

فرمولاسیون، ساخت و خواص سرامیکهای PTCR

زیار تعلق نعمتی

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 $1000-1350^\circ C$ زینترینگ و پس از پولیش و الکتروود 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 $mol\ % 0/3$ ناخالصی سریم به یک مینیمم می رسد. نتایج اندازه گیری منحنی جریان - زمان نشان داد که با افزایش ولتاژ اعمالی به نمونه زمان سوئیچ 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 شیمیعیوب 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.

کلیدواژه ها: سرامیک های الکتریکی، تیتانات باریم، اثر PTCR، اکسید سریم، خواص الکتریکی.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

سرامیکها در صنایع مختلف مصارف عمده ای دارند که در برگیرنده مجموعه وسیعی از سرامیکهای معمولی و سرامیکهای مهندسی تا بکارگیری سرامیکهای مغناطیسی و دیگر سنسورهای سرامیکی و همچنین مصرف قطعات سرامیکی در موتورها میباشد. در سه دهه اخیر پیشرفت های 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.

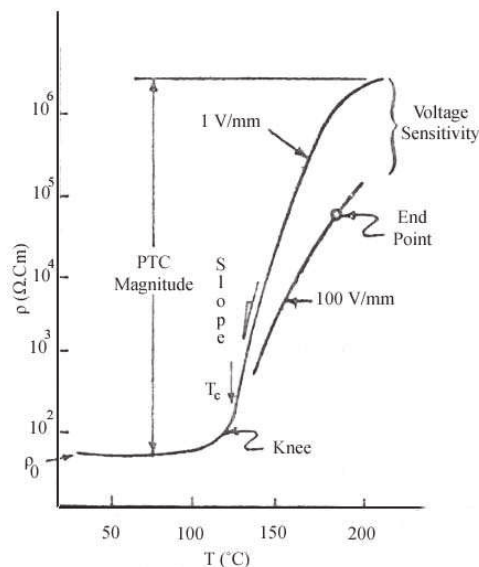
سرامیکها تقسیم بندی و گروه بندیهای متفاوتی دارند که در منابع ارائه شده است. در این قسمت به بررسی خواص و کاربرد یکی از سرامیکهای الکتریکی اشاره خواهد شد. سرامیکهای بر پایه $BaTiO_3$ از معروفترین و پرکاربردترین مواد در زمینه قطعات¹ PTCR - NTCR می باشند. این مواد در محدوده های معینی از دما و به طور ناگهانی دارای مقاومت ویژه بالا می شوند. این اثر شدیداً تحت تاثیر ناخالصی ها، افزودنی ها و فرآیند تولید می باشد. سرامیکهای تیتانات باریمی از ترکیب دو اکسید TiO_2 و BaO تشکیل می شود. تیتانات باریم دارای ساختارهای کریستالی متعددی می باشد که دو ساختار مهم آن مکعبی و تتراگونال است. در بالای $125^\circ C$ شکل مکعبی با تقارن مرکزی است و در زیر این دما تتراگونال و بدون تقارن مرکزی است که به همین دلیل دارای پلاریزاسیون دائمی می باشد [۱-۳].

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



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 شیب منحنی دما - 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 قرار گیرند می‌توان مصارف عمده‌ای را از این فرآیند علمی در صنایع بوجود آورد [۱-۵]. 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 می‌کند، در صورتیکه یونهای Ba^{2+} در گوشه‌ها 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 در نتیجه ممان دی پل بزرگ و پایدار و پلاریزاسیون خود بخودی در حالت تراگونال را افزایش می‌دهد. به همین دلیل، ثابت دی الکتریک $BaTiO_3$ بالا بوده و بسته به ترکیب و اندازه دانه‌های زی‌تر شده، در محدوده ۴۰۰-۱۵۰۰ قرار دارد. این اثر هم شدیداً تحت تاثیر ناخالصی‌ها و فرآیند تولید می‌باشد [۴-۷].



شکل ۱ طرح شماتیک منحنی دما - مقاومت برای مواد PTC

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

- ۱- 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 می‌باشد.
 - ۲- محدوده PTC $[\log(R_{max}/R_{min})]$ که هرچه اختلاف حداکثر و حداقل مقاومت الکتریکی بیشتر باشد قابلیت کاری و ضریب اطمینان بیشتر می‌شود.
 - ۳- حساسیت ولتاژ $\log[R_{min}/R_{RT}]$ که نشانگر رفتار سیستم در ناحیه با مقاومت منفی است.
 - ۴- دمای کوری که تقریباً نشان دهنده دمای سوئیچینگ است.
 - ۵- شیب منحنی دما - مقاومت در بالای دمای کوری، که با دو عامل ولتاژ اعمالی و مواد افزودنی قابل کنترل است.
- مکانیزم فیزیکی افزایش ناگهانی مقاومت به این ترتیب است که در هنگام سرمایش از دمای زی‌ترینگ

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 می‌دهند که به صورت لایه نازک در اطراف مرز دانه ایجاد شده و یک لایه تخلیه الکتریکی^۳ ایجاد می‌گردد [۵-۱۰]. 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 الکترونها با 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 [۶-۱۱]. انرژی لازم برای غلبه بر این سد در دمای پائین بوسیله انرژی پلاریزاسیون تامین میشود (زیر دمای کوری) و تا دمای معینی ادامه می‌یابد [۶-۱۲]. افزایش دما باعث کاهش پلاریزاسیون شده و در نتیجه اثر پلاریزاسیون بتدریج کم می‌شود. 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 عایق و یا نیمه هادی عمل می‌کند، اما چون پلاریزاسیون نداریم سد پتانسیل موجود در مرز دانه کنترل کننده شده و مقاومت سیستم افزایش می‌یابد [۵-۱۲]. به عبارت دیگر، در بالای دمای کوری که پلاریزاسیون به سمت صفر میل میکند مقاومت مرز دانه ای خود را نشان می‌دهد. نگاه ساختاری به این پدیده از مکانیزم تغییرات مقاومت - دما بدین ترتیب صورت می‌گیرد که اگر چند ذره را در نظر بگیریم مابین ذرات توسط مرز دانه‌هایی 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 در مرز دانه و پدیده جدایش فازی، تمرکز ناخالصیها در مرز دانه‌هاست. لذا در مرز دانه‌ها سد پتانسیلی تشکیل میشود و هر زوج دانه شرایط نیمه هادی - عایق - نیمه هادی و یا هادی - هادی - نیمه هادی به خود می‌گیرد. تقویت کننده های با ظرفیت چندگانه ($5+$ و $3+$) مانند La, Sb, Nb و γ با جایگزینی در مکانهای Ba و Ti کنترل کننده خاصیت نیمه هادی بوده و موجب تغییر مقاومت سیستم می‌شوند. به همین دلیل هموژن سازی ساختار بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بهترین روش برای همگن سازی و ساخت ترمیستور PTC روشهای سل ژل^۴، هم رسوبی^۵ و خشک کردن پاششی^۶ می‌باشد. نتیجه بکارگیری این روشها دستیابی به ساختار بسیار همگن و یکنواخت، توزیع مناسب افزودنی تقویت کننده و سیستم تکفاز میباشد [۸-۱۲].

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 [۵-۱۸].

- افزودنیهای هم ظرفیت (Isovalent dopants):

جایگزینی عناصری مثل (Sr, Ca, Pb) باعث تغییراتی در دماهای تبدیل ساختار می‌گردد (شکل ۲). چنانچه ملاحظه می‌گردد Ca تاثیر چندانی بر دمای کوری (125°C) ندارد ولی باعث بهبود اندازه دانه و ریز ساختار می‌گردد. از طرفی Pb دمای کوری را افزایش ولی Sr آن را کاهش می‌دهند.

- افزودنیهای با ظرفیت چندگانه (Altrivalent dopants)

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

² Acceptor

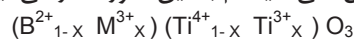
³ Depletion layer

⁴ Sol-gel

⁵ Coprecipitation

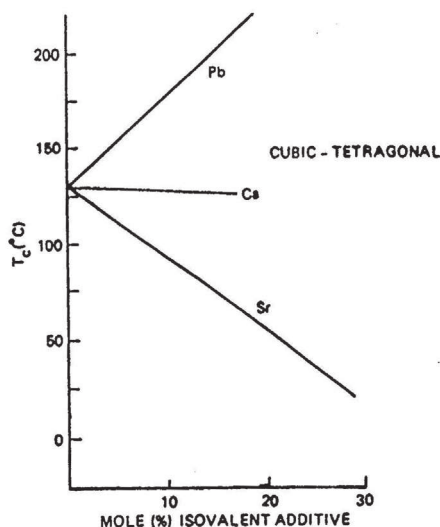
⁶ Spray Drier

الکتريکی به هم نخورد از لحاظ شیمیایی به ازای هر یون سه ظرفیتی یک Ti^{3+} جایگزین یک یون Ti^{4+} در شبکه پروسکایت می‌گردد که فرمول کلی سیستم به این صورت در می‌آید:



که x ، مقدار جایگزینی افزودنی M^{3+} سه ظرفیتی می‌باشد. البته می‌توان از تقویت کننده‌های پنج ظرفیتی که با Ti^{4+} جایگزین شوند هم استفاده کرد. بررسی‌های به عمل آمده نشان داده است که حداقل مقاومت در محدوده (۰/۲-۰/۳) درصد غلظت مولی عناصر جایگزین شده در دمای محیط مشاهده می‌گردد. - اصلاح کننده‌های لایه سد شاتکی:

بررسی‌ها نشان داده است که برخی از یون‌های فلزی انتقالی، خصوصاً آنهایی که دارای تغییر ظرفیت هستند مانند Cr, Fe, Mn باعث افزایش اثر PTC می‌گردند. بررسی دانه‌ها و فازهای ثانویه در مرز دانه نشان می‌دهد که بخش عمده‌ای از اضافه‌شونده‌ها و Ti اضافی و Si در فازهای مرز دانه‌ای تجمع پیدا می‌کنند. این فازهای ثانویه علاوه بر کمک به زیترینگ، اثرات دیگری هم دارند که از جمله این است که ناخالصی‌های مضر دیگر را جمع‌آوری نموده و در فازهای مرز دانه‌ای متمرکز می‌کنند. به عنوان مثال فاز مذاب سیلیکاتی حاوی Ba-Ti باشد میزبان خوبی برای قلیائی‌ها و قلیائی‌های خاکی و دیگر مواد مضر برای PTC می‌باشد.



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 باریوم با افزودنی‌های خاص است انجام گرفت. مواد اولیه مصرفی شامل پودرهای $BaCO_3$ و TiO_2 از شرکت مرک آلمان با خلوص آزمایشگاهی بالا (۹۹/۹٪) و $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ محصول شرکت Fluka با خلوص بالا بود. مواد اولیه فوق برای رسیدن به استوکیومتری $TiO_2/BaCO_3 = 1/0.1$ (حدود یک درصد مولی TiO_2 اضافی جهت کمک به بهبود زیتر پذیرداری) باهم ترکیب شدند. برای افزایش یکنواختی سیستم از روش هم‌وزن‌سازی حالت تر و تهیه دوغاب توسط الکل و سپس هم‌زدن و خشک کردن مناسب استفاده شد. به همین دلیل، عمل اختلاط در چندین مرحله و به صورت خشک و تر صورت گرفت تا همگنی سیستم بهبود یابد. روش اختلاط پودرها به این ترتیب بود که ابتدا پودرهای $BaCO_3$ و TiO_2 بهمراه مقدار لازم از افزودنی $(CeCl_3 \cdot 7H_2O)$ ، (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۵ درصد مولی) و یک درصد مولی TiO_2 اضافی همراه با الکل صنعتی (الکل متیلیک) هم‌زده شد تا یک سوسپانسیون (دوغاب) به دست آید. سپس سوسپانسیون در دمای

۲۰۰ °C-۱۵۰ °C و مدت ۴ ساعت در آن قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. برای انجام کلسیناسیون، پودر در داخل یک بوتله آلومینایی ریخته شد و سپس به مدت ۳ ساعت و در ۱۱۵۰ °C 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 فشارهای 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 قطر ۲/۸ Cm و ضخامت ۷ mm آماده شدند. نمونه ها در دماهای ۱۱۰۰ °C تا ۱۳۵۰ °C 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 ۵۵۰ °C توقف وجود داشت. سرعت گرم کردن به طور تقریبی ۲۰۰ °C/hr و سرد شدن نمونه ها در داخل کوره صورت گرفت. برای اندازه گیری دانسیته و تخلخل ظاهری از روش ارشمیدس استفاده شد. پس از این مرحله سطح نمونه ها پولیش و الکتروگذاری شد. از پوشش طلا برای این منظور استفاده شد. تغییرات 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 الکتروگذاری، 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 و چون اندازه گیری مقاومت های کمتر از یک صدم مگا اهم توسط این دستگاه مقدور نبود، بنابراین از یک دستگاه مولتی متر آنالوگ نیز برای اندازه گیری مقاومت های 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 و نوع 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

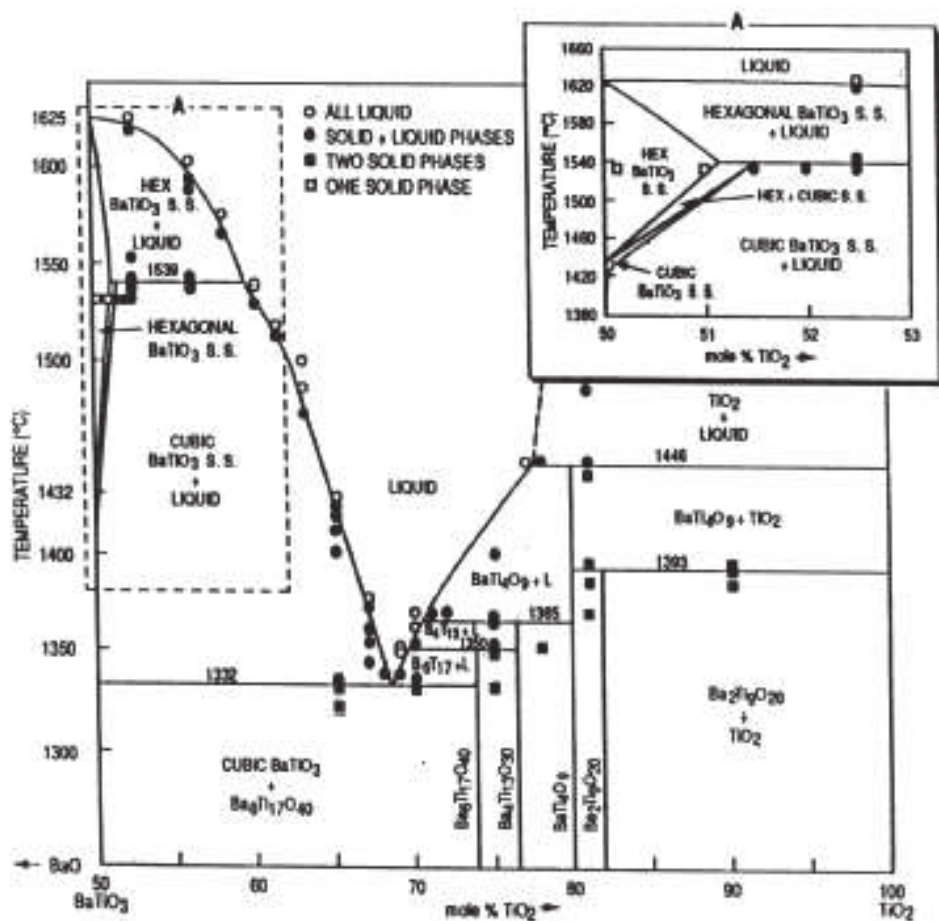
خلوص مواد اولیه یکی از عمده ترین مسایل در ساخت قطعات PTCR می باشد. همانطور که در منابع ذکر شده [۵-۱]، مقادیر بسیار کم از ناخالصی ها می تواند خواص نمونه را تحت الشعاع قرار دهد. با توجه به اینکه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت مرک آلمان بوده و خلوص بسیار بالایی داشت بنابراین احتمال وجود 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 ۱۴۵۰ °C 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

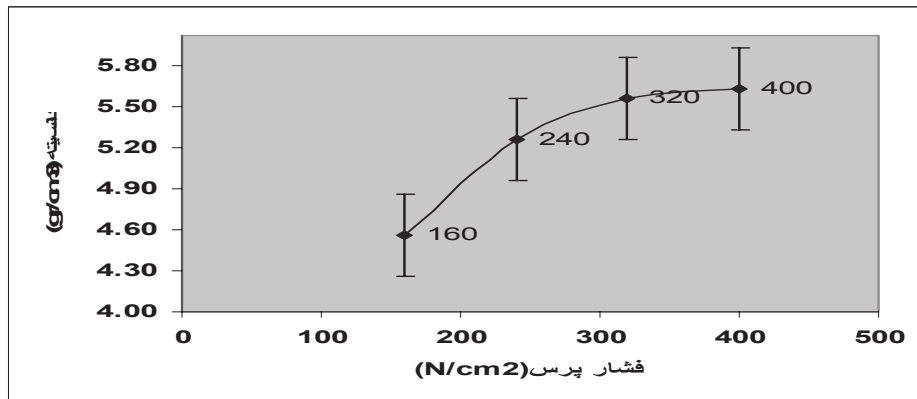
نمونه‌ها در دمای محیط (پس از زینتریگ در دمای بالا) و نزدیکی اعداد به یکدیگر است که با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که سریم به طور مناسبی یکسان توزیع شده است.

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 دانه‌ها متمرکز شود که این مسئله می‌تواند 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 نمونه‌های 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 لایه‌ای شدن نمونه‌ها بعد از زینتریگ مواجه خواهیم شد. در این پژوهش از فشارهای متفاوتی استفاده شد و مشخص گردید که بهترین فشار، فشار حدود 400 N/Cm^2 می‌باشد. فشارهای بیشتر از این مقدار در شکل دهی نمونه‌ها باعث ایجاد عیوب بعد از پرس شده و در فشارهای کمتر نیز، دانسیته بعد از پخت پایین بود. همچنین با توجه به نمودار تغییرات دانسیته بر حسب فشار پرس بعد از پخت نمونه‌ها می‌توان به نقش تغییر فشار در دانسیته نهایی پی برد (شکل ۴). با افزایش فشار دانسیته به یک اپتیمم رسیده و سپس با افزایش بیشتر نمونه‌ها دارای عیوب و شکل ظاهری بد بعد از پرس (کندگی سطوح و ترک لایه‌ای) می‌شود.



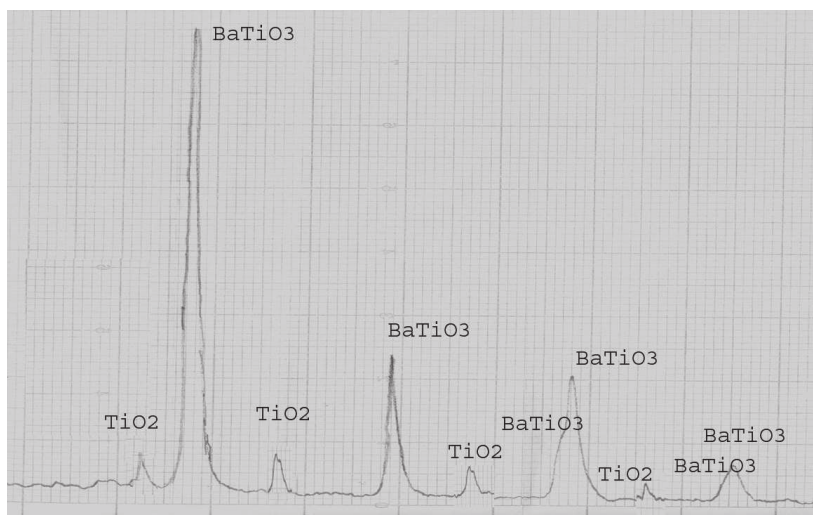
شکل ۳- دیاگرام دوتایی BaTiO₃ - TiO₂ [11]



شکل ۴- تغییرات دانسیته بعد از پخت بر حسب فشار پرس

۳-۲- بحث و بررسی ریز ساختاری و فازی

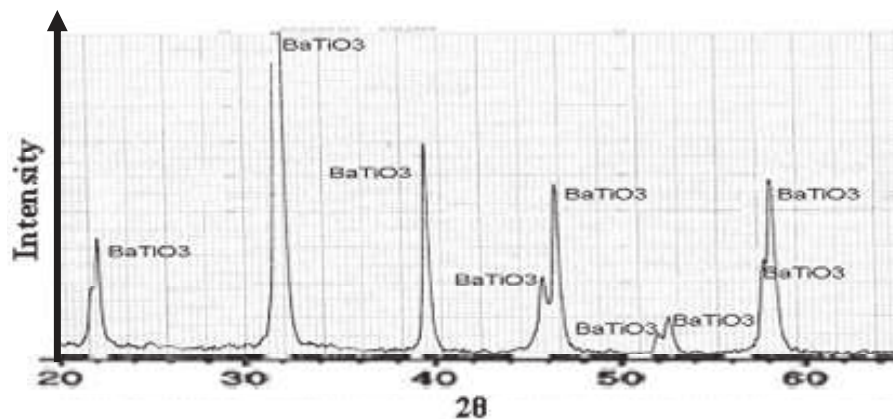
جهت بررسی مرحله به مرحله پیشرفت زینتریگ، بررسی فازی مخلوط پودری قبل و بعد از هر مرحله زینتریگ بررسی شد. بررسی ها نشان داد که پس از عملیات حرارتی در دمای 1150°C ، واکنش پودرها با یکدیگر شروع شده است لکن در این دما و زمان بکار رفته هنوز مقداری TiO_2 و BaO واکنش نکرده باقیمانده است. پیکهای مربوط به BaO بعلت تلاقی با پیکهای تیتانات باریم قابل تشخیص نبودند (در مقایسه با پیکهای مربوط به BaO خالص). امکان تشخیص اکسید سربیم نیز به علت مقدار جزئی آن از این طریق میسر نمی باشد. در شکل (۶) آنالیز فازی سیستم، پس از زینتریگ در دمای 1150°C درجه سانتی گراد نشان داده شده است. همانگونه که انتظار می رفت با افزایش درجه حرارت (در دمای 1350°C 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 گیرد که 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.



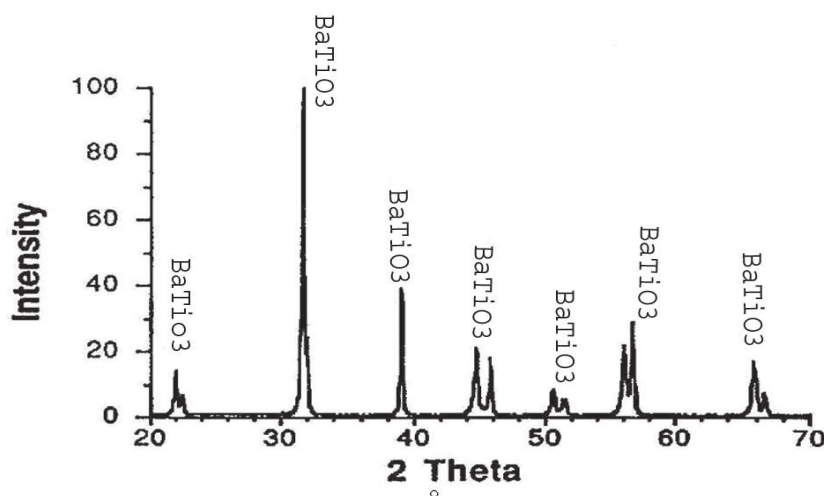
شکل ۶- آنالیز فازی سیستم پس از زینتریگ در دمای 1150°C

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

وجود فاز پلی تیتانات، $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (B6) که در دمای $1332^\circ C$ 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 $0.4\% Ce$ $BaTiO_3$ پس از عملیات حرارتی در $1350^\circ C$ وجود این فاز را تأیید می کند. لازم بتذکر است که تشکیل این فاز توسط دیگران نیز گزارش شده است [۱۷-۲۲].



شکل ۷- آنالیز فازی سیستم پس از زینترینگ در دمای $1350^\circ C$

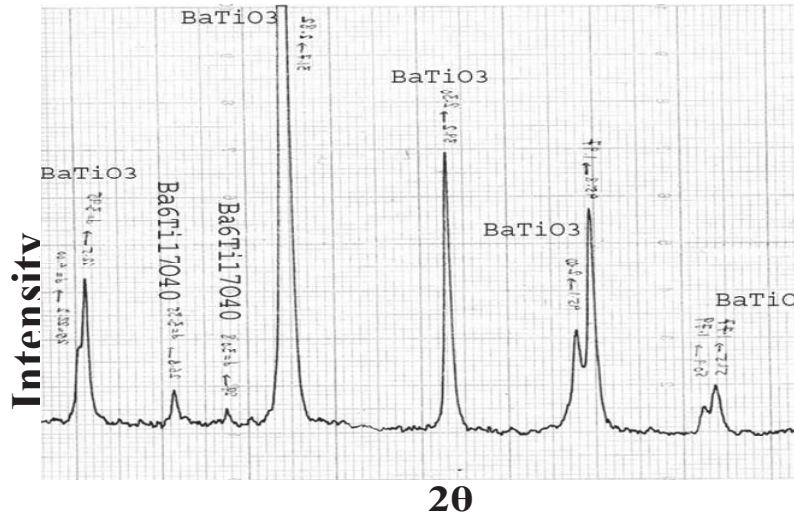


شکل ۸- الگوی تفرق اشعه X برای $BaTiO_3$ خالص [۱۲]

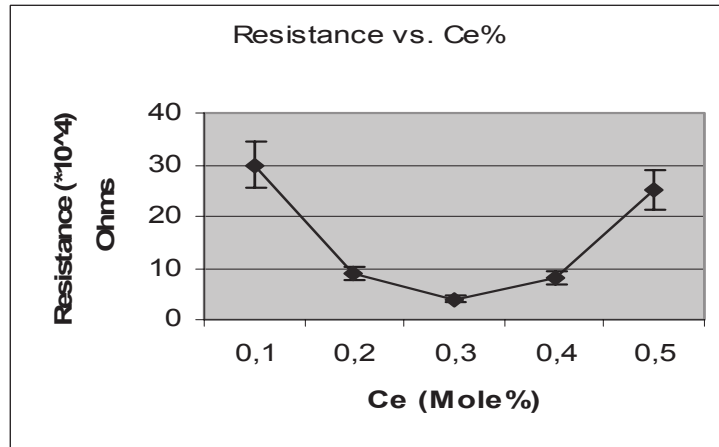
همچنین ریز ساختار یکی از نمونه های ساخته شده که بوسیله میکروسکوپ الکترونی بررسی شده در شکل (۱۰) ارائه گردیده است. بررسی های بیشتر که توسط محقق صورت گرفته نشان داده است که در ریز ساختار نمونه و در نواحی مرزدانه ای جدایش فازی رخ داده است و عناصر Ti و Ce در نواحی مرزدانه ای متمرکز شده و این ناحیه از Ba رقیق شده است. این مسئله در راستای مشاهدات محققین 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



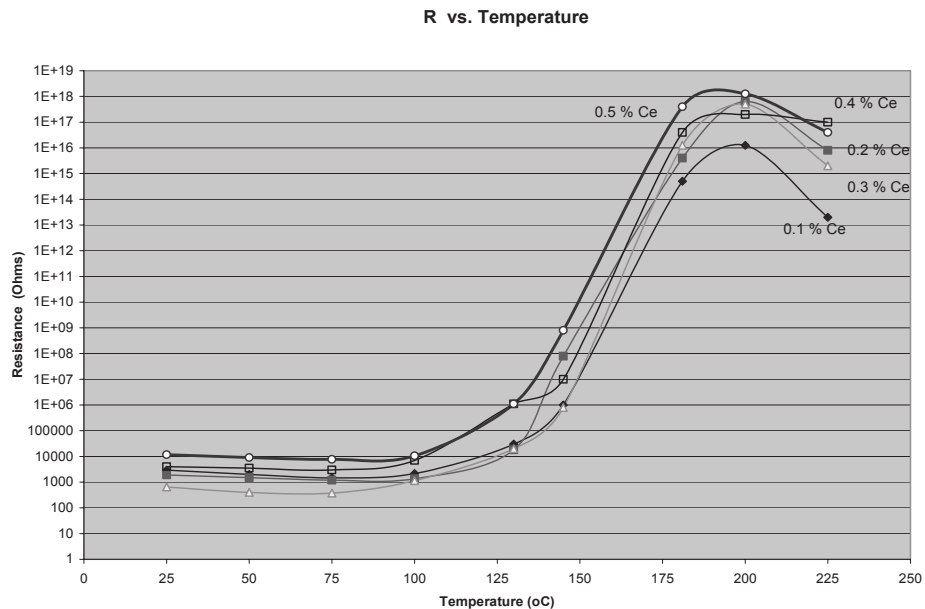
ابعاد دانه در نمونه های مورد مطالعه و فازهای مرز دانه ای تشکیل شده، می توان نتیجه گیری نمود که یکی از دلایل دست یافتن به شیب مناسب در منحنی مقاومت ویژه - دما به دلیل ماهیت فازهای مرز دانه ای است. زیرا این شیب بستگی به ابعاد دانه و ضخامت لایه سدی ایجاد شده در حین فرآیند زینترینگ در مرز دانه دارد [۴].



سپس با افزایش میزان افزودنی افزایش می‌یابد. از آنجا که مقاومت در دمای اتاق، عمدتاً بوسیله رفتار و خواص الکتریکی دانه‌ها (نیمه هادی بودن آنها) کنترل می‌شود میتوان استنتاج نمود که مقداری از ناخالصی دوپ شده به درون دانه‌های تیتانات باریوم عایق نفوذ کرده و آنرا نیمه هادی نموده است. ظاهراً تغییر و کاهش مقاومت دمای اتاق تا ۰/۳ درصد مولی (شکل ۱۱) ادامه داشته و در مقادیر بیشتر، عمدتاً در نواحی مرز دانه‌ای متمرکز شده و مقاومت مرز دانه‌ای را افزایش داده است. به همین دلیل، مقاومت سیستم در دمای اتاق مجدداً افزایش می‌یابد. مشابه این رفتار توسط محققان دیگر نیز که از افزودنی‌های مختلف استفاده کرده‌اند نیز مشاهده شده است [۱۲-۱].



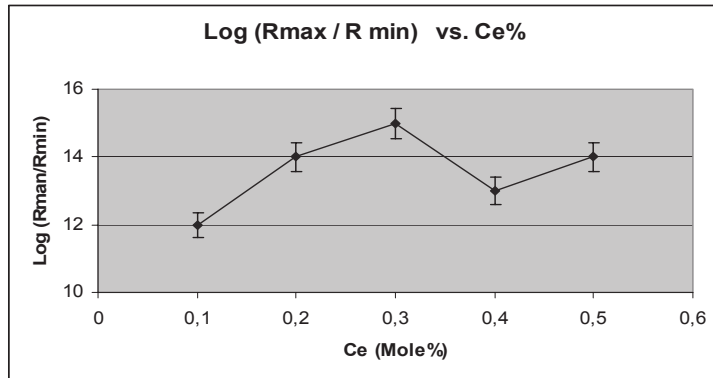
شکل ۱۱- نمودار مقاومت ویژه در دمای محیط برای درصد‌های مختلف Ce



شکل ۱۲- نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما برای درصد‌های مختلف اکسید سربیم

بررسی‌های میکروسکوپی و فازی به عمل آمده در این تحقیق و اندازه‌گیری‌های الکتریکی صورت گرفته و مطالعات مشابه که با استفاده از ناخالصی‌های 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 می‌کند (به قسمت بحث شیمی عیوب رجوع شود) که ظاهراً ذرات نیمه هادی نوع n ایجاد می‌کند. باقیمانده Ce در نواحی مرزدانه‌ای

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 سربیم بر حسب دما اندازه گیری شد که نتایج حاصل در شکل (۱۲) ارائه شده است. بر این اساس، دمای کوری T_c حدود $125^\circ C$ تعیین گردید.

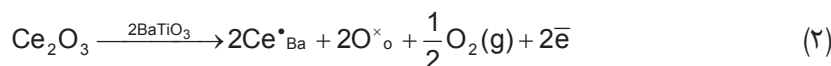
با استفاده از مدل های تئوریک که قبلاً به آنها اشاره شد [۵-۱]، تغییرات $\text{Log} (R_{max} / R_{min})$ بر حسب درصد اکسید سربیم محاسبه و رسم گردید که در شکل (۱۳) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود حداکثر افزایش مربوط به نمونه حاوی $0/3$ درصد می باشد.

۳-۴- بررسی مکانیزم و نحوه عملکرد یونهای سربیم

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



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



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

$$[\text{Ce}^{\bullet}_{\text{Ba}}] = [\bar{\text{e}}] \quad (3)$$

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

$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

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



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



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



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

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



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 باریوم خنثی میتواند توسط الکترونهای فراهم شده توسط افزودنی دهنده (سریم Ce) مطابق رابطه (۷) یونیزه شود:



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 باریوم در مرز دانه ها در حین تحول فازی فرو الکتریک علت اصلی خاصیت PTCR است [۷-۱]. در این شرایط، اثر PTCR توسط غلظت جاهای خالی خنثی باریوم 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 باریوم خنثی در مقادیر زیاد افزودنی کاهش می یابد. جای خالی باریومی که توسط مقادیر بیش از حد Ce تولید می شود نمی تواند خاصیت PTCR 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 باریوم خنثی جلوگیری نموده (معادله ۹)، همچنین می تواند جاهای خالی باریوم خنثی بیشتری در مرز دانه ها تولید نماید (معادله ۷). بنا بر 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 منحنی PTCR نیز بستگی به سرعت سرمایش (عبور از ناحیه اکسیداسیون) و سایر عوامل همچون میزان تیتانیوم اضافی ارتباط خواهد داشت.

۴- نتیجه گیریها

- در این تحقیق سرامیک های الکتریکی PTCR از تیتانات باریوم همراه با مواد افزودنی زینتر 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



الکتریکی می شود. این فاز غنی از تیتانیوم 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 سربیم 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 سربیم کاهش یافته و به یک مینیمم می رسد. با افزایش بیشتر سربیم، 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 boundary 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 BatiO₃ from a mixture of Baco₃ and TiO₂ 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 SiO₂ and Si₃N₄ on the phase composition and electrophysical properties of semiconducting BaTiO₃. 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 BaTiO₃ 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 BaTiO₃-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 La₂O₃doped barium titanate ceramic" Materials Science and Engineering A323 (2002) 167–176.

