

УДК 621.315.592.4

## Влияние текстурных характеристик окиси-закиси кобальта 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 окиси-закиси кобальта 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 окиси-закиси кобальта для производства варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$ .*

PACS: 84.32.Ff

*Ключевые слова:* варистор,  $Co_3O_4$ , нелинейность, вольтамперная характеристика.

### Введение

Промышленный варистор — это диск или пластина из поликристаллического керамического материала, имеющего нелинейную вольтамперную характеристику (ВАХ) и изготовленного на основе оксида цинка.

Благодаря сложному анизотропному строению поликристаллического керамического материала, который включает зерна оксида цинка и структурированные межзеренные границы сложного химического и фазового состава [1], у варистора появляется нелинейная ВАХ. Форма ВАХ варистора (как и его основные электротехнические параметры, например, коэффициент нелинейности ВАХ) при этом сильно зависит от состава и структуры примесей [2, 3].

Нелинейность ВАХ рассматриваемых оксидных варисторов принадлежит к контактным 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.

Легирующие примеси, из которых наиболее важными, с точки зрения формы ВАХ, являются висмут  $Bi$ , сурьма  $Sb$ , кобальт  $Co$ , марганец  $Mn$ , формируют спектр поверхностных состояний и связанный с ними обедненный слой, определяющий нелинейность и другие характеристики ВАХ. Поверхностные состояния имеют сложную структуру и, по-видимому, образованы взаимодействием поверхностно-активных центров с хемосорбированным кислородом [1—4].

Согласно литературным данным [5, 6], определены четыре основных структурных компонента поликристаллического материала: зерна оксида цинка  $ZnO$ , фаза шпинели состава  $Zn_7Sb_2O_{12}$  (spinel), 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—6], что именно химический и фазовый состав этих границ оказывает очень сильное влияние на форму ВАХ поликристаллического керамического материала варистора.

Как уже говорилось, одной из наиболее важных легирующих примесей, влияющей на форму ВАХ и электрофизические свойства варисторов, является кобальт [1], который чаще всего используется в производстве варисторов в виде окиси-закиси кобальта  $Co_3O_4$ . Влиянию текстурных характеристик и морфологии частиц исходной окиси-закиси кобальта на форму ВАХ и некоторые электрофизические параметры варисторов и посвящена данная работа. Основная цель работы — предложить комплекс физико-химических методов и критерии пригодности образцов окиси-закиси кобальта для

Лопаткин Сергей Валерьевич, технический директор.

Данилов Александр Геннадьевич, директор.

Данилов Борис Геннадьевич, главный 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, технический директор.

Кручинин Максим Анатольевич, зам. начальника НТО.

ЗАО "Феникс-88".

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

Тел. 8 (383) 212-09-99. E-mail: skobich@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 23 марта 2012 г.

© Лопаткин С. В., Власов В. В., Данилов А. Г., Данилов Б. Г., Кручинин М. А., 2012

использования в производстве оксидно-цинковых варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$ , характеризующим крутизну (нелинейность) ВАХ.

При анализе литературных данных [1—6] было установлено, что свойства исходных соединений кобальта 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  $U_1/U_{500}$ . Эти параметры ВАХ являются ключевыми для оценки пригодности варисторов к выполнению их прямой функции.

## 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 заготовок при температуре  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $42 \text{ мм}$  ( $\pm 0,5 \text{ мм}$ ) и высоту  $28 \text{ мм}$  ( $\pm 0,2 \text{ мм}$ ). В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт (концентрация после введения по массовой доле  $1,5 \%$ ). С каждым из четырех образцов окиси-закиси кобальта было изготовлено пять варисторов. Ниже по тексту для каждого образца окиси-закиси кобальта приводятся усредненные по пяти образцам значения электрофизических характеристик варисторов.

### Методы исследования образцов окиси-закиси кобальта и электрофизических свойств варисторов

Химический анализ исходных образцов окиси-закиси кобальта проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Анализ фазового состава окиси-закиси кобальта проводился методом дифракции рентгеновских лучей. Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре Thermo ARL X'TRA с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения с монохроматором на отраженном пучке. Использовался метод сканиро-

вания по точкам в интервале углов  $2\theta = 5\text{—}75^\circ$ , шаг сканирования  $0,05^\circ$ , время накопления в точке —  $3 \text{ с}$ .

Морфологическую форму частиц окиси-закиси кобальта контролировали методом растровой сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе марки JSM-6460 LV (Jeol).

Удельную поверхность и пористую структуру окиси-закиси кобальта 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 окиси-закиси кобальта определяли методом лазерного рассеивания на приборе Shimadzu SALD 2101.

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 величиной  $500 \text{ А}$  в течение  $8\text{—}20 \text{ мкс}$ ; 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 вольт-амперной характеристики исследуемых варисторов. Все параметры определялись в соответствии с ГОСТ Р 52725 на следующих испытательных установках:

- испытательная установка переменного и постоянного напряжения до  $25 \text{ кВ}$ , которая предназначена для измерения технических параметров варисторов на переменном и постоянном напряжении, а именно, показателей нелинейности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , напряжения  $U_1$ , а также измерения вольт-амперной характеристики варистора в диапазоне тока до  $10 \text{ мА}$ ;

- импульсная испытательная установка "ВИНИТУ-99", предназначенная для измерения остающегося напряжения на грозовом импульсе тока ( $8\text{—}20 \text{ мкс}$ ,  $500 \text{ А}$ ), т. е. для измерения  $U_{500}$ .

## Результаты и обсуждение

Окись-закись кобальта используется в производстве варисторов в твердом порошкообразном виде. В технологическом процессе она сначала смешивается с другими компонентами и пластификатором [7]. Эффективность смешивания или равномерность распределения окиси-закиси кобальта в результирующей смеси зависит от исходного фракционного состава (это справедливо для любого компонента). В дальнейшем смесь компонентов прессуют и спекают в токе воздуха при вы-

соких температурах. В процессе спекания происходит ряд довольно сложных химических и физико-химических процессов, в которых участвуют вещества в различных фазовых состояниях. Окись-закись кобальта в этих процессах участвует в виде твердого вещества. Из химической кинетики известно [8], что способность твердого кристаллического вещества реагировать с другими веществами, а также скорость этих реакций прямо пропорциональна величине поверхности его частиц.

В связи с вышеизложенным, были проведены исследования химического, фазового, фракционного состава и удельной поверхности, и морфологии частиц исходных образцов окиси-закиси кобальта с целью выявить ключевые параметры, влияющие на нелинейность в области малых токов и соотношение  $U_1/U_{500}$  оксидно-цинковых варисторов. В качестве исходных образцов окиси-закиси кобальта брались образцы от разных производителей. Все иные параметры технологического процесса изготовления образцов варисторов выдерживались неизменными.

На первом этапе работы были проведены исследования химического и фазового состава четырех исходных образцов окиси-закиси кобальта. Результаты исследования химического состава приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных образцов  $Co_3O_4$ 

№ образца	1 — СХР	2 — Нева	3 — Балтик	4 — Питер
Содержание	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %
Co	73,2	73,4	73,3	73,0
Fe	0,0025	0,002	0,005	0,006
K+Na	0,006	0,005	0,009	0,01
Ca	0,006	0,003	0,003	0,009
Mg	0,001	0,003	0,002	0,004
Cu	0,0001	0,0002	0,0004	0,0002
Ni	0,002	0,1	0,003	0,16
Zn	0,001	0,002	0,002	0,002
Ba	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002
Cr	0,0004	0,0001	0,0002	0,0003

Из приведенных данных видно, что все образцы удовлетворяют категории "Ч" согласно ГОСТ 4467—79. Больших различий в химическом составе примесей также не обнаружено, за исключением Ni, концентрация которого в образцах № 2 и 4 значительно больше, чем в образцах № 1 и 3. Но так как оксид никеля входит в рецептуру как один из компонентов, то данный факт не может влиять на выводы настоящего исследования.

Результаты исследования фазового состава исходных образцов окиси-закиси кобальта (рис. 1) подтверждают фазовую чистоту исследуемых образцов. Также очевидно, что между исследуемыми образцами не наблюдается существенных различий в фазовом составе. С учетом данных электро-

физических измерений полученных варисторов, приведенных в табл. 2, очевидно, что исследования химического и фазового состава не могут дать объяснения существенному разбросу параметров исследуемых варисторов.

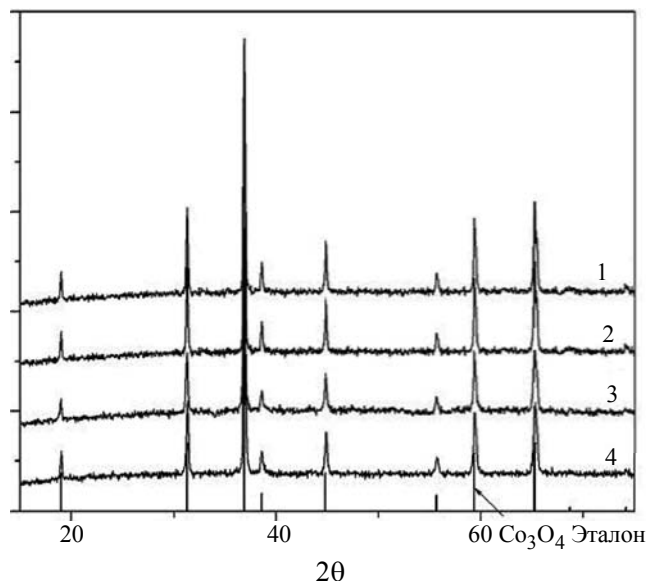


Рис. 1. Результаты исследования фазового состава исходных образцов  $Co_3O_4$  в сравнении с эталонным спектром

Таблица 2

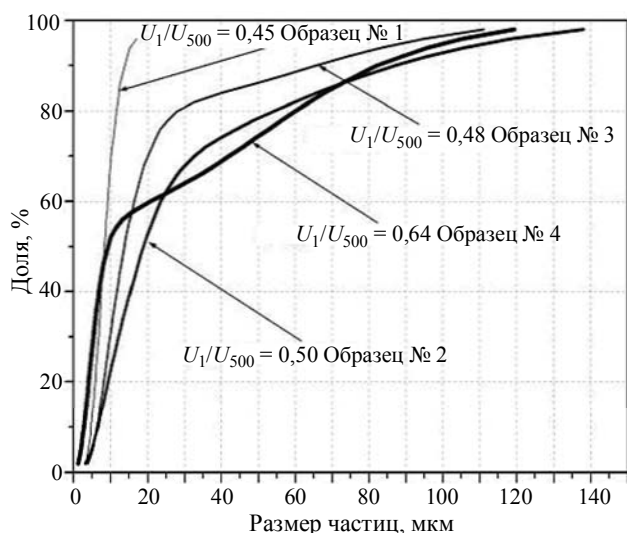
Результаты электрофизических измерений варисторов полученных на базе разных образцов исходной окиси-закиси кобальта

№ образца	1 — СХР	2 — Нева	3 — Балтик	4 — Питер
$U_1$ , В	5350	5820	5685	4940
$U_{500}$ , В	11870	11640	11840	7760
$U_1/U_{500}$	0,45	0,50	0,48	0,64
$\alpha_1$	60	55	57	81
$\alpha_2$	40	33	49	64

На втором этапе работы были проведены исследования фракционного состава, удельной поверхности и морфологии частиц исходных образцов окиси-закиси кобальта.

Результаты исследования фракционного состава образцов окиси-закиси кобальта приведены на рис. 2. На основании полученных данных можно предположить наличие зависимости между соотношением  $U_1/U_{500}$  и фракционным составом исходной окиси-закиси кобальта. Более широкий разброс частиц по размерам (наличие частиц размером более 20 мкм) у исходной окиси-закиси кобальта способствует увеличению данного соотношения (см. рис. 2 — кривые для образцов № 2 и 4).

В табл. 3 приводятся данные по поверхности, рассчитанной по БЭТ (т. е. по методу, предложенному Брунауэром, Эмметом и Тейлором [2], в данном случае, применительно к адсорбции по азоту) образцов исходной окиси-закиси кобальта.



**Рис. 2. Фракционный состав исходных образцов окиси-закиси кобальта.**

Также для каждого образца показано соотношение  $U_1/U_{500}$

Таблица 3

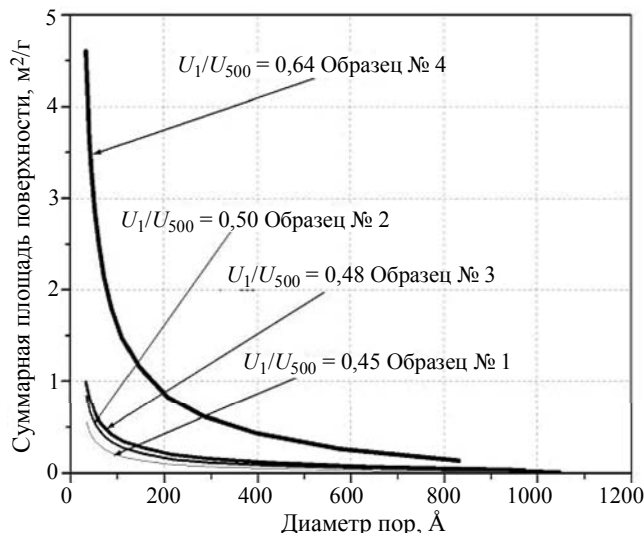
**Зависимость соотношения  $U_1/U_{500}$  от поверхности исходных образцов  $Co_3O_4$  по БЭТ**

№ образца	1 — СХР	2 — Нева	3 — Балтик	4 — Питер
Поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1,0168	1,5982	1,6107	8,8083
$U_1/U_{500}$	0,45	0,50	0,48	0,64
$\alpha_1$	60	55	57	81
$\alpha_2$	40	33	49	64

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что с увеличением поверхности (рассчитанной по БЭТ) увеличивается соотношение  $U_1/U_{500}$ . В частности, образец  $Co_3O_4$  — № 4, имеющий значительно большую поверхность по БЭТ по сравнению с другими тремя образцами, имеет и значительно большее 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 нелинейности установлены у образца № 4, который имеет максимальную поверхность по БЭТ.

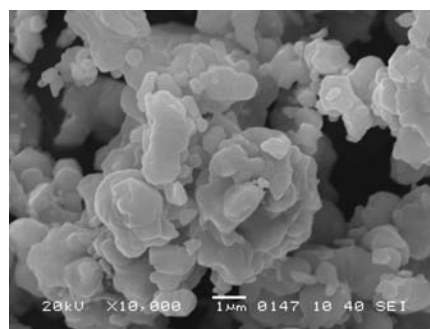
Для более подробного анализа результатов и изучения свойств исходных образцов окиси-закиси кобальта были обработаны и проанализированы данные по адсорбции азота. Результаты обработки этих данных в виде распределения поверхности в зависимости от размера пор приводятся на рис. 3. Анализ кривых показывает, что большее соотношение  $U_1/U_{500}$  достигается при использовании в производстве варисторов окиси-закиси кобальта, имеющую большую удельную поверхность. При этом наблюдается противоречие с данными по фракционному составу, приведенными на рис. 2. Исходя из данных по фракционному составу, большую удельную поверхность можно было ожидать от образца № 1, так как у него наиболее узкое распределение частиц по раз-

меру и размер частиц не превышает 20 мкм. При этом указанный образец имеет наименьшую поверхность по БЭТ (табл. 3) и, в целом, кривая распределения поверхности в зависимости от размера пор лежит ниже, чем у всех остальных образцов (см. рис. 3).

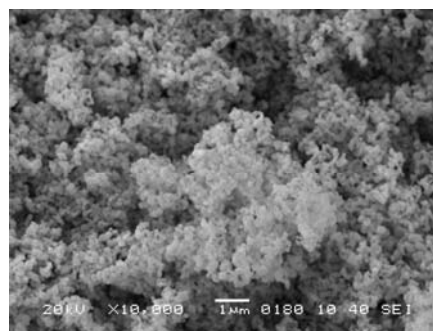


**Рис. 3. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для исходных образцов  $Co_3O_4$**

Для объяснения данного противоречия необходимо обратиться к данным сканирующей электронной микроскопии. Из приведенных на рис. 4 и 5 снимков видно, что морфология и микроструктура частиц у образцов № 1 и 4 совершенно разная. У образца № 4 очень развита поверхность частиц (сами частицы могут быть при этом более крупными). Видимо, это и объясняет результаты изменений поверхности по БЭТ и фракционного состава.



**Рис. 4. Частицы  $Co_3O_4$ , Образец № 1**



**Рис. 5. Частицы  $Co_3O_4$ , Образец № 4**

### Заключение

На основании анализа полученных данных можно заключить, что существует зависимость между текстурными характеристиками исходных образцов окиси-закиси кобальта (например, удельная поверхность по БЭТ, рассчитанная по адсорбции азота) и электрофизическими характеристиками варисторов вышеуказанного состава (например, соотношение  $U_1/U_{500}$ ). На основании полученных в рамках этой работы данных можно утверждать, что увеличение удельной поверхности частиц исходной окиси-закиси кобальта приводит к увеличению соотношения  $U_1/U_{500}$  и коэффициентов нелинейности в области малых токов в случае оксидноцинковых варисторов, полученных с использованием этого реагента. Определить количественную взаимосвязь на данном этапе невозможно ввиду недостаточного количества данных, так как для экспериментального определения упомянутой зависимости необходима более статистически значимая выборка образцов исходной окиси-закиси кобальта.

Можно предложить методику определения пригодности окиси-закиси кобальта для производства варисторов с высоким соотношением  $U_1/U_{500}$  и нелинейностью в области малых токов. Для этого целесообразно использовать метод определения

удельной площади поверхности по БЭТ (используя адсорбцию азота). Но для корректного использования этого метода необходимы количественные критерии, разработка которых может являться продолжением данной работы. В дальнейшем также предполагается разработать методику получения окиси-закиси кобальта с увеличенной удельной площадью поверхности частиц из различных прекурсоров.

*Работа проведена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки РФ.*

### Литература

1. *Matsuoka M.* Progress in research and development of zinc oxide varistors / *Advances in ceramics*. V. 1. Columbus, Ohio, 1981.
2. *Валеев Н. С., Квасков В. Б.* Нелинейные металлооксидные полупроводники. — М.: Энергоиздат, 1983.
3. *Глот А. Б.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 7. С. 1231.
4. *Bueno P. R., Leite E. R., Oliveira M. M., Orlandi M. O., Longo E.* // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. No. 1. P. 48.
5. *Inada M.* // *Japanese Journal of Applied Physics*. Part 1 — Regular papers & Short Notes. 1978. V. 17. No. 1. P. 1.
6. *Inada M.* // *Ibid.* No. 4. P. 673.
7. *Глот А. Б.* Неомическая оксидная керамика. — г. Днепропетровск: ДГУ, 1989.
8. *Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984.

## Influence of some texture characteristics of cobaltous oxide on electrophysical properties of zinc oxide varistors

*S. V. Lopatkin, A. G. Danilov, B. G. Danilov*  
Electro Silicony, Ltd.  
Post office box 279, Novosibirsk, 630088, Russia  
E-mail: lopatkinsv@mail.ru

*V. V. Vlasov, M. A. Kruchinin*  
Fenix, Inc.  
Post office box 279, Novosibirsk, 630088, Russia  
E-mail: skobich@yandex.ru

*In this work, the influence of cobaltous oxide ( $Co_3O_4$ ) particle size, shape and specific surface area on some electrophysical properties of zinc oxide varistors with multicomponent additive consisting of  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $SiO_2$  are studied. The method of determination of aptitude of cobaltous oxide for production of zinc oxide varistors with high  $U_1/U_{500}$  ratio has been proposed.*

PACS: 84.32.Ff

*Keywords:* varistor,  $Co_3O_4$ , nonlinearity, current-voltage characteristic.

Bibliography — 8 references.

*Received March 23, 2012*