



การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ ที่โดปด้วยโลหะอะลูมิเนียม

The Study of Microstructure and Electrical Property of Aluminium doped ZnO-based Varistor Materials

ทัศนพร ราษฎร์เหนือ¹ ปรัชญาภรณ์ ยุขจร¹ ธรรมนุญ ชาญขันธิษฐา¹ และ พูนสุข ภูสิมมา^{1*}

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Tasanaporn Ratnua¹ Prachayaporn Yukhajan¹ Tammanoon Chankhanittha¹ and Poonsuk Poosimma^{1*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002 Thailand

*Corresponding Author, Email: ppoons@kku.ac.th

Received: 2 October 2020 | Revised: 29 November 2020 | Accepted: 1 December 2020

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยโลหะอะลูมิเนียมที่ปริมาณ 0.1 0.3 และ 0.5 mol% โดยใช้กระบวนการโซล-เจล แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1,150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์มีสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้นเมื่อโดปด้วยอะลูมิเนียม มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรง (α) อยู่ในช่วง 6.7 – 37 มีค่าสนามไฟฟ้าล้ม (E_b) อยู่ในช่วง 6,298 – 6,496 V/cm และมีค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (J_L) อยู่ในช่วง 45.45 – 614.48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ จากการทดลองพบว่า เซรามิกวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 0.1 mol% จะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด คือ มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงสูง ($\alpha = 37$) โครงสร้างทางจุลภาคประกอบด้วยสามเฟสได้แก่ เกรนซิงค์ออกไซด์ เฟสสปินเนลและเฟสที่มีบิสมัทมาก ซึ่งยืนยันได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ร่วมกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ABSTRACT

In this work, the electrical properties of metal-doped ZnO-based varistor materials, prepared by sol-gel method and sintered at 1,150°C for 2 h, were studied. ZnO-based varistor was doped with addition of 0.1, 0.3 and 0.5 mol% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The ZnO-based varistors with additives improved electrical properties. The non-linear coefficient (α) is in the range of 6.7 – 37, the breakdown field (E_b) is in the range of 6,298 – 6,496 V/cm, and the leakage current density (J_L) is in the range of 45.45 – 614.48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. As a result, ZnO-based varistor with 0.1 mol% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ exhibited excellent electrical properties with high non-linear coefficient ($\alpha = 37$) and high breakdown field. The microstructure of ZnO-based varistor consisted of ZnO grain, spinel and Bi-rich phase confirmed by XRD and SEM techniques.

คำสำคัญ: วาริสเตอร์ ซิงค์ออกไซด์ อะลูมิเนียม

Keywords: Varistor, Zinc oxide, Aluminium

บทนำ

วาริสเตอร์เป็นตัวต้านทานที่ขึ้นกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage Dependent Resistor, VDR) ซึ่งนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และเครื่องใช้ไฟฟ้า โดยทำหน้าที่ป้องกันชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ไม่ได้รับความเสียหายเมื่อเกิดความต่างศักย์สูงชั่วขณะหรือไฟกระชอก (surge) เช่น การเกิดไฟฟ้าลัดวงจร การเกิดฟ้าผ่า เป็นต้น วาริสเตอร์มีลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้าแบบไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear current-voltage) หรือไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม (non-ohmic) และความสามารถในการดูดกลืนพลังงานจำนวนมาก (Bueno et al., 2008; Clarke, 1999; Gupta, 1990) พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับความไม่เป็นเส้นตรง ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear coefficient, α) ซึ่งแสดงถึงความลาดเอียงของช่วงที่ไม่เป็นเส้นตรง (breakdown field, E_B) ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงจากเส้นกราฟจากรูปแบบที่เป็นไปตามกฎของโอห์ม (ohmic) ไปเป็นแบบไม่เป็นไปตามกฎของโอห์ม และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าวรัวไหล (leakage current density, J_L) ซึ่งสัมพันธ์กับความร้อนของวัสดุเมื่อใช้งาน (พูนสุข, 2560) เมื่อนำไปใช้งานที่ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง วัสดุวาริสเตอร์ที่เตรียมได้ควรมีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงสูง ค่าสนามไฟฟ้าลุ่มสูง และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าวรัวไหลต่ำ

ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide: ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้าแบบเส้นตรง แต่เมื่อเติมสารเติมแต่ง เช่น บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) จะทำให้มีลักษณะความไม่เป็นเส้นตรงขึ้น (Gupta, 1992) นอกจากนี้สารเติมแต่งอื่นๆ เช่น แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) โคบอลต์ออกไซด์ (CoO) แมงกานีสออกไซด์ (MnO) ซิลเวอร์ออกไซด์ (Ag_2O) ฯลฯ ยังช่วยให้วาริสเตอร์พัฒนาสมบัติความไม่เป็นเส้นตรงและเพิ่มความเสถียรของวาริสเตอร์ได้ดียิ่งขึ้นด้วย (Bernik et al., 2004; Onreabroy and Sirikulrat, 2006; Lin et al., 2007) นอกจากนี้ชนิดของสารเติมแต่งแล้ว ปริมาณสารเติมแต่งก็มีผลต่อความไม่เป็นเส้นตรงนี้ เพื่อให้ได้

วาริสเตอร์ที่มีสมบัติตามต้องการผ่านกระบวนการพัฒนาโครงสร้างจุลภาค ขณะทำการเผาซินเทอร์ (Fan et al., 2015)

จากการที่ลักษณะไม่เป็นไปตามกฎของโอห์มเกิดขึ้นบริเวณของขอบเกรนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างจุลภาคของวาริสเตอร์ ดังนั้นปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคได้แก่ ขอบเกรนระหว่างเกรนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดลักษณะเฉพาะกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้าแบบไม่เป็นเส้นตรง เกรนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดเกรนและจำนวนขอบเกรนระหว่างอเล็กโทรด การกระจายตัวของเฟสรองอย่างบิสมัทออกไซด์และสปีเนล และการแน่นของเซรามิกก็ส่งผลต่อสมบัติไฟฟ้าเช่นเดียวกัน (Bernik and Danue, 2007)

ก่อนหน้านี้ได้มีงานวิจัยของ Fu et al. (2018) ได้ทำการเติมอะลูมิเนียมลงในวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ โดยใช้ขั้นตอนการโดปสองขั้นตอน ทำให้ได้วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงสูงขึ้น และค่ากระแสไฟฟ้าวรัวไหลลดลง Zhao et al. (2016) เติมอะลูมิเนียมเพื่อใช้ในการปรับสมดุลของผลการเติมต่อค่ากระแสไฟฟ้าวรัวไหลและศักย์ไฟฟ้าลุ่ม Bernik and Danue (2007) ซึ่งศึกษาผลของการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ในซิงค์ออกไซด์ พบว่าสมบัติความไม่เป็นเส้นตรงระหว่างกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าดีขึ้น โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงเพิ่มขึ้นจาก 32 เป็น 47 นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมยังช่วยยับยั้งการโตของเกรนซิงค์ออกไซด์ ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าลุ่มสูงขึ้นได้

ในงานวิจัยนี้ จะศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกวาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ที่เติมอะลูมิเนียม โดยมีปริมาณอะลูมิเนียมในเตรท 0.1 0.3 และ 0.5 mol%

วิธีดำเนินการวิจัย

วัสดุและสารเคมี Zinc acetate dihydrate (Sigma-Aldrich), Antimony(III) acetate (Aldrich), Cobalt(II) acetate tetrahydrate (Sigma-Aldrich), Aluminum nitrate nonahydrate (Sigma-Aldrich), Bismuth(III) nitrate pentahydrate (Aldrich), Manganese(II) acetate tetrahydrate (Aldrich), Ethylene glycol (Sigma-Aldrich), Acetic acid (RCI Labscan)

การสังเคราะห์วาริสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ วาริสเตอร์-ซิงค์ออกไซด์ได้รับการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซล-เจล (Cheng et al., 2012) โดยเตรียมสารละลายขึ้นมา 2 ส่วน สารละลายที่ 1 เตรียมได้โดยนำซิงค์แอซีเตตไดไฮเดรต 94.5 - X mol% (X คือ ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไนเตรดโนนไฮเดรต ในหน่วย mol% และ X มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.3 และ 0.5) โคบอลต์แอซีเตตเตตระไฮเดรต 1.0 mol% แมงกานีสแอซีเตตเตตระไฮเดรต 1.0 mol% และอะลูมิเนียมไนเตรดโนนไฮเดรต X mol% ละลายแยกกันด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำสารละลายทั้งสามนี้ไปผสมรวมกับสารละลายซิงค์แอซีเตตไดไฮเดรต รีฟลักซ์พร้อมทั้งกวนสารที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5 นาที จะได้สารละลายสีชมพู สารละลายที่ 2 เตรียมได้โดยนำแอนติโมนีแอซีเตต 2.5 mol% และบิสมีท์ไนเตรดเพนตะไฮเดรต 1.0 mol% ละลายแยกกันด้วยกรดแอซีติก แล้วเทสารละลายบิสมีท์ไนเตรดเพนตะไฮเดรตผสมรวมกับสารละลายแอนติโมนีแอซีเตต รีฟลักซ์พร้อมทั้งกวนสารที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5 นาที จะได้คอลลอยด์สีขาวเทสารละลายที่ 2 ลงในสารละลายที่ 1 รีฟลักซ์พร้อมทั้งกวนสารต่ออีกเป็นเวลา 20 นาที จะได้สารละลายสีชมพู จากนั้นเติมเอทิลีนไกลคอล 25 mL แล้วรีฟลักซ์พร้อมทั้งกวนสารที่อุณหภูมิ 70°C ต่ออีกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที จะได้โซลสีชมพู จากนั้นทำให้แห้งโดยนำไปให้ความร้อนบนจานเพาะเชื้อที่อยู่บนเตาให้ความร้อน จะได้เป็นเจลแห้ง (dried gel)

นำเจลแห้งที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3°C ต่อนาที ผงอนุภาค (powder sample) ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จะเป็นของแข็งสีเขียวเข้ม นำผงอนุภาคไปขึ้นรูปเป็นเม็ด (green compact) โดยเติม 3% polyvinyl alcohol เป็นตัวเชื่อมเพื่อให้อนุภาคของแข็งเกิดการยึดเกาะกัน ทำให้สามารถขึ้นรูปเป็นเม็ดได้ และใช้แรงอัดประมาณ 1 ตัน จากนั้นนำเม็ดตัวอย่างที่เตรียมได้มาเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1,150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 3°C ต่อนาที จะได้เป็นเม็ดเซรามิกซิงค์ออกไซด์ แล้วนำเม็ดเซรามิกที่ได้ไปศึกษาหาองค์ประกอบเฟส สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

การเตรียมตัวอย่างและการพิสูจน์เอกลักษณ์ ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเจลแห้งและผงอนุภาคด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Bruker, TENSOR27) ศึกษา

สมบัติทางความร้อนของผงอนุภาคด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Hitachi, STA7200) ศึกษาความหนาแน่นเม็ดเซรามิก ด้วยวิธีของอาร์คิมิดีส จากนั้นขัดผิวหน้าด้านใดด้านหนึ่งของเม็ดเซรามิกด้วยกระดาษทรายความละเอียด 1,200 ก่อนนำมาศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (PAN analytical, EMPYREAN) โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) จากนั้นทำการวิเคราะห์เฟสต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS ด้วยโปรแกรม High Score สำหรับการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้น ขัดผิวหน้าของเม็ดเซรามิกให้เรียบด้วยกระดาษทรายความละเอียด 1,200 แล้วจึงขัดให้ขึ้นเงาด้วย polycrystalline diamond suspension ความละเอียด 6 μm และ 1 μm ตามลำดับ เพื่อให้สามารถสังเกตเกรนซิงค์ออกไซด์ได้อย่างชัดเจน จะนำตัวอย่างไปกัดด้วยความร้อน (thermal etching) ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 20 นาที แล้วนำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FEI Helios NanoLab G3 CX) ในโหมดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron) วิเคราะห์ขนาดเกรนโดยวิธีการใช้เส้นตัด (linear intercept method) และวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงานที่ใช้ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (EDS-SEM)

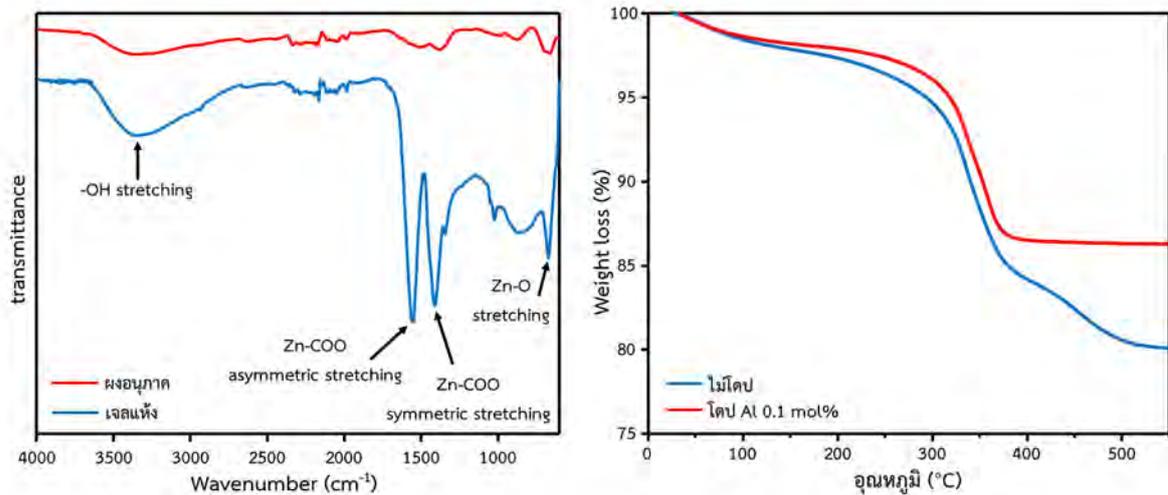
การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเม็ดเซรามิกที่โดปและไม่โดปด้วยอะลูมิเนียม นั้น ขัดผิวหน้าทั้งสองด้านของเม็ดเซรามิกให้เรียบด้วยกระดาษทรายความละเอียด 1,200 แล้วเคลือบด้วยเงิน (conductive silver paint) จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำให้เกิดเป็นอิเล็กโทรด นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรง (α) ค่าสนามไฟฟ้าล่อม (E_0) และค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (J_L) โดยใช้เครื่องวัดไฟฟ้ากระแสตรง (ILP, CJ1001, Changzhou, China)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของเจลแห้งและผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดปอะลูมิเนียมได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1 (ซ้าย) สำหรับเจลแห้งซิงค์ออกไซด์ (ก่อนทำการเผาแคลไซน์) พบพีค

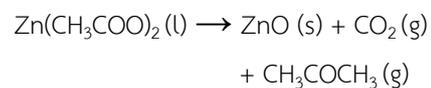
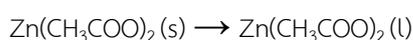
การดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3340 cm^{-1} พบว่ามีลักษณะกว้างเป็นการดูดกลืนของหมู่คาร์บอเนต (Zn-COO) ในซิงค์แอซีเตต โดยพีคที่ตำแหน่ง 1550 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร (asymmetric stretching) และที่ตำแหน่ง 1409 cm^{-1} เป็นการยืดหดแบบสมมาตร (symmetric stretching) ตามลำดับ และปรากฏพีคการดูดกลืนของ Zn-O ที่

ตำแหน่ง 670 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (หลังจากทำการเผาแคลไซน์) จะเห็นว่า ความเข้มของพีคการดูดกลืนของหมู่คาร์บอเนตลดลง ยืนยันได้ว่า การเผาแคลไซน์ทำให้ซิงค์แอซีเตตเปลี่ยนไปเป็นซิงค์ออกไซด์ และเมื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยโลหะอะลูมิเนียม พบว่าให้ผลการทดลองเช่นเดียวกัน



รูปที่ 1 (ซ้าย) สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีตัวโดปและ (ขวา) เทอร์โมแกรมของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีโดปและโดปด้วยอะลูมิเนียม 0.1 mol%

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีโดปและโดปด้วยอะลูมิเนียม ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1 (ขวา) จากเทอร์โมแกรมของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปโลหะอะลูมิเนียม พบว่ามีการสลายตัว 3 ช่วง โดยช่วงแรกสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120°C เป็นการระเหยของน้ำออกจากผลึก ช่วงที่สองสลายตัวที่อุณหภูมิ $200 - 375^{\circ}\text{C}$ เป็นการสลายตัวของซิงค์แอซีเตตไปเป็นซิงค์ออกไซด์ และช่วงที่สามสลายตัวที่อุณหภูมิ $400 - 500^{\circ}\text{C}$ เป็นการสลายตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อาจเกิดจากไอของสารอินทรีย์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน หรืออาจเกิดจากการสลายตัวของซิงค์แอซีเตต (Hiltunen et al., 1987; Khalil et al., 2013) จากการศึกษาของ Hiltunen et al. (1987) พบว่า ซิงค์แอซีเตตจะสลายตัวไปเป็นซิงค์ออกไซด์ ได้ดังสมการ



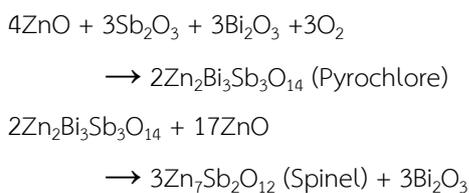
สำหรับเทอร์โมแกรมของผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 0.1 mol% พบว่ามีการสลายตัว 2 ช่วง โดยช่วงแรกสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120°C เป็นการระเหยของน้ำออกจากผลึก และช่วงที่สองสลายตัวที่อุณหภูมิ $200 - 375^{\circ}\text{C}$ เป็นการสลายตัวของซิงค์แอซีเตตไปเป็นซิงค์ออกไซด์

จากการวิเคราะห์หาความหนาแน่นของเม็ดตัวอย่างเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีโดปและโดปด้วยอะลูมิเนียม ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่า การโดปอะลูมิเนียมในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นเฉลี่ยของเซรามิกซิงค์ออกไซด์มีค่าสูงขึ้น และที่ปริมาณการโดปอะลูมิเนียม 0.5 mol% จะให้ค่าความหนาแน่นเฉลี่ยสูงที่สุด

ตารางที่ 1 ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกซิงค์ออกไซด์

ปริมาณโลหะอะลูมิเนียม (mol%)	ความหนาแน่นเฉลี่ย (g/cm ³)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.)
-	4.34	0.05
0.1	4.58	0.16
0.3	5.07	0.02
0.5	5.36	0.06

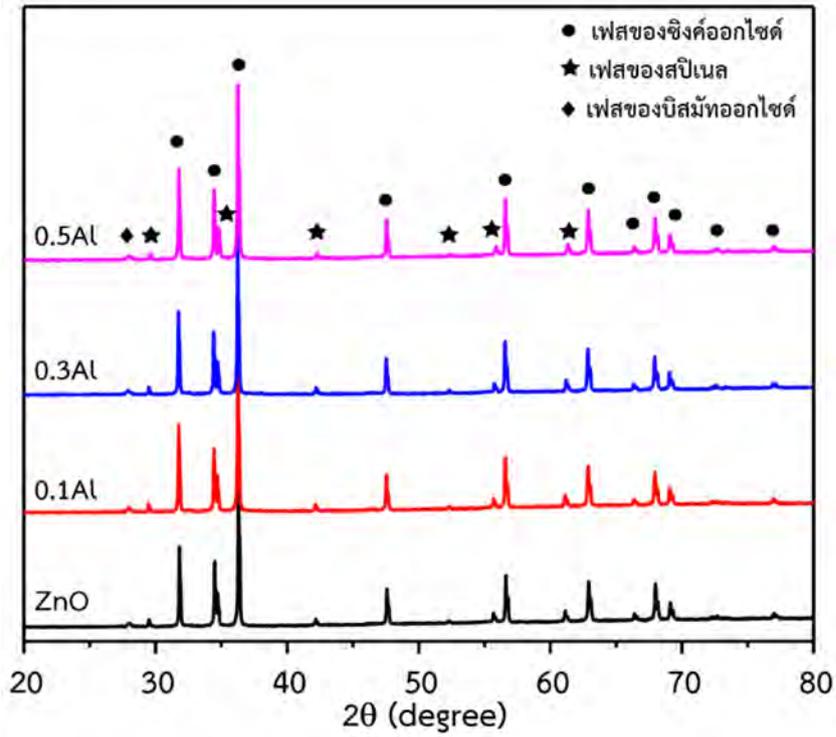
จากการศึกษาของคัพประกอบเฟสของเม็ดเซรามิกซิงค์-ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียม มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ดังแสดงในรูปที่ 2 สำหรับเม็ดเซรามิกที่ไม่โดปนั้น ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนหลักซึ่งสอดคล้องกับระนาบของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิร์ตไซด์ (ICSD:180052) ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของเฟสสปินเนล (spinel; Zn₇Sb₂O₁₂) (ICSD:173451) นอกจากนี้ยังปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของเฟสบิสมาทออกไซด์ (β-Bi₂O₃) (ICSD:28443) โดยบิสมาทออกไซด์จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 656°C (Pillai et al., 2013) และเข้าไปล้อมรอบเกรนซิงค์ออกไซด์ที่นำไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยให้ส่งเสริมการเติบโตของเกรนในระหว่างการเผาซินเทอร์ นอกจากนี้ การศึกษาของ Pillai et al. (2013) พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 650°C บิสมาทออกไซด์ (Bi₂O₃) ที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอนติโมนีออกไซด์ (Sb₂O₃) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เกิดเป็นไพโรคลอไรต์ (pyrochlore; Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) จากนั้นที่อุณหภูมิประมาณ 950 - 1,050°C ไพโรคลอไรต์จะเกิดปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์อีกครั้ง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นบิสมาทออกไซด์กับสปินเนลดังสมการ



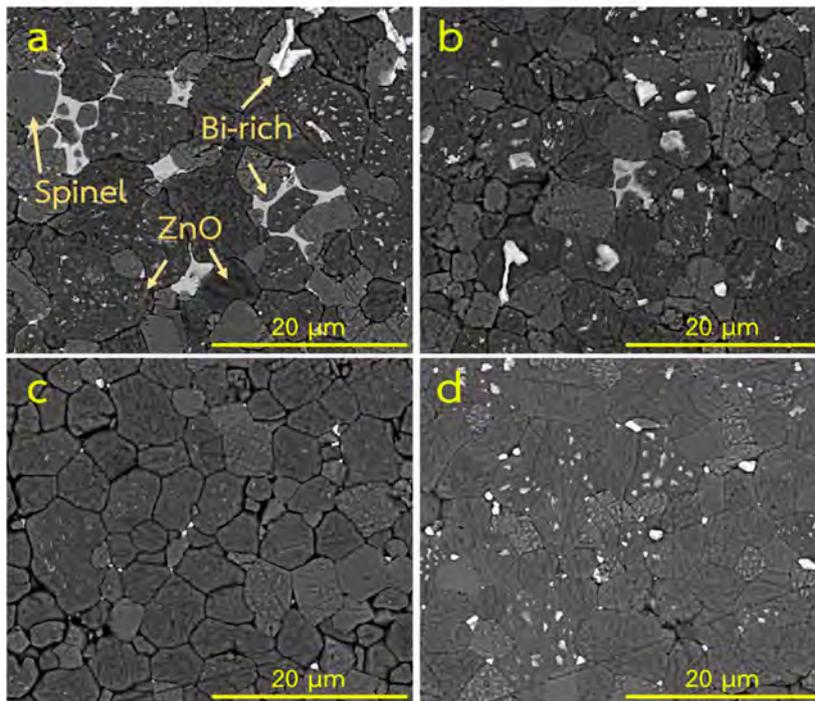
การศึกษาของคัพประกอบเฟสของเม็ดเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณที่แตกต่างกันนั้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของเฟสในเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ได้คล้ายกับรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏในการศึกษาเม็ดเซรามิก ซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีตัวโดป นั่นคือ ประกอบด้วยเฟสซิงค์ ออกไซด์โครงสร้างเฮกซะ

โกนอลแบบเวิร์ตไซด์ เฟสบิสมาทออกไซด์ และเฟสสปินเนล แต่ไม่พบเฟสของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) และตัวเติมอื่นๆ เช่น โคบอลต์ (Co) และแมงกานีส (Mn) อาจเนื่องจากปริมาณสารเติมแต่งที่เติมมีปริมาณน้อยมากและต่ำกว่าขีดจำกัดการตรวจวัดของเครื่องมือที่ใช้

ผลของการโดปอะลูมิเนียมที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกซิงค์ออกไซด์นั้น ได้ทำการศึกษาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ เพื่อให้เห็นการแยกกันของแต่ละเฟสที่ชัดเจน ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่าผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากเทคนิค XRD โดยเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียมจะประกอบไปด้วยสามเฟส คือ เฟสซิงค์ออกไซด์สีเทาเข้ม เฟสสปินเนลสีเทาอ่อนและเฟสที่มีบิสมาทมากสีขาว จะเห็นว่า เฟสสปินเนลส่วนใหญ่จะอยู่ล้อมรอบเกรนซิงค์ออกไซด์ที่ตำแหน่งขอบเกรน และเฟสบิสมาทส่วนใหญ่จะอยู่ที่จุดร่วม (triple point) หรือจุดรวมรอยต่อระหว่างเกรน การวิเคราะห์หาขนาดเกรนเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ใช้วิธีการใช้เส้นตัดและคำนวณค่าตามสมการ $D = 1.56L/MN$ เมื่อ D คือ ขนาดเกรนของซิงค์ออกไซด์ L คือ ความยาวของเส้นสมมติที่ถูกขีดลงบนภาพ M คือ กำลังขยายของภาพถ่าย และ N คือ จำนวนเกรนที่ถูกเส้นสมมติตัดผ่าน ผลของขนาดเกรนเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียมได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่า เกรนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กลง กล่าวคืออะลูมิเนียมจะไปยับยั้งการเติบโตของเกรนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานที่ว่า ตัวอย่างเซรามิกที่โดปด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์จะมีขนาดของเกรนซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น (Bernik and Daneu, 2007; Wang et al., 2013)



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณต่าง ๆ



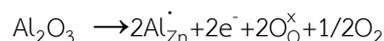
รูปที่ 3 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ เมื่อ (a) คือเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปด้วยอะลูมิเนียม ส่วน (b) (c) และ (d) คือเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยอะลูมิเนียมปริมาณ 0.1 0.3 และ 0.5 mol% ตามลำดับ

ตารางที่ 2 ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกซิงค์ออกไซด์

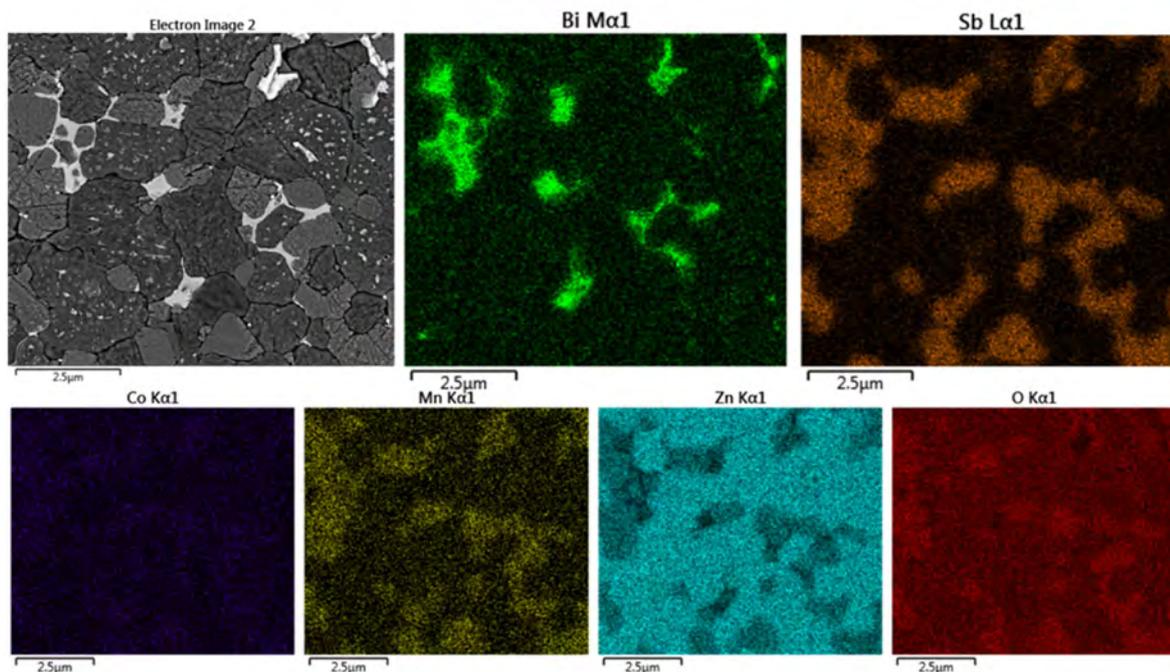
ปริมาณโลหะอะลูมิเนียม (mol%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.)
-	17.50	2.48
0.1	6.64	0.60
0.3	6.15	0.68
0.5	5.24	0.67

ขนาดเกรนเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์ที่เล็กลงเมื่อโดปอะลูมิเนียมนั้นสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น การกระจายตัวของเฟสของซิงค์ออกไซด์มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น พิจารณาได้จากแผนที่อิเล็กตรอนของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่โดปอะลูมิเนียม 0.1 mol% (รูปที่ 5) เปรียบเทียบกับแผนที่อิเล็กตรอนของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดป (รูปที่ 4) จะเห็นได้ว่า อะลูมิเนียมเข้าไปกระจายตัวอยู่ในเฟสของซิงค์ออกไซด์ และเนื่องจากไอออนอะลูมิเนียมที่มีขนาดเล็กกว่าไอออนซิงค์ (รัศมีไอออนของ Al^{3+} เป็น 57 pm และค่าของ Zn^{2+} เป็น 83 pm) เมื่ออะลูมิเนียมเข้าไปกระจายตัวอยู่ในเฟสของซิงค์ออกไซด์และแทนที่ในตำแหน่งไอออนซิงค์ จึงทำให้ขนาด

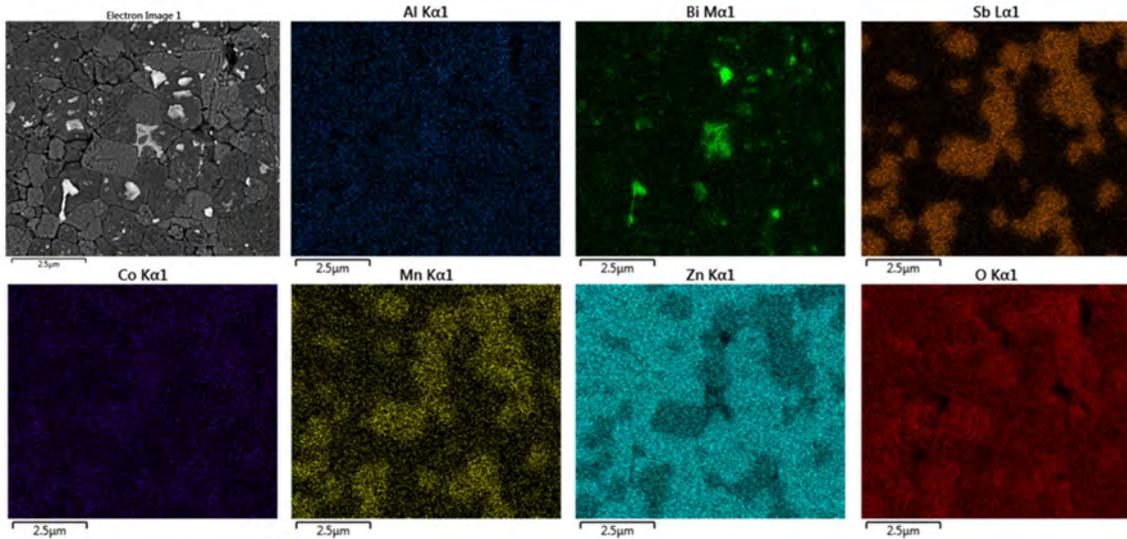
เกรนเฉลี่ยของซิงค์ ออกไซด์เล็กลง การเข้าแทนที่ไอออนของซิงค์ด้วยไอออนอะลูมิเนียมแสดงได้ดังปฏิกิริยา (Shen et al., 2018)



นอกจากนี้แผนที่อิเล็กตรอนทั้งสองภาพ (รูปที่ 4 และ 5) ยังยืนยันว่า เฟสของบิสมาทออกไซด์กระจุกตัวอยู่บริเวณจุดร่วมรอยต่อระหว่างเกรน (triple point) และขอบเกรน ในขณะที่เฟสของสปีเนลซึ่งมีองค์ประกอบเป็นซิงค์ แอนติโมนี และออกซิเจนเป็นหลัก และมีสารเติมแต่งของแมงกานีสและโคบอลต์ละลายอยู่ในเฟสนี้ ได้ล้อมรอบเฟสซิงค์ออกไซด์



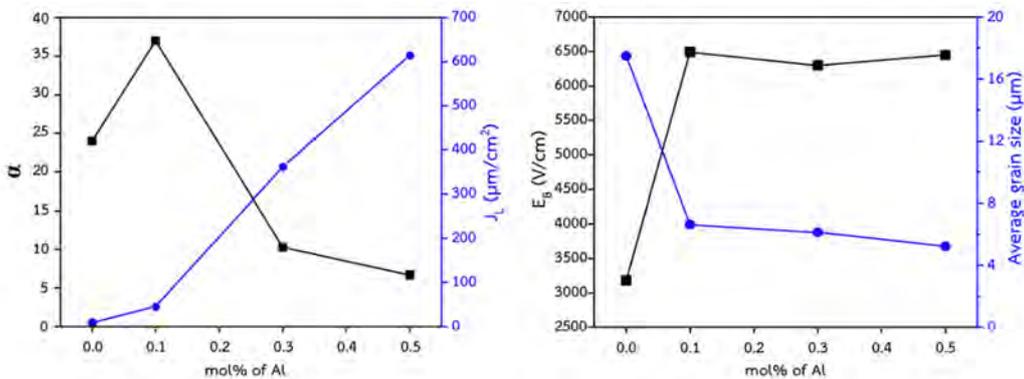
รูปที่ 4 แผนที่อิเล็กตรอนของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดปอะลูมิเนียม



รูปที่ 5 แผนที่อิเล็กตรอนของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่โดปอะลูมิเนียม 0.1 mol%

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียม ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6 จะเห็นว่าเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีตัวโดป มีค่า α เท่ากับ 24 มีค่า E_B เท่ากับ 3181 V/cm และมีค่า J_L เท่ากับ $8.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ เมื่อนำมาโดปด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่ามีค่า α อยู่ในช่วง 6.7 – 37 ซึ่งจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงจะเพิ่มขึ้นในตอนแรก ($\alpha = 37$) แล้วลดลงเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น ($\alpha = 6.7$) เซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่โดปด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณที่แตกต่างกันมีค่า E_B ที่สูงกว่าเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่โดป โดยการเติมอะลูมิเนียม 0.1 mol% จะให้ค่าสนามไฟฟ้าลุ่มสูงที่สุดเท่ากับ 6496 V/cm และเมื่อเติมอะลูมิเนียมมากกว่า 0.1 mol% ค่า E_B จะลดลง เนื่องจากการลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยซิงค์ ออกไซด์ ทำให้จำนวนของขอบ

เกรนเพิ่มขึ้น ดังสมการ $V_B = NV_{gb}$ เมื่อ N คือจำนวนของขอบเกรนต่อหน่วยความยาวและ V_{gb} คือความต่างศักย์ต่อขอบเกรน จะเห็นได้ว่าถ้าจำนวนของขอบเกรนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าลุ่มเพิ่มขึ้นด้วย (Park, 2007) สำหรับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารั่วไหลของเซรามิกซิงค์ออกไซด์เมื่อโดปอะลูมิเนียมด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการโดปอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงของ J_L จะแปรผกผันกับค่า α ซึ่งปริมาณอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้น (> 0.1 mol%) และการแทนที่ซิงค์ด้วยอะลูมิเนียมทำให้เกิดอิเล็กตรอนขึ้น นอกจากนี้ค่า J_L ยังเกิดจากการที่อิเล็กตรอนส่วนใหญ่ข้ามผ่านกำแพงศักย์ที่ขอบเกรน นั่นคือยิ่งกำแพงศักย์ต่ำก็จะยิ่งทำให้ค่า J_L เพิ่มขึ้น (Nahm, 2008)



รูปที่ 6 พารามิเตอร์ทางไฟฟ้าและขนาดเกรน (ซ้าย) ค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงและค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (ขวา) ค่าสนามไฟฟ้าลุ่มและขนาดเกรนเฉลี่ยของซิงค์ออกไซด์

สรุปผลการทดลอง

จากการเตรียมเซรามิกซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้โดปและโดปด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณ 0.1 0.3 และ 0.5 mol% แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1,150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า การโดปอะลูมิเนียมทำให้ความหนาแน่นของเซรามิกซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ขนาดเกรนของซิงค์ออกไซด์เล็กลง โดยการโดปอะลูมิเนียมปริมาณ 0.1 mol% จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด คือ มีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเส้นตรงสูง ($\alpha = 37$) และมีค่าความหนาแน่นกระแสรั่วไหลต่ำ ($45.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ในงานนี้สามารถสรุปได้ว่า การโดปวัสดุวาไรสเตอร์ซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะอะลูมิเนียม สามารถเพิ่มค่าสนามไฟฟ้าลุ่มได้สูงถึง 6496 V/cm ซึ่งทำให้วัสดุเซรามิก วาไรสเตอร์นี้เหมาะสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าที่ใช้งานในช่วงศักย์ไฟฟ้าสูง

เอกสารอ้างอิง

- พูนสุข ภูสิมมา (2560). วาไรสเตอร์บิสมาทออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 45(3): 662-673.
- Bernik, S., Macek, S. and Bai, A. (2004). The characteristics of ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics doped with Y₂O₃ and varying amounts of Sb₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* 24: 1195-1198.
- Bernik, S. and Daneu, N. (2007). Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* 27: 3161-3170.
- Bueno, P. R., Varela, J. A. and Longo, E. (2008). SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *Journal of the European Ceramic Society* 28: 505-529.
- Cheng, L. H., Zheng, L. Y., Meng, L., Li, G. R., Gu, Y., Zhang, F. P., Chu, R. Q. and Xu, Z. J. (2012). Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization. *Ceramics International* 38S: S457-S461.
- Clarke, D. R. (1999). Varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 82(3): 485-502.
- Fan, J. and Freer, R. (1995). The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors. *Journal of Applied Physics* 77(9): 4795-4800.
- Fan, J., Poosimma, P. and Freer, R. (2015). Phase development in ZnO varistors. *Advances in Applied Ceramics* 114(1): 14-17.
- Fu, Q., Ke, C., Hu, Y., Zheng, Z., Chen, T. and Xu, Y. (2018). Al-doped ZnO varistors prepared by a two-step doping process. *Advances in Applied Ceramics* 117: 1-6.
- Gupta, T. K. (1990). Application of zinc-oxide varistor. *Journal of the American Ceramic Society* 73(7): 1817-1840.
- Gupta, T. K. (1992). Microstructural engineering through donor and acceptor doping in the grain and grain boundary of a polycrystalline semiconducting ceramic. *Journal of Materials Research* 7(12): 3280-3295.
- Khalil, M. I., Al-Qunaibit, M. M., Al-zahem, A. M. and Labis, J. P. (2014). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex. *Arabian Journal of Chemistry* 7: 1178-1184.
- Lin, C., Lee, W., Sun C. and Whu, W. (2007). The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors. *Composites: Part B* 38: 338-344.
- Naah, C. W. (2007). Improvement of electrical properties and aging characteristics of Pr-Co-Cr-Y-modified ZnO varistors by Al₂O₃ doping. *Materials Science and Engineering: B* 151: 146-151.
- Onreabroy, W. and Sirikulrat, N. (2006). Effect of cobalt doping on nonlinearity of zinc oxide. *Materials Science and Engineering: B* 130: 108-113.
- Park, J. A. (2007). Effect of Al₂O₃ on the electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics. *Physica B* 403: 639-643.
- Pillai, S. C., Kelly, J. M., Ramesh, R. and McCormackad, D. E. (2013). Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. *Journal of Materials Chemistry C* 1: 3268-3281.
- Shen, J., Zhang, Y., Li, M., Bao, R., Shen, M., Huang, C., Zhang, G., Ke, Y., Li, H. and Jiang, S. (2018). Effects of Fe and Al co-doping on the leakage current density and clamp voltage ratio of ZnO varistor. *Journal of Alloys and Compounds* 747: 1018-1026.
- Wang, Y., Luo, F., Zhang, L., Zhu, D., and Zhou, W. (2013). Microwave dielectric properties of Al-doped ZnO powders synthesized by coprecipitation method. *Ceramics International* 39: 8723-8727.
- 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. *Materials Letters* 164: 80-83.

