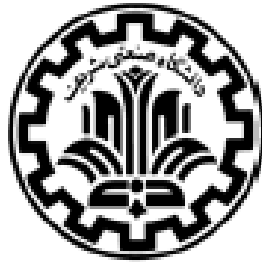


بسمه تعالی



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی و علم مواد

خواص مواد پیشرفته

تالیف: دکتر علی نعمتی

سال تحصیلی 93-1392

وبلاگ تخصصی علم مواد و مهندسی سرامیک

ceramic.blog.ir

مقدمات و کلیات

تقسیم بندی و انواع سرامیکها

در منابع مختلف و با توجه به زمینه های تخصصی افراد، تقسیم بندیهای متعددی برای سرامیکها ارائه شده است که یکی از این دسته بندیها، تقسیم سرامیکها به دو دسته عمومی زیر است.

سرامیکهای معمولی

سرامیکهای مهندسی

سرامیکهای معمولی:

سرامیکهای معمولی سرامیکهایی هستند که شرایط کاربریشان بسیار سخت نبوده و در حین کارکرد نیروهای مکانیکی حرارتی و الکتریکی زیادی به آنها وارد نمی شود که بیشتر شامل سرامیکهای مصرفی معمولی و سنتی می باشند. این سرامیکها خود نیز معمولاً دارای تقسیم بندی های متعددی هستند که یک نمونه از تقسیم بندی آنها در زیر ارائه شده است:

چینی آلات، کاشی، شیشه، سیمان، گچ، قطعات تزئینی و قطعات هنری و تاریخی این سرامیکها به علت فراوانی و ارزانی مواد اولیه شان در ایران، بسیار مرسوم بوده و همچنین بخاطر ارزش افزوده نسبی نسبتاً بالای محصولات آن (در گذشته تا حال حاضر)، این صنعت در ایران بسیار گسترده و در حال پیشرفت میباشد.

سرامیکهای مهندسی:

سرامیکهای مهندسی سرامیکهائی هستند که هم از نظر تکنولوژی ساخت و هم از نظر خواص و کاربرد (مخصوصاً شرایط کاربردی) دارای شرایط حادثتری هستند. سرامیکهای مهندسی که اکثراً دارای کاربردهای الکتریکی و مکانیکی می باشند در این مجموعه قرار می گیرند. بررسی نظریه های مختلف نشان می دهد که این گروه نیز به دسته های مختلف تقسیم می شوند که یکی از تقسیمات ارائه شده سرامیکهای مهندسی تقسیم آنها دو زیرمجموعه کلی ذیل می باشد:

سرامیکهای مهندسی تابعی^۱

سرامیکهای مهندسی ساختاری^۲

سرامیکهای مهندسی بیولوژیک^۳

زیرمجموعه اول که شامل سرامیکهای مهندسی تابعی است در برگیرنده الکتروسرامیکها (سرامیکهای ابررسانا و سرامیکهای نیمه هادی و عایقهای الکتریکی و...)، مغناطیسهای سرامیکی و غیره می باشد. زیرمجموعه دیگر شامل، سرامیکهای مهندسی و ساختاری است که در برگیرنده سرامیکهای مهندسی با خواص مکانیکی و حرارتی برتر، (سرامیکهای مهندسی اکسیدی، غیر اکسیدی و مواد مرکب سرامیکی^۴ و...) می باشد. در این نوع سرامیکها از آنجا که باید خواص سیستم برتر از سیستمهای معمولی باشد، تکنولوژی ساخت هم بسیار مهم بوده و معمولاً در کنار بکارگیری مواد با خلوص بالاتر، از تکنولوژیهای برتر نیز استفاده می گردد.

زیرمجموعه سوم شامل سرامیکهای مهندسی بیولوژیک است که در برگیرنده انواع بیوسرامیکها و نانوبیوسرامیکها می باشد.

در این نوشتار به بحث و بررسی انواع، خواص و رفتار سرامیکهای تابعی پرداخته می شود که خواص مواد نیز بخشی از این مجموعه کلان می باشد.

در شرایط حاضر، به کارگیری فناوریهای نوین و مناسب در ساخت وسایل و تجهیزات جدید به شدت افزایش یافته است. محصولات حاصل از این فن آوریها زمینه مساعدی را برای پاسخگویی به نیازهای

¹ Functional Ceramics

² Structural Ceramics

³ Bio Ceramics

⁴ Ceramic Composites

روزمرهٔ جوامع بشری به وجود آورده است. این عملکرد بستگی به اندازه‌گیری و کنترل تغییر پارامترهای فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی، نوری و مغناطیسی و ... دارد.

امروزه الکتروسرامیک‌ها نقش عمده‌ای در زندگی بشر دارند و عملاً و بطور نامحسوسی در تمامی ابزارآلات و دستگاههایی که روزانه با آنها برخورد داریم، وجود داشته و قدرت خود را بر زندگی انسانها نشان می‌دهند.

سرامیک‌ها دامنه وسیعی از خواص الکتریکی را شامل می‌شوند. گروهی از آنها اجازه عبور جریان الکتریکی را حتی در میدانهای قوی الکتریکی هم نمی‌دهند و در نتیجه عایق‌های بسیار خوبی می‌باشند. دسته‌ای از آنها فقط در شرایطی خاص و یا هنگامی که میزان انرژی به حد خاصی رسیده باشد جریان الکتریکی را عبور داده و در ساخت نیمه‌هادی‌ها کاربرد دارند. دسته‌ای دیگر علی‌رغم اینکه هادی الکتریسیته نیستند ولی جریان پلاریزاسیون داخلی را تحمل کرده و باعث می‌شوند که ماده در ذخیره جریان الکتریکی در خازن‌ها استفاده شود. این دسته از سرامیک‌ها خاصیت دی الکتریکی مناسبی دارند. بررسی‌ها نشان داده است که خواص دی الکتریکی سرامیک‌ها با طبیعت باندهای اتمی و ساختمان کریستالی آنها توجیه می‌شود.

معمولاً به مواد سرامیکی که مقاومت الکتریکی بالایی دارند، مواد دی الکتریک گفته می‌شود. با اینکه این مواد هادی الکتریسیته نیستند، هنگام اعمال میدان خنثی نبوده و در اثر میدان وارده تغییری جزئی در توازن بارهای درون ماده رخ می‌دهد و باعث به وجود آمدن دوقطبی و یا دیپل الکتریکی می‌شود که پایه اصل رفتار دی الکتریکی مواد است. سرامیک‌های دی الکتریک به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

سرامیک‌های دی الکتریک خطی و سرامیک‌های دی الکتریک غیرخطی

سرامیک‌های تابعی دارای زیرمجموعه‌های متعددی‌اند که در برگیرندهٔ انواع الکتروسرامیکها (سرامیک‌های ابررسانا و سرامیک‌های نیمه هادی و عایق‌های الکتریکی)، مغناطیسه‌های سرامیکی و نوری می‌باشند که زیرمجموعه‌های تخصصی ذیل از آن جمله‌اند:

- پیزوالکتریکها و پیروالکتریکها،
- عایقها و دی الکتریکهای سرامیکی (مقره‌ها و ...)،
- نیمه هادیهای سرامیکی،
- ابرهادی‌های سرامیکی،
- حسگرهای سرامیکی (هدایت یونی و طراحی سنسورهای سرامیکی)،

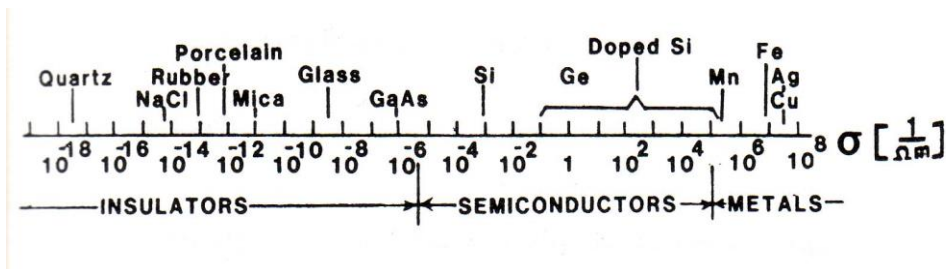
- سرامیکهای مغناطیسی،
 - سرامیکهای ایتیکی و الکتروپتیکی،
 - سرامیکهای الکتریکی تخصصی (برقگیرهای سرامیکی و سرامیکهای PTCR و ...).
- در ادامه این بخش، ابتدا راجع به ساختار الکترونی و نواری مواد بحث می‌کنیم و پس از آن تقسیم‌بندی مواد از نظر هدایت الکتریکی همراه با بررسی مختصر هر مجموعه ارائه می‌شود.

ساختار الکترونی و نواری مواد و اصول کلی حاکم بر رفتار الکتریکی مواد

در میان خواص مواد، خاصیت الکتریکی وسیع‌ترین محدوده تغییرات را به خود اختصاص داده است. از مقاومت ناچیز فلزات (به عنوان مواد هادی الکتریسیته) گرفته تا مقاومت سرامیک‌ها و پلیمرهای عایق با مقاومت بیش از $10^{20} \Omega\text{-cm}$ ، که محدوده وسیعی را در بر می‌گیرند. در شکل (1) محدوده تغییرات هدایت الکتریکی در مواد ارائه شده است. سؤال اصلی این است که چه عواملی باعث تغییر هدایت الکتریکی مواد می‌شوند؟

رفتار و خواص الکتریکی مواد عکس العمل آنها را در میدانهای الکتریکی بیان می‌کند.

شناخت ماهیت این پدیده است که دنیای صنعتی قرن گذشته و حاضر را دچار تحول عظیمی نموده است و ابزارهایی را در اختیار بشر قرار داده است که خیلی از آنها به عنوان شاهکار علمی تلقی می‌شوند.



شکل (1): محدوده تغییرات هدایت الکتریکی در مواد

یکی از عوامل ذاتی موثر در خواص مواد، ساختار الکترونی آنهاست. مواد از مجموعه الکترونها و پروتونها، تشکیل شده‌اند که آنها به نوبه خود اتمها را ایجاد کرده و با در کنار هم قرار دادن آنها (اتمها) مولکولها و سیستم های آمرف و بلورین ایجاد می‌گردد.

در توزیع الکترونی، الکترونهاى آخرین مدار، دیکته کننده رفتار الکتریکی مواد می باشد. از کنارهم چیدن الکترونهاى آخرین مدار، باند والانس و باند هدایت ایجاد می‌شود. نحوه توزیع الکترونها در حالت

تک اتم و در باند هدایت و باند والانس به ترتیب بیان کننده ساختار الکترونی و ساختار نواری مواد است که این دو خود دیکته کننده خاصیت الکتریکی مواد هستند.

نحوه قرار گرفتن باندهای هدایت و والانس در مواد و تقسیم بندی مواد از نظر هدایت الکتریکی بر اساس مطالعات بعمل آمده، عمده ترین این عوامل عبارتند از: ساختار کریستالی، نوع پیوند اتمی، ساختار الکترونی و ساختار نواری مواد. لذا، خواص الکتریکی مواد ناشی از عملکرد الکترونیهای موجود در آخرین لایه های بیرونی آنهاست که به علت عکس العمل خاص در برابر میدان الکتریکی و مغناطیسی، خاصیت الکتریکی ماده را دیکته می کند. میزان انرژی پیوستگی الکترونیهای لایه آخر به هسته اتم است که میزان هدایت الکتریکی و تغییرات آنرا کنترل می کند.

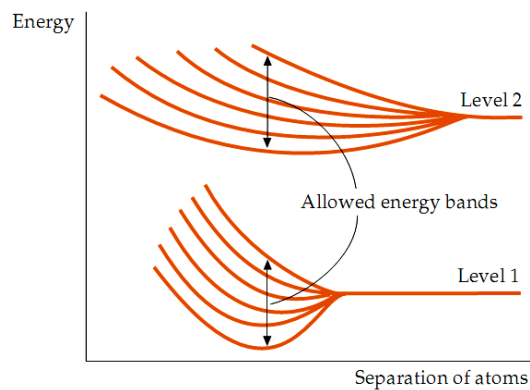
از یک طرف برخی از الکترونها پیوند قوی و یا نسبتاً قوی با هسته مرکزی دارند که به این الکترونها، الکترونیهای والانس گفته می شود. از طرف دیگر بخشی از الکترونیهای والانس که در دورترین فاصله از مرکز اتم هستند و پیوند ضعیفی با هسته مرکزی دارند و می توانند در داخل کریستال حرکت کنند. این بخش از الکترونیهای والانس، که معروف به الکترونیهای آزاد هستند، می توانند به راحتی در جاهای خالی الکترونی و یا در باند هدایت قرار گرفته و حرکت کنند. هر چه تعداد الکترونیهای آزاد بیشتر و سرعت حرکت آنها بالاتر باشد، هدایت ماده بهتر خواهد بود.

هر ماده ای دارای یک ساختار الکترونی است که همان توزیع الکترونها در لایه های انرژی S و P ، ... است ($1s^2/2s^2/...$) که فقط در مورد تک اتم صدق می کند که در شکل (2) نشان داده شده است که در آن E انرژی و k فاصله بین اتمی است.

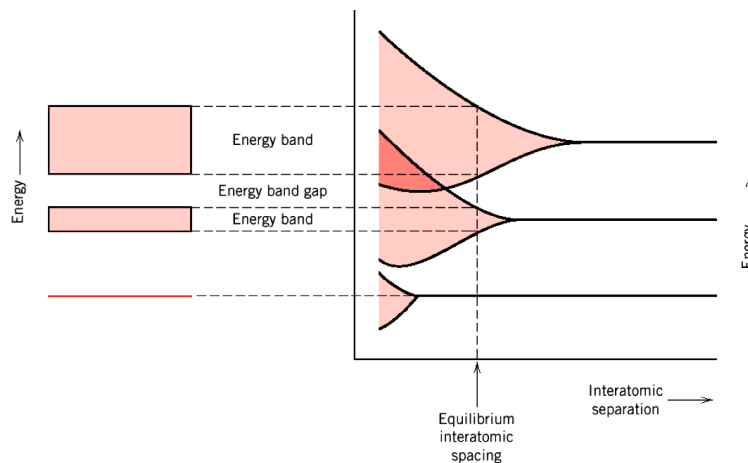
ساختار نواری، ناشی از تداخل لایه های الکترونی است و زمانی رخ می دهد که فاصله بین دو اتم کم شده و هم پوشانی⁵ بین لایه های الکترونی تشکیل می شود. در این حالت، چند ویژگی سیستم تغییر می کند. اولاً انرژی هر لایه از حالت تک مقدار خارج شده و یک محدوده انرژی به خود می گیرد. ثانیاً، در فواصل کم احتمال هم پوشانی بین باندها به وجود می آید که کلیات آن در شکل (3) نشان داده شده است. از میان باندهای انرژی، دو باند آخر (باند والانس و باند هدایت) و فاصله بینشان (که همان باند ممنوعه است) کنترل کننده رفتار الکتریکی است. در این راستا، نحوه استقرار این دو باند و وجود و یا عدم وجود باند ممنوعه بسیار اهمیت دارد. اختلاف الکتریکی مواد تنها، به تعداد الکترون های سازنده

⁵ over lap

مواد بستگی ندارد، بلکه به چگونگی استقرار باند هدایت، والانس (ظرفیت) و باند ممنوعه (گپ) برمی-گردد.

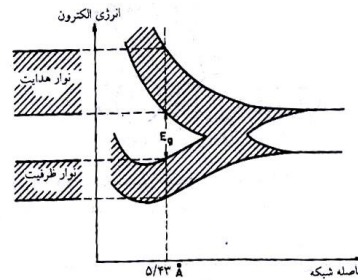


شکل (2): طرحواره تغییرات سطوح انرژی به عنوان تابعی از فاصله بین اتمی و استقرار لایه های انرژی در حالت تک اتم در فواصل مختلف



شکل (3): طرح شماتیک پهن شدن و تداخل لایه های انرژی و تشکیل باندهای انرژی با نزدیک شدن اتمها لازم به تذکر است که باند ممنوعه در مواد به دو دلیل عمده تشکیل می شود: یکی وجود فاصله انرژی بین لایه های انرژی و دیگری پس از تداخل لایه ای انرژی و برخورد امواج الکترونی در منطقه هم پوشانی. بررسی ها نشان داده است که گاهی برخورد مثبت است مانند برخی از

فلزات (که منجر به هدایت خوب می شود) و گاهی برخورد حذفی است مانند برخی از سرامیکها (که منجر به هدایت ضعیف می شود). برای مثال در سیلیسیم و الماس در اثر پدیده دوم، باند ممنوعه تشکیل می شود (شکل 4).



شکل (4): نحوه تشکیل ساختار الکترونی در سیلیسیم و الماس.

تقسیم‌بندی مواد از نظر ساختار نواری

به طور خلاصه می توان گفت که مواد از نظر هدایت الکتریکی به چهار دسته کلی عایق‌ها، نیمه هادی‌ها، ابرهادیها و تقسیم می‌شوند در شکل (5) ساختارهای فوق نمایش داده شده است.

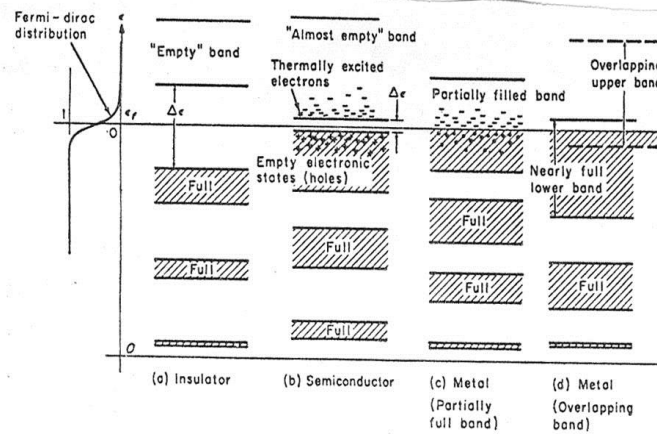


FIGURE . Energy band diagrams for (a) insulator, (b) semiconductor, (c) metallic conductor (partially filled band) and (d) metallic conductor (overlapping bands).

شکل (5): نمودار و یا ساختار نواری مواد عایق، نیمه هادی و هادی.

هادی‌ها

در هادی‌ها منطقه ممنوعه فوق وجود ندارد و یا بسیار اندک است. بررسی‌ها نشان داده است که در شرایط معمولی هم در باند هدایت، ناقل‌های زیادی در فلزات وجود دارند. در نتیجه، با حرکت این ناقل‌ها، سیستم هادی جریان خواهد بود. هادی‌ها، عمدتاً در مجموعه فلزات هستند. چه در ولتاژ بالا و چه در ولتاژ پایین اگر در مدار قرار گیرند و ولتاژی به آنها وارد شود، از خود جریان الکتریکی قابل قبولی عبور می‌دهند. موادی هستند که در شرایط کارکرد مقاومت کم و مناسبی دارند. لایه ماقبل آخر در فلزات یا نیمه پر است (باند والانس، نیمه پر است، هر چند که باند ممنوعه داشته باشد) و یا امکان هم‌پوشانی⁶ در آنها وجود دارد، زیرا ساختار اتمی فشرده تر بوده و احتمال هم‌پوشانی زیاد می‌شود. از طرفی، فاصله تعادلی بین اتمی نیز بسیار کم است. معمولاً بین باند ظرفیت و باند هدایت اصلاً فاصله ای نیست، یعنی باند ممنوعه ندارند و یا خیلی کم است.

نیمه‌هادی‌ها

در نیمه‌هادی‌ها منطقه ممنوعه کوچک‌تر و نسبت به عایق‌ها کمتر است در نتیجه با طرق مختلف تهییج و با به‌کارگیری انرژی کمتری نسبت به عایق‌ها می‌توان الکترون‌ها را به باند هدایت منتقل کرد. نیمه‌هادی‌ها، در شرایط معمول مقاومت زیادی دارند. اگر ولتاژ یا درجه حرارت، کمی بالا باشد و فرآیند تهییج ناقل‌ها صورت گیرد، جریان قابل قبولی از آنها عبور می‌کند. عمدتاً سرامیک‌ها و پلیمرها در این دسته‌اند.

ساختار نواری در تمامی نیمه‌هادی‌ها مشابه هم است. باند والانس آنها کاملاً پر و باند هدایت آنها کاملاً خالی است. با این تفاوت که مقدار باند ممنوعه آنها فرق دارد. محدوده انرژی باند ممنوعه در نیمه هادی‌ها بین 0/5 الی 3 الکترون‌ولت است.

عایق‌ها

در گروه عایق‌ها بین باند هدایت و باند ظرفیت منطقه ممنوعه‌ای وجود دارد که به‌وسیله اختلاف انرژی دو باند فوق مشخص می‌شود. خصوصیات اجسام عایق، باند ممنوعه بالای آنهاست، به‌طوری‌که نمی‌توان ناقل‌ها را از باند والانس به باند هدایت به‌راحتی منتقل نمود و به انرژی خیلی زیادی نیاز دارد. عایق‌ها، هدایت خیلی ضعیفی دارند. گاهی میزان هدایت بقدری ضعیف است که اصلاً قابل ثبت نیست. موادی هستند که در شرایط معمول جریان بسیار بسیار ضعیفی از آنها عبور می‌کند و اگر شرایط

⁶ over lap

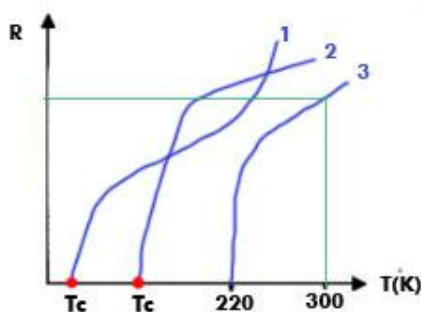
تشدید هم شود جریان قابل توجهی از آنها عبور نمی‌کند. ولتاژ شکست بالائی دارند. سرامیک‌ها و پلیمرها از این دسته اند. کلیات ساختار نواری در عایق‌ها مشابه نیمه هادی هاست با این تفاوت که در اینجا باند ممنوعه بسیار وسیع است (بیش از 3 الکترون ولت) که در شکل (5) نشان داده شده است.

ابرهادی‌ها

گروه چهارم، گروه ابرهادیها هستند که در محدوده خاصی از درجه حرارت، مقاومتشان صفر شده و هدایت بالایی از خود بروز می‌دهند. رفتار ابرهادیها در مواد، یک اثر الکترومغناطیسی است. هم گروهی از فلزات و هم گروهی از سرامیکها در این مجموعه قرار می‌گیرند. این رفتار در هر سه گروه از مواد این رفتار مشاهده شده است (فلزات، نیمه‌هادی‌ها و عایقها). موادی هستند که در محدوده خاصی از حرارت، مقاومتشان بسمت صفر میل می‌کند. اگر از آن محدوده دمایی خارج شویم، سیستم هادی، نیمه هادی و یا عایق می‌شود. این مواد، هم از نظر ساختار نواری و هم از نظر مقاومت با هم فرق می‌کنند. مطالعات نشان داده است که این پدیده تنها برخاسته از ساختار نواری نیست بلکه نیروهای الکترومغناطیسی هم دخیل‌اند. به عبارت دیگر، این حالت تاثیر متقابل میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی است که می‌توان از هادی‌ها، نیمه‌هادیها یا عایقها در شرایط خاص دمایی، ابرهادی ساخت.

دمای کوری (T_c) در ابرهادی‌ها

دمای کوری درجه حرارتی است که ماده از خاصیت ابرهادی به غیرابرهادی تبدیل می‌شود. برخی مواد ابرهادی یک T_c مشخص دارند، ولی دمای کوری برخی دیگر در یک محدوده دمایی قرار دارد. با توجه به شکل (6)، برای منحنی 3 در 300 درجه، خاصیت ابرهادی وجود ندارد.



شکل (6): دمای کوری در ابر هادی‌ها.

بررسی سطوح فرمی در ساختار نواری مواد

در کنار بررسی ساختار نواری مواد، توجه به انرژی و موقعیت سطح فرمی نیز بسیار اهمیت دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که توزیع الکترون در ساختارهای نواری مواد، از مدل‌های ریاضی آماری تبعیت می‌کند. در همین راستا، مدل‌های مختلفی وجود دارد که نشان دهنده مکانیزم توزیع انواع ذرات در مواد مختلف است، مثل توزیع ماکسول - بولتزمن، توزیع انیشتین، توزیع بویز، توزیع انیشتین بویز و توزیع فرمی - دیراک؛ که هر یک از این مدل‌ها درباره ذرات خاصی به کار می‌رود (فرمی یونها و بوزیونها).

بر اساس نتایج مطالعات در مورد توزیع الکترون در ساختار نواری، مدل فرمی - دیراک صدق می‌کند.

مدل فرمی - دیراک

نشان دهنده نحوه تغییرات سطح فرمی با درجه حرارت است و بیان می‌کند که توزیع الکترون از رابطه زیر تبعیت می‌کند:

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F / kT)}$$

$P(E)$: تابع توزیع فرمی - دیراک، E ، انرژی، E_F ، انرژی فرمی، k ، ثابت بولتزمن و T ، دما بر حسب درجه کلون است. P : احتمال یافت الکترون با انرژی E در دما، یعنی در هر دمایی احتمال یافت یک الکترون وجود دارد. این فرمول بیان می‌کند تغییرات انرژی با P بر حسب T ، دارای رفتاری مشابه شکل (7) است.

بررسی حالات مختلف در تابع توزیع فرمی دیراک:

$$1 - \text{اگر } T=0 \text{ و اگر } E < E_F$$

در نتیجه، در این حالت، $P=1$ خواهد شد. در این حالت احتمال یافت الکترون 100٪ می‌شود که نشان دهنده پر بودن لایه‌هاست.

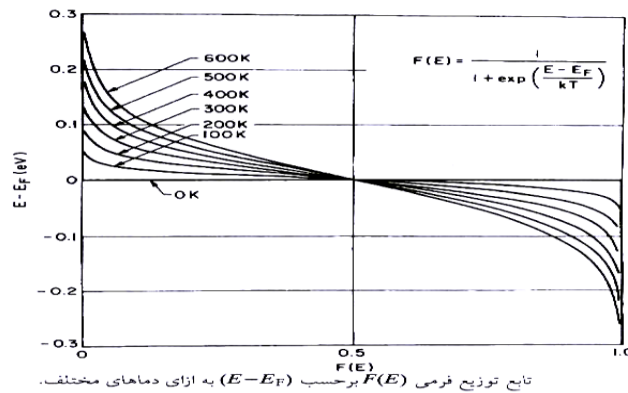
$$\text{اما اگر } T=0 \text{ و اگر } E > E_F$$

در نتیجه در این حالت، $P=0$ خواهد شد. در این حالت احتمال یافت الکترون صفر می‌شود که نشان - دهنده خالی بودن لایه‌هاست. در این دو حالت، سطح فرمی دارای تک مقدار است.

$$2 - \text{اگر } T > 0$$

با افزایش دما، الکترون از لایه‌های با انرژی کمتر کنده می‌شود و به سطوح بالاتر می‌رود. هرچه دما بیشتر می‌شود، الکترون از لایه‌های پایین تری کنده می‌شود.

در دماهای غیر صفر توزیع انرژی را برای سطح فرمی داریم. ابتدای سطح فرمی به سطوح پر و انتهای آن به سطوح خالی وصل است. به عبارت دیگر، سطح فرمی یک منطقه انتقال⁷ بین لایه های پر و خالی است.



شکل (7): تابع توزیع فرمی دیراک

تغییرات ضریب هدایت الکتریکی مواد

فرمول تغییرات ضریب هدایت الکتریکی مواد به صورت زیر ارائه می شود.

$$\sigma = n.e.\mu$$

n_i : تعداد ناقل e : بار الکترون μ_i : موبیلیته ناقل

اختلاف هدایت الکتریکی مواد را باید در اختلاف چگالی ناقله های الکتریکی و موبیلیته آنها و اثر عوامل مختلف از قبیل T ، فشار جزئی اکسیژن و ناخالصی ها را بر این دو عامل جستجو کرد.

پس، اختلاف هدایت الکتریکی مواد به پارامترهای زیر بستگی دارد:

اختلاف چگالی و موبیلیته ناقله های الکتریکی در مواد، دما، فشار جزئی اکسیژن در محیط و ناخالصیها از جمله عوامل مهم و تعیین کننده هستند. در این میان، غلظت و دانسیته بارهای الکتریکی است که به-وسیله ساختار نواری و نقل و انتقال ناقلها بین لایه های انرژی کنترل می شود.

⁷Transition

ناقل‌های الکتریکی

سه ناقل عمده و موثر در هدایت الکتریکی مواد عبارت‌اند از

1- الکترون‌هایی که به باند هدایت می‌آیند (از باند والانس)،

2- حفره‌های الکترونی که در باند ظرفیت بوجود می‌آیند،

3- یون‌های با بار الکتریکی.

در فلزات اکثراً الکترون‌ها جریان را انتقال می‌دهند. در نیمه هادی‌ها، الکترون‌ها و حفرات،

جریان را انتقال می‌دهند. در سیستم‌های یونی، یون‌ها عامل انتقال هستند.

ضریب هدایت کل برابر است با :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$$

در همین رابطه عدد انتقال به این صورت تعریف می‌شود: $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$

لذا مجموع اعداد انتقال ناقل‌ها در یک سیستم برابر با 1 می‌شود.

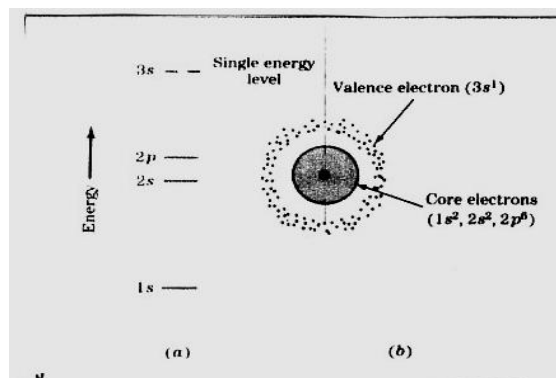
$$\sum t_i = 1$$

اشاره‌ای به هدایت الکتریکی در فلزات

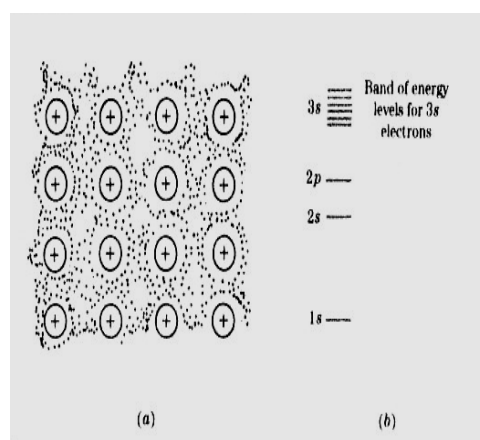
همان‌گونه که اشاره شد نحوه قرار گرفتن دو باند "هدایت و والانس" در مواد و نحوه توزیع الکترونها در باند هدایت و باند والانس بیان‌کننده ساختار الکترونی مواد و خاصیت الکتریکی مواد است. بررسی مدل باند انرژی الکترونها در فلزات به فهم بهتر مکانیزم هدایت الکتریکی در فلزات کمک می‌کند. در حالت تک اتم، الکترونهای هر لایه به هسته خود متصل بوده و تنها می‌توانند ترازهای انرژی دقیقاً مشخص شده را داشته باشند که به‌طور دقیق مشخص شده است مثلاً حالات $1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s$ و ... که توسط قانون پائولی تعیین شده داشته باشند. به عنوان مثال در اتم سدیم، یازده الکترون در اتم سدیم طبیعی دو حالت $1s$ دو حالت $2s$ ، و 6 حالت $2p$ و یک حالت $3s$ را اشغال می‌کنند (شکل (8)) الکترونهايي که در ترازهای پایینی قرار دارند پیوند قوی به هسته دارند اتم سدیم را تشکیل می‌دهند. الکترون خارجی $3s^1$ می‌تواند در پیوند با اتمهای دیگر شرکت کند و به آن الکترون والانس گویند.

در حجم جامد فلزی اتمها در کنار هم قرار گرفته و با همدیگر تماس دارند. الکترونهای والانس که به‌طور متمرکز قرار نگرفته‌اند با یکدیگر اندرکنش کرده و در هم نفوذ می‌کنند - به‌طوری‌که ترازهای انرژی دقیق اولیه آنها به منطقه وسیع تری تبدیل می‌شوند که به آنها باندهای انرژی می‌گویند. الکترونهای داخلی که از الکترونهای والانس جدا شده‌اند تشکیل باند انرژی نمی‌دهند. طرحواره‌ای از این مطالب در شکل (8) آمده است. هر کدام از الکترونهای والانس سدیم فلزی، به‌طور مثال دارای تراز انرژی با اندکی متفاوت نسبت به قانون پائولی هستند بنابراین اگر N اتم سدیم در حجم سدیم باشد، N تراز متفاوت انرژی، البته با تفاوت جزئی نسبت به $3s^1$ در باند انرژی $3s$ وجود دارد. هر تراز انرژی را یک حالت گویند. در باند انرژی والانس، ترازهای انرژی به هم نزدیک هستند به‌طوری‌که یک باند انرژی پیوسته را تشکیل می‌دهند.

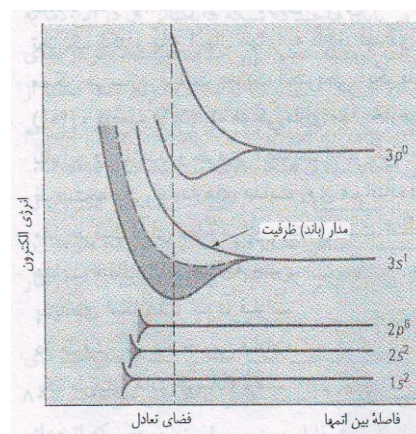
شکل (9) بخشی از نمودار باند انرژی برای فلز سدیم را به‌صورت تابعی از فضای بین اتمی نشان می‌دهد. در سدیم فلزی جامد، تنها یک الکترون $3s$ در هر اتم سدیم وجود دارد. بنابراین تنها نیمی از باند $3s$ پر شده است. بنابراین انرژی s کمی برای تحریک الکترونها در سدیم از بالاترین شرایط پرشده انرژی به پایین‌ترین تراز خالی لازم است. در نتیجه سدیم، هادی خوبی است که به انرژی کمی برای ایجاد جریان الکترونی در خود نیاز دارد.



شکل (8): الف) ترازهای انرژی در یک اتم سدیم. ب) ترتیب الکترونها در یک اتم سدیم. الکترونهاي والانس $3s^1$ خارجي کمبود پیوند داشته و به صورت آزاد در پیوند فلزی شرکت می کنند.



الف



ب

شکل (9): الف) الکترونهاي والانس غير متمرکز در فلز سدیم. ب) ترازهای انرژی در سدیم فلزی.

بررسی ها نشان داده است که مس، نقره و طلا نیز دارای باند s خارجی نیمه پر هستند. در منیزیم فلزی، در هر دو حالت $3s$ پر است اما باند $3s$ و $3p$ آن با هم همپوشانی دارند و اجازه می دهند که بعضی از الکترونها ایجاد باند ترکیبی $3sp$ را ایجاد کنند که تنها بخشی از آن پر شده است. بنابراین، علیرغم پر بودن باند $3s$ ، منیزیم هادی خوبی است. به طور مشابه آلومینیم دو حالت $3s$ و یک حالت $3p$

آن پرهستند و به علت اینکه باند $3p$ نیمه پر آن با باند $3s$ پر شده همپوشانی دارند، به عنوان یک هادی خوب مطرح است.

در نتیجه حالات مختلفی از نظر توزیع الکترون در فلزات را می‌توان تصور نمود. حالت اول این است که باند هدایت و والانس فاصله‌ای بسیار اندک داشته و الکترونها با کمترین انرژی از باند والانس به باند هدایت می‌روند.

در بعضی مواقع باند والانس با باند هدایت همپوشانی دارند به طوری که این دو باند منطقه مشترکی ایجاد می‌کنند. در این مورد باند ممنوعه وجود ندارد که در مجموع به این مواد هادیها می‌گویند. در این مدل الکترونها در عین حال که در باند والانس هستند خود را جزء باند هدایت نیز احساس می‌کنند. در خصوص چگونگی پر شدن باند والانس در فلزات، دو حالت مشاهده شده است. گاهی باند والانس پر است و گاهی باند والانس نیمه پر. در حالت اول حتماً باید الکترون به باند هدایت انتقال یابد تا سیستم هادی باشد (با اصله انرژی بسیار کم). حال آنکه در حالت دوم (باند والانس نیمه پر) انتقال الکترون تنها در بین قسمت های پر و خالی باند والانس انجام می‌گیرد.

در جدول (1)، نحوه پر شدن نواحی برلیون توسط الکترون در عناصر مختلف ارائه شده است.

جدول (1): نحوه پر شدن نواحی برلیون توسط الکترون در عناصر مختلف

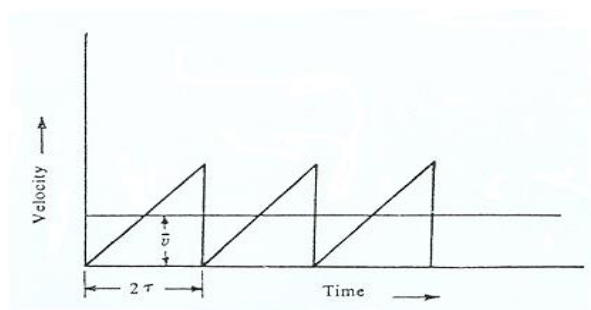
منطقه اول برلیون	منطقه دوم برلیون	منطقه سوم برلیون	
نیمه پر	خالی	خالی	عنصر 1 ظرفیتی
پر	خالی	خالی	عنصر 2 ظرفیتی
پر	نیمه پر	خالی	عنصر 3 ظرفیتی
پر	پر	خالی	عنصر 4 ظرفیتی

هدایت الکتریکی توسط الکترون های تقریباً آزاد در فلزات

اگر میدان الکتریکی E به الکترون وارد شود. در این صورت، نیروی اعمالی بر یک الکترون با بار e میدان اعمالی با \mathcal{E} ، می‌تواند با تعریف کلاسیک نیرو وارد بر یک ذره بیان شود:

$$e\mathcal{E} = ma$$

که در آن m جرم الکترون و a شتاب ناشی از میدان اعمالی است. سرعت الکترون‌ها که تحت تاثیر میدان شتاب می‌گیرند، به طور نامحدود افزایش نخواهد یافت. $?$ ناقل‌ها با موانعی بر سر راه خود برخورد می‌کنند. بسته به مدت زمان بین دو برخورد متوالی، سرعت الکترون‌ها به یک مقدار متوسطی می‌رسد که به سرعت متوسط یا سرعت دیررفت⁸ نامیده می‌شود، که در شکل (10) نشان داده شده است. سرعت دیررفت، سرعت متوسطی است که الکترون‌ها در بالاتر از سرعت معمولی خود تحت تاثیر یک میدان به دست می‌آورند.



شکل (10): سرعت الکترون بر حسب زمان در یک میدان اعمالی

اگر میانگین زمان برخورد 2τ بوده و \bar{v} دیررفت باشد، می‌توان رابطه زیر را نوشت :

$$m = \frac{\bar{v}}{\tau} = e\mathcal{E}$$

و یا :

$$\bar{v} = \frac{e\mathcal{E}\tau}{m}$$

تغییرات سرعت J_e ناشی از حرکت و جریان الکترون‌ها، چگالی جریان نامیده می‌شود :

$$J_e = nev = \frac{ne^2\tau\mathcal{E}}{m}$$

که در آن، n تعداد الکترون‌های با بار e است. این رابطه، شکل دیگری از قانون اهم است. طوری که هدایت σ به صورت تغییرات سرعت در هر گرادیان پتانسیل واحد تعریف می‌شود. پس خواهیم داشت:

⁸ drift velocity

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

می‌دانیم که مقاومت الکتریکی (ρ) ، عکس هدایت است.

مسئله مهم دیگر در بررسی هدایت الکتریکی مواد و از جمله فلزات، مسئله طول پویش آزاد میانگین ناقل است. پویش آزاد میانگین l یک الکترون برابر میانگین فاصله ای است که الکترون بین دو برخورد متوالی طی می‌کند. برای یک کریستال کامل، بدون ناخالصی‌ها و عیوب، پویش آزاد میانگین برابر طول ثابت شبکه است بشرط آنکه هیچ برخوردی وجود نداشته باشد.

اتم‌های ناخالصی، مراکز تفرق مؤثری را برای پراکنده‌سازی الکترون‌ها فراهم می‌کنند. ورود آنها به ساختار کریستالی، پویش آزاد میانگین و هدایت را کاهش می‌دهد. به‌طور مشابه، عیوب نقطه‌ای، نابجایی‌ها و مرز دانه‌ها هم تفرق را افزایش و هدایت را کاهش می‌دهند. در میان این عوامل مؤثر، ناخالصی‌های حل شده در شبکه کریستالی، از سایر عوامل مؤثرتر نیست.

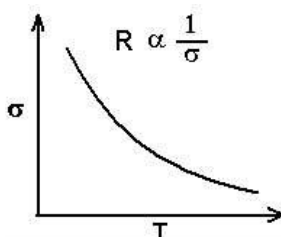
در دماهای بالاتر از صفر کلوین نیز ، انرژی فونونی که ناشی از ارتعاشات اتمی است نیز موثر است. این ارتعاشات را می‌توان به صورت امواج الاستیک درون کریستال در نظر گرفت. ماهیت و طبیعت اتفاقی آن‌ها حالت تناوبی یک کریستال را تخریب کرده و مانع حرکت آزادانه الکترون‌ها می‌شود. در نتیجه، با افزایش دما، پویش آزاد میانگین و هدایت کاهش می‌یابد. در دماهای پایین، پویش آزاد میانگین و زمان برخورد با عکس توان سوم دما (به درجه کلوین) یعنی $\frac{1}{T^3}$ متناسب است. البته نتایج حاصل نشان داده است که در دماهای بالاتر ، فرکانس ارتعاشی تمایل به ثابت شدن دارد. در این‌جا، پویش آزاد میانگین و زمان برخورد با عکس دما متناسب‌اند.

اثر دما بر مقاومت الکتریکی فلزات در شکل (11) نشان داده شده است.

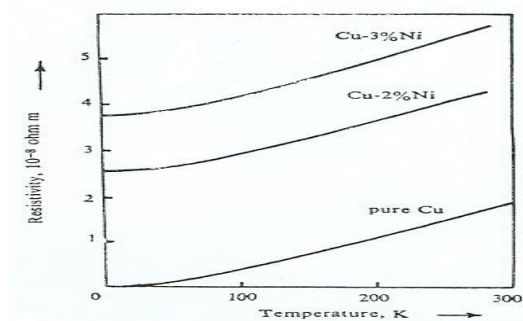
اثر همزمان ناخالصی‌ها و دما بر مقاومت الکتریکی مس خالص با چگالی کمی از عیوب ، در شکل (12) نشان داده شده است. این تغییرات در دماهای پایین به صورت مکعبی (توان سوم) و در دماهای بالا به صورت خطی است. اگر نیکل به شکل محلول وارد مس شود ، مقاومت آلیاژ حاصل در تمام دماها بالاتر از مس خالص خواهد بود. افزایش در مقاومت متناسب با مقدار نیکل افزوده شده می‌باشد. مقاومت سیستم در چنین شرایطی برخاسته از جمع مقاومت‌های گرمایی و مقاومت درونی سیستم است که به‌صورت رابطه زیر نوشته می‌شود:

$$\rho = \rho_T + \rho_r$$

که در این جا ρ_T مقاومت ناشی از حرارت و ρ_r مقاومت باقیمانده مربوط به اتم های محلول و بی نظمی موجود در کریستال است. مسئله بسیار مهم، تطبیق شرایط کارکرد با ویژگیهای مواد هادی پیشنهادی است برای مثال، برای استفاده از مواد هادی در کاربردهایی نظیر خطوط انتقال و توزیع، داشتن $I^2 R$ کم، شرط اولیه است و انتخاب از میان بهترین هادی ها، باید با توجه در نظر گرفتن هزینه، قابلیت ساخت آنها و استحکام مکانیکی آنها، صورت پذیرد. مس و آلومینیم از بهترین موارد هستند. برای خطوط انتقال فواصل دور، آلومینیوم انتخاب می شود. از آن جایی که سطح مقطع زیاد، $I^2 R$ را کاهش می دهد. کابل های نازک در اولویت هستند.



شکل (11): اثر دما بر مقاومت الکتریکی فلزات.



شکل (12): مقاومت الکتریکی مس خالص و آلیاژهای $Cu - 2\%Ni$ و $Cu - 3\%Ni$ بر حسب دما.

مقاومت، ضریب مقاومت حرارتی، چگالی و استحکام کششی مربوط به مقاومت ها و مواد هادی در جدول (2) فهرست شده اند.

در میان آلیاژهای رایج مس ، Fe ، P و As ، به عنوان حل شونده هایی شناخته می شوند که اثرات منفی بر هدایت الکتریکی داشته و آن را تضعیف می کنند.

در بسیاری از کاربردها ضریب مقاومت حرارتی هادیها نیز حائز اهمیت است که α به روش زیر

$$\alpha = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT}$$

محاسبه می شود:

که در آن R ، مقاومت آلیاژ در دمای T است. برای آلیاژ منگانهین ($87\%Cu-13\%Mn$) ، α برابر است $20 \times 10^{-6} K^{-1}$ ، در حالی که برای مس خالص، α برابر است با : $4000 \times 10^{-6} K^{-1}$. آلیاژ کنستانتان ($60\%Cu-40\%Ni$)، آلیاژ مشابهی است که مقاومت به اکسیداسیون خوبی در برابر اتمسفرهای خورنده دارند لذا در بررسی و انتخاب یک هادی فلزی مناسب برای کاربردهای مورد نظر، عوامل مؤثر در هدایت الکتریکی فلزات و آلیاژها را باید به دقت بررسی و در انتخاب نهایی لحاظ نمود. عمده ترین عوامل مؤثر در هدایت الکتریکی فلزات و آلیاژها عبارتند از:

نوع و مقدار ناخالصی

اندازه و ظرفیت ناخالصی

قابلیت تشکیل محلول جامد

ضریب α

جدول (2): ویژگی های برخی از هادی ها و مقاومت ها در دمای اتاق.

Material	Resistivity, 10^{-8} ohm m	Temperature coefficient α, K^{-1}	Density, 10^3 kg m^{-3}	Tensile strength*, $MN m^{-2}$
Silver	1.5	0.0040	10.49	125
Copper	1.7	0.0043	8.96	210
Gold	2.2	0.0035	19.32	138
Aluminium	2.8	0.0042	2.70	60
Tungsten drawn wire	5.5	0.0045	19.3	2800
Molybdenum drawn wire	4.9	0.0050	10.2	700
Platinum drawn wire	10.9	0.0037	21.45	350
Tantalum drawn wire	15.5	0.0032	16.6	490
Nichrome wire	108	0.0001	8.41	1000
Manganin	48	0.00002	8.2	420
Kanthal wire	135	0.00003	7.2	800

انواع، خواص و کاربردهای دی‌الکتریکهای سرامیکی

همان‌طور که قبلاً مطرح شد مواد از نظر هدایت الکتریکی به چهار دسته هادیها، نیمه هادیها، عایق و ابرهادی تقسیم می‌شوند. در فلزات، الکترونها آزاد و در نیمه هادیها زوج الکترون وحفره مسئولیت هدایت را بر عهده دارند. در برخی از سرامیکها اعمال میدان الکتریکی می‌تواند باعث تهییج و حرکت الکترونها از طریق یونیزاسیون یونها و تحریک بیشتر آنها شود (هدایت یونی). در تعدادی دیگری از مواد نیز جریان بسیار ضعیفی به‌وجود می‌آید که این رفتار در عایقها مشاهده می‌شود. در این فصل به بررسی انواع، خواص و کاربرد این گروه می‌پردازیم.

معمولاً به مواد سرامیکی که مقاومت الکتریکی بالایی دارند دی‌الکتریک و یا عایق الکتریکی گفته می‌شود. این مواد، هادی الکتریسیته نبوده و یا هدایت آنها بسیار جزئی و ضعیف است. با اینکه این مواد هادی الکتریسیته نیستند، ولی، هنگام اعمال میدان خنثی نبوده و در اثر میدان وارده تغییرات جزئی در توازن بارهای درون ماده رخ داده و باعث به‌وجود آمدن دیپل الکتریکی می‌شود که پایه اصلی رفتار دی‌الکتریک است.

عموماً سرامیکها به علت عایق بودن در برابر جریان الکتریسیته، همواره کاربردهای بسیاری داشته‌اند. در کنار این خواص، خواص متعدد سرامیکها مانند پایداری شیمیایی و حرارتی موجب گسترده تر شدن کاربردهای آنها شده است.

در این کاربردها خواص مدنظر عبارت‌اند از مقاومت ثابت دی‌الکتریک، ضریب تلفات دی‌الکتریک⁹ و استحکام دی‌الکتریک. اغلب کاربردهای الکتریکی فرکانس بالا مربوط به دی‌الکتریکهاست. برای کاربردهایی مثل خازن‌ها و عایق‌های الکتریکی، پلیمرها و پلاستیکهای آلی نیز در دسترس هستند. علی‌رغم اینکه ارزان‌تر هستند نمی‌توان آنها را برای هر کاربردی، مصرف نمود. برتری سرامیکها به عدم خزش یا تغییر فرم تحت فشار در دمای بالا، مقاومت بیشتر در برابر تغییرات محیطی (به‌خصوص در دماهای بالا که پلاستیکها غالباً اکسید یا تجزیه می‌شوند) و قابلیت ایجاد اتصال غیرقابل نفوذ (توسط گازها) با فلزات مربوط می‌شود.

دی‌الکتریکها به سه منظور طراحی و ساخته می‌شوند:

- ایجاد سد انرژی در برابر عبور ولتاژ و جریان (عایق ولتاژ و جریانات الکتریکی - در این حالت مقاومت بالا معیار اصلی است)،

⁹ Dielectric loss factor

- قابلیت کارکرد در فرکانسهای مختلف با حفظ خواص دی الکتریکی (دی الکتریکهای با مقاومت و ثوابت دی الکتریک مناسب)،

- قابلیت ذخیره سازی جریان الکتریسته (خازنهای سرامیکی با ظرفیت بالا).

معمولاً مواد با ثابت دی الکتریک پایین به عنوان عایق الکتریکی به کار می‌روند. مثل AlN ، BeO ، Al_2O_3 ، پرسلان (چینی) الکتریکی، فورستریت و استاتیت مواد با ثابت دی الکتریک بالا در خازن‌ها برای ذخیره‌سازی بار الکتریکی استفاده می‌شوند. زیر مجموعه‌ای از دی الکتریک‌ها به دلیل قطبش و پدیده پلاریزاسیون¹⁰ در میدان الکتریکی، ثابت دی الکتریک و ظرفیت خازنی بالایی از خود بروز می‌دهند. با اینکه این مواد هادی الکتریسته نیستند ولی هنگام اعمال میدان خنثی نبوده و در اثر میدان، تغییرات جزئی در توازن بارهای درون ماده رخ می‌دهد و باعث به وجود آمدن دی پل الکتریکی می‌شود که پایه اصلی رفتار دی الکتریکی است که کاربردهای فراوان دارد. برخی از کاربردهای اصلی دی الکتریکهای سرامیکی عبارت‌اند از: ساخت خازن، عایقهای الکتریکی با مشخصات و ثوابت دی الکتریکی مناسب در برابر ولتاژ در درجه حرارت و فرکانسهای مختلف. در این کاربردها خواص مدنظر عبارت‌اند از ثابت دی الکتریک، ضریب اتلاف دی الکتریکی¹¹ و استحکام دی الکتریکی. برای کاربردهایی مثل خازن‌ها و عایقهای الکتریکی، پلیمرها و پلاستیکهای آلی نیز قابل مصرف‌اند و با اینکه ارزان تر هستند نمی‌توان آنها را برای هر شرایطی به کار برد. مواردی که موجب برتری سرامیک‌ها می‌شود عبارت‌اند از: ثبات خواص در فشار و در دمای بالا، مقاومت بیشتر در برابر تغییرات محیطی (بخصوص در دماهای بالا که پلاستیکها غالباً اکسید یا تجزیه می‌شوند) و قابلیت ایجاد اتصال غیرقابل نفوذ.

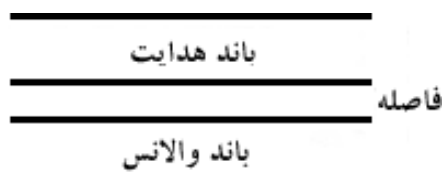
انتخاب یک دی الکتریک علاوه بر خواص الکتریکی مناسب، اغلب به پارامترهای دیگری هم بستگی دارد، از جمله:

- مقاومت در برابر نفوذ گاز،
- کار در شرایط غیر معمول،
- انبساط حرارتی مناسب،
- مقاومت به شوک الکتریکی و ضربه،
- امکان تولید اشکال پیچیده با مشخصات ابعادی مناسب.

¹⁰ Polarization

¹¹ Dielectric loss factor

از نظر ساختار نواری، عایقها موادی هستند که باند ممنوعه آنها باید بزرگتر از 3eV باشد. در این مواد، فاصله بین دو باند بسیار زیاد است (معمولاً بیشتر از 3eV) لذا درصد الکترونهاى آزاد در باند هدایت بسیار ناچیز است. به همین دلیل این مواد دارای هدایت الکتريکی قابل توجهی نیستند که در شکل (13) نشان داده شده است.



شکل (13): ساختار نواری مواد عایق.

طبقه‌بندی دی‌الکتريکها

دی‌الکتريکها نیز تقسیم‌بندی‌های گوناگونی دارند که به چند مورد اشاره می‌شود.

الف - یک طبقه‌بندی از دی‌الکتريکها، تقسیم‌بندی آنها براساس محدوده و نحوه تغییرات ثابت دی‌الکتريک است که این گروه به دو زیر مجموعه ذیل تقسیم می‌شود:

دی‌الکتريکهای خطی: به دی‌الکتريک هائی اطلاق می‌شود که تغییر پلاریزاسیون آنها با میران خطی بوده و ثابت الکتريک کم تا متوسط دارند و شامل موارد می‌شوند:

- چینی‌های دی‌الکتريک، دی‌الکتريکهای فورستريتی، استغاتیتی، کوردئیریتی و تیتانی، مواد مرکب و کامپوزیت از مواد فوق و یا همراه مواد پلیمری.

دی‌الکتريکهای غیرخطی: به دی‌الکتريک هائی اطلاق می‌شود که تغییر پلاریزاسیون آنها با میران غیرخطی بوده و ثابت الکتريک بالایی دارند. این دی‌الکتريکها عمدتاً بر پایه ساختار پروسکایت (ABO_3) شکل می‌گیرند که بخاطر پدیده فروالکتريسیته، خواص بسیار عالی از خود بروز می‌دهند.

ب - طبقه‌بندی دیگر دی‌الکتريکها، تقسیم‌بندی و طبقه‌بندی آنها براساس ترکیب و جنس دی‌الکتريک است که عبارتند از:

- دی‌الکتريکهای سرامیکی،

- دی‌الکتريکهای پلیمری و کامپوزیتی

ج - طبقه‌بندی دیگر دی‌الکتريکها، تقسیم‌بندی و طبقه‌بندی آنها براساس شکل دی‌الکتريک است:

- دی‌الکتريکهای حجیم (بالک و یا توده ای) که بصور مختلف عرضه می‌شوند (دیسک، صفحه، ...).

- دی الکتریکهای لایه‌ای (لایه نازک، لایه ضخیم، چند لایه ای).
- د- طبقه‌بندی دیگر دی الکتریک ها، تقسیم‌بندی و طبقه‌بندی آنها براساس ساختار اتمی دی-الکتریک هاست که عبارتند از:
 - دی‌الکتریکهای بلورین
 - دی‌الکتریکهای آمرف
- ه- طبقه‌بندی دیگر دی الکتریک ها، تقسیم‌بندی و طبقه‌بندی آنها براساس ولتاژ تحملی آنهاست که عبارتند از:
 - دی‌الکتریکها و عایقهای الکتریکی ولتاژ پایین
 - دی‌الکتریکها و عایقهای الکتریکی ولتاژ متوسط
 - دی‌الکتریکها و عایقهای الکتریکی ولتاژ بالا (فشار قوی)
 - طبقه‌بندی دی الکتریک ها براساس نوع کاربرد:
 - دی‌الکتریکهای مصرفی به عنوان خازن (ذخیره سازی و شارژ و دشارژ)
 - دی‌الکتریکهای مصرفی به عنوان عایق
- و- طبقه‌بندی دیگر دی الکتریک ها، تقسیم‌بندی و طبقه‌بندی آنها براساس نوع کاربرد است که عبارتند از:
 - دی الکتریکهای مصرفی به عنوان خازن (ذخیره سازی، شارژ و دشارژ)،
 - دی الکتریکهای مصرفی به عنوان عایق و ایجاد سد انرژی.

طبقه‌بندی دی‌الکتریکهای سرامیکی

- سرامیکها مجموعه‌ کاملی از دی الکتریکها را شامل می‌شوند که از دی الکتریک‌های معمولی با ثابت دی‌الکتریک کم تا مواد فروالکتریک با ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا را در بر می‌گیرد. در مجموعه وسیع دی‌الکتریکهای سرامیکی، طبقه‌بندی‌های متعددی ارائه شده است که عبارتند از:
- دی الکتریکهای معمولی: دی الکتریکهایی هستند با ثابت دی الکتریک زیر 20، مانند چینی‌های الکتریکی، بدنه‌های استئاتیتی، بدنه‌های فورستریتی، بدنه‌های کوردئیریتی، آلومینایی، زیرکونیائی و دی الکتریکهای شیشه‌ای و آمرف،

- دی الکتریکهای سرامیکی نسل جدید: بخشی از آنها دی الکتریکهای خطی با ثابت دی-الکتریک بالا هستند که شامل دی الکتریکهای تیتانی و دی الکتریکهای کامپوزیتی حاوی تیتان می شوند (ثابت دی الکتریک آنها از محدوده 20 الی 170 قابل کنترل و تنظیم است)
- دی الکتریکهای غیرخطی که بر اساس پدیده فروالکتریک (با ثابت دی الکتریک بالا) به وجود می آیند، مانند دی الکتریکهای تیتانات باریم.
- آخرین طبقه بندی دی الکتریکهای سرامیکی که به آن اشاره می شود تک بلور و یا پلی کریستال بودن است.

اصول پایه ای و فیزیکی دی الکتریکها و خازنهای سرامیکی

از جمله خواص مهم و برجسته دی الکتریک ها که در کاربردهای مختلف اهمیت دارند ظرفیت خازنی، ثابت دی الکتریک، ضریب اتلاف دی الکتریک، مقاومت الکتریکی و استحکام دی الکتریک آنهاست. البته در کنار این خواص، خواص فیزیکی و مکانیکی نیز به نوبه خود اهمیت دارند. ظرفیت خازنی

یکی از جنبه های مهم دی الکتریکها در ارتباط با رفتار آنها به عنوان خازن در مدار الکتریکی است. ویژگی اصلی یک خازن، ذخیره سازی بار الکتریکی است. بار ذخیره شده یک خازن بدین صورت تعریف می شود:

$$Q = CV$$

که در اینجا V ولتاژ اعمال شده، C ظرفیت خازن و Q بار الکتریکی ذخیره شده (کولن) است. در یک مدار الکتریکی با ولتاژ معین، مقدار بار الکتریکی ذخیره شده بستگی مستقیم به ظرفیت خازن داشته و ظرفیت یک خازن الکتریکی نیز به دو عامل شکل هندسی و ویژگی ماده الکتریکی خازن بستگی دارد. ظرفیت یک خازن در خلأ با مساحت A و ضخامت d ، با معادله زیر مشخص می شود.

$$C_0 = \frac{A}{d} \epsilon_0$$

در این معادله ϵ_0 نفوذپذیری خلأ¹² است. حال اگر جسم جامدی با نفوذپذیری ϵ را در بین صفحات خازن قرار دهیم، ظرفیت خازن برابر خواهد شد با:

¹² permittivity

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 K$$

که C ظرفیت خازنی جسم (برحسب فاراد) و K ثابت دی الکتریک نسبی جسم است. به عبارت دیگر، ظرفیت خازن، متناسب با ثابت دی الکتریک افزایش پیدا می کند. ارتباط بین ظرفیت خازن و نفوذ-پذیری جسم چنین می شود:

$$C = \epsilon' \frac{A}{d}$$

بنابراین برای شکل هندسی معین، ظرفیت خازن به ثابت دی الکتریکی ماده بستگی مستقیم دارد. به عبارت دیگر، ظرفیت یک خازن هم به شکل یک عامل هندسی وهم به جنس و ماده مصرفی بستگی دارد. این مسئله را می توان از دیدگاه دیگر نیز بررسی نمود (محاسبه چگالی سطحی بارهای ذخیره شده در جسم). دانسیته سطحی بارهای ذخیره شده در خازن برابر است با:

$$D_0 = \epsilon_0 E$$

به طوری که: $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ و E میدان الکتریکی اعمال شده است. با قرار دادن جسمی با ضریب K چگالی سطحی بارهای ذخیره شده در جسم تغییر کرده و به صورت زیر در می آید:

$$D = D_0 K \quad \text{یا} \quad D = \epsilon' E$$

همانگونه که مشاهده می شود ثابت دی الکتریک ماده، تعیین کننده شدت تجمع بارهای سطحی در دو صفحه خازن است. ایجاد بارهای سطحی در دی الکتریکها بستگی به تشکیل دوقطبی هایی دارد در سیستم به وجود می آید. تشکیل دوقطبی ها از طریق مکانیزمهای پلاریزاسیونی صورت می گیرد. این دوقطبی ها در جهت میدان الکتریکی، قرار می گیرند. ضمناً هر گونه دوقطبی دائمی که در ماده وجود

دارد نیز در جهت میدان قرار گرفته و ماده قطبی می شود. قطبی شدن P که معمولاً با واحد $(\frac{C}{m^2})$

بیان می شود عبارت است از:

$$P = Zqd$$

که Z تعداد مرکز بارها در هر متر مکعب، q بار الکتریکی و d فاصله بین انتهای مثبت و منفی در دوقطبی است.

پلاریزاسیون

پلاریزاسیون عبارت است از تشکیل دو قطبی های مختلف در سیستم و پارامتری است که به تغییرات چگالی سطحی بار در دو حالت (خلاء و با جسم) مرتبط می شود. به عبارت دیگر، اگر اختلاف چگالی سطحی بار نسبت به خلاء زیاد باشد حاکی از پلاریزاسیون بیشتر در ماده می باشد. در صورت ورود جسمی با ثابت دی الکتریک K ، اختلاف چگالی سطحی بار مربوط به پلاریزاسیون می باشد. تغییراتی که در چگالی سطحی بار ایجاد می شود به صورت زیر است:

$$P = D - D_0$$

$$P = \epsilon_0 KE - \epsilon_0 E = \epsilon_0 E(K - 1)$$

که در این معادله، $K - 1$ را ضریب حساسیت جسم^{۱۳} می نامند.

$$X = k' - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E}$$

واحد پلاریزاسیون، از جنس واحد چگالی سطحی بار (D) می باشد که همان کولمب بر مترمربع است. می توان آن را بصورت دیگری نیز نوشت که بر حسب نتیجه حاصل، کولمب متر را ممان دی الکتريکی می نامند.

$$\text{(کولمب بر مترمربع)} \times \text{(متر بر متر)} = \text{(کولمب متر)} / \text{مترمکعب}$$

به عبارت دیگر، پلاریزاسیون برابر است با مجموع ممانهای دی الکتريکی در واحد حجم. در حقیقت عامل تجمع بارهای سطحی، تشکیل دی الکتريکی در داخل جسم است. لذا، پلاریزاسیون می تواند اختلاف چگالی سطحی بارها در دو حالت و یا به صورت ممان دی الکتريکی در واحد حجم بیان شود که شکل (14) نشان داده شده است. هر چه ثابت دی الکتریک جسم بالاتر باشد میزان پلاریزاسیون هم بیشتر می شود. در نتیجه دانسیته سطحی بار نیز افزایش خواهد یافت.

مکانیزم های پلاریزاسیون

همانطور که اشاره شد پتانسیل تشکیل ممانهای دی الکتريکی را قابلیت پلاریزاسیون می گویند. مکانیزمهای مختلفی برای پلاریزاسیون در یک ماده دی الکتریک وجود دارد که عبارتاند از: پلاریزاسیون الکترونی، یونی (و یا مولکولی)، چرخشی، و فضایی. پلاریزاسیون کل، جمع جبری مکانیزمهای مختلف پلاریزاسیون در یک جامد است.

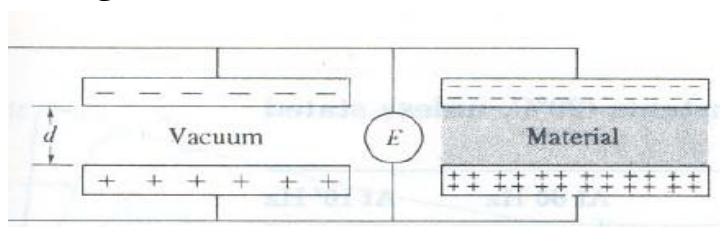
¹³ susceptibility

$$P = P_e + P_i + P_o + P_s$$

گاهی از قابلیت پلاریزاسیون (α) به جای خود پلاریزاسیون استفاده می شود که آن را با آلفا نمایش می دهند.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s$$

α_e قابلیت پلاریزاسیون الکترونی، α_i قابلیت پلاریزاسیون یونی، α_o قابلیت پلاریزاسیون چرخشی و α_s قابلیت پلاریزاسیون فضایی است. مقدار و محدوده عملکرد هر یک از مکانیزمها به فرکانس میدان اعمال شده بستگی دارد.



حالت (الف)

حالت (ب)

شکل (14): تجمع بارهای سطحی در حالت خلأ (الف) و وجود جسم (ب).

پلاریزاسیون الکترونی (P_e)

توزیع الکترون‌ها در حالت معمولی در دور هسته متقارن بوده و دی‌پل تشکیل نمی شود. در اثر به هم خوردن توزیع الکترون‌ها، دی‌پل‌های الکترونی تشکیل می شود که به پلاریزاسیون الکترونی موسوم است. به عبارت دیگر، پلاریزاسیون الکترونی جابه‌جایی مرکز ثقل ابر الکترونی منفی نسبت به هسته مثبت اتم مثبت در یک میدان الکتریکی است. این نوع پلاریزاسیون در تمامی جامدات تا فرکانس‌های بسیار بالا رخ می دهد.

پلاریزاسیون یونی (P_i)

با برهم خوردن تقارن مربوط به توزیع یونها در یک سیستم، پلاریزاسیون یونی تشکیل می شود. توزیع بار الکتریکی در داخل ماده تغییر می کند. بسته به جهت میدان، کاتیون‌ها و آنیون‌ها به همدیگر نزدیک‌تر یا از هم دورتر می شوند. این دو قطبی‌های موقتی باعث ایجاد قطبی شدن می شوند و حتی می توانند ابعاد کلی ماده را نیز تغییر دهند. یون‌های منفی در جهت الکتروود مثبت و یون‌های مثبت در جهت الکتروود منفی قرار می گیرند.

ریشهٔ پلاریزاسیون یونی در دو عامل نهفته است:

1. جابه‌جایی یونهای با بار مخالف از مواضع عادی شبکه‌ای تحت تأثیر میدان،
 2. تغییرات فرم پوسته‌های الکترونی به دلیل جابه‌جایی نسبی یونها.
- بررسی‌ها نشان داده است که پلاریزاسیون یونی از جابه‌جایی یونها در اثر میدان و تا ناحیهٔ نور مادون قرمز $10^{10} - 10^{13}$ Hz حادث می‌شود.
- پلاریزاسیون تحت تأثیر پارامترهای متعددی است، از جمله: ترکیب و جرم اجزا سازنده، فرکانس و دما. برای مثال، برای بیشتر مواد یونی نظیر NaCl و MgO قابلیت پلاریزاسیون یونی به‌صورت زیر ارائه شده است:

$$\alpha_i = \frac{(ez)^2}{2\omega_0^2 a^3} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)$$

که در این رابطه، ω_0 فرکانس تشدید یونی در فرکانس 10^{13} Hz، a فاصلهٔ بین یونی، ez بار یون و m_1 و m_2 جرم کاتیونی و آنیونی است.

در بسیاری از منابع مطالعاتی پلاریزاسیون بی نهایت را جمع این دو می‌دانند یعنی:

$$(P_e + P_i) = P_\infty$$

پلاریزاسیون مولکولی^{۱۴}

پلاریزاسیون مولکولی در موادی که ساختار مولکولی و مخصوصاً دوقطبی‌های نامتقارن دارند رخ می‌دهد. برخی از مواد، دوقطبی‌های ذاتی دارند. وقتی که یک میدان اعمال می‌شود، دو قطبی‌ها می‌چرخند و در جهت میدان الکتریکی اعمال شده قرار می‌گیرند، مانند مولکول‌های قطبی آب. البته قسمت دوم که چرخش دی‌پل‌هاست مربوط به مکانیزم پلاریزاسیون چرخشی است.

مولکول‌های قطبی، مولکول‌هایی هستند که یک قسمت از آنها منفی است و انتهای دیگر آنها بار الکتریکی مثبت دارد. مثلاً متیل کلرید، CH_3Cl همان متان است که یون کلرید جایگزین یکی از اتم‌های هیدروژن شده است. اتم کلرید 17 الکترون دارد، در حالی که هیدروژن یک پروتون در انتهای پیوند کووالانس خود دارد. در اینجا مرکز ثقل برای بارهای منفی و مثبت از هم‌دیگر جدا شده‌اند. در نتیجه این مولکول یک مولکول دو قطبی است.

¹⁴ Molecular Polarization

پلاریزاسیون چرخشی (Po)

پس از تشکیل دی‌پل در مواد، امکان دارد که جهت‌گیری آنها دقیقاً در جهت میدان اعمال شده نباشد. چرخش دی‌پل‌های موجود در جسم، در جهت میدان اعمال شده را پلاریزاسیون چرخشی می‌گویند. پلاریزاسیون چرخشی به زمان، فرکانس و دما بستگی دارد. بالاترین وابستگی زمان را پلاریزاسیون چرخشی دارد.

پلاریزاسیون فضایی

پلاریزاسیون فضایی ناشی از عدم وجود تقارن در ساختار سلول واحد ماده است. این نوع از پلاریزاسیون برای بسیاری از دی‌الکتریک‌ها اهمیت زیادی ندارد، زیرا فقط در فرکانسهای کم بروز می‌کند. نوعی از پلاریزاسیون فضایی به پلاریزاسیون فصل مشترک معروف است که در مرز بین فازی و بین دانه‌ای رخ می‌دهد.

در شکل (15) طرحواره‌ی تمامی مکانیزم‌ها نمایش داده شده است. عمده‌ترین تفاوت پلاریزاسیون‌های فوق، در اندازه‌ی دی‌پل‌های تشکیل شده در آنهاست. با حرکت از پلاریزاسیون الکترونی به سمت پلاریزاسیون فضایی دی‌پل بزرگ‌تر می‌شود. اگر سرعت چرخش میدان سریعتر از سرعت چرخش دی-پل باشد، آن مکانیزم دی‌پل از میدان خارج می‌شود. این بدین معناست که دی‌پل به شدت وابسته به فرکانس است. لذا با افزایش فرکانس، مکانیزم‌های پلاریزاسیون کاهش می‌یابند.

ضریب اتلاف و ارتباط آن با هدایت الکتریکی در دی‌الکتریکها

جریان عبوری از خازن به صورت زیر است:

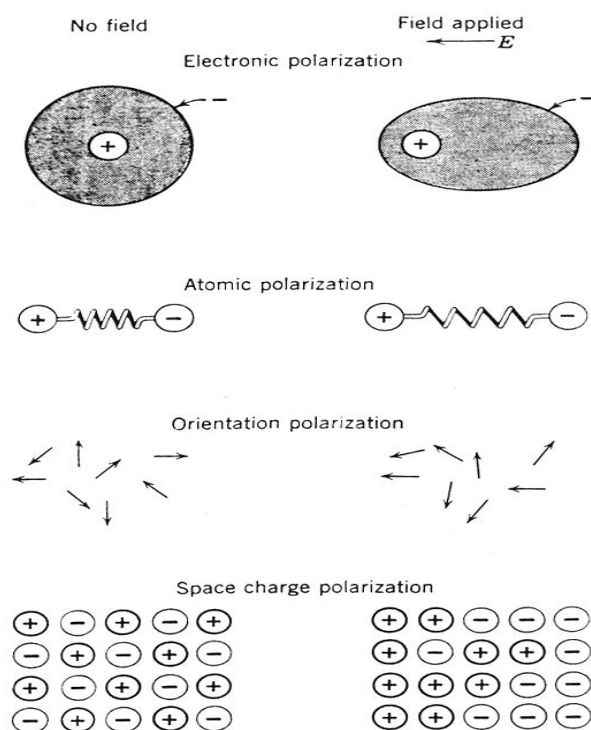
$$V = \frac{Q}{C} = \frac{\int Idt}{C} \quad I = C \frac{dV}{dt}$$

اگر ولتاژ و میدان متناوب (ac) مورد استفاده قرار گیرد می‌توان نوشت:

$$V = V_0 \exp i\omega t$$

در معادلات فوق، ω برابر $2\pi f$ و f فرکانس (سیکل در ثانیه) است. ریشه اصلی به وجود آمدن اتلاف انرژی در دی‌الکتریکها، اختلاف فاز بین ولتاژ و جریان در میدان متناوب است. در حالت ایده‌ال جریان عبوری 90 درجه اختلاف فاز با ولتاژ خواهد داشت ولی در عمل چنین نیست زیرا مقداری از انرژی سیستم تلف می‌شود. در میدان متناوب، زمان لازم برای پلاریزاسیون بین جریان و ولتاژ به جای 90 درجه اختلاف فاز، $90 - \delta$ درجه اختلاف فاز دارد. به δ

زاویه افت دی‌الکتریک گفته می‌شود. وقتی یک اختلاف فاز بین جریان و ولتاژ به وجود می‌آید، مقداری از انرژی الکتریکی به شکل گرما، تحلیل می‌رود. این جابه‌جایی فازی مربوط به تأخیر زمانی بین ولتاژ اعمال شده و جریانهای القایی است.



شکل (15): طرحوارهای از مکانیزمهای مختلف پلاریزاسیون.

در اکثر دی‌الکتریکها دو نوع جریان بوجود می‌آید. ایندو جریان دو منشاء متفاوت دارند یکی ناشی از رفتار مقاومتی است و دیگری ناشی از رفتار خازنی. جریان ناشی از رفتار مقاومتی را با I_R و جریان ناشی از رفتار خازنی را با I_C نمایش می‌دهند.

ضریب اتلاف یکی از معیارهای اولیه و مهم یک دی‌الکتریک محسوب می‌شود. یک دی‌الکتریک هر قدر هم که عایق باشد دارای مقداری هدایت الکتریکی خواهد بود. لذا، یک جنبه از اتلاف انرژی در دی‌الکتریکها، به این مسئله بستگی خواهد داشت.

مسئله دوم به هم پیوستن دی پلها در داخل جسم و احتمال هدایت از این طریق است. از طرفی، وقتی تغییر جهت دوقطبی ها مشکل باشد، اصطکاک دوقطبی رخ می دهد که باعث هدر رفتن انرژی می شود. بیشترین اتلاف انرژی در فرکانس هایی انجام می شود که اکثر دو قطبی ها (و نه تمامی آنها) می توانند تغییر جهت بدهند. حالت ایده آل و مطلوب آن است که ثابت دی الکتریک بالا و ضریب اتلاف بسیار کم و ناچیز باشد.

نگاه دیگر به این مسئله، مربوط به ویژگیهای ثابت دی الکتریک ماده است که معمولاً یک ویژگی مختلط و کمپلکس است. ثابت دی الکتریک کمپلکس عبارت است از:

$$k^{\circ} = k' - ik''$$

که در آن K' و K'' عبارتند از ثوابت دی الکتریک واقعی (حقیقی) و موهومی (غیرحقیقی) که هر یک، از روابط زیر قابل محاسبه هستند:

$$k' = k_s \cos \delta \quad \text{و} \quad k'' = k_s \sin \delta$$

بر همین اساس می توان نفوذپذیری (پرمیتیویته) واقعی (و یا حقیقی) و موهومی (غیرحقیقی) را تعریف کرد که هر یک از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

از روی هر یک از روابط فوق می توان فاکتور و یا ضریب اتلاف را به دست آورد:

$$\tan \delta = k''/k' = \varepsilon''/\varepsilon'$$

هر چه K'' زیادتر شود، اتلاف بیشتر و هر چه $K'' \rightarrow 0$ برود، اتلاف کمتری خواهیم داشت. در حالت ایده آل، انتظار می رود که K'' به سمت صفر میل کند که در این صورت اختلاف فاز ایده آل 90 درجه حاصل می شود. در حالت واقعی، K'' صفر نیست.

نگاه دیگر به مسئله، بررسی انواع جریانات عبوری از یک جسم است. معمولاً در اکثر دی الکتریکها دو نوع جریان به وجود می آید. این دو جریانها دو منشأ متفاوت دارند: یکی جریان حاصل از رفتار مقاومتی و دیگری جریان حاصل از رفتار خازنی. جریان ناشی از رفتار مقاومتی را با I_R و جریان ناشی از رفتار خازنی را با I_C نمایش می دهند، به طوری که:

$$I = I_C + I_R$$

از روی این رابطه نیز می توان فاکتور و یا ضریب اتلاف را به دست آورد:

$$\tan \delta = \left| \frac{I_R}{I_C} \right|$$

امکان محاسبه تلفات در سیکل و در هر ثانیه وجود دارد. اتلاف انرژی مربوط در هر سیکل عبارت است از:

$$W = 2\pi \epsilon' \frac{V_0^2}{2} \tan \delta$$

و اتلاف انرژی در هر ثانیه عبارت است از:

$$P = \sigma \frac{V_0^2}{2} = \omega \epsilon'' \frac{V_0^2}{2} = \omega \epsilon' \frac{V_0^2}{2} \tan \delta \epsilon' \frac{V_0^2}{2} \tan \delta$$

در این معادله $V_0 =$ ولتاژ بیشینه است.

بررسی‌ها نشان داده است که کاهش انرژی و قابلیت کارکرد عایقها و یا خازنها نسبت مستقیم با فاکتور اتلاف دی‌الکتریک دارد که عامل اصلی و مهم در دیکته کردن بسیاری از کاربردهای خاصی باشد. یکی از مزایای عمده سرامیکها به عنوان دی‌الکتریک، کم بودن فاکتور اتلاف در آنهاست. فاکتور اتلاف، ملاک اصلی کاربرد مفید یک دی‌الکتریک است.

انرژی تلف شده:

عوامل تعیین کننده تلفات انرژی در یک دی‌الکتریک حاصلضرب ثابت دی‌الکتریک و تانژانت زاویه اتلاف است. در بسیاری از مواقع، عکس تانژانت اتلاف ($Q = 1/\tan \delta$) به عنوان فاکتور کیفی (فاکتور Q) در نظر گرفته می شود که در فرکانس بالا، عامل بسیار مهمی تلقی می شود.

پارامترهای مهم در یک خازن الکتريکی عبارت‌اند از:

- ظرفیت و وابستگی آن به دما، ولتاژ و فرکانس،
- فاکتور اتلاف و وابستگی آن به دما، ولتاژ و فرکانس،
- مقاومت عایق و وابستگی نزدیک آن به دما و ولتاژ،
- مکانیزم ولتاژ کارکرد مجاز،

تثبیت ویژگی‌های دی‌الکتریک با گذشت زمان در غیاب میدان الکتريکی اصلی ترین مشخصه آن است.

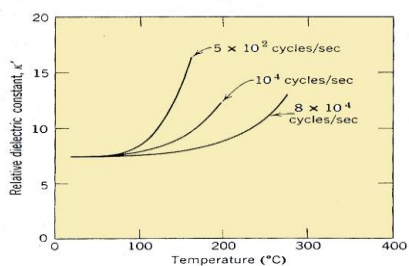
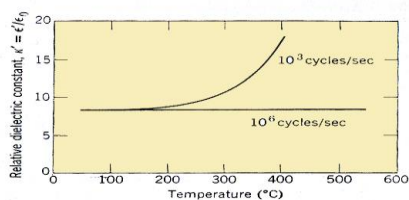
اثر عوامل مختلف بر خواص دی الکتریکها

عوامل مختلفی در خواص دی الکتریک های سرامیکی موثر هستند، که ترکیب، ریزساختار، تخلخل، فرکانس و دما از عمده ترین آنهاست.

اثر فرکانس و دما

فرکانس و درجه حرارت از طریق تغییر مکانیزم های پلاریزاسیونی، خواص دی الکتریکی را تحت تأثیر قرار می دهند. بررسیها نشان داده است که تأثیر فرکانس و دما از هم مستقل نیستند. در پلاریزاسیون الکترونی و یونی، اثر فرکانس تا 10^{10} HZ قابل اغماض است اثر دما بر این دو مکانیزم پلاریزاسیون نیز کم است. با این حال در دماهای بالاتر به علت تغییر تحرک پذیری یونی و عیوب کریستالی اثر دما تشدید می شود.

اثر همزمان دما و فرکانس در شکل (16) برای شیشه سودالایم نشان داده شده است. معمولاً هم ثابت دی الکتریک و هم ضریب اتلاف با دما افزایش پیدا می کنند.

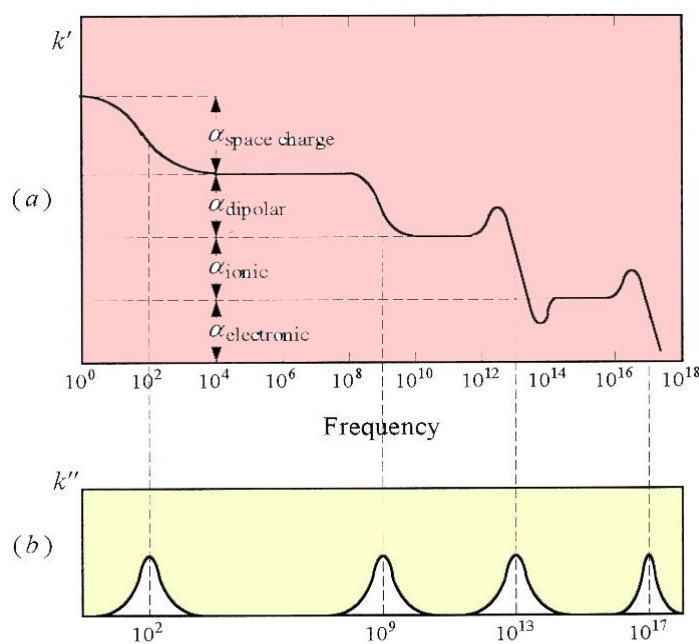


شکل (16): اثر فرکانس و درجه حرارت بر ثوابت دی الکتریکی شیشه سودالایم.

در سرامیکهای دیگر نیز تغییرات مشابهی مشاهده شده است. لازم به تذکر است که ثوابت دی الکتریک و تغییرات آن با عوامل مختلف، نه تنها در دی الکتریکها، بلکه در دیگر الکتروسرامیکها نیز حائز اهمیت است. اتلاف انرژی در یک دی الکتریک هنگامی بیشینه می شود که زمان ماندگاری مساوی زمان اعمال

میدان باشد. هنگامی که زمان استراحت در مقایسه با زمان میدان اعمال شده بزرگ باشد تلفات کم است. به همین ترتیب وقتی که زمان استراحت در مقایسه با فرکانس میدان اعمال شده کم باشد، تلفات باز هم کم خواهد بود. تغییر نسبی ضریب اتلاف دی الکتریک و نیز ثابت دی الکتریک و هدایت دی الکتریک در شکل (17) نشان داده شده است.

همان گونه که اشاره شد فاکتور اتلاف، ارتباط مستقیم با مؤلفه واقعی و موهومی ثابت دی الکتریک در ماده و مسئله هدایت دارد که در هر ماده ای متفاوت است. برای مثال، در سرامیکها، جریان ناشی از هدایت موهومی عامل مؤثری است که نمونه بارز آن در شیشه‌ها و در دماهای پایین اهمیت دارد. در نزدیکی دمای اتاق این جریان ناشی از جهش‌های یونی تعیین کننده است.



شکل (17): تغییرات ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف بر فرکانس.

اثر زمان:

بر اساس معادلهٔ دبای^{۱۵}، وابستگی پلاریزاسیون چرخشی به زمان به صورت زیر است. در شکل (18) طرحوارهٔ این مکانیزم نمایش داده شده است.

$$P_o(t) = P_o \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

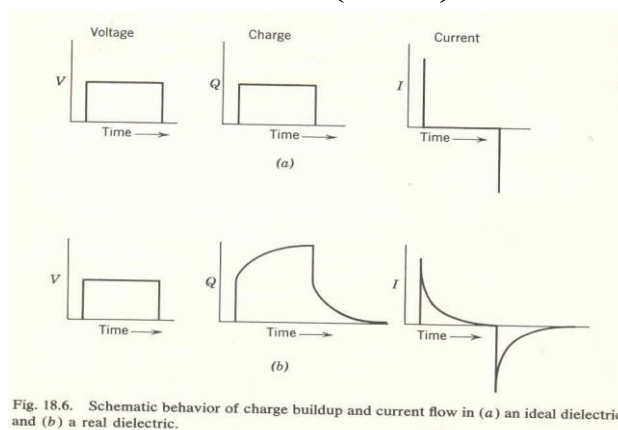


Fig. 18.6. Schematic behavior of charge buildup and current flow in (a) an ideal dielectric and (b) a real dielectric.

شکل (18): تغییر ولتاژ بر حسب زمان در یک دی الکتریک ایده‌ال (الف) و در یک دی الکتریک واقعی (ب). مقاومت الکتریکی بسیار بالا در دی الکتریک‌ها از نشت جریان الکتریکی در آن جلوگیری می‌کند، که عامل اصلی در اتلاف دی الکتریکی است. استحکام دی الکتریک زیاد نیز از شکست ناگهانی عایق در ولتاژهای بالا جلوگیری می‌کند. ثابت دی الکتریک کم، از قطبی شدن جلوگیری می‌کند و در نتیجه بار الکتریکی به صورت موضعی در عایق ذخیره نمی‌شود. ثوابت دی الکتریک کم برای عایق‌های الکتریکی و ثوابت دی الکتریک زیاد برای خازن‌ها مناسب است.

اثر ترکیب و ریزساختار

فرمولاسیون و ترکیب در کنار مشخصه‌ها و ویژگیهای ریزساختاری سیستم، نحوهٔ توزیع فازها، شکل فازها و جهت‌گیری آنها در خواص نهایی سیستم بسیار مؤثراند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد دی الکتریک‌ها براساس ترکیب و جنس دی الکتریک متفاوت بوده و خواص آنها فرق می‌کند. انواع دی الکتریک‌ها بر حسب ترکیب و کلیاتشان آن در زیر ارائه شده است.

¹⁵ Debye

- دی الکتریکهای سرامیکی،
- دی الکتریکهای سرامیکی بلورین،
- دی الکتریکهای سرامیکی آمرف،
- دی الکتریکهای پلیمری و کامپوزیتی.

دی الکتریکهای خطی دربرگیرنده ترکیبات متعدد سرامیکی هستند و سرامیک های معمولی (پرسلان های دی الکتریک) تا سرامیک های کوردیریتی، استاتیتی، فورستریتی، آلومینایی زیرکونیایی و تیتانی را شامل می شوند. در این میان دی الکتریک های تیتانی در فرکانس های خیلی بالا استفاده می - شوند. در تمامی این موارد، رفتار پلاریزاسیونی سیستم بر حسب میدان (منحنی P-E) خطی است، البته شدت آن ها با هم متفاوت است. در دسته اول یعنی دی الکتریک های پرسلانی تا زیرکونیایی K از حدود 2 تا 20 است. اما در دی الکتریک های تیتانی K متوسط در محدوده 70 تا 100 است. اثر ترکیب در قسمت بعد و در بخش مربوط به انواع دی الکتریکهای سرامیکی بحث و بررسی خواهد شد.

اثر ریزساختار

علی رغم اینکه سرامیکها هم به صورت تک کریستال و هم پلی کریستال وجود دارند، در کاربردهای دی الکتریکی، اکثر مواد سرامیکی پلی کریستال و چند فازه هستند. لذا باید به پارامترهایی مثل اثر مرز-دانه ای و نحوه اختلاط فازها توجه کرد. نحوه توزیع فازها و چیدمان آنها را می توان با به کارگیری مدل های ساده و طرحواره ای شروع و به مدل های واقعی و پیچیده تر رسید. اگر فازها را بصورت لایه لایه در نظر بگیریم مخلوط دی الکتریکهای ایده آل به ساده ترین نوع می توانند بر اساس مواد لایه ای موازی یا عمود بر میدان اعمال شده در نظر گرفته شوند. شکل (19)

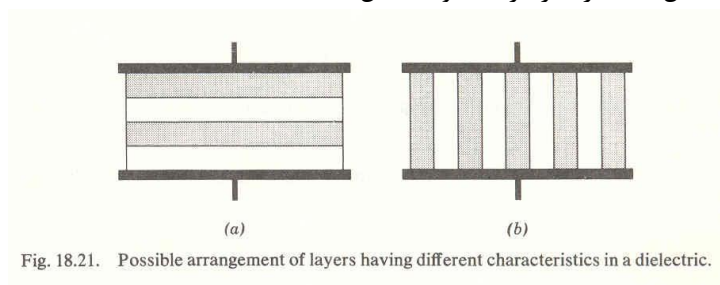


Fig. 18.21. Possible arrangement of layers having different characteristics in a dielectric.

حالت (الف)

حالت (ب)

شکل (19): چیدمان موازی و سری لایه ها.

هنگامی که لایه‌های کامپوزیت، موازی صفحات خازن باشند (حالت الف)، ساختار حاصل مشابه خازنهای سری بوده و خواهیم داشت:

$$\frac{1}{k'} = \frac{v_1}{k_1'} + \frac{v_2}{k_2'} \quad \frac{1}{k''} = \frac{v_1}{k_1''} + \frac{v_2}{k_2''}$$

که در آن k_1 و k_2 و v_1, v_2 به ترتیب ثابت دی الکتریک و درصد حجمی هر فاز است. اما، وقتی که المانهای صفحه‌ای (فازها) عمود بر صفحات خازن قرار گیرند، میدان اعمال در هر فاز یکسان بوده و ثابت دی الکتریک با هم جمع می‌شوند یعنی:

$$k' = v_1 k_1' + v_2 k_2' \quad k'' = v_1 k_1'' + v_2 k_2''$$

روابط فوق را می‌توان به صورت عمومی زیر نیز نوشت:

$$k'' = \sum_i v_i k_i''$$

که در آن، n عدد ثابت و v_i کسر حجمی فازهاست. اگر $n=1$ و یا $n=-1$ شود همان دو حالت موازی و سری حاصل می‌شود. اما اگر n به سمت صفر میل کند، k'' برابر $1 + n \log k$ می‌شود و معادله معروف به قانون اختلاط لگاریتمی حاصل می‌شود که فرمول آن چنین است:

$$\log k = \sum_i v_i \log k_i$$

حالت واقعی‌تر در حالتی رخ می‌دهد که ذرات با ثابت دی الکتریک مشخص (k_d') در زمینه‌ای با ثابت دی الکتریک k_m' پخش شده باشند که بیشتر در سیستم‌های سرامیکی این مدل حادث می‌شود. اگر ذرات پخش شده را کروی شکل و با ثابت دی الکتریک k_d' در نظر بگیریم، رابطه زیر را برای ثابت دی الکتریک کل سیستم پیشنهاد شده است (رابطه ماکسول):

$$k' = \frac{v_m k_m \left(\frac{2}{3} + \frac{k_d'}{3k_m'} \right) + v_d k_d'}{v_m \left(\frac{2}{3} + \frac{k_d'}{3k_m'} \right) + v_d}$$

اثر تخلخل

تخلخل را می‌توان به عنوان یک جزء ریز ساختاری و فازی سیستم در نظر گرفت که خواص متفاوت با اجزا دیگر دارد. تخلخل به‌عنوان یک فاز با ثابت دی‌الکتریک کم در زمینه با ثابت دی‌الکتریک بالاتر در نظر گرفته می‌شود. با دانستن ویژگیهای فاز جامد و درصد توزیع آن و ثوابت دی‌الکتریک فاز تخلخل می‌توان با به‌کارگیری روش مناسبی خواص کلی سیستم را به‌دست آورد. در شکل (20) ثابت دی‌الکتریک یک قطعه TiO_2 پلی کریستال با درصدهای مختلف تخلخل نشان داده شده است که حاکی از این حقیقت است که با افزایش تخلخل، ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد.

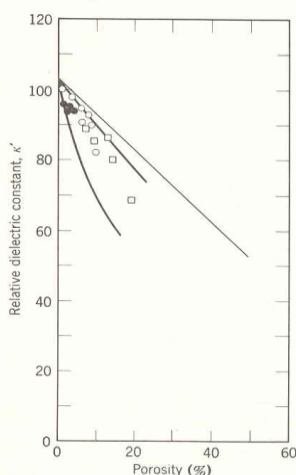


Fig. 18.24. Effect of porosity on the dielectric constant of polycrystalline TiO_2 . From G. Economos, in *Ceramic Fabrication Processes*, W. D. Kingery, Ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1958, p. 201.

شکل (21): ثابت دی‌الکتریک TiO_2 پلی کریستال بر حسب درصد تخلخل.

استحکام دی‌الکتریکی

از ویژگی‌های مواد دی‌الکتریک علاوه بر مقاومت الکتریکی، استحکام شکست در اثر اعمال ولتاژهای بالاست که به ولتاژ شکست معروف است و از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$D_s = \left(\frac{dv}{dx} \right)_{\max} = \frac{V_{Br}}{d} \left(\frac{kv}{\text{mm}} \right)$$

که در آن V_{Br} ولتاژ شکست بر حسب کیلوولت و d ضخامت دی‌الکتریک بر حسب میلی‌متر است. ولتاژ شکست، ولتاژی است که قطعه، خواص عایقیت خود را از دست داده و دیگر نمی‌توان از آن به‌عنوان عایق استفاده کرد.

بررسیها نشان داده است که در شدت میدانهای کم هدایت d_c متناسب با تحرک پذیری ناقل (ذرات باردار حاصل از عیوب الکترونی یا یونی) است. با افزایش شدت، میدان هدایت افزایش می‌یابد. به طوری که در یک مقدار بحرانی، جریان الکتریکی از طریق تشکیل مسیرهای سریع انتقال ناقل رخ داده و شکست الکتریکی حادث می‌شود.

شکست دی الکتریک از دو طریق صورت می‌گیرد، شکست ذاتی و یر ذاتی. شکست غیرذاتی از طریق شکست حرارتی، یونیزاسیونی و غیره صورت می‌گیرد. میزان استحکام شکست دی الکتریک به عوامل مختلفی بستگی دارد. علاوه بر عوامل ناشی از جنبه‌های موادی، روش اندازه‌گیری نیز مهم است مانند میدانهای غیرهمگن در حین تست، کنترل اثرات لبه‌ای و تطبیق شرایط آزمایش مطابق استاندارد.

فاکتورهای مؤثر بر استحکام دی الکتریک

عوامل مؤثر بر استحکام دی الکتریکها عبارت‌اند از ترکیب، ریز ساختار (تخلخل، ترک، نقص، فاز ثانویه) و پارامترهایی مانند نوع، جنس و قرارگیری الکترودها، ضخامت نمونه، دما، زمان، فرکانس، رطوبت و شرایط انتقال حرارت. مشاهده شده است که نمونه حاوی حدود 14 درصد تخلخل نسبت به نمونه حاوی 5 درصد تخلخل، استحکام دی الکتریک را 50 درصد کاهش می‌دهد. از جمله تأثیرات تخلخل، در ترکیبات سرامیکی، تسریع شروع شکست حرارتی ناشی از هدایت است. سرامیکهای با چگالی بالا و اتلاف کم، معمولاً استحکام شکستی مناسب برای کاربردهای دی الکتریک دارند و به خوبی از حداقل استاندارد بالاترند، ولی تخلخل در این رفتار، اثر منفی دارد. استحکام شکست با رطوبت، دما و پدیده پیری² کاهش می‌یابد. در پرسلان نیمه زجاجی به دلیل وجود تخلخل، استحکام دی الکتریک خیلی کمتر از بدنه‌های زجاجی است.

اثر ترکیب به بلورین یا آمرف بودن سیستم و حضور یونهای متحرک در ساختار نیز بستگی دارد. برای مثال، حضور قلیایی ها، قابلیت جذب رطوبت در بدنه و لعاب، تخلخل سطحی و حجمی به شکست زود هنگام منجر می‌شوند. همان‌طور که اشاره شد خصوصیات ریزساختای مانند ترک و تخلخل به یونیزاسیون گازهای حبس شده به‌ویژه تحت شرایط رطوبتی بالا منتهی شده و باعث عبور جریان بالا، افزایش گرمای موضعی، ایجاد ترک و شکست حرارتی می‌شوند. اندازه دانه‌ها و فاز ثانویه و نحوه توزیع این فازها نیز بسیار مؤثرند. دانه‌های ریزتر استحکام دی الکتریک بالاتری را ایجاد می‌کنند.

² ageing

استحکام دی‌الکتریک به ضخامت نمونه نیز بسیار حساس است. چگالی عیوب ریز ساختاری با ضخامت (حجم) نمونه افزایش می‌یابد لذا افزایش ضخامت باعث کاهش استحکام دی‌الکتریک می‌شود.

انواع و خواص دی‌الکتریکهای سرامیکی

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد در مجموعه وسیع دی‌الکتریکهای سرامیکی، طبقه‌بندی‌های متعددی ارائه شده است که عبارتند از:

- دی‌الکتریکهای معمولی: که از آنها به عنوان دی‌الکتریکهای خطی نیز یاد می‌شود و دی‌الکتریکهایی هستند که ثابت دی‌الکتریک کمتر از 20 دارند، مانند چینی‌های الکتریکی، بدنه‌های استناتی، بدنه‌های فورستریتی، بدنه‌های کوردئیریتی، آلومینایی، زیرکونیایی و دی‌الکتریکهای شیشه‌ای و آمرف.
- بخشی از دی‌الکتریکهای خطی، دی‌الکتریکهای با ثابت دی‌الکتریک بالا هستند که شامل دی‌الکتریکهای تیتانی و دی‌الکتریکهای کامپوزیتی حاوی تیتان می‌شوند (ثابت دی‌الکتریک آنها از محدوده 20 الی 170 قابل تغییر است)
- دی‌الکتریکهای سرامیکی نسل جدید: که از آنها به عنوان دی‌الکتریکهای غیرخطی نیز یاد می‌شود که بر اساس پدیده فروالکتریک (با ثابت دی‌الکتریک بالا) به وجود می‌آیند، مانند دی‌الکتریکهای تیتانات باریم.

دی‌الکتریکهای سرامیکی معمولی (دی‌الکتریکهای خطی)

عوامل متعددی در خواص و بکارگیری این دی‌الکتریکها مطرح است که از مواد اولیه تا شرایط کاربردی را دربر می‌گیرد. این عوامل عبارتند از:

- مواد اولیه مصرفی، جنس، فرآیند و هزینه تولید،
 - ریزساختار و فازهای پس از پخت،
 - نوع پوشش و لعاب مصرفی، چگونگی و مرحله اعمال آن (در صورت نیاز- مثل مفره‌ها)،
 - شرایط کارکردی، اعم از ولتاژ، درجه حرارت و رطوبت.
- ویژگیها و مشخصات مهم در انتخاب دی‌الکتریکها در کاربردهای مختلف را می‌توان مطرح کرد. برای کاربردهای ولتاژ بالا، جذب آب باید صفر باشد تا استحکام دی‌الکتریک بالا و استحکام مکانیکی بالا

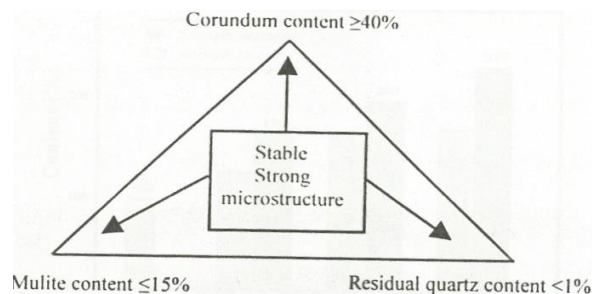
حاصل شود. این مسئله برای کاربردهای فشار پایین اهمیت کمتری دارد. اگرچه شیشه‌ای شدن بالا معمولاً نمایانگر کیفیت بهتر است اما ساخت آنها پرهزینه‌تر است. مقدار فاز شیشه‌ای در ترکیب مواد مهم‌ترین عامل ایجاد اتلاف دی‌الکتریک است. معمولاً با استفاده نکردن از فلدسپار و دیگر فلاکسهای قلیایی، مخلوطهایی از رس، تالک و اکسیدهای قلیایی خاکی را جایگزین می‌کنند تا با کاهش فاز شیشه‌ای، خواص بهبود یابد. مسئله دیگر ماهیت فازهای موجود در سیستم است. در دی‌الکتریک‌ها، شرایط را باید طوری کنترل کرد تا نوع و مقدار فازهای تشکیل شده، در جهت بهبود خواص باشد، مثلاً در شکل زیر (شکل 22) برای دستیابی به یک ساختار پایدار و خواص مناسب در یک دی‌الکتریک پرسلانی، حرکت به سمت فازهای کوراندم بیش از 40 درصد، مولایت در حدود 15 درصد و کوارتز باقی‌مانده کمتر از 1 درصد، می‌تواند خواص سیستم را دیکته نماید (شکل 22).

در جدول (3)، خواص تعدادی از مواد دی‌الکتریک (اعم از سرامیکی و پلیمری) ارائه شده است، که در ادامه تنها به بررسی دی‌الکتریک‌های سرامیکی پرداخته می‌شود.

انواع دی‌الکتریک‌های سرامیکی معمولی

قسمت عمده عایق‌های الکتریکی فشارقوی و پایین را دی‌الکتریک‌های سرامیکی معمولی تشکیل می‌دهند. دی‌الکتریک‌های سرامیکی معمولی شامل ترکیبات زیراند:

- بدنه‌های سه جزئی رس - فلدسپار - سیلیس (که به ترکیبات پرسلانی معروف هستند)،
- بدنه‌های سه جزئی سیلیس - منیزیا - آلومینا،
- بدنه‌های آلومینایی،
- بدنه‌های تیتانی،
- بدنه‌های زیرکونیائی،
- بدنه‌های شیشه‌ای و شیشه - سرامیکی
-



شکل (22): ارتباط بین ریز ساختار با عوامل دیکته کننده خواص در پرسلان های دی الکتریک.

جدول (3): خواص برخی از مواد دی الکتریک.

استحکام دی الکتریکی V/mm	مقاومت الکتریکی $\Omega.m$	ماده
مواد سرامیکی		
14.000	10^{14}	شیشه پیرکس
10.000	10^{17}	سیلیس
40.000	10^{11}	میکا
12.000	10^{12}	بدنه استاتی
12.000	10^{11}	بدنه مولیتی
6.000	$10^{13}-10^{11}$	Al_2O_3
8000	$10^{18}-10^{13}$	TiO_2
12.000	$10^{15}-10^8$	$BaTiO_3$
مواد پلیمری		
20.000	10^{15}	نایلون
20.000	$10^{13}-10^{16}$	پلی اتیلن
20.000	10^{16}	پلی استایرن
40.000	10^{14}	پلی وینیل کلرید
24.000-16.000	--	لاستیک طبیعی
24.000-16.000	--	پلی بوتادین
12.000	10^{10}	فنل - فرمالدئید

دی‌الکتریک‌های بر پایه سیستم سه تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ دی‌اگرام سه تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ در شکل (23)، نشان داده شده است. در این نمودار ترکیبات متعددی وجود دارد که خواص دی‌الکتریک مناسب و کاربردهای متعددی دارند و محدوده هر یک در شکل (23) نشان داده شده است.

شکل (23): نمودار سه تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

دی الکتریکهای کوردیتریتی

منطقه C، در دیاگرام شکل (23)، منطقه‌ای است که شامل این نوع دی الکتریک‌هاست. فرمول تئوریک کوردیتریت عبارت است از ترکیباتی که در این منطقه قرار می‌گیرند و از نظر تئوری باید حاوی فازهای سیلیس، فورستریت و کوردیتریت باشند ولی در عمل ممکن است فازهای مولایت و اسپینل و فاز شیشه تشکیل شود. از کائولن با حداقل سدیم، تالک و منیزیت و مواد اولیه سیلیسی در این بدنه استفاده می‌شود. از افزودنی‌هایی مانند ZrO_2 و TiO_2 و کربنات باریم برای بهبود خواص بدنه کوردیتریتی استفاده می‌شود. مشکل بدنه‌های کوردیتریتی این است که محدوده پخت آنها کوتاه است. از طرفی ضریب انبساط آنها خیلی کم است. هر چه α کم باشد شوک پذیری آن افزایش می‌یابد. ماهیت فازهای سیلیسی و به خصوص استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ در آن به علت انقباض و انبساط زیاد، باعث افت خواص مکانیکی و استحکام دی الکتریکی بدنه می‌شود.

دی الکتریکهای فورستریتی

منطقه D، در نمودار شکل (23)، محدوده این نوع دی الکتریک‌ها را نشان می‌دهد. فرمول تئوریک آن به صورت ؟ می‌باشد. از تجزیه و تحلیل نمودار سه‌تایی و مثلث ترکیبی منطقه D، انتظار می‌رود که در این منطقه فازهای کوردیتریت، استثنائیت و فورستریت وجود داشته باشند. احتمال حضور فازهای سیلیس، اسپینل و پریکلاس نیز در کنار فاز شیشه‌ای وجود دارد. احتمال تشکیل فاز و تشکیل مولایت ثانویه هم از طریق ذوب فلدسپات و حل شدن آلومینا و سیلیس در آنها و رسوب مولایی وجود دارد. از نظر خاصیت مکانیکی، مولایت ثانویه به دلیل لیافی شکل بودن، بهتر است.

دی الکتریکهای استثنائیتی

با توجه به شکل (23)، منطقه A و B حوزه پوششی این نوع دی الکتریک‌ها را نشان می‌دهد. منطقه A شامل سرامیک‌های استثنائیتی معمولی است. منطقه B شامل سرامیک‌های استثنائیتی با اتلاف دی الکتریک کم می‌باشد. در نوع B، عدم استفاده از فلدسپات‌ها باعث کاهش $\tan \delta$ می‌شود. به همین دلیل، ترکیب B عاری از فلدسپات است و حال آنکه در نوع A کمی فلدسپات استفاده می‌شود. هدایت یونی بالاتر منجر به افزایش $\tan \delta$ می‌شود. هر چه فرکانس افزایش یابد $\tan \delta$ هم زیاد می‌شود و برعکس. فازهای در حال تعادل در این سیستم‌ها، فازهای کوردیتریت، سیلیس و استثنائیت-اند. با توجه به فرمولاسیون دو نوع ترکیب، فاز شیشه در A بیشتر از B است. به غیر از فاز شیشه‌ای، فازهای بلورین غیرتعادلی نیز امکان حضور دارند.

یک نوع از پرسلانها، معروف به پرسلانهای استثنائیتی است که ترکیب مینرالی متفاوتی در مراجع برای آنها ذکر شده است. یک نوع پرسلان استثنائیتی از حدود 75٪ تالک، 15٪ رس و 10٪ فلدسپات پتاسیک (یا سایر انواع فلاکس) ترکیب یافته‌اند. در استاندارد IEC، این مقره‌ها جزء کلاس C-220 طبقه‌بندی می‌شوند که معمولاً برای مقره‌های با ولتاژ متوسط و با ولتاژ بالا کاربرد داشته و هیچگونه تخلخل باز در آنها وجود ندارد. ماده اصلی این بدنه‌ها تالک $Mg_3(Si_2O_3)_2(OH)_2$ ، به‌همراه افزودنیهای بسیار کم است. تالک مصرفی باید حاوی کمتر از 1/5٪ اکسید آهن، 1٪ آهک (CaO) و 2/5٪ آلومینا و 4٪ $(K_2O + Na_2O)$ داشته باشد. موادی که به عنوان افزودنی به تالک اضافه می‌شود رس و برخی از گداز‌آورها هستند.

مواد رسی در بدنه‌های استثنائیتی برای ایجاد خاصیت پلاستیسیته استفاده می‌شوند (5 تا 15 درصد) که باید مقدار ناخالصی آن به خصوص اکسید آهن و قلیایی آن بسیار کم باشد. بنتونیت اگرچه سبب بهبود پلاستیسیته می‌شود ولی به دلیل وجود عناصر قلیایی و آهن در آن باید به میزان کمی اضافه شود. در مرحله‌ی پخت، رسها سبب پایین آوردن دمای زینترینگ بدنه‌های استثنائیتی می‌شوند بررسی نشان داده است که افزودن آلومینا مانع تبدیل پروتواستتاتیت به کلینو استتاتیتی می‌شود. ماهیت ماده گداز‌آور و فلاکس‌های مصرفی نیز تا حدود زیادی خواص الکتریکی بدنه استثنائیتی را تغییر می‌دهد. در بدنه‌های استثنائیتی با اتلاف کم، مقدار عناصر قلیایی محدود بوده و به عنوان فلاکس از کربنات باریم استفاده می‌شود. این فلاکس به دلیل ایجاد یوتکتیک‌های زیاد در سیستم، سبب افزایش فاز مذاب فعال و کاهش ویسکوزیته آن می‌گردد. معمولاً بدنه‌هایی که در آنها از فلدسپاتها و یا به طور کلی از ترکیبات قلیایی به‌عنوان گداز‌آور استفاده شده باشد در ولتاژهای پایین کاربرد دارند.

دی الکتریک‌های تیتانی

در میان دی الکتریک‌های خطی بالاترین ثابت دی الکتریک را داراست. ثابت دی الکتریک خطی آن از 70 تا 170 متغیر است. ساختار آنها تتراگونال است که K در جهت a و c یکسان نیست. اگر در جهت a رشد داده شود مقدار آن 70 و اگر در جهت c رشد داده شود، مقدار آن تقریباً حدود 170 است. در سیستمهای پلی کریستال متوسط این دو مقدار به دست می‌آید. مشکل تیتان، عدم زینترینگ خوب آن است. برای رفع این مشکل می‌توان به آن کمی رس اضافه کرد که باعث می‌شود ضمن بهبود زینتر-پذیری، $\tan \delta$ بالا رفته و K کم شود. در برخی کاربردها نیز از کامپوزیت کردن آن با پلیمر استفاده می‌شود. کامپوزیت های تیتان - پلیمر به علت راحتی کار و خواص دی الکتریک مناسب کاربردهای زیادی دارند ولی در دماهای بالا پایداری سیستم کاهش می‌یابد. اختلاط تیتان با سرامیکهای معمول

دیگر نیز قابل توجه است که نمونه ای از آن در شکل (24)، نشان داده شده است. طبق بررسیهای انجام شده حتی اگر تیتان فاز پیوسته هم نباشد در بهبود خواص کلی سیستم مؤثر است.

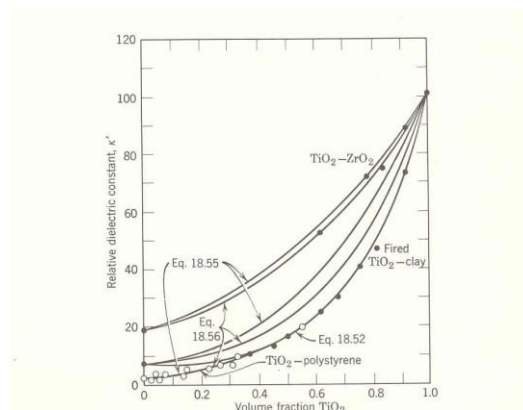


Fig. 18.23. Comparison of experimental data with theoretical expressions for dielectric constants of two-phase mixtures.

شکل (24): استحکام شکست دی الکتریک مخلوط تیتان با مواد سرامیکی دیگر.

– فروالکتريکها و پيزوالکتريکها

تشکیل دوقطبی های الکتریکی (که همان دی پل ها هستند) که در مکانیزمهای پلاریزاسیونی مطرح شد، نشان داد که رفتار پلاریزاسیونی نسبت به میدان دارای دو نوع است؛ رفتار خطی و غیرخطی. در رفتار خطی هنگامی که میدان الکتریکی را از روی سیستم حذف کنیم، پلاریزاسیون از بین می رود و به حالت اولیه برمی گردد. اما در غیرخطی پلاریزاسیون دائمی حاصل می شود، یعنی دوقطبیها، بعد از حذف میدان اعمالی حفظ نمی شوند، که به این نوع رفتار، رفتار فروالکتريک گویند.

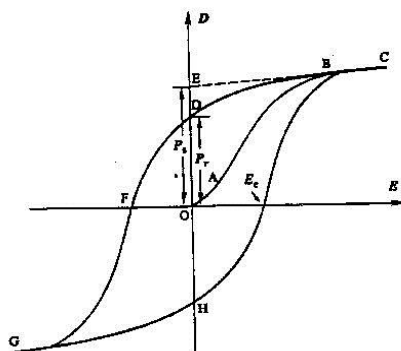
– پدیده فروالکتريسیته و کاربردهای آن

پدیده فروالکتريسیته در سال 1921 کشف شد. نام آن بخاطر تشابه رفتاری با فرومغناطیس است زیرا پدیده ای شبیه رفتار فرومغناطیس در این مواد رخ می دهد. مواد فروالکتريک دارای نواحی با پلاریزاسیون یکنواخت هستند که آنها را سامان های فروالکتريکی می گویند. در یک سامان، تمام دی-پلهای موجود در یک جهت قرار گرفته اند. یک جسم ممکن است دارای سامانهای زیادی باشد که به وسیله دیوار سامان از یکدیگر جدا شده اند. از آنجاکه انرژی شکل گیری و رشد این حوزهها با انرژی

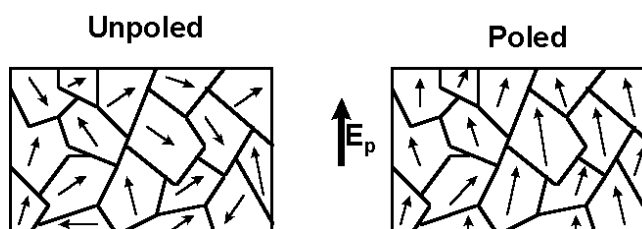
شکست و تقسیم شدن آنها یکی نیست، از این رو رفتار حلقوی در تغییرات فروالکتريک مشاهده می‌شود که علاوه بر عوامل فوق، به ساختار اتمی و کریستالی نیز بستگی دارد. برخی از کریستالهای فروالکتريک پلاریزاسیون خود به خود را در امتداد یک محور کریستالی بروز می‌دهد مانند نمک راشل و ترکیبات $PbTiO_3$ و $LiNbO_3$. دیگر گروه های مواد فروالکتريک در امتداد چندین محور کریستالی پلاریزاسیون خودبه‌خود از خود بروز می‌دهند برای مثال می‌توان از ترکیبات $BaTiO_3$ ، $BaCoF_4$ و $NaNO_2$ نام برد.

بر اساس پیش بینی های تئوریک (از دیدگاه نظری)، با اعمال میدان الکتریکی و حرکت دیوار سامان‌های فروالکتريکی، می‌توان یک ماده تک‌سامان به دست آورد ولی تغییرات انرژی داخلی چنین اجازه‌ای را نمی‌دهد. از طرفی میدان الکتریکی می‌تواند منجر به معکوس کردن جهت پلاریزاسیون در سامان فروالکتريکی شود که به این عمل سوئیچینگ¹⁶ می‌گویند. مشخصه کلیدی یک فروالکتريک آن است که جهت پلاریزاسیون می‌تواند با اعمال یک میدان الکتریکی معکوس شود. ترکیبات زیادی دارای این ویژگی هستند از جمله؛ تیتانات باریم، تیتانات سرب، نمک راشل (تتراهیدرات تارتارات سدیم پتاسیم)، فسفات دی هیدروژن پتاسیم (KH_2PO_4)، آرسنات دی هیدروژن پتاسیم (KH_2AsO_4) و ترکیبات با ساختار پروسکایت مانند $NaTaO_3$ ، $KCBO_3$ ، $NaCBO_3$ و $KTaO_3$ و ترکیبات با ساختار ایلیمینیت مانند $LiTaO_3$ ، $LiCBO_3$ و اکسید تنگستن WO_3 . در شکل (25) منحنی تغییرات پلاریزاسیون بر حسب شدت میدان الکتریکی نشان داده شده است. با افزایش شدت میدان الکتریکی، پلاریزاسیون به حد اشباع P_s می‌رسد و در این حالت چنانچه میدان، کاهش یابد، وقتی که شدت میدان به صفر می‌رسد، پلاریزاسیون پسماند P_r در ماده باقی می‌ماند. برای حذف آن باید میدانی که میدان پسماندزدا نامیده می‌شود اعمال شود. با ادامه اعمال میدان پلاریزاسیون در جهت معکوس ایجاد می‌شود، بنابراین یک رفتار حلقوی مشاهده می‌شود. نمونه‌ای از رفتار حلقوی (تشکیل حلقه هیستریزیس) و جهتگیری سامانها در شکل (25) نشان داده شده است. شکل (26) نحوه توزیع سامان های فروالکتريکی را در قبل و پس از اعمال میدان الکتریکی نشان می‌دهد. با اعمال میدان الکتریکی جهت ممانهای دی‌پل عمدتاً در راستای میدان قرار می‌گیرند.

¹⁶ Switching



شکل (25): منحنی هیستریزیس (P-E) در یک فروالکتریک



شکل (26): سامان های فروالکتریکی (الف) پیش از قطبی کردن (ب) پس از قطبی کردن.

فروالکتریکهای سخت، فروالکتریک‌هایی هستند که از لحاظ منحنی پلاریزاسیون سخت بوده و پسماند ومیدان پاک کننده بالاتری دازند. فروالکتریک‌های سخت شامل ترکیبات اکسیدی هستند که می‌توان به ترکیبات BaTiO_3 , KNbO_3 , PbNb_2O_6 , PbTa_2D_6 و بسیاری از مواد دیگر اشاره کرد. در جدول (4)، انواع و دمای کوری تعدادی از مواد فروالکتریک ارائه شده است.

قابلیت پلاریزاسیون و دمای کوری

قابلیت پلاریزاسیون عبارت است از توان بالقوه تشکیل دوقطبی (دی پل) در یک سیستم. بررسی‌ها نشان داده است که یک قابلیت تشکیل دوقطبی رابطه عکس با درجه حرارت دارد، مطابق رابطه زیر:

$$\alpha_0 = \frac{C}{KT}$$

که در آن C ، ثابت کوری و شیب تغییرات، قابلیت پلاریزاسیون α_0 است.

جدول (4): انواع و دمای کوری تعدادی از مواد فروالکتریک.

$P_3(\text{esu}), \text{at}$ $T(\text{K})$	$T_c(\text{K})$		
۸۰۰	۲۹۷ (بالا) ۲۵۵ (پایین)	$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	گروه نمک راشل
۱۱۰۰	۳۰۸ (بالا) ۲۵۱ (پایین)	$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	
۶۶۰	۱۰۶	$\text{LiNH}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	گروه KDP
۱۶۰۰۰	۱۲۳	KH_2PO_4	
۲۷۰۰۰	۲۱۳	KD_2PO_4	
۱۶۸۰۰	۱۴۷	RbH_2PO_4	
--	۱۱۱	RbH_2AsO_4	
۱۵۰۰۰	۹۶	KH_2AsO_4	
--	۱۶۲	KD_2AsO_4	
--	۱۴۳	CsH_2AsO_4	
--	۲۱۲	CsD_2AsO_4	
۷۸۰۰۰	۳۹۳	BaTiO_3	پروسکایت
--	۳۲	SrTiO_3	
--	۲۲۳	WO_3	
۹۰۰۰۰	۷۱۲	KnbO_3	
۲۱۵۰۰۰۰	۷۴۳	PbTiO_3	
۷۰۰۰۰	--	LiTaO_3	ایلمانیت

در سیستم های حاوی سامان متعدد، قابلیت جهت گیری سامانها متفاوت است. با توجه به نقش یونها و الکترونها، تغییرات ثابت دی الکتریک در نزدیک و بالای دمای کوری از رابطه زیر تبعیت می کند:

$$X = K' - 1 = \frac{P}{\epsilon E} = \frac{3T_c}{T - T_c}$$

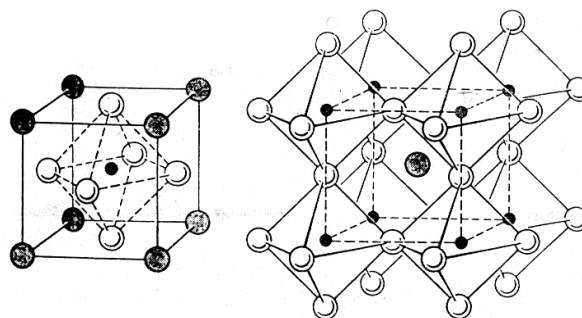
که در آن X را ضریب حساسیت می نامند که در ارتباط با قابلیت پلاریزاسیون است. ارتباط بین X و T_c را قانون کوری - وایس گویند. لازم به تذکر است که در نزدیکی دمای کوری به علت جهت گیری دوقطبی ها در سامان های فروالکتریکی، تغییرات قابلیت پلاریزاسیون از رابطه فوق تبعیت نمی کند. مواد فروالکتریک معمولاً ساختارهایی با پلی مرفهای متعدد دارند. دمای تغییر از حالت فروالکتریک به حالت غیرفروالکتریک، نقطه کوری T_c نامیده می شوند. وقتی دما بیشتر از دمای کوری باشد، ($T > T_c$) ماده غیرفروالکتریک و در دماهای کمتر از دمای کوری ($T < T_c$) ماده فروالکتریک می شود. اگر ماده بیش از یک فاز فروالکتریک داشته باشد، دمایی که در آن کریستال از یک فاز فروالکتریک به فاز فروالکتریک دیگر تبدیل می شود را دمای استحاله فروالکتریکی می نامند.

مجموعه وسیعی از خانواده فروالکتريک‌ها، فروالکتريک‌های بر پایه ساختار پروسکایت هستند که در این مجموعه، نمونه بارز و خیلی مشهور، تیتانات باریم است که معمولاً به عنوان الگوی عملی مطالعه این رفتار مطرح است.

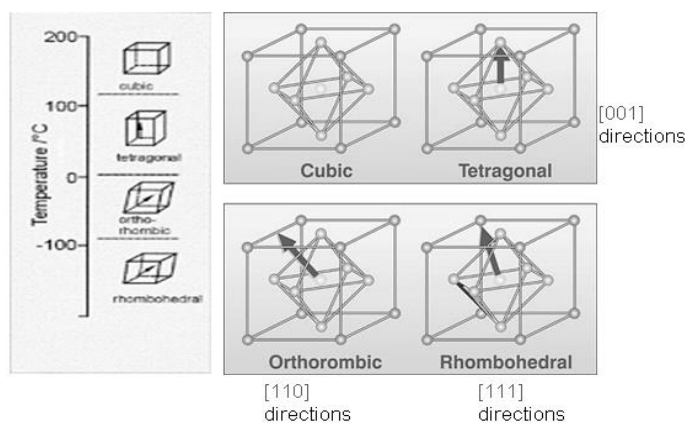
بررسی ساختار کریستالی تیتانات باریم و تبدیلات فازی در آن

بر اساس منابع موجود، تیتانات باریم دارای چند شبکه کریستالی است. در $T > 120^\circ\text{C}$ ساختمان آن پروسکایت مکعبی است که فروالکتريک نیست. ساختار پروسکایت را می‌توان به صورت یک سلول واحد مکعبی ساده در نظر گرفت که یک کاتیون بزرگ (کاتیون نوع A) در گوشه‌های آن قرار دارد و یک کاتیون کوچکتر (کاتیون B) در مرکز مکعب قرار گرفته و اکسیژن‌ها (O) در مرکز وجوه آن قرار گرفته‌اند. ساختار آن به صورت یک شبکه شامل هشت وجهی‌های اکسیژن که از گوشه به یکدیگر متصل‌اند نیز قابل تصور است. می‌توان اینطور تصور نمود که در این ساختار، کاتیون کوچک حفرات هشت وجهی و کاتیون بزرگ حفرات دوازده‌وجهی را پر می‌کنند. در این محدوده دمایی ($T > 120^\circ\text{C}$) کاتیون Ti^{+4} در مرکز ساختار و در موقعیت اکتاهدرال قرار می‌گیرد (شکل 27). ورود کاتیون‌های بزرگی همچون کاتیون سرب موجب افزایش اندازه سلول واحد BaTiO_3 و بر عکس ورود کاتیون‌های کوچکتر همچون کاتیون‌های استرانسیم موجب کاهش اندازه سلول واحد می‌شوند.

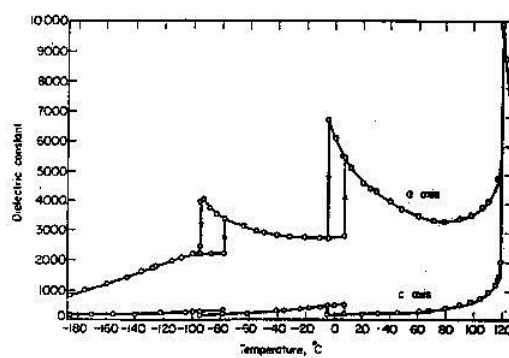
این ترکیب دارای ساختارهای کریستالی گوناگونی در دماهای است. در زیر 120°C یک دگرگونی جابه‌جا ساز اتفاق می‌افتد که ساختمان آن از مکعبی به تتراگونال تغییر می‌یابد. تمامی یونها در سیستم از جای اولیه خود جابه‌جا می‌شوند. پلی‌مرفهای ساختاری دیگر این ماده، ارتورمبیک و رمبوهدرال است که در دمای پایین‌تر تشکیل می‌شوند. به عبارت دیگر، در اثر سرد کردن به زیر دمای کوری، موضع یون‌های تیتانیم و ساختار اکتاهدرال از مکعبی به تقارن تتراگونال با یون‌های تیتانیم در موضع دور از مرکز در اثر دای‌پل الکتريکی دائمی، تغییر می‌یابد. شکل (28) ساختارهای مورد نظر را نشان می‌دهد. شکل (29) تغییرات ثابت دی‌الکتريک ماده فروالکتريک BaTiO_3 را با دما نشان می‌دهد (که با تغییرات نفوذپذیری نسبی ϵ_r همراستا است). همانطور که اشاره شد وقتی که دمای تیتانات باریم کاهش می‌یابد، از فاز مکعبی پارالکتريک به فاز فروالکتريک تتراگونال و سپس ارتورمبیک و یا رمبوهدرال تبدیل می‌شود که در تغییرات ثابت دی‌الکتريک ماده بسیار موثر است.



شکل (27): ساختار پروسکایت در تیتانات باریم.



شکل (28): انواع پلی مرفهای ساختاری در تیتانات باریم.



شکل (29): تغییرات ثابت دی الکتریک با دما در BaTiO_3

تأثیر عوامل مختلف بر Tc و حلقه پسماند

اگرچه ثابت دی الکتریک بسیار بالای تیتانات باریم و سایر فروالکتریکها امکان دستیابی به ظرفیت‌های بالا را به ما می‌دهد، ولی مشکلات خود را نیز به همراه می‌آورد. تغییر در پلاریزاسیون در اثر اعمال میدان، مستلزم چرخش سامانها و ناحیه‌ها است که منجر به ثابت دی الکتریک بالاتری می‌شوند. یکی از ویژگی‌های مهم سرامیک‌های فروالکتریک، آسان بودن تغییرات خواص آنها با تغییرات ترکیب و ریزساختار آنهاست. خوشبختانه وابستگی دمایی و سایر مشخصات می‌تواند با تشکیل محلول جامد در محدوده وسیعی از ترکیبات تغییر کند. افزودنی‌های هاءط که منجر به تشکیل محلول جامد می‌شوند، هم دمای کوری و هم شکل حلقه پسماند را تغییر می‌دهند. در پروسکایت‌ها با جایگزینی ترکیبات حاوی کاتیونهای Ca^{2+} ، Cr^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} بجای مقداری از Ba^{2+} خواص فروالکتریکی و مشخصات آن تغییر می‌کند. همچنین یون Ti^{4+} می‌تواند تا حدی با Zr^{4+} ، Hf^{4+} ، Sn^{4+} و Ce^{4+} و نیز Th^{4+} جایگزین شود که کلیه ویژگی‌های موردنظر را امکان‌پذیر می‌سازد. در این زمینه فعالیت‌های بسیاری صورت گرفته است. در تیتانات باریم افزودن ترکیب PbTiO_3 دمای کوری را افزایش و افزودن ترکیباتی مانند SrTiO_3 ، CaSnO_3 یا BaSnO_3 دمای کوری را کاهش می‌دهند. شکل حلقه پسماند نیز در دماهای مختلف تغییر می‌کند.

شرایط زینترینگ نیز اثرات مهمی بر خواص سیستم دارد. جابه‌جایی کاتیون‌ها با ظرفیت نزدیک مانند La^{3+} و Nb^{5+} در BaTiO_3 باعث جلوگیری از رشد غیر عادی دانه‌ها و افزایش Tc می‌گردد. در نهایت جانشینی با ظرفیت پایین‌تر مانند Mn^{3+} به جای Ti^{4+} به عنوان گیرنده (Acceptor) عمل نموده و در زینترینگ نیز کمک می‌کند. اندازه دانه‌های نهایی قطعه نیز بر خواص دی الکتریک سیستم مانند ثابت دی الکتریک و غیره موثر است.

پدیده فروالکتریسیته کاربردهای متعددی دارد که دو کاربرد عمده عبارتند از:

- طراحی و ساخت دی الکتریکهای غیرخطی (این قسمت در بخش دی الکتریکها بحث و بررسی شده است)

- طراحی و ساخت پیزوالکتریکها (در ادامه این قسمت به بحث گذاشته می‌شود).

– انواع و خواص پیزوالکتریک‌ها

مجموعه وسیع و مهم از خانواده الکتروسرامیک‌ها را پیزوالکتریک‌ها تشکیل می‌دهند. پیزوالکتریسیته از واژه یونانی "Piezin" به معنی "فشار" مشتق می‌شود. بررسیها نشان داده است که اعمال فشار به برخی کریستال‌ها و یا برخی مواد پلی کریستال الکتریسیته تولید می‌کند. از دیدگاه تاریخی، پیدایش پدیده پیزوالکتریک به زمان کشف آتش توسط انسانهای نخستین برمی‌گردد (هر چند که به نظر می‌رسد آنها از ماهیت آن بی اطلاع بودند و تنها با به هم زدن سنگهای چخماق جرقه و آتش تولید می‌کردند). اگر از این رخداد تصادفی بگذریم برای اولین بار در سال ۱۷۵۶ میلادی، بیان شد که با گرم کردن یک بلور تورمالین، قطبش مخالف در دو سر آن به وجود می‌آید. برای عملی کردن پدیده پیزوالکتریسیته زمانی طولانی بکار رفت تا این پدیده کاربردهای واقعی خود را پیدا کند که در اینجا خلاصه‌ای از آن بیان می‌کنیم. اولین نظریه علمی را در سال 1815 کلمب مطرح کرد که در آن امکان تولید الکتریسیته از طریق اعمال فشار ارائه شد. در سال 1820 Hauy و Becquerel و در سال 1825 آقای هوک^{۱۷} آزمایش فوق و تولید الکتریسیته از طریق کشش لاستیک و چند ماده دیگر را انجام دادند. کشف اصلی پدیده پیزوالکتریسیته در سال 1880 توسط برادران کوری^{۱۸} صورت گرفت. در سال 1881 پدیده پیزوالکتریسیته معکوس را لپ من^{۱۹} پیشنهاد داد. در سال 1882 برادران کوری یکسان بودن ضرایب پیزوالکتریسیته معمولی و معکوس را نشان دادند. اصول اولیه برای شناخت این پدیده در سال 1890 توسط نیومن^{۲۰} ارائه شد که در آن مسئله تقارن و خواص فیزیکی مطرح شده بود. در سال 1893 آقای کلونین تشریح فیزیکی مسئله و در سال 1894 ویت^{۲۱} فرمول‌های ریاضی و فیزیکی مربوطه را پیشنهاد کردند. در سالهای 1914 تا 1918 گروهی از دانشمندان و از جمله لنگ وین^{۲۲} شروع به استفاده عملی از مبدل‌های پیزوالکتریک کردند که (در آشکار سازهای زیر دریایی - معروف به سونار) به کار می‌رفت. در سال 1920 بون^{۲۳} اولین محاسبه تئوریک ثابت شبکه مواد پیزوالکتریک و توسعه کریستال‌های پیزوالکتریک در اسپلاتورها را انجام داد. در سالهای 33-1934 بون به طور موازی با چهار گروه تحقیقاتی دیگر ضرایب و ویژگیهای کریستال کوارتز در دماهای

¹⁷Hooke

¹⁸ J. Curie, P. Curie

¹⁹ Lippmann

²⁰ Neumann

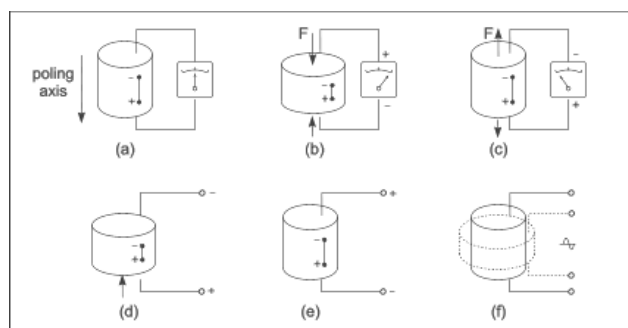
²¹ voigt

²² Langevin

²³ Born

مختلف و به خصوص در صفر مطلق را محاسبه کردند. در سال 1940 میلادی ماسون²⁴ تئوری قبلی کلون را بسط و توسعه داده و مدل مدار ماسون را ارائه نمود. در ادامه اثر پیزوالکتریک در سرامیکهای قطبی شده به طور سیستماتیک توسط محققان عرضه شد. اولین مجموعه مقادیر ثوابت پیزوالکتریک تیتانات باریم را "جافه" در سال ۱۹۴۸ میلادی ارائه داد. در ادامه این موفقیتها، در سال ۱۹۵۲ میلادی پیزوالکتریکهای نیوبات سرب با ساختمان کاملاً متفاوت کشف شد. کشف پیزوالکتریک در محلولهای حالت جامد زیرکوتیتانات سرب (PZT) و گسترش تحقیقات در این زمینه همراه با کاربردی کردن یافتهها و ساخت قطعات پیزوالکتریک گسترش دانش بشری در این زمینه ادامه یافت. در حال حاضر نیز تحقیقات وسیعی بر روی این مسئله صورت می گیرد، بطوریکه امروزه، PZT به عنوان یکی از پر استفاده ترین مواد مهندسی شناخته شده است.

رفتار پیزوالکتریک عبارت است از تولید الکتریسیته توسط فشار و بالعکس که به اثر پیزوالکتریک مستقیم و معکوس معروف هستند (شکل 30). بررسیها نشان داده است که این رفتار به مشخصات و ویژگیهای کریستالوگرافیک مواد بستگی دارد.



شکل (30): اثر پیزوالکتریک مستقیم و معکوس.

پدیده پیزو در دو حالت مشاهده شده است.

حالت اول در سیستمهای تک کریستال است که به خاطر تشکیل تکسامان در جهت کریستالوگرافیک خاص رخ می دهد، مانند تک کریستال کوارتز. اگر تک بلور کوارتز در جهت کریستالوگرافیک خاص (100) پلاریزه شود این پدیده مشاهده می شود و حال آنکه این رفتار در جهت

²⁴ Mason

(001) مشاهده نمی شود. لذا رفتار پیزوالکتریک تک کریستال کوارتز، ناشی از پلاریزاسیون ترجیحی در آن است.

حالت دوم بروز این پدیده در سیستم های پلی کریستال است که ناشی از خاصیت فرو الکتریک است. در این سیستم ها، تشکیل سامانه های فروالکتریکی عامل اصلی خاصیت پیزو است. همان طور که می دانیم می توان مواد را از لحاظ سیستم های تقارن نقطه ای در مباحث کریستالوگرافی به 32 گروه تقسیم کرد که 21 گروه از آنها دارای عدم تقارن مرکزی اند. از این تعداد، 20 گروه دارای خاصیت پیزوالکتریسیته می باشند و از این 20 گروه، فقط 10 گروه دارای خاصیت فروالکتریسیته هستند. لذا، فروالکتریکها زیر مجموعه ای از پیزوالکتریکها هستند. تمام این مواد یک خاصیت مشترک دارند و آن عدد وجود مرکز تقارن است. به همین علت و با تشکیل سامانه های فروالکتریکی و رشد آنها با اعمال میدان، سیستم دارای پلاریزاسیون پسماند می شود. نقطه کوری (TC) در پیزوالکتریکها مشابه دما و نقطه کوری در فروالکتریکهاست. یعنی، دمایی که در بالای آن ماده پیزوالکتریک به یک ماده پارالکتریک تبدیل می شود. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد دمای کوری این مواد با ترکیب قابل تغییر است.

تقسیم بندی های کلی پیزوالکتریکها

تقسیم بندی های متعددی برای پیزوالکتریکها ارائه شده است که در زیر به چند مجموعه از این تقسیم بندی ها اشاره می شود.

1. تقسیم بندی بر اساس عملکرد جریان الکتریکی و فشار

- بر این اساس، پیزوالکتریکها به دو زیر گروه عمده زیر تقسیم می شوند که عبارتند از:
- پیزوالکتریک مستقیم: این اثر عبارت است از تولید الکتریسیته توسط فشار.
 - پیزوالکتریک معکوس: این اثر (پیزوالکتریک وارونه) عبارت است از تولید فشار توسط الکتریسیته.

2. تقسیم بندی بر اساس جنس پیزوالکتریک:

- در این حالت مواد پیزوالکتریک به سه گروه اصلی تقسیم می شوند که عبارتند از:
- پیزوالکتریکهای سرامیکی:

پیزوالکتریکهای سرامیکی به چهار زیر مجموعه کلی - قطعات تک کریستال (مانند پیزوالکتریکهای تک کریستال کوارتز)، قطعات حجیم سرامیکی (مانند پیزوالکتریکهای با ساختار پروسکایت مثل پیزوالکتریک PZT) و سرامیکهای لایه ضخیم و لایه نازک تقسیم می‌شوند.

- پیزوالکتریکهای پلیمری:
- این گروه به دو زیرمجموعه کلی قطعات پلیمری (مانند لاستیکهای پیزوالکتریک) و فیلمهای پلیمری (مانند پیروفیلیمهای PVDF) تقسیم می‌شود.
- پیزوالکتریکهای کامپوزیتی:
- این نوع پیزوالکتریکها معمولاً شامل کامپوزیتهای سرامیک - پلیمر و پلیمر - سرامیک می‌باشند.

3. تقسیم‌بندی بر اساس نوع کاربرد پیزوالکتریکها

تعدادی از این تقسیم‌بندی عبارت است از:

- پیزوالکتریکهای مصرفی در تبدیل انرژی نوسانی به انرژی الکتریکی (کنترل حالات تهییج و شتاب)،
- پیزوالکتریکهای مصرفی به عنوان مبدل انرژی صوتی به انرژی الکتریکی (کنترل صدا در دیسکهای صوتی، میکروفون، بلندگو و زنگ اخبار)،
- پیزوالکتریکهای مصرفی در دریافت و انتقال امواج التراسونیک (پروب دیتکتور امواج التراسونیک، سنسورهای AE و کنترل کننده امواج التراسونیک)،
- پیزوالکتریکهای مصرفی در تولید ولتاژ و جرقه با ولتاژ بالا (جرقه زن وسایل گازی و غیره)،
- پیزوالکتریکهای مصرفی در کاربردهای دیگر (ماشین آلات برقی، وسایل پزشکی و خانگی، بیوسنسورها و ...).

4. تقسیم‌بندی بر اساس خواص پیزوالکتریک

در این حالت می‌توان پیزوالکتریکها را به سه گروه اصلی تقسیم کرد:

- پیزوالکتریکهای سخت^{۲۵}،
- پیزوالکتریکهای نرم^{۲۶}،
- پیزوالکتریکهای خاص^{۲۷}.

²⁵ High Power "Hard" Materials

²⁶ High Sensitive "Soft" Materials

²⁷ Custom & Special Materials

5. تقسیم‌بندی بر اساس تک بلور و یا بس بلور بودن پیزوالکتریک ها

مواد پیزوالکتریک از این لحاظ به دو صورت کلی تک‌بلور و پلی کریستال تقسیم‌بندی می‌شوند. در اولی تشکیل تک سامانها و در دومی خاصیت فروالکتریک دلیل بروز پدیده پیزو است. هر یک مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. مزایای پلی کریستالها عبارت‌اند از:

- قیمت پایین، سهولت ساخت
- تهیه در ابعاد بزرگ و اشکال پیچیده
- عدم به‌وجود آمدن مشکلاتی نظیر صفحات کلیواژ که خاص تک کریستالهاست
- سختی بالا
- پایداری شیمیایی و فیزیکی

یکی از مزایای تک کریستالها نسبت به پلی کریستالها برای یک ماده خاص، داشتن بالاترین پلاریزاسیون خودبه‌خودی است.

معرفی انواع مواد پیزوالکتریک

پیزوالکتریک های تک کریستال و پلی کریستال، مجموعه وسیعی از مواد تک کریستال و پلی کریستال را شامل می‌شود که عمده ترین آنها عبارت‌اند از: نمک راشل و تارتاراتهای مربوطه،

آمونیم دی هیدروژن فسفات (ADP) و پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KDP) و مواد وابسته، اتیلن دی آمین تارتارات (EDT) و دی پتاسیم تارتارات (DKT) تری گلسین سولفات (T.G.S) و تری گلسین فلوریدات (TGF).

- آمونیم کادمیم سولفات،
- پلی ویلیدین فلوراید (PVDF) که گاهی نیز همراه با TrFE مطرح می‌شود،
- پلیمرهای جدید با خواص بهینه، مانند پلی آمیدها،
- لیتیوم سلنات $LiH_3(SeO_3)_2$ و نمکهای وابسته،
- استرانسیم باریم نیوبات (بصورت تک کریستال که معمولاً از روش چکراسکی تولید می‌شوند)،
- سرامیکهای با ساختار غیر پروسکایت مانند، متانیوبات سرب $Pb(NbO_3)_2$ با ساختار بلوری از نوع پایروکلر.

- سرامیک‌های با ساختار غیر پروسکایت مانند، سرامیک‌های بر پایه زیرکونیا (PZ) که دارای خواص برجسته‌ای هستند.
- تیتانات باریم (BaTiO_3) و مواد وابسته با ساختاری بلوری پروسکایت،
- سرامیک‌های بر پایه زیرکونات (مخصوصاً زیرکونات سرب)

پارامترهای مربوط به خواص پیزوالکتریک

در جدول (5)، علائم اختصاری مختلف بکار رفته در پیزوالکتریکها ارائه شده است که در ادامه نیز کلیات و مبانی محاسباتی هر یک به‌طور مختصر ارائه می‌شود.

در جامدات رابطه بین تنش و کرنش به‌صورت زیر برقرار است که در آن T تنش، Y مدول یانگ و S کرنش است.

$$T = YS$$

در پیزوالکتریک مستقیم رابطه بین اجزاء، به‌صورت زیر است:

$$D = dT$$

که در این رابطه، d ضریب بار پیزوالکتریک (واحد آن C/N است)، D چگالی بار سطحی (واحد آن C/m^2) و T تنش اعمالی (واحد آن Pa است) می‌باشد.

زمانی که اثر معکوس پیزوالکتریک مد نظر باشد رابطه بین اجزاء، به‌صورت ذیل در می‌آید:

$$S = dE$$

که در این رابطه، E میدان الکتریکی [V/M] S کرنش و d (ضریب بار پیزوالکتریک) است که برای هر دو اثر "مستقیم و معکوس" یکسان است.

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E}$$

پارامترهای دیگری که در تشریح ویژگیهای پدیده پیزوالکتریک مطرح است پارامتر g (ضریب ولتاژ پیزوالکتریک) است که به‌صورت ذیل تعریف می‌شود:

$$g = \frac{d}{\epsilon} = \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

که در این رابطه، ϵ ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریکی [F/M] ϵ_0 ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریکی خلأ [F/M] و ϵ_r ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریکی نسبی است (این پارامتر را گاهی به صورت K نیز نشان می‌دهند).

جدول (5)، علامت اختصاری هر خاصیت در پیزوالکتریکها.

عنوان انگلیسی	علامت اختصاری	خاصیت
Coupling factors	K	
Piezoelectric charge constants	d	
Piezoelectric voltage constants	g	
Dielectric constants	k	
Frequency constants	N	
Youngs modulus	Y	
Poission's ratio	μ	
Mechanical Q	Qm	
Dissipation factor	$\tan\delta$	
Curie point	Tc	
Density	ρ	

پارامترهای دیگر پیزوالکتریک که برخی اوقات مورد استفاده قرار می گیرند، یکی ثابت e است که تنش T را به میدان E مرتبط می سازد و h که کرنش S را به میدان E مربوط می کند:

$$T = -eE$$

$$E = -hS$$

ثوابت پیزوالکتریک را می توان به صورت مشتقات جزئی نیز نشان داد که در تنش ثابت (اندیس T)، میدان ثابت (اندیس E)، چگالی بار ثابت (اندیس D) یا کرنش ثابت (اندیس S) تعریف می شوند که روابط هر یک در زیر نشان داده شده است:

$$d = \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]_T = \left[\frac{\partial D}{\partial T} \right]_E$$

$$g = \left[\frac{-\partial E}{\partial T} \right]_D = \left[\frac{\partial S}{\partial D} \right]_T$$

$$e = \left[\frac{-\partial T}{\partial E} \right]_S = \left[\frac{\partial D}{\partial S} \right]_E$$

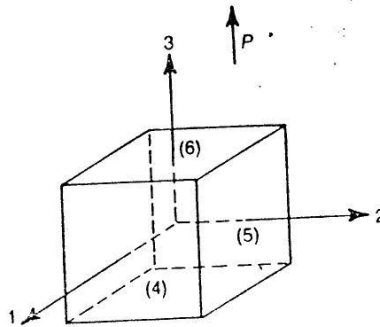
$$h = \left[\frac{-\partial T}{\partial D} \right]_S = \left[\frac{-\partial E}{\partial S} \right]_D$$

پارامتر دیگری که در تشریح خواص پیزوالکتریسیته مواد به کار می رود K و یا (ضریب تزویج الکترومکانیکی) است که به صورت ذیل تعریف می شود:

$$K^2 = \frac{\text{انرژی مکانیکی تبدیل شده به الکتریکی}}{\text{انرژی مکانیکی ورودی}} = \frac{\text{انرژی مکانیکی تبدیل شده به مکانیکی}}{\text{انرژی مکانیکی ورودی}}$$

به عبارت دیگر، K راندمان تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی در اثر مستقیم و انرژی الکتریکی به مکانیکی در اثر معکوس را نشان می دهد. معمولاً K از یک کوچک تر است زیرا انرژی مکانیکی و الکتریکی به طور کامل به یکدیگر تبدیل نمی شوند. برای مواد پیزوالکتریک هر چه K به عدد یک نزدیک تر باشد، مطلوب تر است.

از جمله مسائل مهم در بیان خواص و بررسی پارامترهای پیزوالکتریک در نظر گرفتن جهت کریستالوگرافی است که طرحواره آن در شکل (31) نشان داده شده است.



شکل (31): محورها و صفحات مرجع در پیزوسرامیک ها.

مطابق شکل (31) جهت پلاریزاسیون ماده، 3 و محورهای 1 و 2 جهات عمود بر آن هستند. صفحات 4، 5 و 6 نیز صفحات عمود بر محورهای 1، 2 و 3 می باشند که تنش برشی در آن ها رخ می دهد. برای تمامی پارامترهای پیزوالکتریک که در قسمت قبل تعریف شدند باید اثر جهات لحاظ شود. به طور کلی پارامترهای پیزوالکتریک با دو اندیس j مشخص می شوند. برای مثال پارامتر d به صورت d_{ij} بیان می شود. طبق قرارداد اندیس اول جهت مولفه الکتریکی و اندیس دوم جهت مولفه مکانیکی را نشان می دهد. i می تواند سه مقدار و j نیز شش مقدار داشته باشند. بنابراین برای ضریب d می توان 18 حالت مختلف را در نظر گرفت. اگر فرض کنیم که $d_{ji} = d_{ij}$ در این صورت سه حالت آن حذف می -

شود و همچنین به دلیل وجود محورهای تقارن در ساختار کریستالی از 15 حالات باقی مانده تعداد دیگری نیز حذف خواهند شد.

برای مثال پارامتر d_{33} مربوط به ضریب بار پیزوالکتریکی است که مؤلفه الکتریکی و مکانیکی هر دو آنها هم راستا با محور پلاریزاسیون باشند. بنابراین d_{31} نشان دهنده مؤلفه الکتریکی در راستای محور پلاریزاسیون و مؤلفه مکانیکی عمود بر آن باشد.

اگر تنش اعمال شده به قطعه پیزوالکتریک از نوع هیدروستاتیک باشد یعنی ماده پیزوالکتریک تحت یک فشار هیدروستاتیک قرار گیرد پارامتر d برای این حالت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d_h = d_{33} + 2 d_{31}$$

ضریب شایستگی یک ماده پیزوالکتریک که تحت تنش هیدروستاتیک قرار دارد به صورت حاصلضرب $dh.gh$ تعریف می‌شود (dh ضریب بار هیدروستاتیک و gh ضریب ولتاژ هیدروستاتیک هستند). هر چه مقدار آن بیشتر باشد عملکرد پیزوالکتریک مطلوب‌تر خواهد بود.

سرامیک های پیزوالکتریک

سر دسته سرامیک‌های پیزوالکتریک تیتانات باریم با ساختار پروسکایت است. با جایگزین کردن کاتیون‌هایی در مواضع A و B در ساختار پروسکایت، سرامیک‌های پیزوالکتریک دیگری نیز مانند $PbTiO_3$, $PbHfO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$ و ... و محلول‌های جامدی از این ترکیبات مثل تیتانات زیرکونات سرب^{۲۸} با فرمول کلی $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ است که با خواص متفاوت به دست می‌آیند. البته، سرامیک‌های پیزوالکتریک با ساختار غیرپروسکایت نیز وجود دارند. برای مثال $PbNb_2O_5$ که ساختار تنگستن برنز یا ساختار پایروکلر دارند. بررسی تمامی مواد مختلف، مجموعه‌ای مستقل را می‌طلبد. در اینجا فقط الگوی کلی، سرامیک‌های پیزوالکتریک بر پایه PZT را بررسی نموده و پس از آن به چند مورد عملی از سرامیک‌های حاوی PZT اشاره می‌شود.

پیزوالکتریک‌های تیتانات- زیرکونات سرب، $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

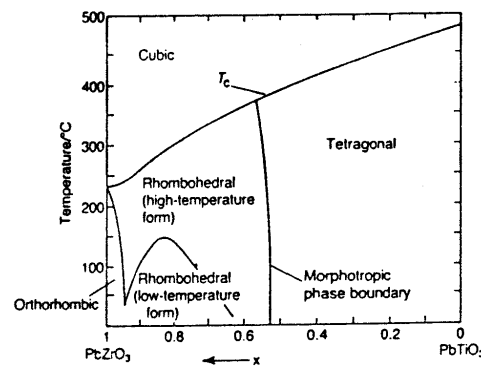
به این نوع پیزوالکتریک‌ها اختصاراً PZT می‌گویند که میزان Zr و Ti در سیستم‌های مختلف آن متفاوت است. ترکیبات PZT امروزه وسیع‌ترین کاربرد را در میان همه سرامیک‌های پیزوالکتریک به خود اختصاص داده‌اند. این پیزوالکتریک‌ها از ترکیب سه جزئی اکسید سرب، اکسید زیرکونیم و اکسید

²⁸ PZT

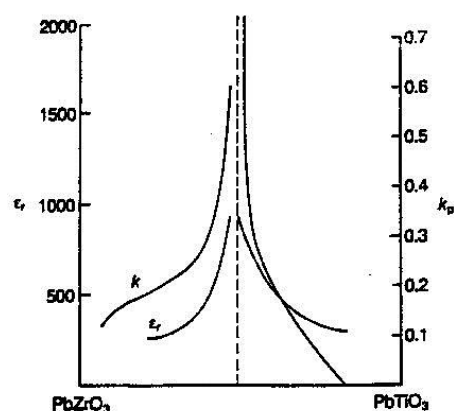
تیتانیوم به دست می‌آید که نمودار دوتائی آن (زیرکونات سرب و تیتانات سرب) در شکل (32) ارائه شده است. در این نمودار نشان داده شده است که زیرکونات سرب و تیتانات سرب دارای حلالیت کامل بوده و تشکیل محلول جامد می‌دهند. از طرفی این محلول جامد دارای پلی‌مرهای گوناگون است. با توجه به نسبت مولی و دیاگرام‌های فوق می‌توان نتیجه‌گیری کرد که محلولهای جامد پروسکایت PZT در یکی از سه ساختار $0 < X < 0.535$ تتراگونال و $0.53 < X < 0.92$ رومبوهدرال و $1 > X > 0.92$ اورتورومبیک متبلور می‌شود که همان X در سیستم PT است. بررسیها نشان داده است که ساختار رومبوهدرال PZ آنتی فروالکتریک است اما محلول جامد آن با تیتانات سرب، فازهای فروالکتریکی ایجاد می‌کند. در نمودارهای فوق، از مناطق بسیار مهم، مرز مرفوتروپیک است که مرز بین فازهای تتراگونال و رومبوهدرال است. در این مرز تغییر ساختار ناگهانی رخ می‌دهد. در سیستم PZT این تغییر فاز در نسبت ترکیبی تقریباً 50% $PbZrO_3$ و $PbTiO_3$ (تقریباً نسبت یک به یک) اتفاق می‌افتد که در آن ضریب تزویج و نفوذپذیری نسبی هر دو حداکثر مقدار را دارا هستند (شکل 33).

اثر جایگزینی اتمها در سیستم

علی‌رغم اینکه اثر جایگزینی اتم در یک سیستم موضوع پیچیده‌ای است ولی با توجه به مطالب مطرح شده در فصل مربوط به عیوب و جایگزینی اتمها و ناخالصی‌ها می‌توان کلیات اصول فوق را در ارتباط با ساختارهای پروسکایت نیز به کار برد. معمولاً افزودنی‌ها می‌توانند در کلیه مواضع و از جمله مواضع A, B در ساختار پروسکایت قرار گیرند که در همین راستا، افزودنی‌های به‌کاربرده شده در سیستم پروسکایت PZT در جدول (6) آورده شده‌اند.



شکل (32): نمودار دوتائی در سیستم $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$



شکل (33): مقادیر ضریب تزویج K_p و نفوذپذیری ϵ_r در محدوده ترکیبی PZT.

جدول (6): انواع افزودنی ها در ساختار پروسکایت PZT.

A - site donors	$Nd^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}$
B - site donors	$Sb^{5+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}$
A - site acceptors	Rb^{+}, K^{+}
B - site acceptors	$Cu^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

از جمله اثرات افزودنی ها تغییر خواص الکتریکی و دی الکتریکی سیستم است. در اثر جایگزینی، معمولاً جاهای خالی کاتیونی و آنیونی و یا اتم های بین نشینی حاصل می شود. تفاوت اصلی میان جاهای خالی اکسیژن و کاتیون در ساختارهای پروسکایت قابلیت تحرک آنهاست. با کنترل غلظت افزودنی ها (که در محدوده 5-0/05 اتمی است) و تشکیل عیوب اتمی خاص در سیستم، خواص نهائی آن قابل کنترل می شود.

اثر دیگر آنها مربوط می شود به اثر ممانعت کنندگی آنها از حرکت دیوار سامان، که منجر به تغییر نفوذپذیری، اتلاف دی الکتریکی و مکانیکی کاهش و میدان پس ماندزدا (E_c) می شود. برای مثال، دوپ کردن PZT با افزودنی های دهنده الکترون باعث کاهش غلظت جای خالی اکسیژن و در نتیجه کاهش عیوب تثبیت کننده می شود که این نیز منجر به کاهش سرعت پیرسازی می شوند. افزایش قابلیت تحرک دیواره باعث افزایش در نفوذپذیری، تلفات دی الکتریک، خاصیت الاستیک و ضرایب تزویج می شوند.

فناوری ساخت پیزوالکتریکها

ساخت قطعات پیزوالکتریک با استفاده از کلیه روشهای ساخت قطعات سرامیکی امکان پذیر است. مسئله مهم، قابلیت های هر روش، اقتصادی بودن و خواص نهایی موردانتظار در قطعه پیزوالکتریک است. فناوری پودر، از روشهای معمول در ساخت پیزوالکتریکهاست. بهینه سازی فرآیند ساخت قطعات از این روش و خصوصاً دستیابی به سیستمی هموزن، یکنواخت و عاری از فازهای ناخواسته و عیوب، از جمله مسائل کلیدی است. استفاده از روشهای تهیه پودر هر چه ریزتر در ساخت پیزوالکتریکها نیز مرسوم است. از روشهای شیمیایی، سل - ژل و حتی روشهای مکانیکی برای تهیه پودرهای هر چه ریزتر استفاده می شود. از روشهای شیمیایی و سل - ژل علاوه بر تهیه مواد اولیه، برای ساخت قطعات (لایه های ضخیم و نازک) نیز استفاده می شود. استفاده از فرآیندهای کامپوزیت سازی، خصوصاً فرآیندهای ساخت کامپوزیت پلیمر - سرامیک بسیار مرسوم بوده و از جمله روشهای بسیار توسعه یافته در صنعت پیزوالکتریک است. از آنجا که طراحی و شکل قطعه پیزوالکتریک بسیار حائز اهمیت است از روشهای نمونه سازی سریع هم استفاده می شود که در دهه های اخیر تحولی عظیم در ساخت قطعات پیزوالکتریک به وجود آورده است.

در مجموعه کلی فناوری ساخت قطعات مهندسی از پیزوالکتریک علاوه بر مسئله ساخت خود قطعات پیزوالکتریک، مسائل جانبی ولی حیاتی و مهم مطرح است که باید مورد توجه قرار گیرد. این مسائل در طراحی نهایی قطعات و کارکرد محصول نهایی بسیار حائز اهمیت دارند که عبارت اند از:

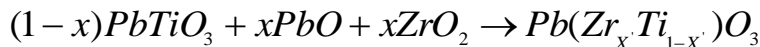
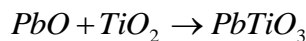
- اتصال قطعات به یکدیگر،
 - کنترل لایه های واسط در طراحی سیستمها،
 - کنترل کیفی محصول نهایی،
 - شبیه سازی کامپیوتری مدلها و فرآیندها،
 - کاهش هزینه های تولید (مسئله رقابت در سطح جهان)،
 - به کارگیری ایده های نو در تولید و کاربردی کردن نتایج تحقیقات.
- در تمامی زمینه های فوق اعم از فناوری های ساخت و زمینه های کاربردی، تحقیقات گسترده ای در جریان است. رقابت بین مراکز مختلف در جهان نیروی محرکه این امر است. به خصوص در دو دهه گذشته در زمینه های زیر فعالیت های فراوان و چشم گیری صورت گرفته است که نتایج جالبی نیز دربر داشته است. این زمینه ها عبارت است از:
- بهینه سازی فناوری های ساخت معمولی،

- بهینه‌سازی فناوری لایه‌های ضخیم و نازک،
- تولید کریستالهای مایع^{۲۹}،
- ساخت مواد مرکب،
- به‌کارگیری هر چه بیشتر نتایج نانو تکنولوژی در ساخت پیزوالکتریک‌ها،
- استفاده از روشهای نمونه‌سازی سریع.

بررسی مکانیزمهای تشکیل محلول جامد PZT در واکنش حالت جامد و اثر پارامترهای

مختلف

با توجه به نوع مواد اولیه مصرفی و فرآیند انتخابی، واکنشهای مختلفی ممکن است در طی عملیات حرارتی و زینترینگ صورت گیرد. اگر فرض کنیم که مواد حاوی ترکیبات سرب (PbO)، زیرکونیا (ZrO₂) و تیتان (TiO₂) به همراه مواد جزئی دیگر در فرمولاسیون اولیه به کار رفته باشند، واکنشهای زیر جهت رسیدن به PZT پیشنهاد شده است. در این زمینه، تحقیقات مختلفی انجام شده است و مشخص نموده است که طی این واکنشها، فرآیند پیش می‌رود:



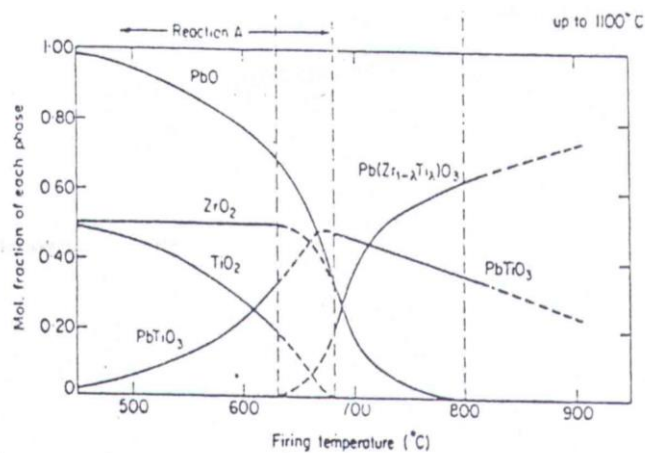
اعتقاد بر این است که ابتدا PbO به درون TiO₂ مهاجرت می‌کند و تیتانات سرب تشکیل می‌شود. سپس از واکنش بین تیتانات سرب و دیگر اجزاء، PZT تشکیل می‌گردد. کلیات مراحل واکنشی و نتایج حاصل در شکل (34) نشان داده شده است. البته نظرات دیگری نیز در این زمینه وجود دارد که مرحله بندی دیگری را پیشنهاد می‌کند ولی نتیجه نهائی آنها یکی است. در خصوص روند پیشرفت واکنشهای فوق، اختلاف نظر زیادی بین محققان وجود دارد که به نظر می‌رسد با توجه به نوع مواد اولیه مصرفی، نرخ گرمایش و پارامترهای دیگر، این اختلافات منطقی باشند. یکی از مهم‌ترین موانع تولید ریز ساختار خوب تبخیر سرب از سیستم است که کنترل خواص نهایی را مشکل می‌کند. چند راه برای کنترل آن پیشنهاد شده است.

²⁹ Liquid-Crystals

شکل دادن با چگالی بالا که میزان فرار سرب را کاهش می دهد. راه حل دیگر استفاده از مقادیر اضافی از ترکیبات حاوی سرب است که در صورت تبخیر هم استکیومتری سیستم بر هم نخورد. البته کنترل این مسئله بسیار حائز اهمیت دارد.

پارامترهای مؤثر بر زینترینگ قطعات PZT:

پارامترهایی همچون چگالی خام، دمای زینترینگ، اتمسفر زینترینگ و زمان زینترینگ؛ نرخ گرمایش، نوع و مقدار افزودنیها بر خواص تأثیر دارند. در تحقیقات وسیعی که در این زمینه صورت گرفته، انواع افزودنیها بر اساس شعاع یونی و ظرفیت آنها به کار گرفته شده است.



شکل (34): واکنشهای بین اجزاء در تشکیل PZT

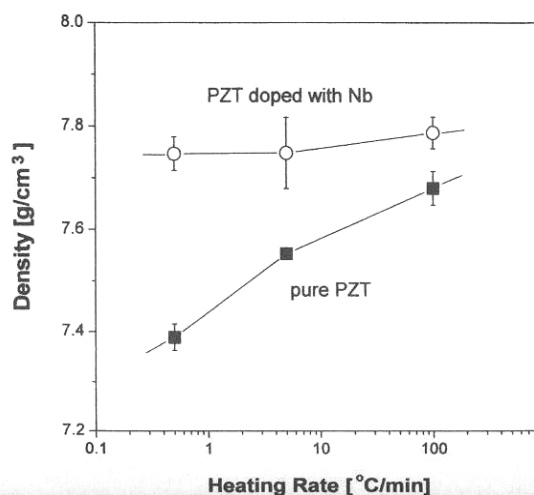
همان طور که گفته شد افزودنیها را می توان به سه گروه جانشینی با ظرفیت یکسان، با ظرفیت بیشتردهنده الکترون و با ظرفیت کمتر پذیرنده الکترون تقسیم کرد:

1. در گروه اول جایگزینی های هم ظرفیت منجر به تغییر انرژی کرنشی داخلی و تغییر برخی خواص فیزیکی و قابلیت زینتریگ سیستم می شوند.
 2. جایگزینی های با ظرفیت بالا تر تشکیل لایه فرعی دهنده (Donor) می دهند.
 3. جایگزینی های با ظرفیت کمتر تشکیل لایه فرعی گیرنده (Acceptor) می دهند.
- Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Zr^{2+} که ظرفیت برابر Pb^{2+} دارند جزء گروه اول بوده و نقطه کوری را کاهش می دهند. البته اتم ها می توانند جایگزین مراکز اتمی B هم شوند.

یونهای Nb^{5+} ، Ta^{5+} ، Sb^{5+} ، W^{6+} که جایگزین موقعیتهای شبکه‌ای B و La و Th ، Nd و Bi که جایگزین موقعیتهای شبکه‌ای A می‌شوند جزء گروه 2 می‌باشند. مثلاً Nb^{5+} وقتی جایگزین Zr ، Ti می‌شود، خنثایی الکتریکی از طریق Nb^{5+} با ایجاد جاهای خالی شبکه‌ای برقرار می‌شود که باعث کاهش اندازه دانه و افزایش چگالی می‌شود. البته ناخالصی‌های فوق اثرات دیگری هم دارند از جمله، افزایش مقاومت دی‌الکتریکی، افزایش اتلاف دی‌الکتریک، کاهش پتانسیل پیری در جسم و تغییر شکل منحنی حلقوی سیستم و جلوگیری از رشد دانه‌ها. در شکل (35)، اثر نرخ گرمایش در حضور و عدم حضور Nd بر چگالش نهائی PZT نشان داده شده است.

جایگزینی اتم‌های با ظرفیت کمتر که منجر به تشکیل لایه فرعی گیرنده در باند ممنوعه می‌شوند که این نیز خواص سیستم را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با جایگزینی یونهای Na^+ ، K^+ به جای Pb^{2+} یا یونهای نظیر Fe^{3+} ، Sc^{2+} ، Mg^{2+} به جای Zr ، Ti^{4+} می‌توان تغییرات زیر را در PZT وجود آورد.

- الف) تغییر مقاومت الکتریکی،
- ب) کاهش ثابت دی‌الکتریکی،
- ج) کاهش اتلاف دی‌الکتریکی
- د) افزایش میدان پسماندزا،
- ه) قطبی شدن سخت‌تر.



شکل (35): اثر نرخ گرمایش بر چگالی PZT.

کاربردهای فروالکتریسیته و پیزوالکتریسیته

سرامیک‌های پیروالکتریک و فروالکتریک که اهمیت فوق‌العاده‌ای دارند، به صورت گسترده‌ای در فناوری مدرن امروزی استفاده می‌شوند. در صنایع مدرن کاربردهای فراوانی برای این مواد پیشنهاد شده و نمونه‌های مختلفی نیز طراحی و ساخته شده‌اند. از آن جمله می‌توان به زمینه‌های کلی زیر به اشاره کرد.

- مبدل انرژی مکانیکی به جریان الکتریکی،
- مبدل جریان الکتریکی به انرژی مکانیکی،
- مبدل جریان الکتریکی به انرژی مکانیکی و سپس به جریان الکتریکی،
- مبدل جریان الکتریکی به انرژی حرارتی و بالعکس،
- تبدیل سیگنالها و علائم الکتریکی و نوری به یکدیگر،
- صافی‌ها (در سیستم‌های الکتریکی - نوری و غیره).

از PZT در تجهیزات فضاپیماها گرفته تا دستگاه‌های امور امنیتی و پزشکی استفاده می‌شود. از جمله کاربردهای مهم قطعات PZT می‌توان به سه گروه عمده تولید پالس الکتریکی، ایجاد جابه‌جایی (محرك³⁰ها یا راه‌اندازها) و کاربردهای فرکانس بالا اشاره کرد.

کاربردها شامل مبدل‌های گرمافون، فیلترهای عبوری بانندی، خطوط تأخیر صوتی، سونار، ترانسفورماتورهای افزایشده و لتاژ بالا، تمیزکننده‌های آلتراسونیک، بازرسی غیرمخرب صنعتی، کاربردهای آلتراسونیک پزشکی، ساعتها و شتاب‌سنج‌هاست.

یک استفاده مهم پیروالکتریکها در ایجاد و دریافت امواج صوتی است. کاربرد این مواد از ابزارها و تجهیزات اولتراسونیک برای عمق‌یابی در دریا و پیدا کردن محل تجمع ماهی‌ها تا تجهیزات ردیاب زیردریایی‌ها را شامل می‌شود. مثلاً در دماغه زیردریایی³¹ از مواد پیروسرامیک که همگی به صورت دیسک‌هایی با قطر 4 اینچ و ضخامت 0.25 اینچ هستند استفاده شده است که این فناوری، زیردریایی را به حرکت سریع، آرام و بی‌صدا در میان آب قادر می‌سازد. کاربردهای دیگر، اثر پیروالکترسیته در برشکاری، جوشکاری و عیب‌یابی داخل قطعات فلزی صنعتی است. جدیدترین کاربردهای این مواد در چاپگرهای جوهری (ink-jet) است. پیرو و پیروالکتریکها و بالطبع پیروسرامیک‌ها اجزای کلیدی موردنیاز برای ساخت قطعات پیشرفته و سیستم‌های کارآمد را تشکیل خواهند داد.

³⁰ - Actuator

³¹ Trident

زمینه های کاربردی

- حافظه های فروالکتریک به صورت DRAM,FRAM در انواع میکروماشینهای مینیاتوری و میکروموتورهای التراسونیک و غیره،
- حسگرها شتابسنج،
- موتورهای پیزوالکتریک مصرفی در استاتورها،
- میکروالکترومکانیکهای MEMS (اکثراً بر پایه سیلیکون)،
- سنسورهای گازی و دمائی،
- آشکارسازهای اشعه،
- انواع مبدلها،
- انواع الکترودها،
- الکترولیتهای پیل سوختی،
- رطوبت سنجها،
- انواع فیلترها،
- انواع جرقه زنها،
- انواع پاک کننده های التراسونیک،
- انواع میکروفونها،
- انواع آشکارسازها و دیتکتورها در تجهیزات پزشکی،
- انواع آمپلی فایرها،
- انواع افزایش دهنده های فرکانس.

انواع، خواص و کاربرد قطعات PTCR

رابطهٔ دما و مقاومت برای همهٔ مواد به خوبی مشخص می‌باشد، اما ماهیت و طبیعت این وابستگی، بین مواد مختلف متفاوت است. با وجود اینکه مقاومت فلزات با افزایش دما زیاد می‌شود، مقاومت نیمه هادی‌ها و عایق‌ها معمولاً به صورت نمایی کاهش می‌یابد. یعنی ضریب دمایی تغییرات آنها متفاوت و نوعاً عکس هم است. این ضریب، پایه و اساس بسیاری از قطعات و سنسورها (مقاومتهای حساس به حرارت) است که در زندگی روزمرهٔ انسان کاربرد فراوان دارد. اصطلاح "ضریب حرارتی منفی" (NTCR)^{۳۲} و "ضریب حرارتی مثبت" (PTCR)^{۳۳} اشاره به برخی از این قطعات دارد که مقاومت آنها با افزایش دما کاهش و یا افزایش می‌یابد.

اولین مقاومت حساس به حرارت با خاصیت NTC را در سال 1883 فارادی در سولفید نقره مشاهده کرد. در دههٔ 1950 میلادی چند ترمیستور PTC بر پایهٔ سرامیکهای تیتانات باریم کشف شد که مقادیر ضریب دمایی مقاومت (TCR) بالاتری نسبت به فلزات داشتند. نکتهٔ حائز اهمیت این بود که این خاصیت به رفتار مرزدهانه در این مواد باز می‌گردد پس از آنکه محققین رفتار فروالکتریک را به دست آوردند، توانستند از طریق نیمه‌هادی کردن آن‌را کنترل کنند. پیش بینی عملکرد سنسورها و سرامیکهای مشابه مستلزم شناخت روابط بین خواص الکتریکی سرامیکها و متغیرهایی همانند ترکیب، دما، اتمسفر و ریز ساختار که اهمیت فراوانی دارد.

سرامیکهای اکسیدی خصوصیات ویژه‌ای دارند که آنها را برای کاربردهای حرارتی الکتریکی (ترموالکتریکی) و به‌عنوان حسگر بسیار جذاب می‌کند. یکی از این عوامل حساسیت به شرایط اکسیداسیون و احیایی و یا انحرافات دمایی است.

آشنایی با مواد با خاصیت PTCR و NTCR

ترمیستورها مقاومت یا مقاوم حساس به دما^{۳۴} (T.S.R) هستند که آنها را در خانوادهٔ مواد هوشمند غیرفعال^{۳۵} یعنی موادی که قابلیت پاسخ به تغییرات شرایط محیطی را دارند، قرار می‌دهد. یکی از مشخصه‌های مهم ترمیستورها که آنها را از دیگر مواد متمایز می‌کند ضریب دمایی آنهاست، در فلزات برخلاف نیمه هادیها که هدایت بالایی دارند، مقاومتشان با افزایش دما به صورت آهسته و خطی با دما

³² Negative Temperature Coefficient of Resistance

³³ Positive Temperature Coefficient of Resistance

³⁴ Thermally Sensitive Resistors

³⁵ Passive Smart Materials

افزایش می‌یابد درحالی‌که مقاومت ویژه نیمه‌هادیها به صورت توانی با دما کاهش پیدا می‌کند. در گروهی از نیمه‌هادیها، رفتار مقاومتی بر حسب دما مشابه فلزات است (حداقل در محدوده خاصی از دما) لکن، درصد تغییرات در این نیمه‌هادیها بیشتر از فلزات است. تقسیم‌بندی‌های مختلفی را برای ترمیستورها می‌توان ارائه کرد. از نظر ترکیبی ترمیستورها به سه دسته فلزی، پلیمری و سرامیکی تقسیم می‌شوند. از نظر رفتار حرارتی، ترمیستورها به دو دسته PTCR و NTCR تقسیم می‌شوند؛ ترمیستورهای با ضریب دمایی مثبت و ضریب دمایی منفی.

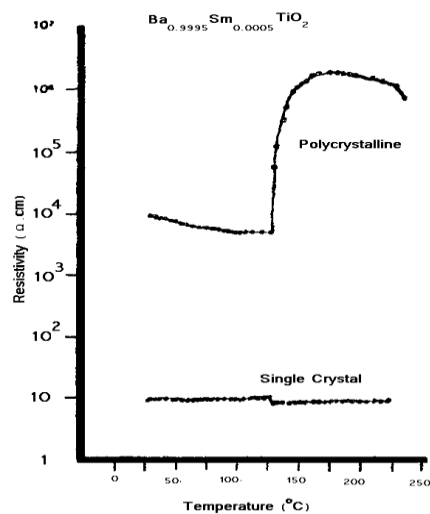
بررسی رفتارهای الکتریکی سرامیکهای با خاصیت PTCR

در این قسمت رفتارهای الکتریکی نمونه‌های PTC بر پایه $BaTiO_3$ مورد بررسی قرار می‌گیرد. این ماده یکی از مهم‌ترین مواد سرامیکی است که از محلول جامد دو اکسید TiO_2 و BaO تشکیل می‌شود و دارای پلی‌مرهای متعدد است که دو ساختار مهم آن مکعبی و تتراگونال است. به طوری‌که در بالای دمای کوری ($125^{\circ}C$) به شکل مکعبی متقارن می‌باشد و در زیر این دما دارای ساختار تتراگونال و بدون تقارن مرکزی است که عامل ایجاد خاصیت پلاریزاسیون است. ضریب دمایی بالای این نوع سرامیک نشأت گرفته از سه عامل اصلی زیر است:

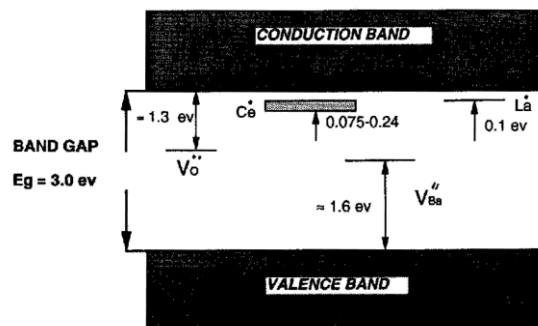
- نیمه‌هادی بودن ترکیب که باعث افت شدید مقاومت، در محدوده وسیعی از دما می‌شود،
- انتقال ساختار از حالت تقارن مرکزی به حالت بدون تقارن مرکزی،
- رفتار فروالکتریک و تغییر سریع در خواص دی‌الکتریکی در حوالی کوری.

برای آشنایی با ساختار و خواص تیتانات باریم و مخصوصاً رفتار فروالکتریک سیستم و استحاله‌های پلی‌مریک آن به قسمتهای قبلی رجوع شود.

بر طبق یافته‌های بسیاری از محققان، در تک‌کریستالهای $BaTiO_3$ ، اثر PTCR مشاهده نمی‌شود ولی وقتی سیستم به صورت پلی‌کریستال باشد، اثر PTCR از خود نشان می‌دهند شکل (36)، نتیجه منطقی این مشاهدات این است که این اثر یک اثر مرز دانه‌ای است که در پلی‌کریستالها بروز می‌دهند. این نکته نیز جالب است که چگونه قبل از دمای کوری سیستم به صورت NTC رفتار می‌کند. اولاً این ماده در حالت خاص عایق الکتریکی محسوب می‌شود که طر حواره ساختار نواری آن به-همراه ایجاد بندهای فرعی توسط افزودنی‌ها در شکل (37) نشان داده شده است.



شکل (36): رفتار مقاومتی تک کریستال و پلی کریستال BaTiO_3 .



شکل (37): طرحواره ساختار نواری به همراه ایجاد بندهای فرعی توسط افزودنی‌ها.

همان‌طور که اشاره شد این مواد در اثر عبور جریان الکتریکی، مقاومتی از خود نشان می‌دهند که مقدار این مقاومت با دما متغیر است. از این خاصیت ماده می‌توان برای کاربردهای سوئیچینگ و کنترل خودکار دما و یا مقاومت استفاده کرد. از آنجا که سیستم در دو محدوده PTC و NTC از نظر شیب

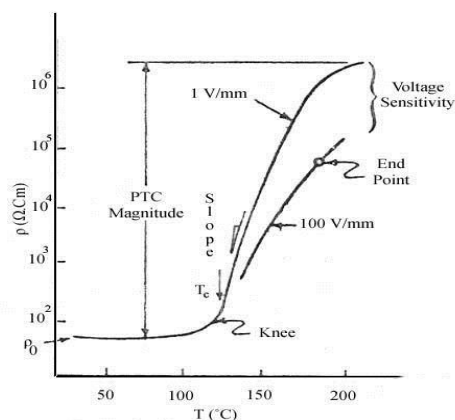
دما - مقاومت منفی و مثبت است (شکل 38). اگر سیستم را طوری طراحی کنیم که انتقال مورد نیاز در فرآیند سوئیچینگ با انتقال در دمای کوری (TC) در کنار هم قرار گیرند می توان مصارف عمده ای را از این فرآیند علمی در صنایع به وجود آورد. در منحنی دما - مقاومت، چندین نقطه و منطقه مهم وجود دارد که عبارت اند از:

1. نقطه نهایی که مربوط به تعادل حرارت ایجاد شده در قطعه با حرارت انتقال یافته از قطعه به محیط اطراف خود است. بررسیها نشان داده است که این نقطه تقریباً در نزدیکی دمای کوری سیستم است.
2. محدوده PTC $[\log(R_{\max}/R_{\min})]$ که هرچه اختلاف حداکثر و حداقل بیشتر باشد قابلیت کاری و ضریب اطمینان بیشتر می شود.
3. حساسیت ولتاژ $\log[R_{\min}/R_{RT}]$ که نشانگر رفتار سیستم در ناحیه با مقاومت منفی است.
4. دمای کوری که تقریباً نشان دهنده دمای سوئیچینگ است.
5. شیب منحنی دما - مقاومت در بالای دمای کوری، که با دو عامل ولتاژ اعمالی و مواد افزودنی قابل کنترل است.

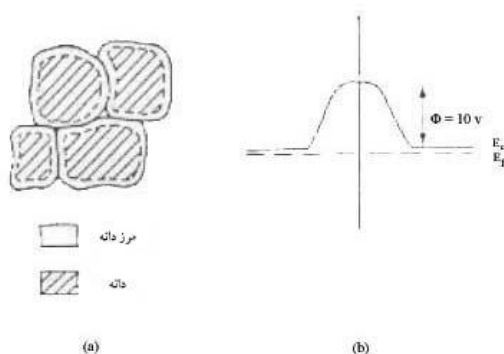
مکانیزم فیزیکی افزایش ناگهانی مقاومت به این ترتیب است که در هنگام سرمایش از دمای تف جوشی، جاهای خالی باریم که به عنوان پذیرنده³⁶ عمل می کنند از مرزدانه به سمت دانه نفوذ می کنند و حاملین بار الکتریکی را که در دماهای بالا تولید شده اند خنثی می کنند و به دام می اندازند. بدین ترتیب یک ناحیه عایق در اطراف دانه تشکیل می دهند که به صورت لایه نازک در اطراف مرز دانه ایجاد شده و یک لایه تخلیه الکتریکی³⁷ ایجاد می گردد. وجود مکانهای پذیرنده الکترن که ناحیه عایق را به وجود آورده، به اضافه مکانهای بخشنده یونیزه نزدیک مرز، باعث ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی می گردد. بنابراین الکترونها باند هدایت هنگام حرکت از داخل دانه به سمت مرز دانه با یک سد انرژی پتانسیل بزرگ به ارتفاع مشخص Φ در شکل (39)، برخورد می کند که گذشتن از این ناحیه احتیاج به انرژی بالایی دارد. انرژی لازم برای غلبه بر این سد در دمای پایین به وسیله انرژی پلاریزاسیون تأمین می شود (زیر دمای کوری) و تا دمای معینی ادامه می یابد.

1- Acceptor

2-Depletion layer



شکل (38): منحنی دما - مقاومت در قطعات PTC.



شکل (39): تشکیل سد شاتکی در مرز دانه‌ها در سرامیکهای PTCR

افزایش دما باعث کاهش پلاریزاسیون شده و در نتیجه اثر پلاریزاسیون به تدریج کم می‌شود. به مرور با افزایش دما به دمای انتقال یا همان دمای کوری می‌رسیم. هرچه به دمای کوری نزدیک‌تر شویم اثر پلاریزاسیون کاسته می‌شود و با عبور از T_c سیستم به ساختار مکعبی تبدیل خواهد شد که ساختار آن متقارن است. با توجه به اینکه مرز دانه همچنان به عنوان یک عایق و یا نیمه هادی عمل می‌کند، اما چون پلاریزاسیون وجود ندارد، سد پتانسیل موجود در مرز دانه کنترل کننده شده و مقاومت سیستم افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، در بالای دمای کوری که پلاریزاسیون به سمت صفر میل می‌کند، مقاومت مرزدانه‌ای خود را نشان می‌دهد.

نگاه ساختاری به این پدیده از مکانیزم تغییرات مقاومت - دما بدین ترتیب صورت است که اگر چند ذره را در نظر بگیریم مابین ذرات توسط مرز دانه‌هایی پوشیده شده است. همان‌طور که گفته شد در برابر هدایت ذرات در مرزدانه مانع بزرگی برای هدایت به وجود می‌آید که به خاطر ساختار متفاوت در مرز دانه و پدیده جدایش فازی، تمرکز ناخالصیها در مرزدانه‌هاست. لذا در مرز دانه‌ها سد پتانسیلی تشکیل می‌شود و هر زوج دانه شرایط نیمه هادی - عایق - نیمه هادی و یا هادی - هادی - نیمه هادی به خود می‌گیرد. تقویت کننده‌های با ظرفیت چندگانه ($3+$ و $5+$) مانند Nb, Ce, Sb, La, Y با جایگزینی در مکانهای Ba و Ti کنترل کننده خاصیت نیمه هادی بوده و موجب تغییر مقاومت سیستم می‌شوند. به همین دلیل هم‌وزن‌سازی ساختار، بسیار حائز اهمیت دارد. بهترین روش برای هم‌گن‌سازی و ساخت ترمیستور PTC روشهای سل ژل، هم رسوبی و خشک کردن پاششی^{۳۸} می‌باشد. نتیجه به‌کارگیری این روشها به‌دست آوردن ساختار بسیار همگن و یکنواخت، توزیع مناسب ناخالصی تقویت کننده و سیستم تکفاز است.

گفته شده است که در هنگام سرمایش از دمای تف جوشی جاهای خالی باریم که به عنوان پذیرنده عمل می‌کنند از مرزدانه به سمت دانه نفوذ می‌کنند و حاملین بار آزادی را که در دماهای بالا تولید شده‌اند خنثی می‌کنند و به دام می‌اندازند. بدین ترتیب، یک ناحیه عایق در اطراف دانه تشکیل می‌شود که به صورت مقطعی نازک در اطراف مرزدانه که حاملین بار در آن تخلیه می‌گردد، می‌باشد. وجود مکانهای پذیرنده الکترون که ناحیه عایق را به وجود آورده و به اضافه مکانهای بخشنده یونیزه نزدیک باعث ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی می‌شود. بنابراین الکترونها باند هدایت حرکت کننده از داخل دانه به سمت مرزدانه با یک سد پتانسیل بزرگ به ارتفاع Φ برخورد می‌کنند که گذشتن از این ناحیه احتیاج به انرژی بالایی دارد. این اثر بالاتر از دمای کوری (که مطابقت پیوسته با دمای سوئیچ دارد) ایجاد می‌شود و تا دمای معینی ادامه می‌یابد. از نکات قابل توجه تأثیر افزودنی‌هایی از اکسید فلزات واسط است که با حالت پذیرنده‌ای که دارند باعث افزایش ارتفاع سد پتانسیل می‌گردند و عمق لایه تخلیه‌ای را افزایش می‌دهند. برای رسیدن به رفتار PTCR بهتر باید ریزساختار و اکسیداسیون حین سرمایش مرزدانه در فرآیند تف جوشی و مقدار ناخالصی‌ها و فشار گاز اکسیژن کنترل شود تا تخلیه حاملین بار آزاد بهتر صورت گیرد و عمق لایه تخلیه و ارتفاع Φ افزایش یابد.

فرمولاسیون و ساخت سرامیکهای PTCR

برای سنتز پودر تیتانات باریم مصرفی در ساخت قطعات PTC روش‌های متعددی وجود دارد. از جمله روش حالت جامد، روش‌های شیمیایی تر شامل هم‌رسوبی و سل-ژل که هر یک از این روش‌ها مزایای خاص خود را دارد. پودر تیتانات باریم به صورت سنتی از کلسیناسیون مخلوطی از کربنات باریم و دی‌اکسید تیتانیم در دمای حدود 1100-1200 درجه سانتیگراد به دست می‌آید. به منظور سرعت بخشیدن به نفوذ حالت جامد بین پودرهای واکنش دهنده، به دماهای در محدوده ذکر شده نیاز می‌باشد. چون مواد با اندازه نانو خواص و ویژگی‌های غیرمعمولی را در مقایسه با مواد رایج از خود بروز می‌دهند لذا به دست آوردن پودر نانوی تیتانات باریم به مرور مهم و مهم‌تر شده و تحقیقات و مطالعات بسیاری در این زمینه صورت می‌گیرد. طی سالهای اخیر روش سل-ژل به خاطر توانایی تولید ذرات با ابعاد نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در حالی که دمای واکنش در مقایسه با روشهای دیگر بسیار پایین است و به خصوص افزودن افزودنی‌ها در مقایسه با روشهای مرسوم حالت جامد بسیار راحت‌تر و دقیق‌تر صورت می‌گیرد. تمامی این تغییرات باعث بهبود خواص پودر تیتانات باریم شده و خواص و فرآیندهای آن را بهبود می‌بخشند. البته این روشها و فرآیندها معایب و عواقب مخصوص به خود را دارند. عمده‌ترین روشهای معمولی عبارت‌اند از:

• روش حالت جامد

در این روش معمولاً مخلوطی از اکسیدها یا نمک‌های آنها را با نسبت‌های مشخص توزین و مخلوط می‌کنند و پس از کلسیناسیون و آسیاب، با پرس شکل می‌دهند و سپس زینتر می‌کنند. به منظور رسیدن به استوکیومتری دقیق و محصولی تک‌فاز در واکنشهای حالت جامد، رعایت نکات زیر ضروری است:

1. محاسبه دقیق مقدار مواد اولیه مصرفی با توجه به معادلات شیمیایی انجام شده برای تشکیل فاز مورد نظر،
2. توزین دقیق و دانه بندی مناسب،
3. هموزنیته مناسب در فرآیند اختلاط مواد اولیه

• فرآیند مکانیکی - شیمیایی

با انجام فرآیندهای مکانیکی - شیمیایی بر روی نمک‌های برخی از فلزات، می‌توان پودرهای کامپوزیتی با ابعاد نانومتری تهیه کرد. پودرهای تولید شده بدین روش، ساختار یکنواخت و خواص مکانیکی مناسبی دارد.

• روشهای سنتز شیمیایی

مطالعات انجام شده در زمینه علم سرامیک در دو دهه گذشته بیانگر این مطلب است که روش های شیمیایی در تولید مواد الکترونیک، توجه زیادی را به خود جلب نموده اند. روش های شیمیایی امکان کنترل بهتر خواص را به ما می دهند برای مثال حالت تجمع ذرات، همگنی شیمیایی و خلوص که خواص الکتریکی را تحت تاثیر قرار می دهند و همین طور ساخت پودرهای سرامیکی مصرفی در قطعات الکترونیکی با ویژگیهای خاص از جمله این یافته هاست.

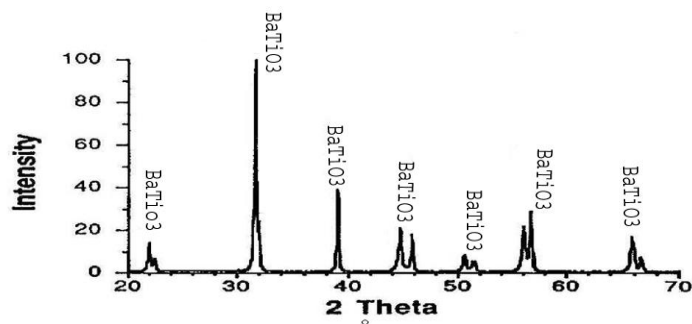
فرآیند ساخت معمولی - روش حالت جامد

معمول ترین روش تولید قطعات PTCR، روش واکنش حالت جامد و استفاده از فرآیند پودر است. در این روش، مواد به صورت پودری شکل انتخاب و پس از کنترل دانه بندی، اختلاط از واکنش آنها ترکیبات مورد نظر شکل می گیرد مانند واکنش BaCO_3 و TiO_2 که تیتانات باریم حاصل می شود. مراحل پیشنهاد شده بدین صورت است که واکنش در هوا با تشکیل ابتدایی BaTiO_3 در مرز دانه های BaCO_3 - TiO_2 آغاز شده و با فرآیند دیفوزیونی پیش می رود. با پیشرفت واکنش، BaTiO_3 و BaCO_3 واکنش داده و Ba_2TiO_4 را تشکیل می دهند تا BaCO_3 کامل مصرف شود. سپس باقیمانده TiO_2 با Ba_2TiO_4 ، BaTiO_3 را تشکیل می دهند. عدم واکنش کامل Ba_2TiO_4 باعث غیرهمگن شدن فازها می شود. درجه حرارت و زمان را باید طوری کنترل کرد که فرآیند تا انجام واکنش کامل و تشکیل سیستم تک فاز پیش می رود. واکنش کامل در زیر 1200 درجه سانتیگراد تنها در زمانهای بسیار طولانی امکان پذیر است. معمولاً دمای زینتر از 1350 درجه به بالا پیشنهاد می شود.

واکنش های ناقص، سبب ایجاد فازهایی مثل Ba_2TiO_4 ، BaTi_3O_7 و غیره می شود. به خصوص Ba_2TiO_4 به خاطر جذب رطوبت مضر است. معمولاً تهیه تیتانات باریم با حداقل مقدار Ba_2TiO_4 مشکل بوده و نیازمند کنترل دقیق فرآیند است. با استفاده از روش تفرق با اشعه X می توان فازهای ناخواسته را در BaTiO_3 شناسایی کرد. برای مثال عملی در بررسی برخی از نمونه ها، تشکیل فاز پلی تیتانات باریم گزارش شده است که علت وجود فاز پلی تیتانات، $(\text{B6})\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ که در دمای 1332°C رخ می دهد شکل (40)، وجود تیتان اضافی و عدم همگنی پودر اولیه و غیریکنواختی شیمیایی TiO_2 در پودر اولیه است. یکی از اثرات مشهود حضور این فاز، به تعویق انداختن زینترینگ

است زیرا با تشکیل این فاز راه‌های نفوذ اتمها بسته می‌شود و از انجام فرآیند زینترینگ ممانعت به عمل می‌آید.

پس از انتخاب فرمولاسیون و تعیین مواد اولیه مورد نیاز، با توجه به کاربرد و دقت کاری قطعه، آماده-سازی مواد اولیه صورت گرفته و با پرس، شکل‌دهی قطعات انجام می‌شود. از هر دو روش خشک یا تر برای اختلاط استفاده می‌شود. پودر یکنواخت و همگن به دست آمده از آسیاب را با مقداری چسب مخلوط و یا رطوبت آماده پرس می‌کنند. در روش تر، مخلوط پودری را با آب یا حلال‌های دیگر و چسب مخلوط کرده و پس از آسیاب، دوغاب را با استفاده از روش پاششی یا روش‌های دیگر به پودری با اندازه دانه‌های مناسب و رطوبت مورد نظر تبدیل می‌کنند. اضافه کردن چسب باعث چسبندگی دانه‌ها در طول فرآیند پرس می‌گردد و باعث تراکم بالا کمتر است. اضافه کردن چسب، باعث آلودگی و ناخالصی در ترکیب نمی‌شود زیرا چسب در دماهای بالا در اثر حرارت از بدنه خارج می‌شود. توزیع اندازه ذرات مناسب برای رسیدن به حداکثر تراکم و فشردگی لازم است.

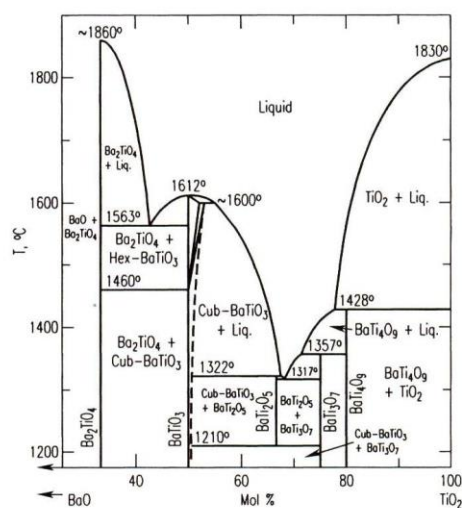


شکل (40): الگوی تفرق اشعه X برای $BaTiO_3$ خالص.

عدم کنترل فرآیند پرس، منجر به غیریکنواختی، انقباضات ناهمگن و تنش‌های اضافی در طول فرآیند، یا شکل‌گیری عیوب دیگر می‌شود.

روش‌های دیگری هم برای ساخت قطعات PTC وجود دارد، مثل ریخته‌گری تزریقی، ریخته‌گری نواری و یا اکستروژن که برای تولید هیترهای لانه زنبوری، قطعات تیوبی شکل، فیلم‌های نازک یا ضخیم بر روی زیر لایه‌ها و تولید المنت‌های نازک و پهن به کار می‌روند.

زینترینگ و عملیات حرارتی این قطعات در سه مرحله صورت می‌گیرد. خروج رطوبت و سوختن چسب‌ها و مواد آلی در مرحله اول صورت می‌گیرد. در اینجا سرعت گرم‌شدن باید آرام باشد تا عیوبی مثل تاب، ترک، باد کردگی و ... به وجود نیاید. در مرحله دوم ابتدا فاز مایع و مذاب (از طریق واکنشهای یوتکتیک و پری‌تکتیک) تشکیل می‌شود که به‌عنوان شروع مرحله اول، زینترینگ نقش اساسی بازی می‌کند. البته این مرحله در تمامی ترکیبات و فرمولاسیونها ممکن است وجود نداشته باشد. ممکن است فقط واکنشهای حالت جامد و بدون حضور فاز مذاب وجود داشته باشد. سرعت گرمایش و توازن گرمایی درون کوره باید تعدیل و کنترل شوند تا رشد دانه‌ها و تشکیل فاز مایع و ریزساختار به طور یکنواخت و هموزن صورت گیرد. در ادامه این مرحله، نفوذ ناخالصی‌ها و افزودنی‌ها به درون شبکه پروسکایت نیز صورت می‌گیرد. گرمایش تا نقطه نهایی (1300-1400) C ادامه می‌یابد. در دمای پیک هم مدتی قطعه نگاه داشته می‌شود تا خواص سیستم تثبیت شده و یکنواختی الکتریکی و ریز ساختار پایدار به‌دست آید. علی‌رغم عدم حضور ناخالصیها در برخی از ترکیبات، علت پایین بودن دمای زینترینگ، وجود TiO_2 اضافی است که موجب کاهش دمای پخت می‌شود. بدون حضور TiO_2 اضافی زینتر حتی تا دماهای $1450^\circ C$ نیز مشکل است. این نکته در مراحل مختلف نیز ذکر شده است. این مسئله در نمودار فازی شکل (41) نشان داده شده است.



شکل (41): قسمتی از نمودار دوتایی BaO-TiO₂.

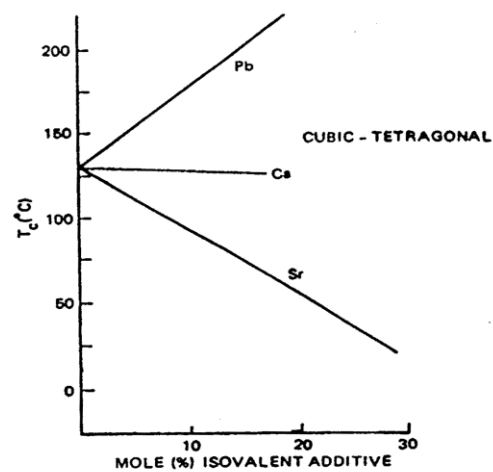
سرعت سرمایش پس از دمای پیک زینترینگ نیز بسیار مهم می‌باشد، زیرا کنترل کننده ویژگیهای مرزدانه‌ای است، مخصوصاً تخلیه نواحی مرزدانه‌ای از حاملهای بار الکتریکی. سرمایش کنترل شده در رابطه با شدت اکسیداسیون نواحی مرزدانه‌ای نیز مؤثر بوده و مشخصات سد شاتکی را تغییر می‌دهد. با کنترل اکسیداسیون و با به‌کارگیری افزودنی‌های به وسیله اصلاح کننده‌ها می‌توان خواص PTC را بهبود بخشید. مواد PTCR مثل همه تیتانات‌ها تمایل زیادی به رشد غیر-همگن دانه‌ها دارند. بدان معنی که به‌جای رشد یکنواخت و پیوسته، دانه‌های درشت به وجود می‌آیند که در نهایت تمامی نمونه فرا می‌گیرند. یکنواختی ریز ساختار با دانه‌های درشت در قطعات PTCR مطلوب نیست. ریزتر نمودن ذرات بوسیله افزایش نواحی مرزدانه‌ای در جهت بهبود خواص سیستم عمل می‌کند. با افزایش تعداد دانه‌ها (ریزتر شدن دانه) تعداد موانع در برابر جریان الکتریکی افزایش یافته است. مقدار ولتاژ تحملی سیستم به چگالی مرزدانه‌ها بستگی دارد. برای اندازه‌گیریهای الکتریکی و دی‌الکتریکی، اکثر سرامیکها نیازمند یک پوشش هادی هستند. در پوشش‌دهی یا کنتاکت‌گذاری از فلزات طلا (Au) یا آلومینیم (Al) استفاده می‌شود.

اثر افزودنیها بر خواص PTC

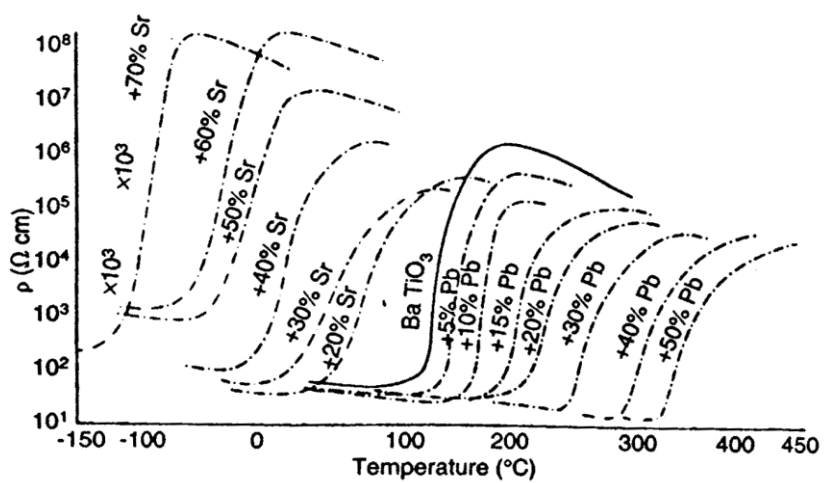
در منابع مطالعاتی این مسئله به‌شدت بررسی شده است که خلاصه‌ای از یافته‌ها و نتایج ارائه می‌شود. اضافه شونده‌های هم ظرفیت³⁹

جایگزینی عناصری مثل Sr, Ca, Pb باعث تغییراتی در درجه حرارت استحاله‌های فازی در ساختار می‌گردد. چنانچه ملاحظه می‌گردد، Ca تاثیر چندانی بر دمای کوری (125°C) ندارد ولی باعث بهبود اندازه دانه و ریزساختار می‌شود. از طرفی، Pb دمای کوری را افزایش و Sr آن را کاهش می‌دهد. تاثیر اکسید فلزی این عناصر در شکل نشان داده شده است. تأثیرات اکسیدهای pb, sr بر منحنی R-T در شکل های (41) و (42) نشان داده شده است. منحنی R-T در نمونه‌ای حاوی 20 درصد اکسید سرب به‌همراه درصد‌های مختلف افزودنی اکسید سربیم در شکل (43) نشان داده شده است.

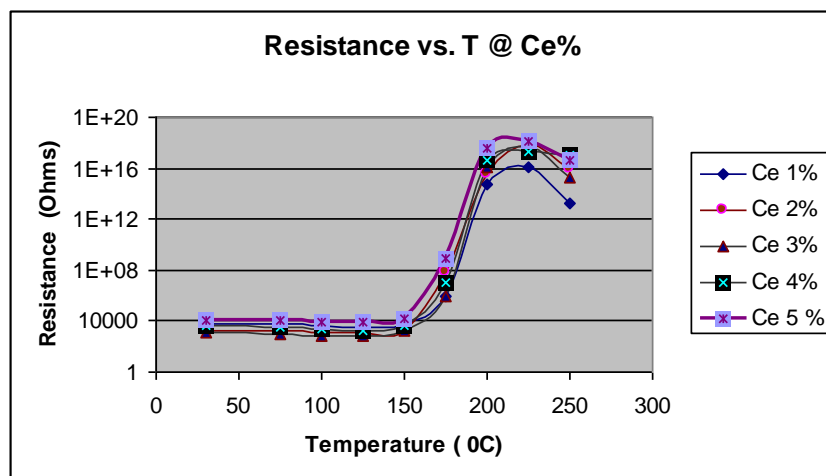
³⁹ - Isovalent



شکل (41): کنترل دمای کوری سرامیکهای PTC بر پایه BaTiO_3 با افزودنیهای ظرفیت یکسان.



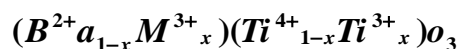
شکل (42): تأثیر Sr و Pb بر دمای کوری BaTiO_3 .



شکل (43): نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما برای درصدهای مختلف اکسید سریم.

تقویت کننده‌های با ظرفیت چندگانه $4+$ برای کنترل هدایت

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، با اضافه کردن تقویت کننده‌ای مثل La^{3+} که جایگزین Ba^{2+} می‌گردد، نیمه‌هادی نوع n حاصل می‌شود. بنابراین برای اینکه بار الکتریکی به هم نخورد از نظر شیمیایی به ازای هر یون سه ظرفیتی، یک یون Ti^{4+} به یون Ti^{3+} تبدیل می‌شود که فرمول آن به این صورت است:



X مقدار جایگزینی افزودنی M^{3+} است. برای رسیدن به اهداف و خواص مورد نظر جانشینی عناصر

نادرخاکی مثل La، y، Ga به عنوان تقویت کننده بیشتر استفاده می‌شوند. البته می‌توان از تقویت کننده‌های پنج ظرفیتی مثل Ta، Nb و Sb که با Ti^{3+} جایگزین می‌شوند هم استفاده کرد. مطالعه مقدار جایگزین افزودنی‌ها برای رسیدن به حداقل مقاومت در دمای اتاق و تأثیر جانبی آنها بر ایجاد ریزساختار، نشان داده است که در محدوده $0/2-0/3$ مولی، بهترین نتیجه حاصل شده است. در صورت اضافه کردن بیشتر افزودنیها، علاوه بر تغییر مقاومت (افزایش آن) ویژگیهای ساختاری هم تغییر می‌کند.

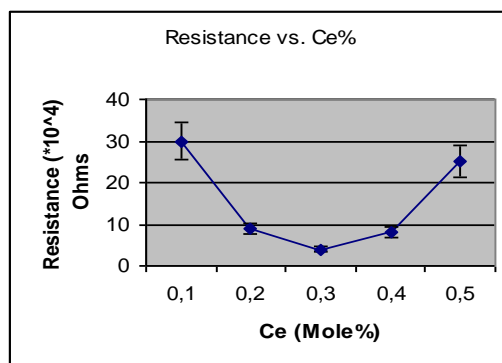
اصلاح کننده های مقاومت الکتریکی و لایه سد شاتکی

یونهای فلزی انتقالی مانند Fe، Cr و Mn که باعث افزایش اثر PTC می‌شوند همان شدت افزایش مقاومت در منطقه PTC می‌باشند. برای مثال افزایش مقاومت با توان بیشتر از 7 در نمونه‌های PTCR گزارش شده است که حاوی این اکسیدها بوده‌اند. Mn بیشترین اثر را در مقدار PTC دارد و با اضافه کردن این مواد و تأثیر آنها در مرزخانه از طریق اکسیداسیون زیاد و ایجاد فازهای عایق در فصل مشترک، از جریان الکترونها جلوگیری می‌شود. غلظت بهینه‌ای از اصلاح‌کننده‌ها مقاومت را به حداکثر مقدار آن افزایش می‌دهد.

در جدول (7)، طبقه بندی انواع و اثر تعدادی از افزودنیها و نقش آنها به طور خلاصه ارائه شده است. همچنین اثر افزودنی‌ها بر مقاومت دمای اتاق این سیستم در شکل (44) نشان داده شده است.

جدول (7): انواع افزودنیها، نقش و تأثیر آنها بر خواص قطعات PTCR

اثر روی خاصیت PTCR	مثال	مقدار جایگزینی	عمل	افزودنی
تغییر نقطه سوئیچ یا دمای کوری	Sn,Ca,Pb,Sr	0-0/2	جایگزینی محلول جامد	ظرفیت یکسان
تغییر مقاومت، تصحیح کننده اندازه دانه	Nb,Ce,Sb,La,Y	0-0/008	کنترل کننده خاصیت نیمه هادی یا مقاومت	ظرفیت چندگانه
حساسیت ولتاژ، افزایش مرتبه جهش	Cu,V,Fe,Mn	0-0/002	کنترل لایه سدی	لایه سدی
کاهش دمای زینترینگ، بهبود خاصیت PTCR	Ge,Ti,Si	0/005-0/020	زینترینگ فاز مایع	کمک زینتر
کاهش کیفیت PTC	Mg,P,Al,K,Na و عناصر انتقالی	-0/0050 0/0002	کاهش کیفیت	ناخالصیهای مضر



شکل (44): نمودار مقاومت ویژه در دمای محیط برای درصد های مختلف Ce.

ناخالصیهای مضر در قطعات PTC

تعدادی از عناصر ناخالصی که معمولاً در مواد اولیه خام یافت می‌شوند اثر منفی بر رفتار سیستم داشته و باعث کاهش رفتار PTC می‌شوند. این مواد شامل موارد زیرند:

1. یون فلزات قلیایی مثل Na, Li, K.
2. فلزات انتقالی یا واسطه مثل Fe, Ni, Co, Cu و غیره.
3. تقویت‌کننده‌های پذیرنده مثل Al, B.
4. آنیون‌هایی مثل SO₄, Cl, S.

بنابراین برای اطمینان از حساسیت و لتاژ، اندازه دانه یکنواخت و محدوده PTC مناسب به بررسی مواد خام احتیاج داریم. البته در این خصوص در عملکرد برخی از این مواد، اختلاف نظر وجود دارد.

کمک زینترها و کنترل فازهای مرزدانه‌ای

باتوجه به حساسیت مورد نیاز، مواد مصرفی خام می‌توانند ناخالصی‌هایی مثل Si, N داشته باشند (به‌عنوان کمک زینتر) اما بعدها با مشخص شدن تأثیر این مواد در رفتار PTC، سعی شد از مواد با خلوص بالا استفاده شود. مواد کمک زینتر معمولاً حاوی کاتیون‌های سیلیسیم و تیتانیم می‌باشند، (Si, Ti) که به نظر عده‌ای از محققان با توجه به برخی اثرات منفی، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. تیتانیم اضافی در سیستم بیشتر مورد توجه است. در نمودار فازی BaO-TiO₂ در طرف TiO₂ یک نقطه یوتکتیک در 1317 °C برای BaTiO₃ دیده می‌شود که نشان از کاهش دمای تف

جوشی دارد. در بالاتر از دمای یوتکتیک، فاز مذاب، دانه‌های سرامیکی را تر نموده و باعث چگالش هر چه بیشتر پودرهای سرامیکی می‌شود. اضافه کردن SiO_2 به مقدار کم 3-5/0 درصد مولی، دمای یوتکتیک را تا حدود دمای 1250°C کاهش می‌دهد و باعث افزایش سرعت تف جوشی و رشد دانه می‌شود. آنالیز شیمیایی دانه‌ها و فازهای ثانویه در مرز دانه بر این دلالت دارد که بخش عمده‌ای از اضافه شونده‌های Ti اضافی و Si در فاز مرز دانه ای جدایش پیدا می‌کنند. این فاز ثانویه علاوه بر کمک به تف جوشی، ناخالصی‌های مضر دیگر را جمع‌آوری می‌کند.

کاربردهای قطعات PTC

مواد PTC در ساخت هیترها، حسگرها و ترمیستورها و... به کار می‌روند. یکی از مهمترین این نوع ترمیستورها، ترمیستورهای PTC از نوع تیتانات باریم است که به علت داشتن نقطه کوری بالا، پایداری مناسب، امکان کنترل خواص توسط افزودنیهای مختلف، مزایای زیادی را نسبت به ترمیستورهای PTC دیگر دارند. به همین دلیل از قابلیت‌های کاربردی زیادی برخوردارند. نمونه‌هایی از کاربردهای این نوع ترمیستور در جدول (8) آورده شده است.

جدول (8): طبقه‌بندی کاربردهای ترمیستورهای PTCR

محدود کننده‌های جریان	با استفاده از محدود کردن جریان: فیوزها، با استفاده از محدود کردن سرعت جریان: degausserهای تلویزیونهای رنگی و مونیستورها، استارت کننده موتور
هیترهای دما ثابت	با استفاده از خصوصیت I-V؛ پشه‌کشها، خشک کن های مو، هیترهای قطارها و اتومبیلها
سنسورهای دمایی	با استفاده از خصوصیت R-T

کاربردها به طرق مختلف دسته بندی شده‌اند. طبق دسته‌بندی زیر می‌توان ترمیستورهای PTC را بر حسب کاربرد به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی کرد:

1. کاربرد برای محدود کردن جریان الکتریکی،

- برای کاهش جریان
- کنترل سرعت کاهش جریان

2. کاربرد با استفاده از خصوصیت V-I
3. حسگرهای دمایی استفاده کننده از خصوصیت R-T .
 مثالهایی برای کاربردهای این دسته بندی عبارت است از :
- محدود کردن و کاهش جریان؛ فیوز
 - محدود کردن سرعت جریان : دگاسورهای تلوزیون و نمایشگر (TV Degaussing) ، روشن کننده موتور
 - به عنوان کاربرد ویژه گی (V-I) : هیترهای دما ثابت مثل پشه کشها، خشک کن های مو، هیترهای هوا...

از دیدگاه دیگر می توان کاربردها را به دو دسته دیگر تقسیم بندی کرد.

1- به عنوان حسگر

- 1-1- محافظهای موتور،
- 2-1- هیترهای کنترل اتوماتیک،
- 3-1- محدود کننده جریان در مدار الکترونیکی.

2- به عنوان سوئیچ

- 1-2- هیترهای مورد استفاده در سیستم ساسات کاربراتور موتورها احتراق درونی،
- 2-2- تعیین سطح مایعات در مخازن^{۴۱} ،
- 3-2- محافظت حرارتی^{۴۲} ،
- 4-2- هیترهای لانه زنبوری مورد استفاده در خشک کن ها^{۴۳} ،
- 5-2- تایمرهای جریان ،
- 6-2- پروبهای تشخیص شرایط یخ زدگی بر روی پروانه هلی کوپترها^{۴۴} .

⁴¹ Liquid- Level detection

⁴² thermal protection

⁴³ Honey comb Heaters

⁴⁴ Icing Probe

برقگیرهای سرامیکی:

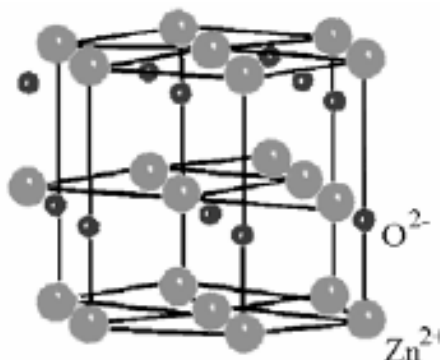
وسایل محافظت از جریان‌های سریع و غیرعادی برق، ابزاری هستند که در سیستم‌های قدرت یا سیستم‌های داده‌پردازی برای محافظت از سخت‌افزار به کار می‌روند. می‌توان از آن‌ها به عنوان ابزاری برای جلوگیری از آسیب یا مزاحمت‌های ناشی از تغییر حالات ناگهانی جریان و یا ولتاژ بسیار بالای اعمالی به سیستم هم استفاده کرد. وقوع جریان سریع و غیرعادی برق بستگی به عوامل متعددی و از جمله زمان در معرض جریان، تشدید شوند.

وریستور سرامیکی از جنس اکسید روی از جمله محافظ‌های الکتریکی است که به‌طور گسترده و به‌منظور محدود ساختن ولتاژهای گذرا و ناپایدار به کار برده می‌شود. قابلیت تحمل ولتاژی آنها شامل محدوده ولتاژی پایین تا ولتاژهای بالا می‌شود. کار وریستور این است که ولتاژهای اعمال شده را از هر منبع که باشد، بدون اینکه خودش تخریب شود، مکرراً دفع و سیستم موردنظر را محافظت کند. این وریستورها قادرند هم با جریان متناوب و هم با جریان مستقیم کار کنند و قابلیت جذب انرژی بالایی دارند.

اولین ماده سرامیکی شناخته شده که از خود، این خاصیت را نشان داد SiC بود. این ماده سرامیکی متشکل از ذرات SiC با محدوده اندازه ذرات 50-100 μm است که، زمینه شیشه‌ای غنی از سیلیس به یکدیگر متصل شده‌اند. علیرغم دارا بودن مقاومت الکتریکی بالاتر در SiC دوپ شده با BeO نسبت به وریستورهای معمولی SiC، ضریب غیرخطی این سرامیک پایین می‌باشد ($\alpha=5$). مواد وریستوری با ضریب غیرخطی بالا $\alpha=50$ دارای ترکیب شیمیایی پیچیده‌ای متشکل از ZnO به‌عنوان جزء اصلی و مقادیر کمی از Cr_2O_3 ، CoO ، Sb_2O_3 ، Bi_2O_3 و چند ترکیب دیگر می‌باشند. ریز ساختار این وریستورها چند فازی است که دانه‌های ZnO به عنوان فاز اصلی و بسیاری از فازهای دیگر مثل اسپینل ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) پایرو کلسر $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ و فازهای پلی‌مورف متعددی از Bi_2O_3 - α - β - γ در ساختار وجود دارند. سیستم‌های وریستوری پایه TiO_2 دوپ شده با اکسیدهای تانتالیم، نایبیم، باریم، استرانسیم و کلسیم برای کاربردهای ولتاژ نسبتاً پایین (1 - 20 Volt) بکار می‌روند که دارای ضریب غیرخطی در محدوده 3 - 7 می‌باشند. اخیراً وریستور TiO_2 دوپ شده با اکسید باریم و بیسموت با خواص الکتریکی بهتری توسعه یافته‌اند. بهترین ضریب غیرخطی حاصل برای این سیستم، حدود 10 گزارش شده است. سیستم بر پایه SnO_2 مشابه با وریستور ZnO چند فازه می‌باشد که متشکل از Cr_2O_3 ، Nb_2O_5 ، CoO ، SnO_2 می‌باشد.

خصوصیات ساختاری و الکتریکی وریستورهای اکسید روی

اکسید روی دارای دو ساختار بلند روی و ورتزیت است. همانگونه که در شکل (45) دیده می‌شود در این حالت اکسید روی در یک شبکه هگزاگونال ورتزیت متبلور می‌شود که اتمهای اکسیژن در یک شبکه متراکم⁴⁵ هگزاگونال قرار گرفته و اتمهای روی نیمی از مکانهای تتراهدرال شبکه را اشغال می‌کنند. چیدمان صفحات در HCP، به صورت ABAB است که در ساختار ورتزیت اکسیدروی با ترتیب ... $A^O A^{Zn} B^O B^{Zn} A^O A^{Zn} B^O B^{Zn}$ قرار می‌گیرند.



شکل (45): ساختار کریستالی اکسید روی.

هر سلول واحد هگزاگونال دارای 4 اتم است، که دو اتم آن اکسیژن و دو اتم دیگر روی می‌باشد. اتمهای O و Zn به صورت تتراهدرال در مجاورت یکدیگر قرار گرفته اند و عدد همسایگی Zn و O هر دو 4 است. ثوابت اصلی شبکه $C = 5/213 \text{ \AA}$ و $a = 3/25 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a = 1/6$ (تقریباً کمی کوچک تر از میزان c/a در شبکه ایده آل که $1/633$ می‌باشد. فاصله بین اتمهای Zn-O در جهت موازی با محور C، $1/922 \text{ \AA}$ و در سه جهت دیگر کریستالوگرافی ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) برابر $1/73 \text{ \AA}$ می‌باشد. وزن مخصوص اکسیدروی برابر $5/72 \text{ gr/cm}^3$ است.

همانگونه که در شکل (45) دیده می‌شود ساختار ZnO نسبتاً باز است، به گونه‌ای که نیمی از فضاهای تتراهدرال و تمامی مکانهای اکتاهدرال موجود در شبکه خالی است، بنابراین پیوستن ناخالصی-

⁴⁵ Close-Packed

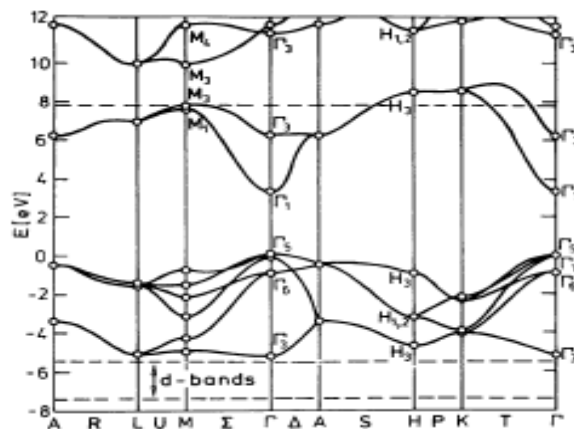
های^{۴۶} خارجی بدخل شبکه ZnO آسان می‌باشد. تک کریستالهای ZnO به‌علت داشتن عیوب اتمی، یک نوع هدایت از نوع-n می‌باشد. زیرا اتمهای اضافی روی لایه فرعی بخشنده الکترون می‌نمایند.

آرایش الکترونی اتم‌های سازنده ZnO به‌صورت زیر است:

اتم روی دارای عدد اتمی 30 با آرایش الکترونی: $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3d^{10} 3p^6, 4s^2$
 و اکسیژن دارای عدد اتمی 8 با آرایش الکترونی: $1s^2, 2s^2 2p^4$
 و لایه های $2p^4$ و $4s^2$ تشکیل دهنده لایه های والانس و هدایت اکسید روی می‌باشند.

ساختار نواری اکسید روی

ZnO یک نیمه هادی با منطقه ممنوعه^{۴۷} نسبتاً بزرگ است. همان‌گونه که در شکل (46) دیده می‌شود، باند ممنوعه انرژی از نوع مستقیم در نقطه Γ قرار می‌گیرد. بدین معنی که الکترونها در نقطه Γ می‌توانند به‌طور مستقیم تهیج شده و از تراز ظرفیت به تراز هدایت منتقل شوند.



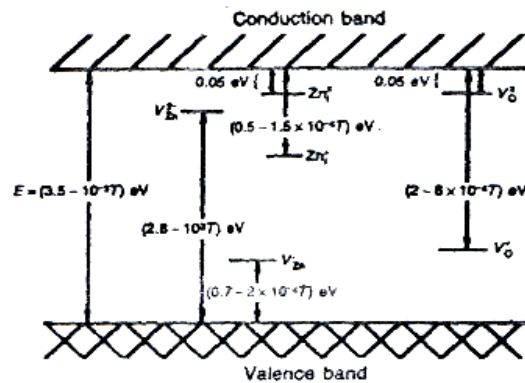
شکل (46): تراز های انرژی در اکسید روی.

⁴⁶ Dopant

⁴⁷ Band Gap

باند ممنوعه انرژی به صورت تجربی در حدود $3/3 \text{ eV}$ تعیین شده است. اکسید روی در مقابل نور، شفاف به نظر می‌رسد. البته ممکن است در ناحیه جزیی به دلیل پراکندگی نور در داخل کریستال، درخشان به نظر برسد.

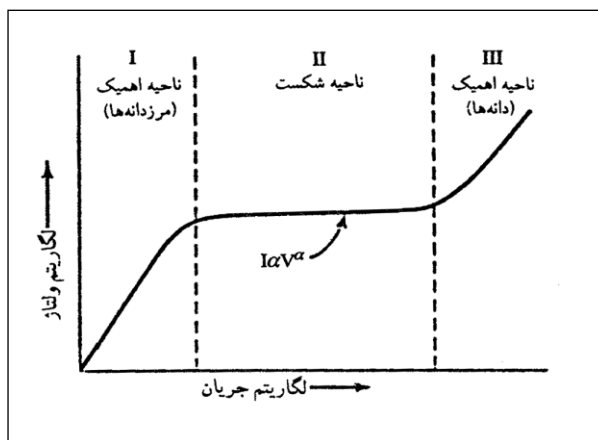
در نتیجه ورود اتمهای اضافی روی با تشکیل ترکیب غیر استوکیومتری (Zn_{1+d}O) ساختار را معیوب می‌کنند. عیوب غیر ذاتی به دلیل وجود افزودنیها در داخل شبکه ZnO و عیوب ذاتی در اثر انرژی حرارتی به وجود می‌آیند که باعث تشکیل باندهای فرعی در منطقه ممنوعه سیستم می‌شوند (شکل 47).



شکل (47): تشکیل لایه فرعی در ساختار نواری اکسید روی.

یکی از مهم‌ترین ویژگیهای وریستورهای ZnO منحنی ولتاژ- جریان در آنهاست که به شدت غیرخطی بوده و مشابه منحنی ولتاژ- جریان یک دیود زنر⁴⁸ است. همان‌گونه که گزارش شده است، برخلاف یک دیود، وریستورها قادرند به‌طور یکسان ولتاژهای بالا با قطبیت (مثبت و منفی) را محدود کنند و همچنین در مقایسه با دیود زنر از قابلیت جذب انرژی بالاتری برخوردار هستند. وریستورهای اکسید روی قادرند هم با جریان متناوب (AC) و هم با جریان مستقیم (DC) در محدوده وسیعی از جریان به کار روند. منحنی ولتاژ- جریان در شکل (48) نشان داده شده است. در این منحنی‌ها سه منطقه اصلی وجود دارد؛

⁴⁸ Zener Diode



شکل (48): منحنی طرحوار ولتاژ- جریان وریستور.

در منطقه I که به آن منطقه نشت جریان نیز گفته می‌شود، قانون اهم برقرار بوده و مقاومت وریستور ناشی از مقاومت مرزدانه‌ها است.

منطقه III که مربوط به شدت جریانهای بالاست. و در این منطقه نیز قانون اهم و رابطه خطی بین ولتاژ و جریان برقرار است. در این منطقه مقاومت وریستور ناشی از مقاومت دانه‌های اکسید روی است. منطقه II به منطقه غیرخطی یا منطقه شکست نیز مشهور است. در این منطقه، در یک ولتاژ مشخص، جریان به یکباره به شدت افزایش می‌یابد و یا به عبارتی مقاومت وریستور شدیداً کاهش می‌یابد. این ولتاژ را ولتاژ شکست وریستور می‌نامند. در برخی منابع آن را ولتاژ اسمی وریستور می‌نامند. وریستور اسمی ولتاژی است که در آن شدت جریان 1mA از وریستور عبور می‌کند. رابطه بین ولتاژ و جریان در منطقه شکست به صورتهای زیر بیان می‌شود:

$$J = C.V^{\alpha}$$

$$J_1/J_2 = (F_1/F_2)^{\alpha}$$

که در این رابطه‌ها V ولتاژ، J چگالی جریان برحسب (A/m^2) یا (A/cm^2) و F میدان الکتریکی برحسب (V/m) یا (V/cm) می‌باشد و α ضریب غیرخطی وریستور نامیده می‌شود که از مشخصه‌های اساسی وریستور است و بالاتر بودن هرچه بیشتر آن نشان دهنده کیفیت برتر و کارایی بیشتر وریستور می‌باشد.

ضریب غیر خطی برقیگیر (α)

مهم ترین پارامتر وریستور، ضریب غیرخطی (α) آن است که در واقع متناسب با عکس شیب منحنی ($I-V$) در ناحیه غیرخطی می باشد. α بزرگ تر حاکی از کیفیت بهتر وریستور می باشد. مشخصه ولتاژ-جریان از قانون اهم تبعیت نموده و معمولاً با رابطه زیر بیان می شود.

$$I = \left(\frac{V}{C}\right) = KV^{\alpha}$$

که در این رابطه، α : ضریب غیر خطی، I : جریان، V : ولتاژ و C و k : مقادیر ثابت مربوط به ماده می باشد. این ناحیه توسط فازهای مرزخانه ای کنترل می شود.

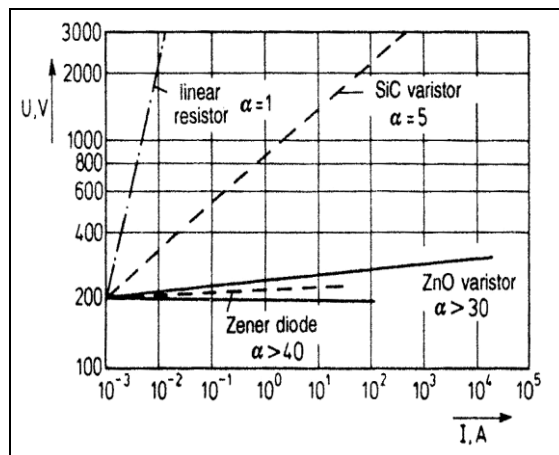
در عمل پارامتر α با رابطه زیر و از روی منحنی ولتاژ- شدت جریان محاسبه می شود

$$\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log V_2 - \log V_1)$$

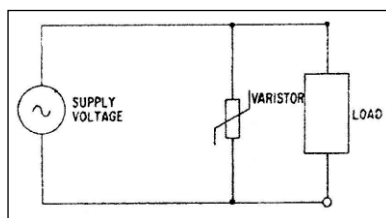
در حالت ایده آل برای یک وریستور، هر چه منطقه نشت کوچک تر و α بزرگ تر باشد مطلوب تر است ولی در وریستورهای ساخته شده عملاً α محدود است. در اکثر وریستورهای برپایه اکسید روی، مقادیر α بین 25 تا 50 است گرچه امروزه با استفاده از فرآیندهای گوناگون ساخت وریستورها و کنترل ریزساختار آنها به مقادیر بزرگ تر α دست یافته اند. پارامترهای متعددی در α موثر هستند که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد.

مقدار α در وریستورهای معمول اکسید روی به مراتب بیشتر از سایر وریستورها نظیر وریستورهای SiC است. مقایسه مقادیر α در وریستورها در شکل (49) آورده شده است.

استفاده از وریستورها برای محافظت از مدارها وابسته به همین خاصیت غیرخطی آنها است. در شکل (50)، نحوه محافظت وریستور از اجزای الکترونیکی را در برابر ولتاژهای گذرا نشان می دهند. در وریستورهای اکسید روی عمدتاً ولتاژ اعمالی 70 تا 80٪ ولتاژ شکست وریستور در نظر گرفته می شود. در این محدوده کاری، وریستور عملاً جزئی غیرفعال و عایق در مدار می باشد ولی به محض اینکه نوساناتی در ولتاژ ایجاد شود و ولتاژ کل از ولتاژ شکست وریستور افزایش یابد با توجه به منحنی ولتاژ - جریان، شدت جریان عبوری از وریستور چند ده برابر می شود لذا وریستور تمام جریان را از خود عبور می دهد و درواقع جزء الکتریکی را از مدار خارج می کند. نکته مهم اینجاست که غیرخطی بودن وریستور برگشت پذیر است و به محض اینکه ولتاژ کاهش یابد وریستور مجدداً عایق می شود.



شکل (49): مقایسه بین مقدار α برای ورستورهای مختلف.



شکل (50): نحوه محافظت ورستور از اجزای الکترونیکی در برابر ولتاژهای گذرا.

روشهای ساخت ورستور

معمولترین روش ساخت ورستورها فرایند پرس پودر و زینترینگ است. در این فرآیند ابتدا اکسید روی و اکسیدهای افزودنی مورد نظر در حالت پودر مخلوط و سپس آسیاب می‌شوند. سپس این مخلوط پودری به شکل دلخواه پرس و سپس زینترینگ می‌شود و با توجه به افزودنی‌ها و اندازه ذرات پودر و سایر پارامترهای مؤثر بر زینترینگ عمدتاً در دمای بین 1100°C تا 1400°C صورت می‌گیرد. پس از این مرحله، مرحله الکتروگذاری است که عمدتاً از الکترودهای نقره استفاده می‌شود و در نهایت اندازه‌گیری خواص الکتریکی و بررسی منحنی شدت جریان - ولتاژ بر روی نمونه‌ها صورت می‌گیرد. ریزتر کردن هرچه بیشتر اندازه دانه‌های ZnO و بالا بردن هموزنیتته توسط افزودن افزودنی‌های گوناگون، فرآیندهای مختلف تولید پودرهای بسیار ریز و استفاده از این پودرها در ساخت ورستور و

فرآیندهای شیمیایی و حرارتی گوناگون به منظور تولید پودر و ساخت وریستور، از جمله روشهایی است که می توان آنها را در جهت بهبود خواص به کار گرفت. امروزه روشهای متعدد شیمیایی و مکانیکی برای تولید نانوپودر و استفاده از آنها در ساخت برقیگیر به کار گرفته می شود.

فرایند معمولی ساخت

جزء اصلی این نوع از وریستورها، اکسید روی است که بیش از 90 درصد مولی ترکیب را تشکیل می دهد. علاوه بر آن افزودنیهای دیگر در ترکیب (اکسید های بیسموت، آنتیموان، کبالت، منگنز، کرم و ...) استفاده می شود. در این روش پس از آسیاب و اختلاط، عمل گرانول سازی توسط اسپری درایر صورت می گیرد. پودر حاصل توسط پرس شکل داده می شود و سپس قطعات استوانه ای شکل داده شده در دمای نسبتاً بالایی بین 1000 تا 1400 °C در کوره الکتریکی زینتر می شود. هنگامی که از مواد کربناتی استفاده شود، کلسیناسیون قبل از مرحله شکل دهی در دماهای 600-900 °C انجام می گیرد. اتفاقات متعددی در طول پروسه ساخت و زینتر برقیگیر اکسید روی رخ می دهد. بر اساس ترکیب استاندارد یک برقیگیر، در فرآیند زینتر، یک ترکیب استاندارد شامل اکسیدهای روی، بیسموت، آنتیموان، کبالت، نیکل و منگنز است. Sb_2O_3 بالای 700 °C با ZnO و Bi_2O_3 واکنش داده و فازهای پایروکلر و اسپینل تشکیل و در بالای دمای 950 °C فاز پایروکلر به یک فاز مایع غنی از بیسموت و اسپینل تجزیه می شود که فاز اسپینل با رسوب در مرزدانه، رشد دانه های اکسید روی را کنترل می نماید. فاز مایع در حفره های ایجاد شده بین دانه های ZnO جمع می شود. در حین سرد کردن، فاز مایع غنی از بیسموت به صورت های α یا β رسوب می کنند. در بالای دمای 1200 °C که یک دمای معمولی برای زینتر محسوب می شود، تبخیر اکسید بیسموت در سطح وجود دارد. مقداری Bi_2O_3 در اکسید روی حل می گردد. در ادامه مقداری از ZnO به همراه تعدادی از یونهای Co ، Bi ، Mn و Sb فازهای مرزدانه را تشکیل می دهند. در عین حال مقداری مذاب حاوی Bi_2O_3 نیز حاصل می شود. در مجموع، فازهایی که در سیستم حاصل می شود که عبارتاند از: دانه های اکسید روی، فاز غنی از بیسموت، فاز اسپینل و فاز پایروکلر. البته امکان حضور فازهای جزئی دیگر هم وجود دارد. ناخالصی های مطلوب و مهم در وریستورها شامل Bi_2O_3 ، Cr_2O_3 ، Sb_2O_3 ، MnO_2 ، CoO و چند ترکیب دیگرند. برخی از ترکیبات که معمولاً حاوی کاتیونهای بزرگ هستند، در کنار اکسید روی،

اصطلاحاً نقشی کمکی در تشکیل سیستم برقگیر دارند که به اجزای تشکیل دهنده برقگیر⁴⁹ معروف هستند، مثل Sr ، Ca ، Pr ، Bi و

ناخالصی‌هایی نظیر Sb₂O₃ و Cr₂O₃، به چگالش⁵⁰ و افزایش چگالی برقگیر سرامیکی و همچنین افزایش قابلیت اطمینان⁵¹ آن کمک می‌کنند. ناخالصی‌هایی مثل MnO و CoO باعث بهبود رفتار غیراهمی وریستورها می‌شوند. همچنین افزودنی‌هایی نظیر Mn ، Co ، Cr باعث تثبیت دانه‌های اسپینل می‌شوند. قسمت عمده ناخالصی‌هایی مثل Cr ، Ni ، Mn ، Co در دانه‌های اسپینل قرار می‌گیرند. عناصری مثل Ti و Be بعنوان عامل افزایش رشد دانه و ترکیبات حاوی Si و Sb برای کنترل و متوقف کردن رشد دانه‌ها به کار می‌روند. اضافه کردن Sb₂O₃ باعث می‌شود تا کریستال‌های نوع اسپینل با ترکیب Zn₇Sb₂O₁₂ در طی عمل زینتر کردن در مرزدانه‌ها تشکیل شود که علاوه بر جلوگیری از انتقال یونها، باعث توقف رشد دانه‌ها هم می‌شود. علاوه بر آن، حضور فاز اسپینل رفتار الکتریکی سیستم را در برابر تنش‌های الکتریکی پایدار می‌کند.

یونهای Al³⁺ و Ga³⁺ باعث کاهش مقاومت دانه‌های ZnO می‌شوند. کنترل مکانیزم‌های فوق و ریز ساختار سیستم می‌تواند میزان α (ضریب غیرخطی) را در وریستورهای پایه ZnO تا مقدار زیادی افزایش دهد. علاوه بر اینها به منظور کنترل زینترینگ و نیز کنترل اندازه دانه‌های ZnO، نیز افزودنی‌های مختلفی به وریستور اضافه می‌شود، نظیر Cr₂O₃ و TiO₂.

افزودن Bi₂O₃ باعث افزایش ضریب غیرخطی می‌شود. همچنین نشان داده شده است که سایر اکسیدهای فلزات با شعاع یونی بزرگ نظیر اکسیدهای فلزات نادر خاکی مثل Pr₆O₁₁ نیز اثری مشابه Bi₂O₃ دارند. همچنین گروهی از افزودنی‌ها نظیر اکسیدهای کبالت، آنتیموان و آهن، با ایجاد عیوب در سیستم، دانه‌های ZnO را به نیمه‌هادی تبدیل می‌کنند که توسط ایجاد عیوب در سیستم صورت می‌گیرد.

تأثیرات ریزساختار بر خواص وریستور

یکی از علل اصلی بروز رفتار الکتریکی در برقگیرهای سرامیکی، تمایل زیاد اکسیدهای افزوده شده به جدایش در مرز دانه‌های ZnO است که مهم‌ترین این اکسیدها Bi₂O₃ است. با توجه به نمودار فازی ZnO-Bi₂O₃ (شکل 51) یک یوتکتیک در دمای 740°C بین این دو اکسید وجود دارد که در

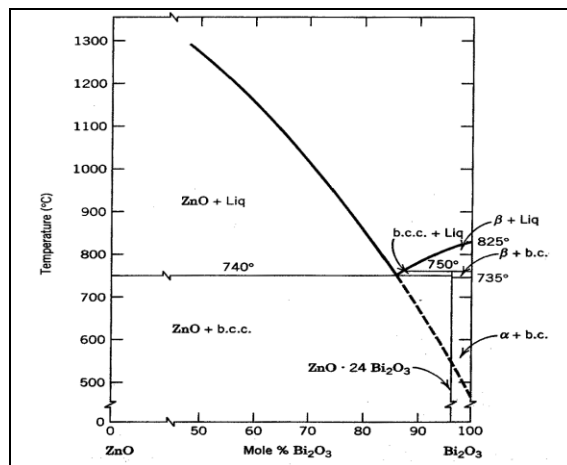
⁴⁹ Varistor Formers

⁵⁰ Densification

⁵¹ Reliability

فرآیند زینترینگ منجر به ایجاد یک فاز مذاب می‌شود (زینتر در حضور فاز مذاب). پس از سرد شدن، این فاز مذاب به صورت فازهای بلورین تبدیل می‌شود. فاز بین دانه‌های غنی از بیسموت تمام سطح دانه‌های ZnO را می‌پوشاند (شکل 52).

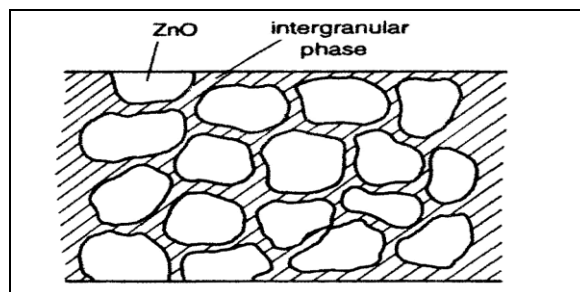
بررسی‌های به عمل آمده بر روی زاویه ترشوندگی بین دو فاز مرز دانه‌های غنی از بیسموت و فاز اصلی مشخص نموده است که این دو فاز تمایل زیادی به ترکردن یکدیگر ندارند. البته حلالیت عناصر دیگر در فاز مذاب Bi_2O_3 این مسئله را بهبود می‌بخشد. به همین دلیل قسمت عمده فازهای غنی از بیسموت به نواحی مرزدانه‌ای می‌روند، که توسط کینگری⁵² و همکارانش جدایش Bi در مرزدانه‌های ZnO نشان داده شده است (شکل 53). تحقیقات تکمیلی نشان داده است که در این ریزساختار علاوه بر چنین ویژگی‌هایی، دانه‌های ZnO توسط فاز مرزدانه‌های غنی از بیسموت از یکدیگر جدا شده‌اند. در سیستم‌های چند جزئی تعداد قابل توجهی از دانه‌های ZnO در تماس با یکدیگر بدون اینکه فاز مرزدانه‌ای بین آنها باشد. فازهای موجود در ریزساختار عمدتاً عبارتند از فازهای اسپینل به صورت $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ و یا فاز اسپینل $\text{Zn}(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_4$ و فازهای پایروکلر با ترکیب $\text{Bi}_{1.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.7}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_7$ یا $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$.



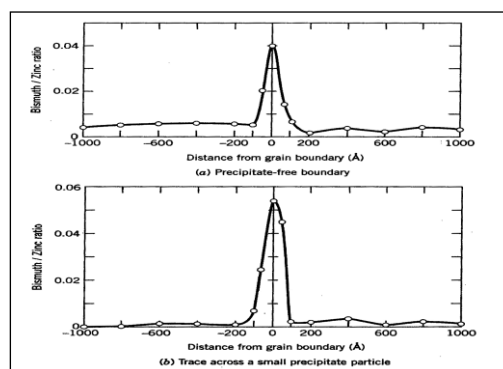
شکل (51): دیاگرام فازی $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$

⁵²Kingery

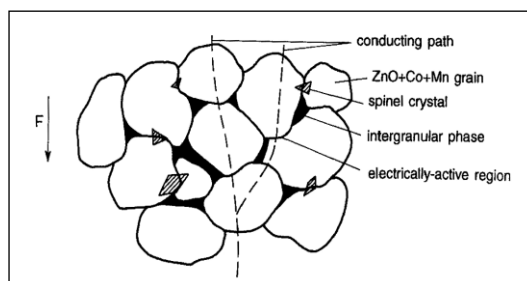
هدایت الکتریکی وریستور و ولتاژ شکست آن به شدت به ریزساختار بستگی دارد. در شکل (54)، دو مسیر برای هدایت الکتریکی وریستور نشان داده شده است. بر اساس مدل‌های ارائه شده توسط محققان، تئوریهای زیادی در مورد مکانیزمهای هدایت داده شده است.



شکل (52): ریز ساختار طرحواره‌ای وریستور ZnO دارای فاز مرزدانه‌ای پیوسته.



شکل (53): جدایش Bi در مرزدانه‌های ZnO.



شکل (54): مسیرهای هدایت الکتریکی وریستور از مرز دانه‌های ZnO.

به‌طور کلی این فازهای بلورین به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند:

1. فازهای غنی از اکسید بیسموت (Bi_2O_3)

علاوه بر اختلاف ساختاری در این پلی‌مرفها، نقش آنها نیز در رفتار کلی برقی‌فرق می‌کند. بررسیها نشان داده است که می‌توان با عملیات حرارتی کنترل شده، نوع فاز را کنترل کرد. شبکه کریستالی نوع α ، منوکلین و هدایت در این نوع $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ غالباً از نوع p- است. میزان هدایت، بستگی به ناخالصی-های موجود در آن دارد. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ از پلی‌مرفهای نیمه پایدار Bi_2O_3 است که در نتیجه سرمایش سریع مذاب Bi_2O_3 حاصل می‌شود. شبکه کریستالی آن تتراگونال و هدایت در این فاز $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تقریباً یونی است. پلی‌مرف $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ از اشکال نیمه پایدار با شبکه مکعبی BCC است که از سرد کردن $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ حاصل می‌شود. این فاز نیز در حدود 500°C به $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تبدیل می‌شود که هدایت نیز در آن تقریباً یونی است.

پلی‌مرف $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ در دماهای بالا بین 730°C و 825°C پایدار است، البته در دمای اتاق به‌صورت یک فاز نیمه پایدار تثبیت شده توسط ناخالصی‌ها حاصل می‌شود. شبکه کریستالی این فاز مکعبی و هدایت در این فاز نیز تقریباً یونی است. انرژیهای اکتیواسیون برای هدایت یونی در فازهای β ، γ و δ Bi_2O_3 به ترتیب $1/37\text{ eV}$ ، $0/98\text{ eV}$ و $0/4\text{ eV}$ می‌باشد.

افزودنیهایی از قبیل Co ، Mn ، Cr ، Ni و... می‌توانند نوع پلی‌مرفیسم فاز Bi_2O_3 را در حین فرآیند سرد کردن تحت تأثیر قرار دهند. پلی‌مرفها می‌توانند هم به‌وسیله عملیات حرارتی و هم بوسیله افزودنیها پایدار شوند. برای مثال $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ بیشتر سیستم $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ تشکیل می‌شوند. آزمایش x-ray معمولاً مخلوطی از فازهای β و δ و یا δ و γ را نشان می‌دهند. درخصوص نقش و اثر عملیات حرارتی به این نتیجه رسیده‌اند که فرآیند آئیل در دماهای 600°C و 800°C باعث تشکیل فاز γ می‌شود که این فاز γ می‌تواند به‌وسیله آهسته سرد کردن تا دمای اتاق پایدار بماند.

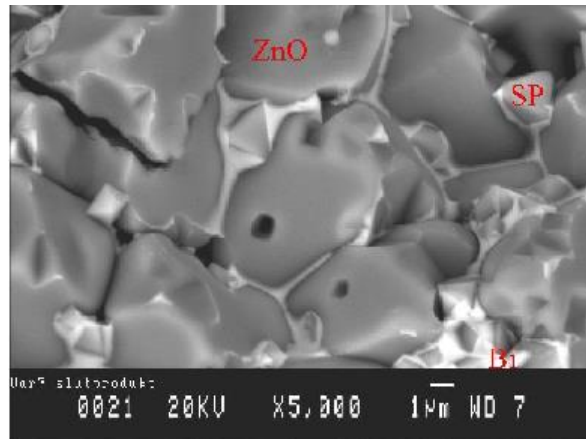
تعدادی از افزودنیهای موجود به‌همراه ZnO تشکیل فاز با ساختار اسپینل را می‌دهند که یکی دیگر از مهم‌ترین آنها Sb_2O_3 است که در واکنش با ZnO تولید اسپینل ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) می‌کند. فازهای اسپینلی می‌تواند از واکنش مواد دیگر نیز حاصل شوند، مثل Al_2O_3 (تشکیل دهنده ZnAl_2O_4)، TiO_2 (اسپینل Zn_2TiO_4) و Nb_2O_6 (تشکیل دهنده $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$). همچنین، مقادیر زیادی از عناصر Co ، Mn ، Cr و Ni که در ریز ساختار در درون این فازها مشاهده می‌شوند. اکسید آنتیموان (Sb_2O_3) بزرگ‌ترین نقش را در تشکیل فاز اسپینل در ورستورهای برپایه اکسیدروی دارد. آنتیموان

(Sb) با حالات اکسیداسیون مختلف در محدوده 3 تا 5 وجود دارد. به‌طور کلی اکسید آنتیموان Sb_2O_3 دارای دو پلی مرف α و β است، نوع α آن از دمای اتاق تا $570^\circ C$ پایدار است و شکل β آن نیز در دماهای بالا پایدار است.

فاز پایروکلر ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$).

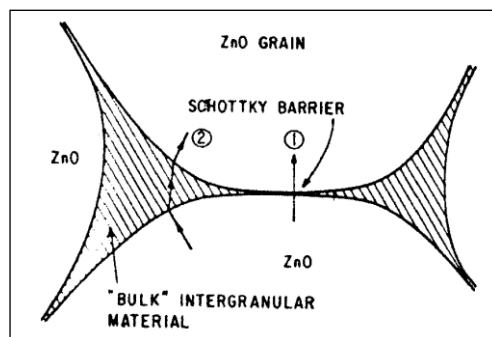
فاز پایروکلر ابتدا در طی گرم کردن و زیر دمای زینتر تشکیل می‌شود. این فاز با ZnO واکنش نموده و اسپینل و یک فاز مایع غنی از بیسموت در ضمن مراحل اولیه زینتر کردن تشکیل می‌دهد. پایروکلر می‌تواند مجدداً در موقع سرد کردن نیز تشکیل شود و مقدار آن بستگی به سرد کردن دارد هرچه سرعت سرد کردن کمتر باشد مقدار پایروکلر افزایش می‌یابد. مقادیر کمی از Mn ، Co و Ni می‌تواند در پایروکلر حل شود. پایروکلر اثری منفی بر رفتار فصل مشترک به‌عنوان یک سد الکتریکی دارد. بنابراین باید از ایجاد فاز پایروکلر در سیستم جلوگیری کرد (در حالت نهایی).

شکل (55)، ریزساختاری را نشان می‌دهد که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود دانه‌های ZnO توسط فاز بین دانه‌ای غنی از بیسموت (Bi) احاطه شده است، همچنین دانه‌های اسپینل (SP) با فرمول $Zn_7Sb_2O_{12}$ در شکل مشخص شده‌اند.



شکل (55): تصویر SEM از ریز ساختار ورستور اکسید روی که در آن دانه‌های ZnO و اسپینل (فاز $Zn_7Sb_2O_{12}$) و فازهای بین دانه‌ای (مرزدانه‌ای) غنی از بیسموت نشان داده شده است.

ریز ساختارها مرزدانه‌ها در برگیر بسیار پیچیده است و به‌طور کلی می‌توان به سه نوع مرزدانه اشاره کرد که طرحواره آن در شکل (56) ارائه شده است.



شکل (56): انواع مرزدانه‌ها در ریزساختار وریستور اکسید روی.

- مرزدانه‌های نوع I که عمداً حاوی فازهای مرزدانه‌ای مثل اسپینل و فاز غنی از بیسموت (بلورین و آمرف) می‌باشد.
 - مرزدانه نوع II با ضخامت نسبی در حدود $1-100 \text{ nm}$ شامل لایه بین دانه‌ای غنی از Bi_2O_3 (بلورین و آمرف).
 - مرزدانه‌های نوع III که مرز اتصال مستقیم بین دانه‌هاست، بدون آنکه لایه بین دانه‌ای در میان آنها وجود داشته باشد. تنها برخی از اتم‌ها مثل اتم‌های Bi ، Co و تعدادی یونهای اضافی اکسیژن می‌توانند در ناحیه فصل مشترک که ضخامت آن در حدود چند نانومتر است وجود داشته باشند.
- از میان انواع مرزدانه‌ها، فقط مرزدانه‌های نوع II و III، به‌خصوص نوع III متضمن تشکیل سد شاتکی در مرزدانه‌هاست که بر عملکرد وریستورها بسیار مؤثر است. براساس مطالب گفته شده نقش بسیار مهم اندازه دانه و مرزدانه‌ها و هموژن بودن ریز ساختار در خواص الکتریکی وریستور کاملاً مشخص می‌شود.

ابرهادی‌های سرامیکی

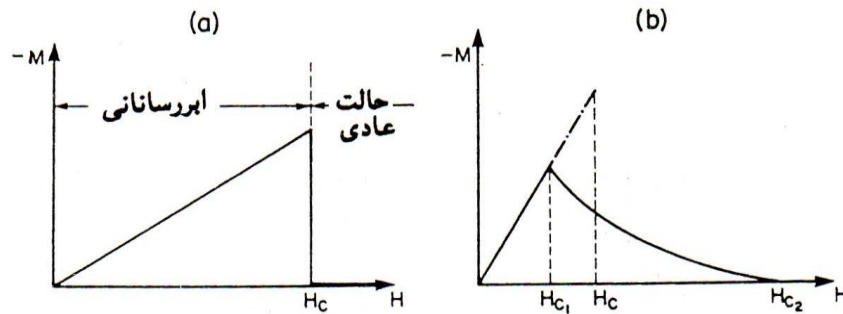
از زمانی که انسان از فلزات رسانا برای به جریان در آوردن بار الکتریکی استفاده کرد، همواره به فکر کاهش مقاومت الکتریکی بود. در پی دستیابی به این هدف تلاش‌های بسیاری صورت گرفت که منجر به کشف فلزاتی به رسانندگی بالاتر و یافتن راه‌هایی برای کاهش مقاومت فلزات گردید. با وجود این تلاش‌ها و کاهش قابل توجه مقاومت، از بین بردن آن رویایی بیش نبود. در سال 1911 میلادی یک دانشمند هلندی اثر قابل توجه از بین رفتن کامل مقاوت الکتریکی را در یک قطعه نازک فلز جیوه شناور در حمام هلیوم مایع، مشاهده و ثبت نمود. چند دهه بعد، دانشمند دیگری همین پدیده را در یک قرص سرامیک سبز رنگ ولی اینبار شناور در محیطی بسیار گرمتر، یعنی حمام نیتروژن مایع، مشاهده نمود. این دو حادثه (اولی کشف پدیده ابررسانایی و دومی یعنی کشف ابررسانایی در دمای بالا) افق جدیدی را بر محققان نمودار کرد. ابررسانایی وضعیتی است که در آن ماده هیچ گونه مقاومتی در برابر جریان الکتریکی از خود نشان ندهد. اما رسانای کامل بودن به تنهایی برای ابررسانایی یک ماده کافی نیست، بلکه یک جسم ابررسانا باید دیامغناطیس کامل نیز باشد؛ یعنی همواره میدان‌های مغناطیسی را از خود دفع نماید. این پاسخ مغناطیسی ابررساناها تحت عنوان «اثر مایسنر» شناخته می‌شود. البته همه ی مواد نمی‌توانند در چنین وضعیتی قرار گیرند، فقط مواد خاصی در دماهای ویژه ابررسانا می‌شوند. به این دمای ویژه، T_c یا دمای گذار گفته می‌شود و در زیر آن ماده خاصیت ابررسانایی از خود بروز می‌دهد.

ابرساناهای نوع اول و دوم (Type I & II)

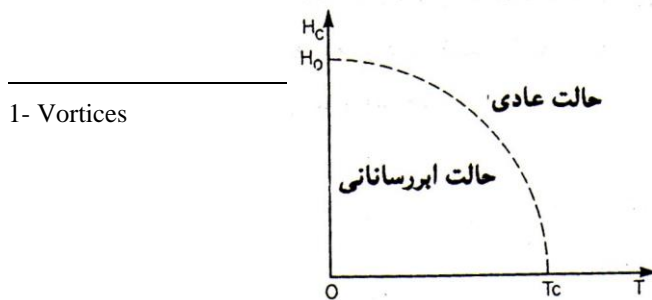
ابرسانایی ابتدا در عناصر فلزی پیدا شد. 30 فلز خالص وجود دارد که خواص ابررسانایی از خود نشان می‌دهند. این عناصر ابررساناهای نوع اول نامیده می‌شوند. دمای بحرانی این مواد بسیار پایین و نزدیک به صفر مطلق است. تئوری BCS می‌تواند ابررسانایی در این مواد را به خوبی توضیح دهد. در سال 1930 برای اولین بار آلیاژ سرب- بیسموت به عنوان ابررسانا شناخته شد. پس از آن آلیاژهای دیگری نیز پیدا شدند که ابررسانایی را از خود نشان می‌دادند. این دسته از مواد ابررساناهای نوع دوم نام دارند. دمای بحرانی ابررساناهای نوع دوم از نوع اول بیشتر است و نیز اثر مایسنر در این مواد خود را به گونه‌ی دیگری نشان می‌دهد.

در ابررساناهای نوع (I) انهدام حالت ابررسانایی با یک میدان مغناطیسی، یعنی عبور از حالت ابررسانایی به حالت عادی خیلی سریع رخ می‌دهد. در شکل (57)، منحنی‌های مغناطیسی هر دو نوع ابررسانا

نمایش داده شده است. مطابق شکل (57)، شدت میدان بحرانی H_c نسبتاً کم است. لذا ابررساناهای نوع I عموماً برای سیم پیچ آهنرباهای ابررسانا به کار نمی‌روند. در ابررساناهای نوع II، انهدام حالت ابررسانایی توسط میدان مغناطیسی تدریجی است. خواص ابررسانائی تا میدان H_{c2} گسترش می‌یابد که ممکن است 100 برابر بزرگ‌تر از H_c باشد (شکل ب 57)، به علت این مقاومت قوی‌تر در مقابل انهدام ابررسانایی ناشی از مغناطیسی، ابررساناهای نوع II اصولاً برای سیم پیچ‌های ابررسانا مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این مواد به میدانهای مغناطیسی تا چند صد کیلوگوس می‌توان دست یافت. از جمله ابررساناهای نوع (II) فلزات و آلیاژهای واسطه متشکل از Nb، Al، Si یا V قرار دارند. ناحیه بین H_{c1} و H_{c2} نمایش دهنده حالتی است که در آن ابررسانی و رسانایی عادی در ماده جامد مخلوط شده‌اند به‌ویژه می‌توان نواحی دایره‌ای کوچکی را دید که در حالت عادی هستند و گرداب^{۵۳} نامیده می‌شوند و به‌وسیله نواحی بزرگ ابررسانا احاطه شده‌اند. ابررساناهای نوع (I) (یا نرم) ابررسانائی است که در بالاتر از H_c مانند رساناهای عادی عمل می‌کنند. ابررساناهای نوع (II) (یا سخت) که حاوی ناحیه ای بین H_{c1} و H_{c2} به نام ناحیه گرداب که بالاتر از H_{c2} ماده مانند یک رسانای عادی عمل می‌کند. در شکل 58، وابستگی شدت میدان بحرانی H_c به دما نشان داده شده است..



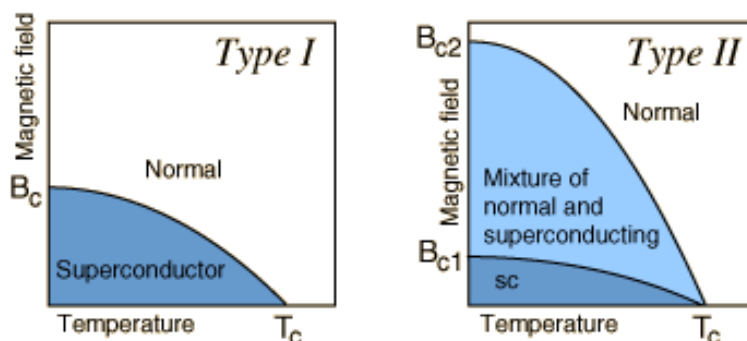
شکل (57): منحنی‌های مغناطیسی ابررساناها (الف) ابررساناهای نوع (I) (یا نرم) و (ب) ابررساناهای نوع (II)



شکل (58): وابستگی شدت میدان بحرانی H_c به دما.

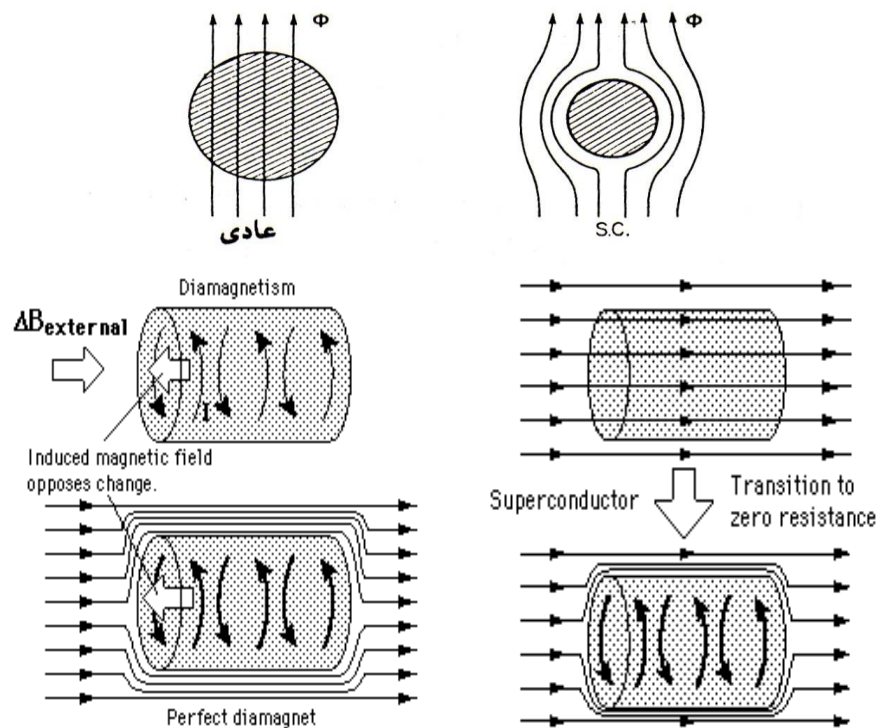
در بررسی نمودارهای B بر حسب T مشاهده شد که این دو نمودار با یکدیگر متفاوت هستند. این تفاوت از این نشأت می‌گیرد که ابررسانای نوع دوم همانگونه که شکل (60) نشان می‌دهد میدان مغناطیسی را به طور کامل از درون خود طرد نمی‌کند، بلکه به آن در نوارهای خاصی اجازه ورود می‌دهد (شکل 59).

مایسنر تقابل ابررسانایی و مغناطیس را بر پایه تمایل میدان مغناطیسی به همسو نمودن الکترون‌ها توجیه نمود. با توجه به اینکه اسپین دو الکترون در جفت کوپر ناهمسو است، میدان مغناطیسی با گشتاوری که به آنها وارد می‌کند میل دارد این جفت‌ها را بشکند. لذا اگر میدان مغناطیسی از مقدار بحرانی B_c تجاوز کند ابررسانایی از بین می‌رود. بنابراین برای وقوع ابررسانایی شرط $B < B_c$ به شرط $T < T_c$ اضافه می‌شود.



شکل (59): تفاوت شدت میدان بحرانی H_c به دما در دو نوع ابررسانا.

شکل (60)، خطوط شار مغناطیسی در حالت عادی و ابرسانایی، سطح هاشورزده سطح مقطع میله ای از ماده ابرسانا را نشان می دهد. در اشکال زیر دو وضعیت طرد میدان مغناطیسی را مشاهده می کنید: در حالت اول ماده ای را در دمای بالای دمای بحرانی در میدان مغناطیسی قرار داده و سپس با کاهش دما تا زیر دمای بحرانی، ابرسانایی ایجاد می شود. در حالت دوم در اطراف یک ابرسانا میدان مغناطیسی اعمال می شود. وضعیت اول را می توان بر اساس قانون لنز توجیه نمود. ولی دومی فقط بر اساس خواص ابرسانا و دلایلی که توسط مایسنر ارائه شد توجیه می گردد.



شکل (60): خطوط شار مغناطیسی در حالت عادی و ابرسانایی، سطح هاشورزده سطح مقطع میله ای از ماده ابرسانا را نشان می دهد

انواع مواد ابر رسانا:

ابرسانایی دمای پائین (فلزات و ... ساختار β - تنگستن):

در نیمه اول دهه 1980 ابرسانایی تنها در فلزات و آلیاژهای فلزی-که تا دمای کمتر از 23 کلوین سرد شده بودند- مشاهده شده بود. مشکل اصلی همه ابرساناها پایین بودن دمای گذار آنها بود. پیش بینی‌های نظری نیز حد بالای 30 کلوین را برای دمای گذار ابرساناها به دست می‌داد. همچنین دمای گذار پایین ابرساناهای شناخته شده در آن زمان تاییدی بر صحت این پیش بینی‌ها بود. به همین دلیل دانشمندان علاقه و توجه زیادی برای کار در این زمینه نشان نمی‌دادند. گروهی از ابر رساناها با دمای بحرانی بالاتر از $18^\circ k$ و با ساختار β - تنگستن یافت شده اند که از جمله آنها می توان $Nb_3 \rightarrow e, Nb_3 \rightarrow a, Nb_3S_n T$ را نام برد.

ابرسانایی دمای بالا

در سال 1984 دو دانشمند به نام‌های راوو و میشل از دانشگاه کن فرانسه بر روی ساخت ترکیباتی از لانتانوم، باریم، مس و اکسیژن کار می‌کردند. اگر آنها این مواد سرامیکی را تا دمای حدود 40 کلوین سرد کرده بودند، ممکن بود مشاهده کنند که این مواد در برابر شارش جریان الکتریکی هیچ مقاومتی از خود نشان نمی‌دهند. اما در آن زمان دلایل کمی وجود داشت که آنها را به چنین آزمایشی وادارد. از این رو به این سرامیک‌ها توجه زیادی نشد. تا اینکه در سال 1986، جرج بدنورز و رابرت مولر با ساخت ترکیبی از این چهار عنصر ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) توانستند ابرسانایی با دمای بحرانی 36 کلوین بسازند.

با جایگزینی Sr و Ca به جای Ba به ابرساناهای جدید می‌توان رسید. این ترکیبات ابرسانا یک ساختار بلوری مشابه با K_2NiF_4 با فرمول $La_{2-x}M_xCuO_{4-\delta}$ دارند. $M=Ba, Sr, Ca$ ، $x \cong 0.15$ و δ کوچک. اگر چه سازو کار ابرسانا این ماده مشخص نبود و هنوز هم نیست، ولی از همان اول تحقیقات نشان داد که این ترکیبات ساختار لایه‌ای شامل صفحات CuO_2 دارند. و معلوم بود که صفحات CuO_2 ساختار بلوری این ترکیبات نقش مهمی در ابرسانایی دارند. پس از این کشفیات تلاش وسیعی برای بررسی سایر ترکیبات دارای صفحات CuO_2 انجام گرفت تا در 1987 ترکیب $YBa_2Cu_3O_7$ با نام Y_{123} با $T_c = 90K$ درست شد. جایگزینی Y با سایر فلزات نادر تاثیری در T_c نداشت. اهمیت این ترکیب در آن است که دمای بحرانی آن از دمای بحرانی نیتروژن مایع بیشتر بوده و در نتیجه برای سرد کردن آن می‌توان از نیتروژن مایع ارزان (نسبت به هلیوم مایع که تا آن زمان برای سرد کردن

استفاده می‌شد) بهره گرفت. در 1988 دو دسته ترکیبات دیگر شامل صفحات CuO_2 کشف شدند. ترکیبات اکسیدمس Ba-Ca-Sr-Cu-O و Tl-Ca-Ba-Cu-O . این ترکیبات از آن جهت مورد توجه قرار گرفتند که هم T_c بالاتر داشته و هم شامل هیچ یون نادر زمین یا Y نبودند، در نتیجه تصورات اولیه در نقش Y در ابرسانایی منتفی شد. خانواده ابرسانای دما بالای Ba-Ca-Sr-Cu-O در سه فازی که تشکیل می‌شود دمای گذار 20، 80 و 110 کلوین دارد. در 1993 ترکیبات اکسید مس جیوه دار ابرسانا با T_c بالاتر از ترکیبات تالیم کشف شد. این بالاترین دمای بحرانی می‌باشد که تا کنون شناخته شده است (138 کلوین). با اعمال فشار این دمای گذار به 165 کلوین هم رسیده است. تحقیقات نشان داد نه تنها خواص ابرسانی مواد جدید با ابرسانایی متعارف تفاوت دارد بلکه خواص حالت عادی فلزی آنها هم با فلزات معمولی مثل سرب متفاوت است.

گرچه این نوع ابرسانایی در ترکیبات مختلف مشاهده شده‌اند ولی در سه زمینه با هم مشترک هستند: ان ایزوتوپ هستند؛ ساختار بلوری لایه لایه دارند؛ همگی صفحات CuO_2 در ساختار خود دارند. جدول (9)، ترکیبات سرامیکی مختلف ابرساناهای دما بالا و دمای گذارشان را نشان می‌دهد. البته باید متذکر شد که این جدول به هیچ عنوان کامل نیست، چون در هر دسته از مواد می‌توان بعضی دیگر از عناصر جدول تناوبی را در نقاط اتمی مختلف جایگزین کرد و به ابرساناهای جدید دست یافت. با این وجود سعی شده است تا در این جدول خانواده‌های اصلی ترکیباتی که در دماهای بالاتر از دمای نیتروژن مایع ابرسانا می‌شوند و همچنین اولین خانواده ابرساناهای دمای بالا، یعنی ترکیبات با پایه لانتانیم، آورده شود. در ضمن دماهای گذار به طور تقریبی ذکر شده‌اند چون قویاً به نحوه ساخت و در اکثر موارد به مقدار اکسیژن نمونه‌ها بستگی دارند.

از آنجایی که ترکیبات ابرسانایی جدید ترکیبات اکسیدی هستند روابط بین دانشمندان فیزیک، شیمی و علم مواد زیاد شد.

به دلیل آسان بودن ساخت مواد سرامیکی اولین نمونه ای که از هر ترکیب ابرسانایی دما بالا ساخته می‌شد از نوع سرامیک‌های زینتر شده بوده است. این سرامیک‌ها پلی کریستال هستند. در ابتدای کشف ابرساناها نتایجی گزارش شد که قابل تکرار نبودند، در نتیجه نقش روش ساخت بر روی خواص مختلف نمونه‌های ابرسانا آشکار شد. بعضی از این نمونه‌ها شامل چندین فاز بودند که تمام این فازها لزوماً ابرسانا نبودند. پراش نوترون و اشعه X از اولین ابزار آنالیز بودند. در تعیین ساختار بلوری ابرسانا، از پراش نوترون برای تعیین حالت‌های مغناطیسی نمونه‌ها استفاده می‌شد.

جدول (9): ترکیبات سرامیکی مختلف ابررساناهای دما بالا و دمای گذار آنها

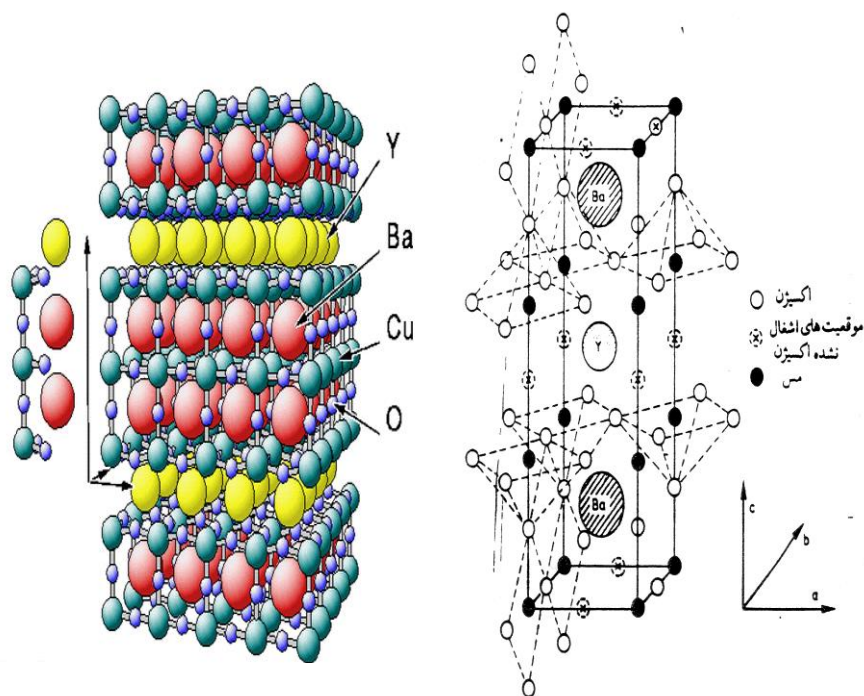
مرجع	سال کشف	$T_c(K)$	ترکیب ابررسانا
۱-۲	۱۹۸۷	۳۰	$(M=Ba, Sr, Ca) La_{2-x}M_xCuO_{4-\delta}$ δ کوچک و $x \sim 0.15$
۲-۲	۱۹۸۷	۹۲	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۱	$LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۱	$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۴	$SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۴	$EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۵	$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۳	$HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۴	$ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۴-۲	۱۹۸۷	۸۶	$TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۳-۲	۱۹۸۷	۹۱	$LuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ δ کوچک
۵-۲ تا ۷-۲	۱۹۸۸	۲۰-۱۰۰	Bi-Ca-Sr-Cu-O Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O
۸-۲ تا ۱۰-۲	۱۹۸۸	۸۰ ۱۰۰ ۱۲۵	$Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+2}$ $n=1$ $n=2$ $n=3$
		۷۵ ۱۰۵	$Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$ $n=2$ $n=3$
۱۱-۲ ۱۲-۲ ۱۳-۲ ۱۴-۲	۱۹۹۳	۹۴ ۱۲۸ ۱۳۴ ۱۶۵	$HgCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+2}$ $n=1$ $n=2$ $n=3$ $n=3$ (تحت فشار خیلی بالا)

از آنجا که خواص سرامیک‌های کریستال شیدیدا به ساختار دانه‌ها و مرزها وابسته است، که آن هم به نحوه و شرایط ساخت نمونه بستگی دارد، سعی شد تک بلور کریستال ساخته شود تا داده‌ها قابل اطمینان و تکرار پذیر در اندازه گیری‌های مختلف باشند.

تحقیقات نشان داده است که تمام ترکیبات ابررساناهای دما بالا شیدیدا ان ایزوتوپ هستند بنابراین لزوم احتیاج به تک بلور منطقی به نظر می‌رسد.

با کشف هر ترکیب جدید ابررسانا، تحقیقات برای مقایسه بین خواص این ترکیب با ابررساناهای متعارف شروع می‌شود تا با درک کامل شباهت‌ها و تفاوت‌های این دو دسته از مواد، به سازو کار ابررسانایی در مواد جدید دست پیدا کنند. آزمایش‌های مختلف نشان داده که باوجود تفاوت‌های بنیادین بین مواد جدید و متعارف، خواص مغناطیسی دیده شده از این مواد از نوع خواص مغناطیسی ابررساناهای نوع II است. این ترکیب از دمای گذاری بین 90 تا 95 درجه کلوین برخوردار است. ساختار این ماده در شکل (61) آورده شده است.

همان‌طور که پیداست، مس دو موقعیت را اشغال می‌کند. یکی در قاعده هرم‌های چهار وجهی، به صورتی که وضعیت ششم هشت وجهی جای خالی اکسیژن است. این هرم‌ها از کنج به هم متصل هستند و ساختاری لایه لایه تشکیل می‌دهند که در موازات آنها رسانایی به میزان زیادی بیشتر از جهت عمود بر لایه‌هاست.



شکل (61): ساختار و شبکه کریستالی ابررسانای Y-Ba-Cu-O.

موقعیت دوم مس توسط چهار اتم اکسیژن احاطه شده است. زنجیره‌های $Cu-O-Cu-O$ در امتداد محور b وجود دارند ولی در راستای محور a اتم اکسیژنی در میان اتم های Cu قرار ندارد. (جای خالی اکسیژن است).

ساختار اورتوروبیک فوق، با سرد کردن ساختار تتراگونال تا زیر $700^{\circ}C$ تشکیل می‌شود. یک پارامتر مهم برای خواص این ماده، محتوای اکسیژن است و میزان نظم موقعیت‌های اکسیژن نیز در ویژگی ابررسانایی همچنین ساختاری تأثیر عمده می‌گذارد. با گرم کردن ترکیب در خلاء $yBa_2Cu_3O_7$ بصورت $yBa_2Cu_3O_{7-x}$ در می‌آید. مقاومت الکتریکی و دمای بحرانی ترکیب به مقدار x بستگی دارد.

کاربردها

از موارد متعدد کاربرد ابررساناها، کاربردهای متعددی دارند که در اینجا اشاره مختصری به هر یک از آنها می‌کنیم:

• در مغناطیس‌ها

1. مغناطیس‌هایی برای تبدیل انرژی،
2. تعلیق مغناطیسی و حفاظت،
3. موتورها، ژنراتورها و انبارش انرژی،
4. پمپ‌های شار.

• در کابلهای انتقال قدرت

1. کابل های انتقال جریان مستقیم،
2. کابل های انتقال جریان متناوب،
3. سوئیچ های ابر رسانا و اجزای انبارشی.

• در فناوری اندازه‌گیری

1. تقویت کننده‌ها و مدولاتورها،
2. تابش سنج‌ها، شیرهای حرارتی و مشددهای کاواک الکترومغناطیس،
3. فرستنده‌ها و گیرنده‌های فونونی با فرکانس بالا،
4. آشکارسازهای تابشی برای میکرو موج‌ها،
5. مغناطیس سنج‌های ابررسانایی.