

بررسی افزودنی اکسید تیتانیوم بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی اکسید روی

فصلنامه
سرامیک ایران

اسماعیل صادقی ده چناری، هاجر احمدی مقدم*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد



نویسندگان مسئول:

دکتر هاجر احمدی مقدم، مهندس

اسماعیل صادقی ده چناری

دانشگاه شهرکرد

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۲۵ تا ۳۳

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۷/۰۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۹/۱۷

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.4.3

چکیده: اکسید روی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد به صورت گسترده در زمینه‌های مختلف از قبیل دستگاه‌های الکترونیک، مبدل‌های پیزوالکتریک، وریستورها، کاتالیست‌ها و فوتوالکتریک استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر، تأثیر افزودنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر خواص سرامیک اکسید روی مطالعه شد. مقادیر ۵/۰، ۱ و ۲ درصد وزنی TiO_2 به اکسید روی افزوده و خواص مختلف شامل چگالی، رفتار فازی، ریزساختار و خواص دی الکتریک اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با چگالی نسبی بالا و در حد ۹۸ درصد چگالی تئوری با عملیات تف جوشی در دمای $1250^{\circ}C$ حاصل شد. طبق نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD)، افزودنی TiO_2 منجر به ایجاد فاز ثانویه Zn_2TiO_4 در اکسید روی می‌شود و با افزایش مقدار TiO_2 مقدار فاز ناخالصی افزایش و میزان جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای پایین‌تر بیشتر می‌شود. نتایج بررسی ریزساختار نشان داد افزودنی TiO_2 تأثیر چشمگیری بر ریز ساختار اکسید روی خواهد داشت به گونه‌ای که با افزایش مقدار افزودنی TiO_2 رشد دانه کاهش می‌یابد. افزودنی TiO_2 باعث کاهش خواص ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک اکسید روی به میزان قابل توجهی شد. با افزودن ۲ درصد وزنی TiO_2 ، ثابت دی الکتریک اکسید روی از مقدار ۴۸۲۰۰ به ۱۴۰۰ و مقدار اتلاف دی الکتریک اکسید روی از مقدار ۲۰ به ۵/۴ اندازه‌گیری شده در فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز کاهش یافت. کاهش در مقدار ثابت دی الکتریک اکسید روی می‌تواند به اندازه دانه کوچکتر، وجود فاز ناخالصی و عیب جای خالی کاتیون در حضور افزودنی TiO_2 نسبت داده شود.

کلمات کلیدی: اکسید روی، اکسید تیتانیوم، چگالی، رفتار فازی، ثابت دی الکتریک، ریزساختار.

۱- مقدمه

مواد دی الکتریک با ضریب گذردهی (GP^1) بالا به دلیل نیاز و ضرورت کوچک‌سازی قطعات الکترونیک و هم چنین کاربرد در سیستم‌های ذخیره انرژی مانند خازن‌های سرامیکی چند لایه مورد توجه هستند. چند نوع مواد GP با ضریب گذردهی بالاتر از هزار توسعه و معرفی شده‌اند. در مواد پروسکایت پایه تیتانات باریم پدیده GP به دو مکانیزم پدیده فروالکتریک و ظرفیت لایه سد داخلی ($IBLC^2$) نسبت داده می‌شود. در موادی مانند اکسید نیکل دوپ شده با Li، Ti و اکسید مس پدیده $IBLC$ دلیل CP گزارش شده است. اخیراً یک مکانیزم پلاریزا سیون دی الکتریک جدید یعنی دوقطبی‌های عیب الکترون پین شده ($EPDD^3$) برای توضیح پدیده GP در TiO_2 دوپ شده با In و Nb معرفی شده است. هم چنین گزارش شده است که در سرامیک‌های اکسید روی دوپ شده با Mg ضریب گذردهی بالا که به مقدار 10^4 می‌رسد، به دلیل مکانیزم $IBLC$ است [۱-۳].

اکسید روی (ZnO) به دلیل خواص نیمه رسانا، الکترونیکی، نوری و فرو مغناطیس خود در بسیاری از تکنولوژی‌ها مانند ترانزیستورها،

¹ colossal dielectric permittivity

² internal barrier layer capacitance (IBLC) of Schottky barriers.

³ electron-pinned defect dipole mechanism

حافظه‌ها، انتشار دهنده‌های اشعه ماوراء بنفش، حسگرهای گازی، رساناهای شفاف، وسایل نوری، کاتالیزورها، سلول‌های خورشیدی و هم چنین در مواد ضد باکتری، زیست پزشکی و پیژو الکتریک کاربرد دارد [۴-۶].

یکی از روش‌ها رایج برای بهبود و تغییر خواص مواد به ویژه در سرامیک‌ها استفاده از افزودنی‌ها است. خواص مختلف اکسید روی مانند نوری، الکتریکی و ساختاری می‌تواند توسط مواد افزودنی

کنترل و ارتقاء یابد. چاند و همکارانش گزارش کردند حضور دوپنت کروم در ساختار ZnO منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک و افزایش اتلاف دی‌الکتریک آن می‌شود. ورود یون کروم در ساختار ZnO منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها شد که می‌تواند چرخش دوقطبی‌ها را دشوار کند و در نتیجه باعث افت در ثابت دی‌الکتریک و افزایش اتلاف دی‌الکتریک شود [۷]. تاثیر استفاده از افزودنی کربنات پتاسیم بر خواص مختلف ZnO بررسی شد. کربنات پتاسیم منجر به افزایش ثابت دی‌الکتریک و هم چنین افزایش اتلاف دی‌الکتریک ZnO شد. افزایش در ثابت دی‌الکتریک به افزایش اندازه دانه‌ها با استفاده از افزودنی کربنات پتاسیم نسبت داده شد [۸]. در تحقیقی به بررسی یون لیتیم و آلومینیوم با ترکیب $(Li_x, Al_y)Zn_{1-x-y}O$ بر خواص دی‌الکتریک ZnO پرداخته شد. مقدار ثابت دی‌الکتریک وابسته به مقدار افزودنی‌های اضافه شده بود و ترکیب $(Li_{0.033}, Al_{0.067})Zn_{0.99}O$ به عنوان ترکیب بهینه با مقدار ثابت دی‌الکتریک بالا (۹۸۶۲) گزارش شد [۹]. کاهش در ثابت دی‌الکتریک ZnO در نمونه‌های دوپ شده با Pr به دلیل ایجاد چگالی بالا عیوب در شبکه ZnO و کرنش ایجاد شده در شبکه بلوری ZnO به دلیل بزرگتر بودن شعاع افزودنی Pr^{3+} (۱/۰۱ Å) نسبت به کاتیون Zn^{2+} (۰/۷۴ Å) نسبت داده شد [۱۰].

در تحقیق حاضر به بررسی تاثیر افزودنی اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر خواص سرامیک ZnO پرداخته می‌شود. به دلیل شعاع یونی نزدیک Ti^{4+} (۰/۷۶ Å) به شعاع یونی Zn^{2+} (۰/۷۴ Å) اکسید تیتانیوم به عنوان افزودنی انتخاب شد. به این منظور مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی TiO_2 به پودر ZnO افزوده شد و نمونه‌ها با روش پرس تهیه و بعد از تف جوشی، خواص مختلف شامل خواص دی‌الکتریک و ریزساختار مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این مطالعه از پودر نانو اکسید روی (شرکت مرک با درجه خلوص % ۹۹/۹) و پودر نانو اکسید تیتانیوم (شرکت مرک با درجه خلوص % ۹۹/۹) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی TiO_2 به ZnO اضافه شد. به منظور دست یابی به مخلوط یکنواخت از آسیاب سیاره ای استفاده شد. پودرها توزین شده به درون ظرف آسیاب با جنس پلیمر فشرده وارد شد و گلوله‌های آلومینایی با قطر به قطر ۵ میلی متر و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و اتانول نیز به درون ظرف آسیاب اضافه شد و به مدت ۴ ساعت تحت عملیات آسیاب سایشی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از خشک شدن دوغاب، پودر حاصل با مقدار ۵ درصد وزنی چسب آلی پلی وینیل الکل به منظور بهبود استحکام خام نمونه‌ها به صورت یکنواخت مخلوط شد. از روش پرس تک محوره و فشار ۲۰۰ MPa برای تهیه نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۱۳ mm و ضخامت در حد ۲ mm استفاده شد. نمونه‌های خام ابتدا تا دمای $700^{\circ}C$ با سرعت حرارت دهی $3^{\circ}C/min$ حرارت و در این دما به مدت ۲ ساعت برای خروج آرام چسب قرار گرفتند. در ادامه با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}C/min$ تا دمای $1250^{\circ}C$ حرارت و در این دما به مدت ۴ ساعت نگه داشته شد. لازم به ذکر است این دما بر اساس چگالی اندازه گیری شده به عنوان دمای بهینه تف جوشی انتخاب شد. چگالی نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 تعیین شد. با استفاده از دستگاه پراش اشعه x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 تشعشع Cu-ka با طول موج 1.542 \AA آنالیز فازی نمونه‌ها انجام گرفت. ثابت دی‌الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LCR-meter مدل OCT1010 در دمای اتاق اندازه گیری شد. برای اندازه گیری خواص دی‌الکتریک در ابتدا سطح نمونه‌ها با چسب نقره الکتروگذاری شدند. برای بررسی ریز ساختار نمونه‌ها از دستگاه میکرو سکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, model 450 FEG, FEI QUANTA) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

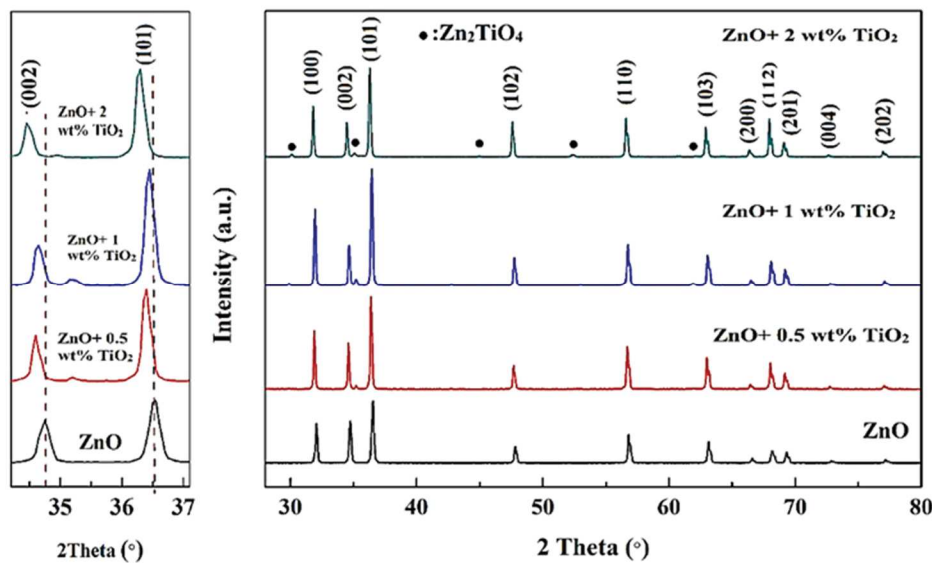
در جدول ۱ نتایج مربوط به چگالی ظاهری، درصد تخلخل باز و درصد چگالی نسبی برای نمونه‌ها مختلف آورده شده است. طبق

نتایج، چگالی نسبی همه نمونه‌ها بالاتر از ۹۸ در صد چگالی تئوری است که نشان دهنده چگالش مناسب نمونه‌ها خواهد بود. مقدار تخلخل باز نیز در تمامی نمونه‌ها کمتر از یک درصد به دست آمد.

جدول ۱- نتایج مربوط به چگالی ظاهری، درصد تخلخل باز و درصد چگالی نسبی نمونه‌ها.

ترکیب	دانسیتته ظاهری (g/cm ³)	درصد دانسیته نسبی	% درصد تخلخل باز
ZnO	۵/۵۱۳	۹۸/۳	۰/۵۴
ZnO+ 0.5 wt% TiO ₂	۵/۵۳۲	۹۸/۶	۰/۴۳
ZnO+ 1 wt% TiO ₂	۵/۵۳۴	۹۸/۷	۰/۳۴
ZnO+ 2 wt% TiO ₂	۵/۵۴۵	۹۸/۸	۰/۴۰

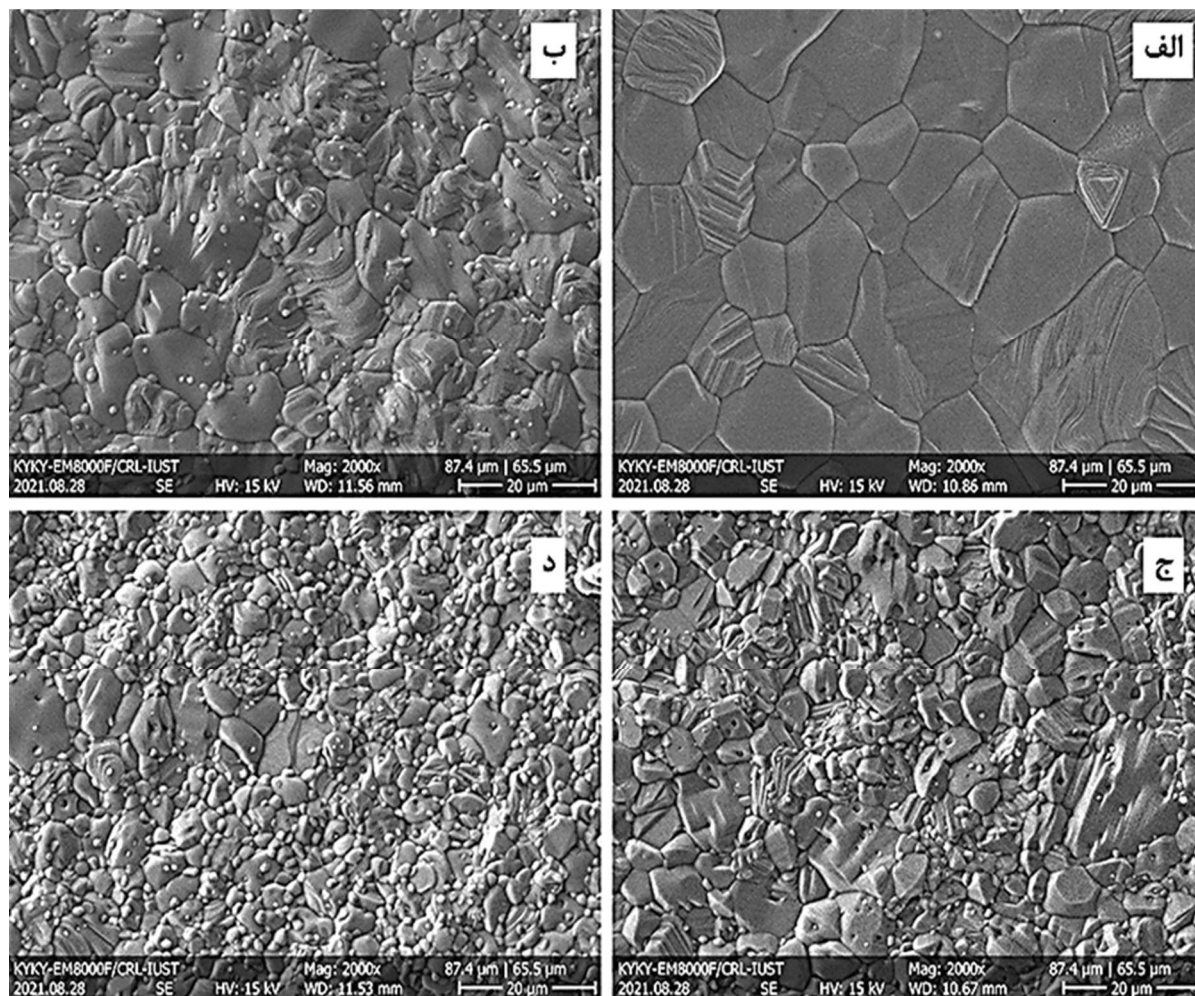
شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های تف جوشی شده حاوی درصد متفاوت TiO₂ را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی تفرق شناسایی شده مربوط به ZnO و ترتزایت با ساختار هگزاگونال و گروه فضایی P63mc مطابق با الگوی مرجع با کد JCPDS No 36-1451 هستند [۱۱]. طبق شکل ۱ در تمامی نمونه‌های حاوی افزودنی TiO₂ پیک‌های فرعی دیگری نیز مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار TiO₂ شدت این پیک‌ها نیز کمی افزایش یافته است. با آنالیز مشخص شد این پیک‌ها مربوط به ترکیب Zn₂TiO₄ مطابق با الگوی مرجع با کد JCPDS No 00-019-1483 هستند. در شکل ۱ جابجایی مختصر پیک‌ها به سمت زوایای تفرق پایین‌تر در نمونه‌های حاوی مقدار کم TiO₂ نسبت به ZnO قابل مشاهده است که به شعاع یونی کمی بزرگتر Ti⁴⁺ (Å) ۰/۷۶ نسبت به شعاع یونی Zn²⁺ (Å) ۰/۷۴ مربوط می‌شود [۲]. میزان جابجایی در نمونه حاوی ۲ درصد وزنی TiO₂ بیشتر است که می‌تواند به دلیل کرنش ناشی از مقدار فاز ثانویه بیشتر باشد.



شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌ها ZnO حاوی درصد متفاوت TiO₂.

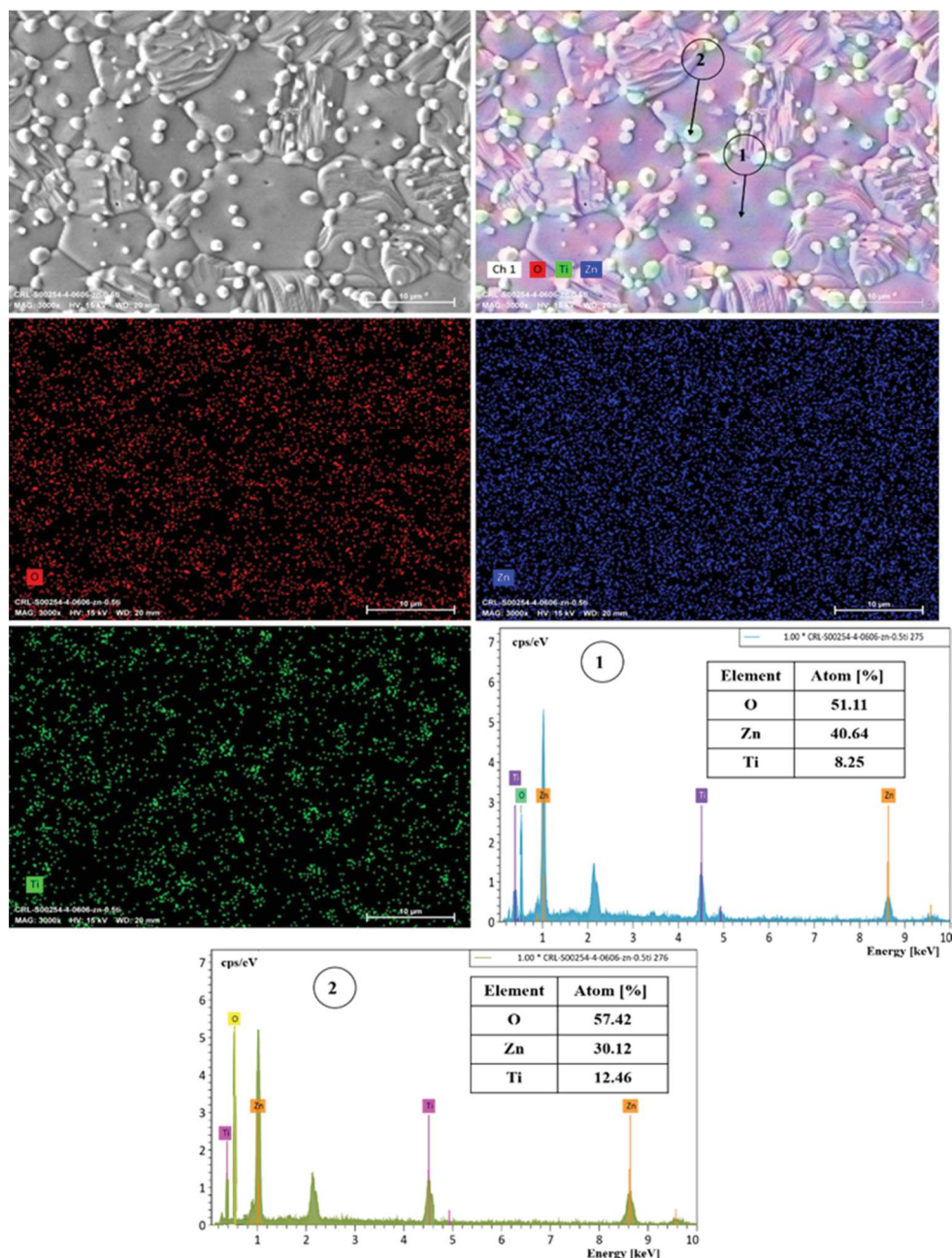
تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌ها ZnO حاوی درصد متفاوت TiO₂ در شکل ۲ مشاهده می‌شود. طبق تصاویر، افزودنی TiO₂ منجر به تغییر چشمگیری در مورفولوژی دانه‌های ZnO می‌شود و هم چنین اندازه دانه‌های سرامیک اکسید روی در حضور افزودنی TiO₂ کاهش یافته است. اندازه دانه‌ها ریز ساختار سرامیک اکسید روی با افزایش مقدار افزودنی TiO₂ کاهش بیشتری می‌یابد. برخی از افزودنی‌ها می‌توانند از طریق کاهش قابلیت تحرک مرزهای دانه منجر به جلوگیری از رشد دانه و در نتیجه ایجاد ریزساختار ریز دانه شوند [۱۲، ۱۳]. با توجه به تصاویر SEM، افزودنی TiO₂ از رشد دانه سرامیک اکسید روی در مرحله تف جوشی جلوگیری کرده است. همان گونه که در آنالیز فازی اشاره شد، در نمونه‌های حاوی افزودنی TiO₂، فاز ثانویه Zn₂TiO₄ مشاهده شد که مقدار این فاز با افزایش مقدار افزودنی بیشتر می‌شود. معمولاً فازهای ثانویه تمایل به قرار گیری در مرزهای دانه

دارند و با قرار گیری در مرزهای دانه باعث کاهش تحرک مرزهای دانه و در نتیجه کاهش اندازه دانه خواهند شد. یک پارامتر مهم در خواص دی الکتریک اندازه دانه است. وقتی اندازه دانه ریز ساختار سرامیک دی الکتریک ریز با شد (از یک حد مشخص کمتر که در سرامیک های دی الکتریک مختلف با هم متفاوت است) می تواند باعث افت خواص دی الکتریک به ویژه ثابت دی الکتریک به دلیل دشوار شدن چرخش دو قطبی ها شود [۳،۱].



شکل ۲ - تصاویر SEM سطح شکست الف) اکسید روی، ب) حاوی ۰/۵ درصد TiO_2 ، ج) حاوی ۱ درصد TiO_2 و د) حاوی ۲ درصد TiO_2 .

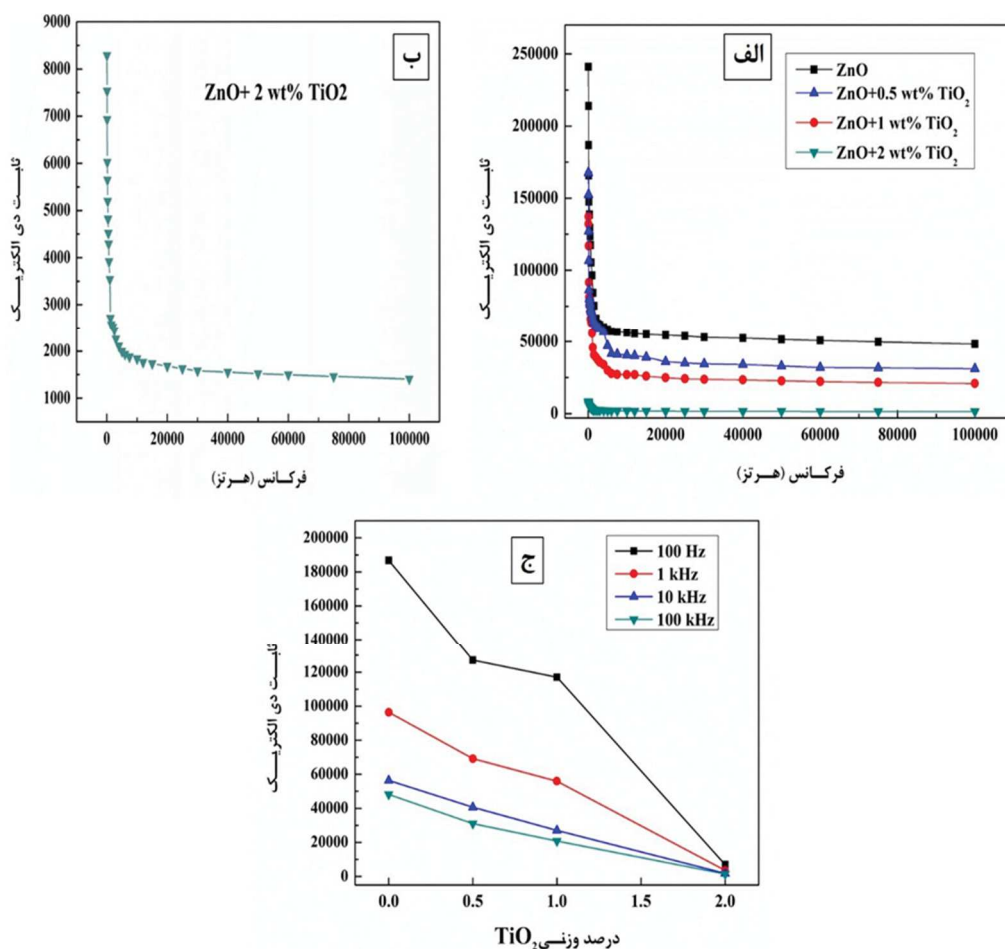
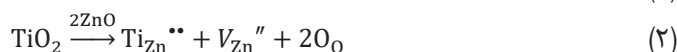
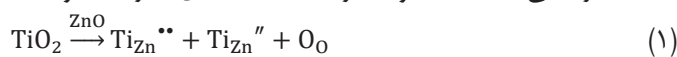
در شکل ۳ تصویر SEM از سطح و هم چنین آنالیز عنصری نمونه اکسید روی حاوی ۰/۵ درصد TiO_2 آورده شده است. در تصویر SEM از سطح این نمونه دانه های کروی شکل ریز قابل مشاهده است. این دانه های کروی بیشتر در مرزهای بین دانه ای به ویژه محل تقاطع چند دانه تجمع دارند. در آنالیز عنصری MAP توزیع عناصر Zn, O, Ti شناسایی شده است. توزیع افزودنی Ti تقریباً به صورت یکنواخت است و مقدار آن در نقاط کروی بیشتر مشاهده می شود. آنالیز EDS از دو نقطه متفاوت در شکل ۳ نشان می دهد که از نظر درصد اتمی عناصر در نقاط کروی شکل با زمینه متفاوت است و می توان نتیجه گیری نمود این نقاط کروی شکل فاز ناخالصی هستند. فاز ناخالصی با تجمع در محل تقاطع دانه ها می توانند مانع رشد دانه های سرامیک اکسید روی در طی فرآیند تفجوشی شوند.



شکل ۳- تصویر SEM از سطح و هم چنین آنالیز عنصری نمونه اکسید روی حاوی ۵/۰ درصد TiO_2 .

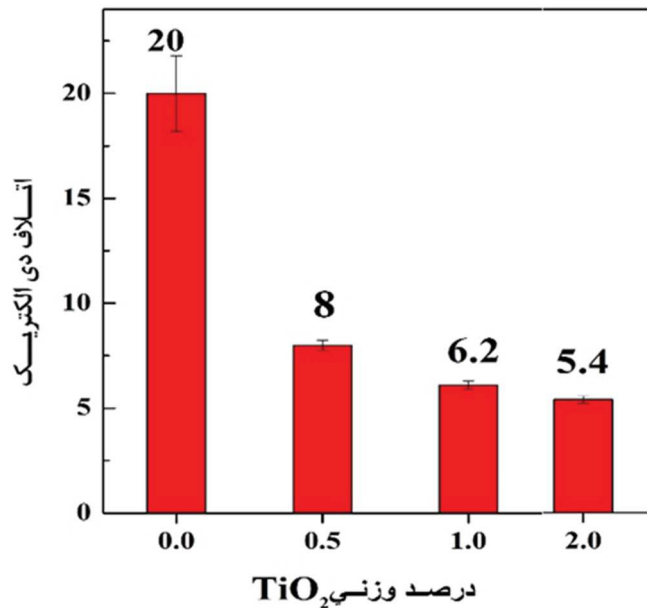
شکل ۴ الف تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های حاوی در صد متفاوت TiO_2 اندازه گیری شده در محدوده فرکانس ۵۰ هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز در دمای اتاق را نشان می‌دهد. شکل ۴ ب نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک با فرکانس مربوط به نمونه‌ها حاوی ۲ درصد TiO_2 را واضح تر نشان می‌دهد. هم چنین تغییرات ثابت دی‌الکتریک اکسید روی بر حسب مقدار TiO_2 در چند فرکانس متفاوت در شکل ۴ ج آورده شده است. تشکیل دوقطبی‌ها در مواد دی‌الکتریک از طریق مکانیسم‌های قطبش صورت می‌گیرد. چهار مکانیسم ایجاد دوقطبی‌ها شامل الکترونی، یونی، مولکولی و بارفضایی هستند. تعداد مکانیسم‌های فعال بستگی به فرکانس میدان اعمالی دارد. در فرکانس‌های بالا، برخی از دوقطبی‌ها نمی‌توانند جهت قطب‌های خود را هماهنگ با میدان اعمالی تعویض کنند، بنابراین غیر فعال می‌شوند. اندازه دوقطبی‌ها در قطبش بار فضایی نسبت به مکانیسم‌های دیگر بزرگتر است و تنها در فرکانس‌های پایین فعال هستند. پس در فرکانس‌های بالا، به دلیل غیر فعال شدن قطبش بار فضایی، مقدار ثابت دی‌الکتریک

کاهش می‌یابد [۱۳]. طبق نتایج به دست آمده، افزودنی TiO_2 منجر به افت ثابت دی‌الکتریک اکسید روی می‌شود و این کاهش به شدت وابسته به مقدار TiO_2 است به گونه‌ای که با افزایش مقدار TiO_2 از ۰/۵ به ۱ درصد کاهش شدیدی در ثابت دی‌الکتریک مشاهده می‌شود. میزان کاهش به فرکانس اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک نیز وابسته است. به عنوان مثال، در فرکانس ۱۰۰ هرتز با افزودن ۲ درصد وزنی TiO_2 ، ثابت دی‌الکتریک اکسید روی از مقدار ۱۸۶۸۲۰ به ۶۹۳۰ کاهش می‌یابد (حدود ۲۵ برابر کاهش) و در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز ثابت دی‌الکتریک اکسید روی از مقدار ۴۸۲۰۰ به ۱۴۰۰ کاهش یافت (حدود ۳۳ برابر کاهش). کاهش در مقدار ثابت دی‌الکتریک اکسید روی در حضور افزودنی TiO_2 می‌تواند به اندازه دانه کوچکتر و وجود فازهای ناخالصی نسبت داده شود. در اثر جایگزینی یون‌های Ti^{4+} به جای Zn^{2+} در شبکه اکسید روی برای حفظ خنثایی الکتریکی در شبکه بلوری امکان دو معادله ۱ و ۲ وجود دارد. در معادله ۱ تعداد کاتیون‌ها برابر شده است و دو یون Ti^{4+} جایگزین دو یون Zn^{2+} در ساختار بلوری می‌شود و در این حالت برای حفظ خنثایی الکتریکی یک اکسیژن به صورت بین نشین در شبکه قرار می‌گیرد. در معادله ۲ تعداد آنیون‌ها برابر شده است و در این حالت برای حفظ خنثایی الکتریکی یک جای خالی کاتیون روی در شبکه ایجاد می‌شود. از نظر انرژی آزاد، احتمال ایجاد جای خالی کاتیون روی و واکنش ۲ به دلیل کوچکتر بودن اندازه جای خالی کاتیون و ایجاد کرنش و تنش کمتر در شبکه بلوری می‌تواند بیشتر باشد. حضور عیب جای خالی کاتیون روی می‌تواند بر مکانیزم‌های پلاریزا سیون به ویژه در عملکرد لایه مرزهای دانه تاثیر منفی داشته باشد و منجر به افت ثابت دی‌الکتریک شود [۳].



شکل ۴- الف) تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها با فرکانس، ب) تغییرات ثابت دی‌الکتریک برای نمونه حاوی ۲ درصد وزنی TiO_2 و ج) تغییرات ثابت دی‌الکتریک ZnO بر حسب مقدار TiO_2 در چند فرکانس متفاوت.

در شکل ۵ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک ZnO بر حسب مقدار افزودنی TiO_2 اندازه‌گیری شده در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز آورده شده است. اکسید روی به دلیل نیمه‌رسانا بودن، مقدار اتلاف دی‌الکتریک بسیار بالایی دارد به گونه‌ای که در فرکانس‌های پایین مقدار اتلاف دی‌الکتریک حدود ۱۰۰ برای اکسید روی گزارش شده است [۱۴]. همان‌گونه که در شکل‌های ۵ مشاهده می‌شود افزودنی TiO_2 منجر به کاهش چشمگیری در مقدار اتلاف دی‌الکتریک اکسید روی می‌شود. طبق نتایج دیگر محققان به طور معمول وقتی سرامیک دی‌الکتریک مقدار ثابت دی‌الکتریک بالاتری دارد، اتلاف دی‌الکتریک آن نیز بالا خواهد بود [۸، ۱۰، ۱۴]. همان‌گونه که نتایج ثابت دی‌الکتریک نشان داد در حضور افزودنی‌ها مقدار ثابت دی‌الکتریک اکسید روی کاهش شدیدی یافته است و در این نمونه‌ها با ثابت دی‌الکتریک کمتر انتظار اتلاف دی‌الکتریک کمتر نسبت به اکسید روی نیز وجود دارد.



شکل ۵- تغییرات اتلاف دی‌الکتریک ZnO بر حسب مقدار افزودنی TiO_2 .

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی تاثیر افزودنی TiO_2 (در مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی) بر خواص مختلف سرامیک اکسید روی پرداخته شد. نتایج این مطالعه نشان داد افزودنی TiO_2 حتی در مقدار کم ۰/۵ درصد وزنی باعث ایجاد فاز ثانویه و ناخالصی در سرامیک اکسید روی خواهد شد. هم‌چنین ریز ساختار سرامیک اکسید روی در حضور افزودنی TiO_2 تغییر چشمگیری پیدا کرد و اندازه دانه‌ها کاهش یافت. بنابراین افزودنی TiO_2 مانع رشد دانه‌ها سرامیک اکسید روی شده بود. با افزایش مقدار افزودنی TiO_2 ، مقدار ثابت دی‌الکتریک اکسید روی کاهش می‌یابد. این کاهش در ثابت دی‌الکتریک در حضور افزودنی TiO_2 را می‌توان به اندازه دانه کوچکتر و دشوار شدن چرخش دوقطبی‌ها نسبت داد.

مراجع

- [1] H. V. S. Pessoni, P. Banerjee, A. Franco, "Colossal dielectric permittivity in Co-doped ZnO ceramics prepared by a pressure-less sintering method", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20 [45] 28712–28719.
- [2] D. Huang, L. Zhifu, L. Yongxiang, L. Yun, "Colossal permittivity and dielectric relaxation of (Li, In) Co-doped ZnO ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698, 200-206.
- [3] R.L.D.S.e Silva, P. Banerjee, A.F. Júnior, "Functional properties of donor-and acceptor-co-doped high dielectric constant zinc oxide ceramics", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21 [18] 9456-9464.
- [4] Y.J. Lin, J.S. Huang, H.C. Chang, C.Y. Chuang, M.H. Lin, "Effects of the addition of graphene on the defect-related photoluminescent and electrical properties of n-type ZnO thin films," *Journal of Luminescence*, 2021, 118599.
- [5] A.M. Eyvaraghi, E Mohammadi, N. Manavizadeh, E. Nadimi, L. Ma'mani, F.A. Broumand, M.A. Zeidabadi,



- "Experimental and density functional theory computational studies on highly sensitive ethanol gas sensor based on Au-decorated ZnO nanoparticles," *Thin Solid Films*, 2021, 139014.
- [6] S. Boulahlib, K. Dib, M. Özacar, Y. Bessekhouad, "Optical, dielectric, and transport properties of Ag-doped ZnO prepared by Aloe Vera assisted method," *Optical Materials*, 2021, 113, 110889.
- [7] O. Gürbüz, M. Okutan, "Structural, electrical, and dielectric properties of Cr doped ZnO thin films: Role of Cr concentration," *Applied Surface Science*, 2016, 387, 1211-1218.
- [8] J. J. Tian, H. Tian, Y.H. Xu, Y.J. Feng, H.L. He, "Nonlinear electrical properties and dielectric properties of ZnO ceramics doped with - K_2CO_3 ", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30 [14] 13768-13773.
- [9] D. Huang, W.L. Li, Z.F. Liu, Y.Z. Li, C. Ton-that, "Electron-pinned defect dipoles in (Li, Al) co-doped ZnO ceramics with colossal dielectric permittivity", *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8[9] 4764-4774.
- [10] N. Bhakta, A. Bandyopadhyay, A. Bajorek, P.K. Chakrabarti, "Microstructural analysis, dielectric properties and room temperature magnetic ordering of Pr-doped ZnO nanoparticles", *Applied Physics A*, 2019, 125 [12] 1-12.
- [11] Jr.A. Franco, H. V. S. Pessoni, "Enhanced dielectric constant of Co-doped ZnO nanoparticulate powders," *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2015, 476, 12-18.
- [12] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York: Marcel Dekker, 1995.
- [13] M. Barsoum, M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [14] M. Mazhdi, M.J. Tafreshi, "Gadolinium doping affecting on structural, magnetic and dielectric properties of ZnO nanoparticles," *Applied Physics A*, 2020, 126 [4] 1-8.



Investigation of Titanium Oxide Additive on the Microstructure and Dielectric Properties of Zinc Oxide

Ismail Sadeghi Deh Chenari, Hajar Ahmadimoghadam*

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

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: Zinc oxide (ZnO) is widely used in various fields such as electronic devices, converters, varistors, catalysts, photoelectric devices, and piezoelectric application due to its unique properties. In the present study, the effect of titanium oxide (TiO₂) additive on the properties of ZnO ceramic was studied. 0.5, 1 and 2 wt% of TiO₂ were added to ZnO and various properties of ZnO ceramic including density, phase behavior, dielectric properties and microstructure were investigated. The obtained samples had a high relative density and about 98% of the theoretical density. The results of X-ray diffraction (XRD) showed that TiO₂ additive leads to the formation of a secondary phase of Zn₂TiO₄ in ZnO ceramic and with increasing the amount of TiO₂, the amount of impurity phase increases and the peaks move to lower angles. TiO₂ additive considerably reduced the dielectric constant and the dielectric loss of ZnO ceramic. With addition of 2 wt% TiO₂, the dielectric constant of ZnO was decreased from 48200 to 1400 and the dielectric loss of ZnO was decreased from 20 to 5.4, measured at 100 kHz. The results of microstructure study showed that TiO₂ additive will have a significant effect on the microstructure of ZnO ceramic, so that with increasing the amount of TiO₂ additive, grain growth decreases. The reduction in the constant dielectric of ZnO ceramic can be attributed to the smaller grain size, the existence of the impurity phase and the defect of the cation vacancy in the presence of TiO₂ additive.

Keywords: Zinc oxide, Titanium oxide, Density, Phase behavior, Dielectric constant, Microstructure.