

تباين تأثير كل من التطعيم بالمنجنيز والتليين على النمو الحبيبي وظاهرة ال-PTC في مركب تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$)

عبد العزيز عبد الله شارع الشهراني
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الملك خالد
أبها - المملكة العربية السعودية

المستخلص . حُضِّرَ المركب السيراميكي تيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) شبه الموصل ليصبح من النوع الموجب (P-Type) ذو المعامل الحراري الموجب Positive Temperature Coefficient (PTC) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة . حيث تحققت له هذه المواصفات بإضافة كمية من المنجنيز (0.04% at). وقد استخدم الميكروسكوب الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) لتتبع تجانس تركيب السطح أثناء التلييد، ولاختيار أنسب زمن ودرجة حرارة للتلييد (وهي $1450^{\circ}C$ لمدة ٣٠ دقيقة). كما أجريت قياسات التيار المستمر كدالة في درجة الحرارة ما بين درجة حرارة الغرفة إلى $350^{\circ}C$. وقد أبدى $BaTiO_3$ المطعم بالمستقبلات (Mn)، الملبد في الهواء الطلق، تزايداً كبيراً في المقاومة بعد درجة حرارة كيوري T_c (درجة حرارة التحول الفيروكهربائي) والتي تعتبر مميّزا واضحا لظاهرة PTC. وتبين أن ظاهرة PTC ناجم عن تأثير الحدود الحبيبية. كما اتضح أن التطعيم بالمنجنيز والتليين هما العاملان المؤثران على الحدود الحبيبية. إضافة لذلك، فقد ظهر جليا تأثير التطعيم بالمنجنيز على أنه يزيد من عدد الحالات السطحية وبالتالي تتعزز ظاهرة PTC؛ بينما أخفق التليين بمفرده

في تعزيز هذه الظاهرة بنفس القدر . وقد اتضح من منحنيات السماحية الكهربائية باستخدام التيار المتردد ، عدم تأثير كل من التطعيم أو التلدين على مقاومة صلب حبيبات المركب $BaTiO_3$. وكان لافتاً للنظر ظهور قمة ثانية للتردد إضافة إلى قمة الفيروكهربائي في العينات النقية ، وقد يعزى ذلك إلى التعويض الجزئي للحالات السطحية على الحدود الحبيبية بواسطة الأكسجين ؛ بينما لم تتضح هذه القمة (الثانية) في العينات المطعمة بالمنجنيز .

المقدمة

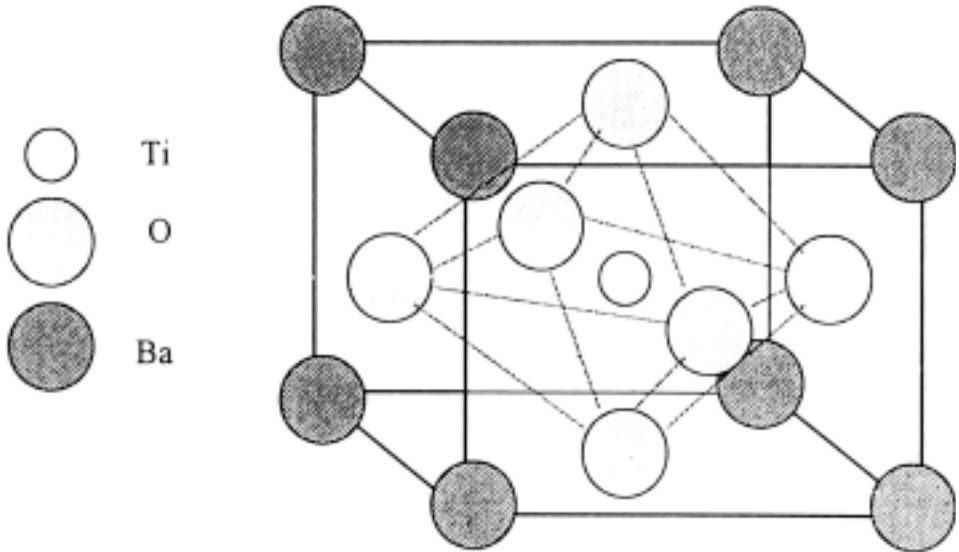
استخدام السيراميك في النصف الأول من القرن العشرين كمادة ذات استخدامات كهربائية ، لما تتمتع به من ثبات في تركيبها الكيميائي ومقاومتها الكهربائية العالية . فقد أصبحت مركباته تستخدم في المجسات وأجهزة الإرسال وتنقية الصوت والسخانات الكهربائية .

وسوف نتطرق في هذا البحث إلى أهم أنواع السيراميك الموصل ، وهو تيتانات الباريوم ($BaTiO_3$) الذي يمكن تحويله إلى شبه موصل بواسطة التبليد (sintering) في وسط مختزل . هذا المركب له ميزتان : ١ - السعة الكهربائية العالية التي يحصل عليها بواسطة إعادة أكسدة سطح رقائق من المركب $BaTiO_3$ الموصل ، لإعادة الأكسدة تكون أسطح عازلة إلى تلك الرقائق التي توظف بدورها لإعطاء سعات كهربائية عالية . ٢ - تزايد مقاومة عينات منه عدة رتب في مدى قصير من درجات الحرارة ، ويكون ذلك قرب المدى من درجات الحرارة الذي تتحول فيه المادة من حالة عفوية الاستقطاب (ferroelectric) إلى حالة البارا (paraelectric) ، ويتم ذلك بمساعدة مواد يطعم بها مركب $BaTiO_3$ السيراميكي بطريقة معينة ، وتُعرف المقاومة بهذه الطريقة بظاهرة المعامل الحراري الموجب (PTC) ^[١] .

تيتانات الباريوم النقية ($BaTiO_3$) عازلة بطاقة فجوة E_g تساوي حوالي ٣ إلكترون فولت وتركيبها من النوع البيروفسكايتي (perovskite) ، والمركب الناتج عادةً حبيبي متعدد البلورات . حيث تحتل أيونات التيتانيوم (Ti^{4+}) أركان الشبكة الرباعية ، وتحاط

بسته أيونات من الأكسجين O^{2-} ، وتترتب ترتيباً ثماني السطوح (octahedrally). وتغلف الأيونات الثمانية المعقدة من Ti^{4+} أيون الباريوم Ba^{2+} والذي يكون محاطاً باثني عشر أيوناً من الأكسجين. وتوجد ستة أماكن متاحة لأيون التيتانيوم لتشغلها داخل TiO_6 ذوي المجسم الثماني السطوح، ولكن ذلك يتطلب درجة حرارة $1250^{\circ}C$ (وهي درجة حرارة التحول «المرجة» درجة حرارة كيوري T_c)، فهي مواقع تحتاج إلى طاقة حرارية معينة كي تُشعل. أما قبل الوصول T_c فإن تركيب $BaTiO_3$ يتحول من النوع المكعبي رباعي السطوح إلى التركيب ثماني السطوح، وتصبح أيونات Ti^{4+} غير قادرة على التذبذب بين المواقع الستة^[١]. وعند التطعيم بأيونات مانحة مثل الهولميوم فإن أيونات الهولميوم (Ho^{3+}) تحتل أماكن أيونات Ba^{2+} في بعض الخلايا، وتصبح تيتانات الباريوم شبه موصلة (شكل رقم (١)).

ينتج النوع السالب (n-type) من تيتانات الباريوم كمادة شبه موصلة ($BaTiO_3$) عندما يطعم بشوائب مثل الهولميوم. وبذلك نحصل على تزايد كبير في المقاومة في مدى قصير من درجات الحرارة عند حوالي $1250^{\circ}C$ ، وهو كما سبق الإشارة إليه (PTC). ويكون شكل التغير في المقاومة مع درجة الحرارة أسياً، فهو يماثل تماماً تصرف المقاومة



شكل رقم (١). بلورة $BaTiO_3$ أحادية بعد درجة حرارة كيوري T_c .

مع درجات الحرارة في أشباه الموصلات . يصاحب التغير في المقاومة تغير في الجهد ، مما يجعلها أجهزة تحكم جيدة ، تُصنَّع منها المقاومات الحرارية (thermistors) .

كما سبق ذكره ، فإن مركبات السيراميك تنتمي إلى النوع متعدد البلورات ، وتتكون من حبيبات ذات أحجام متباينة . والحدود الحبيبية ، المنطقة التي تفصل صلب الحبيبة عن الحبيبات الأخرى المجاورة ، غير موغوب فيها لأن الشوائب المستخدمة تتجمع عليها ، إلا في حالتنا هذه حيث هي مصدر ظاهرة (PTC) . فقد بيّن جودمان (Goodman)^[٢] أن المعامل الحراري الموجب هو أحد صفات الحدود الحبيبية الذي لا يمكن الحصول عليه في المواد ذات التركيب البلوري الأحادي المميز .

وعندما تطعم تيتانات الباريوم السيراميكية من النوع الإلكتروني السالب (n-type) بشوائب مستقلة مثل المنجنيز Mn ، فإنها تحقق ظاهرة PTC بوضوح^[٣] . كما أن الخواص العزلية تتأثر بزمّن التليين . وقد تم التركيز على دراسة هذا التصرف في المدى من درجة حرارة الغرفة إلى ٣٥٠ م . توفر هذه الدراسة معلومات أكثر عن طبيعة الطبقات الحدية في المواد وتدعمها دراسة الخواص العزلية .

يعتبر نموذج هيوانج (Heywang)^[٤] من أنجح النماذج لشرح طبيعة تغير PTC ، وبعد تطويره بواسطة جونكر (Jonker)^[٥] اتضح الصورة أكثر . فقد افترض هيوانج وجود حالات سطحية (surface states) ذات خواص مستقبلية (acceptor) على الحدود الحبيبية تعزى إلى إطلاق غاز الأكسجين من المركب ، حيث تقوم تلك الحالات السطحية باصطياد إلكترونات التوصيل من المواقع المجاورة على جانبي المنطقة الفاصلة بين الحبيبات ، وهذا يؤدي إلى تزايد سلبية الطبقات الحدودية بواسطة الشحنات الفراغية الموجبة التي تؤدي بدورها إلى تكوين حواجز جهدية متماثلة على جانبيها . وقد وجد أن المقاومة تتناسب طردياً مع $e^{\phi KT}$ ، حيث ϕ تمثل ارتفاع الحاجز الجهدية^[٤] .

$$\phi \propto N_s^2 / \epsilon n \quad (1)$$

حيث N_s كثافة الحالات السطحية ، و ϵ ثابت العزل الكهربائي ، و n كثافة إلكترونات التوصيل و T ، K هما ثابت بولتزمان ودرجة الحرارة على الترتيب . ويمكن استخدام هذا

النموذج لشرح ظاهرة تغير المقاومة الكهربائية للمادة ذات المعامل الحراري الموجب .
ففي المنطقة الأولى ($T < T_c$) فإن الحواجز الجهدية تتشكل بواسطة اصطياذ الشحنات
السطحية ، ويعتقد أنه يحدث تعادل محلي بواسطة الاستقطاب التلقائي للحبيبات
(grains) محدثة قنوات توصيل خلال المادة . وبمعنى آخر يحدث تعطيل لتواجد الحاجز
الجهدية .

وبناء على نموذج هيوانج (Heywang) فإن تزايد المقاومة بعد درجة الحرارة الحرجة
ينشأ عن وجود حاجز جهدي على حواف الحبيبة ، وأن العلاقة بين المقاومة $\rho(T)$
وارتفاع حاجز الجهد $e\phi(T)$ عند درجة حرارة T يعطي بالعلاقة^[٦]

$$\rho(T) = \rho_0 \exp [e \phi(T) / KT] \quad (٢)$$

حيث ρ_0 ثابت ، و

$$e \phi(T) = [e^2 N_d / 2 \epsilon_l(T) \epsilon_0] x^2 \quad (٣)$$

حيث e شحنة الإلكترون ، $\epsilon_l(T)$ السماحية النسبية في طبقة حدود الحبيبة عند درجة
حرارة T ، x عرض الحبيبة و ϵ_0 السماحية النسبية للفراغ و N_d الكثافة الفعالة للمانحات
في وحدة الحجم الذي يعطى بالعلاقة^[٧]

$$x = n_s(T) / 2N_d \quad (٤)$$

حيث $n_s(T)$ كثافة الحالات المستقبلية المشغولة ، وهي دالة في درجة الحرارة تبعا للعلاقة

$$n_s(T) = N_s [1 + \exp (E_f + e\phi - E_s / KT)]^{-1} \quad (٥)$$

حيث N_s الكثافة الكلية للشوائب المستقبلية ، E_s طاقة المستقبلات و E_f مستوى فيرمي

$$E_f = KT \ln N_0 / N_d, N_0 = 1.56 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3} \quad (٦)$$

حيث N_0 عدد أيونات Ti في السنتيمتر المكعب (الكثافة الفعالة للحالات) و N_d تحسب
من العلاقة^[٨]

$$N_d = l/e\mu \rho_g \quad (٧)$$

حيث μ حركية الإلكترون وتساوي $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ و ρ_g مقاومة صلب الحبيبة ،

والتي يمكن أن تحسب من مقاومة الحبيبة ($R \cong 2\Omega$) ومن أبعاد العينة . وهذه تعطي $N_s = 1.39 \times 10^{24} m^{-3}$.

وقد بينت معظم الدراسات أن نموذج هيوانج (Heywang) لا يمكن أن ينطبق تماما إلا بعد شيء من التعديل كالذي أدخله كيوبارا (Kuwabara)^[٩] و الألك (Al-Allak) وآخرون^[١٠]، حيث أن السماحية النسبية $\epsilon_m(T)$ تعطي كالاتي

$$\epsilon_m(T) = \epsilon_l(T) d/2x \quad (٨)$$

فإذا كان متوسط قطر الحبيبة d ($\sim 10\mu m$) فإنه بالتعويض من (٨) في (٤) و (٣) نجد أن

$$e \phi(T) = e^2 n_s(T) d/8 \epsilon_o \epsilon_m(T) \quad (٩)$$

ومن ذلك نجد أن $\phi(T) \propto l/\epsilon_m(T)$ ، حيث $\epsilon_m(T)$ تعطي حسب قانون كيوري-ويس (Curie-Weiss)^[١١] بالعلاقة

$$\epsilon_m(T) = c / (T - T_o) \quad (١٠)$$

$$\epsilon_m(T) = \epsilon_l + c / (T - T_o) \quad (١١)$$

حيث C ثابت كيوري و T_o هو امتداد نقطة كيوري و ϵ_l هو الجزء من السماحية النسبية الذي لا يعتمد على درجة الحرارة . فعندما تكون E_s ثابتة فإن التزايد في ϕ يقرب الحالات السطحية من مستوى فيرمي ، وبذلك يحصل النزوح . علما بأن تقليل N_s يخفض ϕ ، وبذلك فإن التعادل يبقى منضبطا حتى لا يبقى هناك أي نزوح (أي عند T_{max}) وتبدأ المقاومة بالتناقص ويتضح ذلك من تتبع أجزاء المنحني $T - \rho$ المتعارف عليه كممثل لظاهرة PTC في مركب $BaTiO_3$ ، والذي يتكون من ثلاث مناطق^[١٧،١٨] ويشابه تماما المنحني المبين بالشكل رقم (٥).

التحضيرات العملية

تحتوي $BaTiO_3$ المتوفرة تجاريا - كميات من الشوائب ، لذا فقد تم تحضير العينات محليا من تفاعل TiO_2 مع $BaTiO_3$ بنسب متساوية من المولات حسب الطريقة المتبعة في تحضير المركبات السيراميكية^[١٢] ، وقد زيدت كمية TiO_2 بمقدار ٥ ، ٠٪ من

المول و Si_3N_3 بنسبة ٩, ٠٪ من المول لتساعد في عملية التليد . ولقد حولت المادة إلى شبه موصل بإضافة Ho_2O_3 ٥, ٠٪ لتكون مانحة ، ويصبح شبه الموصل من النوع السالب (n-type) ، أما بإضافة ٤, ٠٪ فإنها تصبح مستقبلة ، ويصبح شبه الموصل الجديد من النوع الموجب (p-type). وقد مر التحضير بعدد من المراحل التي كان يراعى فيها الحرص والدقة لتلافي التلوث كالاتي :

تم وزن الكميات الداخلة في التفاعل بميزان ذي حساسية عالية تصل إلى جزء من المليون من الجرام (Mattre PM460) ثم خلطت المكونات (بعد سحقها يدويا) في حاوي من البوليثلين بداخله أحجام معينة من كرات السليكون للسحق الآلي ذات الجودة العالية ، مع وجود ماء مقطر يعادل ضعفي كمية المسحوق لعمل مزيج (slurry) ، وشغلت آليا لمدة ١٢ ساعة ، ثم رشح المزيج ووضع في فرن طوال الليل ليحفف ، وسخن مرة أخرى عند ١٠٠٠م لمدة ٣٢ ساعة لإنتاج BaTiO_3 حيث يطلق غاز CO_2 في عملية التكليل (calcination). وتم سحق الخليط الناتج لتلافي أي نمو للحبيبات ، وأضيف إليه مثبت عضوي يتكون من بولي فينيل استلين (poly venyle acetelen, PVA) ، و ٥٪ جلوكوز في ماء مقطر ، ثم جفف الخليط عند ٩٠م لمدة ساعتين ، وبعد ذلك كبس المسحوق ليأخذ شكل أقراص دائرية قطرها ٥, ٠سم تحت ضغط ١ طن لكل سم ٢. وقد تم حرق الأقراص في فرن بمعدل تسخين ٥م/دقيقة عند ٥٠٠م ، ثم ثبتت درجة حرارة الفرن لمدة ساعتين ، وذلك لتبخير الرابط العضوي سابق الذكر ، ثم تمت مواصلة التسخين بمعدل ١٠م/دقيقة ، حتى تحققت درجة الحرارة الكافية والزمن المناسب للتليد، بعد عدة محاولات . علماً بأن درجة حرارة التلين ($T_{annealing}$) وزمن التلين (t) يؤثران على تكوين الحدود الحبيبية ، وبالتالي على الخواص الكهربائية والعزلية . وللتعرف على مدى تأثير t ، فإنه لا بد أن نحدد أولاً درجة الحرارة العليا T_{max} و $T_{annealing}$ ثم نثبتهما ، ومن ثم نغير t لنرى تأثيره على خواص المادة ، وقد كانت أفضل قيمة T_{max} للعينات بين ١٢٥٠-١٤٥٠م وكانت درجة حرارة التلين $T_{annealing}$ عند ١٢٢٠م لمدة ٦٠ دقيقة .

وكما هو معروف فإن PTC ناتج من تأثير حدود الحبيبة ، وتكون T_{max} مثالية إذا ما تم

الحصول على الحجم المعتاد للحبيبات تقريبا عند تكرار نفس الظروف من الحرارة والزمن ومعدل التسخين . وقد تم التحقق من ذلك عن طريق قياس الحجم الحبيبية بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (scanning electron microscope, SEM) من النوع Cambridge Instruments S600 بالإضافة إلى معلومات المستقاة من التركيب الكيميائي للعينات بواسطة جهاز (Link System 860) Energy Dispersive Analyser (EDAX) المتصل بجهاز (SEM).

عندما تم التوصل إلى درجة حرارة محددة للتليد تم تثبيت درجة حرارة التلين عند ١٢٠٠م للتأكد من عدم حدوث أي نمو للحبيبات خلال التلين . ثم تبع ذلك نوعان من التجارب ، النوع الأول على عينات تم إضافة Mn إليها ، والثاني على عينات نقية حيث اشتملت هذه التجارب على تغير زمن التلين بين ٣٠ دقيقة إلى ٤٨ ساعة مع تثبيت الظروف الأخرى ليصبح بالإمكان إجراء مقارنة بين النتائج .

نُحلت العينات بواسطة ورق صنفرة ناعم حتى وصل السمك إلى ٠,٦ - ٠,٨ سم. وتبع ذلك مراحل من التنظيف بالأسيتون ، ثم غطيت أسطح العينات المتقابلة بسبيكة من الإندسيوم والجاليوم (بنسبة ٢ إنديوم إلى ١ جاليوم) لتعطي وصلات أومية ، إضافة إلى أن الجاليوم له خاصية امتصاص الأكسجين من سطح العينة لتلافي تكون حواجز جهدية^[٣، ٨] . وقيست مقاومة العينة بتطبيق فرق جهد مقداره ٢ فولت واستخدام جهاز من نوع كيثلي ٦٤٠ الرقمي ومتعدد الحساسيات لقياس التيار . وتم أخذ القياسات لعدة عينات بين درجة حرارة الغرفة و ٣٠٠م بمعدل زيادة ٥م في كل خطوة . ثم أخذ معدل القراءات لخمس عينات من النوع المشاب ، ومثلها من النوع النقي ، وذلك لكل زمن من أزمنة التلين .

وقد أجريت القياسات العزلية على عينات ملينة لمدة ٤٨ ساعة كحد أعلى و ٥,٠ ساعة كحد أدنى . بحيث كان سمك العينة المستخدمة دائماً ٥,٠ مم ، وذلك لتفادي تأثير تغير سمك حدود العينة .

كما استخدمت قنطرة ماركوني (Marconi Tfl313a) لأخذ القياسات العزلية عند

درجة حرارة الغرفة كدالة في التردد في مدى التردد السمعي (audio frequency) ثم إلى مدى تردد الراديو (radio frequency) باستخدام جهاز هيوليت باكارد (Hewlett-Packard 4343A Q-meter). وكذا لحساب الجزء الحقيقي R_s والجزء التخيلي X_s للممانعة لنحصل منها على تخطيط الممانعة المركبة ، إذ إن هذا النوع من الدراسة يفصل مقاومة الحبيبة عن مقاومة حدودها [١٣-٧].

وقتم دراسة التصرف العزلي للعينات عند الترددات ١، ١٠، ٣٠ كيلوهرتز بمعادلة السعة مع مقاومة خارجية باستخدام جهاز قنطرة ماركوني على مدى واسع من درجات الحرارة ١٠-٣٥٠م بمعدل زيادة درجتين بعد درجة حرارة التحول (transition temperature). ومن ذلك حسب النفاذية الكهربائية والمقاومية للتيار المتردد (AC resistivity).

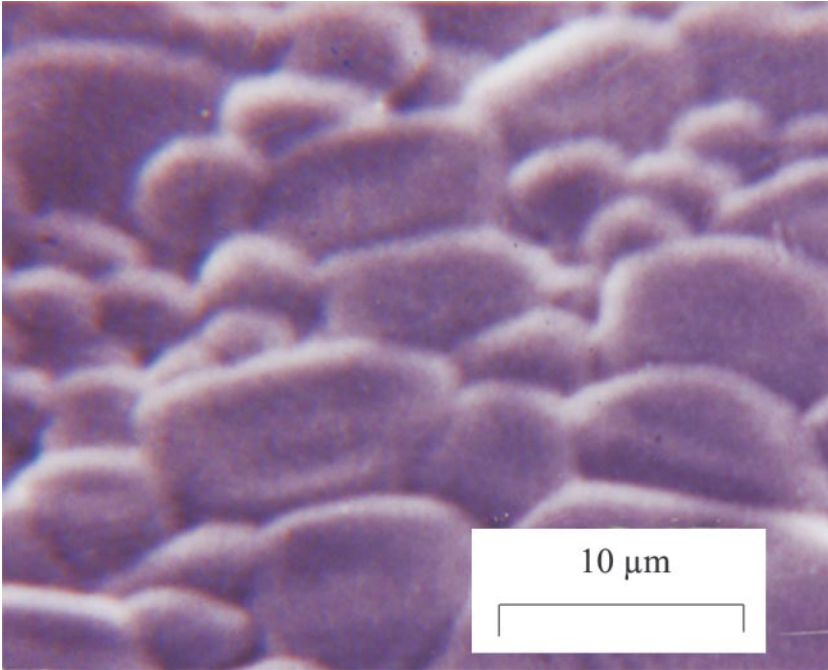
النتائج

تبدأ الأقراس المضغوطة عملية التليد عند حدوث تغير في اللون ، لتصبح رمادية داكنة (في حالة العينات النقية) وزرقاء مخضرة (إذا كانت العينة تحوي منجنيزاً). عند درجة حرارة التليد المنخفضة (أقل من ١٢٥٠م) فإن العينات غير المطعمة بالمنجنيز يظهر عليها بقع سوداء صغيرة ، قد يكون سببها تجمع بعض الشوائب لعدم التجانس أثناء خلط مكونات المركب الأساسية . وهذا يجعلنا نفترض أن التليد قد بدأ جزئياً ، حيث أن العينات المطعمة بالمنجنيز لا يظهر عليها تغير ملحوظ عند هذه الدرجة .

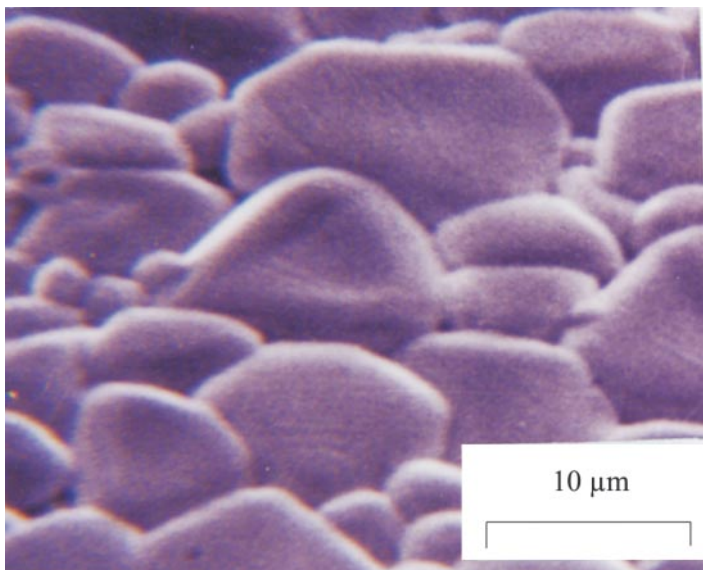
وعند دراسة العينات الملبدة باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) اتضح أن تركيبة السطح عبارة عن حبيبات مستديرة تحصر فيما بينها كميات متفاوتة من الحالة السائلة ، الشكل رقم (٢). وتم التأكد من عدم حدوث نمو للحبيبات عندما كانت درجة حرارة التلين مثبتة عند ١٢٠٠م. وقد تبين أن هناك تزايداً واضحاً في حجم الحبيبات بزيادة درجة حرارة التليد . ويزداد حجم الحبيبات زيادة ملحوظة أيضاً بزيادة تركيز المستقبلا (Mn) عند نفس درجة حرارة التليد . إضافة لذلك ، فإن زيادة المانحات يؤدي إلى زيادة في كمية الحالة السائلة (بين الحبيبات). وتوضح الصور

الفوتوغرافية مقارنة بين التليد عند درجة حرارة منخفضة ودرجة حرارة مرتفعة على التوالي الشكل رقم (٢) والشكل رقم (٣). وتوضح الصورة الفوتوغرافية الشكل رقم (٣) ثبوت عرض الحبيبات عندما تكون درجة حرارة التليد ٤٠٠م ، وهذه تعطي كمية أقل من الحالة السائلة ، كما تعطي عرضاً أقل نسبياً للحبيبات (~٥, ٦ ميكرومتر) في حالة العينات النقية مقارنة بـ (~٨ ميكرومتر) للعينات المطعمة بالمنجنيز شكل رقم (٤).

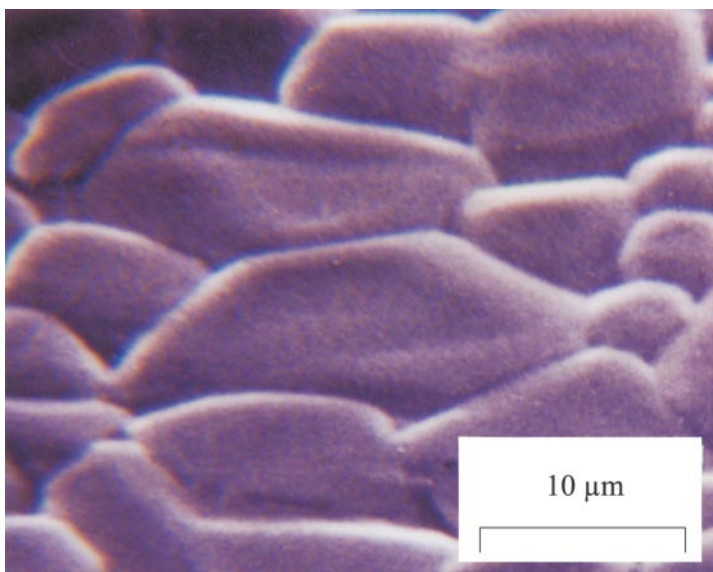
ولدراسة داخل صلب العينات تمت صنفرة السطح إلى داخل العينة ، ثم درست بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM). وبصنفرة بعض العينات ، تبين وجود كهوف في الداخل ، والتي يمكن أن تعزى للكبس أثناء التحضير ، أو قد تكون ناتجة عن تقلص في بعض الأماكن في داخل العينات .



شكل رقم (٢). صورة مجهرية أخذت بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة نقية ملبدة عند درجة حرارة أقل من ٢٥٠م ، توضح أن الحجم الحبيبي لا يزال صغيراً (٥ ميكرومتر).

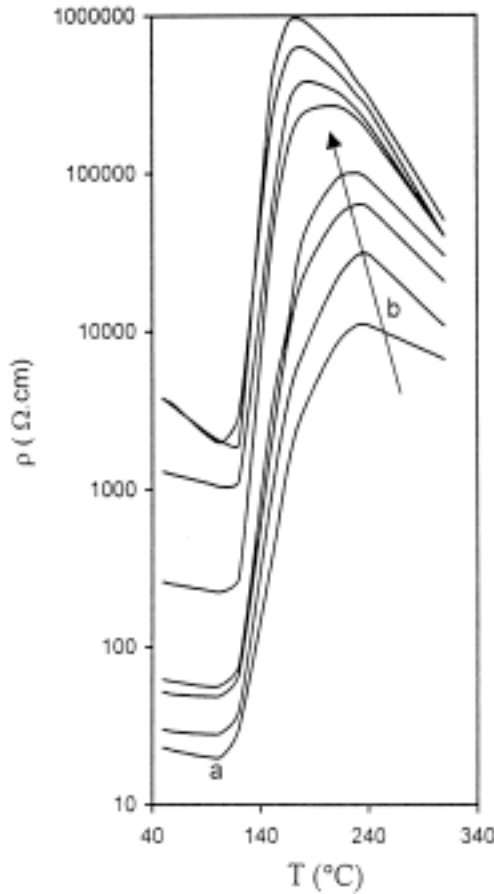


شكل رقم (٣). صورة مجهرية أخذت بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة نقية ملبدة عند درجة حرارة أعلى من ١٤٠٠ م، توضح أن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة التليد ويكون أكثر تكورا.

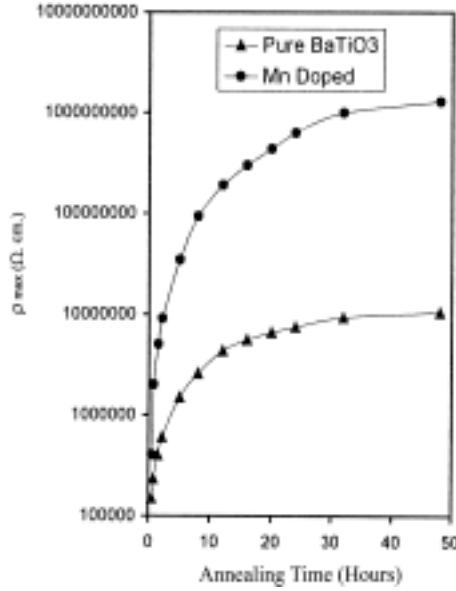


شكل رقم (٤). صورة مجهرية أخذت بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة مطعمة بالمنجنيز وملتدة عند درجة حرارة أعلى من ١٤٠٠ م، تبين أن الحجم الحبيبي يزداد بالتطعيم مقارنة بالعينات النقية الملبدة عند نفس ظروف التليد.

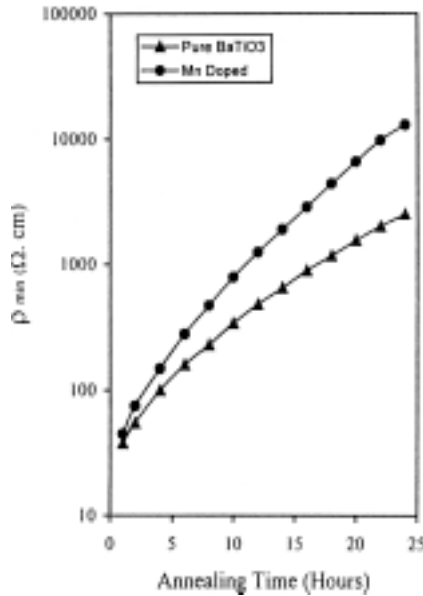
كما أجريت سلسلة من القياسات على تغير المقاومة مع درجة الحرارة ($\rho - T$) لعدة عينات ملينة عند 1200°M بأزمنة تتراوح بين ٥, ٥ ساعة إلى ٤٨ ساعة. ويوضح الشكل رقم (٥) نتائج هذه الدراسة لعينات نقية. أما العينات التي تحتوي على المنجنيز (Mn) فقد وجد أن ρ_{\max} تزيد بمقدار ٢٠ مرة عن مثيلاتها في نفس الزمن المستخدم للتليين، كما يتضح ذلك من الشكل رقم (٦). وقد اتضح أنه بزيادة زمن التليين تنقص ρ_{\min} ، ويوضح الشكل رقم (٧) أنه كلما زاد زمن التليين زادت القيم الدنيا للمقاومة ρ_{\min} لعينات نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز، وتزداد قيمة ρ_{\max} في منحنى العلاقة ($\rho - T$). ووجد كذلك أن درجة الحرارة T_{\max} المناظرة لأعلى مقاومة ρ_{\max} تنقص (أي نحصل



شكل رقم (٥). المقاومة مع درجة الحرارة لعينات نقية بأزمنة تليين مختلفة تتزايد حسب اتجاه السهم.

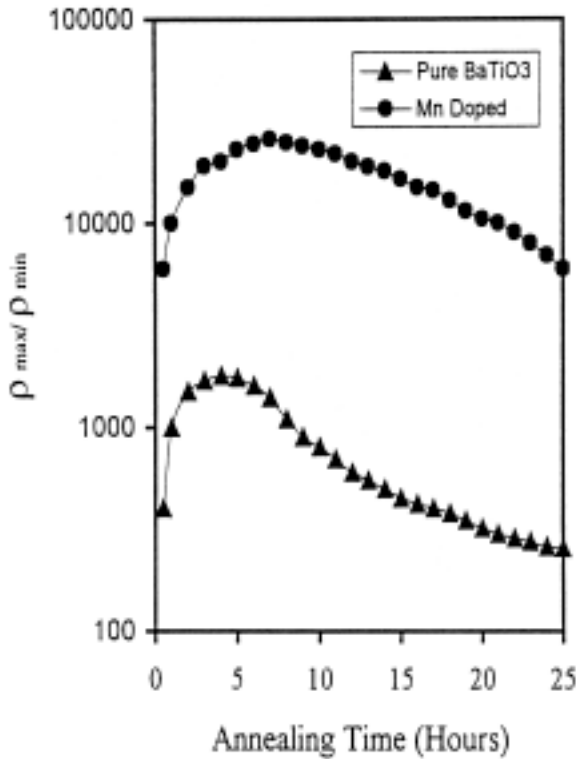


شكل رقم (٦). المقاومة مع درجة الحرارة لعينة نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز ، بحيث تبين أن القيمة العليا للمقاومية تتزايد بزيادة زمن التلدين ، ولكن هذا التزايد يكون أكبر في حالة العينة المطعمة .

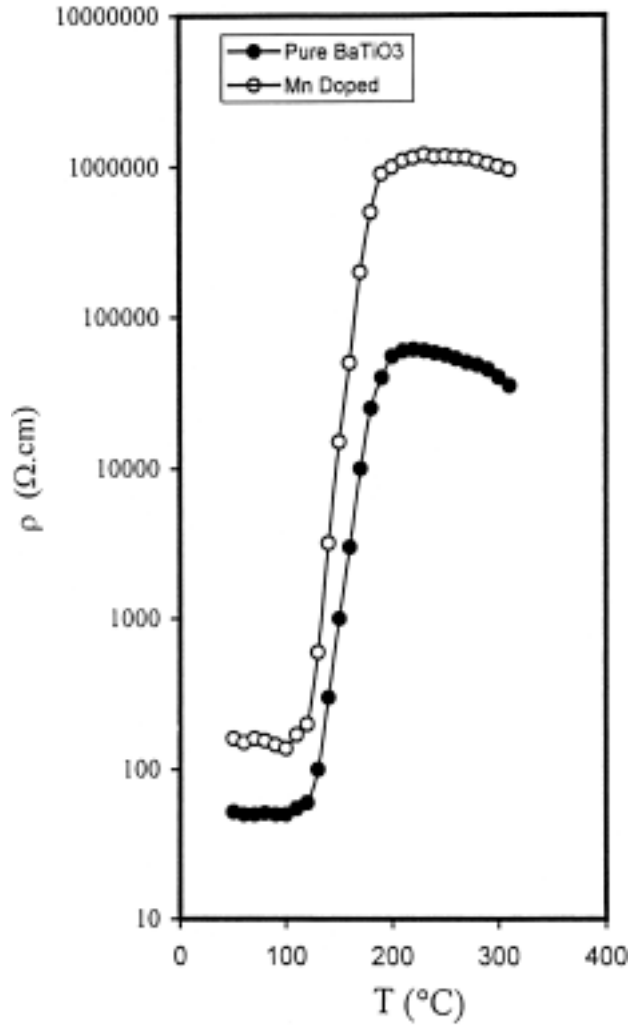


شكل رقم (٧). المقاومة مع درجة الحرارة لعينة نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز ، بحيث تبين أن القيمة الدنيا للمقاومية تتزايد بزيادة زمن التلدين ، ولكن هذا التزايد يكون محدودا مقارنة بتزايد القيم العليا للمقاومية .

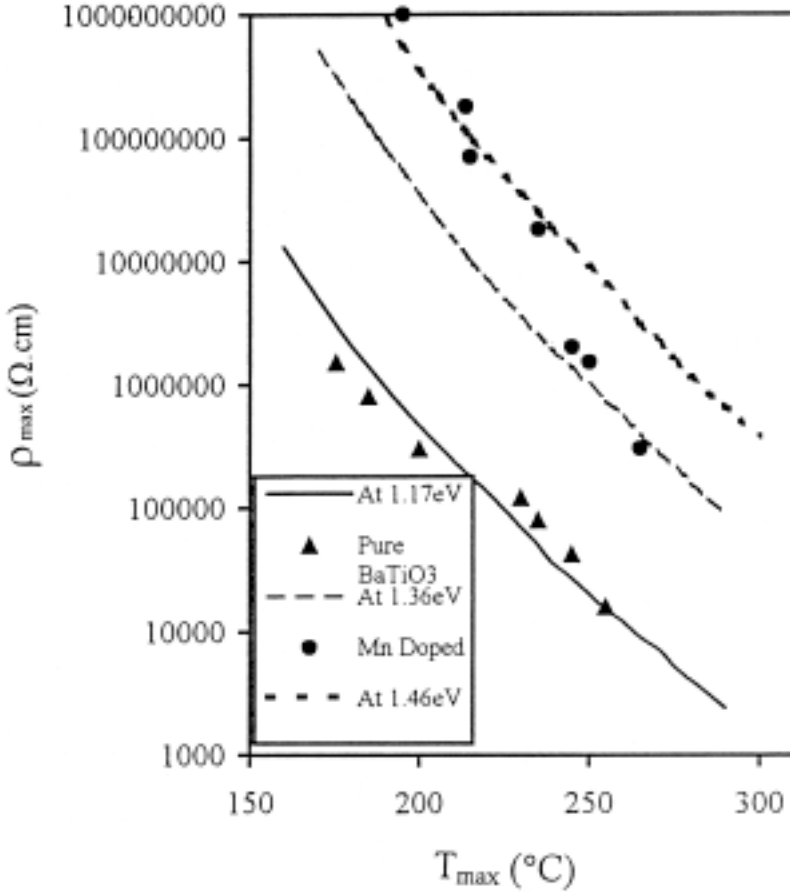
على ρ_{max} عند درجة حرارة أقل كلما زاد زمن التلدين). كما وجد أن ميل الجزء الصاعد من منحنى العلاقة ($\rho - T$) يزداد بزيادة زمن التلدين ، وتحقق أعلى قيمة PTC عندما يبلغ زمن التلدين ٥ ساعات ، وبعدها تبدأ في التناقص بزيادة الزمن . كما يتضح أن تطعيم العينات بالمنجنيز (Mn) يؤدي إلى زيادة في PTC ، حيث أنه يؤثر على القيم الدنيا للمقاومية ρ_{min} والقيم العليا ρ_{max} ، إذ يؤدي إلى تناقصهما بصفة عامة ، كما في الشكل رقم (٨) ، كما يؤدي إلى زيادة ميل منحنى منطقة التحول في العلاقة ($\rho - T$) ، ويوضح الشكل رقم (٩) هذه النتيجة لعينات مطعمة وأخرى نقية ، علماً بأن كل العينات تتميز بنفس زمن التلدين ، كذلك بين الشكل رقم (١٠) العلاقة بين ρ_{max} و T_{max} لعينات نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز (Mn).



شكل رقم (٨). حاصل قسمة القيمة العليا على الدنيا للمقاومية مع زمن التلدين لتوضيح محصلة أثر التلدين على ظاهرة ال PTC لعينة نقية وأخرى مطعمة .



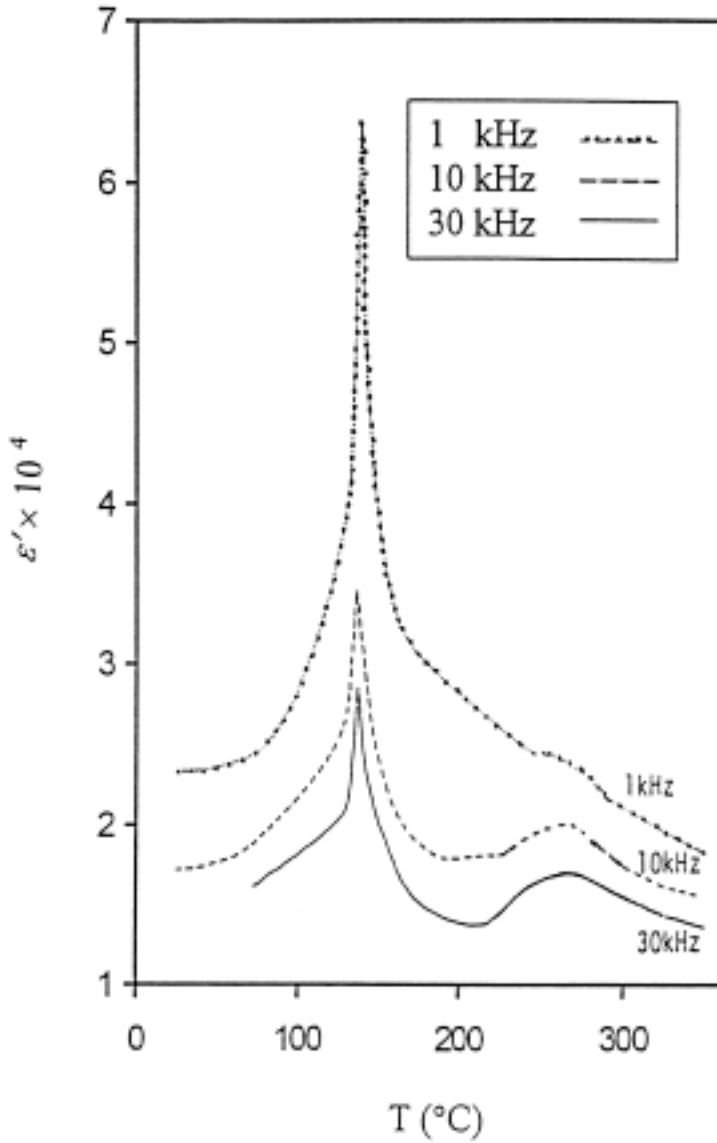
شكل رقم (٩). المقاومة مع درجات الحرارة المقاسة عندها لبيان تصرف PTC لعينة BaTiO₃ نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز ولكن التفاوت .



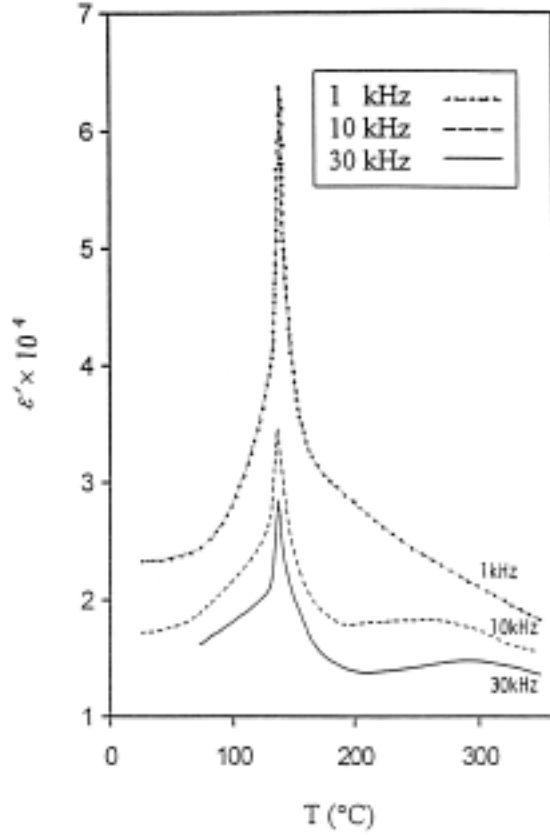
شكل رقم (١٠). رسم للقيم العليا للمقاومية مع درجات الحرارة العليا المناظرة لها لعينة BaTiO₃ نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز لبيان تأثير E_S و N_S.

يوضح الشكل رقم (١١) العلاقة بين ϵ' (السماحية الكهربائية) و T ، حيث بدأنا بدرجة حرارة الغرفة إلى ٣٥٠م ، وقد قيست ϵ' عند الترددات (١، ١٠، ٣٠ كيلوتيرتز) لعينات نقية مليئة ، ويتضح من تتبع الشكل وجود قمتين لقيم ϵ' ، وخاصة عند الترددات العالية . أما الشكل رقم (١٢) فهو نفس الدراسة المبينة في الشكل رقم (١١) ، ولكن لعينة محقونة بالمنجنيز .

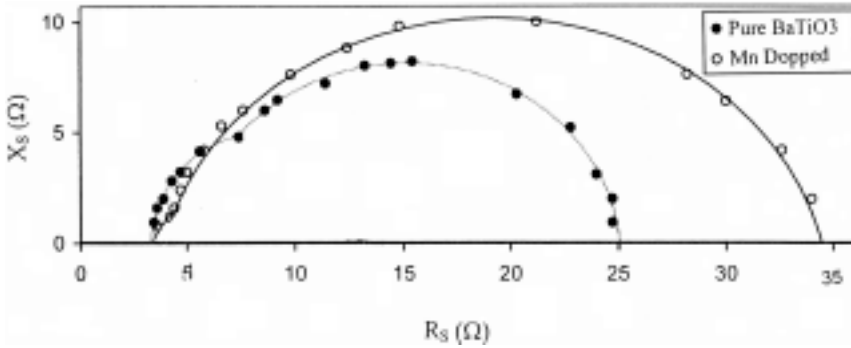
أما الشكل رقم (١٣) فيوضح نموذجاً لمخطط الممانعة المركبة (complex impedance) لعينات مختزلة لمدة نصف ساعة وأخرى لمدة ٤٨ ساعة ، حيث يمكن باستخدام هذا



شكل رقم (١١). السماحية الكهربائية ϵ' مع درجات الحرارة عند الترددات المبينة على الرسم لعينة نقية وملينة لمدة ٤٨ ساعة .



شكل رقم (١٢). السماحية الكهربائية ϵ'' مع درجات الحرارة عند الترددات المبينة على الرسم لعينة محتوية على المنجنيز وملبنة لمدة ٤٨ ساعة .

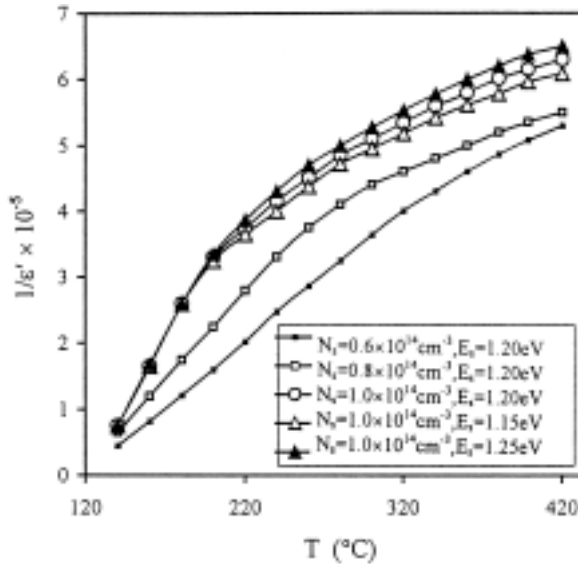


شكل رقم (١٣). رسم لمركبتي الممانعة المركبة (الجزء الحقيقي والتخيلي) لعينة BaTiO₃ نقية وأخرى مطعمة بالمنجنيز .

المخطط في قياس مقاومة صلب المادة (R_b bulk) من تقاطع المنحني مع المحور السيني عند الترددات العالية ، وبافتراض أن الطبقة الحدية بين الحبيبات رقيقة جدا مقارنة بسمك العينة ، فإنه يمكن ايجاد مقاومة صلب العينة ρ_b من العلاقة [١] $\rho_b = \frac{R_b \times A}{L}$ حيث A مساحة السطح و L سمك العينة . وقد تبين من هذه الدراسة أن قيمة R_b أصغر كثيراً من R_L (مقاومة العينة). ولم يظهر أي تأثير محسوس للتطعيم على قيمة R_b مقارنة بتأثيره على R_L ، فقد وجد أن R_L تزيد ١٥٠٪ على R_b للعينات المطعمة ، بينما تزيد بمقدار ٣٠٪ للعينات النقية . كما أن زمن التلين لم يؤثر تأثيراً كبيراً في R_b ، بينما أدى إلى زيادة R_L إلى الضعف .

وقد وجد أن متوسط ρ_b يساوي ٦ ، ٥ أوم.سم ومن العلاقة $\rho_b = \frac{1}{N_d e \mu}$ تم حساب تركيز المانحات ، ووجد أنه $N_d = 2 \times 10^{18}$ سم^{-٣} ، حيث إن حركية ناقلات الشحنة (التيار) تساوي $\mu = 5$ ، ٥ سم^٢/فولت/ثانية [٧] .

يوضح الشكل رقم (١٤) العلاقة بين $1/\epsilon'$ و T لقيم مختلفة لـ N_s و E_s ، ويمكن التفاصيل على الرسم مباشرة .



شكل رقم (١٤). رسم لمعكوس السماحية الكهربائية مع درجات الحرارة لعينة BaTiO₃ نقية لقيم مختلفة لـ N_s و E_s كما هو موضح على الرسم .

المناقشة

تتكون عينات $BaTiO_3$ من حبيبات بلورية تفصلها كمية بسيطة من طور آخر زجاجي الشكل ، ويعتقد أنه $BaO.3TiO_2$ ^[١٥،١٤]. لقد استخدم Si_3N_4 وزيادة بسيطة من TiO_2 بقصد التلييد بطريقة تعتمد على الطور السائل (liquid phase) ، وهذا يؤدي بدوره إلى تقليل درجة حرارة التلييد إضافة إلى الدور الفعال الذي تلعبه هذه الطريقة في تجانس الحجوم الحبيبية ، كما في الشكل رقم (٣). حيث إن الشوائب والمواد المطعمة تجد من الحالة السائلة التي تمر بها العينة أثناء التلييد وسيلة للانتشار بسهولة . ويفسر ذلك زيادة تركيز بعض الشوائب مثل Si و Al في المناطق الحدودية ، والذي أدى المنجنيز لزيادتها لتأثيره في زيادة الطور السائل .

لوحظ أنه عند درجات حرارة أقل من ١٢٥٠م لا يحدث تلييد ولا تتشكل الحبيبات ، كما في الشكل رقم (٢). ونستنتج من ذلك أن الحجم الحبيبي يزداد برفع درجات الحرارة ، كما في الشكل رقم (٣)، ويمكن تفسير ذلك بنظرية التبلور ، إذ يتسارع نمو الحبيبات بسبب ارتفاع درجة الحرارة^[١٦].

ونظراً لعدم وجود تأثير واضح في الحجم والتوزيع الحبيبي بعد كل عملية تليين لعينات بأزمنة متفاوتة ، فإنه يمكن استنتاج أن النمو الحبيبي لا يحدث أثناء التليين ، بينما يقتصر تأثير التليين على وضوح ظاهرة PTC فقط ، ولكن ليس بدرجة الوضوح الذي تسببه زيادة زمن التلييد . ومقارنة الأشكال السابقة الذكر يتجلى لنا التباين في ميكانيكية التأثير لكل من التليين والتطعيم على النمو الحبيبي ، إذ يلاحظ أن التطعيم يزيد الحجم الحبيبي لكونه يجعل المادة تمر بحالة السيولة أثناء التلييد ليساعد على نمو الحبيبات ليكبر حجمها كما في الشكل رقم (٤).

تستلزم الحالات السطحية (surface states) الكثير من البحث لفهم طبيعتها . فقد كانت مناقشة هيوانج (Heywang) لطبيعة الحالات السطحية محدودة ، حيث اقتصر ذلك على أن هناك أيونات مستقبلية تفصل الحبيبات ، بينما اقترح جونكر (Jonker)^[٥] وجود حالات سطحية زائدة بسبب امتصاص الأكسجين على حدود الحبيبة . أما دانيلز

(Daniels)^[١٧] وآخرون فقد بينوا أن الحالات السطحية الأخاذة يصحبها وجود أماكن Ba خالية تحاصر الحدود الحبيبية ثلاثية الأبعاد، والتي تنتشر إلى الداخل من سطوح الحبيبة أثناء التبريد. وتعوض المستقبلات (acceptors) تماماً المانحات (donors) في هذه الطبقة لتكون طبقة عازلة على التوالي مع منطقة الاستنزاف (depletion region) التي سلبت منها الإلكترونات. إن التبريد الفجائي (quenching) يؤدي إلى تجمد وتثبيت الأماكن الخالية، والتي حوصرت في الطبقة ذات البعدين على حافة الحبيبة^[١٧، ٢، ٤].

وعندما يتم التطعيم بكمية صغيرة من العناصر ثلاثية الأبعاد (كما في Mn) فإنها تحل محل Ti^{4+} لتكون مستقبلة. ولذا فإن التطعيم بتراكيز صغيرة من المادة الشائبة يعطينا تزييدا ملحوظاً في ظاهرة PTC، وذلك لأن المنجنيز Mn يساهم في زيادة مقاومة الحدود الحبيبية. إن النتائج العملية تفسر تماماً بأن تأثير المنجنيز ناتج عن مستقبلات المنجنيز Mn التي يتم تعويضها جزئياً بواسطة أماكن الأكسجين الخالية^[١٣].

وجد أن زيادة زمن التلين يؤدي إلى زيادة ميل المنحني الممثل للعلاقة $(\rho - T)$ ، كما يوضح الشكل رقم (٥)، كما يؤدي إلى زيادة القيمة العظمى للمقاومية (ρ_{max}) والشكل رقم (٦) يبين ذلك لعينات محقونة بالمنجنيز وأخرى نقية. ويعزى ذلك إلى زيادة عدد الحالات السطحية في كل العينات.

وتعتبر الزيادة في N_s مقبولة على نطاق واسع^[١٨، ٣] لكونها ناتجة عن التعويض الجزئي لناقلات التيار المستقبلة في الحدود الحبيبية بواسطة أماكن الأكسجين المتأينة. فعند إطالة زمن التلين تزداد الأكسدة، مما يولد العديد من أماكن الأكسجين على الحدود الحبيبية، وبذلك يزداد تركيز المستقبلات بفعالية ملحوظة ويعتقد أن المستقبلات في العينات النقية إما أيونات K أو Na أو Al، التي توجد كشوائب في المواد الأولية، فعند تطعيم العينات بالمنجنيز تترىد المستقبلات بشكل كبير مما يفسر وضوح ظاهرة PTC. أما ازدياد القيمة الدنيا للمقاومية (ρ_{min}) ، كما في الشكل رقم (٧) فيفسر بتزايد N_s وأيضاً بتكون طبقة عازلة ثانية على التوالي مع طبقة الاستنزاف.

إن إطالة زمن التلين تقلل مقدار PTC (ρ_{max}, ρ_{min}) كما في الشكل رقم (٨) عن

وضعهما السابق الموضح بالشكل رقم (١٠)، التزايد المستمر في ρ_{\max} أكثر من التعويض المؤدي إلى تزايد ρ_{\min} .

يبين الشكل رقم (١٠) العلاقة بين ρ_{\max} و T_{\max} لعينات مطعمة بالمنجنيز، وأخرى نقية تم تليينها عند أزمنة مختلفة. وعند رسم العلاقة الموضحة في الشكل رقم (١٠) بقيم نظرية معينة لـ E_s (الخط الكامل) و N_s (الخط المنقط) مع استخدام N_d وحجم الحبيبات (من النتائج العملية) ثم مقارنتها بالنتائج العملية أمكن استنتاج كثافة المستقبلات في العينات النقية بأنها تقع في المدى ٨، 10×10^{-14} سم^٣ عند تليين العينة لمدة ساعة، و ٣، 10×10^{-14} سم^٣ عند تليين العينات لمدة ٤٨ ساعة. أما العينات المحقونة بالمنجنيز فكان المدى بين ٧٥، 10×10^{-14} سم^٣ و ٣، 10×10^{-14} سم^٣. وذلك لأن زيادة زمن التليين يزيد عدد الحالات المتقبلة. فقد وجد أن E_s في العينات النقية ثابتة عند ١٧، ١ إلكترون فولت وهذه يمكن تفسيرها بالنموذج المقترح بواسطة العلاق (Al-Allak et al.)^[٣] وآخرون أو نموذج دانيلز (Daniels)^[١٧] وآخرون، حيث إن E_s (للعينات المطعمة بالمنجنيز) تتغير من ٣٦، ١ إلكترون فولت عندما تختزل لمدة نصف ساعة إلى ٤٦، ١ إلكترون فولت عندما تختزل لمدة ٤٨ ساعة. ولكن ذلك لا يتفق مع توقعات نموذج دانيلز (Daniels) الذي يفترض أن سبب زيادة N_s هو تزايد أماكن الباريوم. إلا أن التطعيم بالمنجنيز يعطي طاقة مستقبلات أعلى ٤، ١ إلكترون فولت من أماكن الباريوم ٩، ٠ إلكترون فولت، فزيادة أماكن الباريوم بزيادة زمن التليين سوف تقلل طاقة المستقبلات المحسوبة.

من تتبع قيم المقاومة تبين أنه لا يوجد تأثير واضح للمنجنيز على مقاومة صلب (bulk) عينات BaTiO₃ مقارنة مع التأثير الكبير للمقاومة المصاحبة للطبقات الحاضرة. كما وجد أن زمن التليين لا يؤثر على مقاومة صلب العينات (الحبيبة)، وفي ذلك تناقض مع اقتراضات دانيلز (Daniels) المبكرة، ولكنه يتفق مع اقتراح العلاق (Al-Allak) وآخرون^[١٣].

للمقارنة نجد أن الزيادة في زمن التليين من نصف ساعة إلى ٤٨ ساعة يزيد

مقاومة الحاجز من ٥٠ إلى ١٠٠ مرة، وهذا يتفق مع الاقتراح القائل بأن هناك زيادة ملحوظة بزيادة التطعيم^[١٢]. قيمة N_d الناتجة أقل من قيمة تركيز الشحنة الأساسي (١,٥٤ × ١٠^{٢٠} سم^{-٣}) المحسوبة من كمية الهولميوم المضافة أثناء التحضير؛ وقد أورد كل من إهريج وبشرت (Puschert و Ihrig)^[١٩] مثل هذه المشاهدة، وأرجعا سببه إلى وجود أماكن باريوم تعمل كمستقبلات. ولا نعتقد أن هذا الاستنتاج وافي بل يحتاج إلى مزيد من البحث لتحقيقه، لكون ذلك مرتبطا بعوامل أخرى تعتمد على الحواف الحبيبية^[١٨]، وأن التأثير على الحبيبات نفسها مستبعداً^[١٢].

بالإشارة إلى الشكل رقم (١١) نلاحظ أن هناك خاصية واضحة، وهي ظهور قمة ثانية عند الترددات العالية بالإضافة إلى قمة الفيرو في العينات النقية المليئة مدة ٤٨ ساعة. ويعتقد أن مرد ذلك هو تكون طبقة ثانية على التوالي مع طبقة الاستنزاف، وهذا يتفق مع الأفكار المطروحة في أول المناقشة. هناك توقع أيضاً بوجود قمة ثانية في المواد المطعمة بالمنجنيز، ولكن هذا لم يكن واضحاً تماماً، كما يتضح من الشكل رقم (١٢). وقد وجد ستمب (Stumpe) وآخرون^[٢١،٢٠] أن هناك قمة مماثلة في BaTiO₃ ترتبط بظاهرة الاسترخاء (relaxation phenomena). باستعراض ما تقدم حول التنبؤ بأن التأثير لطبقتين وليس لواحدة يعزز ذلك تعبير المنحنيات في الشكل رقم (١٣) الخاص بمركبتي علاقة الممانعة المركبة (الجزء الحقيقي والتخيلي).

إن الحيود عن قانون كوري - ويس (Curie-Weiss) يفسر بأنه ناتج عن النقصان في عرض الحاجز b ، عندما تتناقص N_s (المعادلة ١). وقد عدلت معادلة هيوانج (Heywang) لحساب b وأدخلت قيم N_s (المحسوبة بأخذ درجة الحرارة في الحسبان)، ومن هذا النموذج تم رسم العلاقة بين $\frac{1}{\epsilon}$ و درجة الحرارة T لقيم مختلفة لـ N_s و E_s ، كما في الشكل رقم (١٤)، كما أنه يوضح أن الزيادة في قيمة E_s في هذا النموذج (عند قيم ثابتة لـ N_s) ينتج عنها عدم تغير في الجزء الخاص بقانون كوري - ويس (Curie-Weiss).

فعند تقليل طاقة المستقبلات E_s تزداد قيمة $\frac{1}{\epsilon}$ المحسوبة، وهذا يتناقض مع المحسوب عمليا، إلا أن ذلك يستدعى بعض الحذر لكون السماحية الكهربائية المحسوبة عمليا لم

تعد مقصورة على الحاجز الجهدي فقط ، بل إنها ربما تجمع بين الحاجز الجهدي ومقاومة الطبقة الثانية ، فأدى ذلك إلى تناقص المذكور سابقاً . كما أن زيادة زمن التليين الذي أدى إلى زيادة N_S تسبب في زيادة $\frac{1}{E}$ ، وهذا كله على وفاق مع النتائج التوقعية (simulation) والحقائق العملية التي تؤكد على محدودية تأثير نسبة التطعيم المنخفضة على السماحية الكهربائية^[٢٢] ، حيث وجد من التوقع أن T_c تحدث عند درجات حرارة أقل عندما تزداد N_S ، وهذا الجزء الإيجابي يتفق مع النتائج العملية .

الاستنتاجات

التطعيم وزمن التليين هما المتغيران المعنيان بالدراسة ، وقد تم عرض تأثيرهما على عدد الحالات المستقبلية في الحدود الحبيبية . وكان هناك اختلاف واضح في مدى تأثير هذين المتغيرين . هناك حاجة إلى دراسة تتبعية لمعرفة إلى أي مدى يبقى تأثير التطعيم ثابتاً . إن تركيب السطح يبقى متجانساً أثناء التليين عند درجة حرارة ١٤٠٠م ولمدة نصف ساعة . التطعيم بالمنجنيز يزيد تأثير PTC بوضوح بمقدار الضعف تقريباً ، بينما يكون تأثيره في مقاومة صلب العينات ضئيلاً وينحصر تأثيره فقط في زيادة N_S من ٧ ، ١٠ × ١٤ سم^٣ إلى ٨ ، ١٠ × ١٤ سم^٣ وزيادة E_S تقريباً بمقدار ٢ ، ٠ إلكترون فولت . يؤدي التليين (annealing) لفترة أقل من ٥ ساعات (للعينات النقية) أو أقل من ٨ ساعات (للعينات المطعمة بالمنجنيز) ، أيضاً لزيادة PTC . لكن التليين لقطرات أطول يؤدي إلى زيادة ρ_{min} ولا يؤدي إلى زيادة ρ_{max} ويصبح تغير PTC الصافي غير محسوس مقارنة بتأثير التطعيم .

ويزيد التطعيم بالمنجنيز T_{max} بعكس تأثير التليين لأزمنة طويلة . كما أن مقاومة صلب العينة لا تتأثر بالتطعيم ، لكن ارتفاع حاجز الجهد يزداد من ٣٠٪ إلى ١٥٠٪ نتيجة لزيادة زمن التليين من نصف ساعة إلى ٤٨ ساعة . كما تزداد N_S من ٨ ، ١٠ × ١٤ سم^٣ إلى ٢ ، ١٠ × ١٤ سم^٣ نتيجة لزيادة زمن التليين الآنف الذكر ، ويصاحب ذلك أيضاً زيادة في E_S .

أظهرت دراسة الخواص العزلية للعينات وجود تأثير لتغير التردد عندما تتجاوز حرارة العينة T_c ، ويعتقد أن السبب هو تكون طبقة ثانية (second layer) على الحدود الحبيبية . والجدير بالملاحظة في هذا النوع من القياسات هو تفسير ظهور قمة ثانية ، بالإضافة إلى قمة الفيرو في العينات الملمنة لمدة ٤٨ ساعة ؛ إضافة المنجنيز تعمل علي تحطيم وإخفاء هذه القمة الإضافية ، ومن ذلك نستنتج أن المتغيرين المدروسين لا يتصرفان بنفس الكيفية التي نتوقعها ، أي كان يتوقع التماثل في التأثير إلى حد كبير ، في نفس الوقت فهما ليسا بمعزل عن بعضهما البعض ، كتغير اللون وزيادة الموصلية في مدى درجات الحرارة الأقل من T_c .

إن قانون كوري - ويس (Curie-Weiss) المستخدم في نموذج هيوانج (Heywang)^[٤] لا يتطابق إلا في مدى بسيط من درجات الحرارة فوق T_c . و التعديلات المضافة على هذا النموذج تحتاج إلى مزيد من الدراسة والبحث والتطوير .

المراجع

- [1] Moulson, A.J. and Herbert, J.M., *Electroceramics*. London: Chapman and Hall (1990).
- [2] Goodman, G., Electrical conduction anomaly in samarium-doped barium titanate, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**: 48 (1963).
- [3] Al-Allak, H.M., Brinkman, A.W., Russell, G.J. and Woods, J., The effect of Mn on the positive temperature-coefficient of resistance characteristics of donor-doped BaTiO₃ ceramics. *J. App. Phys.*, **63**: 4530-5435 (1988).
- [4] Heywang, W., Barium titanate as a semiconductor with blocking layers, *Solid State Electronics*, **3**(1): 51-58 (1961).
- [5] Jonker, G.H., Some aspects of semiconducting barium titanate. *Solid State Electronics*, **7**: 895-903 (1964).
- [6] Heywang, W., Resistivity anomaly in doped barium titanate, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**: 484 (1964).
- [7] Issa, M.A., Electrical properties of polycrystalline PTCR barium titanate, *J. Mater. Sci.*, **27**: 3685-3692 (1992).
- [8] Illingsworth, J., Al-Allak, H.M., Brinkman, A.W. and Woods, J., The influence of Mn on the grain-boundary potential barrier characteristics of donor-doped BaTiO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.*, **67**: 2088-2092 (1990).
- [9] Kuwabara, M., Determination of the potential barrier height in barium titanate ceramics, *Solid State Electronics*, **27**: 929 (1984).
- [10] Al-Allak, H.M., Illingsworth, J., Brinkman, A.W. and Woods, J., Permittivity-temperature behaviour of donor-doped positive temperature coefficient of resistance Ba-TiO₃ ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**: 1920-1923 (1989).

- [11] **Flores-Ramirez, Huanosta, A., Amano, E., Valenzuela, R. and West, A.R.**, Curie-Weiss behavior in polycrystalline barium-titanate from AC measurements, *Ferroelectrics*, **99**: 195 (1989).
- [12] **Al-Shahrani, A.A. and Abboudy, S.**, Positive temperature coefficient in Ho-doped BaTiO₃ ceramics, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**(6): 955-959 (2000).
- [13] **Al-Allak, H.M., Russell, G.J. and Woods, J.**, The effect of annealing on the characteristics of semiconducting BaTiO₃ positive temperature-coefficient of resistance devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**: 1645-1654 (1987).
- [14] **Ueyama, T., Yamara, S. and Kaneko, N.**, Sintering properties of BaTiO₃ green sheets with high packing density, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**: 139-141 (1987).
- [15] **Hennings, D., Janssen, R. and Reynen, P.**, Control of liquid-phase-enhanced discontinuous grain-growth in barium-titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**:23 (1987).
- [16] **Kazaoui, S. and Ravez, J.**, Dielectric relaxation in Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃ ceramics prepared from sol-gel and solid state reaction powders, *J. Mater. Sci.*, **28**: 1211-1219 (1993).
- [17] **Daniels, J., Hardtl, K.H. and Wernicke,** The PTC effect of barium titanate, *Philips Tech. Rev.*, **38**: 73-82 (1978, 79).
- [18] **Sumino, H., Sakurai, O., Shinozaki, K. and Mizutani, N.**, Direct measurement of the PTC effect of a single grain boundary, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(1): 100 (1992).
- [19] **Ihrig, H. and Puschert, W.**, A systematic experimental and theoretical investigation of the grain-boundary in BaTiO₃, *J. Appl. Phys.*, **48**:3081 (1977).
- [20] **Stumpe, R., Wagner, D. and Bauerle, D.**, Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO₃ perovskites, *Phys. Stat. Sol.*, **75**: 143 (1983).
- [21] **Yamamoto, T. and Takao, S.**, Complex impedance analysis of Nb-doped (Ba_{0.6} Sr_{0.4}) TiO₃ PTC (positive temperature coefficient) thermistors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B): 3120-3123 (1992).
- [22] **Abboudy, S.**, Estimation of the effective dielectric response from hopping activation energy in the vicinity of insulator-metal transition in semiconductors, *Intr. J. Modern Physics B.*, **10**(1): 59-65 (1996).

Variational Effect of Mn-Doping and Annealing on the Grain Growth and the PTC of Barium Titanate

A.A. AL-SHAHRANI

*Physics Department, Faculty of Science, King Khalid University,
Abha, Saudi Arabia*

ABSTRACT. P-type BaTiO_3 , with positive temperature coefficient (PTC), semiconducting ceramics was prepared by solid state reaction. This was achieved by adding a small amount of Mn (0.04 at %). Scanning electron microscope (SEM) was employed to suggest an optimal sintering temperature, which was found to be 1450° for 30 min. The produced samples were annealed at 1200° for periods ranging from 30 min to 48 h. DC measurements on this system were carried out as a function of temperature from room temperature up to 350° . The acceptor-doped BaTiO_3 , sintered in air, exhibits a strong rise in resistivity just above ferroelectric transition temperature, T_c , which is characteristic of PTC of resistance. The PTC was found to be a grain boundary effect. Annealing and doping were the variables thought to affect the grain boundary. The presence of MN as a dopant was thought to increase the surface states and consequently leads to an enhancement of the PTC effect. Such enhancement may not be available by annealing. Dielectric studies diagrams showed that neither Mn nor annealing time affected the grain bulk resistance of BaTiO_3 . The most interesting result was the development of second peak following the ferroelectric peak (for ϵ' versus T) for pure annealed samples. This peak disappeared in Mn-doped annealed samples. This behavior related to a partial compensation of the grain boundary surface states by oxygen vacancies in the pure annealed samples.