

УДК 621.315.592.4

## Влияние текстурных характеристик оксида висмута (III) на некоторые электрофизические свойства оксидноцинковых варисторов

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

*Рассмотрено влияние размера, формы и поверхности частиц оксида висмута (III) на некоторые электрофизические свойства варисторов на основе оксида цинка с шестикомпонентной добавкой  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ , в частности, на ряд параметров, характеризующих форму их вольтамперной характеристики. Предложена методика определения пригодности оксида висмута (III) для производства варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$*

PACS: 84.32.Ff

Ключевые слова: варистор, оксид висмута, нелинейность, вольтамперная характеристика.

### Введение

Промышленный варистор на основе оксида цинка имеет нелинейную вольтамперную характеристику (ВАХ) благодаря сложному анизотропному строению поликристаллического керамического материала, который включает зерна оксида цинка и структурированные межзеренные границы сложного химического и фазового состава [1]. Форма ВАХ варистора (как и его основные электротехнические параметры, например, коэффициент нелинейности ВАХ, отношение  $U_1/U_{500}$ ) при этом сильно зависят от состава и структуры дополнительных компонентов [2].

Одним из таких компонентов является оксид висмута (III) [3]. Массовая доля оксида висмута (III) в составе промышленных варисторов самая большая после оксида цинка и составляет не менее 5 % по массе.

**Лопаткин Сергей Валерьевич**, технический директор.

**Данилов Александр Геннадьевич**, директор.

**Данилов Борис Геннадьевич**, главный инженер.

ООО «Электро Силконы».

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

Тел.: 8-913-913-19-3. E-mail: lopatkinsv@mail.ru

**Власов Виталий Васильевич**, технический директор.

**Кручинин Максим Анатольевич**, зам. начальника НТО.

ЗАО «Феникс-88».

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

Тел.: 8 (383) 344-86-88. E-mail: vvv@fenix-88.ru

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2012 г.

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

Нелинейность ВАХ рассматриваемых оксидных варисторов принадлежит к контактными явлениям и связана с межкристаллитными потенциальными барьерами, возникающими вследствие модуляции энергетических зон полупроводника (в нашем случае — оксида цинка) полем заряженных примесей и дефектов, адсорбированных на межкристаллитной границе. Наибольшее влияние на химический и фазовый состав этой границы оказывает именно оксид висмута (III) [2, 3], так как, согласно литературным данным [4], определены четыре основных структурных компонента поликристаллического материала: зерна оксида цинка (ZnO), фаза шпинели состава  $Zn_7Sb_2O_{12}$ , фаза обогащенная  $Bi_2O_3$  сложного состава (кристаллический  $Bi_2O_3$ , пирохлор  $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ , аморфная фаза обогащенная Bi) и межзеренные границы толщиной несколько нанометров. Доказано [1–4], что именно химический и фазовый состав этих границ оказывает очень сильное влияние на форму ВАХ поликристаллического керамического материала варистора, а значит, и на электрофизические свойства варисторов.

Влиянию текстурных характеристик и морфологии частиц исходного оксида висмута (III) на форму ВАХ и некоторые электрофизические параметры варисторов и посвящена данная работа. Основная цель работы — предложить комплекс физико-химических методов и критерии пригодности образцов оксида висмута (III) для использования в производ-

стве оксидно-цинковых варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$ .

При анализе литературных данных [1–4] было установлено, что свойства исходного оксида висмута оказывают наиболее сильное влияние на такие свойства ВАХ варисторов как нелинейность в области малых токов (в нашем случае параметры  $\alpha 1$  и  $\alpha 2$ ) и соотношение  $U_1/U_{500}$ . Также установлено [5], что свойства исходного оксида висмута оказывают сильное влияние на пропускную способность варисторов, при воздействии прямоугольными импульсами тока. Вышеуказанные параметры ВАХ и пропускная способность являются ключевыми для оценки пригодности варисторов к выполнению их прямой функции [6].

### Экспериментальная часть

#### Методика приготовления экспериментальных образцов варисторов

Варисторы цилиндрической формы изготавливались по технологии, включающей в себя следующие этапы: смешение исходных компонентов ( $ZnO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ ) с пластификатором, сушка и фракционирование полученной смеси оксидов металлов, прессование заготовок при давлении  $1000 \text{ кгс/см}^2$ , 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  $42 \pm 0,5 \text{ мм}$  и высоту  $28 \pm 0,2 \text{ мм}$ . В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт (концентрация после введения  $1,5 \%$  по массе).

С каждым из трех образцов оксида висмута (III) было изготовлено двадцать варисторов. Ниже по тексту для каждого образца оксида висмута (III) приводятся усредненные по двадцати образцам значения электрофизических характеристик варисторов. Результаты по испытаниям на пропускную способность согласно [6] выражены в процентном отношении количества варисторов, прошедших испытания, к общему количеству испытанных варисторов.

#### Методы исследования образцов оксида висмута (III)

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

Морфологическую форму частиц оксида висмута (III) контролировали методом растровой сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе марки JSM-6460 LV (Jeol).

Удельную поверхность и пористую структуру оксида висмута (III) 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 висмута (III) 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  $1 \text{ мА}$ ;  $U_{500}$  — остающееся на варисторе напряжение при протекании импульса тока  $500 \text{ А}$  и длительностью  $8\text{--}20 \text{ мкс}$ ; показатели нелинейности в области малых токов (до  $10 \text{ мА}$ )  $\alpha 1$  (интервал  $0,1\text{--}1 \text{ мА}$ ) и  $\alpha 2$  (интервал  $1\text{--}10 \text{ мА}$ ). Показатели нелинейности рассчитывались исходя из вольтамперной характеристики исследуемых варисторов. Также проводились испытания на пропускную способность, согласно [6], при воздействии прямоугольными импульсами тока длительностью  $2000 \text{ мкс}$  и амплитудой  $300 \text{ А}$ .

Все параметры определялись в соответствии с [6] на следующих испытательных установках:

– испытательная установка переменного и постоянного напряжения до  $25 \text{ кВ}$ ; предназначена для измерения технических параметров варисторов на переменном и постоянном напряжении, а именно, показателей нелинейности  $\alpha 1$  и  $\alpha 2$ , напряжения  $U_1$ , и измерения

вольтамперной характеристики варистора в диапазоне тока до 10 мА;

– импульсная испытательная установка «ВИНИТУ-99»; предназначена для измерения остающегося напряжения на грозовом импульсе тока 500 А длительностью 8–20 мкс (т.е.  $U_{500}$ );

– 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 висмута (III) используется в производстве варисторов в твердом порошкообразном виде. В технологическом процессе он сначала смешивается с другими компонентами и пластификатором [7]. Эффективность смешивания или равномерность распределения оксида висмута (III) в результирующей смеси зависит от исходного фракционного состава. В дальнейшем смесь компонентов прессуют и спекают в токе воздуха при высоких температурах. В процессе спекания происходит ряд довольно сложных химических и физико-химических процессов, в которых участвуют вещества в различных фазовых состояниях. Оксид висмута (III) в этих процессах участвует в твердом виде [1]. Из химической кинетики известно [8], что скорость реакции между двумя твердыми веществами прямо пропорциональна величине поверхности соприкосновения этих веществ.

В связи с вышеизложенным были проведены исследования химического, фракционного состава, удельной поверхности и морфологии частиц исходных образцов оксида висмута (III) с целью выявить ключевые параметры, влияющие на нелинейность в области малых токов и соотношение  $U_1/U_{500}$  оксидноцинковых варисторов. Также были проведены испытания варисторов, изготовленных с использованием различных образцов оксида висмута, на пропускную способность по методике, приведенной в [6]. В качестве исходных образцов оксида висмута (III) брались образцы от разных производителей. Все иные параметры технологического процесса изготовления образцов варисторов выдерживались неизменными.

На первом этапе работы были проведены исследования химического состава трех исходных образцов оксида висмута (III). Результаты исследования химического состава приводятся ниже в табл. 1.

Таблица 1

### Химический состав исходных образцов $Bi_2O_3$

№ Образца	1	2	3
Содержание	% масс.	% масс.	% масс.
$Bi_2O_3$	99,9	99,9	99,9
N (общий)	0,02	0,001	0,001
Cl	0,01	0,001	0,001
S	0,005	0,001	0,001
Fe	0,005	0,001	0,003
Ca	0,006	0,003	0,003
Cu	0,004	0,0005	0,001
Na	0,005	0,001	0,004
Pb	0,03	0,002	0,003
Mg	0,004	0,001	0,002

Из приведенных данных видно, что образцы 2 и 3 удовлетворяют категории «ХЧ», согласно [9], а образец 1 категории «Ч», согласно [9]. Образец № 1 выделяется большими концентрациями таких элементов как азот, хлор и свинец.

С учетом данных электрофизических измерений полученных варисторов, приведенных в табл.2, очевидно, что исследования химического состава не могут дать объяснения существенному разбросу параметров исследуемых варисторов.

Таблица 2

### Результаты электрофизических измерений варисторов полученных на базе разных образцов исходного оксида висмута (III)

№ Образца	1	2	3
$U_1$ Вольт	5580	5680	5820
$U_{500}$ Вольт	9200	8980	8560
$U_1/U_{500}$	0,61	0,63	0,68
$\alpha_1$	55	57	75
$\alpha_2$	45	48	68

На втором этапе работы были проведены исследования фракционного состава, удельной поверхности и морфологии частиц исходных образцов оксида висмута (III).

Результаты исследования фракционного состава образцов оксида висмута (III) приве-

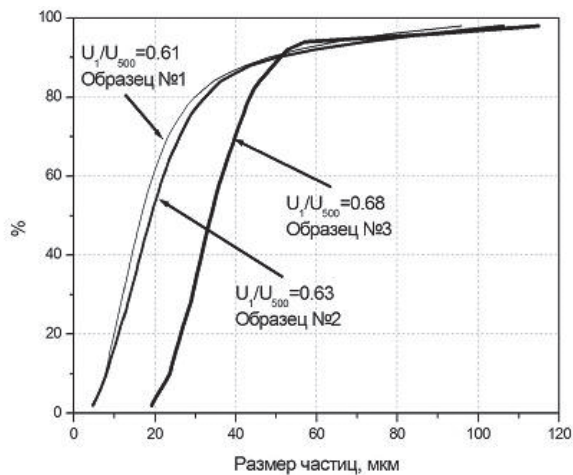


Рис. 1. Фракционный состав исходных образцов оксида висмута (III).

дены на рис. 1. На основании полученных данных можно предположить наличие зависимости между соотношением  $U_1/U_{500}$  и фракционным составом исходного оксида висмута (III). Более широкий разброс частиц по размерам (наличие частиц размером менее 20 мкм в количестве более 60 % — образцы № 1 и № 2) у исходного оксида висмута (III) способствует уменьшению данного соотношения. Тот же вывод справедлив и для коэффициентов нелинейности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (рис. 1, табл. 2)

В табл. 3 приводятся данные по поверхности, рассчитанной по БЭТ (адсорбция по азоту) образцов исходного оксида висмута (III).

Таблица 3

Зависимость соотношения  $U_1/U_{500}$  от поверхности исходных образцов  $Bi_2O_3$  по БЭТ

№ Образца	1	2	3
Поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	0,997	0,697	0,189
$U_1/U_{500}$	0,61	0,63	0,68
$\alpha_1$	55	57	75
$\alpha_2$	45	48	68

Из этих данных видно, что с уменьшением поверхности (рассчитанной по БЭТ) увеличивается соотношение  $U_1/U_{500}$ . В частности, образец № 3, имеющий самую маленькую поверхность по БЭТ по сравнению с другими двумя образцами, имеет самое высокое соотношение  $U_1/U_{500}$ . Следует также отметить, что примерно такая же зависимость наблюдается в случае коэффициентов нелинейности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Максимальные коэффициенты нелиней-

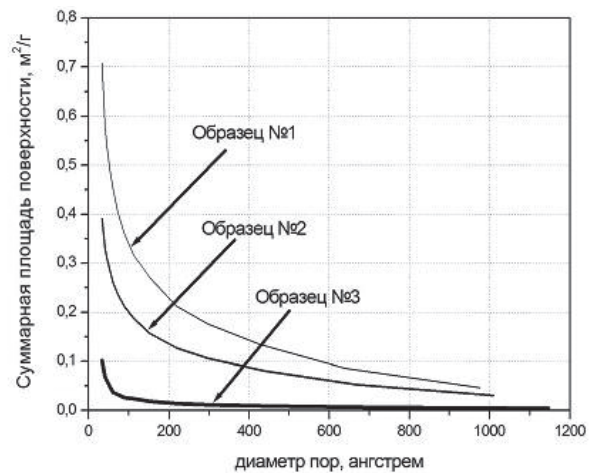


Рис. 2. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для исходных образцов  $Bi_2O_3$ .

ности установлены у образца № 3, который имеет минимальную поверхность по БЭТ.

Для более подробного анализа результатов и изучения свойств исходных образцов оксида висмута (III) были обработаны и проанализированы данные по адсорбции азота. Результаты обработки этих данных в виде распределения поверхности в зависимости от размера пор приводятся на рис. 2.

Анализ кривых на этом рисунке показывает, что образец № 3 имеет наименее развитую поверхность во всем диапазоне размера пор и существенно отличается от образцов № 1 и №2, которые, вероятно, имеют относительно развитую поверхность.

При сопоставлении данных по фракционному составу (рис. 1) и данных по распределению поверхности следует отметить тот факт, что отличия во фракционном составе образцов № 1 и № 2 от образца № 3 также очень значительны. Данные зависимости объясня-

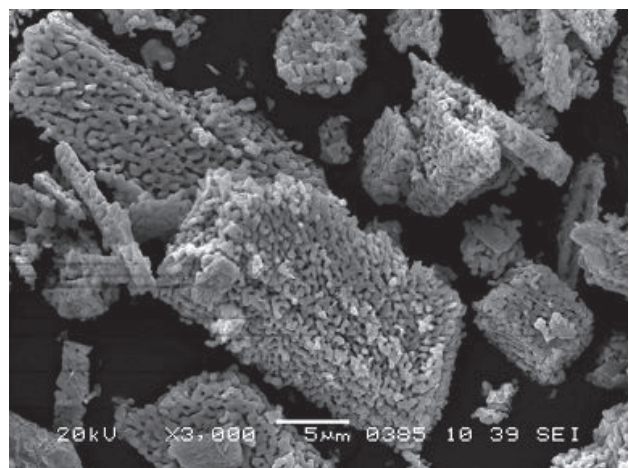
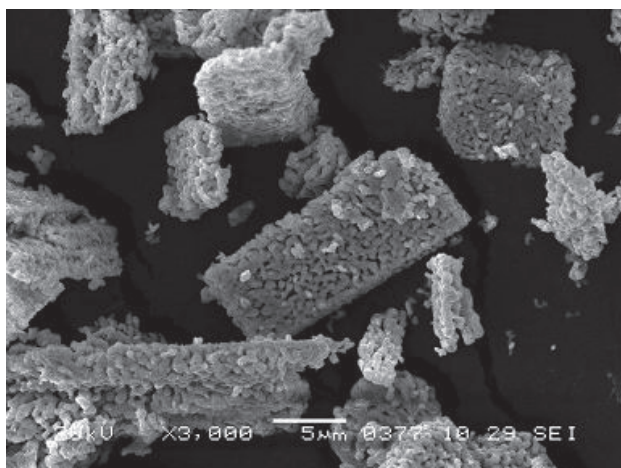


Рис. 3. Частицы  $Bi_2O_3$ ; образец № 1.

Рис. 4. Частицы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; образец № 2.

ются с помощью данных электронной микроскопии.

Из приведенных снимков (рис. 3—5) видно, что морфология и микроструктура частиц у образцов № 1, № 2 и № 3 совершенно разная. У образцов № 1 и № 2 частицы имеют прямоугольную форму и очень мелкие поры, при этом размер частиц редко превышает 20 мкм. У образца № 3 частицы более крупные, шарообразной формы и не имеют мелких пор. Также отличительной особенностью образца № 3 является более узкое распределение частиц по размерам: более 90 % находится в диапазоне от 20 до 50 мкм.

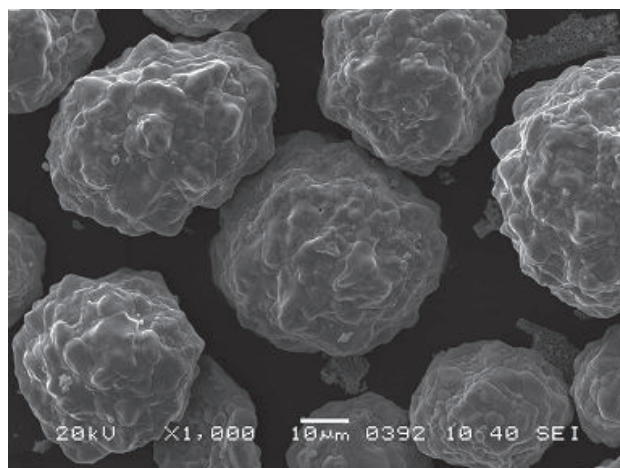
Результаты проверки пропускной способности варисторов приводятся в табл. 4.

Таблица 4

**Пропускная способность варисторов  
изготовленных с использованием  
различных образцов оксида висмута (III).  
(Прямоугольный импульс 2 мкс, 300 А)**

№ Образца Оксида висмута (III)	1	2	3
% варисторов выдержавших испытания	75	70	95

На основании приведенных данных можно сказать, что варисторы, изготовленные с использованием образцов оксида висмута (III) № 1 и № 2, отличаются от аналогичных варисторов, изготовленных с применением образца оксида висмута (III) № 3 в лучшую сторону. Утверждать наличие причинно-следственной связи между текстурными характеристиками исследуемых образцов и пропускной способ-

Рис. 5. Частицы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; образец № 3.

ностью варисторов некорректно, так как необходима более статистически значимая выборка. Ввиду исключительной важности пропускной способности как одной из эксплуатационных характеристик готовых варисторов подтверждение данной взаимосвязи может стать предметом дальнейших исследований.

### Заключение

На основании анализа полученных данных можно заключить, что существует зависимость между текстурными характеристиками исходных образцов оксида висмута (III) (например, удельная поверхность по БЭТ, рассчитанная по адсорбции азота) и электрофизическими характеристиками варисторов вышеуказанного состава (соотношение  $U_1/U_{500}$ , коэффициент нелинейности в области малых токов, пропускная способность).

Также можно утверждать, что уменьшение удельной поверхности частиц исходного оксида висмута (III) в рамках исследуемого диапазона приводит к увеличению соотношения  $U_1/U_{500}$ , коэффициентов нелинейности в области малых токов, а также улучшению пропускной способности. Определить количественную взаимосвязь на данном этапе невозможно ввиду недостаточного количества данных, так как для экспериментального определения упомянутой зависимости необходима статистически значимая выборка образцов исходного оксида висмута (III).

В развитие данной работы можно попытаться разработать методику определения пригодности оксида висмута (III) для производства варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$  и нелинейностью в области малых

токов с использованием метода определения удельной площади поверхности по БЭТ (по адсорбции азота) и анализа фракционного состава исходного реагента. Для корректного использования этого метода необходимы количественные критерии, разработка которых будет являться продолжением данной работы.

### Литература

1. Глот А.Б. Неомическая оксидная керамика, — Днепропетровск: ДГУ, 1989
2. Валеев Н.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. — М.: Энергоиздат, 1983.
3. Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., Sato K. // Journal of American Ceramic Society. 1986.

V. 69. No. 5. P.430

4. Inada M. // Japanese Journal of Applied Physics. Part 1. Regular Papers & Short Notes. 1978. V. 17. No. 1. P.1

5. Olsson E., Dunlop G.L. // Journal of Applied Physics. 1989. V. 66. No. 9. P. 4317

6. ГОСТ Р 52725-2007. Ограничители перенапряжений нелинейные для электроустановок переменного тока напряжением от 3 до 750 кВ. Общие технические условия.

7. Глот А.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 7. С. 1231.

8. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1984.

9. ГОСТ 10216-75. Реактивы. Висмута (III) окись. Технические условия.

## Influence of some texture characteristics of Bismuth Sesquioxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) on electrophysical properties of zinc oxide varistors

*S.V. Lopatkin<sup>1</sup>, V.V. Vlasov<sup>2</sup>, A.G. Danilov<sup>1</sup>, B.G. Danilov<sup>1</sup>, and M.A. Kruchinin*

<sup>1</sup>Electro Silicons, Ltd.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: lopatkinsv@mail.ru

<sup>2</sup>Fenix, Inc.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: vvv@fenix-88.ru

*In this work, the influence of bismuth sesquioxide particle size, shape and specific surface area on some electrophysical properties of zinc oxide varistors with multicomponent additive consisting of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  has been studied. The method of determination of aptitude of bismuth sesquioxide for production of zinc oxide varistors with high  $U_1/U_{500}$  ratio was proposed.*

PACS: 84.32.Ff

Keywords: varistor,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nonlinearity, current-voltage characteristic.

Bibliography — 9 references

Received November 25, 2012