فرمولاسیون، ساخت و خواص سرامیکهای PTCR

زیارتعلی‌نعمتی

قطب علمی فرآیندهای نوین ساخت و شکل دهی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

Nemati@sharif.edu

چکیده: *در این تحقیق، سنتز سرامیکهای تیتانات باریم همراه با افزودنی سریم انجام گرفت که در آن اثر یون سه ظرفیتی سریم (trivalent) بر روی خاصیت PTCR تیتانات باریم بررسی شد. ابتدا نمونه هایی با فرمول کلی $BaTiO_3$ و با درصد های مختلف سریم (کلرور سریم آبدار) به صورت قرص تهیه و پس از زینترینگ، خواص الکتریکی نمونه ها بررسی شد. نمونه ها در محدوده دمایی ۱۳۵۰-۱۰۰۰ °C زینترینگ و پس از پولیش و الکترود گذاری، خواص الکتریکی آنها در ولتاژ های مختلف ارزیابی و رفتار ناحیه NTCR و PTCR و سوئیچینگ خودکار نمونه ها بین دو ناحیه به بحث و بررسی گذاشته شد.*

از نتایج حاصل مشخص گردید که با افزایش مقدار افزودنی مقاومت ویژه در دمای محیط ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد و در ناحیه mol % ۰/۳ ناخالصی سریم به یک مینیمم می رسد. نتایج اندازه گیری منحنی جریان – زمان نشان داد که با افزایش ولتاژ اعمالی به نمونه زمان سوییچ نمونه از حالت NTCR به PTCR کاهش می یابد. تشکیل فاز مزاحم فاز پلی تیتانات با جلوگیری از انجام فرآیند زینترینگ موجب کاهش خواص الکتریکی می شود. با توجه به نتایج و بحث شیمی عیوب نتیجه گیری شد که احتمالاً در مرز دانه، عنصر سریم به جای باریم نشسته است (تشکیل جای خالی باریم) و این منطقه از باریم فقیر شده است.

کلیدواژه‌ها: *سرا میک های الکتریکی ، تیتانات باریم ، اثر PTCR ، اکسید سریم، خواص الکتریکی.*

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

سرامیکها در صنایع مختلف مصارف عمده‌ای دارند که در برگیرنده مجموعه وسیعی از سرامیکهای معمولی و سرامیکهای مهندسی تا بکارگیری سرامیکهای مغناطیسی و دیگر سنسورهای‌سرامیکی و همچنین مصرف قطعات سرامیکی در موتورها میباشد. در سه دهه اخیر پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه بکارگیری سرامیکها در صنایع نظامی و غیر نظامی حاصل شده است. از جمله مواد نوین، مواد هوشمند می باشد. خواص، کاربرد و ویژگیهای مواد هوشمند باعث شده است روز به روز بر اهمیت آنها افزوده شده و تحقیقات علمی و کاربردی فراوانی در خصوص آنها صورت پذیرد.

سرامیکها تقسیم بندی و گروه بندیهای متفاوتی دارند که در منابع ارائه شده است. در این قسمت به بررسی خواص و کاربرد یکی از سرامیکهای الکتریکی اشاره خواهد شد. سرامیکهای بر پایه $BaTiO_3$ از معروفترین و پرکابردترین مواد در زمینه قطعات PTCR - NTCR[1] می‌باشند. این مواد در محدوده‌های معینی از دما و به طور ناگهانی دارای مقاومت ویژه بالا می‌شوند. این اثر شدیداً تحت تاثیر ناخالصی ها, افزودنی ها و فرآیند تولید می باشد. سرامیکهای تیتانات باریمی از ترکیب دو اکسیدTiO_2 وBaO تشکیل می‌شود. تیتانات باریم دارای ساختارهای کریستالی متعددی می باشد که دو ساختار مهم آن مکعبی و تتراگونال است. در بالای ۱۲۵ °C شکل مکعبی با تقارن مرکزی است و در زیر این دما تتراگونال و بدون تقارن مرکزی است که به همین دلیل دارای پلاریزاسیون دائمی می‌باشد [۳-۱].

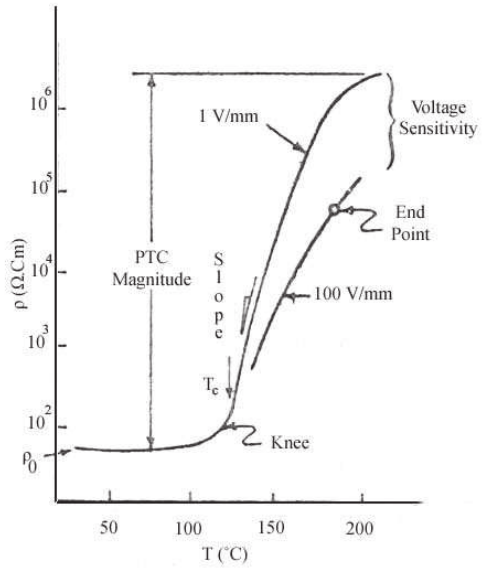
[1] Positive & Negative Temperature Coefficient of Resistance(PTCR & NTCR)

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

۱-۱-نحوه عملکرد خاصیت PTCR در تیتانات باریم

همانطور که اشاره شد این مواد در اثر عبور جریان الکتریکی، مقاومتی از خود نشان میدهند که مقدار این مقاومت با دما متغیر است. از این خاصیت ماده می‌توان برای کاربردهای سوئیچینگ و کنترل خودکار دما و یا مقاومت استفاده کرد. از آنجا که سیستم در دو محدوده PTC و NTC از نظر شیب‌منحنی دما ـ مقاومت (شکل) منفی و مثبت است چنانچه سیستم را طوری طراحی کنیم که انتقال مورد نیاز در فرآیند سوئیچینگ با انتقال در دمای کوری (T_c) در کنار هم قرارگیرند می‌توان مصارف عمده‌ای را از این فرآیند علمی در صنایع بوجود آورد [۵-۱]. استفاده از مواد PTCR در دهه سال ۱۹۵۰ با کاربردهای حساس به دما شروع شد و با کاربردهای گرمایشی دینامیک که اتلاف انرژی بالایی دارند ادامه یافت. تیتانات باریم ($BaTiO_3$) در دمای بالا دارای ساختاری کریستالی پروسکایت است که یون Ti^{4+} موقعیت بین نشینی مرکزی را درون هشت وجهی اکسیژن اشغال می کند، درصورتیکه یونهای Ba^{2+} در گوشه ها قرار میگیرند. اندازه کوچکتر یون Ti^{4+} نسبت به جای خالی هشت وجهی باعث ایجاد موقعیتهایی با انرژی حداقل در مرکز هشت وجهی برای یون Ti^{4+} میشود که درنتیجه ممان دی پل بزرگ و پایدار و پلاریزاسیون خود بخودی درحالت تتراگونال را افزایش میدهد. به همین دلیل، ثابت دی الکتریک $BaTiO_3$ بالا بوده و بسته به ترکیب و اندازه دانه های زینتر شده، در محدوده ۴۰۰۰-۱۵۰۰ قرار دارد. این اثر هم شدیداً تحت تاثیر ناخالصی ها و فرآیند تولید می باشد [۷-۴].



شکل ۱ طرح شماتیک منحنی دما ـ مقاومت برای موادPTC

در منحنی دما- مقاومت (شکل ۱)، چندین نقطه و منطقه مهم وجود دارد که عبارتنداز :

۱ـ نقطه نهایی که مربوط به تعادل حرارت ایجاد شده در قطعه با حرارت انتقال یافته از قطعه به محیط اطراف خود است. بررسیها نشان داده است که این نقطه تقریباً نزدیکی دمای کوری سیستم می باشد.

۲ـ محدوده PTC [$\log(R_{max}/R_{min})$] که هرچه اختلاف حداکثر وحداقل مقاومت الکتریکی بیشتر باشد قابلیت کاری و ضریب اطمینان بیشتر می‌شود.

۳ـ حساسیت ولتاژ $\log[R_{min}/R_{RT}]$ که نشانگر رفتار سیستم در ناحیه با مقاومت منفی است.

۴ـ دمای کوری که‌تقریباً نشان دهنده دمای سوئیچینگ است.

۵ـ شیب منحنی دما ـ مقاومت در بالای دمای کوری، که با دوعامل ولتاژ اعمالی و مواد افزودنی قابل کنترل است.

مکانیزم فیزیکی افزایش ناگهانی مقاومت به این ترتیب است که در هنگام سرمایش از دمای زینترینگ

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

جاهای خالی باریم که به عنوان پذیرنده[۲] عمل می‌کنند از مرز دانه به سمت دانه نفوذ می‌کنند و حاملین بار الکتریکی را که در دماهای بالا تولید شده‌اند خنثی می‌کنند و به دام می‌اندازند. بدین ترتیب یک ناحیه عایق در اطراف دانه تشکیل می دهند که به صورت لایه نازک در اطراف مرز دانه ایجاد شده و یک لایه تخلیه الکتریکی[۳] ایجاد می‌گردد[۱۰-۵]. وجود مکانهای پذیرنده الکترون که ناحیه عایق را به وجود آورده، به اضافه مکانهای بخشنده یونیزه نزدیک مرز، باعث ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی می‌گردد. بنابراین الکترونهای باند هدایت هنگام حرکت از داخل دانه به سمت مرز دانه با یک سد انرژی پتانسیل بزرگ به ارتفاع Φ برخورد می‌کند که گذشتن از این ناحیه احتیاج به انرژی بالایی دارد [۱۱-۶]. انرژی لازم برای غلبه بر این سد در دمای پائین بوسیله انرژی پلاریزاسیون تامین میشود (زیر دمای کوری) و تا دمای معینی ادامه می یابد [۱۲-۶]. افزایش دما باعث کاهش پلاریزاسیون شده و در نتیجه اثر پلاریزاسیون بتدریج کم‌می‌شود. به مرور با افزایش دما به دمای انتقال یا همان دمای کوری می‌رسیم. هرچه به دمای کوری نزدیک‌تر شویم اثر پلاریزاسیون کاسته می‌شود و با عبور از T_c سیستم به ساختار مکعبی تبدیل خواهد شد که متقارن است. با توجه به اینکه مرز دانه همچنان به عنوان یک عایق‌و یا نیمه هادی عمل می‌کند، اما چون پلاریزاسیون نداریم سد پتانسیل موجود در مرز دانه کنترل کننده شده و مقاومت سیستم‌افزایش می‌یابد [۱۲-۵]. به عبارت دیگر، در بالای دمای کوری که پلاریزاسیون به سمت صفر میل میکند مقاومت مرز دانه ای خود را نشان می دهد. نگاه ساختاری به این پدیده از مکانیزم تغییرات مقاومت ـ دما بدین ترتیب صورت میگیرد که اگر چند ذره را در نظر بگیریم مابین ذرات توسط مرز دانه‌هائی پوشیده شده است. همانطور که گفته شد در برابر هدایت ذرات در مرز دانه یک مانع بزرگی برای هدایت بوجود می‌آید که به خاطر ساختار متفاوت درمرز دانه‌و پدیده جدایش فازی، تمرکز ناخالصیها در مرز دانه‌هاست. لذا در مرز دانه ها سد پتانسیلی‌تشکیل میشود و هر زوج دانه شرایط نیمه هادی ـ عایق ـ نیمه هادی و یا هادی ـ هادی ـ نیمه هادی‌به خود میگیرد. تقویت کننده های با ظرفیت چندگانه (+۵ و +۳) مانندNb, Sb, La و Y با جایگزینی در مکانهای Ti وBa کنترل کننده خاصیت نیمه هادی بوده و موجب تغییر مقاومت سیستم می شوند. به همین دلیل هموژن سازی ساختار بسیار حائز اهمیت می باشد. بهترین روش برای همگن سازی و ساخت ترمیستور PTC روشهای سل ژل[۴]، هم رسوبی[۵] و خشک کردن پاششی[۶] می باشد. نتیجه بکارگیری این روشها دستیابی به ساختار بسیار همگن و یکنواخت، توزیع مناسب افزودنی تقویت کننده و سیستم تکفاز میباشد [۱۲-۸].

۱-۲-نقش مواد افزودنی:

در منابع متعدد علمی این مسئله یعنی نقش مواد افزودنی مطالعه و بررسی شده است که خلاصه آنها در اینجا ارائه شده است [۱۸-۵].

- افزودنیهای هم ظرفیت (Isovalent dopants):

جایگزینی عناصری مثل (Sr. Ca. Pb) باعث تغییراتی در دماهای تبدیل ساختار می گردد (شکل ۲). چنانچه ملاحضه می گردد Ca تاثیر چندانی بر دمای کوری (۱۲۵°C) ندارد ولی باعث بهبود اندازه دانه و ریز ساختار می گردد. از طرفی Pb دمای کوری را افزایش ولی Sr آن را کاهش می دهند.

- افزودنیهای با ظرفیت چندگانه (Altervalent dopants)

با اضافه کردن تقویت کنندهائی مثل La^{3+}نیمه هادی نوع n حاصل می شود. بنابراین برای اینکه تعادل بار

---

[2] Acceptor
[3] Depletion layer
[4] Sol-gel
[5] Copricipitation
[6] Spray Drier

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

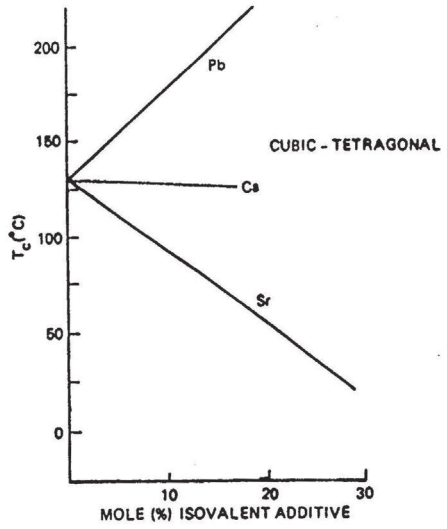
الکتریکی به هم نخورد از لحاظ شیمیایی به ازای هر یون سه ظرفیتی یک Ti^{3+} جایگزین یک یـون Ti^{4+} در شبکه پروسکایت می گردد که فرمول کلی سیستم به این صورت در می آید:

$$(B^{2+}_{1-X}\ M^{3+}_{X})\ (Ti^{4+}_{1-X}\ Ti^{3+}_{X})\ O_3$$

که X ، مقدار جایگزینی افزودنی M^{3+} سه ظرفیتی می باشد. البته می توان از تقویت کننده های پنج ظرفیتی که با Ti^{4+} جایگزین شوند هم استفاده کرد. بررسی های به عمل آمده نشان داده است که حداقل مقاومت در محدوده (۰/۳-۰/۲) درصد غلظت مولی عناصر جایگزین شده در دمای محیط مشاهده می گردد.

- اصلاح کننده های لایه سد شاتکی:

بررسی ها نشان داده است که برخی از یون های فلزی انتقـالی، خـصوصاً آنهـایی کـه دارای تغییـر ظرفیـت هستند مانند Cr, Fe, Mn باعث افزایش اثر PTC می گردند. بررسی دانه ها و فاز هـای ثانویـه در مـرز دانـه نشان می دهد که بخش عمده ای از اضافه شونده ها و Ti اضافی و Si در فازهای مرز دانـه ای تجمـع پیـدا می کنند. این فازهای ثانویه علاوه بر کمک به زینترینگ، اثرات دیگری هم دارند که از جمله این اسـت کـه ناخالصی های مضر دیگر را جمع آوری نموده و در فازهای مرز دانه ای متمرکز میکنند. به عنـوان مثـال فـاز مذاب سیلیکاتی حاوی Ba-Ti باشد میزبان خوبی برای قلیائی ها و قلیائی های خاکی و دیگر مواد مضر بـرای PTC می باشد.



شکل ۲- اثر مواد افزودنی در دمای کوری سیستم

۲- اهداف و روش تحقیق

در این تحقیق، فرمولاسیون و ساخت یک نوع سرامیک هوشمند، که همان سرامیک تیتانات باریم با افزودنی های خاص است انجام گرفت. مواد اولیه مصرفی شامل پودرهای $BaCO_3$ و TiO_2 از شرکت مـرک آلمـان بـا خلوص آزمایشگاهی بالا (۹۹/۹٪<) و $CeCl_3.7H_2O$ محصول شرکت Fluka با خلوص بالا بود. مواد اولیـه فوق برای رسیدن به استوکیومتری۱/۰۱ = $TiO_2/BaCO_3$ (حدود یک درصد مولی TiO_2 اضافی جهـت کمـک به بهبود زینتر پذیری) باهم ترکیب شدند. برای افزایش یکنواختی سیستم از روش هموژن سازی حالت تـر و تهیه دوغاب توسط الکل و سپس همزدن و خشک کردن مناسب استفاده شد. به همین دلیل، عمـل اخـتلاط در چندین مرحله و به صورت خشک و تر صورت گرفت تا همگنی سیستم بهبود یابد. روش اختلاط پودر هـا بـه ایـن ترتیـب بـود کـه ابتـدا پودرهـای $BaCO_3$ و TiO_2 بهمـــــراه مقـــــدار لازم از افزودنـی ($CeCl_3.7H_2O$)، (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ درصد مولی) و یک درصد مولی TiO_2 اضافی همراه با الکـل صنعتی (الکل متیلیک) همزده شد تا یک سوسپانسیون (دوغاب) به دست آید. سپس سوسپانـسیون در دمـای

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

°C ۲۰۰–°C ۱۵۰ و مدت ۴ ساعت در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. برای انجام کلسیناسیون، پودر در داخل یک بوته آلومینایی ریخته شد و سپس به مدت۳ ساعت و در مای°C ۱۱۵۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن، توسط آسیاب لرزشی خرد شد. چسب مصرفی PVA بود که به مقدار ۰/۳ ٪ وزنی به پودر اضافه شد. برای به دست آمدن فشار بهینه در پرس نمونه هایی با فشار های متفاوت (معادل ۱۰ تا ۳۵ تن بر سطح مقطع نمونه ها) پرس گردید. پرس مورد استفاده پرس تک محوری و از یک قالب فولادی استفاده شد. نمونه ها به شکل قرص و با ابعاد قطرCm ۲/۸ وضخامتmm ۷ آماده شدند. نمونه ها در دماهای °C ۱۱۰۰ تا °C ۱۳۵۰ زینتر و مدت زمان ۲ ساعت در دمای ماکزیمم نگهداری شدند تا واکنش های احتمالی به صورت کامل انجام گیرد. برای خروج رطوبت و بایندر نیز یک ساعت در دمای °C ۵۵۰ توقف وجود داشت. سرعت گرم کردن به طور تقریبی °C/hr ۲۰۰ و سرد شدن نمونه ها در داخل کوره صورت گرفت. برای اندازه گیری دانسیته وتخلخل ظاهری از روش ارشمیدس استفاده شد. پس از این مرحله سطح نمونه ها پولیش و الکترودگذاری شد . از پوشش طلا برای این منظور استفاده شد . تغییرا ت مقاومت و جریان عبوری از نمونه ها در ولتاژهای مختلف و در درجه حرارت های متفاوت اندازه گیری شد.

پس از تهیه نمونه ها و الکترودگذاری، خواص الکتریکی آنها در ولتاژهای مختلف بررسی و رفتار الکتریکی آنها و سوئیچینگ آنها در حالت PTC و NTC به بحث و بررسی گذاشته شد. برای اندازه گیریهای الکتریکی، نمونه ها توسط چسب نقره کنتاکت گذاری شدند. برای اندازه گیری مقاومت مخصوص از دستگاه مقاومت سنج ساخت آلمان Megger (AVO Tech) استفاده شد. دامنه اندازه گیری این دستگاه از ۰/۰۱ مگا اهم تا ۱۰۰ گیگا اهم بود وچون اندازه گیری مقاومتهای کمتر از یک صدم مگا اهم توسط این دستگاه مقدور نبود، بنابراین از یک دستگاه مولتیمتر آنالوگ نیز برای اندازه گیری مقاومتهای کمتر از ۱ مگا اهم استفاده شد. مقاومت ویژه نمونه ها از دمای محیط تا حوالی ۳۰۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. برای اندازه گیری منحنی جریان– زمان از یک منبع تغذیه که می توانست ولتاژهای متفاوت ایجاد نماید استفاده شد. جریان عبور کننده از نمونه نیز توسط یک میلی آمپر سنج با فاصله زمانی یک ثانیه اندازه گیری شده و ثبت گردید. حداقل ولتاژ اعمال شده به نمونه ها ۲۵ ولت و حداکثر ۳۰۰ ولت بود. برای انجام آنالیز کیفی ونوع فازهای موجود و اطمینان از انجام واکنش تیتان و کربنات باریم و تشکیل تیتانات باریم الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه ها به دست آمد. بررسی ریز ساختار نمونه ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز فازی توسط XRD صورت گرفت .

۳- نتایج و بحث

۳-۱-بحث و بررسی پارامترهای موثر در فرآیند ساخت و نقش مواد اولیه

خلوص مواد اولیه یکی از عمده ترین مسایل در ساخت قطعات PTCR می باشد. همانطور که در منابع ذکر شده [۵–۱]، مقادیر بسیار کم از ناخالصی ها می تواند خواص نمونه را تحت الشعاع قرار دهد. با توجه به اینکه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت مرک آلمان بوده و خلوص بسیار بالایی داشت بنابراین احتمال وجود ناخالصی در سیستم بسیار کم می باشد. علت پایین بودن دمای زینترینگ علی رغم عدم حضور ناخالصیها، وجود TiO_2 اضافی می باشد که موجب کاهش دمای پخت شده است. بدون حضور TiO_2 اضافی زینتر حتی تا دماهای°C ۱۴۵۰ نیز مشکل است. این نکته در مراحل مختلف نیز ذکر شده است [۱۰–۱]. این مسئله در دیاگرام فازی شکل (۳) نشان داده شده است.

سعی شد که از روش اختلاطی استفاده شود که حداکثر یکنواختی را ایجاد نماید و در عین حال از روش اختلاط پودر در حالت خشک نیز مؤثرتر باشد. بنابراین از روش تهیه و آماده سازی دوغاب توسط الکل و سپس همزدن و خشک کردن مناسب استفاده شد. یکی از روشهای کنترل این مسئله، اندازه گیری مقاومت

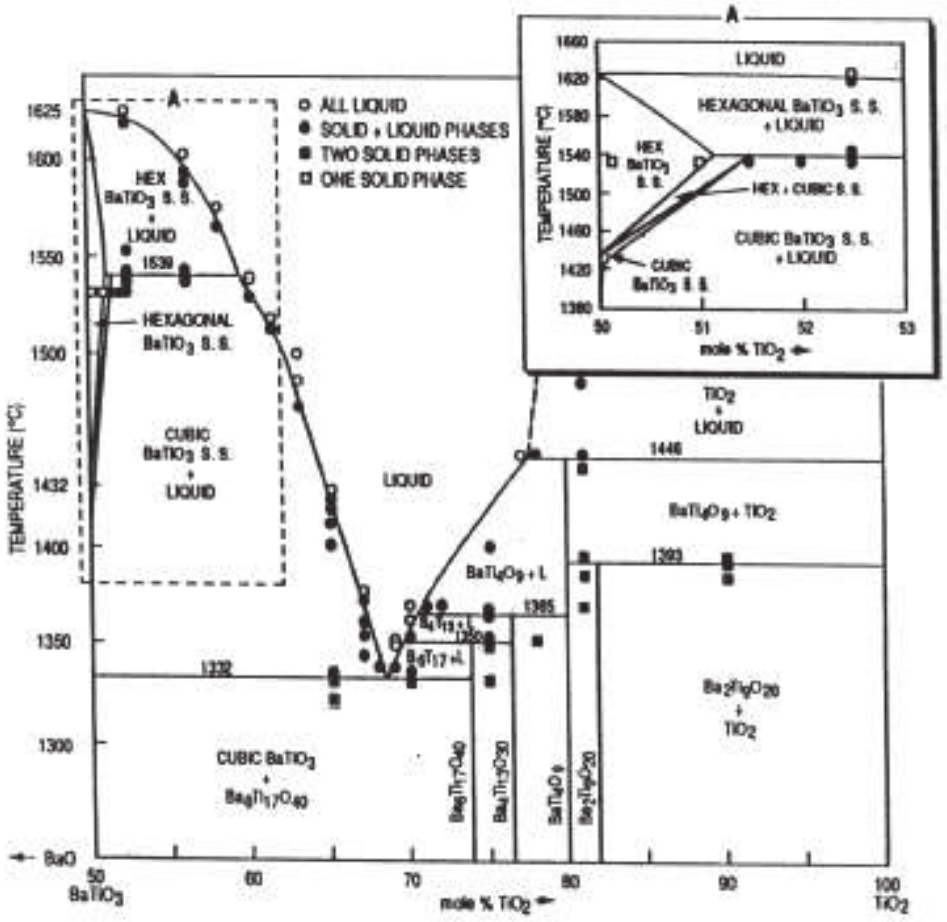
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

نمونه ها در دمای محیط (پس از زینتریگ در دمای بالا) و نزدیکی اعداد به یکدیگر است که با توجه به نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که سریم به طور مناسبی یکسان توزیع شده است.

البته بررسیهای تکمیلی که در اینجا نتایج آن ارائه نشده است و فقط در بحث شیمی عیوب کمی به آن پرداخته شده است نشان داد که ممکن است مقداری از سریم وارد شبکه پروسکایت نشده و در مرز دانه دانه ها متمرکز شود که این مسئله می تواند در رفتار کلی سیستم موثر باشد. البته این پدیده در دیگر مواد افزودنی هم مشاهده شده است[۲۱-۱۱].

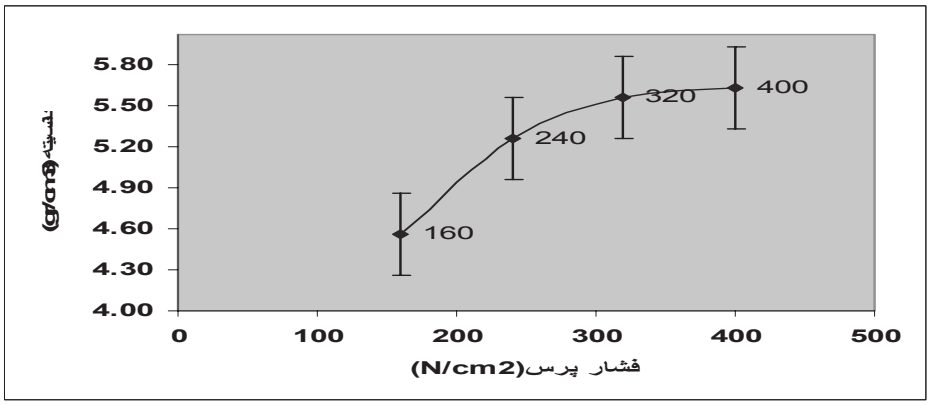
فشار پرس در حین شکل دهی میتواند روی دانسیته خام اولیه و همچنین دانسیته نهایی تأثیر مهمی داشته باشد. هر چه فشار اولیه پرس بیشتر باشد نمونه های نهایی تخلخل کمتری را خواهند داشت البته فشار پرس یکی از چند عاملی است که روی دانسیته نهایی تأثیر گذار است. فشار پرس برای نمونه باید یک مقدار اپتیمم داشته باشد زیرا اگر از یک حدی بیشتر شود با عیوب پرس از قبیل لایه ای شدن نمونه ها بعد از زینترینگ مواجه خواهیم شد. در این پژوهش از فشارهای متفاوتی استفاده شد و مشخص گردید که بهترین فشار، فشار حدود $۴۰۰\ N/Cm^2$ می باشد. فشارهای بیشتر از این مقدار در شکل دهی نمونه هاباعث ایجاد عیوب بعد از پرس شده و در فشار های کمتر نیز، دانسیته بعد از پخت پایین بود. همچنین با توجه به نمودار تغییرات دانسیته بر حسب فشار پرس بعد از پخت نمونه ها میتوان به نقش تغییر فشار در دانسیته نهایی پی برد (شکل۴). با افزایش فشار دانسیته به یک اپتیمم رسیده و سپس با افزایش بیشتر نمونه ها دارای عیوب و شکل ظاهری بد بعد از پرس(کندگی سطوح و ترک لایه ای) می شود.



شکل ۳- دیاگرام دوتایی $BaTiO_3 - TiO_2$ [11]

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

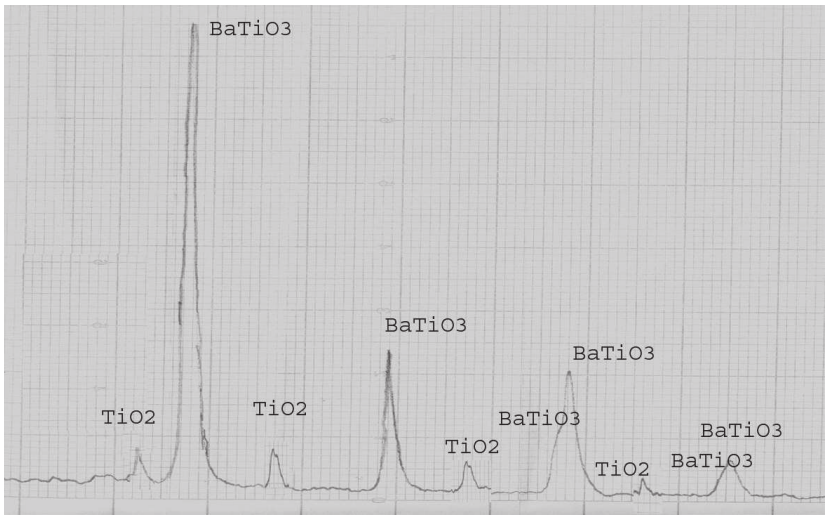
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]



شکل ٤- تغییرات دانسیته بعد از پخت بر حسب فشار پرس

۳-۲-بحث و بررسی ریز ساختاری و فازی

جهت بررسی مرحله به مرحله پیشرفت زینترینگ، بررسی فازی مخلوط پودری قبل و بعد از هرمرحله زینترینگ بررسی شد. بررسی ها نشان داد که پس از عملیات حرارتی در دمای C ۱۱۵۰°، واکنش پودر ها با یکدیگر شروع شده است لکن در این دما و زمان بکار رفته هنوز مقداری TiO_2 و BaO واکنش نکرده باقیمانده است. پیکهای مربوط به BaO بعلت تلاقی با پیکهای تیتانات باریم قابل تشخیص نبودند (در مقایسه با پیکهای مربوط به BaO خالص). امکان تشخیص اکسید سریم نیز به علت مقدار جزیی آن از این طریق میسر نمی باشد. در شکل (۶) آنالیز فازی سیستم، پس از زینتیرینگ در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. همانگونه که انتظار می رفت با افزایش درجه حرارت (در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد – شکل ۷)، علاوه بر تشکیل فازهای اصلی در سیستم, احتمال تشکیل فازهای مرزدانه ای خاص (پدیده جدایش فازی در سرامیک های الکتریکی) و تغییر خواص الکتریکی نیز صورت می گیردکه با روش اشعه ایکس قابل شناسائی نیستند. در مقایسه با پیکهای تیتانات باریم خالص (شکل ۸) تشکیل کامل تیتانات باریم در سیستم مورد مطالعه تأیید شده است.



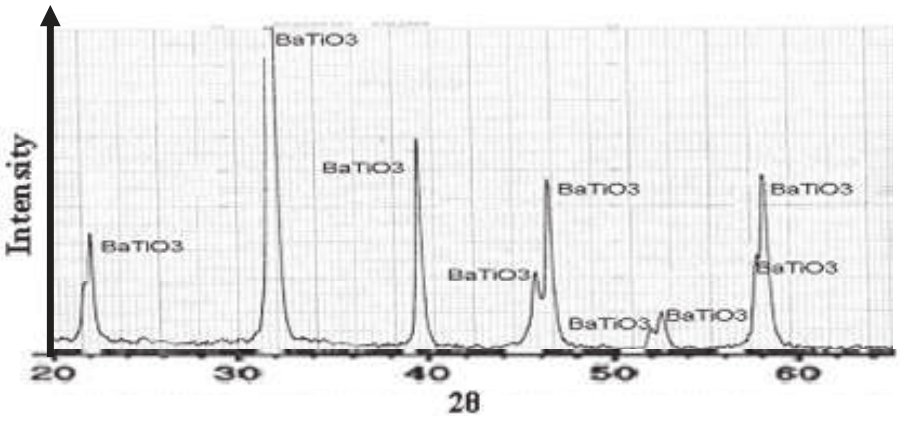
شکل ٦- آنالیز فازی سیستم پس از زینتیرینگ در دمای C° ۱۱۵۰

مسئله مهم دیگر در این سیستم، کنترل فرآیند ساخت در راستای رسیدن به سیستم تک فاز می باشد. در بررسی برخی از نمونه ها که اتفاقاً خوب زینتر نشده بودند متوجه تشکیل فاز پلی تیتانات باریم شدیم که در شکل (۹) نشان داده شده است. بررسی های تکمیلی محقق که در اینجا ارائه نشده است نشان داد که علت

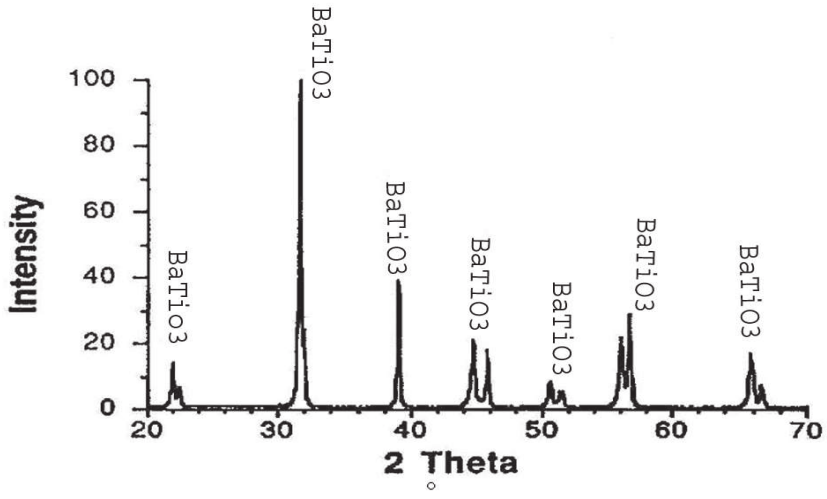
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

وجود فاز پلی تیتانات، $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (B6) که در دمای ۱۳۳۲ °C رخ می دهد (به شکلهای ۳ و ۹ رجوع شود) و توسط محققان دیگر هم گزارش شده است احتمالاً وجود تیتان اضافی و عدم همگنی پودر اولیه و توزیع غیر یکنواخت TiO_2 در پودر اولیه می باشد. یکی از اثرات مشهود حضور این فاز به تعویق انداختن زینترینگ می باشد زیرا با تشکیل این فاز راه های نفوذ اتمها بسته می شود و از انجام فرآیند زینترینگ ممانعت بعمل می آید. البته دلیل دیگر تشکیل این فاز می تواند (احتمالاً) وجود گرادیان دمایی در داخل کوره و نرسیدن به دمای مناسب زینترینگ باشد. الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) نمونه ۰/۴ mol% Ce $BaTiO_3$ پس از عملیات حرارتی در ۱۳۵۰ °C وجود این فاز را تأیید می کند. لازم بتذکر است که تشکیل این فاز توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۲-۱۷].



شکل ۷- آنالیز فازی سیستم پس از زینتیرینگ در دمای ۱۳۵۰ °C



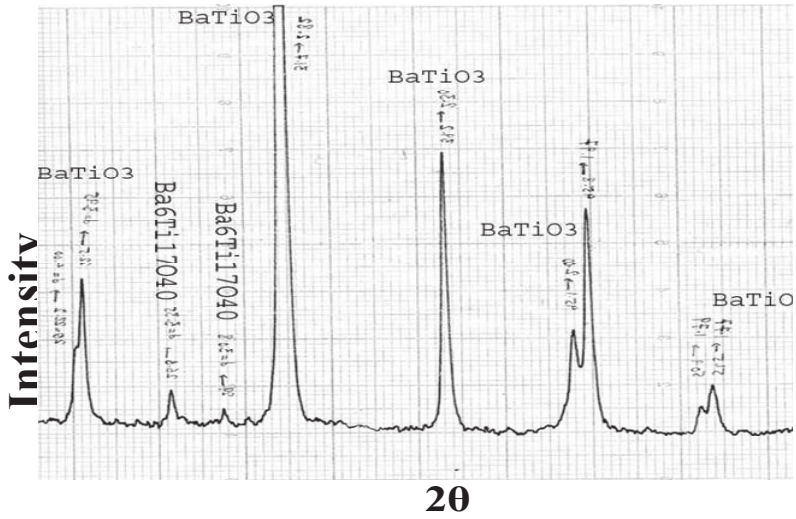
شکل ۸- لگوی تفرق اشعه X برای BaTiO3 خالص [۱۲]

همچنین ریز ساختار یکی از نمونه های ساخته شده که بوسیله میکروسکوپ الکترونی بررسی شده در شکل (۱۰) ارائه گردیده است. بررسی های بیشتر که توسط محقق صورت گرفته نشان داده است که در ریز ساختار نمونه و در نواحی مرزدانه ای جدایش فازی رخ داده است و عناصر Ti و Ce در نواحی مرزدانه ای متمرکز شده و این ناحیه از Ba رقیق شده است. این مسئله در راستای مشاهدات محقیقن دیگر می باشد [۱۱ - ۱]. این مسئله منجر به تغییر خواص نواحی فصل مشترک و مرزدانه ای می گردد که این نیز به نوبه خود خواص الکتریکی سیستم را تحت تاثیر قرار می دهد. با توجه به این که پدیده PTCR یک پدیده مرز دانه ایست بنابراین هر چقدر مرز دانه بیشتری داشته باشیم کیفیت و رفتار نمونه های PTCR بهتر می شود. با توجه به

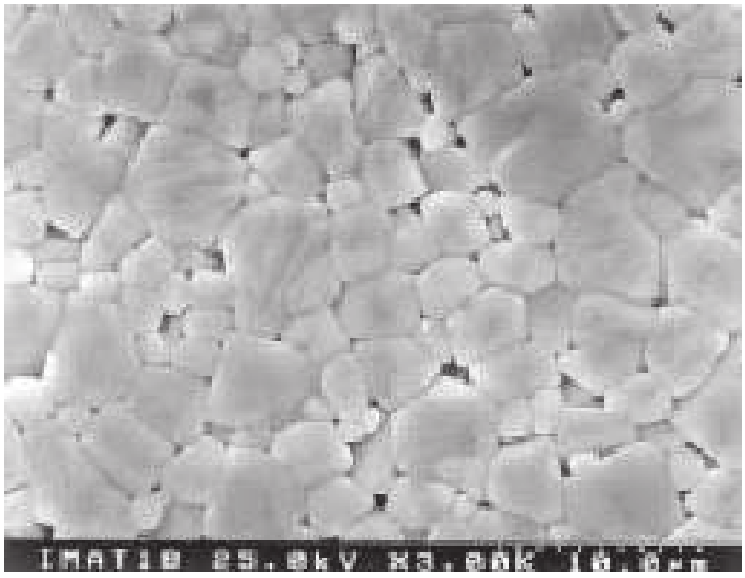
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

ابعاد دانه در نمونه های مورد مطالعه و فازهای مرز دانه ای تشکیل شده، می توان نتیجه گیری نمود که یکی از دلایل دست یافتن به شیب مناسب در منحنی مقاومت ویژه – دما به دلیل ماهیت فازهای مرز دانه ای است. زیرا این شیب بستگی به ابعاد دانه و ضخامت لایه سدی ایجاد شده در حین فرآیند زینترینگ در مرز دانه دارد[۴].



شکل ۹– تشکیل فاز پلی تیتانات باریم در نمونه های خوب زینتر نشده



شکل ۱۰ – ریز ساختار نمونه زینتر شده در دمای°C ۱۳۵۰ که بوسیله میکروسکوپ الکترونی گرفته شده است

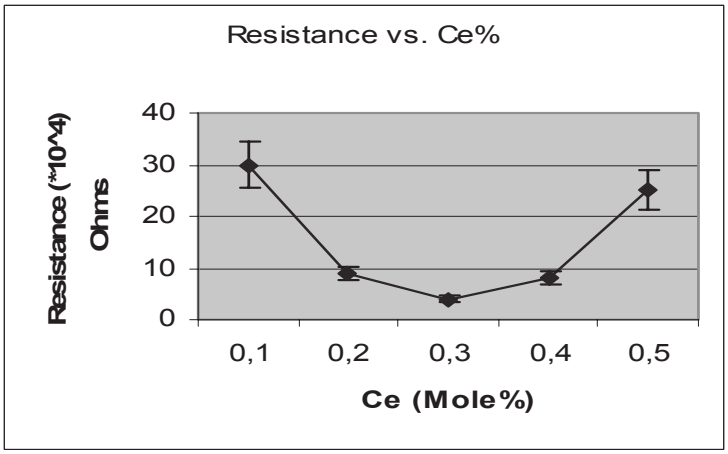
۳-۳-بحث و بررسی خواص الکتریکی

اندازه گیری های الکتریکی در نمونه هایی انجام گرفت که واکنش شیمیایی آنها کامل شده بود (بر اساس نتایج حاصل از مطالعات فازی توسط XRD). در شکل (۱۱) منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی در دمای اتاق بر حسب درصد اکسید سریم در نمونه زینتر شده در ^{0} C ۱۳۵۰ نشان داده شده است. در خصوص ارزیابی اثر مقدار افزودنی، مقاومت دمای محیط (R-T) نمونه ها به عنوان تابعی از غلظت افزودنی, در شکل(۱۱) نشان داده شده است. این منحنی نشان می دهد که مقاومت R-T با افزایش میزان ماده افزودنی تقویت کننده در مقادیر کم ناخالصی کاهش می یابد و در میزان ۰/۳mol% Ce به یک مینیمم می رسد،

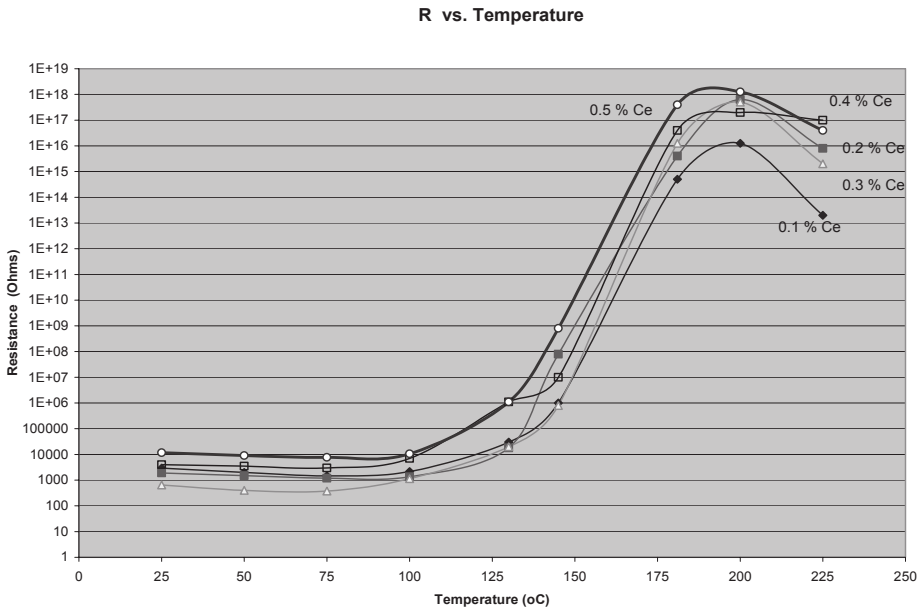
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

سپس با افزایش میزان افزودنی افزایش می یابد. از آنجا که مقاومت در دمای اتاق، عمدتاً بوسیله رفتار و خواص الکتریکی دانه ها (نیمه هادی بودن آنها) کنترل می شود میتوان استنتاج نمود که مقداری از ناخالصی دوپ شده به درون دانه های تیتانات باریم عایق نفوذ کرده و آنرا نیمه هادی نموده است. ظاهراً تغییر وکاهش مقاومت دمای اتاق تا ۰/۳ درصد مولی (شکل ۱۱) ادامه داشته و در مقادیر بیشتر، عمدتاً در نواحی مرز دانه ای متمرکز شده و مقاومت مرز دانه ای را افزایش داده است. به همین دلیل، مقاومت سیستم در دمای اتاق مجدداً افزایش می یابد. مشابه این رفتار توسط محققات دیگر نیز که از افزودنی های مختلف استفاده کرده اند نیز مشاهده شده است [۱۲-۱].



شکل ۱۱- نمودار مقاومت ویژه در دمای محیط برای درصد های مختلف Ce



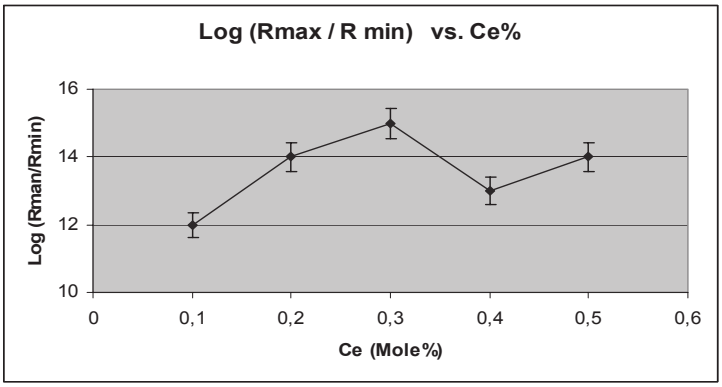
شکل ۱۲- نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما برای درصد های مختلف اکسید سریم

بررسی های میکروسکوپی و فازی به عمل آمده در این تحقیق و اندازه گیری های الکتریکی صورت گرفته و مطالعات مشابه که با استفاده از ناخالصی های دیگر انجام شده است[۱۵-۵] نشان داده است که مقداری از Ce به درون سیستم پروسکایت نفوذ کرده و آن را تبدیل به یک نیمه هادی می کند (به قسمت بحث شیمی عیوب رجوع شود) که ظاهراً ذرات نیمه هادی نوع n ایجاد می کند. باقیمانده Ce در نواحی مرزدانه ای

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

متمرکز می شوند که بررسی های دقیق تری می طلبد تا مشخص گردد که آیا مرزدانه ها خواص نیمه هادی دارند و یا رفتار عایق از خود بروز می دهد. در هر دو صورت، از مرکز یک دانه تا مرکز دانه مجاور می توانیم یکی از دو مدل را مد نظر قرار دهیم. یا به صورت اتصال دو نیمه هادی به نیمه هادی نوع سوم (اگر مرز دانه را نیمه هادی در نظر بگیریم) و یا به صورت اتصال دو نیمه هادی به فاز عایق (اگر مرز دانه را عایق در نظر بگیریم).



شکل ۱۳- لگاریتم مقاومت ماکزیمم به مقاومت مینیمم به ازاء مقادیر مختلف افزودنی

تغییرات مقاومت نمونه های زینتر شده در دیگر درصدهای مختلف اکسید سریم بر حسب دما اندازه گیری شد که نتایج حاصل در شکل (۱۲) ارائه شده است. بر این اساس، دمای کوری T_C حدود ۱۲۵°C تعیین گردید.

با استفاده از مدلهای تئوریک که قبلاً به آنها اشاره شد [۵-۱]، تغییرات Log (Rmax / Rmin) بر حسب درصد اکسید سریم محاسبه و رسم گردید که در شکل (۱۳) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود حداکثر افزایش مربوط به نمونه حاوی ۰/۳ درصد می باشد.

۳-٤-بررسی مکانیزم و نحوه عملکرد یونهای سریم

جهت بررسی مکانیزم و نحوه عملکرد سریم، ناگزیر از ارزیابی شیمی عیوب در سیستم و ارائه مدلی برای توجیه رفتار آن می باشیم. بنظر می رسد که یا تمامی کاتیونهای سریم بصورت سه ظرفیتی هستند و اگر هم درصدی از آن چهار ظرفیتی باشد طی واکنش ذیل ابتداء به سریم سه ظرفیتی تبدیل می شود.

$$2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (۱)$$

سپس، باتوجه به واکنش های پیش بینی شده در مبحث شیمی عیوب، در مقادیر کم ناخالصی کاتیونهای سریم در مکانهای باریم می نشیند.

$$Ce_2O_3 \xrightarrow{2BaTiO_3} 2Ce^{\bullet}_{Ba} + 2O^{\times}_{O} + \frac{1}{2}O_2(g) + 2\bar{e} \qquad (۲)$$

برای حفظ خنثائی الکتریکی و تعادل جرمی در ساختار و با محاسبه ثابت تعادل از دو معادله بالا چنین خواهیم داشت:

$$[Ce_{Ba}^{\bullet}] = [\bar{e}] \qquad (۳)$$

از آنجا که هدایت الکتریکی ذرات توسط معادله زیر به غلظت الکترونها مربوط می شود:

$$\sigma = ne\mu \qquad (۴)$$

که در آن σ هدایت ماده، n غلظت ناقلهای الکتریکی و μ قابلیت تحرک آنهاست. بنابراین مقاومت دمای محیط با افزایش میزان سریم (افزودنی دونر و یا دهنده الکترون) کاهش می یابد. وقتی میزان سریم از یک حد بیشتر می شود دو حالت می تواند اتفاق بیفتد. کاتیونهای Ce یا می توانند جای خالی باریم در سیستم

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

تولید نماید که رابطه مربوطه بشرح ذیل می باشد[۶] :

$$Ce_2O_3 \xrightarrow{2BaTiO_3} 2Ce^{\bullet}_{Ba} + 3O^{\times}_{o} + V^{//}_{Ba} \qquad (۵)$$

و یا می توانند مکانهای Ti را اشغال کرده و نقش افزودنی پذیرنده را ایفا کند :

$$Ce_2O_3 + 2e^{/} \xrightarrow{2BaTiO_3} 2Ce^{/}_{Ti} + 3O^{\times}_{o} + V^{\times}O \qquad (۶)$$

بنابراین غلظت الکترون های آزاد در هر دو حالت کاهش می یابد. زیرا در حالت اول الکترونها توسط جاهای خالی باریم به دام می افتند و در حالت دوم نیز الکترون ها به دلیل جانشینی سریم درمکانهای Ti کاهش می یابند.

در همین رابطه، اثر اتمسفر زینترینگ و سرعت سرمایش نمونه‌ها نیز حائز اهمیت می باشد. بررسی ها نشان داده است که وقتی BaTiO3 خالص در هوا زینتر می شود واکنش زیر اتفاق می افتد [۱-۷]:

$$\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow O^{\times}_{o} + V^{\times}_{Ba} \qquad (۷)$$

به دلیل فشار بالای اکسیژن در مرز دانه ها، وقتی نمونه در هوا زینتر می شود این واکنش ترجیحاً در مرز دانه به جای داخل شبکه به وقوع می پیوندد. لذا جای خالی باریم خنثی میتواند توسط الکترونهای فراهم شده توسط افزودنی دهنده (سریمCe) مطابق رابطهٔ (۷) یونیزه شود:

$$V^{\times}_{Ba} + 2e^{/} \rightarrow V^{//}_{Ba} \qquad (۸)$$

$$Ce_2O_3 + V^{\times}_{Ba} \xrightarrow{2BaTiO_3} 2Ce^{\bullet}_{Ba} + 2O^{\times}_{o} + \frac{1}{2}O_2(g) + V^{//}_{Ba} \qquad (۹)$$

بر طبق نظریه های مطرح شده در تئوری رفتار PTCR در سرامیکهای BaTiO3 دوپ شده توسط افزودنی دهنده الکترون (Donor)، به دام افتادن الکترون آزاد توسط جاهای خالی باریم در مرز دانه ها در حین تحول فازی فرو الکتریک علت اصلی خاصیت PTCR است [۱-۷]. در این شرایط، اثر PTCR توسط غلظت جاهای خالی خنثی باریم نمونه ها در دمای پایین مشخص می شود. از معادلات (۸) و (۹) می توان دریافت که با افزایش میزان ناخالصی سریم، غلظت جای خالی باریم خنثی در مقادیر زیاد افزودنی کاهش می یابد. جای خالی باریمی که توسط مقادیر بیش از حد Ce تولید می شود نمی تواند خاصیتPTCR را تقویت کند (مقاومت دمای محیط را نمی تواند کاهش دهد و یا افزایش مقاومت در ناحیه PTCR را زیاد کند)، زیرا به صورت یونیزه می باشد (معادله ۴). بنا براین این جای خالی نمی تواند به عنوان دام برای گیر انداختن الکترون های آزاد عمل کند. فشار اکسیژن بالا میتواند از یونیزه شدن جاهای باریم خنثی جلوگیری نموده (معادله ۹)،، همچنین می تواند جاهای خالی باریم خنثی بیشتری در مرز دانه ها تولید نماید (معادله ۷). بنابر بحث فوق می توان نتیجه گرفت که علت کاهش و سپس افزایش مقاومت دمای محیط نمونه ها دلایل فوق است. بر اساس منابع موجود مقاومت دمای اتاق اساساً به عواملی چون میزان و نحوه توزیع افزودنی تقویت کننده (سریم)، دمای زینترینگ و میزان تخلخل بستگی دارد. علاوه بر این, شیب منحنیPTCR نیز بستگی به سرعت سرمایش (عبور از ناحیه اکسیداسیون) و سایر عوامل همچون میزان تیتانیم اضافی ارتباط خواهد داشت.

٤- نتیجه‌گیریها

- در این تحقیق سرامیک های الکتریکی PTCR از تیتانات باریم همراه با مواد افزودنی زینتز گردید که در فرمولاسیون طراحی شده دمای زینترینگ ۱۳۵۰°C بود.
- با توجه به نمودار تغییرات دانسیته بر حسب فشار پرس میتوان گفت با افزایش فشار، دانسیته به یک اپتیمم می رسد.
- وجود فازهای مزاحم مانند فاز پلی تیتانات با جلوگیری از انجام فرآیند زینترینگ موجب کاهش خواص

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]

الکتریکی می شود. این فاز غنی از تیتانیم است و علت اصلی تشکیل آن عدم توزیع مناسب Ti و غیر همگنی پودر است.

- با توجه به نتایج و بحث شیمی عیوب نتیجه گیری شد که احتمالاً در مرز دانه، عنصر سریم به جای باریم نشسته است (تشکیل جای خالی باریم) و این منطقه از باریم فقیر شده است.
- مقاومت ویژه دمای محیط نمونه ها با افزایش میزان ناخالصی تقویت کننده در مقادیر کم ناخالصی تقویت کننده سریم کاهش یافته و به یک مینیمم می رسد. با افزایش بیشتر سریم، مقاومت دوباره افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایتهای قطب علمی فرآیندهای نوین ساخت و شکل دهی مواد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف و کلیه کسانی که در انجام این پروژه مرا یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

منابع و مراجع

1. W. Heywang “Resistivity Anomaly in Doped Barium titanate” J. American Ceram, Soc, 47[10], 484-490, 1965.
2. J. Daniels, K.H. Hardtle & R. wernike “The PTC Effect of Barium titanate”, Philips, Technical Research report. 38, 73-82-1978.
3. A. Aldob and B. vernonl “Grain Boundary oxidation in PTCR Barium titanate thermistors” J. Am. Ceram. Soc. 76[2], 401-408. 1993.
4. B. Huyvrechts, k. Oshizaki and M. Takata, “The positive temperature coefficient of Resistivity in Barium Titanate”. J. mater. Sc, 30, 2463, 2474, 1995.
5. A.J. Moulson & S. Herbert. “Electro ceramic materials. Properties, application”, Chapman Hall, 1990.
6. A. Amin, “Piezoresistivity in semiconducting positive Temperature Coefficient ceramics'. Am. Cerm. Soc, 72[3] 364-376, 1984.
7. G. H. Jonker, “Equilibrium Barriers in PTC thermistors”, Grain Boundary phenomena in Electronic ceramic, 1, 155-166-1981.
8. J. G . Fagan and V. R . W . Amorakon , Bullet . Am. Ceram . ,SoC. 72 [2] 69 (1993)
9. B.M. Kulwicki , Grain boundery Phenomena in Electronic Ceramics , Adv. Ceram. , 1 , 138 (1981)
10. Z.Ali nemati, Grain boundery and dopany segregation in PTCR CEramics Unpublished works, Sharif University of Technilogy, 2000-2005
11. Y. Gomez , C. Benitez and R.H. Balmori – Ramirez “mechanical activation of the synthesis reaction of $BatiO_3$ from a mixture of $Baco_3$ and TiO_2 powders” Ceramic International , vol. 26(3) , 271 (2000)
12. Z. Ali Nemati, M. Tabib –Azar and M.R. DeGuire, Brit. Ceram., Trans., 92 (3) –109 (1993)
13. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc. 79, 1669 (1996).
14. M. Kuwabara, K. I. Morimo and T. Matsunaga, J. Am. Ceram. Soc. 79, 997 (1996).
15. A.G. Belous, O.I. V'yunov and V.V. Kovylyaev, Effect of the dopants SiO_2 and Si_3N_4 on the phase composition and electrophysical properties of semiconducting $BaTiO_3$. Ukr. Khim. Zhurn. 62 (1996), pp. 75–78.
16. G. H. Jonker, “Equilibrium Barriers in PTC thermistors”, Grain Boundary phenomena in Electronic ceramic, 1, 155-166-1981.
17. J. Qi, Z. Gui, Y. Wang, Q. Zhu, Y. Wu and L. Li "The PTCR effect in $BaTiO_3$ ceramics modified by donor dopant", Ceramics International,28 (2002) 141–143
18. M. Kuwabara, K. Morimo and T. Matsvnaga, “Single-Grain Boundaries in PTC resistors”, J. Am. Ceram. Soc, 79[4] 997-1001 (1996)
19. P. Supancic" Mechanical stability of $BaTiO_3$-based PTC thermistor components: experimental investigation and theoretical modeling",Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2009±2024
20. S. Chatterjeea, B. D. Stojanovic and H. S. Maitib "Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate", Materials Chemistry and Physics,Volume 78, Issue 3, 28 February 2003, Pages 702-710.
21. M.H Lin and H.Y Lu "Densification retardation in the sintering of La_2O_3doped barium titanate ceramic" Materials Science and Engineering A323 (2002) 167–176.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.3.4]