

اثر تغییر ترکیب بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی

شیشه - سرامیک فروالکتریکی در سیستم

$PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$

سمیرا گل زردی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، سید محمد میر کاظمی، علی بیت اللهی

دانشگاه علم و صنعت ایران - گروه سرامیک

S_Golezardi@yahoo.com

چکیده: در این تحقیق اثر افزایش BaO بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی شیشه - سرامیک های فروالکتریکی $PbTiO_3$ (PT) در سیستم $PbO-BaO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفته است. اکسید باریوم با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی به شیشه پایه افزوده شد. نمونه های شیشه - سرامیک تحت عملیات حرارتی کنترل شده ساخته شد و ریزساختار و خواص دی الکتریکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی رفتار تبلور، ریزساختار و خواص دی الکتریکی از تکنیک های XRD^1 ، DTA^2 ، ICP ، SEM^3 و $LCRmeter$ استفاده شد. طبق نتایج XRD فازهای محلول جامد PT و فازهای غیر فروالکتریکی Pb_2SiO_4 و $BaTi(BO_3)_2$ در تمام نمونه های عملیات حرارتی شده حاوی اکسید باریوم تشکیل شده است. نتایج XRD نشان می دهد که با افزایش میزان اکسید باریوم در سیستم، بر میزان تبلور فاز $BaTi(BO_3)_2$ افزوده می شود و همچنین در اثر تشکیل محلول جامد PT و Ba تراکونالیتی کاهش یافته که سبب کاهش پلاریزاسیون و کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می گردد.

۱- مقدمه

شیشه - سرامیک یک جامد پلی کریستال یا چند بلوری است که از طریق تبلور کنترل شده شیشه حاصل می شود. این گروه از مواد، پیوند دهنده خواص سرامیک های زینتر شده با خواص منحصر به فرد شیشه هستند که بیان کننده خصوصیات مختلف و جالب توجه در یک ماده می باشند. ساده بودن پروسه تهیه، تنوع ترکیبات و قابلیت کنترل دقیق ریزساختار و ایجاد ریزساختارهای مخصوص از مزیت های قابل توجه در طراحی و ساخت شیشه سرامیک ها می باشد که نقش مهمی در دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی ایفا می کند [۱ و ۲]. با آگاهی از مزیت های قابل توجه شیشه - سرامیک ها تحقیقات و استفاده از روش ساخت دی - الکتریک ها بر پایه تکنولوژی شیشه - سرامیک مورد توجه قرار گرفته است. خازن های سرامیکی بخش مهمی از این قطعات هستند که مصرف سالانه آنها بیش از ۳۰۰ میلیارد قطعه است. با کشف خاصیت فروالکتریسیته در تیتانات باریوم و تیتانات سرب در دهه ۱۹۴۰، به ثوابت دی الکتریکی بزرگتر در خازن ها دست یافتند. در مواد فروالکتریک، وجود دو قطبی های الکتریکی ذاتی ناشی از عدم تقارن مراکز بارهای مثبت و منفی در سلول واحد باعث قطبش خود به خودی در ساختار آنها می گردد. مناطق با قطبش خود به خودی و یک جهت قطبیدگی الکتریکی خاص، سامان نامیده می شود. در مواد چند بلوری، یک سری از این نواحی میکروسکوپی (سامان های فروالکتریکی) وجود دارند که در درون هر کدام از آنها، دو قطبی ها در جهات بلوری خاصی جهت گیری کرده اند. بنابراین در مواد چند بلوری، قطبش برآیند برابر صفر است [۳]. در خانواده تیتانات باریوم و تیتانات سرب، ساختمان بلوری یک ساختار پروسکایت است. قطبش ذاتی می تواند

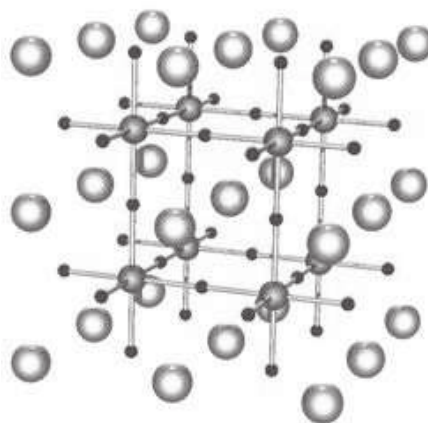
¹ X-Ray Diffraction analysis

² Differential Thermal Analysis

³ Scanning Electron Microscope



در هر کدام از سلول واحدهای این ساختار وجود داشته باشد. ساختار سامانهای فروالکتریکی سرامیکهای تیتاناتی نسبتاً پیچیده می باشد. بررسی هایی 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 ($T_c = 123^\circ\text{C}$) 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 493°C درجه سانتیگراد است. در بالای دمای کوری ساختار پروسکایت مکعبی پارالکتریک را داراست و وقتی به زیر دمای کوری می رسد 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 می باشند که این گونه مواد اکسیدی پتانسیل مناسبی جهت کاربردهای تکنیکی مانند فروالکتریک ها، کاتالیست ها، سنسورها و ابررساناها دارند. ساختار کلی پروسکایت به صورت یک مکعب اولیه است که کاتیون A در مرکز این مکعب و کاتیون های B در گوشه های مکعب و آنیون که اغلب اکسیژن است در مرکز وجوه مکعب قرار گرفته است. ساختار با داشتن عدد همسایگی ۶ برای کاتیون B و عدد همسایگی ۱۲ برای کاتیون A پایدار می باشد. شکل ۱ شماتیکی از ساختار پروسکایت را نشان می دهد. هنگامی که نسبت شعاع های یونی ساختار اختلاف شدیدی داشته باشد، اغلب در شبکه اعوجاج ایجاد می شود که در این وضعیت، هشت وجهی BO_6 برای تعدیل اختلاف شعاع های یونی دچار پیچش می شود [۴].



شکل ۱- ساختار پروسکایت، قرمز: اتم های اکسیژن، آبی: اتم های کاتیون کوچک (B)، سبز: اتم های 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 می شود. در دمای کوری قطبش ذاتی ناپدید می شود. اما با تاثیر میدان خارجی روی نفوذپذیری الکتریکی، می توان قطبش را تا 50°C درجه سانتیگراد بالاتر از دمای کوری داشت [۳].

با افزایش میدان اعمالی، ثابت دی الکتریک ($\delta P / \delta E$) در ابتدا افزایش می یابد، پس از آن با افزایش سهم دو قطبی ها، کاهش یافته و در نهایت به حالت اشباع می رسد. افزایش فرکانس همچنین باعث کاهش ثابت دی الکتریک می گردد. در این صورت، برانگیخته شدن دو قطبی های الکتریکی، با افزایش فرکانس به تاخیر می افتد [۵]. در قطعات الکترونیکی، رسیدن به تراکم سریع و کامل بسیار حائز اهمیت است و امروزه یکی از مهمترین دلایل به کار بردن روش های شیشه - سرامیک در تولید این قطعات، رسیدن به تراکم مطلوب می باشد [۶]. از آنجا که یون Pb^{2+} دارای قابلیت قطبش پذیری الکترونی بالایی است، نقش مهمی را در بسیاری از مواد فروالکتریک تجاری مانند $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ و PbTiO_3 و PbNb_2O_6 و $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ دارا می باشد که دارای کاربردهایی نظیر حسگرهای پایروالکتریک و حافظه های غیر فرار می باشند [۷]. یک گروه جدید از

مواد با نام شیشه - سرامیک‌های فروالکتریک شفاف^۱ (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 الکتروپتیکی یافته‌اند. خواص دی‌الکتریکی 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 [۹و۸]. کنترل تبلور تیتانات سرب پروسکایتی (PbTiO_3) اولین بار توسط هرزاگ^۲ و استوکی^۳ [۱] در سال ۱۹۶۰ در سیستم $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$ گزارش شد. به سبب داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا، این شیشه-سرامیک‌ها جهت کاربردهای مواد دی‌الکتریک در خازن پیشنهاد شدند. در سال ۱۹۶۵ فرایند تبلور PbTiO_3 در شیشه‌ها توسط راشل^۴ و برگرون^۵ [۱] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها به ایجاد جوانه زنی از طریق جدایش فاز شیشه-شیشه پی بردند. کوکوبو^۶ و همکارانش در سال ۱۹۶۹ بر روی تشکیل شیشه و سپس کنترل تبلور، در سیستم $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$ 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 دی‌الکتریک بالا شدند. بیشترین ثابت دی‌الکتریک ۴۰۰-۵۰۰ برای اندازه‌های بلوری $0/15\mu\text{m}$ تا $0/25\mu\text{m}$ بدست آمد. این دستاورد برای ساخت شیشه-سرامیک‌های شفاف با خواص الکتروپتیکی نویدبخش بود [۱۰و۱]. گراسمن و ایزارد^۷ مقالاتی پیرامون شیشه-سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم $\text{PbO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 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 $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ در سیستم انتظار می‌رفت ولی دلیل قاطعی برای تصدیق حضور PbTiO_3 خالص و یا محلول جامد $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 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 دی‌الکتریکی شیشه-سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم $\text{PbO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ می‌باشد. نمونه‌های شیشه-سرامیک با ترکیبات مختلف تحت عملیات حرارتی کنترل شده در سیستم مذکور، ساخته شده و رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریکی 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 می‌باشند. مواد اولیه عبارتند از: اکسید تیتانیوم (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 سبتران با خلوص بالای ۹۹ درصد.

مواد اولیه مورد نیاز با دقت $0/01$ گرم توزین شده و در هاون چینی مخلوط شدند. پس از دستیابی به یک مخلوط یکنواخت، مواد فوق در بوتله 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

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. نمونه های شیشه ای بعد از خروج از قالب به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد آیل شدند. قطعه هایی از شیشه های به دست آمده توسط هاون چینی آسیاب شده و از الک های مش ۳۵-۳۰ و مش ۲۷۰ عبور داده شده و دو دانه بندی ریز (زیر ۵۳ میکرون) و درشت (۰/۶ - ۰/۵ mm) از شیشه های فوق تهیه شد. برای بررسی رفتار حرارتی ترکیبات مختلف شیشه، تعیین دمای انتقال شیشه (T_g)، تعیین دمای نرم شوندگی (T_s) و تعیین دمای تبلور شیشه (T_c) از دستگاه آنالیز حرارتی STA 1400 polymer laboratories استفاده شد. ماده مرجع مورد استفاده آلفا Al_2O_3 و جنس بوتها از پلاتین بود. سرعت گرمایش نمونه ها ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انتخاب شد. طبق نتایج حاصل از آنالیز حرارتی، عملیات حرارتی بر روی نمونه های فوق توسط کوره الکتریکی و با اتمسفر هوا انجام شد. نمونه ها به شکل بالک و به صورت یک یا دو مرحله ای عملیات حرارتی شدند. در عملیات حرارتی دو مرحله ای دمای وسط T_g و T_s به عنوان دمای جوانه زنی در نظر گرفته شد.

برای بررسی آمرف بودن شیشه ها و همچنین آنالیز فازهای تبلور یافته بعد از عملیات حرارتی از دستگاه پراش سنخ اشعه x (JEOL - JDX - 8030) با لامپ مس ($\lambda_{k\alpha Cu} = 1.5405$) و فیلتر نیکل استفاده شد. جهت بررسی جدایش فازی شیشه ها و مرفولوژی فازهای بلورین در شیشه های 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. نمونه های بالک ابتدا توسط رزین اپوکسی مانت سرد شده و سپس با سنباده های ۶۰۰-۱۲۰۰ سنباده زده شده و نهایتاً کاملاً پولیش خورده تا سطحی صاف و صیقلی برای نمونه ها حاصل شود. نمونه ها 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 $\tan \delta$ از دستگاه LCR METER LCR - 800 SERIES (GW InsTek^R) استفاده شد. نمونه ها به شکل مستطیل و به ضخامت ۳.۵ تا ۴.۵ میلی متر برش خورده و دو سطح نمونه کاملاً پولیش شده و سطحی دایره ای با قطر ۰/۵ سانتی متر بر روی سطح نمونه ها توسط یک لایه نازک طلا و خمیر نقره کنتاکت گذاری شدند. ϵ_r و $\tan \delta$ در شیشه پایه و نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای محیط و در فرکانس 100 KHz و 1KHz تحت ولتاژ ۱ ولت اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

اولین قدم آزمایشگاهی در تهیه شیشه - سرامیک ها، ساخت شیشه پایه مناسب می باشد. انتخاب ترکیب اولیه با توجه به فازهای فروالکتریکی مطلوب و اکسید شیشه ساز صورت می گیرد. 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 شیشه ای ضروری بوده اما مقادیر بالای آنها در سیستم های فروالکتریکی می تواند 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 می باشد، 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 ذوب های

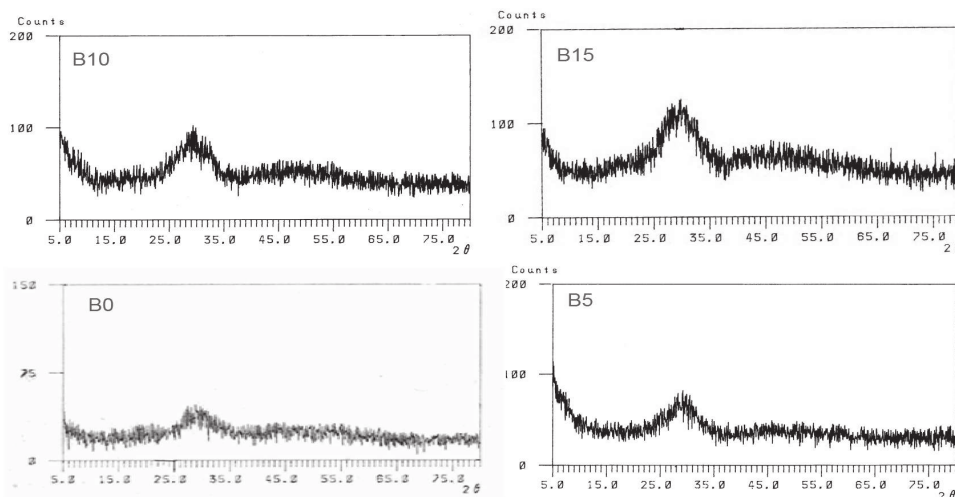
مربوط به این ترکیبات مختلف حاکی از آن بود که برای نسبت‌های PbO/TiO_2 کمتر از ۲، بدنه تهیه شده حالت شیشه‌ای نداشته و اثراتی از تبلور در بدنه‌ها به چشم می‌خورد تا جایی که برای نسبت PbO/TiO_2 برابر با ۲، مذاب مربوط به این ترکیب (ترکیب C5 در جدول ۱) پس از سرد شدن، به شیشه یکنواخت زرد رنگ و آمرف (در حد دقت XRD) تبدیل شد. در شیشه‌های حاوی سرب و تیتانیوم، افزایش تمایل به شیشه‌سازی با حضور سرب در کنار سیلیس از طرفی با افزایش قابلیت جوانه زنی و تبلور با حضور Ti از طرف دیگر به رقابت می‌پردازد. 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 آاناتاز متبلور می‌گردد [۱۳]. بنابراین ترکیب C5 به عنوان شیشه پایه در نظر گرفته شد و کد B0 برای آن انتخاب گردید. مطابق جدول ۲، 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	۰	۳۸.۸۹	۳۱.۱۱	۲۰	۱۰	۱.۲۵
C ₃	۰	۴۲	۲۸	۲۰	۱۰	۱.۵
C ₄	۰	۴۴.۵۵	۲۵.۴۵	۲۰	۱۰	۱.۷۵
C ₅	۰	۴۶.۶۷	۲۳.۳۳	۲۰	۱۰	۲

جدول ۲- ترکیب شیمیایی شیشه‌های حاوی اکسید باریم

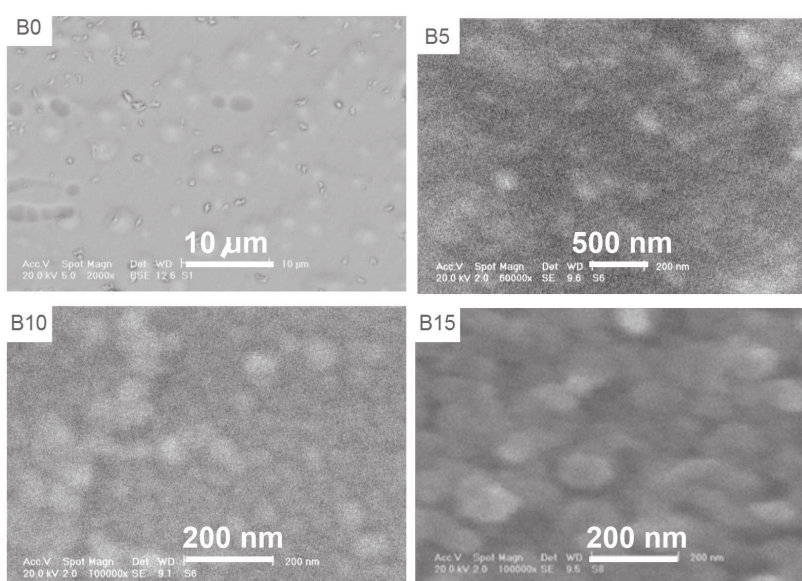
شیشه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)				
	BaO	PbO	TiO_2	B_2O_3	SiO_2
شیشه پایه B ₀	۰	۴۶.۶۷	۲۳.۳۳	۲۰	۱۰
B5	۵	۴۵	۲۰	۲۰	۱۰
B10	۱۰	۴۲.۰۹	۱۷.۹۱	۲۰	۱۰
B15	۱۵	۳۹.۰۵	۱۵.۹۵	۲۰	۱۰



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

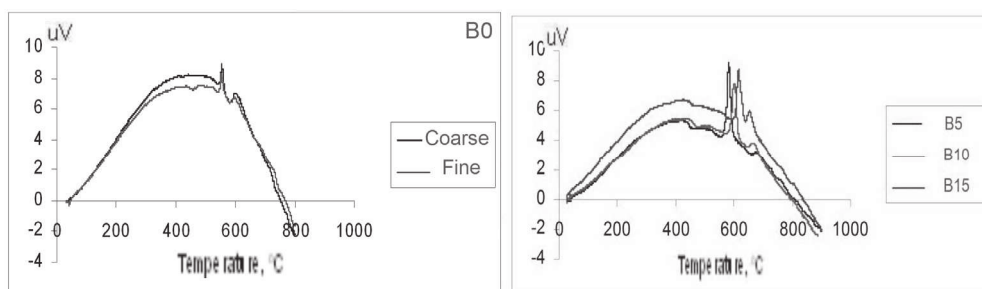
در شکل ۲ نمودار XRD مربوط به شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم آورده شده است. مشاهده می‌شود که شیشه‌های حاصل در حد دقت XRD آمرف می‌باشند.

مقدار تبخیر اکسید سرب و اکسید بور با استفاده از تکنیک ICP به ترتیب برابر ۴۳٪ و ۱۹.۳۱٪ به 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 مقیاسه 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 کننده 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 ۱۰٪ 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 ۱۰٪ 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_0 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).

نتایج آنالیز حرارتی (DTA) شیشه پایه و شیشه های B5, B10, B15 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 نمونه های پودر دانه ریز و دانه درشت تقریباً صفر می باشد).



شکل ۴- نمودارهای DTA شیشه پایه (B0) با دانه بندی درشت (0.5-0.6 mm) و ریز (زیر ۵۳ میکرون) و شیشه های B5, B10, B15 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 شیشه ها دارای یک پیک گرماگیر مربوط به ناحیه انتقال به شیشه و دو ماکزیمم گرمازا (که نشان دهنده وقوع پدیده تبلور در درون فاز شیشه ای هستند) می باشند. 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 [۱۴ و ۱۵].

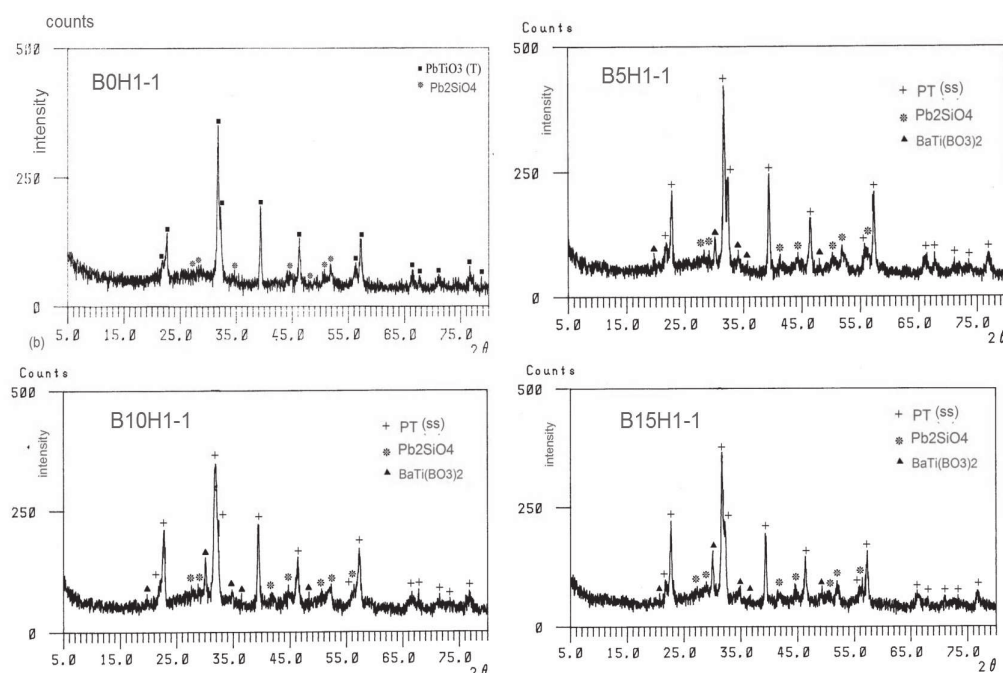
جدول ۳- مشخصات دمایی شیشه پایه و شیشه های حاوی اکسید باریم (حاصل از منحنی های DTA)

نمونه	T_g (°C)	T_s (°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

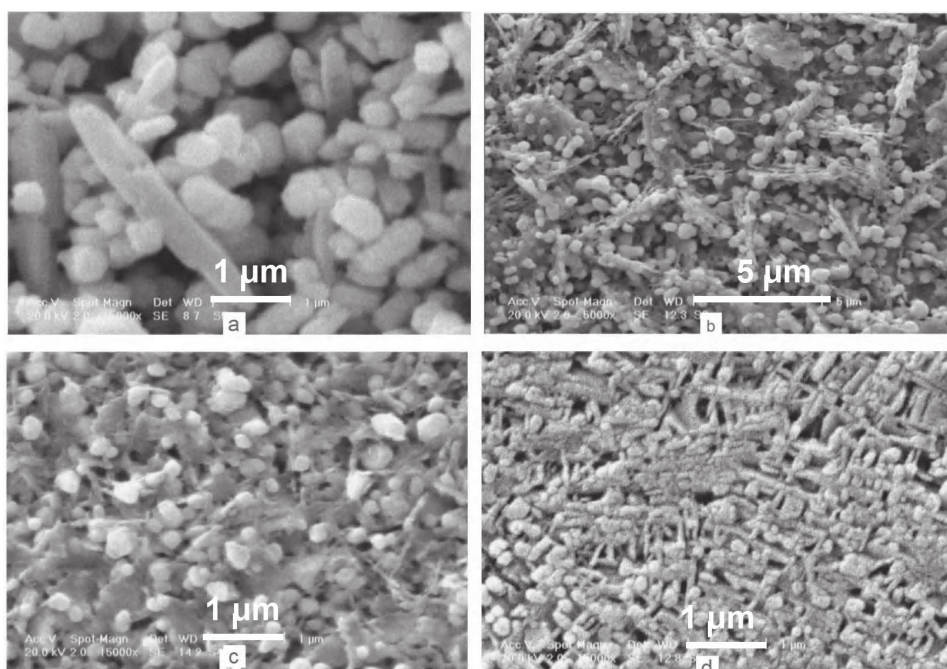
در شیشه های حاوی BaO، دماهای T_g ، T_s بالاتر بوده که احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته شیشه در اثر کاهش مقدار اکسید سرب در ترکیب، می باشد. با افزایش میزان BaO در سیستم، پیک های تبلور نیز در دماهای بالاتر ظاهر شده اند. در مرحله بعدی، بر طبق نتایج DTA، نمونه های شیشه ای عملیات حرارتی شدند. میانگین دمای انتقال به شیشه (T_g) و دمای نرم شوندگی (T_s) به عنوان دمای جوانه زنی (برای شیشه های B5 و B10 به ترتیب برابر با ۴۵۸ و ۴۷۵ و ۴۶۶ می باشد). انتخاب شد و دمای پیک تبلور به عنوان دمای رشد انتخاب گردید. در شکل ۵ نتایج آنالیز XRD برای نمونه های عملیات حرارتی شده، آورده شده است. نمونه ها با کد BaHb_c در شکل مشخص شده اند. 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 می باشد.

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 پیک های فاز $BaTi(BO_3)_2$ افزوده شده است. این فاز غیر فروالکتریک بوده و حضور بیش از حد این فازهای

اضافی در سیستم نا مطلوب بوده و به ضرر خواص دی الکتریکی می باشد. در شکل ۵ تصاویر ریزساختاری شیشه-سرامیک های ساخته شده آورده شده است.



شکل ۵- نتایج آنالیز XRD نمونه های شیشه-سرامیک های ساخته شده با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی BaO که به مدت ۱ ساعت در دمای جوانه زنی و ۱ ساعت در دمای رشد نگهداری شده اند.



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

با حضور BaO در سیستم ریزساختار ریزتر شده است. در این نمونه ها صفحات به هم پیوسته ای در بین ذرات توده ای شکل متبلور شده اند. این ذرات توده ای احتمالاً PT بوده که در نمونه B0H1-1 در بعضی مناطق دچار رشد افراطی شده اند. جالب توجه است که با افزایش میزان BaO، تبلور فازهای صفحه ای $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ در سیستم افزایش می یابد (همانطور که نتایج XRD نیز پیش از این، این مطلب را تایید کرده بود). ϵ_r شیشه

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 BaTiO_3 و PbTiO_3 هر دو فاز فروالکتریکی می باشند، 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 - سرامیک ها می باشد.

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

نمونه	ϵ_r	$\tan \delta$
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 می شود 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 (نسبت c/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 می گردد. از طرف دیگر با افزایش میزان BaO در سیستم، بر میزان تبلور فاز غیر فروالکتریکی $\text{BaTi(BO}_3)_2$ 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 می گذارد. برای تخمین اندازه کریستالیت ها در نمونه های عملیات حرارتی شده، بر اساس الگوهای XRD نمونه ها، از رابطه شرر استفاده گردید. تعیین پارامترهای شبکه با استفاده از الگوی پراش اشعه x انجام می شود. برای محاسبه پارامترهای شبکه تتراگونال از رابطه $\sin^2 \theta_{hkl} = (\lambda^2/4a^2)(h^2+k^2) + (\lambda^2/4c^2)l^2$ استفاده می شود.

θ زاویه پراش مربوط به صفحات hkl بر حسب درجه و λ طول موج اشعه تابانده شده بر حسب آنگستروم می باشد [۱۶]. در جدول ۵ پارامترهای شبکه محاسبه شده (a, c) برای بلور تتراگونال محلول جامد Ba و PT در نمونه های شیشه-سرامیک حاوی اکسید باریم آورده شده است.

جدول ۵ - پارامترهای شبکه محاسبه شده و اندازه کریستالیت ها برای بلور تتراگونال محلول جامد Ba و PT در نمونه های شیشه-سرامیک.

نمونه	اندازه کریستالیت ها (nm)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	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 می شود که اندازه کریستالیت های محاسبه شده براساس الگوی XRD در نمونه های حاوی اکسید باریم تغییر نکرده است. اما با افزایش میزان BaO در سیستم، تتراگونالیتی کاهش پیدا کرده و ثوابت شبکه تتراگونال PT دستخوش تغییر شده اند که احتمالاً به دلیل ایجاد محلول جامد Ba و PT می باشد. جایگزینی یون Ba^{+2} به جای یون Pb^{+2} سبب کوچکتر شدن شبکه و کاهش تتراگونالیتی می شود. 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.



۴- نتیجه گیری

ترکیب مناسب برای شیشه پایه B0 به صورت $46.67 \text{ PbO} - 23.33 \text{ TiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{SiO}_2$ (٪مولی) به دست آمد.

فاز فروالکتریکی PbTiO_3 پروسکایتی به عنوان فاز اصلی در سیستم متبلور می شود. افزایش BaO در سیستم سبب کاهش اندازه کریستالیت ها شده و همچنین با ایجاد محلول جامد PT و Ba، سبب کاهش تراکونالیتی و کاهش پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می گردد. افزایش BaO سبب تبلور فاز غیر فروالکتریکی $\text{BaTi(BO}_3)_2$ شده و حضور این فاز به ضرر خواص دی الکتریکی شیشه-سرامیک نهایی می باشد.

مراجع

1. W. Holand and G. Beall, "Glass-ceramic technology", Westerville, American Ceramic Society, 2002.
2. 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.
6. علی بیت اللهی، شیرین ناجی آذر، "تکنولوژی مدارات هایبرید"، تهران، روناس، ۱۳۸۰.
7. K. Pengpat, D. Holland, "Ferroelectric glass-ceramics from the $\text{PbO-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 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 PbTiO_3 , 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.