



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد
كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم

تحضير ودراسة تأثير أيونات السيريوم على خصائص المركب تيتانيت زركونات الرصاص

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد وهي
جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل الطالبة

ضحى حسين جمعه موسى

بإشراف الأستاذ المساعد الدكتور

عباس كريم سعدون

٢٠١٩م

بغداد

١٤٤٠هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

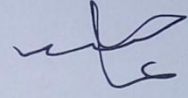
وَقُلْ رَبِّ أَنْزِلْنِي مُنْزَلًا
مُبَارَكًا وَأَنْتَ خَيْرُ الْمُنْزِلِينَ

صدق الله العظيم
سورة المؤمنون آية (٢٩)

أقرار المشرف

أقر بأن اعداد هذه الرسالة الموسومة بـ(تحضير ودراسة تأثير أيونات السيريوم على خصائص المركب تيتانيت زركونات الرصاص)

للطالبه (ضحى حسين جمعه موسى) قد جرى بإشرافي في قسم الفيزياء/كلية التربية للعلوم الصرفة (أبن الهيثم) / جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء .



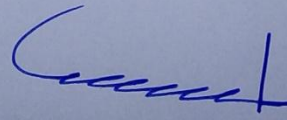
التوقيع: الأستاذ : د. عباس كريم سعدون
المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / قسم الفيزياء

التاريخ: 11 / 6 / 2019م

توصية رئيس قسم الفيزياء

إشارة الى التوصية المقدمة من الأستاذ المشرف أشرح هذا الرسالة للمناقشة



التوقيع: الأستاذ : د. سمير عطا مكي
المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / قسم الفيزياء

التاريخ: 11 / 6 / 2019م

أقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه ، قد اطلعنا على الرسالة الموسومة " تحضير ودراسة تأثير أيونات السيريوم على خصائص المركب تيتانيت زركونات الرصاص " التي قدمتها الطالب ' : (ضحى حسين جمعه موسى) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء ، وبعد اجراء المناقشة العلنية وجد انه مستوفي لمتطلبات الشهادة المذكورة و عليه نوصي بقبولها بتقدير (امتياز) .

رئيس اللجنة
التوقيع :

الاسم : د.رعد سعدون صبري

المرتبة العلمية / استاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/9/3

عضو اللجنة

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : د. فاروق إبراهيم حسين

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)

/ قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/9/3

عضو اللجنة (مشرفاً)

التوقيع :

الاسم : أ.م. عباس كريم سعدون

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم

الصرفة (ابن الهيثم) / قسم الفيزياء

التاريخ: 2019/9/3

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد

التوقيع :

الاسم: د.حسن احمد حسن

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد

التاريخ: 2019/9/3 م

الإهداء...

الى من غاب عنا ولكن ذكره لم تغب..

والذي رحمه الله

الى الشمعه التي تحترق لتنير دربي الى جنتي في الارض..

والذي العزيزه

الى سندي وعكازي في هذه الدنيا..

إخوتي وأخواتي

الى رفيق دربي وشريك حياتي..

زوجي العزيز

الى فلذة كبدي ونور عيناى.

ابنتي

صلى

شكر وتقدير

أول الشكر الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحاً لذكره، الحمد لله رب العالمين الذي هدانا لنعمة العلم وما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله ،احمده واشكره تعالى على لطفه بي وتوفيقه لي لإتمام هذا البحث، وأسأله وعده أن يزيدنا من فضله، والصلاة والسلام على نبيه محمد واله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر الميامين .

يسرني وأنا أنجز هذا الجهد المتواضع ومن واجب العرفان بالجميل، أن أتقدم بالإمتنان والشكر الجزيل إلى كل من ساعدني في إنجاز بحثي هذا بصيغته النهائية ، فتحية وفاء تعجز عنها أبلغ عبارات الشكر والتقدير للأستاذ المشرف الدكتور عباس كريم سعدون، لإشرافه على مراحل إتمام هذا البحث من خلال توجيهاته العلمية السديدة ومقترحاته القيمة التي أغنت هذا البحث .

كما أتوجه بالشكر والتقدير إلى كل من ساندني طوال مدة البحث، ولم يبخل عليّ بعلمه أخص منهم : الدكتور فاروق إبراهيم حسين ،الدكتور مصطفى كامل، والدكتورة شذى هاشم مهدي في كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم.

كما يطيب لي ان أشكر أساتذة الدراسات العليا في قسم الفيزياء في كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم وطلبتها كافة وأخص بالذكر زميلة الدراسة مروه وليد عبد الرحمن لما أبدته لي من مساعدة .

لقد كانت مدة عصبية تحملتها و عائلتي الكريمة ، فإلى زوجي الغالي(احمد) أتقدم بالشكر الجزيل لما تحمله معي من عناء وصبر جميل لتعاونه معي في تذليل الصعوبات التي واجهتني طيلة مدة الدراسة والبحث، وإلى قررة عيني وفلذة كبدي ابنتي العزيزة(سدن) كل محبتي وامتناني .

وأختم قولي سائله الباري (جَلت قدرته) لكل من ذكرتهم، ولكل من فاتني أن أذكرهم، التوفيق والسداد منه (تعالى) ، إنه ولي التوفيق .

ضحى

الخلاصة:

تم تحضير مادة تيتانيت الرصاص ($PbTiO_3$) بخلط مركبي ثنائي أكسيد الرصاص (PbO_2) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وكذلك مادة زركونات الرصاص ($PbZrO_3$) بخلط مركبي ثنائي أكسيد الرصاص (PbO_2) وثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية نمو الطور الرباعي بشكل واضح . تم تحضير مركب تيتانيت وزركونات الرصاص ($Pb_{0.5} Zr_{0.5} TiO_3$) باستعمال مادتي تيتانيت الرصاص ($PbTiO_3$) وزركونات الرصاص ($PbZrO_3$).

وقد شكلت أقراص من المركب وتم تشويبه ب(Ce) بنسب وزنية مختلفة (0.5, 0.75, 1, 1.5) wt% بطريقتي تفاعلات الحالة الصلبة (solid state reaction)، ثم أجريت عليهم الفحوصات التركيبية والكهربائية والميكانيكية.

❖ أظهرت نتائج الخصائص التركيبية تشكل الطور الرباعي لمركب تيتانيت زركونات الرصاص موجوده في جميع العينات النقية والمشوبة ب(Ce) وتبين زيادة ثابت الشبيكة بزيادة التراكيز ثم بدأ بالتذبذب قليلاً ما بين الزيادة والنقصان وهذا انعكس على الكثافة والمسامية.

❖ عند دراسة خصائص العزل الكهربائي وجد ان زيادة تراكيز (Ce) المضافة سببت زيادة ثابت العزل ونقصان معامل فقد العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة وظل زاوية الفقد بثبوت العوامل الاخرى كدرجة الحرارة والتردد والسلك لجميع العينات.

❖ بينت نتائج الفحوصات الكهربائية ان النسبة ($x=1\% \text{ wt}$) ذات الصيغة الكيميائية ($PbCe_x(ZrTi)_{1-x}O_3$) تمتلك أكبر ثابت عزل وأقل معامل فقد وأقل توصيلية كهربائية متناوبة وأقل ظل زاوية فقد.

❖ وبينت نتائج الفحوصات التركيبية أن متانة الكسر قليلة والصلادة تسجل أعلى قيمة عند تركيز (1% wt) ومن ثم تبدأ بالنقصان كلما زاد تركيز (Ce) في المركب ($PbCe_x(ZrTi)_{1-x}O_3$).

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الاول المقدمة والدراسات السابقة	
١	المقدمة	1-1
٣	تيتانيت زركونات الرصاص	2-1
٥	الدراسات السابقة	3-1
٩	هدف الدراسة	4-1
	الفصل الثاني الجزء النظري	
١٠	المقدمة	1-2
١٠	المواد السيراميكية	2-2
١١	تركيب البروفسكايت	3-2
١٢	المواد البيروكهربائية	4-2
١٢	المواد الفيروكهربائية	5-2
١٤	دراسة الخصائص التركيبية	7-2
١٤	تقانة حيود الأشعة السينية للمسحوق	1-7-2
١٥	المعلومات التركيبية	
١٥	ثوابت الشبكة	
١٥	حجم البلره	
١٦	الكثافة النظرية والعملية	
١٧	المسامية	
١٧	دراسة الخصائص الكهربائية	7-2
١٧	خصائص المواد العازلة	1-7-2
١٨	الإستقطاب الكهربائي	2-7-2
٢١	خصائص العزل الكهربائي	3-7-2
٢٧	الخصائص الميكانيكية	8-2
	الفصل الثالث: الجزء العملي	
٢٨	المقدمة	1-3
٢٨	المواد الأولية المستعملة	2-3
٢٩	تحضير العينات	3-3
٢٩	تحضير زركونات الرصاص	1-3-3

٣٠	تحضير تيتانيت الرصاص	2-3-3
٣٣	الفحوصات التركيبية	4-3
٣٣	تقنية حيود الأشعة السينية	
٣٤	الفحوصات الكهربائيه	5-3
٣٥	الفحوصات الميكانيكية	6-3
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة والاستنتاجات		
٣٦	المقدمة	1-4
٣٧	دراسة الخصائص التركيبية للمركب (PZT)	2-4
٣٨	فحوصات حيود الأشعة السينية للPZT النقي والمشوب	1-2-4
٤٠	حساب معلمات الشبكة وحجم خلية الوحدة والكثافة النظرية والعملية والمسامية للمركب	2-2-4
٤١	حساب حجم البلرة للعينات	3-2-4
٤٤	دراسة الخصائص العزلية الكهربائية	3-4
٤٤	ثابت العزل الكهربائي	1-3-4
٤٦	معامل فقدان العزل	2-3-4
٤٩	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	3-3-4
٥١	قياس ظل زاوية الفقد	4-3-4
٥٣	دراسة الخصائص الميكانيكية	5-4
٥٣	دراسة متانة الكسر للعينات	
٥٤	دراسة صلادة العينات	
٥٦	الاستنتاجات	6-4
٥٧	المشاريع المستقبلية Future work	7-4
٥٨	المراجع	

جدول الرموز

اسم المصطلح	الرمز
رتبة الحيود	N
زاوية سقوط الأشعة السينية	θ
المسافة البينية للمستويات (hkl)	d_{hkl}
الطول الموجي للأشعة السينية	
معاملات ميلر	(hkl)
معلمت الشبكة للتركيب الرباعي	$a = c$
فسحة السطوح	D
حجم خلية الوحدة	V
الكثافة النظرية المحسوبة من طيف حيود الأشعة السينية	
الكثافة العمليه المحسوبة من كتلة وحجم العينه	
المسامية	P
حجم البلره المحسوب من معادلة ديبياي شرر	D_{sch}
حجم البلره المحسوب من معادلة وليامسن_ هوول	D
عزم ثنائي القطب الكهربائي	

الاستقطابية	
عدد ثنائيات القطب لوحدة الحجم من العازل	N
سعة المتسعة في الفراغ	C_0
سعة المتسعة بوجود العازل	C
ثابت العزل الكهربائي	
معامل الفقد العزلي (الجزء الخيالي)	
ظل زاوية الفقد	$\tan \delta$
التردد الزاوي	ω
تردد المجال الكهربائي	f
تيار التسرب في المادة العازلة	I_L
المقاومية الكهربائية	ρ
التوصيلية الكهربائية المتناوبة	

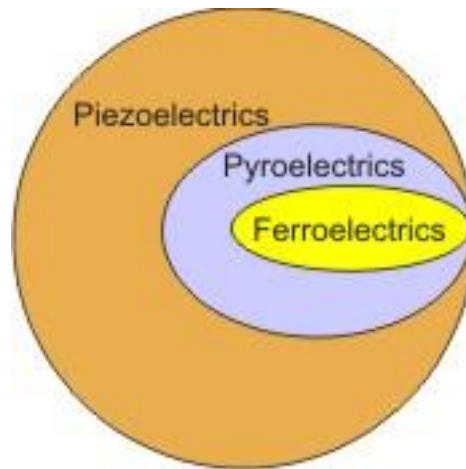
الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

(1 1) المقدمة :

تقع معظم المواد السيراميكية من ضمن العوازل اللاخطية، وهي تلك المواد التي يعتمد فيها ثابت العزل على شدة المجال الكهربائي وتتضمن هذه العوازل عدة خواص منها : خاصية الفيروكهربائية (ferroelectric) وتمتاز العوازل الفيروكهربائية بقيم عزل عالية إذ تصل أعظم قيمة له عند درجات حرارة محددة أو شدة مجال معينة فضلاً عن اعتمادها على درجة الحرارة وظهور الفيروكهربائية ضمن مدى حراري محدد.[1]

تعد الفيروكهربائية حاصيه للمواد التي يمكن فيها إعادة توجيه الاستقطاب التلقائي الى حالات محددة بعلم البلورات عن طريق تسليط مجال كهربائي خارجي بشرط ان يكون المجال الكهربائي المسلط ذا فرق جهد أقل من فولتية الانهيار لمادة العازل، إذ أن جميع المواد البيزو كهربائية هي فيروكهربائية وكهروحرارية لكن العكس ليس بالضرورة صحيح والمواد الكهروحرارية تمتلك درجة حرارة معتمدة على الاستقطاب التلقائي ففي حالة زيادة درجة الحرارة، فإن معظم المواد الكهروحرارية يظهر عليها نقصان في الاستقطاب وتعد المواد الفيروكهربائية هي مجموعة فرعية من أصناف البلورة الكهروحرارية كما في الشكل (1-1)



شكل (1-1) يوضح العلاقة بين البيزو كهربائية والفيروكهربائية والبيروكهربائية[2]

أما الخاصية البيزو كهربائية (piezoelectric) فهي ظاهرة تولد شحنات كهربائية عند تسليط إجهاد ميكانيكي على المادة والعكس صحيح بحدوث تغيير في الأبعاد الخطية للمادة فيتأثر المجال الكهربائي وفي كلتا الحالتين تسمى هذه الخاصية بالبيزو كهربائية، ومن أهم المواد التي تمتاز بهذه الخاصية هي الكوارتز (SiO_2)، ويحدث الاستقطاب الكهربائي للبلورات الفيروكهربائية بسبب إزاحات الأيونات داخل خلية الوحدة وبالعكس عند تسليط مجال كهربائي فإنه سوف ينتج

إزاحة للشحنات وبذلك يحدث التشوه في خلية الوحدة وهذا يؤدي الى ظهور البيزوكهربائية، ومن ذلك تدرك أنه عند تسليط إجهاد ميكانيكي على بعض المواد مثل المواد السيراميكية سوف يتولد مجال كهربائي. [3]

لذا تم الاستعاضة في الحرب العالمية الثانية عن المواد البيزوكهربائية الطبيعية كملح راشيل بتيتانيت الباريوم ($BaTiO_3$) وتيتانيت زركونات الرصاص (PZT) ويمتلك كل من المركبين $BaTiO_3$ و PZT تركيب البروفسكايت، إذ إن تركيب البروفسكايت ذا الصيغة الكيميائية (ABO_3) هو نمط بلوري يمتاز بالاستقرار وتحمل درجات الحرارة المرتفعة إذ تمثل { $A = \{ Ba, Pb, \dots$ ويمثل { $B = Li, Zr, \dots$ } و (O) هو الاوكسجين. [4]

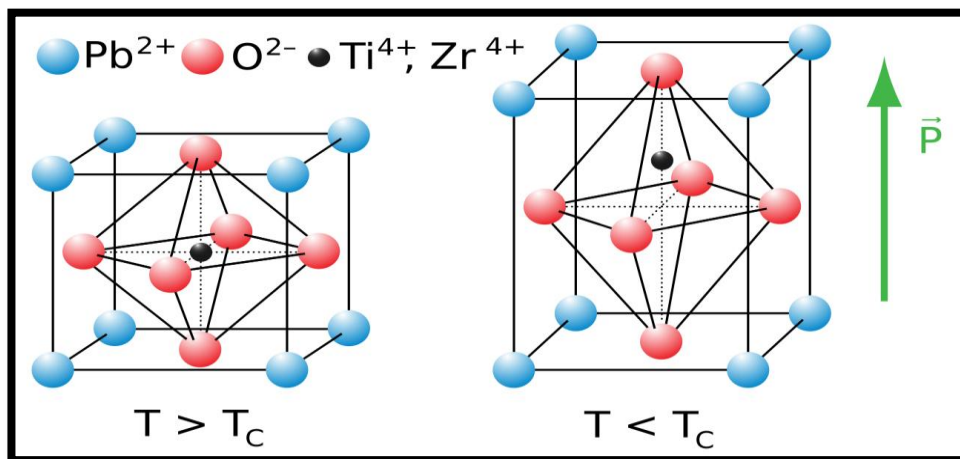
(2_1) تيتانيت زركونات الرصاص (Lead Zirconate Titanate)

تيتانيت زركونات الرصاص مركب غير عضوي معدني صيغته الكيميائية $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ و $(0 \leq x \leq 1)$ وهو مسحوق أبيض مائل للإصفرار له تركيب البروفسكايت كما انه لا يذوب في الماء، وهو عازل كهربائي وهذه الخاصية يمتاز بها السيراميك بصورة عامة ويمتلك (PZT) خصائص بيزوكهربائية وفيروكهربائية وكذلك يعد مركبا "مستقرا" كيميائيا" ويمكن تصنيعه على شكل غشاء رقيق أو أقراص أو أنابيب ويعد (ZrO_2, TiO_2) من المواد الأساسية في تحضير (PZT). [5]

ولقد كان تيتانيت زركونات الرصاص موضع دراسة العديد من الباحثين؛ وذلك لإمكانية إستعماله في عدة مجالات منها أجهزة المايكروميكانيك والنانوكهروميكانيك. [6]

وقد طورت المواد البيزوكهربائية على يد علماء طوكيو عام 1952، وعند مقارنة المواد البيزوكهربائية ذات الأساس المعدني مثل: تيتانيت الباريوم مع تيتانيت زركونات الرصاص وجد أن (PZT) أكثر حساسية ويمتلك درجة تشغيل عالية. [7]

وقد استعمل (PZT) في عدة صناعات منها: صناعة المكثفات السيراميكية في صناعة أجهزة السونار، وكاميرات المراقبة الامنية، وحساسات الضوء الكهروبصرية، وكذلك في ذاكرة الولوج العشوائية المستعملة في الاجهزة الالكترونية مثل: الحواسيب المحمولة، والهواتف النقالة في محولات الطاقة الفيروكهربائية. [8]



الشكل (2-1) يوضح تركيب (PZT). [5]

إن اضافة الشوائب ممكن أن تغير بشكل كبير الخصائص العازلة والكهربائية والميكانيكية للمركب السيراميكي و كمية صغيرة من الشوائب كافييه بأن تغير خصائصه العازلة والكهروميكانيكية للمركب السيراميكي (PZT)، إذ يدخل الكاتيون (الايون الموجب) المنبعث إلى الموقع (A أو B) في موقع تركيب البروفسكايت (ABO_3) إذا كان أيون ونصف قطر الأيونات المستبدلة لا يختلفان بنسبة تزيد عن 15% يمكن استبدال مجموعة واسعة من الكاتيونات في بنية البيروفسكايت. بشكل عام ، يمكن تصنيف الشوائب كبديل متساوٍ ومتقبل ومانح. [9]

لمادة تيتانيت زركونات الرصاص أربعة أطوار وهي : [10,11]

١- الطور المكعب (Cubic phase).

يظهر هذا الطور في درجات الحرارة الأعلى من درجة حرارة كوري (400°C) ويعد طوراً غير قطبي لمركب (PZT) وله تركيب من نوع البروفسكايت .

٢- الطور الرباعي (Tetragonal phase):

يظهر هذا الطور في درجات حرارة أقل من درجة حرارة كوري ويحدث نتيجة لازاحة الذرات من مواقعها الاصلية ويمثل هذا الطور القطبي للـ PZT .

٣- الطور المعيني (Rhombohedral phase):

يظهر هذا الطور في مرحلتين: الاولى عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة كوري ، والثانية في درجات حرارة أقل من (150°C) ويمثل ذلك الحالة القطبية - الفيروكهربائية للـ (PZT) .

٤- الطور المعيني القائم (The Orthorhombic phase) :

يظهر هذا الطور في درجات حرارة أقل من (50°C) ويعد مستقراً في درجات الحرارة بين $50-225^\circ\text{C}$ ويمثل هذا الطور حالة المضاد للكهربائية (antiferroelectric) لمركب (PZT) .

Previous Studies (3_1) الدراسات السابقة :-

❖ حضر الباحث (Yimnirun , R.) وزملاؤه عام (2004) المترابك (PZT-PMN) الذي هو (تيتانيت زركونات الرصاص – رصاص مغنيسيوم نايبيت) بطريقة تفاعلات الحالة الصلبه وتم قياس خصائص العزل الكهربائي كدالة لدرجات الحرارة ما بين $^{\circ}C$ (150-400-) وتردد (100HZ-1MHZ) وأظهرت النتائج: أن الخصائص الكهربائية للطور النقي (PZT-PMN) تكون طبيعة وذات سلوك فيروكهربائي طبيعي وعند تراكيز (0.9PZT-0.1PMN) يكون سلوك العزل الكهربائي عند (0.7PZT-0.3PMN) طبيعياً أكثر لكن عند زيادة تراكيز (PMN) في المركب (PZT-PMN) فإن ثابت العزل سوف يزداد كذلك [12].

❖ حضر الباحث (Takashi Iijma) وزملاؤه عام (2004) تيتانيت زركونات الرصاص على شكل قرص صلب بسمك ($10\mu m$) بإستعمال تقنية الحفر الجاف (dryetching process) وبقطر ($100-500\mu m$) ووجد أن ثابت العزل النسبي وعامل التبديد والإستقطاب مساويه لميأتي

$\epsilon_r = 1130$ و $\tan \delta = 0-0.2$ و $Pr=0.14\text{ c/m}^2$. [13].

❖ حضر الباحث (Sarabijit singh) وزملاؤه عام (2005) تيتانيت زركونات الرصاص إذ إستعمل زركونات – تيتانيت بنسب وزنيه (65:35) مع إضافة (تشويب المركب) اللانثيوم بنسب (6,7, and 8moL) واستعمل طريقة تفاعلات الحالة الصلبة في تحضير المركب وقد أجريت فحوصات فيزيائية لبيان تأثير إضافة اللانثيوم على المركب الأساس وأظهر فحص XRD الطور المفرد السداسي عند زيادة تركيز اللانثيوم [14].

❖ حضر الباحث (B.Sahoo) وزملاؤه عام (2005) تيتانيت زركونات الرصاص (PZT) المشوب بالسيريوم إستعمل طريقة تفاعلات الحالة الصلبة إذ تم كلسنتها بدرجات حرارة $^{\circ}C$ (800-900) لمدة تتراوح بين (4-5) ساعات ثم تم تليدها بدرجة حرارة $^{\circ}C$ (1250) لمدة ساعتين ووجد أنه عند إضافة السيريوم لمركب تيتانيت زركونات الرصاص ووجد تحسن في الخصائص الفيروكهربائية والبيزوكهربائية وخصائص العزل الكهربائي وحسنت جميعها عند زيادة تركيز السيريوم في PZT [15].

❖ حضر الباحث (Manfany MAI) وزملاؤه عام (2009) تيتانيت زركونات الرصاص على شكل ألياف بأقطار تتراوح ما بين ($10\mu m - 40\mu m$) بطريقة (Sol-

(gel) ومن خلال فحص XRD وجد أنه يمكن الحصول على طور بروفوسكايت نقي بعد المعالجة الحرارية بدرجة حرارة 650°C لمدة ساعة واحدة، وكذلك تم فحص العينات بأستعمال (SEM) وكذلك قياس السماحية الفراغية للألياف المصنعة [16].

❖ درس الباحث (Rni Zhang) وزملاؤه عام (2009) الخصائص الكهربائية والاستقرارية في درجة الحرارة للمواد البيزوكهربائية التي تكون مهمة جداً في تطبيقات المحولات البيزوكهربائية وتم دراسة ثبات درجة الحرارة -PNW-PMN- PZT مع إضافة السيريوم وتباين نسبة Zr/Ti وتم فحص العيوب الناتجة عن إضافة السيريوم وتأثير هذه الإضافة في النسبة المجهرية والخواص الكهربائية للـ-PNW-PMN-PZT [17].

❖ حضر الباحث (H.K.Joo) وزملاؤه عام (2009) المركب السيراميكي $\text{Pb}_{0.05}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.47 \text{PbTiO}_3, 0.48 \text{PbZrO}_3$ وتمت إضافة $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ الى المركب السيراميكي PMS-PZT ولقد لوحظ تحسن كبير في الخصائص البيزوكهربائية وكانت نتائج الخصائص المثلى للسيراميك تم الحصول عليها عند التليد بدرجة حرارة 1200°C إذ وجد أن $\tan\delta = 0.0075, \epsilon_r = 880$ [18].

❖ حضر الباحث (Balgovind Twari) وزملاؤه عام (2010) تيتانيت زركونات الرصاص المشوب بالسيريوم بإستعمال طريقة تفاعلات الحالة الصلبة وبإستعمال (XRD) تمت دراسة تأثير إضافة السيريوم الى تيتانيت زركونات الرصاص ومدى تأثيره في الخصائص الكهربائية للمركب السيراميكي وكذلك إستعمال المقاومة المتناوبة لمعرفة تأثيرها في الحدود الحبيبية في جميع درجات الحرارة المستعمله في إعداد المركب [19].

❖ حضر الباحث (E.NoGas) وزملاؤه عام (2011) مساحيق السيراميك من تيتانيت زركونات الرصاص المغطى بالمنغنيز (Mn)، $\text{pb}(\text{Zr}_{0.3} \text{Ti}_{0.7})_{0.97} \text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ ، بإستعمال طريقة (Sol-gel) وتم الحصول على مساحيق أحادية الطور بلورية مع تركيب رباعي مع جسيمات أصغر من 500 nm [20].

❖ حضر الباحث (p.kour) وزملاؤه عام (2013) البلورات النانوية للـ (PSZT) إذ تم تشويب PZT بالسرونيوم (Sr) بطريقة (Sol-gel) وعند فحص المركب بـ (XRD) وجد أن حجم البلورة يتراوح بين $15-16 \text{ nm}^3$ فضلاً عن تحسن الخصائص البيزوكهربائية والفيروكهربائية [21].

❖ حضر الباحث (Prasanta kumar) وزملاؤه عام(2013) مركب تيتانييت زركونات الرصاص PZT بطريقة التفاعل الكيميائي الرطب إذ تم كلسنة المساحيق بدرجة حرارة ° (800) لمدة أربع ساعات إذ ظهر الطور الرباعي للمركب تيتانييت زركونات الرصاص غير المشوب ومن ثم يظهر الطور السداسي عند اختلاف تراكيز التشويب في مركب تيتانييت زركونات الرصاص وإن فحص (SEM) كشف نقصان الحجم الحبيبي عند زيادة تراكيز التشويب عن (0.02 mol) لـ Nd^{+3} و(0.03) لـ La^{+3} ، أما الثوابت البيزوكهربائية وخصائص العزل الكهربائي كانت أعظم ما يمكن عند هذه التراكيز [22].

❖ حضر الباحث (Nitu kumari) وزملاؤه عام (2013) مركب تيتانييت زركونات الرصاص بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة وقد أظهر (XRD) التركيب الرباعي للمركب وتم دراسة خصائص المركب تيتانييت زركونات الرصاص بواسطة إستعمال التقنيات الآتية XRD وSEM [23].

❖ حضر الباحث (Mirdula kumara) وزملاؤه عام (2014) تيتانييت زركونات الرصاص بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة ووقد اظهر فحص (XRD) أظهر الطور الرباعي لتيتانييت زركونات الرصاص وكذلك أستعمال تقنية (SEM) لدراسة التركيب المايكروي للتيتانييت زركونات الرصاص و دراسة خصائص العزل الكهربائي عند ترددات تتراوح بين (10Hz-100Hz) وعند درجات حرارة الغرفة °C (550) وكذلك تم حساب ظل الفقد [24].

❖ حضرت الباحثة (سمارة جاسم محمد) عام(2014) المتراكبات بوليمر – سيراميك (PZT-PVC) باستعمال طريقة صب المذيب وتم قياس ثابت العزل الكهربائي للمتراكبات إذ وجد أن قيم ثابت العزل الكهربائي تزداد بزيادة نسبة السيراميك $(PbZrTiO_3)$ في المركب [25].

❖ درس الباحث (Hong lin) وزملاؤه عام (2015) تأثير إضافة MnO_2 على سيراميك (PNN-PZT) إذ أعتمدت الطريقة التقليدية في تحضير المركب وهي تفاعلات الحالة الصلبة $(Pb_{0.55}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-pd_{0.45}(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3)$ وتمت إضافة MnO_2 بنسب مولارية (0-3.5%) إذ بينت النتائج أن إضافة MnO_2 قللت بشكل كبير من فقدان العزل الكهربائي وتزيد من درجة حرارة الطور الانتقالية الى أعظم قيمة وكذلك تضعف خاصية الفيروكهربائية للمركب [26].

❖ حضر الباحث (عبدالسميع فوزي عبدالعزيز) عام (2016) تيتانيت زركونات الرصاص بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة و وتم إجراء الفحوصات الفيزيائية على العينات إذ وجد أنها كانت ذات تركيب رباعي وإن التشوهات البلورية قليلة نسبياً وتزداد الكثافة الظاهرية عن الحقيقة باختلاف تراكيز الزركونيوم والتيتانيوم في المركب [27].

❖ حضر الباحث (GEETHA) وزملاؤه عام (٢٠١٦) تيتانيت زركونات الرصاص المشوب باللانثيوم باستعمال طريقة تفاعلات الحالة الصلبة وقد استعمل كربونات وأكاسيد المواد الخام في تحضير المركبات $(\text{Pb Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35} \text{O}_3)$ و $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_x (\text{Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35})_{1-x/4} \text{O}_3$ إذ إن قيم (X) تتراوح بين (0.06-0.08) وتم حساب الكثافة بصورة عملية باستعمال مبدأ أرخميدس وحسابها نظرياً من خلال تقنية (XRD) والمعلومات المستخرجة من هذه التقنية وأستعمال تقنية (SEM) في فحص التركيب البلوري في التكوين الجزيئي للعينات [28].

❖ حضر الباحث (Adbelhek Mekild) وزملاؤه عام (2018) المركب (PZT-) CNS) بنجاح بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة إذ إن المركب السيراميكي يحتوي على (Sb,Cr,Ni) وتم دراسة آثار درجة حرارة التلبيد ومحتوى التيتانيوم على الخصائص التركيبية والكهربائية وبينت النتائج أن (PZT-CNS) لديه طور البروفسكايت الرباعي النقي وكشفت نتائج المسامية أن درجة الحرارة المثلى للتليد هي 1180°C [29].

(4_1) الهدف من الدراسة : (The aim of The study)

١- تحضير مركبات تيتانيت زركونات الرصاص النقي والمشوبة بالسيريوم بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة.

٢- دراسة تأثير إضافة السيريوم على مركب تيتانيت زركونات الرصاص بنسب وزنيه مختلفة

٣- دراسة الخصائص التركيبية المركب تيتانيت زركونات الرصاص النقي والمشوب بالسيريوم .

٤- دراسة الخصائص الكهربائية (ثابت العزل ومعامل فقد العزل والتوصيلية الكهربائية).

٥- دراسة بعض الخصائص الميكانيكية للمركب تيتانيت زركونات الرصاص النقي والمشوب

الفصل الثاني

الجزء النظري

Theoretical Part

Introduction : المقدمة (1_2)

يتناول هذا الفصل الجزء النظري الذي يشمل شرحاً للخصائص التركيبية والكهربائية والميكانيكية والعلاقات المعتمدة في دراستها .

(2_2) المواد السيراميكية : (ceramic Materials)

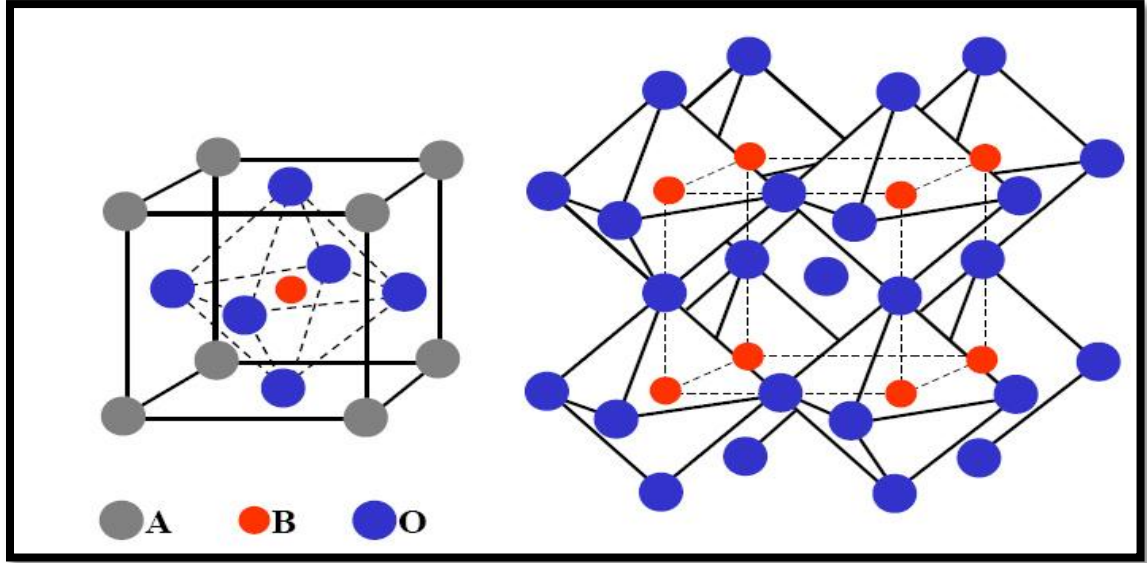
المواد السيراميكية هي مواد لاعضوية ، معدنية أو لامعدنية تحضر بواسطة الحرارة والتبريد اللاحق، ومن الممكن أن تحتوي علي تكوين بلوري أو شبه بلوري، وكذلك فإن المواد السيراميكية إما أن تتكون من كتلة منصهرة التي تتحول لصلب عند التبريد وإما تصنع كيميائياً في درجات حرارة منخفضة.

ويستفاد من السيراميك في العديد من التطبيقات وذلك بسبب الخصائص التي يمتلكها وقد استعمل السيراميك في المجال كهربائي والكيميائي والميكانيكي نظراً لأن المواد السيراميكية تتميز بمقاومتها للحرارة ويمكن استعمالها في العديد من المهام التي تفشل فيها المعادن والبوليمرات [30].

(3_2) تركيب البروفسكايت (Perovskite Structure)

هو تركيب مثالي مكعب صيغته العامة (ABO_3) إذ إن A,B هما أيونات موجبة من مختلف الاحجام مثل $PbTiO_3$ إذ تمثل Pb موقع A ويمثل Ti موقع B ويمتاز تركيب البروفسكايت باستقراره وتحمله لدرجات الحرارة العالية مما يسمح بإمكانية استعمالها عملياً في

الكثير من التطبيقات ومن الفوائد للبروفسكايت هو إمكانية الاستبدال الجزئي للذرات أو الأيونات مع ذرات أو أيونات الموقع A و B والشكل الآتي يوضح تركيب البروفسكايت:



شكل (1-2) يوضح تركيب البروفسكايت [4]

تكمّن أهمية تركيب البروفسكايت بأنها تسمح بعدد من التحولات الطورية التركيبية اعتماداً على تفصيلات التركيب الذري للمادة ، وبسبب عدم توازن الحجم الأيوني للأيونين الموجبين (A) و (B) ، وعدم التوازن هذا يسمح بتغيير أو تشوه طور أو شكل خلية الوحدة (Unit Cell) ، ما يجعل هذا التركيب للبروفسكايت تركيباً ملائماً للعديد من الأزواج الأيونية الموجبة والتي ينتج عنها بسبب تركيبها الأيونية إزاحات صغيرة للذرات ، بحيث لا يوجد تغيير كبير في الأوصارو معلمات خلية الوحدة ، بل تحدث إزاحات طفيفة في محيط كل أيون أو ذرة، ولا سيما التغيرات الطورية التي تحدث بواسطة استبدال أيونات كل من الموقعين (A) و (B) في تركيب البروفسكايت (ABO_3) ، لذا هناك عدد كبير في العناصر التي تكون مقبولة ومناسبة لعملية الاستبدال في تركيب البروفسكايت ، منها (Ba^{2+} , Ti^{4+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) وغيرها ، وعليه يمكن تحسين عدد واسع من الخواص والتطبيقات نتيجة لعملية الاستبدال مما يؤدي الى زيادة فرصة التحكم بخصائص المواد الفيروكهربائية [31]

(4_2) المواد البيزوكهربائية (piezoelectric materials):

البيزوكهربائية (piezoelectricity) هي خاصية لبعض المواد (لاسيما بلورات وبعض المواد السيراميكية بما فيها العظم) على توليد شحنات كهربائية نتيجة لتسليط اجهاد ميكانيكي فعند تسليط ضغط على المادة تتقارب فيها بعض الشحنات الكهربائية مما يولد على طرفيها جهداً كهربائياً والعكس صحيح ولهذا التأثير تطبيقات مفيدة مثل انتاج الصوت واستشعاره و توليد جهد كهربائي عالي وتوليد تردد إلكتروني وفي الموازين الدقيقة كما يستعمل في مقياس ميكلسون للتداخل [32].

وقد اكتشفت ظاهرة البيزوكهربائية في عام 1880م بواسطة الاخوين بياركوري و جاك كوري وكان ذلك من خلال عملهما وخبرتهما في الكهرباء الحرارية (pyroelectricity) وعلاقة ذلك بالتركيب البلوري إذ توقعوا أن يظهر للضغط تأثير في توليد الكهرباء وقد تمكنا من اثبات ذلك على بلورة التورمالين والكوارتز وقد وجدوا أن بلورة الكوارتز تظهر عليها الخصائص الكهربائية بالضغط أكثر من غيرها [33].

وهناك عدة تطبيقات للخاصية البيزوكهربائية منها: صناعة أجهزة الحاسب الآلي، وفي المشعل الكهربائي الانضغاطي، وكذلك في المجال الطبي (العلاج بالذبذبات فوق الصوتية) [34].

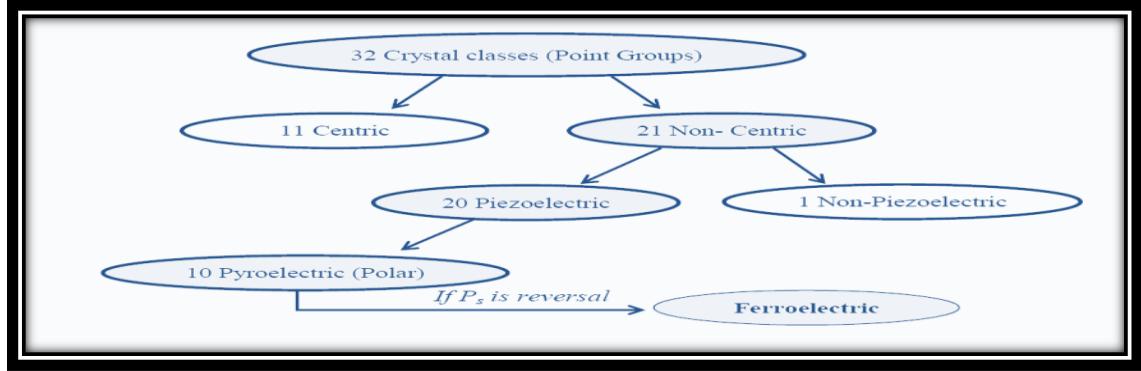
(5_2) المواد الفيروكهربائية (Ferroelectric Materials)

بخلاف العوازل الخطية التي يكون لاستقطابها الكهربائي علاقة خطية مع المجال الكهربائي ويزول استقطابها عند زوال تأثير المجال الكهربائي، إذ نجد إن المواد الفيروكهربائية تمتلك استقطاباً تلقائياً حتى في غياب تأثير المجال الكهربائي، إذاً هي عوازل لا خطية تمتلك استقطاباً تلقائياً [35].

الفيروكهربائية (Ferroelectricity) هي سمة أو خاصية لظاهرة تتمتع بها المواد الفيروكهربائية ذات الاستقطاب التلقائي، ويمكن تفسيرها من خلال علم البلورات، إذ يظهر الاستقطاب التلقائي في المواد الفيروكهربائية بسبب إمتلاكها محوراً بلورياً للاستقطاب عند غياب تأثير المجال الكهربائي، وبهذا فإن المواد الفيروكهربائية تعد صنف مهم جداً من المواد ومنها مواد السيراميك الكهربائي متعدد التبلور الذي ينتمي إلى مجموعة بلورات البيروفسكايت بسبب سهولة تحضيره مقارنة مع المواد الأحادية التبلور فضلاً عن سهولة التحكم بخصائصه الفيزيائية التي تعتمد على عوامل متعددة منها نوع الإضافات أو التطعيم أو الإستبدال وكذلك الحجم الحبيبي ودرجة الحرارة وغيرها، إذ تتمتع المواد الفيروكهربائية بخواص فيزيائية عملية منها خواص العزل الكهربائي مثل ثابت

العزل الكهربائي ومعامل فقدان العزل وتغير هذه الخواص فتتأثر بعوامل متعددة منها درجة الحرارة وكذلك التردد وشدة المجال الكهربائي فضلاً عن تأثير الخواص التركيبية عليها. [37]، [36]

هناك شرطان ضروريان يجب تحققهما في المادة لتصنف بأنها مادة فيروكهربائية هما الاستقطاب [38].[التلقائي وإمكانية إعادة توجيهه أو تدوير الاستقطاب بواسطة المجال الكهربائي المؤثر فيها



الشكل (2-2) تصنيف المجاميع النقطية البلورية [39]

يمكن توضيح اساس الخاصية الفيروكهربائية في البلورات عن طريق الشكل (2-2)، اذ تقسم البلورات الى (32) مجموعة نقطية (pointgroup) ، (11) منها متماثلة التمرکز (centro symmetric) ، وهي تلك المواد التي لا تمتلك خصائص استقطابية ، وتبقى (21) مجموعة نقطية ليس لها مركز للتماثل (Non - centro symmetric) ، ويمكن ان تمتلك محوراً للاستقطاب ، و(20) منها تصنف على أنها بلورات كهروضغطية (piezoelectric crystals) ، ويمكن تعريفها بأنها البلورات التي يظهر فيها استقطاب كهربائي نتيجة لتعرضها لإجهاد ميكانيكي (Mechanical stress) والعكس صحيح أيضاً ، إذ بتسليط مجال كهربائي على البلورة ينشأ فيها تشوه ميكانيكي ان من (20) مجموعة نقطية كهروضغطية هناك (10) فقط تمتلك خاصية استقطابية اي محوراً للاستقطاب بمعنى أنها بلورات قطبية وتسمى بلورات كهروحرارية ويتأثر استقطابها الكهربائي بتغير درجة الحرارة وغالبا مايكون استقطابا" تلقائيا" ، ولكونها ذات استقطاب تلقائي اذن هي بلورات فيروكهربائية (ferroelectric crystals) ، وعليه كل بلورة فيروكهربائية هي كهروحرارية، ولكنها تتميز عن الكهروحرارية بميزة اضافية ، وهي ان استقطاب البلورات الفيروكهربائية يمكن تغيير اتجاهه او تدويره بواسطة تسليط مجال كهربائي خارجي على البلورة

الفيروكهربائية ولذا يمكننا التوصل الى تعريف بسيط للبلورات الفيروكهربائية ، فهي تلك البلورات التي تمتلك استقطاباً تلقائياً يمكن تدويره او عكس اتجاهه بتأثير المجال الكهربائي [39].

(6_2) دراسة الخصائص التركيبية (Structural properties Study)

١- تقنية حيود الأشعة السينية للمسحوق (PXRD) (Powder X-ray Diffraction):
تعد هذه التقنية إحدى أهم التقنيات المهمة للاستعمال لدراسة الخصائص التركيبية للمواد إذ إن هذه التقنية تقدم معلومات أساسية عن البنية البلورية وطور المادة [40].
تستعمل تقنية (XRD) لفحص التراكيب البلورية للمواد الصلبة والحصول على المعلومات عن خلية الوحدة (Unit cell) مثل كثافة المادة والأبعاد البلورية وحجم خلية الوحدة والحجم الحبيبي كما يمكن تحديد شكل خلية الوحدة عن طريق مواقع القمم في نمط الحيود، بينما توفر الشدة النسبية للقمم لنا معلومات عن نوع وترتيب الذرات داخل خلية الوحدة بينما (FWHM) يمكن أن تعطينا الحجم الحبيبي للمادة المراد دراستها [41].
وتمكن العالم براك من اشتقاق معادلته في تحديد المسافة بين المستويات البلورية من نمط حيود الأشعة السينية ، إذ إن الأشعة السينية المستطارة من بلورات المادة تعامل معها بصورة انعكاس (Reflection) عن المستويات المتتالية للذرات ولكن بخلاف الضوء المرئي إذ نجد أن انعكاس الأشعة السينية من الممكن أن يحدث فقط من زوايا محددة ، تحدها المسافة البينية بين المستويات في البلورة وللطول الموجي للأشعة السينية وبهذا فإن معادلة براك تعطي الشرط الأساسي لحصول الحيود والمعادلة تعطى بالصيغة الآتية :
[42]

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots(1-2)$$

إذ إن :

n: رتبة الحيود

d: المسافة البينية بين مستويين متتالين

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية

λ : الطول الموجي

وأن انعكاس براك يتحقق عند تحقيق الشرط الآتي المعروف بشرط براك

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \dots\dots(2-2)$$

وهو يفسر عدم إمكانية اعتماد الضوء المرئي في دراسة التركيب البلوري [43].

٢- المعلمات التركيبية (Structure Parameter)

١- يتم حساب ثوابت الشبكة (a,b,c) للتركيب الرباعي باستعمال معادلة مساحة سطوح الأشعة السينية الخاصة في التركيب الرباعي وباستعمال قيم (hkl) التي تم استخراجها من البطاقات القياسية العالمية وحسب المعادلة الآتية (44)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots(3-2)$$

٢- حجم البلره (Crystalline Size) :

يتم حسابه بطريقتين : الأولى باستعمال معادلة ديبياي – شرر (Debye-schererr) – (45).

$$D_{sh} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(4-2)$$

إذ إن :

Dsch : حجم البلره ويقاس بوحدة (nm³) .

λ : الطول الموجي للأشعة السينية ويقاس بوحدة (nm)

K : ثابت ثابت شررو قيمته (0.89-0.98).

β : أقصى عرض قمة عند منتصف الشدة (FWHM) وحدة قياسه (rad).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية وتقاس بوحدة (deg).

اما الطريقة الثانية فهي باستعمال معادلة وليامسن- هول (will iamson-Hall). (46)

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + [4\varepsilon \sin \theta] \dots\dots\dots(5-2)$$

إذ إن :

B : أقصى عرض عند منتصف الشدة وتقاس بوحدة (rad)

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية وتقاس بوحدة (deg)

λ : طول موجة الأشعة السينية وتقاس بوحدة (nm).

D : حجم البلره ويقاس بوحدة (nm³).

K : مقدار ثابت وقيمة (0.89-0.98).

ε : الإنفعال الداخلي (strain).

ويمكن حساب حجم البلره من خلال الرسم البياني بين قيم (β cosθ) على محور y وقيم (θ)

(4sin) على محور x إذ إن قيمة القطع تساوي (kλ/D) ومنه يمكن حساب الحجم الحبيبي [47].

٣- الكثافة النظرية (Theoretical Density)

يتم حسابها من طيف وبيانات الأشعة السينية باستعمال العلاقة الآتية : [48]

$$\rho_{x\text{-ray}} = \frac{ZM}{N_A V} \quad \dots\dots\dots(6-2)$$

M : هو الوزن الجزيئي للمركب .

Z : عدد الذرات في خلية الوحدة

N_A : عدد افكادرو وقيمة (6.023*10²³ mol⁻¹).

ρ_{x-ray} : الكثافة النظرية المحسوبة من (x-Ray) وتقاس بوحدة (g/cm³)

V : حجم خلية الوحدة ويقاس بوحدة (cm³).

٤- الكثافة العملية : (Expermental Density) :

يتم حسابها من كتلة العينة وحجم العينة المراد دراستها [49]

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{M}{V} \quad \dots\dots\dots(7-2)$$

V : حجم العينة ويقاس بوحدة (cm³)

M : كتلة العينة وتقاس بوحدة (gm).

ρ_{exp} : الكثافة العملية وتقاس بوحدة (gm/cm³).

٥- المسامية : (Porosity)

تحسب من الكثافة العملية والنظرية باستعمال المعادلة الآتية [27,50].

$$\text{Porosity} = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{x-ray}}} * 100\% \quad \dots\dots\dots(8-2)$$

Porosity : المسامية وهي خالية من الوحدات .

ρ_{exp} : الكثافة العملية وتقاس بوحدة (gm/cm³).

$\rho_{\text{x-ray}}$: الكثافة النظرية وتقاس بالوحدة (gm/cm³).

(7-2) دراسة الخواص الكهربائية Electrical Properties Study

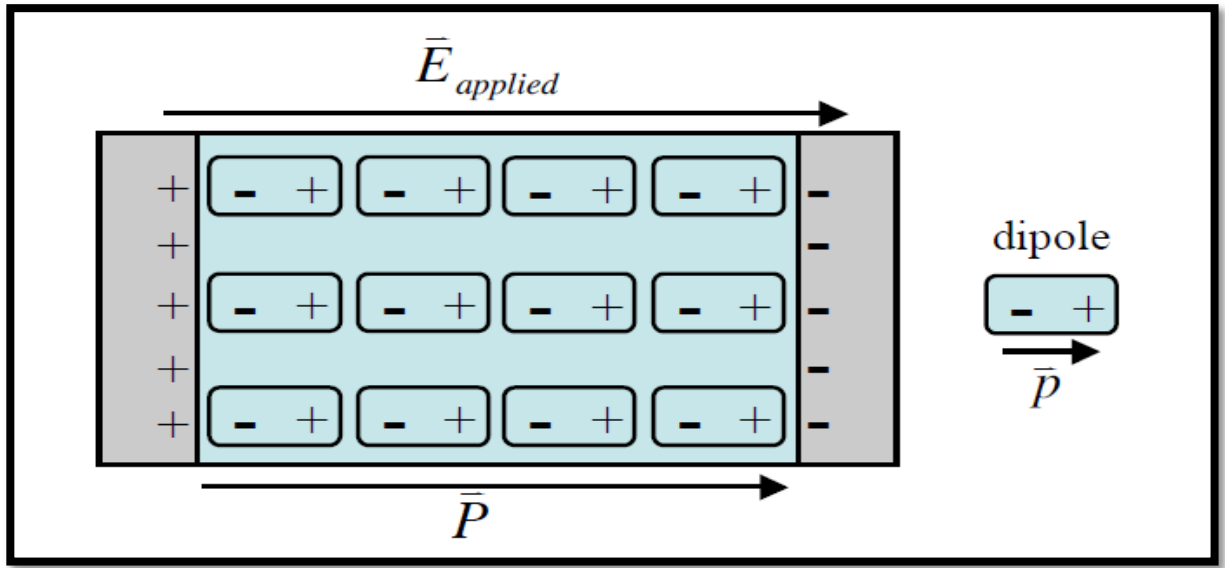
تساعدنا دراسة الخواص الكهربائية للمواد العازلة في فهم سلوك الشحنات المتواجدة، في المادة العازلة في حال تعرضها لتأثير المجال الكهربائي وكذلك هذه الدراسة تساعدنا في معرفة آليات الاستقطاب الكهربائي للعازل وتأثيرها في خواص العزل الكهربائي وكذلك تأثير بقية العوامل الأخرى على هذه الخصائص.

(1-7-2) خصائص المواد العازلة : Properties of Dielectric

من المعروف إن المواد الصلبة تصنف بحسب توصيليتها الكهربائية إلى مواد عازلة، شبه موصلة، وموصلة، تختلف المواد العازلة عن الموصلة وشبه الموصلة ، بكون حزمة التوصيل فيها شبه خالية من الإلكترونات الحرة أو حاملات الشحنة الحرة (الطليقة)، ولكنها ليست بالصفة المطلقة . إذ إن حزمة التوصيل في المواد العازلة قد تحتوي على عدد قليل من حاملات الشحنة و تبلغ ($E_g > 2.5\text{eV}$). ، كما تكون المواد العازلة ذات فجوة طاقة كبيرة تقارب ($10^6 \text{ e}^-/\text{m}^3$) كثافتها تستعمل المواد العازلة صناعياً أو تقنياً في زيادة السعة اي لها قابلية خزن الشحنة في المتسعات ويعود ذلك الى خاصية الاستقطاب الكهربائي ، فعندما يكون الاستقطاب ناشئاً عن تأثير المجال الكهربائي يسمى الاستقطاب الكهربائي للعازل ، أما إذا نشأ عن تأثير اجهاد سمي عندئذ بالاستقطاب البيزوكهربائي أو الكهروضغطي ، وهناك كثير من المواد العازلة تمتلك خاصية الإستقطاب التلقائي عند غياب تأثير [51. المجال الكهربائي المسلط عليها، وهذا يرجع إلى التغير في التماثل البلوري للمادة العازله]

(2-7-2) الاستقطاب الكهربائي : (Electric Polarization)

عند ادخال مادة عازله بين لوحين لوحى المتسعة فإنه يزيد من قابلية خزن الشحنة لوحدة الفولتية بمعنى سعة المتسعة نسبة إلى ما كانت عليه قبل وضع ذلك العازل ولو كان الوسط العازل بين لوحين لوحى المتسعة فراغاً ، سوف تكون هذه الزيادة بمقدار معامل يعرف بالسماحية النسبية (ϵ_r) . وكان العالم فرادي (Farady) أول من لاحظ الزيادة في سعة المتسعة بسبب الاستقطاب للوسط العازل بين لوحين لوحى المتسعة الذي يمكن تصوره بصورة نهايات حرة لسلاسل من ثنائيات القطب الكهربائية تعادل الشحنة عند نهاياتها الشحنة المعاكسة على نهايتي اللوحين المعدنيين للمتسعة كما موضح بالشكل (3-2)



الشكل (3-2) ثنائيات القطب الكهربائية والاستقطاب الكهربائي للعازل بين لوحين لوحى

متسعة [52]

إذ إن الوسط العازل الصلب الذي يتم وضعه بين لوحين لوحى المتسعة يستجيب لتأثير المجال الكهربائي المسلط بواسطة تشكيل ثنائيات القطب الكهربائية، وكل ثنائي قطب في السلسلة يكون عبارة عن زوج من الشحنات المتعاكسة (q^+ ، q^-)، يولد عزم ثنائي قطب كهربائي (dipole moment) يُعطى بالمعادلة الآتية [52]

$$\vec{p} = q\vec{d} \dots\dots\dots(9_2)$$

إذ إن:

(C): هي الشحنة الكهربائية تقاس

بوحد (q)

(d): هي المسافة بين الشحنات المتعاكسة تقاس بوحد (m)

و يمكن التعبير عن عزم ثنائي القطب الكهربائي بدلالة المجال الكهربائي (\vec{E}) المؤثر في العازل كما في المعادلة الآتية [53]

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \dots \dots \dots (10-2)$$

إذ ان:

(α): هي الاستقطابية (Polarizability) للعازل ، وتعرف بأنها قابلية الذرة او الجزيئة على ان تكون مستقطبة ، وبما ان المسافة سوف تصبح مختلفة بين مختلف المكونات في داخل المادة العازلة ، فضلا" عن عدد ثنائيات القطب الكهربائية لوحدة الحجم من العازل.

وبذلك يمكن التعبير عن محصلة العزوم لثنائيات القطب الكهربائية لوحدة الحجم من العازل بالمعادلة الآتية [54]

$$\vec{p} = N\vec{p} \dots \dots \dots (11_2)$$

إذ ان:

(N): هي عدد ثنائيات القطب الكهربائية لوحدة الحجم من العازل.

وعليه فإن الاستقطابية (α) سوف تكون مختلفه أيضاً بسبب ما تقدم وكذلك بسبب التفاعلات الكيميائية بين الذرات غير المتشابهة ، سوف تتشكل جزيئات الكثير منها تمتلك مسافات مستقرة ، ومما يؤدي إلى تشكيل ثنائيات قطب دائمية (permanent dipoles) عشوائية الترتيب ، وتكون منتشرة داخل المادة العازلة، فإذا الاستقطاب الكهربائي ينشأ من الازاحة المحددة للشحنات في مادة العازل عند تأثير مجال كهربائي ، وهذه الازاحة هي على نحوٍ معاكس لحالة التوصيل الكهربائي بمعناها الفيزيائي المتكامل التي ينشأ من حركة الشحنات بمعدل سرعة محددة في المجال الكهربائي ، وكذلك قد ينشأ الاستقطاب من خلال تدوير ثنائيات القطب الكهربائية أو إعادة توجيهها بتأثير المجال الكهربائي وذلك بالاعتماد على نوع المادة العازلة، وهناك شحنات حرة و اخرى مقيدة، إذ ان الشحنات المخزونة على اللوحين المعدنيين تكون شحنات حرة (Q_0) ، وتتمثل بالإلكترونات في المعدن، أو أن (Q_0) هي الشحنات الحرة على لوجي المتسعة تحت تأثير المجال الكهربائي (\vec{E}) في

حالة عدم وجود المادة العازلة بينهما ، لكن بعد ادخال المادة العازلة بين لوحى المتسعة فأن الشحنات الحرة (Q_0) على قطبي المتسعة ستزداد بمقدار الشحنة (Q_p) ، التي هي الشحنات المقيدة في المادة العازلة وهذه الزيادة تكون بسبب نشوء الاستقطاب الكهربائي للعازل ، وبذلك فأن الشحنة النهائية (Q_f) على اللوحين ستكون $Q_f = Q_0 + Q_p$ مما يؤدي الى زيادة امكانية خزن الشحنة وذلك عندما يكون المجال الكهربائي الخارجي ثابتاً عند إدخال العازل داخل لوحى المتسعة، وكذلك يمكن تفسير زيادة السعة بوجود الوسط العازل بين لوحها باعتبار ان الشحنة (Q) تبقى ثابتة، وان المجال الخارجي المسلط سوف يولد مجالاً كهربائياً ذاتياً داخل العازل وذلك بسبب تكون ثنائيات الأقطاب الكهربائي معاكسة بالاتجاه للمجال الخارجي ومجال الاستقطاب هذا والمجال الكهربائي الذاتي يكون أقل قيمة من المجال الخارجي وبالتالي تولد المجال الذاتي للاستقطاب داخل العازل سوف يقلل من القيمة الكلية للمجال الكهربائي المؤثرة في المادة العازلة ، ونلاحظ أن كلا التفسيرين تقع ضمن تأثير المجال الكهربائي الخارجي كما إن عامل الإختزال هذا في المجال الكهربائي يعود إلى ثابت العزل الكهربائي للمادة العازلة [55].

وهناك أربع آليات يمكن ان تساهم في الاستقطاب الكهربائي في المواد العازلة وهي كما يأتي : [56-59]

١ - إستقطاب الشحنة الفراعية (Space charge Polarization) :

هو الإستقطاب الناتج عن حركة ناقلات الشحنة الى أن تتوقف لكي تندمج عند مناطق عازلة في داخل المادة.

٢ - الاستقطاب الأيوني (Ionic polarization) :

هو الإستقطاب الناتج عن إزاحة الأيونات السالبة والموجبة في الشبكة عن مواضع اتزانها ويساهم في حساب السماحية ذات الترددات الأعلى من (10^{13} Hz) .

٣ - الإستقطاب الإتجاهي (Orientation Polarization) :

هو الإستقطاب الناتج عن إصطفاف ثنائيات الأقطاب الدائمة في المادة العازلة حيث إن ثنائيات الأقطاب تمتلك كهربائية مستمرة (دائمة) ، ويكون إصطفافها باتجاه المجال الكهربائي المؤثر في المادة .

٤ - الإستقطاب الإلكتروني (Electronic polarization) :

هو الإستقطاب الناتج عن تشوه أو إزاحة السحابة الإلكترونية المحيطة بنواة الذرة وإنه يظهر بجميع المواد.

(3-7-2) خواص العزل الكهربائي (Dielectric properties) :

من ضمن الخصائص البارزة للمواد السيراميكية (الفيروكهربائية – والبيزوكهربائية) خاصية العزل الكهربائي العالي وهذه الخاصية جعلت المركبات السيراميكية مادة مهمة في الهندسة الكهربائية؛ بسبب ثابت عزلها العالي فضلاً عن خصائصها الكهربائية الأخرى ومنها الخصائص الآتية: [60]

اولاً : ثابت العزل (Dielectric constant)

ثابت العزل أو ما يعرف بالسماحية الكهربائية النسبية (ϵ_r) : هو عبارة عن نسبة مقدار الطاقة المخزونة في العازل الى مقدار الطاقة المخزونة في الهواء الذي يشغل حجم العازل نفسه، وكذلك يمكن أن نعرف ثابت العزل على أنه مقياس لقابلية خزن الشحنة أو السعة ، إذ إن سعة الوسط العازل تعتمد على شكل ونوع الأقطاب على كل طرف من طرفي العازل وتركيب المادة العازلة ونوعها وكذلك على الأبعاد الهندسية للمادة (العازلة).

فالممتسعة التي يكون الوسط العازل بين لوحها فراغاً تعطي سعتها بالعلاقة الآتية . (61)

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \dots\dots\dots(12-2)$$

إذ إن :

C_0 : سعة الممتسعة ووحداتها (farad)

A: مساحة المقطع العرضي للعازل وتقاس بوحدات (m^2, cm^2).

d: المسافة بين اللوحين وتقاس بوحدتي (cm, m)

ϵ_0 : سماحية الفراغ وهي عدد ثابت ومقدارها ($8.85 \cdot 10^{-12} F/m$).

لكن عند إدخال عازل بين لوحين المتسعة بدل الفراغ فإن سعة الممتسعة تعطي بالعلاقة الآتية . (62)

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \dots\dots\dots(13-2)$$

إذ إن :

ϵ : سماحية المادة العازلة وتقاس بوحدات (F/m).

ونستطيع إيجاد السماحية النسبية (ϵ_r) وتعطى بالمعادلة الآتية : [63,64]

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots(14-2)$$

إذ إن :

ϵ_r : السماحية النسبية وهي خالية من الوحدات .

ومن المعادلة (14_2) والمعادلة (12-2) نحصل على :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \dots\dots\dots(15-2)$$

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \dots\dots\dots(16-2)$$

ثانياً : فقدان العزل (Dielectric loss):

لو وضعنا عازلاً بين لوحين متسعة مربوطة إلى مجال كهربائي متناوب، فإن الإستقطاب الكهربائي قد يتأخر في العازل عن الاستجابة الفورية لتغير المجال الكهربائي المسلط عليه ؛ بسبب الاضطراب الحراري الناتج عن توجه ثنائيات القطب العشوائي داخل الوسط العازل فضلاً عن الحركة العشوائية للجزيئات الناتجة عن تصادمها مع الجزيئات المجاورة لها، فضلاً عن محاولة الأيونات أو الذرات الرجوع إلى مواقعها الأصلية ووفقاً لذلك فإن الطاقة الحرارية تعد شكلاً من أشكال فقدان الطاقة الكهربائية في المتسعة وإن السماحية المعقدة للعازل عند تسليط مجال كهربائي متناوب بين لوحين متسعة تعتمد على تردد المجال الكهربائي المسلط ويمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية : [65]

$$\epsilon^* = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \dots\dots\dots(17-2)$$

ϵ'_r : مقياس لكمية الطاقة المخزونة داخل الوسط العازل أي أن ($\epsilon_r = \epsilon'_r$) وهو الجزء الحقيقي لثابت العزل .

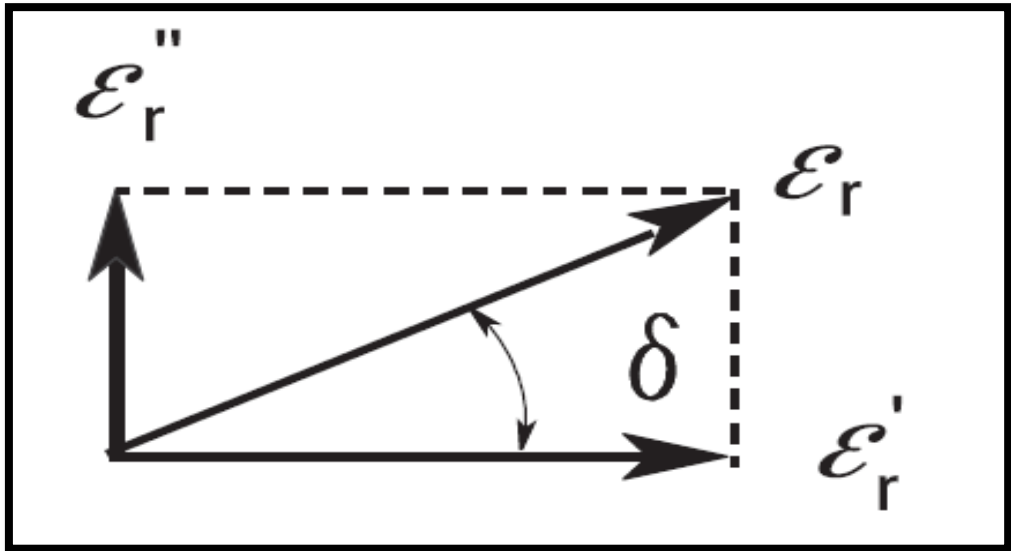
ϵ_r'' : معامل فقدان العزل الناتج عن الاستقطاب والتوصيل الكهربائي وهو الجزء التخيلي

J: مقدار ثابت قيمته $\sqrt{-1}$ ويكون مرافقا" للعدد التخيلي .

وعند مقارنته مع معادلة رقم (2_15) نجد أن ثابت العزل ϵ_r' يعطي العلاقة الآتية [66]:

$$\epsilon_r' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \dots \dots \dots (18-2)$$

وأن الجزء التخيلي ϵ_r'' يعرف على أنه معامل فقد العزل الكهربائي ، وهو تابع لأجهزة خزن الطاقة كالمتسعة ويكون دائماً أكبر من الصفر بالعادة ويكون أقل من الجزء الحقيقي (ثابت العزل الكهربائي ϵ_r') ويمكن تمثيل السماحية المركبة بالمخطط الاتجاهي الموضح في الشكل (2-2)



الشكل (2_2) المركبتين الحقيقية التخيلية وظل زاوية الفقد [67]

ويوضح الشكل السابق المركبتين التخيلية والحقيقية للسماحية حيث تكونان متعامدتين والزاوية بينهما (90°) ، بينما محصلتهما التي هي السماحية المركبة فتكون زاوية (δ) مع المركبة الحقيقية [67].

إن قسمة الجزء التخيلي على الجزء الحقيقي للسماحية يعطي ظل زاوية الفقد الذي يدعى بعامل التبدد (Dissipation Factor)

$$Df = \tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \dots \dots \dots (19-2)$$

ومن المعادلة (19_2) نستنتج أن عامل فقدان العزل الكهربائي من الممكن حسابه بدلالة ظل زاوية الفقد [68,69]

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \tan \delta \dots (20-2)$$

(4-7-2) التوصيلة الكهربائية المتناوبة في المواد العازلة

(Ac Conductivity in Dielectric Material)

إن العديد من العوازل تمتلك توصيلية كهربائية وتفسر بأنها ناتجة عن تأثير مجال كهربائي مستمر على طرفي عازل يؤدي الى مرور تيار يسمى تيار التسرب ، وهذا التيار يعتمد على نوعي المقاومة الموجودتين في العازل واللتين هما مقاومة حجمية ومقاومة سطحية ، ويعطي تيار التسرب المار في المادة العازلة بالمعادلة الآتية [70]:

$$I_L = (R + R_S) V / R R_S \dots (21-2)$$

إذ إن :

I : هو تيار التسرب في المادة العازلة ويقاس بوحدات (Amper)

R : هي المقاومة الحجمية وتقاس بوحدات (Ohm)

R_S : هي المقاومة السطحية وتقاس بوحدات (Ohm)

V : هو فرق الجهد على طرفي العازل ويقاس بوحدات (Volt)

وترتبط المقاومة الحجمية للعازل بشكل العازل الهندسي وفق المعادلة الآتية [71]

$$R = P \frac{d}{A} \dots (22-2)$$

وكذلك يمكن حساب التوصيلية الكهربائية المستمرة في المواد العازلة في العلاقة الآتية

$$\sigma_{d.c} = 1/\rho$$

$$\sigma_{d.c} = \frac{1}{R} * \frac{d}{A} \dots (23-2)$$

إذ إن :

$\sigma_{d.c}$: هي التوصيلية المستمرة وهي مقلوب المقاومة ووحداتها ($\text{Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$) .

بينما في حالة تسليط مجال كهربائي متناوب على المادة العازلة ، فإن تردد المجال الكهربائي يؤدي دوراً فعالاً في التوصيلية ، إذ إن عند الترددات الواطئة تكون التوصيلية ذات قيمة صغيرة وان التوصيلية الكهربائية في العوازل تحت تأثير مجال كهربائي متناوب تتكون من جزأين كما موضح في المعادلة الآتية [72]

$$\sigma(w) = \sigma_{a.c} + \sigma_{d.c} \dots \dots (24-2)$$

σ_w : التوصيلية الكهربائية في العازل .

$\sigma_{a.c}$: التوصيلية الكهربائية المتناوبة .

$\sigma_{d.c}$: التوصيلية الكهربائية المستمرة .

وإن التوصيلية الكهربائية المستمرة في المواد العازلة الواقعة تحت تأثير مجال كهربائي متناوب تكون صغيرة جداً ، ولا تتغير مع تغير المجال الكهربائي المسلط بينما التوصيلية الكهربائية المتناوبة في المواد العازلة فإنها تعد مقياساً للحرارة المتولدة من التصادمات والإحتكاك بين ثنائيات القطب الكهربائية المتولدة في داخل الوسط العازل وهذا يعني أن جزءاً من طاقة المجال يمتص ليتحول الى طاقة حرارية ؛ وبذلك فإن التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمادة العازلة تعتمد على تردد المجال المسلط إذ إنها تتغير مع تغير تردد المجال وتعد التوصيلية الكهربائية المتناوبة عاملاً من العوامل المساهمة في فقدان العزل الكهربائي ويمكن التعبير عنها بالمعادلة الآتية [73]

$$\sigma_{a.c} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \dots \dots (25-2)$$

إذ إن :

ω : هو التردد الزاوي الذي يكون مساوياً لـ $(2\pi f)$ و f هو تردد المجال الكهربائي ويقاس بوحدات الهرتز (Hz) .

$$\sigma_{a.c} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta \dots \dots (26-2)$$

وبصيغة أخرى

إذ إن التوصيلية الكهربائية تعد سمة مميزة في المجال الكهربائي المتناوب ، وذلك بسبب حركة الشحنات الإنتقالية ، إذ إن الشحنات الحرة الطليقة تتحرك داخل المادة العازلة [74].

(8-2) الخصائص الميكانيكية : (Mechanical Properties)

إن الخصائص الميكانيكية للمواد تعكس آلية عمل وتفاعل المادة مع القوى المؤثرة بالمادة ، وتستعمل هذه الخصائص لتحديد العمر الزمني المتوقع للمادة ومدى فاعليتها عبر مرحلة ما بعد التصنيع .

• متانة الكسر : (Fracture Toughness)

متانة الكسر أو صلابة الكسر: هي خاصية تصف قدرة المادة على مقاومة الكسر وهي واحدة من أهم الخصائص لأية مادة، وهناك عدة طرائق لقياس (fracture toughness) ومنها فحص (Brazilian test) وهو جهاز يستخدم لقياس متانة الكسر للعينات وهو عبارة عن مكبس هيدروليكي يدوي بريطاني الصنع إذ يسلط حمل على العينة التي تكون على شكل قرص إذ يزداد الحمل بمعدل ثابت حتى يحدث الكسر (الفشل في العينة) خلال دقائق ،ويمكن حسابه من المعادلة الآتية [75,76]:

$$CS=2P/\pi dt \quad \dots\dots(27-2)$$

إذ إن :

CS : هي الإنضغاطية القطرية وتقاس بوحدات (Mpa)

P: الحمل المسلط ويقاس بوحدتي نيوتن.

d: قطر العينة ويقاس بوحدات (mm).

t: سمك العينة ويقاس بوحدات (mm)

• الصلادة : (Hardness)

هي مقاومة المادة للتشوه أو الإختراق بوسائل مثل التآكل أو الحفر أو الخدش أو البلى

مقاسة بعدة اختبارات صلابة مثل : Brinell و knoop و Rockwell و vicker و shore

،لايوجد مقياس صلابة قياسي إذ يعبر كل اختبار عن نتائجه في القياس وتعتمد الصلادة على التركيب الكيميائي للمادة فضلاً عن البنية الدقيقة .

واستعمل لقياس الصلادة جهاز shore c ،أو مايعرف بـ (مقياس shore c) وهو جهاز يستعمل لقياس صلادة المادة ويعد اختباراً غير إتلافي ولايضر العينة [77,76].

الفصل الثالث

الجزء العملي

Experimental Part

(1_3) المقدمة :

يشمل هذا الفصل الجانب العملي الذي يتضمن عرضاً لخطوات تحضير مركب تيتانيوم زركونات الرصاص وتشويبه بالسيريوم بنسب وزنيه مختلفة (0.0, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)wt% وتم استعمال طريقة تفاعلات الحالة الصلبة (Solid state reaction) في تحضير المركب تيتانيوم زركونات الرصاص النقي والمشوب ، وكذلك تناول هذا الفصل شرحاً للأجهزة التي تم استعمالها في دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية والميكانيكية للمركب النقي والمشوب .

(2_3) المواد الأولية المستعملة (Used Raw Material):

استعملت طريقة تفاعلات الحالة الصلبة في تحضير العينات الخاصة بهذا البحث بعد اختيار المواد الأولية الداخلة في تفاعلات طريقة التحضير وادرجت بوصفها الكامل في الجدول ادناه:

الجدول (1-3) مواصفات المواد الكيميائية المستعملة في التحضير .

Material	Chemical formula	Molar mass g/mole	%Purity	Country company
Titanium Dioxide	TiO ₂	79.866	99	India
Zirconium Oxide	ZrO ₂	123.22	99	India
Lead Dioxide	PbO ₂	239.2	99	England
Cerium(IV) Oxide	CeO ₂	172.115	99	Germany /merck
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	99	Spain

(3-3) تحضير العينات (Sample Preparation)

استعملت طريقة تفاعلات الحالة الصلبة هي الطريقة الأكثر شيوعاً في التحضير وتعني أن التفاعل الكيميائي يحدث بين المواد، وهي في حالتها الصلبة تستعمل هذه الطريقة بصورة واسعة في تحضير المركبات السيراميكية متعددة التبلور وتتطلب اختيار المواد الأولية بصورة أكاسيد أو كربونات مثل (TiO₂) و (CaCO₃) إذ تمر المواد الأولية بعدة مراحل: وهي الخلط والطحن والكلسنة التي تحدث بدرجات حرارة عالية؛ بسبب غياب المذيبات ومن محاسن هذه الطريقة هي بساطة الخطوات وقلة الكلفة في تحضير العينات [77].

وللحصول على مركب تيتانيت زركونات الرصاص تم تحضير زركونات الرصاص (PbZrO₃) (PZ) وتيتانيت الرصاص (PbTiO₃) (PT) من ثم مزجهم وإعدادهم لتحضير تيتانيت زركونات الرصاص .

(1_3_3) تحضير زركونات الرصاص (PbZrO₃) (PZ):

لتحضير هذا المركب يجب اتباع الخطوات الآتية:

أولاً: حساب الكتلة : (mass calculation)

نحسب الكتل في هذه الفقرة لمول واحد لذلك تحدد نسب المكونات بدلالة الاوزان الجزيئية وكالآتي :

عدد المولات = الوزن / الوزن الجزيئي

∴ الوزن = الوزن الجزيئي .

$$\text{الوزن الجزيئي لـ PbO}_2 \Leftarrow 207.2 + (16 \times 2) = 239.2 \text{ gm}$$

$$\text{الوزن الجزيئي لـ ZrO}_2 \Leftarrow 91.224 + (16 \times 2) = 123.224. \text{ gm}$$

$$\text{الوزن الجزيئي لـ PbZrO}_3 \Leftarrow 207.2 + 91.224 + (16 \times 3) = 362.424. \text{ gm}$$

ثانياً: تم وزن المواد الأولية الداخلة في تكوين المركب (PbZrO₃) بدقة عالية في الميزان الحساس الكهربائي الذي دقته الى (0.0001 gm) ، وتم خلط المواد الأولية بوساطة هاون يدوي (mortar) لمدة ساعة كاملة مع اضافة قطرات من الايثانول وذلك للحصول على تجانس تام للـ (PZ) وبعد أن يجف المسحوق يحضر للخطوة التالية .

ثالثاً: كبس المسحوق على شكل أقراص ذي قطر (3cm) باستعمال مكبس هيدروليكي محلي الصنع تحت ضغط مسلط (7tan) لمدة دقيقة واحدة .

رابعاً: تليد الأقراص الناتجة بدرجة حرارة 1100 °C باستعمال فرن كهربائي انكليزي الصنع الذي يعطي أعلى درجة حرارة 1600 °C وبمعدل تسخين 10 c °/min لمدة ساعتين.

خامساً : التأكد من الحصول على مركب (PbZrO₃) باعتماد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) .

ثم طحن الأقراص بوساطة هاون يدوي (mortar) .

(2-3-3) تحضير تيتانيت الرصاص (PbTiO₃) (PT) :-

أما في تحضير هذا المركب فاتبعت الخطوات السابقة نفسها بوجود بعض الاختلافات :

أولاً: حساب الكتل :

$$\text{الوزن الجزيئي لـ PbO}_2 \Leftarrow 207.2 + (2 \times 16) = 239.2 \text{ gm}$$

$$\text{الوزن الجزيئي لـ TiO}_2 \Leftarrow 47.867 + (2 \times 16) = 79.867 \text{ gm}$$

$$\text{الوزن الجزيئي لـ PbTiO}_3 \Leftarrow 207.2 + 47.867 + (3 \times 16) = 319.067 \text{ gm}$$

ثانياً: مزجت المواد الأولية بالخطوات نفسها المتبعة في حالة (PbZrO₃)

ثالثاً: استعمال المكبس الهيدروليكي نفسه في عملية كبس المسحوق الناتج على شكل أقراص بقطر (3cm) تحت ضغط (7tan) لمدة دقيقة واحدة .

رابعاً: لبدت النماذج الناتجة بدرجة حرارة C (900) ولمدة ثلاث ساعات وقد استعمل الفرن نفسه في عملية التلييد السابقه.

خامساً: تم التأكد من الحصول على مركب (PbTiO₃) باعتماد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) من ثم طحنت الأقراص بوساطة هاون يدوي (mortar) .

ولتحضير كمية معينة من المركب PZT لنسبة معينة تحسب النسب الوزنية حسب العلاقة الآتية :

١- النسبة الوزنية للـ PbZrO₃ هي :

$$\left| \frac{\text{الوزن الجزيئي PbZrO}_3}{\text{الوزن الجزيئي (PbZrO}_3 + \text{PbTiO}_3)} \right| * \text{الكمية المراد تحضيرها} * 60 = \frac{362.424}{681.491} * 60$$

∴ كمية (PbZrO₃) = 32gm

٢- النسبة الوزنية للـ PbTiO₃ هي :

$$\left| \frac{\text{الوزن الجزيئي PbTiO}_3}{\text{الوزن الجزيئي (PbZrO}_3 + \text{PbTiO}_3)} \right| * \text{الكمية المراد تحضيرها} * 60 = \frac{319.067}{681.491} * 60$$

.. كمية (pbTiO₃) gm28 =

وبعد تهيئة نسب الخلط لمركبات تيتانيت الرصاص وزركونات الرصاص نتبع الخطوات السابقة :

أولاً : تحديد نسب الخلط

ثانياً: مزجها جيداً لمدة ساعة كاملة في هاون يدوي (mortar) مع اضافة قطرات الايثانول للحصول على مزيج متجانس .

ثالثاً: كبس المسحوق على شكل أقراص بقطر (3cm) باستعمال مكبس هيدروليكي محلي الصنع وكبس المسحوق تحت ضغط مقداره (7tan) لمدة دقيقة واحدة .

رابعاً: تلييد العينة بفرن كهربائي (نفس الفرن الأنف الذكر)الموضح بالشكل (3-1) بدرجة حرارة °C (1100) لمدة ثلاث ساعات.

خامساً: التأكد من الحصول على مركب تيتانيت زركونات الرصاص باعتماد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ثم طحنت الأقراص بوساطة هاون يدوي(mortar).

وبهذا نكون حضرنا مركب تيتانيت زركونات الرصاص النقي .

الجدول(2-3)كميات المواد الداخلة في تحضير مركب تيتانيت زركونات الرصاص المشوب بالسيريوم

Sample	X Concentration	PZT (gm)	CeO ₂ (gm)
1	0.0	4	0
2	0.5	3.98	0.02
3	0.75	3.97	0.03
4	1	3.96	0.04
5	1.5	3.94	0.06
6	2	3.92	0.08
7	2.5	3.9	0.1
8	5	3.88	0.12

وبعد تهيئة النسب الوزنية لتحضير العينات الثمانية تتبع الخطوات السابقة نفسها في المزج الجيد وكبس العينة من ثم تليدها بدرجة حرارة 1100° لمدة ثلاث ساعات.

إذ أن عملية تليدها (حرق العينات) مهمة جداً ، وذلك لأنه عن طريقها تدمج السطوح المتجاورة لحبيبات المسحوق المكبوس باستعمال المعالجة الحرارية أو التسخين بدرجة حرارة أقل من نقطة الانصهار للمادة المكبوسة؛ والهدف من التليدها هو تقليل المسامية للمسحوق المكبوس وعندئذ يتحول المسحوق من الشكل الطري إلى الجسم الصلب المتناسك [78,79].



(1-3) الفرن الكهربائي المستخدم للتلييد

(4-3) الفحوصات التركيبية : (Structural tests)

تم إجراء بعض الفحوصات التركيبية لجميع العينات المحضرة بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية .

تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) :-

لقد تم استعمال تقنية حيود الأشعة السينية في فحص العينات المحضرة وان الجهاز المستعمل من نوع (SHIMADZV6000) ذي هدف (Cu-k α) وكان الطول الموجي (1.5418 \AA) وبفولتية مقدارها (40Kv) وبتيار قدره (30mA) وإن الشكل (2-3) يوضح جهاز (X-Ray) الموجود في كلية التربية للعلوم الصرفة / إبن الهيثم إذ أجريت عملية الفحص لكل عينة ضمن مدى زاوي ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) وقد ساعدنا هذا الفحص على توفير المعلومات والبيانات اللازمة للتعرف على التركيب البلوري والطور الناتج فضلاً عن التزود بمجموعة من البيانات التي يمكن من خلالها حساب المعلمات التركيبية مثل ثوابت الشبكة والكثافة النظرية والحجم البلوري ، بينما الكثافة العملية حسبت من خلال وزن العينات بالميزان الكهربائي المستخدم في وزن المساحيق واستخراج الكتل واستخدمنا الورنيه لتحديد سمك وقطر العينات لحساب الحجم.



(2-3) مقياس حيود الاشعة السينية X-ray Diffractometer

(5-3) الفحوصات الكهربائية (Electrical Tests) :-

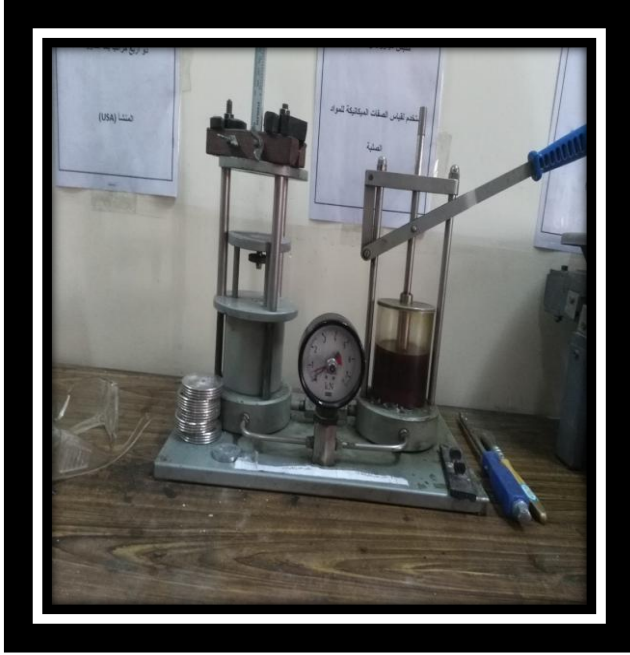
تم إجراء الفحوصات والقياسات الكهربائية لكل عينة من العينات الملبدة بدرجة 1100°C (لمدة ثلاث ساعات إذ استعمل جهاز (LCR-meter) من نوع (LRC- Taiwan, 5MHz, 8105G(20) لدراسة الخصائص الكهربائية ضمن المدى الترددي، (50Hz - 1MHz)، عند درجة حرارة الغرفة، إذ قيست المقاومة (R) والسعة (C) على التوازي وظل زاوية الفقد $(DF = \tan \delta)$ لكل عينة ومنها تم حساب ثابت العزل الكهربائي ومعامل الفقد العزلي وكذلك تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبه ايضاً وهذا الجهاز موجود في كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم والجهاز موضح في الشكل (3-3).



(3-3) جهاز (LCR-meter) المستعمل في دراسة الخصائص الكهربائية

(6-3) الفحوصات الميكانيكية (Mechanical Tests):-

تم إجراء الفحوصات الميكانيكية لكل عينة من العينات المحضرة والمليدة بدرجة حرارة 0°C (1100) لمدة ثلاث ساعات ، إذ استعمل مكبس هيدروليكي يدوي يستعمل لقياس الصفات الميكانيكية للمواد الصلبة (Barzilion test) بريطاني المنشأ واستعمل جهاز (shore C) لقياس الصلابة صيني المنشأ الموجودان في الجامعة التكنولوجيا / قسم العلوم التطبيقية .



جهاز (5-3) Barazilian test



جهاز (4-3) Shore C hardness tester

الفصل الرابع

النتائج والمناقشات

والاستنتاجات

Introduction : المقدمة (1_4)

يشمل هذا الفصل عرض النتائج العملية التي تم الحصول عليها بعد إجراء الفحوصات والقياسات لعينات تيتانيوم الرصاص $PbTiO_3$ ، زركونات الرصاص $PbZrO_3$ ومركب تيتانيوم زركونات الرصاص النقي والمشوب بالسيريوم بنسب وزنيه مختلفة (0.5, 0.75, 1.5, 2, 2.5, 3 wt%) المحضرة بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة (Solid state reaction) ومناقشتها، وعليه يتم عرض النتائج العملية ومناقشتها في هذا الفصل بالطريقة الآتية:-

عرض نتائج الفحوصات والقياسات التركيبية لعينات المركب تيتانيوم زركونات الرصاص النقي والمشوب بالسيريوم المحضرة بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة التي تضمنت فحص طيف حيود الأشعة السينية (XRD) فضلاً عن قياس معاملات الشبيكة وحجمها والحجم البلوري والكثافة النظرية والعملية والمسامية للعينات كافة ومناقشتها .

وعرض الفحوصات الكهربائية للعينات المحضرة على شكل أقراص والتي تم تليدها بدرجة حرارة $1100^{\circ}C$ ولمدة ثلاث ساعات وتضمنت الفحوصات الكهربائيه قياس ثابت العزل، معامل فقد العزلي الكهربائي والتوصيلية الكهربائيه المتناوبة باستعمال جهاز (LCRmeter) ومناقشتها.

وكذلك عرض بعض الخصائص الميكانيكية مثل متانة الكسر (toughness fracture) والصلادة (hardness) وتم قياس هاتين الخاصيتين بوساطة (Barazilin test) وقياس (hardness) بوساطة (Shore C) ومناقشتها.

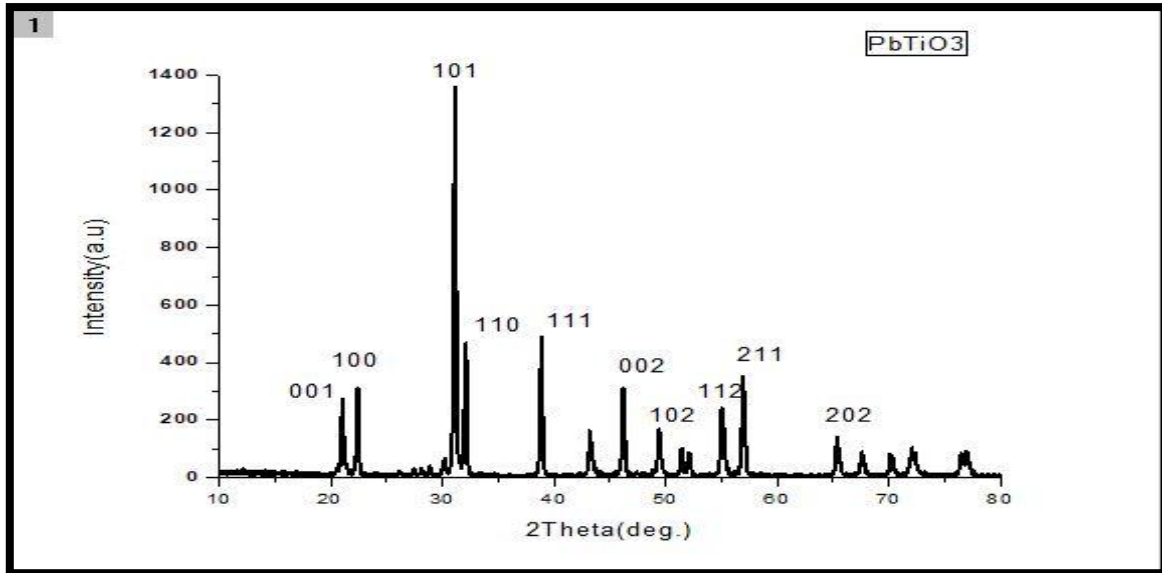
كذلك يحتوي هذا الفصل على أهم الإستنتاجات التي تم التوصل إليها خلال البحث مع عرض المقترحات والمشاريع المستقبلية فيما يخص مادة البحث .

(2_4) دراسة الخصائص التركيبية للمركب (PZT):

تم تحضير عينات مركب تيتانيت زركونات الرصاص باستعمال طريقة تفاعلات الحالة الصلبة إذ حضرت عينات نقية ومشوبة بالسيريوم وتم التلييد بدرجة حرارة 1100°C لمدة ثلاث ساعات إجريت عليها فحص طيف حيود الأشعة السينية (XRD).

(1_2_4) فحوصات حيود الأشعة السينية للـ PZT النقي والمشوب :

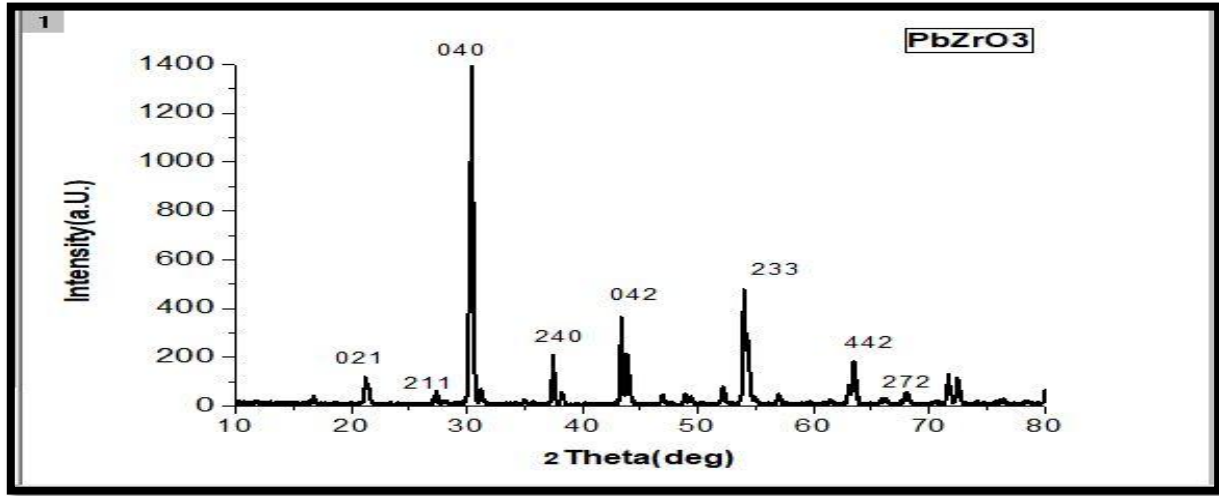
لقد تم في بداية الأمر تحضير مركب تيتانيت الرصاص (PbTiO_3) بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة وتم التلييد بدرجة حرارة 900°C ومن خلال الشكل (1_4) ،والذي يمثل طيف حيود الأشعة السينية لهذه المادة فضلاً عن عدم وجود شوائب التي تكون مصاحبة لهذا الطور ومن ثم قارنتها مع البطاقات القياسية (ICDD) ذا الرقم (00-006-0452) ومن خلال هذه البطاقة تم التعرف على الطور الذي ظهر وهو الطور الرباعي.



الشكل (1_4) يوضح طيف حيود الاشعة السينية لمركب (PbTiO_3)

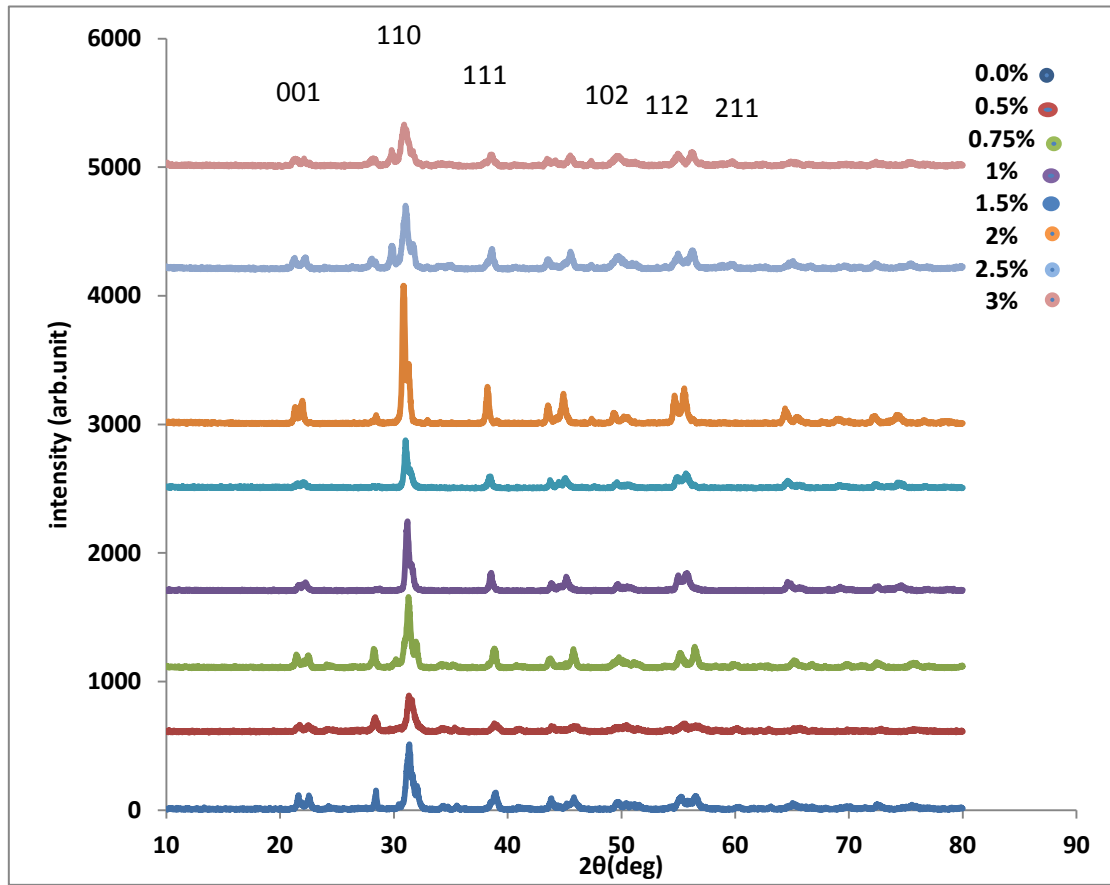
وكذلك تم تحضير مركب زركونات الرصاص (PbZrO_3) المحضر بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة وتم التلييد بدرجة حرارة 1100°C والشكل (2_4) يوضح نمو مركب زركونات الرصاص (PbZrO_3) وقد تم مقارنة نتائج فحوصات (XRD) مع البطاقات القياسية (ICDD) ذا

الرقم (00-053-1271)، ومن خلال هذه البطاقة تم التعرف على الطور الذي ظهر وهو الطور الرباعي.



الشكل (2_4) يوضح طيف حيود الأشعة السينية لمركب (PbZrO_3)

ومن ثم قمنا بمزج المركبين المحضرين للحصول على مركب تيتانيت زركونات الرصاص (PZT). ثم استعمال تقنية فحص حيود الأشعة السينية (XRD) لجميع العينات والشكل (3_4) يبين أطياف حيود الأشعة السينية لجميع العينات .



الشكل (3_4) يوضح طيف حيود الأشعة السينية لمركبات (PZT)

وبعد مقارنة أنماط الحيود للأشعة السينية للمركب (PbZrTiO_3) النقي والمشوب للعينات في الشكل (3_4) المحضرة بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة مع البطاقات القياسية العالمية (ICDD) تبين مطابقتها للبطاقات ذات الرقم (00-057-0525) للمركب النقي و(00-050-0226) للمركب المشوب، وقد تبين وجود قمم واضحة تعود للسطوح (001,110,111,102,112,211) ضمن المدى الزاوي ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) والتي تشير إلى تشكل الطور الرباعي وعدم ظهور أطوار أخرى على الرغم من إضافة السيريوم بنسب مختلفة، وكذلك لوحظ اتساع في عرض منتصف القمة (FWHM) عند زيادة تركيز السيريوم وهنا يتفق مع العديد من البحوث منها [15,80].

(2_2_4) حساب معلمات الشبكة وحجم خلية الوحدة والكثافة (النظرية والعملية) والمسامية للمركب (PZT) المشوب بتراكيز مختلفة:

لقد تم حساب معلمات الشبكة (c,a) باستعمال المعادلة رقم (3_2) كما حسب حجم خلية الوحدة (V) باستعمال المعادلة (4_2) وكذلك حساب الكثافة النظرية حسب المعادلة (6_2) والكثافة العملية حسب المعادلة (7_2) وحساب المسامية حسب المعادلة (8_2) لجمع عينات مركب تيتانيت زركونات الرصاص النقية والمشوبة المحضرة وأدرجت النتائج في الجدول الآتي :

الجدول رقم (٤-١) قيم معلمات الشبكة وحجم خلية الوحدة والكثافة والمسامية

Concentration of Ce	Lattice constant		V			Porosity %
	a	c				
0.0	3.965	4.13	64.66	10.12	4.9	51
0.5	4.103	3.836	64.58	10.13	5.03	50
0.75	4.04	4.14	67.57	9.68	4.98	48
1	4.01	4.11	66.39	9.86	5.26	46
1.5	3.94	4.13	64.09	10.21	5.3	48
2	4.04	4.14	67.57	9.68	4.89	49
2.5	3.84	4.17	61.72	10.6	4.78	54
3	4.16	4.002	69.46	9.4	4.7	50

ومن النتائج المدرجة في الجدول أعلاه نلاحظ إزداد ثابت الشبكة تدريجياً ثم تذبذبه في النقصان ومن ثم زيادته وهذا انعكس على الكثافة والمسامية؛ وذلك بسبب الزحف في ثوابت الشبكة ومن المعروف أن مركب PZT هو من المواد البيزوكهربائية ذات التركيب البروفسكايت ذي الصيغة العامة (ABO_3) وعند التشويب بالسيريوم فإن السيريوم سوف يستبدل بأحد الأيونات الموجودة من المركب وهذا يعتمد على نصف القطر الأيوني للسيريوم واخذ أيونات الموقع (A) أو (B) لمركب PZT فإن أيون السيريوم Ce^{+4} يكون ذا نصف قطر أيوني (0.096nm) أقرب لنصف القطر الأيوني للزركونيوم Zr^{+4} وبذلك يستبدل في مكان الزركونيوم لكن عند زيادة تراكيز السيريوم المضاف أكثر من (1%) فإن أيون السيريوم سوف يصبح Ce^{+2} بفعل الأكسدة والاختزال نتيجة ارتفاع درجات الحرارة أثناء التلييد وإن Ce^{+2} ذا نصف قطر أيوني (0.115 nm) ونصف القطر الأيوني للرصاص Pb^{+2} هو (0.133 nm) ولما كان نصف قطر أيون السيريوم أقرب للرصاص

فإنه سوف يستبدل في مكان الرصاص وهذا يؤثر في ثوابت الشبكة مما يؤدي الى نقصان في قيم (a) وهذا التحول يحدث بسبب الأكسدة للسيريوم عند المعالجة الحرارية وهذا يتفق مع العديد من البحوث منها [82,83].

وقد لوحظ نقصان في الكثافة العملية بزيادة تركيز أيون السيريوم من المركب، وذلك بسبب تغلب الحجم على الكتل لكل عينة مما أدى الى تناقص الكثافة وكذلك قد يرجع سلوك الكثافة والمسامية بتغير قيمتها بين الزيادة والنقصان بسبب حدوث نمو حبيبي غير مستمر في اثناء التليد وهذا يعني نمو حبيبات على حساب الحبيبات الأخرى من العينات على الرغم من ثبوت درجة حرارة التليد وبالرغم من أن الفارق غير كبير في نسب الاستبدال وهذا ما إتفقت عليه عدة بحوث منها [84].

4_2_3) حساب حجم البلره للعينات :

تم حساب حجم البلره بطريقتين :

1- حساب حجم البلره باعتماد معادلة ديبياي – شيرر:

تم حساب الحجم الحبيبي من خلال اعتماد معادلة رقم (2_4) للعينات المحضرة بطريقة تفاعلات الحالة الصلبة ومن خلال عرض القمة عند منتصف الشدة للقمة فضلاً عن الموقع الزاوي (2θ) للقيم ذات الشدة الأكبر وقد وجد أن المسحوق الناتج يمتلك حجماً بلورياً ذا مدى نانوي ومن خلال الجدول الآتي (4-2)، نلاحظ تناقص وتزايد ثم تناقص بالحجم البلوري عند زيادة تركيز السيريوم بالرغم من أن جميع العينات ملبدة بنفس درجة الحرارةه وبنفس الزمن وبما أن أيونات (Ce^{+2}) تحل محل (Pb^{+2}) وإن نصف القطر الأيوني للسيريوم أقل من نصف القطر الأيوني للرصاص مما يؤدي ذلك إلى صغر المسافة بين الأيونات في الشبكة البلورية وزيادة قوة كولوم مع زيادة تركيز (Ce^{+2}) ووافق هذا السلوك العديد من البحوث منها [85].

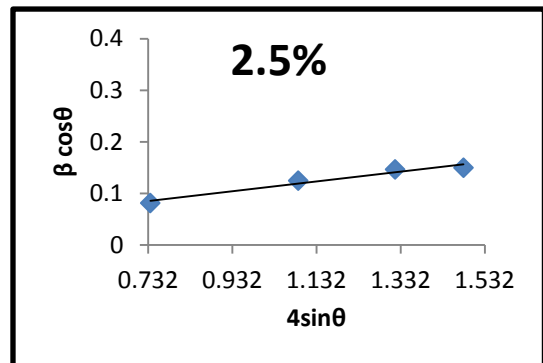
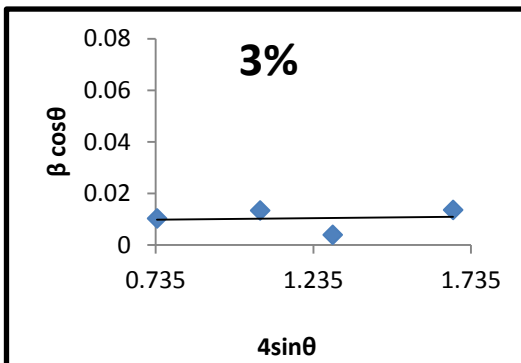
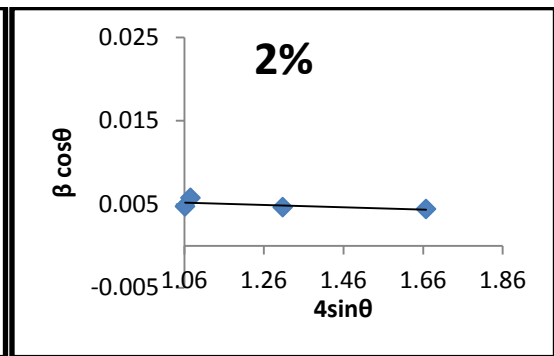
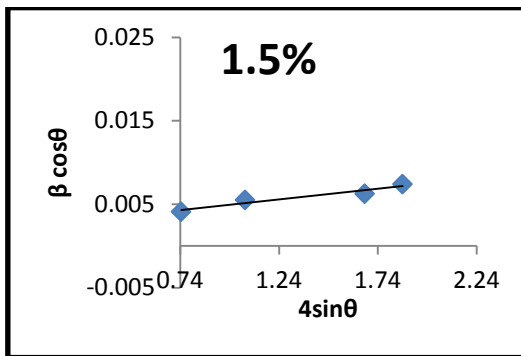
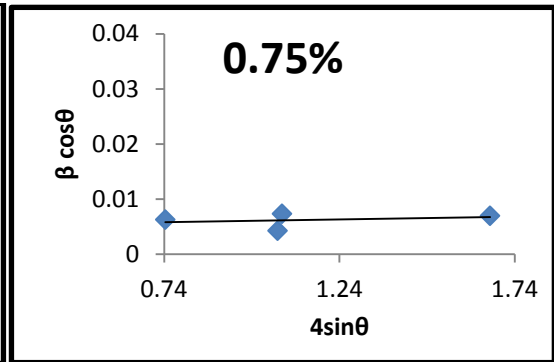
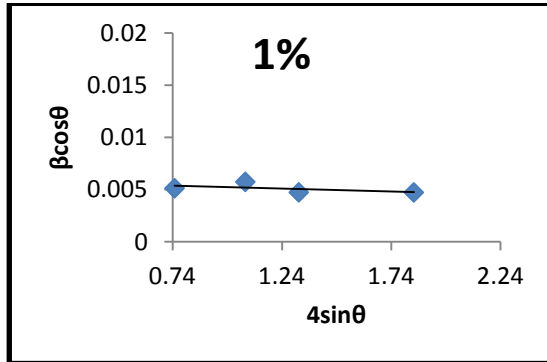
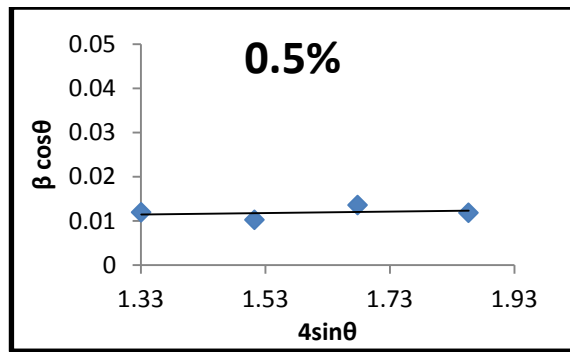
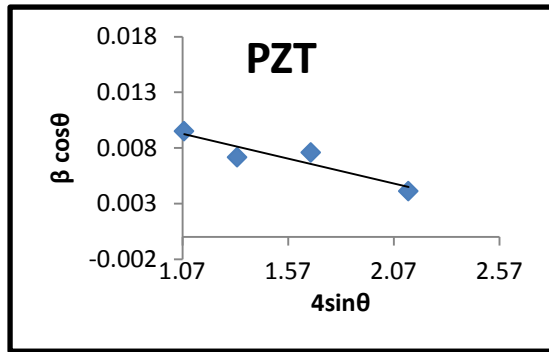
2- حساب حجم البلره باعتماد معادلة وليامسون – هول :

تم حساب الحجم البلوري من خلال استعمال معادلة رقم (2_5) للعينات المحضرة، و يبين الجدول رقم (4-2) أن الاحجام المحسوبة باستعمال معادلة وليامسون هول أكبر من الأحجام البلورية المحسوبة من خلال استعمال معادلة ديبياي – شرر؛ وذلك لان وليامسون هول أخذ بالحسبان الإنفعال الداخلي للشبكة الذي يعد مقياساً لتشوه التركيب البلوري نتيجة الإجهاد الذي نشأ في البلورة؛ وذلك بسبب تشوه الشبكة ويعود السبب في عرض القمم إلى الإنفعال الداخلي وحجم

الحبيبات في ان واحداً يكون صغيراً عند استعمال المساحيق أي بسبب تأثير الانفعال المجهرى للشبيكة الذي بدوره يؤدي الى ازاحة مواقع القمم نحو الدرجات الأكبر عن مواقعها الأصلية لزوايا الحيود لبراك (2θ) في البطاقة القياسية)، وعن طريق رسم مخطط بياني بين $(\beta \cos\theta)$ على محور الصادات و $(4\epsilon \sin\theta)$ على محور السينات ويمكن حساب معدل الحجم البلوري كما هو موضح في الشكل (4-4) حيث تمثل نقطة التقاطع الانفعال الداخلي [86].

الجدول رقم (2-4) يمثل المقارنة بين حجم البلره المقاس بطريقتي ديبيي شرر ووليامسن هوول

Concentration of Ce%	$D_{sch}(nm^3)$	$D_{W.Holl}(nm^3)$
0.0	14.85	15.40
0.5	13.51	11.56
0.75	18.9	26.68
1	24.13	27.208
1.5	25.19	28.90
2	29.25	27.20
2.5	18.25	17.34
3	13.45	13.87



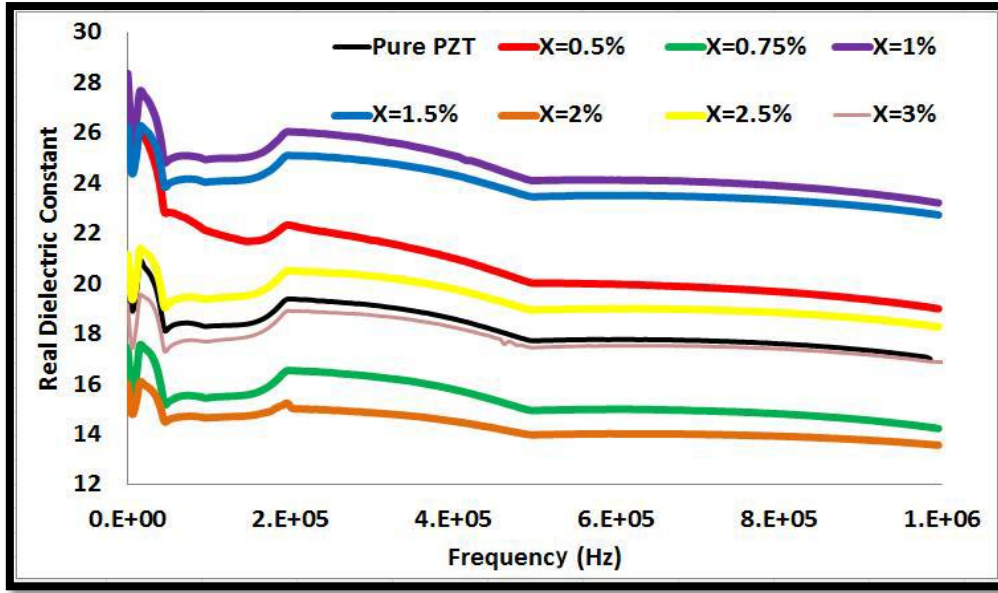
الشكل (4-4) حساب الحجم البلوري من معادلة وليامسون - هول للعينات

Study The Electrical) دراسة الخصائص العزلية الكهربائية (3_4) : (properties

تم قياس خصائص العزل الكهربائي كثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') ، ومعامل فقد العزل الكهربائي (ϵ_r'') ، وكذلك التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{A.C}$) ، عند درجة حرارة الغرفة وضمن مدى ترددي (50Hz-1MHz) للمركب تيتانيوم زركونات الرصاص النقي والمشوب بالسيريوم.

(1_3_4) ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') (Dielectric Constant) :

تم قياس ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') وذلك باستعمال المعادلة رقم (17-2) بدرجة حرارة الغرفة ضمن مدى ترددي (50Hz-1MHz) ويوضح الشكل (5-4) تغير قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') للمركب ($PbZrTiO_3$) والمشوب بتراكيز مختلفة من السيريوم وهذه التراكيز تتراوح بين wt% (3 , 2.5 , 2 , 1.5 , 1 , 0.75 , 0.5) ، ونلاحظ ارتفاع قيم ثابت العزل الكهربائي ، عند الترددات الواطئة للمجال الكهربائي ويعود ذلك إلى أن ثنائيات القطب الكهربائي تمتلك الزمن الكافي لمواكبة ترددات المجال الكهربائي حيث تصطف باتجاه المجال الكهربائي المؤثر وهذه ظاهرة شائعة في معظم العوازل وقد تعود الزيادة في قيم ثابت العزل (ϵ_r') إلى تراكم الشحنات عند الحدود الحبيبية ، وبذلك تسبب زيادة إستقطاب الشحنة الفراغية للعينات، ولكن قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') تعود للإنخفاض ومن ثم يبقى ثابتاً و لم يعد يعتمد ويتأثر بتردد المجال الكهربائي المؤثر عليه وذلك لان ثنائيات الاقطاب الكهربائية لم يعد باستطاعتها مواكبة الإنعكاس السريع لتردد المجال الكهربائي واللاحق به ، إذ إن زيادة ثنائيات القطب الكهربائية داخل العازل تؤدي إلى زيادة الإستقطاب الكهربائي للعازل وذلك بدوره يؤدي إلى تعزيز قيم ثابت العزل الكهربائي وزيادته لاسيما عند الترددات الواطئة وهذا اتفقت عليه العديد من البحوث منها [87].



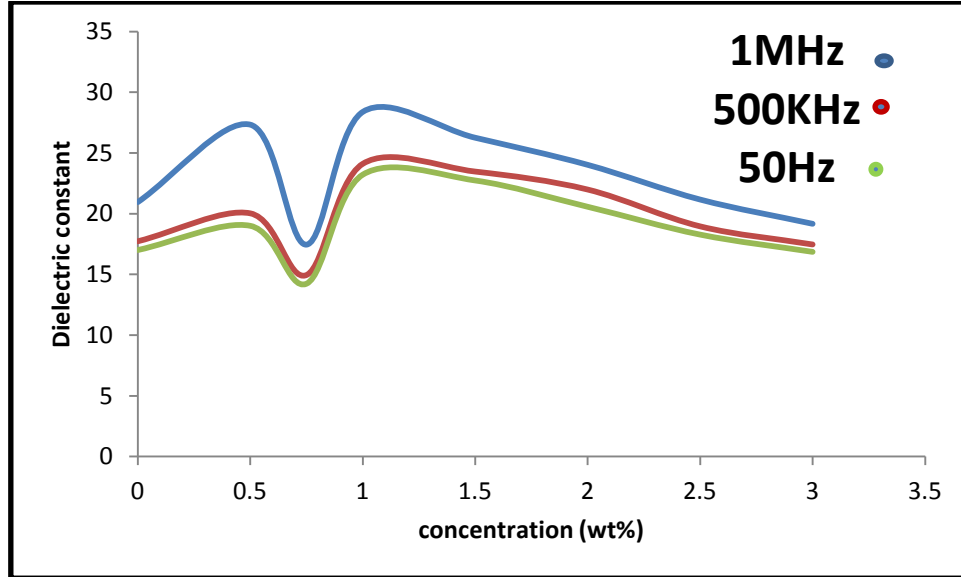
الشكل (5_4) يمثل تغير ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') - مع التردد لعينات المركب

ولدراسة سلوك ثابت العزل الكهربائي للمركب (PbZrTiO_3) النقي والمشوب بالسيريوم عند ترددات معينة فقد تم تحديد ثلاثة ترددات تمثل بداية المدى الترددي المفحوص (50Hz-1MHz) ووسطه ونهايته، وهي (1MHz و500KHz و50Hz) ويوضح الجدول رقم (3-4) النتائج الخاصة بقياسات ثابت العزل الكهربائي عند الترددات المذكورة الجدول (3-4) يوضح تغيير ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') للعينات عند الترددات (1MHz و500KHz و50Hz)

Concentration of Ce%	ϵ_r'		
	50 Hz	500K Hz	1M Hz
0.0	20.954	17.7248	17.0085
0.5	27.3192	20.0225	19.0025
0.75	17.4542	14.9472	14.2346
1	28.3713	24.1005	23.2159
1.5	26.246	23.4619	22.7376
2	24.0158	21.9813	20.5701
2.5	21.1625	18.9518	18.2784
3	19.1671	17.4615	16.856

ومن خلال الجدول المدرج فيه نتائج ثابت العزل نلاحظ قيمة ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') مع زيادة مقدار المادة المستبدلة، حيث نلاحظ زيادة ثابت العزل (ϵ_r') بزيادة تركيز السيريوم حتى حصلنا

على أكبر قيمة لثابت العزل الكهربائي عند تركيز (1%) ثم تعود قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r') للنقصان مع زيادة تركيز السيريوم في مركب تيتانيت زركونات الرصاص كما في الشكل (4-6)

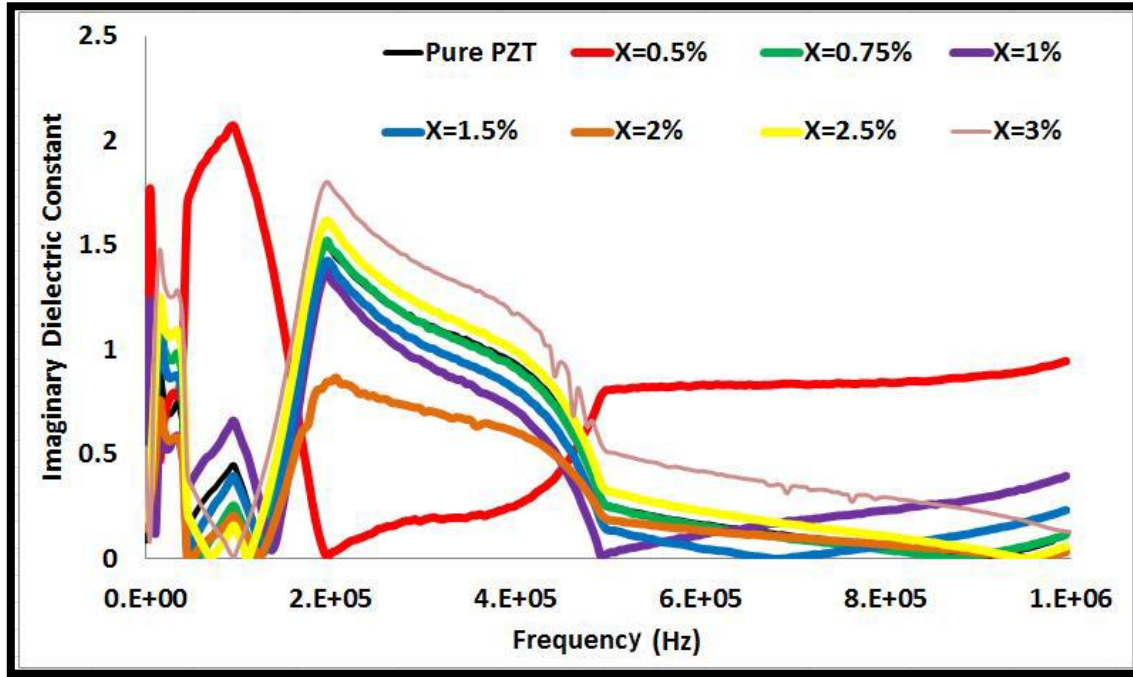


الشكل (4_6) تغير ثابت العزل مع تركيز السيريوم عند الترددات (50 Hz, 500KHz , 1 MHz)

(2_3_4) معامل فقدان العزل الكهربائي (ϵ_r''): Dielectric Loss Factor

تم قياس قيم معامل فقد العازل الكهربائي (ϵ_r'') عند درجة حرارة الغرفة للمركب $PbZrTiO_3$ النقي والمشوب بتراكيز مختلفة من السيريوم باستعمال معادلة رقم (2_20) وبالإعتماد على قيمة ظل زاوية الفقد ($\tan\delta$) للعينات المحسوبة مباشرة من جهاز القياس ويوضح الشكل (4_7) سلوك وقيم معامل فقد العزل الكهربائي (ϵ_r'') للعينات والمقاس ضمن ترددي (50Hz - 1MHz) إذ نلاحظ نقصان معامل فقد العزل الكهربائي عند زيادة ترددات المجال الكهربائي المؤثر على العازل ، إذ من خلال رسم البيانات نلاحظ إرتفاع وإنخفاض وإرتفاع بقيم معامل فقد العازل الكهربائي (ϵ_r'') عند الترددات الواطئة ثم تنخفض قيم معامل فقد العازل الكهربائي عند الترددات العالية وسبب النقصان في معامل فقد العازل الكهربائي مع زيادة في التردد على أساس العلاقة العكسية بين النقصان معامل الفقد والترددات العاليه، إذ إنه عند الترددات الواطئة تمتص ثنائيات الأقطاب الكهربائية في العينات طاقة المجال الكهربائي ، أي في مناطق فقدان العزل الكهربائي العالي ، إذ ينتج عن ذلك احتمالية إضعاف خاصية العزل الكهربائي وزيادة في معامل فقد العزل الكهربائي للعينات ثم يعود ليقبل بزيادة التردد، وكذلك قد

يفسر النقصان بمعامل فقد العزلي مع الزيادة بالتردد في العينات على اساس علاقته الطردية بالتوصيلية الكهربائية المتناوبة، واعتمادها على تردد المجال الكهربائي، اذ يحدث فقدان العزل الكهربائي في العينات عند الترددات الواطئة بسبب التوصيلية المستمرة وهي صغيرة جداً في العوازل وتكاد لا تتغير مع تردد المجال الكهربائي، ولكنها مسؤولة عن فقدان العزل الكهربائي في العينات بسبب دوران وحركة ثنائيات الاقطاب الكهربائية عند الترددات الواطئة، وبزيادة تردد المجال الكهربائي المؤثر على العينات تعد التوصيلية المتناوبة مقياساً لفقدان العزل الكهربائي والذي يتولد نتيجة لدوران ثنائيات الاقطاب او الحركة الاهتزازية للشحنات مع تغير اتجاه المجال الكهربائي خصوصاً عند الترددات العالية، فضلاً عن الاحتكاك بسبب تصادمها فيما بينها ومع جزيئات المادة العازلة اذ يظهر فقدان الطاقة او العزل الكهربائي بسبب التوصيلية بشكل حرارة في العينات [88].



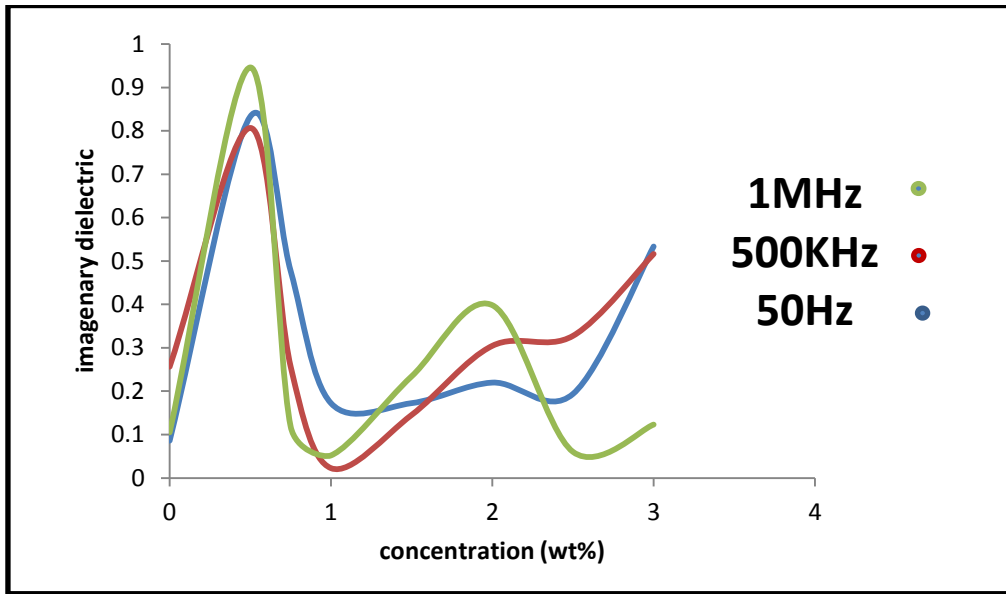
الشكل (7_4) تغير معامل فقد العزل الكهربائي مع التردد لعينات المركب

ولدراسة سلوك معامل فقد العزل الكهربائي (ϵ'') للمركب (PbZrTiO_3) النقي والمشوب بالسيريوم عند ترددات معينة، ثم تم تحديد ثلاثة ترددات تمثل بداية المدى الترددي المفحوص (50Hz - 1MHz) ووسطه ونهايته وهي (500KHz و 50Hz) ويوضح الجدول رقم(4-4) النتائج الخاصة بقياسات معامل فقد العزل الكهربائي للعينات المذكورة بدرجة حرارة الغرفة .

الجدول رقم (4-4) تغير معامل فقد العزل الكهربائي للعينات عند الترددات (1MHz و500KHz و50Hz)

Concentration of Ce%	ϵ''		
	50 Hz	500K Hz	1M Hz
0.0	0.08612	0.2563	0.1046
0.5	0.8329	0.8065	0.9459
0.75	0.4772	0.2567	0.1182
1	0.17244	0.0226	0.0516
1.5	0.1726	0.1452	0.2339
2	0.2199	0.3044	0.3979
2.5	0.1938	0.3274	0.0599
3	0.5334	0.5161	0.1227

إذ نلاحظ من الجدول السابق إختلاف عامل فقد العزلي باختلاف تراكيز السيريوم في المركب عند الترددات الثلاثة المختارة ،وتتشارك جمع العينات في إنخفاض عامل فقد العازل الكهربائي عند تركيز 1% كما هو موضح في الشكل(4-8).

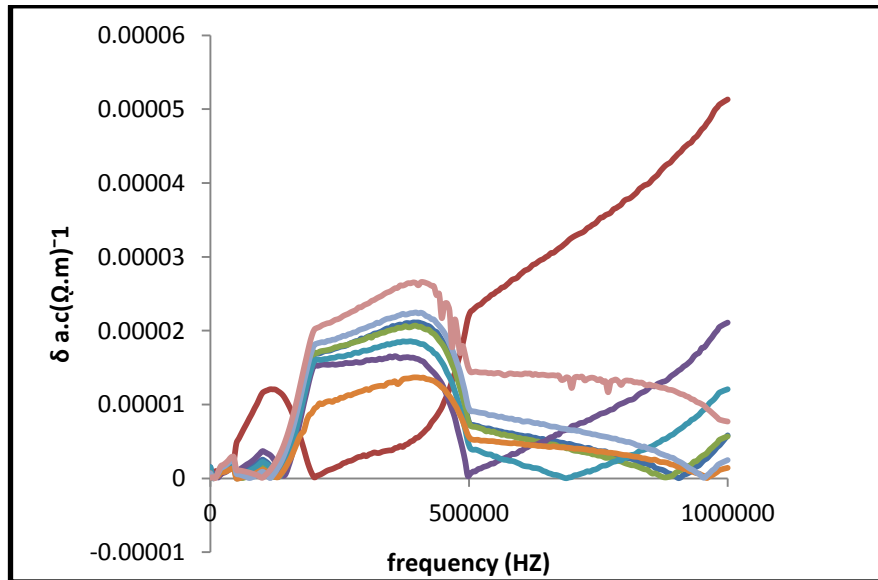


الشكل (4_8) تغير معامل فقد مع تراكيز السيريوم عند الترددات (1, 50 Hz, 500KHz)

MHz

(3_3_4) التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma a. c$):

تم قياس التوصيلية الكهربائية المتناوبة باستعمال جهاز (LCR meter) عند درجة حرارة الغرفة وعند التردد (50Hz -1MHz) للمركب $PbZrTiO_3$ والمشوب بالسيريوم ومن الشكل (4-9) نلاحظ نقصان التوصيلية الكهربائية عند الترددات الواطئة ثم تبدأ بالزيادة مع زيادة الترددات ولكن تصل لمستوى ترددي معين ثم تبدأ بالانخفاض ثانية وعند الاستمرار بزيادة الترددات تبدأ بالزيادة كلما زادت قيم الترددات و يعود السبب في زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) الى حركة حاملات الشحنة عند امتلاكها ما يكفي من الطاقة بزيادة التردد خصوصاً عند الترددات العالية، وهذه الحركة ليست كحركة حاملات الشحنة في الموصلات لكنها بمثابة انتقالات قفز غير مستمر لحاملات الشحنة او اعادة توجيهها بين المستويات المحلية للحدود البلورية بتأثير زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط على العينات [89].



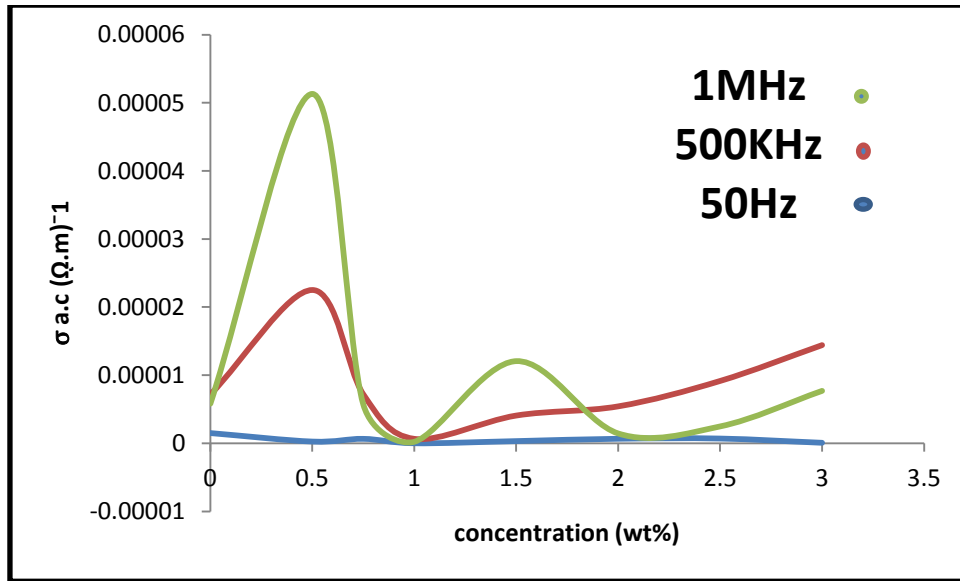
الشكل (4-9) تغير التوصيلية الكهربائي المتناوبه مع التردد لعينات المركب

ولدراسة سلوك التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) للمركب تيتانيت زركونات الرصاص النقي والمشوب بالسيريوم تم تحديد ثلاثة ترددات تمثل بداية ووسط ونهاية ومدى التردد المفحوص من (50Hz-1MHz) و هي (50Hz و 500KHz و 1MHz) ويوضح الجدول رقم(4-5) نتائج تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبه للعينات عند الترددات(1MHz و 500KHz و 50Hz).

الجدول رقم (4-5) نتائج تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة للعينات ضمن الترددات
(50 Hz و 500K Hz و 1M Hz)

Concentration of Ce%	$\sigma_{a.c}(\Omega.m)^{-1}$		
	50 Hz	500K Hz	1M Hz
0.0	1.52E-06	7.16E-06	0.8E-06
0.5	2.66E-07	2.25E-05	5.13E-05
0.75	6.71E-07	7.17E-06	5.68E-06
1	1.48E-08	6.33E-07	2.11E-07
1.5	3.34E-07	4.06E-06	1.21E-05
2	7.11E-07	5.41E-06	1.44E-06
2.5	6.83E-07	9.15E-06	2.47E-06
3	8.44E-08	1.44E-05	7.69E-06

من الجدول أعلاه نلاحظ أنه عند تركيز 1% تسجل التوصيلية الكهربائية المتناوبة أقل قيمة لها ثم تعاود الزيادة بزيادة تراكيز السيريوم في المركب ($PbZrTiO_3$) كما في الشكل (4-10).

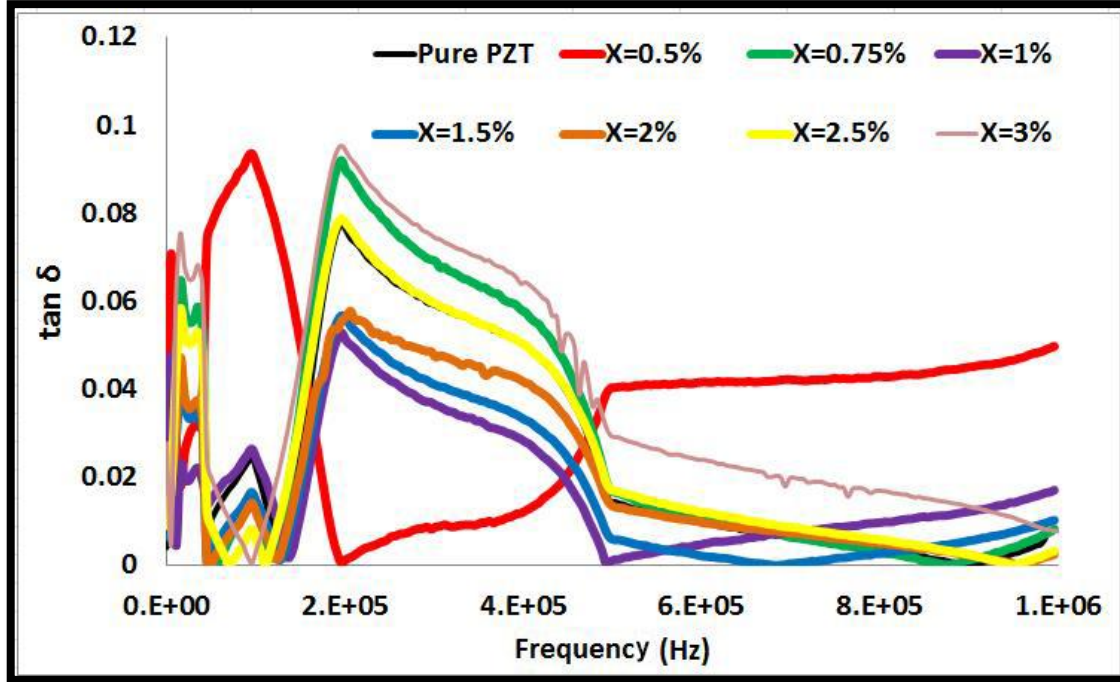


الشكل (4-10) تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع تراكيز السيريوم عند الترددات

(50 Hz, 500KHz , 1 MHz)

(4_3_4) قياس ظل زاوية الفقد ($\tan\delta$) :

تم قياس ظل زاوية الفقد ($\tan\delta$) باستعمال جهاز (LCR meter) عند درجة حرارة الغرفة ولمدى ترددي (50HZ-1MHZ) للمركب (PbZrTiO_3) المشوب بالسيريوم بتركيز مختلفة ونلاحظ من الشكل (4-11) أن قيم ظل زاوية الفقد تزداد عند الترددات الواطنة وتقل عند الترددات العالية وهذا يتوافق مع سلوك عامل فقد العازل، وذلك لانه يتناسب معه طردياً.



الشكل(4_11) يمثل تغير ظل زاوية الفقد مع التردد لعينات المركب

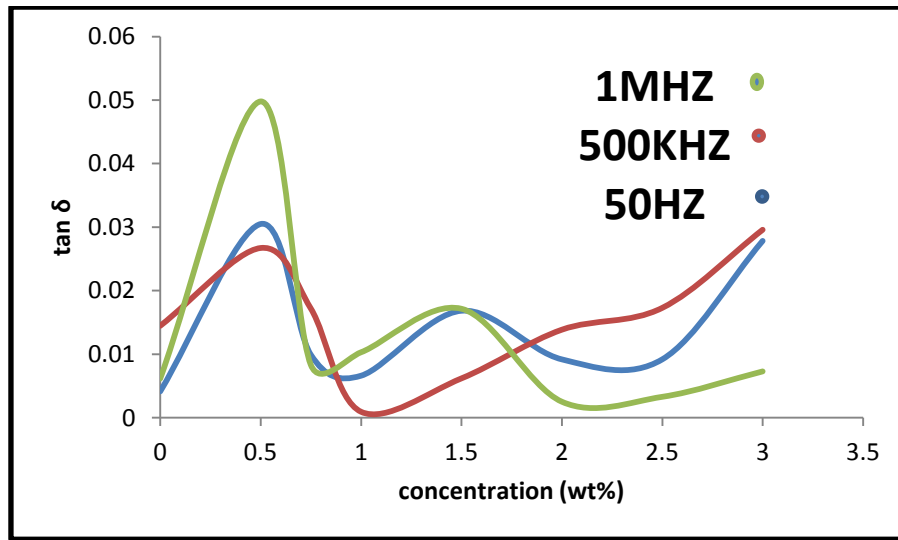
ولدراسة سلوك ظل زاوية الفقد ($\tan\delta$) للمركب (PbZrTiO_3) والمشوب بتركيز مختلفة السيريوم تم تحديد ثلاثة ترددات وهي تمثل بداية المدى الترددي (50Hz-1MHz) ووسطه ونهايته.

الجدول رقم (4-6) تغير ظل زاوية الفقد للعينات ضمن المدى الترددي

(50Hz و500KHz و 1MHz)

Concentration of Ce%	Tan δ		
	50 Hz	500K Hz	1M Hz
0.0	0.0041	0.01446	0.00615
0.5	0.03049	0.0267	0.04978
0.75	0.00988	0.01718	0.00831
1	0.00658	0.00094	0.01029
1.5	0.01682	0.00619	0.01714
2	0.00916	0.01385	0.00251
2.5	0.00916	0.01728	0.00328
3	0.2783	0.02957	0.00728

ومن الجدول السابق نلاحظ إزدياد قيم زاوية ظل الفقد عند التراكيز المنخفضة الأقل من 1% ومن ثم تبدأ بالتناقص مع زيادة تركيز السيريوم في المركب ($PbZrTiO_3$) وتسجل أقل قيمة لها عند تركيز 1% من ثم تبدأ بالزيادة من جديد بزيادة التراكيز كما في الشكل (4-12).



الشكل (4_12) تغير ظل زاوية الفقد مع تراكيز السيريوم عند الترددات

(50 Hz, 500KHz , 1 MHz)

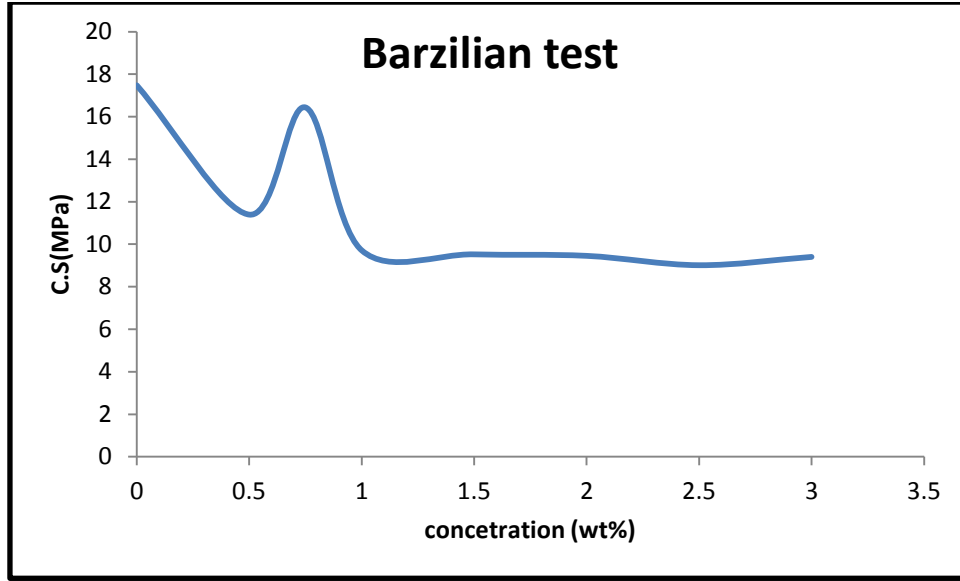
(5_4)دراسة الخصائص الميكانيكية :

لقد تم دراسة متانة الكسر (toughness fracture) بواسطة استعمال جهاز (Baraziline test)

الجدول رقم (7-4) يوضح نتائج الفحص .

Concentration of Ce%	C.S(MPa)
0.0	17.48
0.5	17.4
0.75	16.44
1	9.72
1.5	9.53
2	9.46
2.5	9.02
3	9.41

وقد لوحظ أن متانة الكسر تكون أعظم قيمة عندما يكون المركب نقياً خالياً من التشويب لكن عند إضافة السيريوم إلى المركب فإن متانة الكسر تبدأ بالتناقص كما موضح بالشكل(4-13) وذلك لأن متانة الكسر هي خاصية مادية تمثل مقاومة التصدع غير المستقر في المادة وذلك يعتمد على البنية المجهرية للهيكال البلوري وكيمياء المادة، وبسبب تفاعلات الأكسدة والاختزال الناتجة عن ارتفاع درجات الحرارة إذ يتحول أيون السيريوم من Ce^{+4} إلى أيون Ce^{+2} ؛ وهذا يسبب ظهور فجوات ويحدث نقصان في الاوكسجين، فيسبب شواغر (فراغات) وهذا يؤدي إلى إضعاف الهيكال (التركيب) البلوري للمركب المشوب بازدياد نسب التشويب وهذا يتفق مع عدة بحوث منها [90,91].



الشكل (4-13) تغير متانة الكسر لعينات المركب (PZT) عند اختلاف نسب التشويب

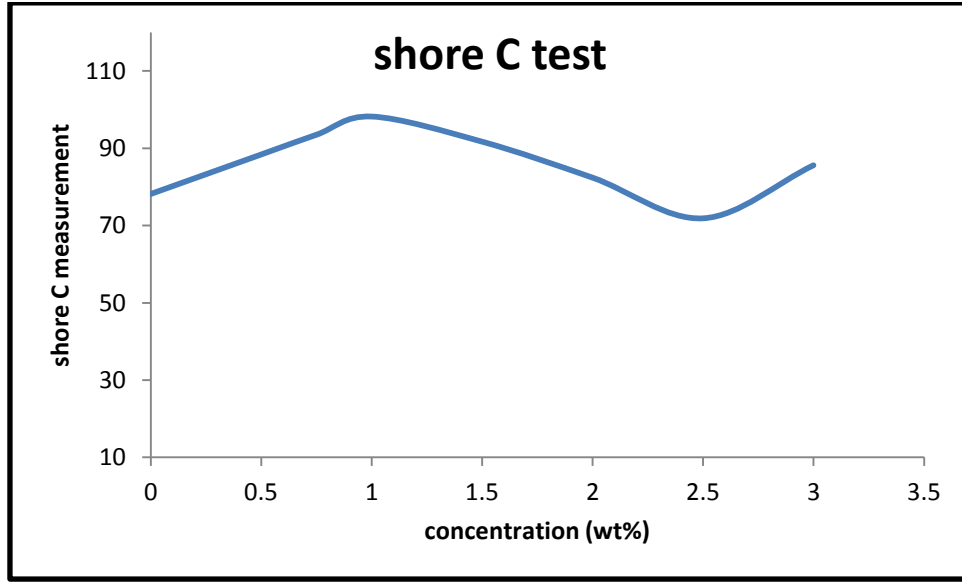
- تم دراسة خاصية الصلادة للعينات (hardness) باستعمال جهاز (shore) (C)

الجدول رقم (4-8) يوضح نتائج الفحص

Concentration of Ce%	Shore C measurment
0.0	78.02
0.5	88.4
0.75	93.5
1	98.2
1.5	91.7
2	82.4
2.5	71.9
3	85.6

نلاحظ زيادة الصلادة في المركب عند زيادة التركيز لكن عند التركيز 1% يسجل أعظم قيمة للصلادة وبعد هذا التركيز سوف تبدأ الصلادة بالإنخفاض؛ وذلك بسبب ظهور المزيد من التجاوييف في السيراميك وهذا يكون مرتبطا بالحجم الحبيبي والمسامية، من ثم عند تركيز %

3 نلاحظ بدء زيادة الصلادة من جديد؛ وذلك لأن الحجم الحبيبي والمسامية ينخفضان ، إذ إنه عند التلييد يحدث نمو حبيبي غير مستمر في العينات إذ تنمو حبيبات على حساب حبيبات أخرى في العينات على الرغم من ثبات درجة حرارة التلييد وزمن التلييد وهذا يؤثر في المسامية مما يؤدي إلى ظهور فجوات في الشبكة البلورية من ثم تعمل على تقليل صلادة العينة، وهذا يتفق مع عدة بحوث منها [89-91] .



الشكل (4_14) تغير صلادة عينات المركب عند اختلاف نسب التشويب

(6_4) الاستنتاجات :

- ١- تحسين الخواص التركيبية للمركب (PbZrTiO_3) عند اختلاف تركيز (Ce) المضاف له.
- ٢- تغير قيم الكثافة النظرية والعملية والمسامية عند زيادة تراكيز (CeO_2) المضافة له .
- ٣- تحسن الخصائص الكهربائية ضمن التردد المفحوص (50Hz-1MHz) بزيادة تراكيز (Ce) المضافة للمركب (PbZrTiO_3) .
- ٤- تغير الخصائص الميكانيكية عند زيادة تركيز (Ce) المضاف له .

(7_4)المشاريع المستقبلية Future Work:

- ١- زيادة نسب التراكيز المضافة من (Ce) للمركب ،ودراسة تأثيره على الخصائص التركيبية والكهربائية والميكانيكية .
- ٢- دراسة تأثير تغير درجة حرارة التلييد ، عند قيم مختلفة على الخصائص الميكانيكية والكهربائية والتركيبية للمركب ($PbZrTiO_3$) .
- ٣- دراسة تأثير التشعيع على الخصائص التركيبية والكهربائية والميكانيكية للمركب ($PbZrTiO_3$) .
- ٤- دراسة تأثير إضافات بوليمرية على الخصائص الكهربائية والمغناطيسية للمركب ($PbZrTiO_3$) .

- 1] H.S Mohammed , "Piezoelectric Dielectric and Elastic properties of PVDF and BaTiO₃_PVDF Composite ", MS.C Thesis College of Science ,University of Baghdad ,Iraq(2003).
- [2] G . Arti. ,D. Heennings , and G. Dewith , " Dielectric Titanate Ceramics (BaTiO₃) " ,J.APPI .Phys .,58[4] 1619_1625(1985).
- [3] R.ENewnhan,"Properties of Material Anisotropy,Symmetry,Structure", PP.392_ Oxford University(2004).
- [4] An American National Standard IEEE Standard definition of terms associated with Ferroelectric and Related material, IEEE Trans, Ultras, Ferro, Freq. Control, 50, PP.1_32,(2003).
- [5] WWW.azom.com/article .aspx Article ID=2280.
- [6] محمد أمين ، "فيزياء الجوامد" ، دار الفكر العربي ، 309_312 ، (2010).
- [7] M. M. Ismail, " Crystal Structure and Morphology of Nano Ba (Zr,Ti) O₃ Prepared Using Hydrothermal Method", PhD.Thesis ,School of Applied Sciences, University of Technology,(2009).
- [8] U. Sh. Modani, "A Survey on Application of Ferroelectric Materials for Fabrication of Microstrip Patch Antennas", International J Recent Technology and Engineering (IJRTE), Volume-1, Issue-5, PP.66-72, (2012).
- [9] R.Gowri Shankar Rao ,and N. Kanagathara , "Lead Zirconate Titanate : Piezoelectric Material " , Research, 7(5) : 921 _ 923 , ISSN:0975_7384, (2015).
- [10] J.M.tlerbert , "Ferroelectric transducers and sensor " , VOL . 3 , PP.36_41,(1982).

- [11] عباس كريم سعدون ، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمركب السيراميكي تيتانييت زركونات الرصاص (PZT) " ، اطروحة دكتوراه ، الجامعة المستنصرية ، بغداد ، العراق ، (2004).
- [12] R. Yimmirun , " Dielectric properties of ceramic in Lead Zirconate Titanate _Lead Magnesium Niobate System", Songk lanakri , J .Sci .Technol ., Vol. 26 No. 4, 529_536, (2004).
- [13] Takashi L ijima," Ferroelectric and piezoelectric properties of disk shape of lead zirconate titanate thick film " , Material Transaction ,Vol.45,No.2 ,PP.233_235,(2004).
- [14] S.Sarabijit," Synthesis Structure and Electrical Properties of Lanthanum_ Modified Lead _Zirconate _Titanate system", Defence Science Journal ,Vol . 55 , NO. 3, pp.349_356, July(2005).
- [15] B.Sahoo,"Piezo Electric ,Dielectric ,and Ferroelectric Properties of Ceria Doped PZT Prepared by Mixed Oxide Route", International conference One smart material structure and system ,July 28_30,Bangalore.India,ISSS_2005/SC_32,(2005).
- [16].Mai.Manfany,"Preparation and Characterization of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fiber with AlKoxide _Based Sol _Gel Route" , Journal of physics: conference series 152(2009)012077, doi : 10 .1088/1742_6596/152/1/012077,(2009).
- [17] Rui.Zhang,"Effects of CeO₂ addition on the piezoelectric properties of PNW_PMN_PZT Ceramics",ceramics Internationa,Vol.35,ISSUe1 ,PP.199_204,January (2009)
- [18] H.K.Joo," piezoelectric properties of PMS_PZT with Bi₂O₃and CeO₂ for Resen _ Type Transformer ",Journal of the Korean physical Society,Vol.54,No.2,PP.887_880,February (2009).

[19] Balgovind Tiwari , "Study of Impedance parameter of cerium Modified Lead Zirconate Titanate ceramics ", IEEE Transaction on Dielectric and Electrical Insulation _Vol.17, No.1, February(2010).

[20] E.nogas, " Fabrication of Mn Doped PZT for ceramic- polymer composites", Archives of Metallurgy and Material, Vol.26, doi: 10.2478/V1017-011-0118-5, (2011).

[21] P, Kour , "Studies of Sr²⁺ ion substitution on ferroelectric and piezoelectric properties of PZT Nano Crystalline ", Cerâmica 59, PP 34-38 (2013).

[22] Parasanta Kumar , "Effect of Lanthanum , Neodymium on piezoelectric , Dielectric , and Ferroelectric properties of PZT", Journal of Advanced ceramics , Volume 2, Issue 1, pp 37-41, doi : 10_1007/S40145_013_0039, (2013).

[23] Nitu Kumar I , "preparation and structural characterization of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics from solid reaction method", International Referred Journal of Engineering and science (IRJES), ISSN(on line) 2319_183x , Vol.2 , ISSu10, PP.48_50 (October 2013).

[24] Mridula Kumari , "structural and Dielectric properties of PZT ceramics preparation by solid state reaction route", International Journal of scientific and Engineering Research, Vol.5 , Issue 4, (April-2014) , ISSN 2229-5518.

[25] سماره جاسم محمد، " بعض الخصائص العزليه للمترابك بوليمر_ سيراميك بيزوكهربائيه PVC_ Pb (Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ ،مجلة جامعة النهرين ، العدد(3) المجلد (17) ، ص 25_28 ، ايلول 2014.

[26] Hong liu, "Effect of MnO₂ doping on piezoelectric , dielectric and ferroelectric properties of PNN_PZT ceramics ", ceramics International, Doi:10.1016/J , May(2015).

[27] عبد السميع فوزي ،"تصنيع ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية لمركبات $Pb(Zr,Ti)O_3$ المحضره بطريقة المساحيق"،مجلة تكريت للعلوم الصرفة ،العراق Vol ISSN:2415-1726, (2016)،21, No5,

[28].P.geetha,"Synthesis and structural properties of Lanthanum Doped Lead Zirconate Titanate Ferroelectrics ",International of advance in science Engineeringand Technology,ISSN:2321-9009,Vol-4,Issue-3 ,Jul(2016).

[29] Abdelhek Meklid , "The effect of sintering temperature and titanium ratio on structural and electrical properties of new PZT_CNS ceramics", AMSE, Modelling , Measurment and control c,Vol.79,No.1,PP.1_5, March (2018).

[30]. Lin ,A.Y.M, chen ,P .Y Meyers, M .A Seki , "Biological materials: structure and mechanical properties ",progress in Material Science.53:1,doi:10.1016/j. pmast sci ,(2007).

[31] M. J. Abdullah," A Study of Electro –Active Properties of Polymer /Ceramic Composites", PhD. School of Electronic Engineering Science - University College of North Wales,(1990).

[32] Timothy Eggborn , "Analytical Models to predict power Harvesting with piezoelectric Material ",Mc.S,Thesis .,In Mechanical Engineering ,Blackburg , Virginia ,May(2003).

(33)..J.F.Nye , "physical properties of crystals" ,Oxford University press ,New York ,NY,(1990).

[34] Amir Manbachi, Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection, SAGE journals Vol 19, Issue 4, ,(2011).

[35] M. Trainer," Ferroelectricity: Measurement of the Dielectric Susceptibility of Strontium Titanate at Low Temperatures", American Association of Physics Teachers, Vol. 69, No. 9,pp. 966-969,(2001).

[36] Z. Surowiak," Piezoelectronic Materials on the Basis of Ferroelectric Ceramics " Molecular and Quantum Acoustics, vol. 27,pp 265-284,(2006).

[37]. M. M. Vijatović," History and Challenges of Barium Titanate: Part I", Science of Sintering, Vol.40,pp. 155-165,(2008).

[38]. S.K.Rout," Phase Formation and Dielectric Studies of Some BaO-TiO₂-ZrO₂ Based Perovskite System" ,PhD., Department of Physics, Deemed University -Orissa, India,(2006).

[39] Rawat ," Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived Barium Calcium Zirconate Titanate(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Powder and Ceramics ",J. Gjra-Global for research analysis, Volume-4, Issue-3, pp1-4,(2015).

[40] D.V.Demydov,"Nano sized Alkaline Earth Metal Titanates :Effect of size photocatalytic and Dielectric properties ",phD. ,Department of chemistry ,college of Arts and science ,Kansas state University ,(2006).

[41] M.H. Harunsani ,"characterization of Mixed _Metal oxides prepared by Hydrothermal synthesis ",phD., Department of chemistry ,University of warwick ,(2013).

[42] V . Balasubramanian ,"chemistry", Higher secondary_ second year, school Education on behalf of the Government of Tamilnadu, Vol_I,PP.188_198, (2007).

[43] T. M. Michels ," Methods for Quantitative Local Structure Analysis of Crystalline Materials Employing High Performance computing", Ph.D, Tennessee University ,(2014).

- [45] S .A. Salman , "Effect of Annealing and Doping with (Mo ,V ,and Ni)elements oxides on structural properties of BaTiO₃ Thin films ", J . Diyala for pure science, Vol:10 ,No:2,PP.98_114,(2014).
- [46] مؤيد جبرائيل ، "فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الثانية ، الصفحة ٨٤ ، (١٩٨٧).
- [47] V. S. Vinila, " XRD Studies on Nano Crystalline Ceramic Superconductor Pb Sr Ca CuO at Different Treating Temperatures ", J. Crystal Structure Theory and Applications, Vol.3,pp1-9,(2014).
- [48] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction" Prentice Hall, New York,(2001).
- [49] . فراس محمد طعمة عباس ، "دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية لمركبات الباريوم تيلانيت المطعمة بالكالسيوم والسترونيوم النانوية المحضرة بطريقة السول_جل ذات الاحتراق التلقائي"، رسالة ماجستير ،جامعة بغداد،كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم،(٢٠١٦).
- [50] Annual Book of ASTM standard 13, PP.180_182,(1979).
- Electrical [51]B. Harari, " Development of High Capacitance Films for Energy Storage Using Electrophoretic Deposition of BaTiO₃ on Ultrasonically Etched Ni", M.sc, Department of Mechanical and Materials Engineering, Queen's University-canda,(2012).
- [52]V.Raghavan,"Material Science", PHI Learning private limited ,PP. 412_426,(2010).
- [53]. M. Ch. Lothongkam, " Dielectric strength behaviour and mechanical properties of transparent insulation materials suitable to optical monitoring of partial discharges ", PhD., Hanover university ,(2014).
- [54] وسن كامل حسن ، "دراسة الخصائص الكهربائية لمترابك بولي ستايرين – بنتونايت والعوامل المؤثرة فيها "،مجلة الكوفة الفيزيائية ،المجلد ٣ ،العدد ٢،(2011).
- [55] S. H. Eifert, " Dielectric, Ferroelectric and Optical Properties", NE3rd 12.book Seite 36 Dienstag ,pp 35-36 , (2012).

- [56] Al-Fouadi . Anwar Hussain Ali , "Dielectric Properties of Local Clay-Based Cordierite Ceramics", Ph .D, Al-Mustansiriyah University, College of Science, Physics Department,32-46,(2007).
- [57] Edward L. Oneill , ' Introduction to statical optice ",courier .Dover publications ,ISBN 978_0_486_43578_7,January (2004).
- [58] Geoffreg,"Introduction to non linear optics", Cambridge University ,press .ISBN 978 _1_139_50076_0, (7April 2011).
- [59].د. امينة الاحمدي ،"خصائص العزل الكهربائي للمواد"،فيزياء الجوامد ٢ ،جامعة ام القرى ،قسم الفيزياء ،المملكة العربية السعودية،(2015).
- [60] I.M. Abdulmajeed, " Some of Dielectric Properties of Polymer /Ferroelectric Composites ", The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, Vol.12, No.1,pp 854-863,(2012).
- [61] M. Basa, " Synthesis & Characterization of Silica Coated Iron oxide Nanoparticles by Sol-Gel Technique ",MSc,National Institute of Tecnology, Deemed University,(٢٠٠٩).
- [62] O.V.Uche, " Sol-gel Technique: A Veritable Tool for Crystal Growth ", J. Advances in Applied Science Research, Vol.4, No.1,pp.506-510 , (2013).
- [63] P. Kumari, " State-of-theArt of Lead Free Ferroelectrics: A Critical Review", Advanced Materials Letters,Vol.6,No.6 ,pp. 453-484 , (2015).
- [64]R. A. Helal al omairy, " Preparation of Nano Ferroelectric Material Using Chemical Co -Precipitation Method and Studying Their Structural and Physical Properties ",Department of Applied Sciences, University of Technology,(2008).
- [65] Z. I. Dhary, " Preparation and Characterization of Nano-Ferrite Composite ", M.Sc., Department of Materials Engineering, University of Technology ,(2014).
- [66] M. Ch. Lothongkam, " Dielectric strength behaviour and mechanical properties of transparent insulation materials suitable to optical monitoring of partial discharges ", PhD., Hanover university ,(2014).

[67] S. Siddabattuni, " Interfacial Effects on Dielectric Properties of(Polymer-Particle Nanocomposites ", PhD., Missouri University of Science and Technology,(2011).

[68] K. lippe,"Electronic components -capacitors ,Deutsche welle Radio Training Centre,PP.1-17,(2002).

[69] Agilent Technologies ,"Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials ",Printed in USA,3-6,(2014).

[70] الفت أحمد محمود ، "دراسة تأثير درجة حرارة الحرق على التوصيلية الكهربائية للسيراميك" ، مجلة ديالى للعلوم الصرف ، العدد ٦ ، التسلسل ٤ ، الصفحة ١١٢-١٢١ ، (٢٠١٠).

[71] A. S. Al-din., "Effect of Copper Ions On The Structural And Electrical Properties of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles", MSc., Applied Sciences Department, University of Technology,(2012).

[72] Clifford P .Ballard ,"Powder injection moulding", ceramic Technology For Based manufacturing NTS T,ATP,No.93,(2001).

[73] P.J.Harrop,"Dielectrica".Batter worths, London,(1972).

[74] M. M. Najim, "Synthesis and Study the Structural and Physical Properties of Nano-BaTiO₃", PhD., Department of Applied Sciences ,University of Technology,(2013).

[75] Muslim May Ali ," Astudy of the effect of Iraqi Bentonite on some properties of polymeric blend (PP/PMMA)", MSc., University of Technology ,Iraq,(2007).

[76].Aziz.Mariam Emad ," Astudy on the effect of hardener on the mechanical properties of epoxy resin" ,MSc. ,University of Technology ,Iraq, (2010).

[77] H.H.Hassen," study of mechanical and physical properties of carbon Nano tubes CNTS composite material for Application in chemical reactor material" ,MSc. , University of Technology ,(2012) .

[78] N.B.Mahmood ,"preparation and characterization of ferroelectric compound Like $Ba_x Sr_{1-x} Ti O_3$ " ,MSc .Department of physics college of science Al_ Nahrain University ,(2012).

[79] K.S., "Sintering of Ceramic Materials Under Electric Field" PhD Department of Materials Science and Engineering, University of Trento,(2014).Naik ,

[80] D. D. Mohanty," Effct of Holding Time on Binder Burnout, Density and Strength of Green and Sinterd Alumina Samples", BSc., at the National Institute of Technology, Rourkela ,(2011).

[81] M . Maanan ,"Structure and Dielectric properties of cerium Doped Lead Titanate ceramics" ,Advance in physics Theories and Applications , ISSN 2224_ 719X ,Vol.31,(2014).

[82] Fuan Wang ,"Effect of Ce doping on crystalline orientation , microstructure dielectric and ferroelectric properties of (100) _oriented PCZT thin films via sol _ gel method ", Journal of material science : materials in electronics (2018) 29:18668–18673, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9989-9>.

[83] D. Ragurajan," The Effect of Cerium Oxide Addition on the Properties and Behavior of Y-TZP", Hindawi Publishing Corporation, International Scholarly Research Notices, Article ID 828197, 5 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/828197>, (2014).

[84] Rahul Gupta ," Study of Structural and Dielectric Properties of PZT(La, Na) Ceramics ", International Journal of Physics and Applications, ISSN 0974-3103 Vol. 2, No. 3, pp. 101--115(2010).

[85] Theivasanthi T. and Alagar M.. Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations. International Journal of the Physical Sciences. 6(15). pp:3662-3671.(2011).

[86] Benudhar Sahoo , " Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of $Pb_{1-x} Ce_x(Zr_{0.60} Ti_{0.40})O_3$, $0 \leq x \leq 0.08$ ", J Mater Sci , DOI 10.1007/s10853-007-1948-4,(2007).

[87] S. C. Panigrahi," Effect of Gd on dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ferroelectric ceramics", ferroelectrics, 524:1, 14-29, DOI: 10.1080/00150193.2018.1432823 ,(2018).

[88] Maliha Siddiqui," Structural, piezoelectric, and dielectric properties of PZT-based ceramics without excess lead oxide", Journal of the Australian Ceramic Society, <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00337-3>,(2019).

[89] Lu Pengxian,"Effects of CeO_2 Addition on Microstructure and Mechanical Properties of PNW-PMN-PZT Piezoelectric Ceramics", *journal of rare earths*, Vol. 25, p .176, *Suppl. , Jun .* (2007).

- [90]Jing-Feng Li," Electrical and mechanical properties of piezoelectric ceramic/metal composites in the $PbZrTiO_3/Pt$ system", AIP Applied Physics Letters, Volume 79, Issue 15 >10.1063/1.1403662, (2001).
-
- [91].Ajai.K Garg , " Enhacement in fracture toughness of PZT ceramics by in-situ precipitation of CeO_2 ",*Journal Ferroelectrics*, Vol. 256, pp. 91.102,(2001).

Abstract

In this research, It has been preparing lead titanate material (PbTiO_3) by mixing two compounds of lead dioxide (PbO_2) and titanate dioxide (TiO_2) As well the lead zirconate material (PbZrO_3) by mixing two compounds of lead dioxide (PbO_2) and zirconate dioxide (ZrO_2) the x-ray diffraction technique used to ensure the purity for those two materials.

By using (PbTiO_3) and (PbZrO_3) materials, it has been preparing the compound (PbZrTiO_3) and then pressing from this compound in to pellets and sintered at (1100°C) for (3h).

After prepared (PZT) then doped by cerium (Ce^{+4}) in different values, ($x=0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$)% wt, and compound was prepared by solid state reaction method, then the structural, electrical, and mechanical properties were studied.

- ❖ The structural results showed presence and forming the tetragonal Phase in all samples, pure and doped by (Ce^{+4}), also the results showed that lattice parameters, volume, theoretical density and crystalline size increased when the concentration of (Ce^{+4}) increased in both compounds and then it fluctuates between increases and decreases and this is reflected on the on density and porosity.
- ❖ When examining the dielectric properties increasing of (Ce^{+4}) concentration increased the dielectric constant and decreased dielectric loss factor, and alternating electrical conductivity by fixed the other factors such as temperature, frequency and the thickness of the samples.
- ❖ The results of the electrical tests and examination of the concentration ($X=1\%$), a chemical formula ($\text{PbCe}_x(\text{ZrTi})_{1-x}\text{O}_3$) possess the largest Dielectric Constant, and lower Dielectric loss factor, and less alternating electrical conductivity.
- ❖ The results of the mechanical tests and examination of the concentration ($X=1\%$), a chemical formula ($\text{PbCe}_x(\text{ZrTi})_{1-x}\text{O}_3$) possess the less toughness, and the largest hardness then the hardness was decreased with increased (Ce^{+4}).

Republic of Iraq
Ministry of higher education and scientific research
University of Baghdad
College of Education for pure Science
(Ibn- Al-Haitham)



Preparation and study the effect of cerium ions on the lead zirconate titanate properties

A thesis is submitted

To the Physics Department / Collage of Education for Pure
Science (Ibn Al-Haitham)/ Baghdad University as partial
fulfillment of requirements for the degree of Master of
Sciences in Physics

By

DUHA HUSSEIN JUMAAH

Supervised by the assistant . Dr.

ABBAS KARIM SAADON

2019 A.D

Baghdad

1440 A.H

