



วาริสเตอร์บิสมัทออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Varistors

พูนสุข ภูสิมมา

ศูนย์วิจัยเคมีวัสดุ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ. ขอนแก่น 40002

E-mail: ppoons@kku.ac.th

บทคัดย่อ

วาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่ใช้ในการป้องกันอุปกรณ์ไฟฟ้าจากการเกิดไฟกระชากและความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงชั่วคราว พบได้ในอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กอย่างเช่น โทรศัพท์มือถือ โทรทัศน์ ไมโครเวฟ ฯลฯ ไปจนถึงสถานีไฟฟ้า มีสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญคือ ลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ไม่เป็นเส้นตรง (ไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม) อย่างมาก ความต้านทานแบบไม่เป็นเส้นตรงนี้เกี่ยวข้องกับขอบเกรน นอกจากนี้สารเจือแต่ละชนิดจะส่งผลต่อสมบัติไฟฟ้าต่างกันไป เช่น อะลูมิเนียมเพิ่มสมบัติความไม่เป็นเส้นตรง เงินเพิ่มความเสถียรของวัสดุ เป็นต้น

ABSTRACT

Zinc oxide varistors are the devices used to protect the electric devices from voltage surges and voltage transients. These devices can be found not only in the small appliances such as mobile phones, televisions, microwaves, etc but also at the power station. The highly nonlinear current-voltage (non ohmic) characteristics are the most important electrical property of this device. This property relates to the grain boundary. Furthermore, the dopants lead the various electrical properties such as aluminium improves the nonlinear behavior, silver improves the stability of materials, etc.

คำสำคัญ: วาริสเตอร์ ซิงค์ออกไซด์ ลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้า

Keywords: Varistor, Zinc oxide, Current-voltage characteristics

บทนำ

วาริสเตอร์ คือชิ้นส่วนเซรามิกทางอิเล็กทรอนิกส์ สถานะของแข็ง ซึ่งมีความไวและสามารถจำกัดการความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงชั่วคราวได้ การเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันของสถานะทางไฟฟ้าในวงจรซึ่งเพิ่มขึ้นจากฟ้าผ่า การปล่อยไฟฟ้าสถิตย์ ฯลฯ เป็นสาเหตุให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าชั่วคราวเกิดขึ้นจากพลังงานที่เก็บไว้ เนื่องจากความจุของวงจรและความนำ ดังนั้นลักษณะสำคัญของวาริสเตอร์ในการป้องกันความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงผิดปกติชั่วคราวต้องการกระจายพลังงานกระตุ้น (impulse energy) ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำเพียงพอ เพื่อให้แน่ใจว่า เครื่องใช้ไฟฟ้าไม่ได้รับความเสียหายจากเหตุดังกล่าว

วาริสเตอร์โลหะออกไซด์ (metal oxide varistor หรือ MOV) นำมาใช้แทนที่ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) เนื่องจากวาริสเตอร์โลหะออกไซด์สามารถใช้งานได้ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้ากว้างจากประมาณ 10 โวลต์ถึงมากกว่า 1000 โวลต์ สามารถรองรับทั้งไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสสลับ ค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเฉียบพลันสูงสุดที่วัสดุวาริสเตอร์จะได้รับขึ้นกับความกว้างของพัลส์ชั่วขณะ (transient pulse width) และจำนวนพัลส์ที่ซ้ำ สิ่งที่เกิดขึ้นอาจมาจากความกว้างของพัลส์ชั่วขณะซึ่งโดยทั่วไปอยู่ที่ 20-50 ไมโครวินาที หากอัตราการให้กระแสพัลส์ไม่มีประสิทธิภาพ วาริสเตอร์อาจจะร้อนเกินไปและเสียหายได้ ดังนั้นหากต้องการให้วาริสเตอร์ทำงานโดยไม่มีความเสียหายหรือเสื่อมสภาพ จะต้องสามารถชดเชยพลังงานที่ถูกดูดซับของพัลส์ชั่วขณะและกลับสู่สภาวะก่อนพัลส์ได้อย่างปลอดภัย

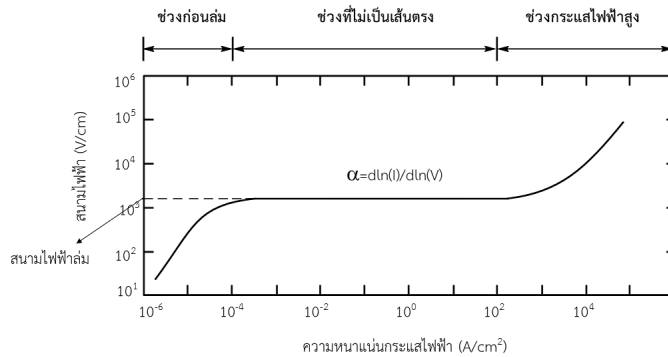
วาริสเตอร์ซึ่งออกไซด์ ได้รับการประดิษฐ์ขึ้นครั้งแรกโดย Matsuoka ที่ประเทศญี่ปุ่น (Matsuoka,

1971) และเริ่มเข้าสู่ตลาดในปี ค.ศ. 1972 วาริสเตอร์ซึ่งออกไซด์เป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางภายใต้ชื่อทางการค้าต่างๆ เช่น ตัวจับความต่างศักย์ไฟฟ้า (voltage arrestor) ตัวกดไฟกระชาก (surge suppressor) ตัวต้านทานแบบไม่เป็นเส้นตรง (non-linear resistor) และ ตัวคุมความต่างศักย์ไฟฟ้า (voltage regulator) โดยทั่วไปรูปแบบการใช้งานวาริสเตอร์มีความหลากหลาย ในช่วงพลังงานต่างๆ สำหรับการประยุกต์ที่แตกต่างกันไป

ในที่นี้จะกล่าวถึงลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าที่สำคัญสำหรับวาริสเตอร์ นั่นคือ ความไม่เป็นเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า โครงสร้างจุลภาคของวัสดุวาริสเตอร์ การเตรียมวัสดุชนิดนี้และผลของสารเจือต่อสมบัติไฟฟ้า

ลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Current-voltage characteristics)

วาริสเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่ขึ้นกับความต่างศักย์ไฟฟ้าและไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม ซึ่งลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าแทบจะเหมือนกับซีเนอร์ไดโอดแบบหลังต่อหลัง (back to back Zener diode) เมื่อมีความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง อิมพีแดนซ์ของวาริสเตอร์เปลี่ยนจากวงจรเกือบเปิดไปเป็นสถานะนำไฟฟ้าสูง ดังนั้นจึงลดความต่างศักย์ไฟฟ้าชั่วคราวไปยังระดับที่ไม่เป็นอันตรายและปกป้องชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ราคาแพงได้ (Clarke, 1999) ลักษณะเฉพาะของกระแสไฟฟ้า (I) และความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) สำหรับวัสดุวาริสเตอร์ซึ่งออกไซด์แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ลักษณะเฉพาะความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับสนามไฟฟ้าของวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ (ดัดแปลงจาก Clarke, 1999)

จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่าเป็นกราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) และสนามไฟฟ้า (E) เพื่อเป็นการเทียบข้อมูลให้เป็นกลาง โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าและสนามไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นดังนี้

$$J = I/A$$

$$E = V/t$$

เมื่อ A คือ พื้นที่อิเล็กโทรดและ t คือ ความหนาของวัสดุ

นอกจากนี้ลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของวาริสเตอร์โดยทั่วไปอยู่ในรูป log-log เพื่อแสดงให้เห็นช่วงการใช้งานทางไฟฟ้าที่กว้าง จากลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้าของวาริสเตอร์ค่า $\log J$ (A/cm^2) สามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่ ช่วงก่อนเปลี่ยน (pre-switch region) หรือช่วงก่อนล้ม (pre-breakdown region) ช่วงที่ไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear region) หรือช่วงการทำงานแบบวาริสเตอร์ และช่วงกระแสไฟฟ้าสูง (high current region) หรือกลับหัว (upturn region)

ช่วงก่อนล้ม (Pre-breakdown region)

ในช่วงกระแสไฟฟ้าต่ำซึ่งมีค่าน้อยกว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าขีดเริ่ม (โดยทั่วไปคือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สอดคล้องกับกระแสไฟฟ้าที่น้อยกว่า $10^{-4} A/cm^2$) กราฟ I-V แสดงลักษณะเฉพาะแบบเส้นตรง (แบบโอห์ม) สภาพต้านทาน (resistivity) ของวาริสเตอร์สูงมากในช่วงนี้ (มากกว่า $10^{10} \Omega cm$ สำหรับวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ทั่วไป) และทำงานเหมือนวงจรเปิดสำหรับวัสดุวาริสเตอร์ ความจุไฟฟ้ายังคงที่ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าและความถี่ที่กว้างในช่วงก่อนเปลี่ยน และลักษณะเฉพาะไดอิเล็กทริกควบคุมโดยอิมพีแดนซ์ของขอบเกรน ZnO

ช่วงที่ไม่เป็นเส้นตรง (Nonlinear region)

ช่วงระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าขีดเริ่มถึงกระแสไฟฟ้าที่ $100 A/cm^2$ ถือว่าเป็นส่วนสำคัญที่สุดของการทำงานของวาริสเตอร์ กราฟไม่เป็นเส้นตรงในช่วงนี้ ความต่างศักย์ไฟฟ้าเกือบคงที่เมื่อกระแสไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงอย่างมาก ลักษณะเฉพาะแบบวาริสเตอร์ของช่วงนี้สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ

$$I = CV^\alpha$$

เมื่อ C คือค่าคงที่ของวัสดุ และตัวชี้กำลัง α หมายถึงสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรง พารามิเตอร์นี้จะได้อธิบายเพิ่มเติมต่อไป

ช่วงกระแสไฟฟ้าสูง (High current region)

ในช่วงกระแสสูงนี้ ($> 100 \text{ A cm}^{-2}$) สมมติให้วาริสเตอร์เป็นวงจรลัด (short circuit) กราฟแสดงลักษณะเฉพาะแบบเส้นตรง เหมือนกับในช่วงกระแสต่ำและเข้าใกล้สภาพต้านทานของวัสดุขึ้น $\sim 1-10 \ \Omega \text{ cm}$ ลักษณะเฉพาะไดโอดเล็กทริกของช่วงกระแสไฟฟ้าสูงนี้ ควบคุมโดยอิมพีแดนซ์ของเกรนในโครงสร้างจุลภาคของ ZnO

พารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับวัสดุวาริสเตอร์

ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงหรือ α นับว่าเป็นพารามิเตอร์สำคัญที่สุดของการทำงานแบบวาริสเตอร์ ค่านี้หาได้จากส่วนกลับของความชันจากกราฟ $\log V - \log I$ (รูปที่ 1) ในช่วงที่ไม่เป็นเส้นตรงหรือคำนวณจากสูตร

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(V_2/V_1)}$$

เมื่อ V_1 และ V_2 คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า I_1 และ I_2 ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงยิ่งสูง การปกป้องอุปกรณ์ยิ่งดี โดยปกติค่า α จะคำนวณจากช่วงระหว่างกระแสไฟฟ้า 0.1 ถึง 1 mA cm^{-2} หรือช่วง 1 ถึง 10 mA cm^{-2} หรือในกรณีพิเศษถึง 100 A cm^{-2} โดยทั่วไปค่า α ที่รายงานไว้สำหรับวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ทางการค้าอยู่ในช่วง 50-200 ซึ่งมีค่าแตกต่างอย่างมากจากวาริสเตอร์ที่ทำจากวัสดุอื่นๆ เช่น SiC และ TiO_2 ซึ่งแสดงค่า α ได้ไม่เกิน 10

พารามิเตอร์ที่สำคัญอื่นๆ สำหรับวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ ความต่างศักย์ไฟฟ้าขีดเริ่ม

(threshold voltage) หรือความต่างศักย์ไฟฟ้าล้ม (breakdown voltage, V_B) ซึ่งชี้การเปลี่ยนแปลงจากรูปแบบเส้นตรงไปเป็นแบบไม่เป็นเส้นตรง ความต่างศักย์ที่ขอบของความไม่เป็นเส้นตรงนี้ นั่นคือ เหนือโค้งของกราฟ I-V ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในชื่อ ความต่างศักย์ไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear voltage) อย่างไรก็ตามในอุปกรณ์วาริสเตอร์จริงจะไม่มี ความคมชัดของการเปลี่ยนแปลงในกราฟ I-V และตำแหน่งที่แน่นอนของพารามิเตอร์นี้มักจะหาได้ค่อนข้างยาก

ค่ากระแสไฟฟ้ารั่วไหล (leakage current, I_L) เป็นอีกหนึ่งพารามิเตอร์สำคัญซึ่งต้องนำมาพิจารณาในการออกแบบวาริสเตอร์ สำหรับการใช้ในไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) กระแสไฟฟ้ารั่วไหลรวมในช่วงก่อนล้มประกอบด้วยกระแสไฟฟ้าต้านทาน (resistive current, I_R) และกระแสไฟฟ้าจุ (capacitive current, I_C) ในการออกแบบตัวคุมความต่างศักย์ไฟฟ้าของวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ กระแสไฟฟ้าต้านทานมีความสำคัญเพราะสัมพันธ์กับความร้อนของจุล (Joule heating) ภายในองค์ประกอบ พารามิเตอร์ซึ่งมีผลต่อกระแสไฟฟ้ารั่วไหล ได้แก่ สูตรของวัสดุ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ และช่วงเวลาให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า

โครงสร้างจุลภาคของวาริสเตอร์

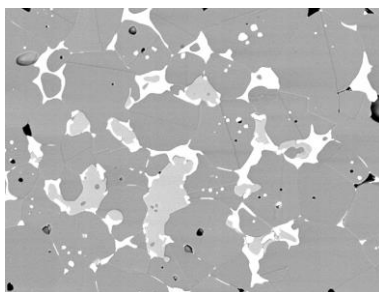
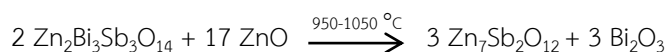
ซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ที่ปราศจากสารเจือปนและสารเจือ เป็นสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น มีลักษณะแบบปริมาณไม่สัมพันธ์ มีพฤติกรรมแบบโอห์ม (เป็นเส้นตรง) เพื่อให้ได้วัสดุที่มีสมบัติไม่เป็นเส้นตรง จึงต้องเติมโลหะออกไซด์ต่างๆ ลงใน ZnO ออกไซด์เหล่านี้เติมลงไปเพื่อควบคุมสมบัติอาจจะหนึ่งอย่างหรือมากกว่านั้น เช่น ลักษณะ เฉพาะทางไฟฟ้า (ความต่างศักย์ไฟฟ้าล้ม ความไม่เป็นเส้นตรง และกระแสไฟฟ้ารั่วไหล) การเติมโตของเกรนหรืออุณหภูมิเผาองค์ประกอบอย่างบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) วาเนเดียม

ออกไซด์ (V_2O_5) หรือ เพอร์ซีโอติเมียมออกไซด์ (PrO_6) ฯลฯ จำเป็นที่สุดในการเกิดพฤติกรรมแบบไม่เป็นเส้นตรง นอกจากนี้การเติมโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) และแมงกานีสออกไซด์ (MnO) เพิ่มสมบัติความไม่เป็นเส้นตรง ในขณะที่แอนติ-โมนิออกไซด์ (Sb_2O_3) ควบคุมการเติบโตของเกรน ZnO การมีตัวเติมหลายชนิดร่วมกัน เช่น Cr_2O_3 , MnO , Bi_2O_3 และ CoO ทำให้ความไม่เป็นเส้นตรงเพิ่มขึ้นกว่าสารเจือเดี่ยว (Li et al., 2015) รายละเอียดของผลของสารเจือแต่ละชนิดจะได้อีกต่อไป แม้ว่าจะมีโลหะออกไซด์หลายชนิดที่ทำให้เกิดสมบัติวาริสเตอร์ได้ ในบทความนี้จะกล่าวถึงเฉพาะวัสดุวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ที่มีบิสมัทออกไซด์เป็นองค์ประกอบที่ทำให้เกิดสมบัติวาริสเตอร์เท่านั้น

ระหว่างการให้อุณหภูมิสูง (การเผาผนึก) จะเกิดเฟสต่างๆ ขึ้น โครงสร้างจุลภาคของวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ประกอบด้วย เกรนนำไฟฟ้า ZnO ซึ่งล้อมรอบด้วยช่วงขอบเกรนซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า ในกรณีที่เติม

Bi_2O_3 เพื่อทำให้เกิดสมบัติความไม่เป็นเส้นตรง Inada (1978) รายงานการเกิดเฟสระหว่างให้ความร้อนในช่วง $950 - 1050\text{ }^{\circ}C$ ในระบบ $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ ทำให้เกิดเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore, $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) ที่อุณหภูมิสูงกว่า $650\text{ }^{\circ}C$ จากนั้นซิงค์ออกไซด์และไพโรคลอร์ทำปฏิกิริยากันต่อ แล้วเกิดเป็นเฟสสปินเนล (spinel, $Zn_7Sb_2O_{12}$) ซึ่งตรวจหาได้จากเทคนิค XRD

ขนาดเกรนสุดท้ายของวาริสเตอร์ทางการค้าทั่วไปหลังการเผาผนึกอยู่ในช่วง 8-12 ไมโครเมตรและความต่างศักย์ไฟฟ้าลุ่ม มีค่าประมาณ $200-300\text{ V mm}^{-1}$ ความต่างศักย์ไฟฟ้าลุ่มของตัวอย่างที่เผาผนึกแปรผันตรงกับจำนวนขอบเกรน เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของโครงสร้างจุลภาคแสดงอย่างชัดเจนว่า มีเกรนและบริเวณอื่นๆ ที่เป็นเฟสผลึก (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 โครงสร้างจุลภาคของวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์

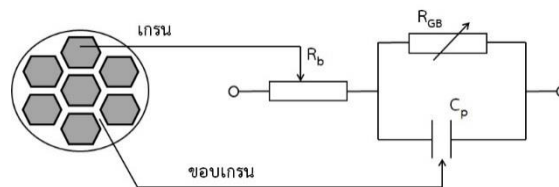
จากโครงสร้างจุลภาค พบเฟสผลึกหลักทั้งสิ้น 3 เฟสด้วยกันในวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ทั่วไป ได้แก่ เกรน ZnO (สีเทา) โครงสร้างผลึกสปินเนล (สีเทาอ่อน) และเฟสที่มีบิสมัทสูง (Bi-rich phase) (สีขาว) เฟสสปินเนลตกผลึกโดยมากในเฟสระหว่างเกรน (intergranular phase) และสามารถยับยั้งการเติบโตของเฟส

ซิงค์ออกไซด์ได้ (Leite et al., 1996) ในขณะที่เฟสที่มีบิสมัทสูงมักพบที่จุดร่วมสาม (triple point) เฟสเหล่านี้ระบุเอกลักษณ์ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และหาองค์ประกอบได้จากเทคนิค EDX

เฟสต่างๆ ในโครงสร้างจุลภาคกระจายตัวในทิศทางเข้าใกล้ขอบเกรนในระหว่างการเผาผนึก แล้ว

เปลี่ยนเป็นเฟสที่ต้านทานไฟฟ้าสูง ($\rho_{gb} \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$) และภายในเกรนกลายเป็นนำไฟฟ้าสูง ($\rho_{gb} \sim 1-10 \Omega \text{ cm}$) วงจรไฟฟ้าสมมูลของวาริสเตอร์สามารถแทนได้ดังรูปที่ 3 การลดลงอย่างมากของสภาพต้านทานจากบริเวณขอบเกรนจนถึงเกรน ZnO มักเกิดขึ้นภายในระยะ $\sim 50-100$ นาโนเมตรซึ่งโดยปกติจะเรียกว่า ชั้นการพร่อง (depletion layer) ดังนั้นบริเวณแต่ละขอบเกรนมีชั้นการพร่องซึ่งขยายเข้า

ไปภายในเกรน ZnO ข้างเคียง การทำงานของวาริสเตอร์เชื่อว่าเกิดขึ้นจากผลของการมีชั้นการพร่องระหว่างเกรน ZnO ในทางฟิสิกส์ความไม่เป็นเส้นตรงของลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้าอาจเกิดขึ้นจากไบแอสของประจุที่รอยต่อซึ่งควบคุมความสูงของกำแพงศักย์และทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านจุดเชื่อมต่อ (Bueno et al., 2008) อย่างไรก็ตามกลไกที่แท้จริงยังคงเป็นที่ถกเถียงกันอยู่



รูปที่ 3 วงจรไฟฟ้าสมมูลของชั้นส่วนวาริสเตอร์ (ดัดแปลงจาก Pillai et al., 2013)

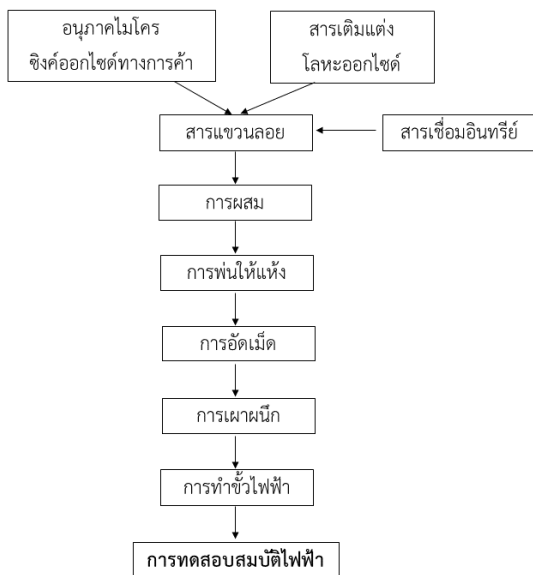
การเติบโตของเกรนในเซรามิกวาริสเตอร์เกิดขึ้นโดยการสร้างโครงสร้างไบนารี ZnO-Bi₂O₃ ระหว่างกระบวนการเผาเฟสของเหลว บิสมัทออกไซด์มีจุดหลอมเหลวต่ำ (656 °C) และอุณหภูมิยูเทกติกของเหลวสำหรับระบบไบนารี ZnO-Bi₂O₃ คือ 740 °C ดังนั้นคาดว่า การเติบโตของเกรนเพิ่มขึ้นอย่างมากที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิยูเทกติกของเหลวเมื่อเทียบกับการเติบโตของเกรน ZnO บริสุทธิ์ปราศจากสารเจือ เนื่องจากเกิดการเกิดของเหลวบิสมัทตามขอบเกรน ZnO ซึ่งเพิ่มการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและจึงสนับสนุนการเติบโตของเกรน

การเตรียมวัสดุวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์

วาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์เตรียมได้โดยง่ายด้วยการผสมผงโลหะออกไซด์ที่ต้องการ และจากนั้นเตรียมให้เป็นสารแขวนลอยในน้ำ ผงที่ได้จะผสมกับตัวเชื่อมอินทรีย์ (เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์) และพลาสติก-

ไซเซอร์ (เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล) แล้วจึงสเปรย์ให้แห้งเพื่อกลายเป็นผงเม็ด นำผงนี้ไปอัดให้เป็นเม็ดเซรามิก แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1100-1200 °C ทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทาเงินบนแผ่นดิสก์ แล้วนำไปเผาซ้ำ จากนั้นนำไปต่อตัวเชื่อมและเคลือบด้วยพอลิเมอร์อีพอกซี

กระบวนการเตรียมวิธีนี้ยังเป็นที่ยอดนิยมในโรงงานผลิตวาริสเตอร์ (แผนภาพที่ 1) มีค่าใช้จ่ายน้อย โดยการใช้ผงโลหะออกไซด์ที่ราคาไม่แพง เป็นแรงจูงใจสำคัญทางการค้าของวิธีนี้ ข้อเสียหลักของวิธีสภาวะของแข็งคือ ความยากในการทำให้ได้โครงสร้างจุลภาคที่เป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบ ซึ่งสำคัญอย่างยิ่งในการเตรียมวัสดุที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งต้องการนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และการสื่อสารปัจจุบัน (Pillai et al., 2013)



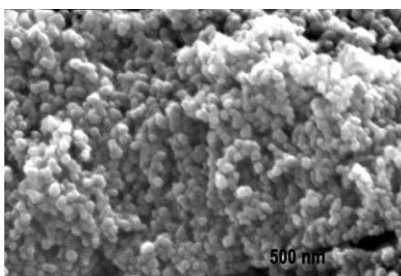
แผนภาพที่ 1 การผลิตวาริสเตอร์ในเชิงอุตสาหกรรม (ดัดแปลงจาก Pillai et al., 2013)

นอกจากการเตรียมวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีสภาวะของแข็งแล้ว กระบวนการทางเคมี ก็สามารถใช้เตรียมวาริสเตอร์ได้เช่นเดียวกัน กระบวนการทางเคมีอย่างง่ายทำให้ผลึกวัสดุที่มีขนาด อนุภาคระดับนาโน และการกระจายตัวของสารเจือเป็น เนื้อเดียว ตัวอย่างวิธีการที่ปฏิกริยาดำเนินโดยอาศัย หลักทางเคมี เช่น การสังเคราะห์ด้วยการเผาไหม้ การสังเคราะห์เฟสของเหลว และ กระบวนการโซล-เจล เป็นต้น

การสังเคราะห์ด้วยการเผาไหม้ อาศัย แนวความคิดเคมีเชิงความร้อน นั่นคือ มีสารเชื้อเพลิง

และสารระเบิด ดังนั้นในการเตรียมจะใช้สารตั้งต้นที่ ออกซิไดซ์ง่ายอย่างไนเทรต และเชื้อเพลิงอินทรีย์ที่ เสถียร ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ให้ความร้อนของผสม จนกระทั่งติดไฟ และคงอยู่ได้ด้วยตัวเอง และสามารถ เกิดปฏิกริยาเผาไหม้อย่างรวดเร็ว ทำให้ผงละเอียด แห้ง และไม่รวมตัวกัน เชื้อเพลิงอินทรีย์ เช่น โกลซิน ยูเรีย (Sousa et al., 1999) หรือซูโครส ซึ่งจะเห็นได้ ว่าผงที่ได้มีขนาดเล็ก (26 นาโนเมตร) และมีขนาด อนุภาคใกล้เคียงกัน (Hembram et al., 2011) ดังรูป

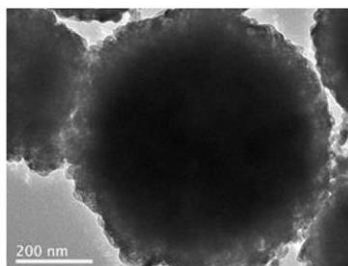
ที่ 4



รูปที่ 4 ภาพ SEM ของอนุภาคที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ (Hembram et al., 2011)

การสังเคราะห์ผ่านเฟสของเหลว จะมีความบริสุทธิ์และความเป็นเนื้อเดียวกันสูง นอกจากนี้ยังใช้อุณหภูมิต่ำ การเตรียมวาริสเตอร์อาจอาศัยการตกตะกอนในรูปแบบต่างๆ เช่น ไฮดรอกไซด์ เอมีน หรืออาจอยู่ในรูป core/shell เช่น Pillai et al. (2003) และ Chen et al. (2016) รายงานการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์จากสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตและซิงค์-

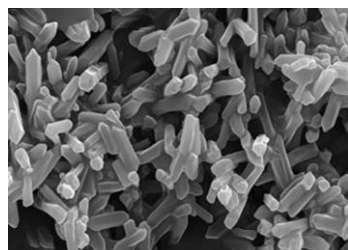
ไนเตรตเป็น core ส่วน shell จะประกอบด้วยตัวเติมทั้งหลายในรูปของคลอไรด์ อะซิเตต ไนเตรต เป็นต้น รูปที่ 5 แสดงอนุภาค core/shell ของซิงค์ออกไซด์วาริสเตอร์ ซึ่งมีขนาดประมาณ 580 นาโนเมตร โดย core คือ ZnO และ shell ซึ่งหนาประมาณ 80 นาโนเมตร คือ Co_2O_3 และ Bi_2O_3



รูปที่ 5 ภาพ TEM ของคอมโพสิต core/shell $\text{ZnO}/\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ (Chen et al., 2016)

กระบวนการโซล-เจลซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดโซล แล้วจึงเกิดเป็นเจล อาจทำได้โดยการเตรียมซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลในลำดับแรก แล้วเติมสารเจือโลหะออกไซด์ หรืออาจเตรียมเจลจากสารละลายตั้งต้นซิงค์และโลหะตัวเติมก็ได้ เช่น การใช้สารตั้งต้นซิงค์อะซิเตต และมีกลีเซอรอล n-โพรพานอล และไตรเอทิลลามีนเป็นตัวช่วยทำให้เกิดโซล เมื่อนำผงไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ $900-1200^\circ\text{C}$ จะมีขนาดเกรนในช่วง 1.0-3.3 ไมโครเมตร (Chu et al., 2000)

โดยส่วนมากการเตรียมด้วยวิธีเคมีมักจะเตรียมในปริมาณน้อย Pillai et al. (2008) จึงพยายามเตรียมสารในปริมาณมากโดยวิธี sol-gel mixed precursor route (MPR) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะที่ละลายน้ำอย่างซิงค์อะซิเตต กรดออกซาลิก ไดเอทานอลามีน และเอทิลีนไกลคอลในเอทานอล ผงที่ได้แสดงดังรูปที่ 6



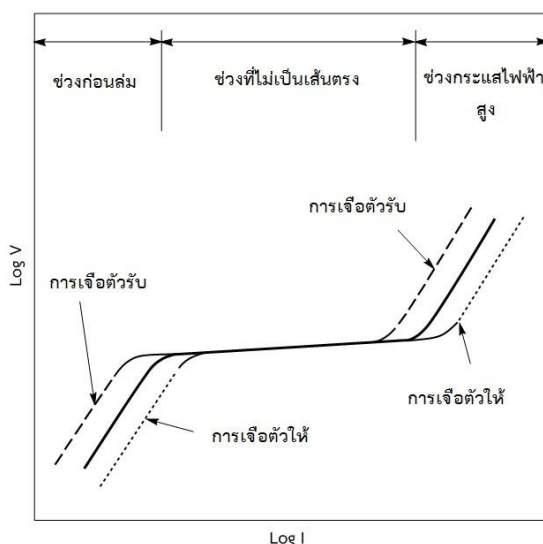
รูปที่ 6 ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี MPR (Pillai et al., 2008)

เมื่อนำผงจากการแคลไซน์มาบดแห้งซ้ำนาน 30 นาที จะลดการจับตัวเป็นก้อนได้ ขนาดเกรนที่ได้ หลังจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1050°C นาน 2 ชั่วโมง อยู่ประมาณ 2 ไมโครเมตร วัสดุที่ได้จากการเตรียมวิธีนี้มีค่า α เท่ากับ 33 และค่าศักย์ไฟฟ้าลุ่มสูง

ผลของสารเจือต่อลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้า (I-V)

ลักษณะเฉพาะ I-V ของวาริสเตอร์ ZnO ขึ้นกับโครงสร้างจุลภาค (Gupta, 1992) รูปที่ 7 แสดงลักษณะเฉพาะ I-V แบบไม่เป็นเส้นตรงของวาริสเตอร์ (เส้นทึบ) จะเห็นได้ว่าสมบัติซึ่งจำเพาะต่อเกรนจะแสดง

ในช่วงกระแสไฟฟ้าสูง และสมบัติที่จำเพาะต่อขอบเกรนจะแสดงในช่วงก่อนลุ่ม เราสามารถพิจารณาได้ว่า สารเจือจำเพาะต่อเกรนหรือขอบเกรนได้จากการเจือ และการติดตามการรบกวนสมบัติซึ่งเป็นผลมาจากการเจือในช่วงต่างๆ เมื่อรวมกับแบบจำลองความไม่สมบูรณ์ ก็จะสามารถวิเคราะห์ว่าสารเจือมีพฤติกรรมแบบตัวให้ หรือตัวรับ หรือทั้งสองแบบ การรบกวนกราฟ I-V เนื่องจากผลของการเจือตัวให้และตัวรับในบริเวณเกรนและขอบเกรนแทนด้วยเส้นประในรูปที่ 7 จะเห็นว่ากราฟ I-V เลื่อนไปทางขวาหรือซ้ายในช่วงทั้งก่อนลุ่มและกระแสไฟฟ้าสูงตามผลของการเจือ



รูปที่ 7 ผลของการเจือตัวให้และตัวรับต่อลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้าในวาริสเตอร์ ZnO (ดัดแปลงจาก Gupta, 1992)

การเลื่อนของกราฟ I-V เกิดขึ้นจากเหตุผลดังต่อไปนี้ อย่างแรกช่วงกระแสไฟฟ้าสูง ถ้าอิมพีแดนซ์ของเกรนลดลงจากการเจือตัวให้ การเพิ่มขึ้นของความต่างศักย์จะถูกชะลอ และช่วงกระแสไฟฟ้าสูงจะเลื่อนออกไปยังความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ในลักษณะเดียวกัน ถ้าอิมพีแดนซ์เพิ่มขึ้นจากการเจือตัวรับ จะเกิดช่วงกระแสไฟฟ้าสูงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำลง

เหตุผลเช่นเดียวกันนี้ใช้ได้กับช่วงก่อนลุ่ม ซึ่งกราฟ I-V จะเลื่อนไปทางขวา และเมื่อเจือตัวรับ อิมพีแดนซ์จะเพิ่มขึ้น กราฟจึงเลื่อนไปทางซ้าย ดังนั้นผลโดยรวมของตัวให้จะเลื่อนไปทางขวาทั้งหมด ส่วนตัวรับจะเลื่อนไปทางซ้าย เมื่อจำกัดการเจือให้อยู่ในช่วงก่อนลุ่มหรือกระแสไฟฟ้าสูง การเลื่อนในกราฟ I-V ก็จำกัดให้อยู่ในช่วงเหล่านั้น

ข้อแม้ของแผนภาพนี้คือ การสมมติให้ขนาดเกรน (GS) และความต่างศักย์ต่อกำแพง (V_{gb}) ไม่ได้รั้วอิทธิพลใด ๆ จากการเจือ สังเกตได้จากเส้นราบเส้นเดียวในตอนกลางของกราฟ I-V ในรูปที่ 7 เมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) สามารถแสดงได้ในเทอม

$$V = N V_{gb} t = V_{gb} (t/GS)$$

โดย N คือ จำนวนเกรนต่อหน่วยเซนติเมตร และ t คือ ความหนา (เซนติเมตร) (ข้อนี้เป็นจริงเฉพาะที่ขอบของความไม่เป็นเส้นตรง หรือที่ $E_{0.5}$ ซึ่งเป็นความต่างศักย์ที่กำหนดเองที่ 0.5 mA cm^{-2} เท่านั้น) ในระบบจริงสารเจืออาจสนับสนุนหรือยับยั้งอัตราการเติบโตของเกรนเซรามิก และอาจเป็นสาเหตุให้ขนาดเกรนเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นสารเจือ เช่นเดียวกับความต่างศักย์ต่อกำแพงอาจเปลี่ยนแปลงตามการเจือ ในการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์เพียงหนึ่งหรือทั้งสองอย่าง ช่วงราบของกราฟ I-V สามารถเลื่อนขึ้นหรือลงสะท้อนถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน ความต่างศักย์ต่อกำแพง หรือทั้งคู่

โดยปกติการเติมตัวเติมอย่าง Bi_2O_3 , V_2O_5 หรือ PrO_6 ซึ่งสามารถเกิดเฟสของเหลวและรวมตัวกันบริเวณขอบเกรน ทำให้ซิงค์ออกไซด์เกิดสมบัติวาริสเตอร์ได้ ส่วนตัวเติมชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถกระจายตัวอยู่ที่ขอบเกรนหรือละลายอยู่ในเกรนซิงค์ออกไซด์เพิ่มประสิทธิภาพวาริสเตอร์ และเมื่อเติมสารในระดับต่ำ (ระดับ ppm) จะส่งผลต่อการพัฒนาโครงสร้างจุลภาค สมบัติไฟฟ้า และ/หรือการเสื่อมสภาพของวาริสเตอร์ ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างผลของสารเจือในวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นออกไซด์ของโลหะเรฟรีเซนเททีฟ โลหะแทรนซิชันและโลหะหายากบางชนิดต่อสมบัติไฟฟ้า ดังต่อไปนี้

การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มสมบัติไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรง (Fan and

Freer, 1995; Bernik and Daneu, 2007) เนื่องจากมีไอออนอะลูมิเนียมมีขนาดเล็กกว่าไอออนซิงค์ทำให้ละลายในเกรนซิงค์ออกไซด์ได้ เมื่อเกิดการแทรกไอออนอะลูมิเนียมในแลตทิซซิงค์ออกไซด์ ทำให้อิมพีแดนซ์ลดลง ความนำไฟฟ้าของเกรน ZnO เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าลุ่มและลดกระแสไฟฟ้ารั่วไหล

การเติมออกไซด์ของเงินเพิ่มความเสถียรของวาริสเตอร์ได้ เช่น Fan and Freer (1995) รายงานการเติมออกไซด์ของเงินลงในวาริสเตอร์ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ พบว่าวัสดุที่มีเงินสามารถทนทานการทดสอบการเสื่อมสภาพได้ดีกว่าวัสดุที่ไม่มีเงิน อาจเป็นผลจากการที่ไอออนของเงินสามารถทำหน้าที่เป็นสารเจือแบบแอมโฟเทอริก ทำให้เข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตทิซและที่ว่างของอนุภาค (interstitial) ได้ จึงลดการแทรกตัวในที่ว่างของอนุภาคซิงค์ ซึ่งเป็นหนึ่งในสาเหตุของการเสื่อมสภาพ

การเติมโครเมียมออกไซด์ในปริมาณน้อยทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารั่วไหลและศักย์ไฟฟ้าลุ่มมีค่าต่ำ อาจเป็นเพราะไอออนโครเมียมปริมาณน้อยรวมกันอยู่ที่ขอบเกรนโดยแทนที่ไอออนซิงค์และเพิ่มความหนาแน่นทางอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างเกรน (Ma et al., 2014) นอกจากนี้การเติมโครเมียมยังส่งผลให้แลตทิซบิดเบี้ยวและเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติความไม่เป็นเส้นตรงได้ (Bai et al., 2016) การเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ โครเมียมจะทำหน้าที่ในการยับยั้งการเติบโตของเกรนซิงค์ออกไซด์อีกด้วย (Xiao et al., 2015)

การเติมโลหะหายากเช่น Dy สามารถเพิ่มสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงและศักย์ไฟฟ้าขีดเริ่ม (Chen et al., 2014) เนื่องจากไอออน Dy^{3+} รวมกัน

อยู่ที่เกรน ZnO ยับยั้งการโตของเกรนทำให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังลดกระแสรั่วไหลได้

มีรายงานการเติมสารเจือปนร่วมกันในครั้งเดียว เพื่อพัฒนาสมบัติไฟฟ้าให้ดีขึ้นไว้เช่นกัน Meng et al. (2016) รายงานการศึกษาสมบัติไฟฟ้าจากการเติม In_2O_3 และ Al_2O_3 เพื่อเพิ่มความไม่เป็นเส้นตรงอันเป็นผลจาก Al_2O_3 และลดกระแสไฟฟ้ารั่วไหลอันเป็นผลจาก In_2O_3 ในขณะที่การเจือ Ga_2O_3 และ Al_2O_3 ร่วมกันเพิ่มสมบัติความไม่เป็นเส้นตรงของวัสดุได้เนื่องจากผลเฉพาะตัวของ Ga_2O_3 และ Al_2O_3 (Zhao et al., 2016; Zhao et al., 2016) เป็นต้น

บทสรุป

วาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถเตรียมได้จากทั้งวิธีสภาวะของแข็งและวิธีทางเคมี โดยวิธีทางเคมีจะทำให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กกว่าและความเป็นเนื้อเดียวกันที่ดีกว่าวิธีสภาวะของแข็ง อย่างไรก็ตามในเชิงพาณิชย์วิธีสภาวะของแข็งยังเป็นที่ยอมรับ เนื่องจากสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก การเติมสารเจือปนต่อซิงค์ออกไซด์แตกต่างกันออกไป ในกรณีนี้ บิสมัทออกไซด์ส่งผลให้ซิงค์ออกไซด์มีสมบัติวาริสเตอร์ขึ้น ในขณะที่สารเจืออื่นๆ ช่วยเพิ่มสมบัติไฟฟ้าด้านต่างๆ เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มสมบัติความไม่เป็นเส้นตรง ออกไซด์ของเงินเพิ่มความเสถียรของวัสดุวาริสเตอร์ เป็นต้น ดังนั้น การเลือกใช้งานวาริสเตอร์ให้เหมาะสมต่ออุปกรณ์ที่ต้องการการปกป้องจากไฟกระชากได้จึงมีความจำเป็นเพื่อที่จะไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่ออุปกรณ์

เอกสารอ้างอิง

Bai, H., Li, S., Zhao, Y., Xu, Z., Chu, R., Hao, J., Chen, C., Li, H., Gong, Y. and Li, G. (2016). Influence of Cr_2O_3 on highly nonlinear properties and

low leakage current of ZnO- Bi_2O_3 varistor ceramics. *Ceram Int.* 42: 10547-10550.

Bueno, P.R., Varela, J.A. and Longo, E. (2008). SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *J Eur Ceram Soc.* 28: 505-529.

Bernik, S. and Daneu, N. (2007). Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al_2O_3 . *J Eur Ceram Soc.* 27: 3161-3170.

Chen., G.H., Li, J.L., Yang, Y., Yuan, C.L. and Zhou, C.R. (2014). Microstructure and electrical properties of Dy_2O_3 -doped ZnO- Bi_2O_3 based varistor ceramics. *Mater Res Bull.* 50: 141-147.

Chen, T., Wang, M.H., Zhang, H.P., Zhao, Z.Y. and Liu, T.T. (2016). Novel synthesis of mono disperse ZnO-based core/shell ceramics powders and applications in low-voltage varistors. *Mater Design.* 96: 329-334.

Chu, S.Y., Yan, T.M. and Chen, S.L. (2000). Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method. *Ceram Int.* 26: 733-737.

Clarke, D.R. (1999). Varistor ceramics. *J Am Ceram Soc.* 82: 485-502.

Fan, J. and Freer, R. (1995). The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors. *J Appl Phys.* 77(9): 4795-4800.

Gupta, T.K. (1992). Microstructural engineering through donor and acceptor doping in the grain and grain boundary of a poly crystalline semiconducting ceramic. *J Mater. Res.* 7(12): 3280-3295.

Hemram, K. Sivaprahasam, D., and Rao, T.N. (2011). Combustion synthesis of doped nano-crystalline ZnO powder for varistors

- applications. *J Eur Ceram Soc.* 31: 1905–1913.
- Inada, M. (1978). Crystal phases of nonohmic zincoxide ceramics. *Jpn J App Phys.* 17(1): 1-10.
- Leite, E.R., Nobre, M.A.L. and Longo, E. (1996). Microstructural development of ZnO varistor during reactive liquid phase sintering. *J Mater Sci.* 31: 5391-5398.
- Li, J., Li, S., Cheng, P. and Alim, M.A. (2015). Advanced in ZnO-Bi₂O₃ based varistors. *J Mater Sci: Mater Electron.* 26: 4782-4809.
- Ma, S., Xu, Z., Chu, R., Hao, J., Liu, M., Cheng, L. and Li, G. (2014). Influence of Cr₂O₃ on ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-based varistor ceramics. *Ceram Int.* 40: 10149-10152.
- Matsuoka, M. (1971). Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn J Appl Phys.* 10(6): 736-746.
- Meng, P., Hu, J., Zhao, H. and He, J. (2016). High voltage gradient and low residual-voltage ZnO varistor ceramics tailored by doping with In₂O₃ and Al₂O₃. *Ceram Int.* 42: 19446-19449.
- Pillai, S.C., Kelly, J.M., McCormack, D.E., O'Brien, P. and Ramesh, R. (2003). The effect of processing condition on varistors prepared from nanocrystalline ZnO. *J Mater Chem.* 13: 2586-2590.
- Pillai, S.C., Kelly, J.M., McCormack, D.E. and Ramesh, R. (2008). High performance ZnO varistors prepared from nano crystalline precursors for miniaturized electronic devices. *J Mater Chem.* 18: 3926-3932.
- Pillai, S.C., Kelly, J.M., Ramesh, R. and McCormack, D.E. (2013). Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. *J Mater Chem C.* 1: 3268-3281.
- Sousa, V.C., Segadães, A.M., Morelli, M.R. and Kiminami, R.H.G.A. (1999). Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *Int J Inorg Mater.* 1: 235-241.
- Xiao, X., Zheng, L., Cheng, L., Tian, T., Ruan, X. and Li, G. (2015). Effect of Cr₂O₃ on the property and microstructure of ZnO-Bi₂O₃ varistor ceramics in different sintering temperature. *Ceram Inter.* 41: S557-S562.
- Zhao, H., He, J., Hu, J., Chen, S. and Xie, Q. (2016). High nonlinearity and low residual-voltage ZnO varistor ceramics by synchronously doping Ga₂O₃ and Al₂O₃. *Mater Lett.* 164: 80-83.
- Zhao, H., Hu, J., Chen, S., Xie, Q. and He, J. (2016) High nonlinearity and high voltage gradient ZnO varistor ceramics tailored by combining Ga₂O₃, Al₂O₃, and Y₂O₃ dopants. *J Am. Ceram. Soc.* 99(3): 769–772.

