دراسة تأثير اضافة تيتانات السترونتيوم على ثابت العزل الكهربائي لتيتانات الباريوم

تاريخ الاستلام 2015/11/7 تاريخ القبول 2016/1/12

كنعان محمد موسى / جامعة القادسية – كلية الهندسة – قسم الهندسة الكيمياوية

kanaan124@yahoo.com

الخلاصة :

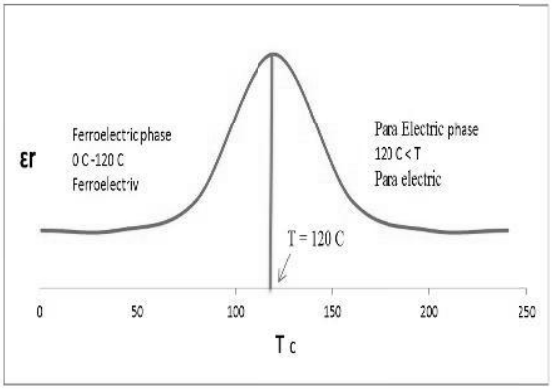
في هذا البحث, تمت دراسة تأثير إضافة تيتانات السترونتيوم ($SrTiO_3$) على ثابت العزل الكهربائي للتيتانات الباريوم ($BaTiO_3$). لهذا الغرض، تم تحضير مسحوق تيتانات الباريوم أولاً من خلط كاربونات الباريوم ($BaCO_3$) مع ثاني أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) وتلبيدها بواسطة فرن مفرغ تحت الأركون عند 1200 درجة مئوية . ومن ثم تحضير تيتانات السترونتيوم عن طريق خلط كاربونات السترونتيوم ($SrCO_3$) مع ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وتلبيدها بدرجة 1150 مئوية. تمت إضافة نسب وزنية مختلفة (5-50٪) من تيتانات السترونتيوم الى تيتانات الباريوم وخلطها لفترة 72 ساعة من اجل اعداد خلطات مختلفة من $(BaSr)TiO_3$ لتصنيع العوازل الكهربائية. جميع العينات حضرت بضغط كبس مقداره 5 طن ولبدت بدرجة حرارة مقدارها 1350 مئوية. تم اجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) للمساحيق المحضرة ولمسحوق $(BaSr)TiO_3$ المعتمد لتحضير العوازل, كذلك قياس قيم ثابت العزل الكهربائي والكثافة الظاهرية لجميع الخلطات المحضرة. أظهرت النتائج أن العوازل الكهربائية المصنوعة من خليط 30٪ $SrTiO_3$ و 70٪ $BaTiO_3$ بانها تمتلك أعلى ثابت عزل كهربائي بكثافة معقولة.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم , تيتانات السترونتيوم ,العوازل الكهربائية ,ثابت العزل الكهربائي, المواد الفيروكهربائية

Physical Classification QP_1 -345

المقدمة

تعتبر مادة تيتانات الباريوم من أهم المواد العازلة الفيروكهربائية حيث تبلغ طاقة الفجوة لها حوالي (3 ~ eV)والتي هي عبارة عن الطاقة التي يجب على الالكترون ان يكتسبها لكي يتمكن من الانتقال من حزمة التكافؤ المملؤة بالإلكترونات الى حزمة التوصيل الفارغة من الالكترونات , وتتراوح مقاومتها عند درجة الغرفة بين (1012 – W.cm 109W.cm)وتستخدم في تطبيقات صناعية كثيرة كمكثف سواء مكثف عادي Capacitor أو مكثف يحوي عديد من الطبقات Multilayer Capacitor وذلك بسبب كبر قيمة ثابت العزل وانخفاض قيمة الفقد في العزل[4-1]. ويبين الشكل (1) تغير السماحية (εr) مع درجة الحرارة لتيانات الباريوم ويوضح الصفات الكهربائية والتركيب البلوري على جانبي درجة كيوري (Tc) والتي تمثل درجة حرارة والتي عند الوصول اليها تختفي خواص المادة المغناطيسية ، وتصبح المادة عندما تكون في درجة حرارة أعلى من درجة حرارة كوري ذات مغناطيسية مسايرة وهي شكل من المغناطيسية، تظهر فقط بوجود مجال مغناطيسي خارجي وتزول بزواله(2).



الشكل (1): تغير السماحية (εr) مع درجة الحرارة لتتيانات الباريوم(1)

ونتيجة لتغير السماحية النسبية مع درجة الحرارة كما في الشكل رقم (1) فان هذا السلوك غير مرغوب فيه فلجأ الباحثين الى مواد تحل محل الباريوم أو التيتانيوم مع مراعاة حجم الذرات والتكافؤ . بتحويل تيتانات الباريوم $BaTiO_3$الى مادة شبه موصلة من النوع السالب n-Type: اذا أضيف عنصر ذو تكافؤ ثلاثي ليحل محل الباريوم(Ba+2)أو عنصر ذو تكافؤ خماسي ليحل محل التيتانيوم (Ti+4)فان مادة تيتانات الباريوم تتحول من مادة عازلة الى مادة شبه موصلة من النوع السالب (n-Type). وتتميز مادة تيتانات الباريوم الشبه موصلة من النوع السالب بزيادة المقاومة بعد درجة كيوري زيادة كبيرة وتعرف هذه الظاهرة بمعامل المقاومة الحراري الموجب (Positive Temperature coefficient Resistivity)(PTCR). كذلك تعتمد الخواص الكهربائية لمادة تيتانات الباريوم ($BaTiO_3$)النقية أو التي تحوي على مواد مشابه على المقاومة الحبيبة وحدود الحبيبة وتلامس مادة قطبي المكثف[5,4,7].

تقع معظم العوازل السيراميكية والتي يدخل الباريوم تيتانيت في صناعاتها ضمن العوازل اللاخطية وهي المواد التي يعتمد فيها ثابت العزل على شدة المجال الكهربائي وتتضمن هذه العوازل خواص منها خاصية الحديد (أي انها تمتلك المغناطيسية بها حيث يحدث ترابط بين اللف المغزلي للإلكترونات) وفيروكهربائية Ferroelectric (والتي تعني قابلية المادة على ان تكتسب ذاتيا لعزم ثنائي كهربائي عند خفض درجة حرارتها الى ما دون درجة حرارية معينة والتي عندها ستتشوه الشبكة البلورية ذاتيا وتتحول إلى تراكيب أكثر تعقيدا)[3,6].

وتمتاز العوازل الحديد والفيروكهربائية بقيم عزل عالية حيث تصل اعظم قيمة له عند درجات حرارية محددة أو شدة مجال معينة فضلاً عن اعتمادها على درجة الحرارة وظهور الخواص الحديد والكهربائية ضمن مدى حراري (8,5,9) .

2-المواد وطرائق العمل :

المواد المستخدمة :

1- كاربونات الباريوم $BaCO_3$ 2- -ثاني اوكسيد التيتانيوم: TiO_2 3- كاربونات السترونتيوم :$SrCO_3$

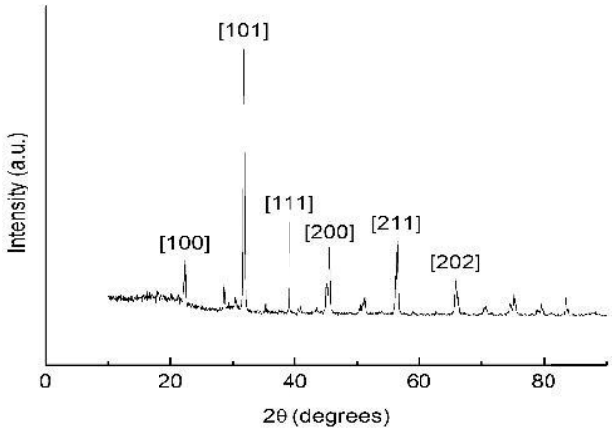
2-1- تحضير تيتانات الباريوم:

- طريقة العمل :

حضرت هذه المادة حسب المعادلة التالية [1] .

$$BaCO_3 + TiO_2 = BaTiO_3 + CO_2$$

- خلط 1 مول من ثاني اوكسيد التيتانيوم مع 1 مول من كاربونات الباريوم.
- وضع الخليط داخل حاوية تفلون مع اضافة كمية مناسبة من كحول الميثانول .
- وضع المزيج داخل خلاط كهربائي لمدة 72 ساعة مع اضافة عدد من الكرات السيراميكية داخل الحاوية (طحن رطب).
- تجفيف المزيج باستخدام فرن تجفيف بدرجة 70م لمدة 8 ساعة .
- طحن الخليط المجفف باستخدام مورتر سيراميكي بشكل جيد .
- حرق الخليط بدرجة 1200م باستخدام بودقة مصنوعة من البلاتين لمدة 2 ساعة
- طحن الخليط بعد حرقه بشكل جيد.
- اخذ نموذج منه لغرض فحصه باستخدام اشعة اكس لغرض التأكد من اتمام عملية التفاعل الفيزيائي ومقارنته مع مرجع لطيف X-ray من البطاقات العالمية (CARD-ASTM) المرفقة مع الجهاز لمادة تيتانات الباريوم الشكل (2).



الشكل (2) : نمط حيود الأشعة السينية لعينة$BaTiO_3$

تحضير تيتانات السترونتيوم :2-2-

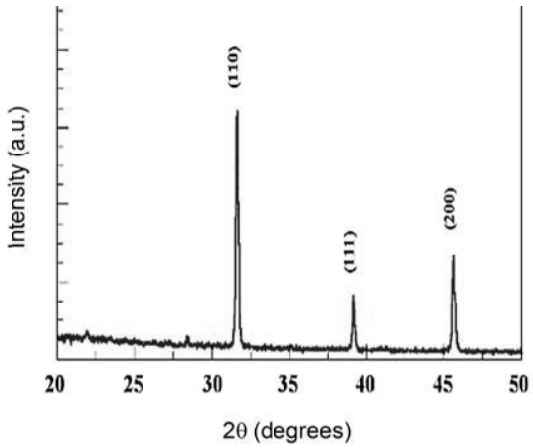
طريقة العمل:-

حضرت هذه المادة حسب المعادلة التالية [9] .

$$SrCO_3 + TiO_2 = SrTiO_3 + CO_2$$

- خلط 1 مول من ثاني اوكسيد التيتانيوم مع 1 مول من كاربونات السترونتيوم .
- وضع الخليط داخل حاوية تفلون مع اضافة كمية مناسبة من كحول الميثانول .
- وضع المزيج داخل خلاط كهربائي لمدة 72 ساعة مع اضافة عدد من الكرات السيراميكية داخل الحاوية(طحن رطب).
- تجفيف المزيج باستخدام فرن تجفيف بدرجة 70م لمدة 8 ساعة .
- طحن الخليط المجفف باستخدام مورتر سيراميكي بشكل جيد .
- حرق الخليط بدرجة 1150م باستخدام بودقة مصنوعة من البلاتين لمدة 5 ساعة .

- طحن الخليط بعد حرقه بشكل جيد, اخذ نموذج منه لغرض فحصه باستخدام اشعة اكس لغرض التأكد من اتمام عملية التفاعل الفيزيائي ومقارنته مع طيف X-ray لمادة تيتانات السترونتيوم الشكل (3).



الشكل (3): نمط حيود الاشعة السينية لعينة $SrTiO_3$

<u>تحضير تيتانات السترونتيوم الباريوم:</u>

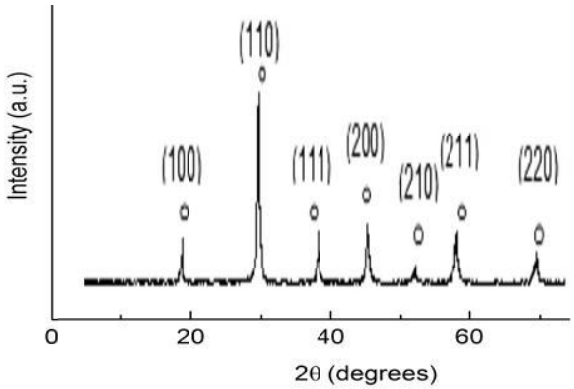
حضرت هذه المادة حسب المعادلة التالية:

$$BaTiO_3 + SrTiO_3 = BaSrTiO_3$$

تم تحضير عدة نماذج من هذه المادة وذلك بخلط تيتانات الباريوم و تيتانات السترونتيوم بنسب مختلفة وعلى التوالي وكما يلي:

95 – 80/20 - 85/15 - 90/10 /5 – 55/45 – 60/40 – 65/35 – 70/30 – 75/25 – 50/50

- وضع كل نموذج داخل حاوية تفلون مع اضافة كمية مناسبة من كحول الميثانول .
- وضع المزيج داخل خلاط كهربائي لمدة 72 ساعة مع اضافة عدد من الكرات السيراميكية داخل الحاوية(طحن رطب).
- تجفيف المزيج باستخدام فرن تجفيف بدرجة 70م لمدة 8 ساعة .
- طحن الخليط المجفف باستخدام مورتر سيراميكي بشكل جيد .
- حرق الخليط بدرجة 1350 $\dot{C}$ باستخدام بودقة مصنوعة من البلاتين لمدة 5 ساعة .
- طحن الخليط بعد حرقه بشكل جيد. اخذ نموذج منه لغرض فحصه باستخدام اشعة اكس لغرض التأكد من اتمام عملية التفاعل الفيزيائي ويمكن ملاحظة طيف ال X-Ray الناتج من الخليط في الشكل (4).

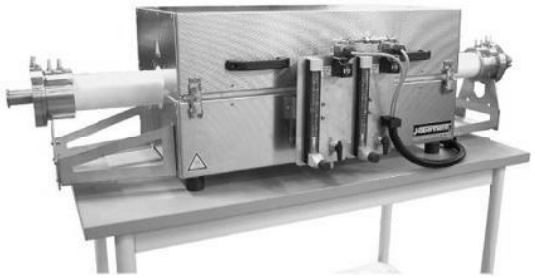


الشكل (4) نمط حيود الاشعه السينيه لعينه $BaSrTiO_3$

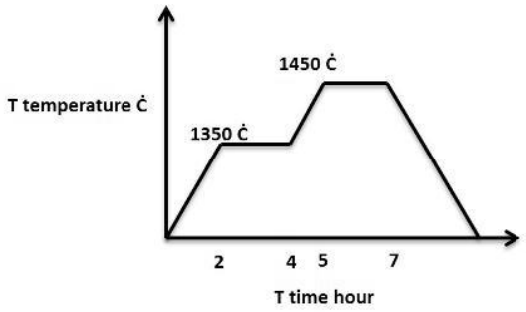
تصنيع العازل الكهربائي:

1- تشكيل العازل : تم تشكيل عدة نماذج على شكل قرص بقطر 5 سم وسمك 1 سم , من تيتانات الباريوم وتيتانات السترونتيوم الباريوم باستخدام قالب حديدي مع مكبس بضغط 5 طن .

2- تلبيد العازل الكهربائي(Sintering dielectric): وضعت عدة نماذج من العازل المشكل و المصنع من تيتانات الباريوم داخل فرن كهربائي بقدرة (1500 Ċ من نوع Nabertherm(الشكل (5)) يملك القدرة على استخدام الغازات اثناء التسخين حيث نبدأ بالتسخين بمعدل (1) درجة مئوية لكل دقيقة وصولا الى درجة 1350 Ċ لمادة الباريوم تيتانيت ولمدة ساعتين بعدها نبدأ بالتبريد وبنفس المعدل(ا مئوي لكل دقيقة) اما في حالة عمل الخليط نقوم بتثبيت درجة الحرارة لمدة ساعتين عند 1350 Ċ ثم ترفع الى 1450 Ċ بنفس معدل الصعود السابق وتبقى في هذه الدرجة لمدة ساعتين قبل ان نبدأ بالتبريد وبنفس المعدل(ا درجة مئوية لكل دقيقة) الشكل (6), تكرر عملية التلبيد واخذ العينة للفحص لكل نسب الخلط المختارة ما بين تيتانات الباريوم و تيتانات السترونتيوم.



الشكل (5): نموذج لفرن التسخين من نوع Nabertherm



2-5. قياس الكثافة :-

تم استخدام الزئبق لقياس الكثافة باستخدام عبوة بحجم 250ML مع غطاء يحوي اعمدة صغيرة للأسفل بهدف ضغط القرص (العينة داخل الزئبق) . من الزئبق وبحساب وزن الكمية المزاحة للزئبق وباستخدام كثافة الزئبق المعروفة ووزن العينة الموضوعة نستطيع تحديد كثافة العينة.

3- النتائج والمناقشة :-

- تم استخدام بودقة مصنعه من البلاتين في التفاعلات التي تم اجراءها وذلك لحساسية هذه المواد في حالة استخدام البودقات المصنعة من المواد السيراميكية حيث تحدث تفاعلات جانبية تظهر على شكل مساحيق رمادية فوق المواد المتفاعلة كطبقة سطحية , مما ادى الى استبعاد استعمال هذا النوع من البودقات اما البلاتين فلا يظهر هذا النوع من التفاعلات لكونه مادة خاملة جدا .

- تم استخدام برنامج التلبيد (Sintering) وذلك للحصول على اصغر حجم حبيبي واعلى كثافة ممكنه ونلاحظ استخدام فرن يسمح باستعمال الغازات اثناء التسخين حيث اننا في المرحلة الاولى استخدمنا الهواء العادي في التسخين لغاية Ċ 1350 بعدها تم اضافة الاوكسجين في مرحلة الثبات لمدة ساعتين في درجة ال Ċ 1350 وبقاء الأوكسجين في التسخين الى Ċ 1450 بعدها تم استخدام الارقون في التثبيت لمدة ساعتين بدرجة ال C 1450 وفي مرحلة التبريد . تم استخدام غاز الاوكسجين من اجل زيادة تركيزه داخل العينة (اشباع العينة) ومن ثم استخدام غاز الأركون من اجل احداث فرق في تركيز الاوكسجين يؤدي بدوره الى خروج الاوكسجين من داخل العينة وتقليص الحجم الحبيبي وزيادة الكثافة وهو المطلوب لزيادة قيمة ثابت العزل .

- تم فحص نماذج مختلفة من المواد المحضرة فتبين ان اضافة مركب تيتانات السترونتيوم الى تيتانات الباريوم اسهم في زيادة ثابت العزل الكهربائي الذي تم قياسه باستخدام جهاز الميجر أو الميكا أوممتر (وهو جهاز يستخدم لقياس المقاومات الكبيرة و التي تقدر قيمتها بالميكا أوم) وقد كانت النتائج كالاتي :-

جدول (1) يمثل قيمة ثابت العزل الكهربائي لنسب خلط مختلفة من تيتانات السترونتيوم وتيتانات الباريوم

نسبة الخلط بين تيتانات السترونتيوم الى تيتانات الباريوم	قيمة ثابت العزل
50/50	811
55/45	952
60/40	1315
65/35	1450
70/30	1760
75/25	1720
80/20	1520
85/15	1315
90/10	1255
95/5	1275
علما ان قيمة ثابت العزل الكهربائي للباريوم تيتانيت ما بين 1000-2000 في درجة حرارة الغرفة (25 مئوي) (1)	

حيث يصل اعلى مستوى عند اضافة تيتانات السترونتيوم بنسبة 30 % عند قيمة (1760) وبعدها بزيادة النسبة يبدا بالانخفاض حيث ان زيادة كثافة المادة العازلة يؤدي الى زيادة في ثابت العزل الكهربائي ويرجع ذلك الى انخفاض المسامية او المساحات او الفجوات المملؤة بالهواء داخل المادة حيث ان ثابت العزل الكهربائي للهواء قليل وبتقليل كمية الهواء الموجودة سنحصل على ثابت عزل بقيمة اعلى .

4- الاستنتاجات :

لوحظ ان اضافة مادة السترونتيوم تيتانيت قد ادت الى زيادة قيمة ثابت العزل الكهربائي للمادة الناتجة حيث ان اضافته قد ادت الى نقصان الحجم الحبيبي وزيادة الكثافة وهذا مما ادى بدوره الى زيادة قيمة ثابت العزل ولكن هذه الزيادة قد وصلت لأعلى قيمة عند اضافة مادة السترونتيوم تيتانيت بنسبة 30% , بعدها تم تشخيص انخفاض ثابت العزل عند اضافة السترونتيوم بنسبة اكبر والسبب يرجع الى بقاء كمية من هذه المادة بشكل حر وغير متفاعل ولكون ثابت العزل لمادة السترونتيوم اقل من مادة الباريوم تيتانيت ستكون النتيجة انخفاض في قيمة ثابت العزل للخليط .

5- المصادر:

1-Chanmal C. V., Jog J. P.: Dielectric relaxations in PVDF/ $BaTiO_3$nanocomposites. Express Polymer Letters, 2,2008. 294–300

2- C. R. Bowen , A. Gittings , I. G. Turner , F. Baxter and J. B. Chaudhuri, " Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite – BaTiO3 composites " , Applied physics letters 89 , 132906:(2006).

3-Mater J. Chem. "Enhancement of dielectric constant and piezoelectric coefficient of ceramic–polymer composites by interface chelation", 19, 2009.2817-2821

4- P. lemmens and P. Millet, Spin - Orbit - Topology, a Triptych, Lect. Notes Phys. 645, (2004). 433–477.

integration technology", Proc. 2014 IEEE FCS (2014).

8- T. Monteiro, M.J. Soares, A. Neves, M. Oliveira, E. Rita, U. Wahl, E. Alves, Phys. Stat. Sol. (c) 2 (2004) 254.

9- Yang, S., Chen, X., Kikuchi, N., & Motojima, S." Catalytic effects of various metal carbides and Ti compounds for the growth of carbon nanocoils (CNCs)". (2008)62 (10), 1462-1465.

5- P. P. Phule, and S. H. Risbud, J. Mater. Sci."Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in BaO-TiO_2 system ". 25, (1990).1169

6- Qi XS, Zhong W, Yao XJ, Zhang H, Ding Q, Wu Q, et al.Controllable and large-scale synthesis of metal-free carbon nanofibers and carbon nanocoils over water-soluble Nax–Kycatalysts. Carbon 2013;8:383–385

7-S. Tanaka, "Piezoelectric acoustic wave devices based on heterogeneous

Studying the effect of Strontium Titanate on the Dielectric Constant of the Barium Titanate

Receved : 7/11/2015 **Accepted :12/1/21016**

Abstract:

In this study, the effect of adding strontium titanate ($SrTiO_3$) on the dielectric constant of the barium titanate ($BaTiO_3$) was investigated. For this purpose, the $BaTiO_3$ powder was first prepared by mixing barium carbonate ($BaCO_3$) with titanium dioxide (TiO_2) and sintering by vacuum furnace at 1200 ºC under Argon. Then, the $SrTiO_3$ powder was prepared by mixing strontium carbonate ($SrCO_3$) with titanium dioxide (TiO_2) and sintering at 1150 ºC. Different weight percentages (5-50 %) of $SrTiO_3$ were added into the $BaTiO_3$ and mixed for 72 hour to prepare different mixtures of (BaSr)TiO_3 for electrical insulators. All samples of (BaSr)TiO_3 insulators were compacted and sintered at 5 tons and 1350 ºC, respectively. The crystalline structural characterizations of the prepared powders as well as the (BaSr)TiO_3 mixtures were analyzed by the X-ray diffraction (XRD). Values of the dielectric contacts and the bulk density for all prepared mixtures were measured. The results showed that the electrical insulators made from the mixture of 30 % $SrTiO_3$ and 70 % $BaTiO_3$ revealed the highest electric constant with a reasonable density.

keywords: Barium titanate; strontium titanate; electrical insulators; dielectric constant; and ferroelectric materials