Thesis Title Microstructures and Conduction Mechanisms of Zinc Oxide Varistors Doped with Bismuth and Cobalt Oxides

Author Miss Wandee Onreabroy

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Chairperson
Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon	Member

ABSTRACT

In this study, the effects of sintering temperatures, dwell times, heating and cooling rates, and sintering surrounding on microstructures, electrical properties and conduction mechanisms of both ZnO-Bi_2O_3 (ZB) and ZnO-Bi_2O_3-CoO (ZBC) varistors were studied. The microstructures of the ZB and ZBC specimens sintered at different temperatures were observed under the scanning electron microscopy. The average grain size increased from about 10 to 40 μm and grain boundary thickness increased from about 1 to 3 μm when the sintering temperature increased from 900°C to 1200°C. The ZB and ZBC specimens sintered at different temperatures were compared and found that the amount of the bismuth phase reduced with an increase of the sintering

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

temperature but did not reduce as much as that found in samples doped with CoO. As expected, CoO may prevent the evaporation of bismuth of ZnO-Bi_2O_3 varistors. The analysis from transmission electron microscopy (TEM), electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD) indicated that the zinc atom in the ZnO structures was completely substituted by cobalt atom. Furthermore, the cobalt was also found to dissolve throughout the ZBC varistors affecting on the higher oxygen absorption in the grain boundary and resulting in the increase of potential barrier at grain boundaries and an enhancement of the nonlinear coefficient. Thus, the conductivity of oxygen-ion at grain boundary has been suggested to be another important factor for the conduction mechanism.

Results from transmission electron microscopy found that the bismuth crystalline phase could be observed along grain boundary and it has not yet been reported before. The bismuth crystalline phase in as-sintered samples were found to consist of two types of domain structures; cubic and tetragonal structures.

The investigations on the current-voltage (I-V) characteristics of binary (ZB) and ternary (ZBC) composition specimens were carried out. The nonlinear coefficients of ZBC varistors were higher than those of the binary composition (ZB). This finding here supported the hypothesis that cobalt oxide can improve the nonlinear characteristics of zinc-bismuth based varistors. Nonlinear I-V properties of ZBC samples sintered in two different surroundings; ZBC powder and alumina powder were investigated and found that in the alumina surrounding, bismuth lost clearly from the green body and resulting in degradation of the nonlinear property. At the sintering temperature

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

higher than 1150°C under the alumina surrounding, the specimens became ohmic properties and at 1200°C the electrical resistivity of 200 ohm-cm was obtained.

The techniques and procedures developed and used in this study are hoped to be able to apply for a better varistor fabrication. Moreover, results obtained from this work are expected to contribute some more knowledge to provide promising solutions on conduction mechanisms, which may lead to a new and a higher nonlinear coefficient varistors.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	โครงสร้างจุลภาคและกลไกการนำไฟฟ้าของวาริสเตอร์สังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยออกไซด์ของบิสมัสและโคบอลต์
ผู้เขียน	นางสาววันดี อ่อนเรียบร้อย
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต(วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์	ประธานกรรมการ
ศ. ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
รศ. ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ เวลาเผาแช่ อัตราการขึ้นและการลงอุณหภูมิ และบรรยากาศการเผาซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและกลไกการนำไฟฟ้าของทั้งระบบ ZnO-Bi_2O_3 (ZB) และ ZnO-Bi_2O_3-CoO (ZBC) โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่าง ZB และ ZBC ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้การสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 10 ถึง 40 ไมครอน และความหนาของขอบเกรนเพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 3 ไมครอน เมื่ออุณหภูมิการซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 900 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวอย่าง ZB และ ZBC ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าปริมาณเฟสของบิสมัทลดลงตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น แต่พบว่าตัวอย่างที่มีโคบอลต์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบมีการลดลงไม่มากนัก เป็นที่คาดการณ์ว่าโคบอลต์ออกไซด์น่าจะมีส่วนป้องกันการระเหยของบิสมัทในสังกะสีบิสมัทออกไซด์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

วาริสเตอร์ จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน เครื่องวิเคราะห์ด้วยอิเล็กตรอนในระดับจุลภาค และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นที่ชัดเจนว่ามีอะตอมของสังกะสีในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ ถูกแทนที่ด้วยอะตอมโคบอลต์ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าโคบอลต์ละลายอยู่ทั่วไปในวาริสเตอร์ ZBC เป็นผลต่อการเพิ่มการดูดซับออกซิเจนที่บริเวณขอบเกรนและส่งผลให้กำแพงศักย์สูงขึ้นที่ขอบเกรน และการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น ดังนั้นการนำไฟฟ้าของออกซิเจนไอออนที่ขอบเกรนน่าจะเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับกลไกการนำไฟฟ้าประการหนึ่ง

ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน ได้พบผลึกของบิสมัทตามแนวของขอบเกรน ซึ่งยังไม่มีใครเคยรายงานมาก่อน ผลึกของบิสมัทที่พบในตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์สองชนิด ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิคและเตตะโกนอล

การวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของกระแสและความต่างศักย์ของตัวอย่าง ZB และ ZBC ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นของ ZBC มีค่าสูงกว่าวาริสเตอร์ ZB ซึ่งเป็นการสนับสนุนข้อสมมติฐานการปรับปรุงสัมประสิทธิความไม่เป็นเชิงเส้นของโคบอลต์ออกไซด์ในวาริสเตอร์ที่มีสังกะสีและบิสมัทเป็นฐาน จากการวิเคราะห์สมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นของตัวอย่าง ZBC ที่เผาซินเตอร์ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันสองชนิด คือผง ZBC และผงอลูมินา ได้ผลชัดเจนว่าการเผาในสภาวะแวดล้อมของผงอลูมินา ทำให้บิสมัทออกจากตัวอย่าง ส่งผลให้สูญเสียสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นไป ในสภาวะเดียวกันนี้ การเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส ตัวอย่างมีสมบัติเป็นเชิงเส้น ส่วนที่อุณหภูมิที่ 1200 องศาเซลเซียสค่าสภาพความต้านทานเป็น 200 โอห์ม เซนติเมตร

เทคนิคและวิธีการปฏิบัติที่ถูกพัฒนาและนำมาใช้ในงานศึกษานี้ หวังว่าสามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับกระบวนการผลิตของวาริสเตอร์ นอกจากนี้ผลที่ได้จากการทดลองในงานนี้ อาจใช้เป็นความรู้อธิบายกลไกการนำไฟฟ้า ซึ่งอาจจะนำไปสู่การพัฒนาวาริสเตอร์ชนิดใหม่ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นที่สูง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved