
تحضير أجسام سيراميكية من أكسيد الزنك ZnO و أكسيد السيريوم Ce_6O_{11}
preparation of Zinc Oxide Varistors With Cerium Oxide

درية محمد محمود إبراهيم⁽¹⁾

أسامة أمين محمد⁽²⁾

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v11i1.471>

الملخص

تم عمل عدة مخاليط من أكسيد الزنك ZnO وأضافة من أكسيد السيريوم Ce_6O_{11} المحضرة عن طريق تفاعل الحالة الصلبة من الأكاسيد المتكلسنة (المتحمصة) وذلك بالنسب التالية : 0.03 ، 0.08 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4% مول . شكلت العينات على هيئة أقراص ذات أقطار 1.2 cm و 5 cm وذات سمك 0.3 cm وكبست تحت ضغط مقداره (70kN) كيلو نيوتن وحرقت عند درجة حرارة 1150°C لمدة 30 دقيقة . جهاز التحليل بالأشعة السينية XRD يظهر وجودا محدودا للسيريوم كمحلول جامد في ZnO كما هو واضح من ازاحة القمم A° (0.03 – 0.04) أنجستروم وحتى 0.1 مول % اضافي وبقى بعد ذلك ثابتاً دون تغير. تظهر "دراسة التركيب النسيجي بواسطة الميكروسكوب الألكتروني الماسح" (SEM) وجود طور داخلي بين أكسيدي الزنك والسيريوم وهذا يؤكد التحليل العنصري بال EDAX حيث يبين وجود الطور الحبيبي وأيضاً خليط من ZnO و Ce_6O_{11} كذلك وجد السيريوم في حبيبات ZnO والذي يتفق مع النتائج المتحصل عليها من XRD ، واستخدامات دائرة الرنين الكهربائي (RCL) لقياس السعة الكهربائية والمقاومة الكهربائية عند ترددات مختلفة وعند درجة حرارة الغرفة وتم حساب ثابت العزل الكهربائي والموصلية الكهربائية .

(1) أستاذ بالمركز القومي للبحوث ، ورئيس معمل الحرارية والسيراميك السابق ، مصر .

(2) محاضر بكلية العلوم ، جامعة عمر المختار ، البيضاء - ليبيا .

© للمؤلف (المؤلفون)، يخضع هذا المقال لمياسة الوصول المفتوح ويتم توزيعه بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي CC BY-NC 4.0 المختار للعلوم العدد الحادي عشر 2004م

المقدمة

الالكترونيات تثبت وتندفق وتأخذ مكانها في حدود الطور الناعم . وقد أكدت الدراسات أن نوع المواد المضافة وكمياتها تؤثر على معامل اللاخطية (α) . Non - Linearity Coefficient - وجهد الانهيار (V) "Break down" .

وعادة تعطي المجموعات الثنائية قيمة منخفضة لمعامل اللاخطية (α) Non- linearity Coefficient [4] ومع هذا إضافة أكسيد البريزيودنيوم Pr_6O_{11} يخفض جهد الانهيار أيضاً . وفي هذا البحث نتناول بالدراسة تأثير إضافة أكسيد السيريوم Ce_6O_{11} على الخصائص الكهربية للأجسام التي حضرت .

المواد وطرق البحث

استخدمت المواد الخام التالية لتحقيق التراكيب المقترحة ، وهي تشمل مساحيق علي درجة عالية من النقاوة من شركة (BDH) ، وهي أكسيد الزنك ZnO ، أكسيد الكوبلت CoO وأكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 ونترات السيريوم النشاردية $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$.

أكسيد الزنك (ZnO) ونترات السيريوم النشاردية $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ تم تحميصهما (كلستنتهما) عند $800, 1150^\circ C$ على التوالي ، وتم عمل تحليل بالأشعة السينية (XRD) للمساحيق المكلسنة لتحديد الأكاسيد المتكونة .

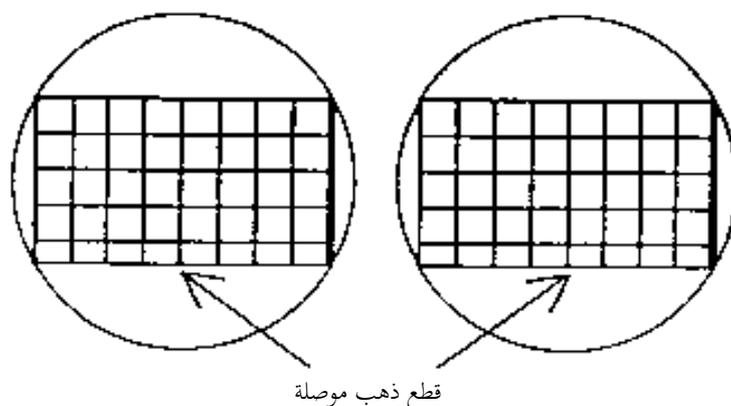
الاجسام السيراميكية المحضرة من أكسيد الزنك وبعض الإضافات (ZnO Varistors) تتميز بخاصية غير خطية ممتازة بين الجهد - التيار والتي تجعلها تستخدم لحماية الدوائر الكهربائية من خطر زيادة الجهد فيها [1] .

هذه الخاصية تتعلق بآلية التوصيل في الطور الداخلي الحبيبي . وهذه الآلية مرتبطة بالتركيب الإلكتروني في الفجوة للحدود البلورية وطبقاً لذلك فالإلكترونيات تكون مصيدة نتيجة السطوح البينية المشكلة عند الحدود الحبيبية الناتجة من التشوهات لنقص الأكسجين في ZnO وهذه تشبه تماماً حواجز شوتكي Schottky المتكونة على جانبي الحد البلوري ، حيث أن الطبقة المستنزفة تشكل كنتيجة مع حبيبات ZnO [2 ، 3] .

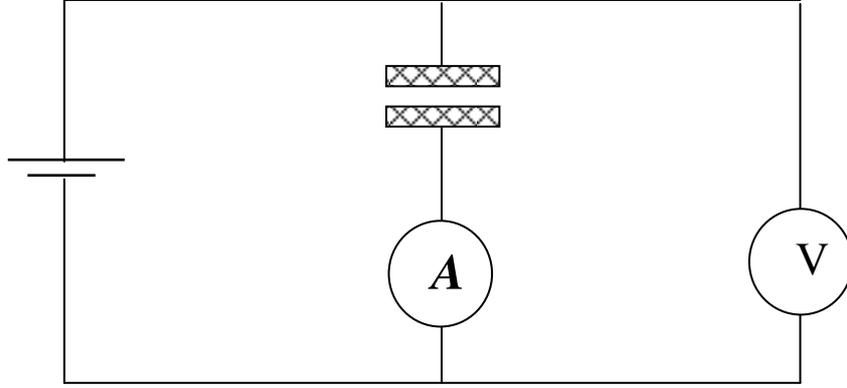
هذه الطبقة المستنزفة تتحكم في تأثير الفارستور (Varistors) . وبناءً على ذلك فإن مسارات التوصيل يكون موضعها بين الحبيبات في المنطقة الملاصقة مباشرة فوق حواجز شوتكي (Schottky) وكذلك خلال كتلة المادة الداخلة بين الحبيبات عند زوايا البلورة ونستطيع التحكم في الحساسية الحرارية لهذه الأجسام عند تحضيرها ، وهذا يعتمد على نوعية المواد المضافة ، كما هو الحال في النظام الثنائي ($ZnO-Bi_2O_3$) حيث وجد مجموعة من

ويعد طحن الأكاسيد طحناً رطباً لتمر خلال منخل 200 mesh مش، تم اعداد مجموعتين من العينات ذات نسب من أكسيد السيريوم (Ce₆O₁₁) 0.05 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4 مول % للمجموعة I (M) وزيادة 0.25 مول % من اكسيدي الكوبلت CoO والكروم الثلاثي Cr₂O₃ للمجموعة II (Z). وشكلت العينات التي على صورة أقراص أقطارها 1.2 cm ، 5 cm وكل منهما سمكه 0.3 cm ، وكبست بواسطة طريقة كبس شبه جاف بنسبة رطوبة (4 - 5)% تحت ضغط مقداره (70 kN) كيلو نيوتن . حيث حرقت العينات في فرن نفقي (muffle Klin) بمعدل تسخين 5/min في مدى درجات حرارة ما بين (1100°C - 1150) ولزمن تنقيع مختلف من 10 إلى 30 دقيقة .

دراسة الخواص الفيزيائية للعينات المختلفة حددت وفقاً للمواصفات ASTM 72 (العالمية الأمريكية) .
تم عمل تحليل بالأشعة السينية (XRD) لجميع العينات المحروقة عند زمن ودرجة الحرارة الخاصة بها (1150°C) باستخدام جهاز من نوع فيليبس Philips نوع 170 الهدف من Cu مع مرشح من Ni .
الخواص الكهربائية المتعلقة بخصائص (V - I) قيست للعينات المحروقة عند 1150°C ، و استخدم مصدر للتيار الكهربائي المستمر في المدى من 1 mA الى 1A ، العينات وضعت بين صفائح موصلات متوازية من الذهب كما هو مبين بالشكل (1) .



شكل 1 يبين وضع الفضة أو الذهب على عينة الفارستور



شكل 2 يبين وضع عينة الفارستور في الدائرة الكهربائية

ثابت العزل الكهربائي في الفراغ $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ سم² .
 $A =$ مساحة العينة (سم²) .

اختبرت عينات المجموعتين ولمعت جيداً بدرجات مختلفة بكريبد السيليكون Carborundum متبوعاً بثلاث مراتب من عجائن الماس μm (0.7 ، 2.5 ، 1) .

غسلت العينات في حمام بالموجات فوق الصوتية (Ultrasonic) وعولمت حرارياً (وضعها في الفرن عند 1200°C) لمدة ساعة واحدة وغطيت بطبقة من الذهب بواسطة خاصية الانتشار وأختيرت لقياس التركيب النسيجي لها باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM نوع JeolT . 330 A

معامل اللاخطية (non - Linearity α) Coefficient تم حساب في مدى تيارات من 1 mA إلى 1 A باستخدام المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{(\log I_2 - \log I_1)}{[\log(V_2) - \log(V_1)]}$$

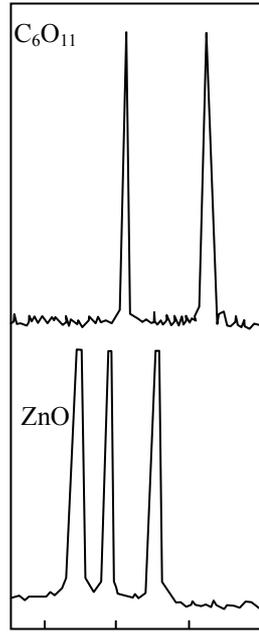
حيث أن I_1 ، I_2 التيارات عند الجهود الكهربائية V_1 ، V_2 . مقياس رقم PM 6304 المبرمج والاتوماتيكي (Philips) يستخدم للقياسات الدقيقة للمقاومة الكهربائية والسعة الكهربائية والحثية الكهربائية .

ثابت العزل الكهربائي ($\bar{\epsilon}$) تم حسابه في مدى ترددات من 1 إلى 20 kHz عند درجة حرارة الغرفة باستخدام المعادلة التالية :

$$\bar{\epsilon} = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A}$$

حيث $C =$ السعة الكهربائية بالفاراد .

$d =$ سمك العينة بالسنتيمتر .



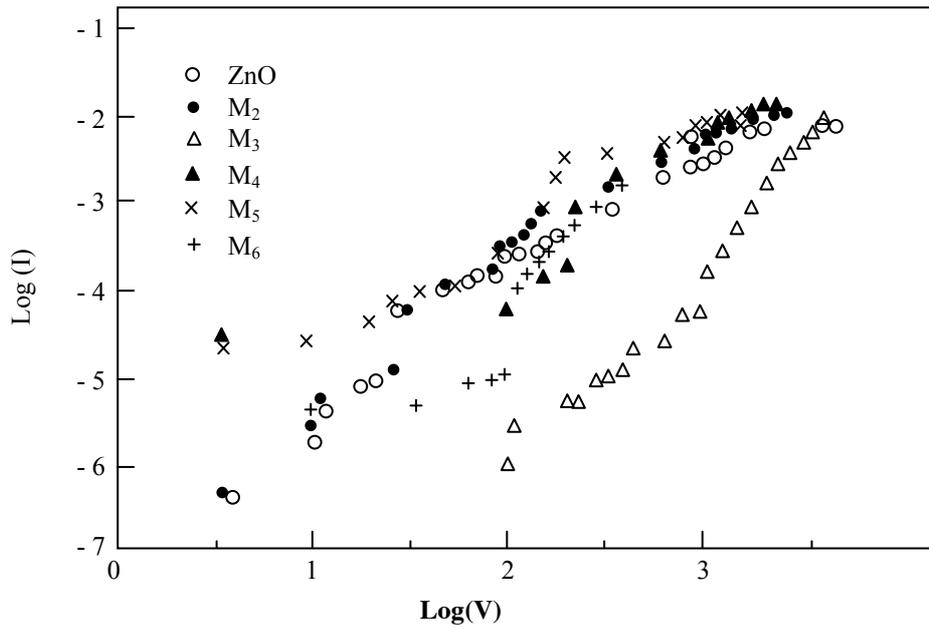
شكل 3 نماذج تحاليل الأشعة السينية XRD للأكاسيد المبتدأ بما (Ce₆O₁₁, ZnO)

خصائص (I - V) قيست عند جهود ما بين (0 - 5) kV و تيار ما بين (0 - 10) mA . ويتضح منها انه ليس هناك مرحلة تتسم بالاستقرار مميزة في علاقة (V - I) من النتائج المتحصل عليها للعينات المدروسة للمجموعة (I) كما هو مبين في الشكل (5) . وتبين المجموعة (II) على الأكثر (أقرب ما يكون علاقة خطية (Ohmic) بدون أي إشارة لمرحلة تتسم بالاستقرار كما هو مبين في الشكل (6) . ولذلك فأن معامل اللاخطية (α) on - Linearity Coefficient . لم يتم حسابه .

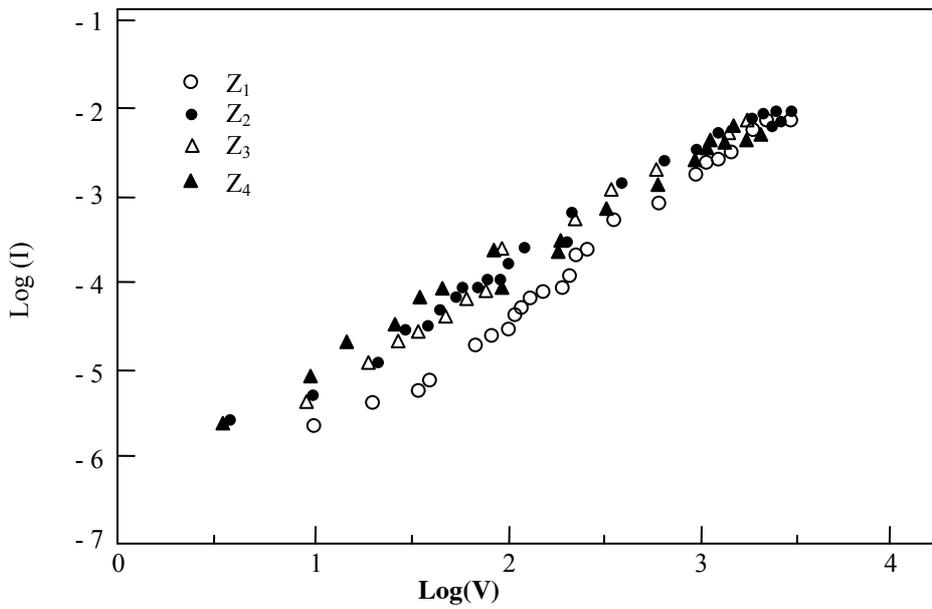
النتائج والمناقشة

تم تحديد الأطوار الناشئة في الأجسام المحروقة عن طريق جهاز الأشعة السينية (XRD) فنماذج XRD للأكاسيد المكلسنة المبتدأ بما موضحة في الشكل (3) ، بينما نماذج منحنيات التحليل بالأشعة السينية (XRD) للعينات المختلفة المحروقة عند 1150°C لـ 1/2 ساعة تبين إزاحة في مسافة (d - Spacing) للطور المتكون من أكسيد الزنك (ZnO) ، ومقدارها A° (0.03- 0.04) أنجستروم وقد قدرت هذه الإزاحة في العينة M₄ المحتوية على أكسيد الزنك ZnO و 0.1 مول % من أكسيد السيريوم Ce₆O₁₁ كما هو واضح في الشكل (4) .

وقد وجد أن أي زيادة لأكسيد السيريوم إلى أكسيد الزنك عما في العينة M₄ لا تسبب أي تغير ملحوظ في هذه القيمة (d - Spacing) . وسجلت نفس الأزاحة (d - Spacing) في العينة (Z4) المحتوية على ZnO و 0.1 mol % من Ce₆ O₁₁ . 0.25 mol % (CoO + Cr₂ O₃) كما هو مبين في الشكل (5) . وقد بينت أيضا نتائج التحليل بالأشعة السينية (XRD) أنه ليس هناك مركبات ثنائية متكونة وهذا دليل على أن القمم الأساسية تكون مطابقة للأكاسيد المستخدمة في التراكيب وهي أكسيدي الزنك والسيريوم ZnO ، Ce₆O₁₁ .



شكل 5 خصائص (I - V) لعينات المجموعة (I)



شكل 6 خصائص (I - V) لعينات المجموعة (II)

وتشير صورة التركيب النسيجي باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) للعينة (M_2) المحتوية على ZnO ، 0.2 mo% من C_6O_{11} ، وجود الطور داخلي حبيبي له شكل بيضاوي ذو أحجام مختلفة بين 0.1 إلى $0.2 \mu m$ عند مواضع ثلاث نقاط بين حبيبات أكسيد الزنك ZnO كما هو مبين في الشكل (9) .

وتشير أيضاً صورة التركيب النسيجي باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) للعينة (Z_4) في الشكل (10) نفس التركيب البلوري للعينة (M_2) ، وتبين أن نوع التوجيه بين حبيبات ZnO المنشورية حول المسافة الكروية من الممكن أن تكون جزءاً من الطور الداخلي للحبيبات الذائبة بواسطة المساحة المنمشة الحراري ، ويؤكد التحليل العنصري الخطي باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح EDAX للشكل البيضاوي في العينة (M_2) وجود طور غني بالسيريوم Ce بين حبيبات ZnO .

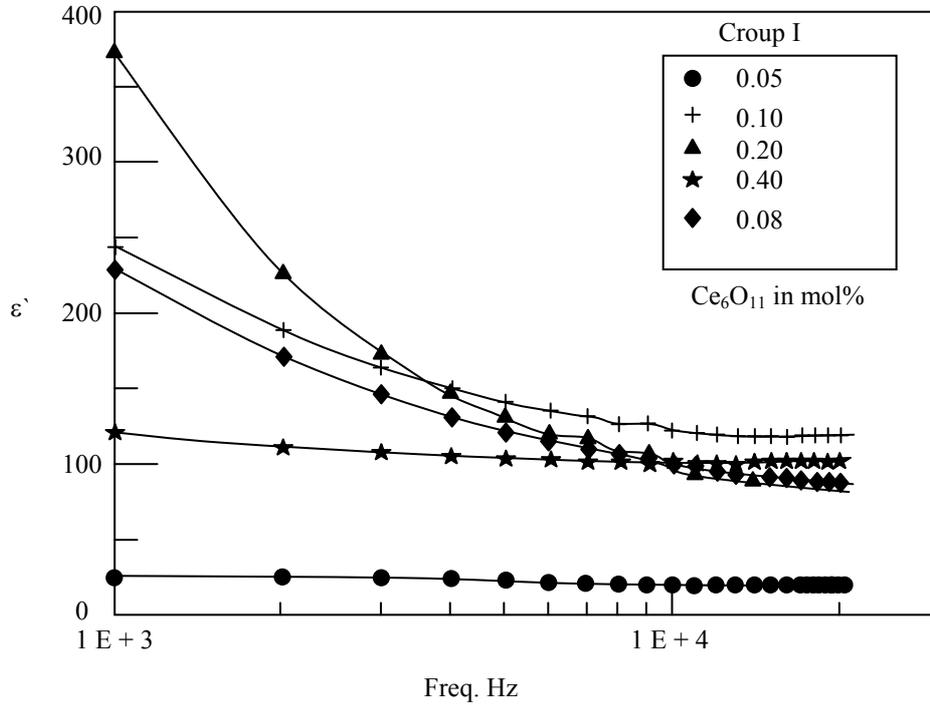
إضافة أي أكسيد معدني أرضي نادر إلى أكسيد الزنك ZnO لإنتاج أجسام سيراميكية متغيرة المقاومة الفارستور ذي تركيب بلوري له طوران يمكن أن تستخدم في مناطق ذات جهد منخفض وكذلك جهد مرتفع في حماية الأجهزة المستخدمة في الدوائر الكهربائية الإلكترونية من خطر زيادة الجهد . والمنظومة أساساً تحتوي على موصل (حبيبات) بلورات من ZnO محاطة بعوازل تعمل كحاجز

(عازل) وتتكون أساساً من الأكاسيد الأرضية النادرة المضافة . وعن طريق تعديل ملائم لتركيز الإضافات الصغيرة جداً نستطيع التحكم في معالم التركيب البلوري للأجسام المنتجة لاستخدامها في المدى من فولتات قليلة حتى كيلو فولت .

الأجسام السيراميكية متغيرة المقاومة الفارستور المنتجة من أكسيد الزنك (ZnO) مع عنصر البريزيوديميوم (Pr) تعطي علاقة غير خطية واضحة (عالية) .

البريزيوديميوم (Pr) عنصر معدني من العناصر الأرضية في الجدول الدوري والسيريوم من نفس عائلة البريزونيوم (Pr) له نفس التركيب الإلكتروني ولكن بإلكترون أقل في الغلاف $4f^2 5d^8 F$ ($[xe]$) $6s^2$ لذلك من المعتقد انه له نفس التأثير اذا أضيف إلى ZnO .

وهناك ازاحة بسيطة في (d – Spacing) لـ ZnO سجلت في سجل نتائج نماذج التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD للعينات المختلفة من إضافات أكسيد السيريوم ، ومقدار الإزاحة المسجلة لا يزيد عن $(0.03 - 0.04) \text{ \AA}$ وهذا المقدار حدد بدقة في العينة المحتوية على ZnO ، 0.4 مول % C_6O_{11} ، 0.25 مول % من كل من أكسيدي الكوبلت CoO والكروم الثلاثي Cr_2O_3 . القمم الأساسية في نتائج التحليل بالأشعة السينية XRD تكون موافقة للأكاسيد ZnO , C_6O_{11} .

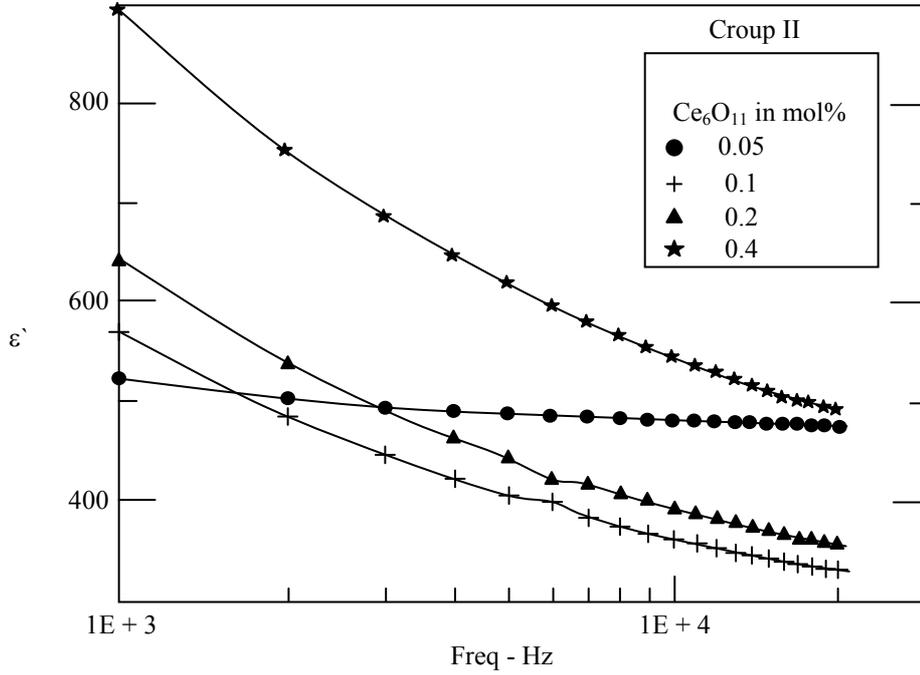


شكل 7 العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي والتردد لعينات المجموعة (I) عند درجة حرارة الغرفة

الأشياء الهامة المدروسة لاستخدام هذه الأكاسيد في أشباه الموصلات ذات السرعة المحدودة عند درجات الحرارة العالية وحاملات الشحنة في هذه الحالة تسمى بـ Small - Polaron [8 ، 9] . وقد وضع العالمان Nobreg و Mannheim [10] في تقريرهما أن زيادة ونقص اللاخطية ممكن وضعه في علاقة مع قيمة وإشارة الاختلاف بين عدد فجوات الزنك Zinc و الأكسجين Oxygen عند الحدود الحبيبية وكذلك النسبة المثوية للكثافة .

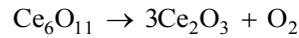
وقد وجد إن إضافة Ce₆O₁₁ تؤدي إلى ظهور بنية مجهرية ثنائية الطور إلى حد بعيد في حبيبات ZnO البلورية . ويظهر نمو حبيبي في اتجاهات مختلفة ومتوازنة من أكسيد الزنك (ZnO) الذي يتبلور في نظام سداسي .

الحالة الالكترونية للأكاسيد الصلبة ممكن حدوثها بواسطة انتقال حاملات الشحنة في الرابطة أو بواسطة الانتشار بحركة مشابهة يطلق عليها ميكانيكية القفز (آلية الوثب) التي تعتبر من

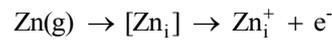


شكل 8 العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي والتردد لعينات المجموعة (II) عند درجة حرارة الغرفة

والدور الرئيسي الذي يؤديه أكسيد السيريوم في هذه الحالة خلال عملية الحرق هو تغير حالة التكافؤ لأكسيد السيريوم Ce_6O_{11} مع تصاعد الأكسجين ، هذا الأكسجين هو المسئول عن توليد الحالة الالكترونية خارج الحدود البلورية أو الحبيبية والتفاعل التالي يوضح ذلك :



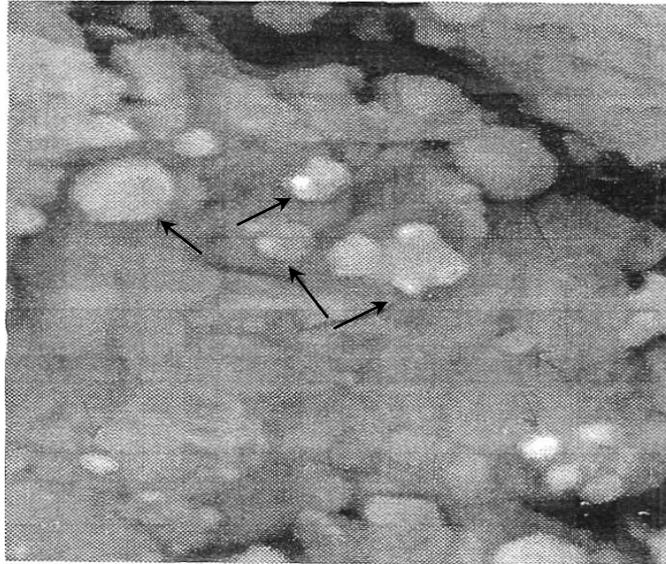
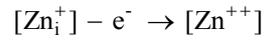
والتوصيل الكهربائي في ZnO يكون Zn_i البيني أو الخلائي الذي يتأين كالاتي :



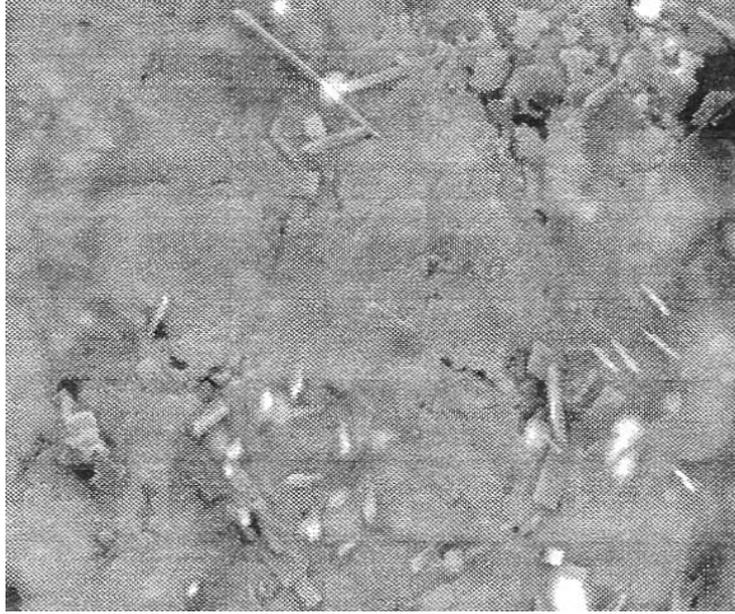
وظيفة أو دور أكاسيد المعادن في الأجسام السيراميكية متغيرة الجهد (الفارستور) تكون مصدر للأكسجين الذي سيتم امتزازه عند الحدود البلورية لـ ZnO وهذا الأكسجين الممتز سيولد أوضاع على التركيب النسيجي عند الحدود البلورية [2] .

وبصفة عامة فإن ثابت العزل الكهربائي (ϵ') يتناقص مع زيادة التردد الذي يؤثر في المجال الكهربائي بينما عزم ذي القطبين لا يتبع هذا التغير .

وهذه الكاتيونات الخالية (أي البينية) تشغل المستوى السطحي المانح (عند 0.05 eV) ويكون قريباً من حزمة التوصيل وتتأين بصورة تامة إلى أيونات Zn^+ والكترون الشحنة الموجبة البينية Zn^+ في المنطقة المستنزفة ترحل إلى الحدود البلورية (إعادة التجمع) وتكوين أيونات زنك بينية متعادلة ومن المعلوم أن هناك منطقتين مستنزفتين ، والهجرة تحدث على جانبي السطح الداخلي للحدود البلورية مع تبديل المجال القطبي [11] ، حيث تحدث معادلة الشحنة في كل من الطبقتين المستنزفتين ينتج عنه تخفيض متماثل لارتفاع الحاجز أو العائق [12] .



شكل 9 نمش حراري للعينة M₂ يوضح الشكل البيضاوي الغني بالسيريوم بين حبيبات أكسيد الزنك
X = (25000)



شكل 10 نمش حراري للعينة (Z₄) يوضح أشكال منشورية مختلفة (6500) X =

شكر وتقدير

أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أ.د. / صابر السيد منصور المسماري أمين قسم الكيمياء وأمين اللجنة الشعبية لكلية الصيدلة بجامعة عمر المختار بالجمهورية الليبية علي ما قدمه لي من اقتراحات بناءه خلال فترة العمل في هذا البحث ، كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أ.د/ عبد الرحمن السمان الأستاذ بجامعة الأزهر لمراجعته اللغوية لهذا البحث ، وكما أتقدم بالشكر والتقدير إلى الزملاء د./ طارق احمد الدحار ، و د./ رضا فكيه العزبي أعضاء هيئة التدريس بكلية إعداد المعلمين بجامعة عمر المختار .

Preparation of Zinc Oxide Varistors With Cerium Oxide

D.M. Ibrahim⁽¹⁾

Osama .A .Desouky⁽²⁾

Abstract

Mixtures of ZnO and Ce₆O₁₁ as additive were prepared by solid-state reaction from the calcined oxides with the following Proportions: 0.03, 0.08, 0.1, 0.2 and 0.4 mole. Disc specimens 1.2 cm, 5cm in diameter and 0.3 cm thickness were processed under a force of 70 KN fired at 1150°C/30 minutes XRD revealed the presence of limited solid solution of cerium in ZnO, as evident from the shift in the peaks [0.03-0.04 Å] up to 0.1 mole addition and remains constant . SEM revealed the presence of inter-granular phase. EDAX showed it to be a mixture of ZnO and Ce₆O₁₁ .Also cerium was detected in the ZnO grains confirming the XRD results RCL circuit was used to measure the capacitance and resistance at different frequencies at room temperature. The dielectric constant and conductivity were calculated.

The microstructure of Ce-doped ZnO cermics, revealed the presence of a liquid phase between ceramic and ZnO .An inter-granular phase rich in ceium is made from this liquid, occurs at grain corners. The addition of 0.25 mol% of each Co and Cr₂O₃ and / or 0.5 mol% Bi₂O₃ participated and increased the formation of this liquid phase as indicated by EDAX. Cerium was detected partly with in the ZnO grains and mainly in this intergraular phase together with ZnO alone and Cr₂O₃ and or Bi₂O₃ .The liquid phase enhanced the preferential grain growth of the ZnO grains.

المراجع

- L. M. Leavinson . J. Appl. Phys. 47, 3116, (1976).
G. D. Mahan , L.M. Leavinson and H. R. philipp. J. Appl. Phys. 50 , 1799 , (1979).
D. Frnandez – Hevia ,J ,de Frutos , A. C. Gballero,and J.F. Fernandez.J . Appl. phys. 92 (5) 2890 (2002)
H. Cerva and W. Russwurm. J. Am. Ceram. Soc. 71, 522, (1988).
K. Mukae. Bull. Am. Ceramic . Soc. 66, 1329 ,(1987).
W.G.Morris. j. Mat. Sci. Techn, J. Am. Ceram. Soc. 56, 360 , (1973)
L. M. Leavinson and H. R. Philipp . Ceram. Bull. 65, 639, (1986).
B. S. Chiou, S. T. Lin, J. G. Duh, P. H. Change. J. Am Ceram. Soc, 7, 1967 , (1989).
P. Kofstad and A. Z. Hed. J. Am. Ceram. Soc. 50, 691, (1967).

⁽¹⁾ Department of ceramics, National Research center DOKKI Giza Egypt.

⁽²⁾ Department of chemistry, faculty of Science, Omar Elmokhtar universty, El-Bieda, Libya.

- M. C. S. Nobrega and W. A. Mannheimer
.J. Am. Ceram. Soc., 79, 1504 ,
(1996).
- T. K. Gupta , W. G. Carlson , and P. L.
Hower, J. Appl. Phys. 52, 4104 ,
(1981) .
- K. Eda. A. Iga and M. Matsuoka. J. Appl.
Phys. (18), 997, (1979).