

بررسی ساختاری و ریزساختاری نانو ذرات دی الکتریک تیتانات کلسیم – مس تولید شده به روش مکانوشیمیایی

حامد احمدی اردکانی^{۱*}، مرتضی علیزاده^۲، رسول امینی^۳، محمدرضا غضنفری^۱ و محمد غفاری^۳

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات دی الکتریک تیتانات کلسیم- مس (CCTO) به روش مکانوشیمیایی تولید شده است. ترکیب شیمیایی پودر آسیا شده با استفاده از تجزیه‌ی فلورسانس اشعه‌ی X (XRF) و تجزیه‌ی ساختاری کمی و کیفی فازها با پراش اشعه‌ی X (XRD) و با کاربرد روش رتویلد صورت گرفت. افزون بر این، بررسی اندازه‌ی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام گرفت. نتایج تجزیه‌ی XRF نشان داد که میزان آلودگی وارد شده در حین فرآیند سنتز مکانیکی به سامانه، بسیار اندک بوده است. نتایج XRD نشان دادند که در مراحل گوناگون آسیاکاری، به ترتیب کاهش اندازه‌ی ذرات، تشکیل ساختار نانو و به مقدار زیادی بی شکل شدن رخ می‌دهد و همچنین، مشخص گردید که سرعت بی شکل شدن در مورد فازهای گوناگون، متفاوت است. با تبدیل تمامی فازهای بلورین به فاز بی شکل و با نزدیک شدن ترکیب این فاز به ترکیب استوکیومتری فاز CCTO، این فاز از زمینه‌ی فاز بی شکل، جوانه زنی و رشد می‌کند. تصویر TEM نشان داد که اندازه‌ی ذرات فاز CCTO پس از ۲۵۶ ساعت آسیاکاری در محدوده‌ی ۱۰ تا ۳۵ نانومتر است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، اندازه‌ی بلورک، بی شکل، دی الکتریک، مکانوشیمیایی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گروه الکتروسرامیک، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۲- استادیار مهندسی مواد، گروه الکتروسرامیک، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۳- دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی نانیانگ سنگاپور.

*- نویسنده‌ی مسئول: Hamed_ahmadi75@yahoo.com

پيشگفتار

سرامیک‌ها نیز بکار رفته است [۱۴]. در حین فرآیند آسیاکاری، اندازه‌ی بلورک‌ها خیلی ریز شده و کرنش شدیدی به سیستم اعمال می‌شود. از این رو، انرژی داخلی ذرات افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که فاز مطلوب به گونه‌ی مستقیم از فرآیند آسیاکاری تولید و یا در تولید آن تسهیل می‌شود. بنابراین، افزون بر حذف مرحله‌ی کلسیناسیون، دما و زمان سینترینگ به گونه‌ی چشم‌گیری کاهش می‌یابد [۱۴ و ۱۵]. در این پژوهش، نانو ذرات فاز CCTO طی فرآیند فعال سازی مکانیکی تحت اتمسفر هوا تولید شد و ساختار و ریزساختار ذرات و همچنین، سازوکار انتقالات فازی صورت گرفته در حین فرآیند تولید، مورد بررسی قرار گرفت.

روش پژوهش

در ساخت فاز CCTO مواد اولیه شامل TiO_2 مرک، با خلوص بیش‌تر از ۹۹/۹٪، CuO مرک با خلوص بیش‌تر از ۹۹/۹٪ و CaO مرک با خلوص بیش‌تر از ۹۹/۵٪ به ترتیب با نسبت وزنی ۹/۱۳، ۳۸/۸۶، ۵۲/۰۱ با هم مخلوط شدند. بمنظور سنتز ترکیب CCTO، از آسیای سیاره‌ای با گلوله و محفظه‌ی آهن کروم سخت، با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ استفاده شد. فرآیند آسیاکاری در حالت خشک و در اتمسفر هوا به مدت ۲۵۶ ساعت انجام شد. بمنظور بررسی تغییرات ترکیب استوکیومتری طی فرآیند آسیاکاری، از تجزیه فلورسانس اشعه X (XRF, Philips PW2400) استفاده شد. در این تجزیه مقادیر کمی عنصری با استفاده از نرم افزار PAN Analytical بررسی شد. ساختار پودر به وسیله‌ی پراش اشعه X (XRD, Bruker Advance 2) با پرتو $CuK\alpha_{1,2}$ صورت گرفت. زمان و اندازه‌ی هر گام XRD به ترتیب ۶S و 0.03° انتخاب شد. فازهای موجود با استفاده از نرم افزار Match پس از فیلتر کردن اشعه $CuK\alpha_2$ تشخیص داده شدند. اندازه‌گیری میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای به وسیله‌ی روش Double-Voigt صورت گرفت. سرانجام ذرات پودر فعال سازی مکانیکی شده برای چندین بار در اتانول پراکنده و درون صفحه‌ی مسی ریخته شدند و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

در دهه‌ی اخیر سرامیک‌هایی با ثابت دی الکتريک بالا مانند تیتانات کلسیم - مس^۱ (CCTO)، توجه بسیاری از پژوهش‌گران را به خود جلب کرده است [۸-۱۱]. ثابت دی الکتريک CCTO در دمای اتاق در حدود 10^5 گزارش شده است [۷-۱۰]، که این مقدار بسیار بیش‌تر از مقادیر گزارش شده برای $BaTiO_3$ است [۴]. ویژگی‌های دی الکتريک در موادی با ثابت دی الکتريک بالا، به دلیل استحاله‌های ساختاری ایجاد شده در دماهای گوناگون به شدت به دما وابسته است که کاربردهای عملی آن‌ها را محدود می‌سازد [۴ و ۱۱]. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد CCTO پایداری دمایی ثابت دی الکتريک این ماده در محدوده‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی کلوین است [۱۱ و ۱۲]. افزون بر این، ثابت دی الکتريک CCTO تا فرکانس‌های حدود ۱۰ مگاهرتز مستقل از فرکانس است [۷]. ویژگی‌های یاد شده، CCTO را برای کاربردهایی مانند وسایل میکروویو و میکروالکترونیک که کوچک شدن قطعات لازم است، کاندیدای مناسبی می‌سازد [۹ و ۴]. رایج‌ترین روش برای ساخت سرامیک‌های CCTO، روش مخلوط اکسیدهاست [۷ و ۱۲] که ذرات تولید شده در این روش بسیار درشت هستند [۶]. افزون بر این، به دلیل پراکنده شدن نامناسب ذرات در این روش، ناهمگنی و آگلومره شدن در بین ذرات مشاهده می‌شود [۷ و ۱۲]. همچنین، استفاده از این روش مستلزم استفاده از دمای کلسیناسیون بالا برای تولید فاز بهینه است [۶ و ۷]. برای تولید ذرات CCTO از روش‌های شیمیایی نیز استفاده شده است [۱۲ و ۱۳]، اما ذرات تولید شده با این روش‌ها با وجود این‌که ویژگی‌های بسیار مطلوبی دارند، اما به دلیل نیاز به مواد اولیه با خلوص بسیار بالا، که سبب افزایش هزینه‌ی تولید می‌شوند، چندان مناسب نیستند. همچنین، این روش‌ها به دلیل استفاده از کلریدها و نیترات‌های مواد اولیه که بسیار سمی هستند، بسیار خطرناکند [۶]. روش آلیاژسازی مکانیکی روشی بسیار مناسب برای تولید نانو بلورک‌های فلزی بوده است [۱۴]، اما در سال‌های اخیر، این روش به دلیل تولید ساختار و ویژگی‌های مطلوب به گونه‌ای گسترده برای تولید

^۱ - $CaCu_3Ti_4O_{12}$

(TEM, JEOL-JEM 2010) در حالت زمینه روشن مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج و بحث

بررسی ترکیب شیمیایی

از آن جایی که مشکل اصلی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی وارد شدن ناخالصی در مخلوط پودر و در نتیجه، تغییر استوکیومتری ترکیب است، بررسی تغییرات ترکیب شیمیایی مخلوط پودر در حین فرآیند، از اهمیت زیادی برخوردار است. در جدول ۱، ترکیب شیمیایی پودرهای بدست آمده از تجزیه XRF در زمان‌های گوناگون آسیاکاری آمده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که ترکیب استوکیومتری فاز CCTO حفظ شده و میزان ناخالصی بسیار اندک است و بر اساس آن می‌توان به این نتیجه رسید که شرایط آسیاکاری برای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مطلوب بوده است.

تجزیه و تحلیل کیفی و کمی فازها

شکل ۱، نتایج XRD پودرهای فعال سازی مکانیکی شده در زمان‌های ۰، ۱۶، ۳۲، ۶۴، ۱۲۸، ۱۹۲ و ۲۵۶ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. در الگوی XRD مخلوط پودرهای اولیه، پیک‌های بزرگ و نیز مواد اولیه (آناتاز، روتایل، CaO، CuO) کاملاً مشخص است. افزون بر این فازها، فاز Ca(OH)_2 نیز تشخیص داده شده است که حضور این فاز مربوط به جذب رطوبت به وسیله‌ی CaO است. با شروع فرآیند آسیاکاری، پیک‌ها به دلیل کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها و افزایش کرنش شبکه‌ای، پهن شدند [۱۵] که این پهن شدگی در مورد فازهای گوناگون متفاوت است به گونه‌ای که در مورد فازهای CaO و CuO شدیدتر است. در الگوی XRD پودر ۱۶ ساعت آسیاکاری شده، پیک مربوط به فاز کریستالی Ca(OH)_2 از بین رفت. افزون بر این، به دلیل حضور میزان زیاد فاز بی شکل در ساختار، پیک‌های موجود در زوایای بالا ($2\theta > 50^\circ$) حذف شدند [۱۵].

با ادامه‌ی آسیاکاری تا ۳۲ ساعت، افزایش پهن شدگی پیک‌ها ادامه یافت که این پهن شدگی سبب ایجاد هم‌پوشانی بین پیک‌ها و هم‌چنین، سبب تفکیک نشدن

آن‌ها از یکدیگر شد و تنها پیک اصلی آناتاز در $2\theta = 25^\circ$ کاملاً مشخص بود که دلیل آن، ادامه‌ی کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها، افزایش میزان فاز بی شکل و کرنش شبکه‌ای است [۱۵]. از پهن شدگی شدید پیک‌ها می‌توان فهمید که کرنش شبکه‌ای به گونه‌ای قابل توجه افزایش یافته است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که پیک‌ها به گونه‌ای اندک به سمت زوایای کم تر کشیده شده‌اند که دلیل آن افزایش فاصله‌ی صفحات اتمی (d) در اثر کرنش است [۱۵]. با افزایش زمان آسیاکاری، فاز بی شکل به گونه‌ای کاملاً مشخص غالب شد. در پودر ۶۴ ساعت آسیاکاری شده، میزان بسیار اندکی فاز بلوری وجود دارد. به هر حال تا ۱۲۸ ساعت آسیاکاری، تقریباً بی شکل شدن کامل می‌شود و با ادامه‌ی آسیاکاری، فاز پروسکایت CCTO از فاز بی شکل جوانه زنی می‌کند و پیک (۲۲۰) فاز CCTO در $2\theta = 34^\circ$ در پودر ۱۹۲ ساعت آسیاکاری مشخص می‌شود. با ادامه‌ی آسیاکاری، شدت پیک CCTO افزایش یافت و پیک‌های دیگر این فاز به گونه‌ای واضح پس از ۲۵۶ ساعت آسیاکاری مشخص گردید.

شکل ۲ تغییرات میانگین اندازه‌ی بلورک‌های مواد اولیه و فاز CCTO را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، در زمان‌های ابتدای آسیاکاری، کاهش اندازه‌ی بلورک‌های فاز اولیه سریع است و برای مثال، اندازه‌ی بلورک‌های CuO از ۲۸۳ نانومتر تا ۳۷ نانومتر با افزایش زمان آسیاکاری از ۰ تا ۱۶ ساعت کاهش یافت. اگر چه سرعت کوچک شدن اندازه‌ی بلورک‌ها نسبت به زمان شروع آسیاکاری بسیار کندتر بود، اما این کاهش تا تشکیل کامل فاز بی شکل ادامه یافت. با ادامه‌ی فرآیند، فاز CCTO، با میانگین اندازه‌ی بلورک‌های ۱۳ نانومتر در ترکیب آسیا شده به مدت زمان ۱۹۲ ساعت تشکیل شد و اندازه‌ی بلورک آن پس از ۲۵۶ ساعت به ۲۰ نانومتر رسید. همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، کرنش شبکه‌ای فازهای کریستالی به دلیل برخورد گلوله‌ها در حین فرآیند آسیاکاری افزایش می‌یابد و باید به این نکته توجه کرد که افزایش کرنش شبکه‌ی فاز آناتاز بین ۰ تا ۱۶ ساعت، کم‌تر از فازهای دیگر بود که دلیل آن، تشکیل فاز آناتاز بدون کرنش از فاز بی شکل TiO_2 است. کرنش اعمال شده به سیستم نیز، هم‌چنان با سرعت کم‌تری در

زمان‌های بالاتر آسیاکاری افزایش یافت و تا بی شکل شدن بلورک‌ها ادامه یافت و با ادامه‌ی فرآیند فعال سازی مکانیکی، کرنش شبکه‌ی فاز CCTO از $10^{-3} \times 9/9$ به $10^{-3} \times 3/9$ کاهش یافت.

بررسی اندازه‌ی ذرات

شکل ۴، تصویر TEM حالت زمینه‌ی روشن پودر CCTO را پس از ۲۵۶ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهد. بر اساس این تصویر، ذرات تقریباً شبه کروی بوده و دارای توزیع اندازه‌ی ذرات بین ۱۰ تا ۳۵ نانومتر هستند.

سازوکار آلیاژسازی مکانیکی در زمینه‌ی مواد ترد

بر اساس این پژوهش، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شامل جوش سرد و شکست متوالی ذرات پودر است و به این سبب که جوش سرد در زمینه‌ی مواد ترد نمی‌تواند روی دهد، گروهی از پژوهشگران بر این باورند که عملیات آلیاژسازی مکانیکی روی مواد ترد امکان پذیر نیست [۱۵]. به هر حال در عمل، ذرات ترد در طی آلیاژسازی مکانیکی شکسته می‌شوند و اندازه‌ی آن‌ها تا یک حد بحرانی کاهش می‌یابد. پس از آن ذرات به عنوان ذره‌ی نرم عمل می‌کنند و عملیات آلیاژسازی مکانیکی ادامه می‌یابد [۱۶]. اگرچه آلیاژسازی مکانیکی مواد ترد به دلیل فواصل نفوذ بلندتر با سختی بیش‌تری نسبت به مواد نرم، صورت می‌گیرد، با این حال، امکان فرآیند آلیاژسازی مکانیکی روی سرامیک‌ها همان‌گونه که نشان داده شد نیز امکان پذیر است [۱۵]. باید خاطر نشان کرد که تولید آلیاژ مکانیکی در زمینه‌ی مواد ترد بسته به مواد اولیه و شرایط آسیا می‌تواند در حالت بلورین یا بی شکل رخ دهد، ولی در کل سازوکار تولید آلیاژ مکانیکی یکسان است.

بررسی اندازه‌ی ذرات و بلورک‌ها در حین فرآیند آسیاکاری

بر اساس نتایج، مشخص گردید که در مدت زمان‌های کوتاه آسیاکاری، کوچک شدن اندازه‌ی بلورک‌ها به دلیل آسیاکاری شدید بوده و این کوچک شدن اندازه با پیشروی فرآیند نیز با سرعت کم‌تری ادامه یافت که با نتایج منبع [۱۶] مطابقت داشت. بر اساس سازوکار پیشنهاد شده برای

فرآیند بی شکل شدن ذرات

به دلیل تغییر شکل پلاستیک طی آسیاکاری و تشکیل عیوب ساختاری گوناگون (مرزدانه‌ها، عیوب، نابه‌جایی‌ها و ...) انرژی آزاد سیستم افزایش می‌یابد و از این رو فاز نامنظم تشکیل می‌شود. این فاز نامنظم می‌تواند دارای ساختار بلوری متفاوتی باشد و یا در صورت تغییر شکل پلاستیک شدید، بی شکل باشد [۱۷]. چندین سازوکار برای بی شکل شدن فازهای بلورین طی آسیاکاری به شرح زیر پیشنهاد شده است:

۱- گزارش شده است که افزایش در انرژی مرزدانه، سبب ایجاد بی‌نظمی کوتاه دامنه و بی شکل شدن می‌شود [۱۸].

۲- انتقالات فازهای اولیه به فاز بی شکل در طی آسیاکاری می‌تواند به وسیله‌ی میزان نسبی انرژی آزاد فازهای بلورین و بی شکل بیان گردد. فازهای اولیه، زمانی به فاز بی شکل تبدیل می‌شوند که آنتالپی فاز بی شکل کم‌تر از آنتالپی محلول جامد باشد. از این‌رو، بی شکل شدن زمانی رخ می‌دهد که انرژی آزاد آسیاکاری بیش‌تر از اختلاف بین انرژی آزاد فازهای بلورین و بی شکل باشد [۱۹]. بدین معنی که اگر انرژی آزاد فازهای بلورین پس از آسیاکاری (انرژی آزاد فازهای بلورین به اضافه‌ی انرژی آزاد آسیاکاری) بیش‌تر از انرژی آزاد فاز بی شکل شد، فاز بی شکل تشکیل می‌شود.

۳- سازوکار دیگر پیشنهاد شده برای بی شکل بر این اساس است که طی آسیا میزان انرژی زیادی به سیستم اعمال می‌گردد و تغییر شکل پلاستیک به وسیله‌ی گلوله اعمال می‌شود. بنابراین، دمای بالایی ایجاد شده سبب ذوب شدن ذرات می‌گردد [۲۰]. به بیان دیگر، برخی از

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی، نانو بلورک‌های CCTO تولید شدند. طی فرآیند کوچک شدن ذرات و بلورک‌ها تا حد نانومتری، اعمال کرنش به سیستم، بی شکل شدن کامل بلورک‌های تمامی فازها و سپس جوانه زنی و رشد فاز پروسکایت CCTO رخ داد. از این رو، تشکیل CCTO به وسیله‌ی فرآیند آسیاکاری می‌تواند به سه بخش طبقه بندی شود:

- ۱- کوچک شدن بلورک‌ها و ذرات فازهای اولیه
- ۲- بی شکل شدن فازهای بلوری که سرعت آن به انرژی شبکه‌ای و دمای ذوب فازها و همچنین، استحاله‌ی پلی مورفی وابسته است.
- ۳- جوانه زنی و رشد نانو بلورک‌های فاز CCTO از فاز بی شکل که در این هنگام کرنش شبکه‌ای CCTO کاهش یافت و اندازه‌ی بلورک‌ها به دلیل از بین رفتن عدم تطبیق شبکه‌ای افزایش یافت.

منابع

- 1- T.T. Fang and H. K. Shiau, "Mechanism for Developing the Boundary Barrier Layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87., 2072-9.
- 2- J. F. Fernandez, P. Leret, J. J. Romero, J. de Frutos, M. A. de la Rubia, M. S. M. Gonzalez, J. L. C. Kramer, J. L. G. Fierro, A. Quesada, and M. A. Garcia, "Proofs of the Coexistence of Two Magnetic Contributions in Pure and Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Giant Dielectric Constant Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92., 2311-8.
- 3- T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89., 3129-35.
- 4- P. B. A. Fechine, A. F. L. Almeida, F. N. A. Freire, M. R. P. Santos, F.M.M. Pereira, R. Jimenez, J. Mendiola, and A.S.B. Sombra, "Dielectric Relaxation of BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Composite Screen-printed Thick Films at Low Temperatures," *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 96., 402-8.

ذرات به دلیل تغییر شکل کم‌تر دارای دمای پایین‌تری هستند. از این رو، انتقال گرما از ذرات گرم‌تر به ذرات سرد، موجب کوئنچ شدن ذرات ذوب شده و بی شکل شدن می‌شود [۲۰].

براساس مطالب گفته شده، سرعت بی شکل شدن رابطه‌ی مستقیمی با سرعت کوچک شدن ذرات [۱۸]، انرژی شبکه‌ی بلوری [۲۱] و دمای ذوب فاز دارد [۲۲]. از این رو فازهایی با دمای ذوب بالاتر به وسیله‌ی آسیاکاری دیرتر به صورت بی شکل در می‌آیند. در این پژوهش انتظار می‌رود که با اعمال نیروهای مکانیکی، بلورک‌های CuO ، TiO_2 و CaO به ترتیب تبدیل به فاز بی شکل شوند. هر چند که طبق نتایج بدست آمده بلورک‌های CaO و CuO بسیار سریع‌تر از فاز روتایل TiO_2 وارد فاز بی شکل شدند که دلیل این امر آن است که انرژی اعمال شده به شبکه‌ی فاز TiO_2 بمنظور استحاله‌ی پلی مورفی آناتاز به روتایل صرف می‌شود و از این رو، فاز TiO_2 دیرتر از فازهای دیگر وارد فاز بی شکل شد.

تبلور نانو بلورک‌های CCTO از فاز بی شکل

همان‌گونه که مشاهده شد، فاز مطلوب CCTO براساس سازوکار زیر به گونه‌ی مستقیم از فاز بی شکل، بدون فاز بلوری میانی تشکیل گردید. نانو بلورک‌های CCTO فاز بی شکل با استوکیومتری $\text{CaO}+3\text{CuO}+4\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CCTO}$ تبلور فاز بی شکل سبب تشکیل نانو بلورک‌های CCTO می‌گردد. با افزایش زمان آسیاکاری، اندازه‌ی بلورک‌های CCTO به دلیل کاهش عدم تطبیق شبکه‌ای CCTO افزایش می‌یابد که سبب آزاد شدن کرنش شبکه‌ی CCTO می‌شود و در پی آن رشد نانو بلورک‌های CCTO رخ می‌دهد [۱۸].

هر چند که مطالب اندکی در مورد تبلور فاز بی شکل وجود دارد، اما پژوهشگران تبلور فاز بی شکل را به دلیل افزایش دما، طی آسیاکاری دانسته‌اند [۲۳]، ولی با توجه به این‌که این فرآیند به گونه‌ی کامل شناخته نشده، مطالعات زیادی برای ارایه‌ی یک سازوکار معتبر نیاز دارد.

- 5- Y. Q. Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su, and C. L. Wang, "Giant Dielectric-Permittivity Property and Relevant Mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124., 1100–4.
- 6- D. Mandal, A. K. Rai, D. Kumar, and O. Parkash, "Dielectric Properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ System ($x = 0.10, 0.20$ and 0.30) Synthesized by Semi-wet Route," *Alloy. Compd.*, 2009, 478., 771–6.
- 7- Thomas, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma and T. R. N. Kuty, "Synthesis of Nanoparticles of the Giant Dielectric Material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, 95., 267–72.
- 8- B.S. Prakash and K. B. R. Varma, "Effect of Sintering Conditions on the Microstructural, Dielectric, Ferroelectric and Varistor Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Belonging to the High and Low Dielectric Constant Members of $\text{ACu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$ (A = alkali, alkaline-earth metal, rare-earth metal or vacancy, M = transition metal) family of oxides," *Physica B.*, 2008, 403., 2246–54.
- 9- K. Chen, Y. F. Liu, F. Gao, Z. L. Du, J. M. Liu, X. N. Ying, X. M. Lu, and J. S. Zhu, "Ti Deficiency Effect on the Dielectric Response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *Solid. State. Commun.*, 2007, 141., 440–4.
- 10- M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ Perovskites: High Dielectric Constants and Valence Degeneracy," *Solid. State. Sci.*, 2002, 4., 347–51.
- 11- S. W. Choi and S. H. Hong, "Effect of Al Doping on the Electric and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90., 4009–11.
- 12- D. L. Sun, A. Y. Wu, and S. T. Yin, "Structure, Properties, and Impedance Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Sol–Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91., 169–73.
- 13- F. Amaral, M. Valente, and L. C. Costa, "Synthesis and Characterization of Calcium Copper Titanate Obtained by Ethylene diamine tetra acetic acid gel combustion," *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124., 580–6.
- 14- J. Xue, D. Wan, S.E. Lee, and J. Wang, "Mechanochemical Synthesis of Lead Zirconate Titanate from Mixed Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82., 1687–92.
- 15- R. Amini, M. J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi, and T. Sritharan, "Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process," *J. Mater. Sci.*, 2009, 44., 136–48.
- 16- S. K. Manik, and S. K. Pradhan, "Microstructure Characterization of Ball-mill-prepared Nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by Rietveld Method," *Physica E*, 2006, 33., 160–168.
- 17- C. Suryanarayana, "Recent Advances in the Synthesis of Alloy Phases by Mechanical Alloying/Milling," *Metal. Mater. Int.*, 1996, 2., 195–209.
- 18- J. Eckert, L. Schultz, and K. Urban, "Progress of Quasicrystal Formation During Mechanical Alloying in Al–Cu–Mn and the Influence of the Milling Intensity," *Z. Metallkd.*, 1990, 81, 862–868.
- 19- A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and F. R. de Boer, "Cohesion in Alloys-Fundamentals of a Semi-empirical Model," *Physica B*, 1980, 100., 1–28.
- 20- D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*; 19: 1–18, CRC Press, 2006.
- 21- D. Kuscer, J. Holc, and M. Kosec, "Mechano-Synthesis of Lead–Magnesium–Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89., 3081–8.
- 22- D. Kuscer, E. T. Sturm, J. Kovac, and M. Kosec, "Characterization of the Amorphous Phase and the Nanosized Crystallites in High-Energy-Milled Lead–Magnesium–Niobate Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92., 1224–1229.
- 23- C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*; pp. 183–241. CRC Press, 2004.

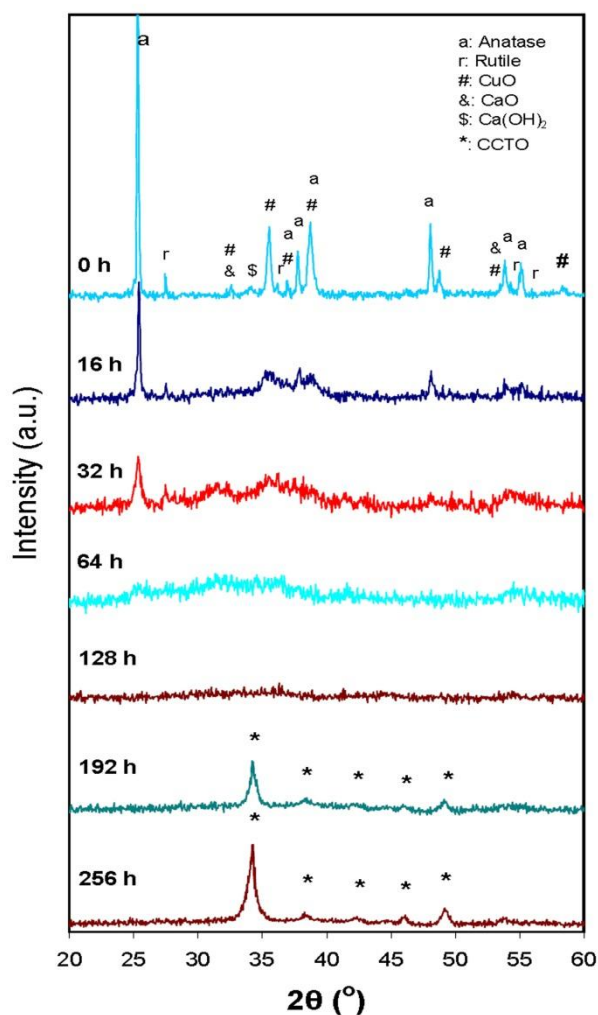
پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودرهای بدست آمده در زمان‌های گوناگون آسیاکاری.

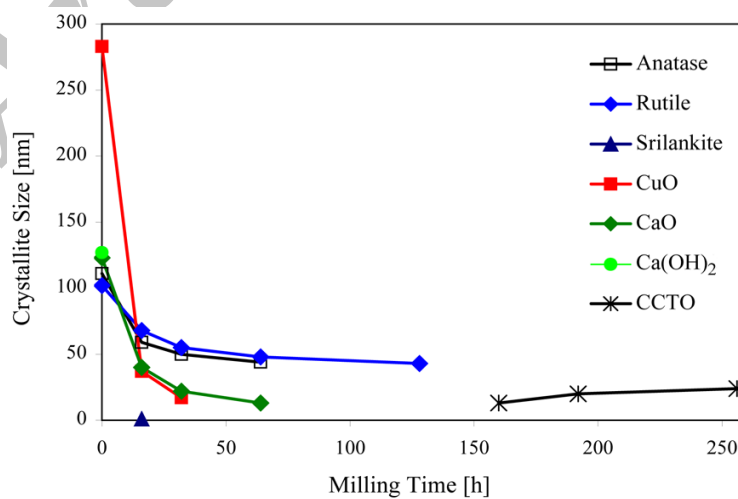
| زمان آسیاکاری (h) | درصد وزنی (%Wt) | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------|------|----------|------|-------|------|--------|------|-------|-------|-------|-------|
| | مس | | تیتانیوم | | کلسیم | | اکسیژن | | آهن | | کروم | |
| | Con | AE | Con | AE | Con | AE | Con | AE | Con | AE | Con | AE |
| ۰ | ۳۱.۰۴ | ۰.۰۵ | ۳۱.۱۷ | ۰.۰۴ | ۶.۵۲۵ | ۰.۰۳ | ۳۱.۲۵ | ۰.۰۵ | ۰.۰۱۵ | ۰.۰۰۲ | ۰.۰۰۵ | ۰.۰۰۱ |
| ۱۶ | ۳۱.۰۳ | ۰.۰۴ | ۳۱.۱۷ | ۰.۰۴ | ۶.۵۲۴ | ۰.۰۳ | ۳۱.۲۵ | ۰.۰۴ | ۰.۰۲۲ | ۰.۰۰۲ | ۰.۰۰۷ | ۰.۰۰۱ |
| ۳۲ | ۳۱.۰۳ | ۰.۰۵ | ۳۱.۱۶ | ۰.۰۴ | ۶.۵۲۱ | ۰.۰۲ | ۳۱.۲۶ | ۰.۰۴ | ۰.۰۲۴ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۰۷ | ۰.۰۰۱ |
| ۶۴ | ۳۱.۰۵ | ۰.۰۵ | ۳۱.۱۶ | ۰.۰۵ | ۶.۵۳۹ | ۰.۰۳ | ۳۱.۲۲ | ۰.۰۵ | ۰.۰۲۸ | ۰.۰۰۲ | ۰.۰۱۱ | ۰.۰۰۱ |
| ۱۲۸ | ۳۱.۰۶ | ۰.۰۴ | ۳۱.۱۴ | ۰.۰۴ | ۶.۵۳۶ | ۰.۰۲ | ۳۱.۲۳ | ۰.۰۴ | ۰.۰۳۲ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۰۹ | ۰.۰۰۲ |
| ۱۶۰ | ۳۱.۰۷ | ۰.۰۴ | ۳۱.۱۵ | ۰.۰۵ | ۶.۵۱۱ | ۰.۰۳ | ۳۱.۲۳ | ۰.۰۵ | ۰.۰۳۲ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۰۲ |
| ۱۹۲ | ۳۱.۰۶ | ۰.۰۴ | ۳۱.۱۶ | ۰.۰۵ | ۶.۴۹۷ | ۰.۰۲ | ۳۱.۲۴ | ۰.۰۵ | ۰.۰۳۷ | ۰.۰۰۲ | ۰.۰۱۱ | ۰.۰۰۱ |
| ۲۵۶ | ۳۱.۰۹ | ۰.۰۴ | ۳۱.۱۴ | ۰.۰۵ | ۶.۵۰۲ | ۰.۰۲ | ۳۱.۲۲ | ۰.۰۴ | ۰.۰۳۹ | ۰.۰۰۲ | ۰.۰۱۲ | ۰.۰۰۲ |

خطا: AE, درصد وزنی: Con

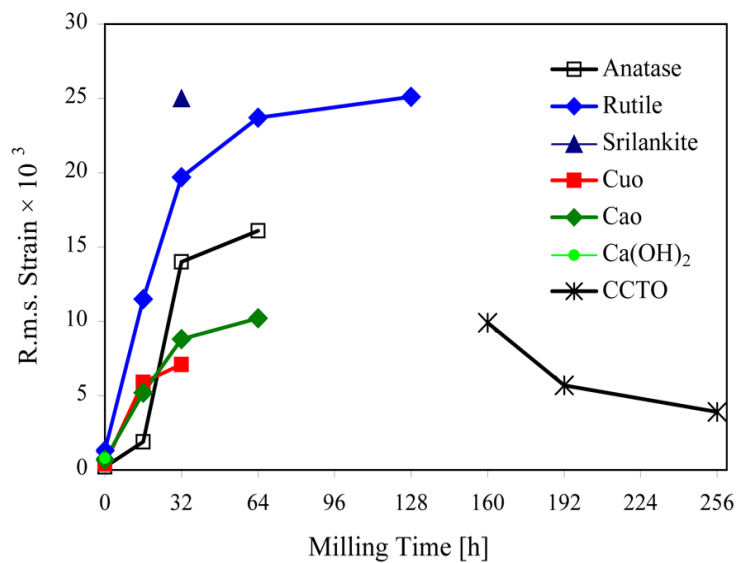
Archive of SID



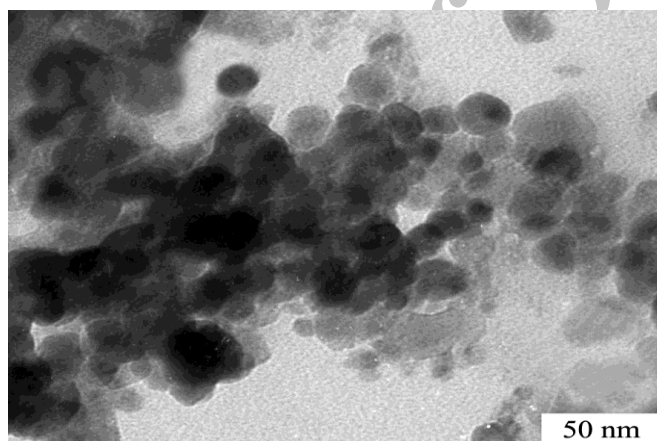
شکل ۱- نتایج XRD پودرهای فعال سازی مکانیکی شده در زمان‌های گوناگون.



شکل ۲- تغییرات اندازه‌ی بلورک‌های مواد اولیه و فاز CCTO در زمان‌های گوناگون آسیابکاری.



شکل ۳- تغییرات کرنش شبکه‌های بلوری با تغییر زمان آسیاکاری.



شکل ۴- تصویر زمینه روشن میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر CCTO پس از ۲۵۶ ساعت آسیاکاری.