# بررسی اثر افزایش BaZrO<sub>3</sub> بر ریزساختار و خواص دیالکتریک مایکروویو سرامیکهای (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> x=0-0.1

کیوان اسدیان\*'

<sup>ا</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکاه انرژی، کرج، ایران تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۷/۱۴، تاریخ دریافت نسخهٔ 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<sub>3</sub>. بر روی ریز ساختار و خواص دیالکتریک مایکروویو یک ترکیب با مبنای (BZN)یایههای ماهوارهای به کار میروند. در این تحقیق اثر افزایش مقادیر متفاوت BaZrO<sub>3</sub>ایه,Nb<sub>2</sub>هایه (Zn<sub>1</sub><sub>3</sub>Nb<sub>2</sub><sub>2</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1</sub><sub>2</sub>Ta<sub>1</sub><sub>2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> حدور می شود و در آن 0.1-2 می با مبنای (BZN)یایه(BZN)یایه (BZN)ی که با فرمول BaZrO<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> تا BaZrO<sub>3</sub> تازیش و سپس کاهش می باد. آزمایشهای پراش پر تو X در آن 1.0-2 می باشد ، مورد بررسی قرار گرفته است. دانسیته در اثر افزایش مقدار BaZrO<sub>3</sub> تا Bazo افزایش و سپس کاهش می باد. آزمایشهای پراش پر تو X نشان دهنده حضور فاز (O<sub>113</sub>Nb<sub>2</sub><sub>2</sub>)O<sub>3</sub> به همراه میزان بسیار ناچیزی از یک فاز ناشناخته برای سرامیکهای با مقادیر 4.00 مطالعات ریزساختاری توسط میکرسکوپ نوری نشان داد که فاز دوم در ریز ساختار سرامیکهای با مقادیر 0.00,0.04 به می باد. آزمایشهای پراش پر تو X توسط آزمایش پراش پرتو X قابل تشخیص نیست. پیک سوپرساختار در طیف پراش پرتو X هیچکدام از ترکیبات مشاهده نشد. فاکتور کیفیت (X) برای نمونه با 20.08,000 براش پرتو X قابل تشخیص نیست. پیک سوپرساختار در طیف پراش پرتو X هیچکدام از ترکیبات مشاهده نشد. فاکتور کیفیت (A) برای نمونه با 20.08,000,000,000 براش پرتو X قابل تشخیص نیست. پیک سوپرساختار در طیف پراش پرتو X هیچکدام از ترکیبات مشاهده نشد. فاکتور کیفیت (A) برای نمونه با 20.08,000 برایز با ۲۳۶۶GHz بود که بسیار پایین می باشد. برای بقیه نمونهها نیز فاکتور کیفیت پایین و قابل اندازه گیری نبود. همانطور که اشاره شد بررسی های ریزساختاری و پراش پرتو X نشان داد که فاز دوم در تمامی نمونهها نیز فاکتور کیفیت پایین و قابل اندازه گیری نبود. همانطور که اشاره شد بررسی های ریزساختاری و پراش پرتو X نشان داد که فاز دوم در تمامی نمونه و بران برای بایین فاکتور کیفیت که برای ترمی نمونه در برامی و پراش پرتو X نشان داد و بران میران پایین فاکتور کیفیت که برای پرد.

مىنى را مى قوان بالمطلور تار دوم در زير سامىر توجيح ترد. **كلمات كليدى**: الكتروسراميك، دىالكتريك مايكروويو، پروسكايت، زينتر، ريز ساختار، فاكتور كيفيت.

# The effect of BaZrO<sub>3</sub> addition on microstructure and microwave dielectric properties of (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> ceramics with x=0-0.1

Keivan Asadian<sup>\*1</sup>

#### <sup>1</sup> 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<sub>3</sub> on the microstructure and microwave dielectric properties of a composition based on Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BZN) ceramic, i.e. (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>–xBaZrO<sub>3</sub> where x=0-0.1, has been investigated. Density increased with an increase in BaZrO<sub>3</sub> content up to x=0.08 and then decreased. XRD analysis showed the presence of BZN phase together with a small amount of anunknown 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<sub>3</sub> 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 ó 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

#### 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 یاشند:

۱- دارای فاکتور کیفیت (Q, Quality factor) بالایی باشند (Q, Quality factor) بالایی باشند (Q حارای) و ازه fx (S در آن f فرکانس اندازه گیری است) در بیشتر مواقع به جای Q در بیان نتایج به کار می رود زیرا امکان مقایسه Q که در فرکانس های متفاوت اندازه گیری شده را فراهم می آورد. یادآوری می شود حاصل fx در این که فرکانس های مایکروویو تقریباً مساوی می باشند. به دلیل این که ضریب دی الکتریک (ε) بالایی باشند. به دلیل این که ضریب دی الکتریک با اندازه قطعه تناسب معکوس دارد.
۲- دارای ضریب دمایی فرکانس رزونانس معکوس دارد.
۲- دارای ضریب دمایی فرکانس رزونانس ۲۰ معکوس دارد.
۲- دارای ضریب دمایی فرکانس رزونانس ۲۰ معکوس دارد.
۲- دارای ضریب دمایی اندازه قطعه تناسب معکوس دارد.

گروه بر مبنای فرمول Ba(M<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> که در آن Mg یا M=Zn میباشد یکی از مهمترین گروههای سرامیکهای دىالكتريك مايكروويو هستند و ساختار اين تركيبات 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 می باشد [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 تنتالم (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) است. با افزودن BaZrO<sub>3</sub> به تركيب مسئله زينتر آنها قابل حل میباشد [۴] اما گران بودن اکسید تنتالم سبب آن شده که از تركيب (Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BZN) كه درآن Nb با جایگزین شده و دارای قیمت خیلی پایین تری 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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>) مى باشد كه اثر قابل ملاحظهاى بر فاکتور کیفیت دارد. مسئله نظم در ترکیب O<sub>3</sub> Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> www.SID.ir

(BZT) به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. این  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  برخوردار  $T_2 Z_2$  از ساختاری مشابه با  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  برخوردار می باشد. ترکیب  $O_3(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  در غیاب نظم دارای ساختار مکعبی ساده با تقارن  $Pm\overline{3}m$  و  $m\overline{3}m$  و  $m\overline{3}m$  بوده و  $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  بوده و ماختار مکعبی ساده با تقارن  $Pm\overline{3}m$  و  $m\overline{3}m$  بوده و  $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  میاشد. ترکیب  $O_3(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  در غیاب نظم دارای ساختار مکعبی ساده با تقارن  $Pm\overline{3}m$  و  $m\overline{3}m$  و  $m\overline{3}m$  بوده و  $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  می باشد. ترکیب  $O_3(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  در غیاب نظم دارای و  $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  و  $m\overline{3}m$  و  $D_3(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  و  $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  ( $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) و  $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  ( $Cn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) و  $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  ( $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) ( $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) ( $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) ( $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) ( $Cn_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ) ( $Cn_{1/3}Ta_{1$ 

مطالعات متعددی در ارتباط با ترکیب Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 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 3.03-xBa(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>) که به (1-x)Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) اختصار به صورت (BZN-BGT) نشان داده می شود، توسط Hughes و همکاران [۸] مورد بررسی قرارگرفت. مشاهدات SEM نشان داد که فازهایی در قسمتهای سطحی نمونهها تشکیل می گردند که ضخامت این لایه با افزایش میزان BGT افزایش ملی یابد اندازه دانه ها نیز با افزایش میزان BGT به BZN از تقریباً ۱۰μ۳ برای BZN به حدود μM برای سرامیکهای حاوی BGT ۲۰ mol% میرسد. آنالیز Wavelength Dispersive Spectroscopy) WDS نشان داد که فاز (BN) Ba<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (BN در سطح خارجی و فاز Ba<sub>8</sub>ZnNb<sub>6</sub>O<sub>24</sub> (به اصطلاح ۸۲۶) در لایه زیرین تشکیل می گردد. ترکیبات حاوی مقادیر بالای BGT (برای مثال ۲۰mol%) 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<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ارائه شد.

م مکاران [۹] اثر افزودن V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> را بر رفتار زینتر، نظم کاتیونی و خواص سرامیکهای (BCZN) Ba<sub>3</sub>Co<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> مورد بررسی قرار دادند که افزایش V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> باعث افزایش دانسیته شد. روند مشابهی نیز

برای تغییرات Q×f مشاهده گردید. آنالیز XRD نشان داد که سرامیکهای BCZN حاوی V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ساختار هگزاگونال با نظم ۱:۲ را میپذیرند. آنالیز XRD همچنین وجود فاز را نیز آشکار ساخت. بهبود در  $Pa_8Zn_1Nb_6O_{24}$ افزایش V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به افزایش دانسیته و همچنین حضور نظم ۱:۲ ارتباط داده شد. ضریب دیالکتریک و ضریب دمایی فرکانس رزنانس تغییر چندانی با افزایش V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> از خود نشان ندادند. وقتی سرامیکهای BCZN در اتمسفر نیتروژن در دمای پایینتر از دمای استحاله نظم - بینظم آنیل گردیدند، افزایش بیشتری در Q×f مشاهده گردید. آنالیز XRD نشان داد که این افزایش در Q×f به دلیل افزایش درجه نظم در اثر عملیات حرارتی میباشد. بهترین خواص دیالکتریک مایکروویو را سرامیک به ۱۴۵۰  $\overset{\circ}{C}$  حاوی  $V_2O_5$  ۰/۰۲۵ mol% که در دمای BCZN مدّت ۴ ساعت زینتر شد و سپس در اتمسفر نیتروژن آنیل گردید، به دست آمد که عبارتند از: Q×f≈۸۵,۰۰۰GHz  $\tau_{\rm f} \approx -71 \text{ ppm/°C} , \varepsilon_{\rm r} \approx 7\%/\Delta$ 

Reaney و همکاران [۱۰] برای تعیین دمای استحاله 0.9Ba[(Zn<sub>0.60</sub>Co<sub>0.4</sub>)Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>- بىنظم در – Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> از آزمایشهای سرد کردن سریع (quenching) استفاده کردند که برای سرامیکهای فوق بعد از GHz زينتر در دماى  $\tau_{f}$  ،  $\epsilon_{r}$  ،  $Q \times f$  ، ۱۳۵۰ C ، و  $\tau_{f}$  به ترتيب ۰ ۳۵ ، ۳۵ ، و ppm • می باشد. در آزمایشهای سرد کردن سریع نمونهها پس از زینتر در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدّت ۱۶ ساعت آنیل گردیده و سپس به داخل آب انداخته شدند. وجود نظم توسط آناليز XRD تاييد نشد و به نظر همه نمونهها ساختار مكعبي ساده پروسکایت (بی نظم) را داشتند. انجام آنالیز TEM نشان داد که نمونههای سرد شده از دمای C ۱۱۰۰ 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 C «۱۲۰۰، مشاهده شد. از اینرو دمای استحاله فازی نظم- بینظم برای نظم ۱:۲، در حدود C ۱۲۰۰ پیشنهاد گردید. مشاهده نظم برد کوتاه ۱:۱، در همه دماهای سرد کردن به این www.SID.ir

صورت تعبیر شد که در ترکیب (BCZN-BGT) (Zn<sub>0.60</sub>Co<sub>0.4</sub>)Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> نقط 0.9Ba[(Zn<sub>0.60</sub>Co<sub>0.4</sub>)Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> نقط ترکیب BCZN از نظر استوکیومتری قادر به تشکیل نظم ۱:۱ 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<sub>3</sub> بر ریزساختار و فاکتور کیفیت سرامیکهای برمبنای ترکیب مورد مطالعه توسط Reaney و همکاران [۱۰] یعنی 0.9Ba[(Zn<sub>0.60</sub>Co<sub>0.4</sub>)Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> بررسی قرار گرفته است. علت انتخاب BaZrO<sub>3</sub> به عنوان افزودنی این است که افزایش ترکیب فوق تا میزان %mol در سرامیکهای Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> که ساختار یکسان با ترکیب پایه Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> دارند باعث بهبود فاکتور کیفیت گردید [11].

# ۲– روش تحقیق

كربنات باريم، اكسيدروى، اكسيدكبالت، اكسيد نايوبيوم، اکسید گالیوم، اکسید تنتالم و اکسید زیرکونیوم با خلوص بالاتر ./۵۰/۹۹ برمبنای ترکیب با فرمول شیمیایی -0.9) x)Ba( $[Zn_{0.6}Co_{0.4}]_{1/3}$ ,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>xBaZrO<sub>3</sub> (که در آن x=0-0.1)، توزین گردیدند. مخلوط پودرها در بچهای ۱۵ گرمی تهیه و توسط آسیاب سیارهای (Fritsch 05.102 مدل Germany) آسیاب شد. سیس 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 آلومينايي قرار داده و در يک کوره الکتريکي در دمای Carbolite, RHF 17/10E, England) در دمای مدّت 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 °C ۱۵۰۰ به مدّت ۲ ساعت زینتر شدند. انتخاب زمان زینتر کوتاه به دلیل حضور مواد فرار ZnO و CoO در ترکیب می باشد. دستگاه مورد استفاده جهت انجام آزمایشهای پراش پرتو X در این تحقیق ساخت شرکت Netherlands) Philips

مدل ۳۷۱۰ با مشخصات V=40 kV ، I=30 mA و پرتو به کار رفته CuK<sub>α</sub> با طول موج λ=1.5404Å بود. اندازه گیری های دی الکتریکی در فرکانس های مایکروویو از روش Hakki [۱۲] و توسط دستگاه HP 8510B, USA) Network Analyser انجام شد.

# ۳- نتايج و بحث

### ۳–۱– دانسیته

شکل (۱) اثر میزان افزودنی BaZrO<sub>3</sub> بر روی دانسیته را نشان مى دهد. دانسيته در اثر افزايش مقدار BaZrO<sub>3</sub> تا s=0.08 تا افزایش و سپس کاهش می یابد. افزایش دانسیته در اثر افزایش میزان BaZrO<sub>3</sub> می تواند به دلیل بهبود زینتر در اثر وارد شدن یونهای ۲۲<sup>4+</sup> به داخل شبکه BZN باشد. جدول (۱) سایز یونهای موجود در ساختار BZN در مقایسه با سایز یون <sup>++</sup> را نشان میدهد. یونهای ۲۲<sup>4+</sup> در شبکه BZN در جای یونهای +2n<sup>2</sup> و <sup>+5</sup>Nb قرار می گیرند که این به دلیل نزدیکی شعاع يونى آن در مقايسه با شعاع يونى  $Zn^{2+}$  و  $Nb^{5+}$  مىباشد. حضور یونهای ۲۲<sup>4+</sup> Zr در شبکه BZN به دلیل عدم تطابق ظرفیت آن با ظرفیت یونهای ۲n<sup>2+</sup> وNb<sup>5+</sup> باعث به وجود آمدن جاهای خالی شبکهای شده و با بهبود دیفوزیون باعث تسريع در زينتر و افزايش در دانسيته مي گردد. كاهش دانسيته برای مقادیر BaZrO<sub>3</sub> بالاتر از x=0.08 را می توان با خروج جزء فرار ترکیب یعنی ZnO توجیه کرد. خروج ZnO در BZN در مطالعات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶–۱۴]. در تركيبات بر مبناى (Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) نيز خروج ZnO در حین زینتر باعث کاهش دانسیته می گردد [۱۷]. این احتمال وجود دارد که افزایش میزان BaZrO<sub>3</sub> باعث افزایش خروج ZnO نیز می شود به طوری که در مقادیر بالاتر BaZrO<sub>3</sub> کاهش در دانسیته به دلیل خروج ZnO بر افزایش در دانسیته به سبب تاثير BaZrO<sub>3</sub> غلبه مى كند.

**جدول۱.** شعاع یونهای موجود در ترکیب BZN در مقایسه با یون <sup>++</sup>Zr

Ion	Size (nm)	Coordinat	ion
		Number	1011
Ba <sup>2+</sup>	0.135	8	
$Zn^{2+}$	0.074	6	
Nb <sup>5+</sup>	0.069	6	
Zr <sup>4+</sup>	0.072	6	







**شکل۲. طیف** پراش پرتو X برای سرامیکهای NBa([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>−0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>−xBaZrO<sub>3</sub>) که در آن x=0-0.1 ، زینتر شده در دمای C<sup>\*</sup>۱۵۰۰۰ به مد*ت* ۲ ساعت. علامت نشان دهندۀ پیک های مربوط به فاز دوم میباشد.

## ۲-۳ آنالیز XRD

شکل (۲) طیف XRD برای ترکیبات 0.98Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-میاشد را نشان میدهد. xBaZrO<sub>3</sub> که در آن x=0-0.1 میباشد را نشان میدهد. طیفهای فوق نشان دهنده حضور فاز یک فاز ناشناخته برای [۳] 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<sub>3</sub> کاهش مییابد به طوریکه برای مقادیر بالاتر از Saco عاز فوق مشاهده نمی گردد. از آنجایی که پیک سوپر ساختار در طیف پراش پرتو



(0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>- برای سرامیکهای -c/a برای سرامیک های ۴. نسبت 4. نسبت 4. در ای 0.9-x)Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> در آن 10-0-C به مد*ت* 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<sub>3</sub> مشاهده نمیگردد.



شکل ۵. تغییرات ثابت شبکه a در اثر افزایش میزان x برای سرامیکهای x در (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub>) که در آن x=0-0.1 زینتر شده در دمای ۲۰۰۰°C به مدّت ۲ ساعت.

۳–۳ – بررسی ریزساختار شکل (۶) تصویر میکرسکوپ نوری ریزساختار سرامیک (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> – سرامیک (0.9-xBa[Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>–xBaZrO<sub>3</sub> میدهد. فاز دوم با رنگ تیرهتر در ریز ساختار نیز قابل مشاهده است که نتایج پراش پرتو X (بخش۳–۲) را تایید میکند. سایز اکثر دانهها حدود ۲۰۴ میباشد. X هیچکدام از ترکیبات مشاهده نشد طیفهای فوق براساس ساختار مکعبی ساده پروسکایت نامگذاری شدند.

بررسی طیف پراش پرتو X در محدوده <sup>(۱۱۳</sup> ۱۱۳ این امکان را میدهد که احتمال وجود سوپرساختار بهتر بررسی گردد. شکل (۳) طیف پراش X در محدوده فوق برای سرامیکهای حاوی مقادیر مختلف از BaZrO<sub>3</sub> را نشان میدهد و در هیچ یک از نمونهها اعوجاج در شبکه در اثر وجود سوپرساختار مشاهده نمی گردد. 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 می گردد.

شکل (۴) تغییرات ۵/۵ یعنی نسبت ثوابت شبکه سوپرساختار هگزاگونال را با میزان BaZrO<sub>3</sub> نشان می دهد. با توجه به نتایج مربوط به اعوجاج در شبکه (شکل ۳) و عدم حضور پیکهای سوپرساختار (شکل ۲) می توان احتمال داد که نظم تشکیل نشده است. همچنین این احتمال وجود دارد که بتوان با محاسبه نسبت ۵/۵ وجود سوپرساختار را اثبات کرد. با توجه به عدم تغییرات ۵/۵ با میزان BaZrO<sub>3</sub> می توان این احتمال را داد که نظم ۲:۱ تشکیل نگردیده زیرا در آن صورت شاهد افزایش در نسبت ۵/۵ در اثر افزایش درجه نظم ۲:۱ با افزایش میزان BaZrO<sub>3</sub> می بودیم. بررسی دقیق حضور نظم افزایش میزان BaZrO<sub>3</sub> می بودیم. بررسی دقیق حضور نظم ۲:۱ یا ۱:۱ احتیاج به بررسی ساختار توسط تکنیک پراش در TEM



شکل ۳. طیف پراش پرتو X در محدوده ۱۱۳–۱۱۳ برای سرامیکهای X محدوده ۱۱۳–۱۱۳ برای سرامیکهای X ۲۵-۵. (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>–xBaZrO<sub>3</sub> که در آن x=0-0.1 زینتر شده در دمای ۲۵۰۰°C به مدّت ۲ ساعت.



**شکل ۶.** تصویر میکروسکوپ نوری نشان دهنده فاز دوم برای سرامیک با فرمول 3.09-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub>) که در آن 4.0.0 ، زینتر شده در دمای ۲۰۰۰°C به ملات ۲ ساعت. فاز دوم که قابل شناسایی نبود به رنگ خاکستری دیده می شود.

در شکل (۷) تصویر میکرسکوپ نوری سرامیک با x=0.08 در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. همان طور که در شکل ملاحظه می شود فاز دوم در بزرگنمایی کوچکتر (شکل ۵) قابل مشاهده نیست ولی در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۵) قابل شناسائی می باشد. میزان فاز دوم در مقایسه با سرامیک با x=0.04 (شکل ۶) بسیار کمتر می باشد 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 پایین تر از مقدار قابل شناسایی توسط آزمایش پراش پرتو X است. سرامیکهای با x=0.06 و x=0.15 نیز ریز ساختاری مشابه با سرامیک با x=0.08 دارند.



www.SID.ir



**شکل ۷.** تصویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف (a و d) برای سرامیک با فرمول –0.98a([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>23</sub>) 0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> ، زینتر شده در دمای ۱۵۰۰°C به مد*ت* ۲ ساعت. فاز دوم که قابل شناسایی نبود به رنگ خاکستری در بزرگنمایی بالاتر (شکل d) با پیکان مشخص گردیده است.

## ۴-۳ - خواص دىالكتريك مايكروويو

فاکتور کیفیت Q (در عمل به جای Q از واژه f ک فرکانس اندازهگیری است، استفاده می شود) برای سرامیکهای  $(0.9-x)Ba([Zn_{0.6}Co_{0.4}]_{1/3},Nb_{2/3})O_3-$ فر مو ل x=0-0.1 که در آن 0.1Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-xBaZrO<sub>3</sub> میباشد)، اندازهگیری شد. به جز نمونه با x=0.08 ، برای بقیه نمونهها فاكتور كيفيت به علت پايين بودن آنها قابل اندازه گيري نبود. برای نمونه با x=0.08 مقدار واژه f×Q برابر با ۴۳۶۶GHz است که بسیار پایین میباشد. بنابراین تمامی نمونهها فاکتور کیفیت پایینی از خود نشان دادند. همان طور که در بخش ۳-۲ اشاره شد آزمایشهای پراش پرتو X حضور فاز دوم را فقط برای نمونههای با x=0,0.02,0.04 اثبات کرد اما بررسیهای ریزساختاری (بخش ۳–۳) نشان داد که فاز دوم در ریزساختار سرامیکهای با x=0.06,0.08,0.10 نیز وجود دارد اما میزان آن پايينتر از حد شناسايي توسط آزمايش پراش پرتو X ميباشد. از آنجایی که حضور فاز دوم به شدیت می تواند فاکتور کیفیت را تحت تاثیر قرار دهد و با توجه به اینکه فاز دوم در تمامی نمونه حضور دارد بنابراین می توان میزان پایین فاکتور کیفیت مشاهده شده را با حضور فاز دوم در ریزساختار توجیه کرد.

مراجع

- Jinga, S.I., Stoleriu, S., and Busuioc, C., Microwave dielectric properties of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *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<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 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<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> 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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, *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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> microwave dielectric ceramics, *Journal* of the European Ceramic Society, 2005, 25(12), 2755-2758.
- Azough, F., Leach, C., Freer, R., Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the sintering behaviour, cation order and properties of Ba<sub>3</sub>Co<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 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<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1Ba(Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 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.
- 13. JCPDS File Card No. 039-1474.
- Wu, H., Davies, P. K., Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Microwave Dielectrics: III. Effect of Muffling Environment, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 [7], 2264-2270.
- 15. d'Astorg, S., Marinel, S., Effects of the Sintering Atmosphere on Nb-based Dielectrics, *Ceramics International*, 2007, 33, 1515-15-19.

۴- نتیجه گیری

- (0.9-x)Ba([Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>]<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> در ترکيب x=0-0.1 که در آن x=0-0.1 است، با x=0-0.1 که در آن x=0-0.1 است، با افزایش مقدار BaZrO<sub>3</sub> تا x=0.08 ، دانسیته افزایش و سیس کاهش می یابد. این افزایش در دانسیته می تواند به دلیل بهبود زینتر در اثر وارد شدن یونهای ۲<sup>4+</sup> Zr به داخل شبکه BZN  $Nb^{5+}$   $Zn^{2+}$  اندازه يون فوق بسيار نزديک به يونهای  $Zn^{2+}$ بوده بنابراین به جای یونهای فوق در شبکه می نشیند. با ورود یونهای\*Zr<sup>4</sup> به شبکه به دلیل وجود عدم تطابق ظرفیت آن با ظرفیت یونهای "Zn<sup>2+</sup> وNb<sup>5+</sup> 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 می توان با خروج ZnO توجيه كرد. حضور فاز Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> به همراه میزان بسیار ناچیزی از یک فاز ناشناخته برای سرامیکهای با مقادير x=0,0.02,0.04 توسط آناليز XRD به اثبات رسيد. با افزایش BaZrO<sub>3</sub> میزان فاز دوم کاهش می یابد به طوری که برای مقادیر بالاتر از x=0.06 فاز فوق مشاهده نمی گردد. 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 ميزان يايين فاز فوق در اين نمونهها مي باشد. حضور نظم يا وجود سویرساختار توسط آنالیز XRD تایید نشد. عدم وجود اعوجاج در شبکه و عدم تغییر نسبت c/a یعنی نسبت ثوابت شبکه سویرساختار هگزاگونال با میزان BaZrO<sub>3</sub> تایید دیگری بر عدم حضور سوپرساختار بود. با این حال بررسی دقیق حضور نظم احتياج به مطالعات پراش الكتروني توسط TEM دارد. فاکتور کیفیت (Q×f) برای تمامی نمونه ها یایین و فقط برای نمونه x=0.08 قابل اندازه گیری بود. f×Q 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 ریز ساختار 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 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Dielectric Properties, Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27, 1117-1122.

 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 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics, *Japanese Journal of Applies Physics*, 2002, 41, 2978-2981.

~

www.SID.ir