

## ریزساختار برقگیرهای تهیه شده از پودر نانومتری و بررسی اثرات استفاده

### از این پودر بر خواص اکسیدروی

زیارت‌علی نعمتی (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی و علم‌مواد، دانشگاه صنعتی شریف

حسن نوائی الوار و محمده‌علی هوشیارفرد (کارشناسان ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی مواد، واحد علوم تحقیقات - دانشگاه آزاد اسلامی

محمدعلی قبه‌ی نانی (استادیار)

دانشکده‌ی مهندسی و علم‌مواد، دانشگاه صنعتی شریف

در این پژوهش مخلوط پودری مورد استفاده در ساخت برقگیرهای اکسید روی توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا<sup>۱</sup> در ابعاد نانومتری تهیه و سپس نسبت به تهیه‌ی قرص‌های برقگیر با استفاده از این پودرها اقدام شد. در ابتدا توزیع اندازه‌ی ذرات نانوپودرهای تهیه شده توسط دستگاه تحلیل‌گر اندازه‌ی ذرات<sup>۲</sup>، و مورفولوژی نانوپودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن، مخلوط پودری حاصل توسط پرس به صورت قرص شکل‌دهی شد و قرص‌های حاصل در دماهای مختلف کلوخه شدند. نمونه‌های کلوخه شده چگالی‌سنجی شدند تا نمونه‌های مناسب برای بررسی‌های ریزساختاری و اندازه‌گیری خواص الکتریکی تهیه شوند. بررسی‌های ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> انجام شد و در نهایت منحنی ولتاژ- شدت جریان نمونه‌ها توسط دستگاه مولتی‌متر<sup>۵</sup> اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل نشان داد که استفاده از پودرهای نانومتری در نمونه‌ها باعث بهبود خواص الکتریکی برقگیر (مانند ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی) شده است. نتایج عملی حاصل مشخص کرد که ضریب غیرخطی  $(\alpha)$  ۶۰ و ولتاژ شکست  $550^\circ V/cm$  است که این مقادیر در مقایسه با برقگیر ساخته شده از پودر میکرونی به روش مشابه، افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. ریزساختار حاصل نیز بسیار یکنواخت‌تر شده بود که بخشی از بهبود خواص ناشی از همین مسئله است.

### مقدمه

یک نیمه‌هادی با مقاومت ویژه‌ی الکتریکی کم‌تر از  $1\Omega.cm$  در دمای اتاق است. علاوه بر اکسید روی، ترکیب برقگیر شامل تعداد دیگری از اکسیدهای فلزی است. ترکیب مشهور برقگیرها که توسط ماتسوکامعرفی شد<sup>[۱]</sup> حاوی ۹۷٪ مولی ZnO، ۱٪ مولی  $Sb_2O_3$  و ۰٫۵٪ مولی از هر کدام از اکسیدهای  $Cr_2O_3$ ،  $MnO$ ،  $CoO$ ،  $Bi_2O_3$  است. مهم‌ترین این اکسیدها  $Bi_2O_3$  است که تشکیل دهنده‌ی فازهای مرزدانه‌یی برقگیر است. در مورد نقش  $Bi_2O_3$  در تشکیل فازهای مرزدانه‌یی، و در نتیجه تأثیر آن بر خواص الکتریکی مهم برقگیر، نظیر ضریب غیرخطی و ولتاژ شکست، در مکتوبات علمی مفصلاً توضیح داده شده است.<sup>[۱-۴]</sup> همچنین در مورد نقش سایر افزودنی‌های فوق نیز در آثار علمی بحث شده است.<sup>[۵-۷]</sup> علاوه بر افزودنی‌های فوق، افزودنی‌های دیگر نظیر  $Pr_6O_{11}$  و اکسیدهای آهن و اکسیدهای Al و Ga و... نیز به برقگیر اضافه می‌شوند. آثار افزودن  $Pr_6O_{11}$  به برقگیر مفصلاً توضیح داده شده است.<sup>[۸-۱۱]</sup> گروه دیگر ناخالصی‌ها باعث تشکیل فازهای مرزدانه‌یی — که شامل فازهای غنی از بیسموت، فازهای اسپینل و پیروکلر هستند — می‌شود، که مهم‌ترین عضو این گروه  $Bi_2O_3$  است.<sup>[۱۲]</sup> علاوه بر اینها به منظور کنترل تف‌جوشی و

برقگیرهای اکسید روی ابزار بسیار مناسبی برای محافظت از اجزاء الکترونیکی، خصوصاً در برابر ولتاژهای گذرا هستند. خاصیت محافظت‌کنندگی برقگیرها ناشی از رابطه‌ی غیرخطی شدید بین ولتاژ و شدت جریان آن‌ها در محدوده‌ی وسیعی از شدت جریان است.<sup>[۱-۴]</sup> شایان ذکر است که این وابستگی با مرزدانه‌های برقگیر مرتبط است.<sup>[۱]</sup> رابطه‌ی بین ولتاژ و جریان برقگیر به صورت رابطه‌ی ۱ بیان می‌شود:<sup>[۱-۴]</sup>

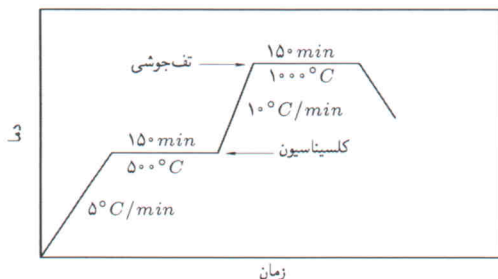
$$J = C.V^\alpha \quad (1)$$

که در آن  $V$  ولتاژ،  $J$  چگالی جریان برحسب  $(A/m^2)$  یا  $(A/cm^2)$  و  $\alpha$  ضریب غیرخطی برقگیر است. مقدار این ضریب، که از مشخصه‌های اساسی برقگیر است، هرچه بیشتر باشد نشان از کیفیت برتر و کارایی بیشتر برقگیر دارد. برقگیر اکسید روی اصولاً از ترکیبی از اکسیدهای سرامیکی تشکیل شده است که رفتار الکتریکی آن، به ریزساختار و جزئیات فرایند ساخت و همچنین پدیده‌هایی که در مرزدانه‌های اکسیدروی رخ می‌دهد بستگی دارد. پایه‌ی اصلی ترکیب برقگیر، اکسیدروی با بیش از ۸۰٪ مولی است که اکسیدروی در برقگیرهای برپایه‌ی این اکسید،

تنگستن، که نسبت گلوله به پودر در آن ۱۰ است، به مدت ۸۰ دقیقه و در محیط الکل آسیاب شد تا در نهایت، نانوپودر مورد نظر برای ساخت برقی‌ها حاصل شد. در این مرحله نیز توزیع اندازه‌ی ذرات حاصل، به وسیله‌ی دستگاه تحلیل‌گر اندازه‌ی ذرات تعیین شد، و نانوپودرهای حاصل نیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفتند. سپس پودرهای آسیاب‌شده توسط پرس هیدرولیک با فشار  $55^\circ \text{MPa}$  به شکل قرص‌هایی به قطر  $15 \text{mm}$  و ضخامت  $2 \text{mm}$  پرس شدند. همچنین برای سهولت در نحوه‌ی شکل‌دهی از پلی وینیل الکل به‌عنوان چسب و روان‌ساز استفاده شد. [۱۷-۱۵] سپس قرص‌های به دست آمده طبق برنامه‌ی پخت نشان داده شده در شکل ۱ کلوخه شدند. به‌منظور به دست آوردن دمای بهینه‌ی تف‌جوشی، این قرص‌ها در دماهای  $105^\circ \text{C}$ ،  $110^\circ \text{C}$ ،  $115^\circ \text{C}$  و  $120^\circ \text{C}$  در اتمسفر هوا کلوخه شدند. سپس چگالی نمونه‌ها در دماهای فوق به‌روش مشهور ارشمیدس اندازه‌گیری شد. در نهایت با توجه به منحنی چگالی دمای بهینه‌ی تف‌جوشی برحسب دمای پخت تعیین شد. به‌منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی برقی‌ها، قرص‌های کلوخه‌شده الکتروگذار شدند. برای این کار الکترودهای از جنس مس توسط خمیر نقره به نمونه‌ها متصل شدند و سپس هریک از آنها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $55^\circ \text{C}$  حرارت داده شدند تا اتصال به‌خوبی برقرار شود. به‌منظور رسم منحنی ولتاژ- شدت جریان، ولتاژهای مختلف به نمونه‌ها اعمال، و جریان عبوری توسط دستگاه مولتی‌متر اندازه‌گیری شد. ولتاژ شکست ( $V_{BR}$ ) با استفاده از منحنی I-V در چگالی جریان  $5 \text{mA/cm}^2$  اندازه‌گیری شد. همچنین ضریب غیرخطی ( $\alpha$ ) براساس رابطه‌ی ۲ که در آن  $V_1$  و  $V_2$  در چگالی جریان‌های  $1 \text{mA/cm}^2$  و  $10 \text{mA/cm}^2$  اندازه‌گیری شده‌اند، محاسبه شد: [۱۸، ۱۹]

$$\alpha = \log(I_2/I_1) / \log(V_2/V_1) \quad (2)$$

در نهایت به‌منظور بررسی ریزساختار برقی‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، ابتدا سطوح نمونه‌های سالم را با سمباده‌ی زبر به حالت کاملاً موازی در آورده، و سپس با سمباده‌ی



شکل ۱. برنامه‌ی پخت قرص‌های برقی‌ها.

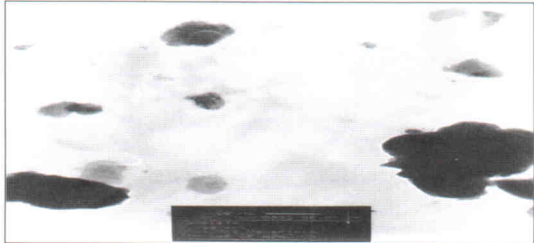
نیز کنترل اندازه‌ی دانه‌های ZnO افزودنی‌های مختلفی نظیر  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  نیز به برقی‌ها اضافه می‌شود. [۷، ۵] در مورد ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در ریزساختار و خصوصاً در مرز دانه‌ها مطالعات بسیاری انجام شده [۷، ۵، ۳] که عمدتاً این فازها عبارت‌اند از فازهای اسپینل با ترکیب  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  یا  $\text{Zn}(\text{Zn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_6$  و فازهای پیروکلر با ترکیب  $\text{Bi}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{Zn}_{0.7}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_7$  یا  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_6$  و اکشن‌های بسیاری نیز بین این فازها در دماهای مختلف در نظر گرفته می‌شود. [۱۲] ثابت شده است که هدایت الکتریکی برقی‌ها و ولتاژ شکست آن به شدت به ریزساختار وابسته است و نظریه‌های زیادی نیز در مورد سازوکارهای هدایت الکتریکی داده شده است. [۱۳] براساس مطالعات انجام شده اندازه‌ی دانه، مرز دانه‌ها و همگن بودن ریزساختار در خواص الکتریکی برقی‌ها کاملاً مؤثر است. [۱۳، ۱۲] به‌علاوه، استفاده از ذرات بسیار ریز همگنی ساختار را افزایش می‌دهد و در نتیجه خواص الکتریکی بهبود می‌یابد. از طرف دیگر، با استفاده از ذرات نانومتری در ساخت برقی‌ها، وضعیت کلوخه‌سازی بسیار بهبود می‌یابد. [۱۴] هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر استفاده از پودرهای نانومتری تولیدشده به وسیله‌ی آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا بر روی خواص الکتریکی و ریزساختار برقی‌ها است.

## روش تحقیق

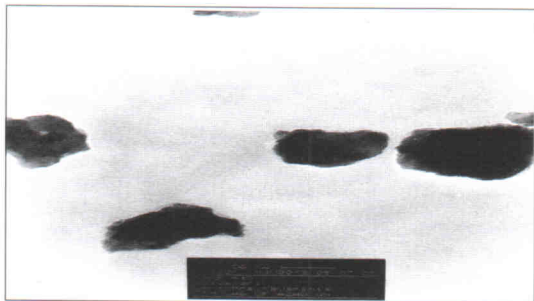
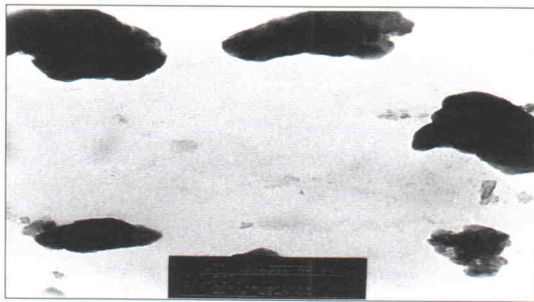
برای بررسی خواص برقی‌ها، نمونه‌های آزمایشگاهی با ترکیب شیمیایی مشهور ماتوسکا آماده شدند. ترکیب مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. این ترکیب برای این که بتوان نتایج به دست آمده را با تحقیقات متعدد به عمل آمده بر روی این ترکیب مقایسه کرد مورد استفاده قرار گرفت. در نتیجه اثر اندازه‌ی ذرات که مد نظر است به‌تهایی قابل بررسی است. تمامی مواد اولیه را به‌صورت پودر با خلوص بالا تهیه و پس از مخلوط‌سازی اولیه در حالت خشک، توسط آسیاب دیسکی از جنس کاربید تنگستن در حالت آسیاب خشک و به مدت یک ساعت آسیاب کردند. پس از آن، توزیع اندازه‌ی ذرات توسط دستگاه تحلیل‌گر اندازه‌ی ذرات تعیین شد. قسمتی از پودر حاصل که در ابعاد میکرونی است در ساخت برقی‌ها مورد استفاده قرار گرفت، و قسمتی دیگر توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا، با محفظه و گلوله‌های از جنس کاربید

جدول ۱. ترکیب شیمیایی مورد استفاده در ساخت برقی‌ها.

مواد اولیه	ZnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ترکیب شیمیایی برحسب درصد مولی	۹۷	۱	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵



شکل ۴. تصاویر تهیه شده به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه‌ی «الف» (پودرهایی که به مدت ۱ ساعت آسیاب دیسکی شده‌اند).



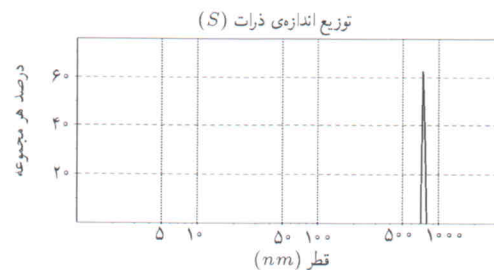
شکل ۵. تصاویر تهیه شده به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه‌ی «ب» (پودرهایی که به مدت ۸۰ دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده‌اند).

حالت بر اثر بالا بودن نسبی اندازه‌ی ذرات در منحنی‌های توزیع اندازه‌ی ذرات رخ داده است. همچنین مشاهده می‌شود که پس از آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا، تقریباً بیشتر ذرات کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر، و بخش قابل توجهی از آن‌ها کوچک‌تر از ۵۰ نانومتر شده‌اند. در شکل ۴ مشاهده می‌شود که پودرهای تولید شده توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا به شدت متراکم شده‌اند و میزان هم‌جوشی در این نمونه‌ها افزایش یافته است که این امر به دلیل افزایش میزان سطح نمونه‌ها در اثر آسیاب با انرژی بالا است. همان‌طور که در عکس‌های گرفته شده

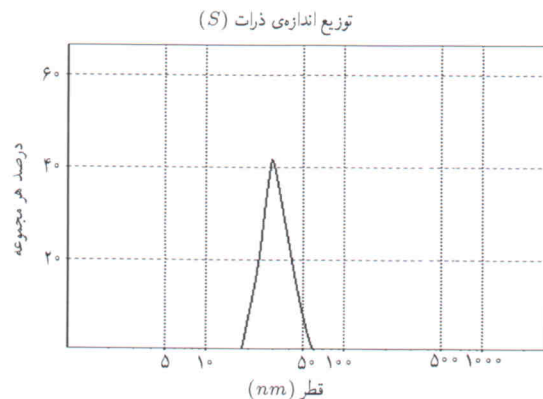
۵۰۰ الی ۱۰۰۰ سنباده‌زنی کردند. سپس پرداخت نرم و به دنبال آن پرداخت نهایی، به ترتیب با استفاده از محلول آلومینا با اندازه‌ی ذرات ۳ و ۵/۰ میکرون صورت گرفت. در ادامه، برای مشخص کردن دانه‌های ZnO و اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) از محلول ۵NaOH نرمال برای اچ کردن استفاده شد.

## نتایج و بحث

در شکل ۲ توزیع اندازه‌ی ذرات پودرهای آسیاب شده توسط آسیاب دیسکی به مدت ۶۰ دقیقه (نمونه‌ی «الف») و در شکل ۳ توزیع اندازه‌ی ذرات پودرهای آسیاب شده توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا به مدت ۸۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر برابر ۱۰ (نمونه‌ی «ب») نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه‌ی ذرات پودرها پس از آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا به شدت کاهش یافته است. اندازه‌ی ذرات پودر برای نمونه‌ی «الف» بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر، و همچنین میانگین اندازه‌ی ذرات پودر برابر ۴۴۰ نانومتر است، در حالی که اندازه‌ی ذرات پودر برای نمونه‌ی «ب» بین ۲۰ تا ۶۰ نانومتر و میانگین اندازه‌ی ذرات پودر برابر ۴۷ نانومتر است. شکل‌های ۴ و ۵ تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودرها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، پودرها نسبتاً متراکم شده‌اند که این



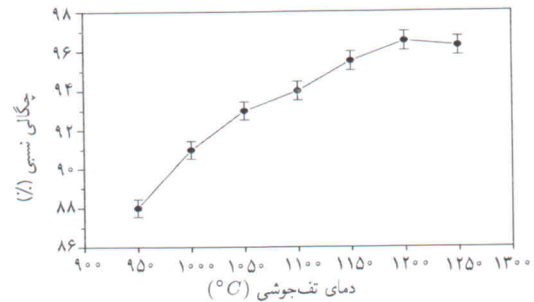
شکل ۲. نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌ی «الف» (پودرهایی که به مدت ۱ ساعت آسیاب دیسکی شده‌اند).



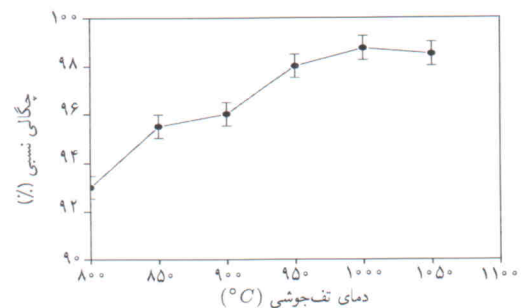
شکل ۳. توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌ی «ب» (پودرهایی که به مدت ۸۰ دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده‌اند).



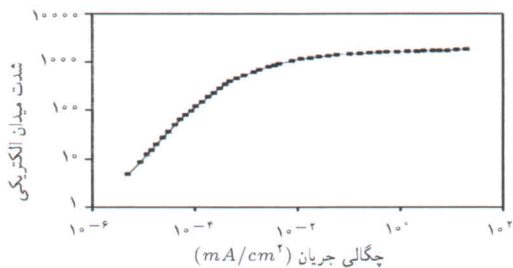
پودرهای میکرونی افزایش یافته است. مسلماً این افزایش چگالی، و در نتیجه کاهش تخلخل موجود در نمونه‌ها و همگن‌تر شدن ریزساختار نهایی که در نتیجه‌ی آسیاب مکانیکی با انرژی بالا رخ می‌دهد اثر بسیار مطلوبی بر کلیه‌ی خواص الکتریکی برگزیده خواهد داشت. همچنین کاهش دمای تف‌جوشی به  $200^{\circ}\text{C}$  منجر به کاهش اندازه‌ی نهایی دانه‌ها می‌شود. این موضوع به شدت باعث افزایش ضریب غیرخطی برگزیده ( $\alpha$ ) و نیز ولتاژ شکست ( $V_{BR}$ ) خواهد شد. شکل‌های ۸ و ۹ منحنی‌های ولتاژ-شدت جریان را برای نمونه‌های «الف» و «ب» نشان می‌دهند. به منظور سهولت در مقایسه، نتایج به صورت میدان الکتریکی ( $\text{V/cm}$ ) برحسب چگالی جریان ( $\text{mA/cm}^2$ ) آورده شده است. در جدول ۲ مقادیر ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی برگزیده ( $\alpha$ ) که از منحنی I-V استخراج شده‌اند آورده شده است. مشاهده می‌شود که ولتاژ شکست برای نمونه‌های «الف» و «ب» به ترتیب برابر  $1600$  و  $5500$  ولت بر سانتی‌متر است که این افزایش ولتاژ شکست در اثر آسیاب پر انرژی، به علت ریزش دانه‌ها است.<sup>[۲۲]</sup> در جدول ۲ همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر  $\alpha$  برای نمونه‌های «الف» و «ب» به ترتیب برابر  $25$  و  $60$  است. پایین بودن مقدار  $\alpha$  برای نمونه‌ی «الف» به دلیل رنج وسیع اندازه‌ی دانه و کم بودن چگالی پس از تف‌جوشی (در مقایسه با نمونه‌ی «ب») است. همچنین برای هر گروه از نمونه‌ها مشاهده شد که با افزایش دما یا زمان تف‌جوشی از مقادیر بهینه‌ی



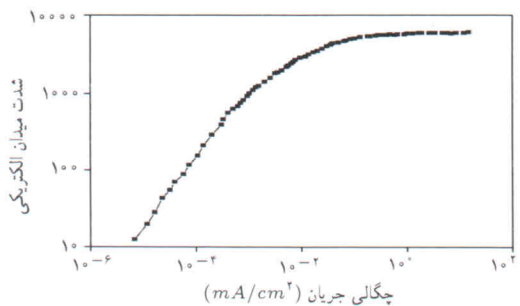
شکل ۶. تغییر چگالی نسبی برحسب دمای تف‌جوشی برای نمونه‌ی «الف» (نمونه‌ی تهیه شده از پودرهایی که به مدت یک ساعت آسیاب دیسکی شده‌اند) که به مدت ۲٫۵ ساعت کلوخه شده است.



شکل ۷. تغییر چگالی نسبی برحسب دمای تف‌جوشی برای نمونه‌ی «ب» (نمونه‌ی تهیه شده از پودرهایی که به مدت ۸ دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده‌اند) که به مدت ۲٫۵ ساعت کلوخه شده است.

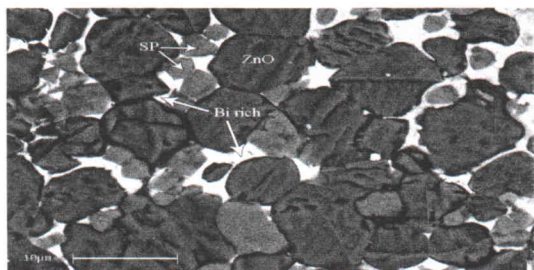


شکل ۸. منحنی ولتاژ-شدت جریان نمونه‌ی ساخته شده از پودری که فقط آسیاب دیسکی شده و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  کلوخه شده است.

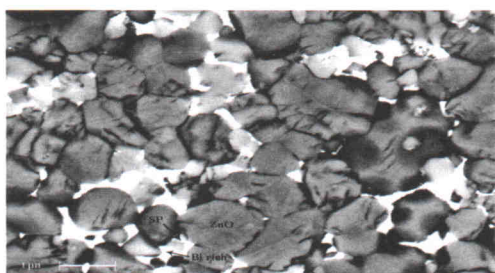


شکل ۹. منحنی ولتاژ-شدت جریان نمونه‌ی ساخته شده از پودری که  $80$  دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده و در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  کلوخه شده است.

توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده می‌شود اندازه‌ی ذرات پودر برای نمونه‌ی «ب»، یعنی نمونه‌یی که توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا تولید شده است، در ابعاد نانومتري است. این موضوع با منحنی‌های توزیع اندازه‌ی ذرات حاصل از دستگاه زتاسایزر همخوانی کامل دارد. بیشترین مقدار چگالی نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای با ابعاد میکرونی، در حدود  $95$  الی  $96$  درصد نظریه در دمای کلوخه‌سازی  $1200^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. مقدار چگالی نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای نانومتري بیشتر از  $98\%$  بود، به طوری که دمای تف‌جوشی این نمونه‌ها به  $1000^{\circ}\text{C}$  کاهش یافت. در نمونه‌های تهیه شده توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا مشاهده شد که با افزایش مدت زمان آسیاب، چگالی نمونه‌ی کلوخه‌شده افزایش یافته است، که این امر ناشی از ریزش شدن اندازه‌ی ذرات پودر است. پدیده‌ی دیگری که در حین تف‌جوشی نمونه‌ها رخ داد، کاهش چگالی نمونه‌ها در مدت زمان تف‌جوشی بالاتر از  $150$  دقیقه، و همین‌طور با افزایش دمای تف‌جوشی به بیش از  $1000^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌های «ب» بود. به باور محققان<sup>[۲۱،۲۰]</sup> این امر حاصل درشت شدن ریزساختار و کاهش مقدار بعضی عناصر، نظیر Bi، است. با مقایسه‌ی شکل‌های ۶ و ۷ نتیجه می‌شود که چگالی نهایی نمونه‌های تهیه شده از پودر تولید شده با آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا نسبت به نمونه‌های تهیه شده از



شکل ۱۱. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه «ب» (نمونه‌ی تهیه شده از پودری که به مدت ۱ ساعت آسیاب دیسکی شده و در دمای  $1200^{\circ}C$  کلوخه شده است). در شکل دانه‌های اکسیدروی با ZnO، فاز اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) با SP و فاز مرزدانه‌ی غنی از بیسموت با Bi rich مشخص شده است.



شکل ۱۲. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه «ب» (نمونه‌ی تهیه شده از پودری که به مدت ۸ دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده و در دمای  $1000^{\circ}C$  کلوخه شده است). در شکل دانه‌های اکسیدروی با ZnO، فاز اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) با SP و فاز مرزدانه‌ی غنی از بیسموت با Bi rich مشخص شده است.

از اندازه‌گیری‌های الکتریکی، منجر به بهبود خواص الکتریکی برقی شده است.

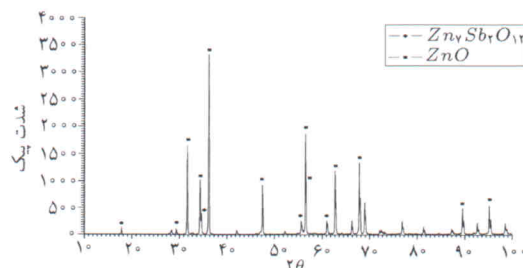
### نتیجه‌گیری

استفاده از نانوپودرهای تولید شده توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا، در ساخت برقی‌های بر پایه‌ی اکسیدروی سبب بهبود خواص الکتریکی برقی، نظیر ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی ( $\alpha$ ) و نیز بهبود چشمگیر تراکم‌پذیری و در نتیجه کاهش زیاد دمای تف‌جوشی برقی می‌شود. این موضوع به دلیل کاهش اندازه‌ی نهایی دانه‌ها در ریزساختار برقی و همچنین همگنی بهتر ریزساختار در اثر استفاده از نانوذرات در ساخت برقی است. در نتیجه، برقی حاصل با استفاده از پودرهایی که میانگین اندازه‌ی ذرات آنها ۴۷ نانومتر، چگالی نسبی آنها بیش از ۹۸/۵٪، ضریب غیرخطی آنها  $\alpha$  ۶۰ و ولتاژ شکست‌شان  $5500 V/cm$  است ساخته شده است. همچنین فازهای شناسایی شده شامل اکسیدروی، اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) و فاز مرزدانه‌ی غنی از بیسموت است که این مقادیر در مقایسه با برقی ساخته شده از پودر میکرونی به روش مشابه، افزایش چشمگیری نشان داد.

جدول ۲. خواص الکتریکی نمونه‌های مختلف (نمونه‌ی «الف» نمونه‌ی ساخته شده از پودری است که فقط آسیاب دیسکی شده است و نمونه‌ی «ب» نمونه‌ی ساخته شده از پودری است که  $8^{\circ}$  دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده است).

نمونه / خواص	ضریب غیرخطی ( $\alpha$ )	ولتاژ شکست (V/Cm)	دمای تف‌جوشی ( $^{\circ}C$ )
نمونه «الف»	۲۵	۱۶۰۰	۱۲۰۰
نمونه «ب»	۶۰	۵۵۰۰	۱۰۰۰

ذکر شده در بالا، مقدار  $\alpha$  به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که دلیل آن رشد اندازه‌ی دانه است. [۲۳] شکل ۱۰ نتایج آنالیز فازی تهیه شده توسط پراش اشعه‌ی X از قرص برقی کلوخه‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ترکیب نهایی نمونه «ب» یعنی نمونه‌ی ساخته شده از پودرهای تولید شده توسط آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا، دو فاز بلورین اصلی شامل اکسیدروی و فاز اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) وجود دارد. عدم وجود پیک‌های مربوط به فاز پیروکلر ( $Zn_2Bi_3Sb_3O_{12}$ ) و همچنین هرگونه فاز بلورین از Bi در این نمونه، می‌تواند به‌عنوان مزیتی در ترکیب فازی این برقی قلمداد شود، زیرا این فازها اثرات نامطلوب بسیاری بر خواص برقی دارند. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ تصاویر الکترونی‌های برگشتی<sup>۷</sup> تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های «الف» (نمونه‌ی تهیه شده از پودری که به مدت ۱ ساعت آسیاب دیسکی شده و در دمای  $1200^{\circ}C$  کلوخه شده است) و «ب» (نمونه‌ی تهیه شده از پودری که به مدت ۱ ساعت آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده و در دمای  $1000^{\circ}C$  کلوخه شده است) را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها دانه‌های اکسیدروی ( $ZnO$ )، فاز اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) که در شکل‌ها با نماد SP مشخص شده است و فاز مرزدانه‌ی غنی از بیسموت که در شکل‌ها با نماد (Bi rich) مشخص شده است، در ریزساختار مشاهده می‌شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه‌ی دانه‌ی نهایی در نمونه «ب» نسبت به نمونه «الف» کاهش یافته است که این امر مطابق نتایج به دست آمده



شکل ۱۰. آنالیز فازی توسط پراش اشعه‌ی X مربوط به نمونه «ب» (نمونه‌ی تهیه شده از پودری که به مدت ۸ دقیقه آسیاب گلوله‌یی با انرژی بالا شده است) که در دمای  $1000^{\circ}C$  کلوخه شده است. در نمودار پیک‌های مربوط به ZnO با ■ و اسپینل ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) با ● مشخص است.



### پانوش

1. high energy ball mill (SPEX)
2. zeta sizer (malvern ۳۰۰۰-HSA zeta sizer)
3. transmission electron microscopy (TEM)
4. scanning electron Microscopy (SEM)
5. keithley ۲۳۷, keithley
6. Merck, Art Numbers:GR-۱۰۷۸۳۶, GR-۱۰۷۸۶۲, GR-۱۰۰۵۹۷۳ GR-۱۰۲۴۸۳, GR-۱۰۲۵۴۴
7. backscattered electron

### منابع

1. Matsuoka, M. "Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades", *Journal of British Ceramic*, Transaction, **3**, pp. 3-21 (1982).
2. Ming, Y. Birnie, D.P. Kingery, W.D. "Physical ceramics", MIT Series Materials Science & Engineering, Wiley, New York (1997).
3. Carlsson, J.M. Helsing, B. Domingos, H.S. Bristowe, P.D. "The effects of doping a grain boundary in ZnO with various concentrations of Bi", *Journal of Surface Science*, 532-535, pp. 351-358 (2003).
4. Kim, C.H. Kim, J.H. "Microstructure and electrical properties of ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Mn)", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, pp. 2537-2546 (2004).
5. Bernik, S. Zupancic, P. Kolar, D. "Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on low-voltage varistor ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, pp. 709-713 (1999).
6. Brankovic, Z. Brankovic, G. Poleti, D. Varela, J.A. "Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases", *Journal of Ceramic International*, **27**, pp. 115-122 (2001).
7. Lu, C.H. Chyi, N. Wong, H.W. Hwang, W.J. "Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **62**, pp. 164-168 (2000).
8. Nahm, C.W. Kim, H.S. "Effect of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistors", *Journal of Materials Letters*, **56**, pp. 379-385 (2002).
9. Nahm, C.W. "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors", *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, pp. 545-553 (2001).
10. Nahm, C.W. "Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure and electrical properties of zinc oxide varistor ceramics", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **80**, pp. 746-751 (2003).

11. Chun, S.Y. Mizutani, N. "Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects", *Journal of Materials Science and Engineering*, B **79**, pp. 1-5 (2001).
12. Hozer, L. "Semiconductor Ceramics Grain Boundary Effects", PWN Ltd., Poland (1994).
13. Mahan, G.D. Levinson, M.L. Philipp, H.R. "Theory of conduction in ZnO varistors", *Journal of Current Applied Physics*, **50**(4), (1979).
14. Alamdari, H.D. Boily, S. Blouin, M. Van Neste, A. Schulz, R. "High Energy Ball milled Nanocrystalline ZnO varistors", *Journal of Materials Science and Engineering*, **343**, pp. 908-917 (2000).
15. Matsuoka, M. "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", *Journal of Current Applied Physics*, **10**, pp. 736-746 (1971).
16. U.S. Patent, No. 6,620,346.
17. Fah, C.P. Wang, J. "Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", *Journal of Solid States Ionics*, **132**, pp. 107-117 (2000).
18. Nahm, C.W. Shin, B.C. Min, B.H. "Microstructure and electrical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based varistor ceramics", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **82**, pp. 157-164 (2003).
19. Wu, J. Xie, C. Hu, J. Zeng, D. Wang, A. "Microstructure and electrical characteristics of ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO<sub>2</sub> ceramics prepared from ZnO nanopowders", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, pp. 3635-3641 (2004).
20. Asokan, T. Iengar, G.N.K. Nagabhushana, G.R. "Studies on microstructure and density of sintered ZnO-based nonlinear resistors", *Journal of Materials Science and Engineering*, **22**, pp. 22-29 (1987).
21. Chen, C.S. Kuo, C.T. Lin, I.N. "Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process", *Journal of Current Applied Physics*, **35**, pp. 4696 (1996).
22. Agarwal, G. Speyer, R.F. "Effect of rate controlled sintering on microstructure and electrical properties of ZnO doped with bismuth and antimony oxides", *Journal of Materials Research Bulletin*, **12**, pp. 2447 (1997).
23. Ya, K.X. Yin, H. De, T.M. Jing, T.M. "Analysis of ZnO varistors prepared from nanosize ZnO precursors", *Journal of Materials Research Bulletin*, **33**, pp.1703-1708 (1998).