



اثر ترکیب بر پارامترهای فلش زینتر سرامیک ورستور بر پایه ZBS

فصلنامه سرامیک ایران

اکبر امینی^۱، مرجان رجبی^۱، سید محمد زهرایی^۱، فاطمه نوروزیان^۲

^۱ سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو
^۲ شرکت دانش بنیان برقگیر توس، واحد تحقیق و توسعه



نویسنده مسئول:

مهندس اکبر امینی

سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی
ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و

انرژی‌های نو

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۴۴ تا ۵۳

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۵/۱۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۶/۰۵

amini.ak2003@gmail.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.6.3

چکیده: فلش زینتر یکی از جدیدترین فرایندهای زینتر سرامیک‌ها است که به دلیل سرعت بالای زینتر و کاهش قابل توجه انرژی، اخیراً بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. ویژگی مهم برای انجام موفقیت آمیز فلش، داشتن رفتار نیم‌رسانایی با ضریب دمایی منفی (NTC) است. در این پژوهش فرایند فلش زینتر سرامیک ورستور بر پایه $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ (ZBS) مورد بررسی قرار گرفته و اثر تغییر نسبت مولی ترکیب و افزودن اکسید کبالت (Co_3O_4) به عنوان عامل افزایش دهنده هدایت الکتریکی مطالعه شده است. شرایط بهینه فرایند فلش با اعمال مقادیر مختلف میدان الکتریکی و چگالی جریان تعیین شد که نهایتاً میدان الکتریکی $300 V/cm$ و چگالی جریان $100 mA/mm^2$ بدست آمد. بررسی ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتوی ایکس انجام شده است. اندازه‌گیری مشخصات الکتریکی ورستور (ضریب غیرخطی، ولتاژ شکست و جریان نشتی) تحت میدان الکتریکی DC صورت گرفت. چگالی نمونه دارای افزودنی اکسید کبالت ۹۷ درصد چگالی تئوری شد. نتایج SEM حاکی از تشکیل ریزساختار ورستور با متوسط اندازه دانه ۳ میکرون می‌باشد. با تعیین مشخصات الکتریکی، رفتار ورستوری مشاهده شد که در آن ضریب غیرخطی ۲۲، ولتاژ آستانه $450 V/cm$ و چگالی جریان نشتی $50 \mu A/mm^2$ بود.

کلمات کلیدی: فلش زینتر، ورستور، اکسید روی، ZBS

۱- مقدمه

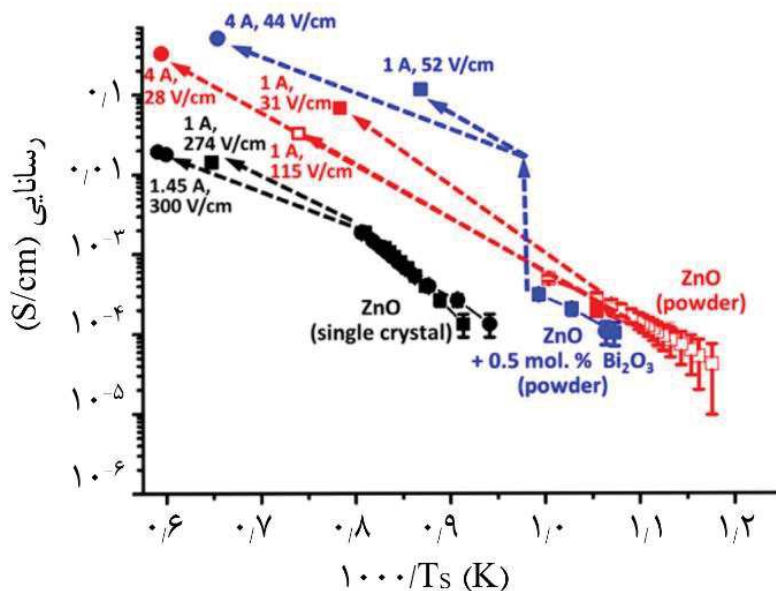
از زمانی که فناوری فلش زینتر معرفی شد [۱]، مطالعات زیادی در مورد جنبه‌های مختلف کاربرد آن در صنایع سرامیک انجام شده است که در میان آن‌ها صرفه‌جویی در زمان و انرژی پارامترهای مهم هستند [۲-۱۰]. پدیده فلش زینتر در چند ثانیه با افزایش ناگهانی هدایت الکتریکی و دمای مواد سرامیکی اتفاق می‌افتد. در این شرایط، ماده به عنوان یک ماده نیم‌رسانا با باند کوچک عمل می‌کند [۱۱]. یکی از ترکیباتی که در مطالعات فلش زینتر مورد توجه قرار گرفته است، اکسید روی است [۱۲-۲۴] که به عنوان یکی از اجزاء اصلی در صنعت ورستور مورد استفاده می‌باشد. در یک نیم‌رسانا مانند ZnO با اعمال جریان بنا به اثر پلتیر شار گرمایی ایجاد می‌شود [۱۵]. سازوکار رسانایی ZnO متفاوت از سازوکار رسانایی سرامیک‌های یونی مانند YSZ است. رسانایی در ZnO به دلیل الکترون‌های اضافه روی سطح است (حدود 10^{12} الکترون در هر سانتی‌متر مربع در سطح ZnO) [۲۵] بنابراین فلش در ZnO به صورت همزمان فرار الکتریکی و حرارتی با نرخ حرارتی فوق‌العاده بالا $200^\circ C/Sec$ همراه است [۱۴]. پدیده فلش در یک ماده

باعث افزایش غیرخطی در رسانایی نمونه می‌شود لذا در وضعیت ولتاژ کنترل این اثر افزایش ناگهانی در توان ایجاد می‌کند و در صورتیکه کنترل نشود با افزایش شدت جریان نمونه ذوب می‌شود برای نگه‌داشت در دمایی که منجر به زینتر قطعه شود باید جریان عبوری از نمونه را کنترل کرد. دمای نمونه حین فلش بر اساس مدل جسم سیاه را می‌توان از رابطه (۱) تخمین زد [۱۱].

$$\frac{T}{T_0} = \left[1 + \frac{1000W_V}{\sigma T_0^4} \left(\frac{V}{A} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}}$$

که در آن T دمای نمونه، T_0 دمای کوره بر حسب کلون، W_V توان مصرفی در واحد حجم بر حسب mW/mm^3 ، V/A حجم به سطح نمونه بر حسب mm و σ ثابت بولتزمن و معادل $5/67 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$ است.

افزودن عناصر به ترکیب اصلی می‌تواند باعث بهبود شرایط فلش شود، مانند افزودن MgO به Al_2O_3 [۲۶] و MnO_2 به SnO_2 [۹] و یا آن را به تأخیر بیاندازد [۱۴]. مشاهده تأخیر در شروع فلش زینتر ZnO در اثر افزودن Bi_2O_3 را می‌توان به تشکیل سد پتانسیل در مرزهای دانه نسبت داد. اگرچه Bi_2O_3 در زیر خط یوتکتیک $Bi_2O_3 - ZnO$ در دمای کم‌تر از $740^\circ C$ می‌تواند فلش را به تأخیر بیاندازد در بالای آن فلش را سرعت می‌دهد. علاوه بر این مطالعات زیادی نشان داده است که در نزدیکی یوتکتیک یک لایه بسیار نازک مایع که باعث ایجاد سطح آزاد می‌شود، تشکیل می‌شود که به آن تغییر رنگ مرز دانه می‌گویند. تمام این‌ها یک مکانیزم اصلاح شده فلش زینتر را در ZnO دوپ شده با Bi_2O_3 پیشنهاد می‌دهد که در آن $\sigma(T)$ یک رابطه ساده آرنوسی، مانند آنچه برای اکسید روی تک کریستال و پودر خالص فرض شد، نیست. ژانگ و همکاران [۱۴]، نشان دادند که فلش زینتر ZnO در حضور Bi_2O_3 منجر به تشکیل لایه نازک فصل مشترک شده و رسانایی را افزایش می‌دهد. باید توجه داشته باشیم که Bi_2O_3 رسانایی بالای خط سولیدوس را افزایش می‌دهد (اگرچه باعث کاهش هدایت زیرخط سولیدوس می‌شود)، بنابراین همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، باعث می‌شود دمای نمونه در حالتی که فلش زینتر فعال است، کاهش یابد. در این حالت دمای نمونه $150^\circ C$ - $100^\circ C$ در جریان ماکزیمم کم‌تر شده است. دوپ کردن Bi_2O_3 باعث رشد دانه شده و ساختار یکنواختی متأثر از زینتر فاز مایع ایجاد می‌کند [۱۴]. علاوه بر این کم بودن دمای کوره و کوتاه بودن زمان زینتر باعث می‌شود تبخیر اکسید بیسموت به کم‌ترین مقدار خود برسد [۲۷].



شکل ۱ - تغییرات رسانایی ترکیبات اکسید روی بر حسب دما (T_s : دمای تخمینی نمونه) [۱۴].

می‌ و همکارانش [۲۳] فرایند فلش زینتر ترکیب $ZnO-Bi_2O_3-MnO_2$ را تحت میدان‌های الکتریکی در بازه 200 تا 400 V/cm و در دماهای مختلف را گزارش کردند. آن‌ها نشان دادند که با افزایش میدان الکتریکی دمای لازم برای آغاز فلش و زمان نهفتگی کاهش می‌یابد. افزودن اکسیدهای MnO_2 ، Co_2O_3 و Cr_2O_3 به ترکیب پایه $ZnO-Bi_2O_3$ می‌تواند دمای شروع فلش را تحت تأثیر

قرار دهد [۲۱]. با افزودن اکسید سوم به ترکیب پایه، شیب تغییرات منحنی در ناحیه انتقال شدیدتر می‌شود و بنابراین رفتار بهتری از خواص وریستوری را ارائه می‌کند. ولتاژ شکست در افزودنی MnO_2 ، که به چگالی حدود ۹۸ درصد تئوری رسیده است، به کم‌ترین مقدار رسیده است. بیش‌ترین مقدار ضریب غیرخطی و کم‌ترین جریان نشتی مربوط به افزودنی Co_2O_3 است [۲۱] که دلیل آن می‌تواند به علت کاهش مقاومت مرز دانه و افزایش پایداری ترکیب باشد [۲۳].

دمای بالا و زمان طولانی در روش زینترینگ معمولی باعث می‌شود انرژی بسیار زیادی مصرف شود، بنابراین با هدف کم‌کردن استفاده از منابع انرژی و دستیابی به روش‌های نوین ساخت وریستور با حفظ خواص و بهینه‌سازی آن‌ها، در این پژوهش سعی کردیم با افزودن اکسیدهای Bi_2O_3 و Sb_2O_3 به عنوان اکسیدهای وریستورساز به ZnO ، پارامترهای فلش زینتر را تعیین و با افزودن اکسید کبالت برای دستیابی به خواص وریستوری مطلوب، آن‌ها را بهینه کنیم.

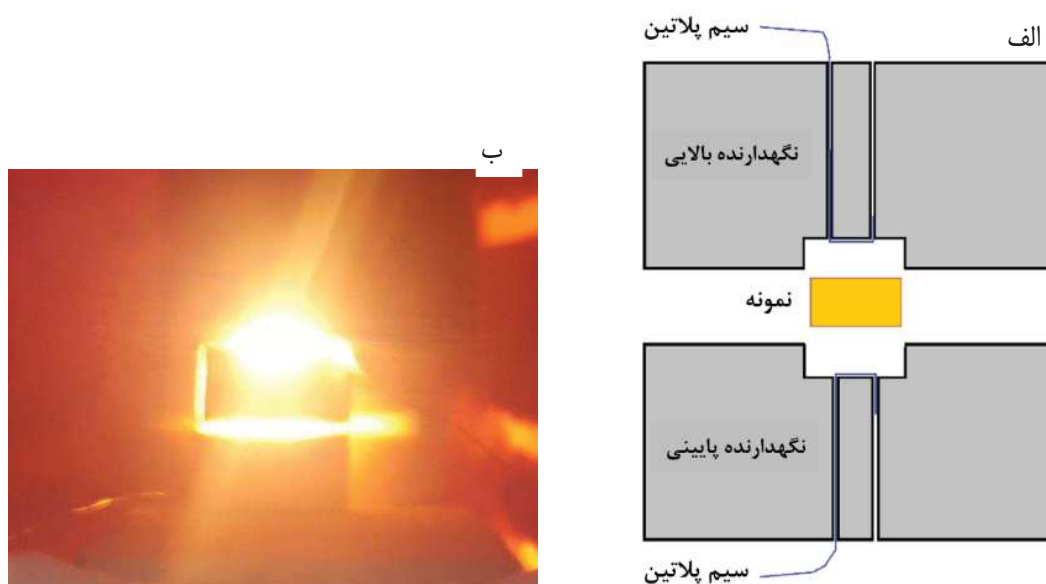
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- نمونه‌سازی

برای ساخت نمونه‌ها از مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. به منظور یکنواخت‌سازی پخش اکسیدهای جزئی در بین ذرات اکسید روی، ترکیبات مختلف به صورت جداگانه توسط آسیاب سیاره‌ای با گلوله‌های زیرکونیایی و آب دیونیزه به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. سپس ۲ درصد مولی چسب آلی با نام تجاری KB2112 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG) به دوغاب اضافه و گرانول‌سازی انجام شد. نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۶ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر تحت پرس یک‌طرفه با فشار ۲۵۰ مگاپاسکال شکل‌دهی شدند، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای $600^\circ C$ پیش‌زینتر شدند. برای برقراری اتصال الکتریکی بین سیم پلاتین با نمونه‌ها دو سطح قاعده آن‌ها به وسیله خمیر پلاتین پوشش داده شد، سپس نمونه‌ها تا دمای $500^\circ C$ حرارت داده شد تا اتصال اهمی ایجاد شود.

۲-۲- پیکربندی فلش زینتر

از یک منبع تغذیه قابل برنامه‌ریزی DC، دو رشته سیم پلاتین (اتصال الکتریکی نمونه‌ها) به همراه نگهدارنده مخصوصی از جنس آلومینا استفاده شد. شماتیک نگهدارنده در شکل ۲- الف مشاهده می‌شود.



شکل ۲- الف) شماتیک نگهدارنده نمونه حین فرایند فلش، ب) تصویر نمونه در لحظه فلش.

پس از قرار گرفتن نمونه‌ها در داخل کوره، درجه حرارت پیش‌گرمایش مختلف در دمای $600^\circ C$ ، $650^\circ C$ و $700^\circ C$ اعمال شد و به



مدت یک ساعت در این دما باقی ماند. مقدار بیشینه میدان الکتریکی، نرخ افزایش آن و مقدار چگالی جریان براساس سطح مقطع تنظیم شده و سپس فرایند فلش زینتر آغاز شد. شکل ۲- ب تصویر نمونه در لحظه فلش را نشان می‌دهد.

۲-۳- مشخصه‌یابی

چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. فازهای کریستالی موجود در قطعه زینتر شده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (UM300, Unisantis Inc., Germany) و تابش $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) تعیین شد. ساختار سطح شکست و سطح مقطع پولیش و اچ شده با محلول $0.5 \text{ mol HF} + 0.1 \text{ mol HCl}$ در دمای 20°C تمییز داده‌های مختلف انجام شد. اندازه دانه‌های اکسید روی با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شد. بررسی و با استفاده از EDS آنالیز دانه‌های مختلف انجام شد. اندازه دانه‌های اکسید روی با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شد. پس از اتمام فرایند فلش در هر مورد داده‌های ثبت شده توسط دستگاه استخراج و نمودارهای ولتاژ، جریان و توان رسم شد. با استفاده از داده‌های میدان الکتریکی و چگالی جریان در طول فرایند فلش زینتر، چگالی توان (W/cm^2) محاسبه شد. دمای نمونه‌ها حین فلش زینتر با استفاده از مدل تابش جسم سیاه و براساس قانون استفان-بولتزمن از رابطه (۱) محاسبه شد [۱۱]. منحنی E-J با استفاده از منبع تغذیه ولتاژ بالا (Keithley 2410 Digital SourceMeter) با اندازه‌گیری مقدار جریان عبوری در هر ولتاژ، رسم شد. با استفاده از داده‌های این منحنی، مشخصات وریستوری شامل ضریب غیرخطی (α)، ولتاژ آستانه (U_T) و جریان نشتی (I_A) در $U_T = 0.75$ محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

برای تعیین شرایط فلش سه نمونه بر پایه اکسیدهای روی، بیسموت و آنتیموان (ZBS) و اکسید کبالت با کدهای F۱، F۲ و F۳ مطابق جدول ۱ تهیه شد.

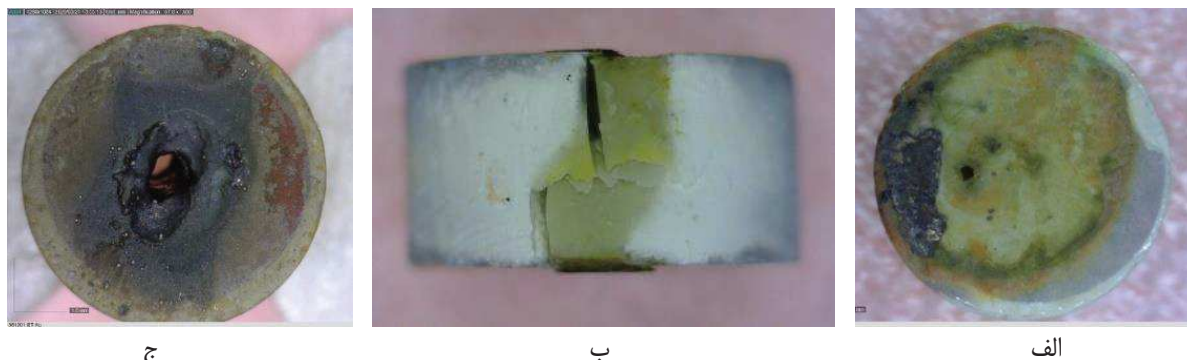
جدول ۱- ترکیبات مختلف تهیه شده بر پایه سه اکسید روی، بیسموت و آنتیموان (ZBS) و نسبت Sb/Bi

Sb/Bi	ترکیب (٪ مولی)				کد
	Co_3O_4	Bi_2O_3	Sb_2O_3	ZnO	
۱	۰	۱	۱	۹۸	F۱
۲	۰	۱	۲	۹۷	F۲
۲	۱	۱	۲	۹۶	F۳

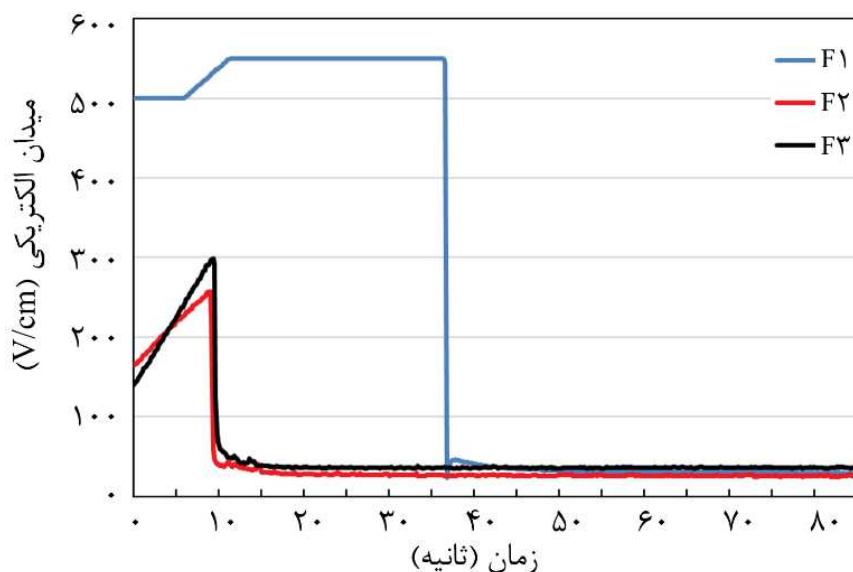
نمونه F۱ که دارای ۹۸ درصد مولی اکسید روی و یک درصد مولی از اکسیدهای Sb_2O_3 و Bi_2O_3 است در دماها و میدان‌های الکتریکی مختلف مورد آزمون قرار گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که شرایط فلش در دمای کم‌تر از 750°C نیازمند اعمال میدان الکتریکی بالاتر از 600 V/cm است. نرخ افزایش ولتاژ در همه‌ی آزمون‌ها 25 V/Sec است. این شرایط باعث می‌شود قطعه مورد آزمون دچار فلش نشده و یا زینتر به صورت ناقص انجام شود. شکل ۳ تصویر نمونه‌ی با کد F۱ که در شرایط مختلف تحت فلش قرار گرفته است را نشان می‌دهد. برخی از نمونه‌ها به صورت موضعی زینتر شده (شکل ۳- الف) و برخی دیگر در محل اتصال سیم مسیر ترجیحی جریان ایجاد کرده (شکل ۳- ب) و در صورت بالا بودن شدت میدان الکتریکی منجر به سوراخ شدن و پانچ (شکل ۳- ج) می‌شود.

با افزایش دمای پیش‌گرم به دلیل افزایش رسانایی در سرامیک‌های دارای خواص با ضریب دمایی منفی (NTC) شرایط فلش بهتر می‌شود. در مورد سرامیک‌های بر پایه اکسید روی که دارای این رفتار است افزایش دما باعث افزایش رسانایی می‌شود (شکل ۱). این افزایش در دمایی که یکی از فازهای موجود در ترکیب ذوب شود چندین برابر خواهد شد. به دلیل حضور اکسیدهای آنتیموان با نقطه ذوب 656°C و بیسموت با نقطه ذوب 817°C در دمای بالاتر از 700°C میدان الکتریکی لازم برای وقوع فلش کاهش می‌یابد این کاهش در ترکیب F۲ که نسبت Sb/Bi در مقایسه با ترکیب F۱ دو برابر شده است، بیش‌تر است، به طوری که از حدود

به 550 V/cm به حدود 250 V/cm رسیده است. در دمای 750°C ، تغییرات میدان الکتریکی بر حسب زمان و وقوع فلش را برای ترکیبات مختلف در شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد. افزودن اکسید کبالت با نقطه ذوب 895°C باعث می‌شود میدان الکتریکی لازم برای شروع فلش نسبت به ترکیب F۲ اندکی افزایش یابد و به حدود 300 V/cm برسد. افزودن اکسید کبالت به ترکیب، به دلیل اثر کاهش مقاومت مرزخانه و کمک به تشکیل مرز شاتکی، باعث می‌شود رفتار غیرخطی و ریسستوری بهبود پیدا کند و در عین حال شرایط فلش نیز تغییر چندانی نمی‌کند. در دمای 750°C زمان نهفتگی یعنی زمان لازم برای شروع فلش در میدان الکتریکی در دمای معین، در نمونه‌ی F۱ حدود ۲۵ ثانیه است در حالی که این مقدار برای نمونه‌های F۲ و F۳ صفر است یعنی به محض رسیدن به مقدار معینی از میدان الکتریکی فلش رخ می‌دهد. به این مقدار حد آستانه میدان الکتریکی فلش می‌گوییم.



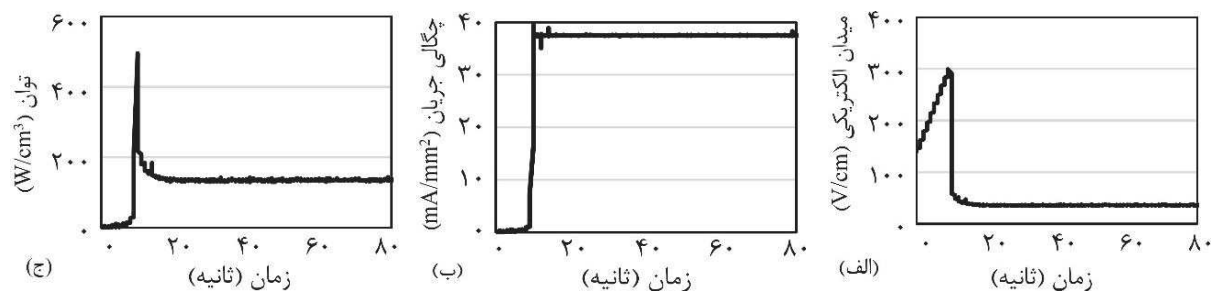
شکل ۳- تصویر نمونه‌های زینتر شده (قطر نمونه ۶ میلی‌متر)، (الف)- زینتر موضعی (ب)- زینتر لبه و مسیر ترجیحی جریان (ج)- سوراخ شدن نمونه در مرکز.



شکل ۴- تغییرات میدان الکتریکی بر حسب زمان در ترکیبات مختلف (دمای کوره 750°C).

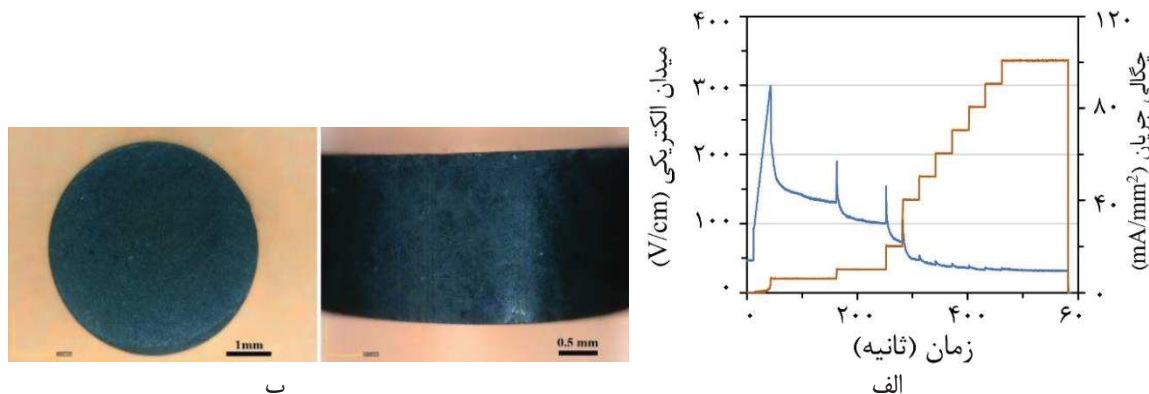
برای رسیدن به چگالی مطلوب پس از تعیین مقدار میدان الکتریکی برای آغاز فلش در دمای پیش‌گرم معین، دو پارامتر چگالی جریان و زمان نگهداری در بیشینه آن را نیز باید تعیین کرد. در صورت عدم کنترل جریان، پس از وقوع فلش به دلیل رسانا شدن قطعه جریان عبوری از آن تا حد توان منبع تغذیه افزایش پیدا می‌کند و باعث می‌شود نمونه ذوب شود، بنابراین کنترل جریان نقش اساسی در دستیابی به چگالی مطلوب زینتر دارد. منحنی زینتر اینگونه است که پس از رسیدن به میدان الکتریکی تعیین شده، سیستم تا زمان وقوع فلش در این شدت میدان الکتریکی باقی می‌ماند. پس از طی شدن زمان نهفتگی، فلش اتفاق افتاده و در همان لحظه سیستم در وضعیت جریان کنترل قرار می‌گیرد و ولتاژ تا سطح کنترل جریان کاهش پیدا می‌کند. در طول فرایند فلش

زینتر توان الکتریکی مصرف شده معیاری برای تعیین دما و شرایط زینتر مطلوب است. شکل ۵ رفتار میدان الکتریکی، چگالی جریان و توان مصرفی را برای نمونه F3 نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود حدود ۱۰ ثانیه از شروع فرایند که میدان الکتریکی به 300 V/cm می‌رسد (شکل ۵-الف)، چگالی جریان در کسری از ثانیه به بیشینه مقدار که در اینجا 39 mA/mm^2 می‌باشد، می‌رسد (شکل ۵-ب). در لحظه وقوع فلش پیک توان مشاهده می‌شود (شکل ۵-ج) که ناشی از میدان الکتریکی قبل از تبدیل وضعیت به جریان کنترل است. پس از آن میدان الکتریکی تا 35 V/cm کاهش یافته و سیستم پایدار می‌شود. در حالت پایدار که سیستم در وضعیت جریان کنترل است مقدار توان ثابت (در اینجا حدود 135 W/cm^3) است. زمان نگهداری در این وضعیت ۶۰ ثانیه است و پس از آن منبع تغذیه خاموش می‌شود. نمونه پس از سرد شدن از کوره خارج می‌گردد.



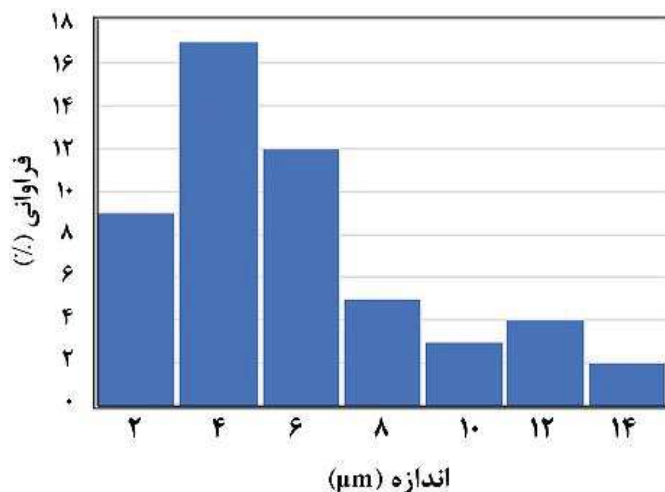
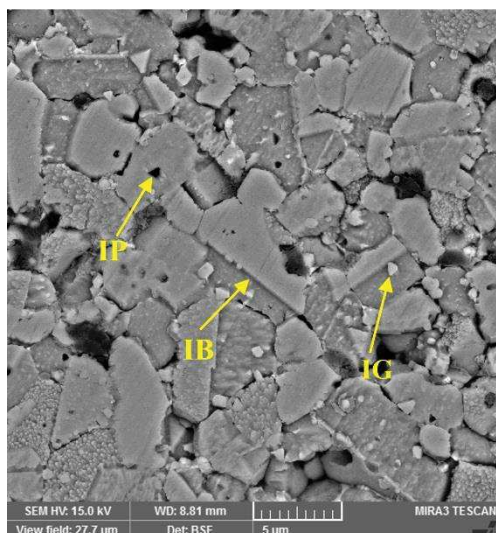
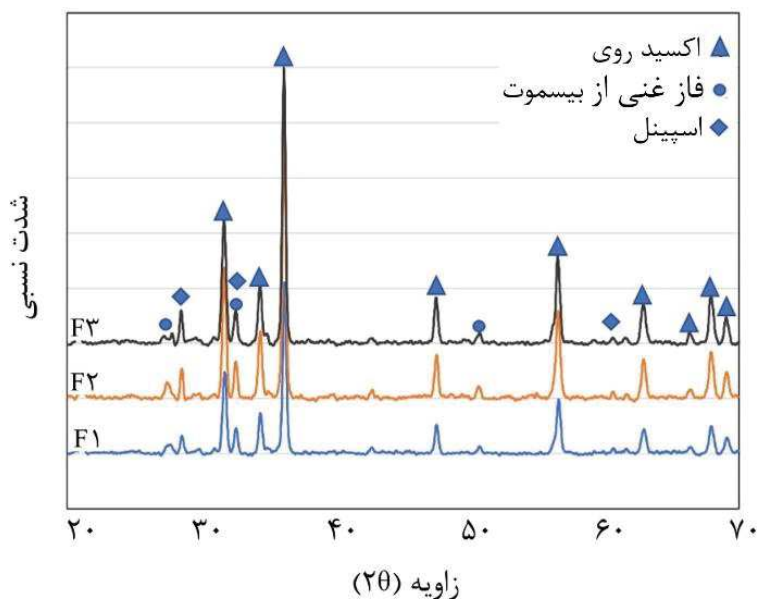
شکل ۵- رفتار (الف) میدان الکتریکی، (ب) چگالی جریان و (ج) توان مصرفی در نمونه F3

نتایج آزمون در این شرایط نشان داد که اولاً تفجوشی غیریکنواخت است و ثانیاً حداکثر چگالی حاصل ۸۵٪ است. برای دستیابی به چگالی بالاتر باید چگالی جریان افزایش یابد، لذا چگالی جریان تا 100 mA/mm^2 افزایش یافت و برای جلوگیری از ایجاد جریان موضعی، جریان به صورت تناوبی افزایش یافت. تغییرات میدان الکتریکی و چگالی جریان را در شکل ۶-الف مشاهده می‌کنیم. در این شرایط نمونه به طور یکنواخت تفجوشی شده و چگالی آن به ۹۷٪ مقدار تئوری رسید (شکل ۶-ب).



شکل ۶-الف) منحنی شدت میدان و چگالی جریان بر حسب زمان (ب) سطح قاعده و سطح جانبی نمونه F3 (قطر ۵ mm).

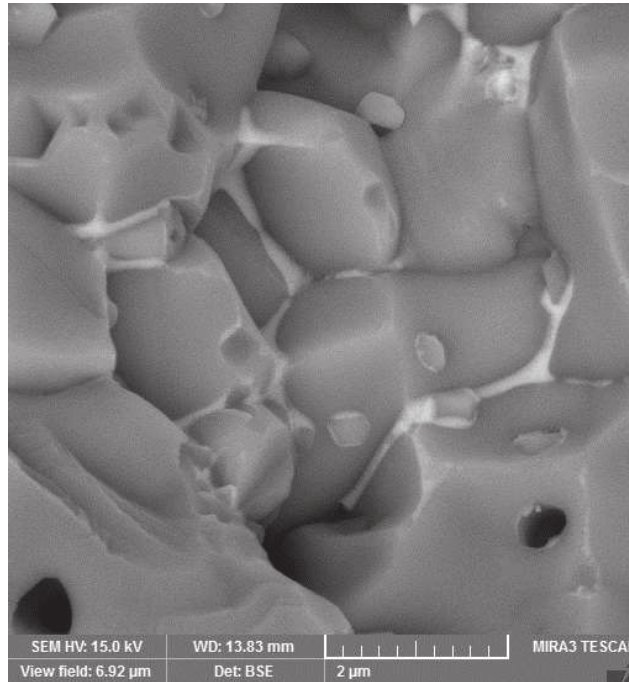
هر سه نمونه در دمای پیش گرم 750°C ، میدان الکتریکی 300 V/cm و چگالی جریان 100 mA/mm^2 مورد آزمون قرار گرفتند. آنالیز اشعه X و بررسی ریزساختار نمونه‌ها انجام شد. پراش اشعه X مربوط به هر ترکیب در شکل ۷ مشاهده می‌شود. بررسی ریزساختار نمونه‌ی F3 فلش زینتر شده به مدت ۱۰ دقیقه در چگالی جریان 100 mA/mm^2 ، وجود ذرات، تخلخل بین‌دانه‌ای، تشکیل مرزهای وارونه، و همچنین رشد نسبی دانه‌ها حین تفجوشی را تایید می‌کند. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود متوسط اندازه ذرات ۴ میکرون است. فازهای ثانویه پخش شده در کل ساختار به صورت بین‌دانه‌ای و درون دانه‌ای دیده می‌شود. در شکل ۹ که سطح شکست نمونه‌ی F3 است فاز بیسموت توزیع شده در مرزهای دانه و تخلخل‌های درون دانه‌ای و بین دانه‌ای به خوبی مشاهده شده است.



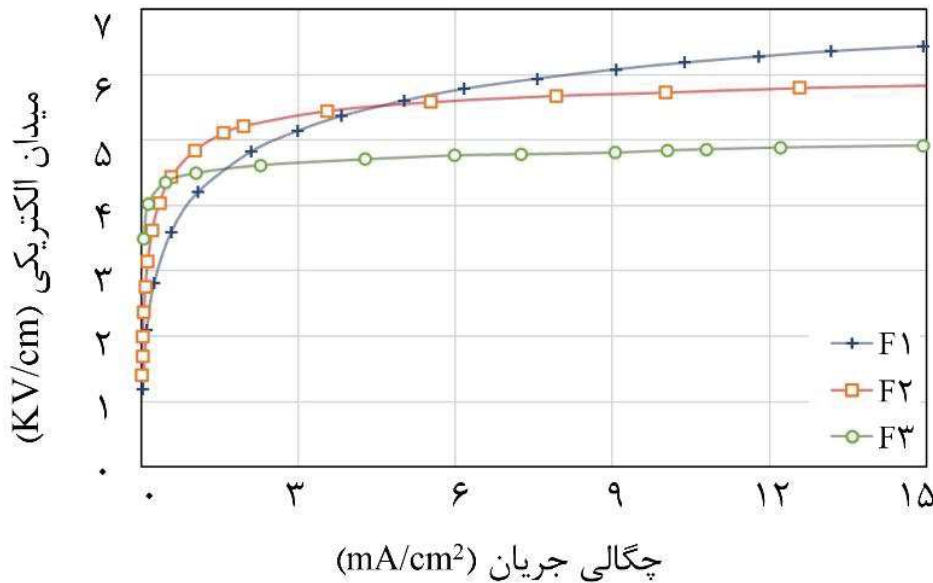
تغییرات میدان الکتریکی بر حسب چگالی جریان در نمونه‌ها اندازه‌گیری و منحنی E-I رسم شد. شکل ۷ رفتار غیرخطی نمونه‌ها را بر حسب میدان الکتریکی و چگالی جریان نشان می‌دهد. تغییر در ناحیه انتقال و کم شدن شعاع انحنا آن نشان‌دهنده بهبود خواص وریستوری است. با استفاده از داده‌های بدست آمده ضریب غیرخطی، ولتاژ آستانه و جریان نشتی محاسبه شد. جدول ۲ نتایج مشخصات فیزیکی و الکتریکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و الکتریکی نمونه‌ها.

کد نمونه	ρ (gr/cm ³)	T (°C)	α	U_T (V/cm)	L_A at 0.75V1 μ A/mm ²
۱F	۹۰/۴	۱۲۶۷	۳/۴	۴۲۱۰	۲۳۷
۲F	۹۴/۶	۱۴۸۵	۱۲/۷	۴۸۴۴	۱۱۰
۳F	۹۷/۲	۱۵۷۰	۲۲/۳	۴۴۹۳	۵۰



شکل ۹- ریزساختار سطح شکست نمونه‌ی F۳.



شکل ۱۰- منحنی تغییرات میدان- چگالی جریان (J-E)

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای پیش گرم، شدت میدان الکتریکی برای شروع فلش کاهش می‌یابد. حضور اکسیدهایی که دمای ذوب پایینی دارند شرایط فلش‌زینتر را آسان می‌کند. در صورتی که دمای پیش گرم در حدود دمای ذوب حداقل یکی از اجزاء تشکیل دهنده باشد به دلیل افزایش رسانایی، فلش در میدان الکتریکی کم‌تر انجام می‌شود. حضور اکسید کبالت که باعث ایجاد سد پتانسیل شاتکی در مرز دانه می‌شود رفتار ورستوری را بهبود می‌بخشد. افزایش چگالی جریان و زمان در مرحله بعد از فلش و در وضعیت جریان کنترل باعث افزایش چگالی و رشد دانه می‌شود. نمونه حاوی اکسید کبالت در دمای پیش گرم ۷۵۰°C، میدان الکتریکی ۳۰۰ V/cm و چگالی جریان ۱۰۰ mA/mm² به ۹۷٪ چگالی تئوری رسیده و رفتار ورستوری مطلوب با ضریب غیرخطی ۲۲ از خود نشان می‌دهد.



۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از مدیریت شرکت دانش بنیان برقگیر توس آقای مهندس یگانه دوست بخاطر حمایت‌ها و تأمین هزینه‌های اجرای این پروژه قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] Cologna, M., B. Rashkova, and R. Raj, Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. 93(11): p. 3556-3559.
- [2] Cologna, M., A.L. Prette, and R. Raj, Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. 94(2): p. 316-319.
- [3] Francis, J.S., et al., Flash sintering of anode-electrolyte multilayers for SOFC applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013. 96(5): p. 1352-1354.
- [4] Karakuscu, A., et al., Defect structure of flash-sintered strontium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012. 95(8): p. 2531-2536.
- [5] Raj, R., M. Cologna, and J.S. Francis, Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011. 94(7): p. 1941-1965.
- [6] Bichaud, E., et al., Flash sintering incubation in Al₂O₃/TZP composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. 35(9): p. 2587-2592.
- [7] Cabouro, G., et al., Dense MoSi₂ produced by reactive flash sintering: control of Mo/Si agglomerates prepared by high-energy ball milling. *Powder technology*, 2011. 208(2): p. 526-531.
- [8] Grasso, S., et al., Flash spark plasma sintering (FSPPS) of pure ZrB₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014. 97(8): p. 2405-2408.
- [9] Muccillo, R. and E. Muccillo, Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014. 34(4): p. 915-923.
- [10] Rosenberger, A., R.E. Brennan, and A.L. Fry, Flash sintering feasibility study and localized densification in boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021. 104(8): p. 3823-3827.
- [11] Raj, R., Joule heating during flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. 32(10): p. 2293-2301.
- [12] Schmerbauch, C., et al., Flash sintering of nanocrystalline zinc oxide and its influence on microstructure and defect formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014. 97(6): p. 1728-1735.
- [13] Zhang, Y. and J. Luo, Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of < 120°C. *Scripta Materialia*, 2015. 106: p. 26-29.
- [14] Zhang, Y., J.-I. Jung, and J. Luo, Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO-Bi₂O₃ under direct currents. *Acta Materialia*, 2015. 94: p. 87-100.
- [15] Zhang, Y., et al., Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO. *Acta Materialia*, 2017. 125: p. 465-475.
- [16] Nie, J., et al., Two-step flash sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth. *Scripta Materialia*, 2017. 141: p. 6-9.
- [17] Charalambous, H., et al., Investigation of temperature approximation methods during flash sintering of ZnO. *Ceramics International*, 2018. 44(6): p. 6162-6169.
- [18] Nie, J., et al., Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~98% density in seconds. *Scripta Materialia*, 2018. 142: p. 79-82.
- [19] Wang, X., et al., Flash sintering of ZnO ceramics at 50°C under an AC field. *Ceramics International*, 2019. 45(18): p. 24909-24913.
- [20] Phuah, X.L., et al., Comparison of the grain growth behavior and defect structures of flash sintered ZnO with and without controlled current ramp. *Scripta Materialia*, 2019. 162: p. 251-255.
- [21] Cui, B., et al., Flash sintering preparation and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-M (M= Cr₂O₃, MnO₂ or Co₂O₃) varistor ceramics. *Ceramics International*, 2020. 46(10): p. 14913-14918.
- [22] Liu, J., et al., Alternating current field flash sintering 99% relative density ZnO ceramics at room temperature. *Scripta Materialia*, 2020. 176: p. 28-31.
- [23] Mei, Y., et al., Processing and characterizations of flash sintered ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistor ceramics under different electric fields. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020. 40(4): p. 1330-1337.
- [24] Niu, J., et al., A current-controlled flash sintering processing leading to dense and fine-grained typical multi-element ZnO varistor ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. 876: p. 160124.
- [25] McCluskey, M. and S. Jokela, Applied Physics Reviews—Focused Review. *Journal of Applied Physics*, 2009. 106: p. 071101.
- [26] Cologna, M., J.S. Francis, and R. Raj, Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011. 31(15): p. 2827-2837.
- [27] Dong, X., et al., Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009. 19(6): p. 1526-1532.



The Effect of Composition on Flash Sintering Parameters of Varistors Based on ZBS

Akbar Amini^{1*}, Marjan Rajabi¹, Seyed Mohamad Zahraee¹, Fatemeh Nourozian²

¹ Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

² Research and Development Division, Barqghir Toos Knowledge company, Mashhad, Iran

* amini.ak2003@gmail.com

Abstract: Flash sintering is one of the latest sintering processes of ceramics, which has recently attracted the attention of researchers due to its high sintering speed and significant energy reduction. An important feature for successful flash is to have negative temperature coefficient (NTC) semiconductor behavior. In this research, the flash sinter process of ceramic varistor based on ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS) has been investigated and the effect of changing the molar ratio of the compound and adding cobalt oxide (Co₃O₄) as an increasing factor of electrical conductivity has been studied. The optimal conditions of the flash process were determined by applying different values of electric field and current density, and finally, the electric field was 300 V/cm and the current density was 100 mA/cm². The structural investigation and identification of the formed phases have been done by scanning electron microscope and X-ray diffraction, respectively. The electrical characteristics of the varistor (non-linear coefficient, breakdown voltage and leakage current) were measured under the DC electric field. The density of the sample with cobalt oxide additive was 97% of the theoretical density. SEM results indicate the formation of varistor microstructure with an average grain size of 3 microns. By determining the electrical characteristics, the behavior of the varistor was observed, in which the nonlinear coefficient was 22, the threshold voltage was 4500 V/cm and the leakage current density was 50 μA/mm².

Keywords: Flash sintering, Varistors, ZnO.