

دراسة الخواص الكهربائية للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

د. صباح أنور سلمان

جامعة ديالى / كلية العلوم

الخلاصة

تمت دراسة الخواص الكهربائية للمتسعات الكهربائية المصنعة من المركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ عند قيم ($x = 0$ to $x = 1$ mol%) والذي تم تحضيره بالطريقة الكيماوية والمطبدة بدرجة حرارة ($1350^\circ C$) ولمدة (2 hr). تضمنت الخواص الكهربائية قياس كل من ثابت العزل الكهربائي ومعامل الفقد وظل زاوية الفقد والتوصيلية الكهربائية المتناوبة بالإضافة إلى كل من المقاومة الكهربائية والتوصيلية الكهربائية المستمرة ومتانة العزل .

Abstract

It has been studying the electrical properties for ceramic capacitors made from the compound $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ at values of ($x = 0, 0.1, 0.2, \dots$, mol %) which preparing by chemical method; and sintered with temperature (1350 °C) for (2 hr) .

The electrical properties contained the measurement of each of dielectric constant and dielectric loss coefficient and dissipation factor and alternating electrical conductivity and also each of electrical resistivity and direct electrical conductivity and dielectric strength.

Introduction

المقدمة

تعد مادتي تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) وتيتانيت الكالسيوم ($CaTiO_3$) من المواد الفيروكهربائية (Ferroelectrics)^[1]، وهي مواد عازلة عفوية الاستقطاب^[2]، وان هذه المادتين هي من مركبات مجموعة البيروفسكايت (Perovskite) ذي الصيغة العامة ABO_3 وهي إحدى المجاميع الثانوية التي تنتمي إلى صنف المواد الفيروكهربائية، لأن A تمثل معدناً ثنائي أو أحادي التكافوء و B تمثل معدناً رباعي أو خماسي التكافوء^[2]. إن المواد العازلة تدخل في كثير من المنظومات الكهربائية حيث تكاد تستخدم في جميع المجالات سواء كانت على مستوى الإلكترونيات الدقيقة أو في مجالات

الضغط العالي وقد أجريت الكثير من البحوث للحصول على مواد عازلة تمتاز بخاصية عزل تتلاءم مع متطلبات التطور الإلكتروني الهائل الذي يحدث في مجالات الحاسبة الإلكترونية والاتصالات حيث يتطلب استخدام المواد العازلة في الترددات العالية وعند درجات حرارية مختلفة وبحجوم متناهية في الصغر [٣] ، وحيث أن مادتي تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) وتيتانيت الكالسيوم ($CaTiO_3$) تحققان ذلك فقد تم استخدامهما في صناعة المتسعات السيراميكية (Ceramic capacitors) وصناعة أجزاء خزن المعلومات في الحاسبة الإلكترونية وصناعة المضخمات العزلية (Dielectric amplifiers) وصناعة المقاييس الحرارية (Thermostats) وكذلك في صناعة مجسات السعة (Capacitive sensors) والطبقات العازلة (Dielectric layers) وغيرها [٣]

الجانب العملي Experimental procedures

1- تحضير العينات :

تم تحضير مادة $BaTiO_3$ باستخدام مركبي كربونات الباريوم ($BaCO_3$) ذو النقاوة (٩٩.٩٩٩ %) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ذو النقاوة (٩٩.٩٩٩%) كمواد أولية، حيث تم خلطها بنسبة مولية مقدارها [1:1]، ثم تمت عملية حرق (Calcined) الخليط الناتج بدرجة حرارة ($1250^\circ C$) لمدة (12 hr).

تم تحضير مادة ($CaTiO_3$) باستخدام مركبي كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ذو النقاوة (٩٩.٩٩٩%) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ذو النقاوة (٩٩.٩٩٩%) كمواد أولية، حيث تم خلطها بنسبة مولية مقدارها [1:1]، ثم تمت عملية حرق الخليط الناتج بدرجة حرارة ($1250^\circ C$) لمدة (١٢ hr) [٤].

تمت بعد ذلك عملية تحضير المركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ وذلك بإضافة مادة $CaTiO_3$ إلى مادة $BaTiO_3$ عند قيم ($x = 0.1$ to $x = 0.9$ mol%)، إضافة إلى مادتي $BaTiO_3$ و $CaTiO_3$ كلاً على حدة، أي بذلك تم الحصول على (١١ نسبة) من المركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$.

تم كبس مسحوق كل نسبة بضغط مقداره (4 ton/cm^2) إلى أقراص بقطر (10 mm) وسمك (5 mm) لمدة (٢ min).

تمت بعد ذلك عملية تلييد (Sintering) هذه الأقراص جميعها بدرجة حرارة ($1350^\circ C$) لمدة (2 hr) [4].

2- القياسات الكهربائية :

لغرض إجراء القياسات الكهربائية تمت عملية تكوين أقطاب كهربائية لكل قرص من خلال ترسيب غشاء رقيق من مادة الألمنيوم (AL) النقي (٩٩.٩٩٩%) على

سطحي القرص بسلك قدره (250 nm) باستخدام طريقة التبخير الحراري في الفراغ (Vacuum thermal evaporation).

تم ربط كل سطح من القرص (متسعة كهربائية) بسلك موصل باستخدام مادة معجون الفضة (Silver paste) وذلك لإيصالهما مع قطبي أي جهاز يستخدم لغرض إجراء القياسات الكهربائية. تم استخدام جهاز (LCR-meter) لغرض إجراء القياسات الكهربائية المتناوبة [عند تردد (1 kHz) و درجة حرارة (25°C)] لهذه المتسعات الكهربائية ، والتي تضمنت حساب ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r) من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\epsilon_r = C_p d / \epsilon_0 A \quad \dots\dots\dots(1)$$

حيث :

C_p : سعة المتسعة.

d : المسافة الفاصلة بين لوحي المتسعة (سمك القرص).

ϵ_0 : سماحية الفراغ وهي كمية ثابتة (8.854×10^{-12} F/m) .

A : مساحة لوحة المتسعة.

وكذلك تم حساب معامل الفقد (ϵ_r'') من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\epsilon_r'' = d / R_p w \epsilon_0 A \quad \text{-----}(2)$$

حيث R_p : مقاومة المادة العازلة.

W : التردد الزاوي ويساوي $2 \pi f$.

وكذلك تم حساب ظل زاوية الفقد ($\tan \delta$) من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r' \quad \dots\dots (3)$$

وكذلك تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\sigma_{a.c} = \omega \epsilon_r' \quad \dots\dots(4)$$

تم استخدام جهاز (Keithley electrometer) لغرض إجراء القياسات الكهربائية المستمرة [عند درجة حرارة (25 °C)] لهذه المتسعات الكهربائية ، والتي تضمنت حساب المقاومة الكهربائية (ρ) من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\rho = R A / d \quad \dots\dots\dots(5)$$

وكذلك تم حساب التوصيلية الكهربائية المستمرة ($\sigma_{d.c}$) من خلال استخدام المعادلة الآتية :-

$$\sigma_{d.c} = 1 / \rho \quad \dots(٦)$$

تم استخدام جهاز قدرة نوع (Siemens) لغرض تسجيل متانة العزل [عند درجة حرارة (٢٥ °C)] لهذه المتسعات الكهربائية.

النتائج والمناقشة Results and discussion

الشكل (1) يوضح تغير ثابت العزل الكهربائي للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند التردد (١ kHz) ودرجة حرارة (٢٥ °C)، حيث نلاحظ زيادة قيمة ثابت العزل الكهربائي مع زيادة قيمة (x) ليصل إلى أكبر قيمة له عند قيمة (x = 0.3 mol%)، ومن ثم تبدأ قيمة ثابت العزل الكهربائي بالنقصان مع زيادة قيمة (x) [4,5,6].

أن إضافة تراكيز واطئة من مادة $CaTiO_3$ (x < 0.3 mol %) إلى مادة $BaTiO_3$ سيؤدي إلى أن بعض أيونات Ca^{+2} سوف تستقر بداخل الفراغات الموجودة في التركيب البلوري مما يؤدي إلى نقصان المسامية (التي تساهم في عملية التوصيل الكهربائي) وبالتالي زيادة الكثافة الظاهرية، وهذا بدوره سيؤدي إلى تحسن الخواص الكهربائية (العزلية) [4,5] والمتمثلة بزيادة ثابت العزل (كما تحقق لنا هنا) إضافة إلى نقصان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة وزيادة قيمة المقاومة الكهربائية (كما سنراه لاحقاً)، وعند زيادة تركيز مادة $CaTiO_3$

(x > 0.3 mol %) فإن هذا سيؤدي إلى حدوث بعض العيوب في التركيب البلوري كالفراغات مما يؤدي إلى زيادة المسامية وبالتالي نقصان الكثافة الظاهرية، وهذا بدوره سيؤدي إلى تردي الخواص الكهربائية (العزلية) والمتمثلة بنقصان قيمة ثابت العزل (كما تحقق لنا هنا) إضافة إلى نقصان قيمة المقاومة الكهربائية (كما سنراه لاحقاً) [4,5].

الشكل (٢) يوضح تغير معامل الفقد للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند التردد (1kHz) ودرجة حرارة (٢٥ °C)، حيث نلاحظ نقصان قيمة معامل الفقد مع زيادة قيمة (x) ليصل إلى أقل قيمة له عند قيمة (x=0.6 mol%)، ويفسر هذا النقصان في قيمة معامل الفقد على أساس نقصان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أقل قيمة لها عند قيمة (x=0.6 mol%) أيضاً (كما سنراه لاحقاً) نتيجة للعلاقة الطردية التي تربط كل من معامل الفقد والتوصيلية الكهربائية المتناوبة وحسب المعادلة (٤)، ثم تبدأ قيمة معامل الفقد بالتذبذب مع زيادة قيمة (x)، ويفسر هذا التذبذب في قيمة معامل الفقد على أساس تذبذب قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة قيمة (x) أيضاً (كما سنراه لاحقاً) نتيجة للعلاقة الطردية التي تربط كل من معامل الفقد والتوصيلية الكهربائية المتناوبة وحسب المعادلة (٤).

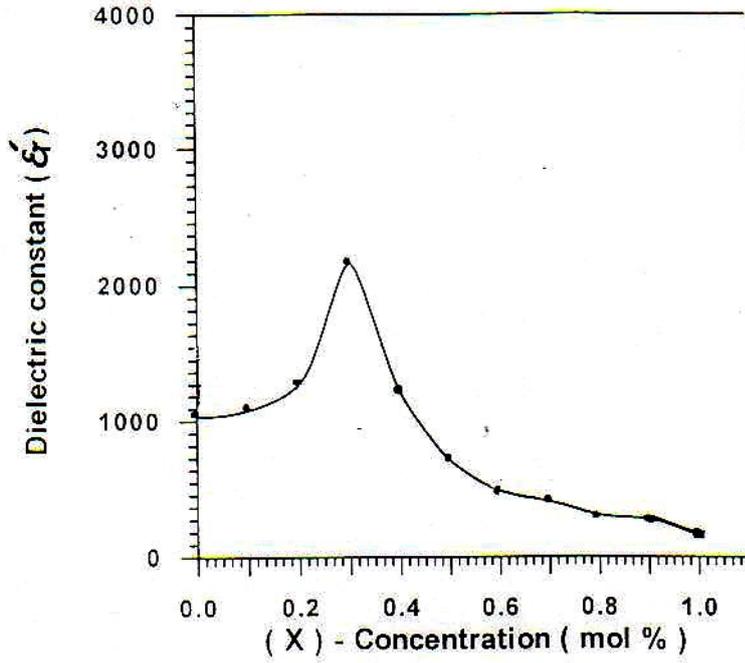
الشكل (٣) يوضح تغير ظل زاوية الفقد للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند التردد (1kHz) ودرجة حرارة ($20^\circ C$)، حيث نلاحظ نقصان قيمة ظل زاوية الفقد مع زيادة قيمة (x) ليصل إلى أقل قيمة له عند قيمة $(x = 0.5 mol\%)$ ، ثم تبدأ قيمة ظل زاوية الفقد بالزيادة مع زيادة قيمة (x) [4,5,6]، إن هذا التغير في قيمة ظل زاوية الفقد مع قيم (x) مشابه تقريباً لتغير قيمة معامل الفقد مع قيم (x) ، ويعود سبب هذا للعلاقة الطردية التي تربط كل من معامل الفقد وظل زاوية الفقد وحسب المعادلة (٣).

الشكل (٤) يوضح تغير التوصيلية الكهربائية المتتالية للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند التردد (1kHz) ودرجة حرارة ($25^\circ C$)، حيث نلاحظ نقصان قيمة التوصيلية الكهربائية المتتالية مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أقل قيمة لها عند قيمة $(x = 0.6 mol\%)$ ، ثم تبدأ قيمة التوصيلية الكهربائية المتتالية بالتذبذب مع زيادة قيمة (x) .

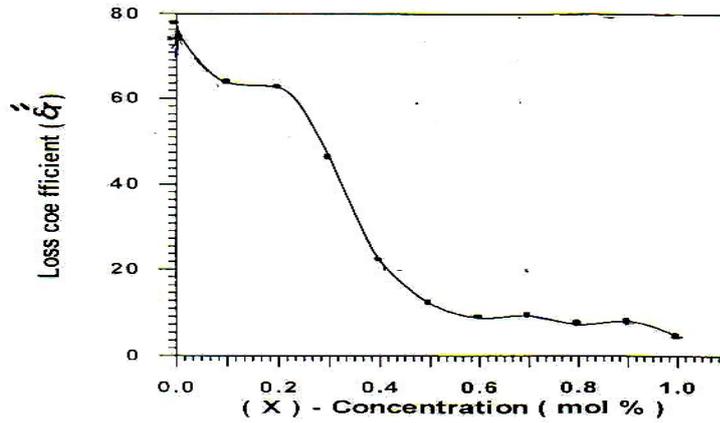
الشكل (5) يوضح تغير المقاومة الكهربائية للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند درجة حرارة ($25^\circ C$)، حيث نلاحظ زيادة قيمة المقاومة الكهربائية مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أكبر قيمة لها عند قيمة $(x = 0.3 mol\%)$ ، ثم تبدأ قيمة المقاومة الكهربائية بالنقصان مع زيادة قيمة (x) [7].

الشكل (٦) يوضح تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$ المضافة) عند درجة حرارة ($25^\circ C$)، حيث نلاحظ نقصان قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أقل قيمة لها عند قيمة $(x = 0.3 mol\%)$ ، ثم تبدأ قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة بالزيادة مع زيادة قيمة (x) ، إن هذا التغير في قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة مع قيم (x) معاكس بالتصرف لتغير قيمة المقاومة الكهربائية مع قيم (x) ، وذلك بسبب العلاقة العكسية التي تربط كل من التوصيلية الكهربائية المستمرة والمقاومة الكهربائية وحسب المعادلة (6).

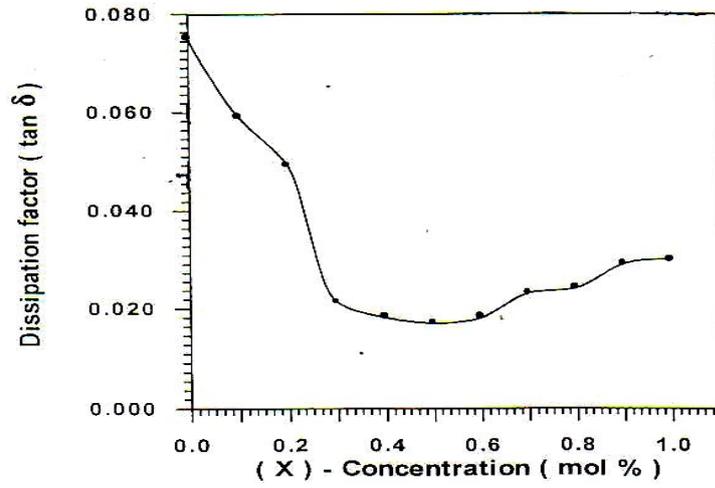
الشكل (٧) يوضح تغير متانة العزل للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ مع قيم (x) - (تركيز مادة $CaTiO_3$) عند درجة حرارة ($25^\circ C$)، حيث نلاحظ زيادة قيمة متانة العزل مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أكبر قيمة لها عند قيمة $(x = 0.3 mol\%)$ ، وتعود سبب هذه الزيادة في قيمة متانة العزل إلى نقصان قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أقل قيمة لها عند قيمة $(x = 0.3 mol\%)$ أيضاً وكما وضحت سابقاً، ثم تبدأ قيمة متانة العزل بالنقصان مع زيادة قيمة (x) ، ويعود سبب هذا النقصان في قيمة متانة العزل إلى زيادة قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة قيمة (x) لتصل إلى أكبر قيمة لها عند قيمة $(x = 0.3 mol\%)$ أيضاً وكما وضحت سابقاً [8,9].



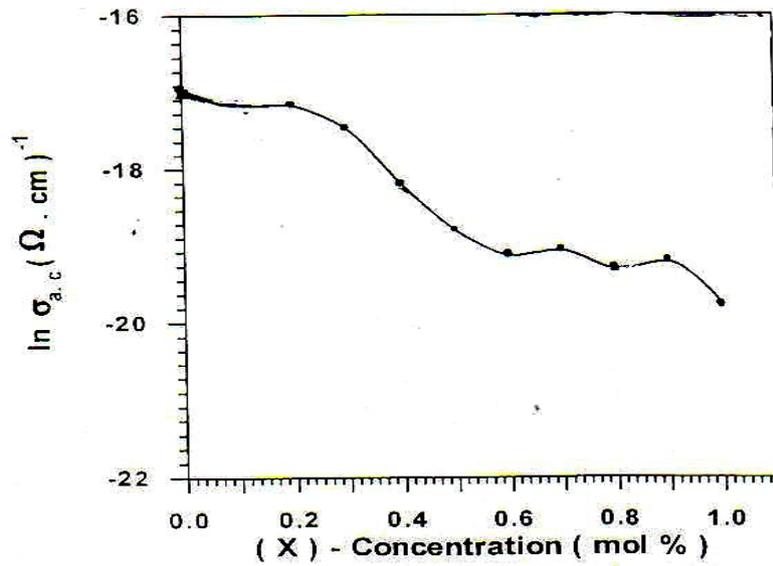
شكل (١) تغير ثابت العزل مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_1\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند تردد (١ kHz) ودرجة حرارة (٢٥ C)



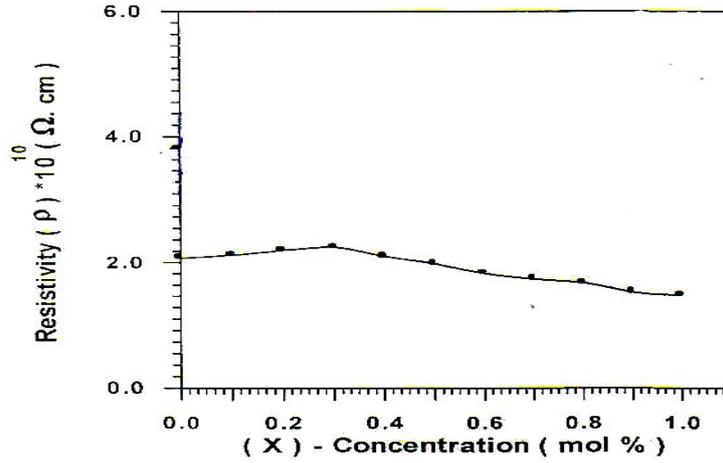
شكل (٢) تغير معامل الفقد مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند تردد (١ kHz) ودرجة حرارة (٢٥ C)



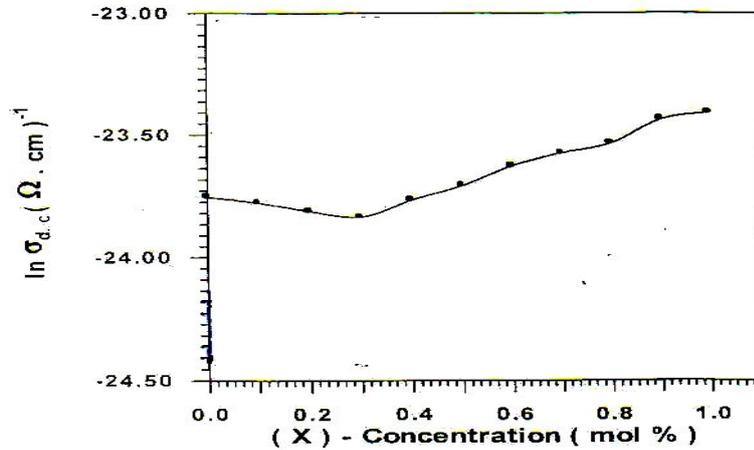
شكل (3) تغير ضل زاوية الفقد مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند تردد (١ kHz) ودرجة حرارة (٢٥ C)



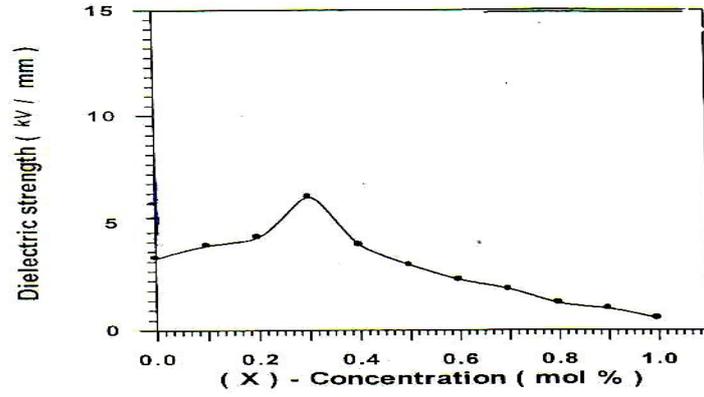
شكل (4) تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند تردد (١ kHz) ودرجة حرارة (٢٥ C)



شكل (5) تغير المقاومة الكهربائية مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند درجة حرارة (٢٥ C)



شكل (6) تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند درجة حرارة (٢٥ C)



شكل (٧) تغير متانة العزل مع تركيز مادة CaTiO_3 المضافة للمركب

جدول (1) يوضح ملخص قيم ثابت العزل الكهربائي ومعامل الفقد وظل زاوية الفقد والتوصيلية الكهربائية المتناوبة، للمركب $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ عند تردد (1kHz) ودرجة حرارة (25°C).

Sample	ϵ_r	ϵ_r	$\tan\delta$	$\sigma_{a.c} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
Ba TiO ₃	1033.160	77.590	0.0750	4.316×10^{-8}
Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃	1077.866	63.701	0.0590	3.543×10^{-8}
Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃	1273.226	62.515	0.0490	3.477×10^{-8}
Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃	2159.909	46.006	0.0212	2.559×10^{-8}

$Ba_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$	1208.006	21.985	0.0181	1.223×10^{-8}
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$	704.947	12.054	0.0170	6.705×10^{-9}
$Ba_{0.4}Ca_{0.6}TiO_3$	480.388	8.743	0.0181	4.863×10^{-9}
$Ba_{0.3}Ca_{0.7}TiO_3$	399.839	9.233	0.0230	5.136×10^{-9}
$Ba_{0.2}Ca_{0.8}TiO_3$	301.098	7.256	0.0240	4.036×10^{-9}
$Ba_{0.1}Ca_{0.9}TiO_3$	274.037	7.993	0.0291	4.446×10^{-9}
$CaTiO_3$	105.055	4.501	0.0299	2.504×10^{-9}

جدول (٢) يوضح ملخص قيم المقاومة الكهربائية والتوصيلية الكهربائية المستمرة وممتانة العزل للمركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ عند تردد (1kHz) ودرجة حرارة $(25^{\circ}C)$.

Sample	ρ ($\Omega \cdot cm$)	$\sigma_{d.c}$ ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹	dielectric strength (kV/mm)
$BaTiO_3$	2.071×10^{10}	4.828×10^{-11}	3.328
$Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$	2.123×10^{10}	4.710×10^{-11}	3.918
$Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$	2.196×10^{10}	4.553×10^{-11}	4.310
$Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$	2.247×10^{10}	4.450×10^{-11}	6.182
$Ba_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$	2.100×10^{10}	4.761×10^{-11}	3.940
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$	1.979×10^{10}	5.053×10^{-11}	3.010

$Ba_{0.4}Ca_{0.6}TiO_3$	1.825×10^{10}	5.479×10^{-11}	2.328
$Ba_{0.3}Ca_{0.7}TiO_3$	1.734×10^{10}	5.767×10^{-11}	1.878
$Ba_{0.2}Ca_{0.8}TiO_3$	1.668×10^{10}	5.995×10^{-11}	1.219
$Ba_{0.1}Ca_{0.9}TiO_3$	1.516×10^{10}	6.596×10^{-11}	0.960
$CaTiO_3$	1.474×10^{10}	6.784×10^{-11}	0.522

الاستنتاجات Conclusions

إن الغاية الأساسية من هذا البحث هو الحصول على أفضل متسعة كهربائية مصنعة من المركب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ كانت هذه المتسعة المصنعة من هذا المركب عند قيمة $(x = 0.3 \text{ mol } \%)$ ، وذلك لكون هذه النسبة $(x=0.3\text{mol}\%)$ تحقق شروط أفضل متسعة كهربائية مصنعة، وهذه الشروط هي : أكبر ثابت عزل كهربائي ومعامل فقد قليل وظل زاوية فقد قليلة وكذلك توصيلية كهربائية متناوبة قليلة، ومن الشروط الأخرى المهمة هي : أكبر مقاومة كهربائية وأقل توصيلية كهربائية مستمرة وكذلك أكبر متانة عزل.

References

- 1) F.S.Galasso, " International series of monographs in Solid state physics" , Vol.5, Pergamon press, Inc. (1969).
- 2) A.J.Dekker, " Solid State Physics" , Prentice – Hall.Inc.(1957).
- 3) " Dielectric ceramic powders", TPL, Inc. , <http://www.TPL, Inc.>, (2000).
- 4) G.M.Choi, H.L. Tuller, "Electrical properties of the $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ system", physical review B, Vol.34, No.10, (1984).

- 5) U.Syamaprasad et.al, " Dielectric properties of the $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ " Mate.Lett, Vol.7, No.5,6,(1988).
- 6) J.Taylor, " Capacitor properties" , Noracap, <http://www.novacap.com.>(1999).
- 7) J.Horwitz, " Effect of sintering times and sintering temperatures on the electrical resistivity of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ " J.Appl.Phys.,81[11] 7471, (1997).
- 8) R.Babbittet.al," Dielectric strength studies of the ferroelectric solid solutions $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ", J.Am.Ceram.Soc., 83[12] 126, (2001).
- 9) L.C. Sangupta, R.Babbitt, " Effect of sintering (times – temperatures) on the dielectric strength of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ " ,J.Am.Ceram.Soc.,B[2] 253, (2002).