

## بررسی اثر افزودن اکسید نایوبیم نانومتری بر خواص الکتریکی تیتانات باریم تهیه شده به روش پخت پلاسمای جرقه‌ای (SPS)

حسین اسلامی شاهد<sup>۱</sup>، علی اکبر فراشیانی<sup>۱\*</sup> و تورج عبادزاده<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، کرج، ایران

۲- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۵/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۶/۱۲

### چکیده

در این تحقیق، اثر افزودن اکسید نایوبیم نانومتری بر خواص الکتریکی تیتانات باریم بررسی شد. بدین منظور مقادیر ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۶ درصد مولی اکسید نایوبیم به تیتانات باریم اضافه شده و با استفاده از روش پخت پلاسمای جرقه‌ای، قطعاتی در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ °C تهیه شده و در نهایت ویژگی‌های آن توسط الگوی پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه LCR-meter مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج الگوی پراش پرتو X هیچ گونه تجزیه فازهای اولیه و تشکیل فازهای جدید را نشان نمی‌دهد و همچنین در تصاویر میکروسکوپ الکترونی دیده می‌شود که با افزایش درصد مولی اکسید نایوبیم، اندازه دانه‌های تیتانات باریم روند کاهشی دارد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که نمونه حاوی ۳/۰ درصد مولی از اکسید نایوبیم پخت شده در دمای ۱۳۰۰ °C دارای بیشترین چگالی (۰/۹۹/۵) است و همچنین ثابت دی‌الکتریک آن ۶۳۰۰ است و نمونه حاوی ۵/۰ درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده در دمای ۱۱۰۰ °C دارای بهترین خواص PTCR را دارد.

**واژه‌های کلیدی:** تیتانات باریم، پلاسمای جرقه‌ای، ثابت دی‌الکتریک، PTCR.

### ۱- مقدمه

میکرونی، گذردهی نسبی با کاهش سایز ذرات افزایش می‌یابد و در حدود یک میکرون (۱ μm) به حداکثر مقدار خود می‌رسد [۳]. بیشترین مقدار گذردهی الکتریکی گزارش شده برای تیتانات باریم که توسط روش‌های معمولی پخت شده است، در محدوده ۶۰۰۰-۴۰۰۰ قرار دارد [۳]. با این وجود، اخیراً والدز-ناوا و همکارانش با استفاده از روش پخت پلاسمای جرقه‌ای قطعات تیتانات باریم نانومتری (۲۵۰ nm) ساختند که گذردهی الکتریکی

تیتانات باریم (BaTiO<sub>3</sub>:BT) دارای خواص دی‌الکتریکی (ε=۳۵۰۰) و پیزو الکتریکی (۱۹۰ pC/N) عالی است. در نتیجه از تیتانات باریم در کاربردهای متنوعی مثل خازن‌های چند لایه استفاده می‌شود [۱،۲]. علاوه بر این، تلاش‌های بی‌وقفه‌ای برای بهبود خواص آن به عنوان یک سرامیک پیزوالکتریک بدون سرب وجود دارد. در تیتانات باریم

\* عهده‌دار مکاتبات: علی اکبر فراشیانی

نشانی: کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۶۳-۶۷۰۲۲۸۵، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۰۴۱۳۹، پست الکترونیکی: farashiani@yahoo.com

جدول ۱: مقادیر گذردهی عظیم سرامیک‌های دی‌الکتریک مختلف حاوی تیتانات باریم.

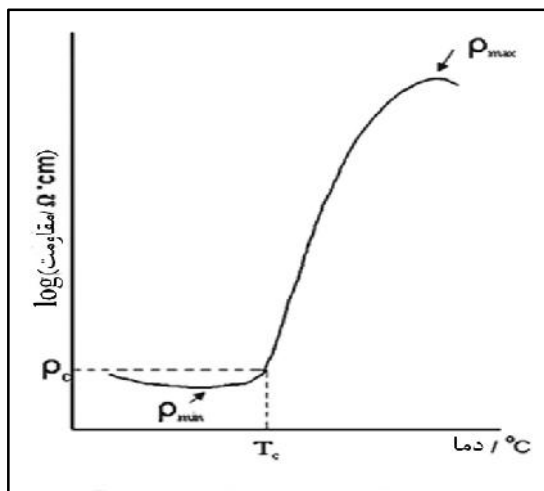
مرجع	گذردهی/تلفات (kHz.RT)	دمای پخت (°C)/زمان	روش پخت	ماده
ولدز-ناوا و همکاران [۴]	۰/۱، ۱۰ <sup>۴</sup>	۳/۱۰۵۰ دقیقه	SPS	BT
گولمنت-فریچ و همکاران [۶]	۰/۱-۰/۷، ۱۰ <sup>۶</sup>	۳/۱۰۵۰ دقیقه	SPS	BT <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> TiO <sub>3-x</sub>
پچارومن و همکاران [۷]	۰/۰۵، ۷×۱۰ <sup>۴</sup> (۱۰ kHz)	(i) ۲/۵۰۰ ساعت، (ii) ۲/۱۳۰۰ ساعت	PS	BT-Ni
سوبرامانیا و همکاران [۵]	۰/۱، ۱/۲×۱۰ <sup>۴</sup>	۲۰/۱۰۰۰-۱۲۰۰ ساعت	PS	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
وو و همکاران [۹]	۰/۰۷۴، ۶/۱×۱۰ <sup>۵</sup> (۵۰ °C)	۱/۱۳۵۰ دقیقه	SPS	Ba(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> -CNT
هیوسکوهان و همکاران [۱۰]	۶/۹۰۱، ۳/۰×۱۰ <sup>۵</sup>	۳۰/۱۳۲۰ دقیقه	MWS	BT

اصلاح کرد. اضافه و جایگزین کردن کاتیون‌های جانشین می‌تواند تاثیرات زیر را داشته باشد:

- تغییر دمای کوری و دیگر دماهای انتقالی
  - محدود کردن حرکت دیوار سامان الکتریکی
  - ایجاد فازهای ثانویه یا غیریکنواختی ترکیبی
  - کنترل اندازه بلورک‌ها
  - کنترل میزان اکسیژن و ظرفیت یون تیتانیم [۱۲].
- هنگامی که کاتیون‌های جایگزین شونده با ظرفیت بالاتر، در مقادیر بیش از ۰/۳٪ کاتیونی افزوده می‌شوند، مثلاً La<sup>3+</sup> به جای Ba<sup>2+</sup> یا Nb<sup>5+</sup> به جای Ti<sup>4+</sup>، معمولاً از رشد بلور جلوگیری می‌کنند. این امر باعث افزایش گذردهی الکتریکی در زیر دمای کوری می‌شود [۱۲]. همچنین اندازه ذرات بلور با شرایط پخت کنترل می‌شود. بنابراین جایگزینی کاتیون با ظرفیت بالاتر و همچنین استفاده از روش پخت پلاسمای جرقه‌ای بطور همزمان، می‌تواند تاثیر بسزایی بر کنترل رشد ذرات داشته باشند. تنها تحقیق صورت گرفته در این رابطه، توسط گولمنت و همکارانش [۶] صورت گرفته که از اکسید لانتالوم به عنوان افزودنی استفاده شده است. در این حالت یون لانتالوم جایگزین یون باریم شده است. تغییرات گذردهی الکتریکی BT بر حسب دما به علت جابجایی یون

آن در سرامیک‌های دی‌الکتریکی چون تیتانات کلسیم-مس (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) [۵]، BT<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3-x</sub> [۶]، کامپوزیت BT-Ni [۷] و Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-CNTs [۸] که به ترتیب با روش‌های پخت معمولی و روش پلاسمای جرقه‌ای پخت شده‌اند، گزارش شده‌اند. چنین گذردهی بزرگی با نام گذردهی عظیم شناخته می‌شود. در جدول ۱ مقادیر گذردهی عظیم سرامیک‌های دی‌الکتریک مختلف حاوی تیتانات باریم بدست آمده توسط دیگر محققان جمع آوری شده است. در روش‌های پخت سریع مثل روش پخت پلاسمای جرقه‌ای، اتمسفر احیایی (خلا) حین پخت، باعث تجمع جاهای خالی اکسیژنی و دیگر حامل‌های بار (الکترون، حفره و غیره) در مرزخانه‌ها می‌شود، بنابراین منجر به پلاریزاسیون سطح مشترک شده و گذردهی الکتریکی را در سرامیک‌های پخت شده بهبود می‌دهد [۴]. همچنین در این روش به علت اینکه قطعه تحت فشار بوده و پلاسمای جرقه‌ای سبب افزایش دمای مرزخانه‌ها تا ۱۰۰۰۰ °C می‌شود، قطعه در مدت زمان اندک پخت شده و به این طریق از رشد ذرات تیتانات باریم تا حدودی جلوگیری می‌شود [۱۱]. یک مزیت مهم سرامیک‌های فروالکتریک چون تیتانات باریم این است که به راحتی می‌توان خواص آنها را با تنظیم ترکیب و ریزساختار

دمای انجام استحاله را افزایش داده و محدوده کاربردی قطعات تیتانات باریم را افزایش دهد. پدیده مقاومت با ضریب دمایی مثبت در نیمه‌های دوپ شده تیتانات باریم مشاهده شده است. تیتانات باریم بطور معمول یک عایق است. اما بعد از دوپ کردن عناصر دهنده سه ظرفیتی مثل Y، Sb، La، که جانشین  $Ba^{2+}$  می‌شوند یا عناصر دهنده پنج ظرفیتی مثل Ta و Nb که جانشین یون  $Ti^{4+}$  می‌شوند، به یک نیمه‌هادی تبدیل می‌شود [۱۳]. رفتار غیرعادی تیتانات باریم دوپ شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در حالتی که کاتیون‌های جایگزین با ظرفیت‌های بالاتر، کمتر از ۰/۳ درصد کاتیونی افزوده شود، تیتانیم باریم را از یک عایق به یک نیمه‌هادی تبدیل می‌کند. هر چه اختلاف مقاومت در دمای محیط با دمای کوری بیشتر باشد، آن قطعه ساخته شده از خاصیت PTCR بالاتری برخوردار است. برخلاف قطعه ساخته شده با خاصیت دی‌الکتریک که نیاز به دانسیته بالا و کنترل رشد دانه مد نظر می‌باشد، در قطعات ساخته شده جهت خاصیت PTCR با مقادیر کم کاتیون‌های جایگزین در ابتدا به دنبال نیمه‌هادی کردن قطعه و در ادامه رسیدن به ساختار متخلخل و رشد دانه می‌باشیم [۱۳].



شکل ۱: رفتار معمول مقاومت-دمای یک PTCR بر پایه تیتانات باریم [۱۳].

تیتانیم درون شبکه کریستالی BT، بزرگ است. یون نایوبیم جایگزین شده در مکان یون تیتانیم، چون نسبت به یون تیتانیم سنگین تر است، تغییرات گذردهی الکتریکی BT بر حسب دما را کاهش می‌دهد [۶]. ویژگی‌های دی‌الکتریکی یک ماده کاملاً تحت تاثیر چگالی آن است. بنابراین در نمونه‌های تیتانات باریم دوپ شده با نایوبیم، انتظار می‌رود تیتانات باریم که دارای ساختار پروسکایت است و از هشت وجهی‌های  $BO_6$  تشکیل شده است. در این ساختار، یون تیتانیم در امتداد محور عمودی هشت وجهی قرار دارد. در دمای محیط یون تیتانیم دقیقاً در مرکز این هشت وجهی نیست و بدین طریق سبب می‌شود که برآیند بارهای مثبت و منفی حاصل از بار یون‌های مثبت و منفی بر روی هم قرار نگیرند و تیتانات باریم در دمای محیط دارای داپیل ذاتی باشد. به علت دارا بودن داپیل ذاتی و قابلیت پلازاسیون آن، تیتانات باریم از ثابت دی‌الکتریکی بالایی برخوردار است. با افزایش دما، به علت افزایش تحرکات اتمی، قابلیت پلازاسیون تیتانات باریم افزایش یافته و هر چه دما افزایش می‌یابد، ثابت دی‌الکتریک هم افزایش می‌یابد. اما در دمایی متناسب به دمای کوری، از نظر انرژی، یون تیتانیم تمایل دارد که دقیقاً در مرکز هشت وجهی‌های  $BO_6$  قرار گیرد. در این حالت ساختار از تراگونال به مکعبی تبدیل شده و برآیند بارهای مثبت و منفی حاصل از بار یون‌های مثبت و منفی دقیقاً بر روی هم قرار گرفته و داپیل‌های آن از بین رفته و بدین ترتیب تیتانات باریم خاصیت فروالکتریکی خود را از دست داده و به یک پاراالکتریک تبدیل می‌شود. بنابراین ثابت دی‌الکتریک آن به یکباره افت می‌کند. نایوبیم عنصری ۵ ظرفیتی است که می‌تواند وارد ساختار کریستالی پروسکایت تیتانات باریم شده و مواضع یون تیتانیم را در ساختار اشغال کند. یون نایوبیم، یونی سنگین تری نسبت به یون تیتانیم بوده و تحرکات اتمی کمتری نسبت به آن دارد. بنابراین می‌تواند تا حدودی از استحاله تراگونال به کیوبیک جلوگیری کرده و

وایس که در رابطه ۴ آمده است، تبعیت می کند.

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (4)$$

در این رابطه، C ثابت کوری و T دمای مطلق است. با ترکیب روابط ۲ و ۴ در رابطه ۳ می توان به رابطه ۵ دست یافت.

$$\rho = A \exp \left[ \frac{e^2 N_s^2}{8 \varepsilon_0 N_d k C} \left( 1 - \frac{T_C}{T} \right) \right] \quad (5)$$

در دماهای بالاتر از دمای کوری، زمانی که تیتانات باریم دوپ شده در فاز پارا الکتریک خود قرار دارد، ضریب گذردهی مرزخانه که از قانون کوری-وایس تبعیت می کند، با افزایش دما، کاهش می یابد.

بنابراین سد پتانسیل متناظر با آن به همان نسبت افزایش یافته و منجر به افزایش شدید مقاومت ویژه می شود. طبق معادله ۳ مقاومت ویژه به صورت نمایی به سد پتانسیل وابسته است. انرژی الکترونهای حبس شده در مرزخانه با افزایش دما همراه با سد پتانسیل افزایش می یابد. زمانی که انرژی الکترونهای به دام افتاده به انرژی تراز فرمی می رسد، این الکترونها شروع به جهش به باند هدایت می کنند و منجر به افت در افزایش  $\Phi_0$  و  $\rho$  شده و در نهایت هدایت افزایش می یابد. همچنین این تئوری می تواند پدیده ضریب دمایی منفی مقاومت را هنگام عبور از نقطه  $\rho_{max}$  در محدوده دمایی بالا توجیه کند.

با این وجود، مدل هیوانگ نمی تواند به درستی پدیده PTCR را در دماهای کمتر از دمای کوری توجیه کند. بنابراین جانکر [۱۴] با مدل خود به تکمیل آن پرداخت. در دماهای کمتر از دمای کوری، تیتانات باریم هنوز یک فروالکتریک است و هر بلور در جهت محور تراگونال قطبی (پلاریزه) شده است. جهت پلاریزاسیون از یک دانه به دانه دیگر متفاوت می باشد. زیرا دانههای مجاور هم دارای جهت گیری کریستالی متفاوتی نسبت به هم هستند. بنابراین، این پلاریزاسیون یک بردار نرمال پلاریزاسیون کلی روی مرزخانه ایجاد می کند که سبب تشکیل بار الکتریکی سطحی روی مرز

قابل پذیرش ترین مدل برای بیان رفتار PTCR در تیتانات باریم دوپ شده با عناصر دهنده، مدل هیوانگ-جانکر است که توسط هیوانگ مطرح [۱۳] و توسط جانکر [۱۴] تعمیم داده شد. این مدل بیان می کند که یک لایه دو بعدی (مضاعف) از تله های الکترونی، به عنوان مثال حالت های پذیرنده، در امتداد مرزخانه های تیتانات باریم وجود دارد که خواص متفاوتی نسبت به فاز بالک از خود نشان می دهد. سد پتانسیل  $\Phi_0$  که لایه مضاعف الکترونی ایجاد شده در امتداد مرزخانه سبب به وجود آمدن آن شده است، به عنوان گیرنده عمل کرده و الکترون ها را از بالک دانه جذب کرده و منجر به ایجاد لایه ای تهی از الکترون با ضخامت b می شود. رابطه بین دانسیته الکترونهای به دام افتاده در مرزخانه و ضخامت لایه تهی از الکترون با رابطه ۱ بیان می شود.

$$b = \frac{N_s}{2N_d} \quad (1)$$

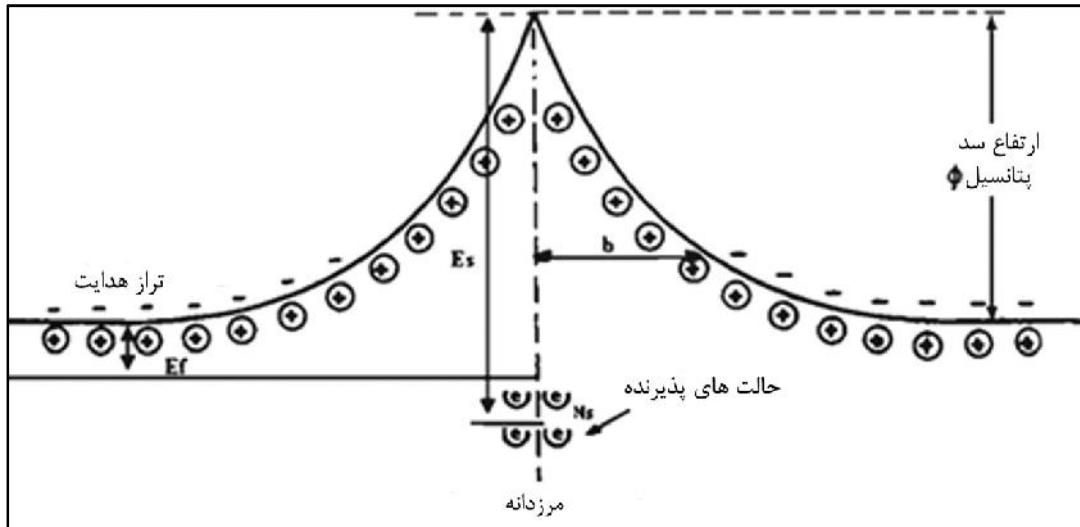
در این رابطه،  $N_s$  غلظت الکترونهای به دام افتاده و  $N_d$  غلظت حامل های بار است. این لایه تهی از الکترون سبب ایجاد سد مردانه ای  $\Phi_0$  می شود که توسط رابطه ۲ توصیف می شود.

$$\Phi_0 = \frac{e^2 N_s^2}{8 \varepsilon_0 \varepsilon_{gb} N_d} \quad (2)$$

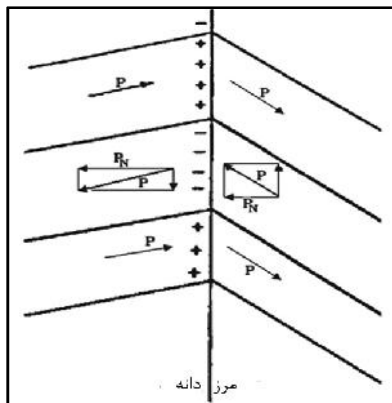
در این رابطه e بار الکتریکی،  $\varepsilon_0$  ضریب گذردهی خلاء و  $\varepsilon_{gb}$  ضریب گذردهی نسبی مناطق مرزخانه ای است. مقاومت ویژه کلی  $\rho$  توسط رابطه ۳ به ارتفاع سد پتانسیل وابسته است.

$$\rho = A \exp \left( \frac{\Phi_0}{kT} \right) \quad (3)$$

در این رابطه A فاکتور هندسی و k ثابت بولتزمن است. از آنجایی که تیتانات باریم یک فروالکتریک است، بالاتر از دمای کوری آن، ثابت دی الکتریک آن  $\varepsilon$  از قانون کوری-



شکل ۲: لایه مضاعف الکتریکی در مرزدانه،  $E_s$  انرژی الکترون به دام افتاده،  $E_f$  انرژی تراز فرمی،  $N_s$  غلظت الکترون‌های به دام افتاده و  $b$  عرض لایه تهی از الکترون است [۱۴].



شکل ۳: سامان‌های فروالکتریک در مرزدانه،  $P$  جهت پلاریزاسیون ذاتی و  $P_N$  جزو نرمال  $P$  است.

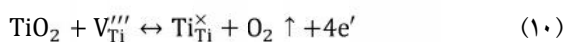
دانه‌ها می‌شود (شکل ۳). با این وجود، مدل هیوانگ نمی‌تواند به درستی پدیده PTCR را در دماهای کمتر از دمای کوری توجیه کند. بنابراین جانکر [۱۴] با مدل خود به تکمیل آن پرداخت. در دماهای کمتر از دمای کوری، تیتانات باریم هنوز یک فروالکتریک است و هر بلور در جهت محور تراگونال قطبی (پلاریزه) شده است. جهت پلاریزاسیون از یک دانه به دانه دیگر متفاوت می‌باشد. زیرا دانه‌های مجاور هم دارای جهت گیری کریستالی متفاوتی نسبت به هم هستند. از اینرو، این پلاریزاسیون یک بردار نرمال پلاریزاسیون کلی روی مرزدانه ایجاد می‌کند که سبب تشکیل بار الکتریکی سطحی بر روی مرزدانه‌ها می‌شود (شکل ۳). در نواحی با بار سطحی منفی، که تقریباً ۵۰٪ مناطق مرزدانه‌ای را تشکیل می‌دهند، وابسته به طبیعت ماده فروالکتریک، ارتفاع سد پتانسیل کاهش یافته و یا بطور کل از بین می‌رود. بنابراین منجر به از بین رفتن مقاومت ویژه مرزدانه در آن نواحی می‌شود. مسلماً در نیم دیگر نواحی که دارای بار الکتریکی مثبت هستند، پتانسیل بزرگ‌تر خواهد بود. بنابراین، چون الکترون‌های باند هدایت تمایل دارند که از مسیری با کمترین سد پتانسیل عبور کنند، پس در این حالت کل ماده مقاومت کمی خواهد داشت. در سرمایه‌های PTCR تیتانات باریم دوپ شده با عناصر دهنده، مدل هیوانگ-جانکر بطور واضح تغییرات مقاومت

ویژه با دما را در پدیده PTCR بیان می‌کند. بر اساس این مدل، اثر PTCR با افزایش سد پتانسیل که تحت تاثیر الکترون‌های به دام افتاده (از دهنده‌های یونیزه شده) توسط انواع و اقسام پذیرنده‌ها مثل تعدادی از عناصر  $d^{3d}$  [۱۵]، گازهایی که جذب شیمیایی شده [۱۶] و یا جای خالی کاتیونی است [۱۷] افزایش می‌یابد. این سدهای پتانسیل مقاومت مرزدانه را نسبت به خود دانه افزایش می‌دهند. با این وجود مدل هیوانگ-جانکر بطور کامل نمی‌تواند مکانیزم تغییر رفتار PTCR را در اثر افزودن دوپنت‌های مختلف و به مقدار متفاوت را بیان کند و یا اثر تغییر در فرآیندهای ساخت را بر این رفتار شرح دهد. این باور وجود دارد تیتانات باریم

کاتیونی است که نقش تله‌های الکترون را ایفا کرده و منجر به افزایش سد پتانسیل در مرزدهانه‌ها می‌شود.

چن و همکارانش [۱۹]، با استفاده از مطالعات ریزساختاری تیتانات باریم حاوی مقدار زیاد دوپنت دهنده، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، این چنین استنباط کرده‌اند که عیوب ناشی از جای خالی کاتیون‌های تیتانیم بسیار مطلوب‌تر از عیوب کاتیون‌های باریم هستند. ارجحیت جاهای خالی تیتانیم بوسیله شبیه‌سازی اتمی هم تایید شده است که نشان می‌دهد انرژی تشکیل آنها از انرژی تشکیل جاهای خالی باریمی کمتر است [۲۰].

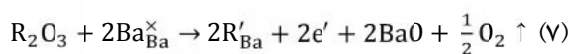
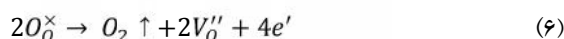
اسمیث [۲۱]، بیان می‌کند که واکنش‌های ۷ و ۸ می‌توانند با یک واکنش تبادلی همراه باشند که در آن اگر اکسیژن اضافی خارج شود، بار الکتریکی مراکز دهنده توسط الکترون‌ها جبران می‌شود.



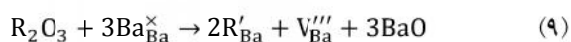
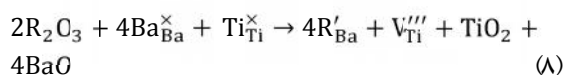
واضح است که جبران الکترون در شرایط احیایی حین پخت پدید می‌آید که ناشی از فقدان اکسیژن است. در حالی که جبران یونی که توسط تولید جاهای خالی Ti به وجود می‌آید، در اتمسفر اکسیدی پدید می‌آید. این تئوری به خوبی مشاهدات مربوط به تیتانات باریم دوپ شده با مقادیر اندک دوپنت‌های دهنده را که در اتمسفر معمولی هوا ساخته شده‌اند و به آرامی سرد شده یا در دماهای کمتر آبیله شده و بطور سطحی یا بطور کامل اکسید شده و به یک عایق تبدیل می‌شود. اما اگر از دمای پخت به سرعت سرد شود، به علت انجماد در ترکیب از وقوع اکسیداسیون دوباره در دماهای پایین جلوگیری شده و قطعه حاصل مقاومت ویژه کمی در دمای محیط خواهد داشت. در مواقعی که غلظت دوپنت بالاست، فقط اگر مواد به حد کافی احیا شوند، به نیمه‌هادی تبدیل می‌شوند.

آنالیز کمی [۲۲]، تبادل اکسیژنی تیتانات باریم دوپ شده حاوی اجزا دهنده تحت شرایط تعادلی و غیرتعادلی توسط

حاوی دوپنت‌های دهنده، در ابتدا با افزایش غلظت دوپنت، مقاومت کاهش می‌یابد. بطور کلی این رفتار به یک مکانیزم اصلاح الکتریکی نسبت داده می‌شود که سبب ایجاد ویژگی نیمه‌هادی نوع n می‌شود [۱۷]. با انتخاب یک یون سه ظرفیتی ( $R^{3+}$ ) به عنوان دوپنت دهنده، با توجه به معادله ۶، در شبکه تیتانات باریم الکترون‌های آزاد تولید می‌شود.

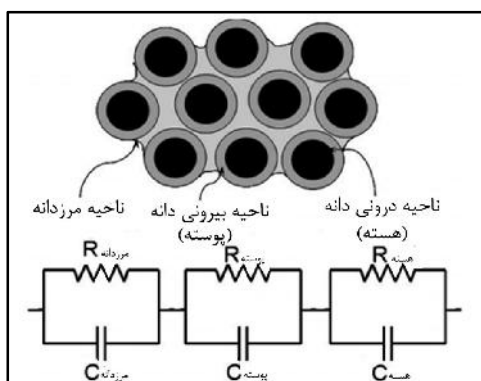


بر اساس معادله ۶، الکترون‌های آزاد توسط نقصان اکسیژن پدید می‌آیند که علت آن پخت در دمای بالا و یا وجود اتمسفر احیایی حین پخت است [۱۶]. براساس معادله ۷ تولید الکترون با جانشینی یون سه ظرفیتی R با یون باریم همراه است. با این وجود، اگر یک شیف به مکانیزم جبران یونی (جبران جای خالی کاتیونی) در مقادیر بالای غلظت دهنده پدید آید. در این پدیده به علت عدم تحرک جای خالی کاتیونی، مقاومت ویژه در دمای محیط افزایش می‌یابد. این مدل اولین بار توسط جانکر و هاوینگا [۱۸]، مطرح شد که معادلات مربوط به آن در معادلات ۸ و ۹ مشاهده می‌شود.



با توجه به معادلات ۸ و ۹، جاهای خالی باریم و یا تیتانیم در مرزدهانه‌ها پدید آمده و حین پخت از مرزدهانه به درون دانه نفوذ می‌کند. به علت این که سرعت نفوذ جاهای خالی کاتیونی در دانه‌ها و در دمای بالا بسیار کم است، این پدیده منجر به ایجاد نمونه‌ای با پروفایل الکتریکی غیرهموزن در دانه‌ها می‌شود. علت وقوع این رفتار وجود جاهای خالی

نیمه‌هادی باقی می‌ماند و علت آن فقدان اکسیژن است. مدار معادلی که برای مدل کردن چنین قطعاتی استفاده می‌شود، شامل اجزا مقاومت و خازن موازی برای هر ناحیه است، که با هم به صورت سری متصل شده‌اند [۲۵].



شکل ۴: شماتیک ریزساختار الکتریکی سرامیک PTCR  
تیتانات باریم، مدار معادل مورد استفاده برای مدل کردن داده‌های طیف سنجی اِمپدانس [۲۵].

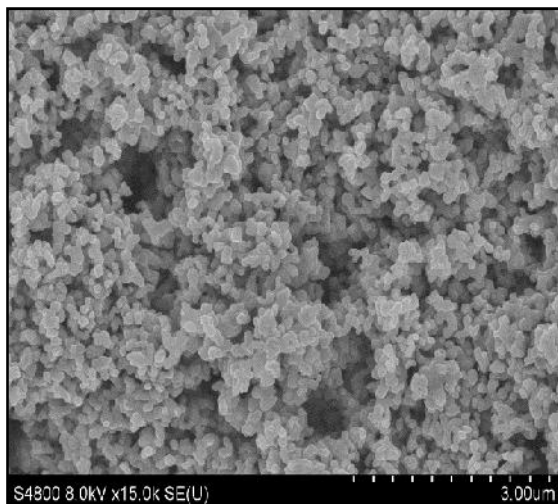
ساختار غیرهموژن سیستم دانه‌ای تیتانات باریم شده با اجزا دهنده را می‌توان بطور غیر مستقیم به وسیله ساختار غیرهموژن الکتریکی آن و بطور مستقیم به وسیله تصویربرداری میکروسکوپ اتمی به اثبات رساند [۲۶]. اجزایی بر پایه مواد دارای مقاومت با ضریب دمایی مثبت (PTCR)، کاربرد گسترده‌ای در همه رشته‌های مهندسی دارد. مقاومت‌های با ضریب دمایی مثبت ساخته شده از نیمه‌هادی‌های دوپ شده تیتانات باریم می‌توانند به عنوان ادوات سویچینگ و یا گرمکن‌های با حرارت ثابت در مدارات الکترونی مورد استفاده قرار گیرند. از دیگر کاربردهای مهم، ترمیستورهای PTC می‌توان به ادوات اندازه‌گیری، سنسور و کنترل دما یا پارامترهای مربوط به آن اشاره کرد. این PTCها در میان تمام سنسورهای حرارتی در دسترس، از بزرگ‌ترین ضریب حرارتی مقاومتی برخوردارند [۱۳].

بنابراین در تحقیق حاضر تیتانات باریم دوپ شده با درصد‌های مختلف اکسید نایوبیم تهیه شده و پس از پخت کردن توسط روش پلاسمای جرقه‌ای، رفتار دی‌الکتریک آن

روش کولومتری (Coulometry)، بطور مستقیم ثابت می‌کند که غلظت حامل‌ها برابر با مقدار کلی دهنده‌هاست، که این نتیجه درست موافق با نتیجه‌ای است که بیان می‌کند هدایت تعادلی (Equilibrium conductivity) به جبران الکترونی که متناسب با غلظت دهنده است، وابسته است. علاوه بر این، شواهد موجود برای رسوب فاز ثانویه در تیتانات باریم دوپ شده با اجزا دهنده، زمانی که جایگزینی بین اتمسفر اکسیدی و احیایی حین پخت صورت می‌گیرد، بر اعتبار مکانیزم جبران بار الکتریکی می‌افزاید [۲۳].

هنوز اختلافاتی بر سر مکانیزم جبران الکتریکی وجود دارد. موریسون و همکارانش [۲۴]، بیان می‌کنند که اکسیژن غیراستوکیومتری، که به حالت اکسیدی/احیایی در مرزدانه وابسته است، دلیل اصلی رفتار نیمه‌هادی تیتانات باریم دوپ شده با اجزا دهنده است. علاوه بر این، با استفاده از این بیان می‌توان رفتار نیمه‌هادی مشاهده شده در تیتانات باریم دوپ نشده که از نظر کاتیونی استوکیومتری بوده و مقدار جزیی از اکسیژن خود را از دست داده و رفتار PTCR نسبتاً ضعیفی از خود نشان می‌دهد را توجیه کرد.

با وجود این اختلاف‌ها، یک موضوع مشترک بین همه مدل‌ها وجود دارد که بیان می‌کند منشأ اصلی خواص الکتریکی تیتانات باریم دوپ شده با اجزا دهنده، اثر مرزدانه‌ای است و بطور عمده تحت تاثیر عیوب ساختاری شبکه کریستالی پروسکایت تیتانات باریم است. شماتیک ساختار دانه و مرزدانه پیشنهاد شده برای تیتانات باریم دوپ شده با اجزا دهنده، در شکل ۴ به نمایش در آمده است. طبق نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری طیف اِمپدانس کمپلکس و آنالیزهای ریزساختاری توسط TEM [۴۲-۴۳]، چنین فرض می‌شود سیستم یک ساختار دانه‌ای از سه ناحیه مجزا تشکیل شده است. همچنین شکل ۴ که مدار الکتریکی معادل را نشان داده شده است. بیرونی‌ترین لایه یک لایه اکسید شده است که سبب عایق شدن مرزدانه شده است. در حقیقت هم مرزدانه و هم لایه بیرونی (پوسته) دانه‌ها می‌توانند منجر به ایجاد پدیده PTCR شوند. این در حالی است که هسته دانه به صورت



شکل ۵: تصویر SEM مربوط به پودر آسیاکاری اکسید نایوبیم.

در مقادیر بالاتر از ۰/۳ درصد مولی بررسی خواهد شد و رفتار PTCR آن در مقادیر کمتر از ۰/۳ درصد ارزیابی می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

#### ۲-۱-۱- تیتانات باریم

در این پژوهش از پودر تجاری تیتانات باریم شرکت Alfa Aesar (با کد ۱۲۳۴۸) استفاده شد. مشخصات پودر اولیه در جدول ۲ آورده شده است. اندازه ذرات متوسط پودر  $2 \mu\text{m}$  است.

#### ۲-۱-۲- اکسید نایوبیم

شکل ۵ نانواکسید نایوبیم مورد استفاده که در این تحقیق از ۴ ساعت آسیاکاری پودر  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  شرکت Sigma-Aldrich با خلوص ۹۹/۹٪ بدست آمده است را نشان می‌دهد. برای آسیاکاری از گلوله‌های زیرکونیایی پایدار شده توسط ایتریا استفاده شد که ناخالصی وارد شده به پودر حداقل مقدار ممکن باشد.

### ۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

#### ۲-۲-۱- مخلوط‌سازی

در ابتدا پودر اکسید نایوبیم با درصدهای مولی مد نظر را به ۱۰۰ سی سی اتانول اضافه نموده و جهت پخش ذرات از دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه استفاده شد و سپس مقدار ۵۰ گرم پودر تیتانات باریم را به همراه محلول بدست آمده و ۳۰۰ گرم گلوله زیرکونیایی جهت مخلوط‌سازی مناسب کل پودر در درون کاپ به حجم تقریبی ۲۵۰ سی سی به مدت ۲ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه توسط آسیاب سیاره‌ای آسیاب شدند.

جدول ۲: مشخصات پودر اولیه تیتانات باریم استفاده شده.

دمای ذوب (°C)	دانسیته ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	حلالیت	خلوص
۱۶۵۰	۵/۸۵	نامحلول در آب	۹۹٪

#### ۲-۲-۲- کلسینه

پس از عملیات مخلوط‌سازی، محلول بدست آمده را در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت خشک نموده و در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

### ۲-۲-۳- تهیه نمونه جهت عملیات حرارتی به

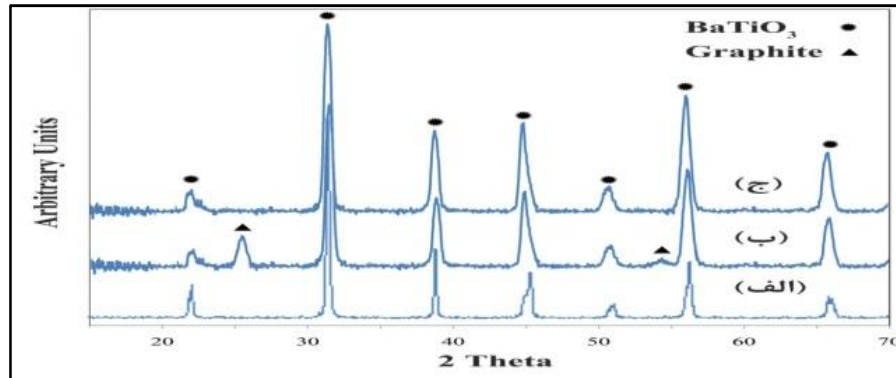
#### روش پخت پلاسمای جرقه‌ای

به دلیل شکل دهی و پخت نمونه‌ها بطور همزمان، پودر کلسینه شده بطور مستقیم درون قالب گرافیتی به قطر ۱۵ mm و با فشار ۴۰ مگاپاسکال، طی برنامه‌های مختلف شکل دهی و تف‌جوشی شده‌اند. قطعات بدست آمده از فرآیند پخت پلاسمای جرقه‌ای به مدت نیم ساعت در دمای  $700^\circ\text{C}$  قرار گرفتند تا گرافیت وارد شده به درون قطعه اکسید شود.

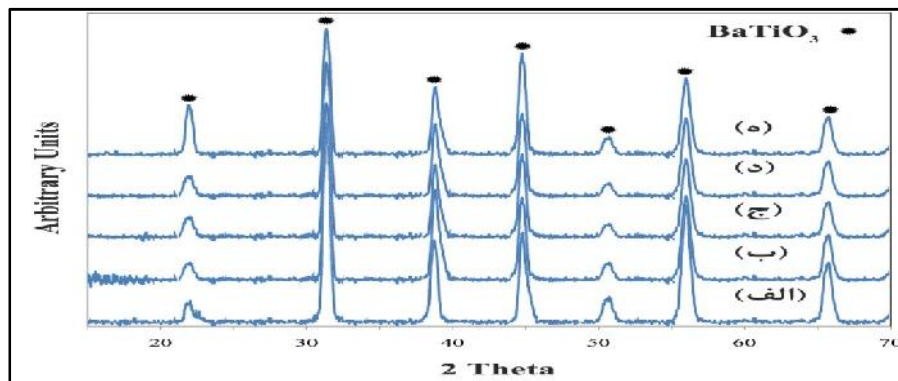
### ۲-۳- بررسی ویژگی‌های نمونه‌های ساخته شده

تعیین چگالی نمونه‌ها به روش غوطه‌وری (ارشمیدس) با ۵ و ۲۴ ساعت ماندگاری در آب جوش محاسبه شده و به منظور شناسایی فازهای موجود در کامپوزیت بدست آمده از دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مدل PW3710 استفاده شد. بررسی ریزساختاری کامپوزیت نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Oxford مدل Stereo Scan S360 انجام گرفت.





شکل ۷: الگوی پراش اشعه X، (الف) پودر تیتانات باریم، (ب) تیتانات باریم پخت شده با روش پلاسمای جرقه‌ای قبل از فرآیند آنیلینگ و (ج) تیتانات باریم پخت شده با پلاسمای جرقه‌ای بعد از فرآیند آنیلینگ.



شکل ۸: تاثیر درصد مولی اکسید نایوبیم بر الگوی پراش اشعه X تیتانات باریم که به روش پلاسمای جرقه‌ای پخت شده است، (الف) ۰، (ب) ۰/۱، (ج) ۰/۲، (د) ۰/۳ و (ه) ۰/۶ مولی اکسید نایوبیم.

می‌شود که پس از عملیات حرارتی، پیک‌های مربوط به گرافیت حذف شده و اثری از آنها مشاهده نمی‌شود (شکل ۶-ج).

از آنجائیکه در محدوده ترکیبی انتخاب شده در این پژوهش، درصد مولی اکسید نایوبیم کمتر از ۰/۶ است، انتظار می‌رود که هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها ظاهر نشود [۲۷]. بنابراین، همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد مولی اکسید نایوبیم از ۰/۱ تا ۰/۶ هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوهای پراش X وجود ندارد. حضور اکسید نایوبیم تا ۰/۶ مولی نه تنها باعث ایجاد فاز ثانویه‌ای در حد تفکیک دستگاه XRD نشده است، بلکه با جایگزینی در شبکه پروسکایت تیتانات باریم، تاثیری بر جابجایی یا همان شیفت پیک‌ها مشاهده نشده است. زیرا شعاع یونی یون تیتانیم برابر  $0.68 \text{ \AA}$  و شعاع یونی نایوبیم

خواص الکتریکی نیز توسط دستگاه LCR-meter ساخت شرکت INSTTEK GW مدل 8110G اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه‌های پخت شده به روش پلاسمای جرقه‌ای

بررسی‌های انجام شده بر قطعات تیتانات باریم خالص بدست آمده از روش پلاسمای جرقه‌ای نشان می‌دهد قطعه پخت شده به این روش دارای مقدار زیادی گرافیت است (شکل ۶-ب). شکل ۶-الف الگوی پراش اشعه X پودر تیتانات باریم خالص را نشان می‌دهد. این پودر دارای پیک‌های فاز تتراگونال تیتانات باریم است.

شکل ۶-ب نشان می‌دهد که پس از پخت این نمونه‌ها طی فرآیند پلاسمای جرقه‌ای، پیک‌های مربوط به گرافیت ظاهر

در رابطه با مطالعات تراکم پذیری سرامیک‌ها، اغلب مشاهده می‌شود که اگر انحلال یک افزودنی در یک ساختار سرامیکی، سبب ایجاد عیوب در شبکه کریستالی شود، به علت ایجاد جاهای خالی نفوذ در حالت جامد افزایش یافته و سبب بهبود پخت می‌شود. این در حالی است که اگر مقدار این افزودنی از حدی فراتر رود، در مرزخانه‌ها فازهایی رسوب می‌کند که مانع از انجام فرآیند پخت خواهد شد [۲۷]. رفتار چگالی بدست آمده در این پژوهش همچنین رفتاری از خود نشان می‌دهد.

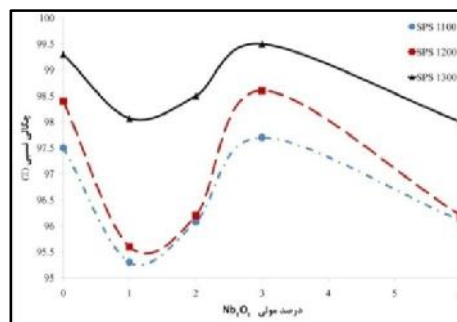
با افزایش مقدار اکسید نایوبیم به ۰/۶ درصد مولی، امکان وقوع دو پدیده وجود دارد. اول اینکه ممکن است شبکه تیتانات باریم ظرفیت پذیرش این مقدار از عنصر نایوبیم را نداشته و اکسید نایوبیم اضافی در مرزخانه‌ها رسوب کرده و مانع از نفوذ اجزا در حالت جامد شده و به عنوان مانعی بر سر راه تراکم پذیری عمل کند. دومین پدیده‌ای که امکان مشاهده آن وجود دارد این است که ذرات نانوسایز تمایل بسیاری به آگلومره شدن دارند. اگر مقدار افزودنی‌های نانوسایز از حدی فراتر رود، حین آماده‌سازی پودر مورد استفاده برای ساخت قطعه، پراکنندگی آن دشوار بوده و ممکن است در قسمت‌هایی به صورت آگلومره تجمع کند. اگر این اتفاق رخ دهد، اکسید نایوبیم به نحو مطلوب در شبکه کریستالی تیتانات باریم وارد نخواهد شد و فرآیند تراکم‌سازی را تحت تاثیر قرار خواهد داد. از طرف دیگر در مواقعی که آگلومره شده است از انجام فرآیند پخت جلوگیری خواهد کرد.

رفتار دیگری که در منحنی‌های رسم شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود این است که با افزایش دمای پخت از ۱۱۰۰ تا ۱۳۰۰ °C شرایط مناسب‌تری برای پخت فراهم شده است و دانسیته نمونه‌هایی که در دمای بالاتری پخت شده‌اند، دانسیته بیشتری دارند. برای مثال در ترکیب ثابت ۰/۳ درصد مولی از اکسید نایوبیم، دانسیته تیتانات باریم دوپ شده از ۹۷/۵ درصد دانسیته تئوری به ۹۹/۵ درصد دانسیته تئوری افزایش داشته است. علت این پدیده کاملاً واضح است زیرا

برابر  $0.70 \text{ \AA}$  است و بسیار نزدیک به هم است. بنابراین جانیشینی یون نایوبیم در مواضع یون تیتانیم تغییری در پارامتر شبکه و جابه جایی پیک‌ها نخواهد داشت [۲۸].

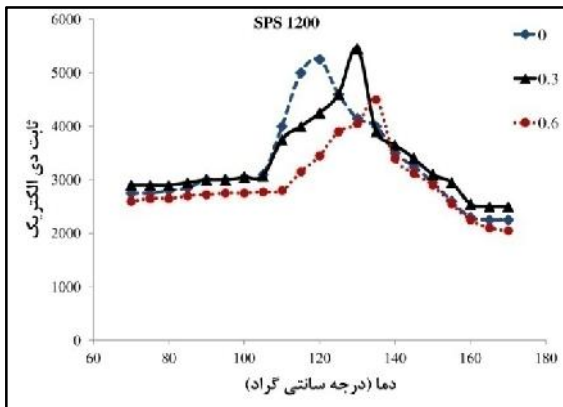
### ۳-۲- بررسی چگالی نمونه‌های تیتانات باریم با دوپنت نایوبیم تحت پخت پلاسمای جرقه‌ای

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، دانسیته نمونه‌های پخت شده ابتدا با افزودن ۰/۱ درصد مولی اکسید نایوبیم از ۹۷/۵٪ به ۹۹٪ دانسیته تئوری کاهش یافته و در ادامه تا ۰/۳٪ مولی، از حدود ۹۵٪ به حدود ۹۷/۵٪ در دمای پخت ۱۱۰۰ °C افزایش یافته و پس از آن در درصد مولی ۰/۶ از اکسید نایوبیم به ۹۶٪ دانسیته تئوری می‌رسد. افزایش دانسیته با درصدهای مولی پایین را می‌توان به افزایش عیوب ساختاری نسبت داد. اگر عنصر نایوبیم پنج ظرفیتی به عنوان دوپنت مورد استفاده قرار گیرد، جانشین عناصر چهار ظرفیتی تیتانیم در ساختار پروسکایت تیتانات باریم می‌شود. بنابراین، به علت اینکه دارای بار مثبت بیشتری از عنصر تیتانیم است، منجر به ایجاد عیوب ساختاری می‌شود. این جاهای خالی تا حدی که شبکه بلوری تیتانات باریم ظرفیت پذیرش عنصر نایوبیم را داشته باشد، سبب افزایش عیوب ساختاری شده و باعث بهبود فرآیند تراکم‌سازی حین پخت می‌شود. باید این نکته را هم در نظر گرفت که ذرات نانوسایز اکسید نایوبیم قدرت نفوذ بیشتری داشته و راحت‌تر در شبکه تیتانات باریم جای می‌گیرند.

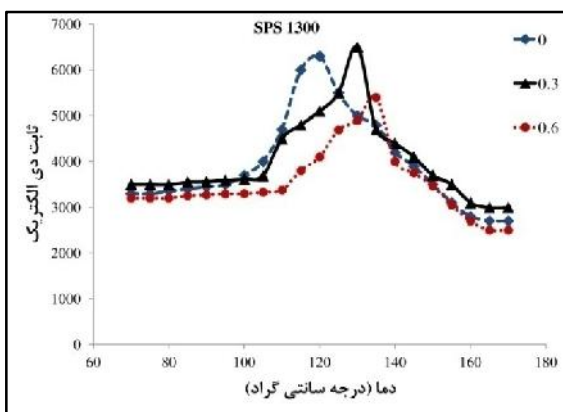


شکل ۸: تغییرات دانسیته بر حسب تغییرات غلظت اکسید نایوبیم در دماهای پخت مختلف در نمونه‌های پخت شده تحت فرآیند پلاسمای جرقه‌ای.

رابطه ۱۱ بیان می‌کند که با افزایش تخلخل ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. در واقع یک قطعه متخلخل مانند کامپوزیت جامد-گاز بوده و از آن جایی که ثابت دی‌الکتریک هوا تقریباً برابر ۱ است، با افزایش آن ثابت دی‌الکتریک قطعه تیتانات باریم کاهش می‌یابد. همان‌طور که بیان شد تخلخل موجود در یک بدنه متخلخل مانند کامپوزیتی دو جزئی عمل کرده و ثابت دی‌الکتریک آن بر ثابت دی‌الکتریک کل ماده موثر است. از آنجائیکه ثابت دی‌الکتریک هوا برابر ۱ بوده و بسیار کمتر از ثابت دی‌الکتریک تیتانات باریم خالص است، در مجموع باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود.



شکل ۱۰: تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما در نمونه‌های پخت شده تحت پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۲۰۰ °C.



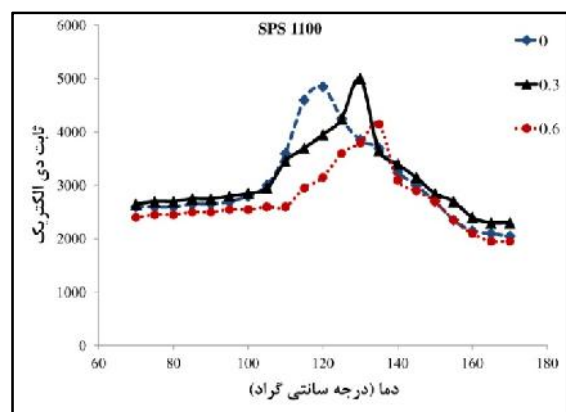
شکل ۱۱: ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما در نمونه‌های پخت شده تحت پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۳۰۰ °C.

پدیده دیگری که در شکل ۹، ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شود، جابجایی در قله منحنی‌هاست. بر اساس شکل با افزایش

افزایش دمای پخت سبب افزایش تحرکات اتمی و بهبود پخت می‌شود.

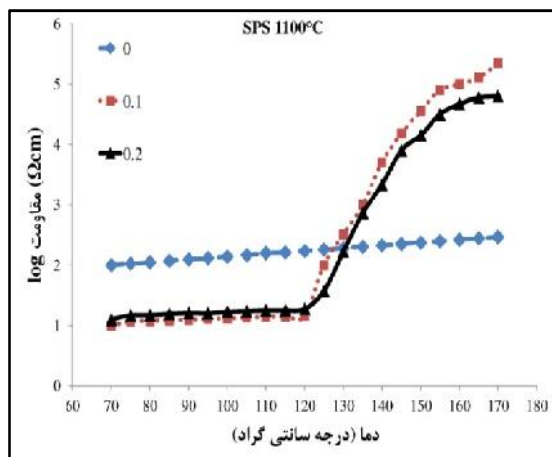
### ۳-۳- بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها

در شکل ۹ نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما برای تیتانات باریم خالص و تیتانات باریم دوپ شده با مقادیر ۰/۳ و ۰/۶ مولی از اکسید نایوبیم که در دمای ۱۱۰۰ °C به روش پلاسمای جرقه‌ای تهیه شده‌اند، مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رفتار ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما درست مانند آن چه که بحث شده، ابتدا افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. با افزودن اکسید نایوبیم به مقادیر ۰/۳ و ۰/۶ درصد مولی به تیتانات باریم، ثابت دی‌الکتریک آن از ۵۰۰۰ که برای تیتانات باریم خالص بدست آمده است، افزایش یافته و به حدود ۵۲۰۰ می‌رسد. پس از آن با افزایش درصد مولی اکسید نایوبیم، کاهش یافته و به حدود ۴۰۰۰ می‌رسد. این رفتار افزایش و کاهش را می‌توان با توجه رابطه (۱۱) به چگالی قطعه تیتانات باریم نسبت داد. والتون (Walton) رابطه‌ای بین تخلخل و ثابت دی‌الکتریک دارد، که در آن p درصد حجمی تخلخل،  $\epsilon_0$  ثابت دی‌الکتریک قطعه کاملاً متراکم و  $\epsilon_p$  ثابت دی‌الکتریک قطعه متخلخل می‌باشد.



شکل ۹: تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما در نمونه‌های پخت شده تحت پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۱۰۰ °C.

$$\log \epsilon_p = (1 - p) \log \epsilon_0 \quad (11)$$



شکل ۱۰: تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دما در تیتانات باریم خالص و دوپ شده با مقادیر مختلف از اکسید نایوبیم تحت فرآیند پلاسمای جرقه‌ای در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ .

از طرفی دیگر مشاهده شده است که نمونه‌های با ساختار بسیار متراکم از دانه‌ها که تخلخل کمی دارند، دارای نقاط اتصال هادی به هادی بیشتری در مرز دانه‌هاست (Conducting grain to conducting grain contacts). بنابراین، دارای جهش مقاومتی PTCR ضعیف‌تری در دمای کوری هستند [۳۰]. علاوه بر این، بیشتر بودن جهش PTCR در تیتانات باریم نسبت به ساختار بسیار متراکم آن می‌تواند مربوط به این باشد که وجود تخلخل‌ها به نقل و انتقال اکسیژن به داخل بالک سرامیک کمک کرده و با تسهیل اکسیداسیون مرز دانه‌ها سد پتانسیل افزایش یافته و منجر به افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود.

با افزایش دمای پخت در فرآیند پلاسمای جرقه‌ای، با دو پدیده مواجه خواهیم بود، اولاً با افزایش دما رشد دانه‌ها را خواهیم داشت که البته به علت کم بودن زمان پخت، فرصت کافی برای رشد ذرات تیتانات باریم دوپ شده فراهم نمی‌شود، بنابراین نمی‌توان انتظار داشت که قطعاتی که در دماهای  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  پخت شده‌اند، مقاومت در دمای محیط کوچک‌تری نسبت به نمونه‌های پخت شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  داشته باشند. از طرفی افزایش دمای پخت سبب افزایش چگالی شده است. دانسته بالا سبب می‌شود مقاومت ویژه در دماهای بالاتر از دمای کوری به علت افزایش نقاط

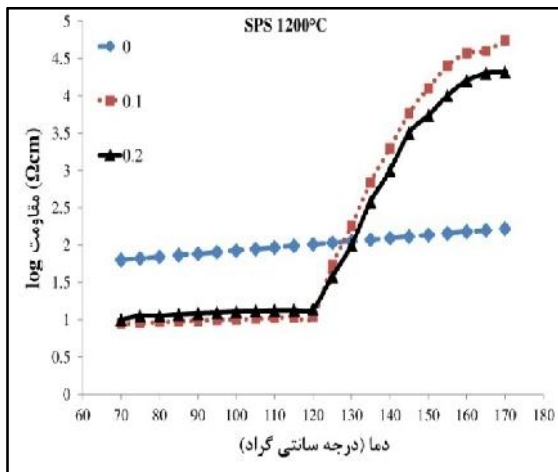
درصد مولی اکسید نایوبیم از  $0/3$  به  $0/6$  قله پیک که نمایانگر دمای کوری و انجام استحاله تترائگونال به مکعبی است، به دماهای بالاتری شیف‌ت پیدا می‌کند. علت این پدیده هم در بندهای قبلی حضور یون تنبل نایوبیم در جایگاه یون تیتانیم ذکر شد که هر چه بیشتر جایگزین یون تیتانیم شود، به میزان بیشتری از انجام استحاله تترائگونال به کیوبیک جلوگیری کرده و دمای کوری را به دماهای بالاتری انتقال می‌دهد. در شکل ۱۱ به دلیل افزایش دانسیته نمونه‌های بدست آمده و کاهش تخلخل بیشترین ثابت دی‌الکتریک را مشاهده می‌نماییم که با توجه به حضور یون نایوبیم و کنترل ریزساختار ثابت دی‌الکتریک قبل از دمای کوری به  $6300$  افزایش پیدا کرده است.

### ۳-۴- بررسی مقاومت ویژه نمونه‌های پخت شده

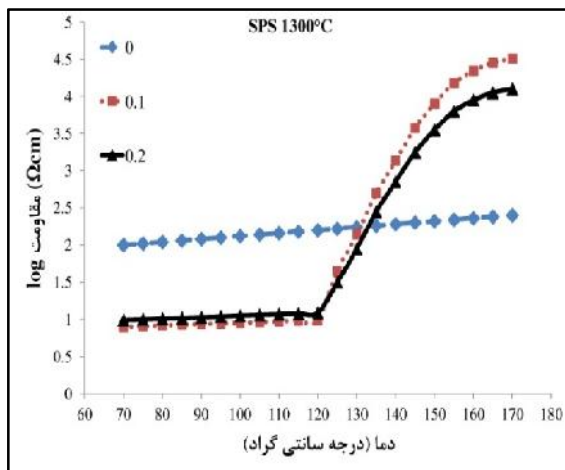
در شکل ۱۲ تغییرات مقاومت ویژه نمونه‌های تیتانات باریم خالص و تیتانات باریم دوپ شده با مقادیر  $0/1$  و  $0/2$  درصد مولی از دوپنت نایوبیم رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه تیتانات باریم خالص رفتار PTCR نشان نمی‌دهد و فقط افزایش جزئی مقاومت ویژه آن بر حسب دما به علت افزایش تحرکات اتمی است. با افزودن  $0/1$  و  $0/2$  درصد مولی از اکسید نایوبیم، به یکباره مقاومت ویژه در دمای محیط قطعه تیتانات باریم دوپ شده کاهش می‌یابد و مشاهده می‌شود در دمایی موسوم به دمای کوری یک جهش در مقاومت ویژه وجود داشته و مقدار آن یک‌باره افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد.

مرز دانه‌ها در مقایسه با ناحیه داخلی دانه‌ها به عنوان لایه عایق عمل می‌کند. سیستمی که اندازه ذرات آن درشت است، کسر حجمی مرز دانه کمتری دارد. این نشان می‌دهد که در حضور یک میدان الکتریکی اعمالی سیستم درشت دانه اجزا عایق نسبتاً کمتری در مسیر هدایت دارد [۲۹]. بنابراین هر چه فرصت کافی برای رشد ذرات تیتانات باریم دوپ شده فراهم شود، مقاومت ویژه قطعات بدست آمده در دمای محیط کمتر بوده و به همین دلیل جهش PTCR بزرگ‌تری خواهند داشت.

می‌شود که با توجه به رسوب اکسید نایوبیم در مرزدانه‌ها باعث عایق شدن نمونه شده و با توجه به افزایش دانسیته و کنترل ریزساختار رفتار ثابت دی‌الکتریک بالایی دارد. در ادامه با افزایش اکسید نایوبیم به علت آگلومره شدن ذرات نایوبیم نانوسایز دوباره با افت دانسیته و ساختاری متخلخل‌تر مواجه می‌باشیم که همین دلیل باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود (شکل ۱۹).



شکل ۱۱: تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دما در تیتانات باریم خالص و دوپ شده با مقادیر مختلف از اکسید نایوبیم تحت فرآیند پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۲۰۰ °C.



شکل ۱۲: تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دما در تیتانات باریم خالص و دوپ شده با مقادیر مختلف از اکسید نایوبیم تحت فرآیند پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۳۰۰ °C.

اتصال هادی به هادی بیشتر در مرزدانه‌ها، کاهش یابد و جهش PTCR ضعیفی مشاهده شود.

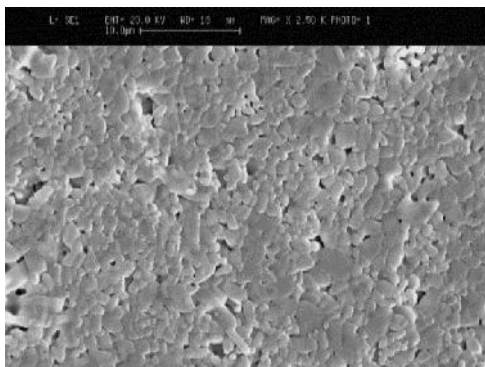
همانطور که در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ مشاهده می‌شود، به علت افزایش دانسیته در دماهای ۱۲۰۰ °C و ۱۳۰۰ °C، مقاومت هم در دمای محیط و هم در دمای کوری از مقادیر گزارش شده برای دمای ۱۱۰۰ °C کمتر بوده و جهش PTCR بسیار ضعیف است. از طرفی درشت‌تر بودن ذرات پخت شده در دمای ۱۳۰۰ °C این تاثیر را کمی خنثی کرده و منجر به مشاهده رفتاری تقریباً یکسان در دماهای ۱۲۰۰ °C و ۱۳۰۰ °C شده است.

### ۳-۵- بررسی ریزساختار نمونه‌های پخت شده تحت پلاسمای جرقه‌ای در دماهای ۱۱۰۰ °C و ۱۳۰۰ °C

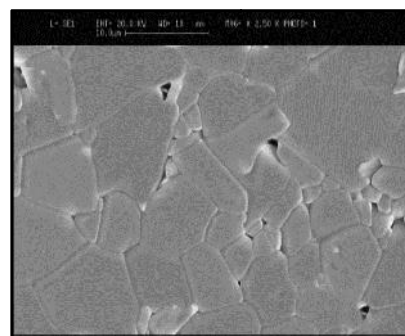
در شکل ۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی در بزرگنمایی ۲۵۰۰ تیتانات باریم خالص را نمایش می‌دهد که اندازه ذرات تا حدود ۱۰ میکرون رشد داشته است که این موضوع باعث افت ثابت دی‌الکتریک می‌شود [۳۰].

بر اساس تصویر مربوط به شکل ۱۶ تیتانات باریم در حضور ۰/۱ درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده در دمای ۱۱۰۰ °C، نمونه دارای تخلخل می‌باشد و مقدار کم افزودنی مانع از رشد دانه نشده و این نمونه به دلیل متخلخل بودن و رشد دانه بیشتر نسبت به مقادیر بالای اکسید نایوبیم بهترین رفتار را نسبت به خاصیت PTCR را دارد.

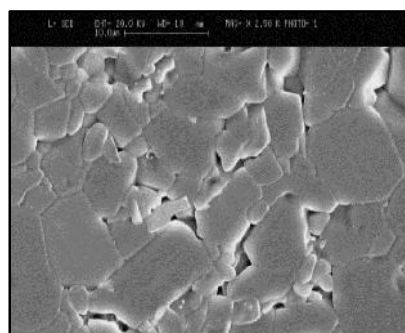
در شکل ۱۷، مشاهده می‌شود که با افزایش درصد اکسید نایوبیم، اندازه ذرات تیتانات باریم کمتر و کمتر می‌شود اما به دلیل نیمه‌هادی بودن این قطعه مناسب رفتار PTCR نمی‌باشد. با افزایش درصد مولی اکسید نایوبیم از رشد ذرات تیتانات باریم جلوگیری کرده و آنها را در همان مقدار اولیه ۱ μm نگه می‌دارد. در شکل ۱۸ با افزایش اکسید نایوبیم و افزایش عیوب ساختاری فرآیند متراکم شدن بهبود یافته و ساختار متراکم‌تری تا ۰/۳ درصد مولی از اکسید نایوبیم مشاهده



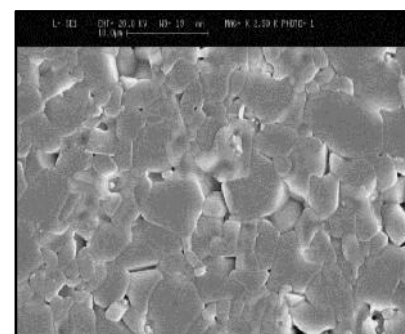
شکل ۱۴: تصویر SEM بدنه ۰/۶/BT درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده تحت فرآیند SPS در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ .



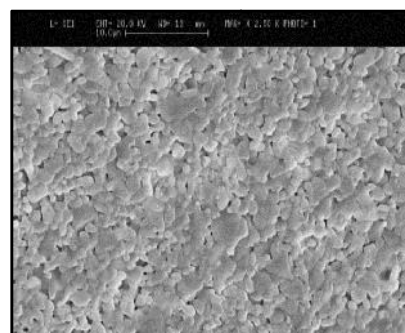
شکل ۱۵: تصویر SEM بدنه BT خالص پخت شده تحت فرآیند اسپارک پلاسمای جرقه‌ای در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۱۶: تصویر SEM بدنه ۰/۱/BT درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده تحت فرآیند SPS در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۱۷: تصویر SEM بدنه ۰/۲/BT درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده تحت فرآیند SPS در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۱۳: تصویر SEM بدنه ۰/۳/BT درصد مولی اکسید نایوبیم پخت شده تحت فرآیند SPS در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با به کارگیری روش‌های پخت پلاسمای جرقه‌ای برای ساخت قطعات تیتانات باریم حاوی مقادیر ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۶ درصد مولی از اکسید نایوبیم نتایج زیر حاصل شد:

- تصاویر الگوی پراش اشعه X نشان داد که افزودن اکسید نایوبیم منجر به تشکیل فاز ثانویه در مرزخانه‌ها نشده و همچنین به علت نزدیک بودن شعاع یونی یون‌های نایوبیم و تیتانیم شیفت پیک مشاهده نمی‌شود.

- چگالی قطعات با افزودن اکسید نایوبیم در ابتدا کاهش سپس افزایش و در انتها باز هم کاهش داشته و علت آن نانسایز بودن اکسید نایوبیم گزارش شد. بیشترین دانسیته در نمونه پخت شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و حاوی ۰/۳٪ مولی اکسید نایوبیم، گزارش شد که برابر ۹۹/۵٪ دانسیته تئوری بود.

- ثابت دی‌الکتریک اندازه‌گیری شده حاوی ۰/۳ درصد مولی اکسید نایوبیم در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  برابر ۶۳۰۰ بود.

- بهترین رفتار خاصیت PTCR مربوط به نمونه حاوی ۰/۱ درصد مولی اکسید نایوبیم در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  است.

#### مراجع

- [1] S. Roberts, *Physical Review*, **71**, 1946, 890.  
 [2] K. Kinoshita, A. Yamaji, *Journal of Applied Physics*, **47**, 1976, 371.

- [16] J. Nowotny, *Ceramics International*, **20**, 1994, 265.
- [17] Z. Zyman, D. Rokhmistrov, I. Ivanov, M. Epple, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **37**, 2006, 530.
- [18] H.M. Chan, M.R. Harmer, D.M.L. Smyth, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**, 1986, 507.
- [19] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 2004, 376.
- [20] D.M. Smyth, *Journal of Materials Research*, **9**, 2003, 179.
- [21] H.T. Langhammer, M. Drogenik, K.H. Felgner, H.P. Abicht, *Journal of Electroceramics*, **13**, 2004, 793.
- [22] D. Makovec, M. Drogenik, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2004, 2593.
- [23] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A. R. West, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 2001, 1205.
- [24] P. Fiorenza, R. Lo Nigro, V. Raineri, A.G. Mould, D.C. Sinclair, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **8**, 2010, 12037.
- [25] L. Affleck, J. Seaton, C. Leach, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2007, 3439.
- [26] E. Brzozowski, M.S. Castro, C.R. Foschini, B. Stojanovic, *Ceramics International*, **28**, 2002, 773.
- [27] L.A. Xue, Y. Chen, R.J. Brook, *Materials Science and Engineering B*, **1**, 1988, 193.
- [28] P. Knauth, *Solid State Ionics*, **177**, 2006, 2495.
- [29] R.D. Roseman, N. Mukherjee, *Journal of Electroceramics*, **10**, 2003, 117.
- [3] A.S. Shaikh, R.W. Vest, *Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1986, 126.
- [4] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. Reisner, W.W. Sleight, *Journal of Solid State Chemistry*, **151**, 2000, 323.
- [5] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, *Advanced Materials*, **20**, 2008, 551.
- [6] B.C. Pecharromn, F. Esteban-betegon, J.F. Bartolom, S. Lopez-esteban, J.S. Moya, *Advanced Materials*, **22**, 2010, 1541.
- [7] P.K. Sharma, Z. Ounaies, V.V. Varadan, V.K. Varadan, *Smart Materials and Structures*, **10**, 2001, 878.
- [8] Y.J. Wu, S.H. Su, J.P. Cheng, X.M. Chen, *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 2011, 663.
- [9] H. Han, D. Ghosh, J.L. Jones, J.C. Nino, *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, 2013, 485.
- [10] T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Suyama, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 1999, 939.
- [۱۱] مولسن ای جی، هربرت جی ام، الکتروسرامیکها (مواد، خواص و کاربردها)، چاپ اول، تهران، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۹۱.
- [12] H.D. Megaw, *Acta Crystallographica*, **5**, 1952, 739.
- [13] G.H. Jonker, *Solid-State Electronics*, **7**, 1964, 895.
- [14] T. Miki, A. Fujimoto, S. Jida, *Journal of Applied Physics*, **83**, 1998, 1592.
- [15] D. Makovec, N. Ule, M. Drogenik, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 2001, 1273.