فصلنامه سرامیک ایران

بررسی تأثیر دمای آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی

فائزه گل محمدی سامانی، هاجر احمدی مقدم*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

چکیده: *سرامیک اکسید روی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند خاصیت نیمه‌رسانا، فوتوکاتالیستی، زیست‌سازگاری و ثابت دی‌الکتریک بالا مورد توجه است. در این تحقیق تأثیر دمای آنیل بر خواص دی‌الکتریک، ریزساختار و مقاومت الکتریکی اکسید روی بررسی شده است. نمونه‌های اکسید روی بعد از تف‌جوشی در ۱۲۵۰°C، در دماهای ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰°C به مدت ۴ ساعت آنیل شدند. نتایج آنالیز پرتو اشعه ایکس نشان داد با آنیل کردن، میکروکرنش در نمونه‌ها کاهش و اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. در اندازه و مورفولوژی دانه‌های ریزساختار نمونه بدون آنیل و نمونه‌های آنیل شده در دماهای مختلف تفاوتی مشاهده نگردید. عملیات آنیل منجر به کاهش چشم‌گیری در مقادیر ثابت دی‌الکتریک، تانژانت دلتا و هدایت سرامیک اکسید روی گردید. کم‌ترین مقادیر ثابت دی الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و هدایت برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C حاصل شد. با آنیل کردن در دمای ۹۵۰°C، ثابت دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی از مقدار ۱۱۱۰۰۰ به ۳۵۰۰۰ و تانژانت دلتا از مقدار ۲۲ به ۶، اندازه‌گیری شده در فرکانس یک کیلوهرتز، کاهش یافت. کاهش اتلاف دی الکتریک می‌تواند به کاهش میکروکرنش و افزایش اندازه بلورک‌ها نسبت داده شود. عملیات آنیل منجر به افزایش در مقاومت الکتریکی دانه و مرز دانه سرامیک اکسید روی شد. افزایش قابل توجه در مقاومت الکتریکی مرزدانه می‌تواند بیانگر کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن باشد، که باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی شده است.*

کلمات کلیدی: *اکسید روی، آنیل، ثابت دی‌الکتریک، تلفات دی‌الکتریک، ریزساختار.*

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.10.3

نویسنده اول:
خانم مهندس فائزه گل محمدی سامانی
نویسنده مسئول:
خانم دکتر هاجر احمدی مقدم
دانشگاه شهرکرد
نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۴۱ تا ۵۰
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۱/۱۱/۰۸
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲/۰۲/۲۶
* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

۱- مقدمه

نیمه‌رساناهای اکسید فلزات واسطه مانند TiO_2، ZnO، Fe_2O_3 و Cr_2O_3 در چند دهه اخیر به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی برتر خود اهمیت زیادی یافته‌اند. از میان این اکسیدهای فلزی، اکسید روی (ZnO) نیمه‌رسانا از نوع n گروه II-VI است که به دلیل ویژگی‌های عالی آن مانند پایداری حرارتی، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، شکاف باند بزرگ (۳/۳۷ eV)، مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل این ویژگی‌ها، ZnO به عنوان یک انتخاب برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند حسگرها، سلول‌های خورشیدی، دستگاه‌های نوری، دیودهای ساطع‌کننده نور، دستگاه‌های الکترونیک نوری و ارتباطی و دستگاه‌های ذخیره انرژی و غیره در نظر گرفته می‌شود [۱-۴]. مواد با ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا برای کوچک‌سازی دستگاه‌های میکروالکترونیک مدرن و کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی با چگالی بالا استفاده می‌شوند. از جمله مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا می‌توان به فروالکتریک $BaTiO_3$، اکسید تیتانیوم دوپ شده $(In_{0.5}Nb_{0.5})_xTiO_2$ و ترکیبات $CaCu_3Ti_4O_{12}$، ZnO و $LaFeO_3$ اشاره نمود. در مقایسه با مواد چند جزئی با ثابت

دی‌الکتریک بالا مانند CCTO، ترکیب ZnO به شکل ساده و به صورت تجاری در مقیاس بزرگ با هزینه کم در دسترس است. اثر خازن لایه سد داخلی (IBLC[1]) بر اساس قطبش سطحی ماکسول- واگنر است که در آن قطبش سطحی حامل‌های مثبت و منفی در دو طرف مرزدانه تجمع می‌یابد و خازن‌های موازی را تشکیل می‌دهند. در اکسید روی به دلیل خاصیت نیمه‌رسانا بودن، مرزهای دانه عایق هستند در حالی که دانه‌ها هدایت بالایی دارند و مدل IBLC باعث ثابت دی‌الکتریک بالا در اکسید روی می‌شود. در سیستم IBLC، عیب کلی این است که دستیابی به ثابت دی‌الکتریک بالا و اتلاف دی‌الکتریک کم به طور همزمان دشوار است، که کاربردهای آن را محدود می‌سازد [۵، ۶].

در طراحی و ساخت دستگاه‌های جدید مطالعه دقیق خواص ساختاری، نوری، انتقالی و دی‌الکتریک ZnO ضرورت دارد. محققان روش‌های مختلفی را برای تغییر و کنترل خواص ZnO معرفی کرده‌اند که از این میان، دوپ کردن با عناصر انتقالی یک روش پرکاربرد و مناسب است. دوپ کردن می‌تواند ساختار، شکل و اندازه دانه را تغییر دهد و هم چنین باعث ایجاد عیوب مانند جای های خالی اکسیژن و در نتیجه تغییر خواص دی‌الکتریک شود [۷، ۸]. مقادیر ثابت دی‌الکتریک حدود ۱۰۴ (اندازه‌گیری شده در فرکانس یک کیلوهرتز) برای سرامیک‌های ZnO دوپ شده (Li, In) و مقدار حدود ۱۰۵ برای سرامیک ZnO دوپ شده با Co گزارش شده است [۹-۱۰]. تأثیر عملیات آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های مختلف بررسی شده است [۱۱-۱۳]. نتایج گزارش شده، برای سرامیک‌های مختلف متفاوت بوده است. یو و همکارانش گزارش کردند با انجام عملیات آنیل مقادیر ثابت دی الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک سرامیک اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد [۱۱]. آنیل سرامیک Si_3N_4 منجر به افزایش اندازه دانه و کاهش اتلاف دی‌الکتریک می‌شود [۱۳]. تأثیر آنیل بر نانوذرات، پوشش‌ها، خواص نوری سرامیک اکسید روی و آنیل در دماهای کم‌تر از ۷۰۰°C بررسی شده است [۱۴-۱۶]. اما تأثیر عملیات آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی به ویژه در دماهای بالاتر از ۷۰۰°C مورد مطالعه قرار نگرفته است. با توجه به اینکه اتلاف دی‌الکتریک بالا سرامیک ZnO باعث محدودیت کاربرد آن می گردد و گزارش شده است آنیل می‌تواند منجر به کاهش اتلاف دی‌الکتریک سرامیک‌ها شود [۱۱، ۱۳]، هدف تحقیق حاضر بررسی دمای آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک ZnO است. به این منظور نمونه‌های سرامیک ZnO تف‌جوشی شده، در دماهای مختلف آنیل و سپس خواص دی‌الکتریک آن‌ها بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

ماده اولیه مورد استفاده در این مطالعه پودر اکسید روی (شرکت مرک با درجه خلوص ٪۹۹/۹) بود. ابتدا یک مرحله آماده‌سازی بر روی پودر اکسید روی به منظور دست‌یابی به نمونه‌های مناسب در طی پرس انجام گرفت. به این صورت که برای مخلوط‌سازی مناسب پودر با چسب، پودر به مدت یک ساعت به همراه ۵ درصد وزنی چسب پلی‌وینیل الکل در محیط اتانول و با گلوله‌های آلومینایی ۵ mm با استفاده از آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از گرانوله کردن پودر، از طریق عبور از الک با مش ۱۰۰، نمونه‌های دیسکی شکل با دستگاه پرس تک محوره هیدرولیکی با فشار پرس ۲۰۰ MPa تهیه گردید. تف‌جوشی نمونه‌ها در دمای ۱۲۵۰°C به مدت ۴ ساعت با سرعت حرارت‌دهی ۵°C/min انجام گرفت. لازم به ذکر است که در برنامه حرارتی تف‌جوشی، نمونه‌ها در دمای ۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت برای خروج کامل و آهسته چسب نگه داشته شدند. بعد از تف‌جوشی و سرد شدن نمونه‌ها و خارج کردن آن‌ها از کوره، عملیات آنیل بر روی نمونه‌های در دماهای مختلف انجام گرفت. آنیل در دماهای ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰°C به مدت ۴ ساعت صورت گرفت.

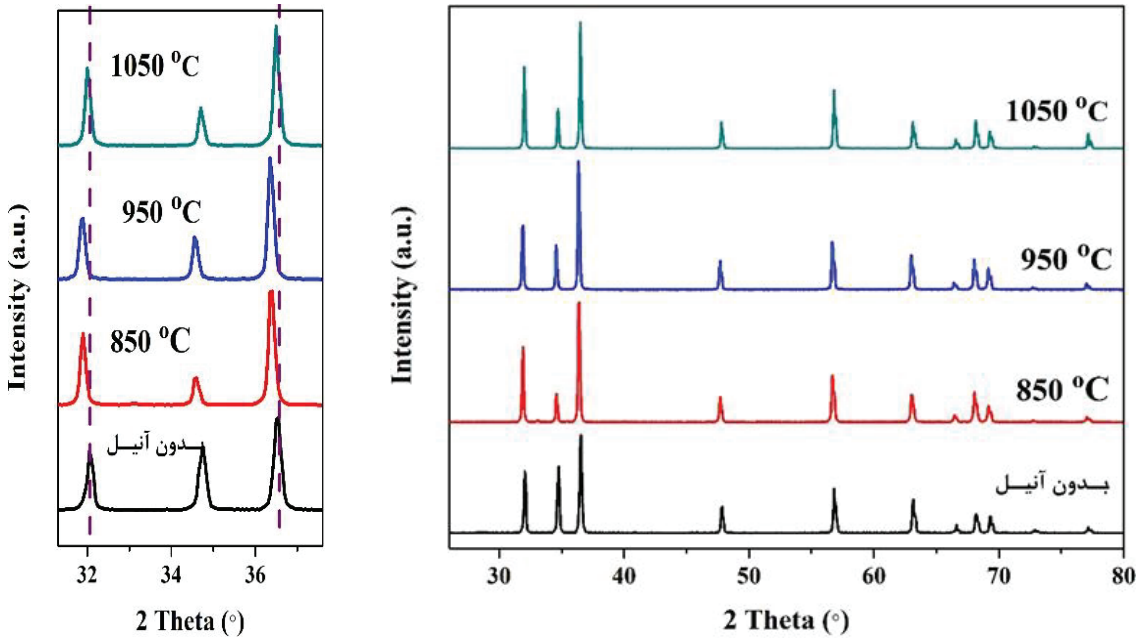
آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 پرتوی Cu- kα با طول موج ۱/۵۴۲۰Å انجام گرفت. برای بررسی ریز ساختار نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) استفاده گردید. خواص دی‌الکتریک شامل ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک (تانژانت دلتا) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LCR-meter مدل OCT1010 در دمای اتاق و در رنج فرکانس ۵ هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز

[1] Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC)

اندازه‌گیری شد. تست امپدانس نمونه‌ها با دستگاه Solarton 1260 analytical با اعمال ولتاژ سینوسی ۱۰ mV انجام گرفت. سطح نمونه‌ها برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک و امپدانس، ابتدا با چسب نقره با قلم‌مو الکترودگذاری و در دمای ۴۰۰°C به مدت ده دقیقه حرارت داده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه اکسید روی بدون آنیل و نمونه‌های آنیل شده در دماهای متفاوت آورده شده است. پیک‌های اصلی تفرق شناسایی شده مربوط به ZnO ورتزایت با ساختار هگزاگونال و گروه فضایی P63mc مطابق با الگوی مرجع با کد JCPDS No 36-1451 هستند [۲، ۱۰]. طبق شکل با آنیل کردن، شدت اغلب پیک‌ها افزایش یافته و پهنای پیک‌ها کمی کاهش یافته است که می‌تواند بیانگر افزایش بلورینگی و افزایش اندازه بلورک‌ها در طی آنیل کردن باشد [۱۳، ۱۴]. هم‌چنین مشاهده می‌شود با افزایش دمای آنیل ابتدا پیک‌ها به سمت زوایای کم‌تر جابجا شده است و برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C پیک‌ها به سمت زاویای بالاتر و تقریبا نزدیک به نمونه بدون آنیل جابجا شده است که می‌تواند ناشی از تغییر ثوابت شبکه در طی آنیل کردن باشد.



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه اکسید روی در دماهای آنیل متفاوت.

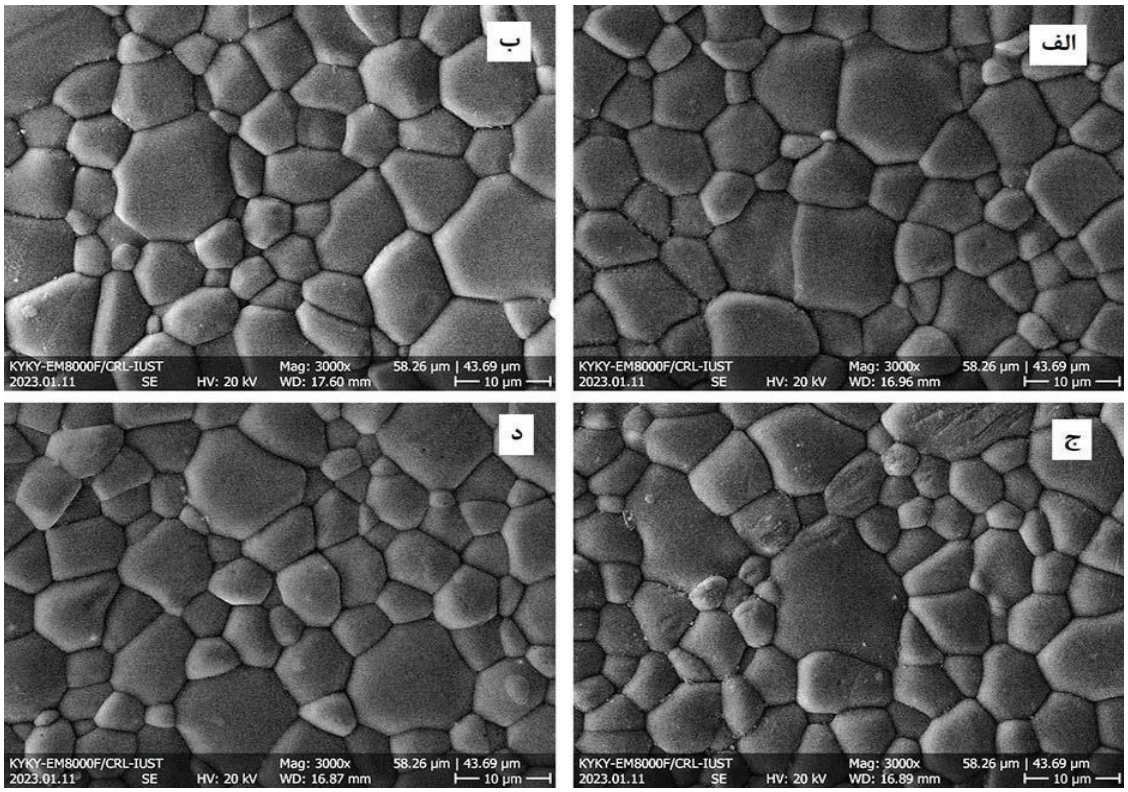
اندازه بلورک‌ها (D) و کرنش شبکه (ε) برای نمونه‌ها از روش روش ویلیامسون هال [۸] و هم‌چنین ریتولد محاسبه گردید که انطباق خوبی با یکدیگر داشتند. مقادیر ثوابت شبکه و حجم از روش ریتولد نرم‌افزار Xpert High Score Plus اندازه‌گیری شد. مقادیر مربوط به اندازه بلورک‌ها، کرنش، ثوابت شبکه و حجم سلول واحد نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. طبق نتایج با افزایش دمای آنیل کرنش شبکه کاهش یافت، بنابراین عملیات حرارتی آنیل منجر به کاهش کرنش ذخیره شده در شبکه اکسید روی شده است. مقدار کرنش در نمونه بدون آنیل $۰/۴۳\times۱۰^{-۳}$ بود که برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C به مقدار $۰/۱۷\times۱۰^{-۳}$ کاهش یافت. اندازه بلورک‌ها در نمونه بدون آنیل ۶۲ nm است که برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C به مقدار ۱۰۹ nm افزایش یافته است. طبق جدول ۱ در دو نمونه آنیل شده در دماهای ۸۵۰°C و ۹۵۰°C اختلاف پارامترها با هم کم است و ثوابت شبکه و حجم سلول واحد نسبت به نمونه بدون آنیل افزایش قابل توجهی یافته است. برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C نیز نسبت به نمونه بدون آنیل ثوابت شبکه و حجم کمی بیش‌تر است ولی نسبت به نمونه‌های آنیل شده در دماهای ۸۵۰°C و ۹۵۰°C کم‌تر

است.

جدول ۱: پارامترهای مربوط به نمونه‌ها در دماهای آنیل متفاوت

دمای آنیل	a=b (Å)	c (Å)	حجم سلول واحد (Å3)	D (nm)	کرنش (10^{-3})
بدون آنیل	۳/۲۳۴	۵/۱۷۷	۴۶/۹۰۲	۶۲	۰/۴۳
۸۵۰ °C	۳/۲۵۱	۵/۲۰۵	۴۷/۶۷۵	۷۷	۰/۲۷
۹۵۰ °C	۳/۲۵۳	۵/۲۰۴	۴۷/۶۹۵	۸۵	۰/۲۱
۱۰۵۰ °C	۳/۲۴۶	۵/۱۸۶	۴۷/۱۹۲	۱۰۹	۰/۱۷

در شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به سطح نمونه‌های اکسید روی بدون آنیل و نمونه‌ها آنیل شده در دماهای مختلف آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود شکل دانه‌ها سرامیک اکسید روی به صورت پنج و شش‌ضلعی هستند و هم‌چنین ریزساختار تقریبا دو مدلی متشکل از دانه‌ها با اندازه ریز و درشت در کنار هم است. با آنیل کردن تغییر قابل ملاحظه‌ای در ریزساختار سرامیک اکسید روی ایجاد نشده است. چگالی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها مقدار بالا در حدود ۹۹/۷ درصد چگالی تئوری حاصل گردید که بیانگر چگالش مناسب آن‌ها در طی فرآیند تف‌جوشی و میزان تخلخل کم خواهد بود. چگالی نمونه‌ها بعد از آنیل در حد نمونه بدون آنیل بود و عملیات آنیل بر چگالی نمونه‌ها تأثیری به همراه نداشته است که با نتایج دیگر محققان در مورد اثر آنیل بر چگالی سرامیک‌های دیگر انطباق دارد [۱۳، ۱۴].



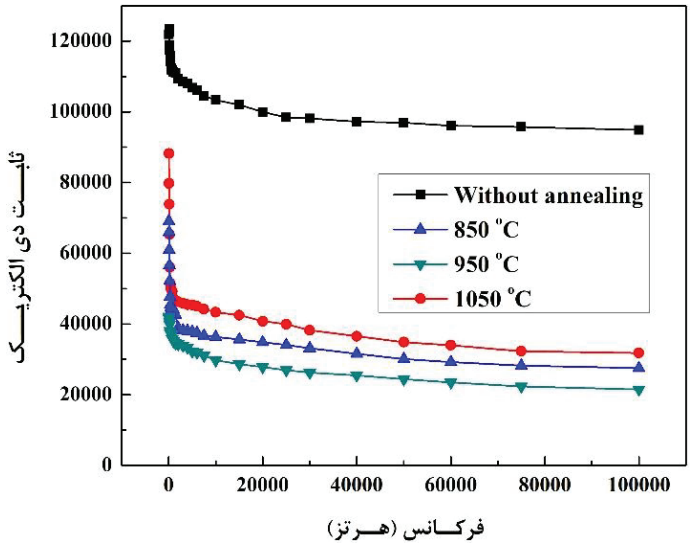
شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به سطح نمونه‌های اکسید روی الف) بدون آنیل و آنیل شده در دماهای ب) ۸۵۰°C، ج) ۹۵۰°C و د) ۱۰۵۰°C.

در شکل ۳ تأثیر دمای عملیات آنیل بر ثابت دی‌الکتریک اکسید روی آورده شده است. طبق شکل ۳ ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین‌تر مقادیر بالایی دارند و با افزایش فرکانس اعمالی این مقادیر کاهش می‌یابد. این رفتار مواد دی‌الکتریک از مدل سطحی ماکسول- واگنر پیروی می‌کند. بر اساس این مدل، یک ماده دی‌الکتریک از دو قسمت شامل دانه‌ها و مرزهای دانه

تشکیل شده است. دانه‌ها ماهیت رسانایی دارند و در محدوده فرکانس بالاتر عملکرد دارند، در حالی که مرزهای دانه به عنوان یک مقاومت عمل می‌کنند و در فرکانس‌های پایین‌تر تأثیرگذار هستند. در حین تف‌جوشی، مرزهای دانه تشکیل می‌شود و غیرهمگنی ها ساختاری و عیوب مانند پیوندهای ناقص، جای خالی روی و جای خالی اکسیژن، بین‌نشینی روی، میکرو حفره‌ها و غیره ایجاد و از دانه به مرز دانه منتقل می‌گردد. در حضور میدان الکتریکی خارجی، حامل‌های بار به راحتی از میان دانه‌های رسانا حرکت می کنند، به مرز دانه‌ها می‌رسند و توسط ناهمگنی‌ها و نقایص ساختاری موجود در مرز دانه‌ها به دام می‌افتند. بنابراین، این حامل‌های بار به دام افتاده، تعداد زیادی دوقطبی را تشکیل می‌دهند که اثر پلاریزاسیون را ایجاد می‌کنند و ثابت دی‌الکتریک بالافراهم می شود. غلظت جاهای خالی اکسیژن به عنوان حامل‌های بار اصلی و مهم در سرامیک اکسید روی باعث کنترل خواص دی‌الکتریک آن می‌شوند که تشکیل آن‌ها طبق معادله ۱ است [۲، ۱۰].

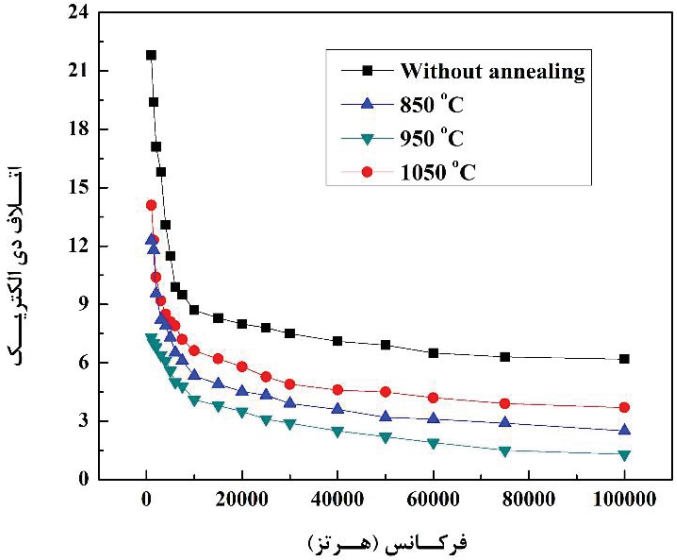
$$O_O \leftrightarrow 1/2O_2 + V^{\circ\circ}_O + 2e' \quad (۱)$$

ثابت دی‌الکتریک بالا در محدوده فرکانس پایین‌تر نسبت داده می‌شود به وجود انواع قطبش‌هایی که به گشتاور دوقطبی خالص کمک می‌کنند. اما با افزایش فرکانس میدان اعمالی، پاسخ‌گویی دوقطبی‌ها به فرکانس اعمال شده دشوار می‌شود و بنابراین، نوسانات دوقطبی‌ها شروع به عقب ماندن از فرکانس اعمالی می‌کنند. در نتیجه، ثابت دی‌الکتریک با افزایش فرکانس میدان کاهش می‌یابد. در فرکانس‌های بالاتر، دوقطبی‌ها شامل دوقطبی جهتی میدان را دنبال نمی‌کنند و تنها قطبش الکترونی فعال است، بنابراین، ثابت دی‌الکتریک تقریباً مستقل از فرکانس می‌شود [۸، ۹]. طبق نتایج با آنیل کردن نمونه‌ها، مقدار ثابت دی‌الکتریک آن ها کاهش می‌یابد و این کاهش نسبت به نمونه بدون آنیل چشم‌گیر و قابل توجه است و کاهش در دماهای آنیل مختلف در فرکانس‌های بالا، اختلاف کم‌تری با هم ندارد. گزارش شده است که در اثر آنیل کردن غلظت حاملان بار مانند جاهای خالی اکسیژن کاهش می‌یابد که می‌تواند دلیل کاهش قطبش و ثابت دی‌الکتریک عنوان شود [۱۴]. طبق نتایج، روند کاهش ثابت دی الکتریک با دمای آنیل به این صورت است که با افزایش دمای آنیل از ۸۵۰°C به ۹۵۰°C ثابت دی‌الکتریک کاهش یافته است و مقدار ثابت دی‌الکتریک نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C بیش‌تر از دمای آنیل ۸۵۰°C است. نتیجه مشابه‌ی با نتایج گزارش شده برای تأثیر دمای آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک اکسید تیتانیوم حاصل شد. در این سرامیک نیز با افزایش دمای آنیل از ۹۰۰ به ۱۰۰۰°C ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک افزایش یافته است [۱۱]. کم‌ترین مقادیر ثابت دی‌الکتریک برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C حاصل شده است. مقادیر ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های یک کیلوهرتز و صد کیلوهرتز به ترتیب برای نمونه بدون آنیل ۱۱۱۰۰۰ و ۹۵۰۰۰ و برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C، ۳۵۰۰۰ و ۲۱۵۰۰ بود.



شکل ۳: تأثیر دمای عملیات آنیل بر ثابت دی‌الکتریک اکسید روی.

تأثیر دمای عملیات آنیل بر اتلاف دی‌الکتریک اکسید روی در شکل ۴ آورده شده است. طبق نتایج با انجام عملیات آنیل، مقدار اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش یافته است و اختلاف اتلاف دی‌الکتریک نمونه بدون آنیل نسبت به نمونه‌ها آنیل شده چشم‌گیر است و اختلاف اتلاف دی‌الکتریک در دماهای آنیل مختلف نیز قابل توجه است. کمترین مقادیر اتلاف دی‌الکتریک برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C حاصل شده است و مقدار اتلاف دی‌الکتریک برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C بیش‌تر از دمای آنیل ۸۵۰°C بود. گزارش شده است وقتی اندازه بلورک‌ها کوچک است، چرخش دوقطبی‌ها به راحتی صورت نمی‌گیرد در نتیجه اتلاف دی‌الکتریک افزایش می‌یابد [۱۷]. بنابراین با انجام عملیات آنیل و افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش میکرو کرنش، میزان تلفات کاهش یافته است. افزایش در اتلاف دی‌الکتریک نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C می‌تواند به افزایش هدایت آن نسبت داده شود که در ادامه به آن اشاره می‌شود. خواص دی‌الکتریک وابسته به فرکانس است و با افزایش فرکانس به دلیل غیرفعال شدن مکانیزم‌های قطبش، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. وابستگی خواص دی‌الکتریک به فرکانس در فرکانس‌های پایین شدیدتر است. وابستگی اتلاف دی‌الکتریک به فرکانس برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C نسبت به نمونه‌های دیگر کم‌تر است. مقادیر اتلاف دی‌الکتریک در فرکانس‌های یک کیلوهرتز و صد کیلوهرتز به ترتیب برای نمونه بدون آنیل ۲۲ و ۶ و برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C، ۷ و ۱/۳ بود.



شکل ۴: تأثیر دمای عملیات آنیل بر اتلاف دی‌الکتریک نمونه اکسید روی.

وابستگی هدایت ac (σ_{ac}) به ثابت دی‌الکتریک با استفاده از رابطه ۲ مشخص می‌شود. در این رابطه ε_0 ثابت دی‌الکتریک خلأ، ε' ثابت دی‌الکتریک ماده و ω ($2\pi f$) فرکانس زاویه‌ای میدان اعمالی ac است. شکل ۵ تغییرات هدایت ac محاسبه شده از رابطه ۱ برای نمونه‌ها بر حسب فرکانس را نشان می‌دهد. مقدار هدایت در فرکانس‌های پایین مقدار تقریبا ثابت است و بیانگر مقدار هدایت dc (σ_{dc}) است. با افزایش فرکانس مقدار هدایت به شدت افزایش می‌یابد. ماهیت پراکندگی رسانایی ماده دی‌الکتریک به عنوان تابعی از فرکانس میدان اعمالی به طور کلی با قانون توان جانشر[1] به شرح زیر است (رابطه ۳) [۸، ۱۰]:

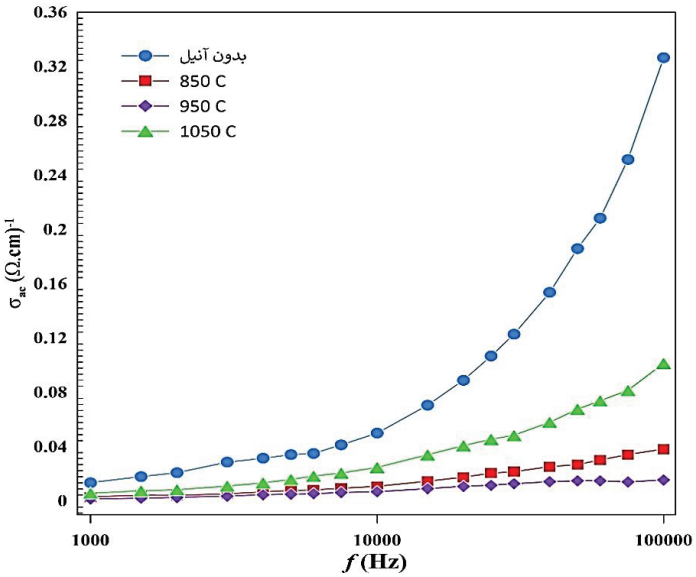
$$\sigma_{ac}= \varepsilon_0\, \varepsilon'\, \omega \tan\delta \qquad (۲)$$

$$\sigma_{ac}= \sigma_{dc}+ A\omega^n \qquad (۳)$$

σ_{dc} نشان‌دهنده رسانایی dc مرتبط به باند هدایت است، ثابت A، قابلیت قطبش‌پذیری را نشان می‌دهد و توان n، معیاری از تعامل بین حامل‌های متحرک و شبکه اطراف را ارائه می‌دهد. در فرکانس‌های پایین، رسانایی ac تقریباً برای همه نمونه‌ها ثابت است و نشان‌دهنده رسانایی dc است. با افزایش فرکانس میدان اعمالی، رسانایی ac با رسیدن به فرکانس خاصی که به نام فرکانس پرش

[1] Jonscher

شناخته می‌شود، شروع به افزایش می‌کند. این رفتار بر اساس مدل سطحی ماکسول- واگنر تبیین می‌شود. در این مدل، مرزهای دانه به عنوان مکان‌های بالقوه برای حامل‌های بار رفتار می‌کنند. در داخل دانه‌ها، بارها بدون مانع حرکت و منتقل می‌شوند. با رسیدن به مرزهای دانه، آن‌ها توسط عیوب ساختاری و نقص‌های موجود در آنجا به دام می‌افتند و مانع انتقال آن‌ها می‌شوند. در فرکانس‌های بالاتر، حامل‌های بار انرژی کافی برای خلاص شدن از این موانع و عبور از مرزهای دانه را به دست می‌آورند. بنابراین، در فرکانس‌های پایین‌تر، رسانایی ac تقریباً تحت تأثیر فرکانس اعمال شده قرار نمی‌گیرد و با عبور از یک محدوده فرکانس مشخص، با افزایش بیش‌تر فرکانس، رسانایی ac شروع به افزایش چشم‌گیری می‌کند [۲، ۸-۱۰]. همان‌گونه که در شکل ۵ قابل مشاهده است، با آنیل کردن رسانایی ac سرامیک اکسید روی کاهش یافته است. نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C کم‌ترین مقدار رسانایی را دارد. هم‌چنین در این نمونه رسانایی ac، وابستگی کم‌تری به فرکانس دارد که به دلیل وابستگی کم‌تر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک آن به فرکانس است. در جدول ۲ نتایج حاصل از انطباق معادله ۳ بر نتایج شکل ۵ آورده شده است. نمونه آنیل شده در دمای ۹۵۰°C، کم‌ترین مقدار n و A را دارد که می‌تواند بیان‌گر قابلیت قطبش‌پذیری کم‌تر آن باشد.



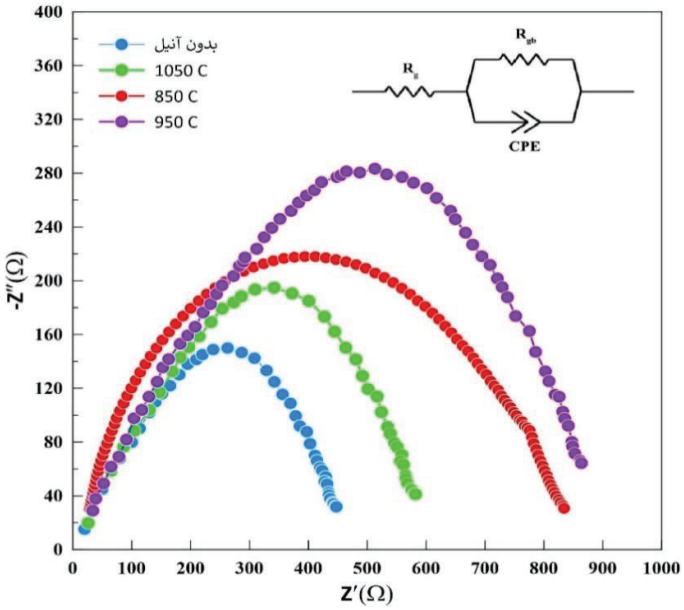
شکل ۵: وابستگی هدایت ac نمونه‌ها به فرکانس در دمای اتاق.

جدول ۲: پارامترهای مربوط به هدایت ac و مقاومت نمونه‌ها.

دمای آنیل	σ_{dc} (Ω.cm)$^{-1}$	n	A	R_g (Ω)	R_{gb} (Ω)
بدون آنیل	۰/۰۱۳۵	۰/۶۸۵	۰/۰۰۱۴	۲۱	۴۵۰
۸۵۰ °C	۰/۰۰۳۱	۰/۵۶۲	۰/۰۰۷	۲۹	۸۲۱
۹۵۰ °C	۰/۰۰۱۴	۰/۵۱۷	۰/۰۰۵	۳۴	۸۶۵
۱۰۵۰ °C	۰/۰۰۵۷	۰/۶۲۱	۰/۰۰۹	۲۵	۵۶۴

در شکل ۶ نمودار امپدانس نمونه‌ها در دمای اتاق و مدار معادل آن آورده شده است. مشاهده می‌شود که در شکل فقط یک نیم دایره وجود دارد که بیان می‌کند خواص دی‌الکتریک، اساساً تحت اثر مرزهای دانه است. نیم دایره‌ها هم‌چنین نشانه‌ای از رفتار آسایش غیرایده‌آل پاسخ دی‌الکتریک نمونه‌ها است. مدار معادل متشکل از ترکیب موازی از مقاومت مرز دانه (R_{gb}) و یک عنصر فاز ثابت (CPE) به صورت سری با مقاومت دانه (R_g) می‌باشد که با رفتار غیرایده‌آل سازگار است. CPE به اثر خازن لایه سد داخلی نسبت داده می‌شود. طبق نتایج جدول ۲، مقاومت دانه در مقایسه با مقاومت مرز دانه کوچک‌تر است، که ممکن است به دلیل وجود غلظت بسیار بالاتر جای خالی اکسیژن و بار فضایی در دانه‌ها باشد [۲، ۹، ۱۰]. نمونه‌های آنیل شده قطر نیم‌دایره‌ها بزرگ‌تری

نسبت به نمونه بدون آنیل دارند که بیان می‌کند عملیات آنیل منجر به افزایش مقاومت سرامیک اکسید روی شده است و افزایش در مقاومت مرزدانه نسبت به دانه قابل توجه است. طبق جدول ۲، افزایش در مقاومت دانه خیلی زیاد نیست ولی مقاومت مرزدانه در نمونه‌های آنیل دماهای ۸۵۰ و ۹۵۰°C، حدود دو برابر شده است. مقاومت مرز دانه نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C، نسبت به دو دمای دیگر کم‌تر است. دو عامل چگالی بار و عیوب ساختاری موجود در ماده بر رسانایی و مقاومت الکتریکی تأثیر زیادی دارند. گزارش شده است با آنیل کردن در دماهای نه چندان بالا، عیوب بلوری از جمله غلظت جاهای خالی اکسیژن به ویژه در مرزهای دانه در سرامیک کاهش و در نتیجه چگالی بار کاهش که منجر به کاهش رسانایی و افزایش مقاومت الکتریکی به ویژه افزایش مقاومت الکتریکی مرز دانه می‌گردد که باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک خواهد شد [۹، ۱۴]. در عملیات آنیل دما بالا، شرایط برای ایجاد عیوب بلوری مانند جای خالی اکسیژن و بین‌نشینی روی فراهم و در نتیجه رسانایی افزایش و مقاومت کاهش می‌یابد [۱۴، ۱۵]. طبق نتایج این تحقیق، افزایش در هدایت الکتریکی و کاهش در مقاومت الکتریکی نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C گزارش می‌شود که می‌تواند بیانگر افزایش عیوب ساختاری از جمله جای خالی اکسیژن نسبت به دو نمونه دیگر آنیل شده در دمای کم‌تر باشد که باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در این نمونه شده است.



شکل۶: نمودار امپدانس نمونه‌ها در دمای اتاق و مدار معادل.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی تأثیر دمای آنیل بر خواص دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی پرداخته شد. نتایج نشان داد کاهش قابل توجه در ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک سرامیک اکسید روی با عملیات آنیل ایجاد می‌شود. با افزایش دمای آنیل از ۸۵۰ به ۹۵۰°C ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و هدایت الکتریکی کاهش یافت، ولی برای نمونه آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک افزایش یافت و از نمونه آنیل شده در دمای ۸۵۰°C بیش‌تر بود. کاهش در مقادیر اتلاف دی‌الکتریک با آنیل کردن را می‌توان به کاهش میکروکرنش و افزایش اندازه بلورک نسبت داد. افزایش ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در دمای آنیل بالا، می‌تواند ناشی از ایجاد جاهای خالی اکسیژن به عنوان حاملان بار باشد که باعث افزایش هدایت و کاهش مقاومت الکتریکی می‌گردد.

مراجع

[1]. H. Saadi, Z. Benzarti, P. Sanguino, Y. Hadouch, D. Mezzane, K. Khirouni, N. Abdelmoula, and H.

Khemakhem. "Improving the optical, electrical and dielectric characteristics of ZnO nanoparticles through (Fe+ Al) addition for optoelectronic applications." Applied Physics A, 2022, 128, 691.
[2]. R.L.D.S e Silva, P. Banerjee, and A.F. Júnior. "Functional properties of donor-and acceptor-co-doped high dielectric constant zinc oxide ceramics." Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21, 9456-9464.
[3]. M.M. Gomaa, M. H. Sayed, E. Chikoidze, Y. Dumont, and M. Boshta. "V-doped ZnO diluted magnetic semiconductor prepared by chemical spray pyrolysis." Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 109, 104944.
[4]. H. Saadi, Z. Benzarti, S. Mourad, P. Sanguino, Y. Hadouch, D. Mezzane, N. Abdelmoula, and H. Khemakhem. "Electrical conductivity improvement of (Fe+Al) co-doped ZnO nanoparticles for optoelectronic applications." Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33, 8065-8085.
[5]. X. Li, L. Xu, L. Liu, Y. Wang, X. Cao, Y. Huang, C.Meng, and Z. Wang. "High pressure treated ZnO ceramics towards giant dielectric constants." Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2, 16740-16745.
[6]. C. Belkhaoui, N. Mzabi, and H. Smaoui. "Investigations on structural, optical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method." Materials Research Bulletin, 2019, 111, 70-79.
[7]. P. Norouzzadeh, M. M. Golzan, Kh Mabhouti, and R. Naderali. "Effect of Mn-substitution on impedance spectroscopy and magnetic properties of Al-doped ZnO nanoparticles." Nanotechnology, 2020, 31, 325704.
[8]. J. Singh, and R. Chand Singh. "Enhancement of optical, dielectric and transport properties of (Sm, V) co-doped ZnO system and structure-property correlations." Ceramics International, 2021, 47, 10611-10627.
[9]. H. Pessoni, P. Banerjee, and A. Franco. "Colossal dielectric permittivity in Co-doped ZnO ceramics prepared by a pressure-less sintering method." Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20, 28712-28719.
[10]. D. Huang, Z. Liu, Y. Li, and Y. Liu. "Colossal permittivity and dielectric relaxation of (Li, In) Co-doped ZnO ceramics." Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698, 200-206.
[11]. Y. Yu, Y. Zhao, T.D. Zhang, R.X. Song, Y.L. Zhang, Y.L. Qiao, W.L. Li, and W.D. Fei. "Low dielectric loss induced by coupling effects of donor-acceptor ions in (Nb+ Al) co-doped rutile TiO_2 colossal permittivity ceramics." Ceramics International, 2018, 44, 6866-6871.
[12]. M. Chi, Y. Liu, J. Zhao, C. Dong, X. Luo, D. Wang, and K. Song, "$Mg_3B_2O_6$ microwave dielectric ceramics fabricated by combining cold sintering with post-annealing process." Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106, 285-292.
[13]. H. Chen, W. Wang, X. Yu, K.H. Zuo, Y. Xia, J. Yin, and Y.P. Zeng, "The effect of annealing temperature on flexural strength, dielectric loss and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics." Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813, 152203.
[14]. A. Sedky, A. M. Ali, and M. Mohamed. "Structural and optical investigation of pure and Al doped ZnO annealed at different temperatures." Optical and Quantum Electronics, 2020, 521-21.
[15]. M.J. Zhao, Z.T. Sun, Z. X. Zhang, X.P. Geng, W.Y. Wu, S.Y. Lien, and W.Z. Zhu. "Suppression of oxygen vacancy defects in sALD-ZnO films annealed in different conditions." Materials, 2020, 13, 3910.
[16]. K. Sihag, N. Choudhary, V. Luxmi, P. Kumar, A. Joshi, and B.B Sharma. "The role of annealing temperature on structural, optical and dielectric properties of La^{3+} modified Zinc Oxide (ZnO) nanostructures." Materials Today: Proceedings, 2021, 43, 1408-1414.
[17]. D. Wang, L. Li, J. Jiang, Z. Lu, G.Wang, K. Song, D. Zhou, and I.M. Reaney. "Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices." Journal of Materials Research, 2021, 36, 333-349.

Investigating the Effect of Annealing Temperature on the Dielectric Properties of Zinc Oxide Ceramic

Faeezeh Golmohamadi Samani, Hajar Ahmadimoghadam*

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: Zinc oxide (ZnO) ceramic is of interest due to its unique properties such as semiconductor, photocatalytic, biocompatibility and high dielectric constant. This research investigates the effect of annealing temperature on the dielectric properties, microstructure, and electrical resistance of ZnO ceramics. ZnO samples, after sintering at 1250°C, were annealed at temperatures of 850, 950, and 1050°C for 4 hours. X-ray diffraction analysis results showed that annealing reduces microstrain in the samples and increases the size of crystallite. No significant differences were observed in the size and morphology of the grains in the annealed and non-annealed samples. Annealing resulted in a significant decrease in the dielectric constant and dielectric loss of ZnO ceramics. The sample annealed at 950°C had the lowest dielectric constant and dielectric loss. Annealing at 950°C reduced the dielectric constant of ZnO ceramic from 111,000 to 35,000 and the dielectric loss from 22 to 6, measured at 1 kHz. The reduction in electrical losses may be attributed to the decrease in microstrain and the increase in crystallite size. The conductivity of annealed samples was lower than ZnO ceramic. Annealing caused an increase in the electrical resistance of the grain and grain boundary of ZnO ceramics. A significant increase in the electrical resistance of the grain boundary may indicate a decrease in the concentration of oxygen vacancies, which leads to a decrease in the dielectric constant of ZnO ceramics.

Keywords: Zinc oxide, Annealing, Dielectric constant, Dielectric loss, Microstructure.