

Effect of Tin Addition on the Phase Transitions of Ferroelectric Barium Titanate from Tetragonal to Cubic Crystal System

Dr. Badr Al-Araj*

Dr. Nasser Saad Al-Din**

Mohammad Mohseen Mohammad***

(Received 25 / 8 / 2021. Accepted 3 / 3 / 2022)

□ ABSTRACT □

Solid solutions of tin-doped barium titanate ($\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$) were synthesized by solid-state reaction method at calcining temperature 1200°C and time 2h for ratios $x=0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17$. The structural properties of the prepared samples were studied using X-ray diffraction technique (XRD). The diffraction patterns confirmed the formation of the pure and tin-doped barium titanate phase. The experimental results also showed that compounds with ratios $x = 0, 0.05, 0.07$ possessed the tetragonal crystal system, and it was found that both the tetragonal and cubic crystal systems were formed in the ratio $x=0.1$, while the samples with proportions $x = 0.12, 0.15, 0.17$ had the cubic crystal system. The intensity of dislocations was increased by tin doping due to the replacement of tin ions Sn^{4+} ($r_i=0.83\text{\AA}$) by titanium ions Ti^{4+} ($r_i=0.745\text{\AA}$) in the crystal lattice. The density of dislocations was highest in the sample with the ratio $x = 0.1$ because it contains two crystal systems tetragonal and cubic. The higher percentage of doping with tin causes an increase in the unit cell volume, and the crystallization rate in the samples decreased from 97% to 90%.

Keyword: Barium Titanate, Ferroelectric, Paraelectric, Dielectric constant, Curie temperature, phase transition.

*Professor, Department of Physics –Faculty of science-Tishreen University-Lattakia – Syria.
Badr.alaaraj@yahoo.com

**Professor, Department of Physics–Faculty of science –Al-Baath University- Homs – Syria
nsaadaldin@yahoo.com

***PhD student, Department of Physics–Faculty of science–Tishreen University-Lattakia–Syria
inthislife77@gmail.com

تأثير إضافة القصدير على الانتقالات الطورية لتيتانات الباريوم الفيروكهربائية من النظام البلوري الرباعي إلى المكعبي

د. بدر الأعرج*

د. ناصر سعد الدين**

محمد محسن محمد***

(تاريخ الإيداع 25 / 8 / 2021. قبل للنشر في 3 / 3 / 2022)

□ ملخص □

حضرت محاليل صلبة من تيتانات الباريوم المشابة بالقصدير ذات الصيغة $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة عند درجة حرارة تكليس 1200°C وزمن 2h من أجل النسب $x=0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15$. درست الخصائص البنيوية للعينات المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD. أكدت مخططات الحيود تشكل طور تيتانات الباريوم النقية والمشابة بالقصدير. كما بينت القياسات امتلاك العينات ذات النسب $x=0, 0.05, 0.07$ النظام البلوري الرباعي، وتواجد كل من النظامين البلوريين الرباعي، والمكعب في العينة ذات النسبة $x=0.1$ ، بينما تمتلك العينات ذات النسب $x=0.12, 0.15, 0.17$ النظام البلوري المكعبي. تتزايد كثافة الانخلاعات بزيادة نسب القصدير بسبب إحلال أيونات القصدير Sn^{4+} ($\text{Ar}=0.83$) مكان أيونات التيتانيوم Ti^{4+} ($\text{Ar}=0.745$) في الشبكة البلورية، وكانت الكثافة الأعلى في العينة ذات النسبة $x=0.1$ لاحتوائها على نظامين بلوريين رباعي ومكعبي. كما يؤدي تزايد نسبة القصدير إلى تزايد حجم وحدة الخلية، وتناقص نسبة التبلور في العينات من 97% إلى 90%.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم، الفيروكهربائية، الباراكهربائية، ثابت العزل، درجة حرارة كوري، الانتقال الطوري.

* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Badr.alaaraj@yahoo.com

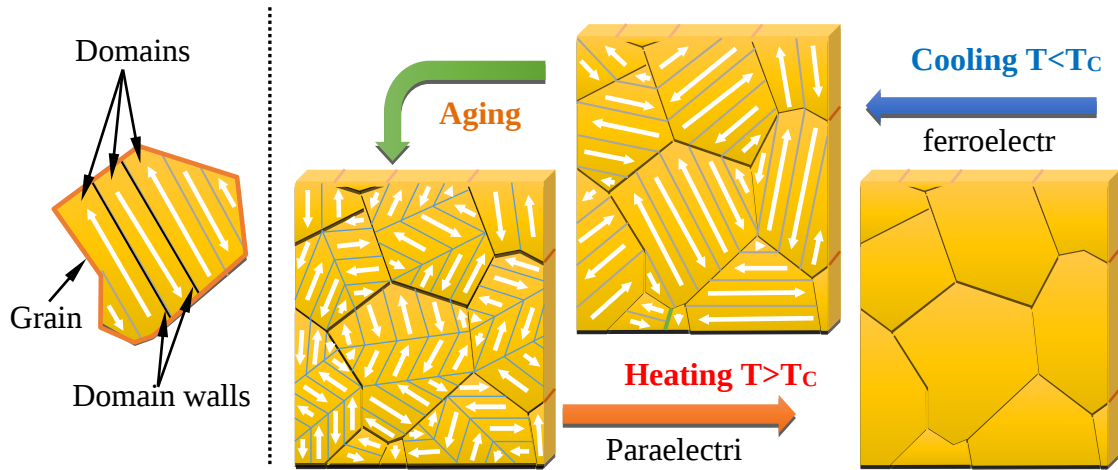
** أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية. nsaadaldin@yahoo.com

*** طالب دراسات (دكتوراه) - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. inthislife77@gmail.com

مقدمة

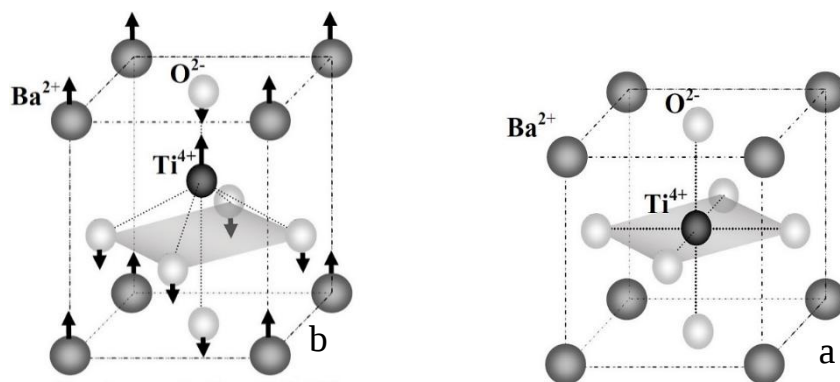
تصنف المواد الفيروكهربية Ferroelectric على انها فرع خاص من المواد البيزوكهربائية Piezoelectric، تظهر استقطاباً تلقائياً Spontaneous Polarization ناتج عن عزوم ثنائيات أقطاب كهربائية في غياب الحقل الكهربائي الخارجي [1]. يعتمد السلوك الفيروكهربي على انعدام التناظر المركزي في البنية البلورية، واحتواء البنية على مواقع ذرية بديلة أو متجهات جزئية للتمكن من عكس الاستقطاب، والاحتفاظ به بعد إزالة الحقل المطبق. تمتلك المواد الفيروكهربية مناطق ذات استقطاب موحد تدعى بالدومينات الفيروكهربية Domain [2]. ينتج عن عكس اتجاه الاستقطاب باستخدام حقل كهربائي مناسب تشكل دورة بطاء فيروكهربية Ferroelectric hysteresis loops. تمتلك المواد الفيروكهربية درجة حرارة معينة في حال تجاوزها تفقد خاصتها الفيروكهربية، تعرف بنقطة كيوري Curie point الشكل 1 [2,1].

تعتبر تيتانات الباريوم BaTiO₃ من أشهر المواد الفيروكهربية، وأكثرها استخداماً، ودراسة بسبب خصائصها الفريدة. تمتلك بنية البيروفسكايت ذات الصيغة العامة ABO₃، وتعتبر أول سيراميك بيزوكهربائي مكتشف. من ناحية ثانية، يعتمد تركيب وحدة الخلية لتيتانات الباريوم على درجة الحرارة. فعند نقطة كوري، تصبح البنية الدقيقة لوحدة الخلية غير مستقرة، ويجب أن تتحول إلى أكثر الحالات استقراراً. لذلك عند درجات حرارة أعلى من نقطة كوري تهتز ذرات التيتانيوم Ti⁴⁺ حول مركز التناظر لجعل وحدة الخلية تحافظ على استقرار بنيتها المكعبة المتناظرة كما هو مبين في



الشكل 2- a [4,3].

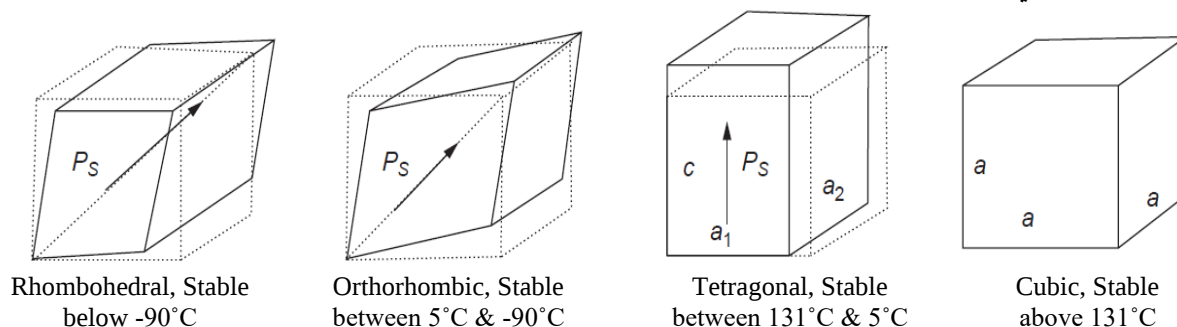
الشكل 1: تشكل الدومينات الفيروكهربية، وآلية استقطابها، وتأثير الزمن، ودرجة الحرارة على خصائصها. عند درجة حرارة كوري T_c تتمدد وحدة الخلية المكعبة على طول أحد الحواف نتيجة انتقال أيونات الباريوم Ba²⁺ لأعلى بمقدار 0.05 Å عن مواقعها الأصلية في النظام البلوري المكعبي Cubic، وانتقال أيونات التيتانيوم Ti⁴⁺ لأعلى بمقدار 0.1 Å، وانزياح أيونات الأكسجين O²⁻ للأسفل بمقدار 0.04 Å لتشكل النظام البلوري الرباعي tetragonal كما يبين الشكل b-2 [5]. وكنتيجة للانتقالات الأيونية، لا ينطبق طويلاً مركز كتلة الشحنات الموجبة على السالبة، فتصبح خلايا الوحدة مستقطبة بشكل دائم وتتصرف كثنائيات أقطاب كهربائية، مشكلةً الاستقطاب التلقائي. من الممكن عكس اتجاه الإزاحة (الاستقطاب) بتطبيق حقل كهربائي خارجي مناسب. هذه الإمكانية في عكس اتجاه عزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية تكسب مادة تيتانات الباريوم خاصيتها الفيروكهربية [6].



الشكل 2: (a) النظام البلوري المكعبي عند درجة الحرارة $T_c < T$. (b) النظام البلوري الرباعي عند $T_c > T$.

الانتقال الطوري في تيتانات الباريوم Phase Transitions in Barium Titanate

يملك تيتانات الباريوم عدة أنظمة بلورية تبعاً لدرجة الحرارة. فهو يأخذ تركيب البيروفسكايت الأصلي (النظام البلوري المكعبي) فوق نقطة كوري $T_c = 131^\circ\text{C}$ تصنف المادة على أنها باراكهربائية. عند تبريد المادة تحت نقطة كوري تتحول المادة إلى ثلاثة أطوار فيروكهربائية مختلفة على التوالي حيث أنها عملية قابلة للعكس الشكل 3، [7-12]. يؤدي انخفاض درجة حرارة المادة دون الدرجة 131°C إلى تشوه على طول المحور $\langle 100 \rangle$ في النظام البلوري المكعبي فتنتقل البنية البلورية إلى النظام البلوري الرباعي وتستقر عنده. وعند انخفاض درجة حرارة المادة دون 5°C يحدث التشوه على طول أحد أقطار الوجه $\langle 110 \rangle$ فتنتقل البنية البلورية إلى النظام المعيني القائم. من أجل مجال درجات الحرارة أقل من -90°C يحدث تشوه على طول الاتجاه $\langle 111 \rangle$ أحد أقطار الجسم مما يؤدي إلى تشكل نظام الموشور السداسي.



الشكل 3: تابعة وحدة الخلية لتيتانات الباريوم لدرجة الحرارة [8].

تنتج هذه التشوهات عن انزياح أيون التيتانيوم Ti^{4+} على طول المحاور البلورية في $\langle 100 \rangle$ ، $\langle 110 \rangle$ ، و $\langle 111 \rangle$ على التوالي، عندما تبرد البلورة من درجات الحرارة العالية (النظام البلوري المكعبي) إلى درجات الحرارة المنخفضة (نظام الموشور السداسي). يكون الانتقال بين الأشكال العديدة على شكل إزاحة ماعدا الانتقال بين النظام البلوري السداسي والمكعبي يتم من خلال إعادة بناء وحدة الخلية [7, 9, 12-15]. عند الوصول إلى درجة حرارة الانصهار أثناء

عملية تليد تيتانات الباريوم تتحول البنية البلورية إلى النظام السداسي وتحافظ على هذه البنية عند انخفاض درجة حرارتها إلى درجة حرارة الغرفة، ولا ينتقل إلى النظام الرباعي أو الأنظمة البلورية الأخرى. [12,9,7]. تتأثر الخصائص البنيوية والكهربائية لمركبات البيروفسكايت بكل من ظروف التحضير (الإعداد الميكانيكي للمساحيق، زمن ودرجة حرارة التكليل Calcination، والتليد sintering...) وعملية استبدال الذرات في البنية البلورية بأيونات ذرات أخرى. تخضع عملية استبدال أيونات البيروفسكايت إلى معايير تم تحديدها من خلال قاعدة غولدن شميث [16,7]:

$$t = \frac{(R_A + R_0)}{\sqrt{2}(R_B + R_0)} \quad (1)$$

حيث t : عامل التحمل (عامل السماح) لغولدشميت (Goldschmidt's) Tolerance Factor، ويمثل R_A , R_B , و R_0 : نصف القطر الأيوني لكل من الأيونات الموجبة الكبيرة، الأيونات الموجبة الصغيرة، والأيونات السالبة على التوالي. يبين الجدول 1 القيم التي يأخذها عامل السماح، والبنية المقابلة لها. في حالة البيروفسكايت المكعبي المثالي يأخذ عامل التحمل القيمة $t=1$. وتهمل التشوهات في البنية البلورية عندما تكون قيمة عامل التحمل ضمن المجال (0.9-1)، ولكن لا تمتلك خصائص فيروكهربائية، والقيم التي تزيد قليلاً عن 1 تقابل بنيات فيروكهربائية [19-17].

الجدول 1: بنية البيروفسكايت كنوع لعامل السماح لغولدن شميث [20].

t	البنية	التفسير	مثال
$t > 1$	سداسي الأضلاع	الأيونات A كبيرة جداً أو الأيونات B صغيرة جداً	BaNiO_3
0.9-1	مكعبي	تمتلك الأيونات A و B حجوم مثالية	BaTiO_3
0.71-0.9	معيني قائم	الأيون A صغير جداً ليناسب الفجوات بين الأيونات B	CaTiO_3
$t < 0.71$	تركيب مختلفة	تمتلك الأيونات A و B أنصاف أقطار أيونية متماثلة	FeTiO_3 (Trigonal)

استقرار بنية البيروفسكايت لتيتانات الباريوم وإمكانية السيطرة على نظامها البلوري وعملية انتقاله من طور إلى آخر من خلال استبدال ذراتها في الشبكة البلورية بذرات مواد أخرى أو عن طريق التحكم بظروف التحضير فتح الباب واسعاً لدراسات عديدة قامت على تطوير هذه المواد، وتحسين خصائصها البنيوية والكهربائية وتحديد شروط العمل الأمثل لها الذي ساهم في تطور عدد كبير من التقانات الصناعية والعلمية [4,3].

أهمية البحث وأهدافه

- تحضير مساحيق من المحلول الصلب $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (اختصاراً BTS_x) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من أجل النسب (x = 0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17) عند درجة حرارة تكليل 1200°C وزمن 2h.
- استخدام تقنية XRD للتحقق من اكتمال التفاعل وتشكل المحلول الصلب BTS_x ودراسة خصائصه البنيوية.
- دراسة تأثير الإشابة على النظام البلوري لتيتانات الباريوم النقية وآلية الانتقال من نظام بلوري رباعي إلى مكعبي.
- دراسة تأثير الإشابة على حجم التبلور، والكثافة، ونسبة تبلور المادة، ومقدار التشوه في البنية البلورية والأبعاد الذرية.

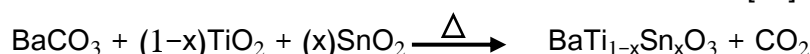
تكمن أهمية البحث بالتعريف بأهم المواد الفيروكهربائية وآلية تعديل خصائصها البنيوية والكهربائية من خلال الإشابة وظروف التحضير. يساهم البحث في دراسة نسب جديدة من المحلول الصلب BTS_x ، وتفسير آلية انتقال البنية من

نظام بلوري رباعي إلى مكعبي بتأثير الانفعالات والتشوهات المتشكلة في البنية نتيجة الإشابة، وتأثيرها على حجم ونسبة التبلور.

طرائق البحث ومواده

1. تحضير العينات: Preparation of samples

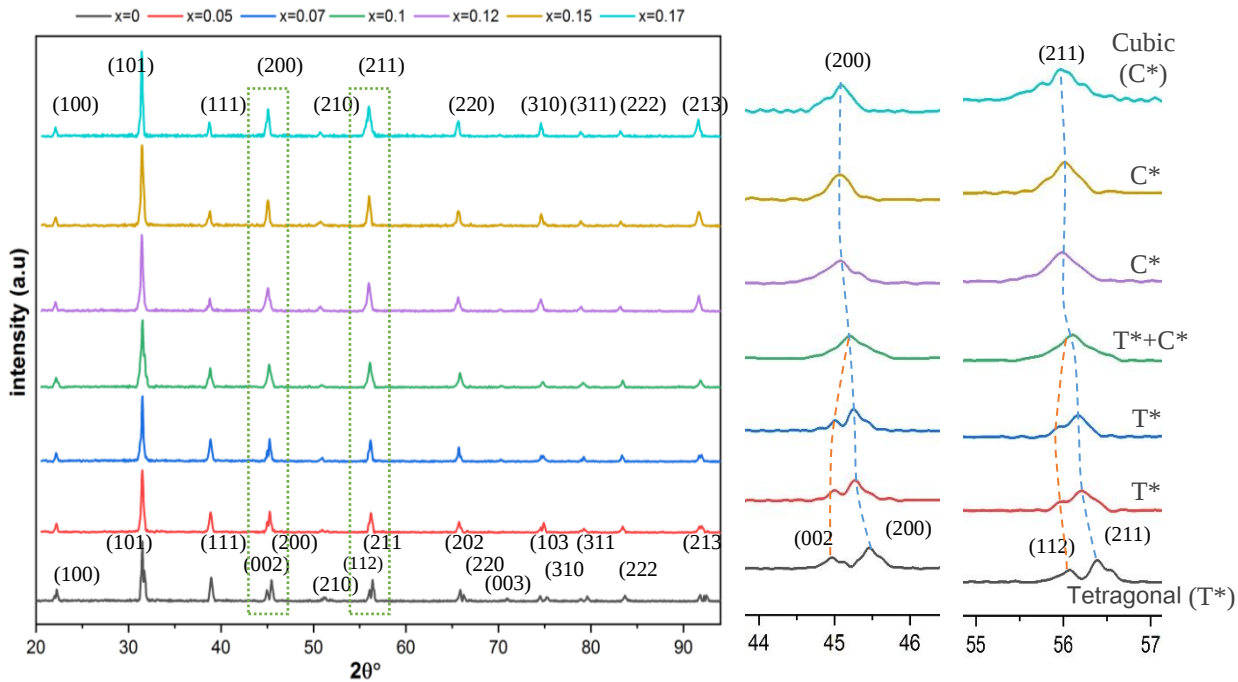
حضرت العينات بالنسب المدروسة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة Solid state reaction من مواد أولية عالية النقاوة تتألف من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) (Sisco Research Laboratories, 99.97%)، وكربونات الباريوم (BaCO_3) (Prolabo, 99%)، وثاني أكسيد القصدير (SnO_2) (Prolabo, 99%) وفق الصيغة: $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ عن طريق وزن الكميات المطلوبة بالاعتماد على أوزانها الجزيئية وفق النسب المحددة باستخدام ميزان عالي الحساسية. تم خلط وطحن النسب المحضرة باستخدام طاحونة الكرات المعدنية بسرعة دوران 150 rpm بعد غمرها بالكحول النقي لمدة 12 ساعة، ومن ثم جففت عند 100°C لمدة 3 ساعات من أجل التخلص من الكحول. جرى تكليس العينات عند الدرجة 1150°C لمدة ساعتين بمعدل ارتفاع وانخفاض $5^\circ\text{C}/\text{min}$ باستخدام المرمدة الكهربائية (Lenton, AWF) (12/12). يحدث التكليس نتيجة تفاعل المواد الأولية عند درجة حرارة مرتفعة دون نقطة الانصهار وانطلاق غاز CO_2 وفق المعادلة التالية [21]:



خلطت العينات الناتجة عن عملية التكليس وطحنت لمدة 8 ساعات، ومن ثم جففت عند الدرجة 100°C لمدة 3 ساعات.

2. دراسة الخصائص البنيوية: Study of structural properties

استخدمت تقنية XRD لدراسة الخصائص البنيوية للعينات فهي تعتبر أكثر الطرق دقةً وشيوعاً. اعتمد الجهاز PHILIPS PW 1840، الذي يستخدم الشعاع CuK_α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)، وكمون تسريع 40kV وخطوة 0.05° للحصول على مخططات XRD عن المساحيق BTS_x ، ضمن مجال الزوايا (20° - 100°) كما يبين الشكل 1.



الشكل 4: أنماط حيود الأشعة السينية للمحلول الصلب BTS_x من أجل النسب ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17$)

تم التحقق من أن الطور المتشكل هو لمادة تيتانات الباريوم النقية عند النسبة $x=0$ ، اعتماداً على قاعدة البيانات PDF2. أظهرت القياسات تطابق كبير بين طور تيتانات الباريوم المتشكل مع الطور المرجعي ذو الرقم المتسلسل 83-1880، كما تتفق هذه النتيجة مع البطاقة القياسية: (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) ذات الرقم التسلسلي JCPDS-50626. وهو ما يتفق مع دراسات سابقة استخدمت نفس طريقة التحضير عند درجة حرارة تكليس 1200°C [12,10,7,1]. تتشكل بنية تيتانات الباريوم المشابة بالقصدير من أجل باقي النسب حيث تبين المخططات النقاوة العالية للبنية المتشكلة، وبالتالي اكتمال عملية التفاعل بين المواد الأولية عند زمن، ودرجة حرارة التكليس، وتؤكد هذه النتائج على أهمية الأعداد الميكانيكية للعينات قبل عملية التكليس باستخدام طاحونة الكرات المعدنية عالية الطاقة، التي ساهمت في تجانس طور المواد المتشكلة، والتقليل من زمن ودرجة حرارة التكليس مقارنة مع دراسات سابقة [13].

3. تأثير إضافة القصدير على أنماط حيود الأشعة السينية:

بينت مخططات الحيود اختفاء المستويات البلورية (002) و (112) من أجل النسب $x \geq 0.1$ بسبب التغيرات في بارامترات وحدة الخلية وانتقال البنية من النظام البلوري الرباعي إلى المكعبي. حيث أظهرت دراسة سابقة اختفاء القمم المقابلة للمستويات البلورية (002)، و (210) بعد استبدال ذرة الباريوم Ba^{2+} الذي نصف قطرها الأيوني ($1.46\text{\AA}$) بذرة القصدير Sn^{2+} ($1.18\text{\AA}$) لعينات BTS_x محضرة عند درجة الحرارة 1200°C باستخدام طريقة Sol-Gel [22].

يؤدي زيادة نسب Sn^{4+} إلى تناقص شدة بعض قمم الحيود، وتغير مواقع بعضها الآخر الذي يدل على حدوث تغيرات في البنية البلورية للمركب بسبب تغير أبعاد وحدة الخلية، ونشوء إجهادات بلورية ناتجة عن استبدال أيونات Ti^{4+} بأيونات Sn^{4+} ناتجة عن إجهادات وتشققات في البنية البلورية أكدتها نتائج بحث سابق [23] استخدم

تقنية XPS (مطيافية الأشعة السينية الإلكترونية) التي بينت وجود تشققات Sn^{2+} ، Sn^{4+} في البنية البلورية لعينات BTS_x المحضرة بطريقة Sol-Gel. بينت الدراسة الحالية أن النسب الضئيلة من القصدير تؤدي إلى اختفاء بعض القمم الموجودة في نمط حيود الأشعة السينية لعينة تيتانات الباريوم $x=0$ ، في مجال الزوايا الأعلى من $2\theta=60^\circ$. كما يبين المخطط انحراف صغير لمواقع قمم الحيود باتجاه الزوايا الصغيرة من أجل النسب الأعلى من $x=0.1$. يعود السبب في ذلك إلى ازدياد المسافة البلورية بين المستويات الذرية الناتج عن استبدال أيونات التيتانيوم Ti^{4+} ($r_i = 0.745\text{\AA}$) بأيونات القصدير Sn^{4+} ($r_i = 0.83\text{\AA}$) في الشبكة البلورية، حيث يبين الجدول 2 تزايد الأبعاد a ، b لوحدة الخلية بزيادة نسب القصدير الذي ينتج عنه تغير في النظام البلوري للمادة من النظام البلوري الرباعي إلى المكعبي.

4. الاتجاه السائد لنمو البلورات: Trends in Crystal Growth

إن للشدة العظمى في أنماط حيود الأشعة السينية أهمية كبيرة في القياسات البنيوية، فإن موقع القمة، والمسافة البلورية المقابلة لها، أهمية كبيرة في تحديد الاتجاه السائد لنمو الحبيبات البلورية، وهو الاتجاه الذي يقابل الشدة العظمى للأشعة المنعرجة I_{hkl} عن مستوي بلوري محدد d_{hkl} عند زاوية محددة 2θ حيث يتحقق شرط التداخل البناء للأشعة المنعرجة وفق علاقة براغ في الانعراج. تظهر مخططات الحيود المحلول الصلب BTS_x أن الاتجاه السائد لنمو البلورات من أجل النسب: $x=0, 0.05, 0.07, 0.1$ هو الاتجاه (101). أما من أجل النسب: $x=0.12, 0.15, 0.17$ ، فالاتجاه السائد لنمو البلورات هو الاتجاه (110).

5. البنية البلورية وثوابت الشبكية: Crystal Structure and Lattice Constants

تم تحليل أنماط حيود الأشعة السينية باستخدام برنامج Xpoder للتعرف على هوية الطور المتشكل من خلال مقارنته مع قاعدة بيانات PDF2. كما يمكننا هذا البرنامج من معرفة الطور البلوري للمادة ويقدم معلومات دقيقة جداً عن أبعاد ونوع وحدة الخلية للبنية البلورية والحصول على معطيات قرائن ميلر hkl لكل قمة والبعد البلوري d وعرض القمة عند منتصف الشدة العظمى (FWHM)، إضافة إلى تحديد عامل الشكل k لكل قمة. تحسب بارامترات وحدة الخلية بتعويض علاقة براغ في الانعراج ($2d\sin\theta = \lambda$) في العلاقة التي تربط البعد بين مستويين بلوريين d في النظام البلوري المكعبي وقرائن ميلر hkl المقابلة لهذه المستويات وفق التالي [25,24]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (2)$$

من هذه العلاقة نستنتج بارامترات وحدة الخلية للنظام البلوري المكعبي:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

يعطى البعد بين مستويين بلوريين متتاليين في النظام البلوري الرباعي التي تمتلك قرائن ميلر hkl بالعلاقة [25,24]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (4)$$

وبالتالي نحصل على بارامترات وحدة الخلية للنظام البلوري الرباعي من المستويات البلورية $(hk0)$ ، و $(00l)$:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} [h^2 + k^2] \quad (5)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2 l^2}{4\sin^2\theta} \quad (6)$$

ويعطى حجم وحدة الخلية من أجل أي نظام بلوري بشكل عام بالعلاقة [25,24]:

$$V(\text{\AA}^3) = a \cdot b \cdot c \quad (7)$$

تحتسب القيمة النظرية لكثافة المادة باستخدام العلاقة [26]:

$$\rho_{x\text{-ray}} = \frac{ZM}{V_{\text{cell}} N_A} (\text{gr/cm}^3) \quad (8)$$

Z: عدد الذرات في حجم وحدة الخلية، M: الكتلة المولية في وحدة الخلية، N_A : عدد أفوغادرو من الذرات، V_{cell} : حجم وحدة الخلية.

تمكننا مساحة قمم مخطط حيود الأشعة السينية من التعرف على نسبة التبلور في المادة وتعطى النسبة المئوية للتبلور في العينة بالاعتماد على مساحة قمم الحيود بالعلاقة [7]:

$$\%C = \frac{A_{\text{cryst}}}{A_{\text{total}}} \times 100 \quad (9)$$

A_{cryst} : مجموع مساحات القمم البلورية، A_{total} : كامل مساحة مخطط حيود الأشعة السينية.

أظهرت النتائج التجريبية أن المركب BTS_x يمتلك نظام بلوري رباعي من أجل النسب $x=0, 0.05, 0.07$ ، حيث لا يتطابق مركز كتلة الشحنات الموجبة على مركز كتلة الشحنات السالبة عند هذه النسب وبالتالي تستقطب المادة، وتكسب المادة خصائصها الفيروكهربائية. كما بينت مخططات الحيود أنه عند النسبة $x=0.1$ يتطابق نمط الحيود المقاس مع كل من بنية النظام البلوري الرباعي ($a=b=4.0117\text{\AA}$, $c=4.0135\text{\AA}$) والنظام البلوري المكعبي ($a=4.0125\text{\AA}$)، وهذا يدل على تواجد النظامين البلوريين المكعبي، والرباعي عند هذه النسبة في تركيب المادة عند درجات الحرارة العادية. كما أظهرت النتائج أن بنية المركب BTS_x تمتلك النظام البلوري المكعبي من أجل النسب: $x=0.12, 0.15, 0.17$ ، عند درجات الحرارة العادية، وبالتالي انطباق مركز كتلة الشحنات الموجبة على مركز كتلة الشحنات السالبة عند هذه النسب، وفقدان المادة لخاصية الاستقطاب التلقائي، لعدم تشكل ثنائيات الأقطاب الكهربائية، وبالتالي تتواجد المادة بالطور الباراكهربائي. حسبت كثافة المادة بالاعتماد على العلاقة (4-15)، كما تم حساب حجم وحدة الخلية بالاعتماد على العلاقة 2-4 ونظمت النتائج في الجدول 1-5.

مقارنة مع الدراسات السابقة أظهرت نتائج XRD لعينات BTS_x محضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة أن البنية تتحول إلى النظام البلوري المكعبي من أجل النسب $x \geq 0.12$ عند درجة حرارة الغرفة [27]. وبينت دراسة أخرى تواجد كل من النظام البلوري المكعبي، والرباعي عند النسبة $x = 0.15$ المحضرة عند درجة حرارة تكليس 1300°C لمدة 4 ساعات [28]. بينما أظهرت القياسات البنوية على التواجد الضئيل للنظام البلوري المكعبي من أجل النسب $x \leq 0.05$ المحضرة عند درجة الحرارة 1050°C لمدة 4 ساعات [29]. كما بينت دراسة سابقة على تيتانات الباريوم [30] أن البنية تنتقل إلى النظام البلوري المكعبي بتأثير الإشابة بعناصر أخرى غير القصدير كالسترونسيوم Sr الذي يحل مكان الباريوم في الشبكة البلورية وفق الصيغة $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ فوجد أن البنية البلورية تنتقل من النظام البلوري الرباعي إلى المكعبي من أجل العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة عند النسب $x \geq 0.2$.

الجدول 2: الخصائص البنوية للسيراميك BTS_x ، وبارامترات وحدة الخلية، ونسبة التبلور %C.

x	a=b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	structure	Space group	Density (g/cm ³)	%C
0	3.990	4.030	64.158	Tetragonal	P4mm	6.037	95
0.05	4.006	4.020	64.513	Tetragonal	P4mm	6.095	97

0.07	4.0075	4.020	64.561	Tetragonal	P4mm	6.216	95.6
0.10	4.0117	4.0135	64.592	Tetragonal	P4mm	6.178	93.5
	4.0125	4.0125	64.602	Cubic	Pm-3m	6.177	
0.12	4.0195	4.0195	64.941	Cubic	Pm-3m	6.145	90.5
0.15	4.018	4.0180	64.868	Cubic	Pm-3m	6.242	89
0.17	4.020	4.020	64.965	Cubic	Pm-3m	6.269	92.5

6. حجم التبلور وكثافة الانخلاعات: Crystallite size and Density of Dislocations

يمكننا عرض منتصف القمة العظمى FWHM في نمط حيود الأشعة السينية من قياس متوسط حجم التبلور للمادة. يساهم الحجم البلوري في عرض قمة براغ التي تتناسب عكساً مع الحجم البلوري D، الذي هو مقياس لحجم مجالات الحيود المتماسكة، أو هو مقياس لطول ترابط المستويات البلورية التي تتواجد بحالة منتظمة مشكلةً حبيبة بلورية منتظمة في جميع نقاطها. يحسب حجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة ديبيي شيرر [31]:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

D: متوسط حجم الحبيبة البلورية ويقدر بوحدة (nm)، λ : طول موجة الأشعة السينية، FWHM: عرض القمة عند منتصف القمة العظمى، ويقدر بالراديان، θ : زاوية الحيود، k: عامل الشكل، وهو يعطى بالعلاقة التالية [31]:

$$k = \frac{FWHM}{\beta} \quad (11)$$

β : العرض التكاملية وهو يعطى بالعلاقة التالية [31]:

$$\beta = \frac{\text{total area}}{\text{peak height}} \quad (12)$$

يمكننا متوسط حجم الحبيبة البلورية من حساب كثافة الانخلاعات في المادة بالاعتماد على علاقة Williamson and Smallman [32]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} (\text{lines/m}^2) \quad (13)$$

تعرف كثافة الانخلاعات على أنها درجة تركيز خطوط الانخلاع في بلورة، ويعبر عنها بعدد خطوط الانخلاع التي تتقاطع مع وحدة المساحة في البلورة. حيث يعرف الانخلاع على أنه عيب في بنية البلورات يتمثل في اختلال انتظام التوزيع الهندسي للذرات بها. أما خط الانخلاع فهو الخط الفاصل بين شطري انخلاع البلورة. حيث يبين الجدول 5-2 الزاوية المقابلة للشدة العظمى، والاتجاه السائد للنمو، بالإضافة إلى بيانات المسافة البلورية، وعرض القمة عند المنتصف، وعامل الشكل، والحجم الحبيبي، وكثافة الانخلاعات.

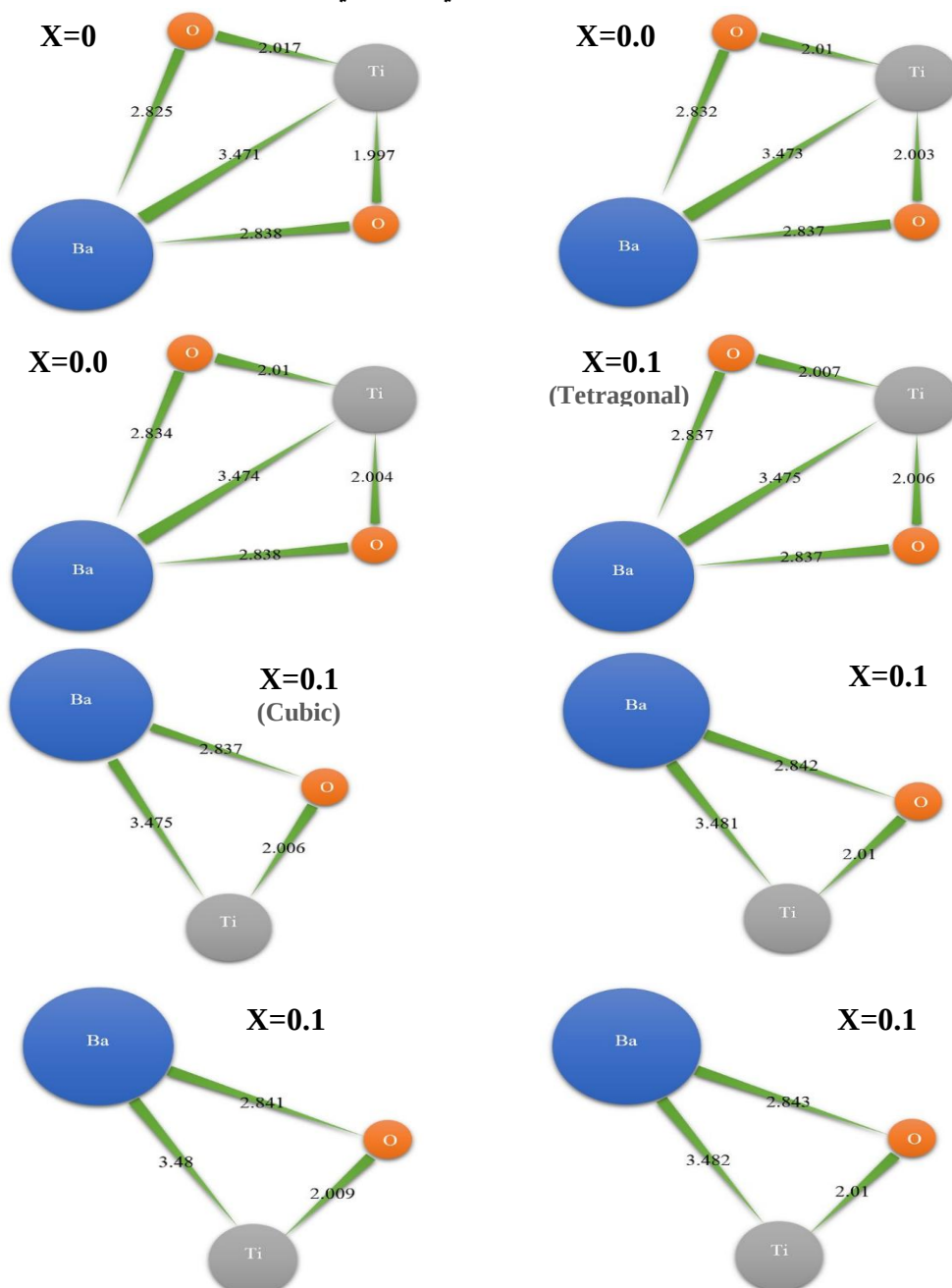
الجدول 3: الاتجاه السائد لنمو البلورات في العينات السيراميكية BTS_x والحجم الحبيبي للبلورات.

x	2 θ°	hkl	d _{hkl} (Å)	FWHM (rad)	k	D(nm)	(δ) $\times 10^{14}$ Lines/m ²
0	31.49	101	2.8384	0.004416	0.666	24.133	12.514
0.05	31.49	101	2.8388	0.004454	0.666	23.925	12.268
0.07	31.51	101	2.8371	0.004782	0.692	23.154	12.217
0.10	31.51	101	2.8368	0.005271	0.752	22.829	16.719
0.12	31.45	110	2.8421	0.004869	0.756	24.839	13.359

0.15	31.47	110	2.8405	0.004904	0.756	24.663	13.913
0.17	31.43	110	2.8443	0.005131	0.744	23.196	14.017

7. تشكيل بنية السيراميك BTS_x : Generated Structure of BTS_x Ceramics

تم بناء وحدة الخلية للسيراميك BTS_x باستخدام برنامج PCW، بالاعتماد على بيانات حيود الأشعة السينية. تمكنا هذه البيانات من التعرف على المسافة بين الذرات وتوضعها في الشبكة البلورية. يبين الشكل 5-5 وحدة الخلية الأولية للعينات، كما يبين الابعاد بين الذرات للنظامين البلوريين الرباعي، والمكعبي مقاساً بـ Å.



الشكل 5: وحدة الخلية الأولية للعينات السيراميكية BTS_x والأبعاد بين الذرات مقدرة بالأنغستروم Å.

الاستنتاجات والتوصيات

تم في إطار هذا البحث تحضير عينات مساحيق، من تيتانات الباريوم النقية والمشاباة بالقصدير بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، ودرست خصائصها البنيوية، اعتماداً على تقنية حيود الأشعة السينية، وتم التوصل إلى النتائج التالية:

1. بينت مخططات حيود الأشعة السينية لهذه المواد تشكل طور تيتانات الباريوم النقي والمشاب بالقصدير. حيث أظهرت أنماط حيود الأشعة السينية نسبة التبلور المرتفعة لجميع العينات المحضرة عند درجة الحرارة 1150°C ، وزمن تكليس 2 h. الذي يؤكد على أهمية الاعداد الميكانيكي للعينات (الخلط والطحن بالكرات المعدنية).
2. بينت النتائج أن النسب $x=0, 0.05, 0.07$ تمتلك النظام البلوري الرباعي عند درجة الغرفة، وبالتالي لا ينطبق مركز كتلة الشحنات الموجبة على مركز كتلة الشحنات السالبة، الذي يؤدي إلى تشكل ثنائيات أقطاب كهربائية، وتصنف في هذه الحالة كماد فيروكهربائية.
3. كما وجد أن النسبة $x=0.1$ تمتلك النظامين البلوريين الرباعي والمكعبي، يبين أن المادة في طور الانتقال من النظام البلوري الرباعي إلى المكعبي عند درجة حرارة الغرفة، وبالتالي فإن نقطة كوري ضمن مجال درجات الحرارة حول درجة حرارة الغرفة، وهو ما يفسر الكثافة العالية للانخلاعات، والحجم الصغيرة للحبيبات البلورية عند هذه النسبة، وتصنف كمادة فيروكهربائية لامتلاكها ثنائيات أقطاب كهربائية ناتجة عن النظام البلوري الرباعي.
4. وجد أن العينات ذات النسب $x=0.12, 0.15, 0.17$ تمتلك نظام بلوري مكعبي عند درجة حرارة الغرفة، حيث ينطبق مركز كتلة الشحنات الموجبة على مركز كتلة الشحنات السالبة، ينتج عنها فقدان المادة لعزوم ثنائيات الأقطاب الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة، وتصنف العينات BTS_x عند هذه النسب كماد باراكهربائية.
5. تتزايد كثافة الانخلاعات بزيادة نسب القصدير بسبب إحلال أيونات القصدير مكان أيونات التيتانيوم في الشبكة البلورية باعتبار أن نصف القطر الأيوني للقصدير أكبر من نصف القطر الأيوني للتيتانيوم، الذي يسبب تناقص الترتيب الذري في الشبكة البلورية، وتناقص نسبة التبلور في العينات بزيادة نسب القصدير، حيث أظهرت النتائج التجريبية أن أعلى قيمة لكثافة الانخلاعات كانت عند النسبة $x=0.1$. بسبب وجود طورين مختلفين في البنية.

اعتماداً على هذه الدراسة يوصى بدراسة تأثير طريقة التحضير على الخصائص البنيوية والكهربائية للمحلول BTS_x ودراسة خصائصها البيزوكهربائية، والفيروكهربائية، والربط الدقيق لهذه الخصائص مع خصائصها البنيوية ونسب الإشابة، ودرجة حرارة المادة. كما يوصى باستخدام هذه المواد بالتطبيقات العملية والصناعية ودراسة استخدامها كمكثفات سيراميكية، ومولدات فولطية، وأمواج فوق صوتية، وغيرها من التطبيقات التي تعتمد على المواد الفيروكهربائية أو البيزوكهربائية. تمت عملية تحضير العينات في مخابر جامعة تشرين، وقياسات حيود الأشعة السينية في مختبرات جامعة البعث.

References

1. Mohapatra, A., *Synthesis and Characterization of Polymer Composite Ferroelectric Materials*. MS Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India, 2011.
2. Barick, B., *Studies of structural, dielectric and electrical properties of A/B site modified (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramic oxides*. MS Thesis, 2011.
3. Sahoo, G., *Synthesis and characterization of BaTiO₃ Prepared by Molten Salt Synthesis Method*. MS Thesis, NIT, Rourkela, India, 2008.
4. Chen. L, Ong. C, Varadan. V, *Microwave Electronics Measurement and Materials Characterization*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
5. Venkatachalam, V., *Microwave Assisted Processing of Nanocrystalline Barium Titanate Based Capacitor Devices*. Ph.D Thesis, Loughborough University, 2011.
6. Nurushev, S. Runtso, M. Strikhanov, M., *Introduction to Polarization Physics*. Springer Heidelberg, New York, 2013.
7. PANIGRAHI, R. M., *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
8. Sahu, N., *Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Based Ceramic Oxides*. Ph.D Thesis, Rourkela, India, 2011.
9. KAO, C. K., *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Elsevier, Amsterdam, 2004, 601.
10. JU, L., *Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺-Doped BaTiO₃ Nanocrystals*. Ph.D Thesis, Waterloo University, Canada, 2009.
11. YUNOV, O. PLUTENKO, T. *PTCR effect of solid solutions based on the (1-x)BaTiO₃-xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system*. Chem. Met. Alloys 3, 120-125, 2010.
12. SAHOO, K. G., *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2015.
13. Tomar, R., *Enhanced photoluminescence and efficient photocatalytic activity of Sn doped barium titanate*. Materials Today: Proceedings, 34, pp.608-611, 2021.
14. Manas, A. Panigrahi, R., *Dielectric behaviour of (Ba_{0.77}Ca_{0.23})(Ti_{0.98}Dy_{0.02})O₃ ceramics*. Processing and Application of Ceramics 9, India, 91–98, 2015.
15. Tang, X. *Effect of grain size on the electrical properties of Ba(Ca,Zr)TiO₃ relaxor ferroelectric ceramics*. Journal of Applied Physics 97, China, 034109, 2005.
16. Fix, T. Sahonta, S. Garcia, V. *Structural and Dielectric Properties of SnTiO₃, a Putative Ferroelectric*. Cryst. Growth Des, France, 11, 1422–1426, 2011.
17. Ahchawarattaworn, J., *Perovskite Oxynitride Dielectrics*. Ph.D. Thesis, Newcastle University, UK, 2011.
18. Lotnyk, A., *Solid state reactions in electroceramic systems*. Ph.D. Thesis, Martin Luther University, Halle-Wittenberg, Germany, 2007.
19. Houtepen, S., *Dielectric Loss Estimation Using Damped AC Voltages*. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 2010.
20. Adams, T., *Barrier Layer Capacitors Based on CaCu₃Ti₄O₁₂*. Ph.D. Thesis, 2005.
21. Kong. L., *Barium Titanate Derived from Mechanochemically Activated Powders*. Journal of Alloys and Compounds, 337, 226–230, 2002.
22. Tomar, R., Pandey, R., Singh, N. B., Gupta, M. K., & Gupta, P. *Electrical properties of barium titanate in presence of sn²⁺ dopant*. SN Applied Sciences, 2020.
23. Tomar, R., & Rana, N. *Enhanced photoluminescence and efficient photocatalytic activity of Sn doped barium titanate*. Materials Today: Proceedings, 34, 2021.
24. C. Suryanarayana, C., *X-Ray Diffraction a Practical Approach*. Springer, US, 1998.
25. Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, US, 2009.

26. Sabah, S. Hussain, F., *Structural Study of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ Ceramic Perovskite Material Using X-ray Diffraction Analysis*. J. Nano. Adv. Mat. 4, No. 1, 1-7, 2016.
27. Markovic. S., *Dielectric and Ferroelectric Properties of $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ Multilayered Ceramics*. Materials Science Forum Vol. 555, pp. 249-254. 2007.
28. Horchidan, N., Ianculescu, A. C., & Mitoseriu, L. Preparation and characterization of barium titanate stannate solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011.
29. Lijuan, Z., Lihai, W., & Bangjiao, Y. Dielectric properties and structural defects in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*, 443, 012014, 2013.
30. Mohapatra. C., *Synthesis and Characterization of Ferroelectric ceramic by soft chemical route*. Ms. Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
31. Jacob, R. Isac, J., *X-ray diffraction line profile analysis of $Ba Sr_{0.6} Fe_{0.4} TiO_3$ (BSFTO)*. International Journal of Chemical Studies; 2(5): 12-21, 2015.
32. Richards, D. Angelis, R., *Shock-Induced Deformation of Tungsten Powder*. International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, Volume 47. 2004.