

## دراسة الخواص الكهربائية والبنية الدقيقة للجملة $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ ذات المقاومة المتغيرة عند إثابتها بأكسيد اللانثيوم

د. بلقيس حسن مدد الفهد\* د. أحلام مطيع عبده\*

د. علي محمد النخلاني\*

### الملخص

خُضرت عينات الجملة  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$  ذات المقاومة المتغيرة بإضافة نسبة محددة من  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  إلى الأكسيد  $\text{SnO}_2$  مع إضافة نسب مختلفة من أكسيد اللانثيوم  $\text{La}_2\text{O}_3$  في المجال:  $(x=0.050-0.200)$  بالتقنية السيراميكية المعيارية. تبين أن إضافة  $\text{La}_2\text{O}_3$  يؤدي إلى تناقص كثافة هذه الجملة وعدم حدوث أي تغير طوري في تركيبها. كما وجد أن إضافة أكسيد اللانثيوم إلى هذه الجملة يقلل من متوسط مقياس حبيباتها. ودرست الخواص الكهربائية لهذه العينات عند درجات حرارة مختلفة ( $10, 30, 60, 90, 120^\circ\text{C}$ ) حيث وُجد أنها تتمتع بخاصية المقاومة المتغيرة. وأظهرت الدراسة تابعة كلاً من المعامل اللاخطي للجملة  $\alpha$  وحقل انهيارها الكهربائي  $E_r$  لتركيز أكسيد اللانثيوم في الجملة ودرجة حرارتها. وكانت أفضل قيم المعامل اللاخطي ( $\alpha = 11.5$ ) وحقل الانهيار الكهربائي ( $E_r = 166453.9\text{V/m}$ ) عند التركيز  $x=0.050$ .

**الكلمات المفتاحية:** المقاومة المتغيرة، التقنية السيراميكية المعيارية، المعامل اللاخطي، حقل الانهيار الكهربائي.

\* قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة إب- اليمن.

## Studying the Electrical properties and microstructure of the $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5$ varistor doped with Lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

Dr. Belqees H. Alfahed\*      Dr. Ahlam M. Abdu\*

Dr. Ali Alnakhilani\*

### Abstract

$\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$  varistor samples were prepared using standard ceramic technique by adding a definite rates of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to  $\text{SnO}_2$  with different percentages of  $\text{La}_2\text{O}_3$  from 0.050 to 0.200. It found that the addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$  decreases the samples density, and it showed no change in the phase structure of the samples. Also the addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$  to the samples decreased their average grain size. The electrical properties of the samples at different temperatures (10, 30, 60, 90, 120°C) had studied. It was found that the all samples had varistor behavior. It also showed that, the breakdown electric field ( $E_r$ ) and non-linear coefficient ( $\alpha$ ) were depended on the temperatures and the Lanthanum oxide concentration of the system. It had found that the best values of  $\alpha$  and  $E_r$  appeared at the concentration of 0.050  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** varistor, standard ceramic technique, non-linear coefficient, breakdown electric field.

---

\* Department of Physics-Faculty of Sciences-Ibb University-Yemen.

## 1. المقدمة:

تعد المواد الخزفية متعددة التبلور ذات المقاومة المتغيرة، مواد شبه موصلة من النوع n وتتكون بنيتها من حبيبات موصلة محاطة بحواجز رقيقة من أكاسيد. وتتميز هذه المواد بعلاقة لاخطية بين الكمون  $V$  والتيار  $I$ ، من الشكل:

$$I = k \times V^\alpha \quad (1)$$

حيث:  $k$  - ثابت، و  $\alpha$  - معامل لا خطي [1-7].

يعد أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  مادة شبه موصلة من النوع n ويقع نطاق فجوته الطاقية في المجال: (3-3.5eV) ويمائل تركيبه البلوري الرباعي الأضلاع والزوايا (Tetragonal)، التركيب البلوري لأكسيد التيتانيوم ومعدل تماسكه منخفض بسبب القيمة العالية لضغط بخاره عند درجات الحرارة العالية [8,9,10]. في عام 1995 خُصِر  $\text{SnO}_2$  عالي التماسك مع كثافة حجمية عالية وخاصة المقاومة المتغيرة وذلك بإشابته بكمية صغيرة من:  $\text{Co}_2\text{O}_3$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . وتزداد كثافته عند إشابته بالأكسيد  $\text{Co}_2\text{O}_3$  بينما تؤدي إشابته بالأكسيد  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  إلى زيادة موصليته الكهربائية وقيمة  $\alpha$  [11-16]. كما تبين أن إشابته ببعض الأكاسيد مثل:  $\text{CuO}$ ،  $\text{MnO}_2$ ،  $\text{ZnO}$  [20-17] و  $\text{La}_2\text{O}_3$  [21] و  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [22] تؤدي إلى زيادة تماسكه مع كثافة عالية. وتؤدي إشابته بأكسيد العنصرين التاليين:  $\text{Co}$  و  $\text{Mn}$  إلى تشكل فراغات أكسجينية عند درجات حرارة التليد والتي تعزز من عمليات الانتثار وبالتالي زيادة معدل تماسكه ونمو حبيباته [13,23, 24, 25]. كما تزيد إشابته بأكاسيد مثل:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  من موصليته الكهربائية ونقل من معدل تليده، نتيجة لحدوث إحلال جزئي عند درجات الحرارة المرتفعة [16,26]. بينما تُحسن إشابته بالأكاسيد  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [27] و  $\text{La}_2\text{O}_3$  [21] و  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  [28] من خواصه اللاخطية ومقاومته المتغيرة. يتناول هذا البحث دراسة تأثير إضافة تراكيز مختلفة من أكسيد  $\text{La}_2\text{O}_3$  على بنية الجملة ( $\text{SnO}_2 - 0.500 \text{Co}_3\text{O}_4 - 0.100 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x\text{La}_2\text{O}_3$ ) (99.400-x)

(حيث:  $x=0.000, 0.050, 0.075, 0.100, 0.150, 0.200$ ) وتركيبها وخواصها الكهربائية.

## 2. تحضير العينات واختباراتها:

حُضرت عينات الجملة ذات المقاومة المتغيرة:



( $x=0.000, 0.050, 0.075, 0.100, 0.150, 0.200$ ) وذلك بإضافة مساحيق من:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.5%) و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%) إلى  $\text{SnO}_2$  (99.5%) ونسب مختلفة من  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.95%) في المجال:  $0.050 - 0.200$ . بلغت كتلة العينة من كل تركيز نحو 20g. خلطت المساحيق بعد وزنها بالكمية المطلوبة في وعاء من العقيق يحتوي على كرات صغيرة من أكسيد الزركونيوم  $\text{ZrO}$  وغمرت بالكحول النقي كمادة منظفة وإزالة المواد من سطح العينة وغطيت بإحكام ثم جرى خلطها وطحنها لمدة ساعتين في جهاز خلط ذي الحركة الكوكبية ثم جُففت. أُخذ غرام واحد من المسحوق وأضيف له 0.5% من Polyvenyle alkhoh (PVA) للمساعدة في تماسكه. خلط وطحن المسحوق مع PVA باستخدام هاون ومدقة من العقيق لمدة 5min ثم كُيس تحت ضغط 111MPa لمدة 10s. وحصل على أقراص (تبلغ أقطارها نحو: 11.5-11.35mm) وثخانتها (1.75-1.6mm). وُضعت الأقراص على شبكة بلاتينية وأدخلت في فرن كهربائي متصل بمنظم لدرجات الحرارة. تم التخلص من PVA برفع درجة الحرارة إلى  $600^\circ\text{C}$  بمعدل  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  وثُبتت عند هذه الدرجة لمدة 6h في الهواء ثم خُفضت درجة الحرارة بنفس المعدل حتى وصلت إلى درجة حرارة الغرفة. رُفعت درجة الحرارة مرة أخرى إلى  $1300^\circ\text{C}$  بمعدل  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  وبقيت عند هذه الدرجة لنحو 3h (عملية تلييد). ثم خُفضت درجة الحرارة بنفس المعدل حتى حرارة الغرفة. ثم وُضع معجون الفضة على كل من سطحي العينة لتشكيل الأقطاب وسُخنت للدرجة  $650^\circ\text{C}$  لمدة ساعة، للتخلص من الغراء الموجود في المعجون والحصول على توصيل أومي للعينة. كما لُحم

سلكين من النحاس على سطحي العينة باستخدام معجون الفضة وجُففت عند الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$  لمدة 24h. استخدمت طريقة أرشميدس لتقدير كثافة العينات المحضرة. كما استخدم جهاز انعراج الأشعة السينية من النوع: X-Ray Diffractometer D5000 لدراسة تركيبها البلوري. واستخدم مجهر إلكتروني ماسح من النوع: Jeol Scanning (Electron Microscop-6380) لدراسة البنية الدقيقة للعينات المحضرة. واستخدم مصدر تيار ثابت ((HV Power Supply (1p-2717) لدراسة الخواص الكهربائية للعينات عند درجة درجات حرارة مختلفة: ( $10, 30, 60, 90, 120^{\circ}\text{C}$ ).

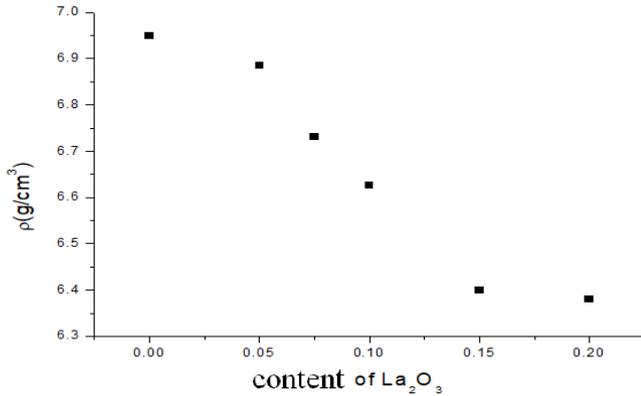
### 3. النتائج والمناقشة:

**3-1 الكثافة:** استخدمت طريقة أرشميدس لحساب كثافة العينات حيث تم حساب وزن العينة في الهواء  $W_a$  ثم وضعت في ماء مقطر مغلي لملء المسامات المفتوحة تماما بالماء. من ثم تم حساب وزن العينة المعلقة في الماء  $W_{\text{sat}}$  ووزنها بالهواء  $W_{\text{sas}}$  حيث يعطي الفرق بين الوزنين حجم العينة واستخدمت المعادلة التالية لحساب الكثافة:

$$\rho = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{W_a}{W_{\text{sat}} - W_{\text{sas}}} \quad (2)$$

بلغت كثافة أكسيد القصدير النقي  $\text{SnO}_2$  نحو  $4.802\text{g/cm}^3$  بينما بلغت كثافة الجملة  $99.400\text{SnO}_2-0.500\text{Co}_3\text{O}_4-0.100\text{Nb}_2\text{O}_5$  نحو  $6.95\text{g/cm}^3$ . ويمكن أن تُعزى هذه الزيادة في الكثافة إلى الإحلال الجزئي لأيونات  $\text{Co}^{2+}$  محل  $\text{Sn}^{4+}$  عند درجات الحرارة العالية وتشكل فراغات أكسجينية مما يُسهل من انتشار القصدير خلال الشبكة وزيادة كثافتها [12, 23, 29]. ويلاحظ أن إضافة  $\text{La}_2\text{O}_3$  إلى هذه الجملة؛ يؤدي إلى عزل La عند حدود حبيباتها نتيجةً لكبر نصف قطره الأيوني بالمقارنة مع نصف قطر القصدير مما يمنع انتقاله الكلي خلال حدود الحبيبات ويعيق عملية التليد وبالتالي يقلل معدل تماسك هذه الجملة وتتنخفض كثافتها. أيضاً يؤدي عزل La عند حدود الحبيبات إلى تشكيل عدد كبير من حواجز الكمون في منطقة حدود الحبيبات

والتي بدورها تعيق من نمو الحبيبات وهذا يعني أن السبب في نقصان الكثافة هو نفسه المؤدي إلى نقصان مقياس الحبيبات وهذا يتفق مع نتائج الآخرين [30, 31, 32]. يوضح الشكل (1) والجدول (1) تغير كثافة الجملة  $[(99.400-x)\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0.100\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3]$  لتركيز  $\text{La}_2\text{O}_3$  كما يتضح من هذا الشكل تناقص كثافة هذه الجملة مع زيادة تركيز  $\text{La}_2\text{O}_3$ ، ويمكن أن يُعزى ذلك إلى زيادة مسامية هذه الجملة [30, 13].



الشكل (1) تغير كثافة الجملة

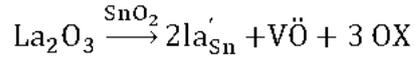
$[(99.400-x)\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0.100\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3]$  كتابع لتركيز  $\text{La}_2\text{O}_3$

2-3 مقياس الحبيبات: يوضح الشكل (2) البنية الدقيقة SEM لسطح العينات المحضرة. يتضح من هذا الشكل الزيادة في مسامية هذه الجملة عند زيادة تركيز  $\text{La}_2\text{O}_3$  [13, 30, 31, 33]، ويمكن أن تُعزى هذه الزيادة في المسامية إلى ترسب الطور  $\text{La}_2\text{O}_3$  عند حدود حبيبات الجملة مما يمنع الانتقال الكتلي عبر حدودها وبالتالي إعاقة عملية التلبيد. يوضح الجدول (1) قيم المقياس الحبيبي للعينات والتي جرى تقديرها باستخدام طريقة التقاطع الخطي [34] والموضحة بالعلاقة:

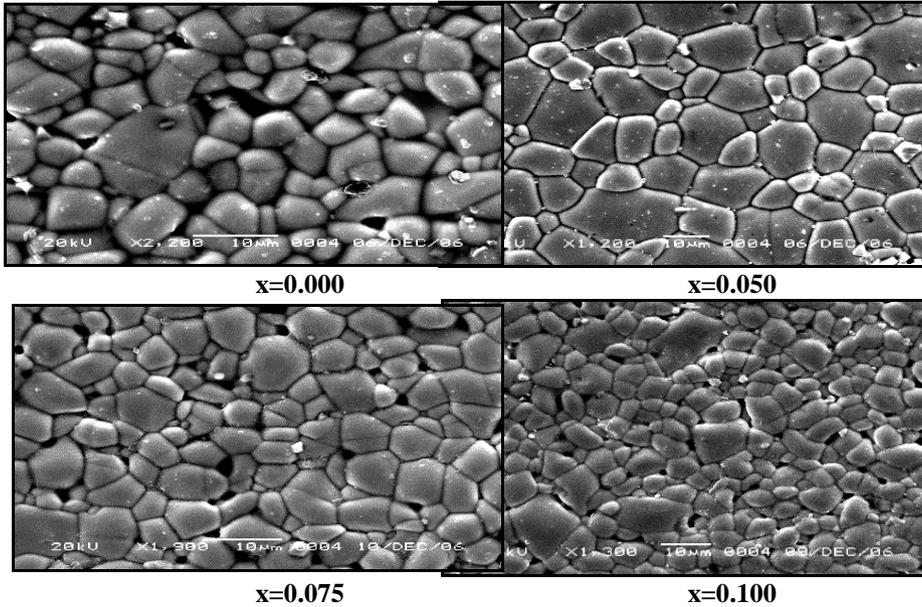
$$D = \frac{1.56L}{MN} \quad (3)$$

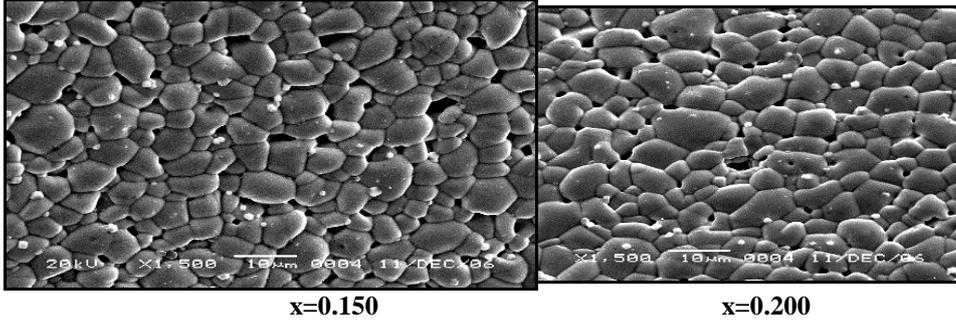
حيث  $L$ : طول الخط العشوائي على الصورة،  $M$ : معامل التكبير،  $N$ : عدد الحبيبات المقطوعة بواسطة الخط.

كما يلاحظ أن إضافة  $La_2O_3$  إلى الجملة يقلل من متوسط مقاسها الحبيبي. ويمكن أن يُعزى ذلك لحدوث عملية الإحلال عند التراكيز البسيطة، وتكون الأيونات السالبة المتقبلة  $La'_{Sn}$  وينتج  $La_2O_3$  المعزول عند حدود الحبيبات مستويات سطحية الكترونية تتمكن من اصطياح الشحنات عند هذه الحدود:



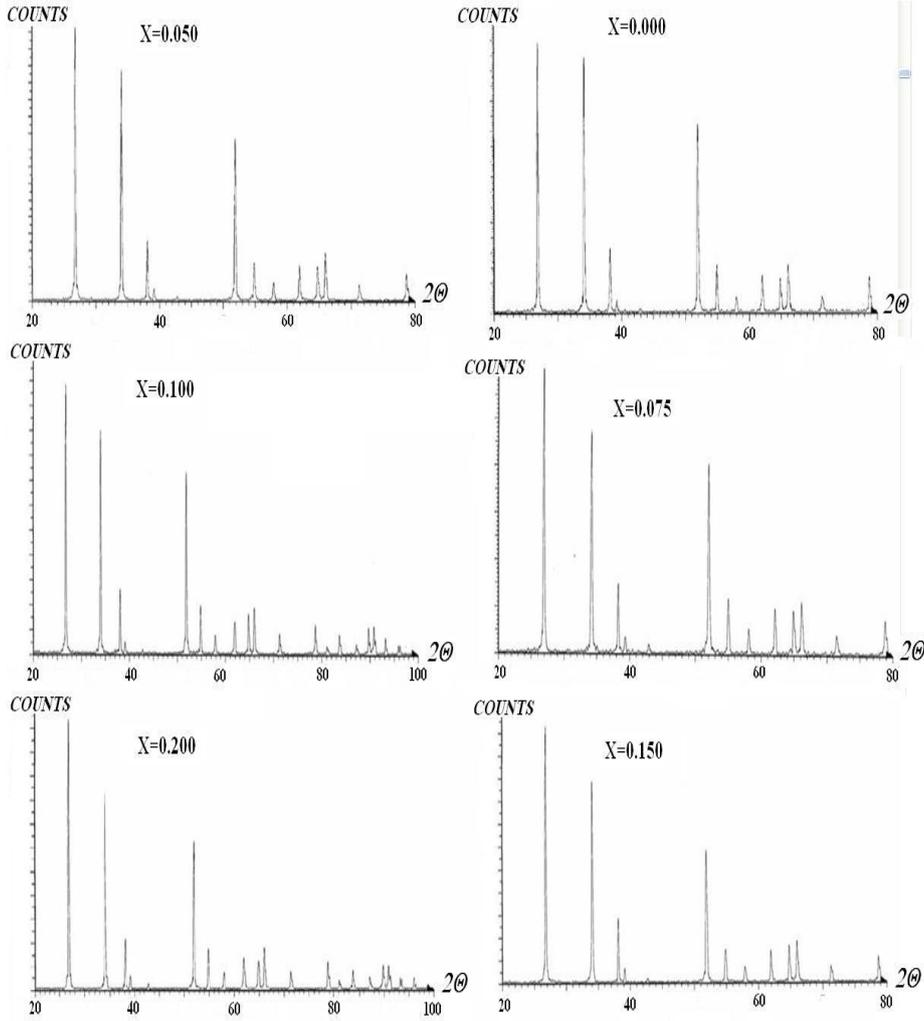
حيث  $La'_{Sn}$  يمثل  $La^{3+}$  حل محل  $La^{4+}$  (عيب سالب) و  $V\ddot{O}$  فراغات الأكسجين. وتميل  $La'_{Sn}$  إلى الذهاب لمنطقة حدود الحبيبات مما يؤدي إلى تشكل عدد كبير من الحواجز والتي تعيق نمو الحبيبات [21, 31,35].





الشكل (2) البنية الدقيقة SEM للجملة  $[(99.400-x)\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0.100\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3]$

3-3- التحليل الطوري للعينات: يوضح الشكل (3) طيفا انعراج الأشعة السينية XRD للجملة  $[(99.400-x)\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0.100\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3]$  عندما  $(x=0.000\text{-}0.200)$ . أظهرت نتائج هذا التحليل الطوري عدم حدوث أي تحول طوري في هذه الجملة. ويمكن أن يعزى ذلك لكون  $\text{La}_2\text{O}_3$  المضافة صغيرة جداً لدرجة يصعب كشف الأطوار المتشكلة باستخدام طريقة انعراج الأشعة السينية [13, 18, 21]، أو أن  $\text{La}_2\text{O}_3$  تجمعة عند حدود الحبيبات ولم تدخل البنية. ويوضح الجدول (1) ثوابت الشبكة الأولية للجملة من أجل تراكيز مختلفة للأكسيد  $\text{La}_2\text{O}_3$  وهذه القيم متماثلة تقريباً.



الشكل (3) طيوف انعراج الأشعة السينية XRD للجملّة

$x=0.000-0.200$  عندما  $[(99.400-x)\text{SnO}_2-0.500\text{Co}_3\text{O}_4-0.100\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{La}_2\text{O}_3]$

الجدول (1) قيم الكثافة للجملة  $[(99.400-x)\text{SnO}_2-0.500\text{Co}_3\text{O}_4-0.100\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{La}_2\text{O}_3]$

ومقاس حبيباتها وثوابت شبكتها الأولية

x mol%	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	P ( $\text{g/cm}^3$ )	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	$c_0$ ( $\text{\AA}$ )	$a_0^2 \cdot c_0$ ( $\text{\AA}^3$ )
0.000	14.220	6.950	4.71971	3.18375	69.90
0.050	6.827	6.886	4.72868	3.19415	71.4
0.075	8.100	6.731	4.70997	3.16139	70.13
0.100	8.515	6.626	4.73081	3.20993	71.84
0.150	8.000	6.399	4.71831	3.18589	70.93
0.200	7.090	6.381	4.72629	3.18828	71.22

### 3-4 الخواص الكهربائية للعينات عند درجة حرارة الغرفة:

3-4-1-المعامل اللاخطي  $\alpha$ : يمكن حساب المعامل اللاخطي باستخدام العلاقة:

$$I = KV^\alpha \quad (4)$$

والتي أيضا يمكن كتابتها بدلالة  $J$  و  $E$  بالشكل:

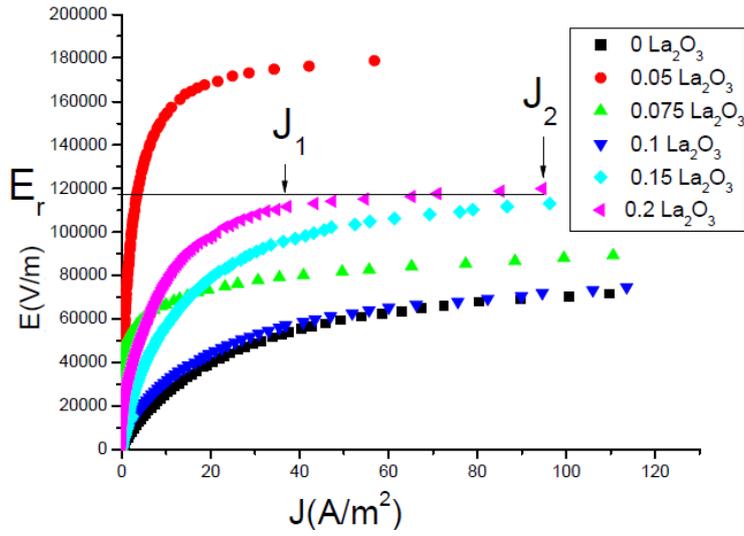
$$J = KE^\alpha \quad (5)$$

$$\text{Log } J = \text{log}K + \alpha \text{log}E \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\text{log } J_2 - \text{log } J_1}{\text{log } E_2 - \text{log } E_1} \quad (7) \text{ وهي علاقة خط مستقيم ميله}$$

حيث  $E_1$  و  $E_2$  قيم المجالات الكهربائية الموافقة لقيم كثافة التيار  $J_1$  و  $J_2$  ويتم تحديد درجات اللاخطية لهذه المنحنيات باستواء المنطقة اللاخطية لها. يوضح الشكل (4) المنحنيات المميزة لكثافة التيار مع حقل الانهيار الكهربائي للعينات عند درجة حرارة الغرفة. تتحدد درجات اللاخطية لهذه العينات باستواء منطقة اللاخطية في منحنياتها المميزة [28]. جرى تقدير قيمة المعامل اللاخطي  $\alpha$  من هذا الشكل لجميع العينات عند درجة حرارة الغرفة باستخدام المعادلة (7)، كما هو موضح في الجدول (2). يلاحظ من هذا الجدول زيادة قيمة  $\alpha$  من 3.499 للعينات بدون إضافة أكسيد اللانثانيوم إلى 11.534 عند إضافة تركيز 0.050 من أكسيد اللانثانيوم. ويمكن أن يُعزى ذلك

نتيجة لإحلال أيونات اللانثيوم محل أيونات القصدير داخل حبيبات الجملة وتشكل أيونات سالبة (المتقبلات)  $La'_{Sn}$ ، التي تميل للانتشار نحو حدود الحبيبات لتساهم في تشكيل الحواجز التي تزيد من قيمة  $\alpha$ . إن دخول أيونات اللانثيوم في الشبكة البلورية يؤدي لتشوه في البنية نظراً للحجم الكبير لذرة La بمقارنتها مع Sn مما يؤدي لظهور سويات مصائد عند حدود الحبيبة كما أن فراغات الأكسجين تشكل أيضاً سويات مصائد عند حدود الحبيبة وهذا ما يفسر ازدياد كثافة التيار بشكل كبير عند القيم الصغيرة للحقل الكهربائي المطبق ومن ثم الوصول لحالة قريبة من الخطية عندما تزداد شدة الحقل عندها تملك حوامل الشحنة طاقة كافية لاجتياز حدود الحبيبات. ومن ثم تتناقص بزيادة تركيز أكسيد اللانثيوم حتى 3.989 عند تركيز 0.100. ويمكن أن يُعزى ذلك إلى انخفاض كثافة هذه العينات نتيجة لتجمع الطور  $La_2O_3$  عند حدود الحبيبات وبالتالي زيادة المسامات [21,31]. ولكن مع زيادة تركيز  $La_2O_3$  تعود قيمة  $\alpha$  للزيادة مرة أخرى والتي يمكن أن تكون نتيجة لزيادة تركيز La المترسبة عند حدود الحبيبات وتشكيلها أطوار جديدة مع ذرات الجملة مما يساعد في تشكل الحواجز وبالتالي تحسن خواصها الأومية وزيادة قيمة  $\alpha$ .



الشكل (4) تابعة حقل انهيار وكثافة تيار الجملة  $\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}(99.400\text{-}x)\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3$  عند درجة حرارة الغرفة

3-4-2 حقل الانهيار الكهربائي: جرى تقدير حقل الانهيار الكهربائي للعينات المحضرة من المنحنيات الموضحة في الشكل (4)، وهذه القيم موضحة في الجدول (2). يوضح الشكل (3) أثر تغير مجال الانهيار الكهربائي على مقياس الحبيبات حيث نجد أن هناك علاقة بين تغير قيمة  $E_r$  وتغير مقياس الحبيبات وفقاً للمعادلة:

$$E_r = \frac{d}{D} V_{gb} \quad (8)$$

حيث  $E_r$ : حقل الانهيار الكهربائي،  $d$ : سمك العينة،  $D$ : متوسط مقياس الحبيبات. إن تزايد قيمة  $E_r$  مع زيادة تركيز أكاسيد العناصر المضافة يتفق مع تناقص مقياس الحبيبات بزيادة تركيز هذه العناصر وهو ما يتفق مع [38,37,36]. كذلك يُلاحظ أن إضافة أكسيد اللانثيوم بتركيز مختلفة  $x$  إلى هذه الجملة قد أدت إلى زيادة حقل الانهيار الكهربائي حيث بلغت قيمة  $E_r$  الأعلى عند التركيز  $x=0.050$ ، ويمكن أن

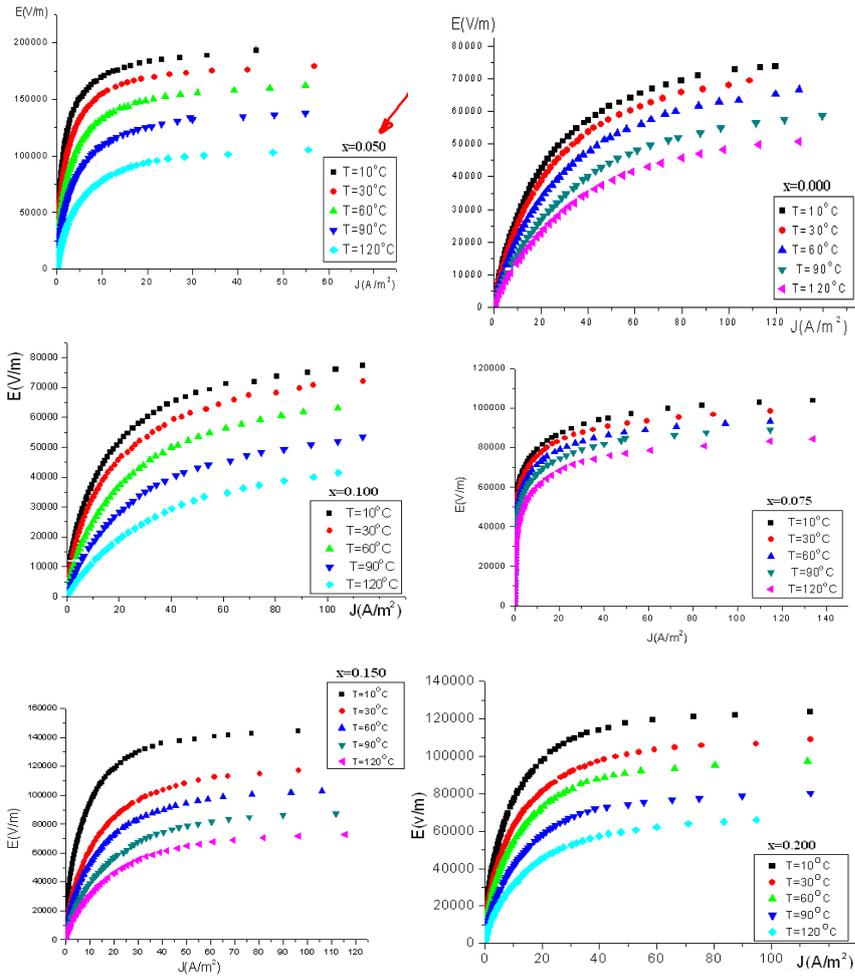
يعزى ذلك نتيجة لإحلال  $La_2O_3$  في  $SnO_2$  ضمن الحبيبات، بحيث تستولي La على إلكترونات الجملة نفسها مكونة أيونات سالبة  $La'_n$ ، مما يؤدي إلى تناقص تركيز الإلكترونات وتناقص تركيز الموانح ضمن حبيباتها، مما يؤدي إلى تناقص التيار وزيادة مقاومة الجملة وبالتالي زيادة قيمة حقل انهيارها الكهربائي [21,39,40].

الجدول (2) قيم المعامل اللاخطي  $\alpha$  والحقل  $E_r$  للجملة  $(99.400-x)SnO_2-0.500Co_3O_4$  عند درجة حرارة الغرفة  $[0.100Nb_2O_5-xLa_2O_3]$

x mol%	0.000	0.050	0.075	0.100	0.150	0.200
$\alpha$	3.4995	11.534	8.050	3.980	5.020	6.311
$E_r$ (V/m)	68406.90	166453.90	082539.2	74833.09	105328.50	111132.10

3-5 دراسة الخواص الكهربائية (المعامل اللاخطي وحقل الانهيار الكهربائي) للجملة عند درجات حرارة مختلفة:

يوضح الشكل (5) العلاقة بين كثافة التيار  $J$  وحقل الانهيار الكهربائي  $E_r$  للجملة بتراكيز مختلفة من  $La_2O_3$  عند درجات حرارة مختلفة (10, 30, 60, 90, 120°C). يبين الجدول (3) قيم المعامل اللاخطي  $\alpha$  وحقل الانهيار الكهربائي  $E_r$  لجميع العينات عند درجات حرارة مختلفة. ويلاحظ من هذا الجدول أن هذه القيم تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن أن يعزى ذلك إلى زيادة التوصيلية الكهربائية للجملة ذات المقاومة المتغيرة مع زيادة درجة الحرارة مما يؤدي إلى تناقص كل من المعامل اللاخطي وحقل الانهيار الكهربائي [21, 41,42,43].



الشكل (5) العلاقة بين كثافة التيار  $J$  والحقل  $E$  للجملة  $[(99.400-x)\text{SnO}_2\text{-}0.500\text{Co}_3\text{O}_4\text{-}0.100\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{La}_2\text{O}_3]$  عند درجات حرارة مختلفة

الجدول (3) قيم المعامل اللاخطي  $\alpha$  وحقل الانهيار الكهربائي  $E_r$  للجملة  $[(99.400-x)SnO_2-0.500Co_3O_4-0.100Nb_2O_5-xLa_2O_3]$  عند درجات حرارة مختلفة

T (°C)	0.000La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.050La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.075La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$\alpha$	$E_r$ (V/m)	$\alpha$	$E_r$ (V/m)	$\alpha$	$E_r$ (V/m)
10	4.000	68776.8	12.000	170879.28	9.000	90687.75
30	3.400	61877.53	11.300	161183.981	8.255	85623.91
60	2.900	60513.64	10.000	144712.71	7.893	85623.91
90	2.500	54822.98	7.352	122466.628	7.180	77144.51
120	2.000	47617.50	6.200	105217.707	6.612	72739.41
T (°C)	0.100La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.150La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.200La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$\alpha$	$E_r$ (V/m)	$\alpha$	$E_r$ (V/m)	$\alpha$	$E_r$ (V/m)
10	4.200	68702.80	6.010	130745.79	7.020	90687.75
30	3.710	64608.24	4.500	102780.04	6.000	85623.91
60	3.010	57420.19	3.730	94158.45	5.290	85623.91
90	2.700	47946.80	2.990	78612.88	4.950	77144.51
120	2.180	37280.90	2.520	66137.55	4.050	72739.41

#### 4- الخاتمة:

جرى في هذا البحث دراسة تأثير إضافة الأكسيد La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> على البنية المجهرية والخواص الكهربائية (المعامل اللاخطي وحقل الانهيار الكهربائي) للجملة SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ذات المقاومة المتغيرة عند درجات حرارة مختلفة. وجد أن إضافة La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تؤدي إلى تناقص مقاس حبيبات الجملة ويمكن أن يُعزى ذلك إلى تجمع الطور La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> عند حدود الحبيبات مما يمنع تماسك الجملة ونمو حبيباتها. كما تؤدي إضافة La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> إلى تناقص كثافة الجملة. أظهرت نتائج التحليل الطوري أن إضافة La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> لا يغير من التركيب البلوري لهذه الجملة. كما أن إضافة La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تؤدي إلى زيادة قيمة المعامل اللاخطي  $\alpha$  وحقل الانهيار الكهربائي  $E_r$ . كما تبين أن قيم كلاً من  $\alpha$  و  $E_r$  تتغير بتغير التركيز. ويعطي إضافة التركيز  $x=0.050$  أفضل قيمة للمعامل اللاخطي ( $\alpha = 11.5$ ) وحقل الانهيار الكهربائي ( $E_r = 166453.9V/m$ ). بينما تؤدي زيادة درجة حرارة الجملة إلى تناقص قيم كلاً من المعامل اللاخطي وحقل الانهيار الكهربائي للجملة.

## 5- المراجع

- 1-Bueno P. R., Pianaro S. A., Pereira E. C., Bulhoes L. O. S. Longo E., and Varela J. A. Investigation of the Electrical Properties of  $\text{SnO}_2$  varistor System Using Impedance Spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, (1998), 84(7), 3700-3705.
- 2-Bueno P. R., Cassia-Santos M. R. D., Leite E. R., Longo E., Bisquert J., Garcia-Belmonta G. and Fabregat-Santiago F., Nature of the Schottky-Type Barrier of Highly Dense  $\text{SnO}_2$  Systems Displaying Nonohmic Behavior. *J. Appl. Phys.*, (2000), 88(11), 6545-6548.
- 3-Clarke D. R., Varistor Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1999), 82[3], 485-502.
- 4-Emtage P. R., The Physics of Zinc Oxide varistors. *J. Appl. Phys.*, (1977), 48(10), 4372- 4384.
- 5-Gupta T. K., Application of Zinc Oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1990), 73[7], 1817- 1840.
- 6-Levinson, L. M. and Philipp, H. R., AC Properties of Metal-Oxide varistors. *J. Appl. Phys.* (1976), 47(3), 1117-1122.
- 7-Leite E. R., Nascimento A. M., Bueno P. R., Longo E. and Varela J. A., The Influence of Sintering Process and Atmosphere on the Non-Ohmic properties of  $\text{SnO}_2$  based varistor. *J. Mater. Sic: Mater Electron.*, (1999), 10, 321-327.
- 8- Pianaro S. A., Bueno P. R., Longo E. and Varela J. A., A New  $\text{SnO}_2$ -Based varistor System. *J. Mater. Sci. Lett.*, (1995), 14, 692-694.
- 9- Castro. M. S. and Aldao C. M., Characterization of  $\text{SnO}_2$ -varistors with Different Additives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, (1998), 18, 2233-2238.
- 10- Wang C. M., Wang J. F. and Su W. B., Microstructure Morphology and Electrical Properties of Copper and Niobium-Doped Tin Dioxide Polycrystalline varistors. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2006), 89(8), 2502-2508.
- 11- Liu, H., Li, L., Zang, G., Wang, X., and Zuo, Z. Effect of sintering temperature on the dielectric and varistor properties of  $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$  composite ceramics. *Journal of Materials Science Materials in Electronics* November (2015) ,27(3).

- 12- Castro M. S. and Aldao C. M., Thermionic, Tunnelling, and Polarization Currents in zinc oxide varistors. *J. Eur. ceram. Soc.*(1997), 17, 1533- 1537.
- 13- Li C., Wang J., Su W., Chen H., Wang W. and Zhuang D., Investigation of Electrical Properties of  $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$  varistor System. *physica.*, (2001). B 307, 1-8.
- 14- Oliveira M. M., Bueno P.R., Bueno P. R., Longo E. and Varela J. A., Influence of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  on The Nonlinear Properties of  $\text{SnO}_2$  Multi-component varistors. *Mater. Chem. Phys.*,(2002), 74, 150-153.
- 15- Pike G. E., Semiconducting Polycrystalline Ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.*, (1994), 11, 731-754.
- 16- Dibb A., Cilense M., Bueno P. R., Maniette Y., varela J. A. and Longo E., Evaluation of Rare Earth Oxides Doping  $\text{SnO}_2$ . ( $\text{Co}_{1/4}, \text{Mn}_{3/4}$ ) O-based varistor System. *j. Mater. Res.*, (2006), 9(3), 339-343.
- 17- Oliveira M. M., Soares P. C., Bueno P. R., Leite E. R., Longo. E and Varela J. A., Grain- Boundary Segregation and Precipitates in  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  Doped  $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ -Based varistors. *J. Eur. Ceram Soc.*, (2003), 23, 1875-1880.
- 18- Varela J. A., Perazolli L. A., Cerri J. A., Leite E. R. and Longo E., Sintering of Tin Oxide and its Application in Electronics and Processing High Purity Optical Glasses. *Ceram.*, (2001), 47[302], 1-13.
- 19- Antunes A. C., Antunes S. R. M., Pianaro S. A., Longo E., Leite E. R., Varela J. A., Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  Doping on the Microstructure and Electrical Properties of a  $\text{SnO}_2$ -Based varistor. *J. Mater. Sci.*, (2001), 12, 669-674.
- 20- Qi p., Wang J. F., Su W. B., Chen H. C., Zang G. Z., Wang C. M. and Ming B. Q., (Yb, Co, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  varistor Ceramics. *J. Mater. Sci. Eng.*, (2005), 119, 94-98.
- 21- Li, C., Wang, J., Su, W., Chen, H., Zhong, W. and Zhang, P., Effect of  $\text{Mn}^{+2}$  on the Electrical Nonlinearity of (Ni, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  varistors. *Ceram. Inter.*, (2001), 27, 655- 659.

- 22-Pianaro S. A., Bueno P. R., Olivi P., Longo E. and Varela J. A., Electrical Properties of the  $\text{SnO}_2$ -Based varistor. *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, (1998), 9, 159-165.
- 23-Parra R., Aldao C. M., Varela J. A. and Castro M. S., The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of  $\text{SnO}_2$ -Based varistors. *J. Electroceram.*, (2005), 14, 149-156.
- 24-Wang W. X., Wang J. F., Chen H. C., Su, W. B. and Zang G. Z., Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on the Properties of (Co, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  varistors. *J. Mater. Sci. Eng.*, (2003), 99, 470-474.
- 25-Pianaro S. A., Bueeno P. R., Longo E. and Varela J. A., Microstructure and Electric Properties of a  $\text{SnO}_2$  based varistor. *Ceram Inter.*, (1999), 25, 1-6.
- 26-Wang C. M., Wang J. F., Su W.B., Chen H. C., Wang C. L., Zhan J. L., Zang G. Z., Qi, P., Gai Z. G. and Ming B. Q. Improvement in the Nonlinear Electrical Characteristics of  $\text{SnO}_2$  Ceramic varistors with  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  Additive, *J. Mater. Sci. Eng: B.*, (2006), 127, 112-116.
- 27-Leite D. R., Las W.C., Zaghete M. A., Varela J.A. and Cilense M. The Effect of Concentration and Preparation Method on the Microstructure and Electrical Characterization of  $\text{SnO}_2$ -Based Ceramics. *J. Mater. Res .*, (2003), 6(4), 457-461.
- 28-Oliveria M. M., Bueno P. R., Santos M. R. C., Longo E. and Varela J. A., Sensitivity of  $\text{SnO}_2$  Non-Ohmic Behavior to the Sintering Process and to the Addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2001), 21, 1179-1185.
- 29- Silva I. P., Simoes A. Z., Filho F. M., longo E., Varela J. A. and Perazolli L., Dependence of  $\text{La}_2\text{O}_3$  Content on the Nonlinear Electrical Behavior of ZnO, CoO and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  doped  $\text{SnO}_2$  vaeistors. *J. Mater. Lett.*, (2007), 61, 2121-2125.
- 30- Cienfuegos-Pelaes R.F., Gómez-Rodríguez, C. and Aguilar M., J. Structural, microstructure and electric properties of  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  varistor ceramics doped with  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  spinel phase previously synthesized. *Journal of Alloys and Compounds*. March (2017), 699:738-744.
- 31- Mendelson M. I., Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1969), 52[8], 443-446.

- 32-Wang C. M., Wang J. F., Chen H. C., Su W. B., Zang G. Z. and Qi P., Improvement in the Non-Linear Electrical Characteristics of the  $\text{SnO}_2\text{CoOTa}_2\text{O}_5$  varistor material with  $\text{La}_2\text{O}_3$  additive. *Mater. Chem. Phys.*, (2005), 92, 118-122.
- 33-Dhage S. R., Ravi V. and Date S. K., Influence of Lanthanum on the Nonlinear I-V Characteristics of  $\text{SnO}_2$  :Co, Nb. *J. Mater. Lett.*, (2002), 57, 727-729.
- 34-Wang W. X., Wang J. F., Chen H. C., Su W. B., Jiang B., Zang G. Z., Wang C. M. and Qi P., Effects of  $\text{In}_2\text{O}_3$  on the properties of (Co, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  varistors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (2003), 36, 1040-1043
- 35-Pianaro S. A., Bueno P. R., Olivi P., Longo, E. and Varela, J. A., Electrical Properties of the  $\text{SnO}_2$ -Based varistor. *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, (1998), 9, 159-165.
- 36- Wang, W. X., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B. and Zang, G. Z., Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on the Properties of (Co, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  Varistors. *J. Mater. Sci. Eng.*, (2003), 99, 470-474.
- 37- Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M., Qi, P. and Ming, B. Q., Effect of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  on the Electrical properties of (Co, Nb)- doped  $\text{SnO}_2$  Varistors. *J. Eng. Mater.*, (2005), 280, 271-274.
- 38- Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M. and Qi, P., Effect of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  on the Electrical Properties of (Co, Ta, Cr)- Doped  $\text{SnO}_2$  Varistor. *Physica B.*, (2005), 367, 29-34.
- 39-Filho F. M., Simoes A. Z., Ries A., Souza E. C., Perazolli L., Cilense M. Longo E. and Varela J. A., Investigation of Electrical Properties of Tantalum Doped  $\text{SnO}_2$  varistor System. *Ceram. Inter.*, (2005), 31, 399-404.
- 40- Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M., Qi, P. and Ming, B. Q., Effect of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  on the Electrical properties of (Co, Nb)- doped  $\text{SnO}_2$  Varistors. *J. Eng. Mater.*, (2005), 280, 271-274.
- 41- Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M. and Qi, P., Effect of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  on the Electrical Properties of (Co, Ta, Cr)- Doped  $\text{SnO}_2$  Varistor. *Physica B.*, (2005), 367, 29-34.

- 42-Wang W. X., Wang J. F., Chen H. C., Su W. B., Jiang B., Zang G. Z., Wang C. M. and Qi P., Effects of  $\text{In}_2\text{O}_3$  on the properties of (Co, Nb)-Doped  $\text{SnO}_2$  varistors. J. Phys. D: Appl. Phys., (2003), 36, 1040-1043.
- 43- Wang, Q., Peng, Z., Lv, C., and Fu, X. High-performance varistors prepared by hot-dipping tin oxide thin films in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  powder: Influence of temperature. Journal of the American Ceramic Society, August (2017), 101(1)