds, vol. 472, pp. 411-415, 2009.
- [29] O. Ovchar, D. Durylin, A. Belous & B. Jancar, "A-site deficient perovskites $Ba(M^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: microstructural attributes for a high quality factor", Materials Science-Poland, vol. 29, pp. 56-62, 2011.
- [30] T. Kolodiazny, A. Alexei, C. Tadashi & E. Takayama-Muromachi, "Phase equilibria in the BaO - MgO - Ta_2O_5 system", Journal of Materials Chemistry, vol. 19, pp. 8212-8215, 2009.
- microwave dielectric properties of $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", Inorganic Materials, vol. 46, pp. 529-533, 2010.
- [16] F. Azough, C. Leach & R. Freer, "Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society vol. 26, pp. 2877-2884, 2006.
- [17] I. Molodetsky & P. K. Davies, "Effect of $Ba(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $BaZrO_3$ on the cation order and properties of $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave ceramics", Journal of the European Ceramic Society vol. 21, pp. 2587-2591, 2001.
- [18] A. Sayyadi-Shahraki, E. Taheri-Nassaj, H. Sharifi, J. Gonzales, T. Kolodiazny, & N. Newman, "Origin of dielectric loss in $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave ceramics", Journal of the American Ceramic Society, vol. 101, pp. 1665-1676, 2018.
- [19] T. Kolodiazny, G. Annino, & T. Shimada. "Intrinsic limit of dielectric loss in several $Ba(B_{1/3}B_{2/3})O_3$ ceramics revealed by the whispering-gallery mode technique", Applied Physics Letters, vol. 87, pp. 212908-212908, 2005.
- [20] P. K. Davies, H. Wu, A. Y. Borisevich, I. E. Molodetsky, & L. Farber. "Crystal chemistry of complex perovskites: New cation-ordered dielectric oxides", Annual Review of Materials Research, vol. 38, pp. 369-401, 2008.
- [21] P. K. Davies, J. Tong, & T. Negas. "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $BaZrO_3$ Perovskite Microwave Dielectrics", Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, pp. 1727-1740, 1997.
- [22] D. J. Barber, K. M. Moulding, J. I. Zhou, & M. Li. "Structural order in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$