

تأثیر فشار سنتز بر رفتار الکتروفیزیکی واریستورهای ترکیبی اکسیدروی-پنتااکسیدوانادیم-پلیمر

جعفرپور، سمانه؛ محمدی عارف، ساجده؛ بیدادی، حسن

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز

چکیده

واریستورهای کامپوزیتی اکسیدروی-پنتااکسیدوانادیم-پلیمر با روش پرس گرم در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشارهای مختلف 20 MPa ، 40 MPa ، 60 MPa و 80 MPa سنتز شدند. سپس تأثیر فشار سنتز بر میکروساختار و خواص الکتروفیزیکی آنها بررسی شد. مطالعه مشخصه‌ی "جریان - ولتاژ" نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش فشار سنتز، جریان نشتی افزایش می‌یابد. همچنین، کاهش ولتاژ شکست، ضریب غیر خطی، ارتفاع سد پتانسیل و مقاومت الکتریکی نواحی خطی، نتیجه‌ی از افزایش فشار سنتز است. افزایش در فشار سنتز منجر به افزایش مساحت حلقه‌ی هیستریزس شده و طول عمر واریستور کاهش می‌یابد. بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها نمایانگر کاهش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها و فاصله‌ی دانه‌ها با افزایش فشار سنتز است.

Effect of sintering pressure on electrophysical properties of ZnO-V₂O₅-Polymer composite varistors

Jafarpour, Samaneh; Mohammadi Aref, Sajedah; Bidadi, Hassan

University of Tabriz, Faculty of Physics, Tabriz, Iran

Abstract

ZnO-V₂O₅-polymer composite varistors were prepared using hot pressing method at a temperature of 130 °C and four different pressures, i.e., 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa 80 MPa. Then, the effect of sintering pressure on their microstructure and electrical properties was investigated. Study of (I-V) characteristics of the samples clearly shows that any increase of sintering pressure results in leakage current increases. Moreover, it is observed that by increasing sintering pressure, breakdown voltage, non-linear coefficient, potential barrier height and electrical resistance of linear areas decrease. Increasing sintering pressure leads to increase of hysteresis loops; as a result, lifetime of varistors decreases. SEM micrographs of samples show that with the increase of sintering pressure, both average grain size and their distances decrease.

PACS No. 6835

رشد سریع صنعت الکترونیک و قطعات الکترونیکی در مقیاس میکرو و هزینگی بالای ساخت قطعات، دغدغی حفاظت از آنها

مقدمه

الکتروفیزیکی و اریستورهای ZnO-V₂O₅ Polymer بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

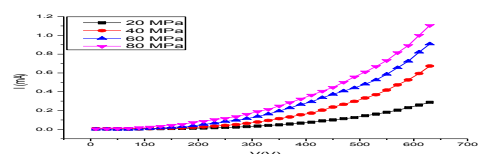
برای تهیه نمونه‌ها از اکسیدروی، پلی‌آنیلین‌آلاییده، پلی‌اتیلن با چگالی بالا و پنتاکسیدوانادیم استفاده شده است. جهت آماده سازی مواد اولیه، ابتدا پلی‌آنیلین به رنگ سبز زمردی و به صورت پودری سنتز شد [۶]. اکسیدروی در هاون آسیاب شد تا کاملاً پودر شود و در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا رسانندگی آن به مقدار مطلوب برسد. تمام مواد اولیه با الک شماره مش ۲۰۰ غربال شدند تا قطر ذرات تشکیل دهنده کوچکتر از ۷۴ میکرون گردد. براساس مطالعات قبلی، یک واریستور کامپوزیتی خوش رفتار زمانی ساخته می‌شود که اکسیدروی، پلی-آنیلین، پلی‌اتیلن و پنتاکسیدوانادیم به ترتیب با درصد جرمی ۰/۸۵، ۰/۵، ۰/۵، ۰/۵ ترکیب شوند. مواد اولیه در یک آسیاب گلوله‌ای به مدت ۳۶ ساعت مخلوط شدند تا از نظر توزیع ذرات یکنواخت شوند. نمونه‌ها به روش پرس گرم با استفاده از قالبی با قطر ۱۰ میلی‌متر در دمای سنتز ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، تحت فشارهای سنتز مختلف ۲۰ MPa، ۴۰ MPa، ۶۰ MPa، ۸۰ MPa تهیه شدند. سپس نمونه‌های تهیه شده از نظر شکل ظاهری مانند یکنواختی ضخامت، یکنواختی رنگ، نداشتن ترک و ... با یک میکروسکوپ نوری بررسی شدند. برای مطالعه خواص الکتریکی، نمونه بین ۲ الکتروود مسی با قطر ۶ میلی‌متر قرار داده شد و با اعمال ولتاژ مستقیم به نمونه، جریان گذرنده از آن اندازه‌گیری گردید. دقت اندازه‌گیری ولت‌متر ۱ ولت و برای آمپر متر ۰,۰۰۱ میلی‌آمپر است. سپس، با افزایش ولتاژ به بالاتر از ولتاژ شکست و کاهش آن به صفر، حلقه هیستریزس نمونه‌ها رسم شد. برای بررسی خواص ساختاری پودر تهیه کننده نمونه‌ها از پراش اشعه‌ی X استفاده شد. طیف اشعه‌ی X توسط دستگاه D500X-ray, Siemens CU-K_α radiation موجود در دانشگاه تبریز تهیه شد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از تصاویر SEM گرفته شده توسط

در برابر ولتاژهای گذرا را افزایش داده است. یکی از راهکارهای مناسب جهت این حفاظت، استفاده از تثبیت کننده ولتاژ با ویژگی "جریان-ولتاژ" غیر خطی است. این نوع از تثبیت کننده-های ولتاژ واریستور نام دارد که به صورت یک مقاومت موازی در مدار قرار داده می‌شود و جریان شدیدی را که در اثر ولتاژ بالا به وجود می‌آید تغییر جهت داده و از عبور آن از قسمت‌های حساس مدار جلوگیری میکند [۲-۱]. واریستورهای اکسیدروی به خاطر رفتار "جریان-ولتاژ" غیرخطی و قابلیت جذب انرژی بالا کاربرد زیادی در حفاظت مدارهای حساس دارند. تاثیرافزودن ناخالصی‌های مختلف بر ویژگی‌های واریستوری مانند ضریب غیرخطی، ولتاژ-شکست و ریزساختار واریستورها، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. اخیراً، در واریستورهای اکسیدروی به جای استفاده از اکسیدهای کاتیونی مانند Bi₂O₃، CoO و Pr₆O₁₁ به عنوان مولد رفتار غیرخطی، از یک ماده جایگزین با ویژگی‌های خاص به نام پنتاکسیدوانادیم استفاده می‌کنند. استفاده از پنتاکسیدوانادیم به عنوان ماده‌ی افزودنی حتماً بر خواص الکتروفیزیکی واریستور و ریز ساختار آن از جمله اندازه‌ی دانه‌ها، فاصله دانه‌ها و نحوه‌ی توزیع دانه‌ها تاثیر دارد. مطالعه بر روی سرامیک‌های بر پایه ZnO-V₂O₅ هنوز از بسیاری از لحاظ در مراحل اولیه است [۴]. جهت تسهیل فرآیند ساخت واریستورها و بهینه سازی رفتار الکتریکی آنها، از کامپوزیت کردن اکسیدروی با پلیمرها استفاده می‌شود. مطالعات انجام یافته نشان می‌دهد که حضور دو نوع پلیمر رسانا و گرمانرم در ترکیب برای افزایش کیفیت واریستورها موثر است. پلی‌آنیلین، به عنوان یک پلیمر رسانا، به تنهایی رفتار الکتریکی کاملاً اهمی دارد؛ در حالی که پلیمر گرمانرم پلی‌اتیلن عایق است. در حالت کلی پلی‌آنیلین مولد رفتار غیرخطی واریستور است و پلی‌اتیلن باعث افزایش استحکام مکانیکی و کاهش جریان نشتی واریستور می‌گردد [۵]. تاثیر افزودن همزمان پلیمر و پنتاکسیدوانادیم بحثی است که تاکنون در کارهای پژوهشی به آن پرداخته نشده است. از طرفی وابستگی رفتار واریستورها به شرایط تهیه‌ی آنها باعث می‌شود که پارامترهای زیادی در مورد آنها قابل مطالعه باشد. یکی از فاکتورهای اصلی در ساخت واریستورها فشار سنتز است. در این کار تجربی تاثیر فشار سنتز بر خواص

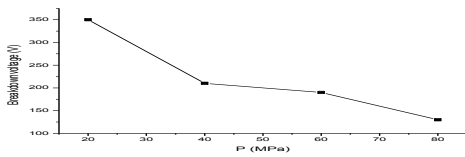
دستگاه TESCAN MIRA3 موجود در دانشگاه تبریز استفاده شده است.

نتایج و بحث

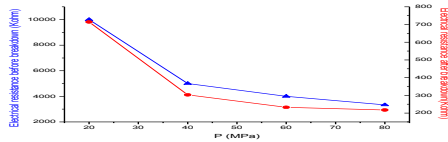
اولین اثر مشهود افزایش فشار سنتز بر واریستورهای کامپوزیتی، بهبود پایداری مکانیکی آنهاست. در واقع با افزایش فشار، در دمای بالا، ذرات پودری با استحکام بیشتری بهم می‌چسبند. رفتار "جریان-ولتاژ" کامپوزیت‌های اکسیدروی-پنتاکسید وانادیم-پلی-آنیلین-پلی‌اتیلن از نوع غیرخطی واریستوری است. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، قبل از ولتاژ شکست جریان نشتی کم بوده و قابل چشم‌پوشی است. اما، بعد از ناحیه‌ی شکست، جریان عبوری از واریستور به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. بررسی رفتار "جریان-ولتاژ" نمونه‌های ساخته شده در فشارهای سنتز مختلف نشان می‌دهد که با افزایش فشار سنتز، ولتاژ شکست کاهش می‌یابد (شکل ۲). مشاهده می‌شود که در فشارهای پایین، تاثیر افزایش فشار سنتز بر کاهش اندازه ولتاژ شکست بیشتر بوده و با حرکت به سمت فشارهای بالا این اثر کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار سنتز، مقاومت الکتریکی در ناحیه‌ی خطی پیش از شکست و نیز در ناحیه خطی بعد از شکست کاهش می‌یابد (شکل ۳). در مورد اندازه مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در نواحی خطی قبل و بعد از شکست نیز مشاهده می‌شود که شیب کاهش ابتدا تند بوده و با افزایش فشار، این شیب کاهش می‌یابد. پیش بینی می‌شود که با افزایش بیشتر فشار، تابعیت مقاومت از آن، هم در ناحیه پیش از شکست و هم در ناحیه بعد از شکست، حذف شود. تابعیت جریان واریستور از ولتاژ آن در ناحیه غیرخطی به صورت رابطه $I = kV^\alpha$ می‌باشد. ضریب غیر خطی α که یک پارامتر بسیار مهم در تعیین کیفیت واریستورها و زمان پاسخ آن‌ها می‌باشد، شیب نمودار $(\ln I - \ln v)$ در ناحیه‌ی غیرخطی، است. ملاحظه می‌شود که با افزایش فشار سنتز، ضریب غیر خطی یک رفتار کاهشی تقریباً خطی دارد (شکل ۴).



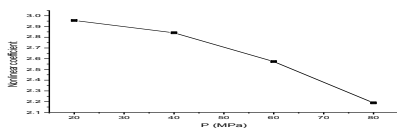
شکل ۱: منحنی "جریان-ولتاژ" نمونه‌های تهیه شده در فشارهای سنتز مختلف.



شکل ۲: تغییرات ولتاژ شکست بر حسب فشار سنتز.



شکل ۳: مقاومت الکتریکی نمونه‌های واریستوری سنتز شده در فشارهای مختلف در نواحی قبل و بعد از شکست.

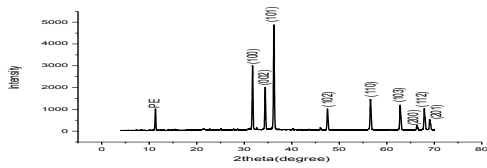


شکل ۴: ضریب غیر خطی نمونه‌های واریستوری بر حسب فشار سنتز.

رفتار غیرخطی واریستورهای اکسیدروی، در واقع یک نمودار ماکروسکوپی از ریزساختار ویژه این مواد کامپوزیتی است که شامل دانه‌ها و مرزهای بین دانه‌ای است. در نواحی تماس بین دانه‌های مجاور، سدهای پتانسیل وجود دارند. دلیل تشکیل این سدهای پتانسیل به تغییر شکل نوارهای انرژی نیمه‌رسانا در اثر میدانی که توسط ناخالصی‌های باردار و نیز نقص‌هایی که در مرزهای بین بلوری به وجود می‌آیند، مربوط می‌شود. این رفتار با توجه به نظریه سد شاتکی قابل توجه است [۸-۷]. در سازو کار هدایت از نوع شاتکی از مدل بیانارو استفاده می‌شود:

$$j = AT^2 \exp[(\beta E^{0.5} - \phi_B) / kT]$$

که در آن A و β ثابت، T دما، E میدان الکتریکی، ϕ_B ارتفاع سد پتانسیل و k ثابت بولتزمن می‌باشد. برای محاسبه‌ی ϕ_B ، کافی است عرض از مبدا نمودار $(\ln I - V^{0.5})$ در یک دمای ثابت محاسبه شود. ملاحظه می‌شود که با افزایش فشار سنتز، ارتفاع سد پتانسیل به صورت تقریباً خطی کاهش می‌یابد (شکل ۵). فرسایش یک واریستور، موضوع مهمی است که مستقیماً روی طول عمر واریستور اثر می‌گذارد. بر طبق مطالعات موجود، دو احتمال برای فرسایش یک واریستور وجود دارد. وقتی جریان نشتی واریستور زیاد است، پدیده گرمایش ژول نقش اساسی در فرسایش آن ایفا می‌کند. زیاد شدن جریان نشتی باعث افزایش دمای کار واریستور ($Q = RI^2t$)



شکل ۸: تصویر XRD پودراولیه.

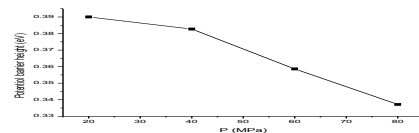
نتیجه گیری

فشار سنتز یکی از پارامترهای مهم و اساسی است که ویژگی‌های الکتروفیزیکی یک واریستور را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهد. از تصاویر SEM واضح است که افزایش فشار سنتز، کاهش اندازه متوسط دانه‌ها و همچنین نزدیک شدن دانه‌ها به هم را به دنبال دارد. در نتیجه، افزایش فشار سنتز به کاهش ضریب غیر خطی، کاهش ولتاژ شکست، کاهش مقاومت نواحی خطی، و کاهش ارتفاع سد پتانسیل در کنار افزایش جریان ناشی می‌انجامد. از طرفی، افزایش فشار سنتز منجر به افزایش مساحت منحنی هیستریزس و کاهش طول عمر واریستور می‌شود.

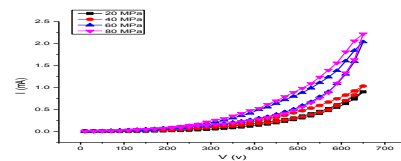
مرجع‌ها

- [۱] M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 736-746, 1971.
- [۲] ساجده محمدی عارف، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده فیزیک (۱۳۸۶).
- [۳] Ji-le, Li, Guo-hua Chen, and Chang-lai Yuan. "Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO- based varistor ceramics", *Ceram. Int.* **39**, 3 (2013) 2231-2237.
- [۴] H. H. Hng, K. Y. Tse "Effects of MgO doping in ZnO - 0.5 mol% V₂O₅ varistors", *Ceram Int.* **34** (2008) 1153_ 1157.
- [۵] محمد غفوری، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه تبریز، دانشکده فیزیک (۱۳۹۳).
- [۶] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polymer Journal*, **30** (1989) 2305 - 2311.
- [۷] Y. S. Lee, T. Y. Tseng, "Phase identification and electrical properties in ZnO - glass varistors" , *Journal of the American ceramic society*, **75**, 1636 - 1640, 1992.
- [۸] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, R. Goyal, "In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition" , *Bulletin of Materials Science*, **31**, 573 - 577, 2008.
- [۹] J. Tauc , "Amorphous and liquid semiconductors", *plenum press New York*, 1974.
- [۱۰] E. Davis, N. Mott, "conduction in non- crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", *philosophical Magazine*, **22**, 0903 - 0922, 1970.

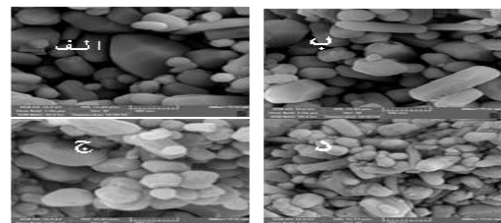
می‌شود. گرما به سادگی پارامترهای الکتریکی مانند مقاومت بین دانه‌ای را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۹]. دلیل دیگر برای وجود پسماند، وجود ممان‌های دو قطبی الکتریکی و پاسخ آنها به میدان الکتریکی است [۱۰]. منحنی‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده در فشارهای سنتز مختلف که در شکل ۶ نشان داده شده است، نشان می‌دهد با افزایش فشار سنتز، مساحت منحنی‌ها افزایش می‌یابد در نتیجه اتلاف افزایش می‌یابد و طول عمر واریستور کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتایج مربوط به جریان ناشی در تطابق است. با توجه به تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۷ مشاهده می‌شود که با افزایش فشار سنتز، اندازه متوسط دانه‌ها کاهش می‌یابد و دانه‌ها به هم نزدیک‌تر می‌شوند. در نتیجه مسیر متوسطی که حاملین بار بین دو مرز طی می‌کنند کاهش می‌یابد که این امر به کاهش مقاومت قبل از شکست و افزایش جریان ناشی می‌انجامد. همچنین با کاهش فاصله بین دانه‌ها ارتفاع سد پتانسیل کاهش می‌یابد که منجر به تونل زنی راحت‌تر حاملها و کاهش ولتاژ شکست می‌شود. طیف پراش اشعه ایکس تهیه شده بر این واقعیت تاکید دارد که در ساختار نهایی، ماده‌ی ترکیبی جدیدی وجود نداشته و مخلوط شدن خاص مواد اولیه منجر به این رفتار غیرخطی شده است (شکل ۸).



شکل ۵: تغییرات ارتفاع سد پتانسیل بر حسب افزایش فشار سنتز.



شکل ۶: حلقه‌ی هیستریزس نمونه‌های تهیه شده در فشارهای سنتز مختلف.



شکل ۷: تصویر SEM نمونه‌های تهیه شده (الف) در فشار ۲۰ MPa، (ب) در فشار ۴۰ MPa، (ج) در فشار ۶۰ MPa، (د) در فشار ۸۰ MPa.