

Влияние фракционного состава оксида цинка (II) на некоторые электрофизические свойства оксидноцинковых варисторов

С.В. Лопаткин¹, В.В. Власов², А.Г. Данилов¹, Б.Г. Данилов¹, М.А. Кручинин²

Рассмотрено влияние размера и поверхности частиц оксида цинка (II) на пропускную способность и градиент (отношение напряжения при токе 1 мА через варистор к высоте варистора) оксидноцинковых варисторов с шестикомпонентной добавкой Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2 . Изучено также влияние ряда параметров процесса приготовления шестикомпонентной добавки на пропускную способность и градиент оксидноцинковых варисторов.

PACS: 84.32.Ff

Ключевые слова: варистор, оксид цинка, вольтамперная характеристика, пропускная способность.

Введение

Большинство промышленных варисторов на данный момент изготавливают на основе оксида цинка (II). Поликристаллический керамический материал тела варистора включает зерна оксида цинка размером от 10 до 20 мкм. Средний размер зерен оксида цинка определяется, в основном, условиями синтеза керамического тела варистора, а именно, температурой и временем синтеза. На размер зерен оксида цинка также влияет химический состав добавок [1, 2]. Установлено, что увеличение температуры и времени синтеза приводит к увеличению среднего размера зерен оксида цинка.

Поскольку нелинейность вольт-амперной характеристики (ВАХ) рассматриваемых варисторов принадлежит к контактному явлению и обусловлена потенциальными барьерами, возникающими вследствие модуляции энергетических зон полупроводника (в нашем случае – оксида цинка) полем заряженных примесей и дефектов, адсорбированных на границе между зернами ок-

сида цинка [3, 4], то размер зерен оксида цинка также влияет на ВАХ варистора.

Принимая во внимание доказанный механизм формирования зерен оксида цинка и межзеренных границ [5, 6], можно предположить, что параметры процесса синтеза будут зависеть от текстурных характеристик (форма, размер частиц) исходного оксида цинка (II). Выявление данной зависимости позволит управлять свойствами варисторов, регулируя параметры синтеза в зависимости от свойств исходных компонентов.

Предварительный анализ литературных данных показывает, что основными электрофизическими параметрами, зависящими от размера зерна оксида цинка, оказываются градиент [4, 7] и пропускная способность [4, 7, 8].

Целью данной работы является исследование влияния размера, формы и поверхности частиц оксида цинка (II) на пропускную способность и градиент оксидноцинковых варисторов с шестикомпонентной добавкой Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2 . Представляет интерес также изучение влияния ряда параметров предварительного измельчения шестикомпонентной добавки на пропускную способность варисторов.

Экспериментальная часть

Методика приготовления

экспериментальных образцов варисторов

Варисторы цилиндрической формы изготавливались по технологии, включающей в себя следующие этапы: смешение исходных компонентов (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2) между собой в планетарной шаровой мельнице в присутствии воды, т.е. получение шестикомпонентной добавки (далее по тексту – добавка), смешение добав-

Лопаткин Сергей Валерьевич, тех. директор.

Данилов Александр Геннадьевич, директор.

Данилов Борис Геннадьевич, гл. инженер.

ООО «Электро Силиконы»/

Россия, 630088, г. Новосибирск, а/я № 279.

Тел.: 8-913-913-19-37. E-mail: lopatkinsv@mail.ru

Власов Виталий Васильевич, тех. директор.

Кручинин Максим Анатольевич, зам. нач. НТО.

ЗАО «Феникс-88».

Россия, 630088, г. Новосибирск, а/я № 279.

Тел.: 8 (383) 344-86-88. E-mail: skobich@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2012 г.

© Лопаткин С.В., Данилов А.Г., Данилов Б.Г., Власов В.В., Кручинин М.А., 2013

ки с оксидом цинка и пластификатором, сушка и фракционирование полученной смеси оксидов металлов, прессование заготовок при давлении 1000 кгс/см^2 , спекание при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе воздуха, нанесение алюминиевых электродов на торцевые поверхности методом электродугового распыления, нанесение изолирующего бокового покрытия (на основе эпоксидной смолы горячего отверждения) на боковые поверхности.

Все готовые экспериментальные образцы варисторов имели следующие размеры: диаметр 42 мм ($\pm 0,5 \text{ мм}$), высота 28 мм ($\pm 0,2 \text{ мм}$). В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт (концентрация после введения $1,5 \%$ масс.).

Всего было изготовлено четыре образца добавки, которые были идентичны по химическому составу и общей массе смешиваемых реагентов, но отличались параметрами работы планетарной мельницы, в которой производилось смешивание. Параметры процесса изготовления образцов добавки указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры изготовления образцов шестикомпонентной добавки

Параметры процесса смешивания	Образец №			
	1	2	3	4
Частота вращения барабанов, об/мин	700	700	700	350
Масса шаров / масса реагентов	1/1	0,75/1	1/2	1/4
Время процесса, мин	5	5	4	4

С каждым из двух образцов оксида цинка (II) и образцом добавки № 1 было изготовлено по одной партии варисторов по двадцать штук в каждой. С образцом оксида цинка № 1 и образцами добавок №№ 2–4 также было изготовлено по одной партии варисторов по 20 шт. в каждой. Далее по тексту для всех вариантов сочетания оксид цинка–добавка приводятся усредненные по двадцати образцам значения электрофизических характеристик варисторов.

Результаты по испытаниям на пропускную способность, согласно [8], выражены в процентном отношении количества варисторов, прошедших испытания, к общему количеству испытанных варисторов.

Методы исследования

образцов оксида цинка (II) и добавки.

Химический анализ исходных образцов оксида цинка (II) проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Удельную поверхность и пористую структуру оксида цинка (II) и образцов добавки определяли на сорбтометре фирмы Quantachrome Corporation

по адсорбции и десорбции азота. Для расчета величины удельной площади поверхности БЭТ, объема пор и распределения пор по размерам использовалась программа Gas Sorption Report Autosorb for Windows for AS-3 and AS-6, Version 1.23.

Фракционный состав оксида цинка (II) и образцов добавки определяли методом лазерного рассеивания на приборе Shimadzu SALD 2101.

Методы исследования

электрофизических свойств варисторов.

В процессе работы исследовались следующие электрофизические параметры варисторов: U_1 – напряжение постоянного тока, при котором через варистор протекает ток 1 мА ; U_{500} – остающееся на варисторе напряжение при протекании импульса тока $8/20 \text{ мкс}$ 500 А ; показатели нелинейности в области малых токов (до 10 мА) α_1 (интервал $0,1\text{--}1 \text{ мА}$) и α_2 (интервал $1\text{--}10 \text{ мА}$). Показатели нелинейности рассчитывались исходя из вольт-амперной характеристики исследуемых варисторов. Также проводились испытания на пропускную способность, согласно [8], при воздействии прямоугольными импульсами тока длительностью 2000 мкс и амплитудой 300 А .

Все параметры определялись в соответствии с [8] на следующих испытательных установках.

1. Испытательная установка переменного и постоянного напряжения до 25 кВ . Предназначена для измерения технических параметров варисторов на переменном и постоянном напряжении, а именно, показателей нелинейности α_1 и α_2 , напряжения U_1 , а также измерения вольт-амперной характеристики варистора в диапазоне тока до 10 мА .

2. Импульсная испытательная установка «ВИ-НИТУ-99». Предназначена для измерения остающегося напряжения на грозовом импульсе тока $8/20 \text{ мкс}$ 500 А или – U_{500} .

3. Испытательная установка «ГРОМ». Установка предназначена для испытаний импульсными токами большой амплитуды, испытаний в рабочем режиме и испытаний по проверке кривой «НАПРЯЖЕНИЕ-ВРЕМЯ».

Результаты и обсуждение

Оксид цинка (II) в технологическом процессе смешивается с другими компонентами, которые могут проходить стадию предварительного смешивания между собой, и пластификатором. Эффективность смешивания или равномерность распределения добавки в результирующей смеси зависит от условий смешивания и исходного фракционного состава как оксида цинка, так и добавки. В дальнейшем смесь компонентов пресс-

суют и спекают в токе воздуха при температурах 1100–1200 °С. В процессе спекания происходит ряд довольно сложных физико-химических процессов, в которых участвуют вещества в различных фазовых состояниях. Оксид цинка (II) в этих процессах участвует в твердом виде [4].

В рамках данной работы были проведены исследования химического, фракционного состава и удельной поверхности частиц исходных образцов оксида цинка (II) с целью выявить взаимосвязь характеристик исходных материалов с ключевыми электрофизическими параметрами варисторов (нелинейность в области малых токов, U_1 , U_{500} , пропускная способность). В качестве исходных образцов оксида цинка (II) были взяты два образца от разных производителей. Все иные параметры технологического процесса изготовления образцов варисторов выдерживались неизменными.

Результаты исследования химического состава образцов оксида цинка (II) приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав исходных образцов ZnO

№ Образца	1	2
Содержание	% масс.	% масс.
ZnO	99,7	99,7
Pb	0,01	0,01
Cd	0,01	0,012
Cu	0,001	0,002
Fe	0,005	0,007
Mn	0,004	0,003

Из приведенных данных видно, что образцы оксида цинка практически не отличаются по химическому составу. Данные электрофизических измерений варисторов полученных с использованием разных образцов оксида цинка, приведены в табл. 3. Здесь в качестве градиента использовалось отношение U_1 к высоте варистора.

Таблица 3

Результаты электрофизических измерений варисторов, полученных на базе исходных образцов исходного ZnO.

№ Образца	1	2
U_1 , В	5700	6250
U_{500} , В	8440	9330
U_1/U_{500}	0,68	0,67
α_1	61	58
α_2	55	52
Градиент, В/см	2035	2232

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что основное различие в свойствах варисторов изготовленных на основе разных образцов оксида цинка состоит в градиенте. Градиент варисторов, изготовленных на основе образца ZnO № 2, примерно, на 10 % выше.

На втором этапе работы были проведены исследования фракционного состава, удельной по-

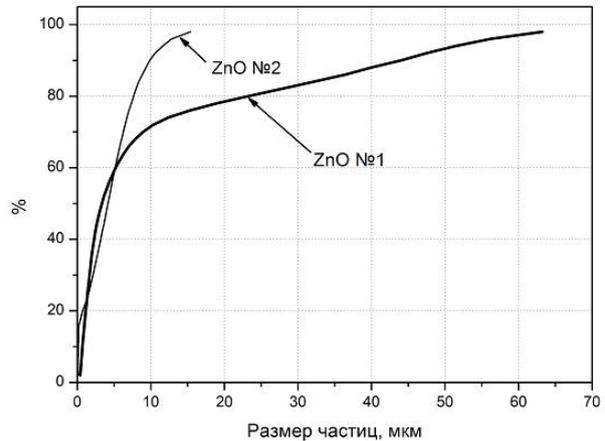


Рис. 1. Фракционный состав исходных образцов оксида цинка (II).

верхности и морфологии частиц исходных образцов оксида цинка (II). Результаты исследования фракционного состава приведены на рис. 1.

На основании полученных данных можно утверждать, что использование более мелкодисперсного оксида цинка при прочих равных условиях увеличивает градиент варисторов. Этот вывод полностью соответствует ранее установленным зависимостям [1, 2]. Практическое значение данного результата состоит в том, что за счет варьирования фракционного состава оксида цинка можно получать варисторы заданного градиента при более низких температурах.

Анализ данных измерения удельной поверхности образцов оксида цинка по методу БЭТ (адсорбция азота) подтверждает предыдущий вывод. Соответствующие данные приводятся в табл. 4.

Поскольку не только фракционный состав оксида цинка влияет на электрофизические свойства варисторов, но и характеристики добавок, то были проведены исследования фракционного состава шестикомпонентной добавки, приготовленной с вариацией условий смешения (см. табл. 1). Результаты приводятся на рис. 2. Из него видно, что с увеличением степени измельчения компонентов добавки (от образца № 4 к образцу № 1, см. табл. 1) увеличивается доля более мелких частиц, что согласуется с данными по удельной поверхности образцов, приведенных в табл. 4. Это приводит к уменьшению градиента соответствующих варисторов при практически неизменных остальных параметрах ВАХ (U_1/U_{500} , α_1 , α_2). Этот вывод согласуется с данными, приведенными в литературе [1, 2].

Для изучения влияния характеристик исходного оксида цинка и шестикомпонентной добавки на пропускную способность варисторов были проведены соответствующие испытания изготовленных варисторов. Результаты приводятся в табл. 4. Наименьший результат показали варисторы.

Зависимость электрофизических свойств варисторов от удельной поверхности исходных образцов ZnO и добавки по БЭТ

№ Образца	ZnO		Добавка			
	1	2	1	2	3	4
Поверхность по БЭТ, м ² /г	2,333	4,687	6,856	6,558	6,012	5,968
U_1/U_{500}	0,68	0,67	0,68	0,68	0,68	0,68
α_1	61	58	61	60	63	59
α_2	55	52	55	54	56	58
Градиент, Вольт/см	2035	2232	2035	1958	1900	1892
% выдержавших испытания на пропускную способность	95	85	95	100	100	100

имеющие наибольший средний градиент, что объясняется большим общим сопротивлением межзеренных границ, количество которых увеличивается с уменьшением размера зерна оксида цинка [7].

Заключение

На основании анализа полученных данных можно заключить, что существует зависимость между фракционным составом исходных образцов оксида цинка (II) и электрофизическими характеристиками варисторов вышеуказанного состава (градиент, остающееся напряжение при 1 мА или 500 А, пропускная способность). Уменьшение удельной поверхности частиц исходного оксида цинка (II), приводит к уменьшению градиента, а также улучшению пропускной способности, при этом никак не влияя на соотношение U_1/U_{500} и на коэффициенты нелинейности в области малых токов. Определить количественную взаимосвязь на данном этапе невозможно из-за недостаточного количества данных, т.к. для экспериментального определения упомянутой зависимости необходима статистически значимая выборка образцов исходного оксида цинка (II).

Показано, что фракционный состав шестикомпонентной добавки (в случае предварительного

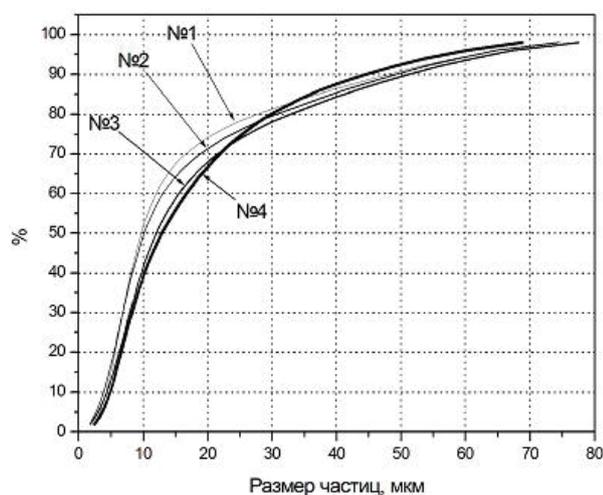


Рис. 2. Фракционный состав образцов шестикомпонентной добавки.

смешивания всех реагентов, кроме оксида цинка) оказывает влияние на градиент и пропускную способность варисторов, не оказывая влияния на соотношение U_1/U_{500} и на коэффициенты нелинейности в области малых токов.

Обнаруженные закономерности позволяют варьировать или оптимизировать определенные технологические параметры в зависимости от свойств исходных реагентов (оксид цинка, добавка), например, температурный режим синтеза. Возможно также изменение важных электрофизических параметров оксидноцинковых варисторов за счет варьирования технологических параметров, например, параметров приготовления шестикомпонентной добавки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Olsson E., Dunlop G.L., Osterlund R. // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V. 7. No. 1. P. 65
2. Wong J. // Journal of Applied Physics. 1980. V. 51. No. 8. P. 4453
3. Greuter F., Blatter G. // Semiconductor Science and Technology. 1990. V. 5. P. 110
4. Глот А.Б. Неомическая оксидная керамика. -Днепропетровск: ДГУ, 1989
5. Inada M.// Japanese Journal of Applied Physics. 1980. V. 19. No. 3. P. 409
6. Eda K. // IEEE Electrical Insulation Magazine. 1989. V. 5. No. 6. P. 28
7. Валеев Н.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. -М.: Энергоиздат, 1983.
8. ГОСТ Р 52725-2007. Ограничители перенапряжений нелинейные для электроустановок переменного тока напряжением от 3 до 750 кВ. Общие технические условия.

Influence of fractional composition of zinc oxide on electrophysical properties of zinc oxide varistors

S.V. Lopatkin¹, V.V. Vlasov², A.G. Danilov¹, B.G. Danilov¹, and M.A. Kruchinin²

¹Electro Silicons, Ltd.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: lopatkinsv@mail.ru

²Fenix, Inc.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: vvv@fenix-88.ru

Studied is the influence of zinc oxide particle size and specific surface area on energy capacity and gradient (the voltage on 1 mA to height of varistor ratio) of zinc oxide varistors with multicomponent additive consisting of Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄, NiO, MnO₂, SiO₂. The influence of some parameters of the process of multicomponent additive production on energy capacity and gradient of zinc oxide varistors was also investigated.

PACS: 84.32.Ff

Keywords: varistor, zinc oxide, current-voltage characteristic, energy capacity.

Bibliography – 8 references

Received December 15, 2012