

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN TRUNG HUY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA
GỐM VARISTOR CÓ ĐIỆN TRƯỜNG NGUỒN CAO TRÊN
CƠ SỞ NANO ZnO VÀ MỘT SỐ PHỤ GIA OXIDE**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Hà Nội – 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Đỗ Quang Thắm, Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm KHCNVN

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Nguyễn Thị Thu Trang, Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm KHCNVN

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 202....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Hiện tượng quá điện áp là một trong những nguyên nhân chủ yếu gây hư hỏng thiết bị và làm giảm độ tin cậy vận hành của hệ thống điện. Quá điện áp có thể phát sinh do sét đánh hoặc do các quá trình chuyển mạch trong lưới điện. Các xung điện áp lớn xuất hiện trong thời gian rất ngắn có khả năng phá hủy cách điện của máy biến áp, máy cắt, thiết bị đo lường và các thiết bị điện tử điều khiển, gây thiệt hại kinh tế đáng kể cũng như làm gián đoạn cung cấp điện. Việt Nam là quốc gia có mật độ sét cao với khoảng 6,9 triệu tia sét mỗi năm, tương đương khoảng 20 tia sét/km²/năm. Mặc dù hệ thống điện đã được đầu tư và hiện đại hóa, các sự cố do sét vẫn thường xuyên xảy ra trên lưới điện truyền tải và phân phối. Vì vậy, việc nghiên cứu và phát triển các vật liệu chống quá điện áp có hiệu quả cao là yêu cầu cấp thiết nhằm nâng cao độ an toàn và độ tin cậy của hệ thống điện.

Trong các giải pháp bảo vệ hiện nay, van chống sét sử dụng varistor oxit kim loại (Metal Oxide Varistor – MOV) trên cơ sở ZnO được xem là công nghệ hiệu quả và được ứng dụng rộng rãi từ trung áp đến siêu cao áp. Varistor ZnO có đặc tính phi tuyến mạnh, thể hiện ở khả năng chuyển nhanh từ trạng thái điện trở cao sang điện trở thấp khi điện áp vượt quá giá trị ngưỡng. Nhờ đó, vật liệu có thể dẫn các dòng xung lớn xuống đất để hạn chế quá điện áp và bảo vệ thiết bị điện khỏi hư hỏng.

Từ khi hiệu ứng varistor của gốm ZnO pha trộn các phụ gia được phát hiện vào những năm 1960, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm nâng cao đặc tính điện của vật liệu. Đặc biệt, công trình của Matsuoka đã chứng minh hệ varistor ZnO pha trộn các phụ gia Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO và Cr₂O₃ có hệ số phi tuyến rất cao. Trên cơ sở đó, nhiều phụ gia khác như NiO, Al₂O₃, Ga₂O₃, SiO₂ và CaO tiếp tục được nghiên cứu nhằm nâng cao điện áp đánh thủng, tăng hệ số phi tuyến, giảm dòng rò và cải thiện độ ổn định làm việc của vật liệu. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng tính chất điện của varistor ZnO phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc biên hạt và các hàng rào thế Schottky hình thành tại vùng tiếp xúc giữa các hạt ZnO.

Hiện nay, phần lớn các varistor thương mại được chế tạo từ bột ZnO kích thước micro. Tuy nhiên, sự phát triển hạt mạnh trong quá trình thiêu kết làm giảm mật độ biên hạt, từ đó hạn chế khả năng nâng cao điện áp đánh thủng và hệ số phi tuyến của vật liệu. Trong khi đó, ZnO kích thước nano có diện tích bề mặt riêng lớn, độ đồng nhất cao và khả năng thiêu kết tốt hơn. Việc sử dụng ZnO nano giúp tăng cường khả năng khuếch tán và phản ứng với các phụ gia, tạo vi cấu trúc đồng đều hơn, giảm khuyết tật và nâng cao

chất lượng vùng biên hạt. Đồng thời, kích thước hạt nhỏ sau thiêu kết làm tăng mật độ biên hạt, góp phần nâng cao điện áp đánh thủng và hệ số phi tuyến của vật liệu.

Bên cạnh việc sử dụng ZnO nano, các nguyên tố đất hiếm được xem là nhóm phụ gia tiềm năng nhằm cải thiện đặc tính điện của varistor ZnO. Các nguyên tố đất hiếm có khả năng tạo ra các mức bẫy điện tích tại biên hạt, làm tăng chiều cao hàng rào thế và nâng cao tính phi tuyến của vật liệu. Trong số đó, Pr_6O_{11} được đánh giá là phụ gia có nhiều triển vọng nhờ khả năng tồn tại ở các trạng thái hóa trị khác nhau ($\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$), góp phần điều chỉnh mật độ trạng thái điện tử tại biên hạt. Sự có mặt của Pr_6O_{11} giúp làm tăng chiều cao hàng rào thế Schottky, giảm dòng rò và nâng cao hệ số phi tuyến của varistor ZnO.

Ngoài ra, CaO cũng là một phụ gia quan trọng đối với hệ varistor ZnO. Việc bổ sung CaO giúp điều chỉnh quá trình phát triển hạt, tăng độ đặc khít của vật liệu và làm tăng chiều cao hàng rào thế tại biên hạt, từ đó nâng cao hệ số phi tuyến và giảm dòng rò. Tuy nhiên, ảnh hưởng của CaO cũng như sự tương tác giữa CaO và Pr_6O_{11} trong hệ ZnO nano vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

Từ những phân tích trên cho thấy việc kết hợp nền ZnO kích thước nano với các phụ gia CaO và Pr_6O_{11} là hướng nghiên cứu có nhiều triển vọng nhằm nâng cao điện áp đánh thủng, hệ số phi tuyến, giảm dòng rò và tăng khả năng chịu xung của varistor ZnO. Vì những lý do đó, luận án “***Nghiên cứu chế tạo và đặc trưng tính chất của gốm varistor có điện trường ngưỡng cao trên cơ sở nano ZnO và một số phụ gia oxide***” nghiên cứu một cách hệ thống ảnh hưởng của CaO và Pr_6O_{11} đến cấu trúc vi mô, cải thiện thiện trường ngưỡng và khả năng chịu xung dòng của vật liệu varistor ZnO.

1. Mục tiêu nghiên cứu

- Chế tạo thành công mẫu varistor có điện trường ngưỡng cao sử dụng nano ZnO, phụ gia 5 oxit cơ bản (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , Co_3O_4 và Cr_2O_3) pha trộn CaO và oxit đất hiếm Pr_6O_{11} .

- Nâng cao điện trường ngưỡng, cải thiện hệ số phi tuyến và giảm dòng rò của hệ varistor 5 oxit cơ bản.

- Làm rõ ảnh hưởng của CaO và Pr_6O_{11} đến tính chất điện của varistor, hướng tới tăng điện trường ngưỡng gấp khoảng 2,5 lần so với varistor truyền thống.

- Chế tạo được mẫu varistor bằng công nghệ sấy phun với hệ 5 oxit cơ bản, nano ZnO và CaO. Đánh giá khả năng chịu xung dòng tiêu chuẩn 8/20 μs .

2. Nội dung nghiên cứu

- Varistor ZnO với 5 oxit phụ gia cơ bản (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , Co_3O_4 và Cr_2O_3) được chế tạo ở các điều kiện như lực ép tạo viên, nhiệt độ thiêu kết khác nhau và tối ưu hóa các thông số trên thông qua các đặc trưng hình thái cấu trúc, phổ nhiễu xạ và các tính chất điện.

- Varistor nano ZnO với 5 oxit phụ gia cơ bản trộn thêm CaO và chế tạo ở các điều kiện nhiệt độ thiêu kết và thời gian thiêu kết khác nhau. Các đặc trưng hình thái cấu trúc, phổ nhiễu xạ và các tính chất điện của chúng được khảo sát và từ đó tối ưu hóa các điều kiện công nghệ cũng như hàm lượng CaO.

- Varistor nano ZnO với 5 oxit phụ gia cơ bản (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , Co_3O_4 và Cr_2O_3) được trộn thêm CaO ở hàm lượng tối ưu và Pr_6O_{11} với các hàm lượng khác nhau được chế tạo ở các điều kiện nhiệt độ thiêu kết và thời gian thiêu kết khác nhau. Các đặc trưng hình thái cấu trúc, phổ nhiễu xạ và các tính chất điện của chúng cũng được khảo sát và từ đó tối ưu hóa các điều kiện công nghệ cũng như hàm lượng Pr_6O_{11} .

- Ảnh hưởng của diện tích điện cực phủ bạc đến tính chất điện của varistor, các tính chất cơ lý (khối lượng riêng, độ co ngót và độ cứng) cũng được khảo sát nhằm đánh giá phương pháp đo đặc trưng I - V phù hợp và độ bền cơ học của vật liệu.

3. Ý nghĩa khoa học

- Luận án góp phần làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng Pr_6O_{11} khi kết hợp với CaO và các điều kiện công nghệ thiêu kết, đến cấu trúc vi mô, thành phần pha và tính chất điện của hệ varistor ZnO - Bi chứa các oxit phụ gia cơ bản. Thông qua việc khảo sát các đặc trưng hình thái, phổ nhiễu xạ tia X và đặc tính điện, luận án đã xác định được hàm lượng Pr_6O_{11} cũng như chế độ thiêu kết tối ưu nhằm nâng cao hệ số phi tuyến, tăng điện trường (điện áp) ngưỡng và giảm dòng rò của vật liệu varistor.

- Kết quả của luận án bước đầu cho thấy triển vọng triển khai chế tạo hệ varistor chứa CaO có điện trường ngưỡng cao, dòng rò thấp ở quy mô pilot nhằm ứng dụng trong chế tạo chống sét van cho hệ thống điện cao thế.

4. Những đóng góp mới của luận án

- Về mặt khoa học, chứng minh được sự cần thiết phải áp dụng phương pháp hiệu chỉnh diện tích điện cực theo ASTM D257 để thu được đặc trưng tính chất điện của varistor một cách chính xác nhất. Cụ thể là đường kính điện cực hiệu dụng (D_e) nên được cộng thêm hiệu ứng viền (khi khoảng cách giữa 2 mép điện cực g và độ dày h của varistor thỏa mãn $g/h > 10$) một lượng là $0,883 \times h$.

- Luận án góp phần làm rõ hiệu quả tích cực của việc sử dụng nano ZnO thay thế micro ZnO, thể hiện ở khả năng làm tăng đáng kể điện trường

ngưỡng, tăng hệ số phi tuyến α và giảm đáng kể dòng rò của varistor ZnO chứa phụ gia Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , Co_3O_4 và Cr_2O_3 (hệ varistor ZnO-Bi).

- Luận án đã làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia CaO thông qua việc sử dụng tiền chất nano CaCO_3 cũng như các điều kiện chế tạo như nhiệt độ, thời gian thiêu kết đến cấu trúc và tính chất của hệ varistor. Ở điều kiện hàm lượng thích hợp của CaO cũng như thời gian và nhiệt độ thiêu kết thích hợp, CaO có khả năng làm tăng đáng kể hệ số phi tuyến α , tăng điện trường ngưỡng và giảm dòng rò của hệ ZnO-Bi.

- Luận án góp phần làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng Pr_6O_{11} khi kết hợp với CaO và các điều kiện công nghệ thiêu kết, đến cấu trúc vi mô, thành phần pha và tính chất điện của hệ varistor ZnO - Bi chứa các oxit phụ gia cơ bản. Thông qua việc khảo sát các đặc trưng hình thái, phổ nhiễu xạ tia X và đặc tính điện, luận án đã xác định được hàm lượng Pr_6O_{11} cũng như chế độ thiêu kết tối ưu nhằm nâng cao hệ số phi tuyến, tăng điện trường ngưỡng và giảm dòng rò của varistor.

- Kết quả của luận án bước đầu cho thấy triển vọng chế tạo varistor hiệu năng cao sử dụng nano ZnO ứng dụng trong chế tạo chống sét van cho lưới điện cao thế.

5. **Bố cục của luận án:**

Luận án gồm 140 trang, bao gồm: Phần mở đầu; Tổng quan vật liệu varistor ZnO và pha trộn phụ gia đất hiếm Pr_6O_{11} và CaO; Các phương pháp nghiên cứu; Kết quả thực nghiệm – thảo luận; Kết luận.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về varistor - ZnO

Varistor là điện trở phi tuyến được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị bảo vệ chống quá điện áp nhờ khả năng thay đổi mạnh điện trở theo điện áp đặt vào. Trong đó, varistor trên cơ sở ZnO (MOV) là loại phổ biến nhất do có đặc tính phi tuyến cao, đáp ứng nhanh và độ tin cậy lớn. Vật liệu gồm các hạt ZnO liên kết thông qua các pha biên hạt chứa phụ gia như Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , Cr_2O_3 và các oxit đất hiếm. ZnO đóng vai trò pha nền bán dẫn, trong khi các phụ gia tham gia hình thành cấu trúc biên hạt và các hàng rào thế Schottky quyết định tính chất điện của vật liệu.

Đặc trưng nổi bật của varistor ZnO là đặc tuyến Vôn–Ampe phi tuyến mạnh, được mô tả bởi biểu thức $I = kV^\alpha$, trong đó α là hệ số phi tuyến. Giá trị α càng lớn thì khả năng bảo vệ chống quá áp càng hiệu quả. Cơ chế hoạt động của varistor liên quan trực tiếp đến các rào thế điện tử tại biên hạt ZnO. Ở điện áp làm việc bình thường, các rào thế này ngăn cản sự chuyển động của điện tử nên dòng rò rất nhỏ. Khi xuất hiện quá điện áp, chiều cao rào thế

giảm mạnh, vật liệu chuyển sang trạng thái dẫn điện và dẫn dòng xung lớn xuống đất để bảo vệ thiết bị điện.

Tính chất điện của varistor phụ thuộc chặt chẽ vào vi cấu trúc vật liệu, đặc biệt là kích thước hạt ZnO, mật độ biên hạt và sự phân bố các pha phụ. Các phụ gia Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 và Cr_2O_3 có vai trò tạo pha lỏng, kiểm soát phát triển hạt và hình thành các mức bẫy điện tử tại biên hạt, trong khi các oxit đất hiếm giúp cải thiện chiều cao rào thế và nâng cao tính phi tuyến. Các thông số quan trọng của varistor gồm điện áp ngưỡng, hệ số phi tuyến, dòng rò và khả năng chịu xung dòng.

1.2. Các thông số đặc trưng cơ bản của varistor ZnO và van chống sét

1.2.1. Đặc trưng Vôn – Ampe (I - V), hệ số phi tuyến α

Đặc tính Vôn–Ampe của vật liệu gồm ba vùng đặc trưng: vùng I (trước đánh thủng) có điện trở lớn và dòng rò nhỏ; vùng II (vùng phi tuyến hay vùng đánh thủng) dòng điện tăng rất nhanh theo điện áp và quyết định khả năng bảo vệ của varistor; vùng III (sau đánh thủng) xuất hiện ở mật độ dòng điện lớn, khi đặc tính phi tuyến giảm dần và chuyển về gần tuyến tính.

1.2.2. Điện áp chuẩn U_{mA} , điện áp ngưỡng và điện áp đánh thủng

Điện áp chuẩn của varistor ZnO (U_{mA}) là điện áp đo được tại mật độ dòng điện xác định, thường sử dụng điện áp chuẩn $U_{1\text{mA}}$ tương ứng với mật độ dòng 1 mA/cm² để đánh giá đặc tính điện của vật liệu. Điện áp đánh thủng là giá trị điện áp tại đó vật liệu chuyển từ trạng thái cách điện sang dẫn điện mạnh.

1.2.3. Điện áp hoạt động (liên tục) và điện áp dư

Điện áp hoạt động liên tục là điện áp pha–đất lớn nhất có thể đặt lâu dài lên varistor hoặc van chống sét mà không gây suy giảm tính năng của thiết bị. Theo tiêu chuẩn IEC, giá trị này thường bằng khoảng 80% điện áp quy chuẩn $U_{1\text{mA}}$. Điện áp dư là điện áp lớn nhất sinh ra ở 2 cực của varistor/van chống sét dưới tác động của các xung dòng tiêu chuẩn (t/8/20μs) cường độ cao (1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 kA).

1.2.4. Dòng rò (I_L)

Dòng rò (I_L) là dòng điện rất nhỏ chạy qua varistor ZnO khi điện áp đặt vào thấp hơn điện áp ngưỡng, thường được xác định tại khoảng 0,5–0,8 lần điện áp chuẩn $U_{1\text{mA}}$. Giá trị dòng rò phụ thuộc mạnh vào vi cấu trúc vật liệu, đặc biệt là chiều cao và độ đồng đều của hàng rào thế.

1.3. Các nghiên cứu trên thế giới về Va - ZnO dùng cho van chống sét

Các nghiên cứu trên thế giới về varistor ZnO tập trung vào các hướng chính: (i) tối ưu thành phần phụ gia và công nghệ chế tạo nhằm nâng cao hệ

số phi tuyến, giảm dòng rò và tăng điện áp đánh thủng; (ii) phát triển varistor từ nano ZnO bằng các kỹ thuật như sol-gel, đồng kết tủa, vi nhũ, sấy phun nhiệt phân và đốt cháy để kiểm soát kích thước hạt và cải thiện tính chất điện; (iii) pha trộn các oxit đất hiếm (REO) vào hệ ZnO–Bi₂O₃ nhằm hình thành các pha pyrochlore, ổn định vi cấu trúc biên hạt và nâng cao đặc tính phi tuyến; (iv) nghiên cứu hệ ZnO - Pr₆O₁₁ kết hợp các phụ gia kim loại và đất hiếm khác để khắc phục hạn chế của hệ Pr₆O₁₁, nâng cao độ ổn định, điện áp đánh thủng và khả năng hấp thụ năng lượng.

1.4. Các nghiên cứu trong nước về varistor ZnO

Tại Việt Nam, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào chế tạo và ứng dụng varistor ZnO cho thiết bị chống sét, tối ưu thành phần phụ gia, phát triển công nghệ chế tạo bột bằng sấy phun và đồng kết tủa, đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của đất hiếm và các điều kiện thiêu kết đến vi cấu trúc, tính chất điện của varistor.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Micro ZnO (mZnO, 99,0%) ở dạng bột micro với kích thước trung bình khoảng 1 μm là sản phẩm của Guangdong Guanghua Sci-Tech (Trung Quốc). Nano ZnO (nZnO, 99,0%) ở dạng bột với kích thước trong khoảng 20 – 100 nm, trung bình khoảng 50nm là sản phẩm của Công ty Aladdin (Shanghai Aladdin Biochemical Technology - Thượng Hải, Trung Quốc). Oxit bismuth (Bi₂O₃, 99,0%) của nhà sản xuất Macklin (Trung Quốc), oxit antimon (Sb₂O₃, 99,5%) được mua từ nhà sản xuất Macklin (Trung Quốc), oxit crom (Cr₂O₃, 99,0%), ethanol (99,8%), mangan đioxit (MnO₂, 85%), oxit coban (Co₃O₄, 98%), praseodymium oxit (Pr₆O₁₁, 99,9%, 100 mesh), nano CaCO₃ (99,5%, 50 nm) được mua từ nhà sản xuất Maclin (Trung Quốc).

Dạng bột nhão gồm bột AgNO₃ được trộn nhựa thông và dầu thông sao cho hỗn hợp ở dạng sệt, sau đó quét lên mẫu và gia nhiệt trên bếp điện khoảng 600°C trong 15 phút.

2.2. Chế tạo mẫu varistor

Các công việc chế tạo mẫu trong nghiên cứu gồm:

2.2.1. Chế tạo mẫu varistor micro ZnO dùng cho khảo sát điện tích điện cực.

Các mẫu varistor ZnO được chế tạo với thành phần cố định ZnO : Sb₂O₃ : Bi₂O₃ : MnO₂ : Co₃O₄ : Cr₂O₃ = 96,5 : 1,25 : 1,25 : 0,5 : 0,5 : 0,5 mol%, qua các bước nghiền bi, sấy, trộn PVA 2% và ép đĩa. Sau đó mẫu được nung sơ

bộ 600°C/1 h, thiêu kết 1000°C/2 h. Lớp phủ bạc được phủ lên bề mặt trên (D_1) và bề mặt dưới (D_2) của các mẫu, với cấu hình đường kính $D_1:D_2 = 4:4, 10:10, 8:16, 8:8$ và $3:16$ mm.

2.2.2. Chế tạo mẫu varistor sử dụng micro ZnO và nano ZnO dùng cho khảo sát áp suất nén, nhiệt độ và thời gian thiêu kết.

Các mẫu varistor ZnO được chế tạo với thành phần ZnO (Nano hoặc micro) : Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : MnO_2 : Co_3O_4 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 96,5 : 1,25 : 1,25 : 0,5 : 0,5 : 0,5$ mol%, qua các bước nghiền bi với PVA 2%. Sau đó mẫu được sấy, khảo sát lực ép viên, nhiệt độ và thời gian thiêu kết.

Các mẫu varistor nano ZnO khảo sát áp suất nén viên ở các áp suất từ 50, 75, 100, 125 đến 150 MPa được kí hiệu tương ứng là NanoP50, NanoP75, NanoP100, NanoP125, NanoP150.

Các mẫu varistor micro ZnO được ép viên ở các áp suất 50 đến 150 MPa được kí hiệu tương ứng là MicroP50, MicroP75, MicroP100, MicroP125, MicroP150.

Các mẫu varistor nano ZnO khảo sát nhiệt độ nung ở các khoảng nhiệt độ 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150° và 1200°C được kí hiệu tương ứng là T1000C, T1050C, T1100C, T1150C và T1200C. Áp suất tạo viên được giữ cố định ở 100 MPa, và thời gian nung thiêu kết cố định trong 2 giờ.

Sau khi chọn được nhiệt độ nung thiêu kết tối ưu là 1050°C, tiến hành khảo sát thời gian nung thiêu kết ở 1h, 2h, 3h, 4h, các mẫu varistor được ký hiệu tên lần lượt là T1050C.1h, T1050C.2h, T1050C.3h, T1050C.4h.

2.2.3. Tổng hợp ZnO nanoplate bằng phương pháp thủy nhiệt và chế tạo varistor từ ZnO nanoplate.

ZnO nano dạng tấm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sử dụng urê để điều chỉnh pH và tiến hành phản ứng trong autoclave ở 220°C trong 24 giờ. Sản phẩm sau đó được rửa sạch, sấy và nung ở 600°C để hoàn thiện cấu trúc tinh thể ZnO nano dạng tấm.

Các mẫu varistor nghiên cứu có thành phần như sau: ZnO (Nanoplate) : Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : MnO_2 : Co_3O_4 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 96 : 1,25 : 1,25 : 0,5 : 0,5 : 0,5$ mol%, qua các bước nghiền bi với PVA 2%. Sau đó mẫu được sấy, ép viên, nung thiêu kết và phủ điện cực bạc để thử nghiệm các đặc tính. Các mẫu varistor ZnO nanoplate được ký hiệu tên tương ứng là NanoZ1000, NanoZ1100, NanoZ1200 và mẫu varistor micro ZnO ký hiệu là MicroZ1100.

2.2.4. Chế tạo các mẫu varistor pha tạp CaO với các hàm lượng khác nhau.

Các mẫu varistor khảo sát hàm lượng có thành phần như sau: ZnO (nano): Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : MnO_2 : Co_3O_4 : Cr_2O_3 : CaCO_3 = X : 1,5 : 1,25 : 0,8 : 0,4 : 0,25; Y mol%, qua các bước nghiền bi với PVA 2%. Hàm lượng nano ZnO là X = 95,80; 95,30; 94,80; 94,30; 93,80 tương ứng với hàm lượng CaO là Y = 0; 0,5; 1; 1,5; 2. Các mẫu được ký hiệu lần lượt như sau: Ca00, Ca05, Ca10, Ca15 và Ca20. Hỗn hợp vật liệu pha tạp CaO theo các hàm lượng khảo sát trên, sau đó ép viên đĩa dưới áp suất 100 MPa. Mẫu được nung sơ bộ ở $600^\circ\text{C}/1$ h, thiêu kết ở $1000^\circ\text{C}/2$ h và làm nguội. Mẫu varistor được mài đánh bóng, phủ điện cực bạc và thử các tính chất.

2.2.5. Chế tạo các mẫu varistor đồng pha tạp CaO và Pr_6O_{11}

Các mẫu varistor nano ZnO với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản và 1% CaO pha tạp Pr_6O_{11} như sau: ZnO (nano): Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : MnO_2 : Co_3O_4 : Cr_2O_3 : CaCO_3 : Pr_6O_{11} = X : 1,5 : 1,25 : 0,8 : 0,4 : 0,25; 1: Y mol%, qua các bước nghiền bi với PVA 2%. Hàm lượng nano ZnO là X = 94,80; 94,68; 94,55; 94,30 tương ứng với hàm lượng Pr_6O_{11} là Y = 0; 0,125; 0,25 và 0,5. Các mẫu được ký hiệu lần lượt như sau: CaPr0; CaPr0125; CaPr025; CaPr05. Hỗn hợp vật liệu pha tạp Pr_6O_{11} theo các hàm lượng khảo sát trên, sau đó ép viên đĩa dưới áp suất 100 MPa. Mẫu được nung sơ bộ ở $600^\circ\text{C}/1$ h, thiêu kết ở $1050^\circ\text{C}/3$ h và làm nguội. Mẫu varistor được mài đánh bóng, phủ điện cực bạc và thử các tính chất.

2.2.6. Chế tạo mẫu varistor kích thước lớn chịu xung dòng cao phục vụ thử nghiệm và lắp ráp chống sét van.

Các mẫu varistor sử dụng nano ZnO và 5 oxit phụ gia cơ bản pha tạp 1% CaO có thành phần như sau: ZnO (nano): Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : MnO_2 : Co_3O_4 : Cr_2O_3 : CaCO_3 = 94,8 : 1,5 : 1,25 : 0,8 : 0,4 : 0,25; 1 và được nghiền bi với PVA 2%. Hỗn hợp vật liệu sau đó ép viên đĩa dưới áp suất 100 MPa. Mẫu được nung sơ bộ ở $600^\circ\text{C}/1$ h, thiêu kết ở $1050^\circ\text{C}/3$ h và làm nguội. Mẫu varistor được mài đánh bóng, phủ hồ quang điện điện cực nhôm oxit kim loại và thử các tính chất.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp hiển vi: Sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-6510LV tại Viện Khoa học vật liệu.

2.3.2. Phương pháp XRD: Sử dụng thiết bị Bruker D8 Advanced (Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam)

2.3.3. Xác định độ co ngót, khối lượng riêng và độ cứng: Độ co ngót được xác định bằng thước kẹp. Khối lượng riêng của mẫu varistor cỡ nhỏ được xác định bằng cân phân tích 6 chữ số (AS220.R2PLUS, Radwag, Ba Lan).

Độ cứng của mẫu được đo bằng máy đo độ cứng Vickers NEXUS 7700 (Innovatest, Hà Lan). Các thiết bị đều có tại Viện Khoa học vật liệu.

2.3.4. Phương pháp xác định đường đặc trưng Volt-ampe (I - V): Sử dụng thiết bị kiểm tra an toàn điện GPT9802A do hãng GW INSTEX (Trung Quốc) tại Viện Khoa học vật liệu.

2.3.5. Phương pháp đo tổng trở phức và hằng số điện môi: Sử dụng máy đo Precision LCR Agilent E4980A (Keysight, Hoa kỳ và thiết bị đo điện hóa đa kênh VSP300 (Biologic, Cộng hòa Pháp) tại Viện Khoa học vật liệu.

2.3.6. Đánh giá sai số của các thông số điện

Độ chính xác của các thông số điện trong nghiên cứu được đánh giá dựa trên độ chính xác của các thiết bị đo kết hợp với sai số tương đối. Cách tiếp cận này cho phép định lượng ảnh hưởng của sai số phép đo đến các thông số điện đặc trưng của varistor ZnO, góp phần nâng cao độ tin cậy và tính khách quan của các kết quả thực nghiệm.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hiệu chỉnh điện tích điện cực đến tính chất điện của varistor

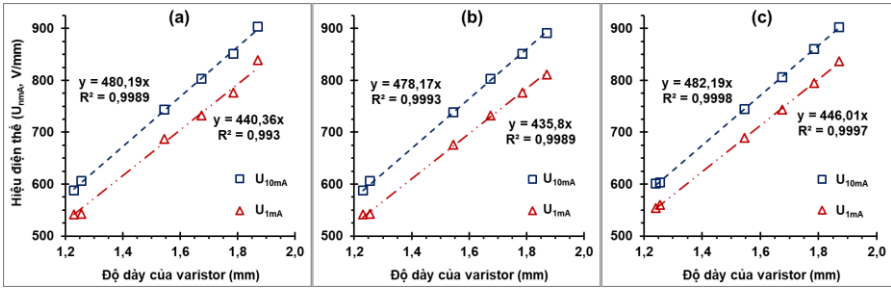
Ba phương pháp tính điện tích điện cực hiệu dụng D của varistor (Phương pháp trung bình cộng hai đường kính điện cực – PP1, Phương pháp trung bình nhân hình học-PP2 và phương pháp trung bình nhân hình học có xét đến hiệu ứng viền điện trường–PP3) được thể hiện ở Bảng 3.1.

Phương pháp 1	Phương pháp 2	Phương pháp 3	<i>Bảng 3.1. Ba phương pháp xác định đường kính điện cực D của varistor.</i>
$D = \frac{D_1 + D_2}{2}$	$D = \sqrt{D_1 D_2}$	$D_{1e} = D_1 + 0,883 \times h$ $D_{2e} = D_2 + 0,883 \times h$ $D = \sqrt{D_{1e} D_{2e}}$	

Các nghiên cứu cho thấy phương pháp xác định điện tích điện cực có ảnh hưởng đáng kể đến độ chính xác của các thông số điện thu được.

3.1.1. Điện áp chuẩn (U_{1mA} và U_{10mA}) của varistor

Cả ba phương pháp đều cho quan hệ tuyến tính tốt giữa điện áp và chiều dày mẫu. Tuy nhiên, phương pháp 3 cho kết quả tốt nhất với hệ số tương quan đạt lớn nhất $R^2 = 0,9997$ và độ phân tán nhỏ nhất.



Hình 3.1. Sự biến thiên của U_{1mA} và U_{10mA} theo chiều dày mẫu varistor khi đường kính điện cực D được xác định theo ba phương pháp khác nhau.

3.1.2. Hệ số phi tuyến α của varistor

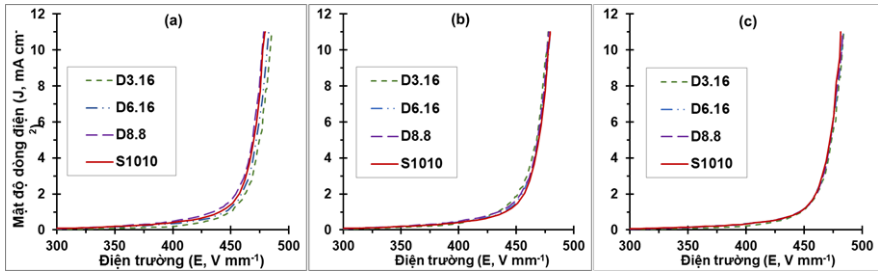
Phương pháp 3 cho kết quả tối ưu với $\alpha = 29,5 \pm 1,0$, cao hơn và ổn định hơn so với phương pháp 1 và 2 (Bảng 3.2). Việc hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường giúp xác định chính xác mật độ dòng điện và đặc tính phi tuyến của vật liệu.

Bảng 3.2. Giá trị hệ số phi tuyến α theo các phương pháp khác nhau

Mẫu	PP1		PP2		PP3	
	S (cm ²)	α	S (cm ²)	α	S (cm ²)	α
D4.4	0,127	20,8	0,127	20,8	0,205	28,0
D8.8	0,575	24,9	0,575	24,9	0,807	29,0
S10.10	0,880	28,3	0,880	28,3	1,074	30,9
D10.10	0,972	25,0	0,972	25,0	1,248	28,5
D6.16	0,965	29,2	0,771	26,1	0,943	30,1
D3.16	0,729	31,2	0,403	24,6	0,611	30,6
Trung bình	-	$26,6 \pm 3,0$	-	$24,9 \pm 1,5$	-	$29,5 \pm 1,0$

3.1.3. Đường đặc trưng Vôn - Ampe của varistor

Đường đặc trưng J - E và Log(ρ) - E cho thấy khi áp dụng phương pháp 3, các đường cong của các mẫu có kích thước điện cực khác nhau gần như chồng khít, chứng tỏ diện tích điện cực hiệu dụng được xác định phù hợp nhất với thực tế. Ngược lại, các phương pháp 1 và 2 vẫn xuất hiện sai lệch đáng kể, đặc biệt đối với các mẫu có điện cực bất đối xứng (Hình 3.2).



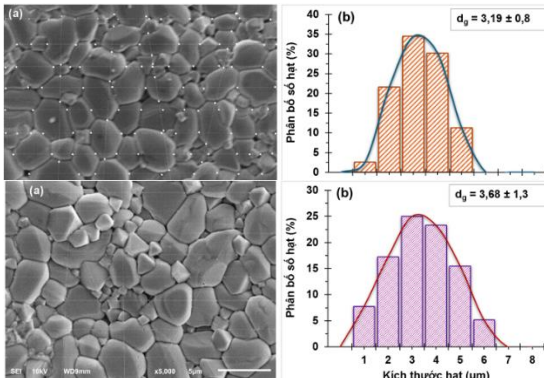
Hình 3.2. Đường đặc trưng $J - E$ của hệ varistor ZnO khi áp dụng ba phương pháp xác định điện tích điện cực khác nhau.

3.1.4. Điện trở suất của varistor Kết quả khảo sát đặc trưng $\text{Log}(\rho) - E$ cho thấy việc xác định điện tích điện cực có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị điện trở suất của varistor ZnO. Phương pháp 3 cho các đường cong gần như chồng khít trong vùng đánh thủng, phản ánh đúng bản chất dẫn điện khối khi rào thế Schottky tại biên hạt bị phá vỡ, qua đó khẳng định độ tin cậy cao và sự cần thiết của việc hiệu chỉnh điện tích điện cực.

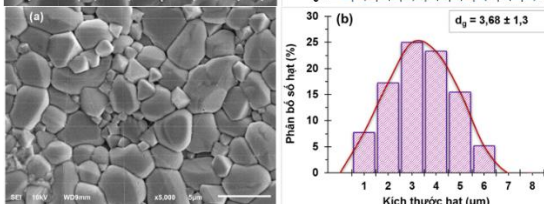
3.2. Ảnh hưởng của lực ép tạo viên varistor

3.2.1. Hình thái cấu trúc của varistor ZnO (micro và nano)

Khi tăng lực ép từ 50 đến 150 MPa, cấu trúc vi mô của varistor ZnO trở nên đặc khít hơn, độ xốp giảm và sự liên kết giữa các hạt được cải thiện rõ rệt; trong đó vùng tối ưu 100 - 125 MPa cho độ đặc khối cao và vi cấu trúc đồng nhất nhất. Các mẫu nano ZnO có kích thước hạt nhỏ và đồng đều hơn so với mẫu micro ZnO: Mẫu NanoP đạt trung bình $3,19 \pm 0,8 \mu\text{m}$ (chủ yếu 2 - 4 μm) (Hình 3.10) so với MicroP $3,68 \pm 1,3 \mu\text{m}$ (phân bố rộng 1 - 6 μm) (Hình 3.11). Tuy nhiên, khi tăng lên 150 MPa, mặc dù mật độ tăng nhưng nguy cơ nứt và biến dạng mẫu cũng lớn hơn, do đó lực ép tối ưu nằm trong khoảng 75 - 100 MPa.



Hình 3.10. (a): Minh họa phương pháp kẻ đường đếm số giao điểm và (b) Phổ phân bố kích thước hạt của mẫu varistor ZnO NanoP50.

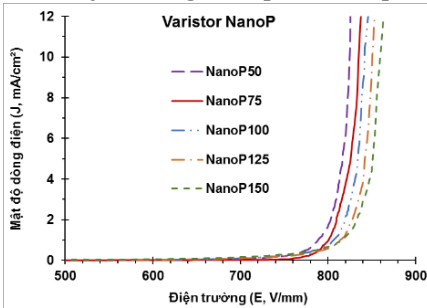


Hình 3.11. (a): Minh họa phương pháp kẻ đường đếm số giao điểm để tính kích thước hạt và (b) Phổ phân bố kích thước hạt của mẫu varistor MicroP50.

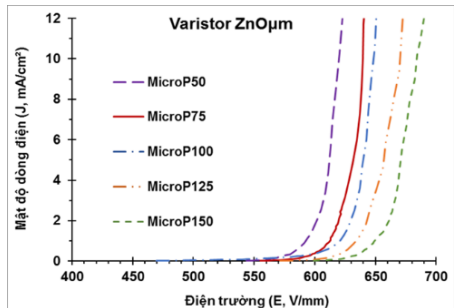
Nhờ phân bố kích thước hẹp và đồng đều, mẫu NanoP có khả năng đạt độ đặc khối cao hơn, giảm độ rỗng sau nung và tạo vi cấu trúc ổn định hơn.

3.2.2. Đường đặc trưng I - V và hệ số α của hệ varistor ZnO

Kết quả khảo sát cho thấy lực ép ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính điện của varistor ZnO. Đối với hệ NanoP, lực ép 75 MPa cho kết quả tối ưu với hệ số phi tuyến $\alpha = 54,2$, mật độ dòng rò $J_L = 1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và điện trường ngưỡng $E_{1\text{mA}} = 800 \text{ V/mm}$ (Hình 3.12 và Bảng 3.3). Đối với hệ MicroP, mẫu ép ở 75 MPa cũng đạt đặc tính tốt với $\alpha = 53,1$, $J_L = 1,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và $E_{1\text{mA}} = 612 \text{ V/mm}$ (Hình 3.13 và Bảng 3.4). Khi tăng lực ép, $E_{1\text{mA}}$ tăng dần nhưng α có xu hướng giảm. So với MicroP, các mẫu NanoP có điện trường ngưỡng cao hơn khoảng 25 - 33%, chứng tỏ ưu thế của vật liệu nano ZnO. Kết quả cho thấy khoảng lực ép thích hợp cho cả hai hệ vật liệu là 75 - 100 MPa.



Hình 3.12. Đường đặc trưng Vôn Ampe (E-J) của các mẫu varistor NanoP được ép tạo viên với các lực ép khác nhau



Hình 3.13. Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) của các mẫu varistor MicroP được ép tạo viên với các lực ép khác nhau.

Bảng 3.3. Các tính chất điện của các mẫu varistor NanoP

Tên mẫu	$E_{1\text{mA}}(\text{V/mm})$	$E_s(\text{V/mm})$	$J_L (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	α
NanoP50	$788 \pm 1,5$	$591 \pm 1,2$	$2,1 \pm 0,02$	$51,6 \pm 0,5$
NanoP75	$800 \pm 1,8$	$600 \pm 1,5$	$1,3 \pm 0,01$	$54,2 \pm 0,6$
NanoP100	$806 \pm 1,6$	$604 \pm 1,5$	$3,8 \pm 0,02$	$53,2 \pm 0,6$
NanoP125	$813 \pm 1,8$	$610 \pm 1,6$	$3,7 \pm 0,02$	$51,3 \pm 0,5$
NanoP150	$816 \pm 1,9$	$612 \pm 1,6$	$4,2 \pm 0,02$	$44,3 \pm 0,3$

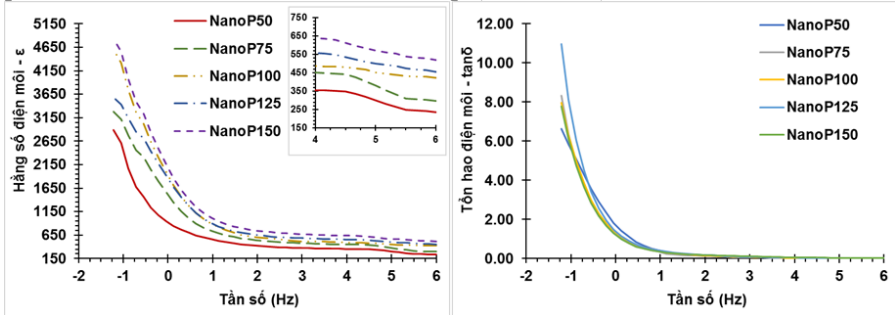
Bảng 3.4. Các tính chất điện của các mẫu varistor MicroP

Tên mẫu	$E_{1\text{mA}}(\text{V/mm})$	$E_s(\text{V/mm})$	$J_L (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	α
MicroP50	$592 \pm 1,3$	$444 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,02$	$51,1 \pm 0,5$
MicroP75	$612 \pm 1,4$	$459 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,01$	$53,1 \pm 0,6$
MicroP100	$620 \pm 1,5$	$465 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,01$	$52,8 \pm 0,5$

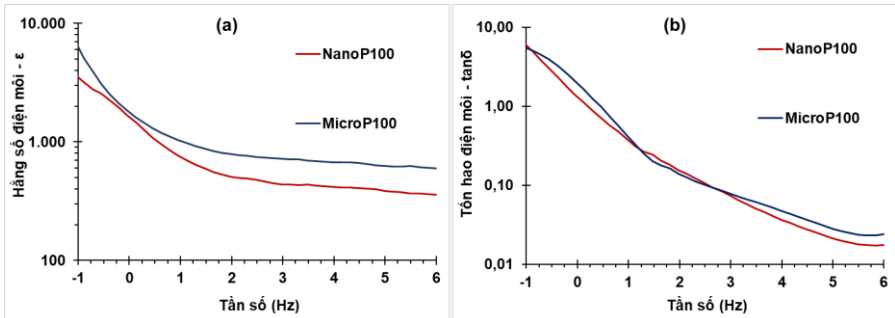
MicroP125	$634 \pm 1,5$	$475 \pm 1,1$	$2,2 \pm 0,02$	$44,1 \pm 0,2$
MicroP150	$649 \pm 1,7$	$487 \pm 1,2$	$2,9 \pm 0,02$	$41,5 \pm 0,2$

3.2.3. Tính chất điện môi của hệ varistor ZnO NanoP

Hằng số điện môi ϵ' của NanoP giảm mạnh theo tần số, từ $(4 - 5) \times 10^3$ xuống 300 - 400 (NanoP100), trong khi $\tan\delta$ giảm từ 9 - 10 về gần 0 do suy giảm phân cực không gian. Khi tăng lực ép từ 50 đến 150 MPa, ϵ' tăng do gia tăng giao diện và tâm bẫy điện tích. Kết quả cho thấy đặc trưng điện môi phụ thuộc rõ rệt vào cả tần số và lực ép (Hình 3.14).



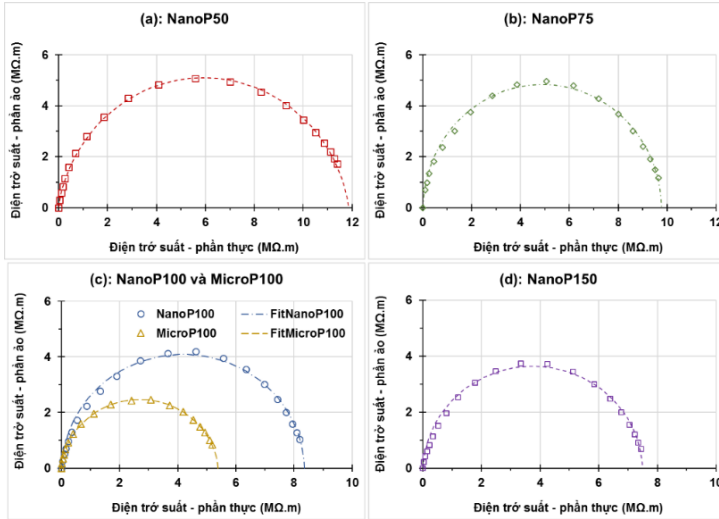
Hình 3.14. (a): Hằng số điện môi và (b): Tổn hao điện môi của các mẫu varistor ZnO NanoP.



Hình 3.15. (a): Hằng số điện môi và (b): Tổn hao điện môi của các mẫu varistor ZnO NanoP100 và MicroP100.

Hình 3.15 cho thấy ϵ' của cả hai mẫu NanoP100 và MicroP100 giảm mạnh khi tần số tăng từ 10^{-1} đến 10^6 Hz, trong đó MicroP100 có giá trị cao hơn ở vùng thấp do phân cực không gian mạnh tại biên hạt. Khi tần số tăng, ϵ' giảm nhanh rồi bão hòa do chuyển từ phân cực không gian sang phân cực điện tử và ion. Đồng thời, $\tan\delta$ giảm từ khoảng 9 - 10 xuống gần 0, phản ánh suy giảm tổn hao dẫn điện và phân cực chậm. Sự khác biệt giữa hai mẫu giảm rõ rệt ở vùng tần số cao.

Giản đồ Cole - Cole (Hình 3.16) và Bảng 3.5 cho thấy điện trở suất biên hạt giảm từ 11,87 M Ω .m (NanoP50) xuống 7,49 M Ω .m ở các mẫu ép lực ép cao. Mẫu NanoP100 đạt đặc tính điện môi và điện trở tối ưu với $\rho'_0 = 0,06 \Omega$.m và $\rho'_{gb} = 8,35 \text{ M}\Omega$.m, cho thấy sự cân bằng tốt giữa khả năng phân cực và tính dẫn điện của vật liệu.



Hình 3.16.
Giản đồ điện
trở suất phức
Cole-Cole của
các mẫu
varisto NanoP

Tên mẫu	R_0 (Ω)	Điện trở suất nội hạt ρ'_0 (Ω .m)	R_{gb} (Ω)	Điện trở suất biên hạt ρ'_{gb} (M Ω .m)
NanoP50	1,76	0,22	94,13	11,87
NanoP75	1,76	0,19	89,57	9,77
NanoP100	1,15	0,06	102,03	8,35
NanoP150	0,87	0,18	82,36	7,49

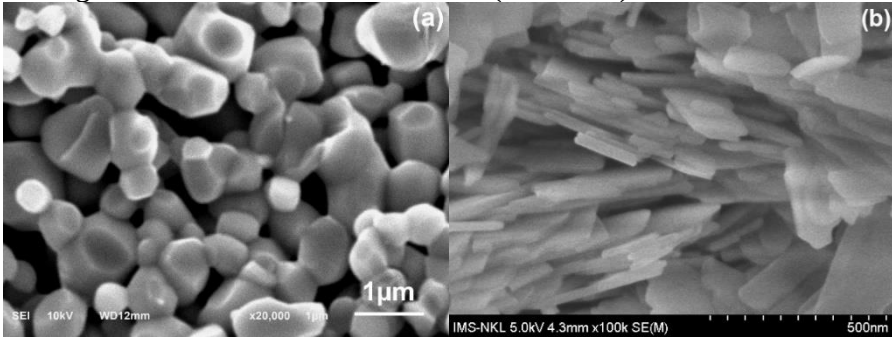
Bảng 3.5. Điện
trở và điện trở
suất của các
mẫu varistor
NanoP

Tóm tắt mục 3.2: Lực ép ảnh hưởng mạnh đến vi cấu trúc, độ bền cơ học và đặc tính điện của varistor ZnO, giúp vật liệu đặc khít hơn, giảm độ rỗng và tăng độ đồng nhất. Ở khoảng 75–100 MPa, cấu trúc đạt trạng thái tối ưu, cho độ cứng và tính phi tuyến điện cao, trong khi lực ép quá lớn làm suy giảm hàng rào thế và có thể gây khuyết tật vi mô. So sánh hai hệ cho thấy ZnO nano có cấu trúc đồng đều và đặc tính điện tốt hơn ZnO micro.

3.3. Tính chất của varistor sử dụng ZnO dạng tấm

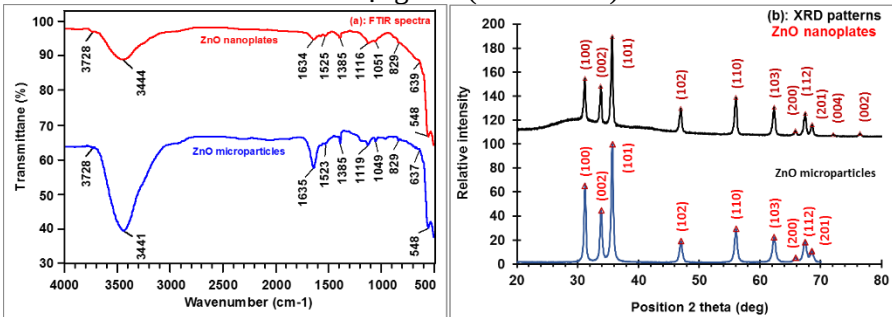
3.3.1. Cấu trúc và tính chất của vật liệu ZnO dạng tấm

Ảnh SEM cho thấy ZnO micro có kích thước hạt khoảng 1 μm , trong khi ZnO nanoplate tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có chiều dày khoảng 15 nm và chiều dài 100 - 400 nm (Hình 3.17).



Hình 3.17. Ảnh SEM của micro ZnO (a) và tấm nano ZnO tổng hợp (b)

Phổ FTIR xuất hiện dải hấp thụ Zn-O đặc trưng dưới 600 cm^{-1} , cùng các đỉnh hấp phụ của nhóm -OH ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) và nước hấp phụ ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$) ở mẫu nanoplate (Hình 3.17a). Kết quả XRD cho thấy cả hai mẫu đều có cấu trúc wurtzite ZnO với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112), không xuất hiện các phụ gia khác. Đỉnh nhiễu xạ của ZnO nanoplate mở rộng hơn và có xu hướng định hướng theo mặt (002), phản ánh kích thước tinh thể nhỏ và cấu trúc nano dạng tấm (Hình 3.18b).

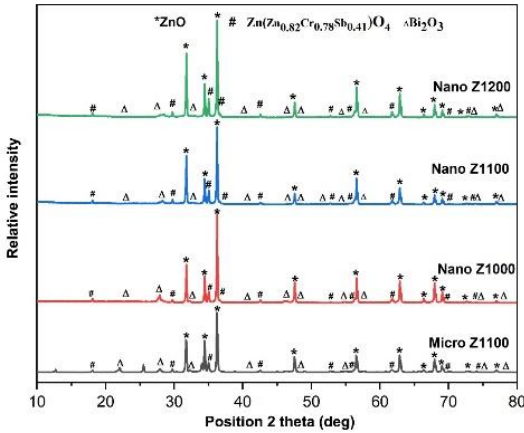


Hình 3.18. Phổ IR (a) và XRD (b) của mẫu varistor micro ZnO và tấm nano ZnO.

3.3.2. Hình thái cấu trúc của varistor chế tạo từ micro ZnO và nano ZnO

Kết quả XRD cho thấy tất cả mẫu đều có cấu trúc ZnO wurtzite với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và xuất hiện pha spinel $\text{Zn}_{1,82}\text{Cr}_{0,78}\text{Sb}_{0,41}\text{O}_4$ (Hình 3.19). Kích thước hạt nano tăng từ $1,7 \pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$ (NanoZ1000) lên $3,5 \pm 0,3\text{ }\mu\text{m}$ (NanoZ1100) và $5,5 \pm 0,6\text{ }\mu\text{m}$ (NanoZ1200),

trong khi MicroZ1100 đạt $4,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$ (Bảng 3.6). Khi tăng nhiệt độ thiêu kết, hạt đều tăng do khuếch tán mạnh, nhưng hệ micro phát triển nhanh hơn.



Hình 3.19. Giản đồ XRD của các mẫu varistor nano và micro ZnO nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.6. Kích thước hạt các mẫu varistor nano ZnO

Mẫu	Nhiệt độ thiêu kết (°C)	Kích thước hạt theo bề mặt (μm)	Kích thước hạt theo mặt cắt (μm)
NanoZ1000	1000	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$
NanoZ1100	1100	$3,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
NanoZ1200	1200	$5,5 \pm 0,6$	$6,8 \pm 1,0$
MicroZ1100	1100	$4,7 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,9$

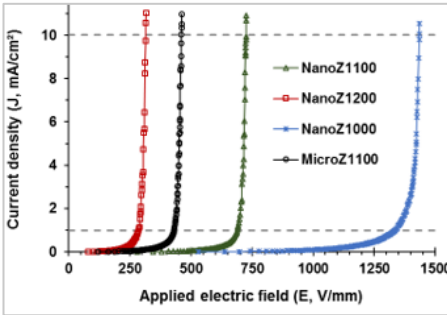
3.3.3. Đặc trưng Volt - Ampe và tính chất điện của varistor ZnO

Các mẫu varistor ZnO đều thể hiện đặc trưng phi tuyến điển hình với điện trở suất giảm mạnh khi đạt điện trường đánh thủng. Nhiệt độ thiêu kết ảnh hưởng mạnh đến tính chất điện của varistor ZnO khi tăng từ 1000°C lên 1200°C (Hình 3.22), điện trường đánh thủng của hệ nano giảm từ 1336 xuống 286 V/mm do sự phát triển hạt làm giảm mật độ biên hạt (Bảng 3.7). Hệ nano ZnO có điện trở suất cao hơn ở vùng điện trường thấp và thể hiện tính phi tuyến mạnh hơn khi chuyển sang vùng đánh thủng so với hệ micro (Hình 3.23).

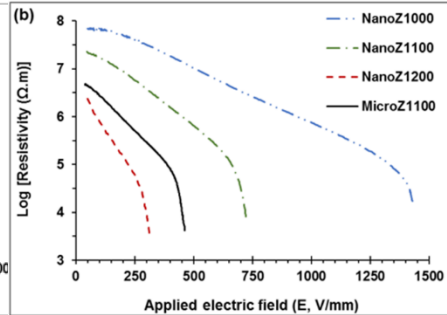
Bảng 3.7. Tổng hợp đặc trưng tính chất điện các mẫu nghiên cứu

Mẫu	U_{gb} (V)	E_{1mA} (V/mm)	α	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
-----	--------------	------------------	----------	-------------------------------------

NanoZ1000	2,41	$1336 \pm 2,4$	$34,3 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0.1$
NanoZ1100	2,62	$689 \pm 1,2$	$48,5 \pm 0,8$	$9,7 \pm 0.1$
NanoZ1200	1,94	$286 \pm 0,8$	$24,6 \pm 0,4$	$27,6 \pm 0.2$
MicroZ1100	2,07	$432 \pm 1,0$	$35,8 \pm 0,5$	$23,4 \pm 0.2$



Hình 3.22. Đường cong J-E các mẫu varistor nano ZnO và micro ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.



Hình 3.23. Đường cong điện trở suất của các mẫu micro và nano ZnO.

3.3.4. Đặc tính trở kháng và điện trở suất xoay chiều của mẫu varistor ZnO

Khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 °C lên 1200°C, ρ_{gb} của hệ nano giảm mạnh từ 76,90 xuống 2,34 MΩ.m do sự phát triển hạt ZnO. Điện trở suất AC tại 2 MHz của NanoZ1100 đạt 5,03 Ω.m, cao hơn gần 2 lần so với MicroZ1100 (2,64 Ω.m) (Bảng 3.8). Kết quả cho thấy hệ nano ZnO có khả năng cản dòng, phân cực biên hạt và hình thành rào thế Schottky hiệu quả hơn hệ micro ZnO.

Bảng 3.8. Tính chất phổ tổng trở của các mẫu nghiên cứu dạng micro

Mẫu Varistor	R_o (Ω)	ρ_o (Ω.m)	ρ tại 2MHz (Ω.m)	ρ_{gb} (MΩ.m)	R_{gb} (Ω)
NanoZ1000	1,97	0,083	11,51	76,90	1829
NanoZ 1100	1,29	0,072	5,03	17,45	312,7
NanoZ 1200	0,81	0,038	1,42	2,34	50,3
MicroZ1100	1,08	0,049	2,64	4,55	100,1

Tóm tắt mục 3.3: Kết quả nghiên cứu cho thấy lực ép, kích thước hạt ZnO và nhiệt độ thiêu kết ảnh hưởng mạnh đến vi cấu trúc và tính chất điện của varistor ZnO. Hệ sử dụng ZnO nano dạng tấm tạo vi cấu trúc đồng đều hơn, mật độ biên hạt cao hơn, đồng thời cho điện trường đánh thủng lớn, hệ số phi tuyến cao và dòng rò thấp hơn so với hệ ZnO micro. Điều kiện chế tạo

tối ưu thu được là lực ép khoảng 100 MPa và nhiệt độ thiêu kết khoảng 1100°C, thích hợp cho chế tạo varistor ZnO điện áp cao và hiệu suất chống quá áp cao

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và thời gian nung thiêu kết đến hệ varistor nano ZnO tinh thể

3.4.1. Hình thái cấu trúc

Khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 °C đến 1200 °C, kích thước hạt ZnO tăng từ 1,53 lên 4,59 μm , làm vi cấu trúc trở nên đặc khít hơn. Kết quả XRD cho thấy tất cả các mẫu đều duy trì pha ZnO cấu trúc wurtzite, đồng thời độ kết tinh tăng rõ rệt theo nhiệt độ. Tuy nhiên, ở 1200 °C bắt đầu xuất hiện các pha phụ spinel, cho thấy nhiệt độ quá cao có thể ảnh hưởng đến tính chất của varistor ZnO.

3.4.2. Đặc trưng Vôn-Ampe

Kết quả đặc trưng Vôn–Ampe cho thấy mẫu thiêu kết 1050 °C trong 3 giờ (T1050C.3h) đạt tính chất điện tối ưu với hệ số phi tuyến $\alpha = 55,02$, điện trường đánh thủng $E_{1\text{mA}} = 832 \text{ V/mm}$ và dòng rò $J_L = 1,78 \mu\text{A/cm}^2$ (Bảng 3.9). So với các điều kiện khác, mẫu này thể hiện sự cân bằng tốt giữa điện trường đánh thủng cao, dòng rò thấp và tính phi tuyến mạnh.

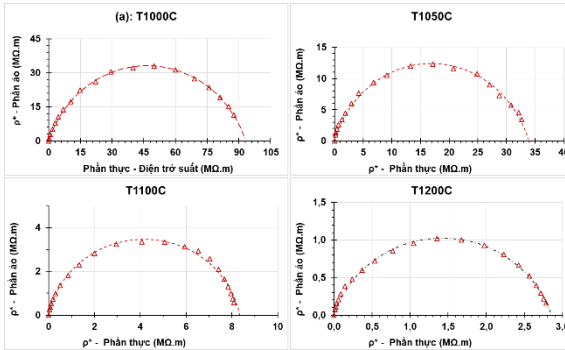
Bảng 3.9. Các tính chất điện DC của của các mẫu varistor ZnO được chế tạo theo các nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết khác nhau

Tên mẫu	$E_{1\text{mA}}$ (V/mm)	α	E_s (V/mm)	E_c (V/mm)	J_L ($\mu\text{A/cm}^2$)
T1000C	$1294 \pm 2,4$	$25,48 \pm 0,3$	$971 \pm 1,8$	$647 \pm 1,1$	$17,47 \pm 0,3$
T1050C	$986 \pm 1,8$	$52,54 \pm 0,6$	$739 \pm 1,2$	$493 \pm 1,0$	$1,56 \pm 0,05$
T1100C	$733 \pm 1,2$	$41,56 \pm 0,5$	$549 \pm 1,0$	$366 \pm 1,1$	$6,93 \pm 0,1$
T1150C	$420 \pm 1,0$	$46,29 \pm 0,5$	$315 \pm 0,8$	$210 \pm 0,2$	$30,20 \pm 0,8$
T1200C	$299 \pm 0,6$	$12,51 \pm 0,1$	$224 \pm 0,2$	$149 \pm 0,1$	$72,47 \pm 1,2$
T1050C.1h	$1085 \pm 2,1$	$37,77 \pm 0,4$	$814 \pm 0,5$	$542 \pm 1,0$	$10,80 \pm 0,2$
T1050C.2h	$986 \pm 1,8$	$52,54 \pm 0,6$	$739 \pm 1,3$	$493 \pm 1,0$	$1,56 \pm 0,05$
T1050C.3h	$832 \pm 1,5$	$55,02 \pm 0,7$	$624 \pm 1,1$	$416 \pm 0,9$	$1,78 \pm 0,05$
T1050C.4h	$779 \pm 1,4$	$55,97 \pm 0,8$	$584 \pm 1,0$	$389 \pm 0,8$	$3,30 \pm 0,08$

3.4.3. Tính chất điện môi

Kết quả phổ tổng trở cho thấy điện trở suất biên hạt giảm mạnh khi tăng nhiệt độ thiêu kết, từ khoảng 93 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$ (T1000C) xuống còn 2,8 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$ (T1200C), phản ánh sự suy giảm hàng rào thế tại biên hạt. Đồng thời, hằng số điện môi ϵ' tăng theo nhiệt độ thiêu kết, trong đó mẫu T1200C đạt khoảng

10^4 tại 10^{-1} Hz, cao hơn đáng kể so với mẫu T1000C ($\approx 10^3$). Tổn hao điện môi tanđ cũng tăng theo nhiệt độ, đạt khoảng 30 đối với T1200C và khoảng 8 đối với T1000C ở tần số thấp (Hình 3.29).



Hình 3.29. Phổ tổng trở của các mẫu varistor nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết 1000 °C (a), 1050 °C (b), 1100 °C (c), 1200°C (d).

Tóm tắt mục 3.4: Điều kiện thiêu kết tối ưu của hệ varistor ZnO được xác định là 1050°C trong 3 giờ, cho vi cấu trúc đồng đều, độ đặc khít cao và biên hạt ổn định. Ở điều kiện này, vật liệu đạt đặc tính điện tốt nhất với hệ số phi tuyến $\alpha \approx 55$, dòng rò thấp ($\sim 1,78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) và khả năng chống quá áp hiệu quả. Kết quả cho thấy sự cân bằng tối ưu giữa quá trình kết khối, phát triển hạt và hình thành hàng rào thế tại biên hạt, phù hợp cho chế tạo varistor ZnO chất lượng cao.

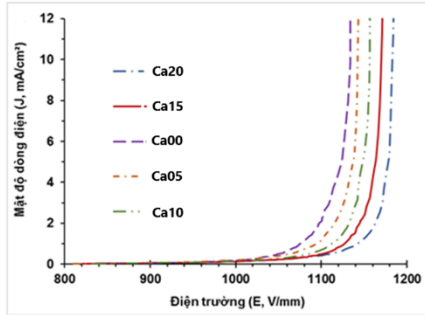
3.5. Cấu trúc và tính chất của Varistor nano ZnO pha trộn CaO

3.5.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CaO đến cấu trúc và tính chất của hệ varistor ZnO

Hàm lượng CaO có ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc và tính chất điện của varistor ZnO. Khi tăng hàm lượng CaO từ 0 đến 1% mol, hệ số phi tuyến α tăng từ 51,7 lên 59,7, trong khi dòng rò J_L giảm từ 5,61 xuống $2,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và điện trở suất biên hạt tăng từ khoảng 44,65 lên 48,86 MΩ.m. Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO tiếp tục tăng lên 1,5 - 2% mol, α giảm còn 50,6 - 52,3 và dòng rò tăng trở lại (Bảng 3.11 và Hình 3.33).

Kết quả cho thấy 1% mol CaO là hàm lượng tối ưu, cho sự cân bằng tốt nhất giữa vi cấu trúc đồng đều và đặc tính điện vượt trội của varistor ZnO.

Hình 3.3. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) của các mẫu varistor chứa CaO với hàm lượng mol khác nhau.



Bảng 3.11. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các nhiệt độ khác nhau

Tên mẫu	E_{1mA} (V/mm)	α	E_s (V/mm)	J_L ($\mu A/cm^2$)	ρ'_{gb} ($M\Omega.m$)	R_o (Ω)
Ca00	$1211 \pm 2,1$	$51,7 \pm 0,6$	$807 \pm 0,5$	$5,61 \pm 0,03$	44,65	0,254
Ca05	$1095 \pm 1,8$	$54,2 \pm 0,7$	$821 \pm 0,5$	$1,61 \pm 0,01$	46,75	0,224
Ca10	$1112 \pm 2,0$	$59,7 \pm 0,8$	$834 \pm 0,5$	$2,15 \pm 0,02$	48,86	0,226
Ca15	$1127 \pm 2,0$	$52,3 \pm 0,6$	$846 \pm 0,6$	$4,68 \pm 0,03$	50,65	0,231
Ca20	$1142 \pm 2,0$	$50,6 \pm 0,5$	$857 \pm 0,6$	$5,35 \pm 0,03$	52,25	0,235

3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết

Tính chất điện của varistor ZnO - CaO phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ thiêu kết. Ở $1000^\circ C$, vật liệu có $E_{1mA} = 1319,5$ V/mm nhưng α thấp (31,39) và J_L cao ($15,70 \mu A/cm^2$), cho thấy biên hạt chưa hoạt hóa. Ở $1050^\circ C$, tính chất tối ưu với α đạt 54,23, J_L giảm xuống $1,61 \mu A/cm^2$ và R_{gb} khoảng 46,75 $M\Omega.m$, phản ánh hàng rào thế biên hạt hình thành tốt. Khi tăng lên 1100 – $1200^\circ C$, α giảm còn 45,50 - 34,30 và J_L tăng mạnh, do tăng trưởng hạt làm suy yếu biên hạt. Như vậy, $1050^\circ C$ là nhiệt độ thiêu kết tối ưu cho hiệu ứng varistor.

3.5.3. Ảnh hưởng của thời gian thiêu kết

Tại điều kiện thiêu kết $1050^\circ C$ – 3 giờ, varistor ZnO–CaO đạt tính chất điện tốt nhất với hệ số phi tuyến cao ($\alpha \approx 54,2 - 55,8$) và dòng rò thấp ($\approx 1,61$ - $1,68 \mu A/cm^2$), phản ánh sự hình thành hiệu quả hàng rào thế biên hạt. Điện trở suất biên hạt 38,9 $M\Omega.m$, đảm bảo cân bằng giữa dẫn điện trong hạt và khả năng chắn tại biên hạt (Bảng 3.15).

Bảng 3.15. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các thời gian thiêu kết khác nhau

Tên mẫu	E_{1mA} (V/mm)	α	E_s (V/mm)	J_L ($\mu A/cm^2$)	ρ'_{gb} ($M\Omega m$)	R_o (Ω)
Ca1050t1	$1211 \pm 2,2$	$39,7 \pm 0,5$	$909 \pm 1,8$	$19,9 \pm 0,3$	55,2	0,368
Ca1050t2	$1095 \pm 2,1$	$54,2 \pm 0,7$	$821 \pm 1,7$	$1,61 \pm 0,05$	46,8	0,224
Ca1050t3	$819 \pm 1,7$	$55,8 \pm 0,7$	$615 \pm 1,2$	$1,68 \pm 0,05$	38,9	0,152
Ca1050t4	$731 \pm 1,5$	$52,9 \pm 0,6$	$549 \pm 1,0$	$1,17 \pm 0,04$	20,50	0,096

Tóm tắt mục 3.5: Kết quả cho thấy CaO tối ưu ở 1% mol giúp cải thiện mạnh tính chất varistor ZnO với α tăng cao và dòng rò giảm nhờ hàng rào thế biên hạt được tăng cường, nhưng khi vượt 1,5% mol thì tính đồng nhất vi cấu trúc giảm và đặc tính điện suy yếu. Nhiệt độ thiêu kết tối ưu là 1050 °C, cho $\alpha \approx 54,2$ và $J_L = 1,61 \mu A/cm^2$, trong khi nhiệt độ cao hơn làm suy giảm hiệu năng do tăng trưởng hạt. Thời gian thiêu kết tối ưu 2 - 3 giờ giúp duy trì cấu trúc ổn định, độ cứng cao và đặc tính điện tốt nhất của vật liệu.

3.6. Cấu trúc và tính chất của hệ varistor nano ZnOCa pha trộn Pr_6O_{11}

3.6.1. Hình thái cấu trúc

Các kết quả phân tích cấu trúc cho thấy Pr_6O_{11} làm giảm kích thước hạt ZnO (từ $\sim 3,25$ xuống $\sim 2,82 \mu m$) và ức chế rõ rệt sự phát triển hạt. Tuy nhiên, khi hàm lượng Pr tăng cao, cấu trúc trở nên kém đồng nhất với sự xuất hiện cụm hạt nhỏ và pha phụ tại biên hạt. FTIR xác nhận mạng ZnO vẫn ổn định, đồng thời xuất hiện rõ hơn dao động Pr–O và Bi–O khi tăng Pr. Nhìn chung, hàm lượng Pr_6O_{11} tối ưu khoảng 0,25% mol, giúp kiểm soát kích thước hạt và duy trì cấu trúc đồng nhất của vật liệu

3.6.2. Độ co ngót và độ cứng

Hàm lượng Pr_6O_{11} ở mức thấp giúp cải thiện rõ rệt vi cấu trúc và tính chất cơ lý của varistor ZnO–Bi–Ca nhờ thúc đẩy quá trình thiêu kết và tăng độ đồng nhất vật liệu. Khi hàm lượng vượt mức tối ưu, quá trình thiêu kết bị ức chế và xuất hiện pha phụ làm suy giảm độ đặc khít và độ bền cơ học.

3.6.3. Đặc trưng Vôn – Ampe

Kết quả V–I cho thấy Pr_6O_{11} làm tăng rõ rệt tính phi tuyến của varistor ZnO–Bi–Ca, trong đó vùng hàm lượng tối ưu giúp cải thiện hàng rào thế biên hạt và nâng cao điện trường đánh thủng. Sự hiện diện của Pr tại biên hạt tạo các mức bẫy sâu, làm tăng độ ổn định và giảm dòng rò, đồng thời tăng điện trở biên hạt. Khi vượt quá hàm lượng tối ưu, tính phi tuyến suy giảm do xuất hiện pha phụ và giảm độ đồng nhất vi cấu trúc (Bảng 3.17).

Bảng 3.17. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor $n\text{ZnOBiCa}$ chứa các hàm lượng Pr_6O_{11} khác nhau (nung 3h ở 1050°C)

Tên mẫu	E_{1mA} (V/mm)	α	E_s (V/mm)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ρ'_{gb} ($\text{M}\Omega\text{m}$)	R_o (Ω)
CaPr0	$796 \pm 1,8$	$55,04 \pm 0,5$	$592 \pm 1,5$	$1,65 \pm 0,06$	46,8	0,152
Ca1Pr0125	$742 \pm 1,7$	$56,35 \pm 0,5$	$556 \pm 1,4$	$1,47 \pm 0,05$	92,9	0,118
Ca1Pr025	$759 \pm 1,7$	$58,76 \pm 0,7$	$569 \pm 1,4$	$1,67 \pm 0,06$	131,3	0,133
Ca1Pr05	$666 \pm 1,6$	$41,22 \pm 0,4$	$499 \pm 1,2$	$8,49 \pm 0,2$	22,05	0,075

Tóm tắt mục 3.6: Pr_6O_{11} có ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc và tính chất điện của varistor ZnO-Bi-Ca thông qua việc điều chỉnh kích thước hạt và biên hạt. Ở hàm lượng thích hợp ($\sim 0,25\%$ mol), vật liệu đạt cấu trúc tương đối đồng đều, hàng rào thế biên hạt được tăng cường và tính phi tuyến được cải thiện.

3.7. Nghiên cứu đặc trưng tính chất của varistor chống sét nano ZnO chứa CaO với điều kiện tối ưu và thử xung dòng mẫu varistor tiêu chuẩn.

3.7.1. Hình thái cấu trúc

Cấu trúc ZnO sau thiêu kết gồm hạt đa diện khá đồng đều, biên hạt rõ. Kích thước hạt chủ yếu $2-4\ \mu\text{m}$, tập trung quanh $\sim 3\ \mu\text{m}$, phản ánh quá trình tăng trưởng tương đối đồng nhất. Vi cấu trúc đồng đều giúp duy trì mạng biên hạt ổn định và hình thành rào thế Schottky liên tục.

3.7.3. Đặc trưng Vôn – Ampe

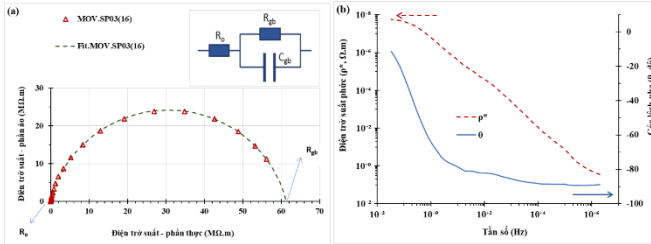
Các mẫu varistor có độ ổn định cao với $E_{1mA} \approx 694,7\ \text{V/mm}$, $U_s \approx 521\ \text{V/mm}$ và dòng rò thấp ($\sim 1,39\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$), phản ánh cấu trúc biên hạt tương đối đồng đều. Hệ số phi tuyến tương đối cao, dao động $52 - 54$ (Bảng 3.19).

Bảng 3.19. Các tính chất điện DC của các mẫu varistor ZnOBiCa được chế tạo từ các loại bột nguyên liệu sấy phun.

Tên mẫu	E_{1mA} (V/mm)	α	E_s (V/mm)	U_c (V/mm)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
MOV.SP02(11)	693,8	52,4	520,3	333,4	1,37
MOV.SP03(16)	694,9	52,9	521,1	318,4	1,46
MOV.SP04(C)	695,2	53,2	520,7	318,0	1,32
MOV.SP05(D)	694,7	53,8	521,6	338,5	1,41
MOV.SP06(E)	695,0	53,4	521,4	337,8	1,39
Trung bình	$694,7 \pm 0,4$	$53,1 \pm 0,4$	521,0	$329,2 \pm 8,8$	$1,39 \pm 0,04$

3.7.4. Tổng trở phức

Giản đồ Cole–Cole (Hình 3.51) cho thấy mô hình R_o nt (R_{gb}/C_{gb}) với $R_{gb} \approx 309,9 \text{ M}\Omega$ (điện trở suất $61,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$) và $R_o \approx 1,73 \text{ }\Omega$, khẳng định biên hạt chi phối mạnh cơ chế dẫn điện của vật liệu. Điện trở suất giảm theo tần số từ $\sim 10^7\text{--}10^8 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ xuống $\sim 10^{-1} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$.



Hình 3.51. (a): Điện trở suất xoay chiều Cole-Cole (b): Điện trở suất xoay chiều theo tần số của một mẫu varistor điển hình.

3.7.5. Đặc trưng điện áp xung

Điện áp dư khi thử nghiệm xung ($8/20 \text{ }\mu\text{s}$) của các mẫu varistor ZnO–Bi–Ca tăng theo dòng xung, với $U_{5kA} = 20,43 \pm 0,5 \text{ kV}$ và $U_{10kA} = 20 \pm 1 \text{ kV}$, phản ánh khả năng chịu quá áp của vật liệu. Thêm vào đó, tỉ số điện áp dư (thường được gọi là hệ số kẹp điện áp - K_r), là một trong những thông số kỹ thuật quan trọng nhất để đánh giá khả năng bảo vệ của varistor. $K_r = U_{dư}/U_{1mA} = 2,0 - 2,2$ đáp ứng yêu cầu bảo vệ quá áp của varistor (Bảng 3.20).

Bảng 3.1. Các đặc trưng điện áp xung ($8/20$) của các mẫu varistor ZnOBiCa sử dụng cho chế tạo van chống sét

TT	Tên mẫu	U_{5kA} (kV)	U_{10kA} (kV)	U_{1mA} (kV)	U_{5k}/U_{1mA}	U_{10k}/U_{1mA}
1	MOV.SP02(11)	21,44	22,59	10,5	2,04	2,15
2	MOV.SP03(16)	17,94	19,33	9,0	1,99	2,15
3	MOV.SP04(C)	17,27	19,37	9,05	1,91	2,14
4	MOV.SP05(D)	17,88	19,58	8,59	2,08	2,28
5	MOV.SP06(E)	17,52	19,14	8,31	2,11	2,30
	Trung bình	$18,4 \pm 1,2$	20 ± 1	$9,1 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$

Tóm tắt mục 3.7: Phương pháp sấy phun cho phép tạo ra bột tiền chất đồng đều, giúp cải thiện đáng kể độ đồng nhất vi cấu trúc của vật liệu. Vật liệu thu được có kết khối tốt, biên hạt ổn định và tính chất cơ - điện ổn định với E_{1mA} khoảng 695 V/mm , $\alpha > 54$ và dòng rò thấp, tỉ số điện áp dư $K_r > 2$ (mức xung dòng $5kA$ và $10kA$). Phương pháp này hiệu quả trong việc tối ưu vi cấu trúc và nâng cao đặc tính của varistor ZnO, phù hợp cho ứng dụng van chống sét.

KẾT LUẬN

Luận án đã thiết lập quy trình chế tạo tối ưu hệ varistor trên nền nano ZnO pha trộn CaO và Pr_6O_{11} . Kết quả nghiên cứu đạt được những đóng góp khoa học và thực tiễn quan trọng sau đây:

1. Luận án đã đề xuất phương pháp hiệu chỉnh diện tích điện cực, loại bỏ sai số hệ thống trong đánh giá đặc tính điện. Phương pháp cho độ tuyến tính cao giữa điện áp varistor và chiều dày mẫu (với hệ số tương quan R^2 đạt 0,9997 – 0,9998), góp phần quan trọng vào độ chính xác trong nghiên cứu vật liệu.
2. Luận án đã xác định được chế độ công nghệ tối ưu tại lực ép 75 – 100 MPa và nhiệt độ thiêu kết 1050 °C trong 2 giờ. Vật liệu chế tạo có vi cấu trúc đồng nhất, mật độ biên hạt cao, điện trường ngưỡng $E_s \approx 739,6$ V/mm.
3. Kết quả thực nghiệm cho thấy hệ varistor ZnO nền nano cải thiện hiệu quả chống quá áp đáng kể so với hệ micro ZnO truyền thống (Điện trường đánh thủng và điện áp ngưỡng tăng từ 25 – 33%). Hệ nano ZnO có điện trường ngưỡng $E_s = 604$ V/mm, $E_{1\text{mA}} = 806$ V/mm; trong khi đó mẫu micro có điện trường ngưỡng $E_s = 465$ V/mm, $E_{1\text{mA}} = 620$ V/mm. Điều này chứng minh rằng việc kiểm soát kích thước hạt và gia tăng mật độ biên hạt là phương pháp then chốt để nâng cao điện trường ngưỡng và các đặc tính điện của varistor.
4. Việc pha trộn 1 % mol CaO và 0,25 % mol Pr_6O_{11} đã chế tạo varistor với hệ số phi tuyến cao, điện trường ngưỡng gấp 1,2 lần mẫu varistor micro ZnO. Hệ varistor pha trộn CaO và Pr_6O_{11} có điện trường ngưỡng $E_s = 569$ V/mm, $E_{1\text{mA}} = 759$ V/mm, hệ số phi tuyến $\alpha = 58,76$. Chứng tỏ hiệu quả của việc pha trộn thêm CaO và Pr_6O_{11} với hàm lượng thích hợp giúp kiểm soát rào thế biên hạt và nâng cao điện trường ngưỡng.
5. Công nghệ sấy phun đã tạo ra vật liệu có độ kết dính cao, kích thước hạt ZnO đồng đều (2 – 4 μm), điện trường ngưỡng cao khoảng 521 V/mm, cùng khả năng chịu xung dòng điện áp cao với $U_{5\text{kA}} = 18,4 \pm 1,2$ KV và $U_{10\text{kA}} = 20 \pm 1$ KV, tỉ số điện áp dư ở dòng 5kA và 10kA là $K_{r1} = 2,0 \pm 0,1$ và $K_{r2} = 2,2 \pm 0,1$. Kết quả nghiên cứu mở ra tiềm năng phát triển vật liệu varistor ZnO ứng dụng trong chế tạo van chống sét trong nước.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Huy Nguyen Trung**, Trang Nguyen Van, Kieu Anh Vo Thi, Hong Cao Thi, Xuyen Nguyen Thi, Tuan Anh Nguyen, Tuan Anh Nguyen, Lam Tran Dai, Chinh Tran Van, Duy Lai Van, Duong La Duc and Tham Do Quang. "Tailoring morphological and electrical properties of nanoplate-ZnO varistors via sintering temperature". *RSC Adv.*, 2025,15, 20006-20019.
2. Do Quang Tham, **Nguyen Trung Huy**, Nguyen Tuan Hung, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Dinh Anh Son, Nguyen Thi Xuyen, Pham Thi Nam, Vo Thi Kieu Anh, Nguyen Van Trang, Cao Thi Hong, Nguyen Thi Thu Trang, Tran Dai Lam, "Electrode area correction in the evaluation of DC electrical properties of ZnO-based varistors". *Vietnam Journal of Science and Technology*. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/23429>.
3. **Nguyen Trung Huy**, Nguyen Tuan Hung, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Xuyen, Pham Thi Nam, Vo Thi Kieu Anh, Nguyen Van Trang, Cao Thi Hong, Nguyen Dinh Anh Son, Nguyen Thi Thu Trang, Do Quang Tham. "How effective electrode diameters affect on the electric properties of ZnO varistor". Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ IX - Hóa học Việt Nam vì sự phát triển xanh, 28 – 29/11/2025, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam.
4. **Nguyen Trung Huy**, Vo Thi Kieu Anh, Cao Thị Hong , Nguyen Thi Xuyen , Phạm Thị Năm, Do Quang Tham "Tối ưu hóa quá trình thiêu kết nhằm cải thiện vi cấu trúc và đặc tính điện của varistor trên nền ZnO - Pr". Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 14 - SPMS 2025, 5-7/11/2025, Đắk Lắk, Việt Nam.