

بهبود خواص الکتریکی وریستور اکسید روی با تغییر دمای زینترینگ

^۱فهمیه عابدسعیدی، ^۲احسان کوشا

^۱شرکت برقگیر توس، faabedsaeedi@yahoo.com

^۲شرکت برقگیر توس، ehsankoosha@ymail.com

چکیده

وریستورهای اکسید روی سرامیک‌های نیمه رسانا می‌باشند که دارای خصوصیات الکتریکی غیرخطی هستند که ناشی از مرز دانه‌ها و ریز ساختار وریستوری می‌باشد. در این مقاله به مطالعه تاثیر دمای زینترینگ بر روی خواص الکتریکی وریستورهای اکسید روی می‌پردازیم. تغییر دمای زینترینگ منجر به تغییر دانسیته وریستور، حفره‌های داخلی و غلظت دهنده‌ها در مرز دانه می‌گردد که موجب تاثیر بر روی خواص الکتریکی و مکانیکی وریستور اکسید روی می‌شود. اکسید بیسموت در دماهای پایین‌تر از دمای زینترینگ ذوب شده و فاز مایع تشکیل میدهد. این فاز در مرز دانه‌های اکسید روی کاملا کشیده می‌شود؛ در واقع این فاز خاصیت عایق الکتریکی وریستور را افزایش می‌دهد. سپس اکسیدهای فلزی افزوده شده به وریستور شامل اکسید منگنز، اکسید کروم، اکسید نیکل، اکسید بور و اکسید کبالت در مرز دانه‌های اکسید روی و در دانه‌های اکسید آنتیموان حل شده و فاز اسپینل تشکیل می‌دهند. فاز اسپینل موجب پایداری در وریستور می‌گردد. تصاویر میکروسکوپی از سطح وریستور اکسید روی برای دماهای زینترینگ مختلف نشان می‌دهد که در دمای زینترینگ ۱۱۰۰ درجه سلسیوس فازها به خوبی توزیع می‌گردند؛ از طرفی تخلخل‌ها در وریستور در این دما کاهش می‌یابد. مشخصات دی‌الکتریک، آنالیز دانسیته جریانی برحسب میدان الکتریکی و ضریب غیرخطی وریستورها به صورت تابعی از دمای زینترینگ بیان می‌گردد. پس از اندازه‌گیری مشخصات الکتریکی مشاهده می‌گردد بهترین مشخصات الکتریکی وریستور، مربوط به وریستور با دمای زینترینگ ۱۱۰۰ درجه می‌باشد.

واژه های کلیدی: وریستور اکسید روی، خواص الکتریکی، دمای زینترینگ، فاز اسپینل، فاز غنی از بیسموت.

۱- مقدمه

وریستورها سرامیک‌های نیمه رسانا هستند که میتوانند خطوط برق را در برابر افزایش ولتاژ محافظت نمایند. وریستورها دارای یک مشخصه غیر خطی ولتاژ-جریان می‌باشند که می‌توان توسط رابطه زیر نشان داد:

$$I = (V/C)^\alpha \quad (1)$$

جریان از وریستور عبور کرده و در نتیجه موجب محدود شدن ولتاژ خطوط میشود. بنابراین، با کنترل خصوصیات وریستور می‌توان مشخصات حفاظتی مورد نیاز را بهینه کرد [۳]. این وریستورها از دانه‌های اکسید روی به عنوان زمینه و دیگر اکسیدها به عنوان ذرات تشکیل می‌شوند. مرز دانه‌های ZnO ضخامتی در حدود چند نانومتر دارد. وریستورها از اکسیدهای فلزی نظیر ZnO، Sb₂O₃، Bi₂O₃، Co₃O₄، و Sb₂O₃ تشکیل می‌شوند [۴-۶].

اکسید بیسموت نقش مهمی در خاصیت عایقی وریستور دارد و به عنوان یک مانع پتانسیلی عمل می‌کند [۶]. اکسید بیسموت به علت داشتن شعاع بزرگ‌تر نسبت به اکسید روی (در حدود 114pm)، در مرزهای بین دانه‌ای قرار می‌گیرد [۷]. این عنصر در دمایی حدود 750°C در کنار اکسید روی ذوب می‌گردد بنابراین می‌تواند به صورت همگن در مرز بین دانه‌های ZnO حضور یابد. در دماهای بالاتر فاز بین دانه‌ای بیسموت در چندین پیوند شرکت می‌کند. این فاز مسئول رفتار غیرخطی ولتاژ-جریان وریستور می‌باشد.

V ولتاژ اعمالی، I جریان، C ثابت مربوط به مقاومت غیر خطی و α توان مشخصه است [۱]. معروف‌ترین وریستورها، وریستورهای اکسید فلزی (MOV) هستند که به عنوان وریستورهای ZnO شناخته می‌شوند. اهمیت این وریستورها به دلیل مشخصه الکتریکی غیر خطی و توانایی جذب بالای انرژی آنها است [۲]. ترکیب عمومی وریستورهای پایه ZnO، شامل ZnO و چند درصد مولی از دیگر اکسیدهای افزودنی مانند Bi₂O₃، Sb₂O₃، Co₃O₄، Cr₂O₃ و MgO میباشد. این اکسیدهای فلزی به علت جریان نشستی کم و ضریب غیر خطی عالی در سیستم‌های الکترونیکی و خطوط برق مانند تجهیزات حفاظت صاعقه استفاده می‌شوند. در عمل، وریستور اتصالی بین نیروی صاعقه و زمین می‌باشد. به هنگام افزایش جریان الکتریکی، اضافه

مشخصات یک وریستور عالی با میزان α بالای آن در ناحیه غیر اهمی، تغییرات شدید در رفتار الکتریکی از ناحیه خطی به ناحیه غیر خطی و



باشند، نام گذاری شدند. سپس مورفولوژی‌های سطح وریستور توسط میکروسکوپ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر مشاهده گردید. پس از اعمال پوشش لعاب بر روی قرص‌های زینتر شده، سطوح آن‌ها الکتروود گذاری گردید.

۲-۲- اندازه‌گیری

دو پارامتر بسیار مهم که یک وریستور را توصیف می‌کنند شامل ولتاژ شکست و ضریب غیر خطی α می‌باشد که جهت مقایسه نمونه‌ها این دو پارامتر اندازه‌گیری شده است. برای ارزیابی ضریب غیر خطی (α) وریستورها با دماهای زینترینگ متفاوت از معادله ۲ استفاده می‌شود:

$$\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1) \quad (2)$$

جایی که میدان‌های الکتریکی E_1 و E_2 به ترتیب دارای دانسیته‌های جریانی $J_1(1\text{mA}/\text{cm}^2)$ و $J_2(10\text{mA}/\text{cm}^2)$ می‌باشند [۹]. به منظور اندازه‌گیری مشخصات ولتاژ-جریان، به نمونه‌ها ولتاژهای مختلف اعمال گردید و جریان عبوری توسط دستگاه مولتی متر اندازه‌گیری شد. ولتاژ آستانه در چگالی جریان $1\text{mA}/\text{cm}^2$ اندازه‌گیری گردید. جریان نشستی وریستور (J_L) تحت ولتاژ $0.75E_{1\text{mA}}$ (۷۵٪ ولتاژ آستانه) در دمای اتاق اندازه‌گیری می‌شود [۸].

جهت مشاهده ریزساختار وریستورها، سطح نمونه‌ها ساب و سپس پولیش می‌گردند. پس از آن به مدت ۱۰ ثانیه در محلول ۱۰M NaOH اچ می‌گردند. فازهای تشکیل شده در وریستور اچ شده، توسط میکروسکوپ الکترونی شناسایی می‌گردند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار

همه نمونه‌ها دارای ۳ نوع فاز ZnO، فاز اسپینل و فاز بین دانه‌ای غنی از بیسموت می‌باشند. فاز بیسموت (به صورت هاله‌ای سفید رنگ) اطراف دانه‌های ZnO کشیده شده است. در شکل ۱ مورفولوژی سطح وریستور را با دماهای زینترینگ ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلیسیوس نشان می‌دهد. اندازه دانه وریستورها، با افزایش دمای زینترینگ از ۱/۴۱ میکرومتر به ۳/۸۲ میکرومتر افزایش می‌یابد. همچنین دانسیته وریستورها از ۵/۹ به ۵/۵ گرم بر سانتی متر مکعب کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته به علت تبخیر اکسید بیسموت در دماهای بالا می‌باشد. از آنجایی که اکسید بیسموت دارای دانسیته بالایی است پس تبخیر آن موجب کاهش چشمگیر دانسیته وریستور می‌گردد. در جدول ۲ دانسیته و میانگین اندازه دانه برای دماهای زینترینگ مختلف خلاصه شده است.

دارا بودن مقاومت به نشستی بالا در ناحیه قبل از شکست شناخته می‌شود. وریستورها می‌توانند در میدان‌های AC و DC در یک محدوده وسیع ولتاژ از چند ولت تا ده‌ها کیلو ولت، و در یک محدوده وسیع از جریان، از چند میکرو آمپر تا چند کیلو آمپر مورد استفاده قرار گیرند. وریستورها دارای قابلیت جذب انرژی بالا تا هزاران ژول می‌باشند [۷]. خواص الکتریکی وریستور با تغییر منحنی دمایی زینترینگ به شدت تغییر می‌یابد [۳].

در این مقاله به بررسی ساخت وریستوری با مشخصه ولتاژ-جریان غیر خطی عالی و جریان نشستی بسیار کم با تغییر دمای زینترینگ پرداختیم.

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- آماده سازی وریستور

جهت بررسی خواص وریستور، نمونه‌های آزمایشگاهی با ترکیب شیمیایی مشهور Matsuka آماده شدند [۸]. ترکیب شیمیایی به کار رفته در وریستورها بر حسب درصد مولی در جدول ۱ نشان داده شده است. بدین جهت این ترکیب مورد استفاده قرار گرفت تا بتوان نتایج بدست آمده را با تحقیقات بسیاری که بر روی این ترکیب صورت گرفته مقایسه کرد و در نتیجه اثر دمایی زینترینگ را که مدنظر است به تنهایی مورد بررسی قرار داد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مورد استفاده در ساخت وریستور (بر

حسب درصد مولی)

مواد	ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O	Co ₃ O ₄
ترکیب	۹۷	۱	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵

دوغاب با افزودن آب مقطر، بایندر آلی و مواد پراکنده ساز به مخلوط اولیه پودرهای خشک، در درون آسیاب گلوله ای تهیه گردید. دوغاب پس از اسپری شدن و گرانوله شدن، توسط دستگاه پرس هیدرولیک به شکل دیسک و به قطر و ضخامت ۴۱ میلی متر، پرس گردید. عملیات آسیاب کردن، تهیه گرانول و پرس نمودن پودرها به گونه ای انجام می‌شود که از حضور آلودگی‌ها در گرانول که می‌توانند موجب خلل در خواص وریستور گردند، جلوگیری به عمل آید. سپس این وریستورهای خام توسط کوره زینترینگ با منحنی دمایی خاص زینتر می‌گردند. براساس تغییر منحنی دمایی زینترینگ در دمای ۱۰۵۰ تا ۱۳۰۰ درجه سلیسیوس به مدت ۲ ساعت در حضور هوا، نمونه‌ها ساخته شدند. نمونه‌ها با کدهای T₁، T₂، T₃ و T₄ که به ترتیب نشان دهنده‌ی دمای زینترینگ ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلیسیوس می‌-

جدول ۲. دانسیته و اندازه دانه برای دماهای مختلف زینترینگ

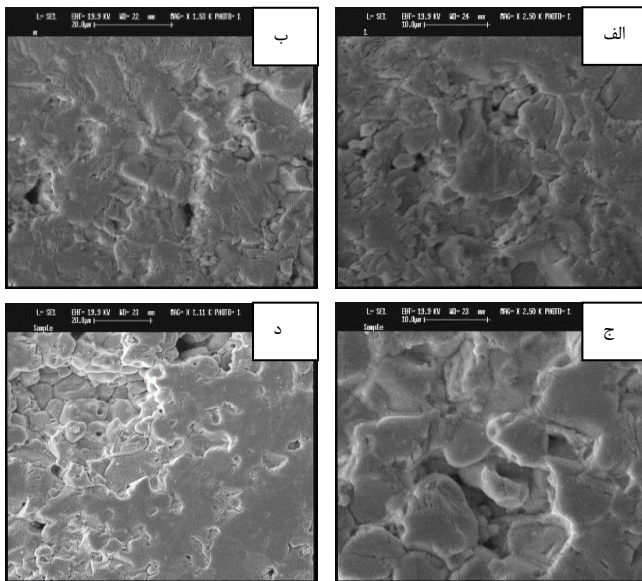
دما زینترینگ (°C)	دانسیته (gr/cm ³)	اندازه دانه (μm)
۱۰۵۰	۵/۹	۱/۴۱
۱۱۰۰	۵/۸۵	۱/۶۲
۱۲۰۰	۵/۷۸	۲/۲
۱۳۰۰	۵/۵	۳/۸۲

در دمای زینترینگ ۱۰۵۰ درجه، فاز اسپینل به علت کاهش دمای زینترینگ به سختی تشکیل می‌گردد بنابراین پایداری و ریستور افت خواهد کرد. از طرفی اکسید بیسموت به طور کامل در مرز دانه کشیده نشده است در نتیجه منجر به افت خواص الکتریکی و ریستور می‌گردد. تصاویر SEM و ریستورها در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۲ همانند شکل ۱ استنتاج می‌گردد، در نمونه T₃ فاز بیسموت در مرز بین دانه‌ها به خوبی کشیده شده است. نمونه T₁ و T₂ توزیع کم و غیریکنواخت فاز بیسموت را در مرز بین دانه‌ها نشان می‌دهد.

همانطور که از شکل ۱ مشاهده می‌گردد در دمای زینترینگ ۱۳۰۰ درجه، تخلخل‌ها نسبت به نمونه‌ها با دمای زینترینگ کمتر افزایش یافته است. این تخلخل‌ها ناشی از تبخیر بیسموت می‌باشد در نتیجه همانطور که از جدول ۲ مشاهده می‌گردد دانسیته و ریستور کاهش می‌یابد.

در دمای زینترینگ ۱۲۰۰ درجه، فاز اسپینل نسبت به نمونه‌های دیگر افزایش یافته است. فاز اسپینل منجر به بهبود پایداری در ریستور می‌گردد؛ اما افزایش بیش از حد این فاز و تجمع آن موجب می‌گردد فاز غنی از بیسموت نیز تبدیل به فاز اسپینل شود در نتیجه خواص الکتریکی و ریستور افت خواهد کرد.

در دمای زینترینگ ۱۱۰۰ درجه فاز اسپینل به خوبی توزیع می‌گردد، اکسید بیسموت به خوبی از دانه‌ها خارج شده و در مرز آن‌ها کشیده شده است. در نتیجه پایداری و خواص الکتریکی و ریستور بهینه می‌گردد.

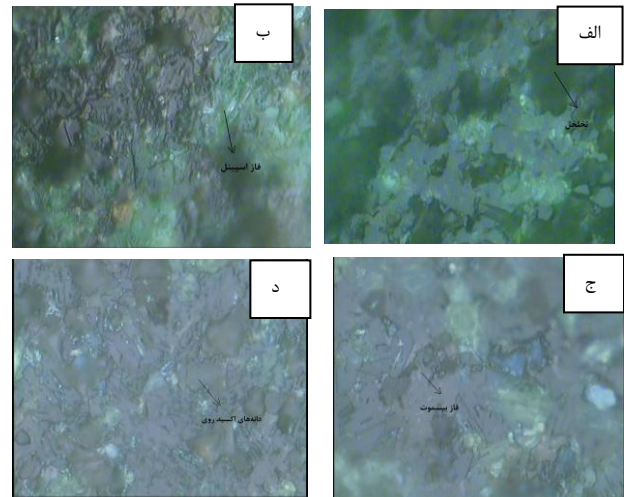


شکل ۲- SEM و ریستورها. الف) ۱۳۰۰، ب) ۱۲۰۰، ج) ۱۱۰۰، د) ۱۰۵۰

در شکل ۳ نتایج XRD نمونه‌ها نشان داده شده است. سه نوع فاز ZnO، اسپینل و فاز غنی از بیسموت نیز، در این نتایج مشاهده می‌گردد. نتایج XRD همچون نتایج SEM، افزایش حضور فاز غنی از بیسموت را در نمونه T₃ نشان می‌دهد.

۳-۲- خواص الکتریکی و ریستورها

شکل ۴ دانسیته‌های جریان نشستی به عنوان تابعی از میدان الکتریکی را برای دماهای زینترینگ مختلف نشان می‌دهد. دانسیته‌های جریان نشستی در ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه به آرامی با افزایش میدان الکتریکی به کار رفته، افزایش می‌یابد. از طرفی دانسیته جریان نشستی برای دماهای زینترینگ ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه در میدان‌های کم به شدت افزایش می‌یابد. منحنی J-E به ولتاژ شکست E_B و ضریب غیر خطی α وابسته است. شکست میدان الکتریکی در دانسیته جریان 1mA/cm² فراهم می‌گردد. میدان شکست با افزایش دمای زینترینگ کاهش می‌یابد.



شکل ۱- ریز ساختار و ریستوری. الف) ۱۳۰۰، ب) ۱۲۰۰، ج) ۱۱۰۰، د) ۱۰۵۰

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌گردد مشخصات و ریزستور از قبیل ولتاژ آستانه (ولتاژ اندازه‌گیری شده در جریان 1mA) و ضریب غیر خطی و ریزستورها برای دماهای زینترینگ مختلف آورده شده است. همانطور که از جدول برآورد می‌گردد با افزایش دمای زینترینگ رشد دانه افزایش می‌یابد؛ این امر موجب کاهش ولتاژ آستانه در وریستور می‌گردد. همچنین ضریب غیر خطی وریستور با افزایش دمای زینترینگ به طور کلی کاهش می‌یابد.

جدول ۳. ولتاژ آستانه و ضریب غیرخطی با تغییر دمای زینترینگ

ولتاژ آستانه (V/mm)	ضریب غیرخطی α	دمای زینترینگ ($^{\circ}\text{C}$)
۲۷۰	۴۰	۱۰۵۰
۲۵۵	۴۵	۱۱۰۰
۱۹۵	۳۶/۳	۱۲۰۰
۱۸۲	۲۵/۲	۱۳۰۰

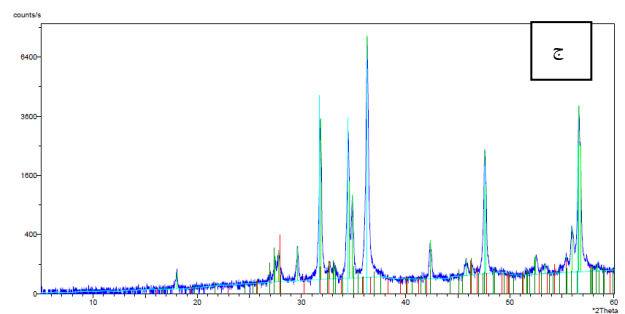
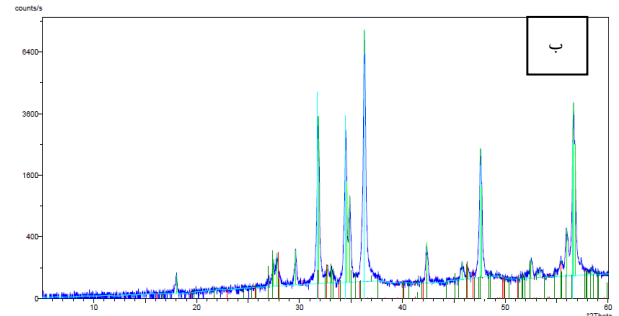
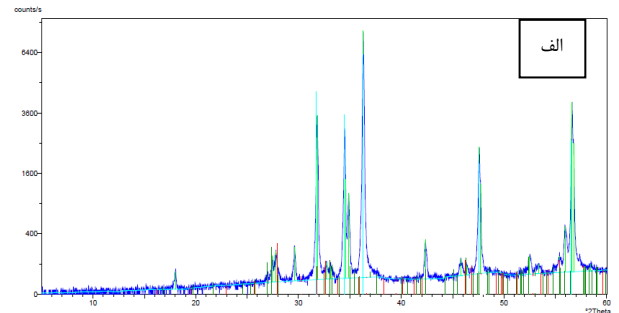
۴- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر به بررسی رفتارهای هدایتی وریستور با فرمول شیمیایی matsuka در دماهای زینترینگ مختلف پرداختیم. با افزایش دمای زینترینگ اندازه دانه از ۱/۴۱ به ۳/۸۲ میکرومتر افزایش می‌یابد و دانسیته وریستورها از ۵/۹ به ۵/۵ گرم بر سانتی مترمکعب کاهش می‌یابد. با افزایش دمای زینترینگ اکسید بیسموت از مرز دانه خارج شده و به فاز اسپینل تبدیل می‌گردد. از بین رفتن فاز غنی از بیسموت که به عنوان عایق الکتریکی عمل می‌کند؛ موجب افت خواص الکتریکی وریستورها می‌گردد. از طرفی افزایش دمای زینترینگ موجب تبخیر اکسید بیسموت می‌شود بنابراین دانسیته وریستور کاهش می‌یابد و تخلخل‌ها در وریستور افزایش می‌یابد که این امر موجب کاهش پایداری در وریستور می‌گردد.

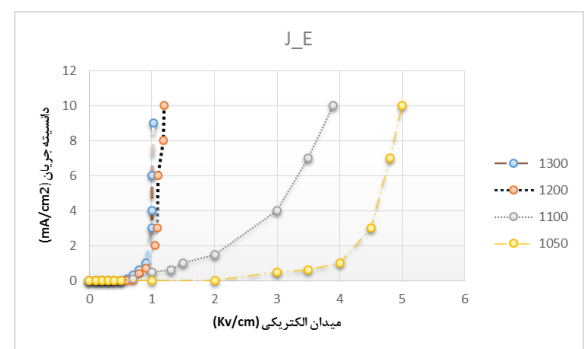
۵- مراجع

- [1] Chong Phui Fah, John Wang, "Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", Solid State Ionics 132 (2000) 107–117.
- [2] Mohammad Reza Meshkatodini, "Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics", InTechOpen, 2011
- [3] Arman Sedghi and Nastaran Riyahi Noori, "Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured

این امر بدان علت است که با افزایش دمای زینترینگ رشد دانه‌ها افزایش و در نتیجه ولتاژ شکست کاهش می‌یابد.



شکل ۳- XRD وریستورها. (الف) ۱۳۰۰، (ب) ۱۲۰۰، (ج) ۱۱۰۰



شکل ۴. دانسیته‌های جریان به عنوان تابعی از میدان‌های الکتریکی به کار رفته برای دماهای زینترینگ مختلف

برای ارزیابی ضریب غیر خطی (α) وریستورها با دماهای زینترینگ متفاوت از معادله ۱ استفاده می‌شود.



ششمین کنفرانس ملی مهندسی برق و الکترونیک ایران

دانشگاه آزاد اسلامی گناباد - ۲۹:۲۸ و ۳۰ مرداد ماه ۱۳۹۳



- [7] A. Sinba and B.P Sharma, "morel runte for preparation of high voltage varistor powder", *mat.resa.Bull*, 32, (1997) 157.
- [8] Matsuka, M., "Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades". *Ceram.Trans.*, 1982,3, 3-2
- [9] Hai Joon Lee, Chang Do Kim, Sun Hee Kang and Ill Won Kim, "Influence of Sintering Temperature on Conduction Behaviors for CoO- and ZnO- Doped SnO₂ Varistor Ceramics", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, No. 6, December 2006, pp. 2423_2427
- from micro and nano ZnO powder", *Journal of Ceramic Processing Research*. 12 (2011) 752-755.
- [4] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", *Jpn.J. Appl. Phys.* 10 (1971) 736.
- [5] K. Eda, "Zinc oxide varistors, *IEEE Elctr*". *Insul. Mag.* 5 (1989) 28.
- [6] T.R.N. Kutty, S. Ezhilvalavan, "The influence of Bi O non- 2 3 stoichiometry on the nonlinear property of ZnO varistors", *. Mater. Chem. Phys.* 38 (1994) 267.