

## بررسی رفتار الکتروفیزیکی و اریستورهای ترکیبی اکسیدروی-پتاکسیدوانادیم-پلیمر به صورت

### تابعی از دمای سنتز

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

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز ، بلوار ۲۹ بهمن ، تبریز

### چکیده

برای بررسی اثر دمای سنتز بر میکروساختار و خواص الکتریکی و اریستورهای کامپوزیتی اکسید روی-پتاکسیدوانادیم-پلیمر، چهار نمونه با روش پرس گرم در دماهای سنتز مختلف، تحت فشار ثابت ۶۰ مگاپاسکال، تهیه شدند. مطالعه‌ی مشخصه‌ی "جریان-ولتاژ" نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز، جریان ناشی افزایش می‌یابد. همچنین این افزایش به کاهش ولتاژ شکست، ضریب غیر خطی، ارتفاع سد پتانسیل و مقاومت الکتریکی نواحی خطی منجر می‌شود. کاهش مساحت حلقه‌ی هیستریزس، اندازه‌ی متوسط دانه‌ها و فاصله‌ی دانه‌ها از نتایج مهم دیگر افزایش دمای سنتز است.

## Study of electrophysical properties of ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Polymer composite varistors as a function of sintering temperature

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

University of Tabriz, Faculty of Physics, Tabriz, Iran

### Abstract

To study the effect of sintering temperature on microstructure and electrical properties of ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-polymer composite varistors, four samples were prepared using hot pressing method at different sintering temperatures and a pressure of 60 MPa. Investigation of (I-V) characteristics of the samples clearly shows that with the increase of sintering temperature, leakage current increases. This increment also results in decrement of breakdown voltage, non-linear coefficient, potential barrier height and electrical resistance of linear areas. The other important consequences of sintering temperatures increase are shrinkage of hysteresis loop, reduction of average grain size and distance of grains, as well.

PACS No. 6835

### مقدمه

سدهای بین دانه‌ای، مشخصه "جریان-ولتاژ" غیرخطی و قابلیت جذب انرژی بالایی دارند [۵]. سدهای پتانسیل که سد شاتکی نامیده می‌شوند، حامل‌های بار را با کاهش تحرک آنها و همچنین با افزایش مقاومت نسبی دانه‌ها متوقف می‌سازند. اعمال میدان الکتریکی، حامل‌های بار را وادار به تونل‌زنی از سد پتانسیل می‌نماید [۶]. جهت تسهیل فرایند پخت و اریستور و بهینه‌سازی رفتار الکتریکی آن، از کامپوزیت کردن اکسیدروی با مواد پلیمری استفاده می‌شود. پلی‌آنیلین به تنهایی رفتار الکتریکی کاملاً اهمی دارد و

رفتار غیرخطی بسیاری از اکسیدهای سرامیکی در مقابل افزایش جریان یا ولتاژ، پدیده‌ای است که کاربرد گسترده‌ای در ساخت و اریستورها، دستگاه‌های نیمه‌رسانا و سنسورهای گازی دارد [۲-۱]. و اریستورهای اکسیدروی، به دلیل داشتن خواص ساده و متمایز به طور گسترده برای محافظت مدارها و قطعات الکترونیکی در برابر جریان‌های گذرا و فوق ولتاژها استفاده می‌شوند [۳-۴]. و اریستورهای اکسیدروی به خاطر طبیعت بس بلور و تعداد زیاد

دمای سنتز مختلف ۷۰ و ۹۰ و ۱۱۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. برای مطالعه‌ی خواص الکتریکی، نمونه بین دو الکترود مسی به 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. همچنین با افزایش ولتاژ به بالاتر از ولتاژ شکست و کاهش آن به صفر، حلقه‌ی هیستریزس نمونه‌ها رسم شد. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها، از طیف پراش اشعه‌ی X گرفته‌شده توسط دستگاه D500X-ray, siemens CU-K $\alpha$  radiation موجود در دانشگاه تبریز تهیه شد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از تصاویر SEM گرفته شده توسط دستگاه TESCAN MIRA3 موجود در دانشگاه تبریز استفاده شد.

### نتایج و بحث

بررسی شکل ظاهری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز و نزدیک شدن به دمای ذوب پلی‌اتیلن، استحکام مکانیکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد مشخصه‌ی "جریان-ولتاژ" یک واریستور دارای سه ناحیه‌ی پیش از شکست، شکست یا ناحیه‌ی غیرخطی، بعد از شکست می‌باشد. در ناحیه‌ی غیرخطی که مهمترین ناحیه می‌باشد، رفتار الکتروفیزیکی واریستور با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

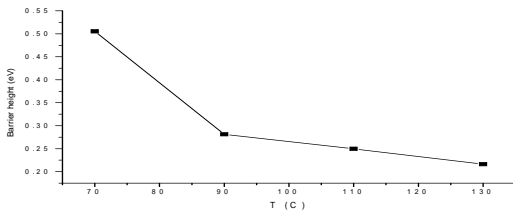
$$I=KV^{\alpha} \quad (1)$$

در این رابطه،  $\alpha$  ضریب غیرخطی و  $K$  یک ثابت است [۱۰]. همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد با افزایش دمای سنتز، جریان نشی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. پیش بینی می‌شود که نمونه‌های با جریان نشی بالاتر، طول عمر کمتری داشته باشند. ولتاژ شکست واریستورهای مورد مطالعه، با افزایش دمای سنتز مطابق شکل ۲ کاهش می‌یابد. همچنین، شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز، ضریب غیر خطی نمونه‌ها به صورت خطی کاهش می‌یابد. این ضریب از طریق شیب منحنی  $(\ln I - \ln V)$  محاسبه می‌شود. همچنین، محاسبه مقاومت الکتریکی در نواحی خطی قبل و بعد از

واریستورهای ساخته شده از اکسیدروی-پلی‌اتیلن استحکام مکانیکی ضعیفی داشته و بسیار شکننده هستند. یکی از راهکار-های غلبه بر این ضعف، استفاده از پلیمرهای گرم‌نرم در ساختار واریستور است. پلی‌اتیلن یکی از انواع این پلیمرهاست که بدلیل داشتن دمای ذوب مناسب، بسیار مورد توجه است. پلی‌اتیلن کاملاً عایق است و اگر به تنهایی به عنوان فاز بین دانه‌ای استفاده شود، سد پتانسیل بزرگ بوده و امکان تونل‌زنی حامل‌ها وجود نخواهد داشت [۷]. اخیراً در واریستورهای اکسیدروی از اکسیدوانادیم به عنوان ماده‌ی افزودنی استفاده می‌شود. سرامیک‌های بر پایه‌ی  $ZnO-V_2O_5$  به مواد افزودنی و فرآیند پخت خاص نیاز دارند تا رفتار غیر خطی بهتری ارائه دهند. بررسی تاثیر فرایند پخت روی خواص الکتریکی و پایداری سرامیک‌های واریستوری ساخته شده با ترکیب مشخص، ضروری است [۸]. تاثیر افزودن همزمان پلیمر و  $V_2O_5$  بحثی است که تاکنون در کارهای پژوهشی به آن پرداخته نشده است از طرفی وابستگی رفتار واریستورها به شرایط تهیه آنها باعث می‌شود که پارامترهای زیادی در مورد آنها قابل بررسی باشد. در این کار تجربی، تاثیر دمای سنتز بر میکروساختار و خواص الکتروفیزیکی واریستورهای  $ZnO-V_2O_5$ -Polymer بررسی شده است.

### مواد و روش‌ها

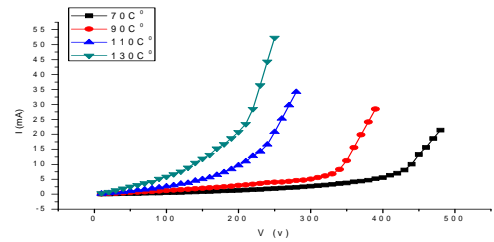
برای تهیه‌ی نمونه‌ها از اکسیدروی، پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن با چگالی بالا و پنتا اکسید وانادیم استفاده شده است. جهت آماده سازی مواد اولیه ابتدا پلی‌اتیلن به رنگ سبز زمردی و به صورت پودری سنتز شد [۹]. سپس اکسیدروی در هاون آسیاب شده و به مدت دو ساعت تحت دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. تمام مواد با الک شماره مش ۲۰۰ غربال شدند تا قطر ذرات آن‌ها کوچکتر از ۷۴ میکرون گردد. یک واریستور کامپوزیتی خوش رفتار زمانی ساخته می‌شود که اکسید روی، پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن و پنتا اکسید وانادیم به ترتیب نسبت ۷۹٪، ۸٪، ۸٪ و ۵٪ ترکیب شوند. مواد ترکیب شده 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 mm تحت فشار پرس ثابت ۶۰MPa در چهار



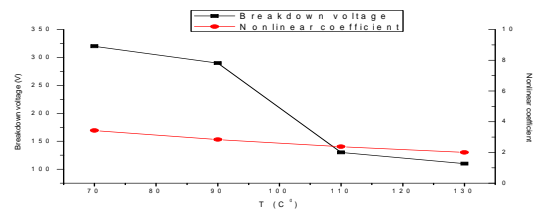
شکل ۴: تغییرات ارتفاع سد پتانسیل با افزایش دمای سنتز.

در طول مدت زمان کاری، یک واریستور ممکن است تحت شرایط مختلفی مانند فوق ولتاژ یا رطوبت قرار گیرد که همه ی این عوامل روی طول عمر و کارکرد بهینه ی آن اثر می گذارد. یکی از روش های تخمین کیفی طول عمر واریستور بررسی مساحت منحنی پسماند است، هر چه مساحت منحنی پسماند بزرگتر باشد اتلاف انرژی آن بیشتر بوده و طول عمر آن کمتر است. منحنی های پسماند نمونه های تهیه شده در دماهای سنتز مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش دمای سنتز مساحت منحنی ها کاهش می یابد. بنابراین، طول عمر واریستور افزایش می یابد. مکانیسم پسماند این گونه است که با اعمال میدان و افزایش آن دو قطبی ها به تدریج در راستای میدان آرایش می یابند. ولی با کاهش میدان الکتریکی، تعدادی از دو قطبی ها به علت وجود ناکاملی های بلوری همچنان در راستای میدان الکتریکی باقی می ماندند. تعداد دو قطبی های باقی مانده در راستای میدان مسئول به وجود آمدن پسماند هستند. رفتار متفاوت نمونه ها در دماهای سنتز مختلف با استفاده از تصاویر SEM قابل توجه است. این تصاویر ساختار نمونه ها از نظر نحوه ی توزیع دانه ها، اندازه ی دانه ها و فاصله ی آن ها را نشان می دهد (شکل ۶). پلی آنیلین و پتاکسید وانادیم مسئول رفتار غیر خطی نمونه ها هستند و پلی اتیلن موجب استحکام بخشیدن به نمونه ها می شود. ملاحظه می شود که با افزایش دمای سنتز، اندازه ی متوسط دانه ها کاهش می یابد. یعنی دمای سنتز می تواند تاثیر قابل ملاحظه ای روی اندازه ی دانه ها داشته باشد. همچنین با افزایش دمای سنتز، پلی اتیلن به دمای ذوب خود نزدیک می شود و حالت خمیری پیدا می کند و باعث می شود که دانه های اکسیدروی بهتر بتوانند داخل ماتریس پلیمری حرکت کنند و به همدیگر نزدیک شوند و فاصله ی بین دانه ها کاهش می یابد. در نتیجه با کاهش اندازه ی متوسط دانه ها و

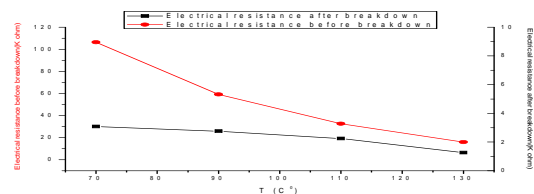
شکست نشان می دهد که با افزایش دمای سنتز مقاومت نمونه ها در هر دو ناحیه کاهش می یابد (شکل ۳).



شکل ۱: منحنی جریان-ولتاژ واریستورهای کامپوزیتی در دماهای سنتز مختلف.



شکل ۲: تغییرات ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی با افزایش دمای سنتز.

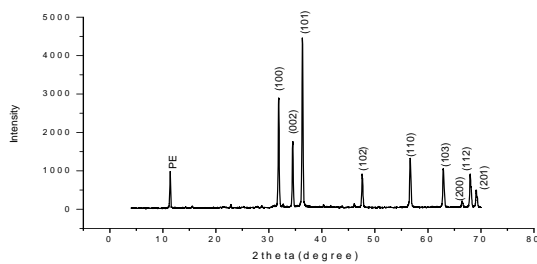


شکل ۳: تغییرات مقاومت نمونه ها در نواحی قبل و بعد از شکست با افزایش دمای سنتز.

برای محاسبه ارتفاع سد پتانسیل، از مدل پیانارو در ساز و کار هدایت از نوع شانکی استفاده شد [۶]. طبق این مدل رابطه ی بین چگالی جریان (j) و میدان الکتریکی (E) از رابطه ی زیر به دست می آید:

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

که در آن A ثابت ریچاردسون و  $\phi_B$  ارتفاع سد پتانسیل و  $\beta$  ثابتی است که به عرض سد پتانسیل وابسته است و T دمای اتاق است. ارتفاع سد پتانسیل نمونه ها که با استفاده از عرض مبدا نمودار ( $\ln I - V^{0.5}$ ) قابل محاسبه است با افزایش دمای سنتز، متناسب با معکوس دما، کاهش می یابد (شکل ۴).



شکل ۷: طیف اشعه‌ی ایکس پودر اولیه تهیه کننده نمونه‌ها

### نتیجه گیری

با افزایش دمای سنتز استحکام مکانیکی نمونه‌ها بهبود می‌یابد. همچنین با افزایش دمای سنتز، ضریب غیر خطی، ولتاژ شکست، مقاومت الکتریکی نواحی خطی و ارتفاع سد پتانسیل کاهش می‌یابد. در مقابل جریان نشتی نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند. همچنین، افزایش دمای سنتز منجر به کاهش مساحت منحنی پسماند شده و طول عمر افزایش می‌یابد. تصاویر SEM نشان می‌دهند که این تغییرات خواص الکتروفیزیکی نمونه‌ها با افزایش دمای سنتز، به علت کاهش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها و کاهش فاصله آن‌ها صورت می‌گیرد.

### مرجع‌ها

[۱] Mahan, Grn D., Lionel M. Levinson, and Herbert R. Philipp. "Theory of conduction in ZnO varistors." *Journal of Applied Physics*, **50.4** (1979): 2799-2812.

[۲] Vanadamme, L. K. J., and J. C. Brugman. "Conduction mechanisms in ZnO varistors", *Journal of Applied Physics*, **51.8** (1980): 4240-4244.

[۳] Xu, Dong, et al. "Sintering process as relevant parameter for Bi2O3 vaporization from ZnO-Bi2O3-based varistor ceramics." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19.6** (2009): 1526-1532.

[۴] XU Dong, SHI Xiao-feng, CHENG Xiao-nong, YANG Juan, FAN Yue-e, YUAN Hong-ming, SHI Li-yi. "Microstructure and electrical properties of Lu2O3-doped ZnO-Bi2O3-based varistor ceramics" [*J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(12).

[۵] Kazuo Eda, "Zinc Oxide Varistor", *IEEE Insulation Magazine*, **5**, 28-41, 1989.

[۶] 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.

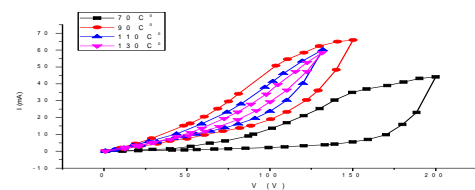
[۷] محمد غفوری، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه تبریز، دانشکده فیزیک (۱۳۹۳).

[۸] Tsai J-K, Wu T-B, "Non -ohmic characteristics of ZnO-V2O5 ceramics", *J Appl Phys*, 1994; 76:4817-22.

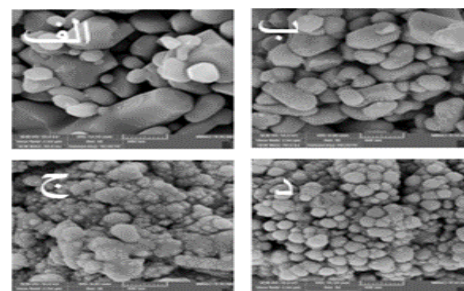
[۹] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *PolymerJournal*, **30**, (1989) 2305 - 2311.

[۱۰] M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 736-746, 1971.

نزدیک شدن دانه‌ها به هم، مسیر متوسطی که حاملین بار بین دو مرز طی می‌کنند، کاهش می‌یابد. این فرایند به کاهش مقاومت قبل از شکست و افزایش جریان نشتی می‌انجامد. این نتیجه با آنچه که از محاسبه‌ی ارتفاع سد پتانسیل به دست آمد در توافق کامل است. تصاویر XRD تهیه شده از پودر اولیه نمونه‌ها در شکل ۷ نشان می‌دهد که شدیدترین پیک‌ها برای اکسید روی است، زیرا بیشترین درصد پودر اولیه را شامل می‌شود و ضعیف‌ترین پیک‌ها که به سختی قابل تشخیص هستند، مربوط به پنتا اکسید وانادیوم است زیرا کمترین درصد پودر اولیه را داراست. همچنین اولین پیک شدید مربوط به پلی اتیلن است، با توجه به اینکه، پلی اتیلن ساختار کریستالی ندارد، برای آن از اندیس میلر استفاده نمی‌شود. در واقع این تصاویر بر این واقعیت تاکید دارند که در ساختار نهایی، ماده ترکیبی وجود نداشته و ریزساختار خاص کامپوزیتی منجر به این رفتار غیرخطی شده است، (شکل ۷).



شکل ۵: منحنی هیستریزس واریستورهای کامپوزیتی در دماهای سنتز مختلف.



شکل ۶: تصویر SEM نمونه‌های تهیه شده (الف) در دمای ۷۰ C<sup>0</sup> (ب) در دمای ۹۰ C<sup>0</sup> (ج) در دمای ۱۱۰ C<sup>0</sup> (د) در دمای ۱۳۰ C<sup>0</sup>