

تحضير مواد شبة موصلة B-T-S باستخدام طريقة تفاعلات المحاليل الصلبة ودراسة خواصها التركيبية والفيزيائية

علي فؤاد خيري¹، خالد حمدي رزيق¹، عبد الحميد مهدي الصراف²

¹قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

²قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم، جامعة بغداد، بغداد، العراق

الملخص

حضر المركب السيراميكي $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ لقيم $X=0,0.05,0.1,0.15,0.2$ وتشويبه باضافة Y_2O_3 و SiO_2 ولجميع التراكيز باستخدام طريقة تفاعلات الحالة الصلبة وبدرجة حرارة 1150°C وزمن تليد (h6). وتم دراسة خصائصه التركيبية قبل وبعد الاضافة من خلال دراسة حيود الاشعة السينية XRD والمجهر الالكتروني الماسح SEM و EDX ووجد ان المركب يمتلك النظام الرباعي القائم (tetragonal) عند جميع التراكيز عدا التركيز $x=0.2$ فانه يمتلك نظام المكعب (cubic) وان عملية الاضافة زادت من ارتفاع الذروات وخاصة عند الذروة (110). كما تم دراسة الخواص الفيزيائية للمركب قبل وبعد الاضافة من خلال قياس الكثافة والمسامية والامتصاصية. كما درست خواص المركب الكهربائية من التوصيلية الكهربائية المتناوبة وثابت العزل الكهربائي ومعامل فقد ووجد ان مقدار التوصيلية يزداد مع زيادة التردد وان اعلى مقدار لثابت العزل عند التردد (100Hz) والتركيز $x=0.05$ بعد اضافة Y_2O_3 و SiO_2 هو (0.301) من هذا نستنتج ان عملية الاضافة قد حسنت الخواص العزلية للمركب.

المقدمة

ان نموذج ال ST هو احد مركبات البيروفسكايت المهمة ذات الصيغ العامة ABO_3 او ABX_3 حيث يمثل A فلز ثنائي او احادي التكافؤ و B يمثل فلز رباعي التكافؤ او خماسي التكافؤ. منذ عام 1950 بدأ الاهتمام بدراسة مركبات التيتانيات وبالاخص المركبات ذات الاساس [1] ST ان هذه المركبات تمتلك ثابت عزل عالي وتمتلك خاصية البيروكهربائية [2] لذلك فهي تستعمل كعوازل كهربائية في منظومات الضغط العالي وخاصة في المتسعات السيراميكية او كمحولات للطاقة. ان هذه المركبات تتصف بالاستقرار العالية التي تجعلها مفضلة بالاستعمال ضمن مكونات الاجهزة الالكترونية الدقيقة [3,4] تحضر هذه المواد بعده طرق واهم هذه الطرق منها وافضلها طريقة تفاعل محاليل الحالة الصلبة [5-7].

وهناك طرق اخرى للتحضير [6,7]. وبالامكان تشويب ST بشوائب قابلة او مانحة ذات اقطار وشحنات مختلفة والتي تسلك سلوك النظام الناتج من عازل الى شبه موصل ثم الى فائق التوصيل [8,9].

يهدف البحث إلى تحضير المتراكيب السيراميكية $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ بطريقة تفاعل المحاليل الصلبة ولقيم $X=0,0.05,0.1,0.15,0.2$ ودراسة مدى تأثيرها بعملية التشويب

بأكاسيد $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ على الخواص التركيبية والكهربائية والفيزيائية المتمثلة بالكثافة، المسامية، الامتصاصية والخواص العزلية من ثابت العزل وفقد العازل وعامل النوعية للمركب $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$.

الجزء العملي

تم تحضير المركب $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ بطريقة تفاعلات المحاليل الصلبة وبدرجة حرارة 1150°C وزمن (h6) لقيم $X=0,0.05,0.1,0.15,0.2$ وتشويبه باضافة (2.5% wt) SiO_2 و (0.25% wt من Y_2O_3) وباستخدام المواد الأولية

كسب العينات على شكل اقراص ذات سمك (2.5mm) حيث تم تليد هذه الاقراص بدرجة حرارة (1150°C) وبزمن مقداره (h6) وبعد الحصول على العينات تصقل جيداً وتجهز لاجراء القياسات التركيبية. اجريت فحوصات حيود الاشعة السينية لعينات مختارة للمركب $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ لقيم $X=0,0.05,0.1,0.15,0.2$ باستعمال جهاز حيود الاشعة السينية من نوع (SHIMADZU X-ray Diffractometer 6000).

وكذلك اجريت فحوصات المجهر الالكتروني الماسح لعينات مختارة للمركب باستعمال جهاز امريكي المنشأ نوع FEI COMPANY وموديل True Image 2013 by Acronis. وتم معرفة الحجم الحبيبية للعينات المختارة وباخذ EDX تم معرفة هوية العناصر المساهمة في تركيب المركب. كذلك تم قياس الكثافة الظاهرية والمسامية الظاهرية وامتصاصية الماء لكافة النماذج المحضرة باستخدام طريقة ارخميدس المثبتة في بطاقة المؤسسة الامريكية (ASTM C-373-72) على وفق الخطوات المتبعة الاتية [11]:

أ- الوزن الجاف للعينة:

تم حساب الوزن الجاف للعينة وذلك بوضع العينة في الفرن الكهربائي بدرجة حرارة (110°C) ولمدة (2h) للتأكد من التخلص من الرطوبة ثم وزنت العينة وليكن W_d .

ب- وزن العينة المشبعة بالماء:

اما العينات المشبعة بالماء فقد وضعت على مشبك مغمور في الماء حيث لا تلامس العينات قعر الاتاء بصورة مباشرة وبعد الغلي لمدة ساعتين تترك العينات داخل الماء لمدة 12 ساعة لتتشرب وتمتلاً

الجهاز على حسب التعليمات المرفقة بالجهاز حيث تصل الدقة منه الى (±1%) .

النتائج والمناقشة

الفحوصات التركيبية

1- حيود الاشعة السينية X-Ray diffraction

يبين الشكل (1-a,b,c,d,f) طيف حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة لمركب $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ لقيم $X=0,0.05,0.01,0.15,0.2$ والمليد بدرجة حرارة ($1150^{\circ}C$) ولزمن تلييد (6h) والشكل (2-g,h,j,k,l) لنفس المركب بعد اضافة Y_2O_3, SnO_2 بنفس الظروف السابقة من درجة حرارة وزمن التلييد ، حيث نلاحظ من خلال الشكل نمو جيد للذروات (Peaks) المميزة لهذا المركب وخصوصاً عند الذروة (110) وعند زيادة نسبة التركيز (x) نجد ان نمو الذروات المميزة قد ازداد ومما يدل على ان نسبة التفاعل بين المواد قد ازدادت من خلال ارتفاع ذروة (110) عند كل زيادة في التركيز والسبب ان استعاضة ايون (Sn^{+4}) ($0.083nm$) بدلا عن ايون (Ti^{+4}) ($0.0745nm$) قد تؤدي الى استطالة في الشبكة وذلك بسبب ان نصف قطر ايون القصدير اكبر من نصف قطر ايون التيتانيوم بمقدار ($0.0085nm$) حسب الجدول (2-4) بحيث تكون الاستطالة في الشبكة تكون خلال المحور (c) حيث أن الاستطالة في المحور (a) تكون غير ذات اهمية على الرغم من ان c/a يكون كبيراً جداً في شبكة $BaTiO_3$ النقي. حيث بينت نتائج XRD في الشكل (1-a,b,c,d,f) ان لها نفس ترتيب بناء الذروات العائدة الى (pure $BaTiO_3$) وحسب البطاقة (JCPDScard#50626) (12) والمتمثلة في الشكل (1-a). وان نمو طور $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ قد ازداد مع زيادة نسبة التركيز x كما نلاحظ ان زيادة نسبة التركيز sn في المركب تؤدي الى تحول طور المركب من الرباعي (Tetragonal) الى الطور المكعب (Cubic) وجاء هذا مطابقاً لما توصل اليه الباحث (S.Markovic) (21) ومطابقاً ايضاً لما توصل اليه الباحث (Ljiljana Veslionovic) (30) وتبين انه عند تركيز $X=(0,0.05,0.1,0.15)$ ان المركب في الطور الرباعي ولكن عند تركيز $x=0.2$ ان المركب هو في الطور المكعب .

مساماتها المفتوحة . ويقاس وزن العينة بعد ازالة الماء الزائد الموجود على سطحها بمسحه بقطعة قماش رطبة وليكن W_s .

ت- وزن العينة وهي معلقة :

كذلك اجريت قياس وزن العينة وهي معلقة وذلك بربطها بسلك من النحاس (Copper Wire) في القاعدة السفلية للميزان ويربط الطرف الاخر للسلك بشبكة من النحاس وتكون مغمورة في الماء المقطر ، وبعد تصفير الميزان توضع العينة المشبعة بالماء على الشبكة وهي معلقة في الماء وبعد تشربها به وامتلاء مساحاتها المفتوحة يؤخذ وزنها وليكن W_i .

تم حساب المسامية الظاهرية وفق المعادلة (1)

$$A.P = \left[\frac{W_s - W_d}{W_s - W_i} \right] \times 100 \% \quad (1)$$

W_s : وزن الأتمودج رطب بعد غمره بالماء وأمتلاء المسامات المفتوحة وإزالة قطرات الماء العالقة على سطح الأتمودج بقطعة قماش نظيفة بعد اخراجه من الماء .

W_d : وزن الأتمودج جاف .

W_i : وزن الأتمودج وهو مغمور في الماء .

وحسبت الامتصاصية حسب المعادلة (2) :

$$(W.A)\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (2)$$

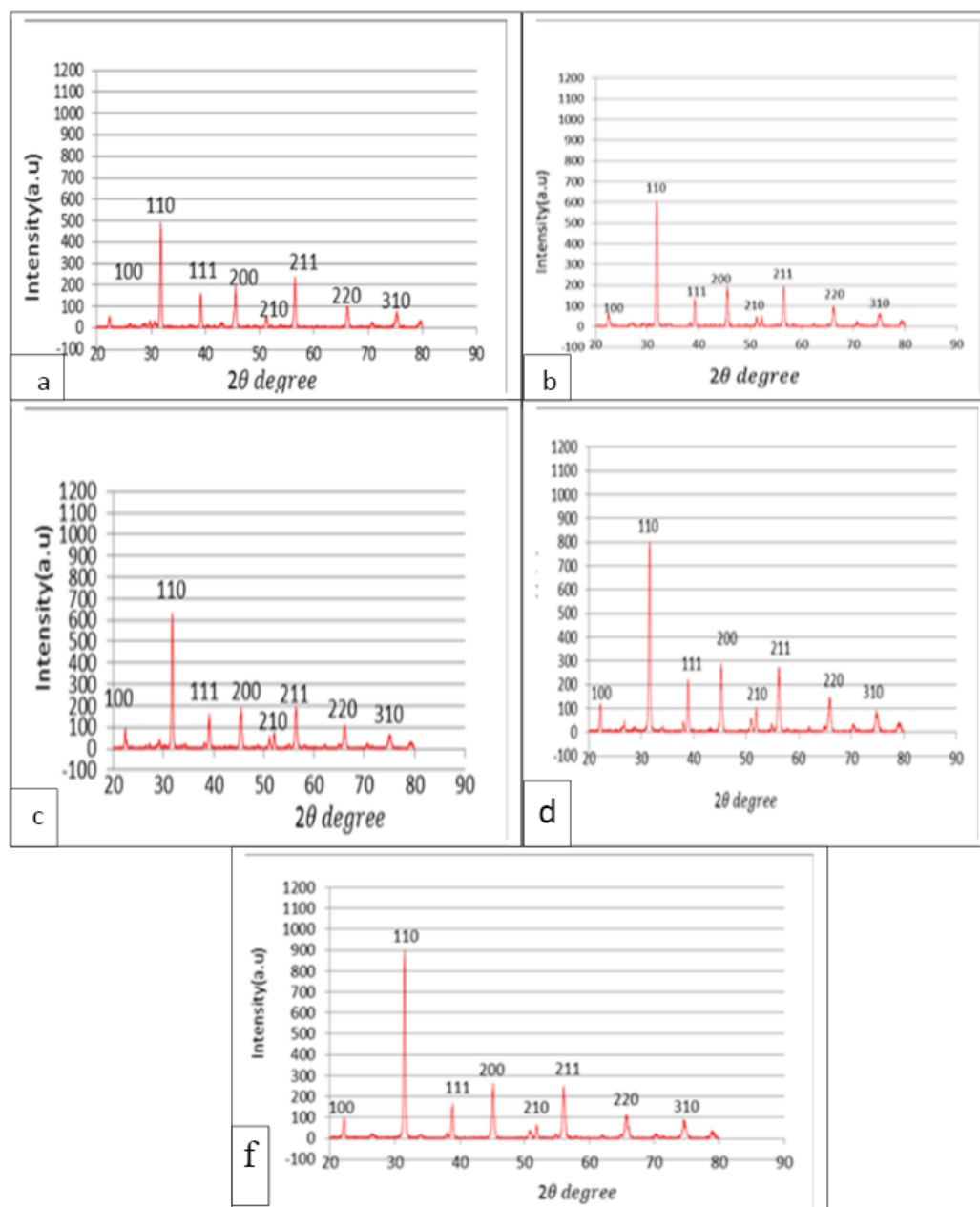
وحسبت الكثافة الحجمية الظاهرية للعينة باستعمال المعادلة (3) :

$$\text{Bulk Density} = \frac{\text{Wight}}{\text{Bulk Volume}} \quad (3)$$

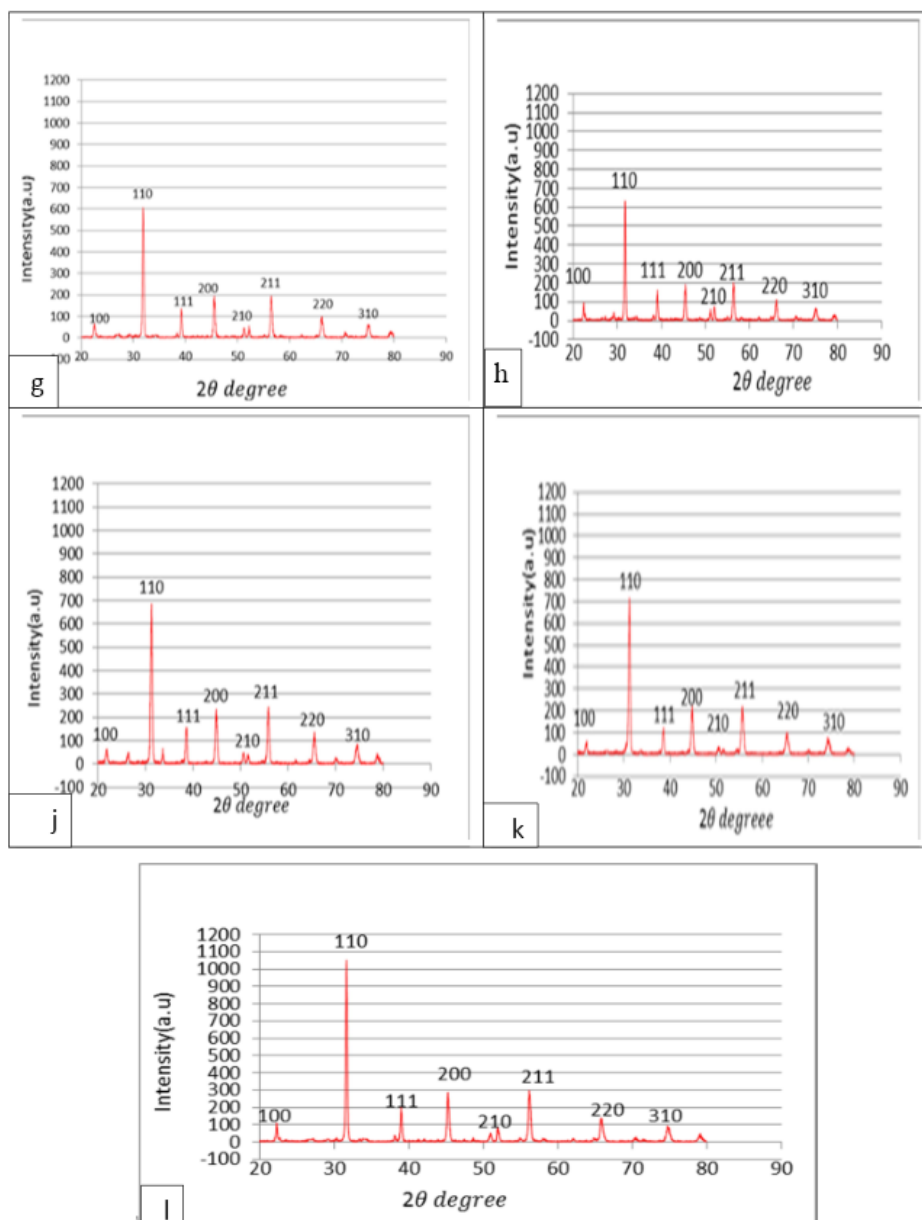
$\text{Wight} = \text{وزن العينة}$

$\text{Bulk Volume} = (\text{حجم الاتمودج} + \text{حجم المسامات المفتوحة} + \text{حجم المسامات المغلقة})$

وكذلك تم دراسة الخواص الكهربائية لهذا المركب والمتضمنة قياس كل من ثابت العزل الكهربائي ومعامل فقد العزلي وظل زاوية الفقدان والتوصيلية الكهربائية المتناوبة وعامل النوعية باستخدام جهاز (LCR meter) من نوع (Agilent 16451 Dielectric test fixture) ياباني الصنع، ويرتبط الجهاز مع حاسوب لغرض أظهار النتائج مباشرة على شاشة الحاسوب . وقبل البدء باخذ القياسات تجري معايرة



الشكل (a,b,c,d,f-1) طيف حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة لمركب $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ لقيم (X=0,0.05,0.01,0.15,0.2) قبل اضافة $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$



الشكل (2- g,h,j,k,l) طيف حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة لمركب $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ لقيم $(x=0,0.05,0.01,0.15,0.2)$ بعد اضافة $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$

جدول (1) يوضح قيم ثوابت الشبكة المقاسة بواسطة XRD لمركب $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ لقيم $(x=0,0.05,0.01,0.15,0.2)$ قبل وبعد

اضافة Y_2O_3 و SiO_2

$\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$	g.s (nm)	a (Å°)	c (Å°)	c/a		a (Å°)	c (Å°)	Lattice
	قبل الاضافة	قبل الاضافة	قبل الاضافة	قبل الاضافة	بعد الاضافة	بعد الاضافة	بعد الاضافة	
BaTiO_3	19.4	3.968	4.0422	1.018	1.04	3.9713	3.9831	Tetragonal
$\text{BaTi}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_3$	22	3.9947	4.0155	1.005	1.018	3.9996	4.0062	Tetragonal
$\text{BaTi}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$	25.22	4.0019	4.009	1.001	1.0049	3.98	4.059	Tetragonal
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	30.13	4.009	4.01	1.0024	1.0016	4.0219	4.0287	Tetragonal
$\text{BaTi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$	30.6	4.013	4.013	1	1	4.0234	4.0234	Cubic

وغير محددة والمسامات غير متكاملة والحببيات الصغيرة متداخلة مع الحببيات الكبيرة ويكون توزيعها بشكل غير هندسي وحسب الموقع بسبب اشكالها الغير منتظمة والتي تعود الى نسبة تركيز القصدير فيها

2- فحص المجهر الالكتروني الماسح SEM

حيث نلاحظ في الشكل (3) والذي يعود للعينة ذات التركيز $\text{Sn}=0.15$ وبدون اضافة Y_2O_3 و SiO_2 ان الحببيات لها اشكال غير منتظمة

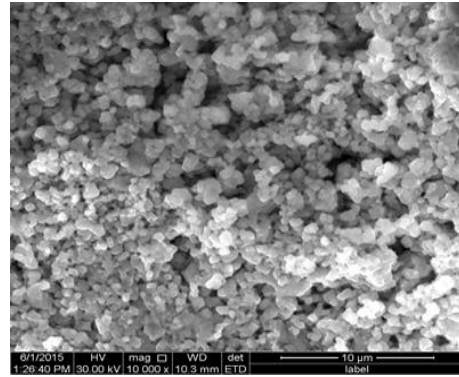
القياسات الفيزيائية

بينت النتائج ان مقادير الامتصاصية والمسامية تقل عموما مع زيادة نسبة التركيز x في المركب $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ ويعزى ذلك لزيادة نسبة التفاعل بين مكونات المواد (13) . يعزى سبب ذلك لتكون أطوار جديدة في الجسم السيراميكي حيث تزداد درجة التحولات الطورية عند ازدياد نسبة التركيز بسبب ذلك تقارب الحبيبات مع بعضها البعض وسد المسامات وبالتالي حدوث انخفاض في قيم المسامية الظاهرية للجسم السيراميكي المنتج. ان مقادير الكثافة المقاسة بطريقة ارخميدس للمركب $BaTi_{(1-x)}Sn_xO_3$ قبل وبعد اضافة Y_2O_3, SnO_2 ولقيم التركيز (x) مع زيادة درجة الحرارة الى مستوى التليد $1150^\circ C$ وبزمن 6 ساعات [14].

القياسات الكهربائية والعزلية

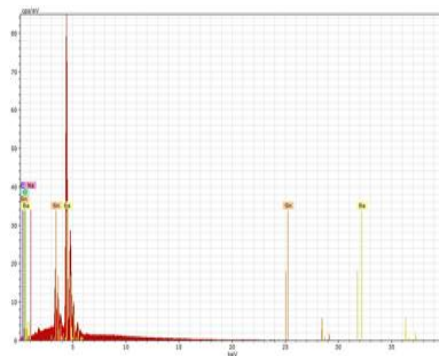
وكذلك بينت نتائج القياسات الكهربائية ان كل من ثابت العزل الكهربائي وظل زاوية الفقدان ومعامل الفقد العزلي تقل مع زيادة التردد (15,16) وتبدأ بالاستقرار بعد تردد ($\sim 10KHz$) وان كل من التوصيلية الكهربائية المتناوبة وعامل النوعية فان مقاديرهم تزداد مع زيادة التردد. ونلاحظ ان قيمة ثابت العزل قد ازدادت ولجميع الترددات بعد اضافة Y_2O_3, SiO_2 ولكل التراكيز مما يدل على ان الاضافة هي عامل مساعد في تحسين خواص المركب العزلية.

كلما زاد التركيز زادت نسبة التفاوت في احجام الحبيبات . وتم تحديد العناصر بواسطة فحص EDX وكما في الشكل (4).



الشكل (3) يوضح صورة SEM لعينة ذات تركيز $x=0.15$ وبدون اضافة

SiO_2 و Y_2O_3



الشكل (4) يوضح العناصر ونسب تركيزها للعينة ذات التركيز $x=0.15$

وبدون اضافة SiO_2 و Y_2O_3

المصادر

1. J.Hulm, Proc. Phy. Soc. vol, A63 (1950) p.p.1184.
2. B. Jaffe, W. Cook "piezoelectric Ceramics Academic Prees, New York, NY, (1972) .
3. C. Ming, J. Karl. "Fundamental research needs in ceramic". NSF Work Shop report, (1999).
4. P. Sukon, H.B. Robert, "CMU. Journal", Vol.3, No.2 (2004).
5. A. Wold, K. Dwight, J. Sold State Chem. vol, 88 (1990). p.p.229-238.
6. G. Pfaff, F. Schmidt, W. Ludwig, J. Thermal, vol. 33, (1988). p.p.771-779.
7. K. Kudaka, K. Hozumi, Am. Cera. Soc. Bull., vol. 61, (1982). p.p.1236-1240.
8. I. Burn and S. Neirman, J. Master. Sci., vol., 17 (1982). pp.3510.
9. W.B. Michel, "Fundamentals of ceramics", 1st edition, Mc. Grow-Hill
- 10- C. Elissalde, and J. Ravez, "Ferroelectric ceramics: defect and dielectric relaxation "J. Mater. Chem., Vol. 11, (2001) 1957-1967.
- 11- ASTM , C20-18T ,Standard test method for water absorption, Bulk density , apparent porosity and specific gravity of fired white wave products .
12. Hema Chandra Rao Bitra and B.B.V.S Vara Prasad. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. Vol., 13. (2014). p.p.191-201.
- 13- H.P. Chen., T.Y. Tseng, "J. Mater. Sci. Lett. "Vol.8 (1991)
- 14- Alice C. De Bellis, M.Sc. Thesis, "University of Pittsburgh" (2002).
- 15- W.D. Kinger, H.K. Bowden, D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramic" Second ed., John Wiley and Sons. (1976).
- 16- X. Du., I.W. Chen, "J. Am. Ceram. Soc." Vol.81 (1998) P 3253.

PREPARATION OF B-T-S SEMICONDUCTORS BY USING SOLID STATE REACTION AND STUDYING ITS STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES

Ali Fuad Khairy¹, Khalid Hamdi Rzej¹, Abdul Hameed Mahdi Al-Saraf²

¹ Physics Department, College of education for pure science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq

² Physics Department, College of education for pure science–Ibn Al-Haytham, University of Baghdad, Baghdad, Iraq

Abstract

In this study, the ceramic compound $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ was prepared at ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) and doped with SiO_2 and Y_2O_3 for all concentrations by using solid state reaction at 1150°C and sintering time of 6h. Structural properties were studied before and after adding SiO_2 and Y_2O_3 by using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray (EDX). It is found that the compound $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ has tetragonal structure for all concentration except at ($x=0.2$) which has cubic structure. After adding SiO_2 and Y_2O_3 , the peaks height was increased especially at (110).

Physical properties were studied before and after adding SiO_2 and Y_2O_3 by measuring density, porosity and absorbency. It is found that the density was increased while the porosity and absorbency were decreased as concentration increased.

The electrical properties were studied such as alternate electric conductivity, dielectric constant and dielectric loss coefficient. It is found that the alternate electric conductivity was increased as frequency increased and the highest value of dielectric constant at frequency (100 Hz) and ($x=0.05$) after adding SiO_2 and Y_2O_3 was (0.301). It is clear that the adding of SiO_2 and Y_2O_3 enhanced the dielectric properties of $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$.