

سنتز و بررسی خواص وریستورهای اکسید روی و تاثیر افزودن K_2O بر رفتار الکتریکی آنها

خواجه، امین؛ حسینی، سید محمد؛ ابراهیمزاده ابریشمی، مجید

گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش وریستورهای اکسید روی با استفاده از پودر سنتی ZnO (اندازه دانه ها در حد میکرون) و نانو پودر ZnO ساخته شده است. نانو پودر اکسید روی به روش احتراق ژل تهیه گردیده و توسط پراش اشعه ایکس فاز یابی شده است. همچنین اندازه دانه ها توسط تصویر برداری TEM بررسی شده است. در ادامه تاثیر افزونه K_2O بر روی خواص الکتریکی وریستورهای تهیه شده از پودر سنتی ZnO و نانو پودر ZnO مورد مطالعه قرار گرفته است. سرامیکهای وریستور در فشار 225 bar و 225 و دمای تفجوشی $1000^{\circ}C$ تهیه شده اند. منحنی چگالی جریان بر حسب میدان الکتریکی برای آنها رسم و مورد بررسی قرار گرفته و ولتاژ شکست و ضریب غیر خطی آنها تعیین گردیده است. ضریب غیر خطی برای وریستور تهیه شده از پودر سنتی اکسید روی 4.56 و برای وریستور تهیه شده از نانو پودر اکسید روی 30.62 میباشد. افزودن 0.5 درصد مولی اکسید پتاسیم ضریب غیر خطی را برای وریستور سنتی برابر 2.2 و برای وریستور حاصل از نانو پودر اکسید روی برابر 16 نتیجه میدهد.

Fabrication and investigation of ZnO-based varistors properties and K_2O doping effect on their electrical behavior

Khajeh, Amin; Hosseini, Mohammad; Ebrahimzadeh Abrishami, Majid

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

In this research the Zinc oxide varistors are made by a combination of ZnO traditional powder, where the size of grains are in micro scale, and nano powder of ZnO. The Zinc oxide nano powder is provided by the gel-combustion method and its phase is determined by X-ray diffraction method. In the next step, the effect of adding K_2O on the electrical properties of the varistor, which is made by traditional ZnO and nano powder of ZnO, is considered. Varistor ceramics are constructed at pressure 225 (bar) and sintering temperature $1000^{\circ}C$. Variation of current density versus applied electric field is considered and the diagram of the current density vs. the electric field is plotted. In addition, the break down voltage and the nonlinear coefficient of the varistor ceramics are determined. The nonlinear coefficient of the varistor that is made by traditional Zinc oxide powder is 4.56 and for the varistor that is made by nano Zinc oxide powder is 30.62. Adding 0.5 molar Potassium oxide is caused to change the nonlinear coefficient of the traditional varistor and the Zinc oxide nano powder varistor to 2.2 and 16, respectively.

PACS No: 70.00

مقدمه

الکتریکی برای محافظت در برابر ولتاژهای ناخواسته و همچنین در خطوط توزیع برق فشار قوی جهت محافظت در برابر آذرخش دارند [۱ و ۲]. این وریستورها به وسیله تفجوشی سرامیکی از طریق سینتر پودر ZnO با مقدار کمی از افزودنیها مانند اکسید بیسموت

وریستورهای اکسید فلزی (مقاومت‌های وابسته به ولتاژ VDR) که بر پایه اکسید روی بنا شده اند قطعات سرامیکی هستند که همانند دو دیود زنر پشت به پشت عمل می‌کنند [۵] و مشخصه ولتاژ-جریان آنها غیر خطی میباشند. این قطعات کاربرد وسیعی در مدارات

میکرون میباشد استفاده شده است. این پودر به صورت آماده خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفته.

در روش دوم در ساخت وریستور از نانو پودر ZnO استفاده شده. این نانو پودر به روش احتراق ژل آماده شده است. تهیه نانو پودر ZnO به روش احتراق ژل به صورت زیر انجام میگردد:

در این پژوهش، جهت آماده سازی ترکیب، از استات روی دوآبه $(Zn(CH_2COO)_2 \cdot 2H_2O)$ به عنوان واکنشگر استفاده شد [۷]. مواد اولیه، ساخت شرکت Merck میباشد. استاتها از جمله مواد آلی-فلزی هستند که انتخاب حلال آنها از بین مواد الکلی است. از این رو، از ایزوپروپانول به عنوان حلال استفاده شد. همچنین، ایزوپروپانول به عنوان عامل پراکنده ساز، به توزیع یکنواخت ذرات در محلول کمک می کند. عوامل کمپلکس ساز و پلیمرساز نیز بایستی با توجه به نوع مواد اولیه انتخاب گردند که به همین علت، از اسید استیک و دی اتانول آمین به ترتیب به عنوان کمپلکس ساز و پلیمرساز بهره گرفتیم.

ابتدا استات روی را در مقدار تعیین شده ایزوپروپانول و آب دوبار یونیزه حل کرده تا کاملاً شفاف شود برای این کار محلول را به مدت نیم ساعت بر روی همزن در دمای $40^\circ C$ قرار میدهیم. سپس عوامل کمپلکس ساز را به محلول اضافه میکنیم. برای همگنی بهتر محلول آن را به مدت ۴ ساعت تحت عمل رفلکس در دمای $120^\circ C$ قرار میدهیم. پس از این مرحله محلول را به مدت ۱۴ ساعت در حمام روغن و در دمای $80^\circ C$ قرار میدهیم تا ماده زله ای شفاف شکل گیرد. در ادامه ژل تهیه شده بر روی هیتر در دمای $170^\circ C$ قرار گرفته و به آن اسید نیتریک (سوخت) اضافه میکنیم. به این مرحله سوزاندن ژل گویند که محصول آن پودری خشک و تیره میباشد. در ادامه پودر حاصل کاملاً نرم شده و سپس به مدت دو ساعت درون کوره و در دمای $500^\circ C$ کلسینه شده تا نانو پودر سفید رنگ اکسید روی بر جا ماند. فازیابی نمونه با پراش پرتو ایکس با لامپ مسی و $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ انجام شده و اندازه بلورکها توسط تصویر برداری TEM بدست آمد.

یا اکسید منگنز و... ساخته میشوند. ساختار تشکیل شده، یک نیم رسانای نوع n است که در آن هر دانه ZnO با سدهایی درمرز دانه ها فراگرفته شده [۳ و ۴]. مشخصه ولتاژ جریان مشاهده شده در وریستور با رابطه زیر توصیف میشود:

$$I = kV^\alpha \quad (1)$$

α پارامتری است برای سنجش میزان غیر خطی بودن وریستور و به صورت زیر بیان میشود [۵ و ۶]:

$$\alpha = d(\log I) / d(\log V) \quad (2)$$

این پارامتر با ولتاژ متغیر است این قطعات تا یک ولتاژ مشخص که به آن ولتاژ شکست گویند رفتاری همچون نارساها دارند در صورتی که در ولتاژهای بالاتر همچون رسانا عمل میکنند. α در ناحیه شکست می تواند مقادیری بیشتر از ۵۰ داشته باشد. هر چه میزان α بیشتر باشد کیفیت وریستور بالاتر است [۵].

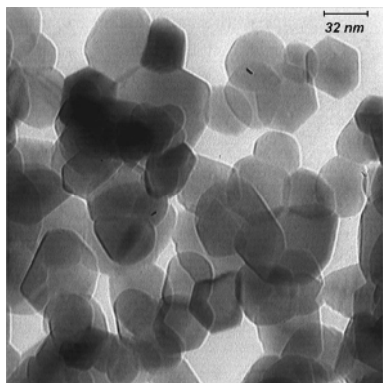
ولتاژ شکست سرامیک تف جوشی شده با تعداد مرزدانه های بین دو الکتروود و در نتیجه با وارون اندازه دانه ها نسبت مستقیم دارد. بدین ترتیب انتظار داریم که کوچکتر شدن اندازه ذرات به ولتاژ شکست بالاتری به ازای ضخامت یکسان بینجامد [۱].

از طرفی افزودن ناخالصی با درصدهای متفاوت به وریستورهای اکسید روی میتواند با قرار گرفتن در جایگاههای شبکه باعث تغییر در گاف انرژی شده و یا با قرار گرفتن در مرزدانه ها در مرحله تف جوشی باعث تغییر سدپتانسیل در مرزدانه ها و تاثیر بر ولتاژ شکست وریستور و ضریب غیرخطی و دیگر خواص الکتریکی آن شود [۵].

هدف ما در این پژوهش بررسی تاثیر سایز ذرات و همچنین افزودن ناخالصی اکسید پتاسیم بر رفتار الکتریکی وریستور است.

روش ساخت:

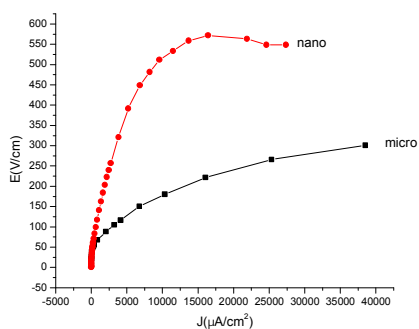
در این پژوهش نمونه های وریستور به دو روش آماده و مورد مطالعه قرار گرفته است. در روش اول موسوم به روش سنتی در ساخت وریستور از پودر ZnO که اندازه دانه های آن در حد



شکل (۲) تصویر TEM نانو پودر اکسید روی تهیه شده به روش احتراق ژل

همچنانکه از بررسی نمودارها در شکل (۳) مشخص است با بکار بردن نانوپودر اکسید روی در ساخت وریستور، ولتاژ شکست وریستور افزایش یافته است. دلیل این امر اینست که با بکار بردن نانو پودر اندازه دانه ها پس از تفجوشی کاهش یافته و در نتیجه فاصله بین دو دانه مجاور ZnO یا به عبارتی عرض ناحیه تهی افزایش مییابد که این امر باعث افزایش ولتاژ شکست میشود [۵].

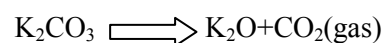
ضریب غیر خطی α توسط رابطه (۲) برآورد میشود. این مقدار برای وریستور حاصل از سینتر پودر سنتی ZnO برابر ۴.۵۶ و برای وریستور حاصل از سینتر پودر نانو ZnO برابر ۳۰.۶۲ است. دلیل



شکل (۳): نمودار E-J برای وریستورها اکسید روی سنتی و نانومتری تحت دمای تفجوشی 1000°C

این امر نیز در این است که بهره مندی از نانو پودر اکسید روی باعث میشود که اندازه دانه ها پس از تفجوشی و همچنین عرض ناحیه تهی بین دانه ها در نمونه همگن تر بوده و شاهد ضریب غیر خطی بیشتری برای وریستور باشیم [۵و۶].

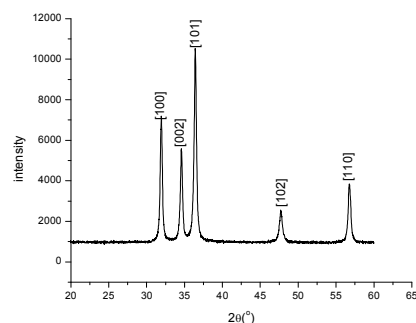
در ادامه این پژوهش سعی بر این شد که اکسید پتاسیم (K_2O) بعنوان افزودنی به اکسید روی اضافه شود و خواص الکتریکی وریستور اکسید روی تحت تاثیر این افزونه بررسی شود. از آنجائیکه شعاع اتمی پتاسیم بسیار بزرگتر از شعاع اتمی روی میباشد، پتاسیم نمیتواند بعنوان ناخالصی در شبکه بلوری ZnO قرار گیرد بلکه در مرحله تفجوشی مرز بین دانه های ZnO را پر کرده و از این طریق باعث تغییر در خواص الکتریکی وریستور میشود. برای افزودن K_2O به ساختار وریستور در مرحله قالب زنی پودر کربنات پتاسیم (K_2CO_3) به پودر اکسید روی افزوده شده است. در مرحله تفجوشی (1000°C) کربنات پتاسیم طبق واکنش زیر از خود اکسید پتاسیم بر جای میگذارد [۸].



نمونه های وریستور از پودر سنتی ZnO و نانوپودر ZnO به همراه افزونه K_2O (به میزان ۰.۵ درصد مولی) به شکل رینگ تحت فشار ۲۲۵ bar توسط دستگاه پرس تک محوره ساخته شده و در دمای 1000°C به مدت دو ساعت تفجوشی شده است.

بحث و بررسی نتایج

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودر ZnO نانومتری تهیه شده به روش احتراق ژل میباشد. که همچنان که در شکل دیده میشود باقله های کارت استاندارد اکسید روی همخوانی دارد.



شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس اکسید روی

شکل (۲) تصویر TEM از پودر نانومتری اکسید روی میباشد که به خوبی اندازه بلورکها را در حد نانو تأیید مینماید.

به قرار گرفتن در ساختار شبکه بلوری ZnO نبوده بلکه تنها در مرز بین دانه های اکسید روی قرار گرفته و باعث پر شدن ناحیه تهی و همچنین کنترل رشد دانه ها میشود. در نتیجه سد پتانسیل و به پیرو آن میدان شکست افزایش چشمگیری دارد [۸].

ضریب غیر خطی α نیز دوباره برآورد شده که برای ورستور حاصل از پودر سنتی ZnO به همراه افزونه K_2O برابر ۲.۲ است و برای ورستور حاصل از نانو پودر ZnO به همراه K_2O برابر ۱۶ است. این افزایش در ضریب غیر خطی نمونه نانوپودری نسبت به نمونه سنتی همانطور که شرح داده شد ناشی از همگنتر بودن دانه ها در ساختار ورستور سینتر شده از نانو پودر اکسید روی میباشد.

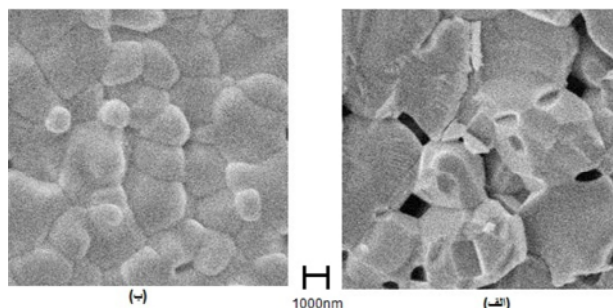
نتیجه گیری

استفاده از نانو پودر اکسید روی در ساخت ورستور باعث افزایش چشمگیر ضریب غیر خطی ورستور از ۴.۵۶ برای ورستور تهیه شده از پودر سنتی (میکرومتری) اکسید روی به ۳۰.۶۲ برای ورستو نانو پودر اکسید روی شده و در نتیجه ورستور را بهینه میسازد. افزودن اکسید پتاسیم به میزان ۰.۵ درصد مولی به ساختار ورستور باعث افزایش قابل توجه ولتاژ شکست ورستور میشود.

مراجع

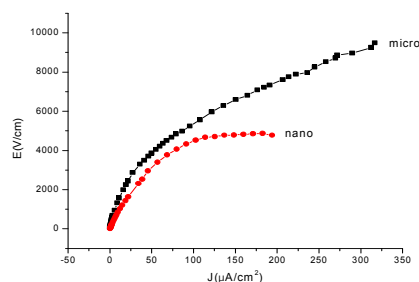
- [1] K. Eda, "Zinc oxide varistors," IEEE Elec. Insul. Mag. Vol.5, No. 28 1989.
- [۲] A. J. Moulson and J. M. Herbert; "Electroceramics"; 2nd edition, Wiley (2005)
- [۳] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, J. Hazardous Mater. 112 (2004)269.
- [۴] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, X. Bao, J. Cryst. Growth 263 (2004)447.
- [۵] G.D.Mahan, Lionel M. Levinson, H.R. Philipp. "Theory of conduction in ZnO varistors" General electric Corporate Research and Development, Schenectady, New York 12301
- [۶] Michio Matsuoka, "Nonhomic Properties of Zinc Oxide Ceramics" Wireless Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Kadoma, Osaka, November 2, 1970
- [۷] C. Liewhiran, S. Seraphin, S. Phanichphant. "Synthesis of nano-sized ZnO powders by thermal decomposition of zinc acetate using Broussonetia papyrifera (L.) Vent pulp as a dispersant" Available online 25 January 2006
- [۸] H.K. Varma, K.P. Kumar, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, "Effect of K_2O on the sintered microstructure of praseodymium-doped ZnO varistors", Regional Research Laboratory, Trivandrum 695 019, India

شکل (۴) تصویر SEM از نمونه های ورستور اکسید روی، پس از تفجوشی در دمای $1000^\circ C$ را نشان می دهد. همچنانکه ملاحظه میشود در نمونه ورستور حاصل از نانو پودر ZnO قتل و فرج بسیار کمتر نسبت به نمونه میکرومتری (سنتی) دیده میشود. همچنین در این نمونه دانه های ZnO به شکل شش ضلعی بوده و در نمونه همگنتر میباشند. سایز دانه هادر نمونه حاصل از نانو پودر پس از تفجوشی در حدود $1.5\mu m$ و در نمونه حاصل از پودر میکرو متری در حدود $5\mu m$ میباشد.



شکل (۴): تصویر SEM از سرامیکهای ورستور تفجوشی شده در دمای $1000^\circ C$. الف) ورستور سنتی. ب) ورستور حاصل از نانو پودر

شکل (۵) نمودار E-J برای ورستورهای تهیه شده از سینتر پودر اکسید روی به همراه اکسید پتاسیم میباشد.



شکل (۵) نمودار E-J برای ورستورهای اکسید روی سنتی و نانومتری به همراه افزونه اکسید پتاسیم. دمای تفجوشی $1000^\circ C$.

همچنانکه در شکل (۵) مشاهده میشود افزودن اکسید پتاسیم به ترکیب ورستور باعث میشود که میدان شکست ورستور به طور قابل ملاحظه ای افزایش یابد. اکسید پتاسیم در دمای تفجوشی به صورت مذاب در آمده و چون شعاع یونی $K(+1)$ بسیار بیشتر از شعاع یونی $Zn(+2)$ میباشد (به ترتیب برابر 133\AA و 74\AA) قادر