اثر تغییر ترکیب بر ریزساختـــار و خواص دی الکتریکی شیشه– سرامیک فروالکتریکی در سیستم $PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$

سمیرا گل‌زردی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، سید محمد میرکاظمی، علی بیت‌اللهی

دانشگاه علم و صنعت ایران– گروه سرامیک

S_Golezardi@yahoo.com

چکیـده: *در ایـن تحقیـق اثـر افـزایش BaO بـر ریزسـاختار و خـواص دی الکتریکـی شیـشه – سرامیک‌های فروالکتریکـی $PbTiO_3$ (PT) در سیـستم $PbO-BaO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3$ مـورد بررسی قرار گرفته است. اکسید باریم با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی به شیـشه پایـه افـزوده شـد. نمونه‌های شیشه– سرامیک تحت عملیات حرارتی کنترل شده ساخته شـد و ریزسـاختار و خـواص دی‌الکتریکـی آنهـا مـورد بررسـی قـرار گرفـت. بـرای بررسـی رفتـار تبلـور، ریزسـاختار و خـواص دی‌الکتریکی از تکنیک‌هـای XRD[1]، DTA[2]، SEM[3]، ICP و LCRmeter اسـتفاده شـد. طبـق نتایج XRD فازهای محلول جامد PT و فازهای غیر فروالکتریکـی Pb_2SiO_4 و $BaTi(BO_3)_2$ در تمام نمونه‌های عملیات حرارتی شده حاوی اکسید باریم تـشکیل شـده اسـت. نتـایج XRD نـشان می‌دهد که با افزایش میزان اکسید باریم در سیـستم، بـر میـزان تبلـور فـاز $BaTi(BO_3)_2$ افـزوده می‌شود و همچنین در اثر تشکیل محلول جامـد PT و Ba تتراگونـالیتی کـاهش یافتـه کـه سـبب کاهش پلاریزاسیون و کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می‌گردد.*

۱– مقدمه

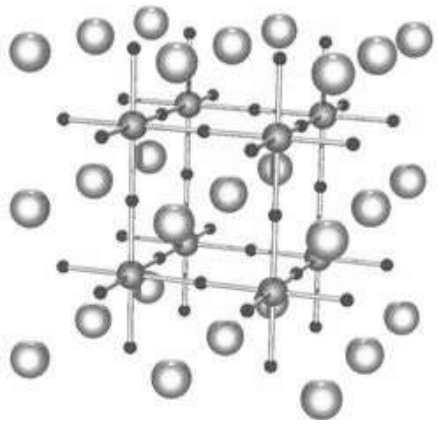
شیشه – سرامیک یک جامد پلی کریستال یا چند بلوری است که از طریق تبلور کنترل شـده شیـشه حاصـل می‌شود. این گروه از مواد، پیوند دهنده خواص سرامیک‌های زینتر شده بـا خـواص منحـصر بـه فـرد شیـشه هستند که بیان کننده خصوصیات مختلف و جالب توجه در یک ماده می‌باشند. ساده بودن پروسه تهیه، تنـوع ترکیبات و قابلیت کنترل دقیق ریزساختار و ایجاد ریزسـاختارهای مخـصوص از مزیـت‌هـای قابـل توجـه در طراحی و ساخت شیشه سرامیک‌ها می‌باشد که نقش مهمی در دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی ایفا می‌کند[۱و۲]. با آگاهی از مزیت‌های قابل توجه شیشه – سرامیک ها تحقیقات و استفاده از روش سـاخت دی– الکتریک ها بر پایه تکنولوژی شیشه – سرامیک مورد توجه قرار گرفتـه اسـت. خـازن‌هـای سـرامیکی بخش مهمی از این قطعات هستند که مصرف سالانه آنها بیش از ۳۰۰ میلیارد قطعه است. با کشف خاصـیت فروالکتریسیته در تیتانات باریم و تیتانات سرب در دهه ۱۹۴۰، به ثوابت دی الکتریکـی بزرگتـر در خـازن‌هـا دست یافتند. در مواد فروالکتریک، وجود دو قطبی های الکتریکی ذاتی ناشی از عـدم تقـارن مراکـز بارهـای مثبت و منفی در سلول واحد باعث قطبش خود به خودی در ساختار آنها می‌گردد. مناطق با قطـبش خـود بـه خودی و یک جهت قطبیدگی الکتریکی خاص، سامان نامیده می شود. در مواد چند بلوری، یک سری از ایـن نواحی میکروسکوپی (سامان‌های فروالکتریکی) وجود دارند کـه در درون هـر کـدام از آنهـا، دو قطبـی‌هـا در جهات بلوری خاصی جهت گیری کرده‌اند. بنابراین در مواد چند بلوری، قطبش برایند برابر صفر است[۳].

در خانواده تیتانات باریم و تیتانات سرب، ساختمان بلوری یک ساختار پروسکایت است. قطبش ذاتی می‌توانـد

[1] X-Ray Diffraction analysis
[2] Differential Thermal Analysis
[3] Scanning Electron Microscope

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

در هر کدام از سلول واحدهای این ساختار وجود داشته باشد. ساختار سامان‌های فروالکتریکی سرامیک‌های تیتاناتی نسبتاً پیچیده می‌باشد. بررسی‌هایی که بر روی ریزساختار زینتر شده تیتانات باریم انجام شده حاکی از وقوع تغییرات ابعادی در ساختار سلول واحد این ماده در حوالی دمای کوری (T_c =۱۲۳°C) می باشد. در سال ۱۹۵۰ تیتانات سرب ($PbTiO_3$) با ساختاری شبیه به $BaTiO_3$ به عنوان ماده فروالکتریکی معرفی شد که دمای کوری آن ۴۹۳ درجه سانتیگراد است. در بالای دمای کوری ساختار پروسکایت مکعبی پاراالکتریک را داراست و وقتی به زیر دمای کوری می‌رسد به فاز تتراگونال فروالکتریک تبدیل می شود. اعوجاج در شبکه، شبیه به تیتانات باریم اما بیشتر از آن است. بسیاری از اکسیدها با فرمول ABO_3 دارای ساختار پروسکایت می‌باشند که این گونه مواد اکسیدی پتانسیل مناسبی جهت کاربردهای تکنیکی مانند فروالکتریک‌ها، کاتالیست‌ها، سنسورها و ابررساناها دارند. ساختار کلی پروسکایت به صورت یک مکعب اولیه است که کاتیون A در مرکز این مکعب و کاتیون‌های B در گوشه‌های مکعب و آنیون که اغلب اکسیژن است در مرکز وجوه مکعب قرار گرفته است. ساختار با داشتن عدد همسایگی۶ برای کاتیون B و عدد همسایگی ۱۲ برای کاتیون A پایدار می‌باشد. شکل ۱ شماتیکی از ساختار پروسکایت را نشان می‌دهد. هنگامی که نسبت شعاع‌های یونی ساختار اختلاف شدیدی داشته باشد، اغلب در شبکه اعوجاج ایجاد می‌شود که در این وضعیت، هشت وجهی BO_6 برای تعدیل اختلاف شعاع‌های یونی دچار پیچش می‌شود[۴].



شکل ۱- ساختار پروسکایت، قرمز: اتم‌های اکسیژن، آبی: اتم‌های کاتیون کوچک (B)، سبز: اتم‌های کاتیون بزرگتر (A) [۴].

سامان های فروالکتریکی همچنین می توانند توسط یک میدان الکتریکی خارجی، جهت دهی شوند. اعمال میدان خارجی سبب افزایش مولفه های قطبش در جهت میدان می‌شود. در دمای کوری قطبش ذاتی ناپدید می‌شود. اما با تاثیر میدان خارجی روی نفوذپذیری الکتریکی، می‌توان قطبش را تا ۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر از دمای کوری داشت[۳].

با افزایش میدان اعمالی، ثابت دی الکتریک ($\delta P / \delta E$) در ابتدا افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش سهم دو قطبی‌ها، کاهش یافته و در نهایت به حالت اشباع می‌رسد. افزایش فرکانس همچنین باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌گردد. در این صورت، برانگیخته شدن دو قطبی‌های الکتریکی، با افزایش فرکانس به تاخیر می‌افتد[۵]. در قطعات الکترونیکی، رسیدن به تراکم سریع و کامل بسیار حائز اهمیت است و امروزه یکی از مهمترین دلایل به کار بردن روش‌های شیشه ـ سرامیک در تولید این قطعات، رسیدن به تراکم مطلوب می‌باشد[۶]. از آنجا که یون Pb^{2+} دارای قابلیت قطبش پذیری الکترونی بالایی است، نقش مهمی را در بسیاری از مواد فروالکتریک تجاری مانند $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})$ و $PbTiO_3$ و $PbNb_2O_6$ و $Pb_5Ge_3O_{11}$ دارا می‌باشد که دارای کاربردهایی نظیر حسگرهای پایروالکتریک و حافظه‌های غیر فرار می‌باشند [۷]. یک گروه جدید از

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

مواد با نام شیشه – سرامیک‌های فروالکتریک شفاف [1](TFGCs) مورد تولید و تحقیق قرار گرفته‌اند که می‌توانند به آسانی شکل داده شده و یا به صورت الیاف کشیده شوند و به دلیل اثرات غیر خطی در برابر نور، کاربردهای الکترواپتیکی یافته‌اند. خواص دی الکتریکی و خواص نوری این شیشه- سرامیک‌ها متفاوت از خواص فازهای فروالکتریکی آنها به صورت بالک بوده و تابعی از اندازه کریستالیست‌ها در زمینه شیشه می‌باشد [۸و۹].کنترل تبلور تیتانات سرب پروسکایتی (PbTiO3) اولین بار توسط هرزاگ[2] و استوکی[3] [۱] در سال ۱۹۶۰ در سیستم SiO_2 - Al_2O_3 – TiO_2 - PbO گزارش شد. به سبب داشتن ثابت دی الکتریک بالا، این شیشه- سرامیک‌ها جهت کاربردهای مواد دی الکتریک در خازن پیشنهاد شدند. در سال ۱۹۶۵ فرایند تبلور $PbTio_3$ در شیشه ها توسط راشل[4] و برگرون[5] [۱] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها به ایجاد جوانه زنی از طریق جدایش فاز شیشه- شیشه پی بردند. کوکوبو[6] و همکارانش در سال ۱۹۶۹ بر روی تشکیل شیشه و سپس کنترل تبلور، در سیستم SiO_2 – Al_2O_3 – TiO_2 - PbO تحقیقاتی انجام دادند. آنها کنترل خواص دی‌الکتریکی شیشه- سرامیک‌های $PbTiO_3$ را مورد بررسی قرار داده و موفق به ساخت شیشه- سرامیک‌هایی با مقدار فاز بلوری $PbTiO_3$ بالا با ثابت دی الکتریک بالا شدند. بیشترین ثابت دی الکتریک ۴۰۰-۵۰۰ برای اندازه‌های بلوری ۰/۱۵μm تا ۰/۲۵μm بدست آمد. این دستاورد برای ساخت شیشه- سرامیک‌های شفاف با خواص الکترواپتیکی نویدبخش بود[۱و۱۰]. گراسمن و ایزارد[7] مقالاتی پیرامون شیشه- سرامیک های فروالکتریکی در سیستم $PbO – BaO – TiO_2 – B_2O_3$ به چاپ رسانده بودند و در تحقیقات خود حضور فاز خالص تتراگونال تیتانات سرب را به عنوان فاز اصلی شیشه- سرامیک گزارش کردند در حالیکه حضور فاز محلول جامد $(Pb, Ba)TiO_3$ در سیستم انتظار می رفت ولی دلیل قاطعی برای تصدیق حضور $PbTiO_3$ خالص و یا محلول جامد $(Pb, Ba)TiO_3$ وجود نداشت [۱۱و۱۲].

هدف از انجام این تحقیق تشکیل فازهای فروالکتریکی مطلوب به روش شیشه-سرامیک و بررسی اثر تغییر ترکیب بر رفتار تبلور و خواص دی الکتریکی شیشه-سرامیکهای فروالکتریکی در سیستم $PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ می‌باشد. نمونه‌های شیشه- سرامیک با ترکیبات مختلف تحت عملیات حرارتی کنترل شده در سیستم مذکور، ساخته شده و رفتار تبلور و خواص دی الکتریکی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

انتخاب مواد اولیه مناسب با توجه به فازهای فروالکتریکی مطلوب یعنی تیتانات سرب و تیتانات سرب و باریم و اکسید شیشه ساز صورت گرفت. از میان اکسیدهای شیشه ساز، اکسید بور و سیلیس برای این سیستم انتخاب شد. همه مواد اولیه دارای خلوص بالای ۹۹.۵ درصد می باشند. مواد اولیه عبارتند از:

اکسید تیتانیم (TiO_2 , Merck 1.00808)، هیدروکسید بور (H_3BO_3 , Merck 1.00162)، اکسید سرب (Pb_3O_4 , Merck 6080)، کربنات باریم ($BaCO_3$, Merck 1714) و سیلیس ستبران با خلوص بالای ۹۹ درصد.

مواد اولیه مورد نیاز با دقت ۰/۰۱ گرم توزین شده و در هاون چینی مخلوط شدند. پس از دستیابی به یک مخلوط یکنواخت، مواد فوق در بوته آلومینایی ریخته شده و همراه درپوش آلومینایی در کوره الکتریکی قرار

[1] Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics
[2] Herczog
[3] Stooky
[4] Russell
[5] Bergeron
[6] Kokubo
[7] Grossman, Isard

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

داده شدند. نمونه ها در دمای بین ۱۳۶۰ تا ۱۳۸۰ درجه سانتیگراد ذوب شده و در این دما به مدت ۲۰ دقیقه نگه داشته شدند. سپس مذاب های حاصل در قالبی مستطیل شکل از جنس فولاد نسوز سرد شدند. نمونه‌های شیشه ای بعد از خروج از قالب به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد آنیل شدند. قطعه‌هایی از شیشه‌های به دست آمده توسط هاون چینی آسیاب شده و از الک‌های مش ۳۵-۳۰ و مش ۲۷۰ عبور داده شده و دو دانه بندی ریز(زیر ۵۳ میکرون) و درشت (۰/۶ mm- ۰/۵) از شیشه‌های فوق تهیه شد. برای بررسی رفتار حرارتی ترکیبات مختلف شیشه، تعیین دمای انتقال شیشه (Tg)، تعیین دمای نرم شوندگی (Ts) و تعیین دمای تبلور شیشه (T_c) از دستگاه آنالیز حرارتی STA 1400 polymer labratories استفاده شد. ماده مرجع مورد استفاده آلفا – Al_2O_3 و جنس بوته‌ها از پلاتین بود. سرعت گرمایش نمونه‌ها ۱۰درجه سانتیگراد بر دقیقه انتخاب شد. طبق نتایج حاصل از آنالیز حرارتی، عملیات حرارتی بر روی نمونه‌های فوق توسط کوره الکتریکی و با اتمسفر هوا انجام شد. نمونه ها به شکل بالک و به صورت یک یا دو مرحله‌ای عملیات حرارتی شدند. در عملیات حرارتی دو مرحله ای دمای وسط Tg و Ts به عنوان دمای جوانه زنی در نظر گرفته شد.

برای بررسی آمرف بودن شیشه‌ها و همچنین آنالیز فازهای تبلور یافته بعد از عملیات حرارتی از دستگاه پراش سنج اشعه x (JEOL – JDX – 8030) با لامپ مس (λ_{kacu} = 1.5405) و فیلتر نیکل استفاده شد.

جهت بررسی جدایش فازی شیشه ها و مرفولوژی فازهای بلورین در شیشه‌های عملیات حرارتی شده و به طور کلی بررسی ریزساختاری ترکیبات مختلف شیشه قبل و بعد از عملیات حرارتی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی PHILIPS – XL30 مجهز به EDS استفاده شد. نمونه‌های بالک ابتدا توسط رزین اپوکسی مانت سرد شده و سپس با سنباده‌های ۶۰۰-۱۲۰۰ سنباده زده شده و نهایتاً کاملاً پولیش خورده تا سطحی صاف و صیقلی برای نمونه‌ها حاصل شود. نمونه‌ها با مخلوط HF با غلظت ۵% و HNO_3 با غلظت ۵% به مدت ۵۰ ثانیه اچ شدند و سپس توسط لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند.

با استفاده از تکنیک ICP میزان تبخیر سرب و بور در شیشه ساخته شده به دست آمد. جهت تعیین مقدار ضریب نفوذ پذیری دی الکتریکی ε_r و تلفات دی الکتریکی δ tan از دستگاه LCR METER LCR – 800 SERIES (GW InsTek^R) استفاده شد. نمونه‌ها به شکل مستطیل و به ضخامت ۳.۵ تا ۴.۵ میلیمتر برش خورده و دو سطح نمونه کاملاً پولیش شده و سطحی دایره‌ای با قطر ۰/۵ سانتیمتر بر روی سطح نمونه‌ها توسط یک لایه نازک طلا و خمیر نقره کنتاکت گذاری شدند.

ε_r و δ tan در شیشه پایه و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای محیط و در فرکانس 100 KHz و 1KHz تحت ولتاژ ۱ ولت اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

اولین قدم آزمایشگاهی در تهیه شیشه – سرامیک‌ها، ساخت شیشه پایه مناسب می‌باشد. انتخاب ترکیب اولیه با توجه به فازهای فروالکتریکی مطلوب و اکسید شیشه ساز صورت می‌گیرد. درصد و نوع اکسیدهای شیشه ساز با توجه به نقش هر یک از اکسیدهای موجود در سیستم مذکور در شبکه شیشه با هدف دستیابی به شیشه پایه مناسب انتخاب گردیده است. حضور اکسید شیشه ساز برای دستیابی به شبکه شیشه‌ای ضروری بوده اما مقادیر بالای آنها در سیستم‌های فروالکتریکی می‌تواند باعث ترغیب تبلور فازهای نامطلوب و در نتیجه تضعیف خواص نهایی گردد. به این منظور، ترکیب C_1 (جدول ۱) که در آن، نسبت مولی PbO: TiO_2 برابر ۱:۱ می‌باشد، به عنوان ترکیب اولیه تعریف شد. مشاهده شد که مذاب حاصل پس از سرد شدن متبلور شده و حالت شیشه ای ندارد. پس برای به دست آوردن بالک شیشه ای نیاز به تغییر ترکیب بوده و نسبت مولی PbO/TiO_2 در ترکیب C_1 به ۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲ تغییر داده شد. نتایج به دست آمده از ذوب‌های

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

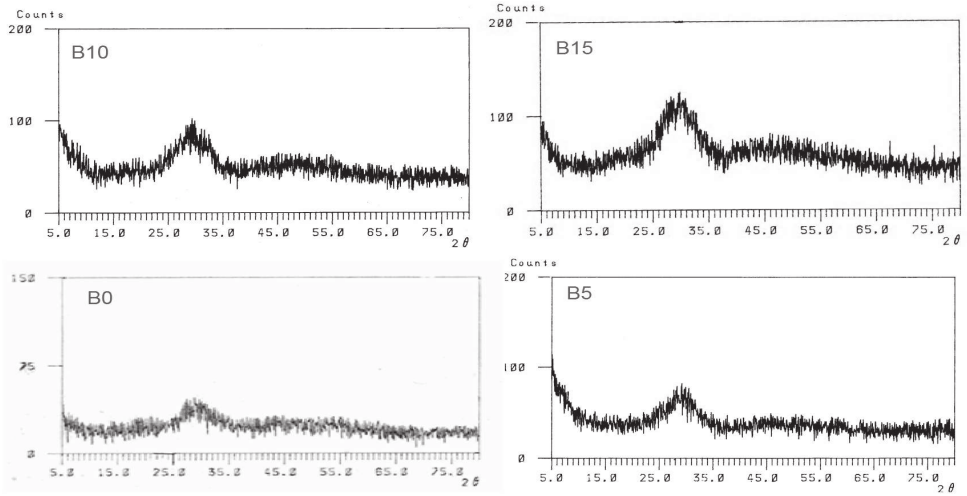
مربوط به این ترکیبات مختلف حاکی از آن بود که برای نسبت‌های PbO/TiO_2 کمتر از ۲، بدنه تهیه شده حالت شیشه‌ای نداشته و اثراتی از تبلور در بدنه‌ها به چشم می‌خورد تا جایی که برای نسبت PbO/TiO_2 برابر با ۲، مذاب مربوط به این ترکیب (ترکیب C5 در جدول۱) پس از سردشدن، به شیشه یکنواخت زرد رنگ و آمرف (در حد دقت XRD) تبدیل شد. در شیشه‌های حاوی سرب و تیتانیم، افزایش تمایل به شیشه سازی با حضور سرب در کنار سیلیس از طرفی با افزایش قابلیت جوانه زنی و تبلور با حضور Ti از طرف دیگر به رقابت می پردازد. با توجه به اثر تبخیر شدید اکسید سرب، با کاهش نسبت PbO/TiO_2 (به کمتر از ۲)، حضور اکسید سرب در کنار سیلیس و ایجاد اثر القایی پیوند Si-O-Pb کاهش یافته و در نتیجه تمایل به شیشه‌سازی کاهش می‌یابد. از طرفی در شیشه‌هایی که دارای ترکیب اسیدی بوده یعنی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به عنوان دهنده‌های اکسیژن به مقدار کافی در سیستم وجود ندارند، Si ، B و Ti در بدست آوردن اکسیژن به رقابت می‌پردازند و چون قدرت میدان یونی Ti کمتر می‌باشد، TiO_2 مغلوب شده و اغلب به صورت روتایل و آناتاز متبلور می‌گردد[۱۳]. بنابراین ترکیب C5 به عنوان شیشهٔ پایه در نظر گرفته شد و کد B0 برای آن انتخاب گردید. مطابق جدول۲ ، با افزودن BaO به ترکیب شیشه پایه، شیشه‌های مختلف ساخته شدند.

جدول ۱- ترکیبات مختلف مورد آزمایش برای انتخاب ترکیب شیمیایی شیشه پایه

شیشه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)					نسبت PbO/TiO_2
	BaO	PbO	TiO_2	B_2O_3	SiO_2	
C_1	۰	۳۵	۳۵	۲۰	۱۰	۱
C_2	.	۳۸.۸۹	۳۱.۱۱	۲۰	۱۰	۱.۲۵
C_3	.	۴۲	۲۸	۲۰	۱۰	۱.۵
C_4	.	۴۴.۵۵	۲۵.۴۵	۲۰	۱۰	۱.۷۵
C_5	.	۴۶.۶۷	۲۳.۳۳	۲۰	۱۰	۲

جدول ۲- ترکیب شیمیایی شیشه های حاوی اکسید باریم

شیشه	(ترکیب شیمیایی (درصد مولی				
	BaO	PbO	TiO_2	B_2O_3	SiO_2
شیشه پایه B_0	۰	۴۶٫۶۷	۲۳٫۳۳	۲۰	۱۰
B5	۵	۴۵	۲۰	۲۰	۱۰
B10	۱۰	۴۲٫۰۹	۱۷٫۹۱	۲۰	۱۰
B15	۱۵	۳۹٫۰۵	۱۵٫۹۵	۲۰	۱۰

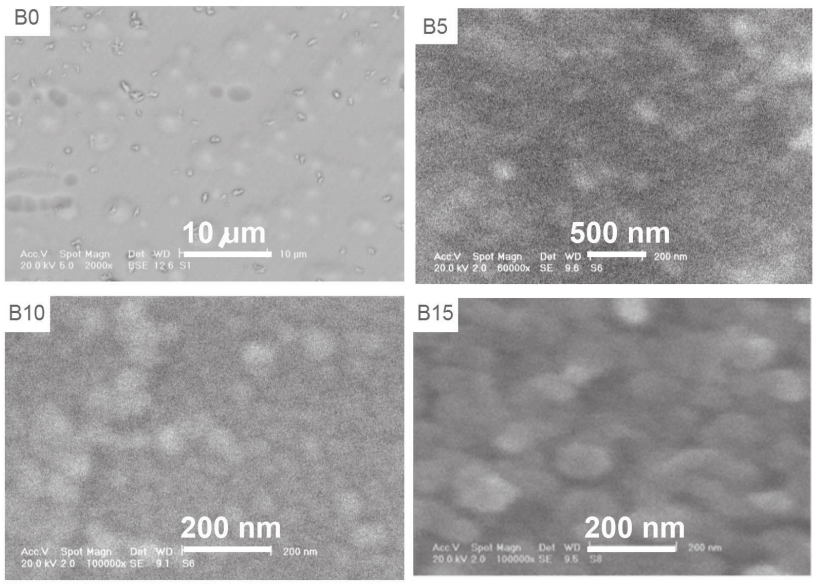


شکل ۲- الگوهایXRD شیشه پایه و شیشه‌های حاوی ۵٪ (B5)، ۱۰٪(B10) و ۱۵٪(B15) اکسید باریم.

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

در شکل ۲ نمودار XRD مربوط به شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم آورده شده است. مشاهده می‌شود که شیشه‌های حاصل در حد دقت XRD آمرف می‌باشند.

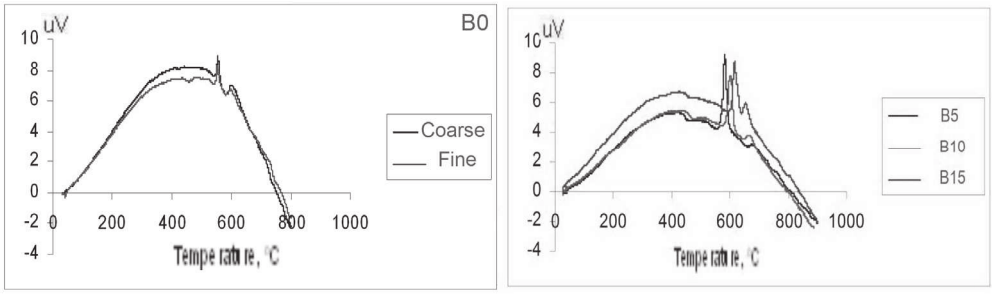
مقدار تبخیر اکسید سرب و اکسید بور با استفاده از تکنیک ICP به ترتیب برابر ٪۴۳ و ٪۱۹.۳۱به دست آمد. بنابراین در واقع اثر تبخیر شدید سرب، با افزایش نسبت $PbO: TiO_2$ در ترکیب جبران شده است. شکل ۳ تصویر ریزساختار شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم را نشان می‌دهد. با توجه به بزرگنمایی‌های تصاویر SEM مشاهده می‌شود که در شیشه پایه جدایش فازی به شکل کروی اتفاق افتاده و این جدایش فازی شدید و در مقیاسی نسبتاً بزرگ ایجاد شده است. با توجه به تصویر ریز ساختار شیشه B5، مشاهده می‌شود که در این شیشه، جدایش فازی به صورت کروی (جوانه زنی و شد) و در مقایسه با شیشه پایه در مقیاس بسیار ریز اتفاق افتاده است. قدرت میدان یونی (Z/a^2) در مورد یون Ba^{2+} نسبت به دیگر یون‌های موجود در سیستم کمتر است. یون‌های Si^{4+} و B^{3+} و Ti^{4+} و همچنین Pb^{2+} برای تشکیل چهار وجهی‌های پایدار نیاز به اکسیژن دارند و این کاتیون‌ها، اکسیژن‌های لازم را از BaO دریافت می‌کنند. در حضور BaO به عنوان اهدا کننده‌ی اکسیژن، عمدتاً چهاروجهی‌های SiO_4 و BO_4 و بعد از آن TiO_4 و PbO_4 تشکیل خواهد شد[۱۳]. بدین ترتیب BaO از طریق یاری رساندن به کاتیون‌های با قدرت میدان یونی بالاتر برای کسب عدد همسایگی مطلوب ۴ به انسجام شبکه شیشه کمک کرده و موجب تعدیل جدایش فازی می‌شود. اما با افزایش میزان BaO در سیستم به 10% مولی، جدایش فازی شدیدتر شده و نواحی جدایش یافته نسبت به شیشه B5 واضح تر و دارای ابعاد بزرگتر شده‌اند. در شیشه B15، جدایش فازی به صورت کروی و با ابعاد بزرگتر به طور مشخص در درون شیشه دیده می‌شود. بنابراین با مطالعات ریزساختاری انجام شده در مورد شیشه‌های حاوی BaO، چنین نتیجه‌گیری شد که افزایش BaO در سیستم در ابتدا باعث کاهش جدایش فازی و افزایش یکنواختی شیشه شده اما با افزایش مقدار BaO در سیستم به حدود 10% مولی و بیشتر، مواجه با افزایش جدایش فازی و تشدید آن در سیستم خواهیم بود. در این سیستم Ba^{2+} به عنوان دگرگون ساز شبکه عمل کرده و قدرت میدان یونی $Z/(R+R_0)^2$ که در آن z بار کاتیون و R و R_o به ترتیب شعاع کاتیون و شعاع اکسیژن می‌باشد. برای یون Ba^{2+} از قدرت میدان یونی دیگر کاتیون‌های موجود در شبکه شیشه بیشتر بوده و این به معنی افزایش توان رقابتی Ba^{2+} در مقابل سیلیسیم و بور برای دستیابی به همسایه‌های بیشتر اکسیژنی و در نتیجه افزایش تمایل به جدایش فازی است.



شکل ۳- تصاویر SEM از ریزساختار شیشه B0 (بزرگنمایی ۲۰۰۰)، B5 (بزرگنمایی ۶۰۰۰۰)، B10 (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰) و B15 (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰).

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

نتایج آنالیز حرارتی (DTA) شیشه پایه و شیشه های B15, B10, B5 در شکل ۴ آورده شده است. نتیجه آزمایش های DTA برای شیشه پایه بیان کننده تمایل شدید سیستم به تبلور حجمی است. (اختلاف دمای پیک تبلور برای نمونه‌های پودر دانه ریز و دانه درشت تقریباً صفر می‌باشد).



شکل ۴- نمودارهای DTA شیشه پایه(B0) با دانه بندی درشت(0.5-0.6 mm) و ریز (زیر ۵۳ میکرون) و شیشه‌های B15, B10, B5 با دانه بندی درشت.

در جدول ۳ مشخصات دمایی این شیشه ها آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود منحنی های DTA مربوط به این شیشه‌ها دارای یک پیک گرماگیر مربوط به ناحیه انتقال به شیشه و دو ماکزیمم گرمازا (که نشان دهنده وقوع پدیده تبلور در درون فاز شیشه‌ای هستند) می‌باشند. در برخی تحقیقات، دومین پیک گرمازا، به تبدیل فازهای غیر فروالکتریکی تشکیل شده مانند پیروکلر یا PT شبه مکعبی به فازهای فروالکتریکی تیتانات پروسکایتی نسبت داده شده است[۱۴و۱۵].

جدول ۳- مشخصات دمایی شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم (حاصل از منحنی‌های DTA)

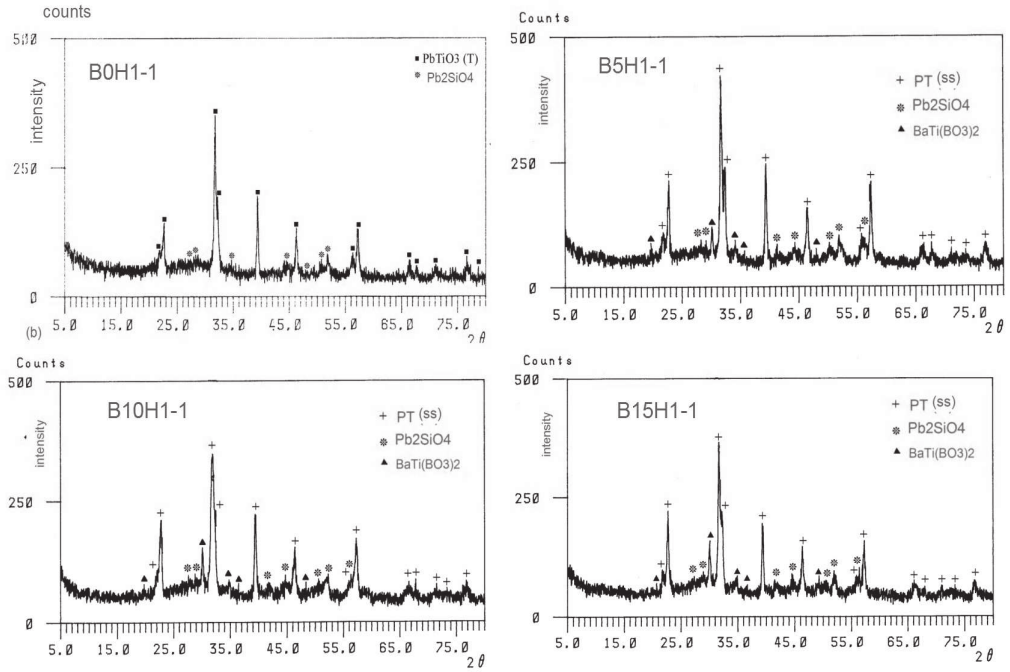
نمونه	T_g (°C)	Ts (°C)	TC1 (°C)	TC2 (°C)
B_0 (پایه)	۴۴۵	۴۷۰	۵۵۷	۶۱۷
B5	۴۴۸	۴۶۹	۵۸۳	۶۸۴
B10	۴۶۶	۴۸۴	۶۰۸	۶۷۶
B15	۴۵۴	۴۷۷	۶۱۹	۶۶۰

در شیشه‌های حاوی BaO، دماهای Ts, Tg بالاتر بوده که احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته شیشه در اثر کاهش مقدار اکسید سرب در ترکیب، می‌باشد. با افزایش میزان BaO در سیستم، پیک‌های تبلور نیز در دماهای بالاتر ظاهر شده‌اند. در مرحله بعدی، بر طبق نتایج DTA، نمونه‌های شیشه‌ای عملیات حرارتی شدند. میانگین دمای انتقال به شیشه (Tg) و دمای نرم شوندگی (Ts) به عنوان دمای جوانه زنی (برای شیشه‌های B5، B10 و B15 به ترتیب برابر با۴۵۸ و ۴۷۵ و ۴۶۶ می‌باشد.) انتخاب شد و دمای پیک تبلور به عنوان دمای رشد انتخاب گردید. در شکل ۵ نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده، آورده شده است. نمونه ها با کد BaHb_c در شکل مشخص شده‌اند. a درصد مولی BaO، H نماد عملیات حرارتی و b نماد زمان نگهداری نمونه در دمای جوانه زنی و c نماد زمان نگهداری نمونه در دمای رشد بر حسب ساعت می‌باشد.

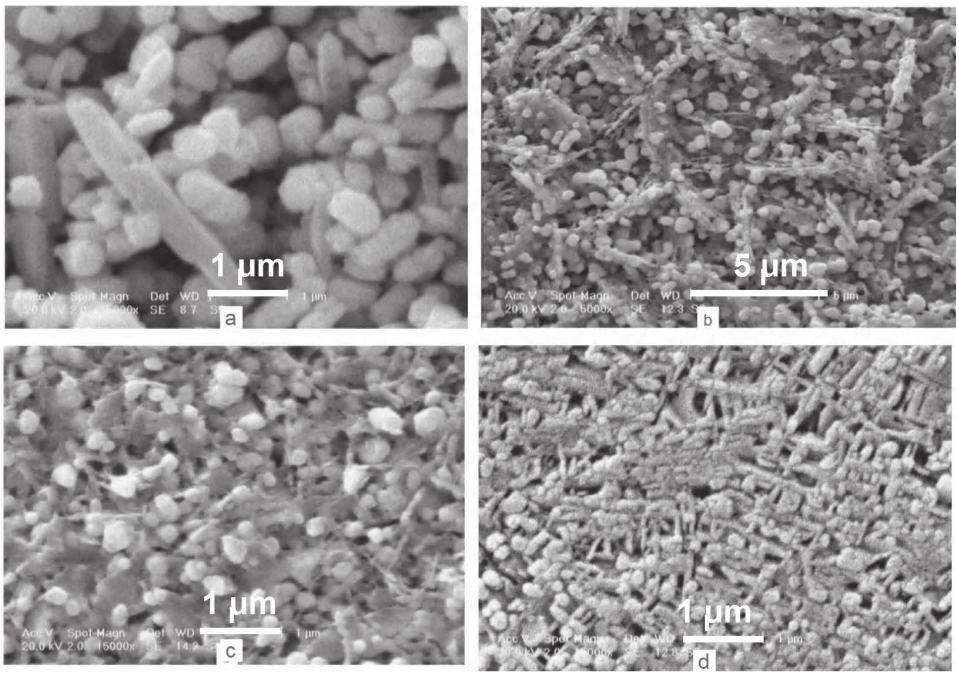
در نمونه B0H1-1 فاز $PbTiO_3$ تتراگونال به عنوان فاز اصلی تبلور یافته و فاز غیر فروالکتریکی Pb_2SiO_4 که حضورش چندان مطلوب نیست، با شدت نسبتاً کم ظاهر شده است. با حضور BaO در سیستم محلول جامد تیتانات سرب و باریم تشکیل شده و همچنین تبلور فاز $BaTi(BO_3)_2$ اتفاق افتاده است. فاز Pb_2SiO_4 در همه این نمونه ها تقریباً به یک میزان تبلور یافته است. با افزایش میزان اکسید باریم در سیستم بر شدت پیک‌های فاز $BaTi(BO_3)_2$ افزوده شده است. این فاز غیر فروالکتریک بوده و حضور بیش از حد این فازهای

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

اضافی در سیستم نا مطلوب بوده و به ضرر خواص دی الکتریکی می‌باشد. در شکل ۵ تـصاویر ریزسـاختاری شیشه–سرامیک‌های ساخته شده آورده شده است.



شکل ۵– نتایج آنالیز XRD نمونه‌های شیشه–سرامیک‌های ساخته شده با مقادیر ۰، ۵ ، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی BaO که به مدت ۱ ساعت در دمای جوانه زنی و ۱ ساعت در دمای رشد نگهداری شده‌اند.



شکل ۶– تصاویر SEM از ریزساختار شیشه- سرامیک‌های B0H1-1(a)، B5H1-1(b) ، B10H1-1(c)، B15H1-1(d).

با حضور BaO در سیستم ریزساختار ریزتر شده است. در این نمونه‌ها صفحات به هم پیوسته ای در بین ذرات توده‌ای شکل متبلور شده‌اند. این ذرات توده‌ای احتمالاً PT بوده که در نمونه B0H1-1 در بعضی مناطق دچـار رشد افراطی شده‌اند. جالب توجه است که با افزایش میزان BaO ، تبلور فازهای صفحه‌ای $(BaTi(BO_3)_2)$ در سیستم افزایش می‌یابد (همانطور که نتایج XRD نیز پیش از این، این مطلب را تاییـد کـرده بـود). ε_r شیـشه

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

پایه توسط دستگاه LCRmeter برابر با ۹۰ به دست آمد.

در جدول ۴ خواص دی الکتریکی برای نمونه های شیشه–سرامیک در فرکانس 100 KHz و دمای اتاق نشان داده شده است. از آنجا که $PbTiO_3$ و $BaTiO_3$ هر دو فاز فروالکتریکی می‌باشند، هدف از افزایش BaO به سیستم، ساخت نمونه های شیشه–سرامیکی حاوی فازهای فروالکتریکی تیتاناتهای پروسکایتی سرب و محلول جامد سرب و باریم و بررسی اثر تغییر ترکیب بر رفتار تبلور و خواص دی الکتریکی این شیشه – سرامیک‌ها می‌باشد.

جدول ۴- خواص دی الکتریک برای نمونه‌های حاوی اکسید باریم در فرکانس 100KHz و دمای اتاق.

نمونه	ε_r	tan δ
B0H0-1 , B0H1-1	۲۵۳/۸ , ۲۵۶/۱	۰/۲۱ , ۰/۲۴
B5H0-1 , B5H7-1	۲۰۱/۹۳ , ۲۳۸/۲۰	۰/۴۳ , ۰/۶۵
B10H0-1 , B10H1-1	۱۶۶/۲۲ , ۱۵۳/۵۴	۰/۹۲ , ۰/۶۳
B15H0-1 , B15H1-1	۱۴۹/۰۱ , ۱۳۰/۷۸	۰/۰۳ , ۰/۰۴

مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار BaO در سیستم، ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی کاهش یافته است. یون Ba^{+2} می تواند جایگزین یون Pb^{+2} در ساختار $PbTiO_3$ شود. با توجه به شعاع کوچکتر یون Ba^{+2} و پلاریزاسیون کمتر آن نسبت به یون Pb^{+2} تتراگونالیتی(نسبتc/a) در ساختار شبکه کاهش پیدا کرده و این خود باعث کاهش پلاریزاسیون در ماده در حضور میدان الکتریکی و در نتیجه کاهش ε_r می‌گردد. از طرف دیگر با افزایش میزان BaO در سیستم، بر میزان تبلور فاز غیر فروالکتریکی $BaTi(BO_3)_2$ افزوده شده که نقش مؤثری در کاهش ε_r خواهد داشت. علاوه بر آن درصد حجمی فاز شیشه باقیمانده و میزان تنش وارده از طرف آن بر بلورهای فروالکتریک نیز بر مقدار ε_r اثر می‌گذارد. برای تخمین اندازه کریستالیت‌ها در نمونه‌های عملیات حرارتی شده، بر اساس الگوهای XRD نمونه‌ها، از رابطه شرر استفاده گردید. تعیین پارامترهای شبکه با استفاده از الگوی پراش اشعه x انجام می‌شود. برای محاسبه پارامترهای شبکه تتراگونال از رابطه $\sin^2_{hkl}\theta=(\lambda^2/4a^2)(h^2+k^2)+(\lambda^2/4c^2)l^2$ استفاده می‌شود.

Θ زاویه پراش مربوط به صفحات hkl بر حسب درجه و λ طول موج اشعه تابانده شده بر حسب آنگستروم می‌باشد[۱۶]. در جدول۵ پارامترهای شبکه محاسبه شده (a, c) برای بلور تتراگونال محلول جامد PT و Ba در نمونه‌های شیشه–سرامیک حاوی اکسید باریم آورده شده است.

جدول ۵- پارامترهای شبکه محاسبه شده و اندازه کریستالیت‌ها برای بلور تتراگونال محلول جامد PT و Ba در نمونه‌های شیشه–سرامیک.

نمونه	اندازه کریستالیت‌ها(nm)	a (A^0)	c (A^0)	c/a (تتراگونالیته)
B0H1-1	۳۵-۴۰	۳/۸۸۰	۳/۹۹۹	۱/۰۳۱
B5H1-1	۲۱-۲۵	۳/۸۸۰	۳/۹۹۷	۱/۰۳۰
B10H1-1	۲۲-۲۶	۳/۸۷۸	۳/۹۵۹	۱/۰۲۱
B15H1-1	۲۱-۲۴	۳/۸۸۲	۳/۹۶۶	۱/۰۲۲

ملاحظه می‌شود که اندازه کریستالیت‌های محاسبه شده براساس الگوی XRD در نمونه‌های حاوی اکسیدباریم تغییر نکرده است. اما با افزایش میزان BaO در سیستم ، تتراگونالیتی کاهش پیدا کرده و ثوابت شبکه تتراگونال PT دستخوش تغییر شده‌اند که احتمالاً به دلیل ایجاد محلول جامد PT و Ba می‌باشد. جایگزینی یون Ba^{+2} به جای یون Pb^{+2} سبب کوچکتر شدن شبکه و کاهش تتراگونالیتی می‌شود. علاوه بر آن پلاریزاسیون Ba نسبت به Pb کمتر بوده که می تواند عامل دیگری برای کاهش تتراگونالیتی و به تبع آن کاهش ε_r گردد.

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

٤- نتیجه گیری

ترکیب مناسب برای شیشه پایه B0 به صورت $46.67\ PbO–23.33\ TiO_2–20B_2O_3–10SiO_2$ (٪مولی) به دست آمد.

فاز فروالکتریکی $PbTiO_3$ پروسکایتی به عنوان فاز اصلی در سیستم متبلور می‌شود. افزایش BaO در سیستم سبب کاهش اندازه کریستالیت‌ها شده و همچنین با ایجاد محلول جامد PT و Ba، سبب کاهش تتراگونالیتی و کاهش پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می‌گردد. افزایش BaO سبب تبلور فاز غیر فروالکتریکی $BaTi(BO_3)_2$ شده و حضور این فاز به ضرر خواص دی الکتریکی شیشه–سرامیک نهایی می‌باشد.

مراجع

1. W. Holand and G. Beall, “Glass-ceramic technology”, Westerville, American Ceramic Society, 2002.
۲. واهاک مارقوسیان، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱. [2]
3. A. J. Moulson, J. M. Herbert, “Electro ceramics”,second edition,England, Wiley, 2003.
4. L. M. Levinson, “Electronic Ceramics, properties, devises & applications”, New york, Marcel Dekker, 1988.
5. R. C. Buchanan, “Ceramic Material for Electronics”, third edition, university of Cincinnati, Ohio, U.S.A, Marcel Dekker, INC, new york,Basel,2004.
۶. علی بیت اللهی، شیرین ناجی آذر،"تکنولوژی مدارات هایبرید"، تهران، روناس، ۱۳۸۰.
7. K. Pengpat, D. Holland, “Ferroelectric glass-ceramics from the PbO–GeO2–Nb2O5 system”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp: 2951–2958, 2004.
8. P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, “Observation of ferroelectricity in a confined crystallite using electron-backscattered diffraction and piezoresponse force microscopy”, Applied Physics Letters, Vol 87, 2005.
9. N. F. Borrelli and M. M. Layton, “Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems”, Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 6, pp: 197-212, 1971.
10. T. Kokubo and M. Tashiro, “Dielectric properties of fine-grained $PbTiO_3$ crystals precipitated in a glass”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.13, pp: 328-340, 1974.
11. D. *G.* Grossman and J.O. Isard, “Lead Titanate Glass-Ceramics,”J. Am. Cer. Soc, Vol 52, pp: 230-31 1969.
12. D. *G.* Grossman and L.O. Isard, “Crystal Clamping in PbTiO3, Glass-Ceramics”, J. M ater. Sci, Vol. 4, pp: 1059-63, 1969.
13. M. B. Volf, “ CHEMICAL APPROACH TO GLASS”, Amsterdam, ELSEVIER, 1984.
14. T. Kokubo, M. Tashiro, “Thin-film capacitors made from glass-ceramic containing PbO and TiO_2”, J. Cer Soc Jap, Vol. 78, pp: 58-63, 1970.
15. S. W. Lee, K.B. Shim, K.H. Auh and P. Knott, “Activation energy of crystal growth in $PbTiO_3$ glass using diferential thermal analysis”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 248, pp: 127-136, 1999.
16. B. D. Cullity, “ Elements of X-Ray Diffraction”, Addition – Wesley Inc. Second Eddition, 1977.

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