# حرارت‌دهی مایکروویو برای سنتز پودر تک فاز باریم تیتانات

**کیوان اسدیان*، نفیسه شاهقلی، تورج عبادزاده**

پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر کیوان اسدیان، نویسنده‌ی اول مقاله، عضو هیات علمی پژوهشگاه مواد وانرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی

keivan.asadian@gmail.com

**چکیده:** در این تحقیق سنتز ترکیب $BaTi_4O_9$ با استفاده از واکنش حالت جامد از دو طریق حرارت‌دهی در مایکروویو و کوره الکتریکی بررسی شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که در حرارت‌دهی از طریق مایکروویو در دمای ۱۱۰۰°C اولین پیک قوی از فاز $BaTi_4O_9$ ظاهر شده است و پس از آن با افزایش بیش‌تر دما در ۱۲۰۰°C تشکیل فاز کامل شده است. به عبارت دیگر در این دما هیچ فاز ثانویه یا مربوط به مواد اولیه در نمونه دیده نشده است. لازم به ذکر است که برای سنتز کامل پودر تک فاز $BaTi_4O_9$ در مایکروویو تنها ۳۵ دقیقه زمان صرف شده است. همچنین به منظور مقایسه، پودر مورد نظر در زمان‌های مختلف در دمای ۱۲۰۰°C در کوره الکتریکی کلسینه شد. نتایج نشان داد که سنتز این فاز در کوره الکتریکی به ۲ ساعت نگه‌داری در دمای ۱۲۰۰°C احتیاج داشت.تصاویر SEM نیز نشان داد که پودرهای سنتز شده در هر دو حالت آگلومره هستند و ذرات به هم جوش خورده‌اند. با این وجود اندازه این آگلومره‌ها در مایکروویو به دلیل سریع‌تر بودن فرآیند حرارت‌دهی بسیار کوچک‌تر است.

**کلمات کلیدی:** باریم تیتانات، مایکروویو، سنتز، سرامیک دی‌الکتریک مایکروویو.

## ۱- مقدمه

ترکیبات باریم تیتانات کاربردهای گسترده‌ای در صنایع سرامیک و الکترونیک علی‌الخصوص در تکنولوژی خازن‌های سرامیکی دارند. در این سیستم ترکیبات غنی از $TiO_2$ ($TiO_2$ ٪۵۰<) به دلیل داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا، خواص فروالکتریکی و ضریب دمایی مقاومت الکتریکی مثبت و اتلاف دی‌الکتریک پایین در فرکانس‌های رادیویی از مهم‌ترین ترکیبات این سیستم محسوب می‌شوند [۱].

در طی سال‌های ۱۹۷۱-۱۹۶۶، Naumann و همکارانش [۲] و همچنین Masse و همکارانش [۳] ترکیبی با ۸٪ مول $TiO_2$ با فرمول $BaTi_4O_9$(BT4) را گزارش دادند. پس از آن Rase و Roy [۴] اولین مطالعات فازی جامع را پیرامون این سیستم انجام دادند و وجود ترکیبات $Ba_2TiO_4$، $BaTiO_3$، $BaTi_2O_5$، $BaTi_3O_7$ و $BaTi_4O_9$ را برای آن گزارش دادند.

Akashi و همکارانش [۵] اولین بار تک کریستال‌های $BaTi_2O_5$ را با روش Floating Zone سنتز و خواص دی‌الکتریک آن را اندازه‌گیری کردند و بیان کردند که این ترکیب تا دمای ۱۴۲۰°C از نظر حرارتی کاملاً پایدار است. آن‌ها برای سنتز این ترکیب از مخلوط $BaCO_3$ و $TiO_2$ استفاده کردند و نشان دادند که در ابتدا دو فاز BT4 و $Ba_4Ti_{13}O_4$ تشکیل می‌شود و با ادامه فرآیند، $Ba_4Ti_{13}O_4$ با باقی مانده $TiO_2$ واکنش داده و تشکیل فاز BT4 کامل می‌گردد. فاز BT4 در نمودار فازی در محدوده‌ی غنی از $TiO_2$ ($TiO_2$ ٪۸۰<) در زیر دمای ۱۴۲۰°Cبا ترکیب $Ba_2Ti_4O_2$ در تعادل است. بنابراین در دماهای بالا در این نسبت مولی ترکیب دو فازی است و مقادیر اندکی از فاز $Ba_2Ti_9O_2$ نیز وجود خواهد داشت. در دماهای بالای ۱۴۲۸°C استحاله BT4 به صورت غیرمتجانس است که ترکیب BT4 به دو فاز $TiO_2$ و یک فاز مایع تبدیل می‌شود.

تا کنون سنتز فاز BT4 معمولاً از طریق واکنش حالت جامد گزارش شده است و بیان شده است که پودر تک فاز BT4 را به دلیل پیچیدگی در ترکیب و ساختار، نمی‌توان در دمای زیر ۱۳۰۰°C از طریق واکنش حالت جامد به راحتی سنتز کرد. این فاز معمولاً حتی بعد از گرم کردن پیش ماده‌ها



[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت نیز تشکیل نمی‌شود و فازهای $BaTi_2O_5$، $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ و $Ba_2Ti_9O_{20}$ به عنوان فازهای ثانویه در ترکیب دیده می‌شوند [۶و۷].

Yang و همکارانش [۸] برای سنتز پودر تک فاز BT4 از واکنش حالت جامد استفاده کردند. آن‌ها مواد اولیه $BaCO_3$ و $TiO_2$ را در دمای ۱۱۵۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه کردند و بیان کردند که علی‌رغم کافی بودن این دما برای تشکیل فاز BT4 در الگوی تفرق این پودر چندین پیک کوچک مربوط به فاز $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ نیز دیده می‌شود.

Liou و همکارانش [۹] فاز BT4 را بدون کلسینه کردن از طریق زینترینگ واکنشی[1] تهیه کردند. آن‌ها مقادیر استوکیومتری از $BaCO_3$ و $TiO_2$ را ابتدا به مدت ۱۲ ساعت آسیاب و پس از شکل‌دهی در دمای ۱۲۰۰°C–۱۲۸۰ به مدت ۶ ساعت زینتر کردند و توانستند به دانسیته ۹۸٪ دست یابند.

Mhaisalker و همکارانش [۱۰] گزارش کردند که آسیاب پودرهای $BaCO_3$ و $TiO_2$ با استفاده از گلوله‌های آلومینایی باعث ورود ناخالصی $Al_2O_3$ به ترکیب می‌شود که این ناخالصی در طی زینترینگ فاز ثانویه $BaAl_2Ti_6O_{16}$ را می‌دهد که در نتیجه سبب کاهش خواص دی‌الکتریکی خواهد شد.

Weng و همکارانش [۱۱] گزارش کرده‌اند که با استفاده از مواد اولیه $BaCO_3$ و $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ در حضور اسید سیتریک و اتیلن گلیکول می‌توان پودر تک فاز BT4 را سنتز کرد. آن‌ها بیان کردند که در این روش با حرارت دادن مواد اولیه بین ۷۰۰ تا ۱۳۰۰°C شیشه‌ی پلیمری جامدی بدست می‌آید. آن‌ها ثابت کردند که کلسینه کردن در دمای ۷۵۰°C باعث ایجاد فاز $BaTi_5O_{11}$ به همراه فاز ثانویه $Ba_2Ti_9O_{20}$ می‌شود؛ در حالی که کلسینه کردن در دمای ۸۰۰°C پودر تک فاز BT4 را ایجاد می‌کند.

Li و همکارانش [۱۲] پودر BT4 را با استفاده از مواد اولیه $Ba(NO_3)_2$، بوتیل تیتانات، EDTA و اسید سیتریک از روش پچینی سنتز کردند. نتایج آن‌ها حاکی از این بود که کلسینه کردن در دمای ۸۰۰°C باعث تشکیل فاز $BaTi_5O_{11}$ می‌شود؛ در حالی که فاز خالص BT4 در دمای ۱۲۰۰°C بدست خواهد آمد.

Choy و همکارانش [۱۳] نیز پودر نانوی تک فاز BT4 را با استفاده از $Ba(NO_3)_2$ و $TiCl_4$ و روش سیترات سنتز کردند و از طریق الگوی تفرق اشعه‌ی X ثابت کردند که کریستالیت‌های فاز BT4 با گرم کردن در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۱ ساعت بدست می‌آید.

Purohit و Tyagi [۱۴] نشان دادند که پودر چند فازی BT4 را می‌توان با پیش ماده‌ی نیترات- سیترات بدست آورد. آن‌ها همچنین توانستند سرامیک‌هایی با دانسیته ۹۶٪ زینتر شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۶ ساعت را از این پودر بدست آورند.

YanAze و همکارانش [۱۵] تاثیر پارامترهای آسیاب کاری را بر روی مخلوط شدن باریم کربنات و تیتانیم و تشکیل تیتانات باریم بررسی کردند. بر اساس یافته‌های آن‌ها، برای مخلوط ۱ مول باریم کربنات و ۱ مول تیتانیم که با آسیاب پر انرژی آسیاب شده بودند، تا دمای ۱۲۰۰°C دو ترکیب $BaTiO_3$ و $Ba_2TiO_4$ تشکیل می‌شود. با این وجود Balaz و همکارش [۳۷] ثابت نمودند که با آسیاب مکانیکی می‌توان دمای تشکیل ترکیبات باریم تیتانات را کاهش داد.

Cernea و همکارانش [۱۶] از طریق روش رسوب دهی و با استفاده از مواد اولیه $BaCl_2.2H_2O$، $TiCl_4$ و نمک آمونیاک ترکیب $BaTi_4O_9$را سنتز کردند. آن‌ها بیان کردند که پیش ماده‌ی این ترکیب مخلوطی از $BaC_2O_4.0.5H_2O$، $TiO(OH)_2.1.5H_2O$ است. همچنین نشان دادند که اندازه ذرات پودر کریستاله شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۲ ساعت حدود ۱۰–۳۰μm و در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ... ۱۰۰–۳۰۰nm است. آن‌ها خواص دی‌الکتریک مایکروویو ترکیب $BaTi_4O_9$ که در ۱۳۰۰°C با زمان نگهداری ۲ ساعت زینتر شده بودند را به صورت زیر بیان کردند:

$Q=3800\text{-}4000$ at 6-7 GHz=۳۸ ،$\varepsilon_r$ ، ppm/°C=۱۱$T_f$

Choy و همکارانش [۱۷] نیز با استفاده از روش پیش ماده‌های سیتراتی و با اضافه کردن SnO به ترکیب خود، پودرهایی با ابعاد نانو را تهیه کردند و اثر جانشین شدن Sn را بر روی کریستالیزاسیون و خواص دی‌الکتریک مایکروویو نمونه‌ها بررسی کردند و نشان دادند که میزان اندکی از SnO دمای زینتر ترکیب $BaTi_4O_9$ را تا ۱۲۵۰°C پایین می‌آورد و میزان تراکم نمونه‌ها تا ۹۹٪ میزان تئوری آن‌ها افزایش می‌یابد. همچنین ثابت کردند که این اکسید خواص دی‌الکتریک مایکروویو را بهبود می‌بخشد. آن‌ها

[1] Reaction Sintering





[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

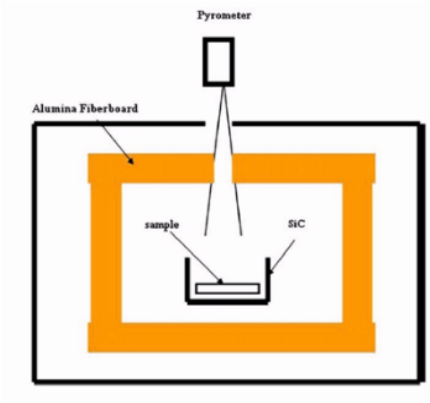
در تحقیقی دیگر [۱۸]، نیز به این موضوع اشاره کردند که سنتز پودر از طریق روش‌های سل-ژل خواص دی‌الکتریک مایکروویو را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد و دلیل این موضوع را این چنین بیان کردند که ریز شدن اندازه ذرات پودر سبب فعال شدن بیش‌تر سطح پودر و موجب بهبود زینتر می‌شود و در نتیجه خواص دی‌الکتریک مایکروویو افزایش خواهد یافت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

با توجه به اهمیت شناخت فازهای موجود در مواد اولیه، بررسی فازی و ساختار کریستالی دو پودر اکسید تیتانیم و کربنات باریم با استفاده از الگوی تفرق اشعه‌ی X انجام شد.

برای سنتز پودر، در گام اول مقادیر استوکیومتری از پودرهای کربنات باریم و اکسید تیتانیم برای خروج آب‌های اضافی و رطوبت احتمالی، در خشک کن در دمای ۱۵۰°C به مدت ۲ ساعت خشک و با آب مقطر با نسبت جرم پودر به جرم آب ۱۵ به ۱۳ و نسبت جرم پودر به جرم گلوله ۱ به ۷ و فرکانس ۵۰ هرتز به مدت ۳۰ ساعت در آسیاب لرزشی آسیاب شد. پس از آن مخلوط بدست آمده مجدداً در خشک کن با دمای ۱۲۰°C به مدت ۲ ساعت خشک شد.بررسی و ارزیابی رفتار حرارتی مواد مورد استفاده، با استفاده از آنالیز STA صورت گرفت. این آنالیز در اتمسفر هوا از دمای محیط تا ۱۲۰۰°C و با سرعت گرمایش ۱۰°C/min انجام شد. به منظور کلسینه کردن پودر؛ عملیات حرارتی از دو طریق حرارت دهی توسط امواج مایکروویو و حرارت دهی مرسوم در کوره بشرح زیر انجام شد:

الف) حرارت دهی توسط امواج مایکروویو: دستگاه مورد استفاده یک اجاق مایکروویو معمولی با فرکانس ۲/۴۵GHz و توان ۹۰۰Watt بود. برای اندازه‌گیری دما از یک پیرومتر (RAYR312MSCL2G) استفاده شد. شکل ۱ چگونگی قرارگیری پیرومتر را نشان می‌دهد. ب) حرارت دهی در کوره: پودر خشک شده در بوته آلومینایی قرار داده شد و در کوره الکتریکی در دماهای مختلف با زمان نگهداری ۰، ۳۰min، ۶۰min و ۱۲۰min حرارت داده شدند. سرعت گرم کردن کوره ۱۰°C/min و پس از حرارت دهی در دمای ماکزیمم، کوره در آن دما خاموش شد تا بطور طبیعی سرد گردد.




**شکل ۱**- نمایش دستگاه مایکروویو و چگونگی قرارگیری پیرومتر.

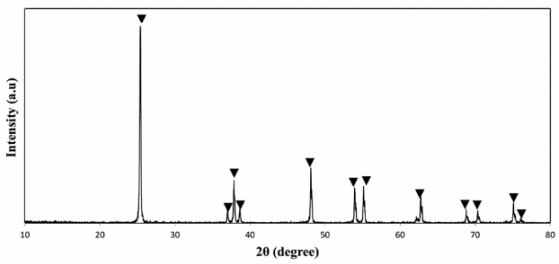
برای بررسی فازهای تشکیل شده از آنالیز XRD استفاده شد. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت Philips(Netherlands) مدل 3710 با مشخصات I=30 mA، V= 40 kV، اشعه بکار رفته $CuK_\alpha$ با طول موج 1.5404Å= بود. برای تشخیص فازی طیف در رنج ۷۰-۲۰ درجه با مشخصات step size=0.02° و time per step=1 Sec جمع آوری شد. مورفولوژی و اندازه دانه‌ها و بلورک‌ها با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه SEM مورد استفاده FE-SEM,S4160 Hitachi, Japan بود.

## ۳- نتایج و بحث

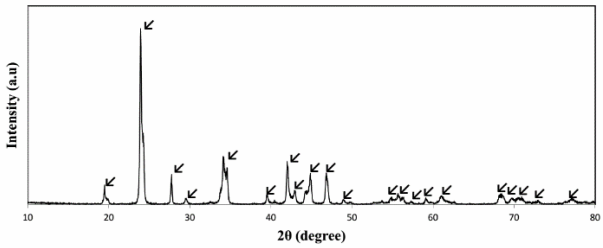
به منظور اطمینان از خلوص مواد اولیه، بررسی فازی بر روی آن‌ها انجام شد. شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب الگوی تفرق اشعه X مربوط به اکسید تیتانیم و باریم کربنات را نشان می‌دهد که حاکی از تک فاز بودن مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق است.



[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]
[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

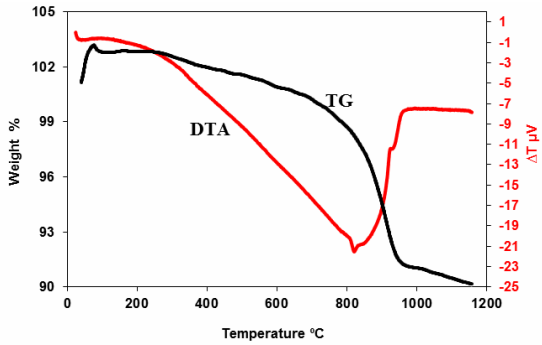



**شکل ۲**- الگوی تفرق اشعه‌ی X مربوط به $TiO_2$ (▼).




**شکل ۳**- الگوی تفرق اشعه‌ی X مربوط به $BaCO_3$ (↙).

شکل ۴ منحنی STA مخلوط ۴ مول $TiO_2$ و ۱ مول $BaCO_3$ را نشان می‌دهد. نمودار TG این منحنی نشان می‌دهد که نمونه از دمای محیط تا ۸۰۰°C کاهش وزن ناچیزی دارد. پس از آن با افزایش بیش‌تر دما تا ۱۰۰۰°C این کاهش وزن بسیار زیاد بوده که می‌توان آن را ناشی از خروج دی‌اکسید کربن از نمونه دانست. با بالارفتن دما از ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰°Cمجدداً کاهش وزن با شیب ملایم‌تری ادامه پیدا می‌کند.در نمودار DTA در دمای ۸۰۰°C یک پیک گرماگیر دیده می‌شود که می‌توان آن را مربوط به واکنش تجزیه‌ی باریم کربنات و گرماگیر بودن این واکنش دانست.Lin و همکارانش [۶] با بررسی منحنی STA مخلوط باریم کربنات و اکسید تیتانیم با نسبت مولی ۱۸/۲٪ $BaCO_3$ و ۸۱/۸٪ $TiO_2$ به این نتیجه رسیدند که نمودار STA در این نمونه پیک‌های با شدت بالایی ندارد. آن‌ها همچنین بیان کردند که در دو دمای ۸۱۰ و ۹۷۰°C دو پیک گرماگیر مشاهده می‌شود که می‌توان به تغییرات پلی مورفیک ترکیب $BaCO_3$ مربوط دانست. علاوه بر این آن‌ها در این تحقیق نشان دادند که برای این مخلوط کاهش وزن از دمای تقریبی ۶۰۰°C شروع می‌شود که به شروع تشکیل $BaTiO_3$ مربوط می‌شود. لین شروع یک واکنش گرماگیر در دمای ۱۰۲۰°C را نیز خاطر نشان ساخت که ناشی از اتلاف وزن سریع و غیر عادی و تشکیل بیش‌تر $BaTiO_3$ است که با طیف XRD نمونه‌ها در این دما نیز مطابقت دارد.




**شکل ۴**- منحنی STA مخلوط باریم کربنات و اکسید تیتانیم.

در شکل ۵ الگوی تفرق نمونه‌های سنتز شده در مایکروویو در دماهای ۴۰۰°C تا ۱۲۰۰ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در دمای ۴۰۰°C فقط پیک‌های مواد اولیه دیده می‌شود و در این دما فاز جدیدی تشکیل نشده است. با افزایش بیش‌تر دما در ۱۱۰۰°C اولین پیک از فاز BT4 ظاهر شده است. در دمای ۱۱۰۰°C علی‌رغم ظاهر شدن پیک فاز مورد نظر، چند پیک کوچک از مواد اولیه و یک فاز جدید با ترکیب $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ دیده می‌شود. که در دمای ۱۲۰۰°C ناپدید می‌شوند. در این دما کلیه

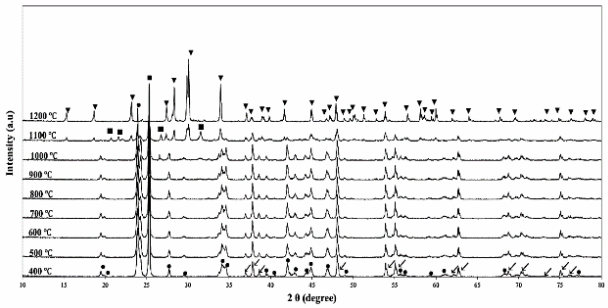




[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

پیک‌ها مربوط به فاز مورد نظر است و هیچ پیک مربوط به فاز ثانویه و مواد اولیه دیده نمی‌شود. در این دما تشکیل فاز BT4 کامل شده است. در جدول ۱ زمان لازم برای رسیدن پودر به دماهای مورد نظر آورده شده است.

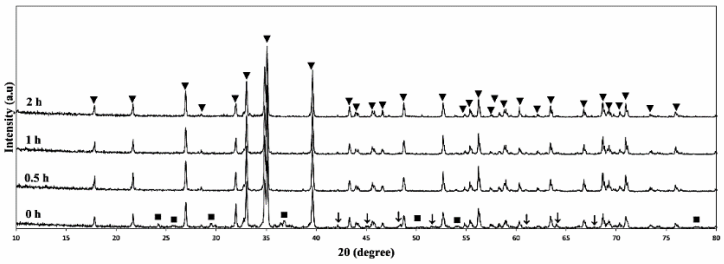



**شکل ۵**- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های سنتز شده در مایکروویو در دماهای مختلف؛
●: $BaCO_3$، ↙: $TiO_2$، ■: $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ و ▼: $BaTi_4O_9$

**جدول ۱**- زمان لازم برای رسیدن به دماهای مورد نظر در حرارت‌دهی مایکروویو

| **دما** (°C) | ۴۰۰ | ۵۰۰ | ۶۰۰ | ۷۰۰ | ۸۰۰ | ۹۰۰ | ۱۰۰۰ | ۱۱۰۰ | ۱۲۰۰ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **زمان** (min) | ۵ | ۶ | ۶ | ۷ | ۹ | ۱۳ | ۱۶ | ۲۳ | ۳۵ |

الگوی تفرق اشعه X پودر سنتز شده در کوره الکتریکی در دمای ۱۲۰۰°C در زمان‌های نگهداری ۰ تا ۲ ساعت در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان ۰ هیچ پیکی مربوط به مواد اولیه ظاهر نشده است. اما چندین پیک مربوط به فازهای ثانویه $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ و $BaTi_5O_{11}$ در این زمان مشاهده می‌شود که با افزایش زمان نگهداری این فازها به فاز اصلی BT4 تبدیل شده‌اند. و در زمان ۲ ساعت سنتز پودر کامل شده و اثری از فازهای ثانویه مشاهده نمی‌شود.




**شکل ۶**- الگوی تفرق اشعه X پودر سنتز شده در دمای ۱۲۰۰°C در زمان‌های مختلف
■: $Ba_4Ti_{13}O_{30}$، ↓: $BaTi_5O_{11}$ و ▼: $BaTi_4O_9$

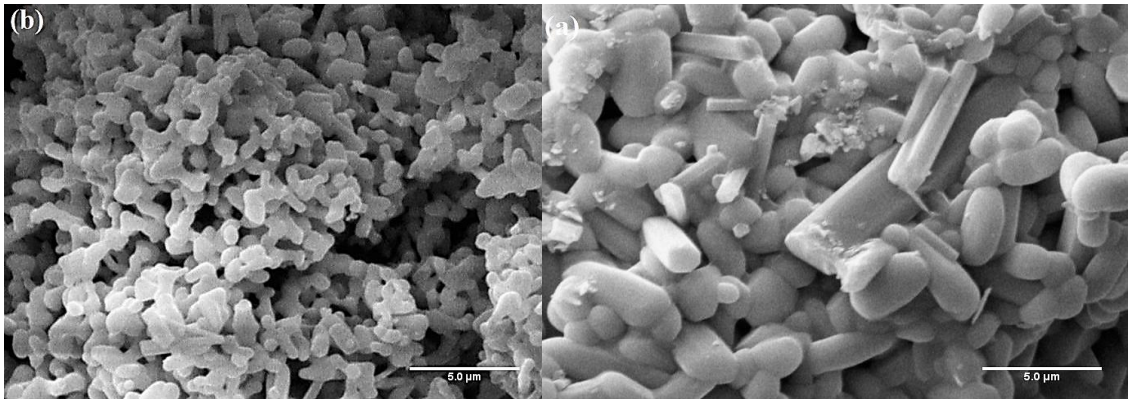
مقایسه دو روش حرارت دهی ثابت می‌کند که با توجه به کوتاه بودن زمان سنتز در مایکروویو که تنها ۳۵ دقیقه است؛ این روش برای تهیه پودر تک فاز BT4 روشی مقرون به صرفه و کارآمد است.

تصاویر SEM پودرهای سنتز شده از طریق حرارت‌دهی در مایکروویو و کوره الکتریکی در دمای ۱۲۰۰°C در شکل ۷ آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که پودرهای سنتز شده در هر دو روش آگلومره هستند. به عبارت دیگر ذرات به هم جوش خورده‌اند و ذرات بزرگ‌تری را تشکیل داده‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که ذرات پودر سنتز شده در مایکروویو کوچک‌تر و کم‌تر آگلومره شده است. این موضوع را می‌توان به سریع بودن حرارت دهی در مایکروویو مربوط دانست که باعث می‌شود ذرات فرصت به هم پیوستن و تشکیل آگلومره‌های بزرگ‌تر را نداشته باشند. علاوه بر این مشاهده می‌شود که پودر بدست آمده با استفاده از حرارت دهی در کوره الکتریکی دارای مورفولوژی ناهمگنی است و شکل برخی از ذرات به صورت میله‌ای است.این نوع ریز ساختار در تحقیقات دیگر نیز مشاهده شده است. Xu و همکارانش [۱۹] که با استفاده از پیش ماده‌های پلیمری پودر تک فاز BT4 را سنتز کردند مشاهده کردند که ذرات پودر بدست آمده شدیداً آگلومره شده هستند و اندازه این آگلومره‌ها در حدود ۱



[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]
[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

میکرومتر است. Kumar و همکارانش [۲۰] نیز که از طریق روش سل-ژل پودر BT4 را در دمای ۱۰۰۰°C سنتز کرده بودند به آگلومره شدن ذرات اشاره کرده‌اند. آن‌ها همچنین بیان کردند که آگلومره‌های تشکیل شده از طریق گردنه‌هایی به یکدیگر متصل شده‌اند که حاکی از آغاز واکنش ذرات دراین دما است. در حقیقت علیرغم اینکه سنتز از طریق واکنش‌های حالت جامد از نظر قیمت محصول روش مفیدی است اما آگلومره شدن شدید و کنترل سخت شکل ذرات از مشکلات عمده‌ی آن است. آگلومره‌ها سبب غیریکنواختی فشردگی در بدنه خام می‌شود و همین غیریکنواختی سبب متغیربودن زینتر نمونه می‌شود. متغیر بودن زینتر شدن هنگامی رخ می‌دهد که نواحی مختلف قطعه با سرعت‌های مختلف منقبض شود. این حالت مشکلات جدی مثل، گسترش تخلخل و حفره‌های ترک مانند در بدنه‌ی زینتر شده را ایجاد می‌کند؛ بنابراین در این روش به یک مرحله آسیاب پس از سنتز هم نیاز است.




**شکل ۷**- تصاویر SEM پودر سنتز شده در a) کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۰°C b) کوره مایکروویو.

## ۴- نتیجه‌گیری

- با استفاده از حرارت دهی مایکروویو امکان سنتز فاز BT4 در دمای ۱۲۰۰°C وجود دارد. زمان کل حرارت دهی از دمای اتاق به این دما ۳۵ دقیقه می‌باشد. سنتز فاز فوق بدون تشکیل فاز ثانویه بود و یا اینکه میزان فاز ثانویه بسیار ناچیز بود. این در حالی است که با استفاده از حرارت دهی در کوره الکتریکی این فاز در ۱۲۰۰°C بعد از ۱۲۰ دقیقه حرارت دهی در این دما تشکیل گردید. با توجه به سرعت گرمایش ۱۰°C/min، درکل ۲۴۰ دقیقه زمان برای تشکیل فاز در کوره الکتریکی لازم است. این نتیجه برتری حرارت دهی مایکروویو نسبت به حرارت دهی در کوره الکتریکی را نشان می‌دهد.
- با توجه به نتایج پراش اشعه X، در حرارت دهی توسط امواج مایکروویو تشکیل فاز BT4 از دمای ۱۱۰۰°C آغاز و در دمای ۱۲۰۰°C تکمیل می‌گردد.
- آنالیز STA نشان داد که از دمای حدود ۸۰۰°C تا ۱۰۰۰ اتلاف وزن شدید در نمونه مشاهده می‌شود که می‌توان به خروج $CO_2$ مربوط دانست.
- در نمودار DTA مخلوط باریم کربنات و اکسید تیتانیم در دمای حدود ۸۰۰ °C یک پیک گرماگیر وجود دارد که می‌توان به تجزیه کربنات باریم نسبت داد.
- آنالیز SEM نشان داد که در هر دو روش حرارت دهی مایکروویو و حرارت دهی در کوره الکتریکی ذرات سنتز شده از ذرات کوچک‌تر به هم جوش خورده تشکیل گردیده‌اند. به عبارت دیگر پودرهای بدست آمده در هر دو روش شدیداً آگلومره هستند.
- با توجه به نتایج SEM مشاهده شد که آگلومره‌های تشکیل شده با حرارت دهی در مایکروویو بسیار کوچک‌تر از کوره الکتریکی بودندکه می‌توان به سریع بودن فرآیند حرارت دهی در مایکروویو اشاره کرد که سبب می‌شود آگلومره‌ها فرصت بزرگ شدن و رشد نداشته باشند. مورفولوژی ذرات سنتز شده در کوره الکتریکی دارای ذرات میله‌ای شکل بوده که به ذرات کروی جوش خورده‌اند. در حالی که چنین مورفولوژی در نمونه سنتز شده در مایکروویو مشاهده نمی‌شود.



[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]
[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]

## مراجع


[1] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, Microwave Electronics (Measurement and Materials Characterization): John Wiley & Sons, 2004.

[2] J. Naumann, J. Plotner, and K. Stellenberger, "Dielectric properties of compositions in the barium oxide-titanium dioxide system.," Hermsdorfer Tech. Mitt., vol. 10, pp. 947-950, 1970.

[3] D.J.Masse, R.A.Purcel, D.W.Readey, E.A.Maguire, and C.P.Hartwig., "New low loss high k temperature compensated dielectric for microwaveapplications.," Proc. IEEE., vol. 59, pp. 1628-1629, 1971.

[4] D. E. Rase and R. Roy, "Phase equilibria in the system $BaO-TiO_2$," J. Am. Ceram. Soc., vol. 38, pp. 102-113, 1955.

[5] Takaya Akashi, Hiroaki Iwata, and T. Goto, "Preparation of $BaTi_2O_5$ Single Crystal by a Floating Zone Method," Materials Transactions,, vol. 44, pp. 802-804, 2003.

[6] W.-Y. Lin, R. A. Gerhardt, R. F. Speyer, and J. Y. Hsu., "Thermal processing and properties of $BaTi_4O_9$ and $Ba_2Ti_9O_{20}$ dielectric resonators. ," J. Mater. Sci., vol. 34, pp. 3021-3025, 1999.

[7] M.-H. Weng, T. J. Liang, and C.-L. Huang., "Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of $BaTi_4O_9$ ceramics prepared by the polymeric precursor method.," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 22, pp. 1693-1698, 2002.

[8] CHENG-FU YANG, SHI-HONG LO, and C.-M. CHENG, "Effect of glass addition on $BaTi_4O_9$ microwave ceramics," JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 17, pp. 1029-1032, 1998.

[9] Yi-Cheng Liou, Chi-Ting Wu, Ko-Hao Tseng, and T.-C. Chung, "Synthesis of $BaTi_4O_9$ ceramics by reaction-sintering process," Materials Research Bulletin, vol. 40, pp. 1483-1489, 2005.

[10] S. G. Mhaisalker, D. W. Readey, and S. A. Akbar., "Processing and characterization of $BaTi_4O_9$," J. Am. Ceram. Soc., vol. 72, pp. 2154-2158, 1989.

[11] M. H. Weng, T.-J. Liang, and C.-L. Huang., "Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of $BaTi_4O_9$ ceramics prepared by the polymeric precursor method.," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 22, pp. 1693-1698, 2002.

[12] F. Li, L.-Q. Weng, G.-Y. Xu, S.-H. Song, and J.Yu, "Synthesis and characterization of microwave dielectric $BaTi_4O_9$ ceramics via EDTA–citrate gel process," Materials Letters 59 (2005) 2973 – 2976, vol. 59, pp. 2973 - 2976, 2005.

[13] J.-H. Choy, Y.-S. Han, J.-T. Kim, and Y.-H. Kim., "Citrate route to ultrafine barium polytitanates with microwave dielectric properties.," J. Mater. Chem., vol. 51, pp. 57-63, 1995.

[14] a. R. Purohit and A. Tyagi., "Autoignition synthesis of nanocrystalline $BaTi_4O_9$ powder.," J. Mater. Chem., vol. 12, pp. 312-316, 2002.

[15] C. Gomez-YanÄez, C. Benitez, and H. Balmori-Ramirez, "Mechanical activation of the synthesis reaction of $BaTiO_3$ from a mixture of $BaCO_3$and $TiO_2$p owders," Ceramics International, vol. 26, pp. 271-277, 2000.

[16] Marin Cernea, Elena Chirtop and Dana Neacsu, Iuliana Pasuk, and S. Iordanescu, "Preparation of $BaTi_4O_9$ from Oxalates," J. Am. Ceram. Soc., , vol. 85[2], pp. 499 -503, 2002.

[17] "Citrate Route to Sn-Doped $BaTi_4O_9$ with Microwave Dielectric Properties," J. Am. Ceram. Soc., vol. 81[12], pp. 3197-204, 1998.

[18] J. H. Choy, Y. S. Han, J. H. Sohn, and M. Itoh, "'Microwave Characteristics of $BaO-TiO_2$ Ceramics Prepared via a Citrate Route," J. Am. Ceram. Soc., vol. 78, pp. 1169-72, 1995.

[19] Y. Xu, X. Yuan, P. Lu, and G. Huang, "Effects of pH and citric acid contents on the synthesis of $BaTi_4O_9$ via polymeric precursor," Materials Chemistry and Physics, vol. 96, pp. 427-432, 2006.

[20] S. Kumar, V. S. Raju, and T. R. N. Kutty, "Preparation of $BaTi_4O_9$ and $Ba_2Ti_9O_{20}$ ceramics by the wet chemical gel-carbonate method and their dielectric properties," Materials Science and Engineering: B, vol. 142, pp. 78-85, 2007.


[ Downloaded from jicers.ir on 2025-11-18 ]

[ DOR: 20.1001.1.17353351.1397.1.53.3.8 ]