

Determination and study of the eutectic point and the complex impedance of lead titanate

Dr. Badr Mohammad Al aaraj*
Leen Mohammad Ismaeel**

(Received 28 / 7 / 2021. Accepted 31 / 1 / 2022)

□ ABSTRACT □

Lead titanate (PT) compounds doped with zirconium with the chemical formula $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.0,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9$) were prepared by the ceramic method where samples were calcined at 900°C for 4h. By using X-ray spectra (XRD) the formation of the required phases was confirmed. The substance was found in the tetragonal phase at a concentration $x = 0.0$ and 0.5 , While at concentrations $x = 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.9 , the phase shift begins from the tetragonal to the cubic phase. The eutectic point of the compound PT was also found, which reached $T=1688\text{K}$. The complex impedance of (PT) compound was studied at different temperatures and It was observed decreasing with increasing temperature.

Keywords: lead zirconate titanate, lattice parameters, grain size, eutectic point, complex impedance.

* Professor, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria. badr.alaaraj59@gmail.com

**Postgraduate Student, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria. leenismaeel81@gmail.com

تحديد ودراسة النقطة اليوتيكيتيكية والممانعة العقدية لمركب تيتانات الرصاص

د. بدر محمد الأعرج *

لين محمد اسماعيل **

(تاريخ الإيداع 28 / 7 / 2021. قُبِلَ للنشر في 31 / 1 / 2022)

□ ملخّص □

حضرت مركبات تيتانات الرصاص (PT) المشوبة بالزركونيوم ذات الصيغة الكيميائية $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ بالطريقة السيراميكية حيث تم تكليس العينات عند درجة الحرارة $900^\circ C$ لمدة 4h. تم التأكد من تشكل الأطوار المطلوبة باستخدام أطيف الأشعة السينية (XRD). فقد وجدت المادة في الطور الرباعي من أجل $x=0.0, 0.5$ ، في حين يبدأ تحول الطور من الرباعي tetragonal إلى الطور المكعب cubic من أجل $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9$. كما تم إيجاد النقطة اليوتيكيتيكية للمركب (PT) والتي بلغت $T=1688K$. وتم دراسة الممانعة العقدية للمركب (PT) عند درجات حرارة مختلفة ولوحظ تناقصها مع زيادة درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: تيتانات زركونات الرصاص، بارامترات الشبكية، حجم الحبيبة، النقطة اليوتيكيتيكية، الممانعة العقدية.

* أستاذ -قسم الفيزياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية badr.alaaraj59@gmail.com

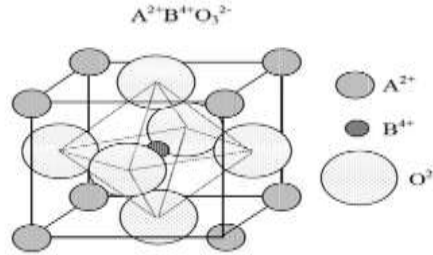
**طالبة دكتوراه -قسم الفيزياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية leenismaeel81@gmail.com

مقدمة

اكتشف Gustav Rose تيتانات الكالسيوم CaTiO_3 عام 1839 في جبال الأورال ، وأطلق عليها اسم بيروفسكايت نسبة إلى عالم الفلزات الروسي البارز Count Lev Alexevich Von Perovski. البيروفسكايت هو اسم عائلة لمجموعة من المواد والاسم المعدني لتيتانات الكالسيوم (CaTiO_3) الذي له بنية من النوع ABX_3 [1].

التركيب المثالي للبيروفسكايت الشكل (1) هو مكعب بسيط، تمثل ذرات A و B كاتيونات معدنية cations (أيونات ذات شحنات موجبة)، أما ذرات X فهي أنيونات غير معدنية anions (أيونات ذات شحنات سالبة)، وغالباً ما تكون الأوكسجين.

الكاتيونات B صغيرة الحجم مقارنة مع الكاتيونات A كبيرة الحجم (B: $\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+} \dots$)، الكاتيونات A (A: $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+} \dots$)؛ حيث يشغل الكاتيون A زوايا المكعب الثمانية، في حين يشغل الكاتيون B (التيتانيوم هنا) مركز المكعب، أما أنيونات الأوكسجين X فتقع في مراكز الوجوه الستة للمكعب، بينما رقم العدد الاحداثي (التساندي) للكاتيون A-site من 8 إلى 12، أما للكاتيون B-site فيبلغ 6.

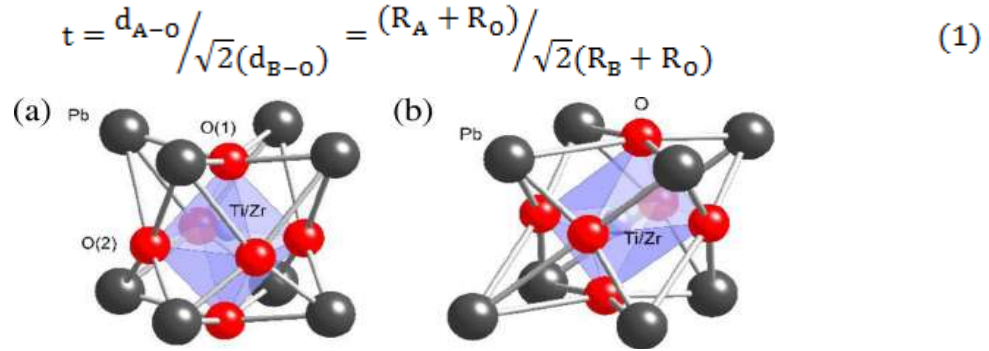


الشكل (1): بنية البيروفسكايت

ومن أجل تشكيل بنية البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع رقم أكسدة الأيونين A^{m+} و B^{n+} مساو إلى +6 ، لكي تكون الشحنة الكلية معدومة في الصيغة العامة.

إن مركبات البيروفسكايت المثالية مواد عازلة كهربائياً، بسبب انشغال كافة المواقع الذرية فيها، ولأن الروابط الأيونية القوية (قوى الجذب بين الأيونات الموجبة والسالبة) تقيد الذرات والإلكترونات في أماكنها بصورة محكمة، وبالتالي لا تستطيع الإلكترونات أن تتحرك داخل البلورة إلا بصعوبة بالغة [2-3].

يتم تشويه بنية البيروفسكايت المكعبة المثالية باستبدال الكاتيون (إما موقع A أو موقع B) و استبدال غير مكافئ للأوكسجين. يرجع التشويه في البنية بشكل أساسي إلى عدم تطابق حجم الكاتيون، وتأثير John-Teller (تشويه توزع الإلكترونات المدار d بسبب تأثير الحقل البلوري) وعدم استقرار الإلكترون. يتم تعديل الهيكل المكعب المثالي كما في الشكل (2) إلى هيكل تناظر أقل: مثل معيني، سداسي منتظم، إلى آخره [7-1]. وذلك تبعاً للآليات الثلاث التالية: (i) إمالة جماعية لثمانية الوجوه BO_6 ، (ii) إزاحة الكاتيونات، (iii) تشويه ثمانية الوجوه BO_6 . إن إمالة ثمانية الوجوه BO_6 ، هي الوسيلة الأنسب لتحديد تناظر المجموعة الفراغية للبيروفسكايت PT. يوصف هذا التشويه بعامل Goldsmith المتغير t:



الشكل (2): التركيب البلوري لـ PZT: (a) المجموعة الفراغية الرباعية الزوايا P4mm، (b) المجموعة الفراغية المعينية السطوح R3m.

حيث: d_{A-O} و d_{B-O} هو متوسط البعد بين الأوكسجين والكاتيون A، والأوكسجين والكاتيون B على التوالي. R_A و R_B نصفاً قطري الكاتيونات A و B على الترتيب و R_O نصف قطر الأيون O. في حالة بنية البيروفسكايت المكعبية فإن $t=1$. في بنية البيروفسكايت المستقرة تأخذ t قيمة تتأرجح في المجال بين 0.88 ونحو 1.09. من أجل بنية البيروفسكايت التي تحتوي كاتيونات صغيرة تكون قيم t أقل من الواحد، وتكون أكبر من الواحد من أجل بنية البيروفسكايت التي تحوي كاتيونات كبيرة.

تم في هذا البحث تحضير تيتانات الرصاص (PT) وتيتانات زركونات الرصاص (PZT) بالطريقة السيراميكية، حيث ان هذين المركبين يعتبران من أهم المركبات في العائلات الفيروكهربية والكهروضغطية، تظهر تيتانات الرصاص ($PbTiO_3$) سلوكاً فيروكهربائياً بسبب الروابط التساهمية Pb-O و Ti-O مقارنة بـ $BaTiO_3$ حيث أن الترابط التساهمي يوجد فقط بين Ti وذرات الأوكسجين [4-5]. تيتانات الرصاص هي مادة فيروكهربائية لها بنية مشابهة لبنية $BaTiO_3$ وتتميز بنقطة كوري عالية $490^\circ C$. عند خفض درجة الحرارة لأقل من نقطة كوري يحدث انتقال طوري من الطور الفيروكهربائي الرباعي إلى الطور الباراكهربائي المكعب. التحول من الطور الرباعي ($c/a=1.064$) إلى الطور المكعب ($c/a=1.00$) يؤدي إلى إجهاد $< 6\%$.

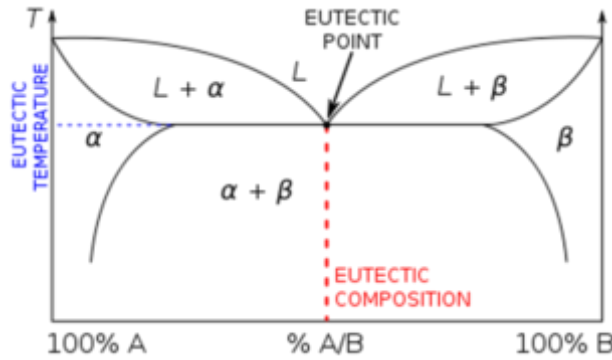
يمكن خفض الاجهاد التلقائي الناتج أثناء عملية التبريد عن طريق إضافة شوائب إلى تيتانات الرصاص كالزركونيوم (Zr) و شوائب أخرى مثل La و Ca و Sr و Ba و Sn و W للحصول على سيراميك خالٍ من التشققات أو التصدعات.

تيتانات زركونيوم الرصاص (PZT) عبارة عن محلول صلب ثنائي $PbZrO_3$ وهو ليس فيروكهربائي (بنيته معيني متعامد) و $PbTiO_3$ فيروكهربائي (بنيته بيروفسكايت رباعي الزوايا). والذي قد يتواجد في أي من الأطوار؛ المكعب، المعيني القائم، الموشور المعيني، الرباعي، تبعاً لنسبة Zr إلى نسبة Ti ودرجة الحرارة [6]. يتميز PZT بهيكل من نوع البيروفسكايت مع أيونات Ti^{4+} و Zr^{4+} التي تحتل الموقع B بشكل عشوائي، وأيونات Pb في الزوايا، والأوكسجين في مراكز الوجوه. تؤثر نسبة $PbZrO_3$ في $PbTiO_3$ على الخصائص الفيزيائية للمركب الناتج عند درجات الحرارة العالية، تمتلك PZT هيكل بيروفسكايت مكعب وهو باراكهربائي. وعند التبريد لأقل من نقطة كوري، تخضع البنية لانتقال طوري إلى الطور الرباعي أو الطور المعيني المتعامد.

نقطة اليوتكتيك Eutectic Point

تعرف النقطة اليوتكتيكية بأنها أخفض درجة انصهار عند نسبة محددة من خلط الأوكسيدين TiO_2 و PbO ، وعلى مخطط الأطوار نحصل على درجة الحرارة اليوتكتيكية [8].

النقطة اليوتكتيكية هي أخفض درجة حرارة ينصهر عندها المزيج الثنائي %A/B. عند هذه النقطة اليوتكتيكية يسمى المخلوط المزيج اليوتكتيكي أو التركيب سهل الانصهار، والذي يتميز بأن له أخفض نقطة انصهار بالمقارنة مع النسب الأخرى للمخلوط الشكل (3).



الشكل (3): مخطط توضيحي للمزيج اليوتكتيكي.

نلاحظ على المخطط الأطوار التالية: الطور السائل L، الطور الصلب α من المكون A، والطور الصلب β من المكون B، و خط السيويلة TLT، و خط التصلب $\alpha L \beta$ ، و النقطة اليوتكتيكية L. يكون المزيج اليوتكتيكي بنية بلورية خاصة تدعى باسم الشبكة الفائقة superlattice ويكون فيها ترتيب الذرات منتظماً على شكل طبقات متناوبة من المركبين ليس على المستوى القريب فقط وإنما على المستوى البعيد أيضاً في المادة (أي يشمل مئات أو آلاف الذرات)، عندئذ ينصهر المزيج ككل عند النقطة اليوتكتيكية، ويسيل النظام البلوري للذرات في نفس الوقت ويتحول إلى مزيج سائل (الصهارة).

الممانعة العقديّة ومخطط Nyquist: Complex Impedance and Nyquist Plot

يستخدم تحليل الممانعة المركبة بغرض التمييز بين مقاومة الحبيبية، ومقاومة حدود الحبيبية grain boundary، و سطحي العينة مع الأقطاب.

يربط مخطط Nyquist القسم التخيلي لممانعة العينة مع قسمها الحقيقي عندما نطبق على العينة إشارة بترددات مختلفة [10-11].

يمكن مكافئة العينة المدروسة بدارة كهربائية مؤلفة من المقاومة الأومية R والممانعة السعوية $X_c = \frac{1}{i\omega C}$ الموصولتين على التفرع، وعندها نحصل على ممانعة الدارة المكافئة Z بالشكل الآتي:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{X_c} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1 + i\omega CR}{R} \quad (2)$$

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega CR} \quad (3)$$

حيث: ω التواتر الزاوي للإشارة المطبقة.

نفصل Z إلى قسم حقيقي Z' وقسم تخيلي Z'' ، بعد ضرب بسط ومقام (3) بالمرافق العقدي للمقام:

$$Z = Z' - iZ'' ; \quad (4)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} , \quad (5)$$

$$Z'' = \frac{R(R\omega C)}{1 + (\omega CR)^2} , \quad (6)$$

بحذف التواتر الزاوي ω بين العلاقتين (5) و (6) نحصل على معادلة دائرة:

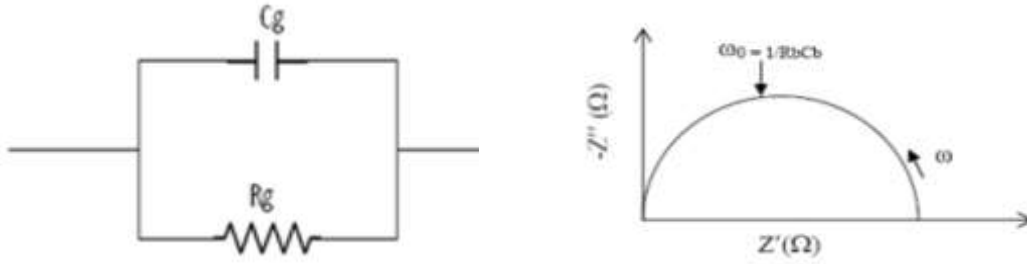
$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'' - 0)^2 = (\frac{R}{2})^2 \quad (7)$$

وهي معادلة دائرة نصف قطرها $\frac{R}{2}$ ، وإحداثيات مركزها $(\frac{R}{2}, 0)$.

وعند رسم Z'' بدلالة Z' نحصل على التردد الزاوي الأعظمي ω_{max} الذي نحصل منه على زمن الإسترخاء لطاقة

$$\tau_{min} = \frac{1}{\omega_{max}} = RC$$

يمثل الشكل (4) الممانعة المركبة، حيث يمكن حساب مقاومة الحبيبية ومقاومة حدود الحبيبية ومقاومة العينة .



الشكل (4): الدارة المستخدمة لحساب الممانعة العقدية & الرسم البياني لـ Z'' بدلالة Z' .

وتعتبر الممانعة من التحليلات الهامة لدراسة عملية الاسترخاء، خلال انتقالات الشحنة.

تكون قيمة زمن الاسترخاء τ Relaxation time مرتبطة مع حاجز الطاقة E_0 . ويعبر عن زمن الاسترخاء بمعادلة التنشيط الحراري :

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_0/kT) \quad (8)$$

حيث τ_0 زمن الاسترخاء عند درجة الحرارة اللانهائية.

E_0 طاقة التنشيط هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لبدء التفاعل بالنسبة للاسترخاء عند درجة حرارة الغرفة، k ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة المطلقة.

يحسب زمن الاسترخاء من موضع أعلى قمة في المنحنى (القوس) عند مختلف درجات الحرارة.

أهمية البحث وأهدافه:

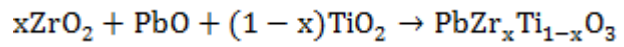
تم إيلاء اهتمام كبير لأكاسيد البيروفسكايت نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية العظيمة ولتطبيقاتها الكثيرة (مكثف ذو جهد عالي، مكثف متعدد الطبقات، المرنان العازل، أجهزة التصوير بالموجات فوق الصوتية، الذواكر المغناطيسية،

الأفراص المدمجة....). حيث أن بنية البيروفسكايت شائعة للغاية، وذلك لأن بنية البيروفسكايت يمكن أن تتشوه بعدة طرق لاستيعاب الأيونات ذات الأحجام غير المثالية. تؤدي عملية استبدالات أيونات المركب بأيونات أخرى إلى مجموعة غنية من الانتقالات الطورية، مما يجعل البيروفسكايت أحد أهم البنى من الناحية التكنولوجية والجيولوجية، وذلك للحاجة المستمرة لمواد جديدة ومحسنة لتلبية المتطلبات الدائمة للتطور التكنولوجي.

طرائق البحث ومواده:

تحضير العينات Preparation of the samples :

تحضير العينات بالطريقة السيراميكية، حيث تحضر العينات وذلك بأخذ أكاسيد نقية جداً 99.9% من مكونات العينة ((PZT)PbZr_xTi_{1-x}O₃) بنسب تساوي الأوزان الجزيئية. تخط الأكاسيد التالية ZrO₂, PbO, TiO₂ وفق المعادلة الآتية:



حيث : x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9

سنين في الجدول (1) طريقة تحضير العينة x=0.5 أي PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃:

الجدول (1): الوزن الجزيئي والوحدة الوزنية للأكاسيد الداخلة في PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃.

| Materials | TiO ₂ | PbO | ZrO ₂ |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Mwt (g) | 79.867 | 223.200 | 123.220 |
| Required Oxide Weight | x _{Ti} =0.5*Mwt =39.933 | X _{PbO} =1*Mwt =223.200 | X _{ZrO2} =0.5*Mwt =61.610 |
| U _i =X _i /X _{tot} | 0.122 | 0.687 | 0.189 |

حيث: U_i : الوحدة الوزنية التي تفيد في إيجاد الوزن المطلوب من كل مركب على حدة. ثم نضع بعد ذلك المسحوق الناتج في وعاء فيه مغناطيس، ونضعه على المخلط . بعد ذلك نقوم بالخلط لمدة أربع ساعات، حيث نقوم بمزج المسحوق بالماء المقطر من أجل الحصول على تجانس في عملية المزج والخلط للمكونات بعضها مع بعض.

بعد ذلك يوضع المسحوق على مسخن على تماس مباشر مع الهواء حتى يتبخر الماء (عملية الحرق بالهواء) ثم نجري عملية حرق أولية (Pre-sinter) داخل الفرن عند درجة حرارة (900°C). عندما تصل درجة حرارة الفرن إلى (900°C) نثبت هذه الدرجة، ونبقي العينة داخل الفرن لمدة أربع ساعات، ثم نطفئ الفرن أي نوقف عملية الحرق، ونترك العينة داخل الفرن حتى تبرد، وتصبح بدرجة حرارة الغرفة، وتكون العينة عندئذ قد تخلصت من الشوائب التي تتبخر عند درجات الحرارة العالية.

بعد ذلك نقوم بطحن المسحوق المحروق بالمرحلة الأولى لمدة لا تقل عن أربع ساعات، ويغربل الناتج في منخل دقيق جداً.

الآن نضع المسحوق في الخلاط مع مزاج (ماء مقطر) من أربع إلى ست ساعات، ثم نقوم بعد ذلك بالتجفيف بتماس مع لهواء (على السخان).
ومن ثم نجري عملية حرق ثنائية (Sinter) أي نضع المسحوق الناتج بالفرن عند درجة حرارة تصل إلى (900°C) لكي نحصل على البنية البلورية للمركب بشكل صحيح .
بعد ذلك يضغط كل مخلوط على هيئة أقراص قطرها 10 mm وسماكتها 1 mm عند ضغط
من ثم توضع الأقراص في الفرن الحراري عند الدرجة 200°C لمدة أربع ساعات.
10ton / cm²

النتائج والمناقشة

البنية البلورية وبارامترات الشبكة وحجم التبلور:

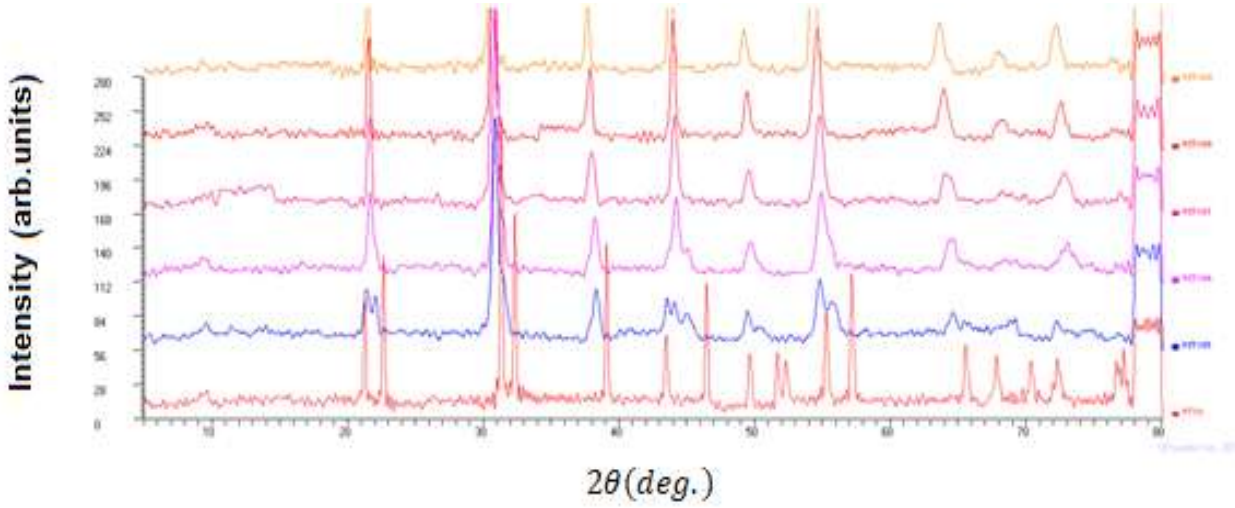
Crystal Structure, Lattice Parameters and Crystallite Size:

ندرج نماذج حيود الأشعة السينية لمادة تيتانات الرصاص PbTiO₃ النقية والمشابهة بتركيز مختلفة من ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO₂ في الجملة Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃، حيث (x = 0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9). أظهرت نتائج هذا التحليل أن جميع العينات في شكل أحادي الطور، ووجود المادة في الطور الرباعي عند التركيز x=0.0, 0.5، أما التراكيز x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 يبدأ يتحول الطور من الرباعي tetragonal إلى الطور المكعب cubic. وهذه النتائج تتفق مع الباحثين الآخرين حيث a تزيد و c تقل حتى يتساويان [5]. وفسروا هذه النتائج بأن الاختلاف الحاصل في ثابت الشبكة c , a هو ناتج من انتقال الطور من الرباعي إلى المكعب نتيجة لزيادة Zr.

الجدول (2): قيم ثوابت الشبكة، والعرض الموافق لنصف القيمة العظمى، وحجم التبلور للنظام Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | c/a | crystal system | volume (Å) ³ | FWHM (rad) | crystallite size (nm) Scherrer method |
|-----|-------|-------|-------|-------|----------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|
| 0.0 | 3.911 | 3.911 | 4.145 | 1.059 | tetragonal | 63.401 | 0.207 | 44 |
| 0.5 | 4.016 | 4.016 | 4.151 | 1.033 | tetragonal | 66.346 | 0.474 | 19 |
| 0.6 | 4.092 | 4.092 | 4.092 | 1.000 | cubic | 68.518 | 0.472 | 19 |
| 0.7 | 4.103 | 4.103 | 4.103 | 1.000 | cubic | 69.072 | 0.512 | 18 |
| 0.8 | 4.112 | 4.112 | 4.112 | 1.000 | cubic | 69.527 | 0.319 | 23 |
| 0.9 | 4.130 | 4.130 | 4.130 | 1.000 | cubic | 70.445 | 0.352 | 26 |

حيث يلاحظ من الجدول (2) يتناقص حجم التبلور بعد إضافة Zr بالنسب (x=0.5, 0.6, 0.7) ثم يزداد قليلاً عند إضافة النسبتين (x=0.8, 0.9)، والذي يمكن أن يكون بسبب الحجم الأيوني الأكبر لـ Zr بالنسبة بالحجم الأيوني لـ Ti. حيث بلغت النسبة المحورية c/a من أجل PbTiO₃ و 1.033 من أجل PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃، تدل القيمة المحورية المنخفضة على أن المادة أكثر ترابصاً وبالتالي فإن البنية أكثر استقراراً.



مخطط(1): مخطط انعراج الأشعة السينية X-ray Diffraction للنظام $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$; $(x=0.0,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9)$.

تحديد نقطة اليوتكتيك Determination of Eutectic Point

ليكن لدينا أكسيدين هما a يكافئ PbO و b يكافئ TiO_2 [8-9]، تحسب النقطة اليوتكتيكية من العلاقتين:

$$\ln(x_a \%) = N_a \left[1 - \frac{T_a(100\%)}{T_a(x\%)} \right] \quad (9)$$

$$\ln(x_b \%) = N_b \left[1 - \frac{T_b(100\%)}{T_b(x\%)} \right] \quad (10)$$

حيث: $T_a(100\%)$: درجة الانصهار المولية للأكسيد a، والتي تساوي 1161 K لأكسيد الرصاص.

$T_b(100\%)$: درجة الانصهار المولية للأكسيد b، والتي تساوي 2116 K لثاني أكسيد التيتانيوم.

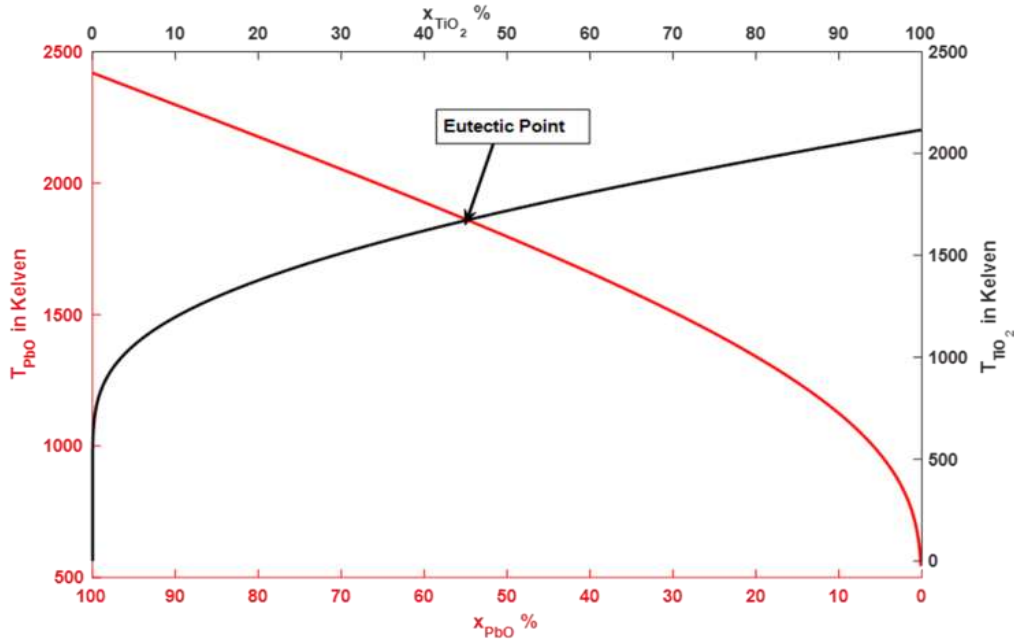
N_a : عدد ذرات الأكسيد a، N_b : عدد ذرات الأكسيد b.

حيث قمنا بتحديد النقطة اليوتكتيكية لمركب تيتانات الرصاص PT باستخدام برنامج MATLAB.

وجدنا كما هو موضح بالشكل (5) أن النقطة اليوتكتيكية للمركب PT تقع عند درجة الحرارة $T=1688K$ والتي تقابل

النسبة المئوية للمركبات: $x_{PbO} = 46.7\%$ & $x_{TiO_2} = 53.3\%$.

قمنا بتحضير عينة من المركب PT بالنسب المئوية للمركبات المذكورة سابقاً، لدراسة بنيتها لاحقاً



الشكل (5): النقطة اليوتكتيكية للمركب PT، المكونه من الثنائية TiO₂ و PbO.

حساب الممانعة العقدية ودراسة مخطط Nyquist:

يستخدم تحليل الممانعة المركبة للتمييز بين مقاومة الحبيبية وحدود الحبيبية وسطحي العينة مع الأقطاب. عند دراسة الممانعة المركبة عند ترددات مختلفة يمكننا التعرف على مقاومة وسعة كل مكثف. عند رسم Z_{im} مع Z_{re} نحصل على قوس احدى نهايتيه يمثل مقاومة الحبيبية، والاخرى تمثل مقاومة الحبيبية وحدودها.

تم ايجاد C و R بواسطة Solartron / Impedance analyzer (HIOKI 3522-50) / LCR MICROTTEST / IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER SI 1253 (Model).

Nyquist الموضح في الشكل (6) للمركب البيروفسكايتي تيتانات الرصاص PT تتناقص ممانعة الحبيبية بازدياد درجة الحرارة، كما يزداد قطر نصف الدائرة العلوي مع انخفاض درجة الحرارة. يشير القوس الكبير إلى أن المركب (PT) يسلك سلوك مادة عازلة للكهرباء في درجات الحرارة المنخفضة.

وجدنا أن مقاومة الحبيبية (R_g) من الجدول (3) تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة المشار إليه من خلال الانزياح في نصف قطر الأقسام نصف الدائرية نحو الجانب الأيسر للمحور الحقيقي (Z')، كما لوحظ أن قيم المقاومة الحجمية تتناقص مع زيادة درجة الحرارة، حيث تشير النتائج إلى أن المركب (PT) يسلك سلوك مادة نصف ناقلة.

كما تم حساب زمن الاسترخاء والناقلية الحجمية من العلاقاتين:

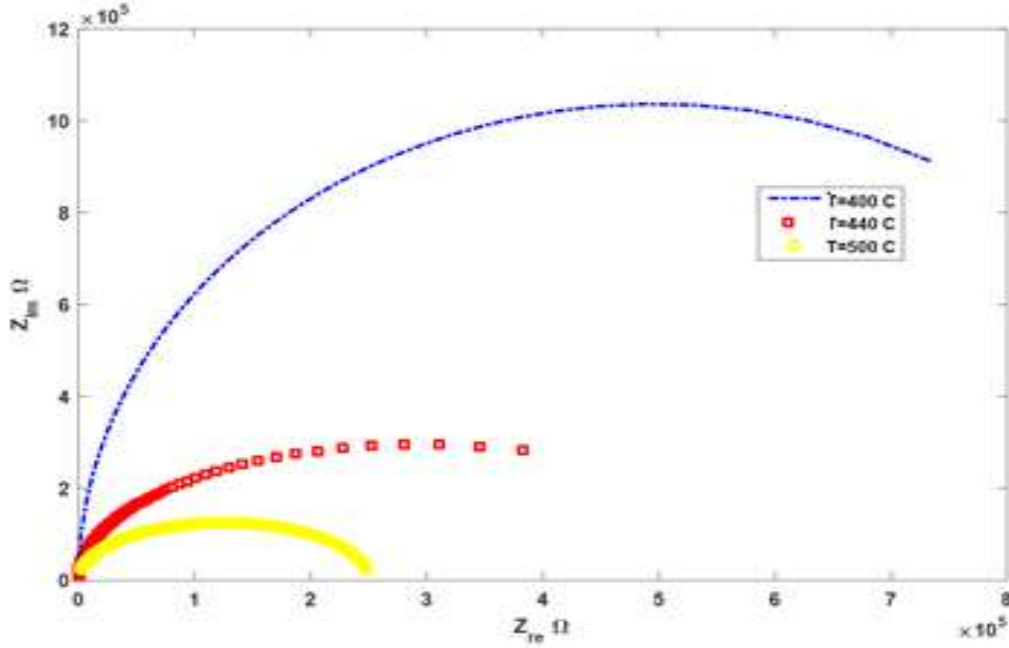
$$\tau = C_g R_g \quad (11)$$

$$= d / R_g A \quad (12) \quad \sigma_b$$

حيث: C_g سعة الحبيبية في الدارة المكافئة التي تحتوي C_g و R_g ، d : سماكة العينة، A : مساحة قطب العينة.

الجدول (3): قيم C_g و R_g وزمن الاسترخاء τ والناقلية الحجمية σ_b وطاقة التنشيط E_0

| T(°C) | C_g (nF) | R_g (Ω) | τ (s) | σ_b (Ωm) ⁻¹ | E_0 (eV) |
|-------|------------|--------------------|-----------------------|---|------------|
| 400 | 1.400 | 4.9×10^5 | 6.86×10^{-4} | 2.59×10^{-5} | 0.422 |
| 440 | 0.621 | 2.6×10^5 | 1.61×10^{-4} | 4.89×10^{-5} | 0.536 |
| 500 | 0.411 | 1.2×10^5 | 0.49×10^{-4} | 10.61×10^{-5} | 0.661 |

الشكل (6): الرسم البياني للممانعة المركبة للنظام $PbTiO_3$ (PT) عند درجات حرارة مختلفة.

الاستنتاجات والتوصيات:

❖ تم تحضير سيراميك $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ، حيث ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) في شكل بيروفسكايتي أحادي.
 ❖ تبين أنماط انعراج الأشعة السينية أن المواد تتبلور إلى طور البيروفسكايت النقي، كما لوحظ انتقال طور بنيوي (رباعي الزوايا إلى مكعب) مع الاشابة بتركيز من Zr في الموقع A للمركب. حيث انخفضت النسبة c/a مع زيادة تركيز Zr.

❖ استنتاج قيمة النقطة اليوتكتيكية للمركب PT والتي هي $T=1688K$ عند النسبة $\frac{x_{PbO}}{x_{TiO_2}} = \frac{46.7\%}{53.3\%}$.
 ❖ من تحليل مخطط Nyquist للمركب $PbTiO_3$ (PT)، تقل مقاومة الحبيبة مع زيادة درجة الحرارة.
 ويوصى بما يلي:

❖ توفير مزيد من التحليل المتعمق للبنية، والبنية المجهرية للمركبات.
 ❖ دراسة تأثير تباين درجة الحرارة على حيود الأشعة السينية ومراقبة التغيرات في التركيب البلوري قبل المعالجة الحرارية وبعدها.

- ❖ دراسة العينة باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) والماسح (SEM) لفهم حركة جدار الدومينات ولمراقبة درجة الترتيب الذري، مطيافية الالكترونات الضوئية (XPS)) للتحليل التركيبي.
- ❖ إجراء قياسات كهروضغطية وقياسات كهروحرارية لتوسيع نطاق البحث، ولتعزيز الكهرباء الانضغاطية في النظام عن طريق الاستبدال المناسب للكاثيون.

Reference

- [1] Eman Abdul Rahman Assirey; *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*. Saudi Pharmaceutical Journal. May 2019 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.
- [2] M. Mostafa; Z.A. Alrowaili; G.M. Rashwan; M.K. Gerges; *Ferroelectric behavior and spectroscopic properties of La-Modified lead titanate nanoparticles prepared by a sol-gel method*. Heliyon 6 (2020), ScienceDirect.
- [3] A.M.A. Henaish; A.H. Ashour; D.E. El Refaay; O.M. Hemed; *Enhancement of Electrical and Magnetic Properties of Nanocomposite BaTiO₃ - NiZnFe₂O₄ Irradiated by Gamma Ray*. Arab J. Nucl. Sci. Appl., Vol. 52, 2, 112-124 (2019).
- [4] O.M. Hemed; A. Tawfik; M.M. El-Shahawy, a; and K.A. Darwish; *Enhancement of piezoelectric properties for [poly (vinylidene fluoride)/barium zirconate titanate] nanocomposites*. Eur. Phys. J. Plus (2017) 132: 333
- [5] B. Houg; M. J. Haun; *Lead titanate and lead zirconate titanate piezoelectric glassceramics*; Ferroelectrics, 1994, Vol. 154, pp. 107-112, Gordon and Breach Science Publishers S.A. Printed in the United States of America.
- [6] Ali Z. Manshad; Bahjat B. Kadhim; *Structural properties of perovskite thin film*. Department of Physics, mustansiriyah University, Iraq, JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION. 2019. NO1.
- [7] Kwan Chi Kao; *DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*, University of Manitoba, Copyright 2004 Elsevier Academic Press.
- [8] William D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering*. Seventh Edition, Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [9] Mohammad Deeb; Rasha Hosam Saleh; *A study of the phases equilibrium in the diagram system of manganese dioxide and sodium meta vanadate MnO₂-NaVO₃*. 2018, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies.
- [10] Banarji Behera; P. Nayaka, R.N.P. Choudhary; *Impedance spectroscopy study of NaBa₂V₅O₁₅ ceramic*. Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 226–232, Elsevier.
- [11] S Song; F Placido; *The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy*. Thin Film Centre, University of Paisley, PA1 2BE, UK, 10.1088/1742-5468/2004/10/P10018, An IOP and SISSA journal.