

دراسة تغير المقاومة النوعية والسماحية النسبية مع درجة الحرارة لعينات تيتانات الباريوم الخزفية المضاف إليها أكسيد البراسيوديميوم

محمد علي أحمد عيسى، عادل مجذوب حسيب وفوزيه عبدالكريم عبدالله الحسون
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الملك سعود، ص. ب ٢٤٥٥،
الرياض ١١٤٥١، المملكة العربية السعودية

(سُلم في ١ جمادي الآخرة ١٤١٣هـ؛ وقبل للنشر في ١٠ ربيع الثاني ١٤١٤هـ)

ملخص البحث. صُنعت عَيّنات تيتانات الباريوم (BaTiO_3) شبه الموصلة من النوع السالب (n-type) بإضافة تراكيز مختلفة لثاني أكسيد البراسيوديميوم (PrO_2) (بين ١، ٠ إلى ٢٥، ٠٪ جزيء جرامي). درست المقاومة النوعية والسماحية النسبية لهذه العينات عند درجات حرارة مختلفة، من درجة حرارة الغرفة إلى 230°C في حالة التيار المباشر (D.C.) والتيار المتردد (A.C.) (عند ٢، ١ كيلوهرتز). وجد أن المقاومة النوعية تزداد فجأة مع زيادة درجة الحرارة عند درجة حرارة كيوري (T_c)، وهو ما يعرف بمعامل المقاومة الحراري الموجب (PTCR)، بينما تتناقص السماحية النسبية. فسرت هذه الظاهرة على أساس تكون حاجز جهد الموجب (potential barrier) في منطقة حدود الحبيبة والناتج عن تكون الحالات المتقبلة بين السطحية (interface acceptor states). وتطابقت القيم النظرية والعملية للمقاومة النوعية اعتماداً على نموذج Heywang [١] ومنه تم حساب ارتفاع حاجز الجهد وكثافة الحالات المتقبلة المشغولة وكذلك طاقة المتقبل (acceptor energy). عُنيت مقاومة الحبيبة ومقاومة حدودها عن طريق دراسة الممانعة المركبة عند درجة حرارة الغرفة لقيم مختلفة للتردد بين ٢٠ هيرتز و ٣٠٠ كيلو هيرتز. كما حسبت الكثافة وحجم الحبيبات.

إن إضافة عنصر من عناصر الأرض النادرة ثلاثي التكافؤ إلى تيتانات الباريوم الفروكهربية (BaTiO_3) يُحوّل المادة إلى شبه موصل من النوع السالب ذي مقاومة منخفضة عند درجات

الحرارة الأدنى من درجة كيوري . وتزداد مقاومة المادة زيادة كبيرة عند درجة كيوري وهي الظاهرة التي تعرف باسم معامل المقاومة الحراري الموجب (positive temperature coefficient of resistance PTCR)

اكتشف هذه الظاهرة Sauer and Flascher [٢] وقد تابع باحثون آخرون مناقشة هذه الظاهرة من الناحية العملية والنظرية [١٤-١]. وأهم تفسير لهذه الظاهرة هي نظرية Heywang [١] حيث عزا هذا السلوك في المقاومة إلى وجود حاجز جهد عند حدود الحبيبة والنتائج عن حبس الشحنات السطحية، ويكون ثابت العزل تابعا لعرض حاجز الجهد فعندما يقل اتساع عرض حاجز الجهد يزيد ثابت العزل وبالتالي تنخفض المقاومة وعندما يكبر عرض الحاجز يقل ثابت العزل وتكبر المقاومة تبعا لذلك . وبناءً على هذا التأثير استنبط Heywang [١] المعادلة التالية :

$$(١) \quad \rho = \rho_0 \exp (e^2 N_s^2 / 8 \epsilon_0 K T \epsilon(T) N_d)$$

حيث σ المقاومة النوعية ρ_0 مقدار ثابت، e شحنة الإلكترون، N_s كثافة حالات المتقبل الكلية (total acceptor states density)، ϵ_0 سماحية الفراغ، K ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة، $\epsilon(T)$ السماحية النسبية و N_d تركيز نواقل الشحنة (charge-carrier concentration) .

عدّل Jonker [٦] هذا النموذج حيث افترض انخفاض حاجز الجهد بشدة في منطقة الفروكهربية نتيجة للتعويض الحاصل بين الشحنات السطحية الموجودة في حدود الحبيبة وبين الاستقطاب التلقائي (spontaneous polarization) . بينما يزيد ارتفاع حاجز الجهد عند درجة كيوري (T_c) نتيجة لاختفاء الاستقطاب كما عزا الحالات السطحية (surface states) إلى تكثف ذرات الأكسجين في منطقة حدود الحبيبة . وحسّن Miller [٨] نظرية Heywang [١] لتشمل جوانب تأثير المانع وتوزيع طاقة حالات السطح حيث قارن النتائج العملية مع النظرية بتغير حاجز جهد السطح مع درجة الحرارة وافترض أن ارتفاع الحاجز يمكن التحكم فيه بالتحكم في اتساع منطقة السطح البيني (interface region) التي تبقى في حالة الفروكهربية عند درجات الحرارة الأعلى بقليل من T_c . كما بين Daniels and Wernicke [١٥] أن الحالات السطحية المتقبلة الموجودة عند حدود الحبيبة عبارة عن طبقات رفيعة من شواغر الباريوم (barium vacancies) حيث تؤلف هذه الطبقة العازلة (i) مع

حُبَيْتَيْن متجاورتين من النوع (n) التركيب n-i-n عند حدود الحُبَيْتَةِ . ووجدوا أن هناك علاقة بين ظروف التحضير وطبيعة حاجز الجهد، وبالتالي أصبح بالإمكان التحكم بخواص ال-PTCR . ويستخدم مركب تيتانات الباريوم في المكثفات، وهي من عناصر الدارات الإلكترونية التي تقوم سريان التيار الكهربائي غير المنتظم، وتنتج تياراً مستمراً ثابتاً. وكذلك لمركب تيتانات الباريوم تطبيقات واسعة في حماية الحواسيب من التغير المفاجيء في الفولطية. فعندما تصل نبضة كهربائية عالية إلى المركب المذكور فإنها تمتصها ثم تبددها ببطء [١٦].

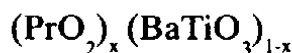
تم في هذا البحث دراسة المقاومة النوعية والساحية النسبية عند درجات حرارة مختلفة في حالة التيار المباشر والمتردد (٢، ١ كيلو هيرتز) كما درست الممانعة المركبة عند درجة حرارة الغرفة وقد تم حساب قيمة كل من حاجز الجهد $[e\phi(T)]$ وكثافة الحالات المتقبلة المشغولة $[n_s(T)]$ وطاقة المتقبل $[E_s]$ وفُسرَت النتائج على ضوء نظرية Heywang [١].

الطريقة العملية

Experimental Procedure

تحضير العينات Sample preparation

تم تحضير عينات تيتانات الباريوم من المواد الأساسية وهي : كربونات الباريوم (النقاء ٩٩، ٥٪) وثاني أكسيد التيتانيوم (النقاء ٩٩، ٨٪)، وأضيف ثاني أكسيد البراسيوديميوم (PrO_2) كمطعمات (النقاء ٩٩، ٩٪) بنسب مختلفة تتراوح بين ١، ٠٪ و ٢٥، ٠٪ جزئيء جرامي، متبعين في ذلك الوزن الذري. وقد اختيرت النسب المطلوبة وفقاً للمعادلة التالية :



حيث x عبارة عن مقدار PrO_2 المضاف إلى $BaTiO_3$. وقد وضعت الأوزان المطلوبة من بودرة المواد في وعاء من العقيق يحتوي على كرات من العقيق وغمُرت بالكحول النقي حيث تم خلطها وطحنها لمدة ساعة. جفف المخلوط ثم وضع في بوتقة من الألومينا (alumina crucible) وتم الحرق الأول عند درجة حرارة ١٢٠٠°م لمدة ٦ ساعات في الهواء. وكان معدّل ارتفاع درجة الحرارة ٢°م/ دقيقة وخُفضت درجة الحرارة بالمعدّل نفسه. حتى وصلت إلى درجة حرارة

الغرفة مستخدمين في ذلك الفرن الكهربائي المخبري عالي الحرارة والمتصل بمنظم لدرجات الحرارة. طحنت البودرة مرة أخرى لمدة ٣ ساعات وجففت. وللحصول على قرص دائري تم كبس البودرة بإضافة ٥, ٠٪ من (poly vinyl alcohol) (PVA) بشكل سائل لكل واحد جرام من البودرة، وقد كبست العينات تحت ضغط ٢٢٢ مقاباسكال لمدة ١٠ ثوان وحصل بذلك على أقراص قطرها ٣, ١ سم وسمكها حوالي ١٦, ٠ سم.

حرقت الأقراص بعد ذلك بوضعها في الفرن حيث تم رفع درجة الحرارة أولاً إلى ٥٠٠°م بمعدل ١°م/ دقيقة. وثبتت عند هذه الدرجة لمدة ٦ ساعات في الهواء للتخلص من مادة PVA ثم خفضت درجة الحرارة بالمعدل نفسه. بعد ذلك لبّدت (sintered) العينات برفع درجة الحرارة إلى ١٣٥٠°م بمعدل ٥°م/ دقيقة وثبتت عند هذه الدرجة ٦ ساعات في الهواء ثم خفضت درجة الحرارة بالمعدل نفسه حتى وصلت إلى درجة حرارة الغرفة حيث تداخلت الحبيبات (grains) وتجمعت وتماسكت وحُصل على قرص دائري لونه أزرق غامق. تم تلميع سطح القرص (باستخدام بودرة أكسيد الألومنيوم، حجم حبيباتها ٣ ميكرومترات، المضافة إلى الماء) وتم جعل السطحين متوازيين تمامًا. ونتج عن ذلك عينات يتراوح قطرها بين ١, ٠٨ سم و ١, ٢٠ سم وسمكها ما بين ١, ٥٢ سم و ١, ٥٤ سم. وتم طلاء سطحي قرص العينات بسبيكة (In-Ga) (بنسبة I In:2 Ga) لعمل القياسات الكهربائية.

القياسات Measurements

تم قياس أبعاد الشبكة (lattice constants) بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (Phillips PW 1050) عند درجة حرارة الغرفة. وقيس حجم الحبيبات (grain size) بأخذ صور فوتوغرافية لسطح العينة الملبدة بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني المسحي (scanning electron microscope) (SEM) (Jeol GSM. T330A) عند جهد معجل ٤٠ كيلوفولت. وتم حساب حجم الحبيبات باستخدام طريقة التقاطع الخطي [١٧].

حسبت كثافة العينات بقياس الأبعاد ووزن العينات، وقيست المساحة النسبية $\epsilon(T)$ والمقاومة النوعية ρ (عند تردد ٢, ١ كيلوهرتز وفرق جهد ١ فولت) بواسطة القنطرة Wayne Keer precision inductance analyzer 3245. وكذلك حسبت الممانعة مع تغير التردد من ٢٠ هرتز إلى ٣٠٠ كيلوهرتز عند درجة حرارة الغرفة باستعمال القنطرة. وكذلك

حسبت المقاومة النوعية ρ في حالة التيار المباشر (D.C.) مستخدمين في ذلك دائرة بسيطة تحتوي على مصدر التيار الثابت Hewlett packered 6186 c ومقياس التيار الكهربائي Keithley 616 digital electrometer ومقياس الجهد الكهربائي Keithley 177 microvolt DMM وتم القياس من درجة حرارة الغرفة حتى 230°C وذلك بوضع العينة في فرن كهربائي والتحكم بدرجة حرارة العينة عن طريق منظم درجات الحرارة (PKC. MD-55) وقياس الحرارة بوساطة مقياس درجة الحرارة الرقمي Digital thermometer Keilheley 871 .

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

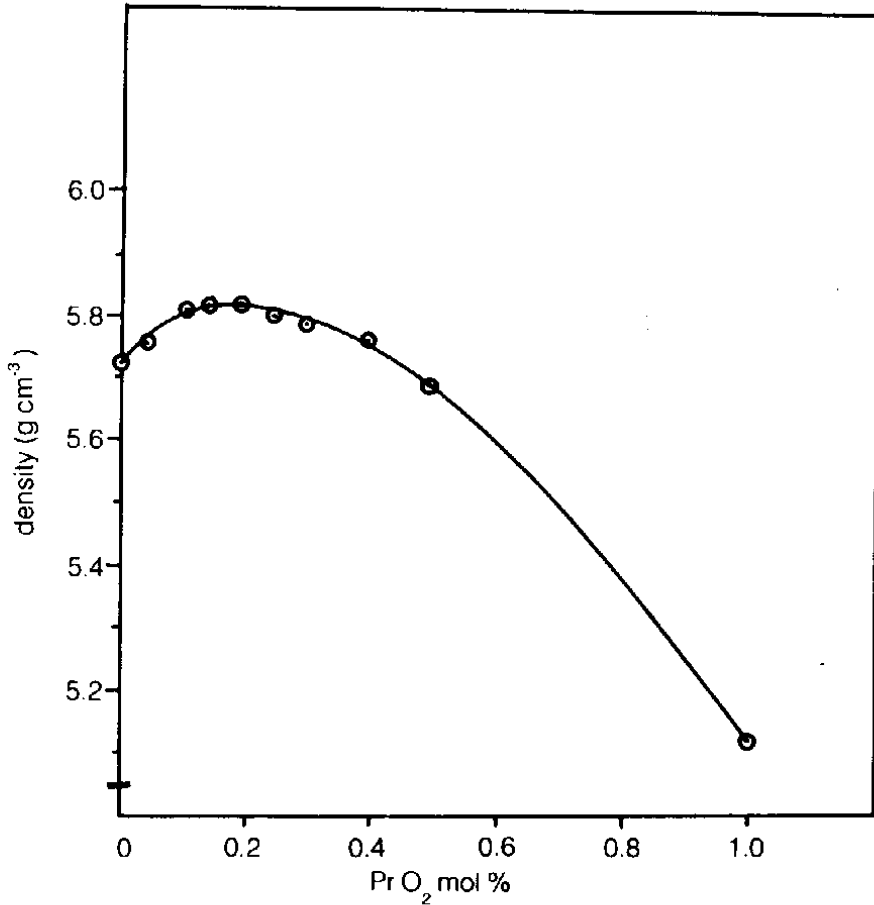
أبعاد الشبكة Lattice constants

أوضحت نتائج حيود الأشعة السينية لمادة الـ BaTiO_3 ، النقية والمشاببة بتركيزات مختلفة من PrO_2 ، أن التركيب البلوري لكل العينات رباعي (ولم يُظهر مخطط حيود الأشعة السينية طوراً جديداً لمادة جديدة ولربما كانت المادة المضافة صغيرة جداً وغير كافية لظهور خطوط إضافية). فقيم أبعاد الشبكة a_0 و c_0 التي تم الحصول عليها لمادة تيتانات الباريوم النقية وهي 3.9945 ، 4.05 انجستروم على الترتيب تتفق مع النتائج الواردة في الدراسات الأخرى [١٨-٢١].

الكثافة Density

تزيد الكثافة مع زيادة إضافة ثاني أكسيد البراسيوديميوم فتصل أعلى قيمة لها إلى 5.83 جرام سم^{-٣} عند إضافة 15% جزئيء جرامي من PrO_2 ثم تقل بعد ذلك كما في شكل ١ وهذا السلوك يتفق مع نتائج باحثين آخرين [٢٢ ، ٢٣]. ويمكن تفسير ذلك بأنه نتيجة للاختلاف في نصف القطر الأيوني بين Pr و Ba حيث نصف القطر الأيوني لـ Pr يساوي 1.09 انجستروم بينما نصف القطر الأيوني لـ Ba يساوي 1.35 انجستروم. فعندما يحل Pr محل Ba فإن حجم وحدة الخلية يقل وبالتالي تزيد الكثافة مع زيادة التركيز حتى تصل أكبر قيمة لها عند التركيز 15% جزئيء جرامي الذي يعتبر حدود الإحلال

(solubility limit) لمادة PrO_2 في BaTiO_3 . وأدت زيادة التركيز بعد ذلك إلى انخفاض الكثافة والذي قد يكون نتيجة لوجود أيونات البراسيديميوم [٢٣] الزائدة على حدود الإحلال في منطقة ما بين الحبيبات أو تكون مادة عازلة ومختلفة عن مادة الـ BaTiO_3 [٢٤]. هذه الزيادة، كما شوهدت تجريبياً، لم تساعد في تلبد العينات وأدت إلى زيادة في حجمها ونتيجة لذلك انخفضت الكثافة.

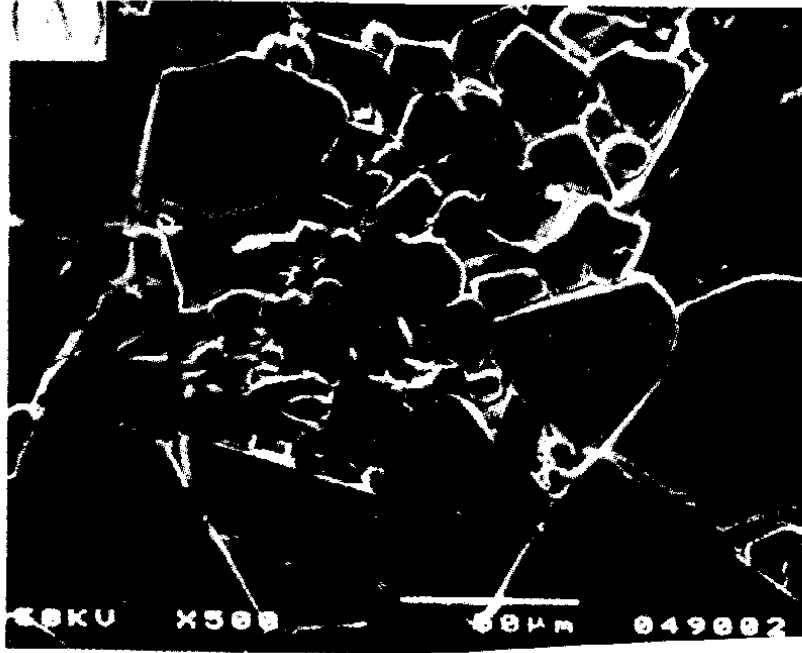


شكل ١ . تغير الكثافة مع تركيز PrO_2 لمادة BaTiO_3 .

حجم الحبيبات Grain size

يوضح الشكل ٢ الخاص بالصور الفوتوغرافية لسطح العينات الملبدة وكذلك الشكل البياني ٣ انخفاض حجم الحبيبات مع زيادة إضافة ثاني أكسيد البراسيديميوم حيث بلغ متوسط حجم الحبيبة لعينة تيتانات الباريوم الخالية من الإضافة ٥٩ ميكرومتراً ويقل حتى يصل إلى ٦,٦ ميكرومتراً عند إضافة قدرها ٢٥,٠ جزئ جرامي من PrO_2 ولذلك يعتبر

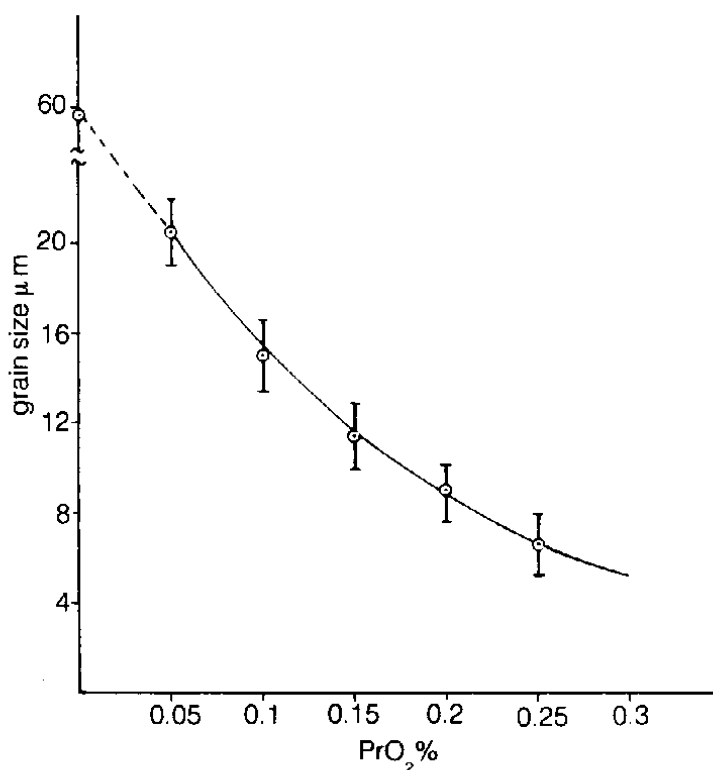
Pr مادة مانعة لنمو الحبيبات ، وهذا السلوك يعتبر من خواص إضافة عناصر الأرض النادرة لمادة تيتانات الباريوم حيث تتفق هذه النتيجة مع نتائج باحثين آخرين [٢١، ٢٣-٢٨]. ويعزى ذلك إلى تكوّن مادة جديدة في منطقة حدود الحبيبة أو ترسب ذرات PrO_2 الزائدة في منطقة حدود الحبيبة.





شكل ٢ . صور فوتوغرافية من المجهر الإلكتروني المسحي للعينات المحتوية على التركيزات

$A=0$ ، $B=0.1\%$ و $D=0.2\%$ من PrO_2 .



شكل ٣ . العلاقة بين متوسط قطر الحبيبة وتركيز PrO_2 لمادة BaTiO_3

الممانعة Impedance

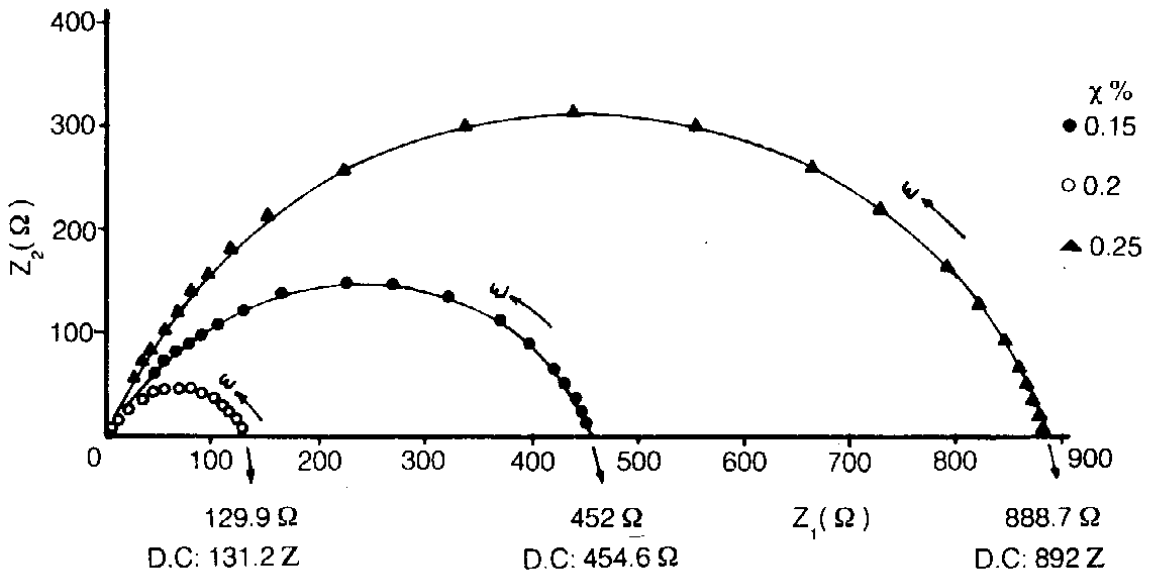
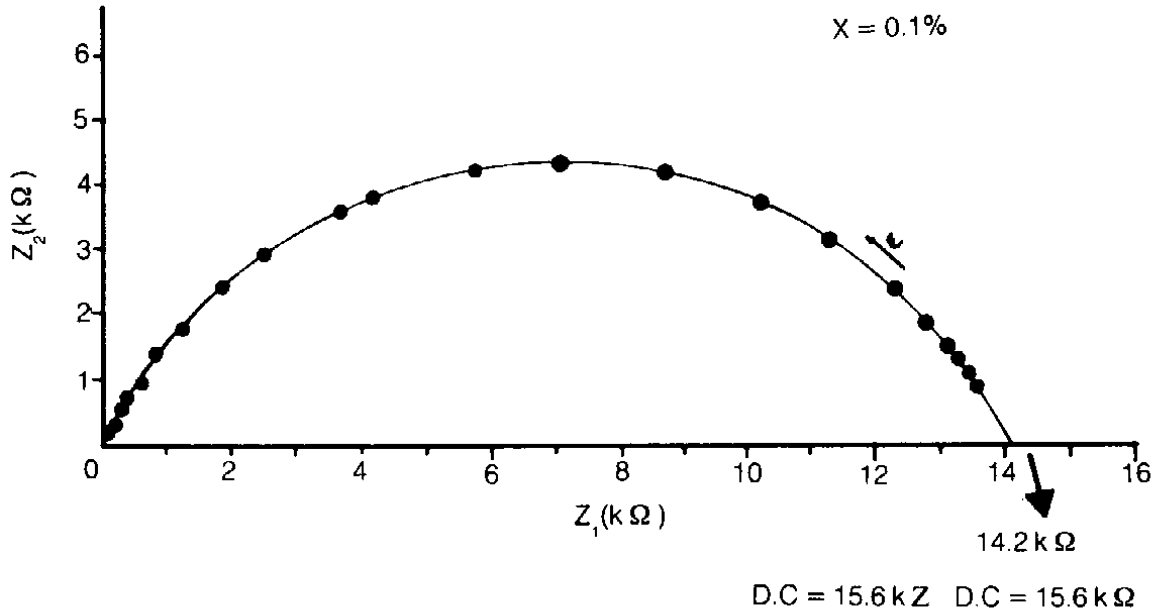
من المعروف أن استخدام طريقة الممانعة المركبة مهم جدًا في إيجاد مقاومة كل من الحبيبة وحدود الحبيبة وكذلك المقاومة الناتجة من تأثير مادة الطلاء. وعادةً ما يرسم الجزء الحقيقي للممانعة (Z_1) مع الجزء التخيلي لها (Z_2) عند ترددات مختلفة لمادة تيتانات الباريوم الخزفية شبه الموصلة من النوع السالب n-type فيتم الحصول على منحني يشتمل على ثلاثة أقواس نصف دائرية الأول: عند التردد المنخفض ويمثل المقاومة الناتجة من تأثير الطلاء وتسمى بمقاومة التلامس بين سطحي العينة ومادة الطلاء والثاني: يمثل مقاومة حدود الحبيبة بينهما القوس الثالث: عند التردد العالي يمثل مقاومة الحبيبة [٢٩].

فإذا اختيرت مادة الطلاء بحيث تكون مقاومة التلامس مهملة (حيث يكون الاتصال في هذه الحالة أومي Ohmic contact) فإن قوس التلامس لا يظهر. إضافة إلى ذلك إذا كانت الحبيبة موصلة بحيث تكون مقاومتها صغيرة فيمكن إهمال سعتها وتخفي قوسها. ويبقى القوس الأوسط الذي يمثل ممانعة حدود الحبيبة.

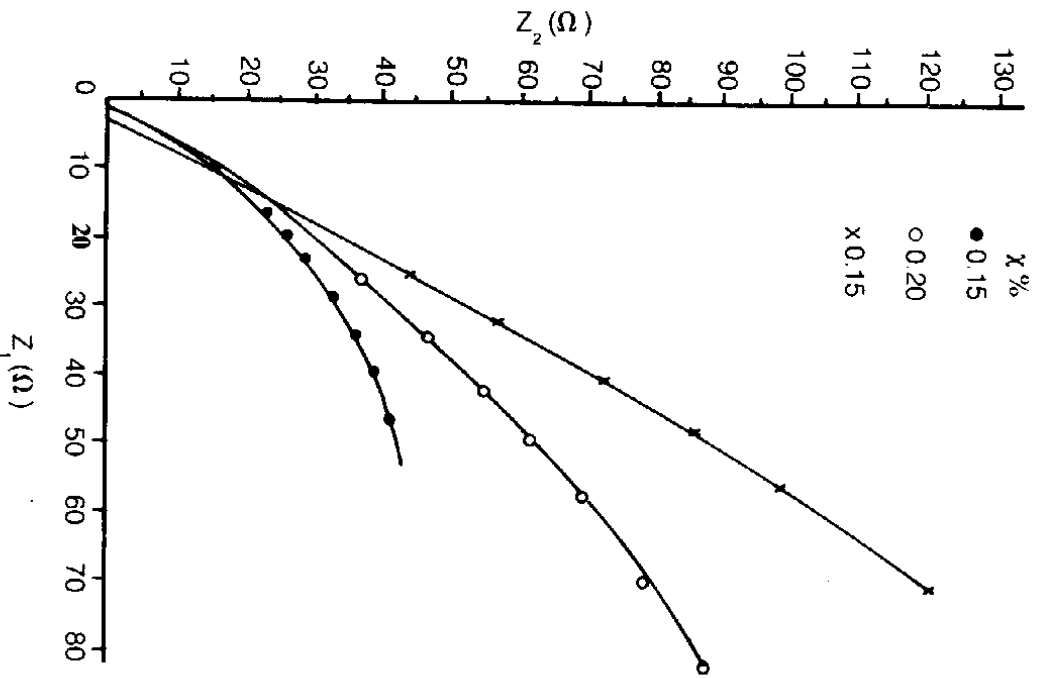
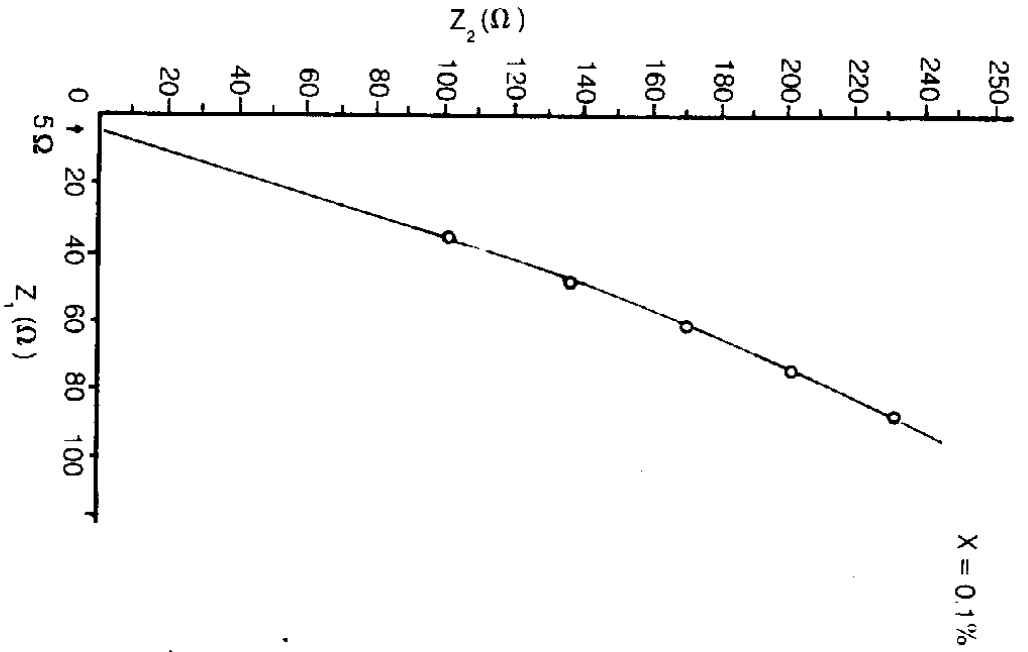
ونتيجة لاستخدام سبيكة In-Ga كطلاء للعينات شبه الموصلة ظهر قوس واحد (خاص بحدود الحبيبة)، كما في شكل ١٤، لكل العينات ويُعطي تقاطع القوس مع المحور الحقيقي Z_1 عند التردد العالي مقاومة الحبيبة (ρ_g) ويشاهد في العينات الأربعة أن مقاومة الحبيبة صغيرة جدًا في كل عينة، وقد كبرت هذه المنطقة لحساب مقاومة الحبيبة بصورة أكثر دقة في شكل ٤ ب ووجد أن مقاومة الحبيبة لهذه التراكيز المختلفة تتراوح بين ٢ و ٥ أوم وتماثل هذه القيم ما حصل عليه عدد من الباحثين حيث كانت مقاومة الحبيبة تتراوح ما بين ١، ٤ و ٣ أوم [١٣، ١٤، ٢٩، ٣٠] وهي صغيرة جدًا مقارنة بمقاومة حدود الحبيبة. وتقاطع النهاية الأخرى للقوس مع المحور الحقيقي عند التردد المنخفض في شكل ٤ يمثل المقاومة الكلية للعينة أي مقاومة الحبيبة وحدود الحبيبة وقيم المقاومة تماثل القيم التي حصل عليها بوساطة القياس المباشر (D.C.) وقد أشير إلى هذه القيم على الشكل نفسه. وهذا يتفق مع عدد من الباحثين [٢٨، ٣٠، ٣١].

ويتضح من الشكل ١٤ أن قيمة المقاومة، عند درجة حرارة الغرفة، تتناقص مع زيادة تركيز PrO_2 حتى تصل أدنى قيمة لها عند تركيز الإحلال المحدود ١٥، ٠ جزئيء جرامي ثم تزيد مرة أخرى مع زيادة التركيز، علمًا بأن مقاومة مادة الـ BaTiO_3 النقية أكبر من

١٠١٠ أوم. وسبب انخفاض المقاومة عند التركيز الطفيف هو تحول المادة العازلة إلى شبه موصلة أما ارتفاع المقاومة بعد ذلك مع زيادة التركيز فسببه تحول المادة إلى مادة عازلة مرة أخرى نتيجة تكوّن مادة جديدة غير موصلة في منطقة حدود الحبيبات.



شكل ٤. مخطط الجزء التخيلي (Z_2) مع الجزء الحقيقي (Z_1) للممانعة المركبة لتراكيز مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{PrO}_2)_x (\text{BaTiO}_3)_{1-x}$. يوضح الشكل أيضاً قيم المقاومة التي تم الحصول عليها بالقياس بالتيار المباشر D.C.

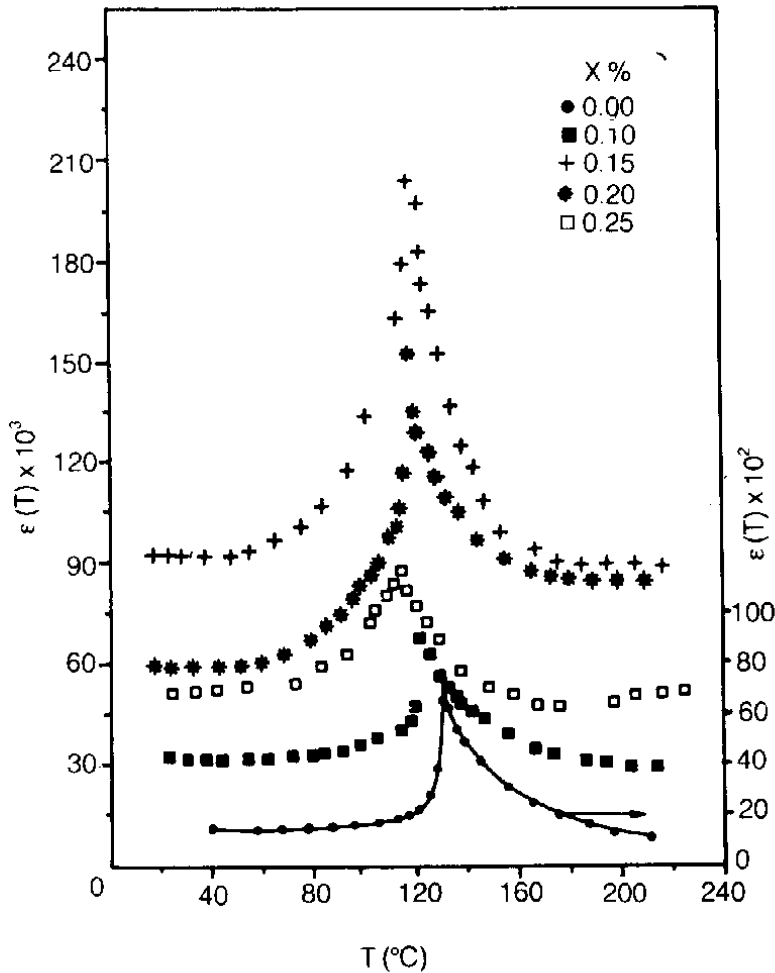


شكل ٤ ب . تكبير الطرف الأيسر من شكل ١٤ (التردد العالي) لتركيز مختلف لـ PrO_2 للمركب

$(\text{PrO})_{2x}(\text{BaTiO})_{3-1-x}$

تغير كل من السماحية النسبية $\epsilon(T)$ والمقاومة النوعية ρ مع درجة الحرارة وتركيز المادة المضافة
Dependence of relative permittivity $\epsilon(T)$ and resistivity ρ on temperature and Concentration of dopant

يُوضح الشكل ٥ تغير السماحية النسبية مع درجة الحرارة للمادة النقية والمشابة بتركيز مختلف من PrO_2 وكما هو ملاحظ فإن سلوك السماحية النسبية مع درجة الحرارة لعينات الـ BaTiO_3 شبه الموصلة هو السلوك المعروف نفسه لمادة BaTiO_3 الخالية من الإضافة [١٤، ١] حيث تزيد السماحية النسبية مع ارتفاع درجة الحرارة حتى تصل أعلى قيمة لها عند درجة حرارة كيوري T_c ثم تقل بعد ذلك تبعاً لقانون كيوري وفايس:



شكل ٥ . تغير السماحية النسبية مع درجة الحرارة لتركيزات مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{PrO}_2)_x$ (شبه موصلة).

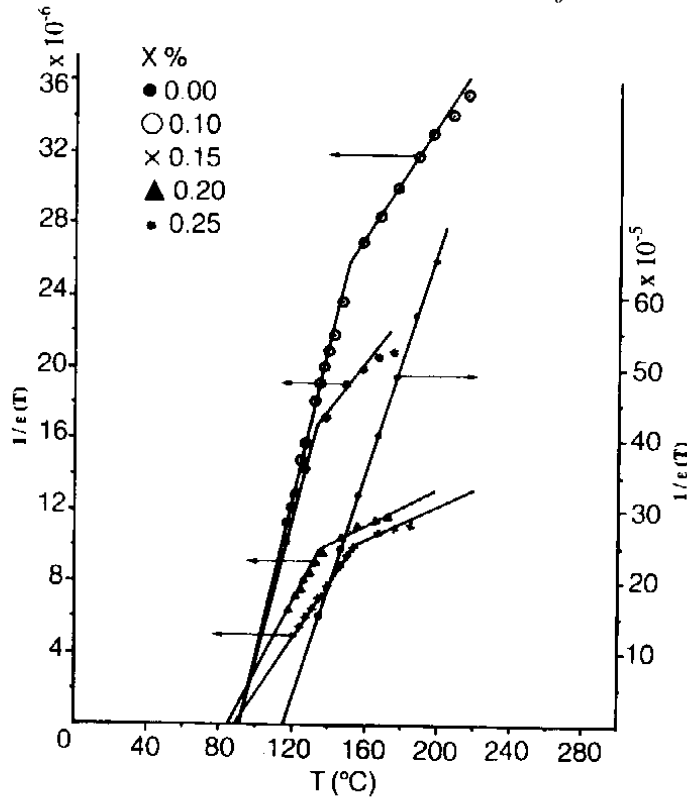
$$\varepsilon(T) = \frac{C}{\varepsilon(T)}$$

والتي تكتب بالصورة التالية :

$$(٢) \dots\dots\dots T = \frac{C}{T - T_0} + T_0$$

حيث C ثابت كيوري وفايس و T_0 نقطة كيوري لطور المسايرة الكهربائية (paraelectric) والذي يمكن كتابته بإضافة جزء من الساحية ε_c لا يعتمد على درجة الحرارة [١٤] كالتالي :

$$(٣) \dots\dots\dots \varepsilon(T) = \varepsilon_c + \frac{C}{T - T_0}$$



شكل ٦ . مقلوب الساحية النسبية مع درجة الحرارة لتراكيز مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{PrO}_2)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$.

يصف الشكل ٦ العلاقة بين $1/\varepsilon(T)$ ودرجة الحرارة T لعينة تيتانات الباريوم الخالية من الإضافة وعينات الـ BaTiO_3 شبه الموصلة، وكما هو واضح فإن معادلة كيوري وفايس (معادلة رقم ٢) تنطبق على مادة الـ BaTiO_3 النقية تمامًا، وقد حُسبت قيمتا الثابت

T_0 و C لهذه المادة، حيث C تمثل ميل الخط المستقيم و T_0 عبارة عن تقاطع امتداد الخط المستقيم مع محور درجة الحرارة T ، وتتفق قيمتهما المسجلة في جدول ١ مع نتائج باحثين جدول ١. قيم كل من T_c ، T_0 ، C ، ϵ_c لعينة الـ $BaTiO_3$ النقية والمشاباة [باستعمال المعادلتين (2) و (3)].

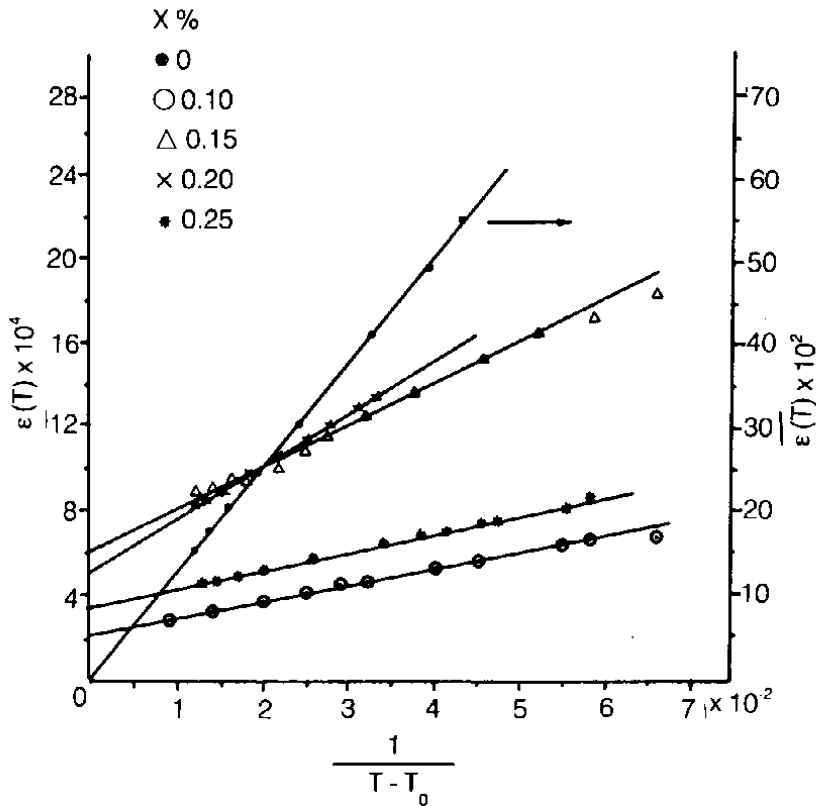
PrO ₂	$\epsilon(T) = \frac{C}{T-T_0}$ [eq. 2]			$\epsilon(T) = \epsilon_c + \frac{C}{T-T_0}$ [eq. 3]		
mol%	T _c (°C)	T ₀ (°C)	C(K)	ε _c	T ₀ (°C)	C(K)
0.00	131.9	115.05	1.2593 x 10 ⁵	0	115.05	1.2593 x 10 ⁵
0.1	124.0	91.0	2.5532 x 10 ⁶	20500	108.0	8.5710 x 10 ⁵
0.15	120.0	90.0	6.5460 x 10 ⁶	60000	108.0	2.1500 x 10 ⁶
0.2	120.0	87.0	5.170 x 10 ⁶	51000	90.0	2.6780 x 10 ⁶
0.25	119.9	91.0	2.619 x 10 ⁶	34000	100.0	9.8850 x 10 ⁵

آخرين [٣، ٣٢، ٣٣]. أما بالنسبة للعينات المشابة شبه الموصلة فيُظهر الشكل ٦ خطين مستقيمين بميلين مختلفين، حصل على مثل هذا الشكل باحثون آخرون [١٤، ٢٨]. وإذا حسبت C و T_0 للأجزاء الأولى من المستقيمتين فإن قيمة T_0 ، كما يوضحها الجدول ١، صغيرة مقارنة بقيم T_c ، وسبب ذلك أن كل النقاط التجريبية لم تكن على خط مستقيم واحد كما هو الحال بالنسبة لمادة $BaTiO_3$ النقية. وبتطبيق معادلة كيوري وفايس (معادلة رقم ٣) واختيار قيم مختلفة لـ T_0 لكل عينة للحصول على أحسن تطابق بين القيم التجريبية والنظرية

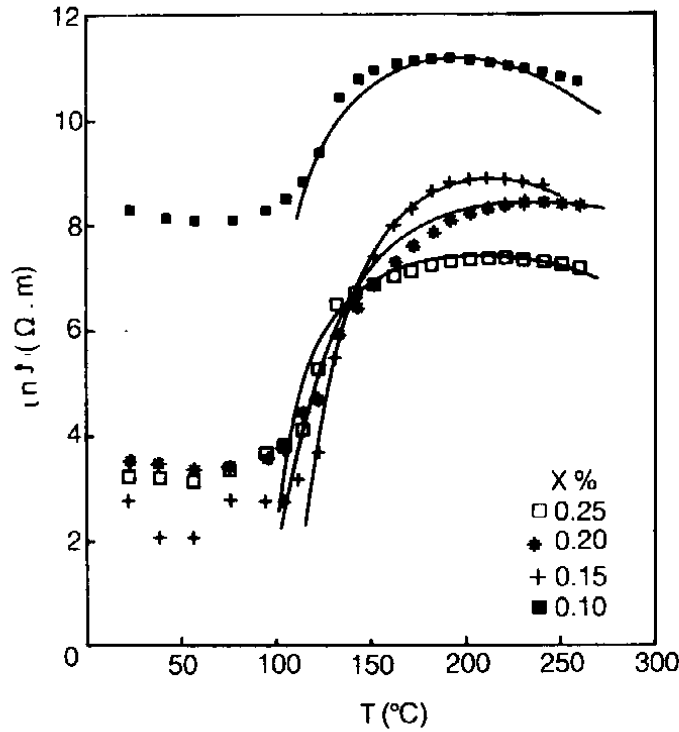
وبعد الحصول على T_0 المناسبة رسمت العلاقة ما بين $\epsilon(T)$ و $\frac{C}{T-T_0}$ وتم الحصول

على خط مستقيم، (شكل ٧)، سواء في حالة الـ $BaTiO_3$ النقية العازلة أو العينات شبه الموصلة وقد حُسبت أيضاً قيم كل من C و T_0 وكذلك ϵ_c في هذه الحالة ومثلة في الجدول ١ حيث نجد أن قيمة ϵ_c لعينة تيتانات الباريوم النقية العازلة تساوي الصفر تقريباً وقد يعزى ذلك إلى صغر مساهمة الاستقطاب الإلكتروني عند الترددات العالية والتي تكون ذات قيمة مهملة بالقرب من درجة كيوري [٣٢، ٣٣] بينما تكون قيمة ϵ_c كبيرة في العينات شبه الموصلة وهذا يتفق مع Issa [١٤] الذي وجد أن قيم كل من C ، T_0 ، ϵ_c على الترتيب $١٠ \times ٢, ٥$

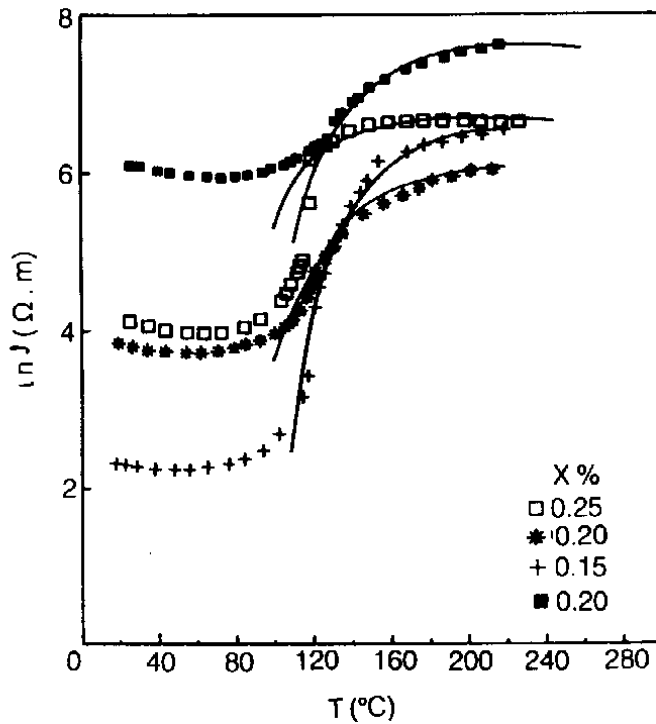
كالفن، 110°م ، 4×10^4 حيث اقترح أن قيمة الساحة النسبية في الطبقة المستنزفة عند حدود الحبيبة في هذا المدى من درجات الحرارة تحتوي على الجزء الأول الذي لا يعتمد على درجة الحرارة ويمثل الحد الأول من المعادلة (٣) بينما الجزء الثاني يعتمد على درجة الحرارة ويتبع قانون كيوري وفايس، ويمثل استقطاب المناطق المتبقية في منطقة المسيرة الكهربائية. ويصف الشكلان ١٨ و ٨ ب القيم النظرية (الخطوط المستمرة) والقيم التجريبية (النقاط التجريبية) لتغير المقاومة النوعية مع درجة الحرارة في حالة التيار المباشر والمتردد (٢، ١ كيلوهيرتز) وكما هو واضح فإن قيمة المقاومة النوعية تكون تقريباً ثابتة ما بين درجة حرارة الغرفة ودرجة كيوري، ثم تزيد زيادة كبيرة بعد درجة كيوري وهذه الظاهرة هي ما يسمى بمعامل المقاومة الحراري الموجب، وواضح من الشكل أن النسبة ما بين القيمة العظمى والصغرى للمقاومة في العينة التي تحتوي على ١٥، ٠٪ جزئ جرامي PrO_2 أكبر ما يمكن حيث تبلغ ٩١٣ ضعفاً، ولربما كانت هذه الكمية من تركيز الشائبة تمثل الإحلال المحدود لـ Pr محل Ba [٢٢] وقد فسرت ظاهرة PTCR بنظريات مختلفة وأهم هذه النظريات هي



شكل ٧. الساحة النسبية مقابل $\frac{1}{T - T_0}$ لتركيز مختلفة لـ PrO_2 للمركب $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{PrO}_2)_x$ (شبه موصلة)



شكل ١٨ . تغير المقاومة النوعية التجريبية وكذلك القيم النظرية (-) مع درجة الحرارة لتراكيز مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{PrO}_2)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ في حالة التيار المباشر (D.C.).



شكل ١٨ ب . تغير المقاومة النوعية التجريبية وكذلك القيم النظرية (-) مع درجة الحرارة لتراكيز مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{PrO}_2)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ في حالة التيار المتردد (A.C.) (١ , ٢ كيلوهيرتز).

نظرية Heywang [١، ٣، ٤] الذي عزا الزيادة الكبيرة في قيمة الساحة النسبية عند درجة كيوري للمواد شبه الموصلة الخزفية من تيتانات الباريوم إلى وجود حاجز جهد في منطقة حدود الحبيبة. وقد استنبط Heywang علاقة تربط ما بين كل من المقاومة النوعية ρ ، والساحة النسبية $\varepsilon(T)$ ودرجة الحرارة T وهي كالتالي:

$$(٤) \dots\dots\dots \rho = \rho_0 \exp [e \phi (T) / KT]$$

حيث

$$(٥) \dots\dots\dots e \phi (T) = \frac{e^2 N_d}{2\varepsilon_L (T) \varepsilon_0} x^2$$

حيث $\varepsilon_L (T)$ هي الساحة النسبية الخاصة بحدود الحبيبة و x عرض حدود الحبيبة وتعطي بالمعادلة:

$$(٦) \dots\dots\dots x = \frac{n_s (T)}{2N_d}$$

وتمثل $n_s (T)$ كثافة حالات المتقبل المشغولة المعتمدة على درجة الحرارة ويمكن حسابها من المعادلة التالية [١، ١٤]:

$$(٧) \dots\dots\dots n_s (T) = N_s / [1 + \exp (E_f + e \phi - E_s) / KT]$$

حيث E_s طاقة المتقبل (acceptor energy) و E_f طاقة فيرمي وتعطي بالمعادلة التالية:

$$(٨) \dots\dots\dots E_f = KT \ln (N_c / N_d)$$

حيث N_c عدد أيونات التيتانيوم لكل متر^٣ (the effective density of states) [٦] ومقدارها:

$$N_c = 1.56 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

ويمكن حساب N_d من المعادلة :

$$(٩) \dots\dots\dots N_d = \frac{1}{e \mu q_g}$$

حيث μ حركية الإلكترون (electron mobility) وقيمتها $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V.S}$ [١٣] وقد طورت المعادلة (٥) من قبل الباحثين [١٦ ، ١٢ ، ١٤] حيث افترضوا أن العلاقة بين السماحية النسبية التجريبية $\epsilon(T)$ والسماحية النسبية الخاصة بحدود الحبيبة $\epsilon_L(T)$ تعطى بالمعادلة :

$$(١٠) \dots\dots\dots \epsilon(T) = \epsilon_L(T) \frac{d}{2x}$$

حيث d متوسط حجم الحبيبة .
وبالتعويض من المعادلة (٦) و (١٠) في المعادلة (٥) يمكن الحصول على :

$$(١١) \dots\dots\dots e \phi(T) = e^2 n_s(T) d / 8 \epsilon_0 \epsilon(T)$$

وتوضح المعادلة (١١) أن العلاقة بين $e \phi(T)$ و $\epsilon(T)$ علاقة عكسية لأن شحنة الإلكترون e وحجم الحبيبة d وسماحية الفراغ ϵ_0 وثابت بولتزمان مقادير ثابتة و $n_s(T)$ ثابتة في مدى معين من درجات الحرارة (من درجة حرارة كيري حتى $T_{\max}$) و $T_{\max}$ هي درجة الحرارة التي تصل عندها المقاومة النوعية إلى أعلى قيمة لها، كما في شكل ٩ . ويمكن باستعمال المعادلتين (٤) و (١١) كتابة معادلة Heywang بالصورة التالية :

$$(١٢) \dots\dots\dots q = q_0 \exp \left[\frac{A}{\epsilon(T) \cdot T} \right]$$

أو

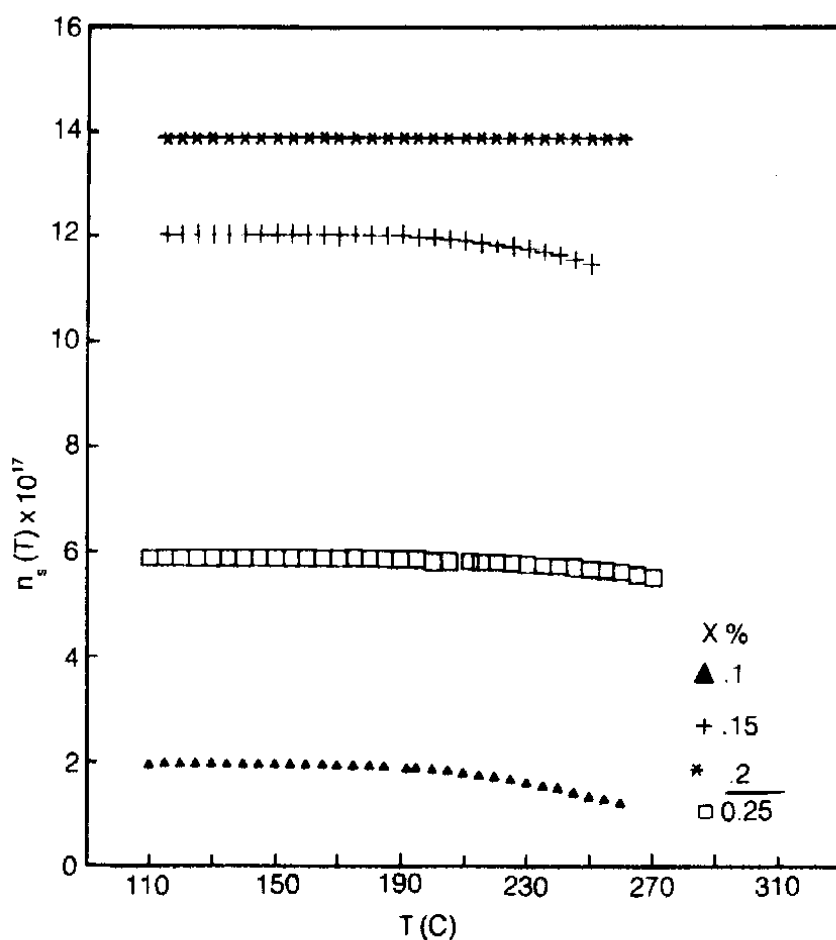
$$(١٣) \dots\dots\dots \ln q = \ln q_0 + \frac{A}{\epsilon(T) \cdot T}$$

حيث

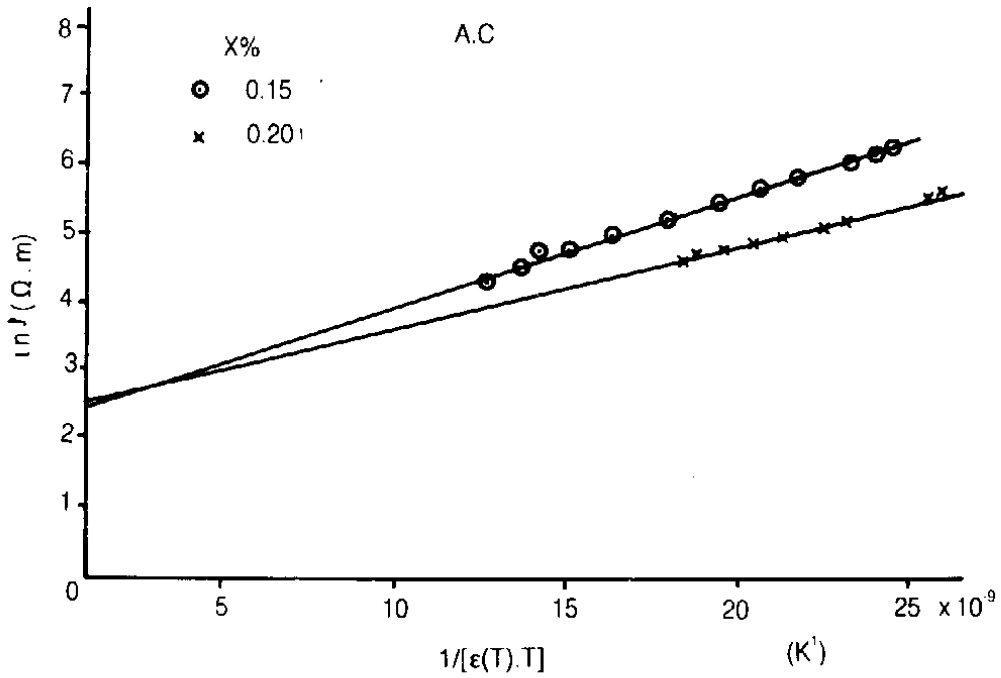
$$(١٤) \dots\dots\dots A = e^2 n_s(T) d / 8 \epsilon_0 K$$

وبرسم النتائج التجريبية لـ $\ln \varrho$ مع $\frac{1}{\epsilon(T) \cdot T}$ لبعض العينات المستخدمة، تم الحصول

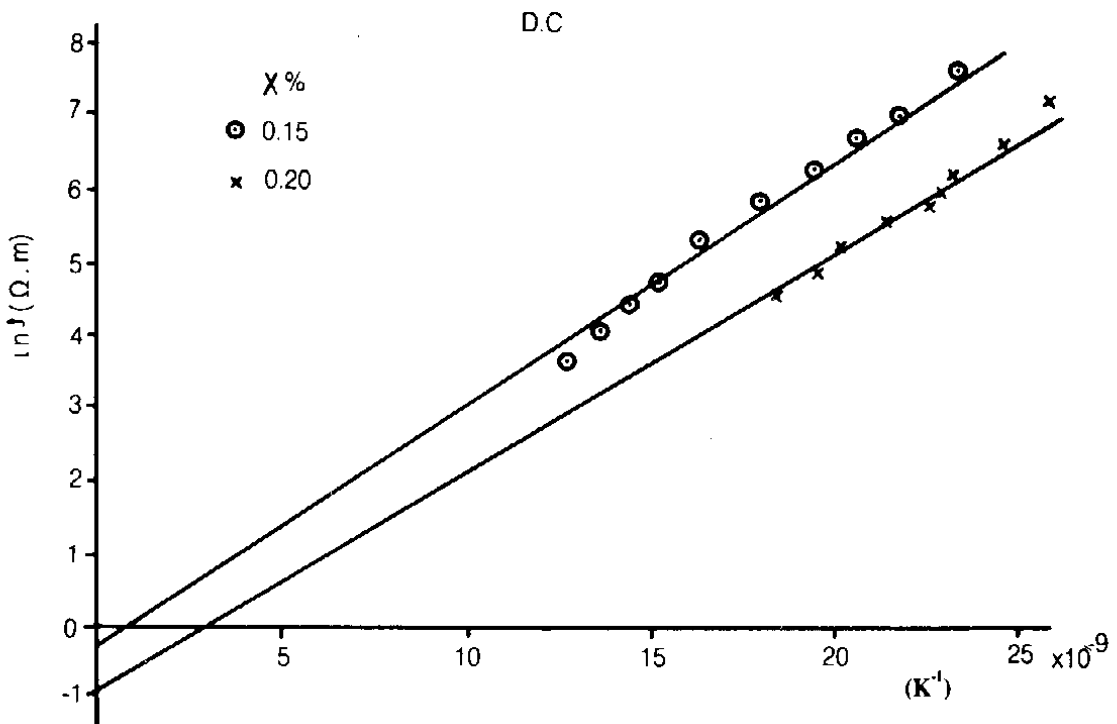
كما في شكل ١٠ على خط مستقيم لكل عينة حيث ميل الخط يساوي A وتقاطعه مع محور $\ln \varrho$ يعطي $\ln \varrho_0$. ويبين الجدولان ٢ و ٣ مقدار A و ϱ_0 في حالة التيار المباشر (D.C) والمتردد (A.C) (١, ٢ كيلوهيرتز) وباستخدام قيم A في المعادلة (١٤) أمكن حساب كثافة الحالات المتقبلة المشغولة $n_s(T)$ لكل عينة كما هو موضح في الجدولين ٢ و ٣ وذلك لحالي التيار المباشر والمتردد.



شكل ٩. اعتماد كثافة الحالات المتقبلة المشغولة $n_s(T)$ على درجة الحرارة.



شكل ١١٠. $\ln \sigma$ مقابل $\frac{1}{\epsilon(T).T}$ لتراكيز مختلفة لـ PrO_2 للمركب $(PrO_2)_x (BaTiO_3)_{1-x}$ عند تطبيق تيار مباشر (D.C).



شكل ١١٠ ب. $\ln \sigma$ مقابل $\frac{1}{\epsilon(T).T}$ لتراكيز مختلفة لـ PrO_2 للمركب $(PrO_2)_x (BaTiO_3)_{1-x}$ في حالة التيار المتردد (A.C) (١، ٢ كيلو هيرتز).

جدول ٢. قيم كل من ρ_0 ، A ، E_g ، N_s ، $n_s(T)$ ، للعينات شبه الموصلة عند تطبيق تيار مباشر.

PrO ₂ mol%	$\rho_0(\Omega.m)$	$A(K)$	$N_s(m^{-3})$	$E_g(eV)$	$N_s(m^{-2})$	$n_s(T)(m^{-2})$
0.1	403.43	9.3478×10^7	3.80114×10^{23}	0.816	1.9444×10^{17}	2.375×10^{17}
0.15	0.779	3.4×10^8	1.2748×10^{24}	0.95	1.205×10^{18}	1.1364×10^{18}
0.2	0.4066	3.056×10^8	8.8532×10^{23}	1.15	1.3903×10^{18}	1.294×10^{18}
0.25	12.183	9.8×10^7	5.806×10^{23}	0.82	5.852×10^{17}	5.66×10^{17}

جدول ٣. قيم كل من ρ_0 ، A ، E_g ، N_s ، $n_s(T)$ ، للعينات شبه الموصلة عند تطبيق تيار متردد.

PrO ₂ mol%	$\rho_0(\Omega.m)$	$A(K)$	$E_g(eV)$	$N_s(m^{-2})$	$n_s(T)(m^{-2})$
0.1	129.0242	4.0698×10^7	0.8	0.976×10^{17}	1.034×10^{17}
0.15	11.023	1.6666×10^8	1.1	5.426×10^{17}	5.570×10^{17}
0.2	12.182	1.206×10^8	1.15	5.318×10^{17}	5.106×10^{17}
0.25	196.369	2.99×10^7	0.8	1.65×10^{17}	1.726×10^{17}

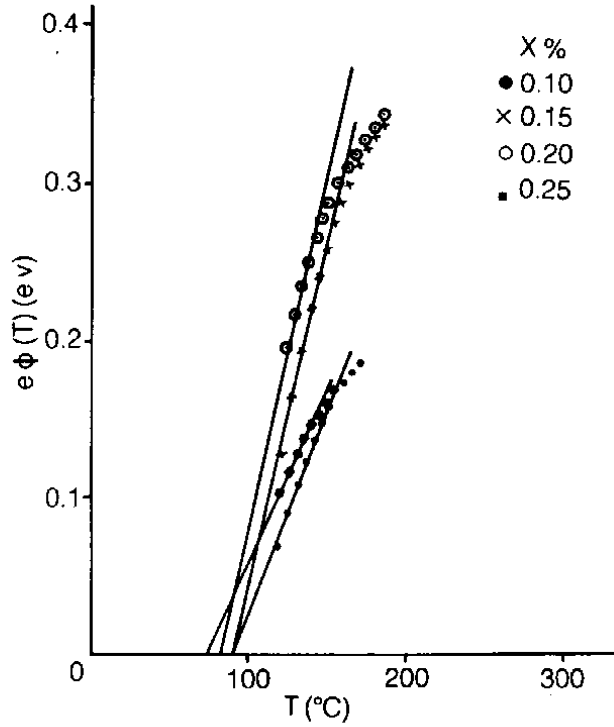
وباستعمال المعادلتين (٤) و (١٢) أمكن حساب حاجز الجهد $e\phi(T)$ كالتالي :

$$(١٥) \dots\dots\dots e\phi(T) = \frac{KA}{\epsilon(T)}$$

وبوضح الشكل ١١ العلاقة بين ارتفاع حاجز الجهد $e\phi(T)$ ودرجة الحرارة عند تطبيق تيار مباشر وهي تقارب ما حصل عليه باحثون آخرون [١٣ ، ١٤] ، كما حسبت N_d من المعادلة (٩) حيث ρ_{gg} المقاومة النوعية للحبيبة . وأمکن الحصول عليها بمعرفة مقاومة الحبيبة بوساطة الممانعة المركبة وقياس أبعاد العينة وكما هو واضح من الجدول ٢ فإن قيمة N_d للتركيز ١٥ ، ٠٪ تقع في مدى القيم التي حصل عليها آخرون [١٣ ، ١٤ ، ٣٤ ، ٣٥] حيث كانت تتراوح ما بين (٤ ، ١-٢) $\times 10^{24} m^{-3}$ وقد أجريت محاولات لايجاد تطابق

بين قيم σ التجريبية والنظرية عند درجات الحرارة الأعلى من درجة كيوري T_c عن طريق الحل الرياضي للمعادلات (٥)، (٧) و (٨) والمعادلة:

$$(١٦) \dots\dots\dots \rho = \rho_0 \exp [e^2 n_s(T) d / 8 \epsilon_0 \epsilon(T) KT]$$



شكل ١١ . العلاقة بين ارتفاع حاجز الجهد ودرجة الحرارة لتراكيز مختلفة من PrO_2 للمركب $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{PrO}_2)_x$ في حالة التيار المباشر (D.C).

وقد حسبت القيم النظرية لثابت العزل باستخدام معادلة كيوري رقم (٣) . واستخدمت قيم مختلفة لطاقة المتقبل E_s وكثافة حالات المتقبل N_s للحصول على تطابق جيد بين القيم النظرية والتجريبية سواء كان ذلك في حالة التيار المباشر أو في حالة التيار المتردد ويظهر الجدولان ٢ و ٣ قيم N_s و E_s التي تحقق التطابق الجيد بين قيم σ النظرية والتجريبية والذي يبدو واضحاً في الشكل (٨ و ٨ب) حيث يمثل الخط المستمر النتائج النظرية بينما تمثل النقاط النتائج التجريبية لـ σ عند درجات الحرارة المختلفة الأعلى من درجة حرارة كيوري T_c وواضح مدى التطابق الجيد بينهما . وتماثل قيم E_s ما حصل عليه عدد من الباحثين [١، ٣، ٦، ٩، ١٢، ١٤] حيث وُجد أن قيم E_s تتراوح ما بين ٠,٧ و ١,٢ إلكترون فولت .

كما أن قيم N_3 تتفق مع نتائج [١٤] حيث N_3 تساوي $٨,٣ \times ١٠^{١٧}$ م^{-٢} في حالة التيار المباشر و $٦,٥٢ \times ١٠^{١٧}$ م^{-٢} عند تطبيق تيار متردد.

الخلاصة

Conclusion

تم تصنيع مواد شبه موصلة من مواد عازلة وذلك بإضافة تراكيز مختلفة من PrO_2 إلى $BaTiO_3$ العازلة وحُصل على أقل مقاومة عند درجة الغرفة عند التركيز ١٥ ، ٠٪ ولذلك يمثل هذا التركيز الإحلال المحدود لمادة PrO_2 في $BaTiO_3$.

نتائج المجهر الإلكتروني المسحي SEM أثبتت أنه يمكن اعتبار مادة Pr مادة مانعة لنمو الحبيبات (grain growth inhibitor). لأن حجم الحبيبات تناقصت مع زيادة تركيز الـ Pr.

حُصل على تطابق بين النتائج العملية والنتائج النظرية لظاهرة الـ PTCR بعد درجة حرارة كيوري وذلك باستخدام نظرية Heywang مع اعتبار أن الساحية النسبية $\epsilon(T)$ تمثلها معادلة كيوري وفايس رقم (٣) وكذلك عند قيم معينة لطاقة المتقبل E_3 ولكثافة حالات المتقبل الكلية N_3 كما يوضحه الجدولان ٢ و ٣.

قيمة كثافة الحالات المتقبلة المشغولة (The density of occupied acceptor states) $n_3(T)$ ثابتة بين درجة حرارة كيوري T_c ودرجة الحرارة التي تبلغ عندها المقاومة النوعية قيمتها العظمى.

شكر وتقدير

مؤل هذا البحث من قِبَل مركز بحوث كلية العلوم بجامعة الملك سعود تحت مشروع رقم (فيز / ١٤٠٤ / ٤٨).

المراجع

References

- Sauer, H.A. and Flaschen, S.S. "Positive Temperature Coefficient of Resistance Thermistor Materials for Electronic Applications. *Proc. Electronics Components Symposium*, 7th (1956), 41-46. [٢]
- Heywang, W. "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate." *J. Amer. Ceram. Soc.* 47, No. 10 (1964), 484-490. [٣]
- Heywang, W. "Semiconducting Barium Titanate." *J. Mater. Sci.* 6 (1971), 1214-1224. [٤]
- Goodman, G. "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-doped Barium Titanate." *J. Amer. Ceram. Soc.* 46, No. 1 (1963), 48-54. [٥]
- Jonker, G.H. "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate." *Solid-State Electronics* 7 (1964), 895-903. [٦]
- MacChesney, J.B. and Potter, J.F. "Factors and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate." *J. Amer. Ceram. Soc.* 48, No. 2 (1965), 81-88. [٧]
- Miller, C. A. "Potential Barriers on Semiconducting Barium Titanate." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4 (1971), 690-696. [٨]
- Ihrig, H. and Puschert, W. "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain-boundary Resistivities of N-doped BaTiO₃ Ceramics." *J. Appl. Phys.* 48, No. 7 (1977), 3081-3088. [٩]
- Kuwabara, M. "Explanation for the PTCR Effect in Barium titanate Ceramics." *Advances in Ceramics* 7 (1983), 128-136. [١٠]
- Kuwabara, M. "Determination of the Potential Barrier Height in Bariumtitanate Ceramics." *Solid-Sate Electronics* 27, No. 11 (1984), 929-935. [١١]
- Al-Allak, H.M.; Illingsworth, J.; Brinkman, A.W., and Woods, J. "Permittivity-Temperature Behaviour of Donor-doped Positive Temperature Coefficient of Resistance BaTiO₃ Ceramics." *J. Phys, D: Appl. Phys.* 22 (1989), 1920-1923. [١٢]
- Illingsworth, J.; Al-Allak, H.M.; Brinkman A.W. and Woods, J. "The Influence of Mn on the Grain-boundary Potental Barrier Characteristics of Donor-doped BaTiO₃ Ceramics." *J. Apple. Phys.* 67, No. 4 (1990), 2088-2092. [١٣]
- Issa, M.A.A. "Electrical Properties of Polycrystalline PTCR Barium Titanate." *J. Mater. Sci.* 27 (1992), 3685-3691. [١٤]
- Daniels, J. and Wernicke, R. "Part V. New Aspects of An Improved PTC Model." *Philips Res. Repts.* 31 (1976), 544-559. [١٥]

- Hazen, R.M. "Perovskites." *Majallat Al Oloom*, 6, No. 1 (1989), 54-63 (in arpic). [١٦]
- Mendelson, M.I. "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics." *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 [١٧]
(1969), 443-446.
- Payne, W.H. and Tannery, V.J. "Dielectric and Structural Investigations of the System BaTiO_3 ." [١٨]
J. Amer. Ceram. Soc. 48, No. 8, (1965), 413-417.
- Mazdiyasni, K.S. and Brown, L.M. "Microstructure and Electrical Properties of Sc_2O_3 -doped, [١٩]
Rare-Earth-Oxide-doped, and Undoped BaTiO_3 ." *J. Amer. Ceram. Soc.* 54, No. 11 (1971),
539-543.
- Molokhia, N.M. and Issa, M.A. "Dielectric Properties of BaTiO_3 Modified with ZrO_2 ." *Pramana* [٢٠]
11, No. 3 (1978), 289-293.
- Issa, M. A. A.; Molokhia, N.M. and Nasser, S.A. "Factors Affecting the Permittivity of [٢١]
 Gd -doped BaTiO_3 ." *J. Phys. D: Appl.* 17 (1984), 571-577.
- Swilam, M.N. and Gadalla, A.M. "Effect of Additions on the Sinterability of Barium Titanate." [٢٢]
Trans. J. Ceram. Soc. 74 (1956), 165-169.
- Yoon, K.H.; Oh, K.Y. and Yoon, S.O. "Influence of Synthesis Methods of the PTCR Effect in [٢٣]
Semiconductive BaTiO_3 ." *Mat. Res. Bull.* 21, No.12 (1986), 1429-1437.
- Molokhia, N. M.; Issa, M.A.A. and Nasser, S.A. "Dielectric and X-ray Diffraction Studies of [٢٤]
Barium Titanate-doped with Ytterbium." *J. Amer. Ceram. Soc.* 67, No. 4 (1984), 289-297.
- Murakami, T.; Miyashita, T.; Nakahara, M. and Sekine, E. "Effect of Rare-earth Ions on Electri- [٢٥]
cal Conductivity of BaTiO_3 Ceramics." *J. Amer. Ceram. Soc.* 56, No.6 (1973), 291-294.
- Yamaji, A.; Enomoto, Y.; Kinoshita K. and Murakami, T. "Preparation Characterization and [٢٦]
Properties of Dy-doped Samll-grained BaTiO_3 Ceramics." *J. Amer. Ceram. Soc.* 60, No. 34
(1977), 97-101.
- Xue, L.A.; Chen, Y. and Brook, R.J. "The Effect of Ianthanide contraction on Grain Growth in [٢٧]
Ianthanide-doped BaTiO_3 ." *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988), 1163-1165.
- Al-Allak, H.M.; Brinkman, A.W.; Russell, G.J.; Roberts A.W. and Woods, J. "The Effect of [٢٨]
Donor Dopant Concentration on the Room Temperature Resistivity of BaTiO_3 Ceramics with
Positive Temperature Coefficients of Resistance." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21 (1988), 1226-1233.
- Maiti, H.S. and Basu, R.N. "Complex-plane Impedance Analysis for Semi-conductingbarium [٢٩]
Titanate." *Mat. Res. Bull.* 21, No. 9 (1986), 1107-1114.

- Basu, R.N. and Maiti, H.S. "Grain Boundary Resistance in Semiconducting Barium Titanate." [٣٠]
Proc. of the IEEE, 6th (1986), 685-688.
- Yoon, S.O.; Jung, H.J. and Yoon, K.H. "Contact Resistance of the Electrodes on Semiconducting [٣١]
 Ceramics." *Solid State Communications* 64, No.4 (1987), 617-619.
- Rupprecht, G. and Bell, R.O. "Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites." *Phys. Rev.* 135 [٣٢]
 (1964), A748-A752.
- Flores-Ramirez, R.; Huanosta, A.; Amano, E.; Valenzuela, R. and West, A.R. "Curie-Weiss Be- [٣٣]
 haviour in Polycrystalline Barium Titanate from AC Measurements." *Ferroelectrics* 99 (1989),
 195-201.
- Ihrig, H. "The Positive Temperature Coefficient Resistivity of BaTiO_3 Ceramics as a Functions of [٣٤]
 the Amount of Titanium-rich Second Phase." *Phys. Stat. Sol. (a)* 47 (1978), 437-444.
- Al-Allak., H.H.; Brinkman, A.W.; Russell, G.J. and Woods, J. "The Effect of Mn on the Posi- [٣٥]
 tive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor-doped BaTiO_3 Ceramics." *J.*
Appl. Phys. 63, No.9 (1988), 4530-4535.

A Study of the Temperature Dependence of the Resistivity and Permittivity of PrO_2 Doped Barium Titanate Ceramics

M.A.A. Issa; A.M. Hassib and F.A.A. Al-Hassoun

*Physics Department, College of Science, King Saud University
P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia*

(Received 26 October 1992; accepted for publication 26 September 1993)

Abstract. Semiconducting PrO_2 doped Barium Titanate (BaTiO_3) has been obtained by doping ferroelectric BaTiO_3 with various concentrations of prasedymium Oxide PrO_2 (0.1 to 0.25 mole%). The changes of resistivity and permittivity of the resulting ceramics have been studied, in the temperature interval from room temperature to 230°C ., using D.C. and A.C. (1.2 KHz) measurements. A positive temperature coefficient of resistance (PTCR) has been observed for temperatures above Curie temperature (T_c) and the relative permittivity has been observed to decrease with temperature. In accordance with model given by Heywang (1961) this observation has been attributed to the formation of a potential barrier at the grain boundaries. The potential barriers are due to the presence of interface acceptor states. Theoretical calculations on the basis of this model and experimental results agree fairly well. The magnitude of the potential barrier and the density of the interface acceptor states as well as the acceptor energy has been calculated.

The resistivity of the grains and the grain boundaries has been obtained via analysis of the complex impedance that has been measured at room temperature for various values of the frequency (20 Hz – 300 RHz). The density and average grain size has also been determined.