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 NGƯỠNG CAO TRÊN CƠ SỞ NANO ZnO VÀ MỘT SỐ PHỤ GIA OXIDE

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Hà Nội - 2026**

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 NGƯỠNG CAO TRÊN CƠ SỞ NANO ZnO VÀ MỘT SỐ PHỤ GIA OXIDE

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Vật liệu điện tử**

**Mã số: 9 44 01 23**

| **Xác nhận của Học viện Khoa học và Công nghệ** | **Người hướng dẫn 1** *(Ký, ghi rõ họ tên)* | **Người hướng dẫn 2** *(Ký, ghi rõ họ tên)* |
|---|---|---|
| | **TS. Đỗ Quang Thẩm** | **TS. Nguyễn Thị Thu Trang** |

**Hà Nội - 2026**

# LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài: **"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"** là công trình nghiên cứu của chính tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của TS. Đỗ Quang Thẩm và TS.Nguyễn Thị Thu Trang. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác và một phần kết quả hỗ trợ nghiên cứu sinh thuộc đề tài độc lập cấp quốc *gia "Nghiên cứu chế tạo vật liệu giảm điện trở đất và cải thiện hệ số phi tuyến của van chống sét trên cơ sở vật liệu nano ZnO, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, CaO pha trộn đất hiếm có đặc tính tăng cường khả năng chống sét cao, định hướng ứng dụng trong truyền tải điện"* - Mã số ĐTĐLCN.22/23, đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2026*

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Trung Huy**

# LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới GS.TS. Trần Đại Lâm, TS. Đỗ Quang Thẩm, TS. Nguyễn Thị Thu Trang, các thầy cô đã luôn tận tình hướng dẫn và tạo điều kiện thuận lợi nhất để tôi có thể nhanh chóng hoàn thành luận án này. Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Ban Lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu cùng các phòng đào tạo của Học viện Khoa học và Công nghệ, Phòng Quản lý tổng hợp – Bộ phận quả lý đào tạo - Viện Khoa học vật liệu đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất, thời gian, hỗ trợ kinh phí và các thủ tục hành chính tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình tôi thực hiện luận án. Tôi xin chân thành cảm ơn các cán bộ trong Trung tâm Phân tích ứng dụng – Viện Khoa học vật liệu đã giúp đỡ, động viên tôi trong quá trình thực hiện luận án. Tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ từ đề tài độc lập cấp quốc gia, mã số ĐTĐLCN.22/23, đã tạo điều kiện cho tôi có cơ hội thực hiện những nghiên cứu có ý nghĩa góp phần hoàn thành luận án. Tôi xin chân thành cảm ơn Tổ chức Khoa học và Giáo dục Gặp gỡ Việt Nam đã trao học bổng cho tôi trong quá trình tôi học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án. Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, cơ quan và các cá nhân đã giúp đỡ, tạo điều kiện tốt để tôi hoàn thành luận án này.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2026*

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Trung Huy**

# MỤC LỤC

**LỜI CAM ĐOAN** ..... **i**
**LỜI CẢM ƠN** ..... **ii**
**MỤC LỤC** ..... **iii**
**DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT** ..... **vi**
**DANH SÁCH HÌNH VẼ** ..... **viii**
**DANH SÁCH BẢNG** ..... **xii**
**MỞ ĐẦU** ..... **1**
**Chương 1. TỔNG QUAN** ..... **4**
1.1. Giới thiệu về varistor ZnO ..... 4
1.2. Các thông số đặc trưng cơ bản của varistor ZnO và van chống sét ..... 7
1.2.1. Đặc trưng Vôn – Ampe (I - V), hệ số phi tuyến α ..... 7
1.2.2. Điện áp chuẩn $U_{nmA}$, điện áp ngưỡng và điện áp đánh thủng ..... 8
1.2.3. Điện áp hoạt động (liên tục) và điện áp dư ..... 9
1.2.4. Dòng rò ($I_L$) ..... 9
1.3. Các nghiên cứu trên thế giới về Va - ZnO dùng cho van chống sét ..... 10
1.3.1. Tối ưu hóa thành phần và điều kiện công nghệ chế tạo Varistor ZnO ..... 10
1.3.2. Các nghiên cứu về varistor từ nano ZnO (nZnO) và các phụ gia ..... 15
1.3.3. Các nghiên cứu về việc pha trộn các oxit đất hiếm trong hệ Va-ZnO-$Bi_2O_3$ ..... 22
1.3.4. Các nghiên cứu về hệ varistor ZnO-$Pr_6O_{11}$ cùng các phụ gia khác ..... 26
1.4. Các nghiên cứu trong nước về varistor ZnO ..... 28
**Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU** ..... **32**
2.1. Nguyên liệu và hóa chất ..... 32
2.2. Chế tạo mẫu varistor ..... 33
2.2.1. Chế tạo mẫu varistor micro ZnO dùng cho khảo sát diện tích điện cực ..... 33
2.2.2. Chế tạo mẫu varistor sử dụng micro ZnO và nano ZnO dùng cho khảo sát lực ép, nhiệt độ và thời gian thiêu kết ..... 35
2.2.3. Chế tạo mẫu varistor ZnO dùng micro ZnO và ZnO nanoplate ..... 36
2.2.4. Chế tạo mẫu varistor với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản và CaO ..... 38
2.2.5. Chế tạo mẫu varistor với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản, CaO, và $Pr_6O_{11}$ ..... 39
2.2.6. Chế tạo thử nghiệm mẫu varistor chịu xung dòng cao ứng dụng trong lắp ráp chống sét van ..... 39
2.3. Phương pháp nghiên cứu ..... 41
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử ..... 41
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X ..... 42

2.3.3. Xác định độ co ngót, khối lượng riêng và độ cứng ..... 42
2.3.4. Phương pháp xác định đường đặc trưng Volt-ampe (I - V) ..... 43
2.3.5. Phương pháp đo tổng trở phức và hằng số điện môi ..... 44
2.3.6. Đánh giá sai số của các thông số điện ..... 46
**Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN ..... 48**
3.1. Ảnh hưởng của hiệu chỉnh diện tích điện cực đến tính chất điện của varistor ..... 48
3.1.1. Điện áp chuẩn $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ của varistor ..... 48
3.1.2. Hệ số phi tuyến α của varistor ..... 50
3.1.3. Đường đặc trưng Vôn - Ampe của varistor ..... 52
3.1.4. Điện trở suất của varistor ..... 54
3.2. Ảnh hưởng của lực ép tạo viên varistor ..... 56
3.2.1. Hình thái cấu trúc của varistor ZnO (micro và nano) ..... 56
3.2.2. Đường đặc trưng I - V và hệ số α của hệ varistor ZnO ..... 61
3.2.3. Tính chất điện môi của hệ varistor ZnO NanoP ..... 63
3.3. Tính chất của varistor sử dụng ZnO dạng tấm ..... 68
3.3.1. Cấu trúc và tính chất của vật liệu ZnO dạng tấm ..... 69
3.3.2. Hình thái cấu trúc của varistor chế tạo từ micro ZnO và nano ZnO ..... 71
3.3.3. Đặc trưng Volt - Ampe và tính chất điện của varistor ZnO ..... 74
3.3.4. Đặc tính trở kháng và điện trở suất xoay chiều của mẫu varistor ZnO ..... 77
3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và thời gian nung thiêu kết đến hệ varistor nano ZnO tinh thể (nano ZnO thương mại) ..... 81
3.4.1. Hình thái cấu trúc ..... 81
3.4.2. Đặc trưng Vôn-Ampe ..... 83
3.4.3. Tính chất điện môi ..... 84
3.5. Cấu trúc và tính chất của Varistor nano ZnO dạng tinh thể pha trộn CaO ..... 88
3.5.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CaO đến cấu trúc và tính chất của hệ varistor nano ZnO ..... 88
3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết ..... 96
3.5.3. Ảnh hưởng của thời gian thiêu kết ..... 105
3.6. Cấu trúc và tính chất của hệ varistor nano ZnOCa pha trộn $Pr_6O_{11}$ ..... 113
3.6.1. Hình thái cấu trúc ..... 113
3.6.2. Độ co ngót và độ cứng ..... 115
3.6.3. Đặc trưng Vôn - Ampe ..... 117
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. ..... 122
3.7.1. Hình thái cấu trúc ..... 122

3.7.2. Tính chất cơ lý ..... 123
3.7.3. Đặc trưng Vôn - Ampe ..... 124
3.7.4. Tổng trở phức ..... 126
3.7.5. Đặc trưng điện áp xung ..... 127
**KẾT LUẬN ..... 129**
**KIẾN NGHỊ ..... 130**
**DANH MỤC CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ..... 131**
**TÀI LIỆU THAM KHẢO ..... 132**
**PHỤ LỤC ..... A**

# DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

| Viết tắt | Tên đầy đủ tiếng Việt | Nghĩa tiếng Anh |
|---|---|---|
| AC | Dòng điện xoay chiều | Alternating current |
| $C_{gb}$ | Grain boundary capacitance | Điện dung của các lớp ranh giới hạt |
| CTAB | Chất hoạt động bề mặt mang điện tích dương | Cetyltrimethylammonium bromide |
| DC | Dòng điện 1 chiều | Direct current |
| EDS | Quang phổ tán xạ năng lượng tia X | Energy-dispersive X-ray spectroscopy |
| FT-IR | Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| I - V | Đặc trưng Vôn - Ampe | Current-Voltage characteristic |
| MOV | Varistor oxit kim loại | Metal oxide varistor |
| PVA | Polyvinyl Alcohol | Polyvinyl Alcohol |
| PEG | Polyethylene Glycol | Polyethylene Glycol |
| $R_{gb}$ | Grain boundary resistance | Điện trở biên hạt |
| $R_o$ | Grain resistance | Điện trở hạt |
| REO | Hợp chất oxit của các nguyên tố đất hiếm | Rare Earth Oxides |
| SEM | Kính hiển vi điện tử quét | Scanning electron microscopy |
| Va - nZnO | Varistor trên cơ sở nano ZnO | Nano ZnO based varistor |
| Va - ZnO | Varistor trên cơ sở ZnO | ZnO based varistor |
| XRD | Nhiễu xạ tia X | X-Ray Diffraction |

# DANH MỤC CHỮ KÝ HIỆU

| Viết tắt | Tên đầy đủ tiếng Việt | Nghĩa tiếng Anh |
|---|---|---|
| E | Điện trường | Electric field |
| $E_{1mA}$ | Điện trường tại giá trị dòng 1mA | Electric field at a current value of 1mA |
| $E_s$ | Điện trường ngưỡng đánh thủng | Electric field breakdown threshold |
| f | Tần số | Frequency |
| I | Dòng điện | Current |
| $I_L$ | Dòng rò | Leakage current |
| J | Mật độ dòng điện | Current density |
| $J_L$ | Mật độ dòng điện rò | Leakage current density |
| tanδ | Tang của góc tổn hao điện môi | Dielectric loss tangent |
| $U_b$ | Điện áp đánh thủng | Breakdown Voltage |
| $U_c$ | Điện áp làm việc liên tục | Continuous Operating Voltage |
| $U_{nmA}$ | Điện áp tại dòng điện có giá trị nmA. Ví dụ: $U_{1mA}$ là điện áp tại dòng điện có giá trị 1mA | Varistor breakdown voltages at currents of nmA (e.g. $U_{1mA}$) |
| $U_{ref}$ | Điện áp tham chiếu | Reference voltage |
| $U_{res}$ | Điện áp dư | Residual Voltage |
| $U_s$ | Điện áp ngưỡng | Threshold voltage |
| Z | Trở kháng | Impedance |
| Z′ | Phần thực trở kháng | Real impedance |
| Z″ | Phần ảo trở kháng | Imaginary impedance |
| α | Hệ số phi tuyến | Nonlinear coefficient |
| ε′ | Hằng số điện môi thực | Real permittivity |
| ε″ | Hằng số điện môi ảo | Imaginary permittivity |
| ρ | Khối lượng riêng | Density |
| ρ′ | Phần thực điện trở suất | Real part of resistivity |
| $\Phi_B$ | Chiều cao rào thế Schottky | Schottky barrier height |

# DANH SÁCH HÌNH VẼ

Hình 1.1. (a, b): Cấu tạo của van chống sét, (c): lắp đặt van chống sét trên dây.....6
Hình 1.2. Sơ đồ khối chung chế tạo varistor trong công nghiệp.....6
Hình 1.3. Đặc trưng I – V phi tuyến điển hình và các thông số của Va - ZnO.....8
Hình 1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến (a): kích thước hạt và (b): khối lượng riêng của Va - ZnO theo. .....14
Hình 1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến (a): điện trường đánh thủng và (b): hệ số phi tuyến của Va - ZnO.....14
Hình 1.6. (a): Đặc trưng V-A của Varistor-micro/nano ZnO , (b): Các varistor được chế tạo từ phương pháp tiền chất trộn hợp trước và (c,d) các ảnh FESEM của varistor nZnO.....16
Hình 1.7. Ảnh FESEM của các varistor thiêu kết ở 950 $^oC$ (a), 1050 $^oC$ (b) và 1150 $^oC$ /2h (c). .....17
Hình 1.8. Ảnh FESEM của các mẫu varistor nung ở 900 $^oC$ (S1), 1000 $^oC$ (S2) và 1100 $^oC$ (S3). .....19
Hình 1.9. Phân bố cỡ hạt của nano ZnO trong varistors (a) và đường đặc tính I - V trong mẫu varistor nano và micro ZnO. .....21
Hình 1.10. (A) Ảnh FESEM (a- pyrochlore, b-spinel, c-ZnO) và (B) giản đồ XRD của mẫu varistor 88% ZnO. .....21
Hình 1.11. Cấu trúc pha của hệ Va - ZnO-$Bi_2O_3$ có chứa CaO. .....21
Hình 1.12. (a): Quan hệ điện trường ngưỡng, (b) Mật độ dòng rò $J_L$ và (c) Hệ số phi tuyến α của Va - ZnO (0,25 % mol $Nd_2O_3$) với hàm lượng $Y_2O_3$ (%.mol) ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau. .....24

Hình 2.1. Hình ảnh các cấu hình điện cực khác nhau được phủ trên bề mặt mẫu varistor ZnO. .....34
Hình 2.2. Các công đoạn chế tạo mẫu (a): cân điện tử, (b): nghiền mẫu, (c): sấy mẫu, (d): ép mẫu, (e): nung mẫu, (f): mẫu sau khi nung .....36
Hình 2.3. Minh họa phương pháp xác định kích thước hạt theo dạng mặt cắt (a) hoặc bề mặt (b).....42
Hình 2.4. Thiết bị đo đặc trưng Vôn-Ampe (I - V) và các thông số thiết lập.....43
Hình 2.5. Thiết bị đo hằng số điện môi LCR Agilent E4980A và thiết bị đo điện hóa đa kênh VSP300 và hệ gá mẫu varistor.....45

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. .....49

Hình 3.2. Đường đặc trưng J – E của hệ varistor ZnO khi áp dụng ba phương pháp xác định diện tích điện cực khác nhau. .....53
Hình 3.3. Đường cong Log(ρ) – E các mẫu varistor ZnO khi áp dụng ba phương pháp xác định diện tích điện cực hiệu dụng khác nhau: .....55
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu NanoP50 sau khi ép (chưa nung).....57
Hình 3.5. Ảnh SEM bề mặt của mẫu: (a): varistor NanoP50 và (b): MicroP50.....58
Hình 3.6. Ảnh SEM bề mặt của mẫu: (a): varistor NanoP75 và (b): MicroP75.....58
Hình 3.7. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP100 và (b): MicroP100....58
Hình 3.8. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP125 và (b): MicroP125....59
Hình 3.9. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP150 và (b): MicroP150....59
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. .....59
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. .....60
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. .....61
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. .....63
Hình 3.14. (a): Hằng số điện môi và (b): Tổn hao điện môi của các mẫu varistor ZnO NanoP.....64
Hình 3.15. (a):Hằng số điện môi và (b): Tổn hao điện môi của các mẫu varistor ZnO NanoP100 và MicroP100.....65
Hình 3.16. Giản đồ điện trở suất phức Cole-Cole của các mẫu varistor NanoP.....67
Hình 3.17. Ảnh SEM của micro ZnO (a) và tấm nano ZnO tổng hợp (b).....69
Hình 3.18. Phổ IR (a) và giản đồ XRD (b) của mẫu varistor micro ZnO và tấm.....71
Hình 3.19. Giản đồ XRD của các mẫu varistor nano và micro ZnO nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau. .....72
Hình 3.20. Hình thái cấu trúc bề mặt của các varistor: a) MicroZ1100, (b): NanoZ1000, (c): NanoZ1100, (d): NanoZ1200. .....73
Hình 3.21. Hình thái cấu trúc mặt cắt ngang của các varistor: a) MicroZ1100, (b): NanoZ1000, (c): NanoZ1100, (d): NanoZ1200. .....73
Hình 3.22. Đường cong J-E các mẫu varistor nano ZnO và micro ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.....75
Hình 3.23. Đường cong điện trở suất của các mẫu micro và nano ZnO.....77
Hình 3.24. Đồ thị điện trở suất Cole-Cole của các mẫu micro và nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.....79

Hình 3.25. Sự phụ thuộc của điện trở suất AC (Ω.m) và góc pha (độ) của điện trở suất theo tần số đối với các mẫu varistor trên cơ sở ZnO. .....80
Hình 3.26. Ảnh SEM của các mẫu varistor được nung ở các nhiệt độ khác nhau. (a): 1000 ºC, (b): 1050 ºC, (c): 1100 ºC, và (d): 1200 ºC. .....81
Hình 3.27. Giản đồ XRD của các mẫu varistor ZnO 5 oxít cơ bản khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết. .....82
Hình 3.28. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết đến đặc trưng Vôn-Ampe của các mẫu varistor ZnO. .....83
Hình 3.29. Phổ tổng trở của các mẫu varistor nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết 1000 ºC (a), 1050 ºC (b), 1100 ºC (c), 1200ºC (d).....85
Hình 3.30. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi của mẫu varistor nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết 1000ºC , 1050 ºC , 1100 ºC , 1200 ºC.....87
Hình 3.31. Ảnh SEM (chế độ tán xạ ngược) của các mẫu varistor chứa CaO ở các hàm lượng (a): 0,5, (b): 1,0, (c): 1,5 và (d): 2,0 %mol. .....88
Hình 3.32. Giản đồ XRD của mẫu varistor nano ZnO 0,5% mol CaO và ảnh SEM mẫu varistor nano ZnO Ca00 0% mol CaO .....90
Hình 3.33. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E-J) của các mẫu varistor chứa CaO với hàm lượng mol khác nhau. .....92
Hình 3.34. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi của các mẫu varistor pha trộn CaO 0% và CaO 1%. .....95
Hình 3.35. Ảnh SEM của các mẫu varistor chứa 1%mol CaO nung thiêu kết ở các nhiệt độ (a): 1000 ºC, (b): 1050 ºC, (c): 1100 ºC và (d): 1200 ºC kèm theo kích thước hạt trung bình. .....97
Hình 3.36. Phổ FTIR của mẫu varistor nano Ca1100 (1%Ca) và ảnh SEM của mẫu varistor nano Ca0%1050 (0% CaO). .....98
Hình 3.37. Giản đồ XRD của một số mẫu nung ở nhiệt độ 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC. .....98
Hình 3.38. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các nhiệt độ khác nhau, (b). Đường tổng trở suất phức Cole-Cole của mẫu varistor Ca1050t2 (nung trong 2h). .....102
Hình 3.39. Đồ thị điện trở suất Cole–Cole của varistor nano ZnO pha trộn CaO được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau. .....104
Hình 3.40. Ảnh SEM của các mẫu varistor chứa 1%mol CaO nung thiêu kết trong khoảng thời gian (a): 1, (b): 2, (c): 3 và (h): 4 giờ. .....105
Hình 3.41. Giản đồ XRD của mẫu varistor nano ZnO Ca1050t2. .....106

Hình 3.42. Đường đặc trưng Vôn Ampe (E-J) của các mẫu varistor chứa CaO với thời gian thiêu kết khác nhau. .....109
Hình 3.43. Đồ thị điện trở suất Cole–Cole của varistor nano ZnO pha trộn CaO được thiêu kết ở các thời gian khác nhau. .....111
Hình 3.44. Ảnh SEM của các mẫu varistor nZnOBiCa chứa $Pr_6O_{11}$ ở các hàm lượng (a): 0, (b): 0,125, (c): 0,25 và (d): 0,5 %mol. .....114
Hình 3.45. Phổ FTIR của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau .....115
Hình 3.46. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) và (b): Đường tổng trở suất phức theo tần số của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau. .....118
Hình 3.47. Các đường điện trở suất Cole - Cole của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ .....121
Hình 3.48. (a) Ảnh SEM và (b) phân bố kích thước hạt của đĩa varistor. .....123
Hình 3.49. Hình ảnh và kết quả phép đo độ cứng của mẫu varistor điển hình. .....124
Hình 3.50. (a)-Đường đặc trưng Vôn-Ampe (E-J) và Đường logarit điện trở suất theo điện trường E của các mẫu ZnOBiCa chế tạo từ bột sấy phun. .....125
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. .....126

# DANH SÁCH BẢNG

Bảng 1.1. Vai trò của các phụ gia đến tính chất của Va - ZnO.....12
Bảng 1.2. Tính chất của varistor từ bột ZnO cùng các phụ gia được thiêu kết ở một số nhiệt độ thiêu kết khác nhau.....18
Bảng 1.3. Tính chất của varistor chế tạo từ ZnO compozit ở các nhiệt độ nung.....19
Bảng 1.4. Hệ số phi tuyến của các Va - ZnO được bổ sung hàm lượng REO tối ưu.....23
Bảng 1.5. Các kết quả thử nghiệm varistor pha trộn oxit đất hiếm $R_2O_3$ với ZnO...23
Bảng 1.6. Tính chất điện của Va - ZnO pha trộn đất hiếm La/Pr và Co.....27
Bảng 1.7. Hệ số phi tuyến của các Va - ZnO pha trộn hàm lượng REO tối ưu.....27
Bảng 1.8. Thành phần và các tính chất điện của Va - ZnO với các phụ gia khác nhau.....29

Bảng 2.1. Thành phần và hàm lượng của các mẫu varistor micro ZnO .....34
Bảng 2.2. Ký hiệu mẫu và đường kính của hệ điện cực phủ trên mẫu varistor.....34
Bảng 2.3. Thành phần và hàm lượng của các mẫu sử dụng micro hoặc nano ZnO .....35
Bảng 2.4. Thành phần và hàm lượng của các mẫu varistor micro ZnO và varistor ZnO nanoplate.....37
Bảng 2.5. Khối lượng và thành phần của các mẫu varistor trộn thêm CaO với các hàm lượng khác nhau .....38
Bảng 2.6. Khối lượng và thành phần của các mẫu varistor trộn thêm 1% CaO và $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau .....39
Bảng 2.7. Khối lượng của các thành phần của các mẫu varistor trộn thêm CaO với các hàm lượng khác nhau.....40

Bảng 3.1. Ba phương pháp xác định đường kính điện cực D của varistor. .....48
Bảng 3.2. Giá trị hệ số phi tuyến α theo các phương pháp khác nhau.....51
Bảng 3.3. Các tính chất điện của các mẫu varistor NanoP .....62
Bảng 3.4. Các tính chất điện của các mẫu varistor MicroP .....63
Bảng 3.5. Điện trở và điện trở suất của các mẫu varistor NanoP .....66
Bảng 3.6. Kích thước hạt các mẫu varistor nano ZnO.....74
Bảng 3.7. Tổng hợp đặc trưng tính chất điện các mẫu nghiên cứu.....75
Bảng 3.8. Tính chất phổ tổng trở của các mẫu varistor nghiên cứu dạng.....78
Bảng 3.9. Các tính chất điện DC của các mẫu varistor ZnO được chế tạo theo các nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết khác nhau .....84

Bảng 3.10. Kết quả độ co ngót và độ cứng Vicker của mẫu.....90
Bảng 3.11. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa hàm lượng CaO khác nhau.....93
Bảng 3.12. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor chứa 1% CaO khảo sát các nhiệt độ nung khác nhau .....100
Bảng 3.13. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các nhiệt độ khác nhau.....103
Bảng 3.14. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor chứa CaO 1% theo các thời gian nung 1h, 2h, 3h, 4h và mẫu CaO 0% nung 2h .....107
Bảng 3.15. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các thời gian khác nhau .....110
Bảng 3.16. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor CaPr có chứa $Pr_6O_{11}$ (x %mol) ..116
Bảng 3.17. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor chứa các hàm lượng $Pr_6O_{11}$ khác nhau (nung 3h ở 1050 $^oC$).....119
Bảng 3.18. Tính chất vật lý của 05 mẫu varistor pha trộn 1% CaO tiêu chuẩn nung ở nhiệt độ 1100 $^oC$.....123
Bảng 3.19. Các tính chất điện DC của của các mẫu varistor ZnOBiCa được chế tạo từ các loại bột nguyên liệu sấy phun.....125
Bảng 3.20. Các đặc trưng điện áp xung (8/20) của các mẫu varistor ZnOBiCa sử dụng cho chế tạo van chống sét.....127

# MỞ ĐẦU

Trong hệ thống điện hiện đại, hiện tượng quá áp xảy ra khi điện áp tăng lên và vượt quá giới hạn thiết kế. Các loại quá áp bao gồm quá áp do sét đánh và quá áp do chuyển mạch [1]. Quá áp do sét đánh được coi là hiện tượng tự nhiên, trong khi quá áp do chuyển mạch phát sinh từ chính hệ thống, do sự cố gián đoạn hoặc do kết nối không đúng cách của các tiếp điểm cầu dao [2]. Các thiết bị điện như máy biến áp, máy cắt, thiết bị đo lường và điều khiển có thể bị phá hủy do xung điện áp lớn, làm suy giảm cách điện và gây sự cố cắt mạch điện. [3-6].

Việt Nam nằm trong khu vực khí hậu nhiệt đới gió mùa với mật độ sét cao so với nhiều khu vực khác trên thế giới với số tia sét đánh mỗi năm xảy ra ở các khu vực đất liền của Việt Nam là 6,9 triệu tia sét (tương đương 20 tia sét/$km^2$/năm [7-9]. Hệ thống truyền tải và phân phối điện thường xuyên phải đối mặt với nguy cơ quá điện áp do sét. Mặc dù đã được đầu tư các trang thiết bị hiện đại đáp ứng tiêu chuẩn quốc tế, tần suất sự cố do sét trên lưới điện miền Bắc vẫn còn cao, trong khi cường độ dòng sét ngày càng lớn theo quy mô phát triển của lưới điện. [10].

Trong các giải pháp hiện nay, van chống sét trên cơ sở các varistor oxit kim loại (Metal Oxide Varistor – MOV) với oxit nền là ZnO được xem là công nghệ hiệu quả và phổ biến nhất từ trung áp đến siêu cao áp [11, 12]. MOV có điện trở cao ở điện áp bình thường và chuyển sang điện trở thấp khi quá áp, nhờ đặc tính phi tuyến mạnh. Khi xuất hiện xung quá điện áp, MOV dẫn dòng xung lớn xuống đất, hạn chế quá điện áp và nhanh chóng trở về trạng thái ban đầu sau khi xung kết thúc. [13].

Từ khi hiệu ứng varistor của gốm ZnO chứa phụ gia được phát hiện vào những năm 1960 [14, 15]. Bước ngoặt quan trọng là các nghiên cứu của Matsuoka M vào thập niên 1970, khi hệ varistor ZnO chứa các phụ gia $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, CoO, MnO và $Cr_2O_3$ được chế tạo với hệ số phi tuyến rất cao [16]. Sau đó, nhiều nghiên cứu tiếp tục tập trung vào việc bổ sung các oxit khác như NiO, $Al_2O_3$, $Ga_2O_3$, $SiO_2$, CaO và các ion kiềm nhằm kiểm soát kích thước hạt, nâng cao điện áp đánh thủng, tăng hệ số phi tuyến, giảm dòng rò và cải thiện độ bền làm việc của vật liệu [14, 17-20]. Các quy trình nghiền phối liệu, nung sơ bộ, ép tạo hình và thiêu kết được tối ưu nhằm tạo vi cấu trúc đồng đều, ổn định. Nghiên cứu vi cấu trúc và cơ chế dẫn điện cũng làm rõ vai trò của biên hạt và hàng rào thế điện tử trong việc tạo tính phi tuyến của Va-ZnO [21-24]. Nhờ những cải tiến về thành phần và công nghệ chế tạo, varistor ZnO ngày càng có khả năng hấp thụ năng lượng lớn, độ ổn định cao và được ứng dụng rộng rãi trong thiết bị chống sét, bảo vệ quá điện áp cho mạch điện tử và hệ thống truyền tải điện cao thế [25, 26].

Hiện nay, các varistor được nghiên cứu cũng như varistor thương mại thường sử dụng ZnO dạng micro (0,5 - 100µm) với các oxit phụ gia như $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, CoO, MnO, $Cr_2O_3$. Tuy nhiên, số lượng biên hạt giảm, quá trình phát triển hạt ZnO sau thiêu kết có kích thước lớn dẫn đến mật độ biên hạt giảm sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến

tính chất điện [27, 28]. Các hạt nano có độ đồng nhất cao hơn, khả năng xử lý thiêu kết tốt hơn do đặc tính bề mặt của chúng [29]. Khi sử dụng bột ZnO kích thước nano, diện tích bề mặt riêng của hạt tăng lên đáng kể, giúp tăng khả năng khuếch tán và phản ứng giữa ZnO với các phụ gia trong quá trình thiêu kết. Điều này tạo điều kiện hình thành cấu trúc vi mô đồng đều hơn, giảm khuyết tật và nâng cao chất lượng biên hạt - yếu tố quyết định đặc tính phi tuyến của varistor ZnO [30, 31]. Bên cạnh đó, kích thước hạt ZnO nano nhỏ giúp làm giảm kích thước hạt sau thiêu kết và làm tăng mật độ biên hạt trên một đơn vị chiều dày vật liệu. Do điện áp ngưỡng của varistor chủ yếu được hình thành tại các biên hạt, số lượng biên hạt tăng sẽ làm tăng điện áp ngưỡng và cải thiện hệ số phi tuyến của varistor [32]. Nhờ vậy, varistor có khả năng đáp ứng nhanh hơn trước các xung quá áp và nâng cao hiệu quả bảo vệ [33, 34]. Ngoài ra, nano ZnO còn giúp giảm nhiệt độ thiêu kết và tăng độ đặc khít của vật liệu. Việc giảm nhiệt độ thiêu kết giúp tiết kiệm năng lượng và hạn chế sự bay hơi của các phụ gia như $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ hoặc CoO, từ đó ổn định thành phần pha. Độ đặc khít cao cũng góp phần nâng cao độ bền cơ học và độ ổn định lâu dài của chống sét van [30].

Song song với đó, các nguyên tố đất hiếm với cấu trúc điện tử đặc biệt có khả năng tạo ra các mức năng lượng sâu và khuyết tật trong mạng tinh thể, từ đó ảnh hưởng mạnh đến cơ chế dẫn điện tại vùng biên hạt. Các phụ gia đất hiếm có bán kính ion lớn và độ âm điện thấp, nằm ở lớp ranh giới hạt làm ức chế sự phát triển của các hạt ZnO [35]. Do đó, các nguyên tố đất hiếm có triển vọng ứng dụng tốt trong việc chế tạo varistor có độ dốc điện áp cao. Thông qua nghiên cứu tài liệu, người ta thấy rằng các nguyên tố đất hiếm Y, La, Pr, Nd, Sm, Dy và Ho có thể tăng cường độ dốc điện áp của varistor ZnO.

Trong số các oxit đất hiếm, $Pr_6O_{11}$ được xem là phụ gia có tiềm năng đối với hệ varistor ZnO. Nguyên tố Pr có thể tồn tại ở nhiều trạng thái hóa trị ($Pr^{3+}/Pr^{4+}$), cho phép tham gia vào các quá trình trao đổi điện tích và điều chỉnh mật độ trạng thái điện tử tại vùng biên hạt. Khi được thêm vào hệ ZnO, $Pr_6O_{11}$ góp phần ổn định vi cấu trúc và tăng chiều cao rào thế điện tử tại biên hạt, qua đó giảm dòng rò và nâng cao hệ số phi tuyến của varistor ZnO [36]. $Pr_6O_{11}$ cải thiện khả năng chịu xung nhờ điều chỉnh phân bố điện trường, nhưng cơ chế tác động trong hệ ZnO nano và sự tương tác với $Bi_2O_3$ và $Sb_2O_3$ trong quá trình thiêu kết, hình thành biên hạt vẫn chưa được làm rõ đầy đủ, cần tiếp tục nghiên cứu.

Việc bổ sung CaO trong varistor sẽ tăng cường đáng kể các quá trình khuếch tán và do đó thúc đẩy sự phát triển hạt, cải thiện điện áp đánh thủng và điện trường ngưỡng. Hơn nữa, việc trộn thêm CaO làm tăng chiều cao của rào cản Schottky, dẫn đến hệ số phi tuyến cao hơn và dòng rò nhỏ [37] [38, 39]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của việc trộn thêm CaO đến cấu trúc, cơ chế tăng trưởng hạt và tính chất của varistor vẫn chưa được tìm hiểu đầy đủ

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 điện trường ngưỡng và khả năng chịu xung dòng của vật liệu varistor ZnO.

**Mục tiêu nghiên cứu:**

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

(2) Nâng cao điện trường ngưỡng, cải thiện hệ số phi tuyến và giảm dòng rò của hệ varistor 5 oxít cơ bản.

(3) Làm rõ ảnh hường 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.

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

Nội dung thực hiện để đạt các mục tiêu trên như sau:

- Đối với mục tiêu (1) và (2): Chuẩn hóa quy trình chế tạo và đo đặc tính điện; khảo sát ảnh hưởng của lực ép, nhiệt độ và thời gian thiêu kết. Sử dụng nano ZnO dạng tấm tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và nano ZnO thương mại, qua đó đánh giá hiệu quả của nano ZnO đối với các đặc tính điện của varistor.
- Đối với mục tiêu (3): Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CaO và $Pr_6O_{11}$ khi phối trộn với hệ 5 oxit cơ bản và nano ZnO; nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thiêu kết, từ đó xác định thành phần và điều kiện công nghệ tối ưu.
- Đối với mục tiêu (4): Áp dụng công nghệ sấy phun ở quy mô lớn để chế tạo bột phối liệu và mẫu varistor, hướng tới khả năng ứng dụng ở quy mô sản xuất.

**Các tiếp cận, ý nghĩa khoa học và những đóng góp mới của luận án:**

Cách tiếp cận:

Luận án tập trung vào các hướng tiếp cận nhằm nâng cao điện trường ngưỡng, hệ số phi tuyến và giảm dòng rò của varistor ZnO dùng cho van chống sét:

- Chế tạo hệ mẫu varistor sử dụng tiền chất nano ZnO và micro ZnO. Kết quả cho thấy mẫu varistor sử dụng nano ZnO cho điện trường ngưỡng cao, hệ số phi tuyến cao, dòng rò nhỏ.

- Bổ sung nano $CaCO_3$ và oxit đất hiếm $Pr_6O_{11}$, kết hợp nghiền bi hành tinh nhằm giảm kích thước hạt và tăng độ đồng đều, phân tán của vật liệu.

- Sử dụng các thiết bị đo và phân tích hiện đại, có độ tin cậy cao để đánh giá cấu trúc vi mô và các đặc tính điện quan trọng như điện trường ngưỡng, hệ số phi tuyến và dòng rò.

- Khảo sát hàm lượng CaO và $Pr_6O_{11}$ nhằm xác định thành phần tối ưu, qua đó nâng cao điện trường ngưỡng, cải thiện hệ số phi tuyến và giảm dòng rò của varistor ZnO.

Ý nghĩa khoa học và 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 × 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, 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. Thông qua việc khảo sát các đặc trưng hình thái, giản đồ 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.

# Chương 1. TỔNG QUAN

## 1.1. Giới thiệu về varistor ZnO

Varistor là một loại điện trở phi tuyến có giá trị điện trở phụ thuộc mạnh vào điện áp đặt vào, được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị bảo vệ chống quá điện áp [33, 40, 41]. Trong số các hệ vật liệu varistor trên cơ sở oxit kẽm (ZnO), còn được gọi là Metal Oxide Varistor (MOV), là loại được ứng dụng phổ biến nhất hiện nay nhờ đặc tính phi tuyến mạnh, khả năng đáp ứng nhanh và độ tin cậy cao trong điều kiện làm việc khắc nghiệt [42]. Varistor ZnO đóng vai trò là phần tử cốt lõi trong các thiết bị chống sét hiện đại, đặc biệt là các van chống sét không khe hở dùng trong hệ thống điện trung áp, cao áp và siêu cao áp. Về bản chất, varistor ZnO là một vật liệu gốm đa tinh thể, được cấu thành từ các hạt ZnO liên kết với nhau thông qua các pha biên hạt chứa các oxit phụ gia [26, 43]. Các phụ gia thường được sử dụng bao gồm $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, $Co_3O_4$, $MnO_2$, $Cr_2O_3$ và trong những nghiên cứu gần đây là các oxit đất hiếm. Trong hệ vật liệu này, ZnO đóng vai trò là pha nền bán dẫn, còn các phụ gia tham gia

vào quá trình hình thành các pha thứ cấp và đặc biệt là cấu trúc vùng biên hạt - yếu tố quyết định đến tính chất điện của vật liệu [44]. Đặc trưng quan trọng nhất của varistor ZnO là đặc tuyến volt-ampe (I - V) phi tuyến mạnh, có thể được mô tả bằng biểu thức thực nghiệm: $I = k.V^{\alpha}$. Trong đó, I là dòng điện, V là điện áp đặt vào, k là hằng số phụ thuộc vật liệu và α là hệ số phi tuyến. Giá trị α càng lớn thì đặc tính phi tuyến càng rõ rệt, thể hiện khả năng chuyển trạng thái nhanh của vật liệu từ cách điện sang dẫn điện khi điện áp vượt ngưỡng. Đối với các varistor ZnO chất lượng cao, giá trị α có thể đạt từ vài chục đến trên 50, vượt trội so với các hệ varistor truyền thống trước đây.

Nguyên lý hoạt động của varistor ZnO gắn liền với cấu trúc vi mô của vật liệu, đặc biệt là các tiếp giáp hạt - hạt (grain boundary junctions) [23]. Trong vật liệu đa tinh thể ZnO, mỗi tiếp giáp giữa hai hạt ZnO có thể được xem như một tiếp giáp Schottky kép, trong đó tồn tại các rào thế điện tử hình thành do sự tích tụ điện tích tại vùng biên hạt. Các rào thế này đóng vai trò ngăn cản dòng điện khi điện áp thấp. Khi điện áp đặt vào tăng, độ cao của các rào thế bị suy giảm và cuối cùng cho phép các điện tích vượt qua, dẫn đến sự gia tăng đột ngột của dòng điện. Chính cơ chế này tạo nên đặc trưng phi tuyến điển hình của varistor ZnO.

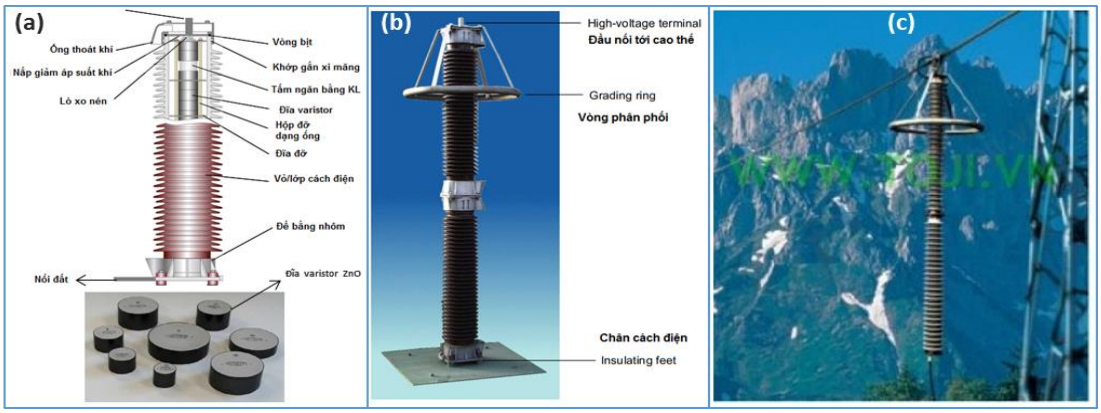
Ở điện áp làm việc bình thường, các rào thế biên hạt duy trì ở trạng thái ổn định, dòng điện qua vật liệu rất nhỏ (dòng rò), giúp varistor hoạt động như một phần tử cách điện. Khi xuất hiện xung quá điện áp, chẳng hạn do sét hoặc đóng cắt thiết bị, điện áp tăng nhanh làm giảm chiều cao rào thế, cho phép các điện tử vượt qua biên hạt dễ dàng hơn. Khi đó, dòng điện tăng mạnh theo hàm mũ, varistor chuyển sang trạng thái dẫn điện và dẫn dòng xung xuống đất, bảo vệ các thiết bị điện khỏi hư hỏng. Sau khi xung điện áp kết thúc, các rào thế được phục hồi và vật liệu trở lại trạng thái ban đầu.

Cấu trúc vi mô của varistor ZnO có vai trò quyết định đến tính chất điện của vật liệu. Vật liệu thường bao gồm các hạt ZnO kích thước micro hoặc nano, được bao quanh bởi các lớp pha mỏng giàu Bi và các phụ gia khác tại vùng biên hạt. Ngoài ra, sự hình thành các pha thứ cấp như spinel (ví dụ $Zn_7Sb_2O_{12}$) cũng ảnh hưởng đến sự phát triển hạt và phân bố vi cấu trúc [36, 45]. Kích thước hạt ZnO, độ đồng đều của biên hạt và sự phân bố của các pha phụ gia là những yếu tố then chốt ảnh hưởng đến chiều cao rào thế và do đó ảnh hưởng đến các thông số điện như điện áp ngưỡng, hệ số phi tuyến và dòng rò [46].

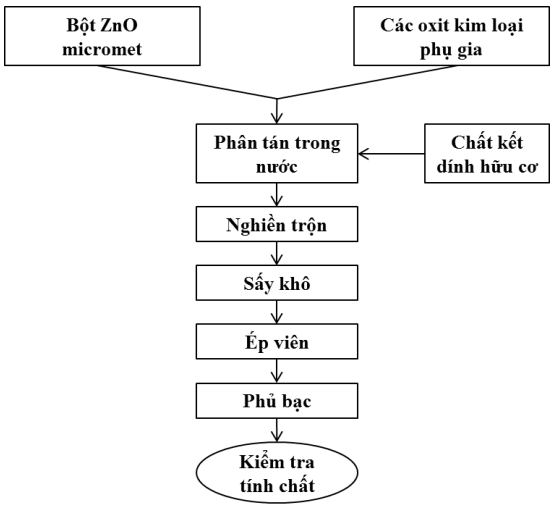
Các phụ gia trong hệ varistor ZnO đóng vai trò đặc biệt quan trọng. $Bi_2O_3$ giúp tạo pha lỏng trong quá trình thiêu kết, thúc đẩy sự hình thành lớp biên hạt giàu Bi. $Sb_2O_3$ tham gia tạo pha spinel, có tác dụng kiểm soát sự phát triển kích thước hạt ZnO. Các oxit kim loại chuyển tiếp như Co, Mn, Cr tạo ra các mức bẫy điện tử tại biên hạt, góp phần điều chỉnh chiều cao rào thế. Đặc biệt, các oxit đất hiếm được

quan tâm trong những năm gần đây do khả năng điều chỉnh cấu trúc điện tử và trạng thái khuyết tật tại vùng biên hạt, từ đó cải thiện tính chất điện của varistor.

Các thông số đặc trưng của varistor ZnO bao gồm điện áp ngưỡng, hệ số phi tuyến, dòng rò, điện áp dư và khả năng chịu xung dòng [26]. Trong đó, hệ số phi tuyến, điện áp ngưỡng và dòng rò là các thông số quan trọng phản ánh chất lượng của varistott. Một varistor tốt cần có hệ số phi tuyến cao để đảm bảo khả năng cắt xung hiệu quả, đồng thời phải có dòng rò thấp để giảm tổn hao năng lượng và đảm bảo độ ổn định trong vận hành lâu dài. Van chống sét được chế tạo từ các đĩa gốm bán dẫn varistor - ZnO (Va - ZnO) (Hình 1.1).




*Hình 1.1. (a, b): Cấu tạo của van chống sét, (c): lắp đặt van chống sét trên dây (Nguồn: Siemens.com)*




*Hình 1.2. Sơ đồ khối chung chế tạo varistor trong công nghiệp.*

Trong công nghiệp, các varistor ZnO thông thường được chế tạo bằng các bước như mô tả ở Hình 1.2 như sau: Bước (1) trộn bột ZnO với các bột oxit kim loại phụ gia. Bước (2) làm ướt với nước cùng chất kết dính hữu cơ (ví dụ PVA) và chất hóa dẻo (ví dụ PEG). Bước (3) là nghiền trộn để đảm bảo các nguyên liệu phân tán đều. Bước (4) là sấy phun đến khô. Bước (5): bột khô được ép viên thành các đĩa gốm.

Bước 6 là phủ điện cực, thường là bằng bạc, cùng với phủ cách điện ví dụ bằng nhựa epoxy. Bước (7) là kiểm tra các tính chất [47].

## 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 I - V của các Va - ZnO thường có đặc trưng khác nhau ở các mức điện áp/điện trường khác nhau. Về cơ bản, có thể phân thành ba vùng, như được thể hiện trên Hình 1.3.

Vùng trước đánh thủng (vùng I): Vùng điện trường thấp dưới 100 V/mm, hoặc dưới điện trường đánh thủng (ứng với điện áp gây ra mật độ dòng dưới $10^{-6}$ A/cm$^2$), đặc tính phi tuyến không quá cao và có thể được coi là vùng tuyến tính và dòng rò phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

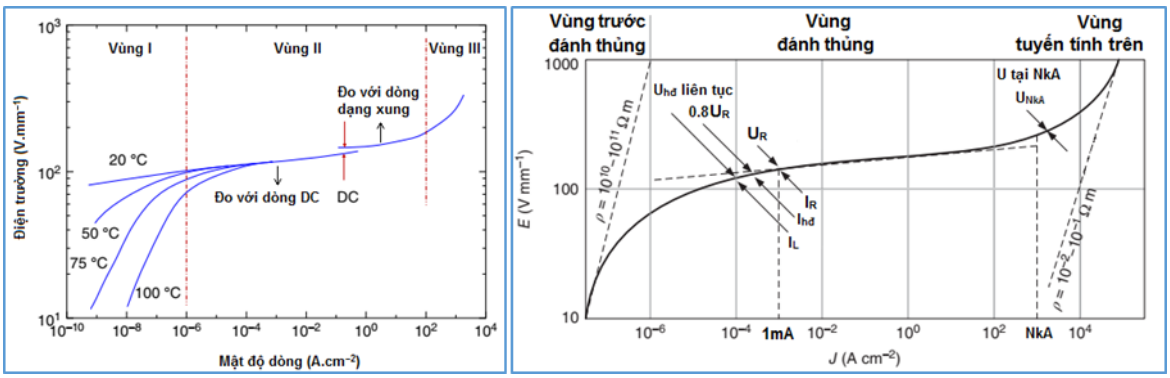
Vùng II: Vùng điện trường trung bình, vùng phi tuyến hoặc vùng đánh thủng là vùng giữa điện trường đánh thủng và điện áp gây ra mật độ dòng điện khoảng 100A/cm$^2$. Tính chất phi tuyến ở vùng này cao và hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Vùng III: Vùng điện trường cao, ứng với điện trường gây ra mật độ dòng điện trên 1 kA/cm$^2$ (vùng sau đánh thủng) thuộc tính phi tuyến dần dần bị suy giảm và đặc tính Va - ZnO trở lại tuyến tính (upturn region).

Va - ZnO là một loại linh kiện/phần tử của mạch điện có đặc tính Vôn – Ampe phi tuyến cao hay điện trở phi tuyến, điện trở giảm theo điện áp. Chính vì thế nó được gọi là varistor (kết hợp của variable resistor), thuật ngữ dùng để chỉ sự thay đổi phi tuyến (theo hàm mũ) của điện trở theo điện áp, khi điện áp vượt một giới hạn nào đó. Trong điều kiện bình thường, Va - ZnO chịu được điện áp làm việc thấp hơn điện áp đánh thủng ($U_b$). Giá trị điện áp phù hợp nhất mà Va - ZnO có thể hoạt động liên tục gọi là điện áp làm việc liên tục ($U_c$). Khi đó, Va - ZnO có điện trở rất lớn (hàng MΩ) và chỉ truyền qua một dòng điện rò rất nhỏ (kí hiệu là $I_L$). Khi có xung quá áp, điện áp vượt quá điện áp đánh thủng, Va - ZnO trở nên dẫn điện cao và cho dòng điện lớn qua nó, điện áp trên varistor sụt giảm nhanh chóng và trở lại trạng thái bình thường khi hết quá áp. Thực tế, điện áp đánh thủng là không thực sự rõ ràng tại một giá trị nhất định mà có một vùng chuyển giai đoạn, đặc điểm này cũng do bởi cấu trúc đa tinh thể và sự không đồng nhất của các lớp chuyển tiếp hạt - hạt. Do vậy, trong một số tài liệu Vùng I của Va - ZnO có thể được chia thành 2 vùng: vùng điện trở ohmic và vùng trước đánh thủng [46]. Ở vùng II và III, khi hết quá áp, Va - ZnO có thể trở lại một mức điện áp dư trước khi trở lại mức điện áp bình thường, Va - ZnO trở lại trạng thái trở kháng cao [17].

Đặc trưng phi tuyến I - V của Va - ZnO được thể hiện khi vượt quá điện áp đánh thủng. Đặc trưng I - V (Vôn - Ampe) của một Va - ZnO thường được biểu diễn dưới dạng đồ thị logarit (Hình 1.3) [48]. Hệ số phi tuyến α được định nghĩa bằng Công

thức (1) hoặc (2). Với α = 1, varistor có đặc trưng tuyến tính hay điện trở ohmic. Với α = ∞, đây là một varistor lý tưởng, thông thường các varistor ZnO có hệ số phi tuyến trong khoảng 30 - 100 [48].




*Hình 1.3. Đặc trưng I – V phi tuyến điển hình và các thông số của Va - ZnO. (Nguồn: IEEE Electrical Insulation Magazine [48])*

*Chú thích: Dòng điện DC được thử nghiệm với mật độ dòng dưới 1 mA/cm²; dòng điện xung (impulse) được thử nghiệm với mật độ dòng lớn hơn 1 mA/cm², ở chế độ xung, dòng đo được cao hơn so với chế độ DC.*

$$\alpha = \frac{logI_2 - logI_1}{logU_2 - logU_1}; \alpha = \frac{logJ_2 - logJ_1}{logE_2 - logE_1}; J = \frac{I}{S}; E = \frac{U}{S} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{d[log(I)]}{d[log(U)]}; I = \left(\frac{U}{C}\right)^{\alpha}; C = Const \quad (2)$$

Trong đó, $U_1$, $U_2$, $I_1$, $I_2$ là điện áp và cường độ dòng điện tại 2 điểm trên vùng đánh thủng, S là diện tích cắt ngang của mẫu varistor cho dòng điện I đi qua, C là một hằng số thực nghiệm. Công thức (18) được áp dụng phổ biến hơn cả để xác định hệ số phi tuyến α, trong đó hai điểm thực nghiệm là $J_1$ = 0,1 mA/cm² và $J_2$ = 1 mA/cm², tương ứng với các mức điện áp (điện trường) đo được là $E_1$ và $E_2$ (V/mm) [49, 50].

### *1.2.2. Điện áp chuẩn $U_{nmA}$, điện áp ngưỡng và điện áp đánh thủng*

Điện áp chuẩn $U_{nmA}$ của Va - ZnO là các điện áp trên 2 đầu điện cực của nó tại mức (mật độ) dòng điện (n)mA với n từ 0,1 mA đến vài mA, và được kí hiệu là $U_{nmA}$. Giá trị này tương ứng với điện áp cần thiết để đạt được mật độ dòng n mA/cm². Tương tự, $U_{nmA}$ là điện áp của varistor khi có dòng n mA/cm² chạy qua nó. Giá trị điện áp chuẩn ($U_{ref}$, reference voltage) thường lấy điện áp ứng với mật độ dòng 1 mA/cm² (dòng điện chuẩn). Dòng điện chuẩn thường có giá trị trong khoảng 0,05 - 1 mA/cm², với dòng xoay chiều là giá trị hiệu dụng, như được nêu trong IEC 60099-4.

Điện áp đánh thủng là điểm onset (bắt đầu) của đặc tính phi tuyến, có nghĩa là vật liệu bán dẫn chuyển từ trạng thái cách điện cao sang trạng thái dẫn điện tốt. Điện trường đánh thủng là điện áp đánh thủng trên một đơn vị chiều dày của Va - ZnO (V/mm). Do cấu trúc đa tinh thể và sự đa dạng về các tiếp xúc biên hạt, sự không đồng nhất về độ cao hàng rào thế tại các biên hạt, nên sự đánh thủng diễn ra ở một

khoảng giá trị của điện áp [51]. Thực tế, người ta hay dùng thuật ngữ điện áp ngưỡng thay cho điện áp đánh thủng ($U_s$ bằng 0,5 – 0,8 lần giá trị $U_{1mA}$).

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

Điện áp hoạt động liên tục là trị số điện áp lớn nhất pha - đất ở tần số công nghiệp (giá trị hiệu dụng - rms) có thể đặt liên tục lên varistor/van chống sét mà không làm hỏng chúng. Điện áp hoạt động liên tục của van chống sét thường lớn hơn điện áp pha của lưới điện bởi một hệ số an toàn K > 1,05, tức là $U_{hđ}$ = K. $U_{pha/đất}/\sqrt{3}$. Theo IEC, giá trị này bằng 0,8 lần (với dung sai khoảng 10%) giá trị của điện áp tại 1 mA được xác định bằng Công thức (3), hay nói cách khác điện áp chuẩn phải lớn hơn điện áp làm việc liên tục 1,25 lần.

$$U_{hđ} = U_{res} \times 80\%;\ E_{hđ} = E_{res} \times 80\% \quad (3)$$

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. Dựa vào đường cong I-V, giá trị điện áp dư $U_{nkA}$ tại dòng phóng điện danh nghĩa ở các mức N kA (1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 kA)

### *1.2.4. Dòng rò ($I_L$)*

Dòng rò (leakage current, $I_L$) là một trong những thông số điện quan trọng đặc trưng cho chất lượng và trạng thái làm việc của vật liệu varistor ZnO. Trong điều kiện điện áp thấp hơn điện áp ngưỡng, varistor chưa chuyển sang trạng thái dẫn mạnh mà vẫn duy trì tính chất cách điện tương đối, khi đó dòng điện đi qua vật liệu có giá trị rất nhỏ và được gọi là dòng rò. Dòng rò thường được xác định tại một điện áp tiêu chuẩn (thường trong khoảng 0,5 - 0,8 điện áp chuẩn) và được sử dụng như một tiêu chí đánh giá mức độ hoàn thiện của cấu trúc vi mô cũng như hiệu suất điện của vật liệu. Về bản chất, dòng rò trong varistor ZnO xuất phát từ cơ chế dẫn điện hạn chế qua hệ thống tiếp giáp hạt - hạt (grain boundary) trong vật liệu đa tinh thể. Varistor ZnO được cấu tạo từ các hạt ZnO bán dẫn, giữa các hạt tồn tại các lớp biên hạt chứa các pha phụ gia. Tại các vùng biên hạt này hình thành các rào thế điện tử, thường được mô tả như các tiếp giáp Schottky kép [36, 52]. Các rào thế này có nguồn gốc từ sự tích tụ điện tích và các trạng thái bẫy điện tử tại biên hạt, đóng vai trò như một hàng rào năng lượng ngăn cản sự chuyển động tự do của điện tử [36, 42].

Trong vùng điện áp thấp, điện áp đặt vào chưa đủ lớn để làm suy giảm đáng kể chiều cao rào thế tại các biên hạt. Do đó, các điện tử chỉ có thể vượt qua rào thế thông qua các cơ chế dẫn điện hạn chế như phát xạ nhiệt (thermionic emission), chui hầm lượng tử (tunneling) hoặc thông qua các mức năng lượng trung gian liên quan đến khuyết tật. Các cơ chế này chỉ cho phép một lượng nhỏ điện tử di chuyển qua biên hạt, dẫn đến dòng điện rất nhỏ chính là dòng rò. Khi điện áp tăng dần đến vùng phi tuyến, các rào thế bị suy giảm và cuối cùng bị phá vỡ, khiến dòng điện tăng mạnh theo hàm mũ; lúc này vật liệu chuyển sang trạng thái dẫn mạnh. Giá trị của dòng rò phụ thuộc chặt chẽ vào các yếu tố vi cấu trúc và thành phần của vật liệu. Một trong

những yếu tố quan trọng nhất là chiều cao rào thế tại biên hạt. Rào thế càng cao và đồng đều thì dòng rò càng nhỏ, thể hiện vật liệu có đặc tính cách điện tốt trong vùng điện áp thấp. Ngược lại, nếu rào thế thấp hoặc không đồng đều do sự phân bố không hợp lý của các pha phụ gia, dòng rò sẽ tăng lên. Ngoài ra, mật độ và phân bố các trạng thái bẫy điện tích tại biên hạt cũng ảnh hưởng mạnh đến dòng rò, vì các trạng thái này tham gia trực tiếp vào quá trình hình thành rào thế và cơ chế dẫn điện.

Cấu trúc vi mô của vật liệu cũng có vai trò quan trọng. Kích thước hạt ZnO, độ đồng đều của biên hạt và sự phân bố của các pha phụ gia quyết định số lượng và tính chất của các tiếp giáp hạt. Vật liệu có kích thước hạt nhỏ và phân bố đồng đều thường có số lượng biên hạt lớn hơn, giúp tăng tổng điện trở của vật liệu trong vùng điện áp thấp và giảm dòng rò. Bên cạnh đó, thành phần phụ gia bao gồm các oxit như $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, $Cr_2O_3$, $Co_3O_4$… có thể làm thay đổi đáng kể tính chất điện của biên hạt thông qua việc điều chỉnh cấu trúc điện tử và trạng thái khuyết tật.

Dòng rò không chỉ là một đại lượng đặc trưng mà còn mang ý nghĩa quan trọng trong đánh giá và ứng dụng vật liệu varistor. Trước hết, dòng rò là chỉ tiêu phản ánh trực tiếp chất lượng của vật liệu: giá trị dòng rò thấp cho thấy vật liệu có cấu trúc biên hạt ổn định, rào thế cao và đồng đều. Thứ hai, dòng rò liên quan mật thiết đến tổn hao năng lượng trong quá trình vận hành; dòng rò lớn sẽ gây phát nhiệt trong vật liệu, dẫn đến suy giảm tính chất điện và có thể gây lão hóa hoặc phá hủy varistor. Thứ ba, dòng rò là thông số quan trọng để đánh giá độ tin cậy lâu dài của thiết bị chống sét, vì sự gia tăng dòng rò theo thời gian có thể là dấu hiệu của sự suy giảm cấu trúc vật liệu.

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

Nhìn chung, xu thế của thị trường là đòi hỏi các van chống sét có các đặc tính tốt toàn diện, ví dụ chịu được dòng xung điện áp cao, công suất lớn, kích thước nhỏ, điện áp làm việc cao, điện áp dư thấp, hệ số phi tuyến cao, khả năng dẫn dòng tốt, khả năng hấp thụ năng lượng cao, dòng rò thấp và điện áp đánh thủng cao [33, 40]. Để đạt được điều đó, trước hết phải chế tạo được các gốm varistor có những đặc tính tốt như vậy. Do đó, một số lượng lớn các nghiên cứu đã được các nhà khoa học thực hiện để cải thiện tính năng của các Va - ZnO, theo các cách tiếp cận chính như sau: a) tối ưu hóa các thành phần vật liệu, b) ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ; c) bổ sung các oxit kim loại hóa trị I hoặc III; d) sử dụng các hạt nano ZnO/phụ gia nano cùng phương pháp chế tạo bột nano nguyên liệu của varistor và e) sử dụng các oxit hoặc tiền chất đất hiếm.

### *1.3.1. Tối ưu hóa thành phần và điều kiện công nghệ chế tạo Varistor ZnO*

Hiệu ứng varistor hay điện trở phi tuyến của gốm bán dẫn ZnO pha trộn với các phụ gia đã được phát hiện từ rất sớm bởi các nhà khoa học Nga (Liên Xô cũ) vào những năm 1960 [14]. Tuy nhiên, khoảng 10 năm sau đó, các công bố của Matsuoka M. và các cộng sự [16] vào những năm 1970 là có tầm ảnh hưởng lớn và có tính quyết

định khả năng ứng dụng của varistor ZnO vào lĩnh vực bảo vệ quá điện áp. Công trình nghiên cứu đầu tiên đó (Matsuoka 1971) đã chế tạo Va - ZnO với thành phần gồm ZnO với 5 oxit phụ gia $Bi_2O_3$, CoO, MnO, $Cr_2O_3$ and $Sb_2O_3$ có đặc tính phi tuyến và đạt được giá trị hệ số phi tuyến cao nhất $\alpha = 50$, với nhiệt độ nung thích hợp nhất là 1350 $^oC$ trong 1 h, trước đó hỗn hợp đã được nung ở 700 $^oC$ trong 2h và ép viên. Những nghiên cứu tiếp theo đã tạo ra sản phẩm thương mại với tên ZNR đã xuất hiện khoảng 6 năm sau đó, bước đầu ứng dụng để bảo vệ chống quá áp cho các mạch điện tử công suất nhỏ thay thế các điốt Zene.

Trong 10 năm sau khám phá của Matsuoka, rất nhiều phụ gia có khả năng tăng cường tính năng của Va - ZnO đã được phát hiện. Một số mô hình và cơ chế dẫn điện cũng đã được công bố, điển hình là công bố của Philipp H. và Levison L. (1975) giải thích cơ chế dẫn điện xuyên đường hầm qua hàng rào kép Shottky trong Va - ZnO [18].

Trong những năm 1980, các nghiên cứu vi cấu trúc và các tính chất vật lý của lớp vỏ biên hạt đã dần dần được làm sáng tỏ. Các nghiên cứu ứng dụng và bổ sung các lý giải về cơ chế dẫn của Va - ZnO, từ đó các ứng dụng của Va - ZnO cũng được khai thác trong các lĩnh vực như bảo vệ quá điện áp cho thiết bị điện, bộ phận điện tử trong các mạch tích hợp với vai trò tương tự như các transistor (kích thước nhỏ gọn). Thành phần hoá học của Va - ZnO vẫn gồm 5 oxit phụ gia cơ bản là các oxit kim loại như $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, $MnO_2$, $Co_3O_4$, $Cr_2O_3$ [14, 53].

Tiếp theo đó, các nhà khoa học thế giới đưa thêm vào Va - ZnO các oxit NiO, $Al_2O_3$, MgO, $B_2O_3$ v.v nhằm nâng cao các đặc tính điện của Va - ZnO để ứng dụng chống sét cho các thiết bị điện trong hệ thống truyền tải điện cao thế [14, 19]. Các van chống sét trên cơ sở Va - ZnO đó dần thay thế các VCS trên cơ sở Va - SiC. Va - ZnO thế hệ này gọi là Va - ZnO dựa trên $Bi_2O_3$ cải tiến. Vi cấu trúc của loại Va - ZnO này gồm có 4 pha: Pha chính là các hạt ZnO, pha xen giữa quyết định đặc tính phi tuyến là pha giàu $Bi_2O_3$. Hai pha không đóng vai trò quan trọng đến đặc tính của Va - ZnO là pha Spinel và pha Pyrochlor.

Oxit bismuth ($Bi_2O_3$) là phụ gia chính được sử dụng trong chế tạo Va - ZnO, là chất để tạo đặc tính phi tuyến. Hầu hết các công trình nghiên cứu varistor được thực hiện bằng cách thay đổi phụ gia và % hàm lượng với cơ sở là ZnO-$Bi_2O_3$. Các chất phụ gia khác cũng ảnh hưởng đến đặc tính của varistor. Đặc tính phi tuyến và tính đồng nhất của varistor tốt hơn có thể đạt được bằng cách thay đổi kích thước hạt ZnO, tối ưu hóa các hàm lượng phụ gia. Quá trình thiêu kết đã làm nóng chảy $Bi_2O_3$ để tạo thành lớp vỏ biên hạt. Hệ vật liệu ZnO-$Bi_2O_3$ có điểm eutectic là 740 $^oC$. Quá trình nóng chảy $Bi_2O_3$ chỉ làm hòa tan một lượng nhỏ ZnO ở vỏ hạt, phần lớn $Bi_2O_3$ quyết định hàm lượng pha lỏng khi thiêu kết. Việc kết hợp $Sb_2O_3$ (với nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nữa - 656 $^oC$) làm giảm nhiệt độ nóng chảy chung của pha lỏng. Sự phát triển hạt trong varistor diễn ra do sự tạo thành hệ ZnO - $Bi_2O_3$ trong quá trình thiêu

kết. Do đó, chất lỏng $Bi_2O_3$ tạo thuận lợi cho sự phát triển hạt, có vai trò như nguồn cung cấp các ion pha tạp vào cấu trúc tinh thể của ZnO, từ đó tạo ra đặc tính phi tuyến. Hàm lượng $Bi_2O_3$ tối thiểu để tạo ra đặc tính phi tuyến là 0,1 %.mol, tuy nhiên, hệ số phi tuyến đạt được cũng không quá 10. Với hàm lượng $Bi_2O_3$ dưới 0,5 %.mol, phản ứng của các hạt ZnO rắn và pha lỏng giàu $Bi_2O_3$ ở biên hạt đóng vai trò kiểm soát sự phát triển của hạt. Tuy nhiên, khi hàm lượng của $Bi_2O_3$ lớn hơn 1 %.mol, sự phát triển hạt bị cản trở bởi lớp chất lỏng $Bi_2O_3$ dày này. Bằng cách thêm vào các oxit kim loại chuyển tiếp như CoO và MnO, hệ số phi tuyến có thể đạt đến 40, do sự hình thành các mức trạng thái bề mặt và các tâm bẫy sâu.

Các loại phụ gia và vai trò của chúng được tổng kết và liệt kê trong Bảng 1.1 [48]. Bằng cách thêm $Sb_2O_3$ vào hệ ZnO - $Bi_2O_3$ – CoO - MnO, kích thước hạt giảm xuống và hệ số phi tuyến được cải thiện hơn nữa. $Sb_2O_3$ là chất ức chế sự phát triển của hạt. Bổ sung $Sb_2O_3$ dẫn đến sự tạo thành pha spinel $Zn_7Sb_2O_{12}$ làm giảm tính linh động của bề mặt và kích thước hạt giảm [54]. Ngoài ra, đặc trưng I - V của varistor trở nên ổn định hơn với điện áp hoạt động liên tục [14].

Việc bổ sung Gali oxit ($Ga_2O_3$) làm tăng mật độ trạng thái bề mặt và hàng rào thế, dẫn đến dòng điện rò thấp và điện áp đánh thủng cao. Các vùng phi tuyến được mở rộng và do đó nó cung cấp mức độ bảo vệ cao. Việc pha trộn với nhôm oxit ($Al_2O_3$) tăng trạng thái cho và giảm hạt ZnO. Điều này tạo ra điện áp dư thấp hơn ở vùng dòng cao của Va - ZnO [55]. Tuy nhiên dòng điện dò tăng lên. Tác dụng kết hợp $Ga_2O_3$ và $Al_2O_3$ mang lại hiệu suất tốt hơn cho thiết bị ứng dụng điện áp cao.

*Bảng 1.1. Vai trò của các phụ gia đến tính chất của Va - ZnO*

| **Chất phụ gia** | **Vai trò** |
|---|---|
| $Bi_2O_3$, $Pr_6O_{11}$, $V_2O_5$, BaO | Chất tạo hiệu ứng varistor |
| $Sb_2O_3$ | Chất ức chế sự phát triển của hạt, tăng hệ số phi tuyến, điện áp đánh thủng, giảm dòng rò, |
| $MnO_2$ | Kích thích phát triển hạt, tăng điện trở biên hạt, chống bay hơi Bi, tăng hệ số phi tuyến, tăng hàng rào thế. |
| CoO | Giảm điện trở biên hạt, tạo thành hàng rào thế, tăng hệ số phi tuyến, chống bay hơi Bi, tăng độ bền. |
| $Cr_2O_3$ | Tăng hệ số phi tuyến và khả năng hấp thụ năng lượng |
| $Al_2O_3$, $Ga_2O_3$, $In_2O_3$ | Giảm điện trở hạt, giảm điện trở vùng tuyến tính sau đánh thủng, tăng dòng rò. |
| NiO, $Ni_2O_3$ | Kiểm soát kích thước hạt, giảm dòng rò, tăng hệ số phi tuyến, tăng điện áp đánh thủng. |
| CaO | Tăng điện áp đánh thủng, giảm kích thước hạt. |
| $SiO_2$ | Tăng hệ số phi tuyến, giảm kích thước hạt, tăng điện áp đánh thủng, tăng độ cao hàng rào thế. |

*(Nguồn: Wiley-VCH [48])*

Dòng rò ($I_L$) của Va - ZnO phụ thuộc vào mật độ trạng thái cho ($N_d$). Khi ứng dụng điện áp cao thì dòng điện rò phải càng thấp càng tốt. Giá trị dòng rò này quyết định điện áp hoạt động liên tục lớn nhất (MCOV). Chromium oxit ($Cr_2O_3$) làm giảm trạng thái mật độ cho trong khi tăng trạng thái mật độ bề mặt. Điều này dẫn đến tăng điện áp đánh thủng với dòng điện rò thấp. $Cr_2O_3$ cũng giảm kích thước hạt và tạo sự đồng nhất tốt [21].

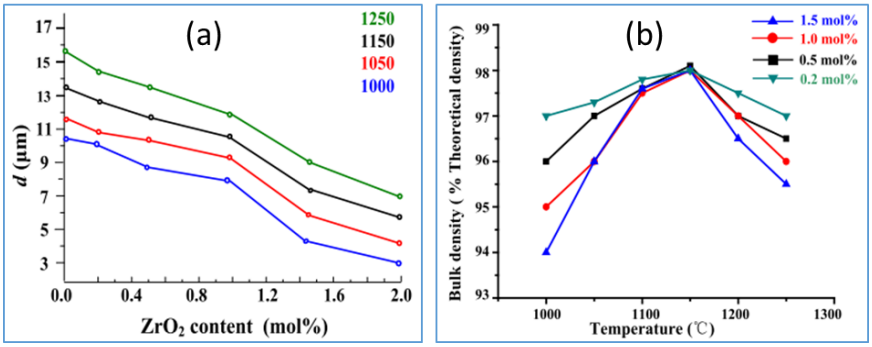
Gunturkun và Toplan (2006) [56] đã nghiên cứu động học phát triển kích thước và mật độ hạt của Va - ZnO chứa SrO, ZnO (99,7 %) và bột $SrCO_3$. Va - ZnO có chứa 1, 2, 3 và 4 % khối lượng SrO, được ép ở 100 MPa thành các mẫu thử dạng đĩa có đường kính 10 mm và dày 8 mm. Các mẫu thử được thiêu kết ở 1000, 1100, 1200 và 1300 $^oC$ trong 1, 3, 5 và 10 giờ sử dụng tốc độ gia nhiệt 5 $^oC$ /phút và được làm nguội tự nhiên trong lò PID có kiểm soát (PID: vi tích phân tỷ lệ). Nghiên cứu đã cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng $Sr_2O_3$ đến quá trình thiêu kết và cơ chế phát triển của hạt. Mật độ cao nhất thu được ở nhiệt độ thiêu kết cao (1300 $^oC$) với thời gian thiêu kết lâu (10h) và giảm theo hàm lượng $Sr_2O_3$ đưa vào.

Q. Fu và các cộng sự (2018) [57] đã đề xuất một quy trình pha trộn $Al_2O_3$ vào Va - ZnO gồm hai bước. Đầu tiên, toàn bộ bột $Al_2O_3$ được nghiền bi với một phần bột ZnO theo tỷ lệ khối lượng 1: 99 trong 1 giờ và nung sơ bộ ở nhiệt độ từ 600 đến 1000 $^oC$ trong 1 giờ. Bột nung sau đó được thêm vào phần còn lại của bột ZnO với các chất phụ gia khác. Hỗn hợp thu được được nghiền bi trong 4 giờ với nước khử ion trong máy nghiền hành tinh và được làm khô ở 120 $^oC$ trong 12 giờ. Sau đó, hỗn hợp khô được nghiền thành bột cùng với PVA và ép thành các đĩa có đường kính 25 mm và dày 1 mm. Các đĩa được thiêu kết ở 1250 $^oC$ trong 2 giờ trong không khí. Cuối cùng, các mẫu thiêu kết được phủ một lớp hồ bạc ở cả hai mặt và nung ở nhiệt độ 560 $^oC$ trong 10 phút để tạo thành các điện cực. Kết quả cho thấy rằng các Va - ZnO theo quy trình pha trộn hai bước thể hiện các đặc tính điện được cải thiện với hệ số phi tuyến tăng đáng kể và dòng điện rò giảm đáng kể so với các Va - ZnO được pha trộn trực tiếp vì có nhiều ion $Al^{3+}$ được kết hợp vào các hạt ZnO.

Quá trình thiêu kết có vai trò quan trọng và ảnh hưởng nhiều đến sự hình thành cấu trúc vi mô của Va - ZnO. Kích thước hạt ZnO tăng khi nhiệt độ và thời gian thiêu kết tăng. Trong quá trình thiêu kết $Bi_2O_3$ bắt đầu nóng chảy ở 817 $^oC$ và tạo ra chất lỏng hỗ trợ sự phát triển hạt. Vì vậy, nhiệt độ thiêu kết được giới hạn tại điểm đó. Tăng nhiệt độ thiêu kết làm giảm hệ số phi tuyến do sự bay hơi của $Bi_2O_3$ làm giảm biên hạt và chiều cao hàng rào thế [58]. Ở 1000 $^oC$, $Bi_2O_3$ bắt đầu hóa hơi một phần và ở 1450 $^oC$ hóa hơi hoàn toàn. Nếu thiêu kết ở nhiệt độ quá cao sẽ dẫn đến sự bay hơi của Bi, làm thất thoát và không kiểm soát được hàm lượng thành phần. Nói chung, nhiệt độ thiêu kết thích hợp với đa số các Va - ZnO chứa phụ gia Bi vào khoảng 900-1250 $^oC$.

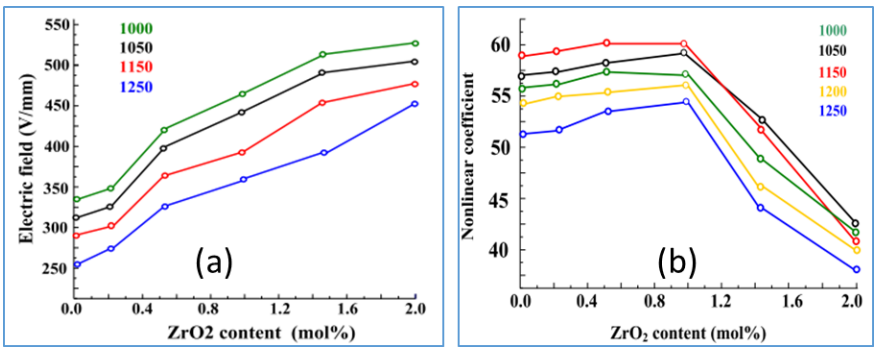
P.Xie và cộng sự [59] đã có một nghiên cứu khá đầy đủ về ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến các tính chất vật lý của Va - ZnO. Hệ vật liệu gồm (94,85-x) %.mol ZnO, 0,6 %.mol $Bi_2O_3$, 0,59 %.mol $MnO_2$, 1,0%.mol $Co_2O_3$, 0,34 %.mol $Cr_2O_3$, 1,0%.mol $Sb_2O_3$, 1,47 %.mol $SiO_2$, 0,15 %.mol $Al(NO)_3{\cdot}9H_2O$ and x %.mol $ZrO_2$ (Zirconia x = 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0). Nhiệt độ thiêu kết được khảo sát từ 1050 đến 1250 ºC (50 ºC /mức). Hình 1.4 cho thấy sự giảm của kích thước hạt theo nhiệt độ nung và hàm lượng $ZrO_2$, chứng tỏ $ZrO_2$ đã cản trở được sự phát triển của hạt. Khối lượng riêng của Va - ZnO đạt lớn nhất ở nhiệt độ thiêu kết 1150 ºC, chứng tỏ với nhiệt độ thấp hơn sự phát triển hạt là chưa triệt để, nhiệt độ cao hơn đã có sự hình thành các lỗ xốp do sự bay hơn của $Bi_2O_3$.

Hình 1.5 cho thấy khi tăng nhiệt độ thiêu kết và tăng hàm lượng $ZrO_2$ điện trường đánh thủng của Va - ZnO tăng và nằm trong khoảng 250 - 560 V/mm. Hệ số phi tuyến giảm mạnh khi tăng hàm lượng $ZrO_2$ trên 1,0%.mol và đạt lớn nhất ở nhiệt độ thiêu kết 1150 ºC. Ngoài ra các tác giả còn cho thấy sự tăng của điện trở lớp vỏ biên hạt theo nhiệt độ nung. Dòng rò đạt nhỏ nhất ở nhiệt độ thiêu kết 1150ºC.




*Hình 1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến (a): kích thước hạt và (b): khối lượng riêng của Va - ZnO theo.*

*(Nguồn: IEEE [59])*




*Hình 1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến (a): điện trường đánh thủng và (b): hệ số phi tuyến của Va - ZnO.*

*(Nguồn: IEEE [59])*

### *1.3.2. Các nghiên cứu về varistor từ nano ZnO (nZnO) và các phụ gia*

Mặc dù việc sử dụng hạt nano ZnO có kích thước càng nhỏ, đặc trưng đánh thủng của Va - ZnO càng tốt. Tuy vậy, phân tán đều các phụ gia và nZnO bằng các phương pháp truyền thống như trộn, nghiền là khó có thể đạt được khi chế tạo varistor nZnO (Va – nZnO). Do đó, có thể sử dụng một số cách thức mới để khắc phục được các khó khăn này như: sử dụng kỹ thuật sol-gel, kỹ thuật đồng kết tủa, kỹ thuật vi nhũ, kỹ thuật sấy phun nhiệt phân và kỹ thuật đốt cháy. Trong số đó, kỹ thuật sấy phun nhiệt phân và đốt cháy được xem như các lựa chọn tốt bởi có thể tạo được sản lượng lớn, trong khi đó, kỹ thuật sol-gel được cho là có thể tạo ra hạt nano và phân tán đồng đều .

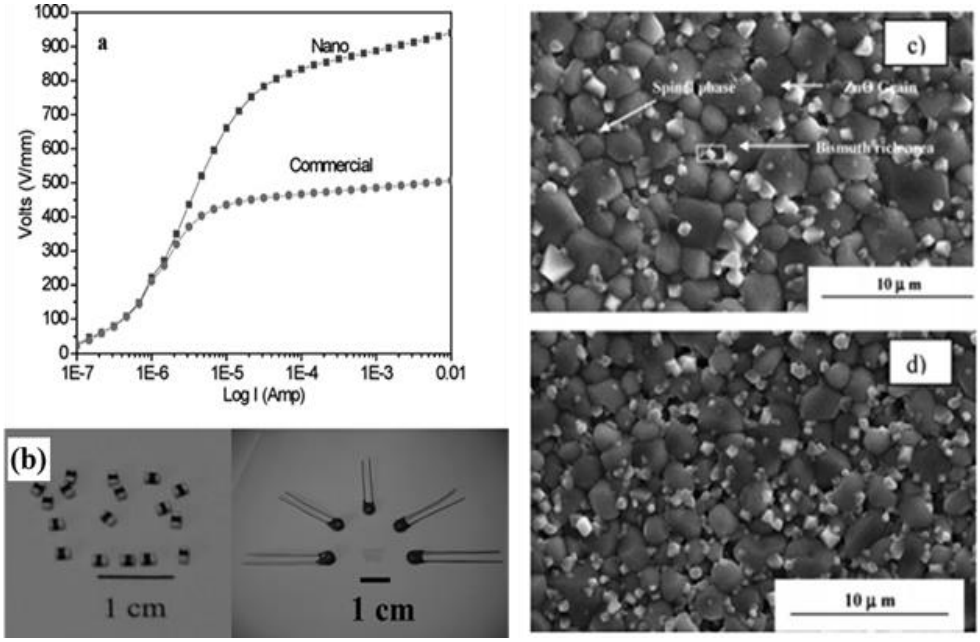
*Sử dụng kỹ thuật sol-gel để tổng hợp bột nguyên liệu:*

Bản chất hóa học của phương pháp sol-gel này là sự hình thành cấu trúc polyme dạng gel của ZnO từ các chất phản ứng là muối hữu cơ kim loại (ví dụ kẽm axetat: $Zn(OAc)_2$), được thủy phân trong dung môi rượu với xúc tác kiềm và chất ổn định đa chức (ví dụ: dietanolamin - DEA, monoetanolamin - MEA, ethylen glycol - EG) để tạo thành phức chất có cấu trúc càng cua. Ban đầu, kẽm axetat bị thủy phân tạo thành một phân tử có 2 nhóm chức, phản ứng trùng ngưng của sản phẩm trung gian này với nhau trong dung môi rượu để tạo thành polyme ($[ZnO]_n$) theo các phương trình phản ứng (30)-(31). Các oxit khác cũng có thể được tạo thành từ các muối axetat khác theo cách tương tự, như môt tả rút gon ở các phương trình (34)-(37). Kỹ thuật này có thể thực hiện đồng thời các muối khác cùng với muối kẽm hoặc tách riêng, sau đó trộn với nhau. Nếu nhiệt độ phản ứng đủ cao (150 – 200 $^oC$), ZnO thu được có cấu trúc tinh thể. Sau khi sấy gel có thể thu được bột ZnO hoặc hỗn hợp ZnO và các oxit khác.

Nhóm tác giả S.C. Pillai (2013) [47] đã tổng quan (review) các nghiên cứu tổng hợp nano ZnO cho gốm varistor. Các tác giả đã nhận định kỹ thuật sol-gel là quy trình đầy hứa hẹn để có được một thiết bị varistor nhỏ gọn với điện áp đánh thủng cao, dòng rò thấp và đặc tính phi tuyến tính tốt. Tuy nhiên, kiểm soát sự phát triển hạt ở nhiệt độ thiêu kết cao vẫn là một thách thức đối với gốm varistor và các đặc tính điện có thể được cải thiện chỉ khi vật liệu sau thiêu kết có kích thước hạt dưới micromet hoặc nanomet. Trong công bố của mình S.C Pillai và cộng sự (2008) [60] đã chế tạo Va - nZnO bằng phương pháp sol-gel quy mô lớn (~300g). Các tiền chất ở dạng muối axetat (Zn, Co, Mn, Ni) và $Al(NO_3)_3$ được hòa tan trong etanol và dietanolamoni (DEA), các muối nitrat (Bi, Cr) và Sb(axetat) được hòa tan trong etylen glycol (EG). Hai dung dịch được trộn thành một và cho phản ứng với dung dịch axit oxalic/etanol để chuyển thành dạng gel. Gel được sấy ở 80 $^oC$ trong 12h, gel sấy sau đó được nung ở 500 $^oC$. Bột nung (2g) được trộn với dung dịch PVA/PEG 10% (0,5 mL) và gum arabic (0,015g), sấy trong 5 phút trước khi ép viên. Các viên ép được nung thiêu kết ở 1050 $^oC$ trong 2h. Tác giả gọi quy trình chế tạo này này là phương pháp tiền chất trộn hợp trước (MPR – mixed precusor method). Kết quả nghiên cứu đã cho thấy có

thể chế tạo được Va - nZnO ở nhiệt độ nung 1050 $^oC$, thấp hơn so với các Va - ZnO thông thường (1200 $^oC$). Hình 1.6 còn cho thấy Va - nZnO có đặc trưng I - V tốt hơn so với loại thông thường (một loại varistor thương mại được cung cấp bởi Littelfuse Ireland Ltd). Ảnh FESEM cũng cho thấy kích thước hạt (1 - 6 μm) nhỏ hơn nhiều so với loại thương mại (8 - 12 μm). Ngoài ra điện trường đánh thủng của Va – nZnO là 941 V/mm và hệ số phi tuyến là 33 cũng cao hơn so với loại thương mại (điện trường đánh thủng 507 V/mm và hệ số phi tuyến là 28).

T.-T. Liu và các đồng sự (2015) [61] đã chế tạo vật liệu nanocompozit ZnO-$Co_2O_3$ - $Bi_2O_3$ bằng phương pháp sol – gel với tác nhân là xanthan gum. Xanthan gum có tác dụng để ngăn cản sự phát triển của hạt nano tinh thể ZnO và sau đó ổn định chúng. Các dạng bột nano tinh thể ZnO hình cầu và lục giáccùng các phụ gia với kích thước hạt khoảng 20 - 45 nm đã tổng hợp được khi có mặt của xanthan. Kết quả cho thấy rằng bột nanocompozit ZnO - $Co_2O_3$ - $Bi_2O_3$ có pha $Bi_{7,5}Co_{0,47}O_{11,92}$ sau khi nung ở 500 và 600 $^oC$. Varistor thiêu kết ở 1150 $^oC$ trong 2 giờ (trong không khí) thu được có điện trường đánh thủng là 310,1 V/cm và hệ số phi tuyến là $\alpha = 27,19$.




*Hình 1.6. (a): Đặc trưng V-A của Varistor-micro/nano ZnO , (b): Các varistor được chế tạo từ phương pháp tiền chất trộn hợp trước và (c,d) các ảnh FESEM của varistor nZnO.*

*(Nguồn: The Royal Society of Chemistry [61])*

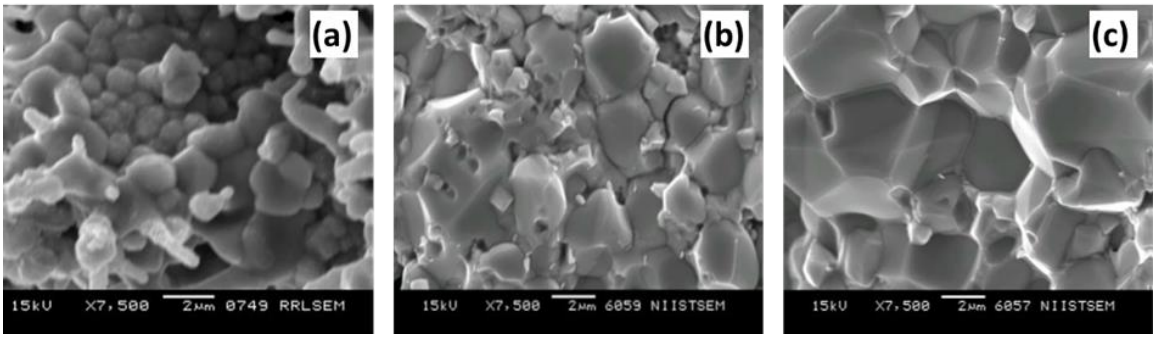
A. Boumezoued và cộng sự (2021) [62] đã chế tạo các Va - nZnO chứa $Bi_2O_3$ bằng phương pháp sol-gel và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất của chúng. Nano ZnO chứa $Bi_2O_3$ được chế tạo từ tiền chất $Zn(OCOCH_3)_2$ phản ứng với axit citric (xitric) trong dung môi ethylen glycol sau đó bổ sung thêm 1 %.mol $Bi_2O_3$ và nung ở 500 $^oC$ để thu được bột ZnO-$Bi_2O_3$. Viên Va - ZnO được tạo bằng

cách ép với lực 0,9 tấn/ đường kính 13 mm (66 MPa), sau đó, chúng được nung ở các nhiệt độ 650 $^oC$, 730 $^oC$, 800 $^oC$ và 900 $^oC$ trong 30 phút. Cuối cùng, viên nén được đánh bóng, phủ một lớp vàng ở 2 mặt đáy. Đặc trưng I - V được đo bởi thiết bị Keithley Model 2401 với nguồn 800V, 2 - 10A, đồng thời xác định hệ số phi tuyến α bằng nano - ampe kế và vôn kế. Kết quả nghiên cứu cho thấy điện trường đánh thủng của các Va - nZnO nằm trong khoảng 242 - 701 V/mm, hệ số α từ 10,3 - 14,5. Các tác giả cho rằng hệ số α phụ thuộc vào kích thước hạt và giảm đi khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết. Tuy vậy, cũng không có kết luận nào về nhiệt độ nung thiêu kết tốt nhất, có thể do các yêu cầu khác nhau của varistor. Nhìn chung tính chất tốt của Va - ZnO thu được khi thiêu kết nhiệt độ ở khoảng 800  900 $^oC$.

*Sử dụng kỹ thuật đồng kết tủa để tạo bột nguyên liệu*

S. Anas và cộng sự (2010) [63] đã sử dụng phương pháp sol-gel không thủy phân (thực tế có thể coi như là phương pháp đồng kết tủa) và tạo muối hữu cơ trong dung môi hữu cơ, để chế tạo đồng thời ZnO và các oxit ($Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, MnO, CoO và $Cr_2O_3$) từ các tiền chất với hàm lượng mol xác định. Đưa vào bình cầu 3 cổ 100 mL dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 1M (trong iso-propanol) và tăng nhiệt độ lên 80 $^oC$, nhỏ giọt 3 dung dịch 50 mL iso-propanol chứa $Co(NO_3)_3$ (0,3g), $Cr(NO_3)_3$ (0,42g), $Sb(NO_3)_3$ (0,24g) và 25 mL dung dịch dietylen glycol chứa $Bi(NO_3)_3$ (1,52g). Trong khi nhỏ giọt, trietanolamin cũng được đưa vào trong dung dịch nitrat một cách từ từ. Sau 105 phút phản ứng, gel được tạo thành, gel được sấy khô và được nung ở 270 $^oC$ để thu được chất rắn xốp. Chất rắn này được nghiền bi cùng với isopropanol, bột nghiền được rửa sạch bằng isopropanol, sấy khô và nung ở 500 $^oC$ trong 2h với tốc độ 3 $^oC$ /phút. Viên ép được tạo thành từ 1,5 g bột nung vừa nêu ở lực ép 80 MPa. Viên ép được nung thiêu kết ở các nhiệt độ trong khoảng 850 – 1150 $^oC$, mẫu nung được làm nguội tự nhiên ở chính trong lò.

Hình 1.7 và số liệu ở Bảng 1.2 cho thấy khi thiêu kết ở nhiệt độ 950 $^oC$ , định hướng tinh thể của ZnO là không rõ ràng, kích thước hạt nhỏ dưới 2 μm.




*Hình 1.7. Ảnh FESEM của các varistor thiêu kết ở 950 $^oC$ (a), 1050 $^oC$ (b) và 1150 $^oC$ /2h (c).*

*(Nguồn: University of Novi Sad, Serbia [63])*

Khi thiêu kết ở 1050 $^oC$ , kích thước hạt trung bình tăng lên (4 μm) nhưng biên hạt đã hình thành tốt. Khi hiêu kết ở 1150 $^oC$, kích thước hạt trung bình tăng lên (8 μm) nhưng biên hạt hình thành tốt, nhưng lượng cấu trúc spinel cũng tăng (được chứng minh bằng XRD). Vì vậy, nhiệt độ thiêu kết 1050 $^oC$ được cho là phù hợp, với điện áp đánh thủng và hệ số phi tuyến cao.

*Bảng 1.2. Tính chất của varistor từ bột ZnO cùng các phụ gia được thiêu kết ở một số nhiệt độ thiêu kết khác nhau*

| **Nhiệt độ thiêu kết ( $^oC$ )** | **Kích thước hạt (μm)** | **Khối lượng riêng ($g/cm^3$)** | **Điện trường đánh thủng $E_b$ (V/mm)** | **Hệ số phi tuyến, α** |
|---|---|---|---|---|
| 950 $^oC$ trong 2h | < 2 | 5,0 | 557 | 34 |
| 1050 $^oC$ trong 2h | < 4 | 5,1 | 493 | 36 |
| 1150 $^oC$ trong 2h | < 8 | 5,4 | 323 | 16 |

*(Nguồn: University of Novi Sad, Serbia [63])*

*Sử dụng kỹ thuật vi nhũ để tạo bột nguyên liệu*

S. Hingorani và cộng sự (1993) [64] đã công bố một nghiên cứu sử dụng phương pháp vi nhũ để chế tạo Va - nZnO. Hai dung dịch nhũ được tạo bởi kẽm-nitrat (0,1M) hoặc amoni cacbonat (0,1M), chất hoạt động /đồng hoạt động bề mặt (CTAB/butanol) và pha dầu là n-octan, chúng được trộn vào nhau để phản ứng tạo thành kẽm cacbonat. Cách làm tương tự cũng được tiến hành nhưng không có chất hoạt động bề mặt cùng pha dầu (phương pháp kết tủa). Các muối kẽm cacbonat này được nung ở 250 $^oC$ để tạo thành ZnO. Các varistor được tạo thành bằng phương pháp thông thường, tức là ZnO được trộn cùng với các phụ gia $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, MnO, CoO và $Cr_2O_3$ và ép viên ở 70 MPa, nung thiêu kết ở 1200 $^oC$ trong 2h. Các tác giả đã thành công chế tạo được các nano tinh thể ZnO với kích thước trung bình 14 nm bằng phương pháp vi nhũ. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy varistor chế tạo từ các hạt vi nhũ ZnO cho độ đồng đều cao và phát triển đến mức 4 - 5 μm, trong khi đó varistor chế tạo từ ZnO kết tủa cho độ đồng đều thấp, kích thước hạt phát triển đến mức hàng chục μm. Điện trường đánh thủng của varistor ZnO vi nhũ là E = 4,5 kV/mm và hệ số phi tuyến 83 lớn hơn so với varistor chế tạo từ ZnO kết tủa (E = 2,9 kV/mm và α = 29).

*Sử dụng kỹ thuật sấy phun nhiệt phân để tạo bột nguyên liệu*

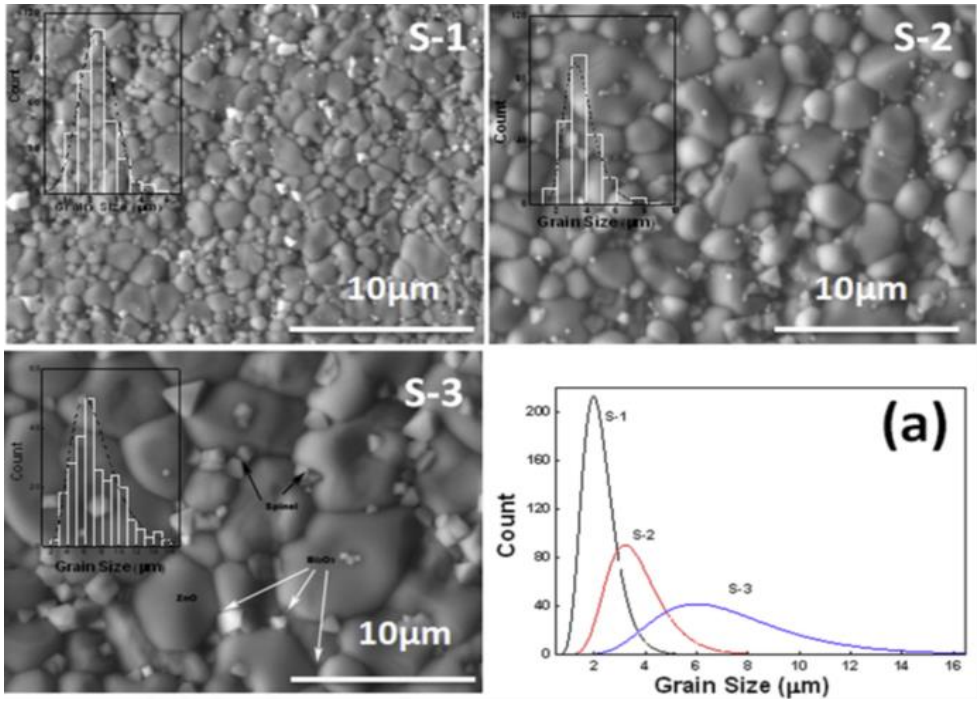
K. Hembram và cộng sự (2015) [65] đã sử dụng kỹ thuật sấy phun nhiệt phân để chế tạo bột nguyên liệu của varistor. Dung dịch thứ nhất gồm các muối nitrat: $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_2$ được hòa tan trong metanol. Dung dịch thứ hai được tạo bởi $Sb_2O_3$ và dung dịch axit xitric. Dung dịch thứ ba là $Bi(NO_3)_3$ được hòa tan trong axit $HNO_3$ loãng và nóng. Hỗn hợp dung dịch được điều chỉnh nồng độ ion tổng các kim loại là 3 mol/L sao cho hàm lượng đích các oxit (Zn:Bi:Sb:Co:Mn:Cr) là (88:5:3,5:1,5:1:1) về khối lượng. Dung dịch các tiền chất

được phun qua đầu phun với lưu lượng 6 L/h bằng một bơm bánh răng, hỗn hợp phun được trộn với khí oxy lưu lượng 65 L/phút với lực ép 2 - 3 bar. Các giọt phun được mồi cháy bởi một ngọn lửa tạo bởi khí oxy và metan có thiết bị kiểm soát tốc độ. Bột sấy phun được thu lại bằng một túi lọc ở phía đáy, được xác định là có kích thước nano (bằng ảnh TEM). Bột nguyên liệu compozit ZnO và dung dịch PVA (2,5%) được trộn nghiền bi trong 4h, sấy khô ở 150 $^oC$ trong 6h và nghiền lại bằng cối. Hỗn hợp được ép viên, nung thiêu kết ở 800 – 1100 $^oC$ và làm nguội theo một chương trình thiết lập, môi trường nung là không khí tự nhiên. Kết quả khảo sát đặc trưng tính chất của các varistor cho thấy khi tăng nhiệt độ nung kích thước hạt trung bình tăng lên và nằm trong khoảng 2,7 - 5,7 µm (Hình 1.8). Ở nhiệt độ nung 1100 $^oC$ thu được varistor có hệ số α cao nhất (171,7), dòng rò thấp nhất (1,1 µA). Mặc dù vậy, các tính chất khác của varistor nung ở 1100 $^oC$ không cao bằng nhiệt độ nung thấp hơn như thể hiện ở Bảng 1.3.

*Bảng 1.3. Tính chất của varistor chế tạo từ ZnO compozit ở các nhiệt độ nung*

| **Mẫu** | **Nhiệt độ thiêu kết ($^oC$)** | **Kích thước hạt (µm)** | **Hệ số α** | **Điện trường đánh thủng (V/mm)** | **Dòng rò (µA)** |
|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 900 | 2,70 | 38,7 | 1438 | 2,7 |
| S2 | 1000 | 3,09 | 48,0 | 815 | 1,3 |
| S3 | 1100 | 5,65 | 171,7 | 443 | 1,1 |

*(Nguồn: sciencedirect.com [65])*



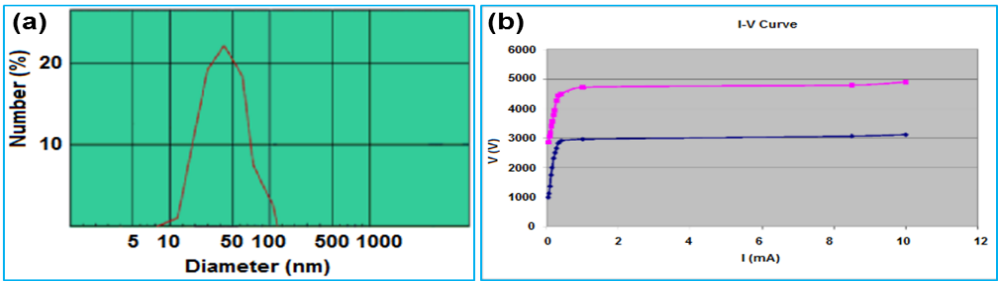

*Hình 1.8. Ảnh FESEM của các mẫu varistor nung ở 900 $^oC$ (S1), 1000 $^oC$ (S2) và 1100 $^oC$ (S3).*

*(Nguồn: sciencedirect.com [65])*

*Sử dụng kỹ thuật đốt cháy để tạo bột nguyên liệu [30, 66, 67]*

Bản chất của kỹ thuật đốt cháy là sử dụng chất cháy và mồi dẫn cháy. Trong chế tạo bột nguyên liệu varistor, chất cháy (nổ) là các muối có tính oxi hóa mạnh như muối nitrat, mồi dẫn cháy là các chất hữu cơ dễ cháy làm nguyên liệu như urê, glycin (chất khử). Các tiền chất trước hết được trộn với tỷ lệ mol xác định, để đạt được sự phân tán đều, chúng có thể được hòa tan trong dung môi, sau đó cô cạn ở khoảng 120 – 150 $^{o}$C (ở dưới điểm phát cháy). Hỗn hợp được nung ở 500 $^{o}$C và cho phép phát cháy, kết quả là thu được bột nguyên liệu của varistor với đủ các thành phần và tỷ lệ như mong muốn. Bột có thể được nghiền, trộn và tiến hành nung như các quy trình bình thường. Tuy nhiên cũng có rất ít công trình công bố về tính chất điện của varistor thu được từ kỹ thuật này [47].

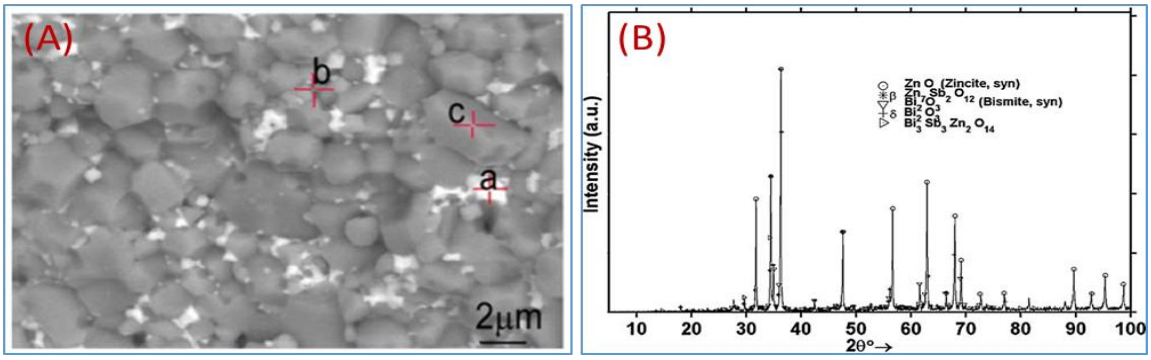
N. Riahi-Noori (2009) [30] đã nghiên cứu ảnh hưởng của bột nano ZnO đến tính chất điện của varistor. Tác giả cho rằng Va - ZnO là gốm bán dẫn, đặc tính điện và phi tuyến tuyệt vời của chúng được tạo ra từ các biên giới hạt và phụ thuộc vào vi cấu trúc. Điều này liên quan đến kích thước và hình thái của hạt ZnO. Dựa trên khía cạnh lý thuyết, các hạt sơ cấp mịn hơn với kích thước nhỏ sẽ tạo ra các đặc tính điện tốt hơn. Trong nghiên cứu này, để tạo ra nano ZnO và sự phân bố đồng đều của các phụ gia, các tác giả đã sử dụng kỹ thuật đốt cháy từ các tiền chất là các muối nitrat của (Zn, Bi, Cr, Co, Ni, Al, Mn) và nhiên liệu là axit xitric ngậm 1 nước ($C_6H_8O_7.H_2O$) được hòa tan vào nước. Một mẻ gồm 25 g tổng, các muối rắn chiếm 50% và nhiên liệu chiếm 50%. Sau khi đun sấy khô, nhiệt độ hỗn hợp lên và sự phát cháy xảy ra tạo thành các bột nguyên liệu nung ở 400 $^{o}$C. Va - ZnO được ép viên và nung thiêu, sau đó đo hệ số phi tuyến và điện áp ngưỡng ($U_{1mA}$). Kết quả nghiên cứu cho thấy đối với các mẫu sử dụng bột nano ZnO, thời gian và nhiệt độ thiêu kết đã giảm. Varistor từ bột nano ZnO có giá trị hệ số phi tuyến và điện trường ngưỡng ($E_{1mA}$) là 43 và 420 V/mm so với 34,8 và 142 V/mm của mẫu sử dụng micro ZnO (Hình 1.9). Tuy nhiên, cũng với kết quả như vậy (kể cả hình ảnh và số liệu) trong một công bố tiếp theo, các tác giả chỉ duy nhất chế tạo nano ZnO bằng kỹ thuật sol-gel (các oxit khác không ghi rõ kích thước) [68]. Bột nano ZnO sau đó được trộn với các oxit phụ gia. Va - ZnO được chế tạo tương tự theo phương pháp nung thiêu kết thông thường ở 1100 và sau đó 1200 $^{o}$C [30].



*Hình 1.9. Phân bố cỡ hạt của nano ZnO trong varistors (a) và đường đặc tính I - V trong mẫu varistor nano và micro ZnO.*

*(Nguồn: IEEE [30] )*

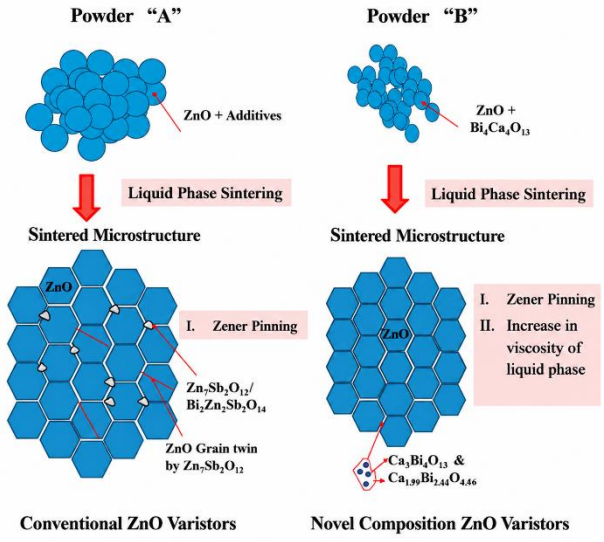
K. Hembram và cộng sự (2011) [66] đã chế tạo bột varistor với kích thước hạt từ 15 – 250 nm bằng cách cải tiến kỹ thuật đốt cháy. Bột vi tinh thể nano ZnO được chế tạo từ tiền chất và sử dụng đường mía làm nhiên liệu đốt. Quy trình này là hoàn toàn khả thi khi thực hiện ở quy mô công nghiệp. Ảnh FESEM (Hình 1.10) đã cho thấy kích thước hạt của ZnO chỉ cỡ vài µm. Giản đồ XRD của Va - ZnO cũng cho thấy sự xuất hiện của các pha $Zn_7Sb_2O_{12}$, $Bi_3Sb_3Zn_2O_{14}$ và các thù hình của $Bi_2O_3$. Bằng các chế độ nung và hàm lượng thích hợp, điện trường đánh thủng của Va - ZnO đạt được là 950 V/mm, hệ số phi tuyến 134 và dòng rò là 1,29 µm/cm$^2$.




*Hình 1.10. (A) Ảnh FESEM (a- pyrochlore, b-spinel, c-ZnO) và (B) giản đồ XRD của mẫu varistor 88% ZnO.*

*(Nguồn: sciencedirect.com [66])*

Trong một công bố gần đây, K. Hembram và cộng sự (2021) [38] đã pha trộn thêm với CaO vào hệ varistor ZnO-$Bi_2O_3$-$Co_3O_4$ và nghiên cứu sự phát triển hạt cũng như các tính chất điện của hệ.




*Hình 1.11. Cấu trúc pha của hệ Va - ZnO-$Bi_2O_3$ có chứa CaO.*

*(Nguồn: sciencedirect.com [38])*

Phương pháp chế tạo bột nguyên liệu là phương pháp đốt cháy từ các tiền chất nitrat và nhiên liệu đường sacarozơ. Hàm lượng CaO được sử dụng là 0; 0,25; 1,00; và 2,50 % khối lượng (tương đương 0; 0,33; 1,30; và 3,24 % mol). Các tác giả đã cho thấy cấu trúc bột nano của nguyên liệu sau khi nung sơ cấp ở 750 $^oC$. Các pha mới như $Ca_6Bi_4O_{13}$ và $Ca_{0,98}Bi_{3,11}O_{5,56}$ đã hình thành (minh họa ở Hình 1.11), kích thước hạt giảm theo hàm lượng CaO, điện áp đánh thủng khi có 1%. khối lượng CaO cao hơn so với varistor không chứa CaO, hệ số phi tuyến trong khoảng 8-12.

### *1.3.3. Các nghiên cứu về việc pha trộn các oxit đất hiếm trong hệ Va-ZnO-$Bi_2O_3$*

Rất nhiều nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của các REO đến cấu trúc và tính chất của Va-ZnO-$Bi_2O_3$. Các nghiên cứu nói chung đã chứng tỏ REO đóng vai trò quan trọng cho việc hình thành pha pyrochlor, tăng đáng kể điện áp đánh thủng (điện trường đánh thủng, điện áp ngưỡng $U_{1mA}$) mà không làm suy giảm tính năng khác của varistor. Varistor còn thể hiện nhiều biên hạt hoạt động hơn, nghĩa là tiết diện dẫn điện tăng lên, khả năng hấp thụ năng lượng cũng tăng lên một mức cao hơn [42, 69]. Về cơ bản công nghệ chế tạo Va - ZnO chứa đất hiếm không khác với việc chế tạo Va - ZnO thông thường, chỉ khác là nhiệt độ nung lớn hơn từ 1200 – 1350 $^oC$, hoặc có một số điều chỉnh nhỏ trong các bước chuẩn bị nguyên liệu. Việc pha trộn đất hiếm vào Va - ZnO cũng đã được nghiên cứu từ rất sớm vào những năm 1970. Tuy nhiên, trong vài thập niên gần đây (từ 2000), chủ đề này mới được quan tâm nhiều hơn [70]. F. Jiang và cộng sự (2013) [70] đã tổng quan về tiến trình phát triển của các Va - ZnO pha trộn oxit đất hiếm (REO). Các tác giả đã cho thấy xu thế sử dụng các oxit đất hiếm như một thành phần bổ sung của hệ varistor ZnO-$Bi_2O_3$ hoặc chính chúng cũng là chất tạo hiệu ứng varistor, điển hình là $Pr_6O_{11}$.

Theo F. Jiang [70], thứ nhất, khi pha trộn các đất hiếm vào hệ varistor ZnO-$Bi_2O_3$, điện áp đánh thủng đã được cải thiện rõ . Thứ hai, hệ số phi tuyến với các thành phần tối ưu của hệ varistor ZnO - $Bi_2O_3$ khi bổ sung thêm REO cũng như hệ varistor ZnO-$Pr_6O_{11}$ khi có các phụ gia khác đạt được là khá cao trong khoảng 51 - 100 (Bảng 1.4). Thứ ba, các varistor pha trộn đất hiếm có dòng điện rò rất nhỏ chỉ trong khoảng 0,1 - 2,9 μA. Thứ tư là khả năng thoát dòng quá áp (sét) và khả năng hấp thụ năng lượng, khi sử dụng một lượng RE tối ưu. Điện áp đánh thủng cao và dòng thoát nhanh có thể cải thiện hiệu suất của Va - ZnO trong lĩnh vực ứng dụng điện áp cao đã cho thấy ứng dụng rộng rãi tương lai.

J.-L. He và cộng sự (2008) [50] đã nghiên cứu chế tạo các Va - ZnO chứa các oxit kim loại của Bi, Sb, Mn, Cr, Co và Si với hàm lượng phù hợp cùng với x %.mol oxit đất hiếm (không được tác giả nêu rõ tên, ký hiệu $R_2O_3$) ở các hàm lượng khác nhau. Hỗn hợp được trộn với chất kết dính PVA (4 %.kl), nước và được nghiền trộn bi, sấy khô, nghiền và rây (40-mesh), ép viên ở 80 MPa và nung ở 1130, 1170, 1190 và 1250 $^oC$ trong môi trường khí tự nhiên trong 2h. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng.

Khi phụ gia oxit đất hiếm được thêm vào các Va - ZnO, tốc độ phát triển hạt chậm lại do sự ổn định của các pha spinel mới được hình thành trong ranh giới hạt, khi đó kích thước của hạt ZnO sẽ nhỏ hơn và điện trường đánh thủng của varistor tăng lên rõ ràng. Với việc lý giải vai trò từng phụ gia và ảnh hưởng qua lại giữa chúng, tác giả cho rằng hàm lượng tối ưu của $R_2O_3$ là 1,5 %.mol, $Cr_2O_3$ và $MnCO_3$ là 0,5 %.mol và nhiệt độ nung hợp lý là 1250 ºC trong 2 h. Kết quả ở Bảng 1.4 và Bảng 1.5 đã chứng tỏ mẫu Va - ZnO với chế độ và hàm lượng như vậy đã đạt được hệ số độ phi tuyến tính là 76, dòng rò thấp là 1 μA [50, 70].

*Bảng 1.4. Hệ số phi tuyến của các Va - ZnO được bổ sung hàm lượng REO tối ưu.*

| **Thành phần** | | | **Chế độ thiêu kết** | **$I_L$ (μA)** | **$\alpha_{max}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Phần chính** | **Hàm lượng REO** | **Phụ gia khác** | | | |
| 96,38 %.mol ZnO + 0,7%.mol $Bi_2O_3$ | 0,12%.mol $Sc_2O_3$ | (1,0$Sb_2O_3$ + 0,8 $Co_2O_3$ + 0,5 $Cr_2O_3$ + 0,5 MnO) %.mol | 1100 ℃, 2 h | 2,9 | 54 |
| 95,3 %.mol ZnO + 1%.mol $Bi_2O_3$ | (0,6 $La_2O_3$ +0,4 $Ce_2O_3$)%.mol | (0,2 $Nb_2O_5$ + 0,5 $MnO_2$ 0,5 $Cr_2O_3$ +1 $Co_3O_4$ +0,5 NiO) %.mol | 1150 ℃, 2 h | 2,0 | 100 |
| 95,65 %.mol ZnO + 1,0%.mol $Bi_2O_3$ | 0,8 %.mol $Ho_2O_3$ | (0,5 $Co_2O_3$ + 0,5 MnO + 0,5 $Cr_2O_3$ +1,0$Sb_2O_3$ + 0,05 $Al_3O_3$) %.mol | 1300 ℃, 1 h | 0,8 | 82 |
| 95,6 %.mol ZnO | 0,1 %.mol $CeO_2$ | 4,3%.mol ($Bi_2O_3$ + $Sb_2O_3$ + $Co_2O_3$ + $MnO_2$ + $Cr_2O_3$ + $Ni_2O_3$ + $B_2O_3$ +$Al_2O_3$) | 1175 ℃, 2 h | 0,4 | 51 |
| 81,84 %.kl ZnO + 2,79 %.kl $Bi_2O_3$ | 7 %.kl $Pr_6O_{11}$ | (5,58 $Sb_2O_3$ + 0,465 $Cr_2O_3$ + 1,395 $Co_2O_3$ + 0,93 $MnO_2$) %.kl | 1150°C , 2 h | 0,15 | 77 |

*(Nguồn: Springer Nature [70])*

*Bảng 1.5. Các kết quả thử nghiệm varistor pha trộn oxit đất hiếm $R_2O_3$ với ZnO*

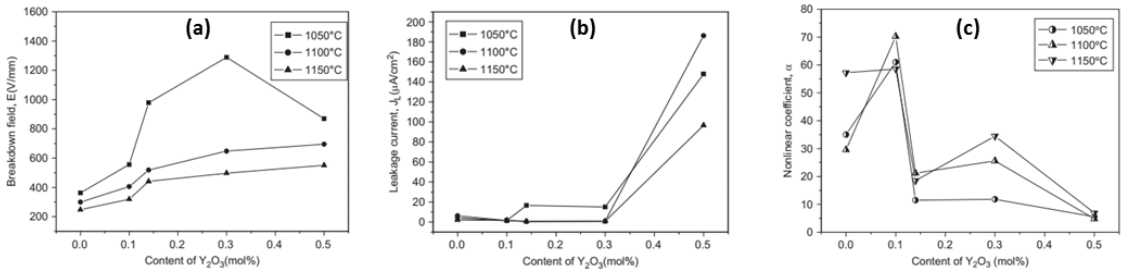
| **$R_2O_3$ (%.mol)** | **0** | **0,5** | **1,0** | **1,5 (nung 1250 ºC)** | **2,0** |
|---|---|---|---|---|---|
| Đường kính đĩa D (mm) | 35,5 | 34,9 | 35,2 | - | 35,7 |
| Độ cao đĩa H (mm) | 11,7 | 8,5 | 8,1 | - | 8,3 |
| Khối lượng riêng ρ (kg/$m^3$) | 5,47 | 5,4 | 5,37 | - | 5,08 |
| $U_{0,1mA}$ (kV) | 2,95 | 2,8 | 2,9 | - | 4,1 |
| $U_s = U_{1mA}$ (kV) | 3,08 | 3,02 | 3,25 | - | 4,85 |
| Hệ số phi tuyến α | 53 | 30 | 20 | 76 | 14 |
| $E_{1mA}$ (V/mm) | 263 | 355 | 401 | 492 | 584 |
| $I_{0,75Us}$ (μA) | 2 | 4 | 24 | 1 | 45 |
| Kích thước hạt d (μm) | 5,8 | 5,59 | 5,95 | - | - |
| $U_{gb}$ (V) | 1,88 | 1,85 | 1,83 | - | - |

*(Nguồn: Springer Nature [50])*

M.A. Ashraf và cộng sự (2010) [71] đã chế tạo Va - ZnO từ các nguyên liệu gồm (96-X) %.mol ZnO + 0,5%.mol $Bi_2O_3$ + 1%.mol $Sb_2O_3$ + 1%.mol $MnO_2$ + 0,5%.mol $Co_3O_4$ + 0,5%.mol $Cr_2O_3$ + 0,5%.mol $SiO_2$ + X %.mol $Ho_2O_3$ (X = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00%.mol). Nguyên liệu được trộn nghiền bi, nung ở 700 ºC trong 2h, bột nung được rây qua sàng mắt lưới 200µm, sau đó được ép viên với lực ép 100 MPa. Viên ép được nung thiêu kết ở 1200 ºC với tốc độ 2 ºC /phút và duy trì ở 1200 ºC trong 1h, trước khi làm nguội xuống 750 ºC với tốc độ nguội 2 ºC /phút và cuối cùng được để nguội tự nhiên trong lò. Kết quả cho thấy cấu trúc và tính chất điện của Va-ZnO-$Bi_2O_3$ thay đổi khi pha trộn thêm $Ho_2O_3$ (tới 1 %.mol). Kích thước hạt của Va-ZnO giảm theo tăng hàm lượng $Ho_2O_3$. Các giản đồ XRD cho thấy sự hình thành của pha spinel $Zn_7Sb_2O_{12}$ và pha $Ho_2O_3$. Hệ số phi tuyến đạt cực đại là 78, tương ứng với dòng rò thấp nhất là 1,3 µA khi hàm lượng $Ho_2O_3$ là 0,5 %.mol. Điện trường đánh thủng tăng theo hàm lượng $Ho_2O_3$, thấp nhất là mẫu không chứa $Ho_2O_3$ (~235 V/mm), cao nhất là mẫu chứa 1%.mol $Ho_2O_3$ (~430 V/mm).

Zhu và cộng sự (2011) [72] đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha trộn composite đến tính chất của ZnO, compozit với thành phần bao gồm 85,33ZnO: 2,76$Bi_2O_3$: 3,22$Sb_2O_3$: 1,28$MnCO_3$: 0,84$Cr_2O_3$: 0,92$Ni_2O_3$: 1,83$Co_2O_3$: 0,88$SiO_2$: 2,25$Pr_6O_{11}$. Hỗn hợp được nung ở 500 ºC trong 2 h sau đó nung 30 phút ở 700 ºC. Bột khô sau đó được ép thành các đĩa có đường kính 10 mm và dày 2 mm. Các mẫu được thiêu kết ở 1075 ºC trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 3 ºC /phút và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong lò. Kết quả các mẫu thu được có điện trường đánh thủng đạt khoảng 363 - 561 V/mm, hệ số phi tuyến 67 - 75.

J.-L. Li và đồng nghiệp (2013) [44] cho thấy sự có mặt của $Nd_2O_3$ và $Y_2O_3$ đã cải thiện tính chất điện đáng kể như điện áp ngưỡng ($U_{1mA}$), hệ số phi tuyến của Va - ZnO chứa 5 oxit cơ bản (Bi, Co, Mn, Sb, Cr). Các đĩa Va - ZnO trộn thêm $Nd_2O_3$ và $Y_2O_3$ đã được chế tạo bằng phương pháp gốm bán dẫn truyền thống. Với 0,25 %.mol $Nd_2O_3$ bổ sung vào gốm cùng với 0,10% mol $Y_2O_3$ thiêu kết ở 1050 ºC. Các kết quả thể hiện ở Hình 1.12 cho thấy các đặc tính điện rất đáng chú ý với điện trường ngưỡng $E_{1mA}$ cao 556,4 V/mm, hệ số phi tuyến là 61 và dòng điện rò là 1,55 mA/cm$^2$. Kết quả minh họa việc pha trộn $Nd_2O_3$ và $Y_2O_3$ trong gốm Va - ZnO có thể là một nghiên cứu đầy hứa hẹn để sản xuất gốm Va - ZnO có điện áp ngưỡng và hệ số phi tuyến cao.




*Hình 1.12. (a): Quan hệ điện trường ngưỡng, (b) Mật độ dòng rò $J_L$ và (c) Hệ số phi tuyến α của Va - ZnO (0,25 % mol $Nd_2O_3$) với hàm lượng $Y_2O_3$ (%.mol) ở các*

*nhiệt độ thiêu kết khác nhau.*

*(Nguồn: sciencedirect.com [44])*

Zhu và cộng sự [73] đã nghiên cứu hiệu ứng của việc bổ sung đồng thời hai nguyên tố đất hiếm Y và Ce lên vi cấu trúc và đặc tính điện của varistor nền ZnO - $Bi_2O_3$. Bằng phương pháp thiêu kết pha rắn, các mẫu được tổng hợp với các hàm lượng $Y_2O_3$ từ 0 đến 0,3 mol% và $CeO_2$ từ 0,02 đến 0,10 mol%, sau đó được đánh giá bằng XRD, FE-SEM, EDS, XPS và đo lường đặc tính điện. Kết quả cho thấy $Y_2O_3$ chủ yếu phân bố tại ranh giới hạt, tạo hiệu ứng "pinning" làm giảm kích thước hạt ZnO, từ đó tăng mật độ ranh giới và điện trường ngưỡng ($E_{1mA}$). Tuy nhiên, việc pha trộn Y đơn lẻ có xu hướng làm giảm hệ số phi tuyến α. Ngược lại, $CeO_2$ giúp tăng đáng kể hệ số phi tuyến thông qua việc nâng cao chiều cao rào thế (ΦB) và mật độ trạng thái bề mặt. Đặc biệt, khi cùng pha trộn $Y_2O_3$ (0,20 mol%) và $CeO_2$ (0,08 mol%), vật liệu đạt được đặc tính điện tối ưu với $E_{1mA}$ = 319 V/mm và α = 36, cho thấy hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt giữa hai nguyên tố đất hiếm. Nghiên cứu này không chỉ cung cấp hướng cải thiện hiệu năng varistor mà còn cho thấy tiềm năng của các hệ đồng bổ sung đất hiếm giá thành thấp trong phát triển vật liệu phi tuyến ứng dụng thực tiễn.

Trong nghiên cứu "Effects of the $Er_2O_3$ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO - $Bi_2O_3$ based varistor ceramics", Lei Zhang và cộng sự [74] đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của việc bổ sung $Er_2O_3$ lên vi cấu trúc và tính chất điện của varistor nền ZnO - $Bi_2O_3$. Kết quả cho thấy rằng với hàm lượng $Er_2O_3$ tối ưu là 0,4 mol%, kích thước hạt ZnO giảm đều, phân bố kích thước hạt đồng đều hơn (C.V = 36,3%), và mạng $Bi_2O_3$ liên hạt trở nên kết nối tốt hơn. Những thay đổi này góp phần nâng cao điện trường ngưỡng ($E_{1mA}$ = 280 V/mm), hệ số phi tuyến α = 46 và giữ dòng rò $J_L$ ở mức thấp (3,2 μA/cm²). Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng $Er_2O_3$ vượt quá 0,4 mol%, xuất hiện hiện tượng tập trung quá mức các pha $Er_2O_3$ ở ranh giới hạt, tạo ra lỗ rỗng thô và làm suy giảm đáng kể mật độ khối, khả năng vận chuyển oxy cũng như độ liên tục của mạng $Bi_2O_3$, từ đó làm giảm độ cao rào thế Schottky (ΦB) và α. Phân tích chi tiết cho thấy mối tương quan chặt chẽ giữa vi cấu trúc – đặc biệt là kích thước và độ đồng đều của hạt – với các đặc tính điện phi tuyến, và nhấn mạnh vai trò then chốt của mạng dẫn oxy qua pha $Bi_2O_3$.

Trong nghiên cứu "Effect of $Sc_2O_3$ doping on microstructure and electrical properties of ZnO–$Bi_2O_3$-based varistors" đăng trên tạp chí Physica B(2023): Condensed Matter, Liu và cộng sự [75] đã khảo sát hệ thống ảnh hưởng của việc pha trộn $Sc_2O_3$ đến vi cấu trúc và đặc tính điện của varistor nền ZnO-$Bi_2O_3$. Các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp thiêu kết pha rắn, với hàm lượng $Sc_2O_3$ từ 0 đến 0,30 mol%. Kết quả XRD và SEM cho thấy $Sc_2O_3$ không hình thành pha mới mà chủ yếu tồn tại tại ranh giới hạt hoặc thay thế $Zn^{2+}$ trong mạng ZnO do bán kính ion tương đương. Việc bổ sung $Sc_2O_3$ giúp điều chỉnh sự phát triển hạt ZnO, làm tăng tính đồng

đều và cải thiện vi cấu trúc. Mẫu chứa 0,15 mol% $Sc_2O_3$ đạt được đặc tính điện tối ưu với hệ số phi tuyến α = 55,0, điện trường đánh thủng $E_1$mA = 696,13 V/mm, dòng rò J = 1,26 μA/cm² và chiều cao rào thế ΦB = 0,68 eV. Phân tích trở kháng (Nyquist) xác nhận rằng pha $Sc_2O_3$ chủ yếu ảnh hưởng đến điện trở ranh giới hạt mà không làm thay đổi đáng kể điện trở hạt. Mức cải thiện điện tính được quy cho sự gia tăng chiều cao rào thế và mật độ trạng thái bề mặt NS do Sc thay thế $Zn^{2+}$, đóng vai trò như donor. Nghiên cứu chỉ ra rằng $Sc_2O_3$ là một phụ gia ba hóa trị hiệu quả cho hệ ZnO–$Bi_2O_3$, mở ra hướng ứng dụng các ion tương đương như trivalent hoặc tetravalent trong thiết kế vật liệu varistor hiệu năng cao.

### *1.3.4. Các nghiên cứu về hệ varistor ZnO-$Pr_6O_{11}$ cùng các phụ gia khác*

J.He (2019) [48] đã nhận định rằng các hệ Va-$Bi_2O_3$ cũng có một số hạn chế, trong đó là khả năng bay hơi và phản ứng khi thiêu kết tạo pha lỏng ở nhiệt độ cao. Khả năng bay hơi dẫn đến khó kiểm soát thành phần của Bi cũng như tỷ lệ các phụ gia. Trong trường hợp sau, phản ứng pha có thể gây phá hủy cấu trúc của varistor hoặc tạo ra các pha spninel cách điện khi nhiệt độ trên 1000 ºC, pha này không cải thiện tính chất điện của varistor, thậm chí còn làm suy giảm khả năng hấp thụ năng lượng. Một hạn chế khác là hệ Va-$Bi_2O_3$ cần rất nhiều loại phụ gia để đạt được các tính chất mong muốn. Do đó, các hệ varistor trên cơ sở praseodymium đã được nghiên cứu nhằm tạo ra được các varistor có chất lượng tốt hơn. Các varistor ZnO-$Pr_6O_{11}$ có vi cấu trúc đơn giản hơn, thường chỉ gồm 2 pha chính, pha hạt ZnO và lớp xen kẽ biên hạt. Sự xuất hiện của pha spinel không ảnh hưởng đến các tính chất điện của lớp xen kẽ biên hạt, do đó, tăng diện tích hiệu dụng dẫn điện của khối varistor. Không chỉ như vậy, hệ số phi tuyến của chúng thường cao hơn, dòng rò thấp hơn và điện áp đánh thủng cao hơn so với hệ Va - ZnO-$Bi_2O_3$.

Năm 1977, K. Mukae và cộng sự [76] đã chế tạo Va - ZnO từ các bột nguyên liệu gồm ZnO, $Pr_6O_{11}$, CoO, $La_2O_3$ sau khi nung ở 700 ºC và nghiền trộn, ép viên, nung thiêu kết với tốc độ 300 ºC /giờ, duy trì ở 1300 – 1350 ºC trong 1 giờ và để nguội trong lò. Đặc trưng I - V được đo bởi máy hiện sóng (dao động ký điện tử), dòng dưới 10 mA là dòng DC và dòng lớn hơn 10 mA là dòng dạng xung. Để quan sát được bề mặt tốt hơn, mẫu được ăn mòn hóa học bởi dung dịch $HNO_3$-HF-HCl-$H_2O$. Các ảnh FESEM đã cho thấy sự hình thành biên hạt tốt của các Va - ZnO sử dụng đất hiếm, cấu trúc pha và biên hạt rõ ràng, không phức tạp, với độ rộng biên hạt dưới 100Å. Điều đó chứng tỏ các Va - ZnO-$Pr_6O_{11}$ không những đơn thuần có vi cấu trúc đơn giản chỉ gồm hai loại pha, không giống với các Va - ZnO-$Bi_2O_3$. Kết quả xác định các tính chất và đặc trưng ở Bảng 1.6 còn cho thấy đặc trưng phi tuyến cao khi trộn thêm đất hiếm La/Pr và Co. Trong một công bố khác, Nalm và cộng sự [77] cho thấy việc đưa thêm $Cr_2O_3$ vào hệ Va - ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO có thể thu được varistor với hệ số α = 61,4.

Kết quả liệt kê ở Bảng 1.7 cho thấy hệ varistor ZnO - $Pr_6O_{11}$ có hệ số phi tuyến α cao và nằm trong khoảng 52 - 87,4. Trong đó, đáng chú ý là nhiệt độ nung thiêu kết của các mẫu varistor này từ 1180 – 1350 $^oC$, cao hơn so với khoảng nhiệt độ nung của hệ varistor ZnO - $Bi_2O_3$ là 900 – 1150 $^oC$.

*Bảng 1.6. Tính chất điện của Va - ZnO pha trộn đất hiếm La/Pr và Co*

| **Phụ gia (%.mol)** | | | **Nhiệt độ thiêu kết ($^oC$)** | **Điện trở (Ω)** | **α** | **Cỡ hạt (μm)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **La** | **Pr** | **Co** | | | | |
| - | 0,1 | 5 | 1300 | $4,2.10^9$ | 40 | 26 |
| 0,5 | 0,5 | 1 | 1350 | $1,0.10^8$ | 30 | 57 |
| - | 0,1 | - | 1300 | - | 1 | 27 |
| 0,5 | 0,5 | - | 1350 | - | 1 | 58 |

*(Nguồn: IOPscience [76])*

Furtado và đồng nghiệp (2005) đã nghiên cứu chế tạo Va - ZnO pha trộn các oxit đất hiếm. Thành phần mẫu là bột ZnO, $Co_3O_4$, $Pr_6O_{11}$, $Nd_2O_3$, $Cr_2O_3$ nung trong không khí ở 750 $^oC$ trong 2 giờ. Hỗn hợp được ép thành các đĩa có đường kính 12,4 mm và dày 2,1 mm ở lực ép 80 MPa. Các đĩa được thiêu kết ở 1300 – 1350 $^oC$ trong không khí 1 giờ, tốc độ làm nóng và làm nguội là 6 $^oC$ /phút. Va - ZnO chế tạo được có hệ số phi tuyến 18,7 - 62, mật độ dòng rò 17 - 49 $mA/cm^2$. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng kích thước hạt trung bình tăng theo nhiệt độ thiêu kết [78].

*Bảng 1.7. Hệ số phi tuyến của các Va - ZnO pha trộn hàm lượng REO tối ưu*

| **Thành phần** | | | **Chế độ thiêu kết** | **$\alpha_{max}$** |
|---|---|---|---|---|
| **Phần chính** | **Hàm lượng REO** | **Phụ gia khác** | | |
| 97,5 %.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 1,0%.mol $Nd_2O_3$ | 1,0%.mol CoO | 1300°C, 1 h | 65,2 |
| 97 %.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 1,0%.mol $Tb_4O_7$ | 1,0%.mol CoO+0,5 %.mol $Cr_2O_3$ | 1180°C, 2 h | 52 |
| 90,0%.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 4,0%.mol $Y_2O_3$ | 5,0%.mol CoO+0,5 %.mol $Cr_2O_3$ | 1350°C, 1 h | 87,4 |
| 97,5 %.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 0,5 %.mol $Dy_2O_3$ | 1,0%.mol CoO+0,5 %.mol $Cr_2O_3$ | 1350°C, 1 h | 66,6 |
| 96 %.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 2,0%.mol $Er_2O_3$ | 1,0%.mol CoO+ 0,5 %.mol $Cr_2O_3$ | 1340°C, 1 h | 61,4 |
| 97,5 %.mol ZnO+ 0,5 %.mol $Pr_6O_{11}$ | 0,5 %.mol $La_2O$ | 1,0%.mol CoO+ 0,5 %.mol $Cr_2O_3$ | 1300°C, 1 h | 81,6 |

*(Nguồn: Springer Nature [70])*

Liu và cộng sự [79] đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha trộn oxit đất hiếm $Eu_2O_3$ lên vi cấu trúc và tính chất điện của hệ vật liệu varistor nền ZnO–$Pr_6O_{11}$. Các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp thiêu kết pha rắn cổ điển, sử dụng hệ nền ZPCL (ZnO–$Pr_6O_{11}$–$Co_2O_3$–$La_2O_3$) và được trộn với các hàm lượng $Eu_2O_3$ từ 0 đến 2,0 mol%. Kết quả phân tích XRD và EDS cho thấy $Eu^{3+}$ chủ yếu tập trung tại ranh giới hạt do bán kính lớn hơn $Zn^{2+}$, làm tăng chiều cao rào thế Schottky (φb) và độ rộng lớp nghèo. Từ đó, hệ số phi tuyến (α) tăng rõ rệt, đạt cực đại α = 18,7 ở mẫu chứa 1,5 mol% $Eu_2O_3$, cùng với dòng rò cực thấp $I_L$ = 0,04 mA/cm$^2$ và điện trường ngưỡng cao $E_{1mA}$ = 1283 V/mm. Tuy nhiên, khi nồng độ vượt quá 1,5 mol%, tính đồng đều vi cấu trúc suy giảm, kích thước hạt giảm mạnh và các thông số điện xấu đi. Phân tích trở kháng (Nyquist) cũng cho thấy điện trở ranh giới hạt tăng mạnh theo mức độ doping, góp phần vào việc tăng độ bền cách điện. Ngoài ra, khảo sát hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo tần số chứng minh rằng việc pha trộn $Eu_2O_3$ cải thiện đáng kể tính ổn định điện môi của vật liệu ở dải tần cao. Nghiên cứu này không chỉ chứng minh hiệu quả của $Eu_2O_3$ trong việc cải thiện hiệu suất varistor mà còn mở ra hướng ứng dụng các oxide đất hiếm trong thiết kế vật liệu varistor mới không sử dụng $Bi_2O_3$, đáp ứng yêu cầu về độ ổn định và thân thiện môi trường.

### 1.4. Các nghiên cứu trong nước về varistor ZnO

Việc nghiên cứu van chống sét trên cơ sở Va - ZnO đã được nhóm tác giả Phòng Vật liệu Kỹ thuật điện và KT Điện cao áp, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, nghiên cứu phát triển từ những năm 1980. Các sản phẩm van chống sét hạ áp và cao áp đã cung cấp cho tập đoàn điện lực Việt nam, Tập đoàn viễn thông và đáp ứng được các tiêu chuẩn kỹ thuật của khối SEV (Hội đồng Tương trợ Kinh tế do Liên Xô cũ và các nước Đông Âu thành lập). Đầu năm 1983, một số cán bộ khoa học của Phòng Vật liệu kỹ thuật điện – Viện KTNĐ đi thực tập ở Pháp theo chương trình PNUD đã học tập công nghệ chế tạo Va - ZnO ở trung tâm LGET. Ngay sau đó, Phòng Vật liệu kỹ thuật điện đã triển khai nghiên cứu Va - ZnO làm van chống sét trong đề tài cấp nhà nước 48.08.04.01 và 48D05.01 [80]. Các đề tài đã được nghiệm thu xuất sắc và chế tạo thành công van chống sét CSZ-6T, CSZ-10T, CSZ-15T với các cấp điện áp lần lượt là 6 kV, 10 kV, 15 kV chất lượng tương đương các van chống sét của Liên Xô tại thời điểm đó (PBO - 6KV, PBO - 10 kV, PBO - 15KV). Năm 1991, T.S Nguyễn Cao Thịnh và các đồng nghiệp của Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã công bố một giải pháp hữu ích về "Vật liệu gốm varistor làm van chống quá áp và phương pháp chế tạo". Trong giải pháp hữu ích này, vật liệu gốm bao gồm ZnO và các phụ gia sau khi được nghiền nhỏ toàn bộ, được ép thành phôi. Phôi ép được thiêu kết lần thứ nhất ở nhiệt độ 400 – 450 $^oC$, trong vòng 2 - 4 giờ, sau đó được nung ở 800 – 850 $^oC$, trong 3 - 5 giờ và

cuối cùng được nung thiêu kết ở 1200 – 1300 $^{o}$C trong 1 - 2 giờ. Sản phẩm có thể áp dụng làm van chống sét, thiết bị chống quá áp cho lưới điện.

Vào những năm 1993-1995, nhóm tác giả Nguyễn Cao Thịnh và các đồng ghiệp đã chế tạo được vật liệu gốm varistor ZnO, với các phụ gia $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, CoO, $MnO_2$ và $Cr_2O_3$ và được báo cáo vào năm 1996 [80]. Kết quả khảo sát ở Bảng 1.8 cho thấy khi chỉ sử dụng $Bi_2O_3$ hoặc $Sb_2O_3$, hệ số α của Va - ZnO thu được rất thấp (từ 3 - 4). Khi chỉ sử dụng 2 thành phần $Bi_2O_3$ và một hoặc hai trong số các oxit $Sb_2O_3$, CoO, $MnO_3$ và $Cr_2O_3$, hệ số phi tuyến α của Va - ZnO thu được cũng không cao (từ 14 - 22). Thậm chí nếu không dùng chất tạo varistor ($Bi_2O_3$) mà chỉ dùng một trong số các oxit khác như $Sb_2O_3$, CoO, $MnO_3$ và $Cr_2O_3$, thì không thu được gốm varistor (hệ số $\alpha \cong 1$). Chỉ khi sử dụng hết tất cả các oxit nêu trên thì hệ số của Va - ZnO thu được là lớn nhất ($\alpha = 50$), đồng thời điện trường đánh thủng cũng cao nhất (E = 135 V/mm), kích thước hạt cũng tương đối nhỏ (10μm), nằm trong khoảng kích thước của các công bố thời bấy giờ. Công trình này có kết quả cũng gần tương tự như công bố của Matsuoka (1971). Trong công trình nêu trên, Matsuoka sử dụng đồng thời các oxit trên với tỷ lệ mol (1:1:1:1:2) và biến đổi hàm lượng %.mol của hỗn hợp. Khi hàm lượng của hỗn hợp là 1,5 %.mol, hệ số α của Va - ZnO thu được là 50.

*Bảng 1.8. Thành phần và các tính chất điện của Va - ZnO với các phụ gia khác nhau*

| ZnO mol% | $Bi_2O_3$ mol% | $Sb_2O_3$ mol% | CoO mol% | $MnO_2$ mol% | $Cr_2O_3$ mol% | α | E V/mm | d μm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 99,5 | 0,5 | - | - | - | - | 4,0 | 10 | 20 |
| 99,5 | - | 0,5 | - | - | - | 3,1 | 65 | 3 |
| 99,0 | 0,5 | - | 0,5 | - | - | 15 | 41 | 25 |
| 99,0 | 0,5 | - | - | 0,5 | - | 18 | 30 | 30 |
| 99,0 | 0,5 | - | - | - | 0,5 | 14 | 120 | 10 |
| 98,5 | 0,5 | - | 0,5 | 0,5 | - | 22 | 30 | 30 |
| 97,0 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 50 | 135 | 10 |
| 99,5 | - | - | 0,5 | - | - | ~1, | - | 30 |
| 99,5 | - | - | - | 0,5 | - | ~1, | - | 30 |
| 99,5 | - | - | - | - | 0,5 | ~1, | - | 30 |

*Chú thích: α, E (V/mm) và d (μm) là hệ số phi tuyến, điện trường đánh thủng và kích thước hạt trung bình.*

*(Nguồn: Viện KTNĐ[80])*

Năm 1996, Viện KTNĐ đã tiếp tục thực hiện dự án sản xuất – thử nghiệm "Hoàn thiện công nghệ chế tạo van chống sét bằng vật liệu gốm oxit kim loại (MOV-ZnO) loại có khe hở cấp điện áp 6, 10, 15, 22 kV" [81]. Mục tiêu của dự án là triển khai

quy mô lớn chế thử trong phòng thí nghiệm và kiểm tra chất lượng van chống sét ở quy mô Phòng thí nghiệm và hoàn chỉnh dây chuyền công nghệ, làm cơ sở khoa học cho dự án sản xuất ở quy mô công nghiệp.

Năm 2006-2007, Viện Vật lý – Viện Hàn lâm KHCNVN đã đề xuất dự án SXTN "Nghiên cứu, ứng dụng varistor thế hệ 5 trong sản xuất thiết bị chống sét" do TS. Nguyễn Thế Hùng làm chủ nhiệm [82]. Các varistor thế hệ 5 được lắp ráp thành công các thiết bị chống sét cao thế (điện áp đến 35kV) có vỏ bọc bằng silicon.

Năm 2008, Công ty CP Công nghiệp Đông Hưng đã thực hiện đề tài cấp Thành phố Hà Nội: "Nghiên cứu điện trở phi tuyến từ gốm oxit kẽm (MOV – ZnO) để chế tạo van chống sét 110 kV và 220 kV với mục tiêu nghiên cứu điện trở phi tuyến từ gốm oxit kẽm và xây dựng quy trình công nghệ chế tạo MOV-ZnO (V-ZnO) van chống sét 110 kV, 220 kV đạt các chỉ tiêu kỹ thuật tiên tiến thay thế sản phẩm nhập ngoại [83, 84].

Trong những năm gần đây, Viện Kỹ thuật nhiệt đới (Hiện là Viện Khoa học vật liệu) vẫn tiếp tục nghiên cứu phát triển các loại varistor định hướng ứng dụng trong các thiết bị chống sét. Năm 2010, tác giả Nguyễn Mậu Cừ và cộng sự [85] đã chế tạo bột nguyên liệu cho hệ varistor ZnO-$Bi_2O_3$ bằng phương pháp sấy phun thông thường từ các oxit ZnO, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, $Co_3O_4$, $MnO_2$ và $Cr_2O_3$ mà trước đó chúng đã được nghiền mịn với nước. Hỗn hợp được phun vào buồng sấy với luồng khí nóng 120-125 $^oC$ để bay hơi nước, bột khô được thu hồi ở phía đáy buồng sấy thông qua hệ thống thu cyclone, tại đây bột được sấy khô một lần nữa và rơi xuống thùng chứa. Bột được trộn với chất kết dính và được ép viên với lực ép 50 MPa, viên ép được nung thiêu kết ở 1100 $^oC$ trong 1h, sau đó được phủ bạc tạo điện cực. Kết quả chụp ảnh vi cấu trúc của mẫu đã được ăn mòn bởi dung dịch NaOH đã cho thấy sự hình thành lớp biên hạt (lớp xen giữa) bao quanh các hạt ZnO. Các mẫu Va - ZnO chế tạo từ bột sấy phun có điện trường đánh thủng (E = 520 - 550 V/mm) và hệ số phi tuyến ($\alpha$ = 40 - 45) cao hơn đáng kể so với Va - ZnO chế tạo bằng cách thông thường (E = 180 -200 V/mm, $\alpha$ = 30 - 35), dòng rò nhỏ hơn 2 - 2,5 lần. Các tác giả kết luận công nghệ sấy phun cho phép chế tạo bột nguyên liệu varistor với kích thước hạt nhỏ mịn và đồng đều hơn so với công nghệ truyền thống.

Th.S Nguyễn Quang Chính và cộng sự (2010) [86] đã chế tạo bột nguyên liệu cho hệ varistor ZnO-$Bi_2O_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa. Các muối axetat/clorua của Zn, Bi, Sb, Co(II), Mn và Cr(III) được hòa tan trong dung dịch HCl và cho phản ứng với dụng dịch KOH/NaOH để thu được kết tủa rắn, kết tủa được lọc rửa, sấy khô và nghiền để thu được bột mịn. Bột được ép viên ở lực ép 50 MPa, viên ép được nung thiêu kết ở 1000 – 1100 $^oC$ trong 1h, sau đó đuọc mài nhẵn 2 mặt để phủ bạc. Kết quả khảo sát cho thấy các mẫu Va - ZnO chế tạo từ bột kết tủa có điện trường đánh thủng (E = 500 - 520 V/mm) và hệ số phi tuyến ($\alpha$ = 40 - 45) cao hơn đáng kể so với Va - ZnO chế tạo bằng cách thông thường (E = 180 - 200 V/mm, $\alpha$ = 35 - 40), dòng rò nhỏ

hơn 2 - 2,5 lần. Các tác giả kết luận chế tạo bột nguyên liệu varistor bằng phương pháp đồng kết tủa thu được kích thước bột nhỏ mịn và đồng đều hơn so với truyền thống.

Th.S Nguyễn Mậu Cừ và cộng sự (2010) [87, 88] đã khảo sát hiệu quả của phụ gia $La_2O_3$ đến ví cấu trúc và đặc tính điện của hệ Va - ZnO-$Pr_6O_{11}$, được chế tạo bằng phương pháp truyền thống nhưng được nung thiêu kết ở 1350 $^oC$ trong 1h. Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng hàm lượng $La_2O_3$ từ 0 đến 2%.mol, khối lượng riêng của hệ varistor và có giá trị trong khoảng 4,74 - 5,27 g/cm$^3$. Điện áp đánh thủng đạt lớn nhất khi hàm lượng $La_2O_3$ là 0,5%.mol tương ứng với giá trị lớn nhất của $\alpha = 45$ và dòng rò nhỏ nhất là 2 µA. Đây là các giá trị cao hơn so với hệ Va – ZnO - $Bi_2O_3$ chế tạo cùng phương pháp ở các công bố đã nêu ở trên [86]. Trong một công bố khác, tác giả Nguyễn Mậu Cừ và cộng sự (2010) đã nghiên cứu ứng dụng gốm bán dẫn pha trộn phụ gia đất hiếm Va – ZnO - $Pr_6O_{11}$ - $La_2O_3$ làm van chống sét GZ-500. Việc chế tạo đĩa varistor có đường kính 25 mm, dầy 3 mm được tiến hành tương tự như công trình [85]. Kết quả đo thông số cơ bản của varistor thu được là điện trường ngưỡng $E_{1mA}$ = 310 V/mm; hệ số $\alpha = 42$; mật độ dòng rò $J_L$ = 2 µA/cm$^2$; khối lượng riêng $\rho$ = 5,2 g/cm$^3$. Với kết quả này các tác giả đã chế tạo van chống sét có điện áp danh định là 0,4 kV; điện áp làm việc cho phép lớn nhất (quá áp tạm thời) là 0,5 kV; điện áp phóng điện tần số công nghiệp là 1,2 - 2,2 kV; dòng rò tại 500V DC không lớn hơn 1 µA; điện trở cách điện không nhỏ hơn 10 m**Ω**; điện áp dư tại xung dòng 8/20µs cường độ đỉnh 5 kA vào không lớn hơn 2 kV. Các tác giả kết luận van chống sét của họ có đáp ứng được các tính năng bảo vệ chống sét (cấp điện áp 400V).

Năm 2012, tác giả Nguyễn Mậu Cừ và cộng sự (2012) [89] đã khảo sát ảnh hưởng của quy trình thiêu kết đến vi cấu trúc, đặc tính điện của Va – ZnO - $Pr_6O_{11}$. Các tác giả đã nhận định một trong những đặc điểm quan trọng của các varistor thuộc hệ này là vi cấu trúc chỉ gồm hai pha: các hạt ZnO và lớp xen giữa. Cấu trúc dạng này làm tăng hiệu quả diện tích biên hạt và dẫn tới tăng khả năng hấp thụ xung quá điện áp. Bài báo cho thấy khi tăng nhiệt độ thiêu kết khối lượng riêng của gốm tăng, nhưng hệ số phi tuyến giảm mạnh. Hệ số phi tuyến $\alpha$ đạt giá trị lớn nhất và dòng rò nhỏ nhất tương ứng là 55 và 1µA ở nhiệt độ thiêu kết 1250 $^oC$.

Trong một công bố tiếp theo, nhóm tác giả Vũ Quốc Thái và các đồng nghiệp [90] đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian thiêu kết đến đặc tính điện của hệ ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO-$Cr_2O_3$-$Y_2O_3$ đồng thời đánh giá độ ổn định của nó dưới tác động già hóa gia tốc bằng nguồn điện một chiều. Chế độ thử nghiệm già hóa gồm 5 chu kỳ liên tục, mỗi chu kỳ 12 h, với điện áp tăng 5 mức từ 0,8 $V_{1mA}$ đến 0,95$V_{1mA}$, 5 mức nhiệt độ từ 90 – 150 $^oC$. Kết quả cho thấy tăng thời gian thiêu kết sẽ làm giảm hệ số phi tuyến của varistor. Hệ số phi tuyến của Va - ZnO đạt giá trị cực đại 45 khi thời gian thiêu kết là 1 giờ và với dòng điện rò là 1,4 µA. Va - ZnO với thời gian thiêu kết 2 giờ tuy có hệ số phi tuyến không cao bằng và dòng điện rò lớn hơn, (tương ứng là 30 và 3,8

μA), nhưng nó có độ ổn định đặc tính cao nhất với mức độ thay đổi của điện áp V, hệ số phi tuyến và dòng điện rò thay đổi tương ứng là giảm 0,9%, giảm 1,7% và tăng 76% dưới điều kiện thử nghiệm gia tốc.

Từ các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước có thể thấy rằng vật liệu varistor trên cơ sở ZnO đã được nghiên cứu rộng rãi với nhiều hướng tiếp cận khác nhau, từ tối ưu thành phần phụ gia, điều chỉnh công nghệ chế tạo đến cải thiện cấu trúc vi mô nhằm nâng cao các đặc trưng điện như hệ số phi tuyến, điện áp ngưỡng và khả năng chịu xung. Các nghiên cứu quốc tế đã làm rõ vai trò của các oxit như $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, oxit kim loại chuyển tiếp trong việc hình thành rào thế tại biên hạt và chi phối cơ chế dẫn điện của vật liệu. Đồng thời, xu hướng gần đây tập trung vào việc sử dụng ZnO kích thước nano và pha trộn các nguyên tố đất hiếm nhằm điều chỉnh cấu trúc điện tử và trạng thái khuyết tật tại vùng biên hạt, qua đó cải thiện tính năng của varistor.

Trong khi đó, các nghiên cứu trong nước đã bước đầu tiếp cận theo các hướng tương tự và đạt được một số kết quả nhất định, đặc biệt trong việc chế tạo vật liệu và khảo sát tính chất điện của varistor ZnO. Tuy nhiên, các nghiên cứu này vẫn còn hạn chế về tính hệ thống, đặc biệt là chưa làm rõ đầy đủ mối quan hệ giữa thành phần phụ gia đất hiếm, cấu trúc vi mô và cơ chế hình thành đặc trưng phi tuyến của vật liệu. Ngoài ra, việc kết hợp giữa nghiên cứu vật liệu ở quy mô phòng thí nghiệm với định hướng ứng dụng trong các thiết bị chống sét thực tế vẫn chưa được khai thác đầy đủ. Từ những phân tích trên có thể nhận thấy rằng vẫn còn tồn tại khoảng trống nghiên cứu liên quan đến việc làm rõ cơ chế ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm đến cấu trúc vùng biên hạt và tính chất điện của hệ varistor ZnO, cũng như việc tối ưu hóa đồng thời thành phần vật liệu và điều kiện công nghệ chế tạo nhằm nâng cao hiệu suất và độ ổn định của varistor trong điều kiện làm việc thực tế.

Xuất phát từ các vấn đề còn tồn tại đó, luận án này tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO kích thước nano pha trộn CaO và $Pr_6O_{11}$, đồng thời khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của các yếu tố thành phần và công nghệ đến cấu trúc vi mô và tính chất điện của vật liệu. Kết quả nghiên cứu không chỉ góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho lĩnh vực vật liệu varistor mà còn hướng tới khả năng ứng dụng trong chế tạo các thiết bị chống sét phục vụ hệ thống điện tại Việt Nam.

# Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

## 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Micro ZnO (ZnO, 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 50 nm là sản phẩm của Công ty Aladdin (Shanghai Aladdin Biochemical Technology - Thượng Hải, Trung Quốc). Oxit bismuth ($Bi_2O_3$, 99,0%) của nhà sản

xuất Macklin (Trung Quốc), oxit antimon ($Sb_2O_3$, 99,5%) được mua từ nhà sản xuất Macklin (Trung Quốc), oxit crom ($Cr_2O_3$, 99,0%), ethanol (99,8%) và mangan đioxit ($MnO_2$, 85%) được mua từ nhà sản xuất Macklin do Trung Quốc sản xuất. Oxit coban ($Co_3O_4$, 98%) và praseodymium oxit ($Pr_6O_{11}$, 99,9%, 100 mesh) được mua từ nhà sản xuất Macklin (Trung Quốc). nano $CaCO_3$ (99,5%, 50 nm) sản phẩm của Macklin (Trung Quốc).

Trong các công thức chế tạo đã nghiên cứu trong luận án, Các công thức tại mục 2.2.1, 2.2.2, 2.2.4, 2.2.5 và 2.2.6 dùng nano ZnO và micro thương mại dạng tinh thể hình cầu. Đối với công thức chế tạo ở mục 2.2.3 đã sử dụng nano ZnO dạng tấm tự chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

Dạng bột nhão gồm bột $AgNO_3$ 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$^oC$ trong 15 phút.

## 2.2. Chế tạo mẫu varistor

Quy trình chế tạo mẫu theo phương pháp truyền thống được mô tả trong Hình 1.2. Tỉ lệ thành phần nguyên liệu, điều kiện gia công cụ thể tùy thuộc vào từng nội dung nghiên cứu. Đối với các mẫu nghiên cứu để đưa ra quy trình chế tạo tối ưu, do các thiết bị nghiên cứu không đáp ứng được với mẫu kích thước quá lớn nên các mẫu khảo sát hình thái cấu trúc, phân tích các thông số điện như hệ số phi tuyến, điện áp ngưỡng, điện áp đánh thủng, dòng rò sử dụng mẫu ép khuôn có kích thước bên trong như sau: đường kính D = 32 ± 0,01 mm , chiều cao H = 2 ± 0,1 mm.

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

Các mẫu varistor có cùng thành phần (tỷ lệ mol: ZnO : $Sb_2O_3$ : $Bi_2O_3$ : $MnO_2$ : $Co_3O_4$ : $Cr_2O_3$ = 96,0 : 1,25 : 1,25 : 0,5 : 0,5 : 0,5 mol%) như mô tả ở Bảng 2.1, trong đó $M_{tb}$ = 90,02 là khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp. Tất cả nguyên liệu ban đầu được nghiền bi với nước cất trong 12 giờ, sau đó lọc và sấy ở 120 $^oC$ trong 12 giờ tiếp theo. Bột thu được được trộn với 2 wt% PVA, nghiền trong cối và sàng qua rây 160 µm. Bột còn sót lại trên sàng tiếp tục được nghiền, sấy và cho qua rây 160 µm đến khi không còn hạt trên sàng. Sau đó, bột được ép thành các đĩa (đường kính khoảng 32 mm, chiều dày 2 ± 0,5 mm) dưới lực ép 50 MPa. Các đĩa được nung sơ bộ ở 600 $^oC$ trong 1 giờ, thiêu kết ở 1000 $^oC$ trong 2 giờ và làm nguội chậm đến 100 $^oC$ trong 6 giờ bằng lò nung lập trình (Nabertherm LHTC, USA). Sau khi làm nguội hoàn toàn, đường kính trung bình của đĩa varistor ($D_0$) được đo là 25,4 mm, tương ứng với độ co ngót khoảng 15,3%. Hai mặt của mẫu sau thiêu kết được mài nhẵn, và các điện cực bạc có đường kính khác nhau được phủ bằng mặt nạ tròn rỗng, sau đó gia nhiệt ở 600 $^oC$ trong 10 phút để tạo điện cực màng mỏng. Lớp phủ bạc được tạo trên bề mặt trên ($D_1$) và dưới ($D_2$) của mẫu, với các cấu hình đường kính $D_1$:$D_2$ = 4:4, 10:10, 8:16, 8:8 và 3:16 mm (Bảng 2.2 và Hình 2.1). Chiều dài đường rò ($C_L$) cũng được

tính là khoảng cách trung bình giữa các mép ngoài của điện cực ($C_L = 2 \times D_0 – D_1 – D_2 + h$). Các mẫu được ký hiệu theo thứ tự tăng dần của chiều dày như trong Bảng 2.2.

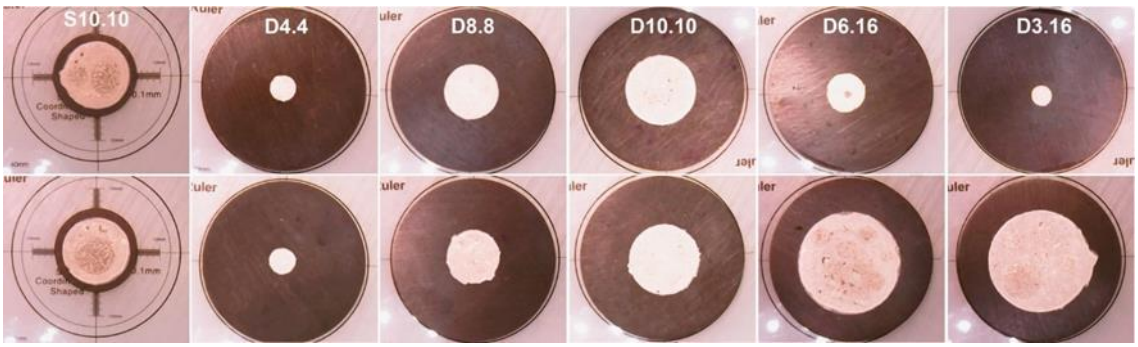
Hình 2.1 là ảnh mẫu varistor ZnO sau khi phủ điện cực bạc với các cấu hình điện cực khác nhau. Có thể nhận thấy các điện cực được phân bố đồng đều trên bề mặt mẫu với nhiều dạng hình học khác nhau, từ điện cực nhỏ, điện cực lớn đến hệ điện cực bất đối xứng giữa hai mặt mẫu. Các cấu hình này được sử dụng nhằm khảo sát ảnh hưởng của diện tích phủ điện cực và sự phân bố điện trường đến đặc tính dẫn điện phi tuyến của vật liệu varistor ZnO.

*Bảng 2.1. Thành phần và hàm lượng của các mẫu varistor micro ZnO*

| **Thành phần** | **Hàm lượng (% mol)** | **Khối lượng phân tử (g/mol)** | **Khối lượng (g)** |
|---|---|---|---|
| ZnO | 96,0 | 81,41 | 34,727 |
| $Bi_2O_3$ | 1,25 | 465,96 | 2,588 |
| $Sb_2O_3$ | 1,25 | 291,52 | 1,619 |
| $MnO_2$ | 0,50 | 86,94 | 0,193 |
| $Co_3O_4$ | 0,50 | 240,80 | 0,535 |
| $Cr_2O_3$ | 0,50 | 151,99 | 0,338 |
| PVA | - | - | 0,8 |
| Tổng | 100 | $M_{tb}$ = 90,02 | 40,8 |

*Bảng 2.2. Ký hiệu mẫu và đường kính của hệ điện cực phủ trên mẫu varistor*

| **Ký hiệu / Thông số** | **D4.4** | **S10.10** | **D6.16** | **D10.10** | **D8.8** | **D3.16** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $D_1$ (mm) | 3,96 | 10,53 | 6,12 | 11,08 | 8,51 | 3,19 |
| $D_2$ (mm) | 4,08 | 10,64 | 16,05 | 11,17 | 8,61 | 16,08 |
| h (mm) | 1,230 | 1,255 | 1,545 | 1,675 | 1,785 | 1,870 |
| $C_L$ (mm) | 48,2 | 0,65 | 34,4 | 34,4 | 39,7 | 37,6 |




*Hình 2.1. Hình ảnh các cấu hình điện cực khác nhau được phủ trên bề mặt mẫu*

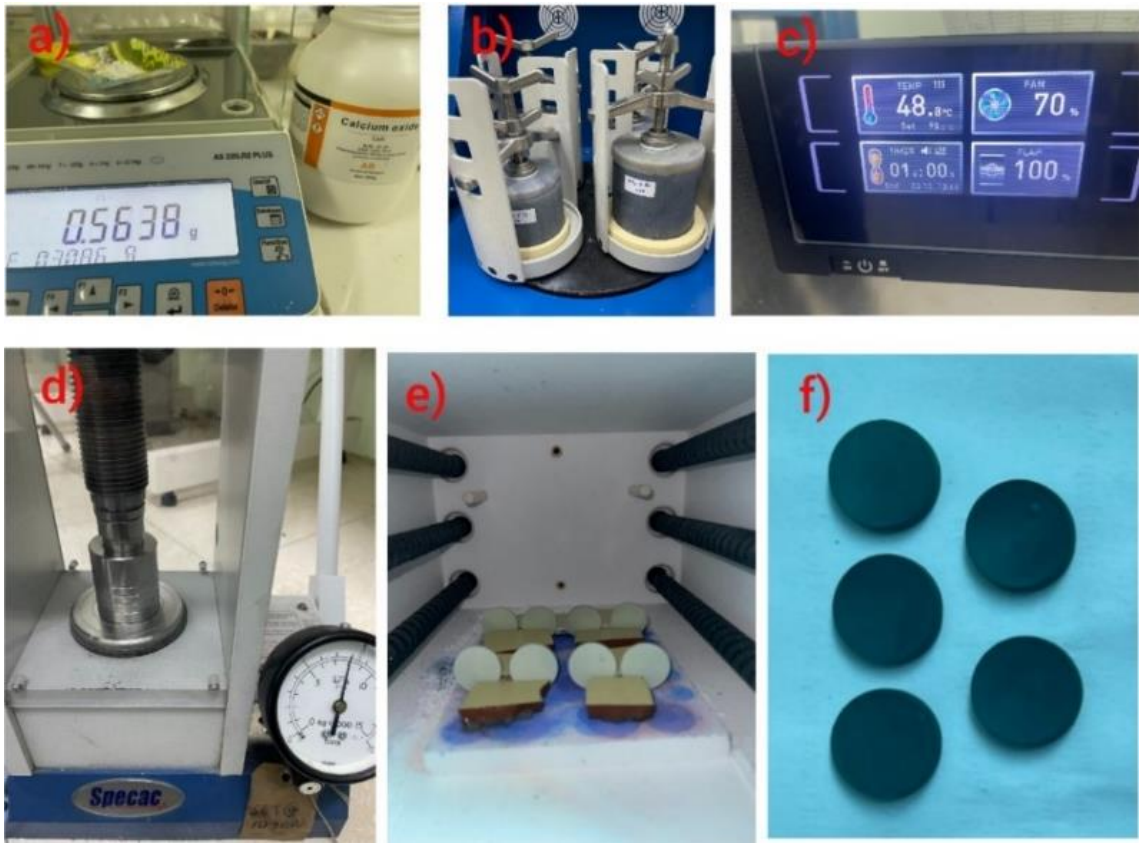
*varistor ZnO.*

### *2.2.2. Chế tạo mẫu varistor sử dụng micro ZnO và nano ZnO dùng cho khảo sát lực ép, nhiệt độ và thời gian thiêu kết*

Thành phần nguyên liệu được cân chính xác theo Bảng 2.4 và được trộn sơ bộ với nhau. Mỗi lô mẫu khảo sát lực ép, nhiệt độ và thời gian thiêu kết được cân đủ để chế tạo 3 - 5 mẫu để tăng độ tin cậy thống kê. Hỗn hợp nguyên liệu được nghiền bi trong nước cất 15 giờ, sau đó lọc và sấy ở 105 $^oC$ trong 12 - 15 giờ. Bột sau đó được trộn với 2% khối lượng poly(vinyl alcohol), nghiền trong cối và sàng qua lưới 160 µm. Bột còn sót lại trên sàng tiếp tục được nghiền, sấy và cho qua rây 160 µm đến khi không còn hạt trên sàng. Hỗn hợp bột được ép thành viên ở các lực ép khác nhau bằng máy ép mẫu thủy lực Specac 15T. Khuôn ép đã được gia công có tính toán đến bù trừ độ co ngót sao cho thu được viên ép sau nung đạt được kích thước mong muốn (D = 25 ± 1 mm; H = 2,2 ± 0,1 mm). Các đĩa được nung sơ bộ ở 600 $^oC$ trong 5 giờ, sau đó thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau tùy thuộc vào công việc nghiên cứu. Đối với khảo sát lực ép sẽ nung ở 1050 $^oC$ trong 4 giờ, rồi làm nguội chậm đến 100 $^oC$ trong 6 giờ. Quá trình nung đều sử dụng cùng 1 lò nung có kiểm soát bằng kỹ thuật số (Nabertherm LHTCT 08/16/C550, USA). Mẫu varistor được mài nhẵn bề mặt bằng máy mài tự động (STP-1AH, hãng Shimadzu- Nhật Bản) và phủ bạc với đường kính điện cực như nhau. Mẫu varistor được để ổn định 72 giờ trước khi xác định các tính chất. Hình 2.2 mô tả các công đoạn chế tạo mẫu bao gồm (a), nghiền bi hành tinh (b), sấy mẫu (c), ép mẫu (d), nung mẫu (e), làm nguội về nhiệt độ phòng (f). mẫu sau khi nung.

*Bảng 2.3. Thành phần và hàm lượng của các mẫu sử dụng micro hoặc nano ZnO*

| **Thành phần** | **Hàm lượng (% mol)** | **Khối lượng phân tử (g/mol)** | **Khối lượng (g)** |
|---|---|---|---|
| ZnO (micro/nano) | 96,0 | 81,40 | 78,154 |
| $Bi_2O_3$ | 1,25 | 465,96 | 5,825 |
| $Sb_2O_3$ | 1,25 | 291,52 | 3,644 |
| $MnO_2$ | 0,5 | 86,94 | 0,435 |
| $Co_3O_4$ | 0,5 | 240,80 | 1,204 |
| $Cr_2O_3$ | 0,5 | 151,99 | 0,760 |
| PVA | - | - | 1,8 |
| Tổng | 100 | $M_{tb}$ = 90,02 | 91,821 |




*Hình 2.2. Các công đoạn chế tạo mẫu (a): cân điện tử, (b): nghiền mẫu, (c): sấy mẫu, (d): ép mẫu, (e): nung mẫu, (f): mẫu sau khi nung*

Đối với các mẫu varistor nano ZnO khảo sát lực ép viên ở các lực ép 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 lực ép 50 đến 150 MPa được kí hiệu tương ứng là MicroP50, MicroP75, MicroP100, MicroP125, MicroP150.

Đối với các mẫu varistor nano ZnO khảo sát nhiệt độ nung ở các khoảng nhiệt độ 1000 $^oC$, 1050 $^oC$, 1100 $^oC$, 1150 $^oC$ và 1200 $^oC$ được kí hiệu tương ứng là T1000C, T1050C, T1100C, T1150C và T1200C. Lực ép 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 $^oC$, 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. Chế tạo mẫu varistor ZnO dùng micro ZnO và ZnO nanoplate*

Bột ZnO nano dạng tấm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng $ZnSO_4.7H_2O$ làm tiền chất ban đầu. Trước tiên, 10 mmol $ZnSO_4.7H_2O$ được hòa tan trong 30 mL nước khử ion dưới điều kiện khuấy từ để tạo dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, 20 mL dung dịch urê $CH_4NO_2$ (20 mmol) được thêm từ từ vào dung dịch nhằm điều chỉnh pH của hệ về khoảng 5. Hỗn hợp sau đó được khuấy liên tục trong 15 phút

để đảm bảo các tiền chất phân bố đồng đều trong dung dịch phản ứng. Dung dịch sau chuẩn bị được chuyển vào autoclave lót Teflon dung tích 100 mL và tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 220 $^oC$ trong 24 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, hệ được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Kết tủa thu được được tách bằng phương pháp ly tâm, sau đó rửa nhiều lần bằng nước khử ion và ethanol nhằm loại bỏ hoàn toàn các ion dư và tạp chất còn lại trong sản phẩm. Sản phẩm sau rửa được sấy ở 60 $^oC$ và tiếp tục nung ở 600 $^oC$ nhằm hoàn thiện cấu trúc tinh thể ZnO nano dạng tấm. Quy trình tổng hợp này cho phép tạo ZnO có hình thái dạng tấm mỏng với diện tích bề mặt riêng lớn và kích thước nano tương đối đồng đều. Do mỗi mẻ chỉ chế tạo được 0,6 - 0,7 g bột ZnO. Do đó, để có đủ lượng nguyên liệu cho sáu mẫu varistor nghiên cứu sử dụng bột ZnO nano dạng tấm, cần lặp lại nhiều quy trình trên.

Bột ZnO nano dạng tấm sau tổng hợp và bột ZnO micromet thương mại được sử dụng làm vật liệu nền để chế tạo các mẫu varistor ZnO để so sánh tính chất. Mẫu được thiêu kết ở các nhiệt độ 1000 $^oC$, 1100 $^oC$, 1200 $^oC$ trong 2h.

Nguyên liệu sử dụng để các mẫu có thành phần như Bảng 2.4.

*Bảng 2.4. Thành phần và hàm lượng của các mẫu varistor micro ZnO và varistor ZnO nanoplate*

| **Thành phần** | **Hàm lượng (% mol)** | **Khối lượng phân tử (g/mol)** | **Khối lượng (g)** |
|---|---|---|---|
| **ZnO** | 96,0 | 81,41 | 34,727 |
| **$Bi_2O_3$** | 1,25 | 465,96 | 2,588 |
| **$Sb_2O_3$** | 1,25 | 291,52 | 1,619 |
| **$MnO_2$** | 0,50 | 86,94 | 0,193 |
| **$Co_3O_4$** | 0,50 | 240,80 | 0,535 |
| **$Cr_2O_3$** | 0,50 | 151,99 | 0,338 |
| **PVA** | - | - | 0,8 |
| **Tổng** | 100 | $M_{tb}$ = 90,02 | 40,8 |

Hỗn hợp ban đầu được trộn sơ bộ với nhau bằng phương pháp thủ công. Sau đó hỗn hợp nguyên liệu được nghiền bi trong nước cất 15 giờ, sau đó lọc và sấy ở 105 $^oC$ trong 12 - 15 giờ. Bột sau đó được trộn với 2% khối lượng poly(vinyl alcohol), nghiền trong cối và sàng qua lưới 160 µm. Hỗn hợp bột được ép thành viên ở các lực ép khác nhau bằng máy ép mẫu thủy lực Specac 15T. Khuôn ép đã được gia công có tính toán đến bù trừ độ co ngót sao cho thu được viên ép sau nung đạt được kích thước mong muốn (D = 2,5 ± 0,2 mm; H = 2,2 ± 0,1 mm). Các đĩa được nung sơ bộ ở 600 $^oC$ trong 5 giờ, sau đó thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau (1000 $^oC$, 1100 $^oC$, 1200 $^oC$) trong 4 giờ, rồi làm nguội chậm đến 100 $^oC$ trong 6 giờ. Các mẫu varistor ZnO nanoplate được ký hiệu tên tương ứng là NanoZ1000, NanoZ1100, NanoZ1200 và

mẫu varistor micro ZnO ký hiệu là MicroZ1100. Quá trình nung đều sử dụng cùng 1 lò nung có kiểm soát bằng kỹ thuật số (Nabertherm LHTCT 08/16/C550, USA). Mẫu varistor được mài nhẵn bề mặt bằng máy mài tự động (STP-1AH, hãng Shimadzu-Nhật Bản) và phủ bạc với đường kính điện cực như nhau.

### *2.2.4. Chế tạo mẫu varistor với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản và CaO*

Các mẫu varistor khảo sát hàm lượng CaO với các thành phần nano ZnO và 5 oxit phụ gia cơ bản được chế tạo theo Bảng 2.5. Trong đó, tiền chất của CaO được sử dụng là nano $CaCO_3$. Mẫu varistor với hàm lượng CaO được pha trộn thêm vào là 0; 0,5; 1,0; 1,5; và 2,0 %mol được ký hiệu lần lượt như sau: Ca00, Ca05, Ca10, Ca15 và Ca20. Trong trường hợp này, hàm lượng 5 oxit cơ bản được xác định là: $Bi_2O_3$ = 1,5 % mol; $Sb_2O_3$ = 1,25 % mol; $MnO_2$ = 0,8 % mol, $Co_3O_4$ = 0,4 % mol; $Cr_2O_3$ = 0,25 % mol.

*Bảng 2.5. Khối lượng và thành phần của các mẫu varistor trộn thêm CaO với các hàm lượng khác nhau*

| **Thành phần** | **M (g/mol)** | **Khối lượng thành phần (g)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ca00 | Ca05 | Ca10 | Ca15 | Ca20 |
| ZnO | 81,40 | 77,988 | 77,584 | 77,177 | 76,770 | 76,363 |
| $Bi_2O_3$ | 465,96 | 6,989 | 6,989 | 6,989 | 6,989 | 6,989 |
| $Sb_2O_3$ | 291,52 | 3,644 | 3,644 | 3,644 | 3,644 | 3,644 |
| $MnO_2$ | 86,94 | 0,695 | 0,696 | 0,696 | 0,696 | 0,696 |
| $Co_3O_4$ | 240,80 | 0,963 | 0,963 | 0,963 | 0,963 | 0,963 |
| $Cr_2O_3$ | 151,99 | 0,380 | 0,380 | 0,380 | 0,380 | 0,380 |
| $CaCO_3$ | 100,09 | - | 0,500 | 1,001 | 1,501 | 2,002 |
| PVA | - | 1,81 | 1,82 | 1,82 | 1,82 | 1,82 |
| Tổng | | 92,5 | 92,6 | 92,7 | 92,8 | 92,9 |

Hỗn hợp nguyên liệu được chế tạo theo quy trình tương tự Mục 2.2.2. Mỗi series mẫu được trộn thêm với hàm lượng CaO như đã nêu bên trên. Nguyên liệu được cân đủ để chế tạo 3 - 5 mẫu để đánh giá độ lặp lại. Sau đó, bột được ép thành các đĩa (đường kính 30 mm, chiều dày 1,5 - 2 mm) dưới lực ép 100 MPa. Các đĩa được nung sơ bộ ở 600 $^oC$ trong 1 giờ, thiêu kết ở 1000 $^oC$ trong 2 giờ và làm nguội chậm đến 100 $^oC$ trong 6 giờ bằng lò nung lập trình (Nabertherm LHTC, USA). Sau khi làm nguội hoàn toàn, đường kính trung bình của đĩa varistor là 25,4 ±0,2 mm, tương ứng với độ co ngót khoảng 15,3%. Hai mặt của mẫu sau thiêu kết được mài nhẵn, và các điện cực bạc được phủ đường kính như nhau bằng mặt nạ tròn rỗng, sau đó gia nhiệt ở 600 $^oC$ trong 10 phút để tạo điện cực màng mỏng.

Sau đó, mẫu varistor được bổ sung 1% CaO và ép ở lực ép 100MPa được chọn để nghiên cứu khảo sát ở các nhiệt độ nung thiêu kết 1000 $^oC$, 1050 $^oC$, 1100 $^oC$ và 1200 $^oC$ với tên ký hiệu tương ứng như sau: Ca1000, Ca1050, Ca1100 và Ca1200.

Nghiên cứu, khảo sát thời gian nung thiêu kết ở các khoảng thời gian 1h, 2h, 3h và 4h đối với mẫu varistor ZnO pha trộn 1% CaO chế tạo ở lực ép 100MPa với tên ký hiệu lần lượt là Ca1050t1, Ca1050t2, Ca1050t3, Ca1050t4.

### *2.2.5. Chế tạo mẫu varistor với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản, CaO, và $Pr_6O_{11}$*

Các mẫu varistor nano ZnO với thành phần 5 oxit phụ gia cơ bản và 1% CaO pha trộn thêm $Pr_6O_{11}$ theo Bảng 2.6. Hỗn hợp nguyên liệu được chế tạo theo quy trình đã được đề cập ở Mục 2.2.2. Nguyên liệu được cân đủ để chế tạo 3 - 5 mẫu để đánh giá độ lặp lại. Các mẫu varistor được chế tạo ở lực ép 100 Mpa sau đó nung ở nhiệt độ 1050 $^oC$ trong 3 giờ. Hai mặt của mẫu sau thiêu kết được mài nhẵn, và các điện cực bạc được phủ cùng đường kính. Sau đó gia nhiệt ở 600 $^oC$ trong 10 phút để tạo điện cực.

*Bảng 2.6. Khối lượng và thành phần của các mẫu varistor trộn thêm 1% CaO và $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau*

| **Thành phần** | **M (g/mol)** | **Khối lượng thành phần (g)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | CaPr0 | CaPr0125 | CaPr025 | CaPr05 |
| ZnO | 81,40 | 77,177 | 77,177 | 77,177 | 77,177 |
| $Bi_2O_3$ | 465,96 | 6,989 | 6,989 | 6,989 | 6,989 |
| $Sb_2O_3$ | 291,52 | 3,644 | 3,644 | 3,644 | 3,644 |
| $MnO_2$ | 86,94 | 0,696 | 0,696 | 0,696 | 0,696 |
| $Co_3O_4$ | 240,80 | 0,963 | 0,963 | 0,963 | 0,963 |
| $Cr_2O_3$ | 151,99 | 0,380 | 0,380 | 0,380 | 0,380 |
| $CaCO_3$ | 100,09 | 1,001 | 1,001 | 1,001 | 1,001 |
| $Pr_6O_{11}$ | 1021,44 | - | 1,277 | 2,554 | 5,107 |
| PVA | - | 1,82 | 1,82 | 1,82 | 1,82 |
| Tổng | | 92,7 | 93,9 | 95,2 | 97,8 |

### *2.2.6. Chế tạo thử nghiệm mẫu varistor chịu xung dòng cao ứng dụng trong lắp ráp chống sét van*

Theo tiêu chuẩn IEC 60099-4:2014 (Chống sét van - Phần 4: Chống sét van oxit kim loại không khe hở dùng cho hệ thống điện xoay chiều), các mẫu varistor sử dụng trong chống sét van phải chịu xung dòng 8/20μs cường độ 5kA, 10kA và 20kA tùy theo điện áp danh định của chống sét van. Do vậy mẫu varistor cần có đường kính và

chiều cao đủ lớn. Trong nghiên cứu đã chế tạo mẫu varistor với đường kính D = 60 ± 2mm, chiều cao H = 20 ± 2mm.

Để chế tạo đủ số lượng mẫu đủ thử nghiệm xung dòng cao, khối lượng mẫu cần được tính toán khoảng 400g/1 mẫu, do vậy để thử nghiệm kết quả lặp lại cần khoảng 1530g. Các mẫu varistor sử dụng nano ZnO và 5 oxit phụ gia cơ bản pha trộn thêm 1% CaO có thành phần và khối lượng mẫu được tính toán như trong Bảng 2.7.

*Bảng 2.7. Khối lượng của các thành phần của các mẫu varistor trộn thêm CaO với các hàm lượng khác nhau*

| **Thành phần** | **Khối lượng phân tử (g/mol)** | **Hàm lượng (% mol)** | **Khối lượng (g)** |
|---|---|---|---|
| ZnO | 81,40 | 94,80 | 1274,25 |
| $Bi_2O_3$ | 465,96 | 1,5 | 115,40 |
| $Sb_2O_3$ | 291,52 | 1,25 | 60,17 |
| $MnO_2$ | 86,94 | 0,8 | 11,48 |
| $Co_3O_4$ | 240,80 | 0,4 | 15,90 |
| $Cr_2O_3$ | 151,99 | 0,25 | 6,27 |
| $CaCO_3$ | 100,09 | 1,0 | 16,53 |
| PVA | - | - | 30,00 |
| Tổng | - | - | 1530,0 |

Toàn bộ quy trình chế tạo mẫu được tiến hành gồm 8 bước:

- Bước 1 (Cân và trộn sơ bộ các chất với dung dịch PVA): Các oxit được cân chính xác theo công thức ở Bảng 2.7, được trộn sơ bộ cùng dung dịch PVA để tăng khả năng kết dính của bột trong quá trình tạo viên.
- Bước 2 (Nghiền bi hỗn hợp trong 15 giờ): Hỗn hợp được đưa vào máy nghiền bi hành tinh và nghiền trong 15 giờ để đảm bảo phân tán đều các thành phần, đồng thời làm giảm kích thước hạt, tạo thành dạng huyền phù đồng nhất.
- Bước 3 (Sấy phun): Huyền phù sau nghiền bi được pha thêm với nước với độ đặc vừa đủ cho bơm có thể hút được, bơm bánh răng đưa bột nhão vào thiết bị sấy phun với lưu lượng 1,8 L/h. Trước khi phun, luồng gió nóng 120 $^oC$ được cấp vào buồng sấy để làm nóng bên trong. Vòi phun sẽ phun hỗn hợp dung dịch từ trên xuống. Khi đi qua đầu phun, dung dịch được tách thành các giọt siêu nhỏ ở dạng sương, tiếp xúc ngay với khí nóng và bay hơi hoàn toàn trong 5–15 giây. Sản phẩm thu được là các hạt bột khô mịn rơi xuống đáy hoặc thu hồi qua bộ lọc khí cyclon. Hệ thống làm mát giữ nhiệt độ thành tháp dưới 80 $^oC$ nhằm hạn chế hiện tượng cháy khét. Bột thu được có kích thước hạt đồng đều, độ ẩm thấp và độ tơi xốp tốt, thuận lợi cho ép tạo hình.
- Bước 4 (Rây bột qua sàng 160 μm): Bột sau sấy phun được rây qua sàng Ø = 160 μm để loại bỏ các hạt thô, sau đó bảo quản trong hộp kín nhằm tránh hút ẩm.

- Bước 5 (Ép viên): Mỗi viên cỡ lớn cần 800 g cho mẫu sử dụng khuôn có đường kính 75 ± 0,1 mm và chiều cao viên là 60 ± 2 mm. Bột hỗn hợp được cân chính xác và được rót đều vào trong khuôn hình trụ, thanh trụ ép được đưa vào khuôn cẩn thận theo phương thẳng đứng. Lực ép được tăng dần, trong khi quan sát kĩ độ lún đều và thẳng đứng của thanh trụ ép để tránh bị kẹt khuôn. Lực ép được dừng ở 55 MPa (F = 55×10,2/1000×44,18 $cm^2$= 25,2 tấn) và giữ trong 10 phút, trong khoảng thời gian này không bù thêm lực ép kể cả khi lực ép giảm theo thời gian. Sau đó khuôn được tháo ra nhẹ nhàng để tránh nứt vỡ. Ảnh chụp các mẫu gốm sống (mẫu chưa nung) sau khi ép được thể hiện ở Phụ lục 1. Trong đó, đường kính của viên lớn chưa nung khoảng 75 mm, diện tích mặt bị nén là 44,18 $cm^2$.
- Bước 6 (Nung sơ bộ và thiêu kết): Các mẫu được nung từ nhiệt độ phòng đến 600 $^oC$ và giữ 5 giờ để loại bỏ PVA và tạp chất hữu cơ. Sau đó nhiệt độ tiếp tục tăng lên 1100 $^oC$ với tốc độ gia nhiệt 1,5 $^oC$ /phút, giữ trong 4 giờ để thiêu kết, tạo cấu trúc gốm đặc chắc.
- Bước 7 (Mài phẳng): Các mẫu varistor sau thiêu kết được mài phẳng và đánh bóng bằng máy mài tự động, sử dụng giấy ráp từ P150 đến P2000, cho đến khi bề mặt sáng bóng và đạt yêu cầu tiếp xúc điện cực.
- Bước 8 (Phủ điện cực và cách điện): Hai mặt của mẫu varistor được phun phủ hồ quang điện sử dụng bột nhôm kim loại để tạo lớp điện cực dẫn điện ổn định. Sau đó, phần bề mặt ngoài điện cực được phủ sơn cách điện cấp F nhằm tăng độ bền cách điện. Mẫu hoàn chỉnh được sấy khô ở 100 $^oC$ trong 3 giờ trong tủ sấy đối lưu không khí nóng.

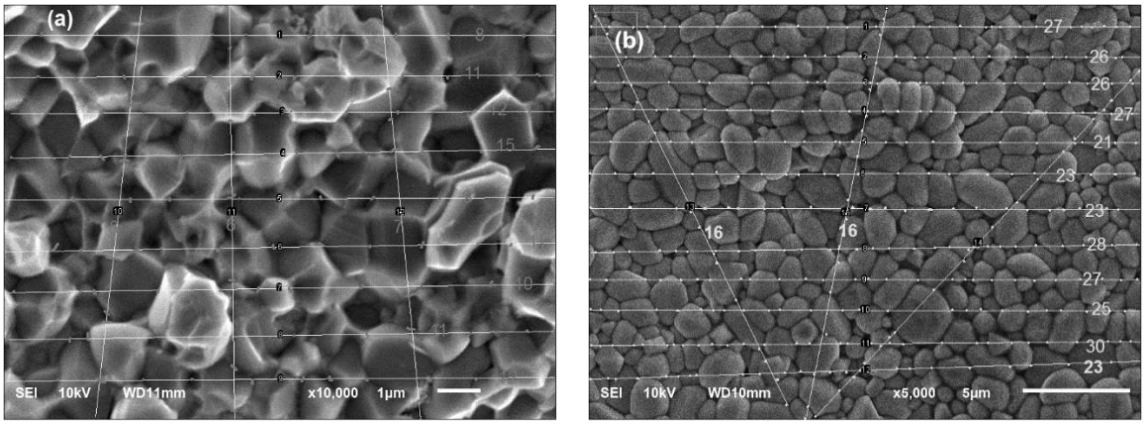
## 2.3. Phương pháp nghiên cứu

### *2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử*

Hình thái cấu trúc của bột nguyên liệu varistor và mẫu varistor được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM (JSM – IT800, JEOL, Nhật Bản) hoặc kính hiển vi điện tử quét (SEM, JMS-6510LV - Nhật Bản). Kích thước trung bình (d) của các hạt trong viên gốm sau khi nung được xác định thông qua ảnh hiển vi điện tử quét, bằng cách kẻ một đường thẳng trên ảnh SEM, đếm số giao điểm (N) và đo độ dài L của đường thẳng đó theo thang đo của ảnh SEM.

Dựa vào phương trình (4), và mô tả minh họa ở tài liệu [91], kích thước hạt trung bình d được tính theo Phương trình (4). Hình 2.3 minh họa việc vẽ các đường thẳng và xác định số giao điểm của chúng với các biên hạt trên ảnh hiển vi mặt bẻ gẫy (Hình 2.3a) hoặc bề mặt (Hình 2.3b) của một mẫu varistor.

$$d = \frac{1,56 \times L}{N} \quad (4)$$




*Hình 2.3. Minh họa phương pháp xác định kích thước hạt theo dạng mặt cắt (a) hoặc bề mặt (b).*

*(Nguồn: Elsevier Ltd [91])*

### *2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X*

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction, XRD) được sử dụng rất rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của chất rắn. Phương pháp XRD được thực hiện bằng cách chiếu một chùm tia X vào mẫu rồi phân tích chùm tia tán xạ. Đại lượng góc tán xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X, hướng tinh thể và khoảng cách các mặt phẳng nguyên tử, do đó có thể đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu. Các thiết bị XRD đều hoạt động dựa trên nguyên lý của định luật nhiễu xạ Bragg- Brentano [4-6].

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction - XRD) của bột nguyên liệu varistor và sản phẩm varistor được thực hiện trên thiết bị Bruket D8 Advanced (Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) với nguồn Cu Ka ($\lambda$ = 1,5418 Ấ) điện thế tăng tốc electron là 20 kV, dòng điện là 5 mA, góc quét 2$\theta$ từ 10 - 70° với bước tăng góc 0,02°.

### *2.3.3. Xác định độ co ngót, khối lượng riêng và độ cứng*

Các mẫu varistor được tạo ra bằng cách ép nén bột nguyên liệu (ZnO, phụ gia và chất kết dính) bằng một khuôn kim loại với cùng một lực ép xác định. Các mẫu varistor sống (chưa nung) có khối lượng riêng đạt được vào khoảng 62 - 65% so với ZnO đơn thuần ($\rho$ = 5,61 g/cm$^3$). Chiều cao ($H_o$) và đường kính ($D_o$) của mẫu varistor ban đầu được đo bằng thước kẹp kỹ thuật. Phép đo được thực hiện nhiều lần và tại nhiều vị trí để lấy trung bình.

Sau quá trình nung thiêu kết và ổn định ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, tiếp tục đo chiều cao (H) và đường kính (D) của mẫu sau nung. Phép đo cũng được thực hiện nhiều lần và tại nhiều vị trí để lấy trung bình. Độ co ngót (%) theo chiều cao $\Delta_h$ và theo đường kính ($\Delta_d$) được xác định bởi các Phương trình (5) và (6)

$$\Delta_h\ (\%) = \frac{H_o - H}{H_o} \times 100\% \qquad (5)$$

$$\Delta_d\ (\%) = \frac{D_o - D}{D_o} \times 100\% \qquad (6)$$

Khối lượng riêng của mẫu varistor cỡ nhỏ được xác định bằng cân phân tích 6 chữ số (AS220.R2PLUS, Radwag, Ba Lan) có chức năng đo tỷ trọng chất rắn (F6), sử dụng nước cất làm môi trường ở 25 $^{o}$C. Phép đo được thực hiện nhiều lần để lấy trung bình. Khối lượng riêng của mẫu cỡ lớn được lấy trung bình bằng phương pháp cân trọng lượng và đo thể tích bằng lực đẩy Archimedes trong môi trường nước.

Độ cứng của các mẫu varistor được đo bằng máy thử độ cứng Vickers NEXUS 7700 (Innovatest, Hà Lan). Chiều dài đường chéo của vết lõm được đo để tính chỉ số độ cứng Vickers (HV, đơn vị [MPa]). Độ cứng của mẫu được tính theo Phương trình (7) và lấy trung bình từ ít nhất 3 vị trí khác nhau trên mỗi mẫu thử nghiệm[92] :

$$\mathrm{HV} = \frac{1{,}854 \times \mathrm{F} \times \mathrm{g}}{\mathrm{d}^2}\ [\mathrm{MPa}] \qquad (7)$$

Trong đó: F là lực tác dụng lên mẫu (đơn vị kgf hoặc kg tương đương), g là gia tốc trọng trường (9,81 m/s$^2$), d là độ dài trung bình của hai đường chéo vết lõm (mm).

### *2.3.4. Phương pháp xác định đường đặc trưng Volt-ampe (I - V)*

Đường đặc trưng Vôn-Ampe (Volt-Ampere) là đường cong ghi lại giá trị cường độ dòng điện (I) theo điện áp (U) đặt vào 2 đầu varistor (có chiều dày h), hoặc mật độ dòng điện (J = I/S) theo cường độ điện trường (E) trong khối varistor (E = U/h). Đường đặc trưng Vôn-Ampe được của varistor được ghi lại bằng thiết bị kiểm tra an toàn điện GPT9802A do hãng GW INSTEX (Trung Quốc) sản xuất (Hình 2.4). Thiết bị cho phép thiết lập điện áp tới 6 kV, dòng tối đa 21 mA, với độ phân giải 0,01 mA ở dòng nhỏ hơn 10,99 mA.

*Hình 2.4. Thiết bị đo đặc trưng Vôn-Ampe (I - V) và các thông số thiết lập.*

Trong nghiên cứu này, mẫu varistor có chiều dày nhỏ, được phủ điện cực bạc (đường kính 0,6; 1,0 và 1,6 cm), đo ở điện áp tăng tới 2500 V với tốc độ 20 V/s và ngưỡng dòng 10,99 mA. Phép đo dừng lại khi đạt tới giá trị ngưỡng dòng và ổn định thêm 1 giây.

Điện áp tham chiếu $U_{1mA}$ được xác định tại dòng 1 mA, chuẩn hóa theo diện tích điện cực 1 $cm^2$, tương ứng với mật độ dòng J = 1 $mA/cm^2$. Điện trường tham chiếu $E_{1mA}$ được dùng để so sánh các mẫu. Điện áp ngưỡng đánh thủng $U_s$ thường lấy bằng 0,75 × $U_{1mA}$ (tương ứng $E_s$ = 0,75 × $E_{1mA}$).

Hiệu ứng viền giữa các điện cực trên mẫu ảnh hưởng đến diện tích hiệu dụng, được hiệu chỉnh theo tiêu chuẩn ASTM D257 thông qua đường kính hiệu dụng $D_e$. Khi g/h > 5 và g/h < 5, $D_e$ được tính tương ứng theo các phương trình (12) và (9). Trong đó, h là chiều dày của varistor, $D_n$ là đường kính ngoài của viên varistor, g là một nửa khoảng cách giữa 2 mép ngoài của điện cực, được xác định theo Phương trình (12).

Hệ số phi tuyến α có thể tính hệ số α tại 2 điểm điện trường $E_1$ và $E_2$ tương ứng với mật độ dòng $J_1$ = 1$mA/cm^2$ và $J_2$ = 10 $mA/cm^2$, theo phương trình (15)

Dòng rò $I_L$ là dòng điện chạy trong Va - ZnO khi điện áp ở dưới mức điện áp đánh thủng. Một Va - ZnO lý tưởng với dòng rò $I_L$ = 0 là không tồn tại. Thực tế, tất cả các Va - ZnO đều có một dòng rò nhỏ. Trong thực nghiệm, $I_L$ được xác định ở một nhiệt độ và mức điện áp nhất định (thường là 50 - 75% $U_{1mA}$ - điện áp ngưỡng đánh thủng ứng với dòng 1mA ở 23 - 25 ºC). [48, 49]

$$J = \frac{I}{S} \quad (8) \qquad D_e = D + B \times g \quad (9)$$

$$E = \frac{U}{h} \quad (10) \qquad g = \frac{D_n - D + h}{2} \quad (11)$$

$$D_e = D + 0{,}883 \times h \quad (12) \qquad S = \pi \times D_e^2/4 \quad (13)$$

$$B = 1 - \frac{4 \times h}{\pi \times g} Ln\left\{Cosh\left(\frac{\pi}{4} \times \frac{g}{h}\right)\right\} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{\log(I_2) - \log(I_1)}{\log(U_2) - \log(U_1)} = \frac{\log(J_2) - \log(J_1)}{\log(E_2) - \log(E_1)} = \frac{1}{log(E_2/E_1)} \quad (15)$$

### *2.3.5. Phương pháp đo tổng trở phức và hằng số điện môi*

Các tính chất điện xoay chiều (hằng số điện môi, tổn hao điện môi, tổng trở phứcvà điện trở suất AC) của các mẫu varistor được đo bằng Máy đo Precision LCR Agilent E4980A (Keysight, Hoa kỳ) ở dải tần số 20 - 2 MHz, và thiết bị đo điện hóa đa kênh VSP300 (Biologic, Cộng hòa Pháp) ở dải tần số 0,05 - 100 kHz với điện áp xoay chiều biên độ peak là 2 V, và bộ gá mẫu cố định 16451B Keysight (Hình 2.5). Hai thiết bị trên đều được thiết lập phép đo tổng trở ở biên độ điện áp peak là 2 V, số

liệu thu được là tập gồm: tần số (f, Hz), tổng trở (Z, Ω), và góc lệch pha (θ , rad). Mẫu được xác định chiều dày (h, mm); đường kính điện cực phủ bạc hiệu dụng ($D_e$, mm) xác định theo Phương trình (9). Diện tích hiệu dụng (S, $m^2$) được xác định theo Phương trình (14). Các kết quả được hợp nhất và tính toán bằng phần mềm Microsoft Excel, sau khi chuyển đổi sang hệ đơn vị SI (m, kg, s).

*Hình 2.5. Thiết bị đo hằng số điện môi LCR Agilent E4980A và thiết bị đo điện hóa đa kênh VSP300 và hệ gá mẫu varistor.*

Điện trở suất ($\rho^*$, Ω) , Điện trở suất phức (ρ', Ω), phần thực của điện trở suất ($Re(\rho^*)$, Ω), phần ảo của điện trở suất (ρ", Ω), được lấy dấu âm của phần ảo ($\rho" = -Im(\rho^*)$), tổn hao điện môi (tan(δ), và hằng số điện môi ε' (phần thực của độ thẩm điện môi, ε) được tính như các công thức từ (16) đến (22):

$$\rho^* = Z\frac{A}{h} \tag{16}$$

$$\rho' = Re(\rho^*) = \rho^* \times \cos(\theta) \tag{17}$$

$$\rho" = -Im(\rho^*) = -\rho^* \times \sin(\theta) \tag{18}$$

$$\tan(\delta) = -\text{atan}(\theta) \tag{19}$$

$$\varepsilon' = \frac{-\sin(\theta)}{2\pi\varepsilon_o fZ} \times \frac{t}{A} \tag{20}$$

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon")^2} \tag{21}$$

$$\varepsilon" = \varepsilon' \times \tan(\delta) \tag{22}$$

Mô hình Cole - Cole của điện trở suất phức được xác định theo phương trình:

$$\sigma^*_{(□)} = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{(1 + j□\tau)^{1-\alpha}} \tag{23}$$

Trong đó: $\delta$ là góc tổn hao, ω là tần số góc, τ: là thời gian hồi phục.

Khi tách phần thực và phần ảo từ phương trình trên, ta có thể vẽ được giản đồ Cole-Cole.

Khi α = 0 thì giản đồ Cole – Cole là một nửa đường tròn lý tưởng (không lệc trên, hoặc lệch dưới, tâm của nó nằm ở trục hoành).

Còn đa số trường hợp $0 < \alpha < 1$ thì giản đồ không phải là nửa cung tròn lý tưởng.

Giản đồ Cole - Cole là đồ thị thực nghiệm biểu diễn trục tung là điện trở suất ảo (đặc trưng cho thành phần điện dung – ρ″), trục hoành là điện trở suất thực đặc trưng cho thành phần điện trở của vật liệu (ρ′). Dựa vào giản đồ, có thể xác định được điện trở suất phức tại tần số bằng 0 ($\rho_o$) và tần số bằng vô cùng ($\rho_\infty$), khi fit số liệu thu được theo dạng nửa cung tròn Cole-Cole, tương ứng với hệ mạch tương đương [$R_o$ nối tiếp ($R_{gb}$//$C_{gb}$)]. Trong trường hợp của gốm ZnO, đa số trường hợp cho 1 nửa cung tròn duy nhất. Bản chất vật lý của các thông số $R_o$, $R_{gb}$, $C_{gb}$ phản ánh về điện trở suất của hạt ZnO tinh thể đơn thuần, điện trở tại biên hạt trong vật liệu.

### *2.3.6. Đánh giá sai số của các thông số điện*

Để đánh giá độ tin cậy của các kết quả thực nghiệm, độ không đảm bảo của các thông số điện được xác định trên cơ sở độ chính xác của hệ thống thiết bị đo và phương pháp sai số tương đối. Trong nghiên cứu này, đặc tính điện áp - dòng điện (V–I) của varistor được xác định bằng thiết bị GW Instek GPT-9902A; phổ tổng trở điện hóa được đo bằng hệ thống BioLogic VSP-300 Potentiostat; hằng số điện môi và hệ số tổn hao điện môi được xác định bằng máy đo Keysight E4980A Precision LCR Meter.

Theo tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất, thiết bị GW Instek GPT-9902A có độ chính xác của phép đo điện áp là ± 2 V. Độ chính xác của phép đo dòng điện là ± 0,1 mA khi dòng điện > 1 mA và 0,5% khi dòng điện nhỏ hơn 1 mA. Hệ thống BioLogic VSP-300 Potentiostat có độ chính xác điện áp ±0,2%, độ chính xác dòng điện ±0,2%. Máy đo Keysight E4980A Precision LCR Meter có độ chính xác cơ bản của phép đo trở kháng đạt ±0,05%, đáp ứng yêu cầu đo chính xác các thông số điện môi của vật liệu.

Đối với đặc tính V–I, điện trường varistor tại mật độ dòng 1mA/cm$^2$ được xác định theo:

$$E_{1mA} = \frac{U_{1mA}}{d} \tag{24}$$

Trong đó $U_{1mA}$ là điện áp tại mật độ dòng 1mA/cm$^2$ và d là chiều dày mẫu.

Sai số tương đối của $E_{1mA}$ được tính như sau:

$$\frac{\Delta E_{1mA}}{E_{1mA}} = \frac{\Delta U_{1mA}}{U_{1mA}} + \frac{\Delta d}{d} \tag{25}$$

Mật độ dòng rò được tính theo biểu thức:

$$J_L = \frac{I}{S} \tag{26}$$

Trong đó I là dòng điện rò và S là diện tích điện cực. Sai số tương đối của $J_L$ được xác định theo:

$$\frac{\Delta J_L}{J_L} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{2\Delta D}{D} \tag{27}$$

Hệ số phi tuyến của varistor được xác định theo công thức:

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (28)$$

Do α được xác định từ các giá trị điện áp và dòng điện trên đường đặc tính E–J nên sai số tương đối của α được xác định theo sai số từ các đại lượng $E_1$, $E_2$, $J_1$, $J_2$ như sau:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{1}{\mathrm{Ln}(10)}\frac{1}{|\mathrm{Lg}(\mathrm{J}_2/\mathrm{J}_1)|}\left(\frac{\Delta \mathrm{J}_1}{\mathrm{J}_1}+\frac{\Delta \mathrm{J}_2}{\mathrm{J}_2}\right) + \frac{1}{\mathrm{Ln}(10)}\frac{1}{|\mathrm{Lg}(\mathrm{E}_2/\mathrm{E}_1)|}\left(\frac{\Delta \mathrm{E}_1}{\mathrm{E}_1}+\frac{\Delta \mathrm{E}_2}{E_2}\right) \quad (29)$$

Như vậy, 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 diện tích điện cực đến tính chất điện của varistor

Trong các phép đo đặc tính Vôn - Ampe (I - V) của varistor ZnO, mật độ dòng điện J thường được xác định thông qua tỉ số giữa dòng điện đo được và diện tích điện cực dẫn điện của mẫu. Do đó, việc xác định chính xác diện tích điện cực có ý nghĩa đặc biệt quan trọng vì sai số trong diện tích sẽ kéo theo sai lệch trong các giá trị mật độ dòng, điện trở suất và hệ số phi tuyến. Tuy nhiên, trong đa số các nghiên cứu, diện tích điện cực thường được xác định trực tiếp từ kích thước hình học của lớp phủ bạc trên bề mặt mẫu, với giả thiết điện trường phân bố đồng đều và vùng dẫn điện trùng hoàn toàn với diện tích điện cực thực tế. Cách tiếp cận này tương đối phù hợp đối với các hệ điện cực đồng kích thước và có đường kính lớn, nhưng có thể gây sai số đáng kể khi áp dụng cho các cấu hình điện cực không đồng đều hoặc điện cực kích thước nhỏ. Để khảo sát ảnh hưởng của diện tích phủ điện cực đến tính chất điện của varistor ZnO, các điện cực bạc có kích thước khác nhau được phủ lên hai bề mặt mẫu bằng phương pháp phủ qua mặt nạ tròn rỗng. Các mẫu được ký hiệu theo cấu hình điện cực như D4.4, D6.16, D8.8, D10.10 và D3.16. Đường kính điện cực mặt trên và mặt dưới và chiều dày của varistor lần lượt được ký hiệu là $D_1$, $D_2$ và h. Ba phương pháp tính diện tích điện cực hiệu dụng D của varistor được thể hiện ở Bảng 3.1.

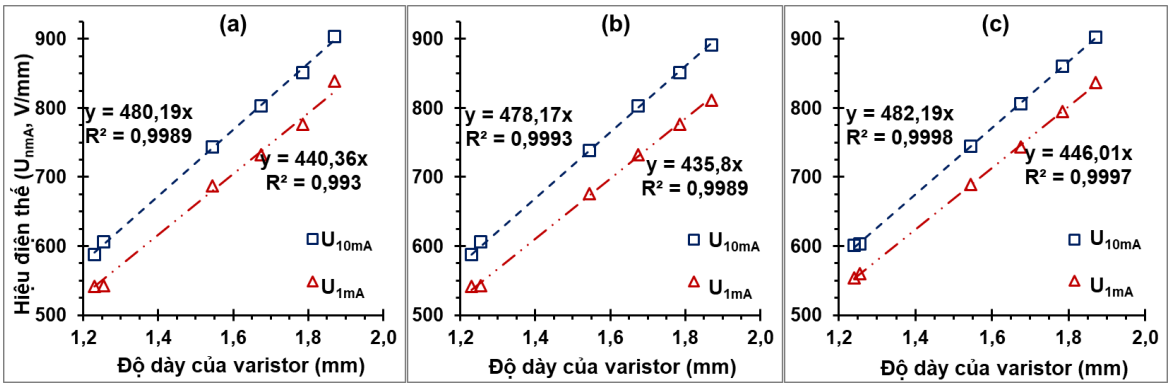
*Bảng 3.1. Ba phương pháp xác định đường kính điện cực D của varistor.*

| Phương pháp 1 | Phương pháp 2 | Phương pháp 3 |
|---|---|---|
| $D = \frac{D_1 + D_2}{2}$ | $D = \sqrt{D_1 D_2}$ | $D_{1e} = D_1 + 0{,}883 \times h$<br>$D_{2e} = D_2 + 0{,}883 \times h$<br>$D = \sqrt{D_{1e} D_{2e}}$ |

### *3.1.1. Điện áp chuẩn $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ của varistor*

Hình 3.1 trình bày sự phụ thuộc của điện áp chuẩn varistor $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ vào chiều dày mẫu đối với ba phương pháp xác định đường kính điện cực hiệu dụng khác nhau. Kết quả khảo sát cho thấy, với cả ba phương pháp, $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ đều tăng gần tuyến tính theo chiều dày mẫu. Điều này thể hiện tính đồng nhất của hệ mẫu thí nghiệm, đồng thời cho thấy vật liệu có đặc tính điện tương đối ổn định. Về lý thuyết, các mẫu varistor là có cùng thành phần, cùng công nghệ chế tạo và vi cấu trúc tương đối đồng nhất, nên điện áp chuẩn của varistor $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ tỷ lệ thuận với chiều dày mẫu. Điều này xuất phát từ việc điện áp đánh thủng tổng cộng của mẫu phụ thuộc vào số lượng biên hạt hoạt động trên chiều dày vật liệu. Khi chiều dày tăng, số lượng biên hạt tham gia vào quá trình hình thành rào thế Schottky kép cũng tăng, dẫn đến điện áp cần thiết để đạt cùng một mật độ dòng điện cũng tăng theo. Tuy nhiên, mức

độ tương quan tuyến tính và độ phân tán của các giá trị điện trường đặc trưng phụ thuộc rõ rệt vào phương pháp xác định diện tích điện cực.




*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.*

Khi sử dụng phương pháp 1, quan hệ giữa điện áp varistor và chiều dày mẫu vẫn có độ tuyến tính cao, với hệ số tương quan $R^2 = 0,9989$ đối với $U_{10mA}$ và $R^2 = 0,993$ đối với $U_{1mA}$. Tuy nhiên, trong nhóm mẫu có điện cực không cùng kích thước, đặc biệt là mẫu D3.16, xuất hiện sự sai lệch đáng chú ý so với xu hướng chung. Nguyên nhân là do việc sử dụng trung bình cộng giữa hai đường kính điện cực có thể làm đánh giá quá lớn diện tích dẫn điện hiệu dụng trong trường hợp một điện cực có kích thước nhỏ và điện cực còn lại có kích thước lớn. Khi diện tích bị đánh giá lớn hơn thực tế, mật độ dòng điện tính toán sẽ nhỏ hơn, làm thay đổi vị trí xác định $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$.Theo phương pháp này, các giá trị điện trường trung bình tương ứng là $E_{1mA}$ = 440,4 ± 4,9V/mm và $E_{10mA}$ = 480,2 ± 2,3V/mm.

Khi áp dụng phương pháp 2, mức độ tuyến tính của quan hệ U ~ h được cải thiện rõ rệt. Hệ số tương quan đạt $R^2 = 0,9993$ đối với $U_{10mA}$ và $R^2 = 0,9989$ đối với $U_{1mA}$. Kết quả này cho thấy trung bình nhân hình học phản ánh tốt hơn đặc điểm hình học dòng điện trong trường hợp hai điện cực có đường kính khác nhau. Về mặt vật lý, khi hai điện cực không đồng kích thước, dòng điện không truyền qua mẫu theo dạng hình trụ lý tưởng mà có xu hướng phân bố theo dạng hình nón cụt. Vì vậy, diện tích hiệu dụng không nên được xác định đơn giản bằng trung bình cộng của hai đường kính, mà cần xét đến quan hệ hình học giữa hai tiết diện điện cực. Với phương pháp 2, giá trị điện trường trung bình thu được là $E_{1mA}$ = 435,8 ± 2,3 V/mm và $E_{10mA}$ = 478,2 ± 1,8 V/mm. Độ lệch chuẩn nhỏ hơn so với phương pháp 1 cho thấy cách xác định diện tích này làm giảm sai số hình học trong phép đo điện.

Kết quả tốt nhất thu được khi sử dụng phương pháp 3, với phương pháp này, quan hệ tuyến tính giữa điện áp varistor và chiều dày mẫu đạt mức cao nhất, với $R^2$ = 0,9998 đối với $U_{10mA}$ và $R^2 = 0,9997$ đối với $U_{1mA}$. Đồng thời, độ phân tán của các giá trị điện trường đặc trưng là nhỏ nhất, với $E_{1mA}$ = 446,0 ± 0,8 V/mm và $E_{10mA}$ = 482,2 ± 1,0 V/mm. Sự cải thiện này cho thấy hiệu ứng viền điện trường có vai trò

đáng kể trong phép đo điện của các mẫu varistor, đặc biệt khi điện cực có kích thước nhỏ hoặc khi hai điện cực trên hai mặt mẫu không đồng nhất.

Về mặt cơ chế, hiệu ứng viền điện trường làm cho vùng dẫn điện thực tế mở rộng ra ngoài ranh giới hình học của điện cực phủ bạc. Do đó, nếu chỉ sử dụng đường kính điện cực thực đo mà không hiệu chỉnh, diện tích dẫn điện hiệu dụng sẽ bị đánh giá chưa đầy đủ. Khi thêm thành phần hiệu chỉnh 0,883h vào đường kính điện cực, phương pháp 3 đã xét đến sự lan rộng của đường sức điện trường ở vùng mép điện cực, từ đó cho phép xác định mật độ dòng điện và điện áp varistor chính xác hơn. Điều này đặc biệt quan trọng đối với các mẫu có cấu hình điện cực bất đối xứng, vì trong các trường hợp này sự phân bố điện trường và dòng điện trong thể tích mẫu không còn tuân theo mô hình hình trụ đơn giản.

Như vậy, kết quả phân tích $U_{1mA}$ và $U_{10mA}$ theo chiều dày mẫu cho thấy phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến độ chính xác của phép đánh giá điện áp varistor. Trong ba phương pháp khảo sát, phương pháp kết hợp trung bình nhân hình học và hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường cho kết quả ổn định nhất, thể hiện qua hệ số tương quan cao nhất và độ lệch chuẩn nhỏ nhất của các giá trị điện trường đặc trưng. Kết quả này khẳng định rằng, đối với các mẫu varistor ZnO có điện cực không đồng kích thước hoặc điện cực kích thước nhỏ, việc sử dụng diện tích điện cực hình học thông thường là chưa đủ. Diện tích điện cực hiệu dụng cần được hiệu chỉnh phù hợp để đảm bảo độ tin cậy khi xác định điện áp varistor và so sánh tính chất điện giữa các mẫu.

### *3.1.2. Hệ số phi tuyến α của varistor*

Hệ số phi tuyến α là một trong những thông số quan trọng nhất dùng để đánh giá chất lượng điện của vật liệu varistor ZnO. Thông số này phản ánh mức độ chuyển tiếp từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái dẫn điện mạnh của vật liệu dưới tác dụng của điện trường ngoài. Giá trị α càng lớn cho thấy đặc tính phi tuyến của vật liệu càng rõ rệt, khả năng kẹp điện áp càng tốt và quá trình đánh thủng điện xảy ra càng tập trung tại vùng điện áp hẹp. Về bản chất, hệ số phi tuyến phụ thuộc chặt chẽ vào trạng thái biên hạt, chiều cao rào thế Schottky và mức độ đồng đều của mạng lưới biên hạt trong hệ varistor ZnO [40]. Do mật độ dòng điện J được tính thông qua diện tích điện cực hiệu dụng nên phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến giá trị α. Khi diện tích điện cực bị đánh giá sai lệch, giá trị mật độ dòng điện cũng thay đổi tương ứng, kéo theo sự thay đổi của điện trường xác định tại các mức dòng chuẩn. Kết quả tính toán hệ số phi tuyến của các mẫu varistor ZnO theo ba phương pháp xác định diện tích điện cực khác nhau được trình bày trong Bảng 3.2. Có thể nhận thấy rằng phương pháp xác định diện tích điện cực ảnh hưởng đáng kể đến giá trị α, đặc biệt đối với các mẫu có điện cực không đồng kích thước như D6.16 và D3.16.

*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 ± 3,0 | - | 24,9 ± 1,5 | - | 29,5 ± 1,0 |

Khi sử dụng phương pháp 1, giá trị α trung bình thu được đạt khoảng 26,6 ± 3,0. Tuy nhiên, độ phân tán của các giá trị α giữa các mẫu tương đối lớn. Đặc biệt, các mẫu có sự chênh lệch lớn giữa hai điện cực như D3.16 và D6.16 cho giá trị $\alpha$cao hơn đáng kể so với các mẫu điện cực đồng đều. Điều này cho thấy phương pháp trung bình cộng có xu hướng đánh giá chưa phù hợp diện tích dẫn điện thực tế trong trường hợp điện cực bất đối xứng. Khi đường kính điện cực lớn được đưa trực tiếp vào phép trung bình cộng, diện tích điện cực hiệu dụng bị đánh giá lớn hơn thực tế, dẫn đến mật độ dòng điện tính toán bị giảm. Sự thay đổi này làm tăng độ dốc của đặc tuyến logJ - LogE từ đó làm giá trị α tăng lên.

Khi áp dụng phương pháp 2, giá trị α trung bình giảm xuống còn khoảng 24,9 ± 1,5. Đồng thời, độ phân tán giữa các mẫu cũng giảm đáng kể so với phương pháp 1. Kết quả này cho thấy trung bình nhân hình học phản ánh hợp lý hơn sự phân bố dòng điện trong hệ điện cực dạng hình nón cụt. Trong trường hợp điện cực không đồng kích thước, dòng điện không truyền theo dạng hình trụ lý tưởng mà có xu hướng lan truyền theo tiết diện biến đổi dọc theo chiều dày mẫu. Vì vậy, việc sử dụng trung bình nhân hình học giúp mô tả gần đúng hơn diện tích dẫn điện thực tế của hệ điện cực. Mặc dù vậy, kết quả vẫn cho thấy sự sai lệch nhất định đối với các mẫu có chênh lệch điện cực lớn, đặc biệt là mẫu D3.16. Điều này cho thấy việc chỉ xét đến yếu tố hình học là chưa đủ để mô tả hoàn toàn sự phân bố điện trường trong vật liệu, bởi tại vùng mép điện cực vẫn tồn tại hiện tượng lan rộng điện trường do hiệu ứng viền.

Khi áp dụng phương pháp 3, giá trị α trung bình đạt 29,5 ± 1,0, đồng thời độ lệch chuẩn là nhỏ nhất trong ba phương pháp khảo sát. Điều này cho thấy phương pháp 3 cho kết quả ổn định và đồng nhất hơn giữa các mẫu có cấu hình điện cực khác nhau. Sự cải thiện này xuất phát từ việc phương pháp 3 không chỉ xét đến hình học điện cực mà còn xét đến sự lan rộng của điện trường tại mép điện cực. Khi điện trường lan rộng ra ngoài ranh giới hình học của lớp phủ bạc, diện tích dẫn điện thực tế sẽ lớn

hơn diện tích điện cực hình học. Nếu không hiệu chỉnh yếu tố này, mật độ dòng điện sẽ bị đánh giá cao hơn thực tế tại vùng mép điện cực, dẫn đến sai lệch trong xác định điện trường đặc trưng và hệ số phi tuyến.

Ngoài ra, kết quả tính toán α từ độ dốc của các đường hồi quy giữa điện áp varistor và chiều dày mẫu cũng cho xu hướng tương tự. Phương pháp 1 cho giá trị α trung bình khoảng 26,6 ± 3,7, phương pháp 2 cho giá trị 24,8 ± 1,8, trong khi phương pháp 3 tiếp tục cho giá trị cao và ổn định nhất, khoảng 29,5 ± 1,0. Điều này cho thấy phương pháp 3 không chỉ làm giảm độ phân tán số liệu mà còn phản ánh tốt hơn bản chất phi tuyến điện của hệ varistor ZnO.

Như vậy, kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng rõ rệt đến giá trị hệ số phi tuyến của varistor ZnO. Trong ba phương pháp khảo sát, phương pháp kết hợp trung bình nhân hình học và hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường cho kết quả ổn định nhất, thể hiện qua giá trị α cao, độ lệch chuẩn nhỏ và mức độ hội tụ tốt giữa các mẫu có cấu hình điện cực khác nhau. Điều này khẳng định rằng việc xét đến diện tích điện cực hiệu dụng là cần thiết trong nghiên cứu và đánh giá tính chất điện của vật liệu varistor, đặc biệt đối với các hệ điện cực không đồng kích thước hoặc điện cực kích thước nhỏ.

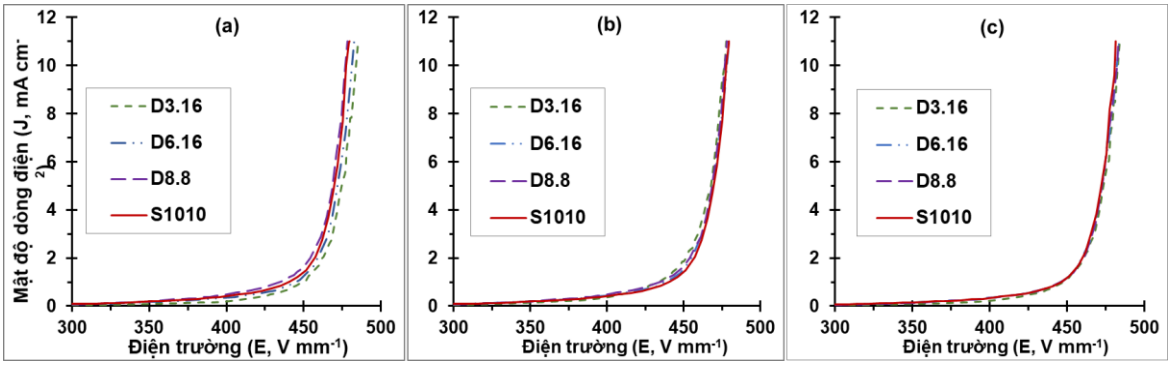
### *3.1.3. Đường đặc trưng Vôn - Ampe của varistor*

Đặc trưng Vôn - Ampe của varistor ZnO phản ánh trực tiếp quá trình chuyển tiếp từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái dẫn điện mạnh dưới tác dụng của điện trường ngoài. Đối với vật liệu varistor, đường cong J – E là cơ sở quan trọng để đánh giá: khả năng dẫn điện phi tuyến; độ sắc của vùng đánh thủng; tính đồng nhất của hệ biên hạt; cơ chế dẫn điện của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, các đường cong J – E được xây dựng trên cơ sở mật độ dòng điện J, trong đó giá trị J phụ thuộc trực tiếp vào diện tích điện cực hiệu dụng. Vì vậy, phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng đáng kể đến hình dạng, vị trí và mức độ hội tụ của các đường cong J – E. Hình 3.2 trình bày các đường đặc trưng J – E của hệ varistor ZnO khi áp dụng ba phương pháp xác định diện tích điện cực khác nhau. Có thể nhận thấy rằng mặc dù tất cả các mẫu được chế tạo từ cùng một mẻ phối liệu và cùng điều kiện công nghệ, các đường cong J – E vẫn xuất hiện sự sai khác đáng kể khi sử dụng các phương pháp tính diện tích điện cực khác nhau. Điều này cho thấy sai số hình học của điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình xác định mật độ dòng điện và đánh giá tính chất điện của vật liệu.

Khi áp dụng phương pháp 1, các đường cong J – E có mức độ phân tán tương đối lớn, đặc biệt đối với các mẫu có điện cực bất đối xứng như D3.16 và D6.16. Trong trường hợp này, đường cong J – E của mẫu D3.16 dịch chuyển rõ rệt về phía điện trường cao hơn so với các mẫu có điện cực đồng kích thước như D8.8 và S10.10. Nguyên nhân của hiện tượng này là do phương pháp trung bình cộng làm đánh giá quá lớn diện tích dẫn điện hiệu dụng đối với hệ điện cực có sự chênh lệch lớn giữa

hai bề mặt mẫu. Khi diện tích điện cực bị đánh giá lớn hơn thực tế, mật độ dòng điện tính toán giảm xuống, dẫn đến sự dịch chuyển của đường cong J –E sang vùng điện trường cao hơn.




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

Về mặt vật lý, trong hệ điện cực bất đối xứng, dòng điện không truyền theo dạng hình trụ đồng đều mà có xu hướng hội tụ từ điện cực lớn sang điện cực nhỏ, tạo nên phân bố điện trường không đồng đều trong vật liệu. Vì vậy, việc sử dụng trung bình cộng của hai đường kính điện cực chưa phản ánh đúng hình học dẫn điện thực tế của hệ mẫu.

Khi sử dụng phương pháp 2, các đường cong J – E bắt đầu có xu hướng hội tụ tốt hơn. So với phương pháp 1, mức độ sai khác giữa các mẫu giảm đáng kể, cho thấy trung bình nhân hình học phản ánh phù hợp hơn sự truyền dòng điện trong hệ điện cực dạng hình nón cụt. Tuy nhiên, đối với mẫu D3.16, vẫn tồn tại sự lệch đáng kể của đường cong J - E. Trong trường hợp này, đường cong của mẫu D3.16 lại có xu hướng dịch chuyển về vùng điện trường thấp hơn so với mẫu S10.10. Điều này cho thấy mặc dù phương pháp trung bình nhân hình học đã cải thiện đáng kể việc mô tả hình học dẫn điện, nhưng diện tích điện cực hiệu dụng vẫn bị đánh giá chưa đầy đủ do chưa xét đến ảnh hưởng của hiệu ứng viền điện trường.

Khi điện trường tập trung tại vùng mép điện cực, các đường sức điện trường không còn vuông góc hoàn toàn với bề mặt mẫu mà có xu hướng lan rộng ra ngoài ranh giới hình học của điện cực. Hiện tượng này làm cho diện tích dẫn điện thực tế lớn hơn diện tích tính toán từ kích thước điện cực hình học. Nếu không xét đến hiệu ứng viền, mật độ dòng điện tại vùng mép điện cực sẽ bị đánh giá cao hơn thực tế, dẫn đến sự dịch chuyển của các đường cong J - E.

Kết quả tốt nhất thu được khi áp dụng phương pháp 3, các đường cong J – E của tất cả các mẫu gần như chồng khít lên nhau, bất kể sự khác nhau về kích thước và cấu hình điện cực. Sự hội tụ rõ rệt của các đường cong J – E cho thấy phương pháp 3 cho phép xác định diện tích dẫn điện hiệu dụng phù hợp nhất đối với hệ varistor ZnO trong nghiên cứu này.

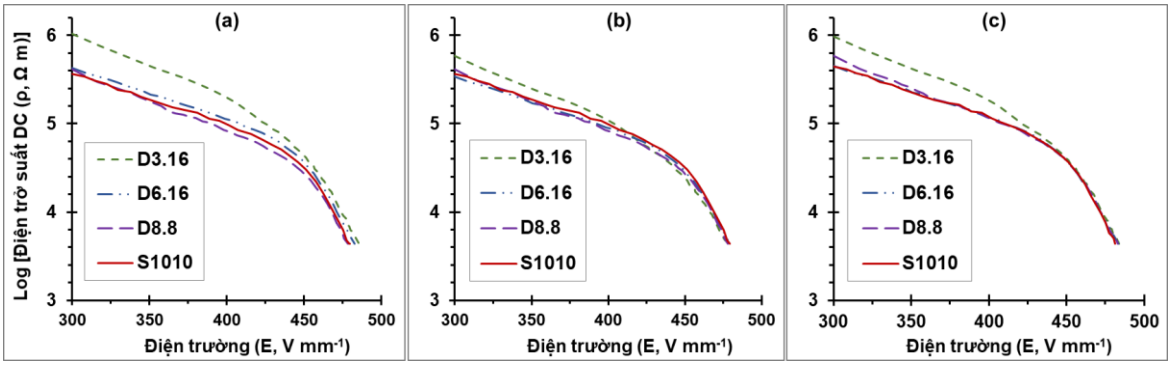
Kết quả này có ý nghĩa rất quan trọng về mặt khoa học. Do toàn bộ các mẫu được chế tạo trong cùng điều kiện công nghệ và có vi cấu trúc tương đối đồng nhất, về nguyên tắc các đặc trưng dẫn điện nội khối của vật liệu phải tương tự nhau. Vì vậy, nếu phương pháp xác định diện tích điện cực là phù hợp, các đường cong $J - E$ của các mẫu phải có xu hướng hội tụ về cùng một đặc trưng dẫn điện. Sự hội tụ gần như hoàn toàn của các đường cong khi áp dụng phương pháp 3 cho thấy việc hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường là cần thiết để phản ánh chính xác diện tích dẫn điện thực tế của mẫu.

Ngoài ra, kết quả này cũng cho thấy ảnh hưởng của hiệu ứng viền điện trường đặc biệt rõ rệt trong trường hợp: điện cực kích thước nhỏ; mẫu mỏng; điện cực bất đối xứng. Trong các trường hợp này, tỷ lệ giữa vùng mép điện cực và diện tích điện cực tổng thể tăng lên đáng kể, làm cho dòng điện phân bố không đồng đều hơn so với các hệ điện cực lớn hoặc đồng kích thước.

Như vậy, kết quả khảo sát đặc trưng J – E thấy phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng rất lớn đến việc đánh giá tính chất điện của hệ varistor ZnO. Trong ba phương pháp khảo sát, phương pháp kết hợp trung bình nhân hình học và hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường cho kết quả phù hợp nhất, thể hiện qua sự hội tụ tốt của các đường cong J – E giữa các mẫu có cấu hình điện cực khác nhau. Điều này khẳng định rằng việc xét đến diện tích điện cực hiệu dụng là cần thiết nhằm nâng cao độ chính xác và độ tin cậy trong nghiên cứu đặc tính điện của vật liệu varistor ZnO.

### *3.1.4. Điện trở suất của varistor*

Điện trở suất là một trong những đại lượng quan trọng dùng để đánh giá cơ chế dẫn điện của vật liệu varistor ZnO dưới tác dụng của điện trường ngoài. Sự biến thiên của điện trở suất theo điện trường phản ánh quá trình chuyển tiếp từ trạng thái điện trở cao ở vùng tiền đánh thủng sang trạng thái dẫn điện mạnh trong vùng đánh thủng. Đối với hệ varistor ZnO, sự thay đổi điện trở suất chủ yếu liên quan đến trạng thái rào thế tại biên hạt và quá trình phá vỡ rào thế Schottky dưới tác dụng của điện trường ngoài. Do mật độ dòng điện phụ thuộc trực tiếp vào diện tích điện cực hiệu dụng nên phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị điện trở suất tính toán. Để đánh giá ảnh hưởng này, các đường cong Log(ρ) – E của hệ varistor ZnO được xây dựng theo ba phương pháp xác định diện tích điện cực khác nhau (Hình 3.3). Kết quả thu được cho thấy phương pháp xác định diện tích điện cực ảnh hưởng rõ rệt đến sự phân bố và mức độ hội tụ của các đường cong điện trở suất, đặc biệt trong vùng đánh thủng. Mặc dù tất cả các mẫu đều được chế tạo từ cùng một mẻ phối liệu và cùng chế độ công nghệ, các đường cong Log(ρ) – E vẫn xuất hiện sự sai khác đáng kể khi sử dụng các phương pháp tính diện tích điện cực khác nhau. Điều này chứng tỏ sai số hình học của điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến việc xác định điện trở suất của vật liệu varistor.




*Hình 3.3. Đường cong Log(ρ) – E các mẫu varistor ZnO khi áp dụng ba phương pháp xác định diện tích điện cực hiệu dụng khác nhau:*

Khi sử dụng phương pháp 1, các đường cong Log(ρ) – E bố khá rộng trong toàn bộ vùng điện trường khảo sát. Sự khác biệt này xuất hiện không chỉ trong vùng đánh thủng mà còn trong vùng tiền đánh thủng. Đặc biệt, các mẫu có điện cực không đồng kích thước như D3.16 và D6.16 có sự lệch đáng kể so với các mẫu điện cực đồng đều. Kết quả này cho thấy việc sử dụng trung bình cộng của hai đường kính điện cực chưa phản ánh chính xác diện tích dẫn điện thực tế trong hệ điện cực bất đối xứng. Nguyên nhân của hiện tượng trên là do trong hệ điện cực có kích thước khác nhau, dòng điện không truyền đồng đều theo tiết diện hình trụ mà có xu hướng lan truyền theo dạng hình nón cụt. Khi diện tích điện cực bị đánh giá chưa phù hợp, mật độ dòng điện sẽ bị sai lệch, kéo theo sự thay đổi trực tiếp của điện trở suất tính toán. Vì điện trở suất tỉ lệ nghịch với mật độ dòng điện nên sai số của diện tích điện cực càng lớn thì sai lệch của đường cong Log(ρ) – E càng rõ rệt.

Khi áp dụng phương pháp 2, các đường cong điện trở suất bắt đầu có xu hướng hội tụ tốt hơn so với phương pháp 1. Điều này cho thấy trung bình nhân hình học mô tả hợp lý hơn hình học dẫn điện trong hệ điện cực dạng hình nón cụt. Tuy nhiên, mặc dù mức độ phân tán đã giảm đáng kể, vùng đánh thủng của các đường cong vẫn chưa hoàn toàn chồng khít lên nhau, đặc biệt đối với các mẫu có chênh lệch lớn giữa hai điện cực.

Kết quả tốt nhất thu được khi áp dụng phương pháp 3, các đường cong Log(ρ) – E trong vùng đánh thủng gần như chồng khít lên nhau đối với tất cả các mẫu khảo sát. Kết quả này cho thấy phương pháp 3 cho phép xác định diện tích dẫn điện hiệu dụng phù hợp nhất đối với hệ varistor ZnO trong nghiên cứu này.

Sự hội tụ của các đường cong điện trở suất trong vùng đánh thủng có ý nghĩa quan trọng về mặt vật lý. Trong vùng điện trường cao, quá trình phá vỡ rào thế biên hạt xảy ra mạnh mẽ, dẫn đến dòng dẫn nội khối (bulk current) trở thành thành phần chiếm ưu thế. Khi đó, đặc tính dẫn điện chủ yếu phụ thuộc vào bản chất vật liệu và trạng thái biên hạt thay vì phụ thuộc vào hình học điện cực. Vì tất cả các mẫu trong nghiên cứu được chế tạo từ cùng một hệ vật liệu và cùng điều kiện công nghệ nên các đường cong điện trở suất trong vùng đánh thủng về nguyên tắc phải có xu hướng

tương tự nhau. Do đó, sự hội tụ tốt của các đường cong khi sử dụng phương pháp 3 cho thấy diện tích điện cực hiệu dụng đã được xác định gần đúng với giá trị thực tế.

Mặc dù vậy, trong vùng điện trường thấp vẫn tồn tại sự phân tán nhất định giữa các đường cong điện trở suất, ngay cả khi áp dụng phương pháp 3. Hiện tượng này liên quan đến sự khác biệt của dòng dẫn bề mặt giữa các mẫu có cấu hình điện cực khác nhau. Trong vùng tiền đánh thủng, dòng điện tổng cộng của varistor bao gồm:dòng dẫn nội khối; dòng dẫn bề mặt.

Khi điện trường còn thấp, dòng dẫn nội khối có giá trị nhỏ nên ảnh hưởng của dòng dẫn bề mặt trở nên đáng kể hơn. Dòng dẫn bề mặt phụ thuộc mạnh vào chiều dài đường rò ($C_L$) và hình học điện cực của mẫu. Vì vậy, mặc dù diện tích điện cực đã được hiệu chỉnh phù hợp, các mẫu có chiều dài đường rò khác nhau vẫn có thể xuất hiện sự sai khác về điện trở suất trong vùng tiền đánh thủng. Ngược lại, trong vùng điện trường cao, khi quá trình đánh thủng nội khối xảy ra, dòng dẫn nội khối tăng mạnh và nhanh chóng trở thành thành phần chiếm ưu thế. Khi đó, ảnh hưởng của dòng dẫn bề mặt trở nên không đáng kể, dẫn đến sự hội tụ của các đường cong Log(ρ) – E. Điều này cũng giải thích vì sao phương pháp 3 cho kết quả đặc biệt tốt trong vùng đánh thủng của các mẫu varistor.

Như vậy, kết quả khảo sát đặc trưng Log(ρ) – E cho thấy phương pháp xác định diện tích điện cực có ảnh hưởng rõ rệt đến việc đánh giá điện trở suất của hệ varistor ZnO. Trong ba phương pháp khảo sát, phương pháp kết hợp trung bình nhân hình học và hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường cho kết quả phù hợp nhất, thể hiện qua sự hội tụ tốt của các đường cong điện trở suất trong vùng đánh thủng. Kết quả này khẳng định rằng việc xét đến diện tích điện cực hiệu dụng là cần thiết nhằm nâng cao độ chính xác và độ tin cậy trong nghiên cứu cơ chế dẫn điện của vật liệu varistor ZnO.

Tóm tắt mục 3.1:

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp xác định diện tích điện cực hiệu dụng đến các đặc trưng điện của varistor ZnO, gồm $U_{1mA}$, $U_{10mA}$, hệ số phi tuyến α, đặc tuyến J - E và điện trở suất.

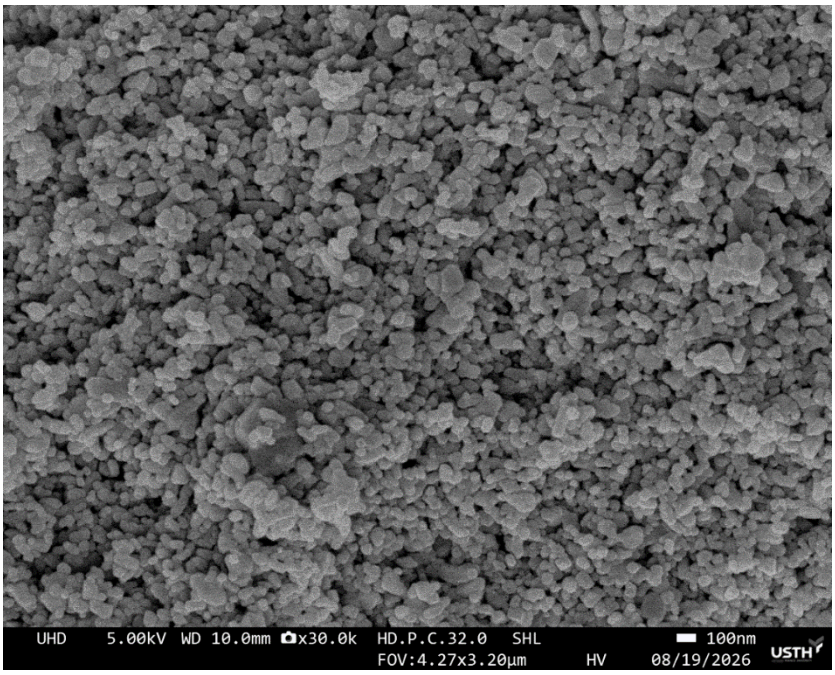
Kết quả so sánh ba phương pháp cho thấy trung bình nhân hình học có hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường cho độ hội tụ tốt nhất, đặc biệt đối với hệ điện cực không đồng kích thước. Phương pháp này cho kết quả tối ưu với độ tuyến tính cao, hệ số phi tuyến α ổn định và sự hội tụ tốt của các đường cong J − E, log(ρ) − E. Kết quả khẳng định hiệu ứng viền ảnh hưởng đáng kể đến phân bố dòng điện và diện tích dẫn điện hiệu dụng.

## 3.2. Ảnh hưởng của lực ép tạo viên varistor

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

Hình là ảnh SEM của mẫu varistor nano ZnO sau khi ép (trạng thái chưa nung) (Hình 3.4). Các hạt vật liệu phân bố tương đối đồng với kích thước hạt nhỏ khoảng

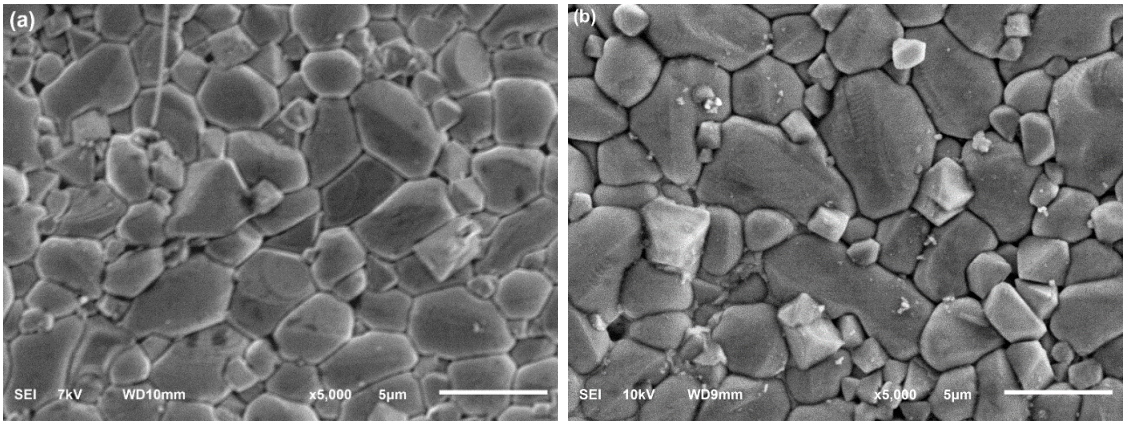
50–150 nm và khoảng cách giữa các hạt không lớn. Hình thái hạt chủ yếu có dạng gần cầu hoặc đa diện không đều, đặc trưng cho bột nano ZnO dạng tinh thể.



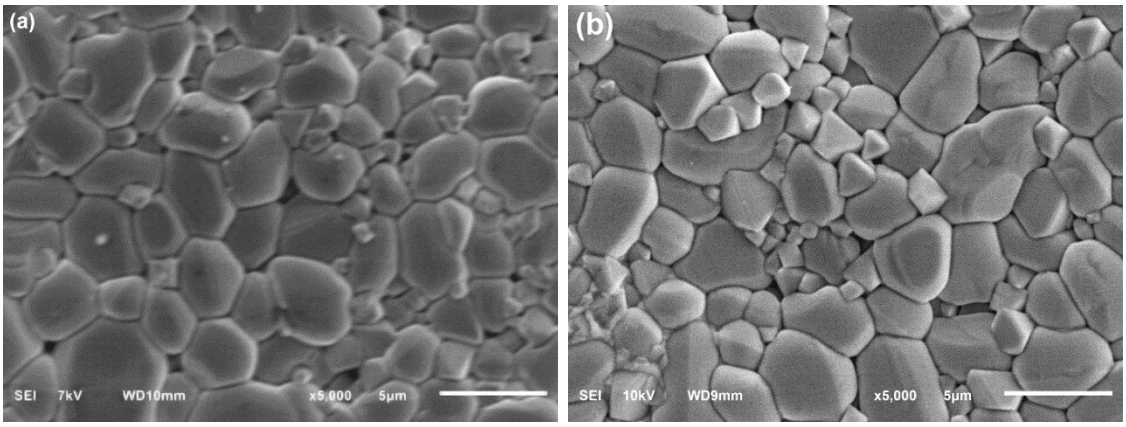

*Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu NanoP50 sau khi ép (chưa nung)*

Qua đây, ta có thể nhận thấy sự tiếp xúc tương đối tốt giữa các hạt ZnO và các hạt phụ gia, đồng thời không quan sát thấy các vùng phân tách hoặc tập trung phụ gia với kích thước lớn. Điều này cho thấy quá trình phối trộn và nghiền đã giúp phân tán khá đồng đều các thành phần trong phối liệu. Khi ép, các hạt được sắp xếp và liên kết cơ học với nhau, tạo thành một cấu trúc tương đối đặc chắc; tuy nhiên, vẫn còn tồn tại các lỗ rỗng nhỏ và khoảng trống giữa các hạt, đây là đặc điểm bình thường của mẫu chưa qua thiêu kết.

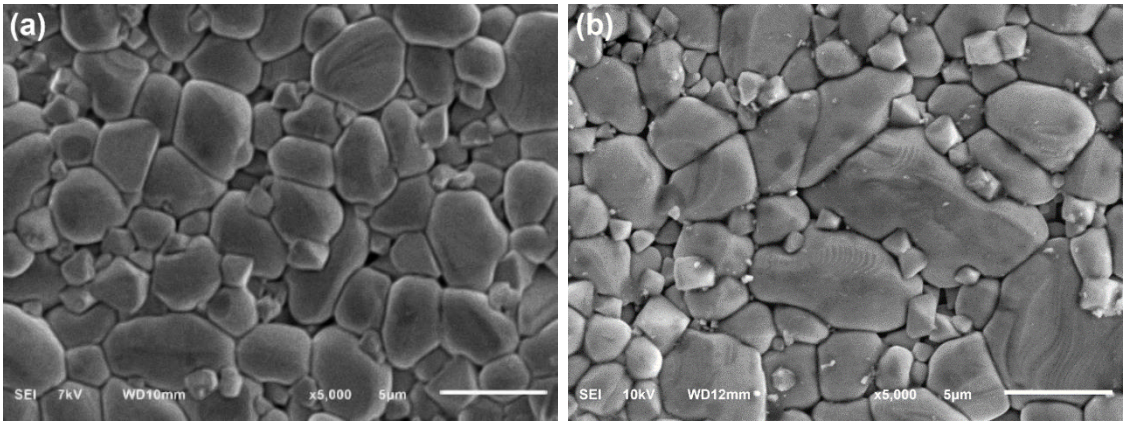
Hình 3.5 là các ảnh SEM mô tả hình thái bề mặt của mẫu gốm chế tạo từ vật liệu nano và µm được ép với các lực ép 50 - 150 MPa. Với lực ép tạo viên 50 MPa, các ảnh SEM ở Hình 3.5 cho thấy các hạt gốm còn khá rời rạc với khoảng cách giữa các hạt lớn. Sự kết dính giữa các hạt không cao, và vẫn còn nhiều khoảng trống, mật độ hạt thấp. Với lực ép 75 MPa, Hình 3.6 cho thấy các hạt gốm bắt đầu kết dính tốt hơn, khoảng cách giữa các hạt giảm và sự kết dính tăng lên. Với lực ép 100 MPa, Hình 3.7 cho thấy các hạt nén chặt hơn, lỗ hổng giảm đáng kể và sự kết dính giữa các hạt tốt hơn. Các hạt ZnO trở nên đồng nhất hơn, mật độ hạt cao hơn. Có thể thấy kích thước hạt của mẫu nano nhỏ hơn mẫu micro. Với lực ép 125 MPa đem lại kết quả nén tốt hơn, mật độ vật liệu cao và lỗ hổng gần như không xuất hiện rõ (Hình 3.8).




*Hình 3.5. Ảnh SEM bề mặt của mẫu: (a): varistor NanoP50 và (b): MicroP50.*

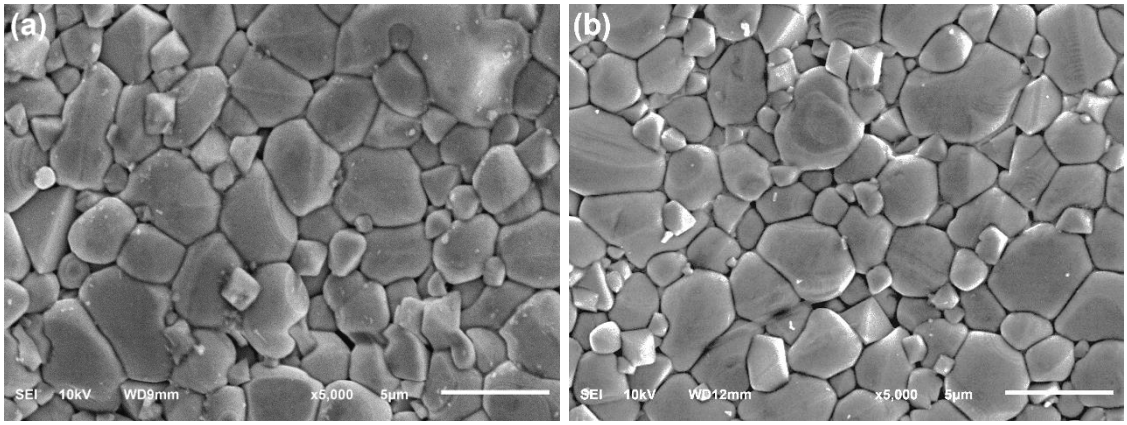



*Hình 3.6. Ảnh SEM bề mặt của mẫu: (a): varistor NanoP75 và (b): MicroP75.*

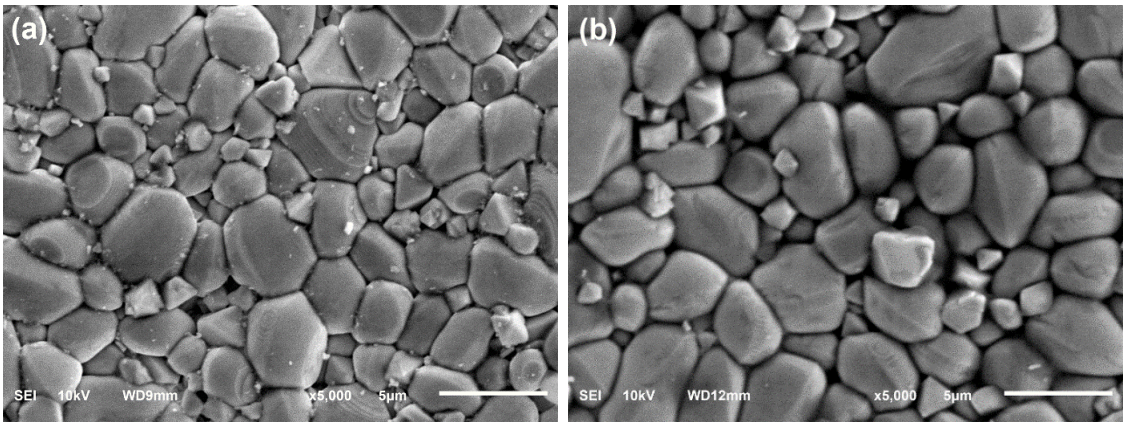



*Hình 3.7. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP100 và (b): MicroP100.*

Với lực ép 150 MPa (Hình 3.9), các hạt gốm nén rất chặt, lỗ hổng gần như không còn. Mật độ viên gốm cao. Tuy nhiên, khi lực ép quá cao có thể dẫn đến hỏng khuôn. Ta có thể thấy khi tăng lực ép từ 75 MPa đến 150 MPa mật độ và tính đồng nhất của cấu trúc vi mô của viên gốm tăng lên, lỗ hổng giảm.

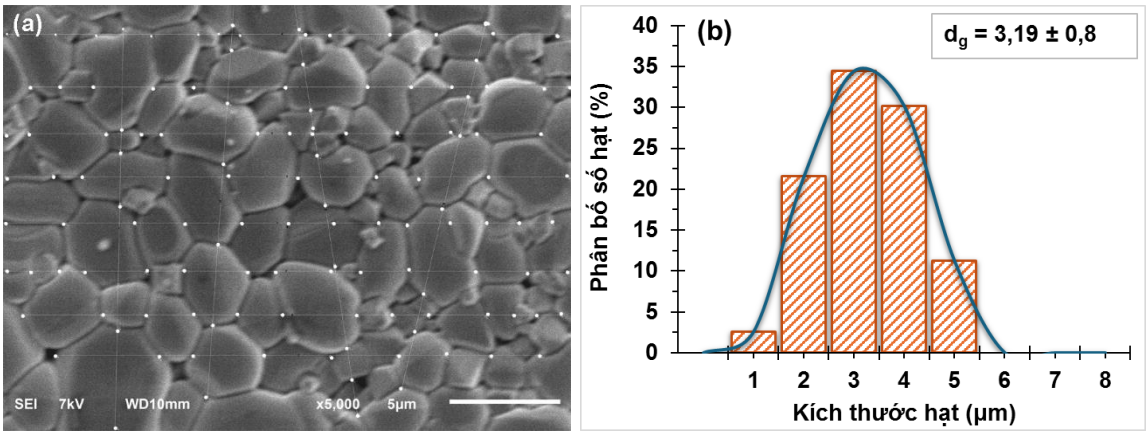



*Hình 3.8. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP125 và (b): MicroP125.*




*Hình 3.9. Ảnh SEM bề mặt của mẫu (a): varistor NanoP150 và (b): MicroP150.*

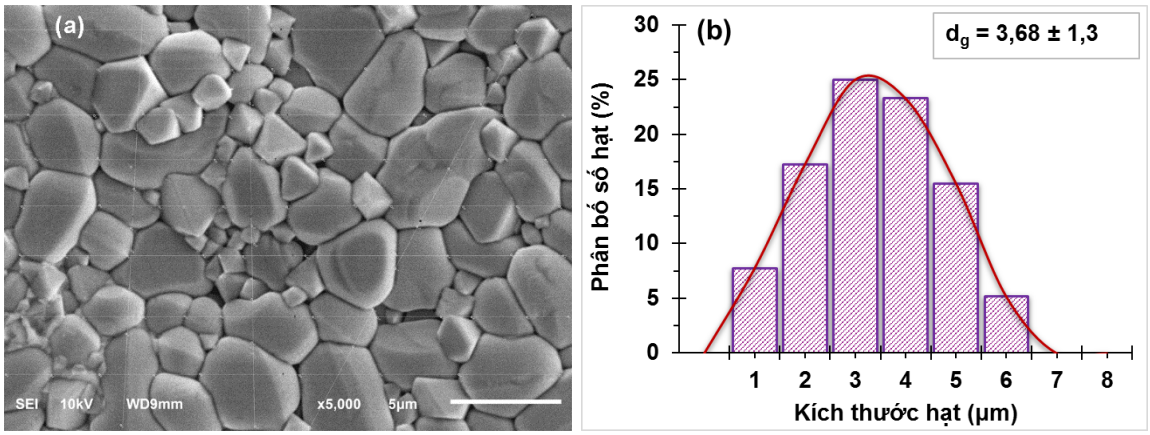
Sử dụng phương pháp đếm số giao điểm với đường thẳng cắt qua ảnh SEM, kích thước hạt trung bình của các mẫu varistor ZnO NanoP nhỏ hơn một chút so với các mẫu varistor ZnO MicroP. Hình 3.10 trình bày phân bố kích thước hạt của mẫu varistor ZnO NanoP, cho thấy kích thước hạt tập trung chủ yếu trong khoảng 2 - 4 μm, với giá trị trung bình 3,19 ± 0,8 μm.




*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.*

Trong khi đó, ở Hình 3.11b, phân bố kích thước hạt rộng hơn đáng kể, trải từ khoảng 1 - 6 µm với giá trị trung bình lớn hơn $d_{gb}$ = 3,68 ± 1,3 µm. Độ lệch chuẩn cao thể hiện sự không đồng đều rõ rệt hơn, nghĩa là trong hệ bột này tồn tại lượng đáng kể các hạt thô lẫn với các hạt mịn. Đường phân bố cũng có dạng dẹt và kéo dài hơn, phù hợp với nhận xét về độ phân tán kích thước lớn.

So sánh hai phổ phân bố kích thước hạt cho thấy mẫu varistor ZnO NanoP có sự kiểm soát kích thước hạt tốt hơn, tương ứng với khối lượng riêng khi ép tạo hình và đồng nhất vi cấu trúc sau nung cao hơn. Ngược lại, mẫu varistor ZnO MicroP có phân bố rộng, có thể làm tăng độ rỗng sau nung hoặc gây sai khác tính chất điện giữa các mẫu do sự không đồng nhất kích thước hạt.




*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.*

Kết quả khảo sát hình thái vi cấu trúc cho thấy lực ép đóng vai trò then chốt trong việc chi phối quá trình hình thành và phát triển cấu trúc của varistor ZnO. Ở lực ép thấp (50 MPa), các hạt gốm tồn tại rời rạc, khoảng cách giữa các hạt lớn, mức độ tiếp xúc kém và mật độ khối thấp, dẫn đến sự tồn tại đáng kể của lỗ rỗng trong cấu trúc. Khi tăng lực ép lên 50 - 75 MPa, các hạt bắt đầu sắp xếp lại gần nhau hơn, quá trình tiếp xúc và kết dính giữa các hạt được cải thiện, làm giảm đáng kể độ rỗng và tăng mật độ đóng gói. Đến khoảng 100 - 150 MPa, cấu trúc vi mô trở nên đặc khít hơn, lỗ rỗng gần như không còn.

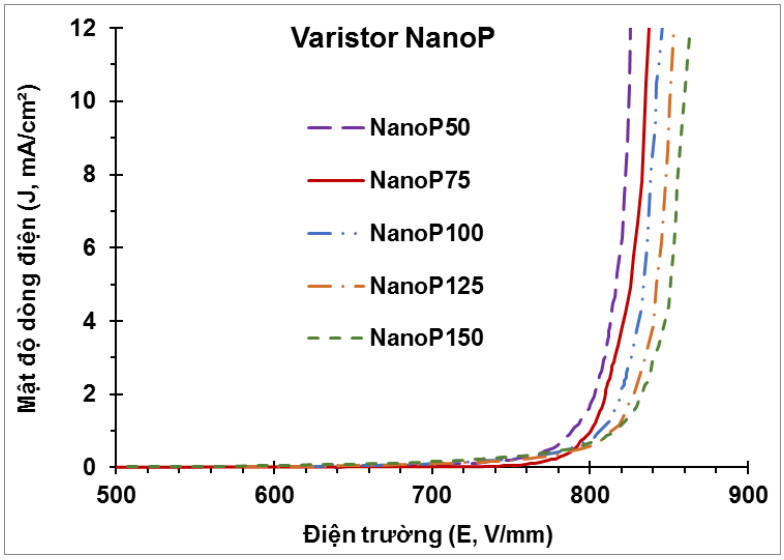
Bên cạnh đó, sự khác biệt giữa hệ bột nano và micro thể hiện rõ qua phân bố kích thước hạt và mức độ đồng nhất vi cấu trúc. Cụ thể, hệ nano ZnO có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn (khoảng 3,19 ± 0,8 µm) và phân bố hẹp, cho thấy khả năng kiểm soát tốt quá trình phát triển hạt trong quá trình nung. Điều này góp phần tạo nên cấu trúc đồng nhất, mật độ cao và giảm thiểu sự hình thành khuyết tật vi mô [45, 51]. Ngược lại, hệ micro ZnO có phân bố kích thước hạt rộng hơn (1 - 6 µm, trung bình 3,68 ± 1,3 µm), phản ánh sự không đồng đều về kích thước hạt, dẫn đến khả năng tồn tại các vùng lỗ rỗng sau thiêu kết và làm suy giảm tính đồng nhất của vật liệu. Từ góc

độ vật lý vật liệu điện tử, sự đồng nhất vi cấu trúc và kiểm soát kích thước hạt là yếu tố quan trọng quyết định đến tính chất điện phi tuyến của varistor, đặc biệt thông qua mật độ và đặc trưng của các biên hạt [23, 51]. Do đó, việc sử dụng bột nano kết hợp với lực ép tối ưu không chỉ cải thiện vi cấu trúc mà còn là cơ sở để nâng cao hiệu suất làm việc và độ ổn định của varistor ZnO trong các ứng dụng bảo vệ quá điện áp.

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

Hình 3.12 là các đường đặc trưng Vôn-Ampe (dưới dạng điện trường và mật độ dòng điện, E - J) của các mẫu varistor dùng nanoZnO được ép tạo viên với các lực ép khác nhau. Bảng 3.3 trình bày các kết quả xác định các tính chất điện của các mẫu varistor NanoP. Từ Hình 3.12 và Bảng 3.3, có thể nhận xét như sau: Điện trường $E_{1mA}$ có xu hướng tăng dần từ khoảng 788 V/mm ở lực ép tạo viên 50 MPa lên giá trị 816 V/mm ở lực ép 150 MPa. Sự tăng lên nhẹ dần này có thể do sự thay đổi trong cấu trúc vi mô khi lực ép tăng, ảnh hưởng đến khả năng chịu đựng điện áp của vật liệu. Việc tăng nhẹ điện trường $E_{1mA}$ ở mức lực ép 150 MPa có thể do sự tăng mức độ chặt khít hạt ở trạng thái sống (chưa nung), làm giảm khả năng phát triển kích thước hạt gốm. Xu hướng tương tự cũng diễn ra với điện trường ngưỡng $E_s$, bởi vì $E_s$ được xác định bằng $2/3E_{1mA}$. Các giá trị $E_s$ tăng từ khoảng 591 V/mm đến 612 V/mm khi sử dụng lực ép tạo viên từ 50 - 150 MPa.

Mật độ dòng $J_L$ của các mẫu varistor đều nhỏ và nằm trong khoảng 1,3 - 4,2 μA/cm² và đạt được giá trị thấp nhất ở lực ép tạo viên là 75 MPa. Sự nén ép mạnh hơn 75MPa có thể dẫn đến việc giảm khoảng trống giữa các hạt, tăng khả năng dẫn điện của vật liệu.




*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.*

Hệ số phi tuyến α dao động trong khoảng từ 44,3 đến 54,2 phản ánh đặc tính phi tuyến của vật liệu varistor trên cơ sở nano ZnO. Ở lực ép 75 MPa, hệ số α đạt giá trị

cao nhất là 54,2 cho thấy sự cải thiện đặc tính phi tuyến của vật liệu ở các mức lực ép khác nhau. Điều này cho thấy sự thay đổi về hệ số α có thể phụ thuộc vào cấu trúc vi mô và mức độ ép tạo viên.

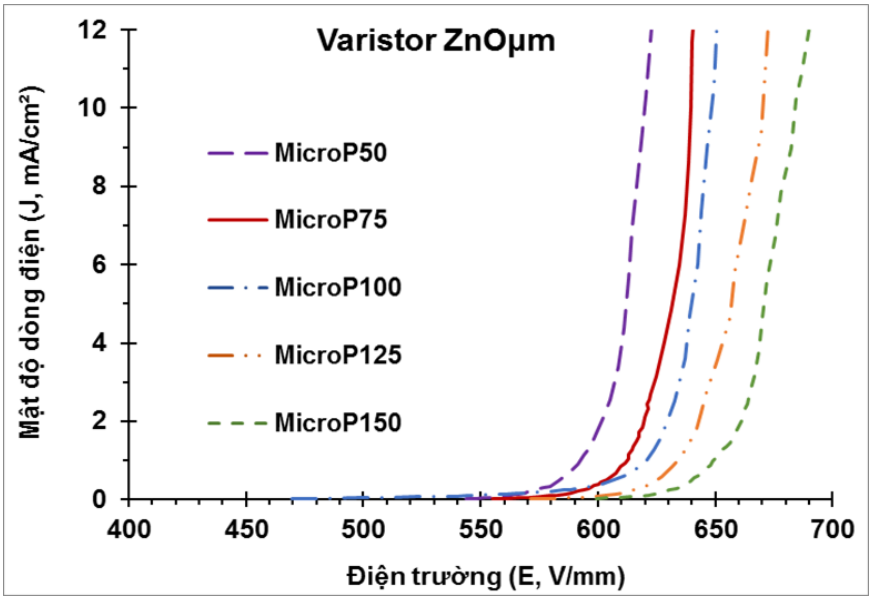
*Bảng 3.3. Các tính chất điện của các mẫu varistor NanoP*

| Tên mẫu | $E_{1mA}$ (V/mm) | $E_s$ (V/mm) | $J_L$ ($\mu A/cm^2$) | α |
|---|---|---|---|---|
| NanoP50 | 788 ± 1,5 | 591 ± 1.2 | 2,1 ± 0,02 | 51,6 ± 0,5 |
| NanoP75 | 800 ± 1,8 | 600 ± 1,5 | 1,3 ± 0,01 | 54,2 ± 0,6 |
| NanoP100 | 806 ± 1,6 | 604 ± 1,5 | 3,8 ± 0,02 | 53,2 ± 0,6 |
| NanoP125 | 813 ± 1,8 | 610 ± 1,6 | 3,7 ± 0,02 | 51,3 ± 0,5 |
| NanoP150 | 816 ± 1,9 | 612 ± 1,6 | 4,2 ± 0,02 | 44,3 ± 0,3 |

Từ kết quả trên ta có thể thấy rằng lực ép cũng có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất điện của mẫu varistor trên cơ sở nano ZnO. Mật độ dòng $J_L$ đạt giá trị nhỏ nhất (1,3 $\mu A/cm^2$) và hệ số phi tuyến α cao nhất (54,2) khi sử dụng lực ép tạo viên thích hợp là 75 MPa. Tuy vậy, lực ép tạo viên có thể được thực hiện ở trong khoảng từ 75 - 100 MPa đều thu được giá trị $\alpha > 50$.

Hình 3.13 là các đường đặc trưng Vôn-Ampe (E - J) của các mẫu varistor MicroP được ép tạo viên với các lực ép khác nhau. Bảng 3.4 trình bày các kết quả xác định các tính chất điện của các mẫu varistor MicroP. Từ Hình 3.13 và Bảng 3.4 có thể nhận xét như sau:

So với mẫu varistor MicroP, điện trường ngưỡng $E_s$ và điện trường $E_{1mA}$ của các mẫu varistor NanoP đều cao hơn từ 25 - 33%. Mật độ dòng $J_L$ của các mẫu varistor MicroP đều nhỏ và nằm trong khoảng 1,3 – 2,9 $\mu A/cm^2$ và đạt được giá trị thấp nhất ở lực ép tạo viên là 75 MPa. Sự nén ép mạnh hơn 50MPa có thể dẫn đến việc giảm khoảng trống giữa các hạt, tăng khả năng dẫn điện của vật liệu.



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

| Tên mẫu | $E_{1mA}$ (V/mm) | $E_s$ (V/mm) | $J_L$ ($\mu A/cm^2$) | α |
|---|---|---|---|---|
| MicroP50 | 592 ± 1,3 | 444 ± 1,0 | 2,3 ± 0,02 | 51,1 ± 0,5 |
| MicroP75 | 612 ± 1,4 | 459 ± 1,0 | 1,3 ± 0,01 | 53,1 ± 0,6 |
| MicroP100 | 620 ± 1,5 | 465 ± 1,1 | 1,6 ± 0,01 | 52,8 ± 0,5 |
| MicroP125 | 634 ± 1,5 | 475 ± 1,1 | 2,2 ± 0,02 | 44,1 ± 0,2 |
| MicroP150 | 649 ± 1,7 | 487 ± 1,2 | 2,9 ± 0,02 | 41,5 ± 0,2 |

Hệ số phi tuyến α dao động trong khoảng từ 41,5 đến 53,1 phản ánh đặc tính phi tuyến của vật liệu varistor trên cơ sở micro ZnO. Ở lực ép 75 MPa, hệ số α đạt giá trị cao nhất là 53,1 cho thấy sự cải thiện trong đặc tính phi tuyến của vật liệu, trong khi ở các mức lực ép khác, giá trị này tương đối ổn định. Điều này cho thấy sự thay đổi về hệ số α có thể phụ thuộc vào cấu trúc vi mô và mức độ ép tạo viên.

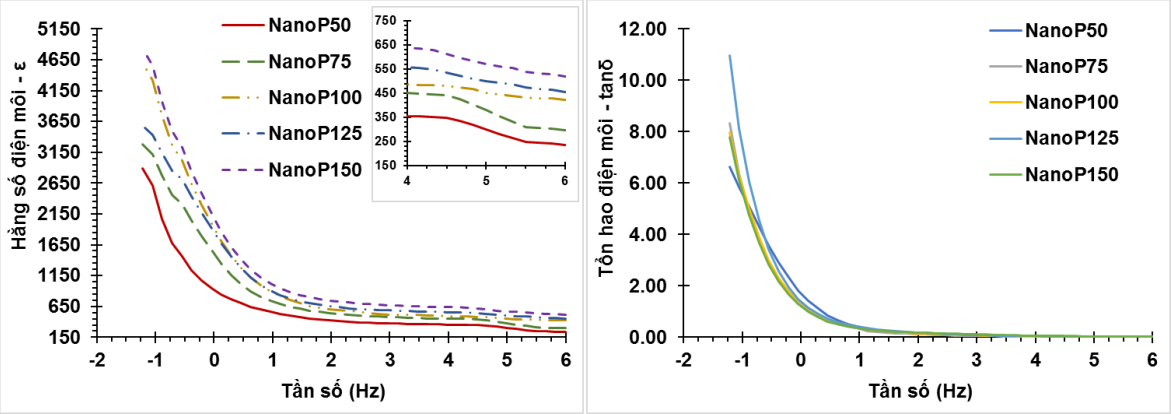
Từ kết quả trên ta có thể thấy rằng lực ép cũng có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất điện của mẫu varistor trên cơ sở micro ZnO. Mật độ dòng $J_L$ đạt giá trị nhỏ nhất (1,3 $\mu A/cm^2$ ) và hệ số phi tuyến α cao nhất (53,1) khi sử dụng lực ép tạo viên thích hợp là 75 MPa. Việc tăng thêm lực ép là không cần thiết thậm chí có thể làm giảm tính phi tuyến của vật liệu gốm. Tuy vậy, có thể nhận xét rằng, lực ép tạo viên đạt đặc tính tốt nhất có thể được thực hiện ở trong khoảng từ 75 - 100 MPa. Điện trường ngưỡng $E_s$ tăng khi lực áp tăng. Lực ép hoàn toàn có thể tăng thêm nhưng không cần thiết.

### *3.2.3. Tính chất điện môi của hệ varistor ZnO NanoP*

Đồ thị Hình 3.14 cho thấy sự phụ thuộc của hằng số điện môi ($\varepsilon'$ ) và tổn hao điện môi (tanδ) theo tần số của các mẫu varistor NanoP dưới các mức lực ép khác nhau. Đồ thị phản ánh rõ bản chất vật lý của quá trình phân cực trong vật liệu điện môi không đồng nhất. Ở vùng tần số thấp, $\varepsilon'$ đạt giá trị rất lớn. Đặc biệt, mẫu NanoP150 cho thấy sự chi phối mạnh của các cơ chế phân cực chậm, chủ yếu là phân cực không gian (Maxwell–Wagner–Sillars) [93, 94]. Trong cơ chế này, điện tích bị tích tụ tại các biên pha, biên hạt hoặc khuyết tật trong cấu trúc nano, làm tăng đáng kể khả năng tích trữ điện tích của vật liệu [95]. Giá trị $\varepsilon'$ tăng dần từ NanoP50 đến NanoP150, điều này cho thấy rằng khi tăng hàm lượng pha hoặc mức độ cấu trúc nano, số lượng giao

diện và bẫy điện tích cũng tăng lên, từ đó làm tăng cường hiệu ứng phân cực giao diện, dẫn đến giá trị hằng số điện môi cao hơn .

Tuy nhiên, khi tần số tăng, ε′ giảm nhanh trong khoảng tần số thấp đến trung bình và sau đó tiến tới trạng thái gần như bão hòa ở tần số cao. Nguyên nhân là do các cơ chế phân cực chậm không còn theo kịp sự biến thiên nhanh của điện trường ngoài. Cụ thể, các lưỡng cực không kịp định hướng lại, còn điện tích không đủ thời gian để dịch chuyển và tích tụ tại các giao diện. Khi đó, chỉ còn các cơ chế phân cực nhanh hơn như phân cực điện tử và ion đóng góp, dẫn đến giá trị ε′ thấp và ít phụ thuộc vào cấu trúc vi mô hơn. Điều này cũng giải thích vì sao sự khác biệt giữa các mẫu gần như bị thu hẹp ở vùng tần số cao.




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

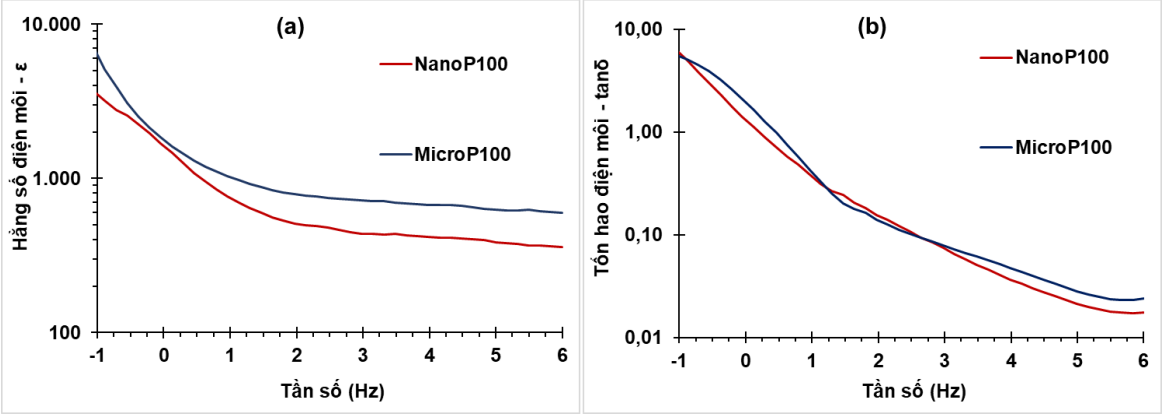
Song song với đó, đồ thị tổn hao điện môi (tanδ) thể hiện mức độ tiêu tán năng lượng trong vật liệu khi chịu tác dụng của điện trường xoay chiều. Ở tần số thấp, tanδ có giá trị rất lớn, chứng tỏ tồn tại đáng kể các quá trình không đàn hồi như dẫn điện vi mô và sự dịch chuyển của điện tích tự do hoặc bị bẫy. Những điện tích này khi dao động dưới điện trường sẽ va chạm và mất năng lượng dưới dạng nhiệt, gây ra tổn hao cao. Một số mẫu như NanoP125 có giá trị tanδ lớn hơn ở vùng này, cho thấy khả năng tồn tại nhiều đường dẫn dẫn điện hoặc mật độ khuyết tật cao hơn.

Khi tần số tăng, tanδ giảm mạnh và tiến gần về 0, phản ánh sự suy giảm của tổn hao dẫn điện. Lúc này, điện tích không còn đủ thời gian để dịch chuyển theo điện trường, làm giảm đáng kể quá trình tiêu tán năng lượng. Đồng thời, các cơ chế phân cực cũng dần chuyển sang dạng đàn hồi hơn, nên năng lượng được tích trữ rồi hoàn trả lại thay vì bị tiêu hao. Sự hội tụ của các đường cong tanδ ở tần số cao cho thấy tổn hao nội tại của các mẫu trở nên tương đương, ít phụ thuộc vào cấu trúc vi mô.

Xét tổng thể, hai đồ thị có mối liên hệ chặt chẽ: vùng tần số thấp được đặc trưng bởi ε′ cao đi kèm tanδ lớn do cùng chịu ảnh hưởng của phân cực không gian và dẫn điện, trong khi vùng tần số cao có ε′ thấp và tanδ nhỏ, phù hợp với các cơ chế phân cực nội tại nhanh và ít tổn hao. Điều này mang ý nghĩa quan trọng trong ứng dụng: vật liệu có ε′ lớn ở tần số thấp thích hợp cho các hệ lưu trữ điện tích nhưng không tối

ưu cho thiết bị yêu cầu hiệu suất cao do tổn hao lớn; ngược lại, ở tần số cao, sự ổn định của ε′ và tanδ nhỏ làm cho vật liệu phù hợp hơn cho các ứng dụng điện tử cao tần và cách điện. Như vậy, đặc trưng điện môi của hệ NanoP phản ánh rõ sự cạnh tranh giữa khả năng phân cực và tổn hao năng lượng, đồng thời cho thấy vai trò quan trọng của cấu trúc nano và giao diện trong việc điều khiển tính chất điện môi.

Hình 3.15 trình bày sự phụ thuộc của hằng số điện môi ε′ và tổn hao điện môi tanδ theo tần số của các mẫu varistor NanoP100 và MicroP100 dưới lực ép 100 MPa, qua đó làm rõ ảnh hưởng của kích thước cấu trúc đến cơ chế phân cực và tiêu tán năng lượng. Trước hết, ở đồ thị Hình 3.15a, có thể quan sát thấy hằng số điện môi ε′ của cả hai mẫu đều giảm mạnh khi tần số tăng từ vùng thấp ($10^{-1}$ Hz) đến vùng cao ($10^{6}$ Hz). Tại tần số rất thấp (~$10^{-1}$ Hz), ε′ của mẫu MicroP100 đạt giá trị rất lớn, xấp xỉ $10^{4}$, trong khi mẫu NanoP100 chỉ khoảng (4 - 5)×$10^{3}$. Giá trị cao bất thường này là hệ quả của phân cực không gian (Maxwell–Wagner–Sillars), trong đó điện tích bị tích tụ tại các biên pha, biên hạt hoặc các vùng không đồng nhất trong vật liệu. Kích thước hạt lớn hơn của hệ micro tạo điều kiện hình thành các vùng phân cách rõ rệt hơn, làm tăng khả năng tích tụ điện tích và do đó làm tăng ε′ so với hệ nano.




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

Khi tần số tăng lên khoảng 1 - $10^{1}$ Hz, ε′ giảm nhanh xuống còn khoảng 700 - 900 đối với mẫu MicroP100 và 500 - 600 đối với mẫu NanoP100. Sự suy giảm mạnh này phản ánh việc các cơ chế phân cực chậm, đặc biệt là phân cực không gian và phân cực định hướng, không còn theo kịp sự biến thiên của điện trường ngoài. Điện tích không đủ thời gian để dịch chuyển và tích tụ tại các giao diện, dẫn đến đóng góp của chúng vào ε′ giảm đáng kể. Khi tiếp tục tăng tần số lên vùng cao ($10^{3}$ - $10^{6}$ Hz), ε′ giảm chậm hơn và tiến tới giá trị gần bão hòa, khoảng 600 - 700 đối với mẫu MicroP100 và 300 - 400 đối với mẫu NanoP100. Trong vùng này, các cơ chế phân cực nhanh như phân cực điện tử và ion chiếm ưu thế, vốn ít phụ thuộc vào cấu trúc vi mô, do đó khoảng cách giữa hai mẫu tuy vẫn tồn tại nhưng không còn quá lớn như ở tần số thấp.

Trong đồ thị Hình 3.15b, tổn hao điện môi tanδ cũng thể hiện sự phụ thuộc mạnh vào tần số theo thang log. Ở vùng tần số thấp (~$10^{-1}$ Hz), tanδ của cả hai mẫu đều lớn, khoảng 9 - 10, cho thấy sự tồn tại mạnh của các quá trình tiêu tán năng lượng liên quan đến dẫn điện vi mô và phân cực không gian. Trong vùng này, điện tích có thể di chuyển qua các biên hạt hoặc thông qua các mức bẫy năng lượng, gây ra tổn hao dưới dạng nhiệt. Đáng chú ý, mẫu NanoP100 có xu hướng có tanδ hơi cao hơn mẫu MicroP100 ở tần số rất thấp, điều này cho thấy hệ nano có thể có mật độ khuyết tật hoặc đường dẫn dẫn điện vi mô lớn hơn, mặc dù ε′ của nó thấp hơn.

Khi tần số tăng lên khoảng $10^0$ - $10^1$ Hz, tanδ giảm nhanh xuống khoảng 0,5 - 1, tức là giảm hơn một bậc độ lớn. Điều này phản ánh sự suy giảm của tổn hao dẫn điện khi điện tích không còn theo kịp điện trường. Ở vùng tần số cao hơn ($10^3$ - $10^6$ Hz), tanδ tiếp tục giảm và tiến tới giá trị rất nhỏ cho thấy vật liệu gần như không còn tiêu tán năng lượng đáng kể và tiến gần đến hành vi của điện môi lý tưởng. Trong vùng này, sự khác biệt giữa hai mẫu là không đáng kể, mặc dù NanoP100 có xu hướng đạt tanδ thấp hơn một chút, điều này có lợi cho các ứng dụng cao tần.

Tóm lại, kết quả phân tích cho thấy rõ bản chất đa thang của quá trình điện môi: vùng tần số thấp ($10^{-1}$ - $10^0$ Hz) bị chi phối bởi phân cực không gian với ε′ rất cao và tanδ lớn; vùng trung gian ($10^0$ - $10^0$ Hz) là khu vực chuyển tiếp, nơi các cơ chế phân cực dần mất khả năng đáp ứng; và vùng tần số cao (≥$10^3$ Hz) chủ yếu do phân cực nội tại nhanh quyết định, với ε′ thấp và tanδ nhỏ. Sự khác biệt giữa mẫu MicroP100 và NanoP100 phản ánh vai trò của kích thước cấu trúc: hệ micro cho phép tích tụ điện tích mạnh hơn nên có ε′ cao hơn, trong khi hệ nano có xu hướng giảm tổn hao tốt hơn ở tần số cao.

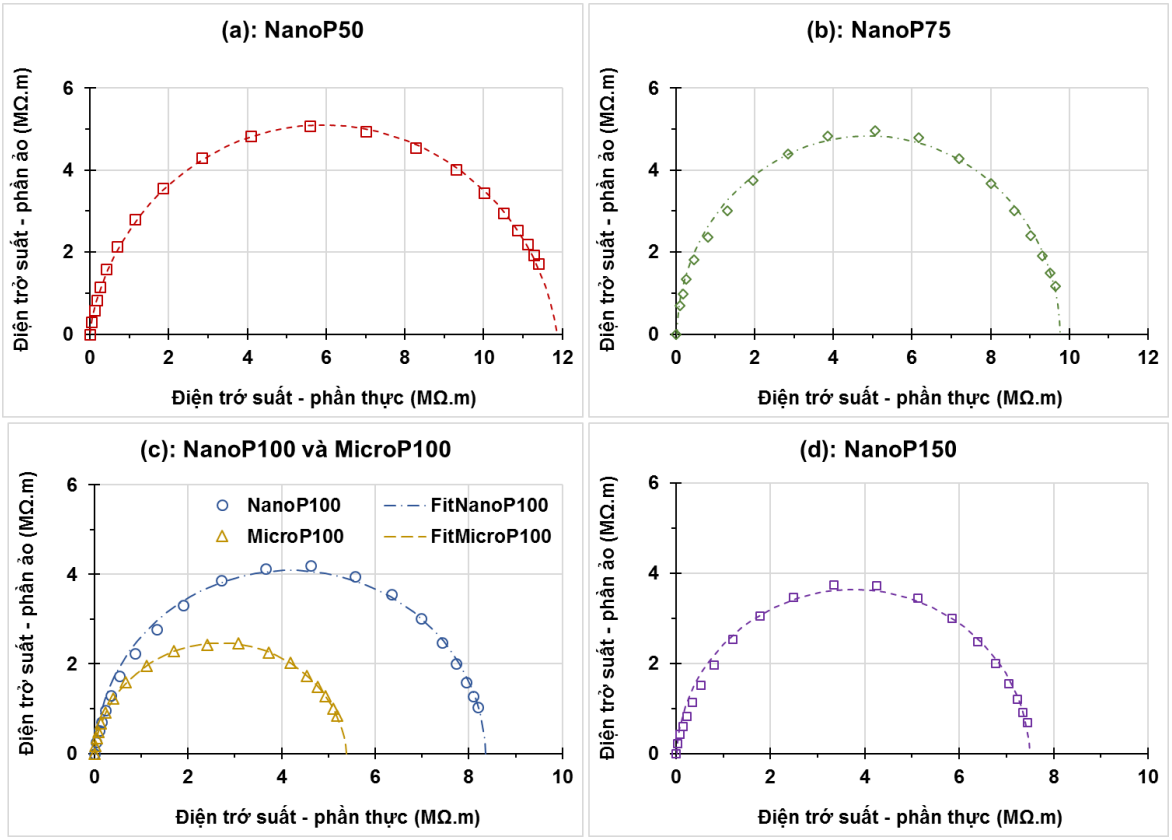
Như vậy, kết quả không chỉ làm rõ cơ chế phân cực theo tần số mà còn cho thấy việc điều chỉnh kích thước hạt là một yếu tố quan trọng để tối ưu hóa đồng thời hằng số điện môi và tổn hao điện môi. Điều này có ý nghĩa thực tiễn trong việc thiết kế vật liệu cho các ứng dụng cụ thể, từ tụ điện lưu trữ năng lượng ở tần số thấp đến các linh kiện điện tử hoạt động ổn định ở dải tần số cao.

Bảng 3.5 mô tả kết quả tính toán điện trở suất phức và Hình 3.16 là các Giản đồ điện trở suất phức Cole-Cole của các mẫu varistor NanoP. Giản đồ Cole–Cole (ρ″–ρ′) của các mẫu cho thấy tất cả đều xuất hiện một cung bán nguyệt đặc trưng, có thể mô tả tốt bằng mạch tương đương dạng [$R_g$ nối tiếp ($R_{gb}$ // $C_{gb}$)], trong đó $R_g$ là điện trở trong hạt, còn $R_{gb}$ và $C_{gb}$ đặc trưng cho quá trình phân cực.

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

| **Tên mẫu** | **$R_o$ (Ω)** | **Điện trở suất nội hạt $\rho'_0$ (Ω.m)** | **$R_{gb}$ (MΩ)** | **Điện trở suất biên hạt $\rho'_{gb}$ (MΩ.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 |




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

Khi tăng lực ép từ 50 MPa đến 150 MPa, bán kính cung tổng trở giảm rõ rệt, đồng nghĩa với giá trị của điện trở suất biên hạt $\rho'_{gb}$ cũng như điện trở biên hạt $R_{gb}$ giảm. Điều này phù hợp với số liệu định lượng khi $\rho'_{gb}$ giảm mạnh từ khoảng 11,87 MΩ.m (NanoP50) xuống còn khoảng 7,49 MΩ.m ở các mẫu lực ép cao hơn, phản ánh sự cải thiện tiếp xúc hạt, giảm độ xốp và làm mỏng lớp biên hạt dẫn đến giảm thế chắn. Ngược lại, điện trở trong hạt $\rho'_o$ biến thiên không đơn điệu (0,22 → 0,19 → 0,06 → 0,182 Ω.m), cho thấy thành phần này ít phụ thuộc trực tiếp vào lực ép mà nhạy với vi cấu trúc nội tại như kích thước hạt hoặc mức độ kết khối. Đáng chú ý, mẫu NanoP100 thể hiện sự cân bằng tối ưu khi đồng thời đạt giá trị ρ′o thấp nhất (0,06 Ω.m) và ρ′gb giảm đáng kể (8,35 MΩ.m), tương ứng với cung bán nguyệt tương đối lý tưởng. Khi tiếp tục tăng lực ép (NanoP125 - NanoP150), giá trị $\rho'_{gb}$ giảm nhẹ, cung Cole–Cole có xu hướng thu hẹp hơn. Như vậy, có thể kết luận rằng lực ép khoảng 75 - 100 MPa là tối ưu cho hệ varistor này, đảm bảo mật độ cao, tiếp xúc hạt tốt và đặc trưng điện gần lý tưởng, trong khi lực ép cao hơn không mang lại cải thiện đáng kể mà chỉ làm tiêu tốn thêm thời gian khi chế tạo.

Qua nghiên cứu ảnh hưởng của lực ép tạo viên đến vi cấu trúc, đặc trưng I - V và hệ số α của các hệ varistor nano ZnO và micro ZnO ta thấy: Lực ép tối ưu của mẫu varistor ZnO NanoP và mẫu varistor ZnO MicroP trong khoảng 75 – 100 Mpa. Các mẫu varistor NanoP có điện áp ngưỡng và hệ số phi tuyến cao hơn so với mẫu varistor MicroP ở cùng điều kiện chế tạo như nhau.

Tóm tắt mục 3.2:

Đã xác định lực ép tạo viên ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc, độ bền cơ học và đặc tính điện của varistor ZnO. Khi tăng lực ép, độ đặc khít và tính đồng nhất của vật liệu tăng, độ rỗng giảm, qua đó cải thiện độ cứng và đặc tính phi tuyến.

Ở lực ép quá cao, mặc dù độ cứng tiếp tục tăng nhưng tính phi tuyến có xu hướng giảm do sự thay đổi đặc trưng biên hạt và khả năng dẫn điện tăng. Hệ nano ZnO cho vi cấu trúc đồng đều và đặc tính điện tốt hơn hệ micro ZnO.

Từ các đặc trưng vi cấu trúc, độ cứng, I–V, hệ số phi tuyến α và phổ tổng trở, xác định lực ép tối ưu khoảng 100 MPa cho cả hai hệ nano và micro ZnO, đảm bảo sự cân bằng giữa độ đặc khít, cơ tính và đặc tính phi tuyến.

### 3.3. Tính chất của varistor sử dụng ZnO dạng tấm

Trong nghiên cứu vật liệu varistor ZnO, kích thước và hình thái của bột ZnO ban đầu có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình thiêu kết, sự phát triển hạt, trạng thái biên hạt và đặc tính điện của vật liệu [95, 96]. Các varistor ZnO truyền thống thường sử dụng ZnO kích thước micromet, tuy nhiên loại vật liệu này thường gặp hạn chế về độ đồng đều vi cấu trúc và khả năng kiểm soát kích thước hạt trong quá trình thiêu kết. Sự phát triển của công nghệ tổng hợp nano vật liệu đã mở ra khả năng sử dụng ZnO kích thước nano nhằm cải thiện tính chất điện của varistor với kích thước nhỏ và diện tích bề mặt riêng lớn [27, 97], ZnO nano có khả năng tăng mức độ phân bố đồng đều của các phụ gia, thúc đẩy quá trình đặc khít và tạo hệ biên hạt đồng nhất hơn so với ZnO micromet. đặc biệt, ZnO nano dạng tấm (nanoplate) với chiều dày rất nhỏ được kỳ vọng có thể làm tăng mật độ biên hạt trên đơn vị chiều dài, từ đó nâng cao điện trường đánh thủng và tính phi tuyến của vật liệu [22]. Tuy nhiên, ảnh hưởng thực sự của ZnO nano dạng tấm đến vi cấu trúc và tính chất điện của varistor ZnO vẫn cần được làm rõ thông qua việc so sánh trực tiếp với hệ vật liệu sử dụng ZnO micromet trong cùng điều kiện chế tạo. việc đánh giá này có ý nghĩa quan trọng nhằm xác định ưu thế của ZnO nano trong định hướng chế tạo varistor điện áp cao và hiệu suất cao.

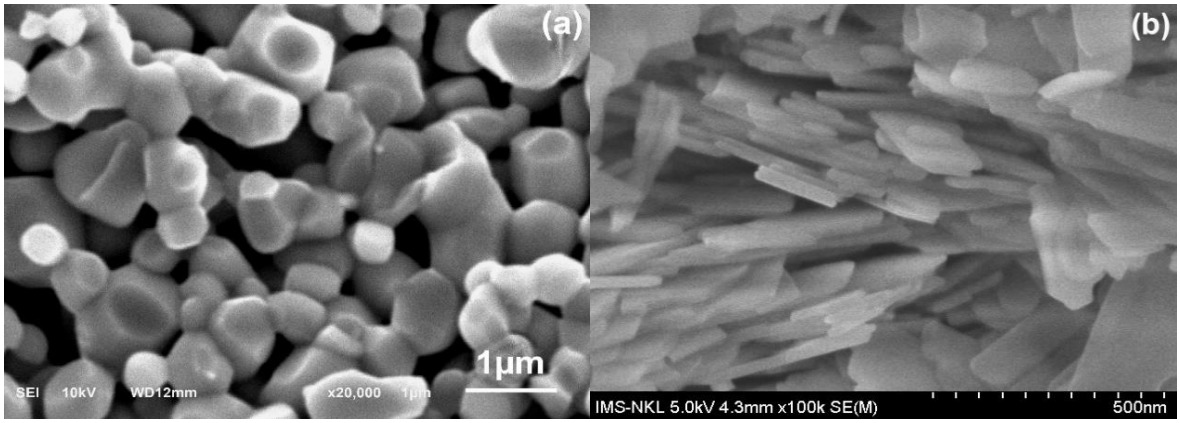
Trong mục này, varistor ZnO sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro được chế tạo với cùng hệ phụ gia và cùng quy trình công nghệ. các tính chất về vi cấu trúc, độ cứng, đặc trưng Vôn - Ampe và tính chất trở kháng được khảo sát nhằm làm rõ ảnh hưởng của kích thước hạt ZnO ban đầu đến đặc tính của vật liệu varistor ZnO.

ZnO nano dạng tấm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng $ZnSO_4.7H_2O$ làm tiền chất, dung dịch urê $CH_4NO_2$ làm chất điều chỉnh môi trường

phản ứng, cùng nước khử ion và ethanol dùng cho quá trình xử lý sản phẩm. Sau phản ứng thủy nhiệt, sản phẩm được rửa, sấy và nung để thu được ZnO nano có cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh, hình thái dạng tấm và diện tích bề mặt riêng lớn. Bột ZnO nano dạng tấm sau tổng hợp và bột ZnO micro thương mại được sử dụng làm vật liệu nền để chế tạo varistor theo quy trình chế tạo đã được nghiên cứu ở Mục 3.1 và Mục 3.2.

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

Hình 3.17 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét của bột ZnO nano dạng tấm tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và bột ZnO micro sử dụng trong nghiên cứu chế tạo varistor. Có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái và kích thước giữa hai loại vật liệu ZnO ban đầu.




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

Đối với ZnO micro, các hạt có dạng đa diện không đồng đều với kích thước trung bình khoảng 1 μm. Các hạt có xu hướng kết tụ và bề mặt tương đối thô. Đây là đặc trưng phổ biến của ZnO thương mại kích thước micromet, trong đó diện tích bề mặt riêng không lớn và khả năng phân bố đồng đều phụ gia trong quá trình thiêu kết còn hạn chế.

Trong khi đó, ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hình thái dạng tấm mỏng (nanoplate) với chiều dày khoảng 15 nm và chiều dài trong khoảng 100 – 400 nm. Các tấm ZnO phân bố tương đối đồng đều và có tỷ lệ chiều dài/chiều dày lớn, cho thấy quá trình tổng hợp thủy nhiệt đã tạo thành thành công cấu trúc ZnO nano dạng hai chiều. Sự hình thành cấu trúc dạng tấm của ZnO có liên quan đến cơ chế phát triển tinh thể ưu tiên theo các mặt năng lượng bề mặt thấp trong môi trường thủy nhiệt. Trong quá trình phản ứng, sự phân hủy urê làm tăng chậm nồng độ $OH^-$, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kết tinh định hướng của ZnO. Điều này giúp hạn chế sự phát triển đồng đều theo mọi phương tinh thể và thúc đẩy sự hình thành cấu trúc dạng tấm mỏng.

So với ZnO micro, ZnO nano dạng tấm có diện tích bề mặt riêng lớn hơn đáng kể. Đặc điểm này có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình chế tạo varistor ZnO vì: tăng khả năng tiếp xúc giữa ZnO và các phụ gia; thúc đẩy quá trình khuếch tán phụ

gia trong thiêu kết; nâng cao mức độ đồng đều của pha biên hạt; hạn chế sự phát triển hạt bất thường. Ngoài ra, kích thước nano của ZnO còn giúp tăng mật độ biên hạt sau thiêu kết. Đối với vật liệu varistor ZnO, mật độ biên hạt có vai trò quyết định đến điện trường đánh thủng và tính phi tuyến điện do các rào thế Schottky chủ yếu được hình thành tại vùng biên hạt. Vì vậy, việc sử dụng ZnO nano dạng tấm giúp cải thiện đáng kể tính chất điện của hệ varistor so với ZnO micro truyền thống.

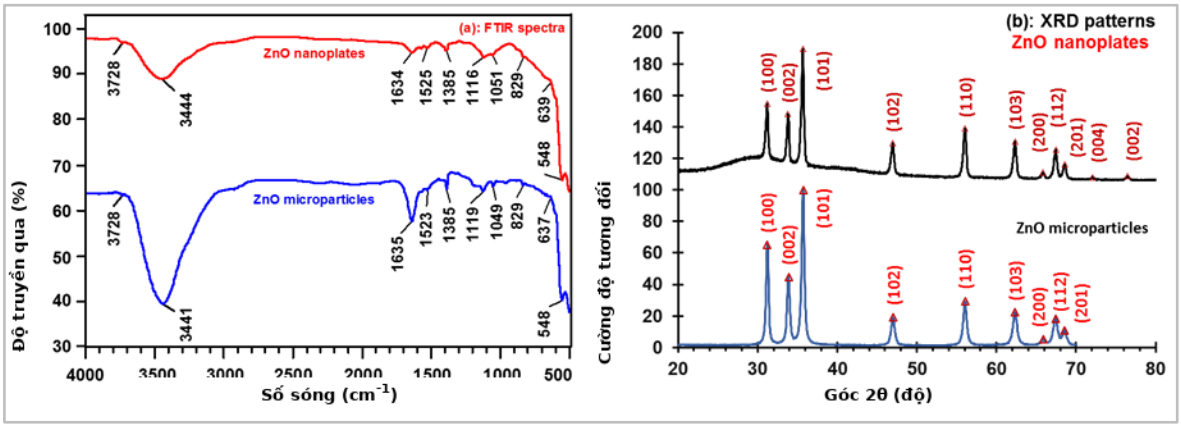
Kết quả SEM cho thấy ZnO nano dạng tấm đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và có hình thái phù hợp cho định hướng chế tạo varistor ZnO điện áp cao với mật độ biên hạt lớn và vi cấu trúc đồng đều hơn.

Để đánh giá cấu trúc tinh thể và các đặc trưng liên kết của vật liệu ZnO ban đầu, bột ZnO nano dạng tấm và ZnO micro đã được khảo sát bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD).

Hình 3.18a trình bày phổ FTIR của ZnO nano dạng tấm và ZnO micro. Đối với cả hai mẫu, dải hấp thụ mạnh xuất hiện trong vùng dưới 600 $cm^{-1}$ được gán cho dao động kéo dãn của liên kết Zn–O đặc trưng trong mạng tinh thể ZnO. Sự xuất hiện rõ ràng của dải hấp thụ này chứng tỏ quá trình hình thành ZnO đã xảy ra hoàn toàn sau quá trình nung. Ngoài ra, trên phổ FTIR của ZnO nano dạng tấm xuất hiện dải hấp thụ rộng trong vùng khoảng 3400 $cm^{-1}$, tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm hydroxyl (–OH) hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Đồng thời, một đỉnh hấp thụ yếu gần 1630 $cm^{-1}$ được gán cho dao động uốn của phân tử nước hấp phụ. Cường độ của các đỉnh này ở mẫu nano-ZnO lớn hơn đáng kể so với ZnO micro, cho thấy ZnO nano dạng tấm có diện tích bề mặt riêng lớn hơn và khả năng hấp phụ hơi ẩm mạnh hơn.

Kết quả FTIR cũng cho thấy sau quá trình nung ở 600°C, các tạp chất hữu cơ từ tiền chất và chất phản ứng hầu như đã bị loại bỏ hoàn toàn. Điều này chứng tỏ phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung nhiệt đã tạo được ZnO có độ tinh khiết tương đối cao.

Hình 3.18b trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnO nano dạng tấm và ZnO micro. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112), phù hợp với cấu trúc lục giác wurtzite đặc trưng của ZnO theo dữ liệu chuẩn JCPDS. Không quan sát thấy sự xuất hiện của các phụ gia khác trong giới hạn phát hiện của phép đo, cho thấy cả hai loại ZnO đều có độ tinh khiết pha tương đối cao.



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

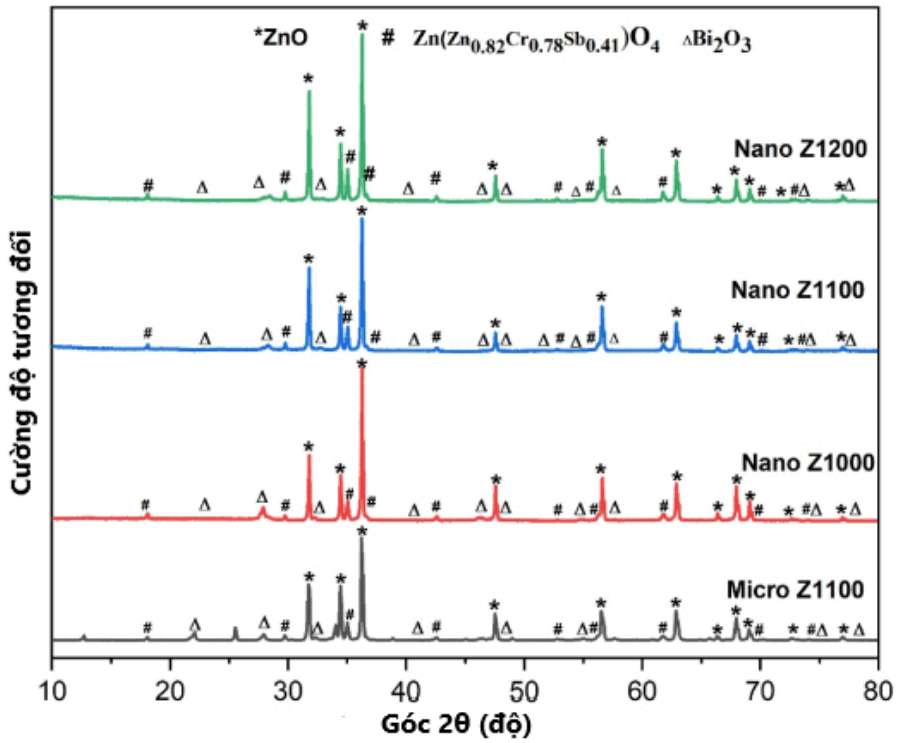
Đối với mẫu ZnO nano dạng tấm, các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn và độ mở rộng lớn hơn so với ZnO micro. Hiện tượng này phản ánh kích thước tinh thể nhỏ của ZnO nano. Theo lý thuyết nhiễu xạ tia X, khi kích thước tinh thể giảm xuống vùng nano, sự mở rộng đỉnh nhiễu xạ tăng lên do ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước tinh thể và sự gia tăng mật độ khuyết tật mạng.

Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ theo phương (002) của ZnO nano có cường độ tương đối lớn hơn so với các mặt khác, cho thấy sự phát triển tinh thể có xu hướng ưu tiên theo trục c. Điều này phù hợp với hình thái dạng tấm quan sát được trên ảnh SEM và phản ánh đặc điểm phát triển tinh thể định hướng trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt.

Kết quả FTIR và XRD cho thấy ZnO nano dạng tấm đã được tổng hợp thành công với cấu trúc wurtzite đặc trưng, kích thước tinh thể nhỏ và độ tinh khiết pha cao. So với ZnO micro, ZnO nano dạng tấm có diện tích bề mặt lớn hơn và mức độ định hướng tinh thể rõ rệt hơn. Những đặc điểm này tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân bố phụ gia, quá trình hình thành biên hạt và cải thiện tính chất điện của vật liệu varistor ZnO trong các nghiên cứu tiếp theo.

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

Hình 3.19 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu varistor ZnO sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro sau quá trình thiêu kết. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO cấu trúc lục giác wurtzite tại các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112). Điều này chứng tỏ pha ZnO vẫn là pha nền chính trong hệ vật liệu varistor sau thiêu kết.



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

Bên cạnh các đỉnh ZnO, một số đỉnh nhiễu xạ yếu của pha spinel cũng được quan sát thấy. Pha này được xác định là $Zn_{1.82}Cr_{0.78}Sb_{0.41}O_4$, hình thành do phản ứng giữa $Sb_2O_3$, $Cr_2O_3$ và ZnO trong quá trình thiêu kết. Sự xuất hiện của pha spinel có vai trò quan trọng trong việc kiểm soát sự phát triển hạt ZnO thông qua cơ chế ghim biên hạt, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến vi cấu trúc và tính chất điện của vật liệu varistor. Ngoài ra, trong một số mẫu còn xuất hiện lượng nhỏ pha giàu Bi. Sự tồn tại của pha này liên quan đến vai trò của $Bi_2O_3$ trong việc tạo pha lỏng tại nhiệt độ thiêu kết, thúc đẩy quá trình densification và hỗ trợ sự hình thành hệ biên hạt đặc trưng của varistor ZnO.

So sánh giữa các mẫu sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro cho thấy cường độ các đỉnh nhiễu xạ của mẫu nano ZnO thấp hơn và độ mở rộng đỉnh lớn hơn. Điều này phản ánh kích thước tinh thể nhỏ hơn và mức độ khuyết tật mạng lớn hơn của ZnO nano so với ZnO micro.

Đối với các mẫu sử dụng ZnO nano dạng tấm, đỉnh nhiễu xạ theo phương (002) có cường độ tương đối cao hơn so với ZnO micro. Kết quả này cho thấy sự phát triển tinh thể ưu tiên theo trục $c$, phù hợp với hình thái dạng tấm đã quan sát trên ảnh SEM. Sự định hướng tinh thể này có thể ảnh hưởng đến động học thiêu kết và sự phát triển hạt trong quá trình chế tạo varistor.

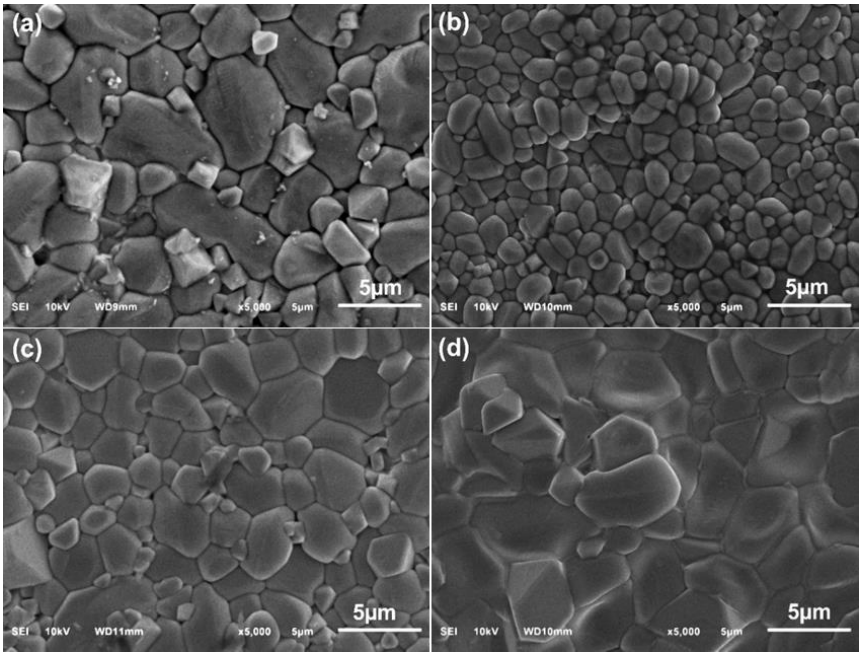
Khi tăng nhiệt độ thiêu kết, cường độ các đỉnh nhiễu xạ ZnO tăng lên và độ rộng đỉnh giảm dần, cho thấy mức độ kết tinh của vật liệu được cải thiện. Đồng thời, cường độ pha spinel cũng tăng theo nhiệt độ thiêu kết, chứng tỏ phản ứng tạo pha giữa các phụ gia diễn ra mạnh hơn ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, ở nhiệt độ quá cao, sự phát triển hạt ZnO trở nên rõ rệt hơn, làm giảm mật độ biên hạt của vật liệu.

Kết quả XRD cho thấy ZnO nano dạng tấm đã tham gia hiệu quả vào quá trình hình thành hệ varistor ZnO với cấu trúc tinh thể ổn định và sự phân bố pha phụ phù hợp. So với hệ sử dụng ZnO micro, hệ nano-ZnO có xu hướng duy trì kích thước tinh thể nhỏ hơn và cấu trúc vi mô đồng đều hơn, tạo tiền đề thuận lợi cho việc cải thiện tính chất điện của vật liệu varistor ZnO.

Hình 3.20 trình bày ảnh SEM bề mặt của các mẫu varistor ZnO sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro sau quá trình thiêu kết. Kết quả cho thấy hình thái vi cấu trúc của vật liệu thay đổi rõ rệt tùy thuộc vào kích thước ZnO ban đầu và điều kiện thiêu kết.

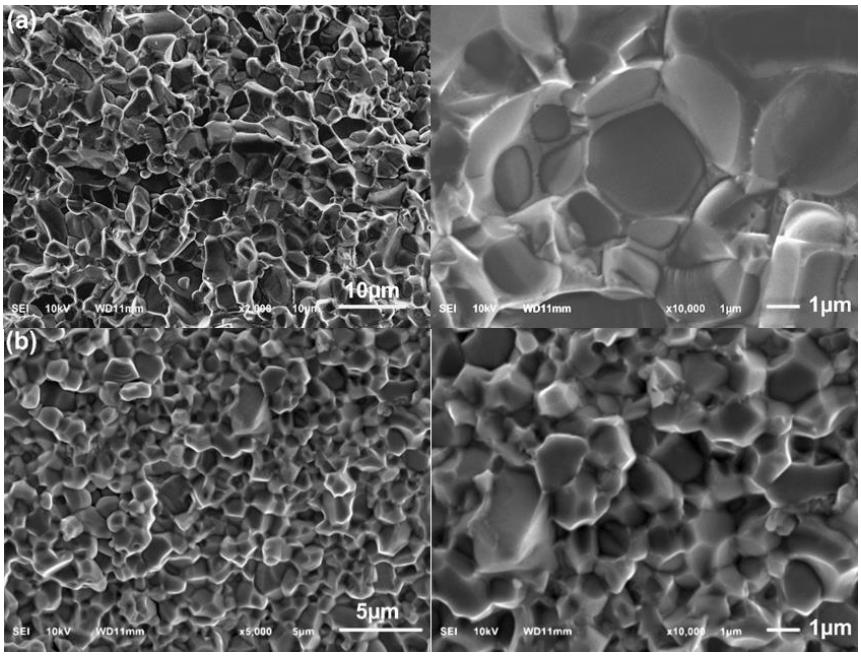
Đối với các mẫu sử dụng ZnO nano dạng tấm, vi cấu trúc thu được tương đối đồng đều với các hạt ZnO có kích thước nhỏ và phân bố khá đồng nhất trên toàn bộ bề mặt mẫu. Các biên hạt được hình thành rõ ràng và mức độ kết khối của vật liệu tương đối tốt. Trong khi đó, mẫu sử dụng ZnO micro xuất hiện các hạt ZnO kích thước lớn hơn

và sự phân bố kích thước hạt kém đồng đều hơn. Một số vùng xuất hiện hiện tượng phát triển hạt bất thường, tạo nên sự không đồng nhất trong vi cấu trúc của vật liệu.




*Hình 3.20. Hình thái cấu trúc bề mặt của các varistor: a) MicroZ1100, (b): NanoZ1000, (c): NanoZ1100, (d): NanoZ1200.*

Kết quả này cho thấy ZnO nano dạng tấm có khả năng kiểm soát sự phát triển hạt hiệu quả hơn trong quá trình thiêu kết. Nguyên nhân là do ZnO nano có diện tích bề mặt riêng lớn, giúp tăng mức độ phân bố đồng đều của các oxide phụ gia tại vùng biên hạt. Các pha spinel hình thành từ $Sb_2O_3$ và $Cr_2O_3$ có vai trò ghim biên hạt, từ đó hạn chế sự phát triển hạt ZnO quá mức trong quá trình nung.




*Hình 3.21. Hình thái cấu trúc mặt cắt ngang của các varistor: a) MicroZ1100, (b): NanoZ1000, (c): NanoZ1100, (d): NanoZ1200.*

Quan sát mặt cắt ngang (Hình 3.21) cho thấy các mẫu nano ZnO có cấu trúc đặc khối tương đối đồng đều với mật độ lỗ xốp thấp hơn so với hệ micro ZnO. Điều này chứng tỏ ZnO nano thúc đẩy quá trình densification tốt hơn trong quá trình thiêu kết.

Sự cải thiện mức độ đặc khối có liên quan đến khả năng khuếch tán mạnh hơn của vật liệu nano do năng lượng bề mặt cao và kích thước hạt nhỏ. Ngoài ra, ở các mẫu nano ZnO, pha giàu Bi thường phân bố mỏng và liên tục hơn tại vùng biên hạt, trong khi ở mẫu micro ZnO pha này có xu hướng tập trung cục bộ tại các triple point. Sự phân bố đồng đều của pha biên hạt là yếu tố quan trọng giúp hình thành hệ rào thế Schottky ổn định và nâng cao tính phi tuyến điện của vật liệu varistor. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết, kích thước hạt ZnO của cả hai hệ vật liệu đều tăng lên do quá trình khuếch tán vật chất diễn ra mạnh hơn (Bảng 3.6). Tuy nhiên, tốc độ phát triển hạt của hệ micro ZnO lớn hơn đáng kể so với hệ nano ZnO. Điều này cho thấy ZnO nano dạng tấm có khả năng duy trì mật độ biên hạt cao hơn ngay cả ở nhiệt độ thiêu kết cao.

Đối với vật liệu varistor ZnO, mật độ biên hạt đóng vai trò quyết định đến điện trường đánh thủng và tính chất phi tuyến điện. Vi cấu trúc gồm các hạt nhỏ và phân bố đồng đều sẽ làm tăng số lượng biên hạt trên đơn vị chiều dài, từ đó làm tăng tổng số rào thế điện trong vật liệu. Vì vậy, hệ nano ZnO được kỳ vọng làm cho điện trường đánh thủng lớn hơn và dòng rò thấp hơn so với hệ micro ZnO.

Kết quả SEM bề mặt và mặt cắt ngang cho thấy việc sử dụng ZnO nano dạng tấm không chỉ giúp cải thiện độ đồng đều vi cấu trúc mà còn nâng cao khả năng kiểm soát sự phát triển hạt và quá trình densification của vật liệu. Đây là cơ sở quan trọng cho việc cải thiện tính chất điện của hệ varistor ZnO sử dụng ZnO nano trong các phần nghiên cứu tiếp theo.

*Bảng 3.6. Kích thước hạt các mẫu varistor nano ZnO*

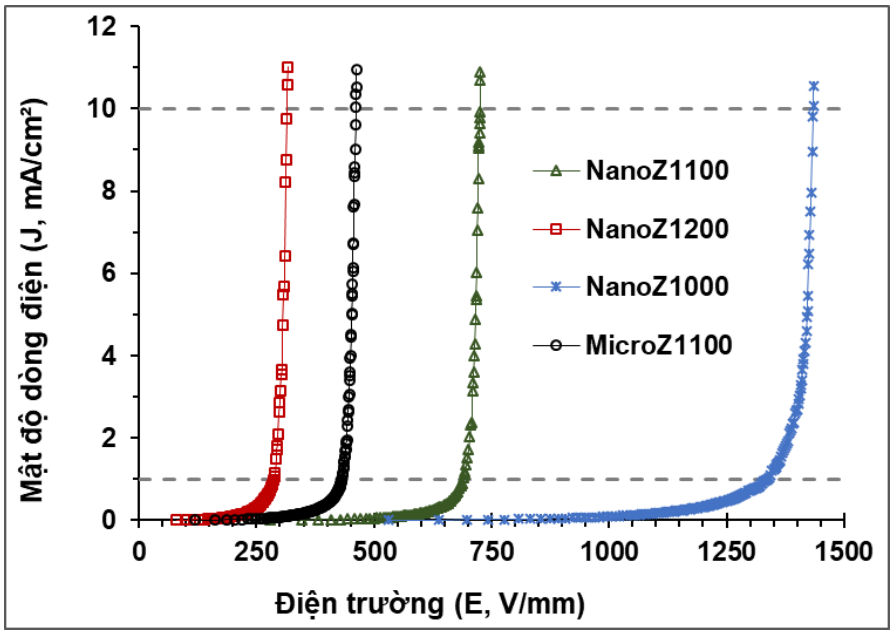
| **Mẫu** | **Nhiệt độ thiêu kết (ºC)** | **Kích thước hạt theo bề mặt (µm)** | **Kích thước hạt theo mặt cắt (µm)** |
|---|---|---|---|
| NanoZ1000 | 1000 | 1,7 ± 0,2 | 1,8 ± 0,3 |
| NanoZ1100 | 1100 | 3,5 ± 0,3 | 3,8 ± 0,3 |
| NanoZ1200 | 1200 | 5,5 ± 0,6 | 6,8 ± 1,0 |
| MicroZ1100 | 1100 | 4,7 ± 0,6 | 4,8 ± 0,9 |

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

Hình 3.22 và Bảng 3.7 trình bày các đường cong đặc trưng Vôn - Ampe của các mẫu varistor ZnO sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro sau quá trình thiêu kết. Tất cả các mẫu đều thể hiện đặc trưng phi tuyến điển hình của vật liệu varistor ZnO,

gồm vùng dòng rò ở điện trường thấp và vùng đánh thủng mạnh khi điện trường vượt quá giá trị ngưỡng. Điều này cho thấy hệ rào thế điện tại biên hạt đã được hình thành thành công trong các mẫu varistor chế tạo được.

Tuy nhiên, có thể nhận thấy rõ sự khác biệt về đặc trưng điện giữa hệ nano ZnO và micro ZnO. Các mẫu sử dụng ZnO nano dạng tấm có đường cong J – E dịch chuyển về phía điện trường cao hơn so với hệ micro ZnO, cho thấy điện trường đánh thủng của hệ nano ZnO lớn hơn đáng kể.




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

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

| **Mẫu** | **$U_{gb}$ (V)** | **$E_{1mA}$ (V/mm)** | **α** | **$J_L$ (μA/cm²)** |
|---|---|---|---|---|
| **NanoZ1000** | 2,41 | 1336 ± 2,4 | 34,3 ± 0,5 | 11,9 ± 0.1 |
| **NanoZ1100** | 2,62 | 689 ± 1,2 | 48,5 ± 0,8 | 9,7 ± 0.1 |
| **NanoZ1200** | 1,94 | 286 ± 0,8 | 24,6 ± 0,4 | 27,6 ± 0.2 |
| **MicroZ1100** | 2,07 | 432 ± 1,0 | 35,8 ± 0,5 | 23,4 ± 0.2 |

Đối với mẫu NanoZ1100, điện trường đánh thủng $E_{1mA}$ đạt khoảng 689 V/mm, trong khi mẫu MicroZ1100 chỉ đạt khoảng 432 V/mm. Kết quả này cho thấy việc sử dụng ZnO nano dạng tấm đã làm tăng đáng kể điện trường đánh thủng của vật liệu varistor. Nguyên nhân chủ yếu liên quan đến kích thước hạt ZnO nhỏ hơn của hệ nano ZnO sau thiêu kết. Khi kích thước hạt giảm, số lượng biên hạt trên một đơn vị chiều dày mẫu tăng lên, kéo theo sự gia tăng tổng số rào thế Schottky trong vật liệu. Vì điện áp đánh thủng tổng cộng là tổng điện áp trên các biên hạt nên điện trường đánh thủng của hệ nano ZnO tăng đáng kể so với hệ micro ZnO.

Bên cạnh điện trường đánh thủng, hệ số phi tuyến α của hệ nano-ZnO cũng cao hơn rõ rệt. Mẫu NanoZ1100 cho giá trị α đạt khoảng 48,5, trong khi mẫu MicroZ1100 chỉ đạt khoảng 35,8. Giá trị α cao cho thấy quá trình chuyển tiếp từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái dẫn điện mạnh diễn ra sắc nét hơn trong hệ nano ZnO. Điều này phản ánh sự đồng đều hơn của hệ biên hạt và sự hình thành rào thế điện hiệu quả hơn trong vật liệu sử dụng ZnO nano dạng tấm. Kết quả này phù hợp với phân tích vi cấu trúc SEM đã trình bày ở mục trước. Hệ nano ZnO có kích thước hạt nhỏ hơn và phân bố đồng đều hơn, giúp các phụ gia phân bố hiệu quả hơn tại vùng biên hạt. Nhờ đó, lớp pha giàu Bi tại biên hạt được hình thành liên tục và ổn định hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành rào thế Schottky kép giữa các hạt ZnO.

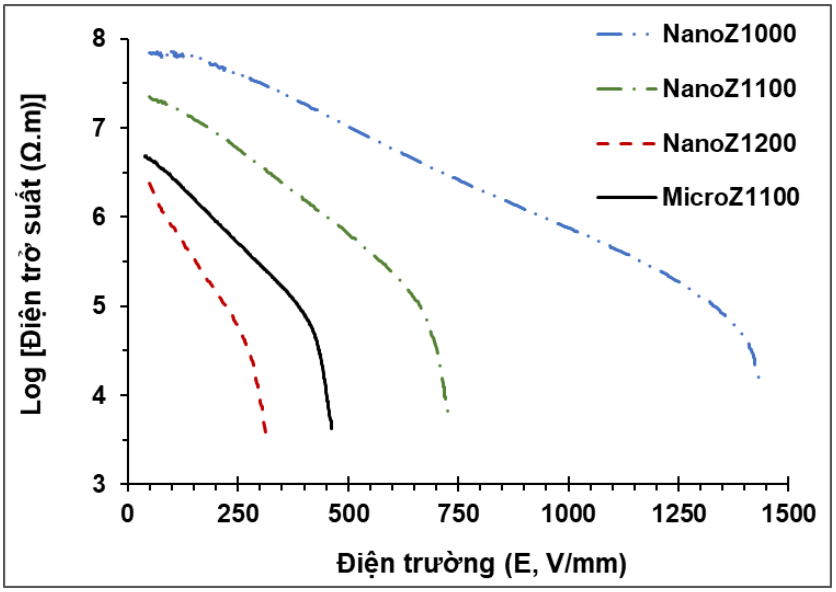
Ngoài ra, dòng rò $J_L$ của hệ nano ZnO thấp hơn đáng kể so với hệ micro ZnO. Cụ thể, mẫu NanoZ1100 có dòng rò khoảng 9,7 μA/cm$^2$, trong khi mẫu MicroZ1100 có dòng rò khoảng 23,4 μA/cm$^2$. Dòng rò thấp cho thấy khả năng cản dòng điện trong vùng điện trường thấp của hệ nano ZnO tốt hơn. Điều này chứng tỏ các rào thế điện tại biên hạt của hệ nano ZnO có chiều cao và độ đồng đều lớn hơn so với hệ micro ZnO.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện cũng được thể hiện rõ trên các đường cong J - E. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết, điện trường đánh thủng của cả hai hệ vật liệu đều giảm dần. Nguyên nhân là do sự phát triển hạt ZnO mạnh hơn ở nhiệt độ cao làm giảm mật độ biên hạt trên đơn vị chiều dài vật liệu. Đồng thời, điện trở biên hạt giảm dẫn đến quá trình đánh thủng điện xảy ra ở điện trường thấp hơn.

Tuy nhiên, mặc dù điện trường đánh thủng giảm khi tăng nhiệt độ thiêu kết, hệ số phi tuyến không tăng liên tục mà đạt giá trị tối ưu tại 1100 $^oC$. Ở nhiệt độ thấp hơn, quá trình khuếch tán phụ gia và hình thành pha biên hạt chưa hoàn thiện nên rào thế điện hình thành chưa ổn định. Ngược lại, ở nhiệt độ quá cao, sự phát triển hạt quá mức và sự gia tăng pha lỏng $Bi_2O_3$ có thể làm giảm tính đồng đều của hệ biên hạt, từ đó làm suy giảm tính phi tuyến của vật liệu.

Hình 3.23 trình bày sự phụ thuộc của điện trở suất theo điện trường ngoài của các mẫu varistor ZnO sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro. Có thể nhận thấy rằng ở vùng điện trường thấp, tất cả các mẫu đều có điện trở suất rất lớn, nằm trong khoảng $10^{6,5}$ - $10^8$ Ω.m, phản ánh trạng thái cách điện đặc trưng của vật liệu varistor ZnO. Khi điện trường ngoài tăng lên, điện trở suất của vật liệu giảm dần. Tuy nhiên, sự suy giảm điện trở suất trở nên rất mạnh khi điện trường đạt đến giá trị đánh thủng $E_{1mA}$. Tại thời điểm này, vật liệu chuyển từ trạng thái điện trở cao sang trạng thái dẫn điện mạnh. Trong vùng $E > E_{1mA}$, điện trở suất giảm nhanh xuống khoảng $10^3$ - $10^4$ Ω.m. Sự suy giảm đột ngột này phản ánh quá trình chuyển tiếp từ vùng tiền đánh thủng sang vùng dẫn điện phi tuyến mạnh, nơi varistor bắt đầu thể hiện rõ đặc tính kẹp điện áp và tính phi tuyến điện đặc trưng. Sự biến thiên điện trở suất của các mẫu nano ZnO thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của nhiệt độ thiêu kết

đến tính chất điện của vật liệu. Mẫu NanoZ1000 có điện trở suất lớn nhất trong toàn bộ vùng điện trường khảo sát, cho thấy vật liệu vẫn mang tính cách điện mạnh. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên 1100 ºC và 1200 ºC, điện trở suất giảm dần. Hiện tượng này liên quan đến sự phát triển hạt ZnO mạnh hơn ở nhiệt độ cao, làm giảm mật độ biên hạt trên đơn vị chiều dài mẫu, từ đó làm giảm tổng số rào thế điện trong vật liệu và tăng khả năng dẫn điện.




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

So sánh giữa mẫu MicroZ1100 và NanoZ1100, cùng được thiêu kết ở 1100 ºC, cho thấy mẫu MicroZ1100 có điện trở suất thấp hơn ở vùng điện trường thấp. Điều này cho thấy hệ micro ZnO có khả năng cản dòng kém hơn so với hệ nano ZnO. Tuy nhiên, khi điện trường tăng lên, điện trở suất của mẫu NanoZ1100 giảm nhanh hơn rõ rệt. Kết quả này phản ánh sự chuyển tiếp phi tuyến mạnh hơn của hệ nano ZnO và cho thấy vật liệu sử dụng ZnO nano dạng tấm có đặc tính varistor tốt hơn.

Hiện tượng này có liên quan trực tiếp đến vi cấu trúc của vật liệu. Hệ nano ZnO có kích thước hạt nhỏ hơn và mật độ biên hạt lớn hơn, giúp hình thành số lượng rào thế Schottky lớn hơn trên đơn vị chiều dài mẫu. Đồng thời, sự phân bố phụ gia đồng đều hơn tại vùng biên hạt giúp nâng cao tính ổn định và hiệu quả cản dòng của hệ rào thế điện. Khi điện trường đạt đến giá trị ngưỡng, sự phá vỡ đồng loạt các rào thế biên hạt làm điện trở suất của hệ nano ZnO giảm nhanh hơn, từ đó tạo nên đặc tính phi tuyến mạnh và khả năng kẹp điện áp hiệu quả hơn so với hệ micro ZnO.

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

Để làm rõ cơ chế dẫn điện và quá trình phân cực điện trong vật liệu varistor ZnO, các mẫu đã được khảo sát bằng phổ trở kháng trong vùng tần số rộng. Hình 3.24 trình bày đồ thị điện trở suất Cole - Cole và sự phụ thuộc của trở kháng phần thực (Z′), phần ảo trở kháng (Z″)và góc pha theo tần số của các mẫu varistor sử dụng ZnO nano dạng tấm và ZnO micro.

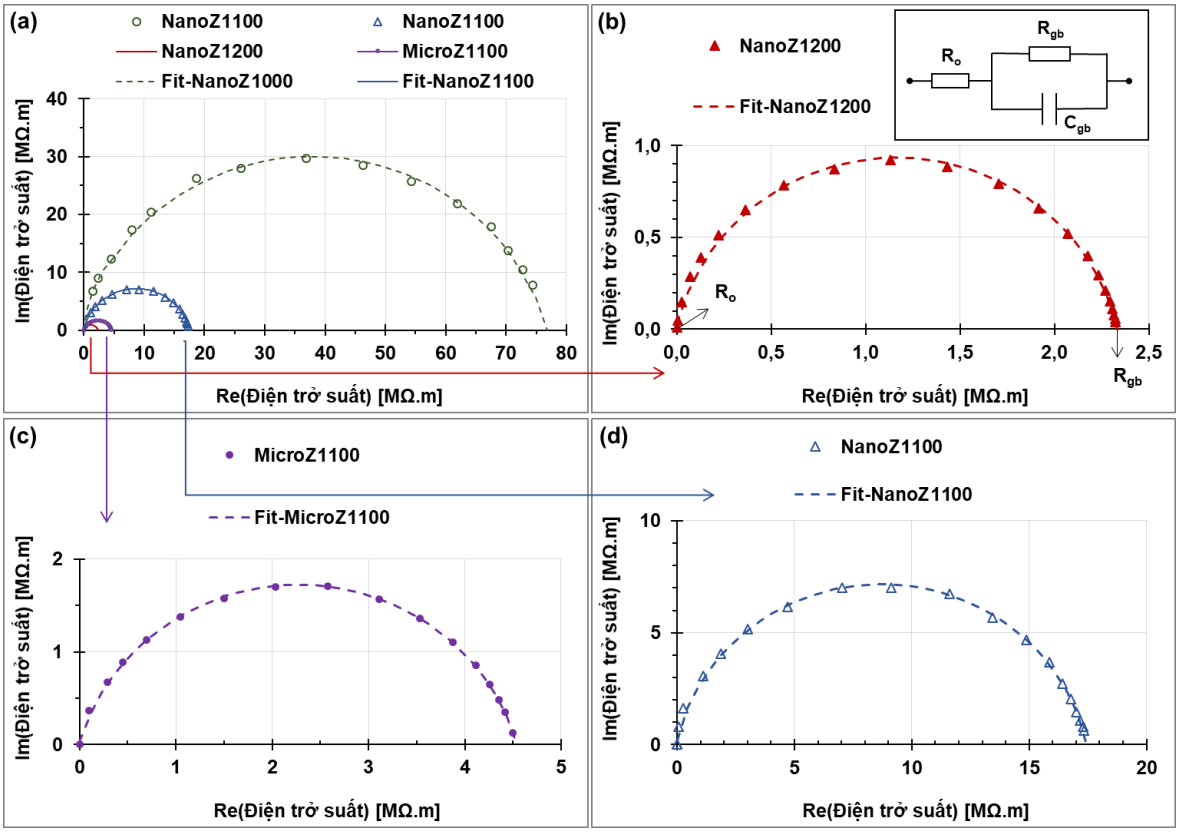
Đồ thị Cole–Cole của các mẫu đều có dạng bán cung không hoàn chỉnh, đặc trưng cho hệ vật liệu đa tinh thể có sự tồn tại của các vùng dẫn điện khác nhau. Trong hệ varistor ZnO, các hạt ZnO đóng vai trò vùng dẫn điện bán dẫn, trong khi biên hạt hoạt động như lớp cách điện mỏng tạo nên các rào thế Schottky kép. Vì vậy, đáp ứng trở kháng của vật liệu chủ yếu liên quan đến quá trình phân cực và dẫn điện tại vùng biên hạt.

Các giản đồ trở kháng có thể được mô tả bằng mạch tương đương gồm điện trở nội khối mắc nối tiếp với tổ hợp song song giữa điện trở biên hạt và điện dung biên hạt. Điều này cho thấy đặc tính điện của varistor ZnO chịu ảnh hưởng mạnh bởi trạng thái biên hạt và sự tích tụ điện tích tại các vùng tiếp giáp giữa các hạt ZnO. Kết quả cho thấy điện trở biên hạt của các mẫu sử dụng ZnO nano dạng tấm lớn hơn đáng kể so với hệ micro ZnO (Bảng 3.8). Mẫu NanoZ1100 có điện trở biên hạt khoảng 312,7 MΩ, trong khi mẫu MicroZ1100 chỉ đạt khoảng 100,1 MΩ . Giá trị điện trở biên hạt lớn cho thấy hệ nano ZnO hình thành rào thế điện hiệu quả hơn và có khả năng cản dòng tốt hơn trong vùng điện trường thấp. Kết quả này phù hợp với các đặc trưng điện một chiều đã trình bày ở mục trước, trong đó hệ nano ZnO cho dòng rò thấp hơn và hệ số phi tuyến cao hơn so với hệ micro ZnO. Nguyên nhân là do ZnO nano dạng tấm tạo vi cấu trúc gồm các hạt nhỏ và phân bố đồng đều hơn, làm tăng mật độ biên hạt và nâng cao mức độ phân bố phụ gia tại vùng tiếp giáp hạt. Điều này giúp hình thành lớp pha biên hạt ổn định hơn và làm tăng chiều cao rào thế Schottky trong vật liệu.

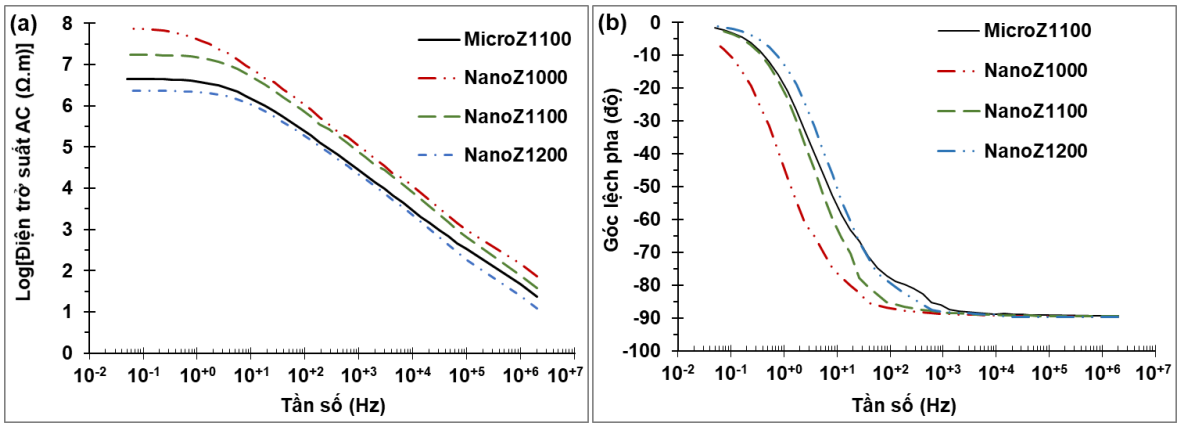
*Bảng 3.8. Tính chất phổ tổng trở của các mẫu varistor nghiên cứu dạng micro và nano ZnO*

| **Mẫu Varistor** | **$R_o$ (Ω)** | **$\rho_o$ (Ω.m)** | **ρ tại 2MHz (Ω.m)** | **$\rho_{gb}$ (MΩ.m)** | **$R_{gb}$ (MΩ)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 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 |

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất trở kháng cũng được thể hiện rõ rệt. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 $^oC$ lên 1200 $^oC$, điện trở biên hạt giảm mạnh. Mẫu NanoZ1000 có điện trở biên hạt lớn nhất, trong khi mẫu NanoZ1200 có giá trị thấp nhất. Hiện tượng này liên quan đến sự phát triển hạt ZnO ở nhiệt độ cao làm giảm mật độ biên hạt trên đơn vị chiều dài mẫu. Khi số lượng biên hạt giảm, tổng số rào thế điện trong vật liệu cũng giảm theo, dẫn đến điện trở biên hạt và điện trở suất của vật liệu giảm xuống.

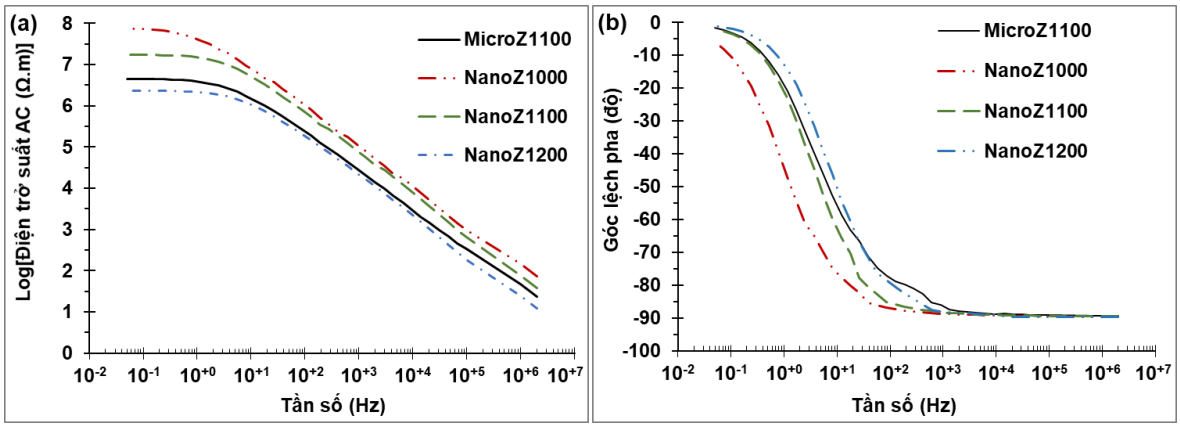



*Hình 3.24. Đồ thị điện trở suất Cole-Cole của các mẫu micro và nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.*




Hình 3.25 cho thấy phần thực trở kháng Z' giảm liên tục khi tăng tần số. Ở vùng tần số thấp, giá trị Z' lớn do ảnh hưởng chủ yếu của điện trở biên hạt. Khi tần số tăng, khả năng đáp ứng của điện tích không gian tại biên hạt giảm dần, làm trở kháng của vật liệu giảm xuống. Đối với các mẫu nano ZnO, giá trị Z' lớn hơn trong toàn bộ vùng tần số khảo sát, cho thấy khả năng cản dòng điện tốt hơn của hệ vật liệu này. Trong khi đó, phần ảo trở kháng Z'' xuất hiện cực đại tại một giá trị tần số đặc trưng. Đỉnh cực đại này phản ánh quá trình thư giãn điện môi liên quan đến sự phân cực tại vùng biên hạt. Các mẫu nano ZnO có đỉnh Z'' dịch về vùng tần số thấp hơn so với micro ZnO, cho thấy thời gian thư giãn điện môi lớn hơn và khả năng tích tụ điện tích tại biên hạt mạnh hơn.

Sự phụ thuộc của góc pha theo tần số cũng cho thấy đặc tính điện môi điển hình của varistor ZnO. Ở vùng tần số thấp, góc pha nhỏ, phản ánh tính chất điện trở chiếm ưu thế. Khi tăng tần số, góc pha giảm dần về phía - 90$^o$, cho thấy vật liệu bắt đầu biểu hiện tính chất điện dung rõ rệt hơn. Hiện tượng này liên quan đến quá trình phân cực điện tích tại các biên hạt và sự hình thành điện dung biên hạt trong cấu trúc varistor.




*Hình 3.25. Sự phụ thuộc của điện trở suất AC (Ω.m) và góc pha (độ) của điện trở suất theo tần số đối với các mẫu varistor trên cơ sở ZnO.*

Đối với hệ nano ZnO, sự thay đổi góc pha rõ rệt hơn so với micro ZnO, chứng tỏ ảnh hưởng của quá trình phân cực biên hạt mạnh hơn. Điều này tiếp tục khẳng định vai trò của ZnO nano dạng tấm trong việc tăng mật độ biên hạt và cải thiện đặc tính điện môi của vật liệu varistor.

Nhìn chung, kết quả khảo sát trở kháng và tính chất điện xoay chiều cho thấy hệ varistor sử dụng ZnO nano dạng tấm có điện trở biên hạt lớn hơn, khả năng phân cực mạnh hơn và tính chất điện môi tốt hơn so với hệ sử dụng ZnO micro. Các kết quả này phù hợp với đặc trưng Volt - Ampe và điện trở suất đã trình bày trước đó, đồng thời khẳng định rằng ZnO nano dạng tấm là vật liệu tiềm năng cho chế tạo varistor ZnO có tính phi tuyến cao và khả năng bảo vệ quá áp hiệu quả.

Tóm tắt mục 3.3:

Đã tổng hợp thành công ZnO nano dạng tấm bằng phương pháp thủy nhiệt; so với ZnO micro, ZnO nano giúp tăng độ đồng đều vi cấu trúc, hạn chế phát triển hạt bất thường và tăng mật độ biên hạt sau thiêu kết.

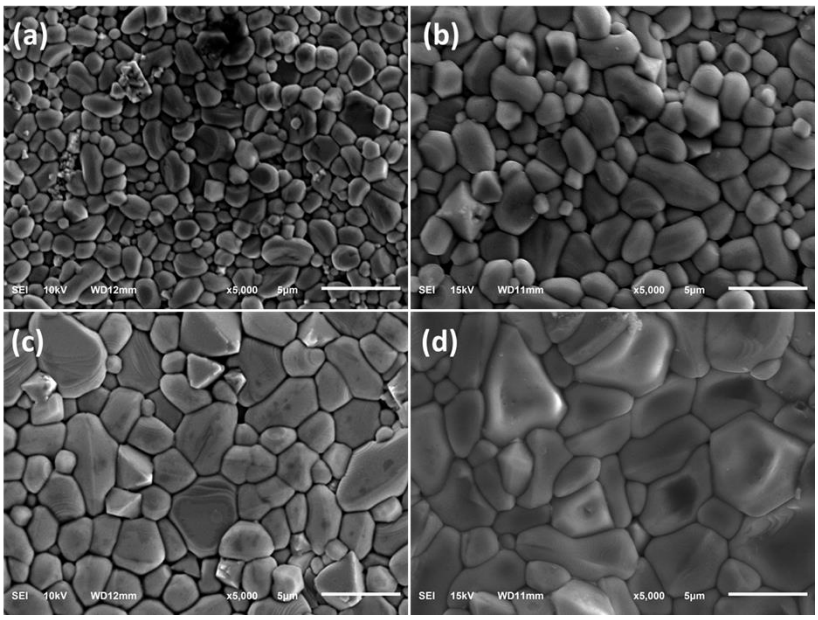
Varistor sử dụng ZnO nano dạng tấm có điện trường đánh thủng, hệ số phi tuyến và điện trở biên hạt cao hơn, đồng thời dòng rò thấp hơn so với hệ ZnO micro; thể hiện sự hình thành hiệu quả hơn của rào thế Schottky tại biên hạt.

Kết quả khẳng định kích thước và hình thái ZnO ban đầu có vai trò quan trọng, đồng thời đặc tính vật liệu còn phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và thời gian thiêu kết, quyết định sự phát triển hạt, pha phụ và trạng thái biên hạt. Do đó, trong chương tiếp theo, luận án tập trung nghiên cứu sâu hơn ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thiêu kết đến vi cấu trúc và tính chất điện của hệ varistor ZnO sử dụng ZnO nano.

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

### *3.4.1. Hình thái cấu trúc*

Kết quả chụp ảnh SEM của các mẫu khảo sát nhiệt độ thiêu kết như Hình 3.26 cho thấy sự phát triển rõ rệt của kích thước hạt khi tăng nhiệt độ nung từ 1000 đến 1200 $^{o}$C. Ở 1000 $^{o}$C (Hình 3.26a), vi cấu trúc gồm các hạt ZnO rất nhỏ, phân bố khá đồng đều, với kích thước trung bình chỉ 1,53 ± 0,47 µm, thể hiện mức độ thiêu kết còn hạn chế. Khi tăng nhiệt độ lên 1050 $^{o}$C (Hình 3.26b), các hạt bắt đầu phát triển mạnh hơn, hình dạng trở nên rõ ràng hơn và ít biên hạt nhỏ xen kẽ; kích thước trung bình đạt 2,73 ± 0,78 µm. Tại 1100 $^{o}$C (Hình 3.26c), cấu trúc hạt trở nên ổn định hơn, biên hạt sắc nét và mức độ đặc khít tăng lên, phù hợp với sự tăng kích thước hạt lên 3,19 ± 0,90 µm. Đến 1200 $^{o}$C (Hình 3.26d), hiện tượng tăng trưởng hạt trở nên rất mạnh, dẫn đến các hạt lớn, hình dạng đa giác rõ rệt và một số vị trí có dấu hiệu phát triển không đồng đều; kích thước trung bình tăng lên 4,59 ± 1,30 µm. Nhìn chung, xu hướng tăng nhiệt độ nung làm tăng động năng khuếch tán, thúc đẩy quá trình lớn hạt và giảm mật độ lỗ rỗng, qua đó ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện và vi cấu trúc của varistor [69, 98].



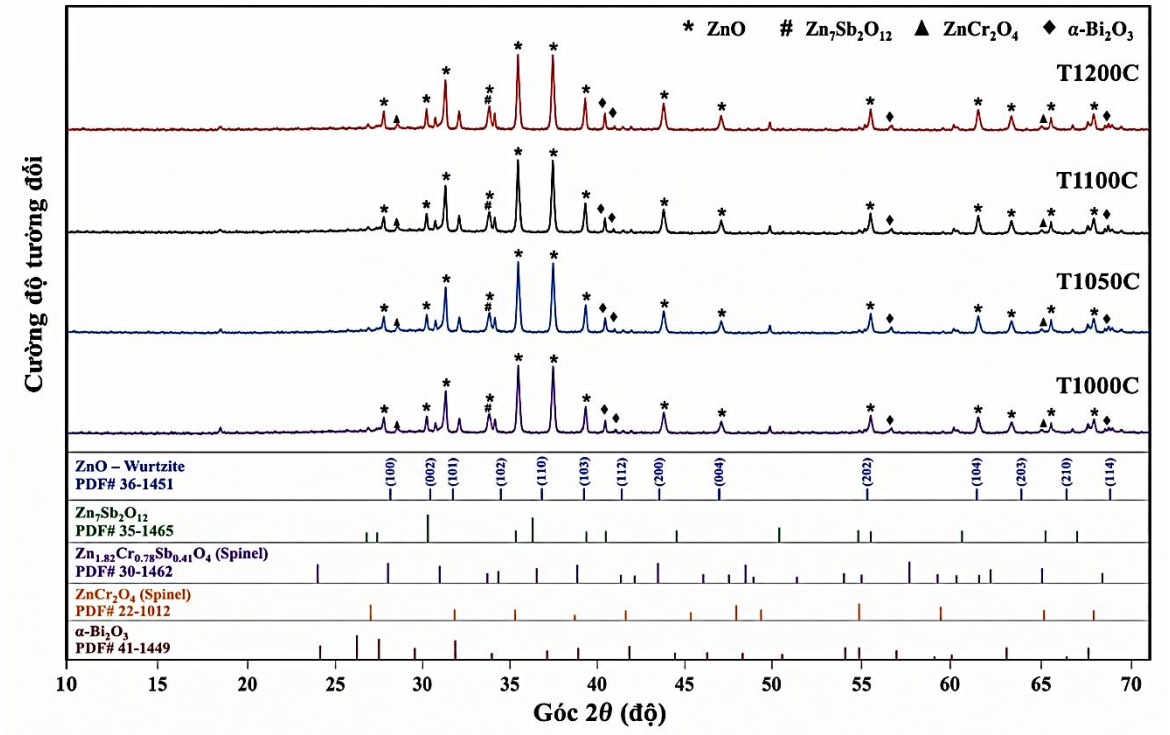

*Hình 3.26. Ảnh SEM của các mẫu varistor được nung ở các nhiệt độ khác nhau. (a): 1000 $^{o}$C, (b): 1050 $^{o}$C, (c): 1100 $^{o}$C, và (d): 1200 $^{o}$C.*

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu nung ở 1000 $^{o}$C, 1050 $^{o}$C, 1100 $^{o}$C và 1200 $^{o}$C (Hình 3.27) cho thấy sự thay đổi rõ rệt về cấu trúc tinh thể theo nhiệt độ thiêu kết. Trước hết, tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ sắc nét trong khoảng góc 2θ từ ~30$^{o}$ đến ~40$^{o}$ pha nền ZnO có cấu trúc lục giác wurtzite. Các đỉnh mạnh tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002) và (101) lần lượt nằm gần 31,7$^{o}$, 34,4$^{o}$ và 36,2$^{o}$, cho thấy pha ZnO đã hình thành tốt ngay từ nhiệt độ 1000 $^{o}$C. Đặc biệt, cường

độ đỉnh (101) chiếm ưu thế, chứng tỏ mẫu có tính đa tinh thể với định hướng ưu tiên không quá mạnh theo trục c.

Khi nhiệt độ tăng từ 1000 ºC lên 1050 ºC và 1100 ºC, các đỉnh nhiễu xạ trở nên sắc nét hơn (độ rộng nửa chiều cao - FWHM giảm), đồng thời cường độ tăng đáng kể. Điều này phản ánh sự gia tăng kích thước tinh thể và mức độ kết tinh cao hơn do quá trình khuếch tán nguyên tử được thúc đẩy ở nhiệt độ cao. Sự giảm nền nhiễu và sự tách biệt rõ ràng giữa các đỉnh lân cận cũng cho thấy mật độ khuyết tật mạng giảm, cấu trúc tinh thể trở nên hoàn thiện hơn. Ngoài ra, sự dịch chuyển rất nhỏ của vị trí đỉnh (nếu có) có thể liên quan đến ứng suất dư trong mạng tinh thể hoặc sự hòa tan của các nguyên tố được khuếch tán vào mạng ZnO.

Đối với mẫu nung ở 1200 ºC, giản đồ XRD cho thấy cường độ đỉnh đạt giá trị cao nhất và các đỉnh trở nên rất sắc, chứng tỏ quá trình kết tinh gần như hoàn chỉnh. Tuy nhiên, đồng thời có thể quan sát thấy sự xuất hiện rõ hơn của các đỉnh phụ ở vùng góc cao (~45º – 65º), điều này gợi ý sự hình thành hoặc phát triển của các pha thứ cấp. Trong hệ vật liệu ZnO pha trộn với các phụ gia, các đỉnh này thường liên quan đến các pha spinel như $ZnCr_2O_4$ hoặc các hợp chất chứa Sb và Bi. Sự xuất hiện của các pha này cho thấy ở nhiệt độ cao, các nguyên tố phụ gia có xu hướng phản ứng với ZnO hoặc với nhau để tạo thành pha mới, thay vì chỉ hòa tan rắn trong mạng ZnO.




*Hình 3.27. Giản đồ XRD của các mẫu varistor ZnO 5 oxít cơ bản khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết.*

So sánh tổng thể, có thể nhận thấy rằng nhiệt độ thiêu kết đóng vai trò quyết định đến vi cấu trúc và thành phần pha của vật liệu. Ở nhiệt độ thấp (1000 ºC), vật liệu đã

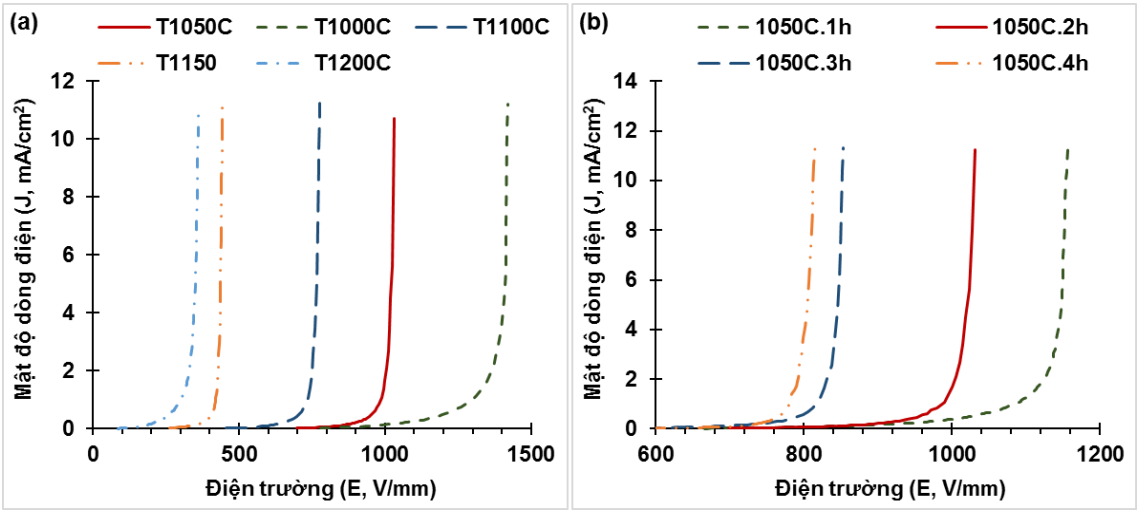
hình thành pha ZnO nhưng mức độ kết tinh còn hạn chế. Khi tăng nhiệt độ, kích thước hạt tinh thể tăng, khuyết tật giảm và cấu trúc trở nên trật tự hơn, thể hiện qua việc các đỉnh XRD trở nên sắc và có cường độ cao hơn. Tuy nhiên, ở nhiệt độ quá cao (1200 $^{o}$C), ngoài sự cải thiện về kết tinh, sự hình thành các pha phụ bắt đầu trở nên đáng kể, có thể ảnh hưởng đến các tính chất điện và phi tuyến của vật liệu, đặc biệt trong các ứng dụng như varistor.

Tóm lại, giản đồ XRD cho thấy sự tiến hóa cấu trúc từ trạng thái kết tinh chưa hoàn thiện đến trạng thái tinh thể phát triển tốt khi tăng nhiệt độ, đồng thời chỉ ra ngưỡng nhiệt độ mà tại đó các phản ứng pha phụ bắt đầu xảy ra. Điều này cung cấp cơ sở quan trọng để tối ưu hóa điều kiện thiêu kết nhằm đạt được sự cân bằng giữa độ kết tinh cao và hạn chế sự hình thành pha không mong muốn

### *3.4.2. Đặc trưng Vôn-Ampe*

Hình 3.28 kết hợp với Bảng 3.9 cho thấy nhiệt độ và thời gian thiêu kết ảnh hưởng rõ rệt đến đặc trưng J – E của varistor ZnO. Khi tăng nhiệt độ từ 1000 $^{o}$C lên 1200 $^{o}$C, đường cong J - E trong Hình 3.28a dịch dần sang trái, phù hợp với xu hướng giảm mạnh của $E_{1mA}$ (từ khoảng 1294 V/mm xuống còn 299 V/mm). Giá trị α đạt cực đại ở 1050 $^{o}$C (α = 52,54), phản ánh sự hình thành rào chắn hạt tối ưu; trong khi thiêu kết quá cao 1200 $^{o}$C làm α suy giảm đáng kể (12,51).

Đối với các mẫu giữ nhiệt tại 1050 $^{o}$C, Hình 3.28b cho thấy thời gian giữ lâu hơn giúp đường J - E tăng độ dốc, tương ứng với α tăng từ khoảng 37,77 (1 h) lên 55,02 (3 h). Với số liệu cập nhật, mẫu T1050C.3h có $E_{1mA}$ = 832 V/mm, thấp hơn rõ rệt so với 1 h và 2 h, cho thấy ranh giới hạt được phát triển đầy đủ hơn. Đồng thời, $J_L$ của mẫu 3 h chỉ còn 1,78 μA/cm², thấp hơn nhiều so với mẫu 1 h (10,80 μA/cm²), phản ánh cấu trúc vi mô nén chặt và các rào chắn Schottky bền vững hơn.




*Hình 3.28. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết đến đặc trưng Vôn-Ampe của các mẫu varistor ZnO.*

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

| Tên mẫu | $E_{1mA}$ (V/mm) | α | $E_s$ (V/mm) | $E_c$ (V/mm) | $J_L$ (μA/cm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| T1000C | 1294 ± 2,4 | 25,48 ± 0,3 | 971 ± 1,8 | 647 ± 1,1 | 17,47 ± 0,3 |
| T1050C | 986 ± 1,8 | 52,54 ± 0,6 | 739 ± 1.2 | 493 ± 1,0 | 1,56 ± 0,05 |
| T1100C | 733 ± 1,2 | 41,56 ± 0,5 | 549 ± 1,0 | 366 ± 1,1 | 6,93 ± 0,1 |
| T1150C | 420 ± 1,0 | 46,29 ± 0,5 | 315 ± 0,8 | 210 ± 0,2 | 30,20 ± 0,8 |
| T1200C | 299 ± 0,6 | 12,51 ± 0,1 | 224 ± 0,2 | 149 ± 0,1 | 72,47 ± 1,2 |
| T1050C.1h | 1085 ± 2,1 | 37,77 ± 0,4 | 814 ± 0,5 | 542 ± 1,0 | 10,80 ± 0,2 |
| T1050C.2h | 986 ± 1,8 | 52,54 ± 0,6 | 739 ± 1.3 | 493 ± 1,0 | 1,56 ± 0,05 |
| T1050C.3h | 832 ± 1,5 | 55,02 ± 0,7 | 624 ± 1,1 | 416 ± 0,9 | 1,78 ± 0,05 |
| T1050C.4h | 779 ± 1,4 | 55,97 ± 0,8 | 584 ± 1,0 | 389 ± 0,8 | 3,30 ± 0,08 |

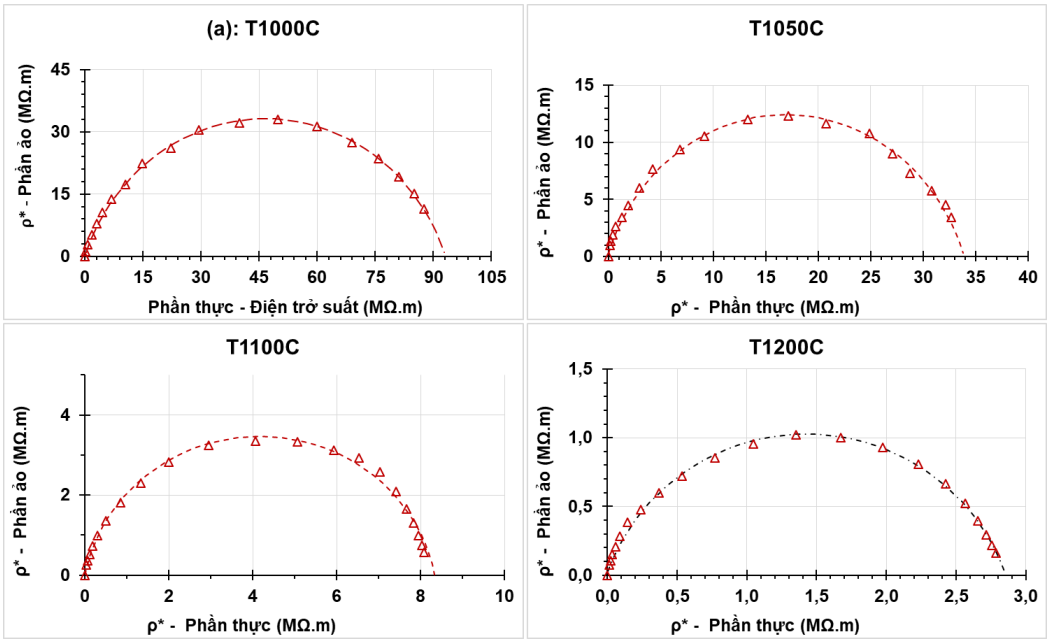
Nhìn chung, mẫu T1050C.3h thể hiện tổ hợp tính chất tốt nhất trong nhóm 1050 $^oC$, với α cao, $E_{1mA}$ giảm, và dòng rò $J_L$ thấp, cho thấy thời gian giữ 3h là điều kiện thiêu kết tối ưu.

Kết quả nghiên cứu cho thấy nhiệt độ và thời gian thiêu kết có ảnh hưởng quyết định đến đặc trưng dẫn điện và vi cấu trúc của hệ varistor ZnO. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 - 1150 $^oC$, các ranh giới hạt hình thành rõ rệt hơn [42, 45], giúp tăng độ phi tuyến và giảm điện trường hóa dẫn. Tuy nhiên, thiêu kết quá cao (≥1200 $^oC$) làm suy giảm rào thế và gây nứt vỡ mẫu. Đối với mẫu thiêu kết tại 1050 $^oC$, thời gian giữ nhiệt từ 2 - 4 h cải thiện đáng kể hệ số phi tuyến, trong đó mẫu T1050C.3h đạt α ≈ 55, cấu trúc đặc chắc và dòng rò thấp. Như vậy, điều kiện thiêu kết 1050 $^oC$ trong 3 h được xác định là tối ưu, đảm bảo đồng thời α cao nhất (55,02), mật độ dòng rò $J_L$ nhỏ (1,78 A/cm$^2$), phù hợp cho chế tạo varistor chất lượng cao.

### *3.4.3. Tính chất điện môi*

Hình 3.29 trình bày giản đồ Cole–Cole (ρ″ theo ρ′) của các mẫu varistor nano ZnO T1000C, T1050C, T110C0 và T1200C. Các đường cong đều có dạng cung bán nguyệt khá rõ, cho thấy quá trình dẫn điện trong vật liệu chủ yếu bị chi phối bởi vùng biên hạt và có thể được mô tả bằng mạch tương đương RC.

Từ giản đồ, điện trở suất biên hạt $\rho'_{gb}$ được xác định thông qua giao điểm của cung bán nguyệt với trục ρ′ ở vùng tần số thấp. Kết quả cho thấy $\rho'_{gb}$ giảm mạnh khi nhiệt độ nung tăng. Cụ thể, mẫu varistor T1000C có $\rho'_{gb}$ khoảng 93 MΩ.m, là giá trị lớn nhất trong các mẫu khảo sát. Khi tăng nhiệt độ lên 1050 $^oC$ (mẫu T1050C), $\rho'_{gb}$ giảm xuống còn khoảng 33 MΩ.m. Đối với mẫu T1100C, giá trị này tiếp tục giảm còn khoảng 8,4 MΩ.m. Đến mẫu T1200C, $\rho'_{gb}$ đạt giá trị thấp nhất, khoảng 2,8 MΩ.m.




*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).*

Xu hướng giảm mạnh của $\rho'_{gb}$ theo nhiệt độ nung phản ánh sự thay đổi cấu trúc vi mô của vật liệu. Khi nhiệt độ nung tăng, quá trình kết khối diễn ra mạnh hơn, kích thước hạt ZnO tăng và các pha thứ cấp tại biên hạt được phân bố lại, làm giảm điện trở suất tại biên hạt [99]. Điều này dẫn đến sự gia tăng khả năng dẫn điện của vật liệu.

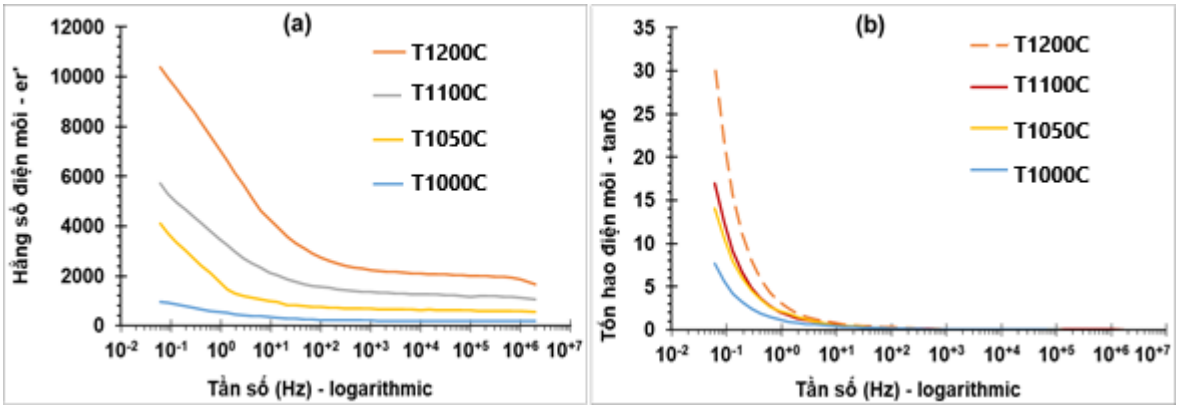
Ngoài ra, các cung bán nguyệt có xu hướng hơi bẹt so với dạng lý tưởng, cho thấy tồn tại sự phân bố hằng số thời gian thư giãn, đặc trưng cho hệ vật liệu không đồng nhất như gốm varistor ZnO đa pha. Tổng thể, giản đồ Cole–Cole khẳng định nhiệt độ nung là yếu tố ảnh hưởng mạnh đến điện trở biên hạt $R_{gb}$ và do đó chi phối trực tiếp đến tính chất điện của vật liệu.

Xét về bản chất vi mô, sự hình thành hàng rào thế tại biên hạt bắt nguồn từ sự tồn tại của các trạng thái bẫy điện tích, thường liên quan đến khuyết tật và sự tích tụ của các nguyên tố được bổ sung. Các trạng thái này tạo ra vùng nghèo điện tử ở lân cận biên hạt, dẫn đến sự uốn cong dải năng lượng và hình thành thế năng cản trở sự vận chuyển điện tử. Do đó, điện trở biên hạt có thể được xem là đại lượng đặc trưng cho chiều cao và độ rộng của hàng rào thế. Sự thay đổi của phổ tổng trở theo nhiệt độ thiêu kết phản ánh trực tiếp sự tiến hóa của cấu trúc biên hạt và trạng thái điện tích. Ở nhiệt độ thấp (1000 °C), cung bán nguyệt có bán kính lớn, cho thấy điện trở biên hạt cao. Điều này chứng tỏ các hàng rào thế còn cao và rộng, do các quá trình khuếch tán chưa đủ để thiết lập trạng thái cân bằng điện tích tại biên hạt. Đồng thời, vi cấu trúc ở giai đoạn này còn tồn tại nhiều khuyết tật và sự phân bố các phụ gia chưa đồng đều, dẫn đến sự hình thành các vùng điện tích không gian mạnh và không ổn định. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên (1050–1100 °C), các quá trình khuếch tán nguyên tử và tái cấu trúc vi mô được tăng cường, làm giảm năng lượng biên hạt và cải thiện tiếp

xúc giữa các hạt ZnO. Các nguyên tố được thêm vào như Ca có xu hướng khuếch tán và tập trung tại biên hạt, góp phần điều chỉnh mật độ trạng thái bẫy và phân bố điện tích không gian. Kết quả là chiều cao hàng rào thế giảm xuống và trở nên đồng đều hơn, dẫn đến sự giảm điện trở biên hạt. Điều này được thể hiện rõ qua việc cung bán nguyệt thu nhỏ lại trên đồ thị Cole–Cole. Đây là giai đoạn mà hệ vật liệu tiến gần đến trạng thái tối ưu, khi cấu trúc biên hạt được thiết lập tương đối ổn định và đồng nhất. Tuy nhiên, khi nhiệt độ thiêu kết tiếp tục tăng lên (1150 $^{o}$C), sự giảm điện trở biên hạt trở nên rõ rệt hơn, nhưng đồng thời xuất hiện các dấu hiệu của sự suy giảm tính đồng nhất. Về mặt vật lý, điều này liên quan đến sự chuyển đổi cơ chế chi phối từ densification sang phát triển hạt. Khi kích thước hạt tăng lên, mật độ biên hạt trên một đơn vị chiều dài giảm, kéo theo sự giảm số lượng hàng rào thế. Đồng thời, sự tích tụ quá mức của các nguyên tố phụ gia tại biên hạt có thể làm biến đổi cấu trúc hóa học cục bộ, dẫn đến sự phân bố không đồng đều của điện tích không gian. Hệ quả là hàng rào thế trở nên kém ổn định, làm giảm khả năng cản trở dòng điện và ảnh hưởng đến đặc tính phi tuyến của vật liệu. Một đặc điểm đáng chú ý khác là dạng cung bán nguyệt bị dẹt so với dạng lý tưởng, cho thấy hệ vật liệu không tuân theo hành vi Debye lý tưởng mà thể hiện sự phân tán thời gian thư giãn. Điều này phản ánh sự tồn tại của nhiều cơ chế vi mô với các hằng số thời gian khác nhau, bắt nguồn từ sự không đồng nhất về kích thước hạt, độ dày biên hạt và sự phân bố pha phụ. Từ góc độ vật lý vật liệu điện tử, sự biến đổi của phổ tổng trở có thể được liên hệ trực tiếp với cơ chế vận chuyển điện tích qua biên hạt. Khi hàng rào thế cao (điện trở lớn), dòng điện chủ yếu bị chi phối bởi cơ chế phát xạ nhiệt điện tử, trong đó các điện tử phải vượt qua thế năng cản trở. Khi hàng rào thế giảm, cơ chế xuyên hầm bắt đầu đóng vai trò quan trọng hơn, làm tăng xác suất truyền điện tử và do đó tăng độ dẫn điện. Sự chuyển đổi giữa các cơ chế này phản ánh sự điều biến của cấu trúc năng lượng tại biên hạt dưới tác động của nhiệt độ thiêu kết.

Qua đường cong phổ tổng trở của các mẫu cho thấy một xu thế rõ rệt: khi nhiệt độ thiêu kết tăng, điện trở biên hạt giảm do sự giảm chiều cao hàng rào thế và cải thiện cấu trúc tiếp xúc giữa các hạt. Tuy nhiên, sự biến đổi này mang tính tối ưu hơn là tuyến tính, do sự cạnh tranh giữa các quá trình vi mô như densification, phát triển hạt và tái phân bố các phụ gia. Về bản chất vật lý, tồn tại một trạng thái cân bằng tại đó cấu trúc biên hạt đạt độ đồng nhất cao nhất, tương ứng với việc hình thành các hàng rào thế ổn định và hiệu quả, đảm bảo đặc tính điện phi tuyến tối ưu của hệ varistor ZnO pha trộn với CaO.

Đồ thị Hình 3.30 biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số điện môi thực ($\varepsilon'$) và tổn hao điện môi ($\tan\delta$) theo tần số cho các mẫu varistor nano ZnO T1000C, T1050C, T1100C và T1200C. Có thể nhận thấy rằng cả $\varepsilon'$ và $\tan\delta$ đều giảm khi tần số tăng, cho thấy tính chất điện môi của vật liệu phụ thuộc mạnh vào tần số đo cũng như nhiệt độ thiêu kết.




*Hình 3.30. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi của mẫu varistor nano ZnO ở các nhiệt độ thiêu kết 1000°C , 1050 °C , 1100 °C , 1200 °C.*

Đối với hằng số điện môi trong Hình 3.30a, ở vùng tần số thấp các mẫu đều có giá trị ε′ rất lớn và giảm nhanh khi tần số tăng. Mẫu T1200C cho giá trị ε′ cao nhất, đạt khoảng $10^4$ tại $10^{-1}$ Hz, trong khi mẫu T1000C chỉ khoảng $10^3$. Khi tăng tần số lên vùng trung bình và cao, ε′ giảm mạnh rồi dần ổn định. Ở khoảng $10^6$ - $10^7$ Hz, giá trị ε′ của các mẫu chỉ còn dao động từ khoảng vài trăm đến hơn $10^3$. Sự suy giảm này có thể được giải thích theo cơ chế phân cực không gian điện tích Maxwell–Wagner. Ở tần số thấp, điện tích có đủ thời gian tích tụ tại biên hạt, làm tăng độ phân cực và dẫn đến ε′ lớn. Khi tần số tăng, sự định hướng của điện tích không còn theo kịp điện trường xoay chiều nên độ phân cực giảm, kéo theo hằng số điện môi giảm mạnh.

Ngoài ra, nhiệt độ thiêu kết càng cao thì ε′ càng lớn trong toàn bộ dải tần khảo sát. Điều này cho thấy quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao đã cải thiện vi cấu trúc vật liệu thông qua sự phát triển hạt, tăng độ đặc khít và giảm lỗ xốp. Các yếu tố này tạo điều kiện thuận lợi cho sự dịch chuyển và tích tụ điện tích tại biên hạt, từ đó làm tăng khả năng phân cực của vật liệu.

Đối với tổn hao điện môi trong Hình 3.30b, tanδ của tất cả các mẫu đều rất lớn ở vùng tần số thấp và giảm nhanh về gần 0 khi tần số tăng. Tại khoảng $10^{-1}$ Hz, mẫu T1200C có tanδ khoảng 30, lớn hơn đáng kể so với T1000C chỉ khoảng 8. Tuy nhiên, từ khoảng $10^2$ Hz trở lên, tanδ của các mẫu đều giảm xuống rất nhỏ và gần như ổn định. Điều này cho thấy sự tiêu tán năng lượng chủ yếu xảy ra ở vùng tần số thấp do ảnh hưởng của dẫn điện và sự tích tụ điện tích tại biên hạt. Khi tần số tăng, các điện tích không thể dao động theo điện trường nên tổn hao điện môi giảm mạnh.

Kết quả hằng số điện môi và tổn hao điện môi cho thấy nhiệt độ thiêu kết có ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất điện môi của vật liệu nano. Việc tăng nhiệt độ thiêu kết giúp nâng cao hằng số điện môi nhưng đồng thời cũng làm tăng tổn hao điện môi ở vùng tần số thấp. Trong đó, mẫu T1200C thể hiện khả năng phân cực mạnh nhất với ε′ cao nhất, tuy nhiên cũng đi kèm tổn hao điện môi lớn hơn so với các mẫu thiêu kết ở nhiệt độ thấp.

Tóm tắt mục 3.4:

Nhiệt độ và thời gian thiêu kết ảnh hưởng quyết định đến vi cấu trúc, tính chất điện và cơ lý của varistor ZnO; nhiệt độ quá cao gây phát triển hạt quá mức và hình thành pha phụ, làm suy giảm hàng rào thế biên hạt và tính phi tuyến.

Mẫu thiêu kết ở 1050 °C cho sự cân bằng tốt giữa độ kết tinh, điện trở biên hạt và tính ổn định điện môi; thời gian 3 giờ cho vi cấu trúc đặc khít, đồng đều và đặc tính điện tối ưu, với $\alpha \approx 55$ và dòng rò thấp.

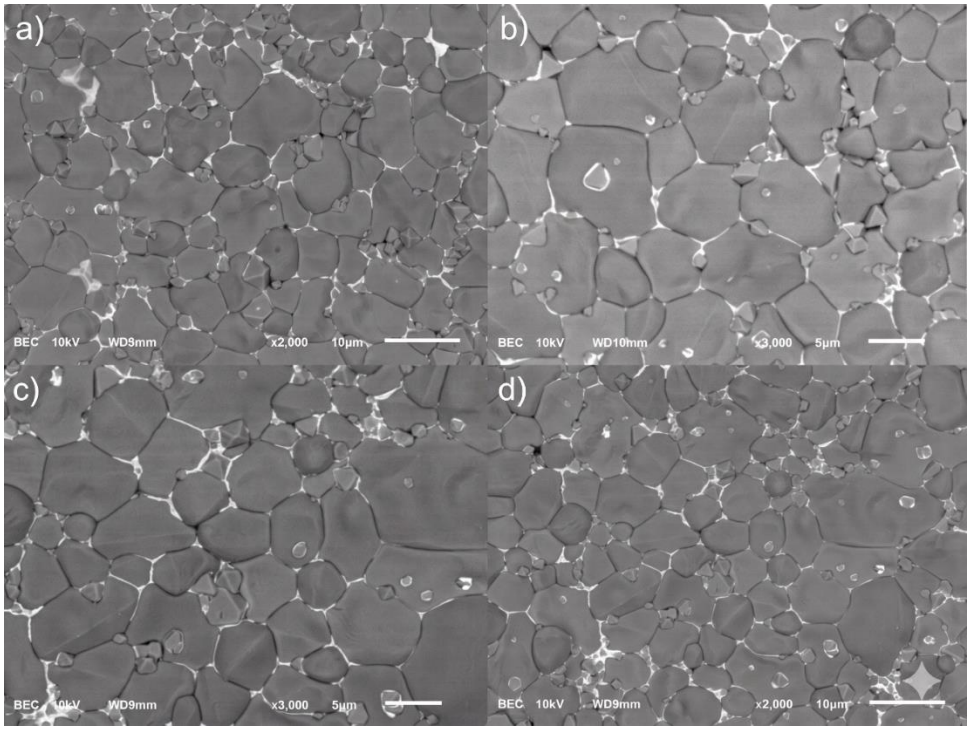
Xác định điều kiện thiêu kết tối ưu 1050 °C trong 3 giờ, giúp cân bằng giữa độ đặc khít, cơ tính và đặc tính phi tuyến, phù hợp chế tạo varistor chất lượng cao.

## 3.5. Cấu trúc và tính chất của Varistor nano ZnO dạng tinh thể pha trộn CaO

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

*3.5.1.1. Hình thái cấu trúc*

Hình 3.31 là các ảnh SEM của các mẫu varistor của varistor khi tăng hàm lượng CaO từ 0 đến 2% mol. Ở các mẫu không chứa CaO và chứa CaO ở mức thấp (0,5 - 1% mol), kích thước hạt ZnO phân bố khá đồng đều, giảm nhẹ nhưng vẫn duy trì hình thái đặc trưng của hệ ZnO–$Bi_2O_3$. Các biên hạt rõ nét, mật độ lỗ rỗng thấp, chứng tỏ quá trình phát triển hạt diễn ra thuận lợi và CaO ở mức này chưa gây cản trở đáng kể đến động học thiêu kết.




*Hình 3.31. Ảnh SEM (chế độ tán xạ ngược) của các mẫu varistor chứa CaO ở các hàm lượng (a): 0,5, (b): 1,0, (c): 1,5 và (d): 2,0 %mol.*

Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO tăng lên 1,5 - 2% mol, kích thước hạt giảm mạnh và sự phân hóa kích thước trở nên rõ rệt, xuất hiện đồng thời các hạt nhỏ mịn xen lẫn với các hạt trung bình [100, 101]. Điều này cho thấy CaO ở nồng độ cao đã ức chế quá mức quá trình phát triển hạt ZnO, làm giảm mức độ kết khối và khiến cấu trúc vi mô trở nên kém đồng nhất.

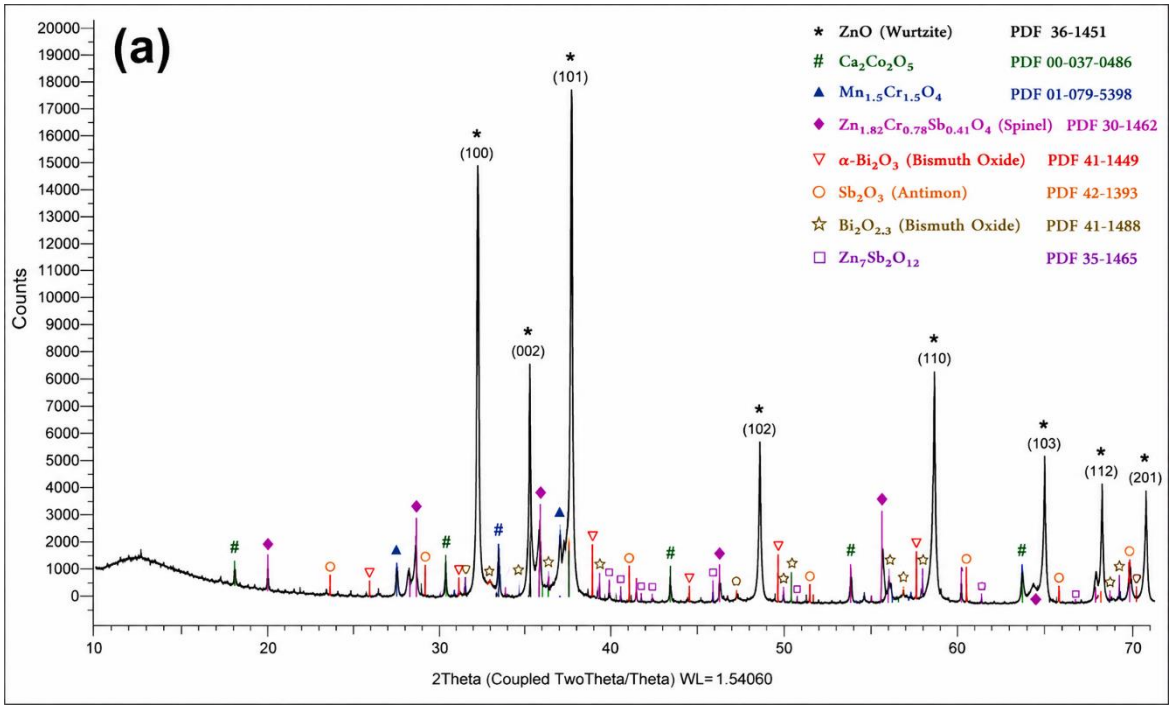
Sự cản trở phát triển hạt này có thể liên quan đến việc CaO tạo pha phụ hoặc chiếm giữ vị trí ở biên hạt, từ đó kìm hãm sự di chuyển của biên hạt trong quá trình thiêu kết. Như vậy, trong khoảng 0 - 1% mol CaO, vi cấu trúc varistor giữ được độ đồng đều tốt và chỉ biến đổi nhẹ, trong khi từ 1,5% mol trở lên, CaO gây hiệu ứng ức chế mạnh làm giảm kích thước hạt và phá vỡ sự đồng nhất của vi cấu trúc [101]. Kết quả này cho thấy việc lựa chọn hàm lượng CaO 1% mol là phù hợp nhất để duy trì sự phát triển hạt ổn định và tối ưu hóa tính chất điện của varistor.

Giản đồ XRD của mẫu varistor chứa 0,5% mol CaO được nung thiêu kết ở 1050 $^{o}$C trong 3 giờ (Hình 3.32) thể hiện rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha ZnO dạng wurtzite (PDF 01-071-6424), với các đỉnh mạnh tại các vị trí $2\theta \approx 31,8^{o}$, $34,4^{o}$, $36,3^{o}$, $47,6^{o}$ và $56,7^{o}$. Đây là pha nền chiếm ưu thế trong vật liệu varistor. Cường độ các đỉnh ZnO cao và sắc nét chứng tỏ mức độ kết tinh tốt của mẫu sau thiêu kết. Ngoài pha nền ZnO, giản đồ XRD còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với các pha phụ quan trọng của hệ varistor, bao gồm: Mn - Cr Oxit (PDF 01-079-5329), pha spinel biến đổi $Zn_{1.82}Cr_{0.78}Sb_{0.41}O_4$ (Zinc Chromium Antimony Oxide, PDF 01-082-1102). Giản đồ XRD không xuất hiện các đỉnh lạ hoặc bất thường, chứng tỏ quá trình thiêu kết và phản ứng pha diễn ra thuận lợi, không hình thành tạp pha ngoài mong muốn. Hình dạng đỉnh nhọn và tỉ lệ cường độ giữa các đỉnh pha nền – pha phụ cũng cho thấy mức kết khối tốt.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng CaO đến hình thái cấu trúc của varistor cho thấy hàm lượng CaO có ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc và trạng thái pha của hệ varistor ZnO. Ở hàm lượng thấp (<1% mol), vật liệu có cấu trúc hạt tương đối đồng đều, tiếp xúc tốt và mật độ lỗ rỗng thấp, phản ánh quá trình thiêu kết hiệu quả và mức độ kết khối cao. Ngược lại, khi hàm lượng CaO tăng lên (≥1,5% mol), kích thước hạt giảm và phân bố kích thước trở nên không đồng đều, cho thấy sự ức chế phát triển hạt do giảm độ linh động của biên hạt, có liên quan đến sự tích tụ của Ca tại ranh giới hạt và sự hình thành các pha thứ cấp.

Về cấu trúc pha, vật liệu duy trì pha nền ZnO cấu trúc wurtzite với độ kết tinh cao, đồng thời xuất hiện các pha phụ như spinel Zn–Cr–Sb–O và các pha chứa Ca phân bố tại ranh giới hạt. Các pha này đóng vai trò điều chỉnh tính chất điện tại vùng tiếp giáp. Qua quá trình nghiên cứu ta thấy hàm lượng CaO tối ưu khoảng 1% mol,

tại đó đạt được sự cân bằng giữa phát triển hạt, độ đồng nhất vi cấu trúc và sự hình thành pha chức năng, trong khi hàm lượng cao hơn dẫn đến suy giảm chất lượng cấu trúc và có thể ảnh hưởng bất lợi đến tính chất điện của vật liệu.




*Hình 3.32. Giản đồ XRD của mẫu varistor nano ZnO 0,5% mol CaO và ảnh SEM mẫu varistor nano ZnO Ca00 0% mol CaO*

*3.5.1.2. Độ co ngót (độ cứng)*

Bảng số liệu (Bảng 3.10) cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của thành phần phụ gia (CaO-x) đến đặc trưng co ngót và độ cứng của hệ varistor nano ZnO, qua đó phản ánh sự thay đổi vi cấu trúc của vật liệu.

*Bảng 3.10. Kết quả độ co ngót và độ cứng Vicker của mẫu*

| Tên mẫu | Độ co ngót theo đường kính (%) | Độ co ngót theo chiều cao (%) | Độ cứng Vicker (HV10) |
|---|---|---|---|
| Ca00 | 17,82 | 17,39 | 245 |
| Ca05 | 17,75 | 17,20 | 237 |
| Ca10 | 15,33 | 15,14 | 230 |
| Ca15 | 17,55 | 18,13 | 225 |
| Ca20 | 18,45 | 24,68 | 205 |

Trước hết, độ co ngót theo đường kính biến thiên không đơn điệu trong khoảng 15,33 - 18,45%. Giá trị giảm từ 17,82% (mẫu Ca00) xuống 15,33% (mẫu Ca10), sau đó tăng lên 18,45% (mẫu Ca20) Xu hướng này cho thấy vai trò của Ca không thuần

túy là thúc đẩy hay kìm hãm co ngót, mà phụ thuộc vào hàm lượng thêm vào. Ở nồng độ thấp (mẫu Ca10), sự hiện diện của Ca có thể làm giảm khả năng dịch chuyển biên hạt, dẫn đến giảm co ngót. Tuy nhiên, ở nồng độ cao hơn (mẫu Ca15), sự gia tăng co ngót có thể liên quan đến việc hoạt hóa khuếch tán cục bộ hoặc hình thành pha lỏng thoáng qua, làm tăng mật độ hạt.

Đối với độ co ngót theo chiều cao, sự biến thiên rõ rệt hơn, dao động trong khoảng 15,14 - 24,68%. Đặc biệt, các mẫu Ca15 và Ca20 có giá trị cao (18,13% và 24,68%), trong khi mẫu Ca10 lại thấp nhất (15,14%). Điều này phản ánh tính dị hướng trong quá trình co ngót, có thể xuất phát từ sự phân bố không đồng đều của phụ gia CaO hoặc sự khác biệt trong cơ chế tái sắp xếp hạt theo các phương khác nhau. Sự chênh lệch giữa hai phương co ngót cũng hàm ý rằng quá trình co ngót chưa hoàn toàn đồng nhất trong toàn bộ thể tích mẫu.

Đáng chú ý, độ cứng Vickers giảm đơn điệu theo hàm lượng CaO, từ 245 HV10 (Ca00) xuống 205 HV10 (Ca20), tương ứng mức giảm khoảng 40 HV10 (~16%). Xu hướng này cho thấy việc tăng hàm lượng CaO có ảnh hưởng bất lợi đến tính chất cơ học. Về mặt vật lý vật liệu, hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự phân tách của Ca tại biên hạt, làm suy yếu liên kết giữa các hạt ZnO, hoặc sự hình thành pha thứ cấp có độ cứng thấp hơn.

Tổng hợp các kết quả cho thấy, việc trộn CaO trong hệ varistor nano ZnO tạo ra sự cạnh tranh giữa các cơ chế vi mô: một mặt ảnh hưởng đến quá trình co ngót theo hướng không đồng nhất, mặt khác làm suy giảm độ cứng do biến đổi cấu trúc và liên kết hạt. Điều này có ý nghĩa quan trọng đối với vật liệu varistor, vì vi cấu trúc và đặc trưng biên hạt không chỉ chi phối tính chất cơ học mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến đặc tính điện phi tuyến của vật liệu. Do đó, việc tối ưu hàm lượng CaO là cần thiết nhằm đạt được sự cân bằng giữa độ đặc chắc và tính chất chức năng của hệ varistor ZnO.

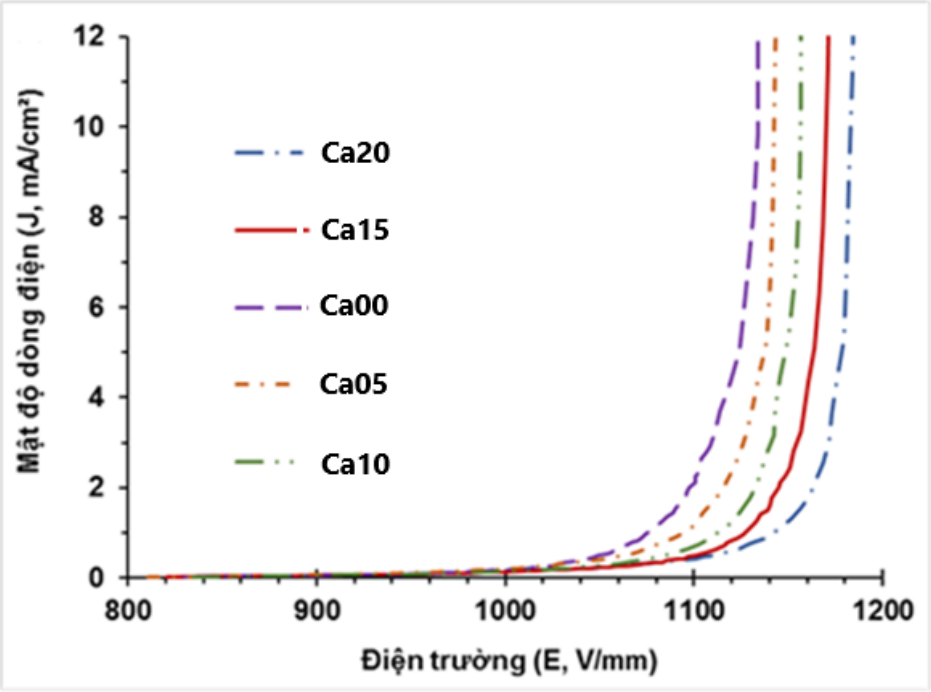
*3.5.1.3. Đặc trưng Vôn – Ampe*

Kết quả trình bày trong Hình 3.33 và Bảng 3.11 cho thấy hàm lượng CaO có ảnh hưởng rõ rệt đến các đặc trưng điện của hệ varistor nano ZnO, bao gồm điện trường đánh thủng $E_{1mA}$ , hệ số phi tuyến α, điện trường ngưỡng $E_s$, dòng rò $J_L$, cũng như các tham số tổng trở như điện trở biên hạt $R_{gb}$ và điện trở khối $R_o$. Các biến thiên này phản ánh trực tiếp sự thay đổi của vi cấu trúc và đặc biệt là trạng thái biên hạt – yếu tố quyết định cơ chế dẫn điện phi tuyến của vật liệu varistor.

Hình 3.33 và Bảng 3.11 đã cung cấp một cái nhìn toàn diện về ảnh hưởng của hàm lượng nano CaO đến cơ chế dẫn và độ bền điện của hệ vật liệu. Trước hết, trong vùng điện trường thấp (E < ~1000 V/mm), tất cả các mẫu đều thể hiện mật độ dòng điện rất nhỏ và gần như trùng khít, cho thấy trạng thái cách điện chiếm ưu thế và cơ

chế dẫn chủ yếu là dẫn Ohmic yếu với mật độ hạt tải hạn chế. Ở giai đoạn này, sự khác biệt về thành phần chưa đủ để tạo ra sai khác đáng kể trong hành vi dẫn điện. Khi điện trường tăng lên vùng cao, đặc biệt vượt ngưỡng ~1000 V/mm, các đường cong bắt đầu phân tách rõ rệt và mật độ dòng tăng mạnh theo xu hướng phi tuyến. Đây là dấu hiệu của sự chuyển tiếp sang các cơ chế dẫn phụ thuộc điện trường như Schottky, trong đó vai trò của các tâm bẫy điện tích trở nên chi phối.

Sự khác biệt giữa các mẫu được thể hiện rõ thông qua vị trí điểm "gối" và được lượng hóa bằng giá trị $E_{1mA}$. Cụ thể, mẫu không chứa CaO (mẫu Ca00) có $E_{1mA}$ =1211 V/mm, trong khi mẫu Ca05 giảm xuống còn 1095 V/mm – đây là giá trị thấp nhất trong các mẫu khảo sát. Điều này cho thấy việc bổ sung một lượng nhỏ CaO ban đầu có thể làm gia tăng mật độ khuyết tật hoặc hình thành các bẫy nông, từ đó tạo điều kiện cho hạt tải dễ dàng bị kích hoạt dưới điện trường, dẫn đến sự suy giảm khả năng chịu điện. Xu hướng này phù hợp với việc đường cong của Ca05 trên đồ thị dịch chuyển về phía điện trường thấp hơn so với các mẫu còn lại. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng Ca, giá trị $E_{1mA}$ tăng dần: mẫu Ca10 đạt 1112 V/mm, mẫu Ca15 đạt 1127 V/mm và mẫu Ca20 đạt 1142 V/mm. Sự gia tăng này phản ánh vai trò tích cực của pha nano CaO ở hàm lượng cao hơn, khi các hạt phân tán tốt có thể tạo ra hệ thống bẫy sâu hiệu quả, cản trở sự di chuyển của hạt tải và làm chậm quá trình gia tăng mật độ dòng. Trên đồ thị, điều này tương ứng với việc các đường cong của mẫu Ca10, Ca15 và đặc biệt là mẫu Ca20 dịch chuyển dần sang vùng điện trường cao hơn so với NanoCa05, đồng thời độ dốc tăng dòng cũng được kiểm soát tốt hơn.




*Hình 3.33. (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 hàm lượng CaO khác nhau*

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

Đáng chú ý, mặc dù mẫu Ca00 có giá trị cao hơn Ca10 và Ca15, nhưng xét tổng thể hình dạng đường cong, mẫu này lại có xu hướng tăng dòng nhanh hơn sau khi vượt ngưỡng, thể hiện qua độ dốc lớn ở vùng điện trường cao. Điều này gợi ý rằng hệ không bổ sung phụ gia CaO thiếu các tâm bẫy hiệu quả để kìm hãm sự phát triển của dòng dẫn, dẫn đến quá trình tăng dòng mang tính "bùng phát" hơn. Ngược lại, các mẫu có CaO, đặc biệt ở hàm lượng cao (mẫu Ca20), không chỉ cải thiện điện trường ngưỡng mà còn làm "mềm hóa" quá trình tăng dòng, qua đó nâng cao độ ổn định điện. Như vậy, kết quả $E_{1mA}$ thấy tồn tại một xu hướng hai giai đoạn: (i) việc pha trộn CaO ở hàm lượng thấp làm suy giảm tính chất cách điện do gia tăng bẫy nông hoặc khuyết tật, và (ii) ở hàm lượng cao hơn, các hạt nano CaO đóng vai trò như các tâm bẫy sâu và các rào cản tiềm năng, góp phần cải thiện khả năng chịu điện trường và kiểm soát dòng rò. Mẫu Ca10 với $E_{1mA}$=1112 V/mm thể hiện sự cân bằng tốt giữa hai yếu tố này, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các hệ vật liệu cách điện yêu cầu độ bền điện cao và ổn định dưới điện trường mạnh.

Đối với hệ số phi tuyến α**,** đây là thông số quan trọng phản ánh khả năng chỉnh lưu của varistor. Kết quả cho thấy α tăng từ 51,7 (mẫu Ca00) lên giá trị cực đại 59,7 (mẫu Ca10), tương ứng mức tăng khoảng 15%. Sự gia tăng này chứng tỏ rằng việc pha trộn CaO ở mức tối ưu (khoảng 0,5 - 1,0 mol%) giúp cải thiện chất lượng biên hạt**,** làm cho hàng rào thế trở nên sắc nét hơn và tăng khả năng chuyển đổi đột ngột từ trạng thái cách điện sang dẫn điện. Về bản chất, CaO có thể đóng vai trò điều chỉnh mật độ trạng thái bẫy điện tích tại biên hạt, từ đó làm tăng độ dốc của đặc tuyến Vôn–Ampe.

Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO tiếp tục tăng (mẫu Ca15 và Ca20), α giảm xuống còn khoảng 50 - 52. Điều này cho thấy sự suy giảm tính phi tuyến, có thể do hiện tượng bão hòa hoặc hình thành pha thứ cấp, làm giảm tính đồng nhất của biên hạt và phá vỡ cấu trúc hàng rào thế.

Xét đến điện trường ngưỡng $E_s$, giá trị này tăng nhẹ từ 807 V/mm (mẫu Ca00) lên 857 V/mm (mẫu Ca20), với mức biến thiên không lớn (~6%). Điều này cho thấy

cấu trúc vi mô của vật liệu tương đối ổn định trong vùng dòng cao, và sự thay đổi của CaO không làm biến đổi đáng kể đặc tính dẫn điện ở trạng thái dẫn mạnh.

Một thông số quan trọng khác là dòng rò $J_L$ . Kết quả cho thấy $J_L$ giảm mạnh khi pha trộn CaO ở mức thấp (từ 5,61 xuống 1,61 μA/cm² tại Ca00 và Ca05), sau đó tăng trở lại khi hàm lượng CaO cao hơn. Xu hướng này cho thấy CaO ở mức thấp giúp cải thiện độ cách điện của biên hạt**,** làm giảm dòng rò. Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO quá lớn, sự tích tụ Ca tại biên hạt gây hiện tượng phân tách hoặc sự hình thành pha phụ dẫn điện có thể làm tăng dòng rò, gây suy giảm hiệu năng varistor.

Phân tích giá trị tổng trở phức**,** điện trở suất biên hạt $\rho'_{gb}$ tăng từ 44,65 lên 52,25 MΩ.m khi tăng hàm lượng CaO. Điều này cho thấy biên hạt trở nên "cản trở" hơn đối với dòng điện**,** phù hợp với sự tăng của hệ số phi tuyến ở vùng CaO thấp–trung bình. Tuy nhiên, điện trở khối $R_o$ lại giảm nhẹ (từ 0,254 xuống 0,235 Ω.m), phản ánh sự tăng độ dẫn nội hạt, có thể do sự thay đổi nồng độ khuyết tật hoặc sự pha tạp vào mạng tinh thể ZnO.

Sự kết hợp giữa tăng $R_{gb}$ và giảm $R_o$ là một yếu tố thuận lợi cho vật liệu varistor, vì nó giúp tăng sự tương phản giữa vùng dẫn và vùng chắn, từ đó cải thiện tính phi tuyến. Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO quá cao, sự mất cân bằng giữa hai yếu tố này có thể dẫn đến suy giảm hiệu năng tổng thể.

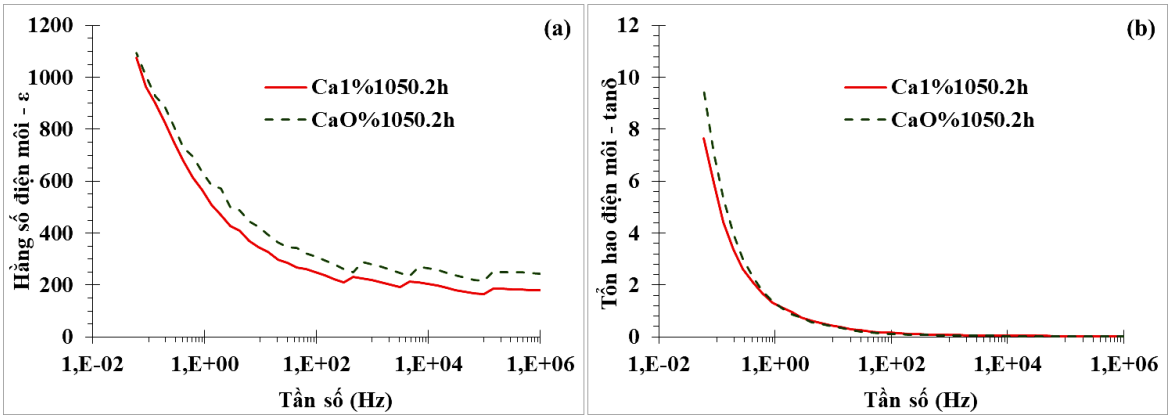
Các kết quả trên có thể được lý giải thông qua mô hình hàng rào thế Schottky tại biên hạt ZnO. Việc pha trộn CaO làm thay đổi phân bố điện tích và trạng thái bẫy tại biên hạt, từ đó điều chỉnh chiều cao và độ rộng của hàng rào thế [102]. Ở hàm lượng tối ưu, CaO giúp tăng mật độ trạng thái bẫy và cải thiện tính đối xứng của hàng rào, dẫn đến tăng α và giảm $J_L$. Ngược lại, ở hàm lượng cao, sự tích tụ Ca quá mức có thể phá vỡ cấu trúc hàng rào, làm giảm hiệu quả chỉnh lưu.

Kết quả nghiên cứu hàm lượng CaO đến đặc trưng Vôn – Ampe của varistor nano ZnO cho thấy hàm lượng CaO có ảnh hưởng quyết định đến đặc trưng điện của hệ varistor nano ZnO thông qua việc điều chỉnh cấu trúc và tính chất biên hạt. Việc pha trộn CaO ở mức thấp (0,5 - 1,0 mol%) giúp tối ưu hóa các thông số điện quan trọng như tăng hệ số phi tuyến, giảm dòng rò và duy trì điện trường đánh thủng ở mức cao, nhờ cải thiện chất lượng hàng rào thế tại biên hạt. Tuy nhiên, khi hàm lượng CaO vượt quá ngưỡng tối ưu, các hiệu ứng bất lợi như phân tách pha, suy giảm tính đồng nhất vi cấu trúc và tăng dòng rò bắt đầu chi phối, dẫn đến suy giảm hiệu năng varistor. Do đó, việc kiểm soát chính xác hàm lượng CaO là yếu tố then chốt để đạt được sự cân bằng tối ưu giữa các tính chất điện và đảm bảo hiệu quả làm việc của vật liệu varistor ZnO.

*3.5.1.4. Tính chất điện môi*

Đồ thị Hình 3.34 biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số điện môi (ε′) và tổn hao điện môi (tanδ) theo tần số của hai mẫu Ca1%1050.2h và Ca0%1050.2h cho thấy rõ ảnh hưởng của việc pha trộn CaO đến đặc tính điện môi của vật liệu ZnO trong các vùng

tần số đặc trưng từ $10^{-2}$ đến $10^{6}$ Hz. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều có sự phụ thuộc mạnh vào tần số và việc pha trộn CaO đã ảnh hưởng đáng kể đến tính chất điện môi của vật liệu.




*Hình 3.34. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi của các mẫu varistor pha trộn CaO 0% và CaO 1%.*

Đối với đồ thị hằng số điện môi trong Hình 3.34a, cả hai mẫu đều có giá trị ε′ rất lớn ở vùng tần số thấp và giảm nhanh khi tần số tăng. Ở khoảng $10^{-2}$ Hz, mẫu Ca0%1050.2h có ε′ đạt khoảng 1093, cao hơn một chút so với mẫu Ca1%1050.2h khoảng 1071. Khi tần số tăng đến khoảng 1 Hz, giá trị ε′ của hai mẫu giảm mạnh xuống còn 634,8 đối với mẫu CaO 0% và khoảng 566,42 đối với mẫu pha trộn CaO 1%. Tiếp tục tăng đến vùng tần số trung bình khoảng $10^{2}$ Hz, ε′ của mẫu Ca0%1050.2h giảm còn khoảng 310, trong khi mẫu Ca1%1050.2h chỉ khoảng 240. Ở vùng tần số cao từ $10^{4}$ đến $10^{6}$ Hz, giá trị ε′ của cả hai mẫu gần như ổn định, dao động khoảng 230 - 250 đối với mẫu CaO 0% và khoảng 170 - 190 đối với mẫu CaO 1%.

Sự giảm mạnh của ε′ theo tần số là đặc trưng của vật liệu gốm đa tinh thể và có thể được giải thích theo cơ chế phân cực không gian điện tích Maxwell–Wagner. Ở vùng tần số thấp, điện tích có đủ thời gian dịch chuyển và tích tụ tại các vùng biên hạt dưới tác dụng của điện trường ngoài, làm tăng mạnh độ phân cực và dẫn đến giá trị ε′ cao. Khi tần số tăng, điện trường thay đổi quá nhanh khiến các điện tích không còn khả năng định hướng theo điện trường, làm cho độ phân cực giảm và kéo theo hằng số điện môi giảm mạnh. Ở vùng tần số cao, chủ yếu chỉ còn phân cực điện tử và phân cực ion tồn tại nên ε′ trở nên ổn định hơn.

So sánh giữa hai mẫu cho thấy mẫu Ca1%1050.2h luôn có hằng số điện môi thấp hơn mẫu Ca0%1050.2h trong toàn bộ dải tần khảo sát. Mức chênh lệch đặc biệt rõ ở vùng tần số trung bình và cao, với sự giảm khoảng 50 - 80 đơn vị. Điều này cho thấy việc pha trộn CaO đã làm suy giảm khả năng phân cực của vật liệu. Nguyên nhân có thể do ion $Ca^{2+}$ ảnh hưởng đến cấu trúc biên hạt và làm giảm sự tích tụ điện tích tại các vùng tiếp giáp hạt. Ngoài ra, sự có mặt của CaO có thể làm giảm mật độ khuyết

tật như vacancy oxy, từ đó hạn chế sự phân cực không gian điện tích và dẫn đến giá trị ε′ thấp hơn.

Đối với đồ thị tổn hao điện môi trong Hình 3.34b, cả hai mẫu đều có giá trị tanδ lớn ở vùng tần số thấp và giảm rất nhanh khi tần số tăng. Tại khoảng $10^{-2}$ Hz, mẫu Ca0% 1050.2h có tanδ khoảng 9,5, cao hơn mẫu Ca1% 1050.2h khoảng 7,5. Khi tăng tần số lên khoảng 1 Hz, tanδ của cả hai mẫu giảm xuống gần 1,5 - 2. Ở vùng tần số cao trên $10^2$ Hz, giá trị tanδ tiến gần về 0 và gần như ổn định. Điều này cho thấy tổn hao năng lượng trong vật liệu chủ yếu xảy ra ở vùng tần số thấp do sự dẫn điện và tích tụ điện tích tại biên hạt.

Việc mẫu pha CaO có giá trị tanδ thấp hơn cho thấy sự pha trộn CaO đã góp phần làm giảm tổn hao điện môi của vật liệu. Điều này có thể liên quan đến sự giảm độ dẫn điện và hạn chế sự dịch chuyển của hạt tải điện trong cấu trúc. Đồng thời, việc giảm mật độ khuyết tật và giảm sự tích tụ điện tích tại biên hạt cũng làm giảm năng lượng tiêu tán dưới tác dụng của điện trường xoay chiều.

Nhìn chung, kết quả cho thấy việc pha trộn 1% CaO ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất điện môi của vật liệu thiêu kết ở 1050 ºC trong 2 giờ. So với mẫu không thêm CaO, mẫu Ca1%1050.2h có hằng số điện môi thấp hơn nhưng đồng thời cũng có tổn hao điện môi nhỏ hơn trong toàn bộ dải tần khảo sát. Cụ thể, ε′ giảm từ khoảng 1080 xuống khoảng 1050 ở vùng tần số thấp và giảm từ khoảng 250 xuống khoảng 180 ở vùng tần số cao, trong khi tanδ giảm từ khoảng 9,5 xuống khoảng 7,5 tại $10^{-2}$ Hz. Điều này cho thấy bổ sung CaO giúp cải thiện độ ổn định điện môi và giảm tổn hao năng lượng, mặc dù làm suy giảm một phần khả năng phân cực của vật liệu.

### *3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết*

#### *3.5.2.1 Hình thái cấu trúc*

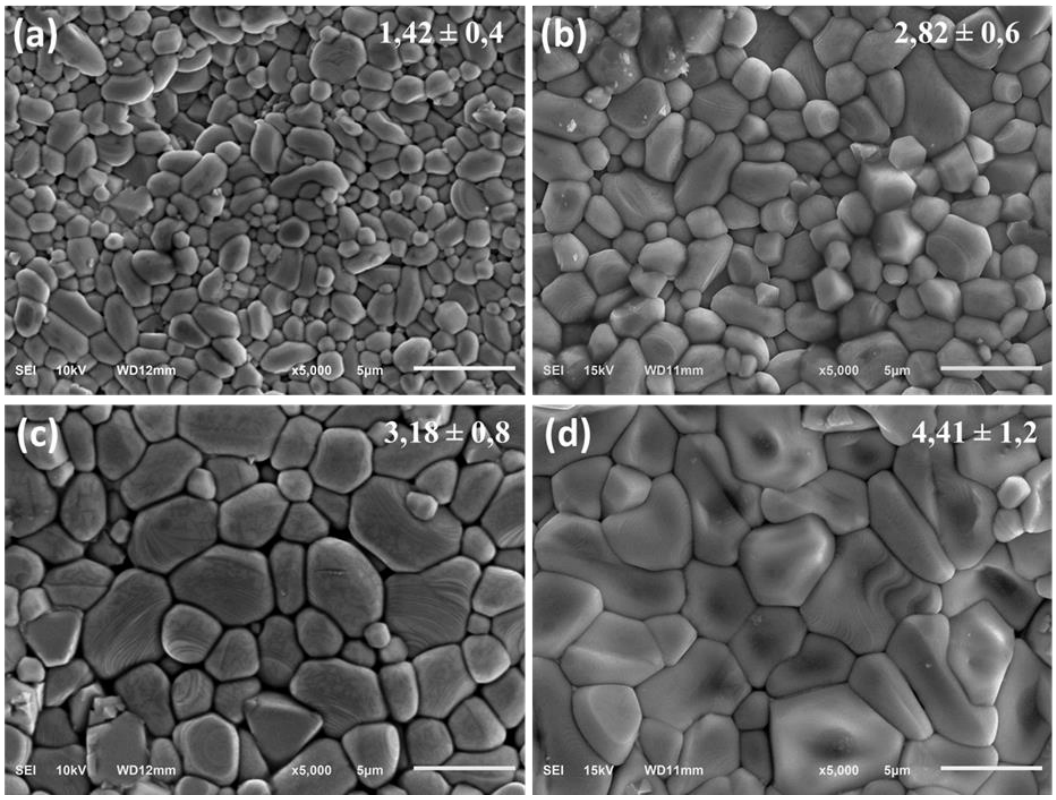
Các ảnh SEM của các mẫu varistor được thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau gồm 1000 ºC, 1050 ºC, 1100 ºC và 1200 ºC như

Hình 3.35 kèm theo giá trị kích thước hạt trung bình. Ảnh SEM của mẫu varistor nano ZnO Ca0%1050 (không chứa CaO) được trình bày ở Hình 3.36b. Có thể thấy rõ ràng rằng khi nhiệt độ thiêu kết tăng, kích thước hạt ZnO tăng mạnh từ 1,42 đến 4,41 μm, đồng thời cấu trúc vi mô trở nên thô hơn và các biên hạt trở nên rõ nét hơn.

Ở 1000 ºC (a), các hạt ZnO rất nhỏ, phân bố kích thước rộng và bề mặt còn kém phát triển. Biên hạt xuất hiện dày đặc cho thấy mẫu mới chỉ ở giai đoạn đầu của quá trình kết khối. Khi tăng nhiệt độ lên 1050 ºC (b), kích thước hạt tăng lên đáng kể; nhiều hạt bắt đầu có dạng đa giác nhưng vi cấu trúc vẫn còn sự xen kẽ giữa hạt lớn – hạt nhỏ, biểu hiện cơ chế phát triển hạt chưa đồng đều [103].

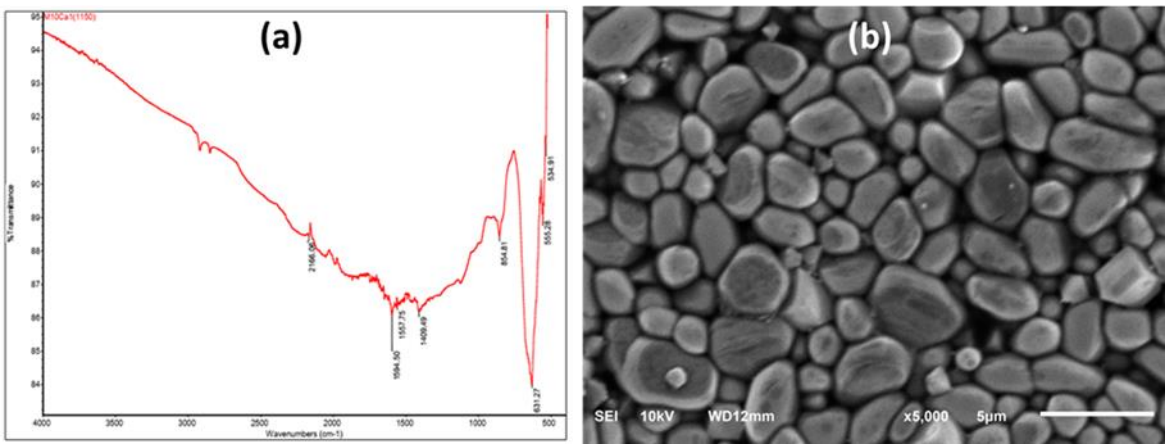
Tại 1100 ºC (c), các hạt ZnO phát triển rõ rệt, hình dạng đa giác tương đối hoàn chỉnh và kích thước hạt trở nên đồng đều hơn, cho thấy quá trình thiêu kết tiến gần trạng thái ổn định. Cuối cùng, ở 1200 ºC (d), kích thước hạt đạt giá trị lớn nhất, biên hạt mảnh hơn và cấu trúc vi mô trở nên thô, phản ánh sự kết khối mạnh và sự tăng

trưởng hạt chi phối. Ở mức nhiệt độ cao (1200 ºC), có thể xuất hiện hiện tượng tăng trưởng hạt bất thường, làm giảm tính đồng nhất của vật liệu.



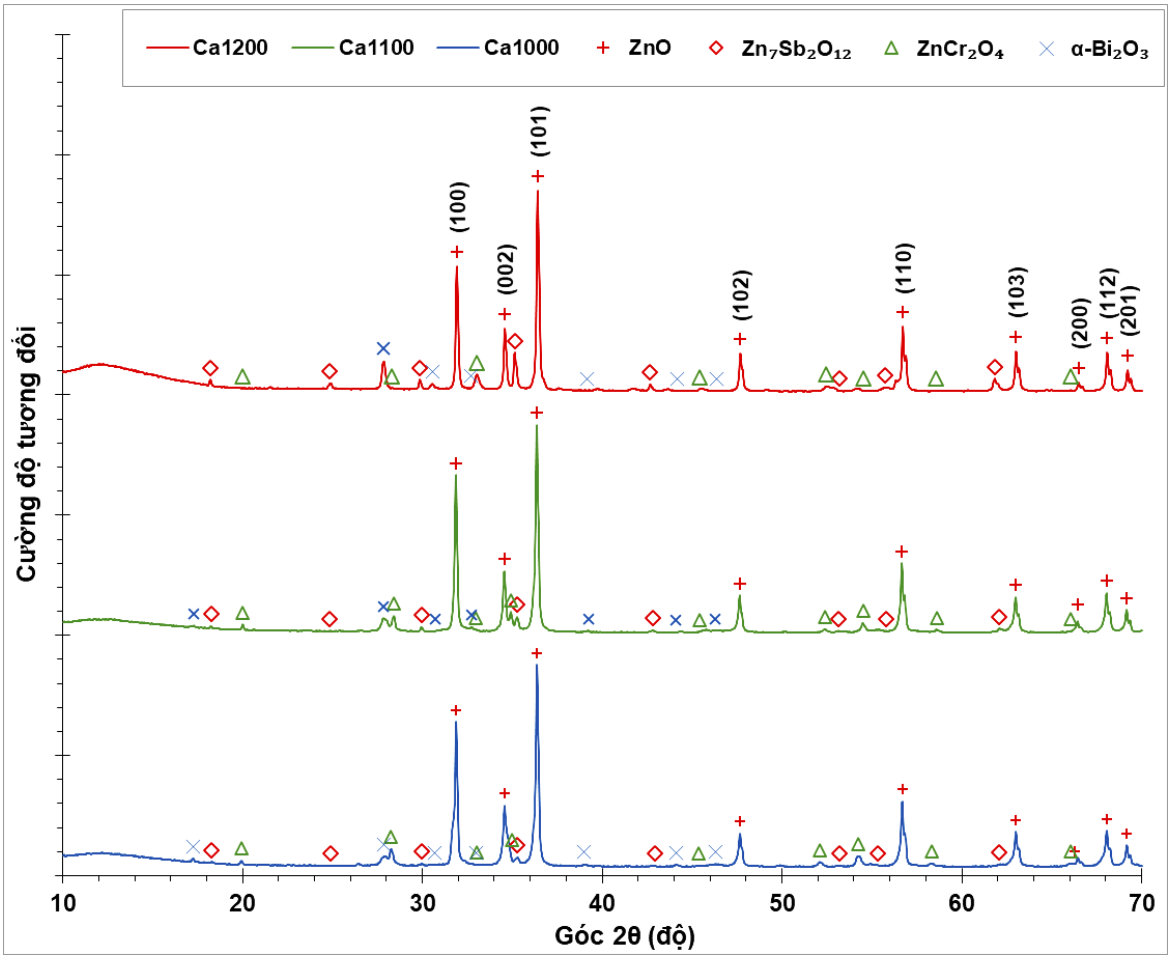

*Hình 3.35. Ảnh SEM của các mẫu varistor chứa 1%mol CaO nung thiêu kết ở các nhiệt độ (a): 1000 ºC, (b): 1050 ºC, (c): 1100 ºC và (d): 1200 ºC kèm theo kích thước hạt trung bình.*

Hình 3.36a trình bày phổ FTIR của mẫu Ca1100, cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng liên quan đến các pha và liên kết hóa học trong hệ varistor ZnO–$Bi_2O_3$–$Sb_2O_3$ có pha trộn Ca. Dải hấp thụ rộng trong vùng 4000 - 3000 $cm^{-2}$ có cường độ giảm dần là đặc trưng của dao động kéo giãn –OH, liên quan đến sự hấp phụ ẩm hoặc nhóm hydroxyl còn lại trên bề mặt hạt sau thiêu kết. Các dải tại 1597- 1400 $cm^{-2}$ thể hiện dao động uốn của nhóm –OH hoặc dao động đối xứng/phi đối xứng của nhóm carbonate ($CO_3$), cho thấy sự tồn tại vết carbonate do ảnh hưởng của môi trường trong quá trình bảo quản hoặc nghiền mẫu. Đáng chú ý, trong vùng 1000 - 500 $cm^{-2}$, phổ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của dao động mạng tinh thể kim loại–oxy. Các đỉnh mạnh tại 854 $cm^{-1}$, 563 - 505 $cm^{-1}$ và đặc biệt là 421 $cm^{-1}$ được xem là đặc trưng cho dao động kéo giãn và uốn của liên kết Zn–O, đồng thời cũng có thể bao gồm dao động của một số pha phụ như Bi–O, Sb–O hoặc các pha oxit có mặt trong gốm varistor. Sự hiện diện rõ rệt của các dải này cho thấy cấu trúc oxide kim loại đã hình thành tốt ở nhiệt độ thiêu kết 1100 ºC.




*Hình 3.36. Phổ FTIR của mẫu varistor nano Ca1100 (1%Ca) và ảnh SEM của mẫu varistor nano Ca0%1050 (0% CaO).*

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khảo sát nhiệt độ Ca1000, Ca1100 và Ca1200 trên Hình 3.37 cho thấy những đặc trưng cấu trúc điển hình của hệ varistor ZnO đa pha, đồng thời phản ánh rõ rệt ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến mức độ kết tinh và trạng thái vi cấu trúc của vật liệu.




*Hình 3.37. Giản đồ XRD của một số mẫu nung ở nhiệt độ 1000°C, 1100°C, 1200°C.*

Trước hết, tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ mạnh tại các vị trí góc 2θ đặc trưng khoảng 31,7 °; 34,4 °; 36,2 °;47,5 °; 56,6° và 62,8 ° tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110) và (103) của cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO. Điều này khẳng định rằng pha nền chủ đạo của vật liệu là ZnO và cấu trúc tinh thể cơ bản được bảo toàn trong toàn bộ dải nhiệt độ khảo sát. Đáng chú ý, không quan sát thấy sự dịch chuyển đáng kể của các đỉnh nhiễu xạ chính, cho thấy các nguyên tố phụ gia, đặc biệt là Ca, không thay thế đáng kể vào mạng tinh thể ZnO mà chủ yếu tồn tại dưới dạng pha riêng biệt hoặc phân bố tại biên hạt.

Bên cạnh pha chính ZnO, giản đồ XRD còn ghi nhận sự hiện diện của một số pha thứ cấp như $Zn_7Sb_2O_{12}$, $ZnCr_2O_4$ và α-$Bi_2O_3$ với cường độ tương đối yếu. Sự xuất hiện của các pha này là đặc trưng điển hình của hệ varistor ZnO đa thành phần, trong đó các oxit phụ gia đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh vi cấu trúc và tính chất điện. Cụ thể, pha $Bi_2O_3$ có xu hướng tạo pha lỏng trong quá trình thiêu kết, thúc đẩy quá trình khuếch tán và tăng mật độ, đồng thời hỗ trợ sự hình thành lớp biên hạt giàu pha thứ cấp. Pha $Zn_7Sb_2O_{12}$ thường liên quan đến việc ức chế sự phát triển hạt ZnO, giúp kiểm soát kích thước hạt và tăng mật độ biên hạt. Pha $Zn_7Sb_2O_{12}$ ban đầu thường thuộc hệ oxide phức với cấu trúc không phải spinel điển hình, trong đó các cation $Zn^{2+}$ và $Sb^{5+}$ chiếm các vị trí mạng khác nhau với phối trí đa diện đặc trưng. Khi có mặt $Cr^{3+}$ (từ tiền chất như $Cr_2O_3$) và dưới điều kiện nhiệt độ cao (thiêu kết), hệ sẽ có xu hướng chuyển về cấu trúc spinel ổn định hơn về mặt năng lượng tự do Gibbs. Kết quả là hình thành pha kiểu spinel có công thức được biểu diễn dưới dạng không tỷ lượng lý tưởng $Zn_{1.82}Cr_{0.78}Sb_{0.41}O_4$. Sự "biến đổi pha" từ $Zn_7Sb_2O_{12}$ sang $Zn_{1.82}Cr_{0.78}Sb_{0.41}O_4$. thực chất không phải là một chuyển pha đơn thuần theo nghĩa cấu trúc – nhiệt động (polymorphic transformation), mà là một quá trình tái cấu trúc hóa học – tinh thể phức tạp, trong đó xảy ra đồng thời phân hủy pha ban đầu, tái sắp xếp mạng tinh thể và hình thành pha spinel mới có chứa Cr. Nói cách khác, đây là quá trình phản ứng pha rắn kèm khuếch tán cation hơn là chuyển pha thuận nghịch.

Trong khi đó, $ZnCr_2O_4$ có thể ảnh hưởng đến trạng thái điện tích và sự phân bố khuyết tật trong vật liệu. Sự phân bố của các pha thứ cấp này chủ yếu tập trung tại biên hạt, tạo nên các vùng dị thể về thành phần và điện tính.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung thể hiện rõ qua sự thay đổi cường độ và độ sắc nét của các đỉnh nhiễu xạ. Khi nhiệt độ tăng từ 1000 °C lên 1200 °C, các đỉnh ZnO trở nên sắc nét hơn và có cường độ cao hơn, chứng tỏ độ kết tinh của vật liệu được cải thiện đáng kể. Đồng thời, độ rộng đỉnh (FWHM) giảm dần, phản ánh sự gia tăng kích thước tinh thể theo cơ chế phát triển hạt trong quá trình thiêu kết. Sự tăng trưởng kích thước hạt này là hệ quả của quá trình khuếch tán vật chất được tăng cường ở nhiệt độ cao, làm giảm năng lượng bề mặt và dẫn đến sự ổn định nhiệt động của hệ. Tuy nhiên, sự phát triển hạt quá mức cũng có thể làm giảm mật độ biên hạt, yếu tố quan trọng trong việc quyết định tính chất điện phi tuyến của varistor. Một điểm quan trọng khác

là sự ổn định vị trí các đỉnh nhiễu xạ theo nhiệt độ nung. Việc không quan sát thấy sự dịch chuyển đáng kể của các đỉnh ZnO cho thấy mạng tinh thể không bị biến dạng đáng kể, từ đó củng cố nhận định rằng Ca không đi vào mạng tinh thể ZnO theo cơ chế thay thế. Thay vào đó, Ca có xu hướng phân tách (segregation) và tập trung tại biên hạt, nơi có năng lượng tự do cao hơn. Hiện tượng này đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh tính chất điện của vật liệu, bởi biên hạt chính là vùng hình thành các hàng rào thế trong varistor ZnO.

Như vậy, từ giản đồ XRD cho thấy vật liệu bao gồm các hạt ZnO dẫn điện được ngăn cách bởi các lớp biên hạt giàu pha thứ cấp có tính cách điện cao. Sự chênh lệch về tính dẫn điện giữa hai vùng này tạo nên các hàng rào thế kiểu Schottky tại biên hạt. Khi có điện trường ngoài, các hàng rào thế này kiểm soát quá trình dẫn điện, dẫn đến đặc tính phi tuyến đặc trưng của varistor. Sự hiện diện của Ca tại biên hạt có thể làm thay đổi mật độ trạng thái bẫy điện tích, từ đó điều chỉnh chiều cao và độ rộng của hàng rào thế. Ở mức độ thích hợp, hiệu ứng này có thể cải thiện tính phi tuyến và giảm dòng rò; tuy nhiên, nếu Ca tích tụ quá mức, có thể làm suy giảm tính đồng nhất của biên hạt và ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu năng điện. Tóm lại, giản đồ XRD đã cung cấp những bằng chứng rõ ràng về cấu trúc pha và sự tiến hóa vi cấu trúc của hệ vật liệu theo nhiệt độ nung. Vật liệu duy trì pha ZnO wurtzite làm nền, trong khi các pha thứ cấp phân bố tại biên hạt đóng vai trò điều chỉnh tính chất. Nhiệt độ nung cao giúp cải thiện độ kết tinh và kích thước hạt, nhưng đồng thời có thể làm thay đổi mật độ biên hạt. Đặc biệt, sự không tham gia của Ca vào mạng tinh thể mà tập trung tại biên hạt là yếu tố then chốt chi phối cả tính chất cơ học và điện của hệ varistor ZnO.

*3.5.2.2. Độ co ngót (độ cứng)*

Kết quả trong Bảng 3.12 cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến các đặc trưng co ngót, khối lượng riêng và độ cứng Vickers của hệ vật liệu nano ZnO pha trộn Ca. Các thông số này phản ánh trực tiếp quá trình tiến hóa vi cấu trúc, đặc biệt là mức độ gia tăng mật độ, sự phát triển hạt và trạng thái liên kết tại biên hạt.

*Bảng 3.12. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor chứa 1% CaO khảo sát các nhiệt độ nung khác nhau*

| **Tên mẫu** | **Độ co ngót theo đường kính (%)** | **Độ co ngót theo chiều cao (%)** | **Khối lượng riêng ($g/cm^3$)** | **Độ cứng Vicker (HV10)** |
|---|---|---|---|---|
| Ca1000 | 18,17 | 16,67 | 5,48 | 235 |
| Ca1050 | 19,73 | 17,28 | 5,46 | 230 |
| Ca1100 | 21,75 | 25,28 | 5,43 | 226 |
| Ca1200 | 24,11 | 30,6 | 5,41 | 210 |

Trước hết, xét về độ co ngót theo đường kính, giá trị này tăng liên tục từ 18,17% (Ca1000) lên 24,11% (Ca1200), tương ứng mức tăng khoảng 24,64%. Xu hướng này cho thấy khi nhiệt độ nung tăng, quá trình thiêu kết diễn ra mạnh mẽ hơn, thúc đẩy sự dịch chuyển vật chất và làm giảm thể tích lỗ rỗng, dẫn đến sự co ngót rõ rệt của mẫu theo phương ngang. Cơ chế chi phối quá trình này chủ yếu là khuếch tán biên hạt và khuếch tán thể tích, trong đó năng lượng nhiệt cao làm tăng hệ số khuếch tán, từ đó thúc đẩy quá trình gia tăng mật độ. Đối với độ co ngót theo chiều cao, sự biến thiên tăng rõ rệt hơn, tăng từ 16,67% lên 30,6%, tương ứng mức tăng khoảng 45,52%. So với co ngót theo đường kính, sự gia tăng mạnh hơn theo chiều cao cho thấy quá trình co ngót diễn ra không đồng nhất theo các phương, phản ánh tính dị hướng của quá trình gia tăng mật độ. Nguyên nhân có thể liên quan đến trạng thái ép ban đầu của mẫu hoặc sự phân bố không đồng đều của lỗ rỗng và các phụ gia trong vật liệu. Ngoài ra, sự hình thành pha lỏng (do $Bi_2O_3$ hoặc các pha phụ khác) ở nhiệt độ cao có thể làm tăng khả năng tái sắp xếp hạt theo một số phương ưu tiên, dẫn đến sự khác biệt giữa hai hướng co ngót. Tuy nhiên, một điểm đáng chú ý là mặc dù độ co ngót tăng mạnh theo nhiệt độ, khối lượng riêng của vật liệu lại giảm nhẹ từ 5,48 g/cm$^3$ xuống 5,41 g/cm$^3$. Điều này có thể liên quan đến hiện tượng tăng trưởng hạt mạnh làm xuất hiện các lỗ rỗng lớn hơn ở ranh giới hạt hoặc sự phân bố lại pha phụ, khiến độ đặc chắc không tiếp tục tăng dù nhiệt độ cao hơn

Về tính chất cơ học, độ cứng Vickers giảm rõ rệt từ 235 HV10 (Ca1000) xuống 210 HV10 (Ca1200), tương ứng mức giảm khoảng 25 HV10 (~10,6%). Xu hướng này cho thấy sự suy giảm khả năng chịu biến dạng của vật liệu khi nhiệt độ nung tăng. Xét về bản chất vi mô, độ cứng của vật liệu gốm phụ thuộc mạnh vào mật độ, kích thước hạt và trạng thái liên kết tại biên hạt. Trong trường hợp này, mặc dù co ngót tăng, nhưng sự giảm khối lượng riêng và khả năng phát triển hạt mạnh ở nhiệt độ cao có thể dẫn đến giảm mật độ biên hạt , tăng kích thước hạt và suy yếu liên kết tại biên hạt do hiện tượng phân tách của Ca. Đặc biệt, sự có mặt của Ca có xu hướng tập trung tại biên hạt, làm thay đổi thành phần hóa học và trạng thái liên kết tại đây. Khi nhiệt độ tăng, quá trình khuếch tán Ca trở nên mạnh hơn, dẫn đến sự tích tụ Ca tại biên hạt và có thể hình thành các pha thứ cấp có độ cứng thấp hơn. Điều này làm suy yếu liên kết giữa các hạt ZnO, khiến biên hạt trở thành vị trí dễ xảy ra biến dạng hoặc phá hủy dưới tác dụng của tải trọng, từ đó làm giảm độ cứng tổng thể của vật liệu.

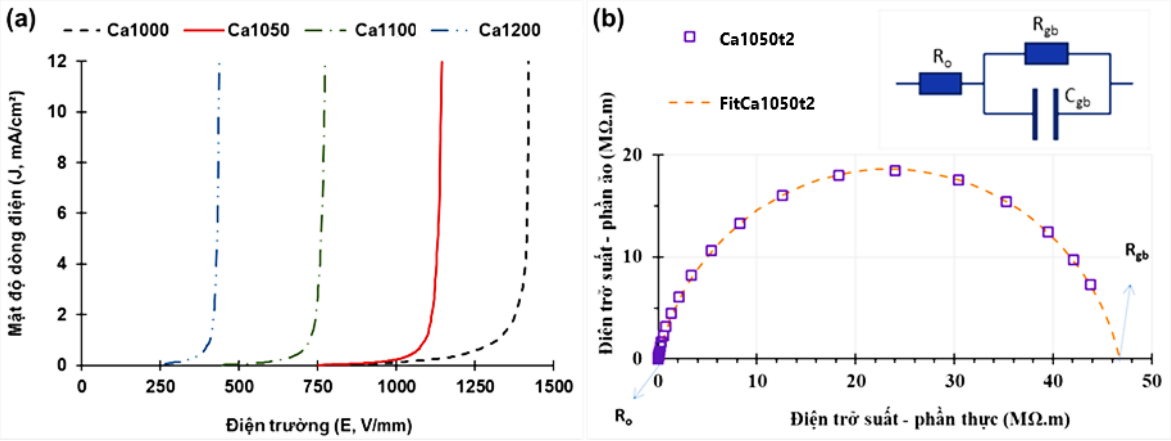
Sự kết hợp giữa các kết quả co ngót, khối lượng riêng và độ cứng cho thấy tồn tại một sự cạnh tranh giữa hai cơ chế chính là cơ chế gia tăng mật độ do thiêu kết và cơ chế phát triển hạt cùng với biến đổi biên hạt. Ở vùng nhiệt độ thấp (1000 – 1050 $^oC$), sự tăng mật độ chiếm ưu thế, giúp cải thiện độ đặc chắc mà chưa làm suy giảm đáng kể tính chất cơ học. Tuy nhiên, ở vùng nhiệt độ cao hơn (1100 – 1200 $^oC$), cơ chế phát triển hạt và biến đổi biên hạt bắt đầu chi phối, làm giảm mật độ hiệu dụng và suy yếu liên kết, dẫn đến sự suy giảm độ cứng. Những biến đổi này có ý nghĩa

quan trọng đối với đặc tính của varistor ZnO. Vi cấu trúc với mật độ biên hạt cao và liên kết tốt sẽ tạo điều kiện hình thành các hàng rào thế ổn định, từ đó cải thiện đặc tính phi tuyến và giảm dòng rò. Ngược lại, sự phát triển hạt quá mức và suy yếu biên hạt có thể làm giảm mật độ hàng rào thế, dẫn đến sự suy giảm hiệu năng điện. Do đó, việc lựa chọn nhiệt độ nung tối ưu là yếu tố then chốt để cân bằng giữa sự gia tăng mật độ và kiểm soát vi cấu trúc.

Như vậy, kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất cơ lý của varistor nano ZnO pha trộn CaO cho thấy khi tăng nhiệt độ nung, độ co ngót của vật liệu tăng mạnh theo cả hai phương, phản ánh sự tăng cường quá trình thiêu kết. Tuy nhiên, khối lượng riêng lại giảm nhẹ, cho thấy hiệu quả densification bị hạn chế bởi các cơ chế như phát triển hạt quá mức và tồn tại lỗ rỗng kín. Đồng thời, độ cứng Vickers giảm đáng kể theo nhiệt độ, chủ yếu do sự suy giảm mật độ biên hạt và sự yếu đi của liên kết tại biên hạt dưới tác động của việc pha trộn Ca. Do vậy, nhiệt độ nung cần được tối ưu hóa nhằm đạt được sự cân bằng giữa độ đặc chắc, vi cấu trúc và tính chất khác của vật liệu varistor ZnO.

*3.5.2.3. Đặc trưng Vôn - Ampe*

Hình 3.38 là đường đặc trưng Vôn-Ampe và đường cong tổng trở phức Col-Cole của hệ varistor chứa CaO. Bảng 3.13 trình bày các tham số điện DC ($E_{1mA}$, $E_s$, $J_L$, $\alpha$) và các thông số tổng trở ($R_{gb}$ và $R_0$) của các mẫu varistor chứa CaO thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy các tính chất điện phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ thiêu kết và thể hiện xu hướng biến đổi rõ rệt. Ở 1000 $^oC$, giá trị $E_{1mA}$ = 1320 V/mm và $E_s$ = 989 V/mm đạt mức cao nhất, thể hiện điện trường đánh thủng và điện áp dư lớn do mật độ biên hạt cao và mức độ kết khối còn hạn chế.




*Hình 3.38. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) của các mẫu varistor chứa CaO nung ở các nhiệt độ khác nhau, (b). Đường tổng trở suất phức Cole-Cole của mẫu varistor Ca1050t2 (nung trong 2h).*

Kết quả cho thấy các tính chất điện phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ thiêu kết và thể hiện xu hướng biến đổi rõ rệt. Ở 1000 $^oC$, giá trị $E_{1mA}$ = 1320 V/mm và $E_s$ = 989 V/mm đạt mức cao nhất, thể hiện điện trường đánh thủng và điện áp dư lớn do mật

độ biên hạt cao và mức độ kết khối còn hạn chế. Tuy nhiên, hệ số phi tuyến α = 31,39 chưa cao và dòng rò $J_L$ = 15,70 μA/cm² còn lớn, phản ánh biên hạt chưa thực sự hoạt hóa tốt. Khi tăng nhiệt độ lên 1050 ºC, chất lượng varistor cải thiện mạnh. α tăng đột biến lên 54,23, dòng rò giảm xuống mức thấp nhất (1,61 μA/cm²) và $\rho'_{gb}$ giảm từ 61,31 xuống 46,75 MΩ.m, cho thấy sự hình thành tối ưu của lớp chắn tại biên hạt. Các giá trị này chỉ ra rằng 1050 ºC là mức thiêu kết tối ưu, nơi cấu trúc vi mô và pha phụ của varistor đạt trạng thái cân bằng giữa kết khối và hoạt hóa biên hạt. Ở 1100 ºC, các tham số điện tiếp tục suy giảm: $E_{1mA}$ = 736 V/mm, $E_s$ = 552 V/mm, α giảm còn 45,5, trong khi dòng rò tăng lên 3,88 μA/cm². $R_{gb}$ và $R_0$ tiếp tục giảm, phản ánh sự giảm mật độ biên hạt do tăng trưởng hạt mạnh hơn. Điều này cho thấy biên hạt ít hơn và lớp chắn yếu hơn. Đến 1200 ºC, sự suy giảm đặc tính điện càng rõ rệt. $E_{1mA}$ và $E_s$ giảm xuống mức thấp nhất, α chỉ còn 34,30, trong khi $J_L$ tăng mạnh lên 20,37 μA/cm². Giá trị $\rho'_{gb}$ giảm xuống chỉ còn 21,87 MΩ.m - mức thấp nhất trong toàn bộ các mẫu. Xu hướng này phù hợp với hiện tượng tăng trưởng hạt bất thường và giảm mật độ biên hạt ở nhiệt độ cao, làm suy yếu cơ chế chắn tại biên hạt của varistor [104].

*Bảng 3.13. 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)** | **$J_L$ (μA/cm²)** | **$\rho'_{gb}$ (MΩm)** | **$R_o$ (Ω)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca1000 | 1320 ± 2,4 | 31,39 ± 0,5 | 989 ± 1,8 | 15,7 ± 0,1 | 61,31 | 0,721 |
| Ca1050 | 1094 ± 2,1 | 54,23 ± 0,8 | 821 ± 1,5 | 1,61 ± 0,01 | 46,75 | 0,224 |
| Ca1100 | 736 ± 1,7 | 45,50 ± 0,7 | 552 ± 1,4 | 3,88 ± 0,02 | 33,13 | 0,133 |
| Ca1200 | 407 ± 1,3 | 34,30 ± 0,5 | 305 ± 1,2 | 20,4 ± 0,3 | 21,87 | 0,075 |

Như vậy, kết quả trong Bảng 3.13 cho thấy tính chất điện của varistor chứa CaO phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ thiêu kết, trong đó 1050 ºC là mức tối ưu. Ở nhiệt độ cao hơn (1100 – 1200 ºC), sự giảm $R_{gb}$ và tăng dòng rò chứng tỏ lớp chắn biên hạt bị suy yếu đáng kể do tăng trưởng hạt quá mức, dẫn tới suy giảm hiệu năng phi tuyến của varistor.

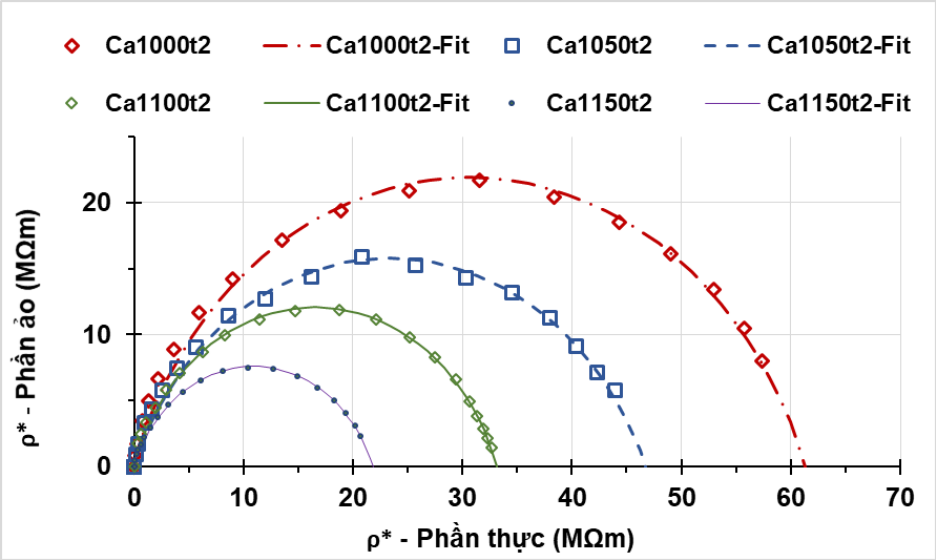
*3.5.2.4. Tính chất điện môi*

Đồ thị Cole–Cole của điện trở suất đối với hệ varistor ZnO pha trộn CaO thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau (Ca1000, Ca1050, Ca1100 và Ca1150) được trình bày trong Hình 3.39. Các phổ tổng trở thu được được mô tả tốt bởi mô hình mạch tương đương gồm phần tử [$R_0$ nối tiếp ($R_{gb}$//$C_{gb}$)], trong đó $R_0$ biểu thị điện trở ohmic của pha ZnO, còn $R_{gb}$, $C_{gb}$ lần lượt đặc trưng cho điện trở và điện dung của vùng biên hạt. Mô hình này cho thấy cơ chế dẫn điện trong vật liệu chủ yếu bị chi phối bởi các quá

trình xảy ra tại biên hạt, nơi hình thành các hàng rào thế điều khiển sự vận chuyển điện tích.

Kết quả ở Hình 3.39 và Bảng 3.13 cho thấy điện trở biên hạt $R_{gb}$ giảm mạnh khi nhiệt độ thiêu kết tăng. Về mặt vật lý, sự suy giảm của Rgb có thể được giải thích bởi sự tăng cường của các quá trình khuếch tán và tái cấu trúc vi mô khi nhiệt độ thiêu kết tăng. Ở nhiệt độ thấp (1000 $^{o}$C), quá trình kết khối chưa hoàn thiện, các hạt ZnO tiếp xúc kém, tồn tại nhiều lỗ rỗng và khuyết tật, đồng thời các nguyên tố được bổ sung như CaO chưa phân bố đồng đều tại biên hạt. Điều này dẫn đến sự hình thành các hàng rào thế cao và không đồng nhất, làm cản trở mạnh sự chuyển động của điện tử và làm tăng điện trở biên hạt.

Khi nhiệt độ tăng lên 1050 $^{o}$C và 1100 $^{o}$C, quá trình gia tăng mật độ diễn ra mạnh hơn, giúp tăng mật độ vật liệu và cải thiện đáng kể tiếp xúc giữa các hạt. Các nguyên tử có đủ năng lượng để khuếch tán và tái sắp xếp, làm giảm năng lượng biên hạt và ổn định cấu trúc. Đồng thời, CaO có xu hướng tích tụ tại biên hạt một cách đồng đều hơn, làm giảm mật độ trạng thái bẫy và điều chỉnh phân bố điện tích không gian. Kết quả là chiều cao hàng rào thế giảm, giúp điện tử dễ dàng vượt qua biên hạt thông qua các cơ chế như phát xạ nhiệt hoặc xuyên hầm, từ đó làm giảm $R_{gb}$ .




*Hình 3.39. Đồ thị điện trở suất Cole–Cole của varistor nano ZnO pha trộn CaO được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau.*

Ở nhiệt độ cao hơn, sự phát triển hạt trở nên chiếm ưu thế, làm tăng kích thước hạt và giảm mật độ biên hạt, các quá trình như kết tụ pha lỏng cục bộ, bay hơi một phần và tái sắp xếp tại vùng biên hạt diễn ra mạnh, làm thay đổi đáng kể cấu trúc hàng rào thế. Các phụ gia có xu hướng tập trung tại biên hạt, hình thành các vùng giàu tạp chất, đóng vai trò quyết định đến cơ chế dẫn điện phi tuyến. Tuy nhiên, khi mức độ phát triển hạt trở nên chiếm ưu thế, khoảng cách giữa các biên hạt tăng lên và số lượng hàng rào thế giảm, dẫn đến điện trở biên hạt suy giảm rõ rệt.

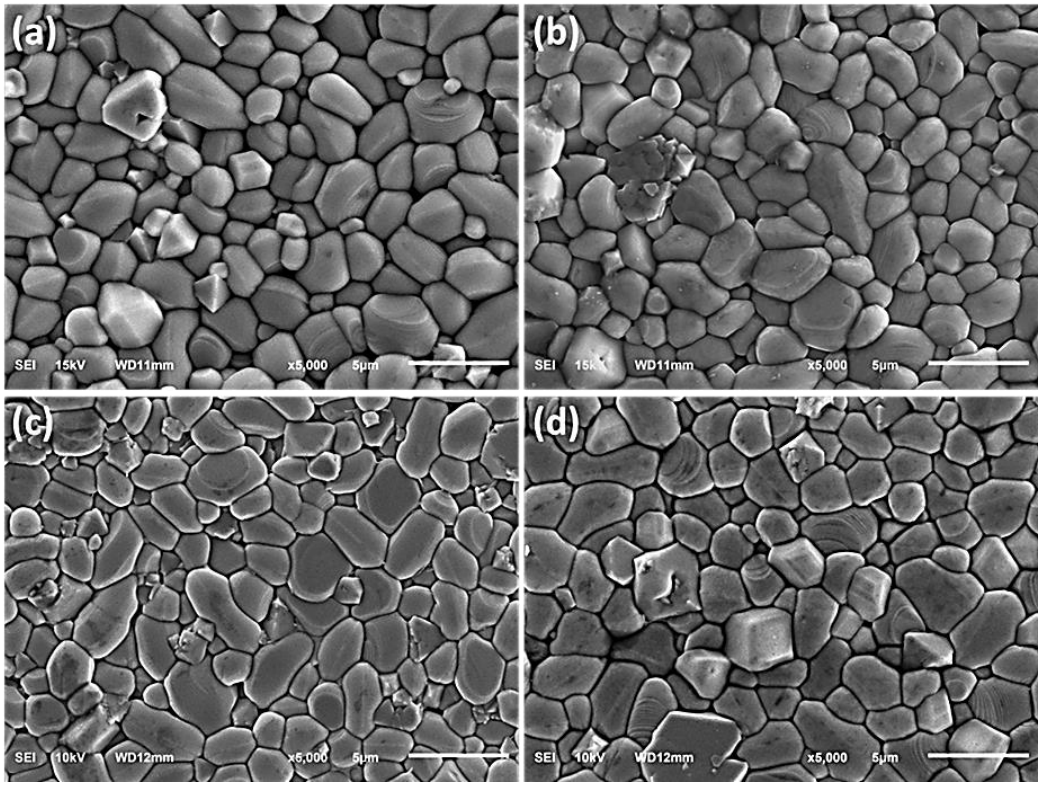
Ngoài ra, sự sai lệch nhẹ của các đường cong so với dạng lý tưởng cho thấy vật liệu có tính không đồng nhất vi mô, liên quan đến sự phân bố kích thước hạt, độ dày biên hạt và sự tồn tại của các pha phụ.

Tóm lại, phổ tổng trở cho thấy nhiệt độ thiêu kết là yếu tố quyết định đến điện trở suất biên hạt và cơ chế dẫn điện của hệ ZnO pha trộn CaO. Sự giảm của $\rho'_{gb}$ từ khoảng 61,31 MΩ.m xuống 21,87 MΩ.m phản ánh sự chuyển biến từ trạng thái biên hạt cản trở mạnh sang trạng thái dẫn điện thuận lợi hơn. Tuy nhiên, để tối ưu hóa đặc tính của vật liệu varistor, cần lựa chọn nhiệt độ thiêu kết thích hợp nhằm đảm bảo sự cân bằng giữa điện trở biên hạt và độ ổn định của hàng rào thế, qua đó duy trì hiệu quả đặc tính phi tuyến của vật liệu.

### *3.5.3. Ảnh hưởng của thời gian thiêu kết*

#### *3.5.3.1. Hình thái cấu trúc*

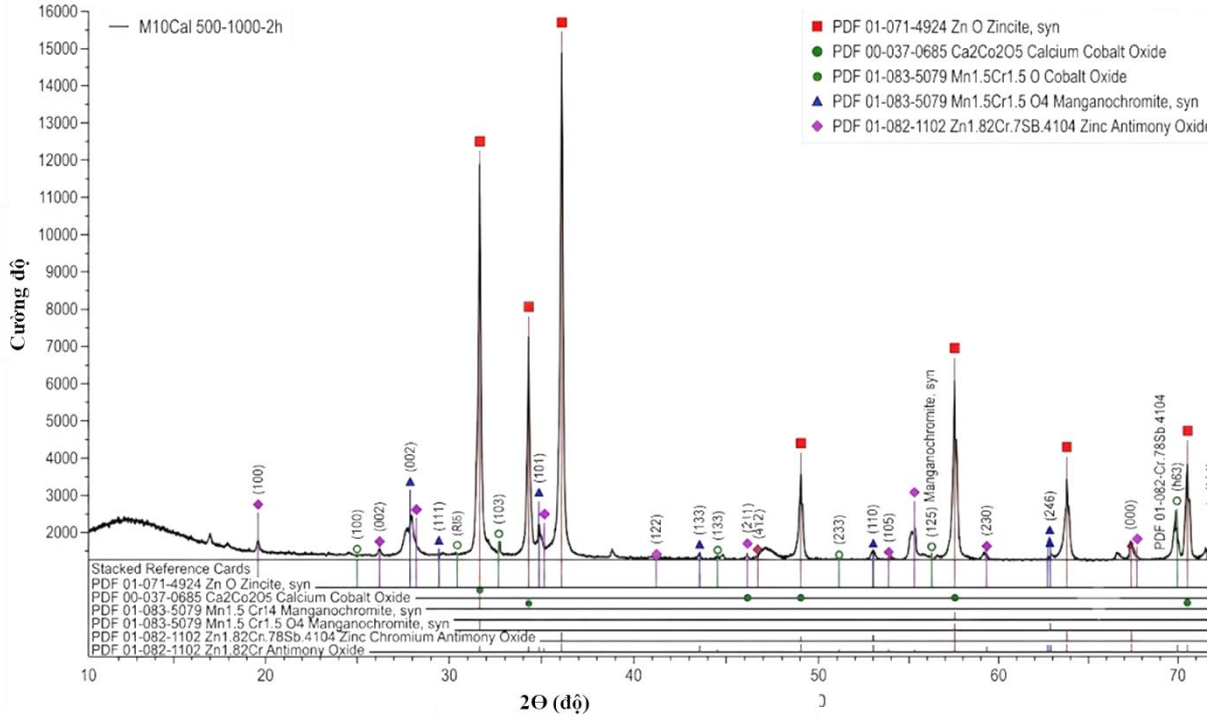
Hình 3.40 là các ảnh SEM của các mẫu varistor được thiêu kết tại nhiệt độ nhau 1050 $^oC$ và trong các khoảng thời gian từ 1 đến 4 giờ. Có thể thấy rõ ràng ở nhiệt độ thiêu kết này, kích thước hạt ZnO hầu như tăng rất nhẹ tăng mạnh từ 2,52 ± 0,4 đến 2,91 ± 0,7 μm, đồng thời cấu trúc vi mô trở nên chặt chẽ hơn, các biên hạt trở nên rõ nét hơn. Như vậy, thời gian lưu giữ ở nhiệt độ nung phù hợp giúp cấu trúc vi mô của varistor ổn định hơn.




*Hình 3.40. Ảnh SEM của các mẫu varistor chứa 1%mol CaO nung thiêu kết trong khoảng thời gian (a): 1, (b): 2, (c): 3 và (h): 4 giờ.*

Kết quả này đặc biệt hữu ích trong thực tế, khi thiêu kết các viên gốm varistor có kích thước lớn và cần đảm bảo sự truyền nhiệt đồng đều, tránh nứt vỡ khi áp dụng tốc độ tăng nhiệt cao. Đối với các viên gốm có chiều cao từ 2 cm trở lên, ứng suất nhiệt sinh ra trong quá trình gia nhiệt – đặc biệt khi nhiệt độ thay đổi nhanh – là rất lớn, khiến vật liệu khó đáp ứng kịp các quá trình hình thành pha và chuyển pha trong toàn bộ khối. Do đó, khi thiêu kết các mẫu gốm kích thước lớn, cần giảm tốc độ gia nhiệt và tốc độ làm nguội nhằm hạn chế ứng suất nhiệt. Việc điều chỉnh này làm cho thời gian duy trì ở vùng trước và sau khoảng nhiệt độ thiêu kết trở nên dài hơn, mặc dù thời gian giữ tại nhiệt độ thiêu kết danh định vẫn không thay đổi. Điều này đảm bảo cấu trúc ổn định và giảm nguy cơ nứt vỡ trong quá trình chế tạo.

Giản đồ XRD của mẫu varistor chứa CaO được nung thiêu kết ở 1050 $^{o}$C trong 2 giờ (Hình 3.41) thể hiện rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha ZnO dạng wurtzite (PDF 01-071-6424), với các đỉnh mạnh tại các vị trí $2\theta \approx 31{,}8^{o}$, $34{,}4^{o}$, $36{,}3^{o}$, $47{,}6^{o}$ và $56{,}7^{o}$. Đây là pha nền chiếm ưu thế trong vật liệu varistor. Cường độ các đỉnh ZnO cao và sắc nét chứng tỏ mức độ kết tinh tốt của mẫu sau thiêu kết. Ngoài pha nền ZnO, giản đồ XRD còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với các pha phụ quan trọng của hệ varistor, bao gồm: Mn-Cr Oxit (PDF 01-079-5329), pha spinel biến $Zn_{1.82}Cr_{0.78}Sb_{0.41}O_4$ (Zinc Chromium Antimony Oxide, PDF 01-082-1102),…. Giản đồ XRD không xuất hiện các đỉnh lạ hoặc bất thường, chứng tỏ quá trình thiêu kết và phản ứng pha diễn ra thuận lợi, không hình thành tạp pha ngoài mong muốn. Hình dạng đỉnh nhọn và tỉ lệ cường độ giữa các đỉnh pha nền – pha phụ cũng cho thấy mức kết khối tốt.




*Hình 3.41. Giản đồ XRD của mẫu varistor nano ZnO Ca1050t2.*

Các kết quả cho thấy ảnh hưởng của thời gian thiêu kết có thể được lý giải trên cơ sở các quá trình động học khuếch tán và sự tiến hóa năng lượng tự do trong hệ vật liệu ZnO pha trộn CaO. Khi thời gian thiêu kết tăng, các cơ chế khuếch tán nguyên tử qua biên hạt và trong mạng tinh thể được tăng cường, làm giảm năng lượng bề mặt và năng lượng biên hạt, từ đó thúc đẩy quá trình gia tăng mật độ và hoàn thiện tiếp xúc giữa các hạt ZnO. Đồng thời, các nguyên tố phụ gia và pha phụ có đủ thời gian để tái phân bố về các vùng năng lượng thấp, chủ yếu tập trung tại biên hạt, nơi hình thành các hàng rào thế đặc trưng của vật liệu varistor. Tuy nhiên, ảnh hưởng của thời gian thiêu kết không mang tính đơn điệu mà thể hiện rõ sự tồn tại của một trạng thái tối ưu. Ở thời gian thiêu kết ngắn, các quá trình khuếch tán chưa đủ để thiết lập trạng thái cân bằng, dẫn đến biên hạt chưa phát triển hoàn chỉnh, phân bố điện tích không gian chưa ổn định và hàng rào thế hình thành chưa đồng đều. Khi thời gian thiêu kết tăng đến mức thích hợp, các cơ chế vi mô đạt trạng thái cân bằng tương đối, trong đó mật độ trạng thái bẫy, phân bố điện tích và chiều cao hàng rào thế được thiết lập ổn định, tạo điều kiện tối ưu cho cơ chế dẫn điện phi tuyến. Ngược lại, khi thời gian thiêu kết tiếp tục tăng, các quá trình giảm năng lượng bề mặt thông qua phát triển hạt trở nên chiếm ưu thế, dẫn đến giảm mật độ biên hạt hiệu dụng. Đồng thời, sự tái phân bổ quá mức của các nguyên tố phụ gia tại biên hạt có thể làm biến dạng phân bố điện tích không gian, gây mất tính đồng nhất của hàng rào thế. Do đó, xét về bản chất vật lý, ảnh hưởng của thời gian thiêu kết phản ánh sự cạnh tranh giữa quá trình thiết lập cân bằng điện tích tại biên hạt và quá trình phát triển hạt, trong đó tồn tại một khoảng thời gian thiêu kết tối ưu tương ứng với trạng thái vi cấu trúc ổn định và hiệu năng điện cao nhất của hệ varistor ZnO.

*3.5.3.2. Độ co ngót (độ cứng)*

Kết quả trong Bảng 3.14 cho thấy ảnh hưởng của thời gian thiêu kết đến các tính chất cơ lý của hệ varistor ZnO pha trộn 1% CaO, bao gồm độ co ngót, khối lượng riêng và độ cứng Vickers. Các thông số này phản ánh trực tiếp sự tiến hóa của vi cấu trúc dưới tác động của động học thiêu kết, đặc biệt là các quá trình khuếch tán, gia tăng mật độ và phát triển hạt.

*Bảng 3.14. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor chứa CaO 1% theo các thời gian nung 1h, 2h, 3h, 4h và mẫu CaO 0% nung 2h*

| **Tên mẫu** | **Độ co ngót (%)** | **Khối lượng riêng (g/cm$^3$)** | **Độ cứng Vicker (HV10)** |
|---|---|---|---|
| Ca00 (nung 2h) | 18,25 | 5,46 | 228 |
| Ca1050t1 | 17,15 | 5,45 | 226 |
| Ca1050t2 | 19,53 | 5,46 | 230 |
| Ca1050t3 | 19,32 | 5,46 | 231 |
| Ca1050t4 | 20,15 | 5,45 | 229 |

Trước hết, xét về độ co ngót, giá trị này biến thiên trong khoảng từ 17,15% đến 20,15% khi thời gian thiêu kết tăng từ 1 giờ đến 4 giờ. Xu hướng chung cho thấy độ co ngót có xu hướng tăng khi thời gian thiêu kết tăng, mặc dù không hoàn toàn tuyến tính. Ở thời gian ngắn (1 giờ), độ co ngót đạt giá trị thấp nhất (17,15%), phản ánh giai đoạn đầu của quá trình thiêu kết chưa loại bỏ đáng kể lỗ rỗng. Khi thời gian tăng lên 2 - 3 giờ, độ co ngót tăng rõ rệt (khoảng 19,3 - 19,5%), cho thấy các quá trình khuếch tán biên hạt và khuếch tán thể tích diễn ra mạnh hơn, dẫn đến sự giảm thể tích lỗ rỗng và tăng mức độ gia tăng mật độ. Ở thời gian dài hơn (4 giờ), độ co ngót đạt giá trị lớn nhất (20,15%), phản ánh sự tiếp tục của quá trình đặc khít hóa, mặc dù tốc độ có thể đã giảm do hệ tiến gần đến trạng thái cân bằng.

Tuy nhiên, khi xét đến khối lượng riêng, giá trị này gần như thay đổi không đáng kể, dao động rất nhỏ quanh khoảng 5,45 - 5,46 g/cm³. Điều này cho thấy mặc dù độ co ngót tăng theo thời gian thiêu kết, nhưng hiệu quả gia tăng mật độ không tăng tương ứng. Về mặt vật lý, hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự tồn tại của lỗ rỗng kín, vốn không dễ bị loại bỏ trong giai đoạn thiêu kết muộn. Ngoài ra, sự phát triển hạt có thể dẫn đến việc "bẫy" các lỗ rỗng trong lòng hạt, làm hạn chế sự gia tăng mật độ khối. Điều này phản ánh sự chuyển tiếp từ giai đoạn gia tăng mật độ chiếm ưu thế sang giai đoạn phát triển hạt, trong đó năng lượng hệ được giảm chủ yếu thông qua giảm diện tích biên hạt thay vì loại bỏ lỗ rỗng.

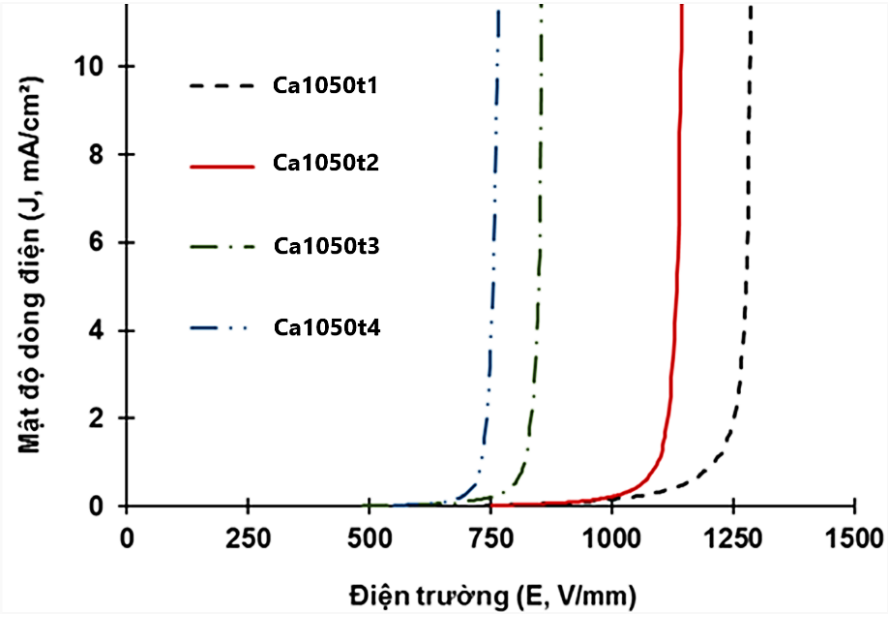
Đối với độ cứng Vickers, giá trị biến thiên trong khoảng 226 - 231 HV10 và thể hiện xu hướng tăng nhẹ khi thời gian thiêu kết tăng từ 1 đến 3 giờ, sau đó giảm nhẹ ở 4 giờ. Cụ thể, độ cứng tăng từ 226 HV10 (1 giờ) lên cực đại khoảng 231 HV10 (3 giờ), sau đó giảm xuống 229 HV10 (4 giờ). Xu hướng này phản ánh sự cạnh tranh giữa hai cơ chế vi mô: (i) tăng mật độ và cải thiện liên kết hạt, và (ii) phát triển hạt làm giảm mật độ biên hạt. Trong giai đoạn đầu, khi gia tăng mật độ tăng, liên kết giữa các hạt trở nên chặt chẽ hơn, làm tăng khả năng chống biến dạng và do đó tăng độ cứng. Tuy nhiên, khi thời gian thiêu kết tiếp tục tăng, sự phát triển hạt trở nên chiếm ưu thế, làm giảm mật độ biên hạt - yếu tố đóng vai trò cản trở chuyển động lệch mạng – từ đó dẫn đến sự suy giảm nhẹ độ cứng. Ta thấy, các biến đổi trên có thể được liên hệ trực tiếp với sự tiến hóa của cấu trúc biên hạt. Trong hệ varistor ZnO, biên hạt không chỉ là vùng liên kết cơ học mà còn là nơi hình thành các hàng rào thế quyết định tính chất điện phi tuyến. Khi thời gian thiêu kết tăng, các nguyên tố phụ gia được trộn vào như CaO có xu hướng khuếch tán và tích tụ tại biên hạt, làm thay đổi thành phần hóa học và trạng thái điện tích tại đây. Ở thời gian thiêu kết trung bình (khoảng 2 - 3 giờ), sự phân bố phụ gia tại biên hạt có thể đạt trạng thái tương đối đồng đều, giúp tối ưu hóa cả liên kết cơ học và cấu trúc điện. Tuy nhiên, khi thời gian quá dài, sự tái phân bố quá mức hoặc kết tụ pha phụ có thể làm suy yếu tính đồng nhất của biên hạt. Một điểm quan trọng cần nhấn mạnh là mặc dù độ co ngót tăng theo thời gian, nhưng khối lượng riêng gần như không đổi, cho thấy quá trình thiêu kết bị giới

hạn bởi cơ chế vi mô, đặc biệt là sự chuyển tiếp từ tăng mật độ sang phát triển hạt. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong thiết kế công nghệ, vì việc kéo dài thời gian thiêu kết không nhất thiết cải thiện độ đặc chắc, mà có thể dẫn đến những thay đổi bất lợi về vi cấu trúc.

Từ các kết quả trên có thể nhận thấy rằng thời gian thiêu kết có ảnh hưởng rõ rệt đến sự tiến hóa vi cấu trúc và tính chất cơ lý của vật liệu, nhưng ảnh hưởng này mang tính tối ưu hơn là tuyến tính. Ở thời gian thiêu kết ngắn, vật liệu chưa đạt mức tăng mật độ cần thiết, dẫn đến độ co ngót thấp và độ cứng chưa cao. Khi thời gian tăng đến khoảng trung bình, các quá trình khuếch tán và tái cấu trúc đạt trạng thái thuận lợi, giúp tối ưu hóa liên kết hạt và nâng cao độ cứng. Tuy nhiên, khi thời gian tiếp tục tăng, sự phát triển hạt và các biến đổi tại biên hạt bắt đầu chi phối, làm giảm hiệu quả cải thiện tính chất. Do đó, tồn tại một khoảng thời gian thiêu kết tối ưu, tại đó đạt được sự cân bằng giữa tăng mật độ và kiểm soát vi cấu trúc, đảm bảo các tính chất cơ học và chức năng của hệ varistor ZnO.

*3.5.3.3. Đặc trưng Vôn - Ampe*

Hình 3.42 và Bảng 3.15 trình bày các tính chất điện DC và thông số tổng trở của các mẫu varistor chứa CaO được thiêu kết ở 1050 $^{o}$C với các thời gian giữ khác nhau (1 - 4 giờ). Kết quả cho thấy thời gian giữ có ảnh hưởng rõ rệt đến điện trường đánh thủng, điện áp dư, dòng rò, hệ số phi tuyến và điện trở biên hạt của vật liệu. Với thời gian giữ ngắn nhất (1h), các tham số $E_{1mA}$ = 1211 V/mm và $E_s$ = 909 V/mm đạt giá trị cao nhất. Điều này phản ánh mật độ biên hạt lớn và mức độ kết khối chưa hoàn toàn, dẫn đến cản trở mạnh đối với dòng điện khi điện trường tăng. Tuy nhiên, nhược điểm của giai đoạn này là dòng rò $J_L$ = 19,9 µA/cm² khá lớn, cho thấy các lớp chắn tại biên hạt chưa phát triển đầy đủ. Giá trị $\rho'_{gb}$ cũng còn cao (55,2 MΩ.m).




*Hình 3.42. Đường đặc trưng Vôn Ampe (E-J) của các mẫu varistor chứa CaO với thời gian thiêu kết khác nhau.*

Khi tăng thời gian lưu lên 2 - 3 h, cấu trúc biên hạt được hoàn thiện hơn. Tại thời điểm này, α đạt mức khá cao (54,2 - 56), $E_{1mA}$ và $E_s$ giảm xuống mức hợp lý, trong khi dòng rò giảm mạnh xuống còn 1,61 - 1,68 μA/cm². Đây là thời gian giữ tối ưu cho sự hình thành lớp chắn biên hạt, thể hiện qua $\rho'_{gb}$ giảm từ 55,20 xuống 20,50 MΩ.m và điện trở khối $R_o$ đạt mức 0,15 - 0,22 Ω.m. Sự cân bằng giữa kết khối và hoạt hóa biên hạt giúp varistor đạt tính phi tuyến khá tốt nhất.

Với thời gian giữ dài hơn (4 h), cả $E_{1mA}$ và $E_s$ tiếp tục giảm ($E_{1mA}$ = 732 V/mm, $E_s$ = 549), đồng thời $R_{gb}$ và $R_o$ giảm mạnh cho thấy mật độ biên hạt giảm do sự phát triển hạt mạnh hơn. Hệ số phi tuyến α vẫn duy trì mức cao (52,88), song $E_{1mA}$ giảm nhẹ. Tuy vậy, dòng rò lại giữ ở mức thấp (1,17 μA/cm$^2$), điều này có thể nhận định, kéo dài thời gian lưu làm cấu trúc biên hạt trở nên ổn định và giảm dòng rò. Tuy nhiên, cũng không đảm bảo có thể kéo dài thời gian lưu lâu hơn. Trong bốn mẫu khảo sát, Ca1050 (2h và 3h) cho thấy sự tối ưu nhất giữa kết khối và hoạt hóa biên hạt, với α cao nhất, dòng rò nhỏ nhất và $\rho'_{gb}$ ở mức vừa phải.

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

| **Tên mẫu** | **$E_{1mA}$ (V/mm)** | **α** | **$E_s$ (V/mm)** | **$J_L$ (μA/cm$^2$)** | **$\rho'_{gb}$ (MΩm)** | **$R_o$ (Ω)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca1050t1 | 1211 ± 2,2 | 39,7 ± 0,5 | 909 ± 1,8 | 19,9 ± 0,3 | 55,2 | 0,368 |
| Ca1050t2 | 1095 ± 2,1 | 54,2 ± 0,7 | 821 ± 1,7 | 1,61 ± 0,05 | 46,8 | 0,224 |
| Ca1050t3 | 819 ± 1,7 | 55,77 ± 0,7 | 615 ± 1,2 | 1,68 ± 0,05 | 38,9 | 0,152 |
| Ca1050t4 | 732 ± 1,5 | 52,88 ± 0,6 | 549 ± 1,0 | 1,17 ± 0,04 | 20,50 | 0,096 |

Trong phần nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian thiêu đến đặc trưng Vôn-Ampe của mẫu varistor nano ZnO pha trộn CaO, các số liệu thực nghiệm thu được từ ảnh FESEM, phổ FTIR, giản đồ XRD, cùng với các tham số điện quan trọng như hệ số phi tuyến α, mật độ dòng phóng định mức Jn và các đặc trưng dòng–áp đã cho phép đánh giá rõ ràng tác động của các thông số thiêu kết đến sự hình thành cấu trúc và hiệu ứng biên hạt của vật liệu.

Kết quả cho thấy nhiệt độ thiêu kết là yếu tố chi phối mạnh mẽ sự phát triển hạt ZnO, sự hình thành và ổn định của các pha phụ (pyrochlore Bi–Zn, spinel Mn–Co, Ca–Sb–O…), cũng như sự phân bố và độ sạch biên hạt. Ở mức nhiệt thấp, vật liệu chưa đạt độ kết khối hoàn chỉnh, hạt nhỏ và phân bố chưa đồng nhất; trong khi đó, ở nhiệt độ cao, hiện tượng kết khối và tăng trưởng hạt diễn ra mạnh hơn, nhưng cũng có thể dẫn đến tăng trưởng hạt bất thường gây giảm tính đồng nhất vi cấu trúc.

Thời gian thiêu kết cũng thể hiện vai trò đáng kể trong việc hoàn thiện biên hạt và tăng mức độ kết tinh của các pha chức năng. Thời gian quá ngắn khiến các pha

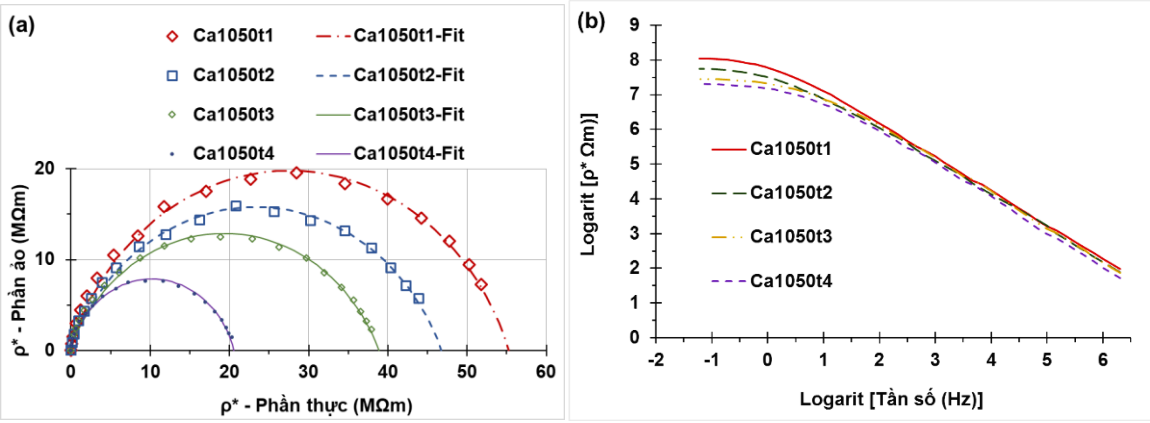
phụ chưa phát triển đầy đủ, còn thời gian quá dài có thể dẫn tới khuếch tán quá mức và giảm mật độ lớp chắn.

Sự biến đổi vi cấu trúc do nhiệt độ và thời gian thiêu kết phản ánh rõ trong các thông số điện: hệ số phi tuyến α tăng khi biên hạt được tối ưu hóa, trong khi mật độ dòng định mức Jn giảm khi cấu trúc chắn hạt trở nên bền vững hơn. Các kết quả này khẳng định vai trò then chốt của chế độ thiêu kết trong việc điều chỉnh đặc tính điện của hệ varistor Va–nZnO–Bi–Ca.

Nghiên cứu đã làm rõ quy luật ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian thiêu kết đến quá trình hình thành pha, vi cấu trúc và tính chất điện của vật liệu. Điều kiện thiêu kết phù hợp là nhiệt độ nung thiêu kết là 1050 $^{o}$C và thời gian lưu 2 giờ.

*3.5.3.4. Tính chất điện môi*

Đồ thị Cole-Cole của điện trở suất đối với hệ varistor ZnO pha trộn CaO thiêu kết tại 1050 $^{o}$C với các thời gian khác nhau (Ca1050t1 - Ca1050t4) được trình bày trong Hình 3.43. Các phổ tổng trở thu được được làm khớp tốt với mô hình mạch tương đương gồm phần tử [R0 mắc nối tiếp với nhánh song song ($R_{gb}$//$C_{gb}$)], trong đó $R_o$ biểu thị điện trở ohmic của pha ZnO, còn $R_{gb}$ và $C_{gb}$ lần lượt đặc trưng cho điện trở và điện dung của vùng biên hạt. Mô hình này phản ánh bản chất của vật liệu varistor, trong đó quá trình dẫn điện bị chi phối bởi sự tương tác giữa vùng nội hạt dẫn tốt và vùng biên hạt có điện trở cao, nơi hình thành các hàng rào thế điều khiển sự vận chuyển điện tích. Kết quả phân tích cho thấy điện trở suất biên hạt $\rho'_{gb}$ giảm rõ rệt theo thời gian thiêu kết. Cụ thể, giá trị $R_{gb}$ ước lượng giảm từ khoảng 55,2 MΩ.m đối với mẫu Ca1050t1 xuống còn khoảng 46,8 MΩ.m (Ca1050t2), tiếp tục giảm xuống khoảng 38,9 MΩ.m (Ca1050t3) và đạt giá trị thấp nhất 20,5 MΩ.m ở mẫu Ca1050t4. Xu hướng này phản ánh sự suy giảm đáng kể của điện trở tại biên hạt khi thời gian thiêu kết tăng, đồng thời cho thấy sự thay đổi mạnh mẽ của cấu trúc vi mô và trạng thái điện tích tại vùng biên hạt.




*Hình 3.43. Đồ thị điện trở suất Cole–Cole của varistor nano ZnO pha trộn CaO được thiêu kết ở các thời gian khác nhau.*

Ở mẫu Ca1050t1, giá trị $R_{gb}$ lớn cho thấy sự cản trở mạnh đối với quá trình vận chuyển điện tích qua biên hạt. Về mặt vật lý, điều này xuất phát từ việc ở thời gian thiêu kết ngắn, quá trình kết khối chưa hoàn thiện, các hạt ZnO tiếp xúc với nhau chưa tốt và tồn tại nhiều lỗ rỗng cũng như khuyết tật cấu trúc. Đồng thời, các nguyên tố phụ gia như CaO chưa có đủ thời gian để khuếch tán và phân bố đồng đều tại biên hạt, dẫn đến sự tích tụ điện tích không đồng nhất và hình thành các hàng rào thế có chiều cao lớn. Các hàng rào thế này gây ra sự uốn cong dải năng lượng mạnh tại biên hạt, làm giảm xác suất truyền điện tử và do đó làm tăng điện trở tổng thể của vật liệu.

Khi thời gian thiêu kết tăng lên ở các mẫu Ca1050t2 và Ca1050t3, giá trị $\rho'_{gb}$ giảm đáng kể xuống 46,8 MΩ.m và 38,9 MΩ.m, phản ánh sự cải thiện rõ rệt của cấu trúc vi mô. Trong giai đoạn này, quá trình khuếch tán nguyên tử được tăng cường, giúp giảm năng lượng bề mặt và năng lượng biên hạt, từ đó thúc đẩy quá trình densification và cải thiện tiếp xúc giữa các hạt ZnO. Đồng thời, các nguyên tố phụ gia CaO có xu hướng khuếch tán và tập trung ổn định tại biên hạt, làm thay đổi mật độ trạng thái bẫy và phân bố điện tích không gian. Hệ quả là chiều cao và độ rộng của hàng rào thế giảm xuống, làm tăng khả năng vận chuyển điện tích qua biên hạt. Đây là giai đoạn mà vật liệu tiến gần đến trạng thái tối ưu, khi cấu trúc biên hạt trở nên tương đối đồng đều và ổn định. Ở mẫu Ca1050t4, giá trị $\rho_{gb}$ giảm xuống mức thấp nhất khoảng 20,5 MΩ.m, cho thấy sự suy giảm mạnh của điện trở biên hạt và sự gia tăng đáng kể của độ dẫn điện. Tuy nhiên, sự thay đổi này không hoàn toàn mang lại lợi ích đối với vật liệu varistor. Khi thời gian thiêu kết quá dài, quá trình phát triển hạt (grain growth) trở nên chiếm ưu thế, làm tăng kích thước hạt và giảm mật độ biên hạt trên một đơn vị thể tích. Điều này đồng nghĩa với việc số lượng hàng rào thế giảm xuống, làm suy yếu khả năng cản trở dòng điện. Bên cạnh đó, sự tích tụ quá mức của các nguyên tố phụ gia tại biên hạt có thể dẫn đến sự biến đổi thành phần hóa học cục bộ và gây mất đồng nhất trong phân bố điện tích, làm cho hàng rào thế trở nên kém ổn định. Hệ quả là vật liệu có xu hướng dẫn điện tốt hơn nhưng đồng thời làm suy giảm đặc tính phi tuyến, vốn là yếu tố quan trọng đối với ứng dụng varistor.

Ngoài ra, sự sai lệch khỏi hành vi lý tưởng trong các đường cong tổng trở cho thấy hệ vật liệu tồn tại sự không đồng nhất vi mô, phản ánh sự phân bố của nhiều cơ chế thư giãn điện khác nhau. Điều này có thể liên quan đến sự phân bố kích thước hạt, độ dày biên hạt và sự tồn tại của các pha phụ tại vùng biên.

Từ góc độ vật lý vật liệu điện tử, sự giảm của $R_{gb}$ theo thời gian thiêu kết có thể được liên hệ trực tiếp với sự suy giảm chiều cao hàng rào thế tại biên hạt. Các hàng rào thế này được hình thành do sự tích tụ điện tích tại các trạng thái bẫy, tạo ra vùng nghèo điện tử và gây cản trở sự chuyển động của điện tử. Khi chiều cao hàng rào thế giảm, các điện tử có thể dễ dàng vượt qua biên hạt thông qua các cơ chế như phát xạ nhiệt điện tử hoặc xuyên hầm, dẫn đến sự gia tăng độ dẫn điện. Tuy nhiên, nếu hàng rào thế bị suy yếu quá mức, vật liệu sẽ mất đi khả năng điều khiển dòng điện theo

kiểu phi tuyến, làm giảm hiệu quả làm việc của varistor trong các ứng dụng bảo vệ quá điện áp.

Kết quả phổ tổng trở cho thấy thời gian thiêu kết có ảnh hưởng quyết định đến điện trở biên hạt và cơ chế dẫn điện của hệ ZnO pha trộn CaO. Sự giảm của $R_{gb}$ phản ánh sự chuyển biến từ trạng thái biên hạt cản trở mạnh sang trạng thái dẫn điện dễ dàng hơn. Tuy nhiên, sự biến đổi này mang tính tối ưu hơn là tuyến tính, do sự cạnh tranh giữa các quá trình vi mô như gia tăng mật độ, phát triển hạt và tái phân bố phụ gia. Do đó, tồn tại một thời gian thiêu kết tối ưu, tại đó cấu trúc biên hạt đạt độ đồng nhất cao và các hàng rào thế được hình thành ổn định, đảm bảo sự cân bằng giữa độ dẫn điện và đặc tính phi tuyến của vật liệu varistor ZnO pha trộn CaO.

Tóm tắt mục 3.5:

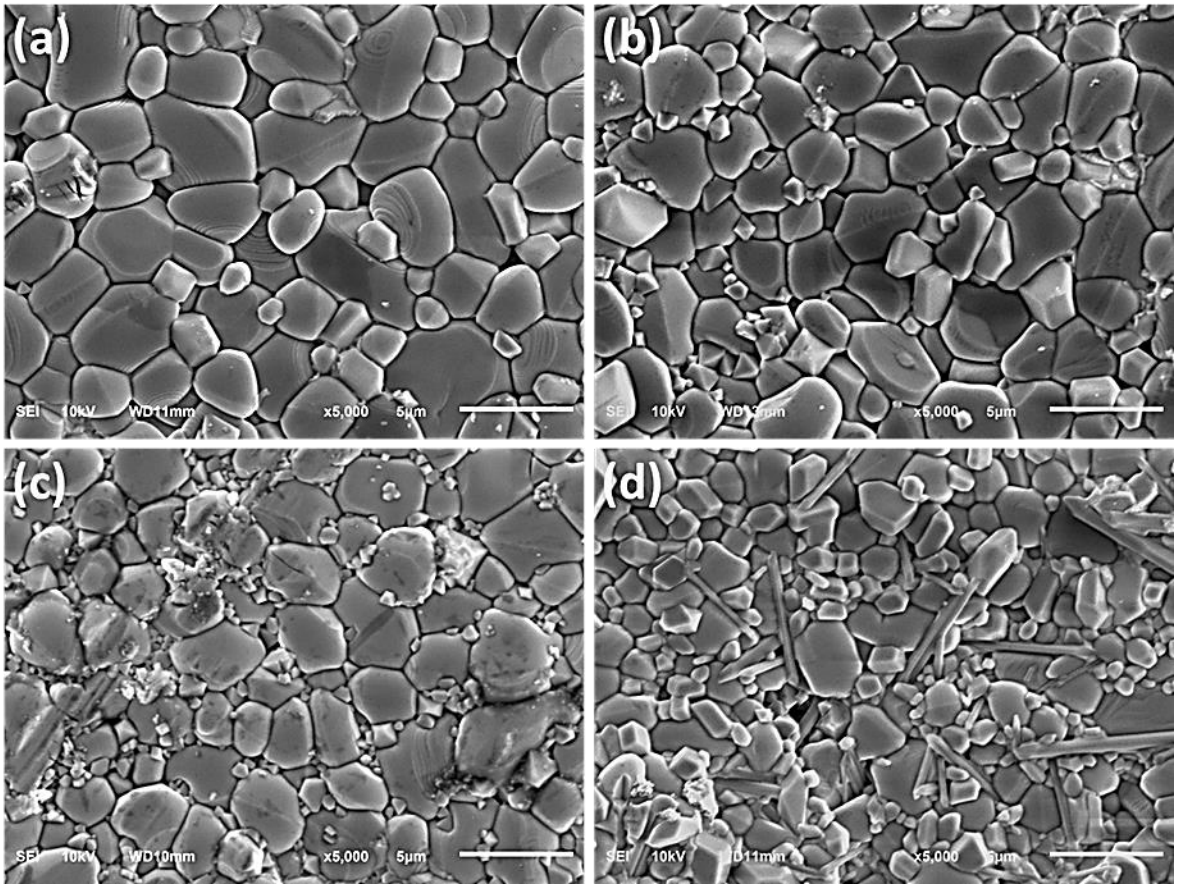
CaO ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc và đặc tính điện của varistor nano ZnO. Hàm lượng tối ưu 1% mol CaO giúp tăng hệ số phi tuyến α từ 51,7 lên 59,7, giảm dòng rò từ 5,61 xuống 2,15 μA/cm$^2$ và cải thiện điện trở suất biên hạt; ở hàm lượng ≥1,5% mol, vi cấu trúc kém đồng nhất và đặc tính điện suy giảm [37].

Nhiệt độ thiêu kết chi phối mạnh sự phát triển hạt và điện trường đánh thủng; khi tăng từ 1000 - 1200 $^o$C, kích thước hạt tăng 1,42 – 4,41 μm và $E_{1mA}$ giảm từ 1319,5 xuống 407,6 V/mm. Nhiệt độ 1050 $^o$C cho đặc tính điện tối ưu với α ≈ 54,23, dòng rò 1,61 μA/cm$^2$; thời gian 2 – 3 giờ cho độ cứng và đặc tính điện phù hợp..

## 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 ảnh SEM ở Hình 3.44 cho thấy hàm lượng $Pr_6O_{11}$ ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc của hệ varistor nano ZnO, $Bi_2O_3$ (Ca10Pr). Khi không có Pr, hạt ZnO lớn, đa diện và phân bố đồng đều với ranh giới hạt mịn. Khi bổ sung 0,125% Pr, kích thước hạt ZnO bắt đầu giảm nhẹ và ranh giới hạt thay đổi do Pr tham gia vào pha biên. Ở mức 0,25% Pr, sự ức chế tăng trưởng hạt trở nên rõ rệt hơn, làm phân bố hạt kém đồng đều và ranh giới hạt dày lên kèm theo sự xuất hiện các vùng pha phụ [105]. Khi hàm lượng Pr tăng đến 0,5%, kích thước hạt ZnO giảm mạnh, hình dạng hạt kém sắc nét và xuất hiện nhiều cụm hạt nhỏ giàu Pr và tinh thể $Pr_6O_{11}$ dư, khiến vi cấu trúc trở nên không đồng nhất. Nhìn chung, $Pr_6O_{11}$ có xu hướng ức chế tăng trưởng hạt ZnO theo hàm lượng, kích thước hạt trung bình xác định được là 3,25; 3,01; 2,95 và 2,82 μm tương ứng với các hàm lượng $Pr_6O_{11}$ là 0; 0,125; 0,25 và 0,5 %mol. Hơn nữa, ở nồng độ cao, Pr lại làm tăng pha thứ cấp và làm suy giảm độ đồng đều vi cấu trúc [35, 79], có thể ảnh hưởng bất lợi đến tính chất điện của varistor.

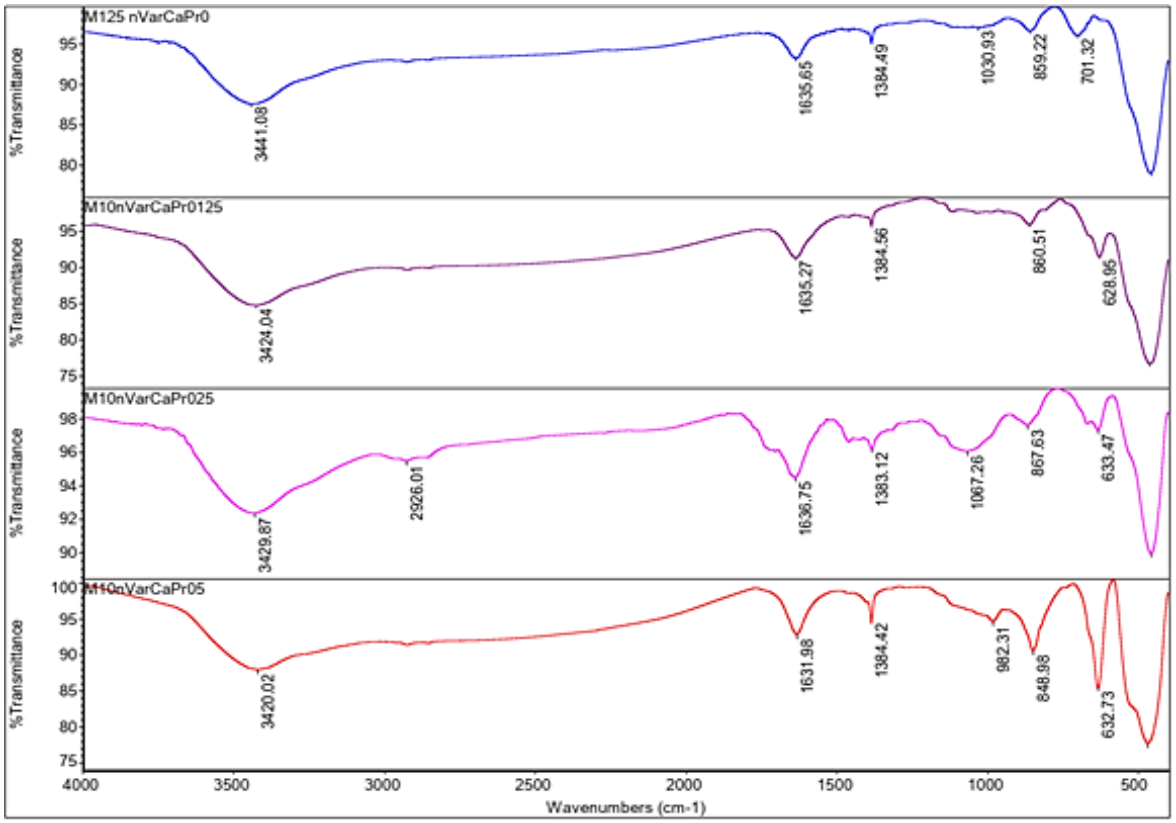



*Hình 3.44. Ảnh SEM của các mẫu varistor nZnOBiCa chứa $Pr_6O_{11}$ ở các hàm lượng (a): 0, (b): 0,125, (c): 0,25 và (d): 0,5 %mol.*

Phổ FTIR của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ ở Hình 3.45 cho thấy sự xuất hiện đồng nhất của các dải hấp thụ đặc trưng, phản ánh cả cấu trúc nền ZnO và ảnh hưởng của pha Pr. Dải rộng tại 3420 $cm^{-1}$ và dải 1632 $cm^{-1}$ lần lượt tương ứng với dao động kéo dãn O–H và biến dạng H–O–H, cho thấy sự hiện diện của hơi ẩm hoặc nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu sau thiêu kết. Dải 982 $cm^{-1}$ thể hiện dao động đối xứng của liên kết Zn–O, khẳng định cấu trúc mạng ZnO vẫn được duy trì khi thay đổi hàm lượng Pr. Khi bổ sung $Pr_6O_{11}$, các dải 848 $cm^{-1}$ và 624 $cm^{-1}$ trở nên rõ hơn, cho thấy sự đóng góp của các dao động Pr–O và Bi–O trong hệ oxit đa thành phần. Ngoài ra, dải 470 $cm^{-1}$ là dao động đặc trưng của Zn–O, tiếp tục xác nhận sự ổn định của khung ZnO. Các kết quả nghiên cứu hàm lượng $Pr_6O_{11}$ cho thấy hình thái cấu trúc của hệ varistor ZnO pha trộn $Pr_6O_{11}$ biến đổi rõ rệt theo hàm lượng phụ gia thêm vào, phản ánh vai trò quan trọng của Pr trong việc điều chỉnh vi cấu trúc vật liệu.

Nhìn chung, sự bổ sung Pr dẫn đến xu hướng giảm kích thước hạt ZnO và làm thay đổi đặc trưng vùng biên hạt, cho thấy quá trình tăng trưởng hạt bị kìm hãm và sự phát triển vi cấu trúc không còn diễn ra theo cơ chế tự do như trong mẫu không thêm Pr. Đồng thời, mức độ đồng nhất của cấu trúc có xu hướng suy giảm khi hàm lượng Pr tăng, thể hiện qua sự phân bố hạt kém đồng đều và sự xuất hiện của các vùng cấu trúc không liên tục. Sự thay đổi này có thể được liên hệ với xu hướng tích

tụ của Pr tại biên hạt, làm biến đổi năng lượng bề mặt và ảnh hưởng đến động học kết khối. Khi hàm lượng Pr ở mức phù hợp, vi cấu trúc vẫn duy trì được tính liên tục tương đối và các hạt có sự liên kết tốt.




*Hình 3.45. Phổ FTIR của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau*

Tuy nhiên, khi hàm lượng Pr tăng cao, sự hình thành các pha thứ cấp và sự mất đồng nhất vi cấu trúc trở nên rõ rệt hơn, dẫn đến sự gián đoạn trong mạng liên kết hạt. Điều này cho thấy tồn tại giới hạn hòa tan của Pr trong hệ, vượt quá giới hạn này sẽ gây ra sự phân tách pha và làm suy giảm chất lượng cấu trúc tổng thể. Như vậy, $Pr_6O_{11}$ đóng vai trò như một tác nhân điều chỉnh vi cấu trúc thông qua việc kiểm soát quá trình tăng trưởng hạt và đặc trưng biên hạt. Tuy nhiên, hiệu quả của cơ chế này phụ thuộc mạnh vào hàm lượng Pr thêm vào, trong đó sự gia tăng quá mức có thể dẫn đến những biến đổi bất lợi về cấu trúc. Do đó, việc lựa chọn hàm lượng Pr phù hợp là yếu tố then chốt nhằm đảm bảo sự cân bằng giữa tính đồng nhất vi cấu trúc và khả năng điều chỉnh đặc trưng vật liệu trong hệ varistor ZnO.

### *3.6.2. Độ co ngót và độ cứng*

Các tính chất cơ lý của hệ varistor nano ZnO – Bi - Ca khi pha trộn $Pr_6O_{11}$ với hàm lượng tăng dần, bao gồm độ co ngót theo đường kính (D), độ co ngót theo chiều cao (H), khối lượng riêng và độ cứng Vickers được trình bày trong Bảng 3.16. Các kết quả này phản ánh trực tiếp ảnh hưởng của Pr đến động học thiêu kết, mức độ

densification và trạng thái liên kết hạt trong vật liệu. Xét về độ co ngót theo đường kính, có thể thấy xu hướng giảm rõ rệt khi hàm lượng $Pr_6O_{11}$ tăng. Cụ thể, độ co ngót đường kính giảm từ 19,45% ở mẫu không chưa Pr xuống 17,53% tại 0,125 %mol, tiếp tục giảm xuống 17,15% ở 0,25 %mol và đạt giá trị thấp nhất 15,71% tại 0,50 %mol. Như vậy, tổng mức suy giảm đạt khoảng 12,86%. Xu hướng này cho thấy Pr có tác dụng ức chế quá trình co ngót theo phương ngang, phản ánh sự cản trở đối với sự dịch chuyển biên hạt và khuếch tán vật chất trong quá trình thiêu kết. Đặc biệt, sự giảm mạnh hơn ở khoảng hàm lượng cao (0,25–0,50 %mol) cho thấy hiệu ứng của Pr trở nên chi phối, làm giảm hiệu quả kết khối.

*Bảng 3.16. Tính chất cơ lý của các mẫu varistor CaPr có chứa $Pr_6O_{11}$ (x %mol)*

| **Tên mẫu** | **$Pr_6O_{11}$ (%mol)** | **Độ co ngót đường kính ΔD(%)** | **Độ co ngót chiều cao ΔH(%)** | **Khối lượng riêng ($g/cm^3$)** | **Độ cứng Vicker (HV10)** |
|---|---|---|---|---|---|
| CaPr0 | 0 | 19,45 | 19,25 | 5,46 | 245 |
| CaPr0125 | 0,125 | 17,53 | 18,81 | 5,46 | 255 |
| CaPr025 | 0,25 | 17,15 | 14,93 | 5,47 | 239 |
| CaPr05 | 0,50 | 15,71 | 10,88 | 5,48 | 240 |

Đối với độ co ngót theo chiều cao, sự biến thiên thể hiện rõ rệt và có biên độ lớn hơn so với phương đường kính. Giá trị co ngót chiều cao giảm từ 19% (không thêm Pr) xuống 18,81% (0,125 %mol), tức là gần như không thay đổi ở hàm lượng thấp. Tuy nhiên, khi tăng lên 0,25 %mol, giá trị này giảm mạnh xuống 14,93%, và tiếp tục giảm sâu xuống 10,88% tại 0,50 %mol. Như vậy, tổng mức suy giảm lên tới khoảng 42,46%, lớn hơn nhiều so với biến thiên theo phương đường kính. Điều này cho thấy quá trình gia tăng mật độ theo chiều cao bị ức chế mạnh hơn, phản ánh tính không đẳng hướng trong co ngót [106]. Sự khác biệt giữa ΔD và ΔH ngày càng lớn khi tăng hàm lượng Pr cho thấy sự phát triển vi cấu trúc trở nên không đồng đều, có thể liên quan đến sự phân bố không đồng nhất của việc bổ sung Pr và sự hình thành pha thứ cấp tại biên hạt.

Khi so sánh đồng thời hai thông số ΔD và ΔH, có thể nhận thấy ở mẫu không bổ sung, giá trị ΔD (19,45%) và ΔH (19,25%) tương đối gần nhau, phản ánh sự co ngót đồng đều theo các phương. Tuy nhiên, ở mẫu bổ sung Pr hàm lượng cao (0,50 %mol), sự chênh lệch giữa ΔD (15,71%) và ΔH (10,88%) trở nên rất lớn, với sai khác gần 5%, cho thấy sự phát triển không đồng nhất của cấu trúc. Điều này là bằng chứng rõ ràng cho thấy Pr ảnh hưởng mạnh đến động học thiêu kết theo hướng làm tăng tính dị hướng của quá trình kết khối.

Về khối lượng riêng, các giá trị thay đổi trong khoảng hẹp từ 5,46 g/cm$^3$ đến 5,48 g/cm$^3$, cho thấy sự biến thiên không lớn theo hàm lượng Pr. Cụ thể, mẫu không bổ sung Pr có giá trị 5,46 g/cm$^3$, giữ nguyên ở mức tương tự khi bổ sung Pr hàm lượng 0,125 %mol (5,46 g/cm$^3$), sau đó tăng nhẹ lên 5,47 g/cm$^3$ (0,25 %mol) và đạt 5,48 g/cm$^3$ ở 0,50 %mol. Mặc dù độ co ngót giảm, khối lượng riêng vẫn tăng nhẹ, cho thấy vật liệu vẫn đạt được mức độ đặc chắc tương đối cao. Điều này có thể được giải thích bởi sự tái sắp xếp vi cấu trúc và sự lấp đầy lỗ rỗng vi mô trong quá trình thiêu kết, đồng thời có thể liên quan đến sự hiện diện của các pha chứa Pr có mật độ cao hơn [107].

Đối với độ cứng Vickers, kết quả cho thấy sự biến thiên có tính không đơn điệu theo hàm lượng $Pr_6O_{11}$. Cụ thể, độ cứng tăng từ 245 HV10 (không chứa Pr) lên 255 HV10 tại 0,125 %mol, tức là tăng khoảng 10 HV10, cho thấy hiệu ứng tăng cường cơ học ở mức hàm lượng Pr thấp. Tuy nhiên, khi hàm lượng Pr tăng lên 0,25 %mol, độ cứng giảm xuống 239 HV10, và duy trì ở mức tương tự 240 HV10 tại 0,50 %mol. So với giá trị cực đại tại 0,125 %mol, độ cứng giảm khoảng 15 HV10, phản ánh sự suy yếu của liên kết hạt ở hàm lượng cao. Sự biến thiên này có thể được giải thích dựa trên cơ chế vi cấu trúc. Ở hàm lượng thấp, Pr đóng vai trò tinh luyện cấu trúc, làm giảm kích thước hạt và tăng mật độ biên hạt, từ đó cản trở chuyển động của lệch mạng và làm tăng độ cứng. Ngược lại, ở hàm lượng cao, sự tích tụ Pr tại biên hạt và sự hình thành pha thứ cấp làm giảm tính liên tục của mạng hạt, tạo ra các vùng yếu cơ học và làm giảm độ cứng tổng thể. Đồng thời, sự giảm độ co ngót và tăng tính không đồng nhất vi cấu trúc cũng góp phần làm suy giảm khả năng chịu tải của vật liệu.

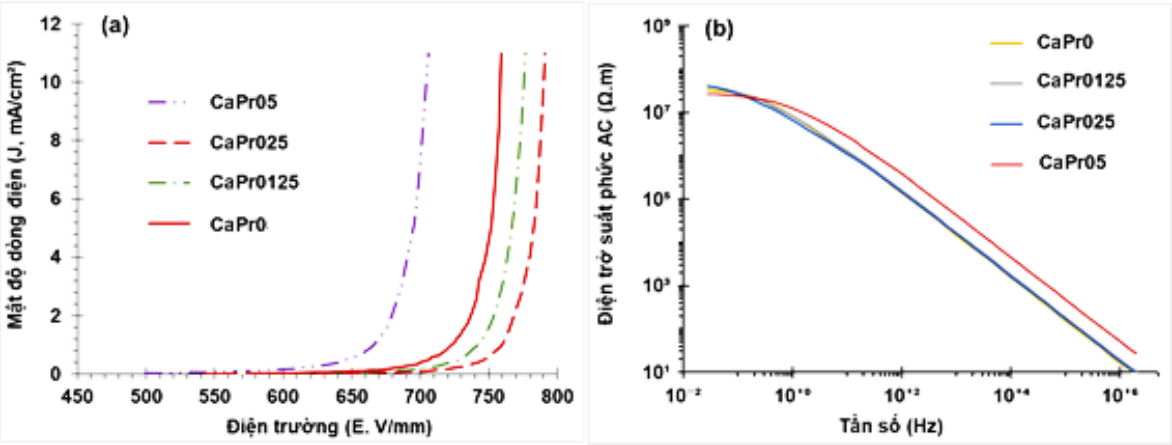
Vậy, các kết quả có thể cho thấy rằng $Pr_6O_{11}$ có ảnh hưởng mạnh và mang tính cạnh tranh đến các tính chất cơ lý của hệ. Một mặt, nó ức chế quá trình tăng trưởng hạt và điều chỉnh vi cấu trúc, góp phần cải thiện độ cứng ở hàm lượng Pr thấp. Mặt khác, khi hàm lượng tăng cao, sự suy giảm độ co ngót, sự gia tăng tính không đồng nhất và sự hình thành pha thứ cấp dẫn đến suy giảm tính chất cơ học. Đặc biệt, sự giảm mạnh của độ co ngót theo chiều cao so với đường kính cho thấy vai trò chi phối của Pr đối với động học thiêu kết theo hướng bất đẳng hướng [108]. Các kết quả này cho thấy tồn tại một hàm lượng Pr tối ưu, trong đó đạt được sự cân bằng giữa gia tăng mật độ, độ đồng nhất vi cấu trúc và độ bền cơ học. Việc lựa chọn hàm lượng Pr phù hợp không chỉ ảnh hưởng đến tính chất cơ lý mà còn có ý nghĩa quyết định đối với đặc tính điện của varistor, do các yếu tố như kích thước hạt, đặc trưng biên hạt và mức độ đặc chắc đều liên quan trực tiếp đến cơ chế hình thành hàng rào thế và đặc trưng dẫn điện phi tuyến của vật liệu [109].

### *3.6.3. Đặc trưng Vôn - Ampe*

Hình 3.46 và Bảng 3.17 cho thấy hàm lượng $Pr_6O_{11}$ ảnh hưởng rõ rệt đến các tính chất điện DC và tổng trở phức của hệ varistor. Khi bổ sung một lượng nhỏ Pr (0,125

- 0,25%), điện trường đánh thủng $E_{1mA}$ tăng từ khoảng 742 lên 759 V/mm và hệ số phi tuyến α cũng tăng mạnh, cho thấy $Pr_6O_{11}$ đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường tính phi tuyến và cải thiện chất lượng ranh giới hạt [105]. Về mặt vật lý, $Pr_6O_{11}$ chủ yếu tập trung tại biên hạt ZnO dưới dạng các pha giàu Pr - O hoặc Pr – Bi - O, đồng thời tồn tại ở trạng thái hóa trị hỗn hợp $Pr^{3+}/Pr^{4+}$, qua đó tạo ra các mức bẫy điện tích sâu và ổn định sự hấp phụ oxy tại biên hạt [110]. Cơ chế này làm tăng chiều cao và độ bền của rào chắn Schottky [111], dẫn đến sự gia tăng rõ rệt của $E_{1mA}$ và α. Điện trường ngưỡng $E_s$ tăng nhẹ theo hàm lượng Pr, phản ánh sự nâng cao của rào chắn điện tích tại biên hạt và sự dày lên của vùng nghèo điện tích. Dòng rò $J_L$ đạt giá trị thấp nhất ở mẫu chứa 0,125% Pr, phù hợp với vi cấu trúc đồng đều hơn và sự hình thành ranh giới hạt giàu Pr có khả năng ức chế hiệu quả dòng dẫn ở vùng điện trường thấp. Điện trở ranh giới hạt $R_{gb}$ tăng mạnh khi hàm lượng Pr tăng đến 0,25%, cho thấy rào thế biên hạt được tăng cường nhờ sự gia tăng mật độ mức bẫy và điện tích không gian tại biên hạt [112, 113]. Tuy nhiên, khi hàm lượng Pr tăng đến 0,5%, các tính chất điện suy giảm đáng kể: $E_{1mA}$ và α giảm, $E_s$ giảm mạnh, $J_L$ tăng đột biến và $R_{gb}$ giảm, nguyên nhân được cho là do sự hình thành quá mức các pha thứ cấp giàu Pr và sự dày lên bất lợi của lớp biên hạt, làm giảm tính đồng nhất vi cấu trúc và phá vỡ sự phân bố tối ưu của hàng rào thế [114, 115]. Giá trị $R_o$ giảm dần theo hàm lượng Pr phản ánh sự thay đổi trong cơ chế dẫn điện tổng thể của vật liệu khi $Pr_6O_{11}$ tham gia mạnh hơn vào cấu trúc biên hạt.

Nhìn chung, khoảng hàm lượng Pr tối ưu nằm trong 0,125 - 0,25%, tại đó $Pr_6O_{11}$ phát huy hiệu quả cao nhất trong việc ổn định ranh giới hạt và tăng cường hàng rào thế, giúp các tính chất điện của hệ varistor ZnOBiCa đạt giá trị tối ưu, trong khi hàm lượng quá cao (0,5%) làm suy giảm rõ rệt hiệu năng varistor [114].




*Hình 3.46. (a): Đường đặc trưng Vôn Ampe (E - J) và (b): Đường tổng trở suất phức theo tần số của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau.*

*chứa $Pr_6O_{11}$ với các hàm lượng khác nhau.*

*Bảng 3.17. Các tính chất điện DC và tổng trở phức của các mẫu varistor 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) | $J_L$ (μA/cm$^2$) | $\rho'_{gb}$ (MΩm) | $R_o$ (Ωm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CaPr0 | 796 ± 1,8 | 55,04 ± 0,5 | 592 ± 1,5 | 1,65 ± 0,06 | 46,8 | 0,152 |
| CaPr0125 | 742 ± 1,7 | 56,35 ± 0,5 | 556 ± 1,4 | 1,47 ± 0,05 | 92,9 | 0,118 |
| CaPr025 | 759 ± 1,7 | 58,76 ± 0,7 | 569 ± 1,4 | 1,67 ± 0,06 | 131,3 | 0,133 |
| CaPr05 | 666 ± 1,6 | 41,22 ± 0,4 | 499 ± 1,2 | 8,49 ± 0,2 | 22,05 | 0,075 |

Có thể lý giải chi tiết hơn như sau: Trong hệ varistor ZnO – Bi – Sb – Cr – Co - Mn, việc pha trộn oxit đất hiếm, điển hình là $Pr_6O_{11}$, có vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh cả vi cấu trúc lẫn cơ chế dẫn điện, qua đó nâng cao tính phi tuyến và độ ổn định làm việc của vật liệu. Cơ sở khoa học của việc sử dụng Pr xuất phát từ đặc trưng hoạt động của varistor ZnO, trong đó tính chất điện phi tuyến được quyết định bởi sự hình thành và ổn định của các hàng rào thế Schottky tại ranh giới hạt ZnO. Các hàng rào thế này phụ thuộc mạnh vào trạng thái điện tử, mật độ mức bẫy và sự phân bố điện tích tại biên hạ t, vốn có thể được điều chỉnh hiệu quả thông qua việc bổ sung các oxit có khả năng tham gia vào các phản ứng oxy – điện tích, trong đó Pr là một phụ gia đặc biệt phù hợp.

Về mặt cấu trúc và hóa học, Pr hầu như không hòa tan vào mạng tinh thể ZnO mà chủ yếu tập trung tại ranh giới hạt, tồn tại dưới dạng các pha giàu Pr–O hoặc các pha phức hợp Pr - Bi - O và Pr - Sb - O. Với bán kính ion lớn và trạng thái hóa trị hỗn hợp $Pr^{3+}/Pr^{4+}$, Pr có xu hướng tích tụ tại biên hạt trong quá trình thiêu kết, đồng thời tham gia điều chỉnh thành phần và độ ổn định của pha biên hạt giàu $Bi_2O_3$. Sự hiện diện của Pr góp phần hạn chế sự phát triển hạt quá mức của ZnO, làm đồng đều kích thước hạt và tăng mật độ ranh giới hạt hữu hiệu, từ đó làm tăng số lượng hàng rào thế nối tiếp trong vật liệu và nâng cao điện áp ngưỡng của varistor.

Xét về cơ chế vật lý - điện tử, vai trò quan trọng nhất của Pr là tạo và ổn định các mức bẫy điện tích tại ranh giới hạt. Nhờ khả năng chuyển hóa linh hoạt giữa các trạng thái $Pr^{3+}$ và /$Pr^{4+}$, Pr tham gia trực tiếp vào các phản ứng trao đổi điện tử với oxy hấp phụ tại biên hạt, làm gia tăng mật độ ion oxy âm (O, $O^2$) và ổn định vùng nghèo điện tích trong ZnO lân cận. Cơ chế này dẫn đến sự gia tăng chiều cao và độ bền của hàng rào thế Schottky, thể hiện qua sự giảm dòng rò ở vùng điện trường thấp và sự tăng mạnh của hệ số phi tuyến α khi điện trường vượt ngưỡng. Đồng thời, sự dày lên của vùng nghèo điện tích cũng góp phần làm tăng điện áp dư và cải thiện độ dốc của đặc tuyến V - I.

Bên cạnh đó, Pr còn đóng vai trò hiệp đồng với các oxit kim loại chuyển tiếp

$Cr_2O_3$, $Co_3O_4$ và $MnO_2$ trong hệ. Trong khi các oxit Cr, Co và Mn chủ yếu tạo ra các mức bẫy nông và trung bình, Pr bổ sung các mức bẫy sâu có khả năng ổn định điện tích không gian tại biên hạt. Sự kết hợp này tạo nên một phổ mức bẫy rộng, giúp hàng rào thế vừa có chiều cao lớn vừa có độ ổn định cao dưới tác động của điện trường mạnh và xung dòng. Đồng thời, sự tương tác giữa Pr và $Sb_2O_3$ góp phần tăng hiệu quả ghim biên hạt thông qua sự hình thành các pha phức Pr–Sb–O, từ đó nâng cao tính đồng nhất vi cấu trúc và độ lặp lại của tính chất điện.

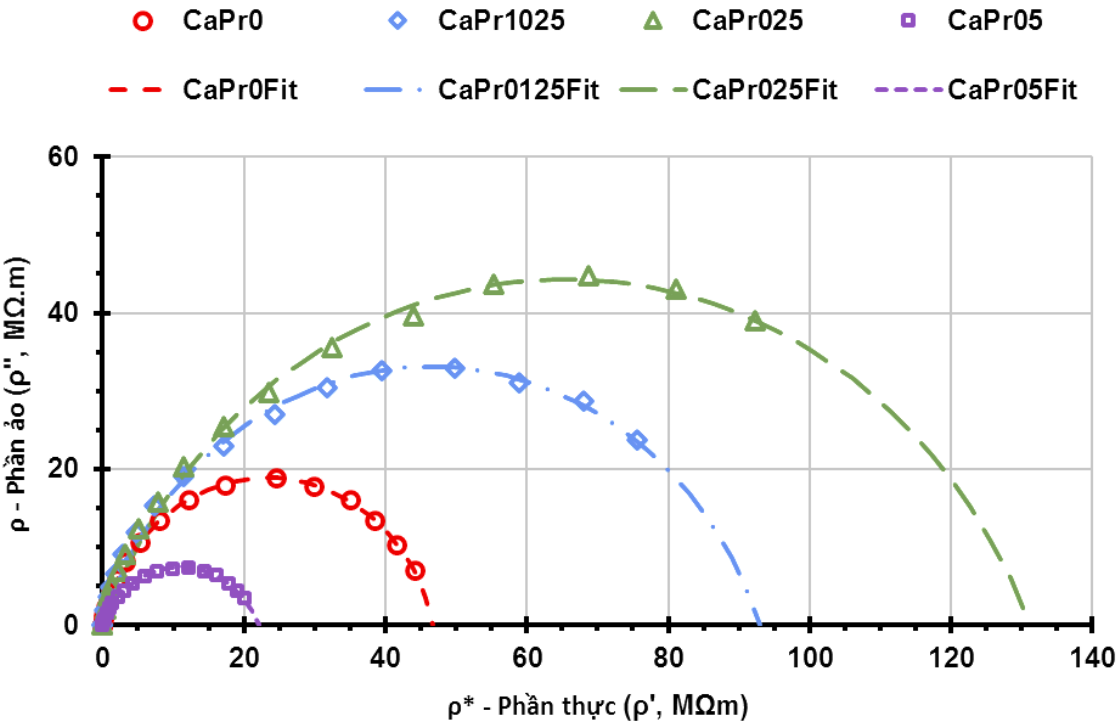
Tuy nhiên, vai trò tích cực của Pr chỉ thể hiện rõ trong một khoảng hàm lượng tối ưu. Khi hàm lượng Pr quá cao, sự hình thành quá mức các pha thứ cấp giàu Pr tại ranh giới hạt có thể làm lớp biên hạt trở nên quá dày và kém đồng nhất, gây suy giảm chiều cao hiệu dụng của hàng rào thế và làm tăng dòng dẫn không mong muốn. Điều này dẫn đến sự suy giảm của hệ số phi tuyến, tăng dòng rò và làm giảm hiệu năng tổng thể của varistor. Do đó, việc lựa chọn hàm lượng Pr thích hợp là yếu tố then chốt nhằm phát huy tối đa vai trò của đất hiếm trong việc ổn định ranh giới hạt, tăng cường hàng rào thế và cải thiện toàn diện các tính chất điện của hệ varistor ZnO - Bi - Sb - Cr - Co - Mn.

Như vậy, hàm lượng oxit đất hiếm $Pr_6O_{11}$ ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc và các tính chất điện của hệ varistor Va - ZnOCaPr. Khi bổ sung một lượng nhỏ Pr (0,125 - 0,25%), kích thước hạt ZnO giảm nhẹ, ranh giới hạt trở nên giàu Pr hơn và hệ biên hạt được ổn định, giúp tăng cường rào thế và cải thiện tính phi tuyến. Nhờ đó, các tính chất điện quan trọng như điện trường đánh thủng, hệ số phi tuyến α và điện trở ranh giới hạt $R_{gb}$ đều tăng lên. Đặc biệt, mẫu chứa 0,25% Pr thể hiện hiệu năng điện tối ưu với α = 58,76, dòng rò $J_L$ = 1,67 µA/cm². Tuy nhiên, khi hàm lượng Pr tăng lên 0,5%, vi cấu trúc trở nên kém đồng đều với sự xuất hiện nhiều pha thứ cấp, dẫn đến suy giảm đáng kể các tính chất điện. Nhìn chung, $Pr_6O_{11}$ đóng vai trò chất điều biến vi cấu trúc hiệu quả, và khoảng hàm lượng tối ưu nằm trong khoảng 0,125 - 0,25%, tại đó varistor đạt được tính chất điện tốt nhất.

Giản đồ Cole - Cole (ρ″–ρ′) (Hình 3.47) của các mẫu Pr0, Pr0125, Pr025 và Pr05 thể hiện rõ đặc trưng dẫn điện điển hình của vật liệu gốm đa tinh thể, trong đó các quá trình phân cực và dẫn điện chịu chi phối mạnh bởi cấu trúc hạt và biên hạt. Trước hết, có thể nhận thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện một cung bán tròn duy nhất nhưng bị "dẹt" đáng kể, với tâm nằm dưới trục hoành, cho thấy hệ không tuân theo mô hình thư giãn Debye lý tưởng mà tồn tại sự phân bố thời gian thư giãn. Hiện tượng này thường liên quan đến tính không đồng nhất vi cấu trúc, sự phân bố kích thước hạt, cũng như sự tồn tại của các tâm bẫy điện tích có năng lượng khác nhau trong vật liệu.

Xét về vị trí và kích thước cung tròn, có sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu theo hàm lượng bổ sung Pr. Mẫu Pr025 thể hiện cung Cole–Cole có bán kính lớn nhất, với giao điểm trên trục thực tương ứng với giá trị điện trở suất là 131 MΩ.m. Mẫu Pr025 có giao điểm tại $\rho_{gb}$ = 92,9 MΩ.m, giá trị này cao hơn so với mẫu CaPr0 ($\rho_{gb}$ = 46,8

MΩ.m. Sự phụ thuộc của $R_{gb}$ vào hàm lượng Pr thể hiện xu hướng phi tuyến, trong đó tăng mạnh từ 0 đến 0,25 %mol (mẫu CaPr025), sau đó giảm mạnh với hàm lượng 0,5% mol (mẫu CaPr05). Điều này chứng tỏ rằng với hàm lượng Pr không quá cao (x ≈ 0,25), cấu trúc vi mô đạt trạng thái tối ưu trong việc hình thành các rào thế tại biên hạt, làm cản trở hiệu quả sự di chuyển của hạt tải điện. Sự gia tăng điện trở biên hạt đồng thời phản ánh mật độ bẫy điện tích cao hơn hoặc chiều cao rào thế lớn hơn, qua đó cải thiện tính chất cách điện của vật liệu. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các quan sát từ đặc trưng J–E, khi mẫu có điện trở biên hạt cao thường đi kèm với khả năng chịu điện trường tốt và dòng rò thấp hơn.




*Hình 3.47. Các đường điện trở suất Cole - Cole của các mẫu varistor chứa $Pr_6O_{11}$*

Giản đồ Cole–Cole đã cung cấp bằng chứng rõ ràng về vai trò chi phối của biên hạt trong cơ chế dẫn điện của hệ vật liệu, đồng thời khẳng định hiệu quả của việc điều chỉnh hàm lượng Pr trong việc tối ưu hóa tính chất điện. Mẫu CaPr0125 và mẫu CaPr025 nổi bật là ứng viên tiềm năng với đặc tính cách điện vượt trội, trong khi mẫu CaPr05 cho thấy dấu hiệu suy giảm do bổ sung quá mức, qua đó nhấn mạnh tầm quan trọng của việc kiểm soát thành phần và vi cấu trúc trong thiết kế vật liệu điện tử tiên tiến.

Tóm tắt mục 3.6:

$Pr_6O_{11}$ ảnh hưởng rõ rệt đến vi cấu trúc, biên hạt và cơ chế dẫn điện phi tuyến của varistor nano ZnO–Bi–Ca. Hàm lượng Pr thích hợp giúp giảm kích thước hạt, ổn định biên hạt và tăng hàng rào thế Schottky [35], qua đó cải thiện đặc tính điện.

Mẫu 0,25 %mol $Pr_6O_{11}$ cho kết quả tối ưu, với vi cấu trúc đồng đều, điện trở biên hạt và hệ số phi tuyến cao, do $Pr_6O_{11}$ thúc đẩy hình thành các mức bẫy điện tích tại biên hạt [116].

Khi hàm lượng Pr quá cao, pha thứ cấp tăng và vi cấu trúc kém đồng nhất, làm suy giảm tính chất điện. Do đó, hàm lượng $Pr_6O_{11}$ tối ưu khoảng 0,25 %mol đối với hệ varistor nano ZnO–Bi–Ca.

## 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.

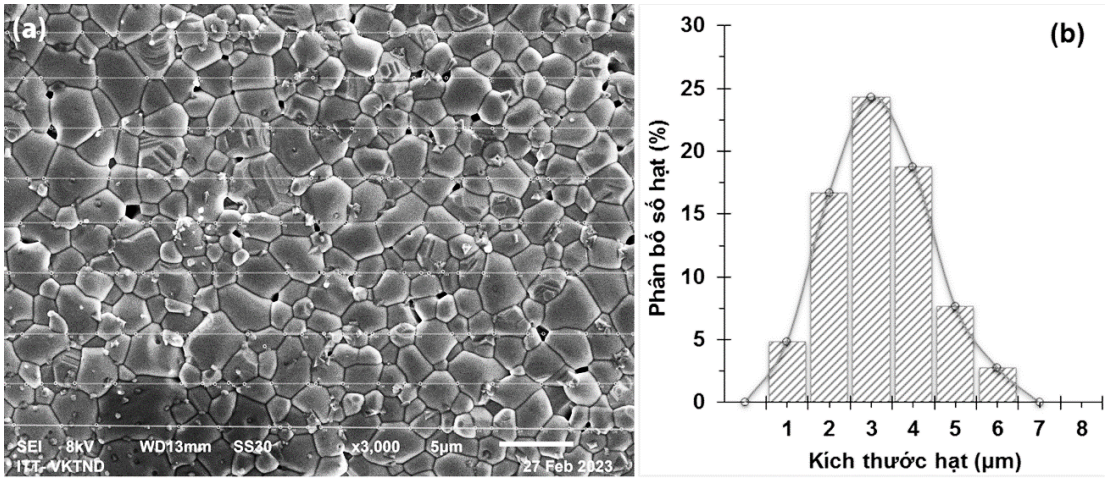
Các đĩa varistor để kiểm tra các tính chất điện ($E_s$, $I_n$, $\alpha$) được chế tạo theo kích thước quy chuẩn áp dụng cho van chống sét sử dụng kỹ thuật sấy phun nhiệt độ cao. Do thiết bị đo không đáp ứng được việc đo các mẫu varistor có kích thước lớn (trừ đặc tính xung dòng), do vậy để nghiên cứu đặc tính cấu trúc và một số đặc tính khác cần cắt mẫu về kích thước nhỏ đường kính 25mm, dày 2mm.

### *3.7.1. Hình thái cấu trúc*

Ảnh SEM của mẫu varistor được thể hiện trong Hình 3.48 cho thấy vi cấu trúc điển hình của hệ gốm ZnO đa tinh thể sau thiêu kết, trong đó các hạt phát triển với hình thái đa diện tương đối đồng đều, các biên hạt sắc nét và liên tục trên toàn bộ bề mặt quan sát. Sự tiếp xúc tốt giữa các hạt cùng với sự vắng mặt đáng kể của lỗ rỗng nội hạt phản ánh quá trình thiêu kết đã diễn ra hiệu quả, cho phép vật liệu đạt mật độ cao và trạng thái kết khối ổn định. Về mặt vật lý, vi cấu trúc đặc khít này giúp hạn chế các điểm tăng cường điện trường cục bộ, từ đó giảm khả năng hình thành các kênh dẫn sớm và cải thiện độ bền điện của vật liệu.

Kết quả phân bố kích thước hạt cho thấy các hạt tập trung chủ yếu trong khoảng 2 - 4 µm, với cực đại phân bố xấp xỉ vùng 3 µm. Dạng phân bố gần chuẩn và độ phân tán không lớn cho thấy quá trình tăng trưởng hạt diễn ra tương đối đồng đều, không xuất hiện hiện tượng phát triển hạt dị thường. Điều này có ý nghĩa quan trọng vì sự đồng nhất về kích thước hạt giúp duy trì mật độ biên hạt ổn định trong toàn bộ thể tích mẫu, qua đó đảm bảo sự phân bố đồng đều của các rào thế điện tại tiếp giáp hạt.

Trong varistor ZnO, mỗi biên hạt có thể được xem như một tiếp giáp thế chắn kiểu Schottky đối lưng, nơi tồn tại vùng điện tích không gian và các mức bẫy điện tích. Với kích thước hạt trung bình vào khoảng vài micromet như quan sát được, số lượng biên hạt trên một đơn vị chiều dày là đủ lớn để hình thành mạng lưới rào thế liên tục, đóng vai trò quyết định trong việc tạo ra đặc tính phi tuyến mạnh. Đồng thời, sự rõ ràng của biên hạt trên ảnh SEM cho thấy khả năng tồn tại các pha giàu phụ gia tại vùng này, góp phần nâng cao chiều cao rào thế và tăng điện trở biên hạt.




*Hình 3.48. (a) Ảnh SEM và (b) phân bố kích thước hạt của đĩa varistor.*

Nhìn chung, vi cấu trúc thu được thể hiện sự cân bằng hợp lý giữa kích thước hạt, mật độ và tính đồng nhất, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tối ưu hóa cơ chế vận chuyển hạt tải qua các rào thế biên hạt. Đây là cơ sở vi mô quan trọng giải thích cho các tính chất điện đặc trưng của varistor, đặc biệt là khả năng kìm hãm dòng rò ở điện trường thấp và chuyển sang trạng thái dẫn mạnh khi vượt ngưỡng điện áp.

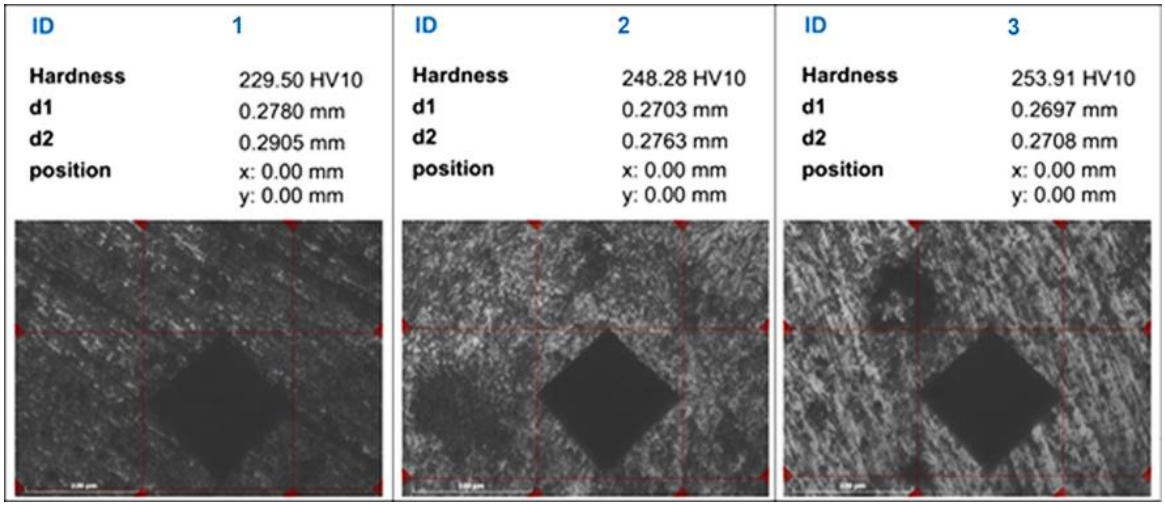
### *3.7.2. Tính chất cơ lý*

Bảng 3.18 là kết quả đo các tính chất vật lý (bao gồm: độ co ngót trục - ΔH, độ co ngót đường kính - ΔD, khối lượng riêng và độ cứng HV10) của 05 mẫu varistor điển hình có kích thước trung bình $D_{tb}$ = 60,6 mm, $H_{tb}$ = 40,5 mm. Kết quả cho thấy độ co ngót theo đường kính (ΔD) của các mẫu đều xấp xỉ nhau có giá trị 17,7 ± 0,2, tương tự độ co ngót theo theo chiều cao (ΔH) của các mẫu đều xấp xỉ nhau và có giá trị 30,9 ± 0,4. Điều này chứng tỏ các bột chế tạo bằng phương pháp sấy phun có độ đồng nhất cao, dẫn đến quá trình thiêu kết diễn ra tốt, gây ra sự co ngót nhỏ. Khối lượng riêng của các mẫu xấp xỉ nhau (trung bình là 5,42 ± 0,04 g/cm$^3$), cho thấy mật độ đóng khối tương đối cao và tương đương giữa các mẫu.

*Bảng 3.18. Tính chất vật lý của 05 mẫu varistor pha trộn 1% CaO tiêu chuẩn nung ở nhiệt độ 1100 $^oC$*

| TT | Tên mẫu varistor | H sau nung (mm) | D sau nung (mm) | ΔD (%) | ΔH (%) | ρ (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | MOV.SP02(11) | 40,34 | 60,59 | 17,54 | 31,30 | 5,43 |
| 2 | MOV.SP03(16) | 40,36 | 60,94 | 17,49 | 31,08 | 5,36 |
| 3 | MOV.SP04(C) | 40,62 | 60,75 | 17,63 | 30,35 | 5,50 |
| 4 | MOV.SP05(D) | 40,48 | 60,51 | 17,87 | 31,23 | 5,38 |
| 5 | MOV.SP06(E) | 40,82 | 60,20 | 17,82 | 30,42 | 5,44 |
| | **Trung bình** | 40,5 ± 0,2 | 60,6 ± 0,2 | 17,7 ± 0,2 | 30,9 ± 0,4 | 5,42 ± 0,04 |

Hình 3.49 mô tả kết quả đo độ cứng Vickers (HV10) của 1 mẫu varistor điển hình với giá trị độ cứng nằm trong khoảng từ 230 đến 254, trung bình đạt được 243,9 (HV10). Điều này khẳng định bột sấy phun cho vật liệu có cấu trúc tốt và liên kết hạt bền vững.

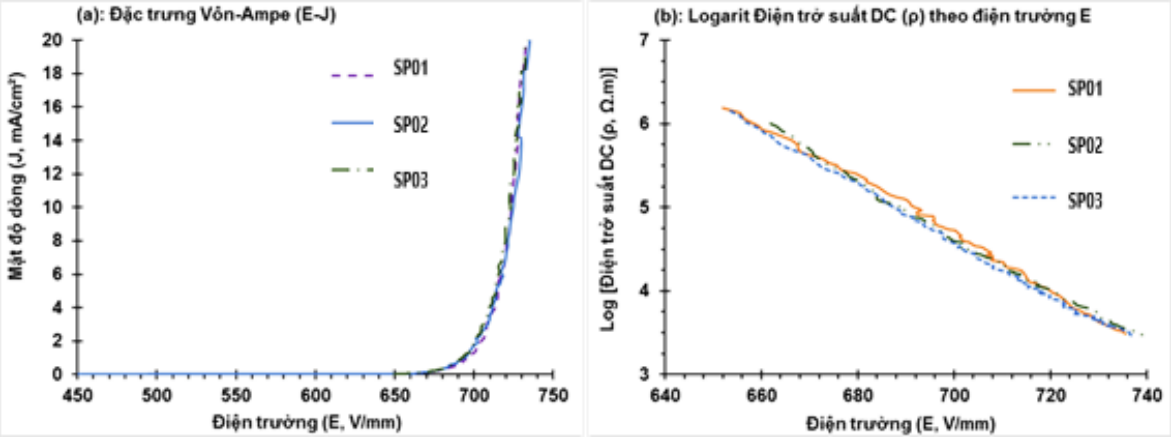



*Hình 3.49. Hình ảnh và kết quả phép đo độ cứng của mẫu varistor điển hình.*

### *3.7.3. Đặc trưng Vôn - Ampe*

Bảng 3.19 và Hình 3.50 trình bày các tính chất điện DC đặc trưng của hệ varistor ZnOBiCa bao gồm điện trường đánh thủng $E_{1mA}$, hệ số phi tuyến α, điện trường ngưỡng $E_s$, điện áp hoạt động $U_c$ và mật độ dòng rò $J_L$. Các thông số này phản ánh trực tiếp khả năng làm việc của vật liệu trong vai trò varistor, đặc biệt là khả năng kìm hãm dòng điện ở điện áp thấp và chuyển sang trạng thái dẫn mạnh khi vượt ngưỡng.

Trước hết, xét về điện trường đánh thủng $E_{1mA}$ , có thể nhận thấy các giá trị thu được tương đối đồng đều giữa các mẫu, dao động trong khoảng từ 693,8 V/mm đến 695 V/mm, với giá trị trung bình đạt 694,7 V/mm. Sự sai khác giữa các mẫu là rất nhỏ, chỉ vào khoảng ±0,4 V/mm, cho thấy quá trình chế tạo và vi cấu trúc của vật liệu tương đối ổn định. Điều này phản ánh rằng mật độ biên hạt và chiều cao hàng rào thế – hai yếu tố quyết định điện trường đánh thủng – không bị thay đổi đáng kể giữa các mẫu. Nói cách khác, số lượng hàng rào thế trên một đơn vị chiều dài gần như tương đương, dẫn đến giá trị $E_{1mA}$ gần như không đổi.




*Hình 3.50. (a)-Đường đặc trưng Vôn-Ampe (E-J) và Đường logarit điện trở suất theo điện trường E của các mẫu ZnOBiCa chế tạo từ bột sấy phun.*

*Bảng 3.19. Các tính chất điện DC của 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)** | **$E_c$ (V/mm)** | **$J_L$ (μA/cm²)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 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 ± 0,4 | 53,1 ± 0,4 | 521,0 ± 0,4 | 329,2 ± 8,8 | 1,39 ± 0,04 |

Đối với hệ số phi tuyến α, đây là thông số quan trọng nhất đặc trưng cho khả năng phi tuyến của vật liệu varistor [62]. Các giá trị α biến thiên trong khoảng từ 52,4 (mẫu MOV.SP02) đến 53,8 (MOV.SP05), với giá trị trung bình khoảng 53,1. Giá trị α cao phản ánh hàng rào thế tại biên hạt có độ dốc lớn và khả năng kìm hãm dòng điện tốt hơn ở vùng điện áp thấp. Ngược lại, giá trị thấp hơn cho thấy sự suy giảm phần nào hiệu quả của hàng rào thế, có thể do sự không đồng nhất vi cấu trúc hoặc sự phân bố phụ gia chưa tối ưu.

Xét về điện trường ngưỡng $E_s$ các giá trị thu được dao động rất hẹp trong khoảng từ 520,3 V/mm đến 521,6 V/mm, với giá trị trung bình 521 V/mm. Sự sai khác giữa các mẫu chỉ vào khoảng 0,4 V/mm, cho thấy tính ổn định rất cao của thông số này và quá trình thiêu kết đã tạo ra cấu trúc biên hạt tương đối đồng nhất.

Đối với điện trường hoạt động liên tục $E_c$ các giá trị biến thiên trong khoảng rộng hơn, từ 318 V/mm đến 338,5 V/mm, với giá trị trung bình 329,2 V/mm. Sai khác giữa các mẫu rất lớn 8,8 V/mm. Mẫu MOV.SP05 có giá trị cao nhất (338,5 V/mm), trong khi các mẫu khác tập trung quanh vùng 318 - 338 V/mm. Sự chênh lệch này phản ánh

sự khác biệt trong khả năng dẫn điện ở vùng điện áp cao, có thể liên quan đến sự thay đổi của điện trở biên hạt hoặc sự phân bố không đồng đều của các pha phụ. Giá trị $E_c$ cao thường gắn với khả năng chịu điện áp tốt hơn, tuy nhiên cũng có thể phản ánh sự cản trở lớn hơn đối với dòng điện, tùy thuộc vào cấu trúc vi mô cụ thể.

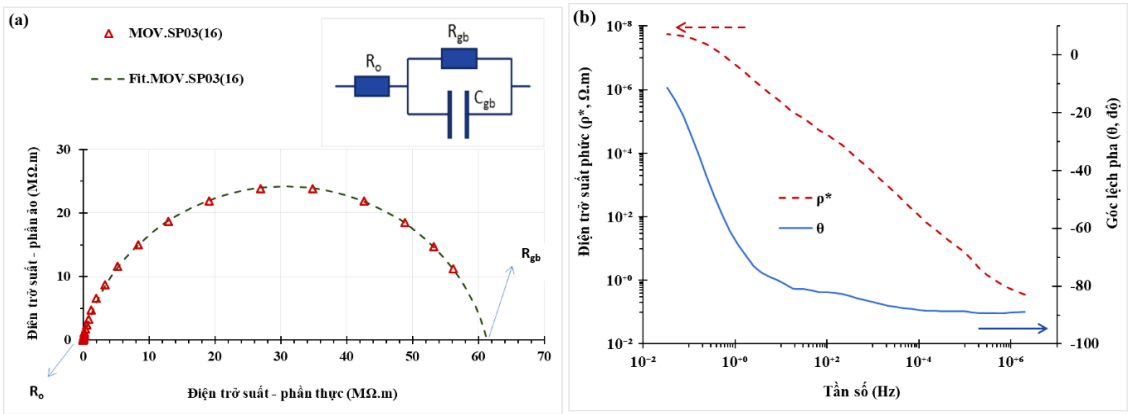
Về mật độ dòng rò $J_L$, đây là thông số quan trọng đánh giá chất lượng cách điện của vật liệu ở vùng điện áp thấp. Các giá trị $J_L$ dao động từ 1,32 $\mu A/cm^2$ đến 1,46 $\mu A/cm^2$, với giá trị trung bình khoảng 1,39 $\mu A/cm^2$. Sự biến thiên của $J_L$ là tương đối nhỏ), mẫu MOV.SP03 có giá trị cao nhất (1,46 $\mu A/cm^2$). Giá trị dòng rò thấp cho thấy khả năng cách điện tốt hơn, tức là hàng rào thế tại biên hạt có hiệu quả cao trong việc ngăn cản dòng điện khi chưa đạt điện áp ngưỡng.

Khi xem xét tổng thể các thông số, có thể nhận thấy lô mẫu chế tạo được có số liệu tương đối tốt và đồng đều.

### *3.7.4. Tổng trở phức*

Hình 3.51a biểu diễn giản đồ điện trở suất Cole-Cole của của các mẫu varistor ZnOBiCa được chế tạo từ bột nguyên sấy phun. Kết quả cho thấy đặc trưng phần thực và phần ảo của điện trở suất có dạng nửa cung tròn đơn nhất, tương đương với mô hình mạch tương đương $R_o$ nt ($C_{gb}$//$R_{gb}$), với $R_o$ là điện trở của các hạt ZnO thuần khiết, $R_{gb}$ và $C_{gb}$ là điện trở và điện dung của các biên hạt. Theo mô hình này, điện trở biên hạt tính được là 309,9 MΩ (điện trở suất 61,3 MΩ.m). Điện trở của các hạt ZnO tính được là $R_o$ = 1,73 Ω, tương ứng với điện trở suất 0,34 Ω.m. Điều này có thể giải thích bởi, lớp điện môi ở biên giới hạt trở nên dẫn điện ở tần số rất cao, chỉ còn lại thuần trở là điện trở của hạt ZnO thuần khiết. Như vậy, kết quả phổ trở kháng cho thấy công nghệ sấy phun giúp giảm điện trở ranh giới hạt, cải thiện sự nối kết giữa các hạt ZnO và nâng cao khả năng dẫn điện phi tuyến của vật liệu varistor [117].

Hình 3.51b biểu diễn sự phụ thuộc của điện trở suất xoay chiều theo tần số với một mẫu varistor ZnOBiCa điển hình chế tạo từ nguyên liệu sấy phun. Có thể thấy, ở vùng tần số thấp (dưới $10^2$ Hz), mẫu đều có giá trị điện trở suất rất cao, xấp xỉ $10^7$–$10^8$ Ω.m, cho thấy khả năng cách điện tốt.




*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.*

Khi tần số tăng, điện trở suất giảm dần theo quy luật gần như tuyến tính trên thang logarit và đạt được khoảng $10^{-1}$ Ω.m ở 2MHz, đặc trưng cho quá trình dẫn điện phụ thuộc tần số trong vật liệu gốm có ranh giới hạt. Về lý thuyết, khi tần số là rất lớn, điện trở suất tiến đến giá trị của tinh thể ZnO thuần khiết (0,01 - 1 Ω.m).

### *3.7.5. Đặc trưng điện áp xung*

Bảng 3.20 trình bày các đặc trưng điện áp xung (8/20 μs) của 05 mẫu varistor điển hình được chế tạo từ các loại bột nguyên liệu sấy phun (ZnOBiCa, thiêu kết ở 1100 $^{o}$C). Các phép đo điện áp danh định ở các mức dòng xung 5 kA và 10 kA được trình bày cụ thể ở Phụ lục 2.

Đối với điện áp tại dòng xung 5 kA, giá trị điện áp dư $U_{5kA}$ dao động từ 17,27 đến 21,44 kV. Giá trị trung bình của $U_{5kA}$ đạt khoảng 20,43 ± 0,5 kV.

Xu hướng tương tự cũng được ghi nhận đối với điện áp dư $U_{10kA}$. Giá trị $U_{10kA}$ tăng lên trong khoảng từ 19,14 đến 22,59 kV khi thử xung dòng 10 kA. Giá trị trung bình của $U_{10kA}$ đạt khoảng 20 ± 1 kV.

*Bảng 3.20. 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) | $U_{J1mA}$ (kV) | $U_{5k}/U_{J1mA}$ | $U_{10k}/U_{J1mA}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 ± 1,2 | 20 ± 1 | 9,1 ± 0,6 | 2,0 ± 0.1 | 2,2 ± 0,1 |

Nhìn chung, điện áp dư của tất cả các mẫu đều tăng khi dòng xung tăng, cho thấy khả năng chịu quá áp của vật liệu được cải thiện ở chế độ dòng lớn. Tuy nhiên, mức tăng điện áp giữa các mẫu là khác nhau, trong đó mẫu SP01 thể hiện khả năng chịu điện áp vượt trội hơn hẳn. Kết quả này cho thấy điện áp dư $U_{5kA}$ và $U_{10kA}$ thể hiện xu hướng tăng theo dòng nhưng với mức độ không tuyến tính. Cụ thể, $U_{5kA}$ dao động từ 17,27 đến 21,44 kV, với giá trị trung bình 18,4 ± 1,2 kV, trong khi $U_{10kA}$ nằm trong khoảng 19,14 đến 22,59 kV , trung bình 20 ± 1 kV. Các kết quả thu được cho thấy sự phù hợp tốt giữa vi cấu trúc và tính chất điện, khẳng định hiệu quả của phương pháp chế tạo và tiềm năng ứng dụng thực tiễn của vật liệu.

Trong các thông số kỹ thuật của varistor, tỉ số điện áp dư (thường được gọi là hệ số kẹp điện áp), ký hiệu là Kr là một trong những thông số kỹ thuật quan trọng nhất để đánh giá khả năng bảo vệ của varistor. Tỉ số điện áp dư là thương số giữa điện áp dư tại một dòng xung xác định (ví dụ 5kA, 10kA) và điện áp ngưỡng $U_{1mA}$, đóng vai

trò là "thước đo" hiệu suất phi tuyến của varistor ZnO. Thông số này phản ánh trực tiếp khả năng kiểm soát và ổn định điện áp của linh kiện khi phải đối mặt với các xung quá áp đột ngột. Tỉ số điện áp dư càng thấp chứng tỏ varistor có độ dốc đường cong I-V càng đứng, cho phép linh kiện "kẹp" điện áp ở mức ổn định gần với điện áp ngưỡng, từ đó bảo vệ tối ưu cho các thiết bị điện tử nhạy cảm bên trong hệ thống khỏi nguy cơ hư hỏng do xung sét hoặc nhiễu điện áp cao. Giá trị $U_{dư}$ dao động ở mức 2,0 - 2,2. Tỉ số điện áp dư của lô mẫu sử dụng phương pháp sấy phun nhiệt phân khi thử xung dòng 5kA và 10kA có giá trị lần lượt là $K_{r1} = 2,0 \pm 0,1$ và $K_{r2} = 2,2 \pm 0,1$. Kết quả cho thấy mẫu chế tạo được đáp ứng yêu cầu về bảo vệ quá áp cho các thiết bị điện.

Tóm tắt mục 3.7:

Công nghệ sấy phun tạo hệ varistor ZnO–Bi–Ca có vi cấu trúc đồng đều, độ đặc khít cao, kích thước hạt chủ yếu 2–4 µm, không xuất hiện phát triển hạt dị thường, thuận lợi hình thành mạng rào thế biên hạt ổn định.

Vật liệu có đặc tính điện ổn định với $E_{1mA} \approx 695$ V/mm, $\alpha > 54$ và dòng rò cỡ µA/cm$^2$ đồng thời chịu xung dòng tốt, đáp ứng yêu cầu bảo vệ quá áp với $K_r > 2,0$.

Kết quả khẳng định công nghệ sấy phun kết hợp chế độ thiêu kết phù hợp có khả năng chế tạo varistor ZnO–Bi–Ca chất lượng cao, có tiềm năng ứng dụng trong van chống sét.

Tóm tắt chương 3:

Trong chương 3, ảnh hưởng của phương pháp xác định diện tích điện cực, lực ép tạo viên, kích thước hạt ZnO, chế độ thiêu kết và hàm lượng CaO, $Pr_6O_{11}$ đến vi cấu trúc và tính chất điện của varistor ZnO đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy phương pháp trung bình nhân hình học có hiệu chỉnh hiệu ứng viền điện trường phù hợp với hệ điện cực không đồng kích thước, cho hệ số α ổn định và sự hội tụ tốt nhất của các đặc tuyến J - E và log(ρ) - E. Việc khảo sát lực ép cho thấy lực ép tạo viên ảnh hưởng rõ rệt đến độ đặc khít, độ cứng và đặc tính điện của vật liệu; khoảng 75 - 100 Mpa cho sự cân bằng tốt giữa cơ tính cũng như đạc tính điện và được xác định là phù hợp cho cả hệ nano và micro ZnO. Bên canh cạnh đó, ZnO nano dạng tấm đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt cho vi cấu trúc đồng đều, điện trường đánh thủng và hệ số phi tuyến cao, dòng rò thấp so với ZnO micro. Ngoài ra, chế độ thiêu kết cũng có ảnh hưởng quyết định đến sự phát triển hạt và tính chất điện của vật liệu. Khi nhiệt độ tăng từ 1000 lên 1200 $^oC$, kích thước hạt ZnO tăng từ 1,42 lên 4,41 µm, trong khi $E_{1mA}$ giảm từ 1319,5 xuống 407,6 V/mm. Mẫu nung ở 1050 $^oC$ cho tính chất điện tối ưu với $\alpha \approx 54,23$ và dòng rò thấp nhất 1,61 µA/cm$^2$. Thời gian thiêu kết tối ưu khoảng 2 – 3 giờ cho α đạt 54 - 56 và duy trì dòng rò thấp. Việc bổ sung 1 %mol CaO cho hiệu quả tốt nhất, làm α tăng từ 51,7 lên 59,7, dòng rò giảm từ 5,61 xuống 2,15 µA/cm$^2$. Khi CaO tăng đến 2 %mol, α giảm còn 50,6 và dòng rò giảm tăng lên 5,35 µA/cm$^2$, cho thấy hàm lượng CaO quá cao làm suy giảm vi cấu trúc và tính chất điện. Đối với đất hiếm, hàm lượng 0,25 %mol $Pr_6O_{11}$ được xác định là hàm lượng tối ưu,

góp phần ổn định biên hạt, tăng điện trở biên hạt và cải thiện hàng rào thế Schottky, qua đó nâng cao tính phi tuyến của varistor. Cuối cùng, bằng công nghệ sấy phun, đã chế tạo được hệ varistor ZnO–Bi–Ca có kích thước hạt chủ yếu 2 - 4 µm, vi cấu trúc đồng đều và không xuất hiện phát triển hạt dị thường. Vật liệu đạt $E_{1mA} \approx 695$ V/mm, $\alpha > 54$, dòng rò cỡ µA/cm$^2$, khả năng chịu xung dòng tốt và $K_r > 2,0$.

# 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 $^oC$ 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, $E_{1mA} = 806$ V/mm; trong khi đó mẫu micro có điện trường ngưỡng $E_s = 465$ V/mm, $E_{1mA} = 620$ 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, $E_{1mA} = 759$ V/mm, hệ số phi tuyến $\alpha = 58,76$. Kết quả này khẳng định 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 $U_{5kA} = 18,4 \pm 1,2$ KV và $U_{10kA} = 20 \pm 1$ 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.

# KIẾN NGHỊ

Trong khuôn khổ luận án, NCS bước đầu đã thiết lập quy trình tối ưu chế tạo varistor trên nền nano ZnO pha trộn các CaO và $Pr_6O_{11}$ có vi cấu trúc đồng nhất, điện trường ngưỡng và hệ số phi tuyến cao. Trong hướng nghiên cứu tiếp theo, NCS đề xuất mở rộng phạm vi nghiên cứu đối với việc pha trộn các nguyên tố đất hiếm khác như $La_2O_3$, $CeO_2$, $Nd_2O_{3,...}$Đồng thời, việc thực hiện các thử nghiệm chuyên sâu đối với varistor và chống sét van đã quy định trong tiêu chuẩn IEC 60099 – 4 là rất cần thiết, bao gồm: Khả năng chịu nhiệt và phục hồi trạng thái của vật liệu; chịu dòng xung cao (4/10 μs); Độ ổn định vận hành; Lão hóa nhiệt,… Đây sẽ là hướng nghiên cứu tiềm năng để phát triển sản phẩm mang tính ứng dụng cao và khả năng thương mại hóa sản phẩm chống sét van trong nước.

# DANH MỤC 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.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO


1. Rakov V.A., Uman M.A. 2003, *Lightning: physics and effects*, Uman V.A.R.a.M.A. (Ed.), Cambridge university press.
2. Othman N., Rohani M., Mustafa W., Wooi C., Rosmi A., Shakur N., Juliangga R., *et al.*, 2019, An overview on overvoltage phenomena in power systems, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, pp. 012013.
3. Đặng Thu Huyền, 2018, Nghiên cứu bảo vệ chống sét lan truyền cho trạm biến áp bằng phần mềm EMTP-RV, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Năng lượng - Trường ĐHĐL*, 15(2), pp. 10-14.
4. Nguyễn Xuân Phúc, 2020, *Nghiên cứu đáp ứng quá độ của hệ thống nối đất đối với dòng điện sét trên đường dây truyền tải Việt Nam*, Luận án tiến sĩ, Kỹ thuật điện, ĐHBK Hà Nội.
5. Kularatna N., Ross A.S., Fernando J., James S. 2019, *Chapter 10 - Application of Surge Protection Systems*, in *Design of Transient Protection Systems*, (Ed.), Elsevier, 173-196.
6. Puyane R., 1995, Applications and product development in varistor technology, *Journal of materials processing technology*, 55(3-4), pp. 268-277.
7. Hoàng Hải Sơn, Nguyễn Xuân Anh, 2020, Nghiên cứu cảnh báo sét bằng nguồn số liệu tổng hợp, thử nghiệm cho khu vực Gia Lâm, Thành phố Hà Nội, *Tap chi Khí tượng Thủy văn*, 720, pp. 32-48.
8. Son H.H., Anh N.X., Thai T.H., Thanh P.X., Khuong P.L., Nguyen H.V., Thuy D.N., *et al.*, 2025, Assessment of lightning activity and early warning capability using near-real-time monitoring data in Hanoi, Vietnam, *Atmosphere*, 16(12), pp. 1335.
9. Khiem V.M., Laurila T.K., Hoang L.P., Duc Du T., Mäkelä A., Kiesiläinen S., 2022, Thunderstorm activity and extremes in vietnam for the period 2015–2019, *Climate*, 10(10), pp. 141.
10. Lê K.L., Đặng V.H., 2023, Nghiên cứu ảnh hưởng của sét đánh lan truyền tới đường dây và trạm truyền tải 500 kV sử dụng phần mềm EMTP, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Năng lượng - Trường ĐHĐL*, 33(07), pp. 67-77.
11. Ninh Văn Nam, 2020, *Nghiên cứu một số giải pháp giảm sự cố do sét cho đường dây truyền tải điện trên không*, Luận án Tiến sĩ, Kỹ thuật điện 9520201, Trường đại học Bách khoa Hà Nội.
12. Xuân Tiến, *Công ty Truyền tải điện 1 nỗ lực giảm sự cố do sét* (13/07/2018), http://m.icon.com.vn/vi-vn/c574/143449/Cong-ty-Truyen-tai-dien-1-no-luc-giam-su-co-do-set.aspx, 06/09/2021.
13. Khanmiri D.T., 2020, *Overvoltage and surge protection in variable frequency drives*, PhD. thesis in electrical engineering, Northeastern University.
14. Eda K., 1989, Zinc oxide varistors, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5(6), pp. 28-30.
15. Li S., Li J., Liu W., Lin J., He J., Cheng P., 2015, Advances in ZnO varistors in China during the past 30 years—fundamentals, processing, and applications, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 31(4), pp. 35-44.
16. Matsuoka M., 1971, Nonohmic properties of zinc oxide ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(6), pp. 736-746.

17. Levinson L., Philipp H., 1986, Zinc oxide varistors - a review, *American Ceramic Society Bulletin*, 65, pp. 639-646.
18. Levinson L.M., Philipp H.R., 1975, The physics of metal oxide varistors, *Journal of Applied Physics*, 46(3), pp. 1332-1341.
19. Gupta T.K., Carlson W.G., 1985, A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor, *Journal of Materials Science*, 20(10), pp. 3487-3500.
20. Parvathy Bhaskar M.G.V., and B.S.Madhukar, 2022, Study of Zinc oxide varistors by incorporating Alkaline-Earth and Rare-earth metal nanofillers, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 20(4), pp. 907 - 928.
21. Bai H., Li S., Zhao Y., Xu Z., Chu R., Hao J., Chen C., *et al.*, 2016, Influence of $Cr_2O_3$ on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO - $Bi_2O_3$ varistor ceramics, *Ceramics International*, 42(9), pp. 10547-10550.
22. Kelleher M. 2023, *00034 ZnO varistors – The ideal microstructure and characteristics, and methods investigated and developed to achieve these*, in *Encyclopedia of Materials: Electronics*, Inc E. (Ed.), Elsevier, 392–418.
23. Oana Cojocaru-Mirédin E.W., Yuan Yu, and Jian Luo, 2026, Structure and composition of grain boundaries and their impact on functional properties of energy materials, *Springer Nature*, 51(2), pp. 189-201.
24. Liu J., Zheng X., Cao W., Xu H., Liang X., 2026, Effect of $SrCO_3$ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO-$Pr_6O_{11}$-$Co_2O_3$-$La_2O_3$-based varistors, *Ceramics International*, 52(4), pp. 4331-4342.
25. Kelleher M. 2023, *Chapters 34: ZnO varistors - the ideal microstructure and characteristics, and methods investigated and developed to achieve these*, in *Encyclopaedia of Materials: Electronics*, (Ed.), Academic Press, 392-418.
26. Rousseau A., 2021, *Surge protection for low voltage systems*, IET.
27. Diwald O. 2021, *23 Zinc oxide nanoparticles for varistors*, in *Metal Oxide Nanoparticles: Formation, Functional Properties, and Interfaces*, Oliver Diwald T.B. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, 783-807.
28. Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., O'Brien P., Ramesh R., 2003, The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO, *Journal of Materials Chemistry*, 13(10), pp. 2586-2590.
29. Sendi R., 2022, Grain size and sintering temperatures effects on the mechanical properties of ZnO nanoparticle-based varistor ceramics, *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 8(1-2), pp. 50-56.
30. Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Mehdikhani A., 2009, Effect of ZnO Nano Powder on Electrical Properties of Varistors, *Fifth International Conference on MEMS NANO, and Smart Systems*, 28-30 Dec. 2009, Dubai - UAE, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), pp. 222-224.
31. Sendi R.K., 2022, Fabrication of high voltage gradient ZnO nanoparticle-$Bi_2O_3$-$Mn_2O_3$-based thick film varistors at various sintering temperature, *Journal of King Saud University-Science*, 34(3), pp. 101820.
32. Wang Y., Hou Z., Li J., Wu K., Song J., Chen R., Li K., *et al.*, 2021, Simultaneously enhanced potential gradient and nonlinearity of ZnO varistor ceramics by MnO doping with nano-sized ZnO powders, *Materials*, 14(24), pp. 7748.

33. Men Y., Lu X., Zhang Z., Thiagarajan R., 2022, Metal oxide varistor (MOV) lifetime estimation with impulse-based testing in PV inverter systems, *2022 IEEE 13th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG)*, IEEE, pp. 1-4.
34. Levinson L., Philipp H., 1977, ZnO varistors for transient protection, *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, 13(4), pp. 338-343.
35. Nahm C.-W., 2015, Microstructure and electrical properties of ZnO–$Pr_6O_{11}$–$Bi_2O_3$-based varistor ceramics with sintering changes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), pp. 8380-8385.
36. Cheng Z., Hou Z., Wu T., Wang Y., Li R., Lin Y., Li J., *et al.*, 2023, Transient conduction of ZnO varistors under moderate time-varying voltages: Dynamics of interfacial charges of the double Schottky barrier, *Journal of Applied Physics*, DOI:10.1063/5.0127816.
37. Tian T., Zheng L., Podlogar M., Man Z., Ruan X., Shi X., Bernik S., *et al.*, 2022, Influence of Ca-doping on the nonlinear properties of novel ZnO-Cr2O3-based varistor ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 42(5), pp. 2268-2273.
38. Hembram K., Rao T.N., Srinivasa R.S., Kulkarni A.R., 2021, CaO doped ZnO–$Bi_2O_3$ varistors: Grain growth mechanism, structure and electrical properties, *Ceramics International*, 47(1), pp. 1229-1237.
39. Hembram K., Rao T.N., Ramakrishana M., Srinivasa R.S., Kulkarni A.R., 2020, Influence of CaO doping on phase, microstructure, electrical and dielectric properties of ZnO varistors, *Journal of Alloys and Compounds*, 817, pp. 152700.
40. Rani A., Ahlawat N., Kundu R.S., Rani K., Deepa, 2022, Investigation of microstructural evolution and suitable potential barrier model for non-linear electrical response of Sr and Nb co-doped CaCu3Ti4O12 ceramics, *Physica B: Condensed Matter*, 633, pp. 413715.
41. Nahm C.-W., 2014, Non-ohmic effect and pulse aging behavior of V/Mn/Co/Bi/Dy co-doped ZnO semiconducting varistors with sintering processing, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, pp. 455-459.
42. Staikos E.T., Tsovilis T.E., 2023, An experimental methodology for modeling the voltage-dependent capacitance and resistance of varistors: Implications on the estimation of the power and energy dissipation at low frequencies, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 38(6), pp. 4122-4133.
43. Lungu M.V., 2023, Effects of Dopants and Processing Parameters on the Properties of ZnO-V2O5-Based Varistors Prepared by Powder Metallurgy: A Review, 16(10), pp. 3725.
44. Li J.-l., Chen G.-h., Yuan C.-l., 2013, Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO-based varistor ceramics, *Ceramics International*, 39(3), pp. 2231-2237.
45. Zhao N., Cao W., Liu J., 2026, Modulation of microstructure and grain boundary properties of ZnO-Bi2O3-MnO2 varistors by two-step sintering method, *Ceramics International*, 52(15, Part B), pp. 29980-29989.
46. He J. 2019, *4 Microstructural electrical characteristics of ZnO varistors*, in *Metal Oxide Varistors*, (Ed.), Wiley Semiconductors, VerlagGmbH&Co.KGaA,pp 125 - 148.

47. Pillai S.C., Kelly J.M., Ramesh R., McCormack D.E., 2013, Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices, *Journal of Materials Chemistry C*, 1(20), pp. 3268-3281.
48. He J., 2019, *Metal oxide varistors: from microstructure to macro-characteristics*, John Wiley & Sons, Germany, 1-30.
49. Meshkatoddini M.R. 2011, *Metal oxide ZnO-based varistor ceramics*, in *Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, (Ed.), IntechOpen.
50. He J., Hu J., Lin Y., 2008, ZnO varistors with high voltage gradient and low leakage current by doping rare-earth oxide, *Science in China Series E: Technological Sciences*, 51(6), pp. 693-701.
51. Li J., Li S., Cheng P., Alim M.A., 2015, Advances in ZnO–Bi2O3 based varistors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(7), pp. 4782-4809.
52. Kelleher M. 2023, *Chapters 00034: ZnO varistors - the ideal microstructure and characteristics, and methods investigated and developed to achieve these*, in *Encyclopaedia of Materials: Electronics*, (Ed.), Academic Press, 392-418.
53. Levinson L.M., 2004, ZnO varistor technology, *MATERIALS ENGINEERING-NEW YORK*-, 25, pp. 431-464.
54. Weston L., Ton-That C., Phillips M.R., 2012, Doping properties of hydrogen in ZnO, *Journal of Materials Research*, 27(17), pp. 2220-2224.
55. Bueno P.R., Leite E.R., Oliveira M.M., Orlandi M.O., Longo E., 2001, Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism, *Applied Physics Letters*, 79(1), pp. 48-50.
56. Güntürkün K., Toplan H., 2006, Densification and grain growth of SrO-doped ZnO, *Ceramics-Silikáty*, 50(4), pp. 225-231.
57. Fu Q., Ke C., Hu Y., Zheng Z., Chen T., Xu Y., 2018, Al-doped ZnO varistors prepared by a two-step doping process, *Advances in Applied Ceramics*, 117(4), pp. 237-242.
58. Xu D., Cheng X.-n., Yan X.-h., Xu H.-x., Shi L.-y., 2009, Sintering process as relevant parameter for $Bi_2O_3$ vaporization from ZnO-$Bi_2O_3$-based varistor ceramics, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(6), pp. 1526-1532.
59. Xie P., Hu J., 2019, Influence of Sintering Temperature and $ZrO_2$ Dopants on the Microstructure and Electrical Properties of Zinc Oxide Varistors, *IEEE Access*, 7, pp. 140126-140133.
60. Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., Ramesh R., 2008, High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices, *Journal of Chemistry Materials*, 18, pp. 3926–3932.
61. Liu T.-T., Wang M.-H., Zhang H.-P., Zhao Z.-Y., 2015, Sol–gel synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders using xanthan gum and varistor properties study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), pp. 9056-9062.
62. Boumezoued A., Guergouri K., Barille R., Djamil R., Mourad Z., 2021, Synthesis and characterization of ZnO-based nano-powders: study of the effect of sintering temperature on the performance of ZnO–$Bi_2O_3$ varistors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, pp. 1-15.

63. Anas S., Mukundan P., Sanoj A.M., Mangalaraja V.R., Ananthakumar S., 2010, Synthesis of ZnO based nanopowders via a non-hydrolytic sol gel technique and their densification behaviour and varistor properties, *Processing and Application of Ceramics*, 4, pp. 7-14.
64. Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O., 1993, Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies, *Materials Research Bulletin*, 28(12), pp. 1303-1310.
65. Hembram K., Rao T.N., Srinivasa R.S., Kulkarni A.R., 2015, High performance varistors prepared from doped ZnO nanopowders made by pilot-scale flame spray pyrolyzer: Sintering, microstructure and properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 35(13), pp. 3535-3544.
66. Hembram K., Sivaprahasam D., Rao T.N., 2011, Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 31(10), pp. 1905-1913.
67. Sousa V.C., Segadães A.M., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A., 1999, Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics, *International Journal of Inorganic Materials*, 1(3), pp. 235-241.
68. Riahi-Noori N., 2011, Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured from micro and nano ZnO powder, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 12, pp. 752~755.
69. Vaghef-Koodehi A., 2025, Processing–structure–property relationships in nanostructured ZnO varistors: Effects of advanced sintering and additive design, *Ceramics International*, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.392.
70. Jiang F., Peng Z.-J., Zang Y.-X., Fu X.-L., 2013, Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials, *Journal of Advanced Ceramics*, 2(3), pp. 201-212.
71. Ashraf M.A., Bhuiyan A.H., Hakim M.A., Hossain M.T., 2010, Microstructure and electrical properties of $Ho_2O_3$ doped $Bi_2O_3$-based ZnO varistor ceramics, *Physica B: Condensed Matter*, 405(17), pp. 3770-3774.
72. Zhu J.-F., Qi G.-Q., Mao H.-B., Wang F., Yang H.-B., 2010, Synthesis of $Pr_6O_{11}$ and $Y_2O_3$ Doped Zinc Varistors by High Energy Milling, *Ferroelectrics*, 411(1), pp. 93-98.
73. Zhu Y., Gui Y., Tu Y., Huang H., Zhao S., 2025, Effect of $Y_2O_3$ and $CeO_2$ co-doping on microstructure and electrical properties of ZnO-$Bi_2O_3$-based varistors, *Ceramics International*, 51(20), pp. 31646-31655.
74. Zhang L., Liu W., Gao J., Kong F., Li Y., Li S., 2021, Effects of the $Er_2O_3$ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–$Bi_2O_3$ based varistor ceramics, *Ceramics International*, 47(22), pp. 32349-32356.
75. Liu J., Zhu J., Cao W., Liu S., Li Z., Chen H., Guo Y., *et al.*, 2023, Effect of $Sc_2O_3$ doping on microstructure and electrical properties of ZnO–$Bi_2O_3$-based varistors, *Physica B: Condensed Matter*, 650, pp. 414552.
76. Mukae K., Tsuda K., Nagasawa I., 1977, Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-$Co_3O_4$ Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 16(8), pp. 1361-1368.

77. Nahm C.-W., 2003, Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er2O3, *Journal of the European Ceramic Society*, 23(8), pp. 1345-1353.
78. Geraldo de M. Furtado J., Saléh L.A., Serra E.T., Gomes de Oliveira G.S., Cecília de S. Nóbrega M., 2005, Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics, *Materials Research*, 8(4), pp. 425-429.
79. Liu K., Liu J., Cao W., Xu R., Liu S., Li Z., Zhu J., 2024, Influence of Eu2O3 on microstructure and electrical properties of ZnO-Pr6O11 based varistors, *Ceramics International*, 50(2), pp. 3990-3996.
80. Nguyễn Cao Thịnh, Nguyễn Quang Chính, Hoàng Đức Quang, Nguyễn Thế Hùng, Nguyễn Hữu Trí, Mai Thị Phượng, 1990, *Mã số 48D.05.01: Nghiên cứu chế tạo varistor trên cơ sở oxyt kẽm và van chống sét CSZ-10T*, Chủ trì: Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Đề tài cấp Nhà nước chương trình 48D.05.
81. Nguyễn Cao Thịnh, 1998, *Hoàn thiện công nghệ chế tạo van chống sét bằng vật liệu gốm oxit kim loại (MOV-ZnO) có khe hở cấp điện áp 6, 10, 15, 22 kV*, Chủ trì: Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Dự án chế thử cấp Bộ KHCN.
82. Nguyễn Thế Hùng, 2007, *Nghiên cứu, ứng dụng Varistor thế hệ 5 trong sản xuất thiết bị chống sét*, Chủ trì: Viện Vật lý, Dự án sản xuất thử nghiệm cấp Viện KHCN VN.
83. Nguyễn Quang Chính, 2010, *Nghiên cứu ảnh hưởng của các oxit đất hiếm đến vi cấu trúc, đặc tính điện của Va-ZnO và ứng dụng làm van chống sét 500V*, Đề tài cấp Viện Kỹ thuật Nhiệt đới.
84. Nguyễn Cao Thịnh, 2008, *Nghiên cứu điện trở phi tuyến từ gốm oxit kẽm (MOV-ZnO) chế tạo van chống sét 110 kV và 220 kV*, Chủ trì: Công ty CP Công nghiệp Đông Hưng, Đề tài cấp Sở khoa học công nghệ TP Hà Nội.
85. Nguyễn Quang Chính, Nguyễn Mậu Cừ, Ngô Thanh Dung, Trần Đắc Hải, Ngô Bá Thành, 2010, Vi cấu trúc và đặc tính điện của varistors – ZnO chế tạo bằng phương pháp sấy phun, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 48(3A), pp. 239-242.
86. Nguyễn Quang Chính, Nguyễn Mậu Cừ, Ngô Thanh Dung, Trần Đắc Hải, Ngô Bá Thành, 2010, Biến đổi pha và đặc tính điện của Varistor – ZnO chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 48(3A), pp. 243-247.
87. Nguyễn Mậu Cừ, Nguyễn Quang Chính, Ngô Thanh Dung, Trần Đắc Hải, Ngô Bá Thành, Chu Thanh Giao, Vũ Quốc Thái, 2010, Hiệu quả của phụ gia $La_2O_3$ lên vi cấu trúc và đặc tính điện của Va-ZnO-$Pr_6O_{11}$, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 48(3A), pp. 248-252.
88. Nguyễn Mậu Cừ, Nguyễn Quang Chính, Ngô Thanh Dung, Trần Đắc Hải, Ngô Bá Thành, Chu Thanh Giao, Vũ Quốc Thái, 2010, Ứng dụng gốm bán dẫn $Pr_6O_{11}$ – $La_2O_3$ trên nền ZnO làm van chống sét GZ-500 bảo vệ quá điện áp hệ thống điện - điện tử viễn thông, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 48(3A), pp. 253-259.
89. Nguyễn Mậu Cừ, Nguyễn Quang Chính, Lê Trọng Lư, Vũ Quốc Thái, 2012, Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên vi cấu trúc và đặc tính của Varistor-ZnO-$Pr_6O_{11}$, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 13(3E), pp. 37-39.
90. Vũ Quốc Thái, Nguyễn Mậu Cừ, Nguyễn Quang Chính, Vũ Hữu Thích, 2013, Gốm điện trở phi tuyến hệ ZnO-$Pr_6O_{11}$-CoO-$Cr_2O_3$-$Y_2O_3$ có đặc tính điện ổn định cao, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ ĐHCN Hà Nội*, 14(2), pp. 31-33.

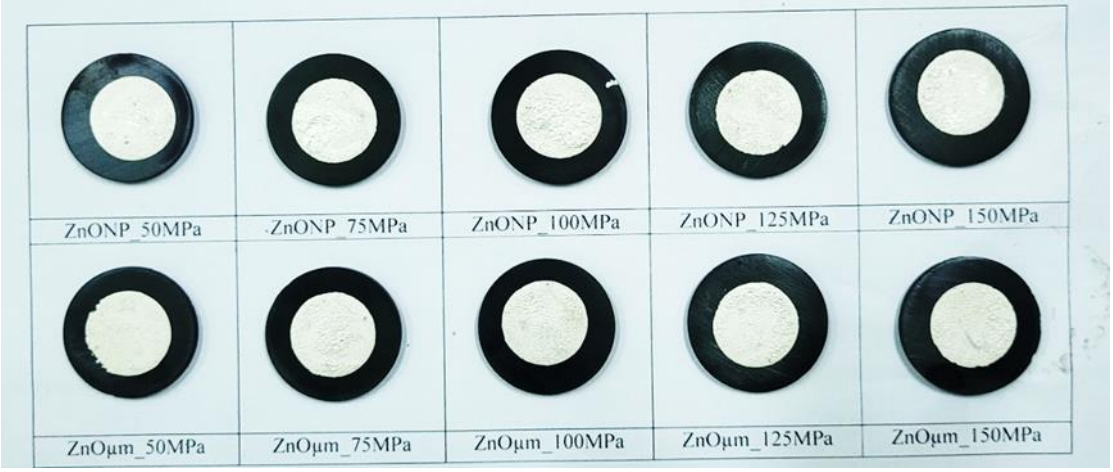
91. Li X., Cui L., Li J., Chen Y., Han W., Shonkwiler S., McMains S., 2022, Automation of intercept method for grain size measurement: A topological skeleton approach, *Materials & Design*, 224, pp. 111358.
92. Farhat S., Rekaby M., Awad R., 2019, Vickers microhardness and indentation creep studies for erbium-doped ZnO nanoparticles, *SN Applied Sciences*, 1(6), pp. 546.
93. Tsonos C., Kanapitsas A., Triantis D., Anastasiadis C., Stavrakas I., Pissis P., Neagu E., 2011, *Interface states and MWS polarization contributions to the dielectric response of low voltage ZnO varistor*, 37, Ceramics International.
94. McKenzie R., Zurawsky W., Mijovic J., 2014, *A molecular interpretation of Maxwell–Wagner–Sillars processes*, 406, Journal of Non-Crystalline Solids.
95. Rady K., Desouky O.A.J.T.E.P.J.P., 2021, Effect of sintering conditions and doping type on the functional properties of ZnO semiconductors, *The European Physical Journal Plus*, 136(2), pp. 188.
96. Cui F., Xu Z., Chu R., Li G., 2020, Improving electrical properties of ZnO–Bi2O3–Sb2O3–MnO2 varistors by doping with pre-synthesized Bi–Si–O phase, *Journal of Alloys and Compounds*, 836, pp. 154692.
97. Sendi R., 2022, Grain size and sintering temperatures effects on the mechanical properties of ZnO nanoparticle-based varistor ceramics, *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 8(1), pp. 50-56.
98. Hassan M., Hussain M., Ali M., Ali S.A., 2025, Influence of processing parameters on microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics, *Discover Electronics*, 2(1).
99. Tian T., Zheng L., Podlogar M., Zeng H., Bernik S., Xu K., Ruan X., *et al.*, 2021, Novel ultrahigh-performance ZnO-based varistor ceramics, 13(30), pp. 35924-35929.
100. Greuter F. 2021, *ZnO Varistors: From Grain Boundaries to Power Applications*, in *Oxide Electronics*, Ray A. (Ed.), Wiley Online Library, 157-234.
101. Wang H., Qi S., Zhou Y., Zhao, Hongfeng, 2020, An economical dopant for improving the comprehensive electrical properties of ZnO varistor ceramics, *Materials Letters*, 279, pp. 128471.
102. Bavelis K., Gjonaj E., Weiland T., 2014, Modeling of electrical transport in Zincoxide varistors, *Advances in Radio Science*, 12(B.3), pp. 29-34.
103. Izoulet A., Guillemet-Fritsch S., Estournès C., Morel J., 2014, Microstructure control to reduce leakage current of medium and high voltage ceramic varistors based on doped ZnO, *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15), pp. 3707-3714.
104. Wang S., Shi J., Wu Y., Li N., Lv F., 2025, Effect of $CaCO_3$ and $B_2O_3$ co-doping on microstructure and electrical properties of ZnO varistors, *Journal of Alloys and Compounds*, Preprint.
105. Cao W., Xie X., Wang Y., Chen M., Qiao Y., Wang P., Zhang Y., *et al.*, 2019, Effect of Pr6O11 doping on the microstructure and electrical properties of ZnO varistors, *Ceramics International*, 45(18), pp. 24777-24783.
106. Shaifudin M.S., Ghazali M.S.M., Kamaruzzaman W.M.I.W.M., Wan Abdullah W.R., Kassim S., Ismail N.Q.A., Sa'at N.K., *et al.*, 2021, Synergistic

effects of Pr6O11 and Co3O4 on electrical and microstructure features of ZnO-BaTiO3 varistor ceramics, *Materials*, 14(4), pp. 702.

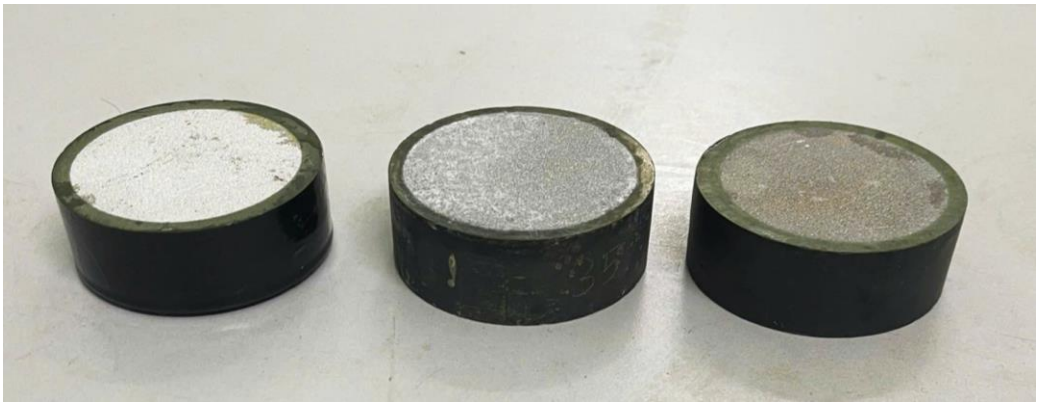
107. Zou L., Li Z., Gao Z., Chen F., Li W., Yu Y., Li Y., *et al.*, 2021, Microstructure and electric properties of Pr-doped Pb (Zr0. 52Ti0. 48) O3 ceramics, *Ceramics International*, 47(14), pp. 19328-19339.
108. Yukio S., Yuichi I., 2014, Role of grain boundaries in ZnO, *Conference Proceedings of Oxide-based Materials and Devices V*, 8 March 2014, California - United States, SPIE - International Society for Optics and Photonics, pp. 89871B(1-7).
109. Shaifudin M., Ghazali M., Kamaruzzaman W., Wan Abdullah W., Kassim S., Ismail N., Sa'at N., *et al.*, *Synergistic Effects of Pr6O11 and Co3O4 on Electrical and Microstructure Features of ZnO-BaTiO3 Varistor Ceramics. Materials 2021, 14, 702*. 2021.
110. Xu D., He K., Yu R., Tong Y., Qi J., Sun X., Yang Y., *et al.*, 2015, Microstructure and electrical properties of praseodymium oxide doped Bi2O3 based ZnO varistor films, *Materials Technology: Advanced Functional Materials*, 30(sup1), pp. A24-A28.
111. Khadim A.I., 2015, *Electrical properties & microstructure of ZnO - based varistor ceramics doped with rare earth*, Philosophy Doctorate In Physics, College of Education for Pure Science Ibn-AL-Haitham, University of Baghdad.
112. AlAbdulaal T., AlShadidi M., Hussien M.S., Vanga G., Bouzidi A., Rafique S., Algarni H., *et al.*, 2021, Enhancing the electrical, optical, and structure morphology using Pr2O3-ZnO nanocomposites: Towards electronic varistors and environmental photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, pp. 113399.
113. Wang Y., Peng Z., Wang Q., Wang C., Fu X., 2017, High-performance varistors simply by hot-dipping zinc oxide thin films in Pr6O11: Influence of temperature, *Scientific Reports*, 7(1), pp. 41994.
114. Chun S.-Y., Shinozaki K., Mizutani N. 2024, *Formation Mechanisms of the Grain Boundary Layer of Pr-Doped ZnO Varistor Through Eutectic Phenomena*, in *Ceramic Interfaces 2*, (Ed.), CRC Press, 339-350.
115. Chen H., Zheng L., Zeng J., Li G., 2021, Effect of Sr Doping on Nonlinear Current–Voltage Properties of ZnO-Based Ceramics: H. Chen et al, *Journal of Electronic Materials*, 50(7), pp. 4096-4103.
116. Gong Y., Chu R., Xu Z., Dou T., Zeng W., Zhang X., Hao J., *et al.*, 2016, Varistor, Dielectric, and Luminescent Properties of Pr6O11-doped TiO2 Multifunctional Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 99(9), pp. 2995-3001.
117. Boumezoued A., Guergouri K., Barillé R., Rechem D., Zaabat M., Rasheed M., 2019, ZnO nanopowders doped with bismuth oxide, from synthesis to electrical application, *Journal of Alloys Compounds*, 791, pp. 550-558.

# PHỤ LỤC

*Phụ lục 1. Một số hình ảnh mẫu chế tạo với các kích thước khác nhau*




*Mẫu sau khi nung và mài đánh bóng, phủ điện cực (Mẫu kích thước D25H2 đường kính 25mm, cao 2mm)*



*Mẫu sau khi nung và mài đánh bóng, phủ điện cực (Mẫu kích thước D60H40 với đường kính 60mm, cao 40mm) để thử đặc trưng xung dòng*

*Phụ lục 2. Trích xuất số liệu Thử nghiệm điện áp tham chiếu, xung dòng và điện áp dư của các mẫu varistor kích thước H60D40mm thực tế*

NPCETC.CA/QT.08/BM.02

| | |
|---|---|
| EVN NPC ETC | **CÔNG TY TNHH MTV THÍ NGHIỆM ĐIỆN MIỀN BẮC**<br>**NORTHERN ELECTRICAL TESTING ONE MEMBER COMPANY LIMITED**<br>Địa chỉ(add): 465 Nguyễn Văn Linh - Phường Phúc Lợi - TP.Hà Nội<br>Điện thoại (Tel): 024.38759 361 Fax: 024.38759080<br>Web: http://etc.npc.com.vn Email: etc@npc.com.vn |

**BIÊN BẢN THỬ NGHIỆM/THÍ NGHIỆM CHỐNG SÉT VAN**

***(Testing report of lighting arrester)***

Số: 01-437 /NPCETC-CA

| | |
|---|---|
| **Tên dự án** *(Project)*: / | |
| **Số hợp đồng** *(Contract number)*: / | |
| **Khách hàng** *(Customer)*: Viện khoa học vật liệu | |
| **Tên thiết bị** *(Model)*: Đia oxit kim loại (MOV) | |
| **Hãng sản xuất** *(Manufacturer)*: / | |
| **Số chế tạo/Số tem** *(Serial N°/Seal N°)*: / | |
| **Năm sản xuất** *(Year of manufacture)*: / | **Kiểu** *(Type)*: MOV |
| **Điện áp định mức** *(Rated voltage)*(kV): / | **Dòng phóng danh định** *(Nominal discharge current)* (kA): / |
| **Điện áp vận hành liên tục** $U_{COV}$ *(Continuous operating voltage)*(kV): / | |
| **Nơi thực hiện** *(Location test)*: Công ty TNHH MTV thí nghiệm điện Miền Bắc | |
| **Tình trạng** *(State)*: Thí nghiệm/thử nghiệm theo yêu cầu khách hàng | |
| **Ngày thực hiện** *(Test date)*: 08/08/2025 | |
| **Điều kiện môi trường** *(Ambient condition)*: t = 33 °C, Rh = 62 % | |

| **Các hạng mục đã thử nghiệm/thí nghiệm** *(Tested functions)*: | |
|---|---|
| 1. Kiểm tra bên ngoài *(General inspection)* | ☑ |
| 2. Đo điện trở cách điện *(Insulation resistance tests)* | ☐ |
| 3. Đo dòng rò, đo điện áp tham chiếu Uref *(Leakage current tests, Uref tests)* | ☑ |
| 4. Đo điện áp dư - xung dòng sét 8μs/20μs *(Lightning impulse residual voltage test; 8μs/20μs)* | ☑ |
| 5. Đo tổn hao công suất *(Power loss)* | ☐ |
| 6. Đo phóng điện cục bộ *(Partial discharge measurement)* | ☐ |

**Phương pháp thử** *(Testing method)*: IEC: 60099-4

**KẾT LUẬN** *(Conclusion)*: Thử nghiệm/thí nghiệm lấy kết quả theo yêu cầu khách hàng.

***Hà Nội, ngày 09 tháng 08 năm 2025***

| **Người thực hiện** *(Testers)* | **Trưởng phòng** *(Chief of department)* | **KT.GIÁM ĐỐC**<br>**PHÓ GIÁM ĐỐC** *(Vice of Director)* |
|---|---|---|
| Nguyễn Văn Trường<br>Nguyễn Danh Duy | **Vũ Trọng Chiến** | **Ngô Quốc Huy** |

C



**4. Thử nghiệm điện áp dư xung sét** *(Lightning impulse residual voltage test):*

| Phần tử *(Elements)* | Dòng điện xung *(Impulse current)* | Điện áp dư *(Residual voltage)* | | Ghi chú *(Remark)* |
|---|---|---|---|---|
| | | Giá trị đo được *(Measured)* | Quy định/Tiêu chuẩn *(Specification / Criteria)* | |
| | (kA) | (kV) | (kV) | |
| 4 | 5.114 | 30.56 | / | Dạng sóng xung dòng 8 µs/20 µs(Current waveshape 8 µs/20 µs) |
| 11 | 5.179 | 21.44 | / | |
| 16 | 5.173 | 17.94 | / | |
| C | 5.019 | 17.27 | / | |
| D | 5.006 | 17.88 | / | |
| E | 5.035 | 17.52 | / | |
| 4 | 9.516 | 38.75 | / | |
| 11 | 9.539 | 22.59 | / | |
| 16 | 9.407 | 19.33 | / | |
| C | 10.03 | 19.37 | / | |
| D | 10.121 | 19.58 | / | |
| E | 10.007 | 19.14 | / | |

**5. Đo tổn hao công suất** *(Power loss):*

**6. Đo phóng điện cục bộ** *(Internal partial discharge measurement)*

*Chú ý: Thử nghiệm này được thực hiện sau khi đặt điện áp danh định từ 2s đến 10 s (This test is performed after the rated voltage was applied for 2s to 10s)*

**THIẾT BỊ THỬ NGHIỆM/THÍ NGHIỆM** *(Testing instruments)*:

| | | |
|---|---|---|
| Thiết bị đo điện trở cách điện *(Insulation resistance tester)* | Kyoritsu 3125 | Nº: W0381114 |
| Máy thử cao áp AC *(Power frequency withstand voltage tester)* | 7100-60CFD5-D | Nº: 118144456 |
| Hệ thử nghiệm xung dòng điện *(Impulse current test system)* | SGDA 800-80 | Nº: 116833341.10.1 |

*Phụ lục 3. Bảng tổng hợp kết quả nghiên cứu trong luận án*

| STT | Thành phần mẫu | Chế độ | Tên mẫu2 | Hệ số phi tuyến α | Dòng rò $J_L$ (μA/cm2) | Điện áp chuẩn $E_{1mA}$ (V/mm) | Điện áp ngưỡng $E_s$ (V/mm) | Điện áp dư U5kA (kV) | Điện áp dư U10kA (kV) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 5kA ($K_{r1}$) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 10kA ($K_{r2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 oxít cơ bản | Khảo sát ảnh hưởng của diện tích điện cực | **D4.4** | 20,8 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | **D8.8** | 24,9 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | **S10.10** | 28,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | **D10.10** | 25,0 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | **D6.16** | 29,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | **D3.16** | 31,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | | Khảo sát áp suất nén | **NanoP50** | 51,6 ± 1,0 | 2,1 ± 0,2 | 788,6 ± 8,8 | 591,5 ± 7,0 | - | - | - | - |
| | | | **NanoP75** | 54,2 ± 1,1 | 1,3 ± 0,1 | 800,6 ± 9,2 | 600,5 ± 7,0 | - | - | - | - |
| | | | **NanoP100** | 53,2 ± 1,1 | 3,8 ± 0,4 | 806,2 ± 9,0 | 604,7 ± 6,8 | - | - | - | - |
| | | | **NanoP125** | 51,3 ± 1,0 | 3,7 ± 0,4 | 813,6 ± 10,2 | 610,2 ± 7,6 | - | - | - | - |
| | | | **NanoP150** | 44,3 ± 1,0 | 4,2 ± 0,5 | 816,3 ± 10,2 | 612,2 ± 7,7 | - | - | - | - |
| | | | **MicroP50** | 51,1 ± 1,0 | 2,3 ± 0,3 | 592,6 ± 7,0 | 444,5 ± 5,2 | - | - | - | - |

| STT | Thành phần mẫu | Chế độ | Tên mẫu2 | Hệ số phi tuyến α | Dòng rò $J_L$ (μA/cm2) | Điện áp chuẩn $E_{1mA}$ (V/mm) | Điện áp ngưỡng $E_s$ (V/mm) | Điện áp dư U5kA (kV) | Điện áp dư U10kA (kV) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 5kA ($K_{r1}$) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 10kA ($K_{r2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **MicroP75** | 53,1 ± 1,1 | 1,3 ± 0,2 | 612,3 ± 7,0 | 459,2 ± 5,2 | - | - | - | - |
| | | | **MicroP100** | 52,8 ± 1,1 | 1,6 ± 0,2 | 620,7 ± 6,9 | 465,5 ± 5,2 | - | - | - | - |
| | | | **MicroP125** | 44,1 ± 1,0 | 2,2 ± 0,3 | 634,0 ± 7,9 | 475,5 ± 5,9 | - | - | - | - |
| | | | **MicroP150** | 41,5 ± 1,0 | 2,9 ± 0,3 | 649,5 ± 8,1 | 487,1 ± 6, | - | - | - | - |
| **3** | | **Mẫu varistor ZnO dùng micro ZnO và ZnO nanoplate** | **Nano Z1000** | 34,3 ± 0,5 | 11,9 ± 0.1 | 1336 ± 2,4 | - | | | - | - |
| | | | **Nano Z1100** | 48,5 ± 0,8 | 9,7 ± 0.1 | 689 ± 1,2 | - | - | - | - | - |
| | | | **Nano Z1200** | 24,6 ± 0,4 | 27,6 ± 0.2 | 286 ± 0,8 | - | - | - | - | - |
| | | | **Micro Z1100** | 35,8 ± 0,5 | 23,4 ± 0.2 | 432 ± 1,0 | - | - | - | - | - |
| **4** | | **Khảo sát nhiệt độ** | **T1000C** | 25,48 ± 0,3 | 17,47 ± 0,3 | 1294 ± 2,4 | 971 ± 1,8 | - | - | - | - |
| | | | **T1050C** | 52,54 ± 0,6 | 1,56 ± 0,05 | 986 ± 1,8 | 739 ± 1.2 | - | - | - | - |

| STT | Thành phần mẫu | Chế độ | Tên mẫu2 | Hệ số phi tuyến α | Dòng rò $J_L$ (μA/cm2) | Điện áp chuẩn $E_{1mA}$ (V/mm) | Điện áp ngưỡng $E_s$ (V/mm) | Điện áp dư U5kA (kV) | Điện áp dư U10kA (kV) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 5kA ($K_{r1}$) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 10kA ($K_{r2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | thiêu kết | T1100C | 41,56 ± 0,5 | 6,93 ± 0,1 | 733 ± 1,2 | 549 ± 1,0 | - | - | - | - |
| | | | T1150C | 46,29 ± 0,5 | 30,20 ± 0,8 | 420 ± 1,0 | 315 ± 0,8 | - | - | - | - |
| | | | T1200C | 12,51 ± 0,1 | 72,47 ± 1,2 | 299 ± 0,6 | 224 ± 0,2 | - | - | - | - |
| 5 | | Khảo sát thời gian nung thiêu kết | T1050C.1h | 37,77 ± 0,4 | 10,80 ± 0,2 | 1085 ± 2,1 | 814 ± 0,5 | - | - | - | - |
| | | | T1050C.2h | 52,54 ± 0,6 | 1,56 ± 0,05 | 986 ± 1,8 | 739 ± 1.3 | - | - | - | - |
| | | | T1050C.3h | 55,02 ± 0,7 | 1,78 ± 0,05 | 832 ± 1,5 | 624 ± 1,1 | - | - | - | - |
| | | | T1050C.4h | 55,97 ± 0,8 | 3,30 ± 0,08 | 779 ± 1,4 | 584 ± 1,0 | - | - | - | - |
| 6 | Nano ZnO tinh thể, 5 oxít cơ bản pha trộn CaO | Ảnhhưởng hàm lượng CaO | Ca00 | 51,7 ± 0,6 | 5,61 ± 0,03 | 1211 ± 2,1 | 807 ± 0,5 | - | - | - | - |
| | | | Ca05 | 54,2 ± 0,7 | 1,61 ± 0,01 | 1095 ± 1,8 | 821 ± 0,5 | - | - | - | - |
| | | | Ca10 | 59,7 ± 0,8 | 2,15 ± 0,02 | 1112 ± 2,0 | 834 ± 0,5 | - | - | - | - |
| | | | Ca15 | 52,3 ± 0,6 | 4,68 ± 0,03 | 1127 ± 2,0 | 846 ± 0,6 | - | - | - | - |
| | | | Ca20 | 50,6 ± 0,5 | 5,35 ± 0,03 | 1142 ± 2,0 | 857 ± 0,6 | - | - | - | - |
| 7 | | | Ca1000 | 31,39 ± 0,5 | 15,7 ± 0,1 | 1320 ± 2,4 | 989 ± 1,8 | - | - | - | - |

| STT | Thành phần mẫu | Chế độ | Tên mẫu2 | Hệ số phi tuyến α | Dòng rò $J_L$ (μA/cm2) | Điện áp chuẩn $E_{1mA}$ (V/mm) | Điện áp ngưỡng $E_s$ (V/mm) | Điện áp dư U5kA (kV) | Điện áp dư U10kA (kV) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 5kA ($K_{r1}$) | Tỉ số điện áp dư ở dòng 10kA ($K_{r2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết | **Ca1050** | 54,23 ± 0,8 | 1,61 ± 0,01 | 1094 ± 2,1 | 821 ± 1,5 | - | - | - | - |
| | | | **Ca1100** | 45,50 ± 0,7 | 3,88 ± 0,02 | 736 ± 1,7 | 552 ± 1,4 | - | - | - | - |
| | | | **Ca1200** | 34,30 ± 0,5 | 20,4 ± 0,3 | 407 ± 1,3 | 305 ± 1,2 | - | - | - | - |
| **8** | | Ảnh hưởng của thời gian thiêu kết | **Ca1050t1** | 39,7 ± 0,5 | 19,9 ± 0,3 | 1211 ± 2,2 | 909 ± 1,8 | - | - | - | - |
| | | | **Ca1050t2** | 54,2 ± 0,7 | 1,61 ± 0,05 | 1095 ± 2,1 | 821 ± 1,7 | - | - | - | - |
| | | | **Ca1050t3** | 55,77 ± 0,7 | 1,68 ± 0,05 | 819 ± 1,7 | 615 ± 1,2 | - | - | - | - |
| | | | **Ca1050t4** | 52,88 ± 0,6 | 1,17 ± 0,04 | 732 ± 1,5 | 549 ± 1,0 | - | - | - | - |
| **9** | **Nano ZnO, 5 oxít cơ bản pha trộn $Pr_6O_{11}$ và CaO** | **Ảnh hưởng của hàm lượng $Pr_6O_{11}$** | **CaPr0** | 55,04 ± 0,5 | 1,65 ± 0,06 | 796 ± 1,8 | 592 ± 1,5 | - | - | - | - |
| | | | **CaPr0125** | 56,35 ± 0,5 | 1,47 ± 0,05 | 742 ± 1,7 | 556 ± 1,4 | - | - | - | - |
| | | | **CaPr025** | 58,76 ± 0,7 | 1,67 ± 0,06 | 759 ± 1,7 | 569 ± 1,4 | - | - | - | - |
| | | | **CaPr05** | 41,22 ± 0,4 | 8,49 ± 0,2 | 666 ± 1,6 | 499 ± 1,2 | - | - | - | - |
| **10** | **Mẫu Nano ZnO, 5 oxít cơ bản, CaO kích thước lớn thử xung dòng** | | | 53,1 ± 0,4 | 1,39 ± 0,04 | 694,7 ± 0,4 | 521,0 ± 0,4 | 18,4 ± 1,2 | 20 ± 1 | 2,0 ± 0,1 | 2,2 ± 0,1 |