

دراسة الخصائص الكهربائية لتيتانات الباريوم المشوبة بالقصدير

الدكتور بدر الأعرج*

الدكتور لؤي محمد**

محمد محسن محمد***

(تاريخ الإيداع 26 / 7 / 2016. قُبِلَ للنشر في 29 / 11 / 2016)

□ ملخص □

حضرت عينات سيراميكية من مادة تيتانات الباريوم النقية المشوبة بالقصدير بطريقة تفاعل الحالة الصلبة عند درجة حرارة تلييد 1350C° لمدة 3.5 h. درست الخصائص الكهربائية للسيراميك $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ من أجل النسب (0.17, 0.15, 0.12, 0.1, 0.07, 0.05, 0.0) ، كتابع لدرجة الحرارة من 0C° إلى 170C° عند التردد 1kHz. أظهرت النتائج التجريبية انتقال درجة حرارة كوري إلى درجات حرارة منخفضة بزيادة نسب القصدير المضافة. بلغت أعلى قيمة لثابت العزل الكهربائي $\epsilon = 6568$ من أجل النسبة $x=0.1$ ، ودرجة الحرارة $T_c = 50\text{C}^\circ$. وجد أن الانتقال الطوري لمادة تيتانات الباريوم يخضع للنوع الأول المتميز بـ $\gamma = 1.07$ ، وتتغير درجة الانتقال بزيادة نسب القصدير المضاف، وكانت أعلى قيمة لدرجة الانتقال $\gamma = 1.46$ عند النسبة $x=0.15$. يتناقص ثابت كوري بزيادة نسب القصدير المضافة للعينات السيراميكية.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم، ثابت العزل، ظل زاوية الفقد، الفيروكهربية، البيروكهربية، درجة حرارة كوري.

* استاذ - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

** استاذ مساعد - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

*** طالب ماجستير - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

Study the electrical properties of tin-doped barium titanate ceramics

Dr. Bader Alaraj*
Dr. Lwae Mohammad**
Mohammad Mohammad***

(Received 26 / 7 / 2016. Accepted 29 / 11 / 2016)

□ ABSTRACT □

Ceramic Sample of tin doped pure barium titanate prepared by solid-state reaction at a sintering temperature of 1350°C for 3.5h. The electrical properties of ceramic $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ studied for the ratios ($x= 0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17$), as a function of temperature from 0°C to 170°C at 1kHz. The maximum value of the dielectric constant reached to $\epsilon' = 6568$ for the content $x=0.1$ at the temperature $T_c=50^\circ C$. The phase transition for barium titanate was of the first type with $\gamma=1.07$. The degree of the transition changed by increase the ratio of added tin. Where the maximum value of transition degree $\gamma=1.46$ at the ratio $x=0.15$. Curie constant decreases with increasing ratios of tin added to the ceramic samples.

Keywords: barium titanate, dielectric constant, loss tangent, ferroelectrics, pyroelectrics, Curie temperature.

* Professor, Faculty of Sciences, Tishreen University , Lattakia , Syria.

** Associate Professor, Faculty of Sciences, Tishreen University , Lattakia , Syria.

*** Postgraduate Student, Faculty of Sciences, Tishreen University , Lattakia , Syria.

مقدمة:

تعتبر مادة نيتانات الباريوم من أشهر المواد الفيروكهربية ferroelectric، وأهمها لما لها من خصائص كهربائية وبنوية فريدة والإمكانية الكبيرة التي تبديها في التحكم بخصائصها من خلال التعديل في شروط التحضير أو بإضافة مواد أخرى بنسب معينة. الذي يتيح استخدامها في تطبيقات كهربائية وإلكترونية وصناعية واسعة [1-5]. تنتمي نيتانات الباريوم إلى عائلة البيروفسكايت Perovskites وهي مواد خزفية ذات توزيع ذري خاص، ولها الصيغة العامة ABO_3 ، حيث: A كاتيونات cations معدنية تقع في زوايا وحدة الخلية وهي مواد أحادية، ثنائية، أو ثلاثية التكافؤ. B كاتيونات معدنية تقع في المركز، وهي مواد رباعية أو خماسية التكافؤ. O أنيونات anions غير معدنية غالباً ما تكون الأكسجين تقع في مراكز الوجوه [4-7].

تتميز المواد الفيروكهربية بامتلاكها لقيمة غير معدومة لمحصلة عزوم الاستقطاب dipole moments في حال غياب الحقل الكهربائي المطبق مع إمكانية عكس اتجاه الاستقطاب التلقائي spontaneous polarization من خلال تطبيق حقل كهربائي في الاتجاه المعاكس، وهو ما يميز المواد الفيروكهربية عن تلك غير الفيروكهربية [7,8]. من ناحية ثانية، تمتلك جميع المواد الفيروكهربية درجة حرارة كوري Curie temperature T_c فمن أجل درجات حرارة أعلى منها تكون وحدة الخلية لمركبات البيروفسكايت مكعبة البنية متناظرة بالنسبة للمركز، وتعرف المادة في هذه الحالة بالبيروكهربية pyroelectric. فعند تبريد المادة مروراً بدرجة حرارة كوري تنتقل المادة من البنية المكعبة إلى بنية رباعي الأضلاع Tetragonal، ومن ثم إلى بنية المعيني القائم Orthorhombic، وأخيراً إلى بنية الموشور السداسي Rhombohedral [8,9].

تتمدد وحدة الخلية المكعبة على طول أحد الحواف عند درجة حرارة كوري T_c فتأخذ البلورة شكل رباعي الأضلاع، ونتيجةً للانتقالات الأيونية، يفصل مركز الشحنات الموجبة عن مركز الشحنات السالبة، فتستقطب خلايا الوحدة بشكل دائم وتتصرف كثنائيات قطب دائمة Permanent dipole، مشكّلةً الاستقطاب التلقائي [8-10]. يتزايد الاستقطاب التلقائي أثناء تناقص درجة الحرارة عبر درجة حرارة كوري بشكل ارتفاع فجائي، وسريع فيعرف الانتقال في هذه الحالة كانتقال طوري من النوع الأول first order phase transitions كما في الشكل (1,a)، وبدعى الانتقال في حالة التزايد التدريجي للاستقطاب بالانتقال الطوري من النوع الثاني، الشكل (1,b) [7,11]. استقرار هذه المواد وإمكانية استبدال ذراتها في الشبكة البلورية بذرات مواد أخرى فتح الباب واسعاً لدراسات عديدة قامت على تطوير هذه المواد، وتحسين خصائصها البنوية والكهربائية. وجد أن استبدال ذرة التيتانيوم بذرة القصدير في البنية البلورية لمادة نيتانات الباريوم يؤدي إلى تحسن في الخصائص العزلية لهذه المادة وزيادة ثابت العزل الكهربائي، ويؤدي تزايد نسب القصدير إلى تناقص درجة حرارة كوري [12]. وأظهرت الدراسات أن زيادة نسب القصدير يؤدي إلى الانتقال البنية البلورية من الطور الرباعي إلى الطور المكعب عند درجة حرارة الغرفة [13]. وبينت الدراسات أن زيادة كل من درجة حرارة تلييد العينات السيراميكية وزمن التلييد يؤدي إلى زيادة حجم الحبيبات السيراميكية، وزيادة كثافة العينات [14-16].

تستخدم نيتانات الباريوم في صناعة حساسات الأمواج فوق الصوتية، والكواشف الحرارية عالية الدقة، ومنظمات درجات الحرارة. كما تستخدم في صناعة المكثفات السيراميكية متعددة الطبقات التي تتصف بصغر حجمها وسعة تخزينها الكبيرة [6].

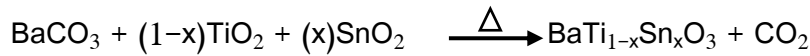
أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحضير عينات سيراميكية من المحلول الصلب $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ ، [اختصاراً BTS_x] بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من أجل النسب (0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17). ودراسة تأثير كل من نسب القصدير ودرجة الحرارة على الخصائص الكهربائية لمادة تيتانات الباريوم. تكمن أهمية البحث من أهمية المادة المدروسة باعتبارها من أهم المواد الذكية التي بإمكانها تبادل التأثيرات الكهربائية، الميكانيكية والحرارية مع الوسط المحيط من خلال التأثير عليها بمؤثر كهربائي، أو حراري، أو ميكانيكي. الحاجة إلى التعمق في دراسة هذه المواد والتعريف بها بسبب أهميتها الكبيرة في التطبيقات الالكترونية، الصناعية، والطبية، وكونها تمتلك خصائص بنيوية وكهربائية فريدة يمكن السيطرة عليها من خلال التحكم بشروط التحضير.

طرائق البحث ومواده:

تحضير العينات:

حضرت العينات المدروسة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة باستخدام مواد أولية عالية النقاوة من كربونات الباريوم $BaCO_3$ (99% Prolabo)، وثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 (99.97% Sisco Research Laboratories)، وثاني أكسيد القصدير SnO_2 (99% Prolabo) وفق الصيغة: $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ من خلال وزن الكميات المطلوبة من المواد الأولية بالاعتماد على أوزانها الجزيئية وفق النسب المذكورة سابقاً باستخدام ميزان عالي الحساسية دقته 0.0001g وذلك في المعهد العالي للبحوث البحرية. استخدمت طاحونة الكرات المعدنية التي صنعت خصيصاً لهذا البحث بسعة 5 حجرات وسرعة دوران 120 rpm لخلط وطحن العينات بعد غمرها بالكحول النقي وإضافة كرات معدنية من الستانلس ستيل بأقطار مختلفة لمدة 12h، ومن ثم جففت عند الدرجة $80^\circ C$ باستخدام فرن التجفيف لمدة 3h من أجل التخلص من الكحول. تم تكليس Calcination العينات عند الدرجة $1150^\circ C$ لمدة 2h بمعدل ارتفاع وانخفاض لدرجات الحرارة $3^\circ C/min$ في هيئة الطاقة الذرية باستخدام الفرن الكهربائي (Nabertherm, HTCT 01/15). يتم في هذه العملية التفاعل بين المواد الأولية عند درجة حرارة مرتفعة دون درجة حرارة الانصهار منطلقاً غاز CO_2 وفق المعادلة التالية [17]:



تم خلط وطحن العينات الناتجة عن عملية التكليس كما سبق لمدة 8h، ومن ثم جففت عند الدرجة $80^\circ C$ لمدة 3h.

تشكيل الأقراص السيراميكية:

تم إضافة مادة بولي فينيل الكحول السائل PVA (99% Loba chemie) كمادة رابطة بنسبة 0.5% من وزن العينة ومزجت جيداً ثم كبست باستخدام مكبس هيدروليكي على شكل أقراص بثخانة 2 mm ضمن قالب تم صناعته من الكروم والستانلس ستيل المقسى اعتماداً على مقاييس عالمية بقطر داخلي 10 mm، وذلك في مشغل اختبار المواد في كلية الهندسة المدنية تحت ضغط $10\ ton/cm^2$ لمدة 8sec. أدخلت العينات إلى الفرن الكهربائي لإجراء عملية التلييد Sintering، وسخنت بمعدل $5^\circ C/min$ إلى الدرجة $500^\circ C$ ، وثبتت لمدة 1h للتخلص من مادة

PVA ثم رفعت درجة الحرارة بنفس المعدل إلى الدرجة 1350°C وثبتت عندها لمدة 3.5h وبعد ذلك خفضت إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ينتج عن هذه العملية تكاثف الذرات وتشكل الحبيبات السيراميكية وتلاصقها [11]. صقلت العينات باستخدام جهاز تم تصميمه لهذا الغرض وطلبت بالفضة لتشكيل الأقطاب لأجراء القياسات الكهربائية.

دراسة الخصائص الكهربائية:

يعتبر كل من ثابت العزل الكهربائي ϵ ، الفقد العزلي ϵ'' ، ظل زاوية الفقد $\tan\delta$ ، والمقاومة النوعية ρ من أهم الخصائص الكهربائية للعوازل التي تحدّد جودة المادة العازلة، والظروف المناسبة لعملها. حيث تعتمد هذه الخصائص في حالة التيار المتردد على تواتر المنبع كما تعتمد على درجة الحرارة، تركيز الشوائب المضافة، والبنية البلورية للمادة. درس تأثير نسب القصدير المضاف، ودرجة الحرارة على الخصائص الكهربائية للعينات السيراميكية BTS_x من أجل النسب (0.17, 0.15, 0.12, 0.1, 0.07, 0.05, 0, x)، ضمن مجال درجات الحرارة (0 - 180 $^{\circ}\text{C}$)، وذلك باستخدام الجهاز (Applent, AT810) LCR meter، الذي يقيس سعة العينة C، ومقاومتها الكهربائية R من أجل التيار المتناوب AC عند التواتر 1kHz. تم تصميم وصناعة فرن لتسخين العينات يناسب متطلبات البحث مزود بمقياس رقمي لدرجات الحرارة ومعزول بشكل جيد يعمل ضمن مجال درجات الحرارة من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 300°C . درست الخصائص الكهربائية في مخبر الهندسة الكهربائية، ومخبر الجسم الصلب في كلية العلوم. تم حساب ساعات المكثفات في حالة الفراغ باستخدام العلاقة [11]:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \dots(1)$$

C: سعة المكثفة في حالة الفراغ بين لبوسيتها، S: مساحة سطح العينة، d: ثخانة العينة، و ϵ_0 : ثابت عزل الفراغ.

استخدمنا العلاقة التالية لحساب ثابت العزل الكهربائي [11]:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad \dots(2)$$

ϵ : ثابت العزل الكهربائي النسبي للعينة، C: السعة الكهربائية للعينة السيراميكية. وحسب معامل الفقد في العازل الكهربائي اعتماداً على العلاقة التالية [4]:

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R} \quad \dots(3)$$

ϵ'' : الفقد في العزل الكهربائي، ω : التواتر الزاوي للمنبع، R: مقاومة العينة السيراميكية. استخدمت العلاقة التالية لإيجاد ظل زاوية الفقد [19,18,4]:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \dots(4)$$

δ : تمثل زاوية فقدان العازل، وتعبّر $\tan\delta$ عن مقدار الطاقة المبددة في المادة العازلة فمن أجل قيم صغيرة لظل زاوية الفقد فتكون المادة جيدة العزل ومن أجل قيم كبيرة تكون الطاقة المبددة كبيرة في العازل. وحسبت المقاومة النوعية للعينات ρ من العلاقة [18,4]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} ; \sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan\delta \quad \dots(5)$$

σ : الناقلية الكهربائية للعينات السيراميكية.

تطبيق قانون كوري فايس Curie-Weiss law:

تخضع معظم البلورات الفيروكهربية لقانون كوري فايس لوصف العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي ودرجة الحرارة ضمن مجال درجات الحرارة الأعلى من نقطة كوري $T_c < T$ [20-23]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \left(\frac{C}{T-T_0} \right) \approx \frac{C}{T-T_0} \quad \dots(6)$$

حيث أن ϵ ثابت العزل الكهربائي للمادة، C : ثابت كوري، T : درجة حرارة كوري فايس وتختلف عن درجة حرارة كوري T_c فمن أجل الانتقال الطوري من النوع الأول تكون $T_c > T$ ومن أجل الانتقال من النوع الثاني $T_c = T$.

أظهرت النتائج التجريبية أن هناك انحراف عن قانون كوري فايس في مجال درجات الحرارة الأعلى من T_m وهي درجة الحرارة التي تقابل القيمة العظمى لثابت العزل الكهربائي ϵ وبالتالي استخدم البارامتر $T_m \Delta$ لوصف درجة الانحراف عن قانون كوري فايس الذي يعطى بالعلاقة [22,23]:

$$T_m \Delta - T_m = T_{cw} \quad \dots(7)$$

$T_m \Delta$: درجة الانحراف عن قانون كوري فايس، T_{cw} : درجة الحرارة التي يبدأ عندها ثابت العزل الكهربائي بالانحراف عن قانون كوري فايس.

الانتقال الطوري المنتشر Diffuse Phase Transition:

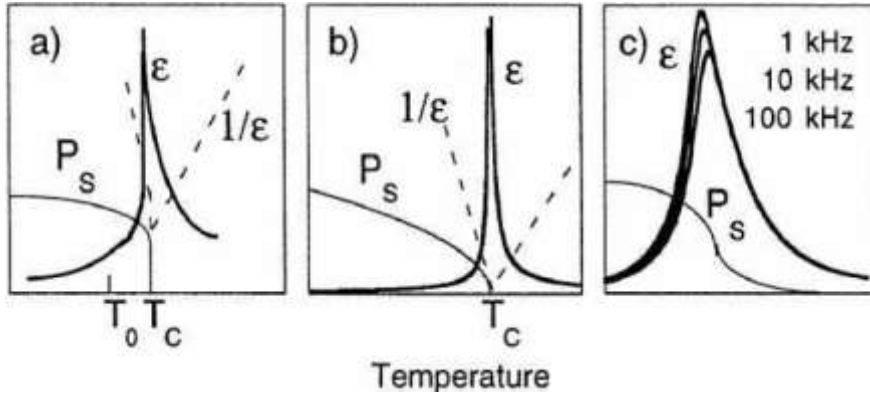
تؤثر نسب المواد المضافة وطريقة تحضير العينات ودرجة حرارة التلييد على شكل الانتقال بين الطورين الفيروكهربى والبيروكهربى حيث تؤدي هذه العوامل إلى الانحراف عن الشكل الحاد لقمة منحنى ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة وحدوث تعرض في القمة مما يسبب توسع (تعرض) منطقة الانتقال، ويسمى الانتقال في هذه الحالة بالانتقال الطوري المنتشر. فيما يلي بعض ميزات الانتقال الطوري المنتشر [11,17]:

- توسّع الحدود العليا في منحنى ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة.
 - التناقص التدريجي في الاستقطاب المتبقي والتلقائي بتزايد درجة الحرارة.
 - لا يوجد تطابق بدرجة حرارة الانتقال المقاسة باستخدام تقنيات مختلفة.
 - طبيعة الاسترخاء للخصائص العزلية في منطقة الانتقال.
 - لا سلوك كوري فايس في مجال درجات حرارة معينة فوق درجة حرارة الانتقال.
- تم تعديل علاقة كوري فايس لوصف درجة تعرض (توسّع) منطقة الانتقال الطوري فأصبحت وفق

التالي [20-23]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad \dots(8)$$

ϵ : ثابت العزل الكهربائي عند درجة الحرارة T ، T_m : درجة الحرارة المقابلة لـ ϵ_m القيمة العظمى لثابت العزل الكهربائي، C : نفرضه مقدار ثابت كوري فايس المعدل، γ : الأس الحرج الذي يصف مدى التوسع في طور الانتقال (يعطي معلومات حول طبيعة الانتقال الطوري) ويأخذ القيم ضمن المجال $1 \leq \gamma \leq 2$ ومقدار ترتيب 0.002 . من أجل $\gamma=1$ يكون قانون كوري فايس العادي، ومن أجل $\gamma=2$ يتحول إلى تابع من الدرجة الثانية الذي يصف كامل تعرض الانتقال الطوري (يصف نظام الاسترخاء) كما هو مبين في الشكل (1,c) [17,20-23].



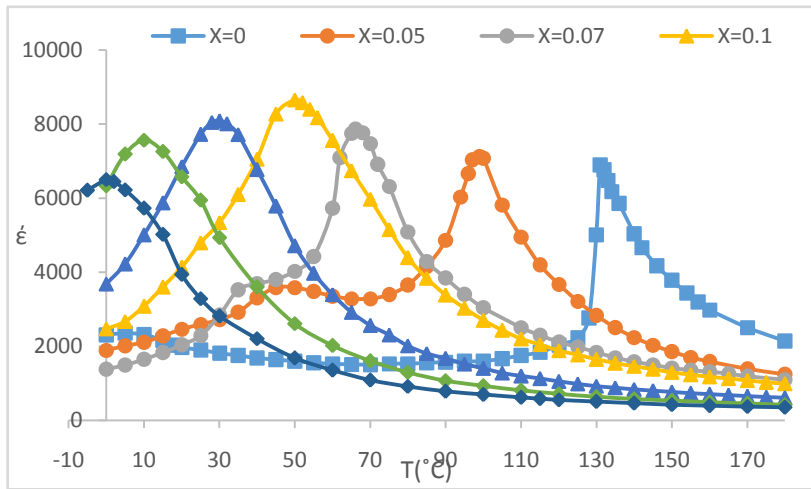
الشكل (1). مخطط توضيحي يظهر تباعية كل من ثابت العزل الكهربائي النسبي ϵ والاستقطاب التلقائي P_s لدرجة الحرارة من أجل المواد الفيروكهربية (a) من النوع الأول، (b) من النوع الثاني، و (c) فيروكهربية الريلاكسورات [17].

النتائج والمناقشة:

دراسة ثابت العزل الكهربائي:

أظهرت القياسات الكهربائية ازدياد قيمة ثابت العزل الكهربائي للعينات بارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى أعلى قيمة ϵ_m تقابل درجة حرارة كوري T_c نتيجة تزايد ثنائيات القطب الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة وتوجهها باتجاه الحقل حتى الوصول إلى أعظم قيمة عند درجة الحرارة كوري T_c تبعاً للعلاقة $(\dot{\epsilon} = P + \epsilon_0 E)$ ، ومن ثم تفقد المادة ثنائيات القطب الكهربائي نتيجة تغير البنية البلورية للمادة من البنية الرباعية إلى البنية المكعبة التي ينطبق فيها مركز الشحنات الموجبة على مركز الشحنات السالبة، تفقد عندها المادة استقطابها التلقائي وبالتالي خاصيتها الفيروكهربية، وبالتالي انتقالها إلى الطور البيروكهربية، ويتبع ثابت العزل الكهربائي في هذه الحالة لدرجة الحرارة ويخضع ضمن هذا المجال لقانون كوري فايس العلاقة (6) وهو مشابه للنتائج المرجعية (11،9،6) من أجل النسبة $(x=0)$ عند التردد 1kHz حيث أظهرت هذه الدراسات تأثير ثابت العزل الكهربائي بشكل طفيف من أجل الترددات الأعلى [8,5].

وبينت النتائج أنه بازدياد نسب القصدير في المركب BTS_x تنتقل درجة حرارة كوري إلى قيم أخفض كما هو مبين في الشكل (1). تزداد قيمة ثابت العزل الكهربائي بازدياد التركيز من أجل النسب $(x= 0, 0.05, 0.07, 0.1)$ وحصلنا على أعلى قيمة لثابت العزل عند النسبة $(x=0.1)$ ومن ثم تتخفف قيمة ثابت العزل من أجل التراكيز الأعلى. إن عملية استبدال أيونات القصدير Sn^{4+} ($r_i=0.093nm$) مكان Ti^{4+} ($r_i=0.076nm$) في الشبكة البلورية يؤدي إلى ازدياد طول المحور a في بنية رباعي الأضلاع وتحولها إلى البنية المكعبة [1].

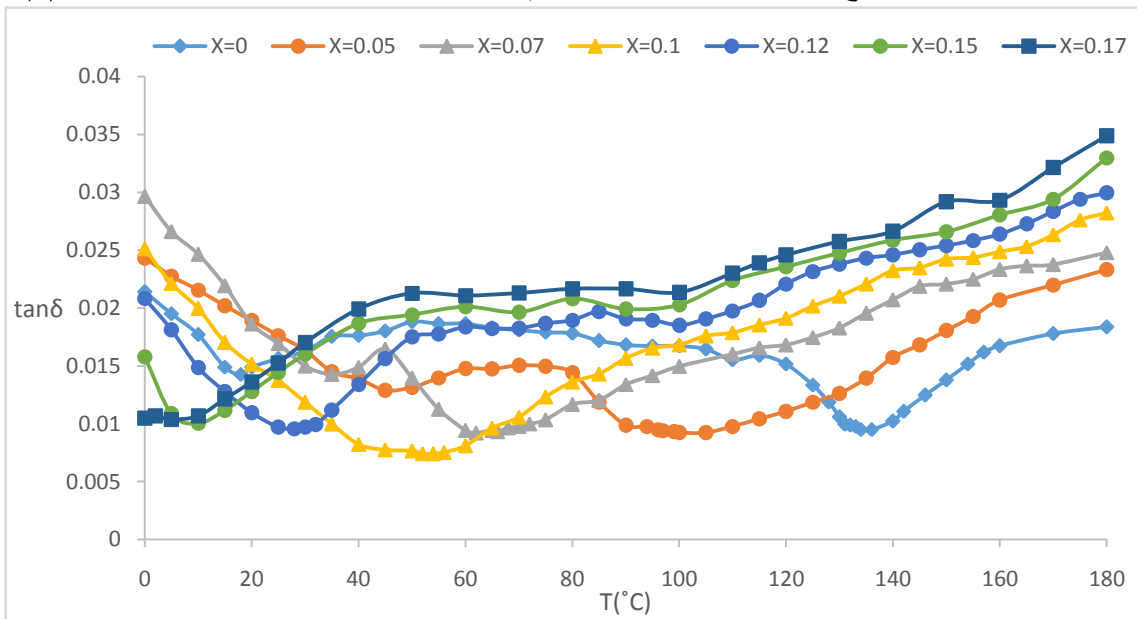


الشكل (1) مخطط بياني لتحويلات ثابت العزل الكهربائي للعينات السيراميكية BTS_x بتابعية درجة الحرارة عند التردد 1kHz .

ظل زاوية الفقد:

يعبر مقدار ظل زاوية الفقد عن جودة العزل الكهربائي للعوازل السيراميكية، فمن أجل المقادير الصغيرة لظل زاوية الفقد تكون المادة جيدة العزل و تهمل الطاقة المبددة. أما إذا كان $\tan\delta$ مقدار كبير فهذا يدل على أن الطاقة المبددة كبيرة.

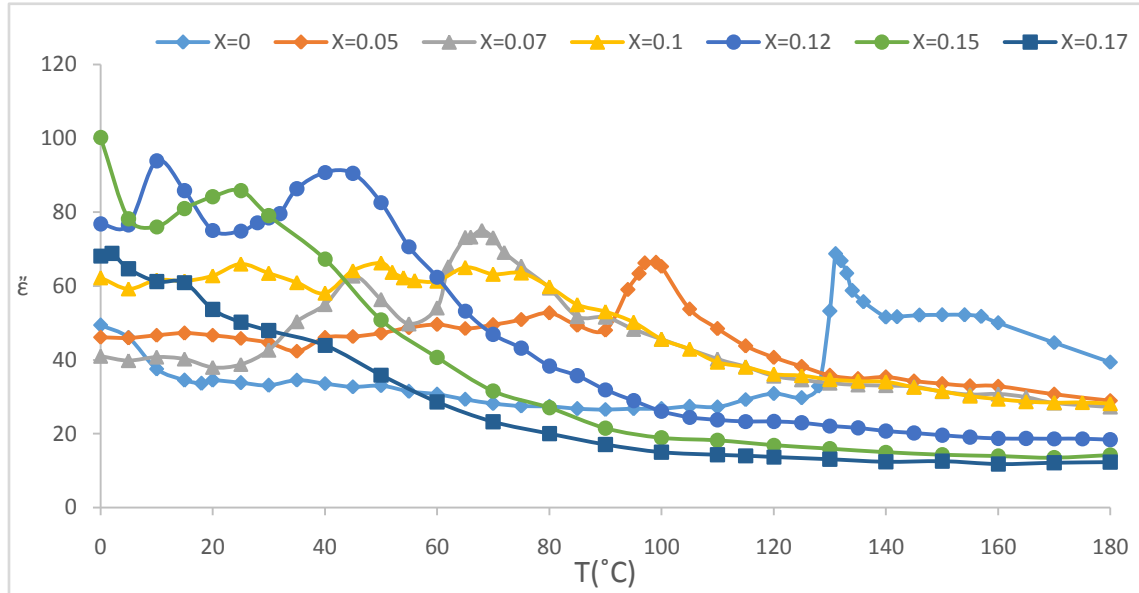
أظهرت النتائج التجريبية تأثير ظل زاوية الفقد بكل من درجة الحرارة ونسب المواد المضافة عند التردد 1kHz ، فمن أجل $x=0$ نحصل على قيمة منخفضة لظل زاوية الفقد بالقرب من درجة حرارة كوري وقيم مرتفعة لظل زاوية الفقد على طرفي مجال درجات الحرارة المدروس، وتتنطبق هذه النتيجة على باقي النسب. يؤدي زيادة نسب القصدير إلى زيادة قيم $\tan\delta$ ضمن مجال درجات الحرارة الأعلى من T_c ، وتتناقص قيم $\tan\delta$ عند T_c بزيادة النسب وتبلغ أدنى قيمة عند $x=0.1$ ومن ثم تتزايد من أجل النسب الأعلى كما يبين الشكل (2).



الشكل (2): مخطط بياني لتحويلات ظل زاوية الفقد للعينات السيراميكية BTS_x بتابعية درجة الحرارة عند التردد 1kHz .

الفقد في العزل الكهربائي

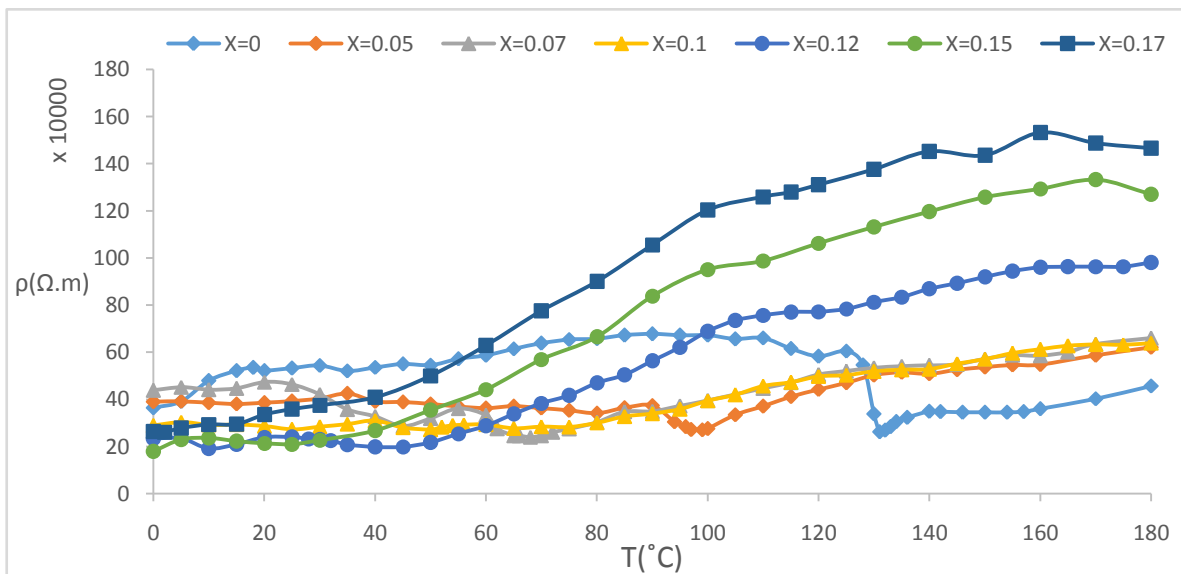
يزداد الفقد في ثابت العزل الكهربائي بزيادة نسبة القصدير المضافة في العينات السيراميكية BTSx عند تطبيق حقل كهربائي متناوب AC وبوتواتر 1kHz ومن أجل كل تركيز يتزايد الفقد في ثابت العزل الكهربائي بالقرب من درجة حرارة كوري ومن ثم يتناقص بتزايد درجة الحرارة، كما هو مبين في الشكل (3).



الشكل (3): مخطط بياني لتحويلات الفقد في ثابت العزل الكهربائي للعينات السيراميكية BTSx بتابعية درجة الحرارة عند التردد 1kHz.

المقاومة النوعية:

تتزايد المقاومة النوعية للعينات السيراميكية BTSx بزيادة نسب القصدير المضافة، ومن أجل النسبة x=0 تتزايد المقاومة النوعية للعينات بزيادة درجة الحرارة ومن ثم تنخفض عند الدرجة 131 °C لتعود وترتفع من جديد ومن أجل باقي النسب تتزايد المقاومة النوعية بارتفاع درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (4).



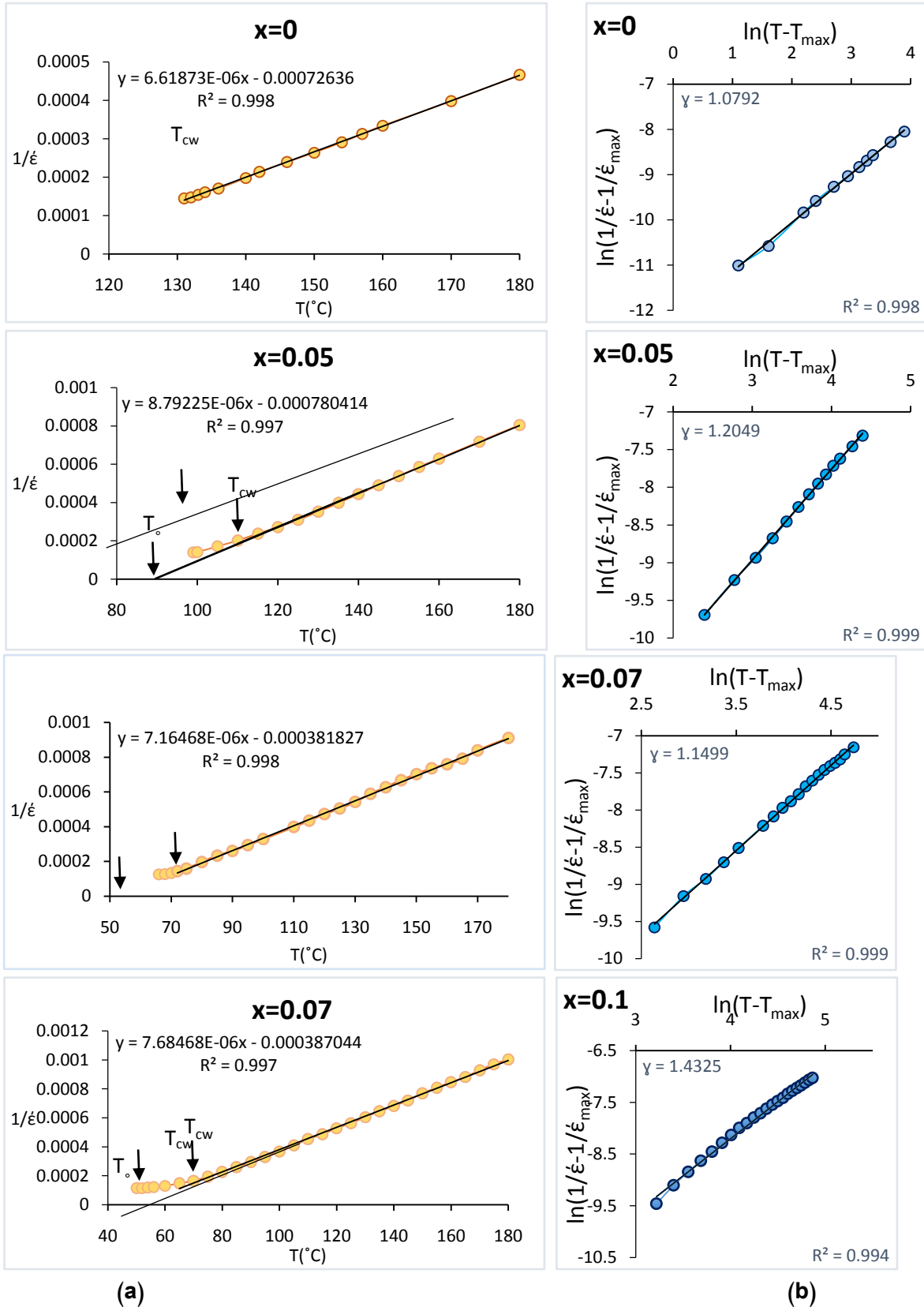
الشكل (4): مخطط بياني لتحويلات المقاومة النوعية للعينات السيراميكية BTSx بتابعية درجة الحرارة عند التردد 1kHz.

الانتقال الطوري المنتشر:

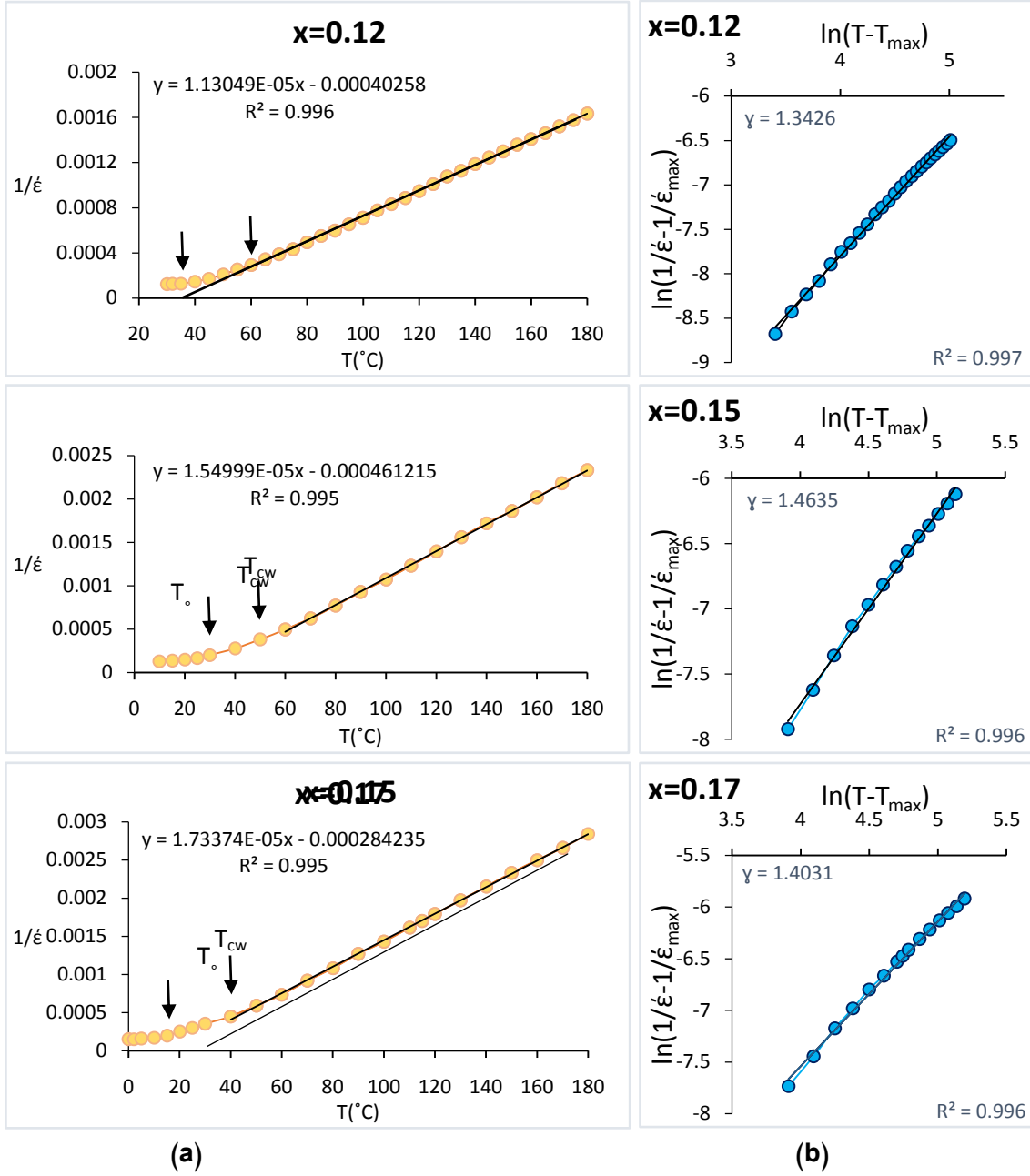
أظهرت قياسات ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة الانحراف عن الشكل الحاد لقمة منحني ثابت العزل الكهربائي للعينة $BaTiO_3$ بإضافة نسب القصدير الذي سبب تعرض في القمة وبالتالي توسع منطقة الانتقال على مجال من درجات الحرارة مقابل لهذه القمة، وبالتالي يعود ذلك إلى تعدد المناطق التي يحدث فيها انتقالات طورية واختلاف الاستقطابية في هذه المناطق وبالتالي من غير الممكن تحديد نقطة الانتقال بدقة.

استخدمنا علاقة كوري فايس (6) وقمنا برسم تحولات مقلوب ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة فحصلنا على ثابت كوري فايس C ودرجة حرارة المسايرة الكهربائية T_c التي تبدأ عندها الاستقطاب التلقائي بالاختفاء وبالتالي تبدأ المادة بالانتقال إلى الطور البيروكهربائي، ودرجة حرارة كوري فايس T_{cw} التي يبدأ عندها ثابت العزل الكهربائي بالاعتماد على قانون كوري فايس.

تم حساب مجال الانحراف $T_m\Delta$ عن قانون كوري فايس باستخدام العلاقة (7). واعتماداً على العلاقة (8) حددنا قيم γ التي تعبر عن درجة توسع الانتقال بين الطورين الفيروكهربائي والبيروكهربائي من خلال رسم الخطوط البيانية التي تعبر عن تحولات $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ بتابعة $\ln(T - T_{max})$ كما في الشكل (4,b) والشكل (5,b) لجميع النسب. تم جمع النتائج من الخطوط البيانية لجميع النسب ونظمت في الجدول (1).



الشكل (4): (a) مقلوب ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة عند التردد 1kHz للعينات السيراميكية BTS_x . (b) مخططات $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ بتابعة $\ln(T - T_{max})$ من أجل نفس النسب عند التردد 1kHz.



الشكل (5): (a) مقلوب ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة عند التردد 1 kHz للعينات السيراميكية BTS_x .

(b) مخططات $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ بتابعة $\ln(T - T_{max})$ من أجل نفس النسب عند التردد 1 kHz.

أظهرت النتائج التجريبية أن الانتقال الطوري في مادة تيتانات الباريوم النقية هو انتقال من النوع الأول ويؤدي إضافة نسب القصدير إلى حدوث تعرض منطقة الانتقال وحدث استرخاء للخصائص الكهربائية وتعرض القمة بشكل واضح من أجل النسب الأعلى من $x=0.07$. ووجد أن ثابت كوري يتناقص بزيادة نسب القصدير المضافة. وتعرض مجال درجات الحرارة الأعلى من درجة كوري التي لا تملك سلوك كوري فايس.

يبين الجدول البارامترات التي حصلنا عليها من تباعية الخصائص الكهربائية للمركب BTS_x على درجة الحرارة عند التردد 1kHz.

x	0	0.05	0.07	0.1	0.12	0.15	0.17
$\dot{\epsilon}_{max}$	6898.85	7119.75	7866.21	8656.27	8092	7567.93	6504.41
$T_c(^{\circ}C)$	131	99	66	50	30	10	0
$T_o(^{\circ}C)$	109.68	88.72	53.04	50.36	35.61	29.75	16.38
$C \times 10^5 (K)$	1.511	1.137	1.396	1.301	0.885	0.645	0.577
$\Delta T_m(^{\circ}C)$	0	11	6	20	30	45	40
$T_{cw}(^{\circ}C)$	131	110	72	70	60	55	40
γ	1.0792	1.2049	1.1499	1.4325	1.3426	1.4635	1.4231

الاستنتاجات والتوصيات:

- ❖ يؤدي تزايد أيونات القصدير كبديل عن أيونات التيتانيوم إلى تزايد ثابت العزل حتى يصل إلى أعلى قيمة عند النسبة $x=0.1$ ومن ثم يتناقص.
- ❖ تتغير نقطة كوري نحو درجات حرارة أخفض بزيادة نسب القصدير المضافة.
- ❖ يمتلك ثابت العزل الكهربائي قيمة كبيرة عند درجة حرارة الغرفة من أجل النسبة $x=0.12$ عند التردد 1kHz.
- ❖ تتوسع قمة منحنى ثابت العزل الكهربائي بزيادة نسبة القصدير وكانت أقصى قمة عند النسبة $x=0.15$.
- ❖ الانتقال الطوري لتيتانات الباريوم النقي من النوع الأول.
- ❖ تتحسن الخصائص الكهربائية لسيراميك تيتانات الباريوم بإضافة القصدير.
- ويوصى بما يلي:
- ترسيب هذه المواد على أغشية رقيقة ودراسة خصائصها الكهربائية والضوئية والبنية ومقارنتها بنفس الخصائص لنفس المركبات في حالة الأقراص السيراميكية، ودراسة تأثير آليات الترسيب المختلفة على الخصائص الكهربائية والبنية والضوئية للعينات المرسبة.
- تحضير عينات سيراميكية متعددة الطبقات 2، 3، أو 4 طبقات من تراكيز مختلفة أو من مواد فيروكهربائية مختلفة ودراسة خصائصها الكهربائية.
- دراسة البنية المجهرية للعينات السيراميكية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، وتأثير درجة حرارة التلبيد وزمن التلبيد على حجم الحبيبات السيراميكية، ودراسة تأثير حجم الحبيبات على الخصائص الكهربائية للعينات السيراميكية.
- دراسة تأثير شروط التحضير، والأشابة بأكثر من مادة على الخصائص البنية والكهربائية لسيراميك تيتانات الباريوم.

المراجع:

1. LIJUAN1, Z. LIHAI, W. JIANDANG, L. BIN, C. MINGLEI, Z. BANGJIAO, Y., *Dielectric properties and structural defects in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics*. International Conference on Positron Annihilation (ICPA), China. Conference Series 443, 2013, doi:10.1088/1742-6596/443/1/012014.
2. SETTER, N ; COLLA, E. L., *Ferroelectric Ceramics_ Tutorial reviews, theory, processing, and applications*. Birkhauser Verlag, Berlin, 1993, 381.
3. XU. Y., *Ferroelectric Materials and their Applications*. North Holland, Amsterdam, London, New York, & Tokyo, 1991, 395.
4. PARIJA, B., *Study of Structural, Electrical and Optical Properties of Lead-Free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Based Ceramic Systems*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2012.
5. KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*. 8th. Ed., Wiley, New York, 2005, 703.
6. PANIGRAHI, R. M., *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
7. SAHU, N., *Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Based Ceramic Oxides*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2011.
8. KAO, C. K., *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Elsevier, Amsterdam, 2004, 601.
9. JU, L., *Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺-Doped BaTiO₃ Nanocrystals*. Ph.D Thesis, Waterloo University, Canada, 2009.
10. SAHU, N., *Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Based Ceramic Oxides*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2011.
11. SAHOO, K. G., *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2015.
12. SHI, T., XIE, L., ZHU, J., *Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃*. Scientific Reports, China. 5, 8606, 2015.
13. BITRA, C. H. & PRASAD, B. B., *Dielectric of studies nano structured BaTi_{1-x}Sn_xO₃ solid solutions*. International Letters of Chemistry, India. Vol. 13, No. 2, 2014, 191-201.
14. NATH, K. A. & MEDHI, N., *Density variation and piezoelectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ ceramics prepared from nanocrystalline powders*. Indian Academy of Sciences, India. Vol. 35, No. 5, 2012, 847–852.
15. YAO, Y., ZHOU, C., LV, D., WANG, D., WU, H., YANG, Y., & REN, X., *Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO₃-xBaSnO₃ system: The role of phase coexisting*. EPL, China. Vol. 98, 2012, 27008, doi: 10.1209/0295-5075/98/27008.
16. UPADHYAY, K. S. REDDY, R. V. BAG, P. RAWAT, R. & GUPTA, A., *Electro-caloric effect in lead-free Sn doped BaTiO₃ ceramics at room temperature and low applied fields*. Applied Physics Letters, India. Vol. 105, No. 11, 2014, 112907, doi: 10.1063/1.4896044.
17. ROUT, K. S., *Phase Formation and Dielectric Studies of Some BaO-TiO₂-ZrO₂ Based Perovskite System*. Ph.D Thesis, A Deemed University, India, 2006.
18. VENKATACHALAM, V., *Microwave assisted processing of Nanocrystalline Barium Titanate based capacitor devices*. Ph.D Thesis, Loughborough University, British, 2011.

19. ZELUDEV, I. S., *Physics of Crystalline Dielectrics. Electrical Properties*. Springer, New York, 1971, 309.

20. XU, D. WANG, L. LI, W. WANG, W., *Enhanced piezoelectric and mechanical properties of AlN-modified BaTiO₃ composite ceramics*. Phys.Chem.Chem.Phys., China. vol. 16, 2014, 13078. DOI: 10.1039/c4cp00796d.

21. WANG, Y. PU, Y. ZHENG, H., *Extended dielectric constant step from 80 °C to 336 °C in the BaTiO₃-BiYO₃-Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ system*. RSC Adv., vol. 6, 2016, 4296. DOI: 10.1039/c5ra25227j.

22. MENASRA, H. NECIRA, Z. BOUNEB, K., *Microstructure and Dielectric Properties of Bi Substituted PLZMST Ceramics*. Materials Sciences and Applications, vol. 4, 2013, 293-298. DOI: 10.4236/msa.2013.45037.

23. MAHAJAN, S. THAKUR, O., *Ferroelectric relaxor behavior and impedance spectroscopy of Bi₂O₃-doped barium zirconium titanate ceramics*. J. Phys. D: Appl. Phys. India. vol. 42, 2009, 065413 (10pp). doi:10.1088/0022-3727/42/6/065413.