

## مشخصه‌یابی و بررسی خواص دی‌الکتریک الکتروسرامیک‌های نانوبلور پایه اکسید نیکل سنتز شده، به روش آلیاژسازی مکانیکی

فاطمه سادات تلاتری<sup>۱\*</sup>، محمد جعفر هادیان‌فرد<sup>۲</sup>، رسول امینی<sup>۳</sup> و مرتضی علیزاده<sup>۳</sup>

### چکیده

پیشرفت روزافزون صنعت میکروالکترونیک، نیازمند ارتقای مواد الکترونیکی پیشرفته از جمله سرامیک‌های دی‌الکتریک با ثابت دی‌الکتریک بالا برای کاربردهایی نظیر خازن‌ها می‌باشد. دی‌الکتریک‌های برپایه اکسید نیکل دسته‌ای از این مواد پیشرفته می‌باشند، که به علت داشتن ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا در محدوده دمایی گسترده، در سال‌های اخیر مورد توجه محققان بوده‌اند. در این پژوهش، سرامیک دی‌الکتریک  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  برای اولین بار به روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد. ساختار و ریزساختار پودرهای آسیاکاری شده در زمان‌های گوناگون آسیاکاری، با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید و آنالیز کمی الگوی XRD بر مبنای روش رتولید صورت گرفت. بررسی‌ها نشان‌دهنده تشکیل پودرهایی با ساختار نانوبلور و اندازه ذرات زیرمیکرونی در طی آسیاکاری بود که اندازه بلورها و ذرات پس از آسیاکاری به مدت ۲۴ ساعت، به ترتیب به مقداری حدود ۲۰ نانومتر و ۲۰۰ نانومتر رسید. برای رسیدن به ترکیب دی‌الکتریک مطلوب، پودر  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت و اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، با یکدیگر مخلوط شدند و پس از سینتر، مورفولوژی قطعه  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که اندازه دانه‌ها همچنان در محدوده پایین زیرمیکرونی باقی مانده است. با اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک نمونه  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  به وسیله دستگاه LCR meter در محدوده فرکانسی ۱۲۰ هرتز تا ۲۰۰ کیلوهرتز، ثابت دی‌الکتریک بالا (حدود ۵۰۰۰) و اتلاف مناسب و پایدار (حدود ۰/۹) در فرکانس ۲۰ کیلوهرتز بدست آمد که تا فرکانس ۲۰۰ کیلوهرتز تقریباً ثابت باقی ماند.

واژه‌های کلیدی: سرامیک دی‌الکتریک، اکسید نیکل، آلیاژسازی مکانیکی، نانوبلور، ثابت دی‌الکتریک.

<sup>۱</sup> - کارشناس ارشد مهندسی مواد (نانومواد)، دانشگاه شیراز.

<sup>۲</sup> - استاد بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

<sup>۳</sup> - استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

\*- نویسنده مسئول مقاله: F.S.Talatori@gmail.com

## پیشگفتار

پدیده‌ی دی‌الکتریک قسمتی از پدیده الکترو-مغناطیس است که از برهم‌کنش ماده با میدان‌های الکترومغناطیس نشأت می‌گیرد. مهمترین خصوصیت مواد دی‌الکتریک، قابلیت آنها برای پلاریزه شدن (قطبیده شدن) تحت یک میدان الکتریکی مناسب می‌باشد [۴-۱]. پلاریزاسیون بار فضایی یا فصل مشترکی، یکی از انواع پلاریزاسیون‌ها بوده که عامل ایجاد ثابت دی‌الکتریک بالا در بسیاری از سیستم‌های ناهمگن مخصوصاً در پلیمرها و سرامیک‌های فروالکتریک می‌باشد و سبب ایجاد یک ماکزیمم در اتلاف می‌شود. سهم این پلاریزاسیون در فرکانس‌های پایین (هرتز تا کیلوهرتز) بسیار قابل توجه است [۵ و ۶].

اکسید نیکل ماده بسیار مهمی است که بدلیل قابلیت‌هایش همواره مورد توجه محققان بوده و کاربرد وسیعی در مواردی همچون شیشه‌های هوشمند، فیبرهای نوری، مواد الکتروکروم برای نمایشگرها و سنسورهای حرارتی دارد. NiO خالص ترکیبی با ساختار مکعبی بوده و در دمای اتاق یک عایق است (هدایت الکتریکی کمتر از  $10^{-13} \Omega\text{cm}$ ) [۹-۷]. با ایجاد جاهای خالی  $\text{Ni}^{+2}$  در ساختار اکسید نیکل و یا دوپ کردن آن با کاتیون‌های تک ظرفیتی مانند  $\text{Li}^+$  به صورت  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ، مقاومت NiO به صورت قابل توجهی کاهش یافته (حدود  $1 \Omega\text{cm}$ ) و بدلیل عیوب ایجاد شده، NiO نیمه‌هادی می‌شود [۱۳-۸].

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  دارای دو ساختار هگزاگونال و مکعبی می‌باشد، که به کسر کاتیونی X وابسته است. برای  $x > 0/3$  ساختار  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  هگزاگونال است، که به عنوان الکتروود برای باتری‌های لیتیومی استفاده می‌شود، زیرا می‌تواند به صورت برگشت‌پذیر لیتیم را در خود جای دهد. این در حالی است که  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  با  $x < 0/3$  ساختار مکعبی دارد [۸ و ۱۰].

سیستم سرامیکی  $A_xB_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$  (A=Li, B=Ti, Ta, Al, Si و Na, K) یکی از مهمترین

مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا با ساختاری غیر پروسکایتی، بدون سرب و غیر فروالکتریک بوده که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۷-۱۴]. خواص دی‌الکتریک و خواص الکتریکی وابسته به آن در این سیستم‌ها، به صورت قابل توجهی با تغییر ترکیب‌های افزودنی A و B تغییر می‌کند، که این افزودنی‌ها به ترتیب روی دانه و مرزانه اثرگذار هستند [۱۷ و ۱۸]. این ماده دارای ثابت دی‌الکتریک بالایی، حدود  $10^5 - 10^3$ ، می‌باشد که در محدوده دمایی حدود  $50 - 150$  درجه سانتیگراد و تقریباً در فرکانس‌های پایین، ثابت باقی می‌ماند، ولی با افزایش فرکانس از مقدار آن شدیداً کاسته می‌شود [۱۵ و ۱۶]. از طرفی دمای سینتر و اندازه دانه اثر قابل توجهی بر خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های پایه NiO دارد [۱۴ و ۱۷]. در این سیستم، دانه‌ها نیمه‌هادی و مرزانه‌ها عایق هستند. با توجه به پژوهش‌های وو<sup>۱</sup> و همکارانش، بالا بودن ثابت دی‌الکتریک این مواد بر اساس مکانیسم پلاریزاسیون ماکسول - واگنر (پلاریزاسیون فصل مشترکی) و بر پایه حضور دانه‌ها، مرزانه‌ها و عیوب ناهمگن در داخل ماده قابل توجیه می‌باشد [۱۸ و ۱۹].

بسیاری از خواص جامدات، به محدوده اندازه آنها بستگی دارد. ثابت دی‌الکتریک مواد نیز، وقتی ساختار از حالت میکرو به نانو تبدیل می‌شود، تغییر می‌کند. علی‌رغم بالا بودن ثابت دی‌الکتریک در مواد نانوساختار، مقادیر این ثابت در فرکانس‌های بالا کمتر است، که می‌تواند به علت غلظت زیاد حفره‌های موجود در مرزانه‌های مواد نانوساختار باشد [۲۰].

آسیاکاری مکانیکی یکی از پربازده‌ترین روش‌های تولید مقادیر زیاد پودرهای نانوساختار از مواد گوناگون می‌باشد [۲۱]. تاکنون فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز نانوپودرهای سرامیکی گوناگون مانند ابررساناها، فریت‌ها، پیژوالکتریک‌ها و فروالکتریک‌ها استفاده شده است [۲۴-۲۲]. به‌علاوه

<sup>1</sup>-Wu

$\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  با ضرایب مولی مشخص شده در ترکیب، در محفظه مخصوص آلیاژسازی مکانیکی از جنس فولاد ضد زنگ کروم سخت شده، با گلوله-هایی از جنس فولاد تمپر شده در دو اندازه متفاوت (گلوله‌هایی با قطر ۸ و ۱/۲ میلی‌متر)، به‌وسیله دستگاه Sepahan 48D، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت دستگاه ۴۰۰ دور بر دقیقه، تا ۲۴۰ ساعت تحت عملیات آسیاکاری قرار گرفتند. پودرها در اتمسفر هوا و تحت شرایط خشک آسیا شدند و پس از نمونه‌برداری از پودرهای آلیاژسازی در زمان‌های گوناگون (۲۴، ۴۸، ۹۶، ۱۹۲ و ۲۴۰ ساعت)، بررسی‌های مورد نیاز بر روی آنها صورت پذیرفت.

جهت بررسی‌های کیفی و تعیین فازهای موجود، بر روی پودرهای تولیدی  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  در زمان‌های گوناگون آسیاکاری، آنالیز پراش اشعه X (XRD) با دستگاه pananalytical, X $\oplus$ Pert Pro PMD، در زاویه ۲ $\theta$  بین ۱۰-۱۰۰ درجه تحت شرایط گام زاویه‌ای ۰/۰۳<sup>۳</sup> درجه و گام زمانی<sup>۴</sup> ۳ ثانیه به‌وسیله اشعه  $\text{CuK}\alpha$  انجام گرفت. برای تعیین فازها از نرم‌افزار Match نسخه 5.0.2 استفاده شد.

بررسی‌های کمی تعیین اندازه بلورها و کرنش بوجود آمده در شبکه در اثر فرآیند آلیاژسازی به-وسیله نرم‌افزار MAUD نسخه 2.26 بر مبنای روش رتولید<sup>۵</sup> صورت پذیرفت. در دهه‌های اخیر روش رتولید به‌گونه فزاینده‌ای برای بهبود داده‌های حاصل از تفرق اشعه X حاصل از نمونه پودری استفاده می‌شود. نقطه قوت روش رتولید، در بهینه-سازی پارامترهای ساختاری است که برای هر نوع نمونه پودری اعم از تک بلور و چند بلوری کاربرد دارد. این روش، روش مناسبی برای آنالیز کمی مخلوط‌های چندبلوری، بدون نیاز به نمونه استاندارد است و کاربرد بسیار مهم آن در بررسی سیستم‌های

نانوپودرهای دی‌الکتریک‌هایی همچون  $\text{BaTiO}_3$  [۲۵ و ۲۳] و CCTO [۲۶ و ۲۷] نیز با این روش تولید شده‌اند. بر اساس نتایج بدست آمده، نفوذپذیری الکتریکی در سرامیک  $\text{BaTiO}_3$  با کاهش اندازه ذره تا حدود ۱ میکرون، افزایش می‌یابد و مشاهده شده که بسیاری از خصوصیت‌های ایجاد شده به خصوصیت‌های مرزخانه‌ها برمی‌گردد [۲۵]. در اکثر کارهای صورت گرفته بر روی دی-الکتریک‌های پایه اکسید نیکل، پودرهای مورد نیاز با فرآیندهای شیمیایی نظیر سل-ژل، تجزیه حرارتی، رسوب شیمیایی و Polymerized Complex<sup>۲</sup> تولید شدند [۱۶-۱۹ و ۱۴]، و در چند مورد از آسیای معمولی به عنوان فرآیندی برای مخلوط سازی ساده مواد در حالت جامد استفاده شده است [۵ و ۱۵]، اما تا کنون گزارشی مبنی بر تولید این دی‌الکتریک-ها به روش آلیاژسازی مکانیکی ارائه نشده‌است.

در این پژوهش، دی‌الکتریک سرامیکی نانوبلور  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  به روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شد و ساختار و ریزساختار آن در زمان‌های گوناگون آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه این دی‌الکتریک تاکنون به روش آلیاژسازی مکانیکی تولید نشده است، هدف این پژوهش، دستیابی به خواص دی‌الکتریک مناسب با توجه به روش تولید می‌باشد. بدین منظور، نمونه  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت با ساختاری مطلوب از نظر مورفولوژی و ساختار، به همراه پودر اکسید آهن به صورت متداول مخلوط شد و پس از سینتر، خواص دی‌الکتریک نمونه  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  اندازه‌گیری گردید.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش، اکسید نیکل با خلوص بالاتر از ۹۷٪، کربنات لیتیم با خلوص بالاتر از ۹۹/۱٪ و اکسید آهن III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) با خلوص بالاتر از ۹۸٪ به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. نمونه

<sup>3</sup>- Step Size

<sup>4</sup>- Step Time

<sup>5</sup>- Rietveld

<sup>1</sup>- CCTO:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

<sup>2</sup>- PC

گونگون با استفاده از پرس هیدرولیک، نمونه‌های قرصی شکل ساخته شده و نمونه‌ها برای ۳ ساعت در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  سینتر گردید. چگالی ظاهری نمونه‌های سینتر شده با اندازه‌گیری وزن و ابعاد نمونه‌ها محاسبه شد.

بررسی‌ها حاکی از رسیدن به ساختار و ریزساختار مناسب پس از آسیاکاری به مدت ۲۴ ساعت بود، از این رو برای رسیدن به ترکیب دی‌الکتریک مطلوب، پودر آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت و اکسید آهن، با ضرایب مولی  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  با استفاده از آب دی‌یونیزه و همزن مغناطیسی مخلوط شده و سپس از پودر تولیدی، قرص‌هایی به قطر  $7/3$  میلی‌متر و ضخامت ۱-۲ میلی‌متر با استفاده از پرس هیدرولیک با فشار نهایی  $350\text{MPa}$  ساخته شد. بمنظور ایجاد استحکام و چگال شدن قرص‌های تولیدی، عملیات سینتر در دمای  $950$  درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در اتمسفر هوا انجام گرفت.

مورفولوژی قطعه سینتر شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی گردید. برای بررسی خواص دی‌الکتریک نمونه  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  در دو طرف سطح نمونه سینتر شده، با استفاده از چسب نقره و سیم مسی، الکتروگذار انجام شد و خواص دی‌الکتریک نمونه با استفاده از دستگاه LCR meter (INSTEK LCR-821) در ولتاژ ۱ ولت و محدوده فرکانسی 120 Hz-200 kHz اندازه‌گیری گردید.

### نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر الگوی پراش اشعه X پودرهای  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  تولید شده با روش آلیاژسازی مکانیکی را در زمان‌های گوناگون آسیاکاری نشان می‌دهد. پیک‌های NiO با ساختار مکعبی به عنوان فاز اصلی در تمام نمونه‌ها به وضوح دیده می‌شود.

با توجه به الگوی XRD مربوط به پودرهای آسیا شده، با شروع فرایند آسیاکاری، به دلیل انحلال

محلول جامد می‌باشد. در بسته‌های نرم‌افزاری متداول رتولید، پروفایل پیک‌های تفرق به یک تابع شکل پیک تجربی فیت می‌شود که متداول‌ترین آنها pseudo-Voigt (ترکیب خطی از توابع شکل پیک گوسین<sup>۱</sup> و لورنتزین<sup>۲</sup>) می‌باشد [۲۸-۳۰].

هم‌چنین، مقدار فاز آمورف ایجاد شده در ساختار پس از ۲۴۰ ساعت آسیاکاری، با استفاده از روش پیشنهاد شده به‌وسیله وینبرن<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۱]، براساس آنالیز کمی رتولید، محاسبه گردید. در این تکنیک، مقدار فاز آمورف از روش استاندارد داخلی با استفاده از بهینه‌سازی رتولید و مخلوط کردن پودرهای نمونه و ماده استاندارد کاملاً بلوری، محاسبه می‌شود [۳۲]. برای این ترکیب، از پودر اکسید مس (CuO) بلوری به عنوان ماده استاندارد استفاده شد. پودر آسیاکاری شده با ۵۰ درصد وزنی از پودر CuO، با استفاده از اتانول در همزن دستی، مخلوط و همگن شد و آنالیز پراش اشعه X با شرایط مشابه قبل انجام گرفت.

از آنجایی‌که فاز آمورف به‌وسیله XRD مشخصه‌یابی نمی‌شود، درصد وزنی محاسبه شده برای CuO، بیش‌تر از ۵۰ درصد وزنی است. رابطه ۱ مقدار فاز آمورف (A) را در نمونه‌ی اصلی (پودر آسیاکاری شده بدون CuO) نشان می‌دهد ( $W_s$ ) مقدار واقعی CuO و  $R_s$  مقدار محاسبه شده برای CuO [۳۲].

(۱)

$$A = \frac{1 - (W_s/R_s)}{100 - W_s} \times 10^4\%$$

ریزساختار و مورفولوژی پودرهای  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  تولیدی در زمان‌های گوناگون آسیاکاری، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده به‌وسیله دستگاه SEM (Leica Cambridge S 360) بررسی گردید.

جهت بررسی بیش‌تر، از پودرهای  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده در زمان‌های

<sup>1</sup>- Gaussian

<sup>2</sup>- Lorentzian

<sup>3</sup>- Winburn

کرنش در سطح اتمی می‌شود. این فرآیند کوچک شدن بلورها و تشکیل نانوبلورها در ساختار ماده را در پی داشته، که با افزایش بیش‌تر مقدار کرنش ساختاری می‌تواند سبب تشکیل فاز آمورف گردد [۳۳]. بررسی‌ها و محاسبات انجام شده به روش استاندارد داخلی، حاکی از حضور فاز آمورف در ساختار با مقداری در حدود ۴۵٪ وزنی کل نمونه پس از ۲۴۰ ساعت آسیاکاری بود.

شکل ۳، مورفولوژی پودرهای تولیدی را در زمان‌های گوناگون آسیاکاری نشان می‌دهد. قبل از عملیات آسیاکاری (شکل ۳-الف)، اندازه ذرات در حدود زیرمیکرونی می‌باشد. با شروع آسیاکاری و در ۲۴ ساعت اول (شکل ۳-ب)، اندازه ذرات ریز شده، که نشان‌دهنده پیشروی مکانیزم شکست در ذرات ترد اولیه است. از آنجایی که مواد اولیه سرامیکی ترد هستند، در زمان‌های آغازین آسیاکاری، مکانیزم شکست در آنها فعال است. با افزایش زمان آسیاکاری، مکانیزم جوش سرد بر شکست غلبه می‌کند به نحوی که اندازه ذرات پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری، به حدود ۵۰-۲۰ میکرون می‌رسد (شکل ۳-ج). با گذشت زمان آسیاکاری تا ۱۹۲ ساعت (شکل ۳-د) مجدداً مکانیزم شکست غالب شده، تا حدی که اندازه ذرات پس از ۱۹۲ ساعت آسیاکاری به حدود ۱۰ میکرون و کمتر رسیده است. این فرآیند تا ۲۴۰ ساعت ادامه دارد و پس از ۲۴۰ ساعت، اندازه ذرات به حدود زیر میکرونی می‌رسد. اجزای ترد در حین آسیاکاری شکسته می‌شوند و اندازه ذره آنها به‌گونه پیوسته کاهش می‌یابد. با این حال در ذرات با اندازه کوچک، رفتار متداول داکتیل دیده شده است و کاهش بیش‌تر در اندازه ذره ممکن نیست. در طی آسیاکاری سیستم‌های ترد مشاهده شده است که جزء سخت‌تر (تردتر) شکسته شده و در زمینه نرم‌تر قرار می‌گیرد [۳۳].

چگالی ظاهری نمونه‌های  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده در زمان‌های گوناگون و سینتر شده در شکل ۴ دیده می‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری تا حدود ۲۴ ساعت، چگالی افزایش یافته است، ولی

یون  $\text{Li}^+$  در ساختار  $\text{NiO}$ ، پیک‌های اکسید نیکل به مقدار بسیار کمی، به سمت زوایای کمتر جابجا می‌شوند. سطح حلالیت جامد معمولاً از تغییر در مقادیر پارامترهای شبکه و موقعیت پیک در الگوی پراش اشعه X مشخص می‌شود و منعکس کننده این نکته است که محلول جامد همگن تشکیل شده است [۳۳]. یون لیتیم با ورود به ساختار مکعبی اکسید نیکل، جانشین یون نیکل ( $\text{Ni}^{+2}$ ) شده، و به تبع آن برای خنثی باقی ماندن شبکه از لحاظ الکتریکی، یکی از یون‌های نیکل همسایه به  $\text{Ni}^{+3}$  تبدیل می‌شود. به دلیل متفاوت بودن اندازه‌ی یون‌های ایجاد شده نسبت به حالت‌های اولیه خود، ساختار اکسید نیکل دچار اعوجاج شده و پارامتر شبکه آن تغییر می‌کند [۱۳].

نکته مهم دیگر، پهن‌شدگی پیک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری، به خصوص پس از ۲۴ ساعت اول آسیاکاری می‌باشد. این پهن‌شدگی به علت کوچک شدن اندازه بلورها، افزایش کرنش شبکه و یا ایجاد فاز آمورف و نواقص بلوری در طی آسیاکاری می‌باشد [۲۱ و ۳۳]. تغییرات اندازه بلورها و مقدار کرنش شبکه در زمان‌های گوناگون آسیاکاری به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) دیده می‌شود. با گذشت زمان آسیاکاری، اندازه بلورها کاهش می‌یابد و از ۱۲۰ نانومتر در نمونه آسیا نشده، به حدود ۱۴ نانومتر در نمونه ۲۴۰ ساعت آسیاکاری شده رسیده است. در ابتدای فرآیند آسیاکاری، کاهش اندازه بلورها با سرعت زیادی اتفاق می‌افتد، به‌گونه‌ی که پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع فرآیند، اندازه بلورها به ۲۰ نانومتر می‌رسد. با پیشرفت آلیاژسازی، از نرخ کاهش اندازه بلورها کاسته می‌شود. وقتی اندازه بلورها به حد مشخصی رسید، دیگر فرآیند کاهش اندازه ادامه نمی‌یابد [۳۳]. مقدار کرنش در فاز بلوری با افزایش زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد و سپس در زمان‌های طولانی از آسیا به یک مقدار ثابت می‌رسد. افزایش زمان آسیاکاری و نیروی مکانیکی اعمال شده به ذرات در اثر برخورد، سبب افزایش عیوب، کوتاه شدن فواصل نفوذی و در نتیجه

پلاریزاسیون فصل مشترکی است که ناشی از تفاوت هدایت الکتریکی دانه و مرزدانه می‌باشد. پلاریزاسیون فصل مشترکی یا همان پلاریزاسیون Maxwell-Wagner در محدوده فرکانسی هرتز و کیلوهرتز فعال بوده و با افزایش بیش‌تر فرکانس غیرفعال می‌شود. غیرفعال شدن این مکانیسم، به صورت کاهش در ثابت دی‌الکتریک یا افزایش ناگهانی در اتلاف با افزایش فرکانس، مشخص می‌شود [۱]. نکته قابل توجه دیگر این است که با تشکیل ساختار نانوبلور و کوچک شدن اندازه ذرات، به علت افزایش عیوب ساختاری، افزایش نسبت سطح به حجم و گسترش حجم مرزدانه‌ها، ناهمگنی الکتریکی در ساختار افزایش یافته و در نتیجه با افزایش مقدار بارهای فضایی، ثابت و اتلاف دی‌الکتریک هر دو افزایش می‌یابند؛ که این پدیده در فرکانس‌های کم رخ داده و با افزایش فرکانس، هر دو مقدار، افت قابل توجهی را نشان می‌دهند [۲۰].

اتلاف دی‌الکتریک به دو دلیل اتفاق می‌افتد: به علت هدایت (نشست جریان)؛ و به علت اثر آسایش (اصطکاک ساختاری) [۳۴ و ۳۵]. در فرکانس‌های کمتر و بیش‌تر از فرکانس آسایش، اتلاف کم می‌شود. در فرکانس‌های کمتر، دوقطبی‌های موجود در ساختار زمان لازم برای تغییر جهت را دارند؛ در فرکانس‌های بیش‌تر نیز دوقطبی‌ها قادر به حرکت نبوده و از سیستم پلاریزاسیون خارج می‌شوند [۴]. بنابراین، فرکانسی که دی‌الکتریک در آن استفاده می‌شود، باید به اندازه کافی از فرکانس تشدید یا فرکانس آسایش دور باشد، زیرا در نزدیکی فرکانس تشدید، اتلاف به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد. به عبارت بهتر، با افزایش فرکانس پلاریزاسیون در ماده کاهش می‌یابد و به تبع آن اتلاف نیز کمتر می‌شود، ولی قبل از رسیدن به فرکانس آسایش، دوقطبی‌های فعال می‌توانند براحتی خود را با تغییرات میدان هماهنگ کنند [۳۶].

با افزایش بیش‌تر زمان، چگالی نمونه‌ها کم شده و تغییر زیادی از ۹۶ ساعت تا ۲۴۰ ساعت اتفاق نمی‌افتد. به عبارت بهتر، بالاترین چگالی در نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت دیده می‌شود. افزایش چگالی نمونه ۲۴ ساعت آسیاکاری شده نسبت به نمونه آسیا نشده، نشان‌دهنده بهبود قابلیت سینتر در نمونه ۲۴ ساعت است که به علت تشکیل ساختار نانو و ریزش ذرات، و هم‌چنین فعال شدن مکانیکی ذرات طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد. درشت شدن ذرات در اثر جوش سرد و تشکیل فاز آمورف با طولانی شدن زمان آسیاکاری می‌تواند از علل کاهش چگالی پس از ۲۴ ساعت آسیاکاری باشد.

با توجه به اینکه ساختار نانوبلور به همراه اندازه ذرات زیرمیکرونی و انحلال لیتیم در ساختار اکسید نیکل، در همان ۲۴ ساعت ابتدای آسیاکاری بدست آمده است، پودر  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت و پودر اکسید آهن، برای ساخت دی‌الکتریک  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  با یکدیگر مخلوط شدند. شکل ۵ مورفولوژی قطعه دی‌الکتریک  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  سینتر شده را نشان می‌دهد. از شکل مشخص است که رشد دانه غیرعادی در زمان سینتر رخ نداده است و اندازه دانه‌ها در محدوده‌های نسبتاً پایین زیرمیکرونی باقی مانده است (۴۰۰-۲۰۰ نانومتر). ثابت شده است که در ساختار این دی‌الکتریک، دوپنت فلزی انتقالی در مرزدانه‌ها قرار می‌گیرد [۱۹-۱۷]. بنابراین، حضور آهن در مرزدانه‌ها و هم‌چنین دمای سینتر نسبتاً کم، از رشد ذرات در حین سینتر جلوگیری کرده است.

شکل ۶- (الف) و (ب) به ترتیب ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک قرص سینتر شده  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  را با تغییرات فرکانس نشان می‌دهند. ثابت و اتلاف دی‌الکتریک با افزایش فرکانس کاهش یافته و پس از فرکانس ۲۰ کیلوهرتز به مقدار نسبتاً ثابتی می‌رسند. عامل ایجاد ثابت دی‌الکتریک بالا در دی‌الکتریک بر پایه اکسید نیکل،

- Compounds, Vol. 474, pp. 237–240, 2009.
6. B. Cheng, Y. Lin, J. Cai, and C. Nan, "Preparation of Mg and Ti Co-doped NiO-based Ceramic and Its High Dielectric Properties", *Key Engineering Materials*, Vols. 368-372, *High-Performance Ceramics V*, pp. 37-39, 2008.
  7. V. Biju, and M.A. Khadar, "Analysis of AC electrical properties of nanocrystalline nickel oxide", *Materials Science and Engineering*, Vols. 304–306, pp. 814–817, 2001.
  8. S. Maensiri, P. Thongbai, and T. Yamwong, "Giant dielectric response in (Li, Ti)-doped NiO ceramics synthesized by the polymerized complex method", *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 2851–2861, 2007.
  9. W.C. Mackrodt, N.M. Harrison, V.R. Saunders, N.L. Allan, and M.D. Towler, "Direct evidence of O(p) holes in Li-doped NiO from Hartree-Fock calculations", *Chemical Physics Letters*, Vol. 250, pp. 66-70, 1996.
  10. A. Qureshi, A. Mergen, and A. Altindal, "Preparation and characterization of Li and Ti codoped NiO nanocomposites for gas sensors applications", *Sensors and Actuators*, Vol. 135, Issue 2, pp. 537–540, 2009.
  11. V. Biju, and M.A. Khadar, "Dielectric properties of nanostructured nickel oxide", *Journal Of Materials Science*, Vol. 38, pp. 4055 – 4063, 2003.
  12. P. Dae Hoon, *Optimization Of Nickel Oxide-Based Electrochromic Thin Films*, Doctorial Thesis, Bordeaux University, Bordeaux, France, 2010.
  13. S. Van Houtbn, "Semiconduction In  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.17, Issue 1-2, pp. 7-17, 1960.
  14. P. Thongbai, S. Pongha, T. Yamwong, S. Maensiri, "Effects of Fe, Ti, and V doping on the microstructure and electrical properties of grain and grain boundary of giant dielectric NiO-based ceramics", *Applied Physics Letters*, Vol. 94, No. 022908, 2009.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، پودر نانوبلور  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  و ترکیب دی‌الکتریک  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  به صورت موفقیت آمیزی به کمک روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد. در طی فرآیند با افزایش زمان آسیاکاری، اندازه بلورها در ترکیب  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  کاهش و مقدار کرنش فاز بلوری افزایش یافت. نتایج حاکی از رسیدن به ساختار و ریزساختار مناسب پس از آسیاکاری ترکیب  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  به مدت ۲۴ ساعت بود؛ بنابراین، از پودر آسیاکاری شده به مدت ۲۴ ساعت و اکسید آهن، با ضرایب مولی  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$  برای ساخت قطعه دی‌الکتریک استفاده گردید. پس از سینتر نمونه  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ ، ساختاری با دانه‌های زیرمیکرونی حاصل شد که از ثابت دی‌الکتریک بالا (حدود ۵۰۰۰ در فرکانس‌های بالاتر از ۲۰ کیلوهرتز) در کنار اتلاف مناسب (حدود ۰/۹ در فرکانس‌های بالاتر از ۲۰ کیلوهرتز) برخوردار بود. ساختار نانوبلور به همراه ذراتی زیرمیکرونی در این دی‌الکتریک عامل تغییرات شدید ثابت و اتلاف دی‌الکتریک در فرکانس‌های کم می‌باشد.

## References

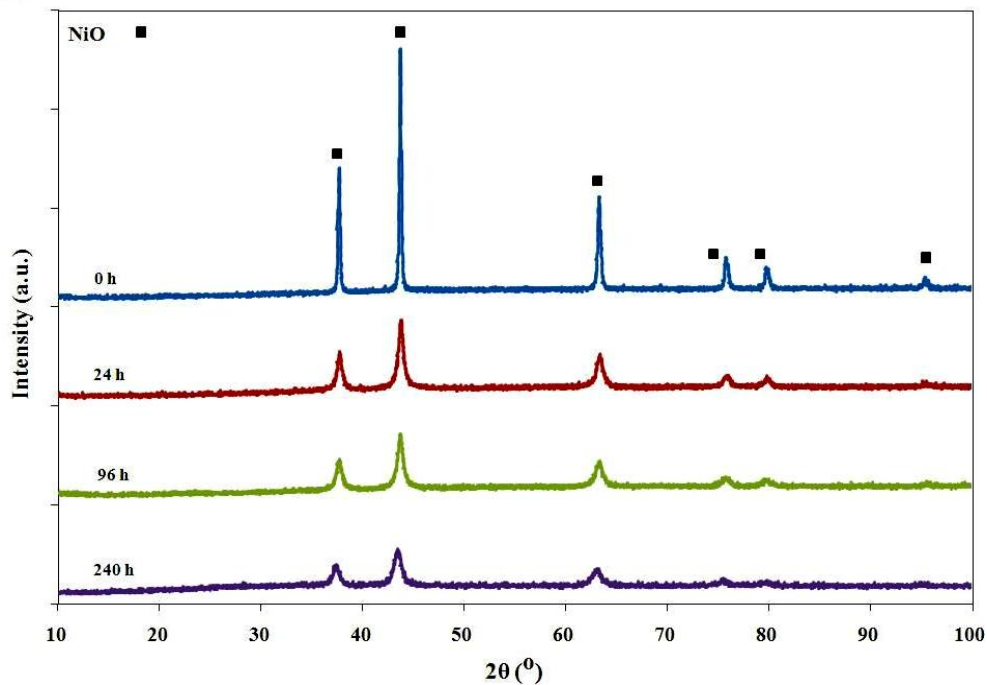
1. K. C. Kao, *Dielectric Phenomena In Solids*, pp.41-44,51-77, Elsevier Academic Press, USA, 2004.
2. C.C. Barry, and N.M. Grant, *Ceramic Materials, Science and Engineering*, pp.546-548,556-560, Springer,USA, 2007.
3. R.E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 3<sup>rd</sup> Ed, pp.185-189, Springer, USA, 2001.
4. A. J. Moulson, and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 2<sup>nd</sup> Edition, pp.243-260,323-329, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
5. G.J. Chen, Y.J. Hsiao, Y.S. Chang, and Y.L. Chai, "Structure and high dielectric permittivity of  $\text{Li}_{0.01}\text{M}_{0.05}\text{Ni}_{0.94}\text{O}$  (M=V and W) ceramics", *Journal of Alloys and*

- سرب  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  به روش  
آلیاژسازی مکانیکی"، مجله مواد نوین، جلد ۲،  
شماره ۱، ص ۶۸-۵۷، پاییز ۱۳۹۰
25. M.F. Yan, "Microstmctural Control in the Processing of Electronic Ceramics", *Materials Science and Engineering*, Vol. 48, pp. 53 - 72, 1981.
۲۶. ح. احمدی اردکانی، م. علیزاده، ر. امینی، م. غضنفری و م. غفاری، "بررسی ساختاری و ریزساختاری نانوذرات دی‌الکتریک تیتانات کلسیم- مس تولید شده به روش مکانوشیمیایی"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۴، ص ۶۲-۵۳، تابستان ۱۳۹۰
27. S.D. Hutagalung, L.Y. Ooi, and Z.A. Ahmad, "Improvement in dielectric properties of Zn-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, pp. 477-481, 2009.
28. Paulus, E.F., Gieren, A., *Handbook of Analytical Techniques*, edited by Gunzler, H., William, A., pp.373-419, Wiley, Germany, 2002.
29. E.A. Payzant, *Prichiples and Applications of Powder Diffraction*, edited by Clearfield, A., Reibenspies, J.H., Bhuvanesh, N., pp. 365-378, Wiley, Blackwell Publishing Ltd, UK, 2008.
30. L. Lutterotti, and P. Scardi, "LS1- a computer program for simultaneous refinement of materials structure and microstructure", *Journal of Applied Crystal*, Vol. 25, pp. 459-462, 1992.
31. R.S. Winburne, D.G. Grier, G.J. McCarthy, R.B. Peterson, "Reitveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard refrence materials", *Powder Diffraction Journal*, Vol. 15, Issue 03, pp. 163-172, 2000.
32. R. Amini, M.J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi, and T. Sritharan, "Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe-Cr-Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 488, pp. 31-34, 2009.
15. A.A. Dakhel, "Giant dielectric permittivity in Li and Pr co-doped NiO ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 488, pp. 31-34, 2009.
16. S. Pongha, P. Thongbai, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Giant dielectric response and polarization relaxation mechanism in (Li,V)-doped NiO ceramics", *Scripta Materialia*, Vol.60, pp. 870-873, 2009.
17. S. Tangwancharoen, P. Thongbai, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Dielectric and electrical properties of giant dielectric (Li, Al)-doped NiO ceramics", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, pp. 585-589, 2009.
18. S. Manna, and S.K. De, "Giant dielectric permittivity observed in Li and Zr co-doped NiO", *Solid State Communications*, Vol. 150, pp. 399-404, 2010.
19. Y. Lin, R. Zhao, J. Wang, J. Cai, and C.W. Nan, "Polarization of High-Permittivity Dielectric NiO-Based Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88[7], pp. 1808-1811, 2005.
20. S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty, K.C. George, "Dielectric behavior and ac electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 98, pp. 470-476, 2006.
21. A.I. Gusev, A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, pp.52-59,137-151, Cambridge international science publishing, UK, 2004.
22. L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, "Preparation and characterization of translucent PLZT8/65/ 35 ceramics from nano-sized powders produced by a high-energy ball-milling proce", Vol. 36, pp. 1675-1685, 2001.
23. L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, "Preparation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics via a high-energy ball milling process", *Materials Letters*, Vol. 51, pp. 108-114, 2001.
۲۴. م. غضنفری، ر. امینی، م. علیزاده، ح. احمدی اردکانی و م. غفاری، "سنتز پیزوالکتریک بدون

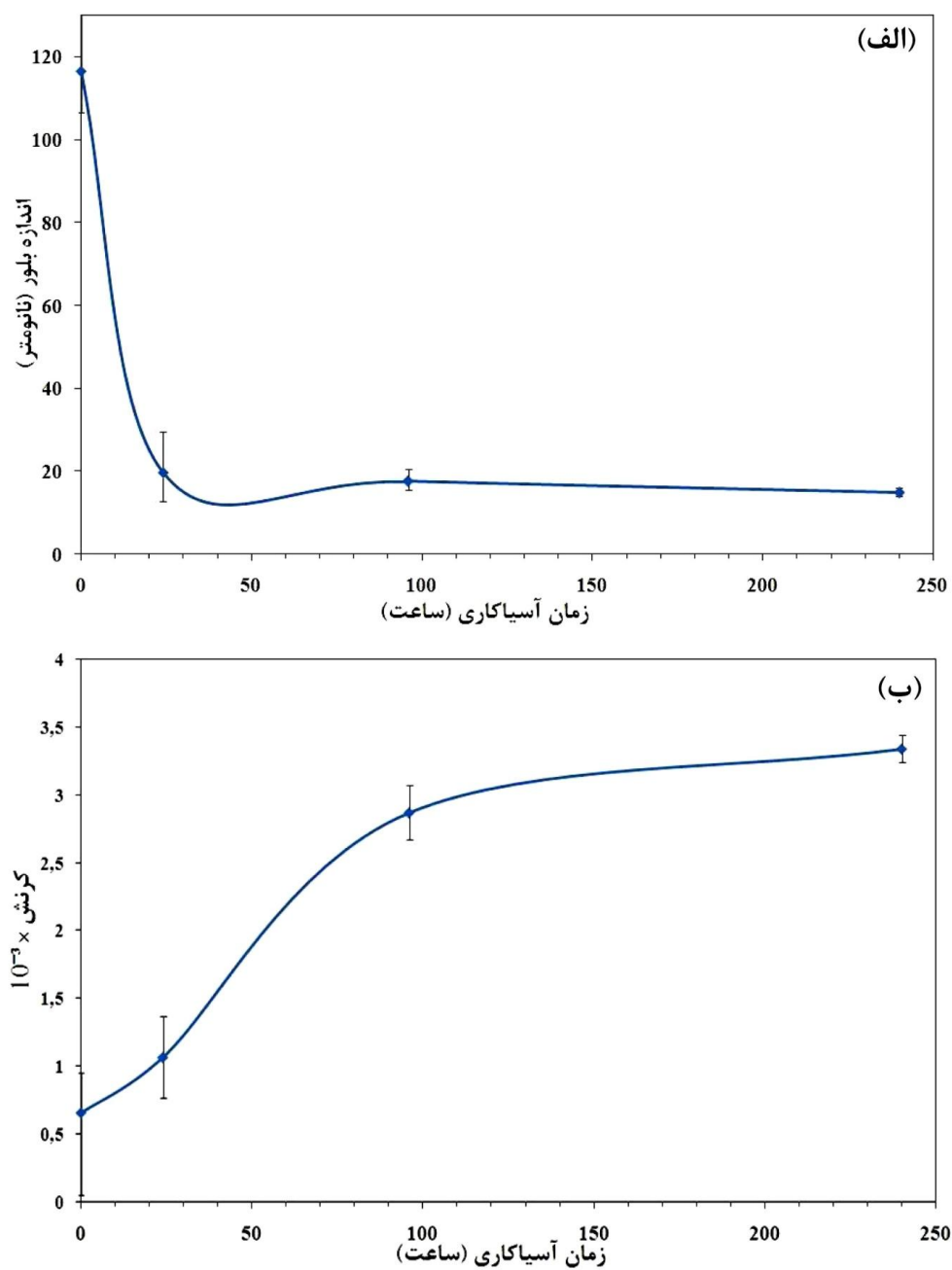


35. D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, Micro- and Macro-Properties of Solids, pp. 199-204, Springer, Germany, 2006.
36. M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol, pp.471- 494, 2003
- of Materials Science, Vol. 44 ,pp. 136-148, 2009.
33. C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science. Vol. 46, pp.1-184, 2001.
34. W.D. Kingery, H.K.Bowen, D.R. Uhlman, , Introduction to Ceramics, pp. 935-947, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1976.

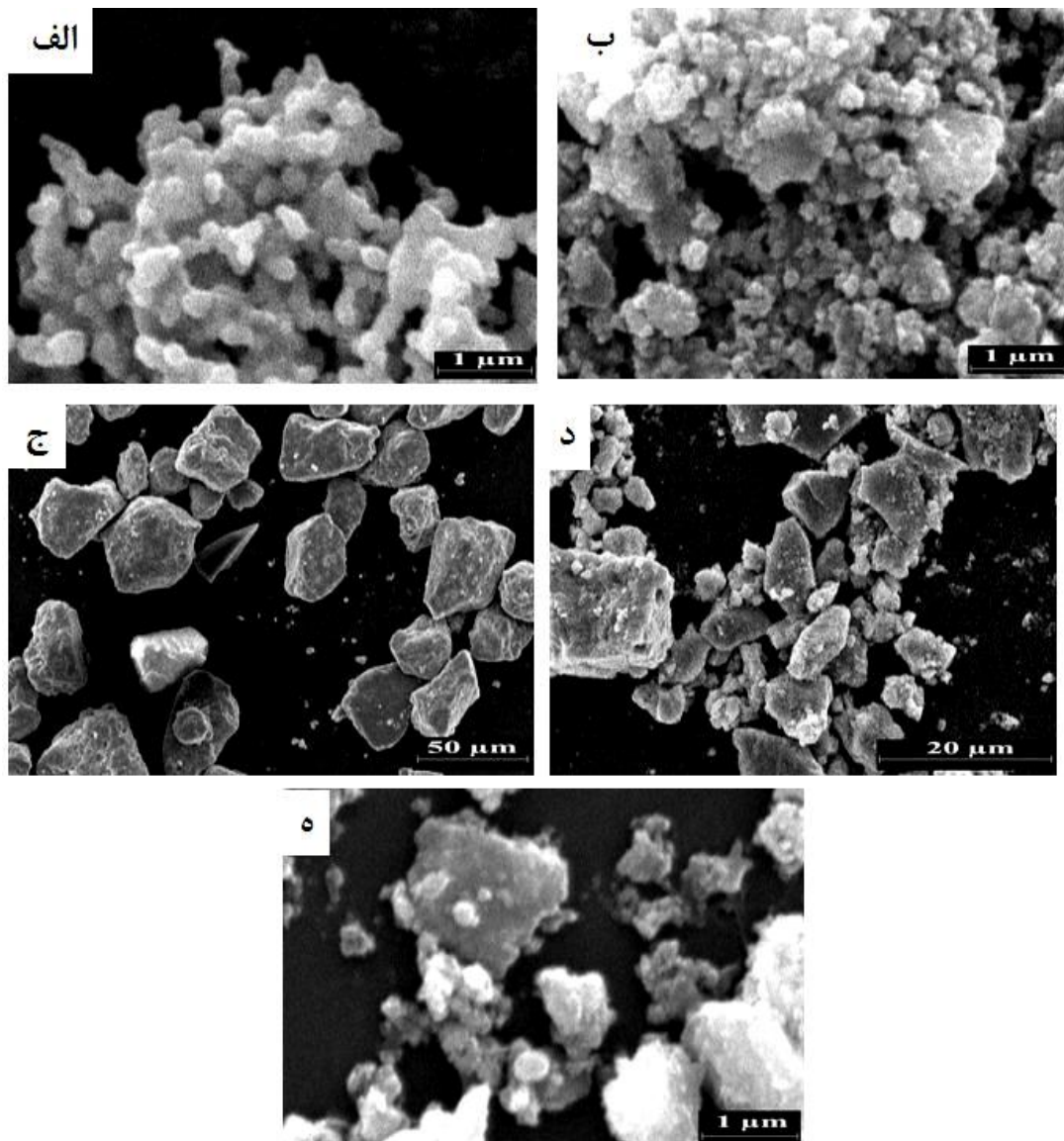
### پیوستها



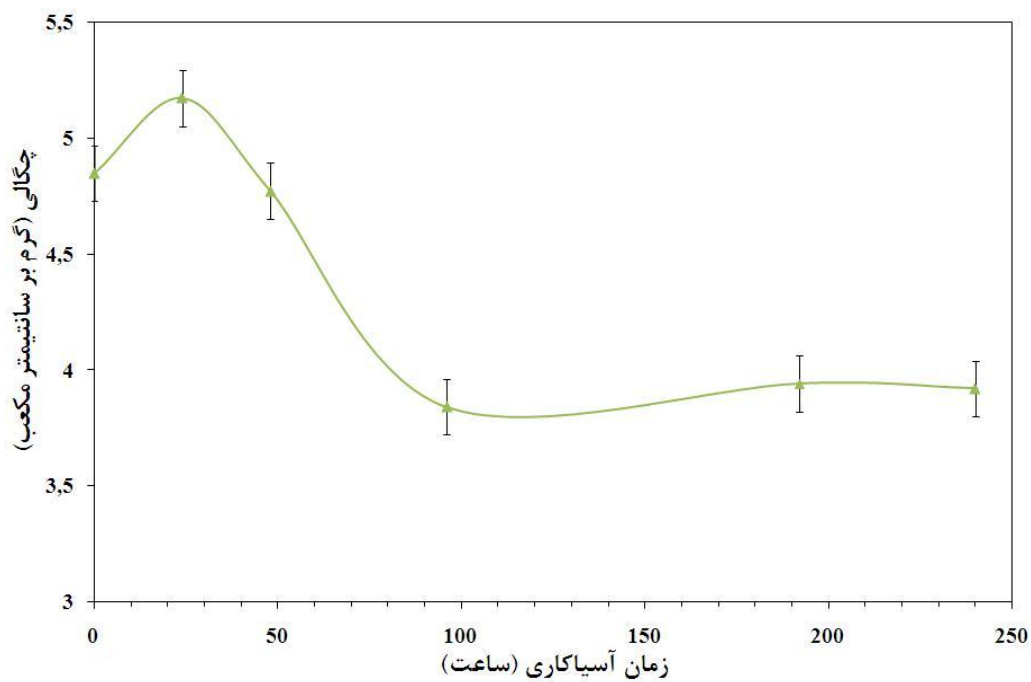
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X پودرهای  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  تهیه شده با روش آلیاژسازی مکانیکی.



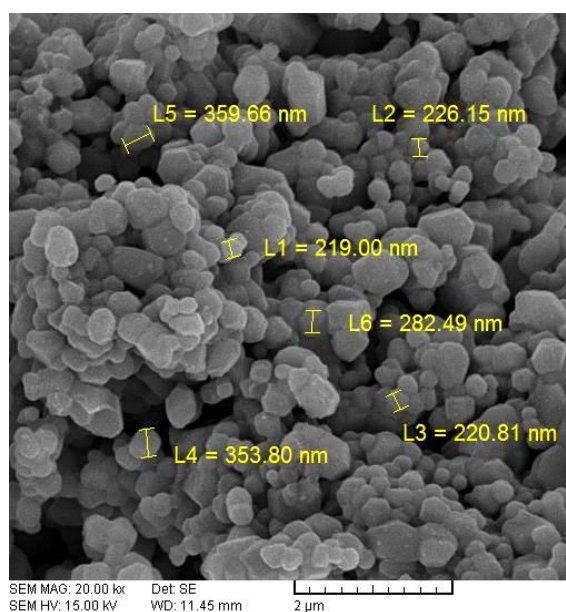
شکل ۲- نمودار (الف) اندازه بلور و (ب) کرنش در نمونه ی  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  در زمان های گوناگون آسیاکاری.



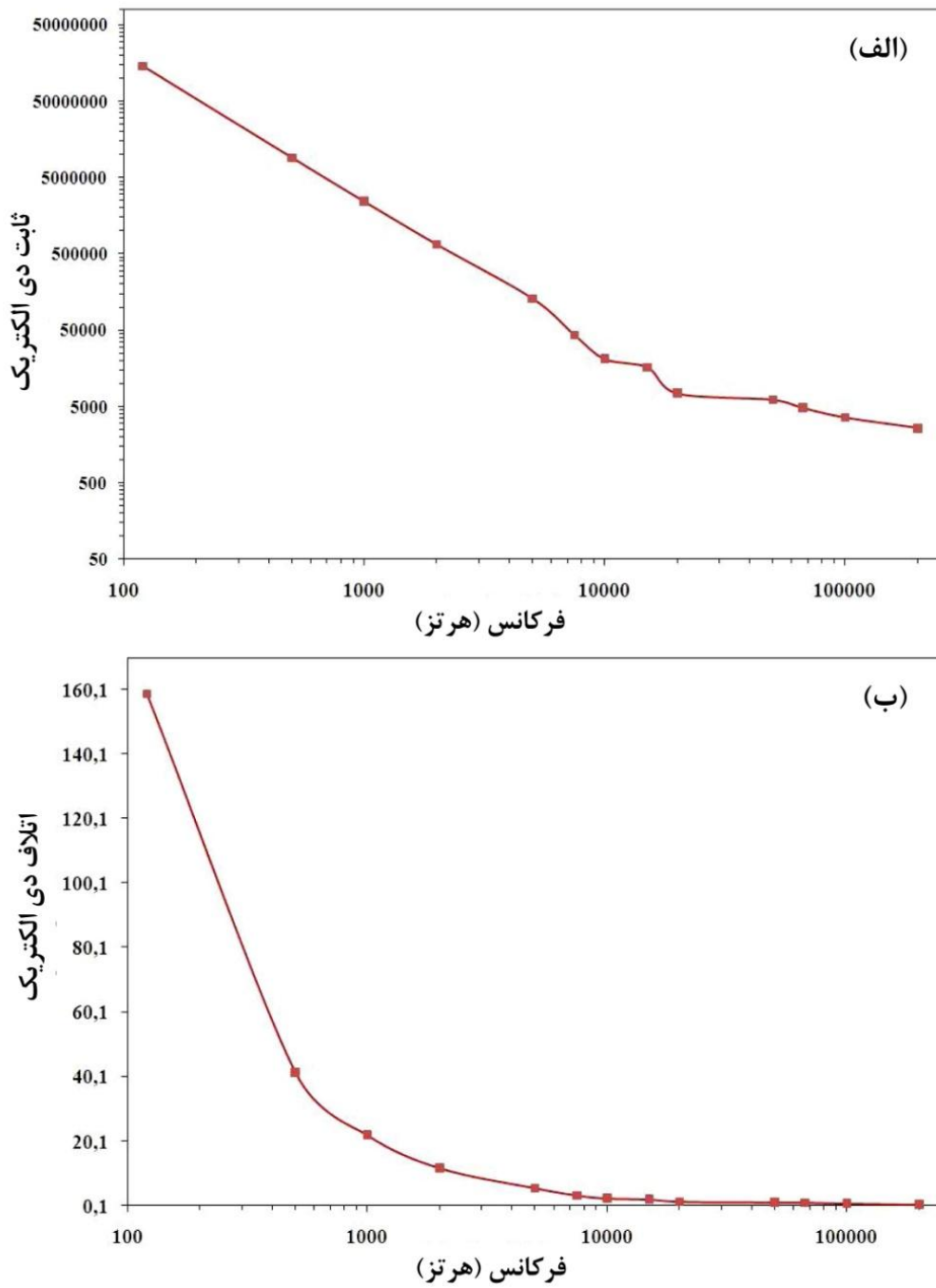
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی پودرهای آسیاشده  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  در زمان‌های (الف) ۰، (ب) ۲۴، (ج) ۴۸، (د) ۱۹۲، و (ه) ۲۴۰ ساعت.



شکل ۴- نمودار چگالی ظاهری نمونه‌های  $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}$  آسیاکاری شده در زمان‌های گوناگون پس از سینتر.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قطعه سینتر شده  $\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ .



شکل ۶- تغییرات (الف) ثابت دی الکتریک و (ب) اتلاف دی الکتریک با تغییرات فرکانس.

