Prepared Electrical Resistivity Been Pure $Ba TiO_3$ Impurity

M. Z. Mohmaed , A. A. Rmthan
Department of Physics , College of Educatin, University of Anbar.

Abstract

$Ba TiO_3$ was prepared by mixing the components of $Ba CO_3$ and TiO_2 by ratio [1:1] ، This paper is devoted to study the effect of radition on the electrical properties of $Ba TiO_3$. Some of prepared samples were exposed to fast neutrons $(SMeV)$ and $(14 MeV)$. In addition ، Some samples were exposed to gamma – ray with dosage $(1.5\times10^8 Rad)$. The results showed that the exposition of some samples to fast neutrons $(SMeV)$ and $(14 MeV)$ lead to increase the electrical resistivity with the study of the effect of the addition of impurity on electrical resistivity . The addition of two compounds (Yb_2O_3) and (Sm_2O_3) lead to decrease of electrical resistivity at a concentration of $(0.2 mol\%)$ for both compounds ، while the increase of concentration at $(0.5 mol\%)$ lead to increase electrical resistivity again .

تحضير ودراسة المقاومية الكهربائية لمادة تيتانيت الباريوم $BaTiO_3$ النقية والمشوبة

مصطفى زعين محمد ، أحمد عباس رمضان
قسم الفيزياء، كلية التربية، جامعة الانبار

الخلاصة

حضرت مادة $BaTiO_3$ بخلط مركبي $BaCO_3$ و TiO_2 بنسبة (1:1) ، تناول البحث دراسة تأثير الإشعاع في الخواص الكهربائية لهذه المادة فقد عرضت بعض النماذج المحضرة إلى حزمة النيوترونات السريعة ذي الطاقة $(SMeV)$ و $(14\,MeV)$ كما عرضت بعض النماذج إلى أشعة كاما وبجرعة قدرها $(1.5\times10^8\ Rad)$ وكانت النتائج كما يأتي ، إن تعريض النماذج لحزمة النيوترونات السريعة $(SMeV)$ و $(14\,MeV)$ أدى إلى زيادة المقاومية الكهربائية ، ولدراسة تأثير إضافة الشوائب على المقاومية الكهربائية لوحظ إن إضافة مركبي (Yb_2O_3) و (Sm_2O_3) أدى إلى خفض المقاومية الكهربائية عند تركيز قدره $(0.2\,mol\%)$ لكل منهما وعند زيادة التركيز إلى $(0.5\,mol\%)$ أدى إلى زيادة المقاومية الكهربائية مرة أخرى.

المقدمة

لقد بدأ الاهتمام بمركبات التيتانيت في بدايات القرن العشرين وفي مقدمتها مادة تيتانيت الباريوم وذلك لاتساع مجالات استخدامها في العديد من الصناعات ، اذ ان العديد من الدراسات أجريت لهذه المركبات في دول عديدة ونتيجة لهذه الدراسات صنفت مادة تيتانيت الباريوم ضمن المواد الفيروكهربائية [1] Ferroelectrics وهي مواد عازلة عضوية الاستقطاب [2]اذ ان مادة تيتانيت الباريوم تمثل أحد مركبات مجموعة البيروفسكايت Perovskite ذي الصيغة العامة $ABO3$ وهي إحدى المجاميع الثانوية التي تنتمي إلى صنف المواد الفيروكهربائية ، لان A تمثل معدنا ثنائيا أو أحادي التكافؤ، و B تمثل معدنا رباعيا أو خماسي التكافؤ .

إن هذا النوع من المواد العازلة يبدي تأثيرات تخلفية (Hysteresis Effect) للعلاقة بين الاستقطاب والمجال الكهربائي المسلط . اذ إن تصرف العزل لهذه المواد مشابه في أوجه عديدة لتصرف المغناطيسية في المواد الفيرومغناطيسية (Ferromagnetics) .

إن المواد العازلة تدخل في كثير من المنظومات الكهربائية ،اذ تكاد تستعمل في جميع المجالات سواء كانت على مستوى الالكترونيات الدقيقة أو في مجالات الضغط العالي وقد أجريت الكثير من البحوث للحصول على مواد عازلة تمتاز بخاصية عزل تتلائم ومتطلبات التطور الالكتروني الهائل الذي يحدث في مجالات الحاسبة الالكترونية والاتصالات ،اذ يتطلب استخدام المواد العازلة في الترددات العالية وعند درجات حرارية مختلفة وبحجوم متناهية في الصغر(3) ، كذلك بالنسبة الى مادة تيتانيت الباريوم فأنها تستعمل في صناعة المتسعات، وفي صناعة أجزاء خزن المعلومات في الحاسبة الالكترونية ،وفي صناعة المضخمات العزلية (Dielectric amplifiers) [4].

كذلك استخدمت المواد الفيروكهربائية في توليد الفولتية العالية استنادا إلى حقيقة إن ثابت العزل للمواد الفيروكهربائية حساس عند درجة حرارة كيوري (Curie Temperature) .

تناولت الدراسة الحالية تحضير النماذج النهائية لمادة تيتانيت الباريوم ودراسة المقاومية الكهربائية لها،اذ حسبت المقاومية (R_V) لجسم منتظم ذي مقطع عرضي ثابت مساحته (A) على امتداد الطول (L) من خلال العلاقة الرياضية الاتية :

$$R_V = \rho_V \frac{L}{A} \ldots\ldots (1)$$

اذ ان (ρ_V) تمثل المقاومة النوعية التي تختلف باختلاف المادة وتساوي مقلوب التوصيلية [10]أي ان التوصيلية :

$$\sigma_V = \frac{1}{\rho_V} = \frac{L}{R\,A} \ldots\ldots\ldots (2)$$

نجد ان هذه الانواع الثلاث تكون متداخلة في مبانيها من حيث قيم مقاوميتها فمثلاً معظم اللدائن والمواد السيراميكية تصنف موادا عازلة ولكن يمكن وصفها موادا موصلة جزئياً عندما يتم اضافة نسب مختلفة من بعض انواع المعادن، او عندما تعرض للرطوبة ،او عندما تسخن الى درجات حرارة عالية اذ ان التوصيلية تزداد اسياً مع زيادة درجة الحرارة على وفق العلاقة[11] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

اذ ان

σ_0 : التوصيلية عند درجة حرارة الصفر المطلق .

K_B : ثابت بولتزمان .

E_a : طاقة التنشيط .

المواد وطرائق العمل

استنادا إلى نتائج التجارب الأولية حضرت النماذج النهائية المخصصة لدراسة المقاومية الكهربائية التي قسمت على ثلاث مجاميع :

المجموعة الأولى : وهي خليط لمركبي $BaCO_3$ و TiO_2 بنسبة مولية (1:1) .

المجموعة الثانية : وهي خليط لمركبي $BaCO_3$ و TiO_2 وبنسبة مولية (1:1) مع نقص في مركب (Sm_2O_3) وكما يأتي $Bal-xSmx\ TiO_2$ اذ إن قيم (x) المضافة بحدود $(x=0.1,0.2,0.5 mol\%)$. بمقدار (x) الذي يمثل النسبة المئوية الوزنية للمادة الشائبة المضافة وهي مركب $BaCO_3$

المجموعة الثالثة : وهي خليط لمركبي $BaCO_3$ و TiO_2 وبنسبة مولية [1:1] مع نقص في مركب (Yb_2O_3) وكما يأتي $Bal-xYbx\ TiO_2$ اذ إن قيم (x) المضافة بحدود $(x=0.1,0.2,0.5 mol\%)$. بمقدار (x) الذي يمثل النسبة المئوية الوزنية للمادة الشائبة المضافة وهي مركب $BaCO_3$

بعد إتمام خلط المجاميع الثلاث ومدة $(48\,hr)$ طبقت الخطوات الأتية في تحضير مادة تيتانيت الباريوم النقية والمشوبة وكما يأتي :

أولا : كبس خليط كل مجموعة بعد إضافة قطرات من محلول البولي ايثلين كلايكول (Bec) مادة رابطة $(Binder)$ بتسليط ضغط قدره $(240\ KN/cm)$ وبزمن $(2\,\min)$.

ثانيا : بعد ذلك وضعت النماذج في الفرن الكهربائي ورفع درجة حرارته إلى $(500\,^{\circ}C)$ وتثبيته عند هذه الدرجة مدة نصف ساعة للتخلص من المادة الرابطة [4] بعد ذلك رفعت درجة الحرارة إلى $(1300\,^{\circ}C)$ ومدة $(9\,hr)$ ثالثا : بعد إخراج النماذج من الفرن تم طحنها باستخدام هاون من العقيق (Agate mortar) ومن ثم إعادة كبسها وبالظروف أنفسها بالفقرة أولا .

رابعا : بعد ذلك تم تلبيد (Sintering) النماذج بوضعها بفرن أنبوبي مزود بجهاز سيطرة للتحكم ببرنامج عملية التلبيد ، تجري عملية التلبيد بمدى من الدرجات الحرارية من $(1250-1400\,^{\circ}C)$ وبمعدل تسخين $(5\,^{\circ}C/\min)$ ومددا من $(0.5-9\,hr)$ ثم تترك الأقراص داخل الفرن لكي تبرد وبمعدل تبريد $(5\,^{\circ}C/\min)$ ولقد لوحظ أن أفضل كثافة تم الحصول عليها هي عند تلبيد العينات بدرجة حرارة $(1300\,^{\circ}C)$ ومدة $(9\,hr)$.

بعد ذلك قيست المقاومية الكهربائية (electrical resistivity) لنماذج من مادة تيتانيت الباريوم المشوبة وغير المشوبة والنماذج المعرضة لحزمة النيوترونات السريعة وأشعة كاما وفي مدى درجات حرارة تتراوح من $(308-408K)$ ذلك باستخدام جهاز $(PM\,6303\,RCL\,meter)$ الذي يزود فولتية مستمرة $(D.C\,voltage)$ قدرها $(2\,volt)$ والمصنع من شركة $(Philips)$ وان مدى المقاومات التي يقيسها تتراوح بين $(10^{5}-10^{12}\,\Omega)$ كذلك تم في هذا القياس طلاء سطحي كل أنموذج بطبقة رقيقة من الالمنيوم وربط كل أنموذج بسلكين موصلين باستخدام معجون الفضة (Silver Paste) وذلك لايصالهما مع قطبي الجهاز لاجراء القياسات .

عمليات التشعيع

أولا : تشعيع النماذج باشعة كاما Gamma-Ray

في هذا الجانب تم استخدام احد المصادر النظائرية (Isotopic source) لأشعة كاما وهو نظير الكوبلت $(CO-60)$ الذي تحتويه خلية كاما نوع (Gamma cell-220) كندية الصنع التي تعطي جرعة (dosage) قدرها $(0.347\,M\,Rad/hr)$. إن نظير الكوبلت $(CO-60)$ يبعث أشعة كاما بطاقتين $(51.332MeV, 1.173MeV)$ ، اذ عرضت النماذج المخصصة لأشعة كاما لجرعة تكاملية (Integrated dosage) قدرها $(1.5\times102\,M\,Rad)$.

ثانيا : التشعيع بالنيوترونات السريعة متعددة الطاقة Fast neutron

لقد تم تشعيع بعض النماذج من مادة تيتانيت الباريوم النقية بالنيوترونات السريعة متعددة الطاقة وقد استخدم لهذا الغرض احد أنواع المصادر النيوترونية النظائرية وهو مصدر الامرشيوم- برليوم [6] $Am-Be\,241$ ، لقد تم تعريض النماذج لهذا المصدر بفيض تجميعي Integrated flux قدره $(21012\times1.06n/cm)$.

ثالثا : التشعيع بالنيوترونات السريعة أحادية الطاقة $(14\,MeV)$.

لقد عرضت بعض النماذج لحزمة النيوترونات ذي طاقة أحادية $(14\,MeV)$ (monoenergetic) وذلك باستخدام المولد النيوتروني (Neutron generator) . وهو عبارة عن منظومة يتم بوساطتها توليد نيوترونات سريعة أحادية الطاقة وبحاصل نيوتروني قدره $1011n/S$ إن المولد المستخدم من نوع $(T-400)$ ومن صنع شركة (AID) الفرنسية [7]لذا شععت النماذج المخصصة لهذا الغرض بفيض قدره $(1010\times3.3n/cm)$.

النتائج والمناقشة

لقد استخدمت المعادلة (1) لحساب المقاومية الكهربائية للنماذج المحضرة [10] .

يمثل الشكل (1) تغير المقاومية الكهربائية مع درجة الحرارة لمادة $BaTiO_3$ غير مشعة و المشعة ، يبين الشكل إن تعريض مادة $BaTiO_3$ إلى حزمة النيوترونات السريعة وبطاقة $(5\,MeV\ ,\ 14\,MeV)$ وأشعة كاما أدى إلى زيادة المقاومية الكهربائية ، لكن النيوترونات السريعة بطاقة $(5\,MeV)$ أدت إلى زيادة المقاومية الكهربائية بدرجة اكبر مما أحدثته النيوترونات السريعة بطاقة $(14\,MeV)$ وهذا يعود إلى الفرق في الفيض النيوتروني التي تعرضت له تلك العينات ،اذ تم تعريض العينات ذي الطاقة $(5\,MeV)$ إلى فيض نيوتروني اكبر بكثير من تلك التي تعرضت له العينات ذو الطاقة $(14\,MeV)$. إن زيادة المقاومية الكهربائية بعد التشعيع قد يفسر على أساس أن الإشعاع يؤدي إلى تكوين عيوب بلورية (Crystal defects) سطحية وعميقة التي تعمل مراكزا لقنص حاملات الشحنة (Carrier-Capture Centers) ومن ثم زيادة المقاومية الكهربائية ونتائج هذه القيم مبينة في الجدول (1).

نلاحظ من الشكلين (2) و(3) إن إضافة مركبي Sm_2O_3 , Yb_2O_3 لم يغير من نمط تغير المقاومية الكهربائية مع درجة الحرارة وبمختلف التراكيز المضافة. أما الشكل (4) فيبين تغير المقاومية الكهربائية مع التراكيز المضافة من مركبي Sm_2O_3 , Yb_2O_3 إلى مادة $BaTiO_3$ وفي درجة حرارة $(308\,K_0)$ يتضح من هذا الشكل إن مركبي Sm_2O_3 , Yb_2O_3 يتصرفان بالكيفية نفسها بشكل كبير جدا اذ إن إضافة المركبين أدى إلى هبوط المقاومية الكهربائية لتصل إلى أدنى قيمة لها عند التركيز $(0.2\,\%mol)$ وعند زيادة التركيز فوق ذلك فان المقاومية الكهربائية تعود للزيادة مرة أخرى .

إن هذا السلوك يمكن تفسيره على إن إضافة تراكيز واطئة $(\leq 0.2\%mol)$ من المركبين تؤدي إلى حدوث نقص في الأوكسجين مما يؤدي إلى خفض المقاومية الكهربائية .أما زيادة التركيز فوق ذلك سيؤدي إلى هبوط كبير في الحجم الحبيبي ومن ثم إلى زيادة المقاومية الكهربائية مرة أخرى أو بمعنى آخر فان غاز الأوكسجين معناه (فجوات) ووجود هذه الفجوات يقلل الكثافة ويزيد المسامية لذا فان وجود إضافة من Sm_2O_3 , Yb_2O_3 (نوى صغيرة) سوف تستقر بالفجوات ومن ثم سيؤدي إلى قلة المقاومية . أما عند التراكيز العالية اكبر من (0.2) سيؤدي إلى حدوث عيوب بلورية تعمل مراكز لقنص حاملات الشحنة ومن ثم زيادة المقاومية ونتائج هذه القيم مبينة في الجدول (1) .

الاستنتاجات

اولاً : ان آلية الضرر الذي احدثته النيوترونات السريعة واشعة كاما في مادة تيتايت الباريوم تتمثل بحدوث تلف في التركيب البلوري لهذه المادة والناتج من عملية تصادم جسيمات هذه الاشعاعات مع حبيبات المادة مما ادى الى زيادة المقاومية الكهربائية من $(6.20\times10^8\ ohm.cm)$ الى $(17\times10^8\ ohm.cm)$ و $(8.48\times10^8\ ohm.cm)$ و $(9.89\times10^8\ ohm.cm)$ على التوالي عند درجة حرارة $(308k)$.

ثانياً : ان اضافة مركبي Yb_2O_3 و Sm_2O_3 يؤدي الى نقص المقاومية الكهربائية الى ان تصل الى ادنى قيمة لها $(0.78\times10^8\ ohm.cm)$ و $(0.89\times10^8\ ohm.cm)$ على التوالي عند تركيز $(0.2\,\%mol)$ وعند زيادة التركيز فوق ذلك تعود المقاومية للزيادة الى ان تصل الى $(15.47\times10^8\ ohm.cm)$ و $(12.99\times10^8\ ohm.cm)$ على الوالي عند تركيز $(0.5\,\%mol)$ عند درجة حرارة $(308k)$.

ان هذا السلوك يمكن تفسيره على ان اضافة تراكيز واطئة $(\leq 0.2\%mol)$ من المركبين تؤدي إلى حدوث نقص في الأوكسجين مما يؤدي إلى خفض المقاومية الكهربائية. أما زيادة التركيز فوق ذلك فسيؤدي إلى هبوط كبير في الحجم الحبيبي ومن ثم إلى زيادة المقاومية الكهربائية .

References

1- Galasso , F.S. (1969) "International Series of monographs in solid state physics" vol.5 pergamon press ..

2- Dekker , A.J. (1957) "Solid state physics" prentice-Hall , Ins .

3- الجبوري ، وگاع فرحان والحياني، فهر غالب(1985) " الخواص الكهربائية والمغناطيسية للمواد " وزارة التعليم العالي والبحث العلمي (جامعة الموصل).

4- Karen L. Kavanag . (2000)Can. J. Phys., Vol. 78 .

5. Mark, H.F. and Gaylord ,N.G. (1971) "Encyclopedia of polymer science and engineering" 2nd Ed.Vol.5 :531

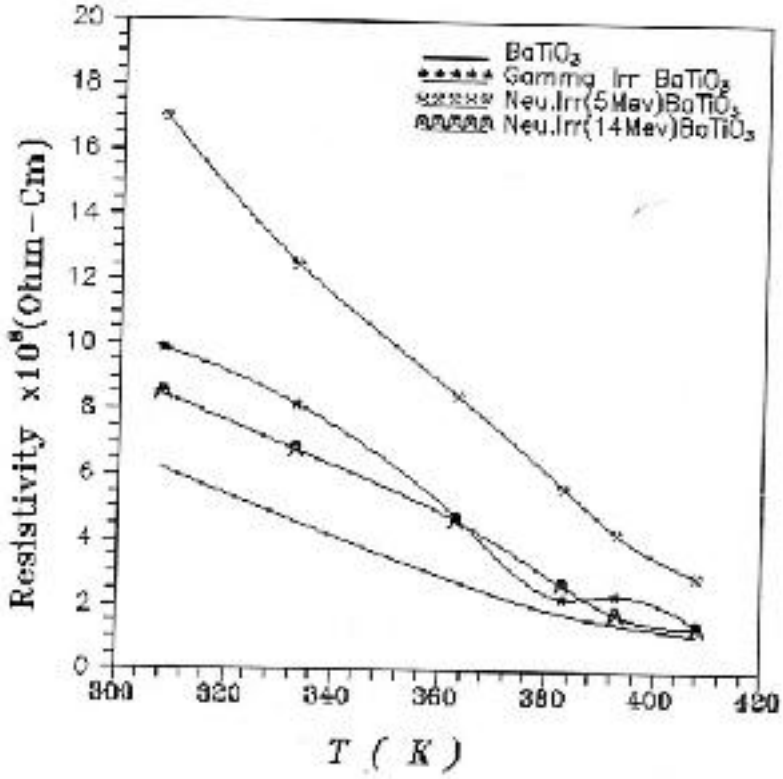
6.Senor, D.(1987)"ElectricalPropertiesmaterials", Academic press, New York.

7. Syamaprasad,U .; Galgali ,R.K. and Mohanty ,B.C. (1988) " Capacitor Ceramic in pure and Doped Ba0.71Sr0.29 TiO3 " Orrisa , India , Vol.7 (5,6)

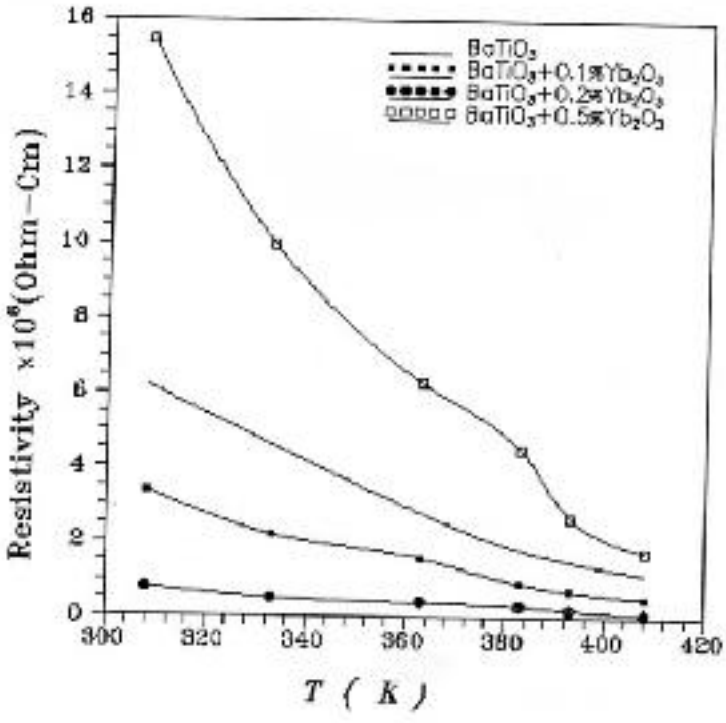
8. Tsoulfanidis, N. (1983) "Measurement and Detection of Radition . Hemisphere publishing Co-Washington.

جدول (1) : قيم المقاومية الكهربائية مع تركيز الشوائب المضافة لمادة $BaTiO_3$ عند درجة حرارة $(308k)$.

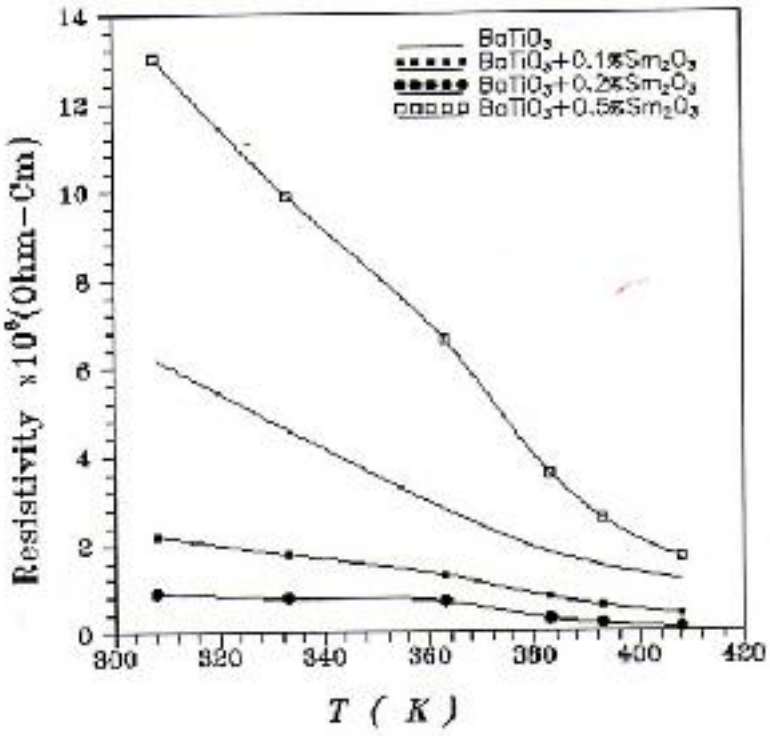
Concentration $(mol\%)$	Resesistivity (ohm.cm) $BaTiO_3 + Yb_2O_3$	Resesistivity (ohm.cm) $BaTiO_3 + Sm_2O_3$
0.1	3.37×10^8	2.19×10^8
0.2	0.78×10^8	0.89×10^8
0.5	15.47×10^8	12.99×10^8



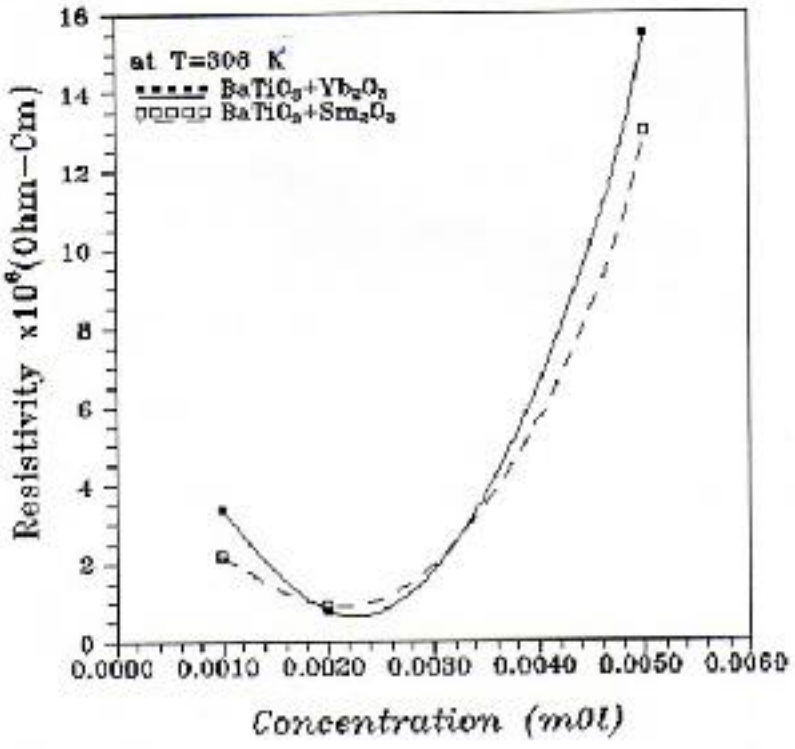
الشكل (1) : المقاومية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة لمادة $BaTiO_3$ المشععة وغير المشععة



الشكل (2) : المقاومية الكهربائية كداله لدرجة الحرارة لمادة $BaTiO_3$ المشوبة بمركب Yb_2O_3 .



الشكل (3) : المقاومية الكهربائية كداله لدرجه الحراره $BaTiO_3$ المشوبة بمركب Sm_2O_3 .



الشكل (4): تغير المقاومية الكهربائية مع تركيز الشوائب المضافة لمادة $BaTiO_3$ عند درجة حرارة $(308k)$.