



اثر ترکیب بر پارامترهای فلش زینتر سرامیک ورستور بر پایه ZBS

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

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: amini.ak2003@gmail.com

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 نیم رسانایی با ضریب دمایی منفی (NTC) است. در این پژوهش فرایند فلش زینتر سرامیک ورستور بر پایه ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS) مورد بررسی قرار گرفته و اثر تغییر نسبت مولی ترکیب و افزودن اکسید کبالت (Co₃O₄) 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 ۳۰۰ V/cm و چگالی جریان ۱۰۰ mA/cm² بدست آمد. بررسی ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتوی ایکس انجام شده است. اندازه گیری 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 می باشد. با تعیین مشخصات الکتریکی، رفتار ورستوری مشاهده شد که در آن ضریب غیرخطی ۲۲، ولتاژ آستانه ۴۵۰۰ V/cm و چگالی جریان نشتی ۵۰ μA/mm² بود.

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

۱- سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران - پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژیهای نو

۲- شرکت دانش بنیان برقگیر توس - واحد تحقیق و توسعه



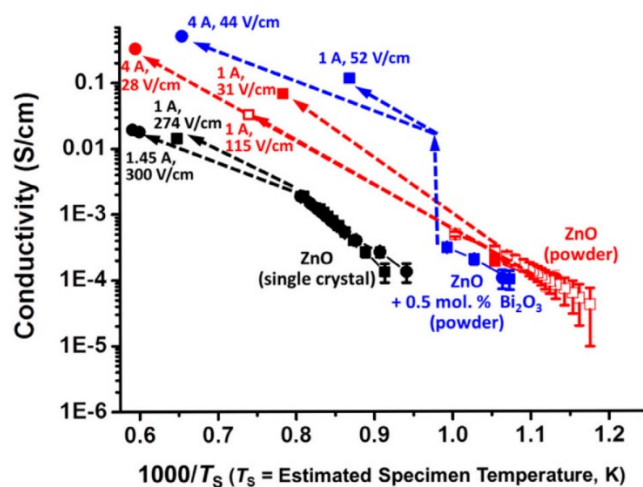
۱- مقدمه

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، یک ماده عایق به عنوان یک ماده نیم رسانا 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 وریستور مورد استفاده می‌باشد. در یک نیم رسانا 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 $^{\circ}\text{C}/\text{Sec}$ ۲۰۰ 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].

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

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 $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ 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 آنرا 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 ZnO- Bi_2O_3 در دمای کمتر از 740°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 آرینوسی، 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 می دهد (اگرچه باعث کاهش هدایت زیر خط سولیدوس می شود)، بنابراین همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، باعث می شود دمای نمونه در حالتی که فلش زینتر فعال است، کاهش یابد. در این حالت دمای نمونه 150°C - 100°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 می کند [۱۴]. علاوه بر این کم بودن دمای کوره و کوتاه بودن زمان زینتر باعث می شود تبخیر اکسید بیسموت به کمترین مقدار خود برسد [۲۷].



شکل ۱- تغییرات رسانایی ترکیبات اکسید روی بر حسب دما [۱۴].

می و همکارانش [۲۳] فرایند فلش زینتر ترکیب $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ را تحت میدان های الکتریکی در بازه 200 تا 400 V/cm و در دماهای مختلف را گزارش کردند. آن ها نشان دادند که با افزایش میدان الکتریکی دمای لازم برای آغاز فلش و زمان نهفتگی کاهش می یابد. افزودن اکسیدهای MnO_2 , Co_2O_3 و Cr_2O_3 به ترکیب پایه $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ می تواند دمای شروع فلش را تحت تأثیر قرار دهد [۲۱]. با افزودن اکسید سوم به ترکیب پایه، شیب تغییرات منحنی در ناحیه انتقال شدیدتر می شود و بنابراین رفتار بهتری از خواص وریستوری را ارائه می کند. ولتاژ شکست در افزودنی MnO_2 که به چگالی حدود 98 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 می تواند به علت کاهش مقاومت مرز دانه و افزایش پایداری ترکیب باشد [۲۳].

دمای بالا و زمان طولانی در روش زینترینگ معمولی باعث می شود انرژی بسیار زیادی مصرف شود، بنابراین با هدف کم کردن استفاده از منابع انرژی و دستیابی به روش های نوین ساخت وریستور با حفظ خواص و بهینه سازی آن ها، در این پژوهش ما سعی کردیم با افزودن اکسیدهای Bi_2O_3 و Sb_2O_3 به

عنوان اکسیدهای ورستور ساز به ZnO، پارامترهای فلش زینتر را تعیین و با افزودن اکسید کبالت برای دستیابی به خواص ورستوری مطلوب، آنها را بهینه کنیم.

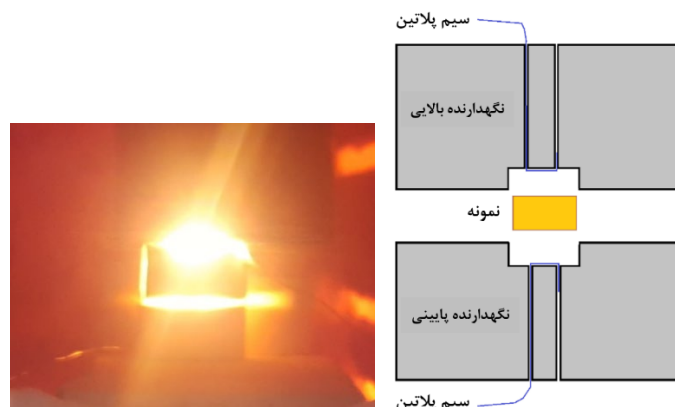
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- نمونه سازی

برای ساخت نمونه ها از مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. به منظور یکنواخت سازی پخش اکسیدهای جزئی در بین ذرات اکسید روی، ترکیبات مختلف به صورت جداگانه تو سب آ سیاب سیاره ای با گلوله های 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 دو غاب اضافه و گرانول سازی انجام شد. نمونه های دیسکی شکل با قطر ۶ میلیمتر و ضخامت ۳ میلیمتر تحت پرس یکطرفه با فشار ۲۵۰ مگاپاسکال شکل دهی شدند، نمونه ها به مدت یک ساعت در دمای ۶۰۰ °C پیش زینتر شدند. برای برقراری اتصال الکتریکی بین سیم پلاتین با نمونه ها دو سطح قاعده آنها بوسیله خمیر پلاتین پوشش داده شد، سپس نمونه ها تا دمای ۵۰۰ °C حرارت داده شد تا اتصال اهمی ایجاد شود.

۲-۲- پیکربندی فلش زینتر

از یک منبع تغذیه قابل برنامه ریزی DC، دو رشته سیم پلاتین (اتصال الکتریکی نمونه ها) به همراه نگهدارنده مخصوصی از جنس آلومینا استفاده شد. شماتیک نگهدارنده در شکل ۲-الف مشاهده می شود. پس از قرار گرفتن نمونه ها در داخل کوره، درجه حرارت پیش گرمایش مختلف در دمای ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ °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 می دهد.



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



۲-۳- مشخصه یابی

چگالی نمونه ها به روش آرشمیدس اندازه گیری شد. فازهای کریستالی موجود در قطعه زینتر شده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (UM300, Unisantis Inc., Germany) و تابش Cu K α radiation ($\lambda=0.15406\text{nm}$) تعیین شد. ساختار سطح شکست و سطح مقطع پولیش و اچ شده با محلول $0.5\text{molHCl}+0.1\text{molHF}$ نمونه های زینتر شده توسط، FE-SEM(MIRA3, Tescan) بررسی و با استفاده از EDS آنالیز دانه های مختلف انجام شد. اندازه دانه های اکسید روی با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شد. پس از اتمام فرایند فلش در هر مورد داده های ثبت شده توسط دستگاه استخراج و نمودارهای ولتاژ، جریان و توان رسم شد. با استفاده از داده های میدان الکتریکی و چگالی جریان در طول فرایند فلش زینتر، چگالی توان (W) محاسبه شد. دمای نمونه ها 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 اندازه گیری مقدار جریان عبوری در هر ولتاژ، رسم شد. با استفاده از داده های 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 F1، F2 و F3 مطابق جدول ۱ تهیه شد.

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

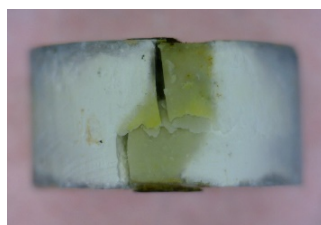
Sb/Bi	ترکیب (% مولی)				کد
	Co ₃ O ₄	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	ZnO	
۱	۰	۱	۱	۹۸	F1
۲	۰	۱	۲	۹۷	F2
۲	۱	۱	۲	۹۶	F3

نمونه F1 که دارای ۹۸ درصد مولی اکسید روی و یک درصد مولی از اکسیدهای Sb₂O₃ و Bi₂O₃ است در دماها و میدان های الکتریکی مختلف مورد آزمون قرار گرفت. نتایج آزمون ها نشان داد که شرایط فلش در دمای کمتر از ۷۵۰ °C نیازمند اعمال میدان الکتریکی بالاتر از ۶۰۰ V/cm است. نرخ افزایش ولتاژ در همه ی آزمون ها ۲۵ V/Sec است. این شرایط باعث می شود قطعه مورد آزمون دچار فلش نشده و یا زینتر به صورت ناقص انجام شود. شکل ۳ تصویر نمونه ی با کد F1 که در شرایط مختلف تحت فلش قرار گرفته است را نشان می دهد. برخی از نمونه ها 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) می شود.



(ج)



(ب)

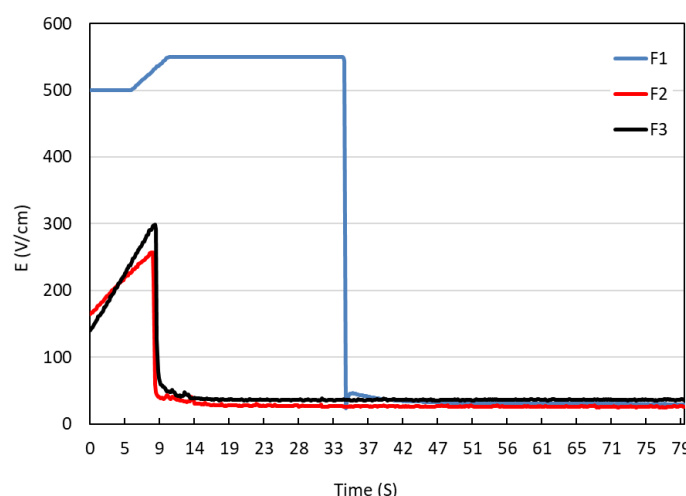


(الف)

شکل ۳- تصویر نمونه های زینتر شده (قطر نمونه ۶ میلیمتر)، (الف) - زینتر موضعی

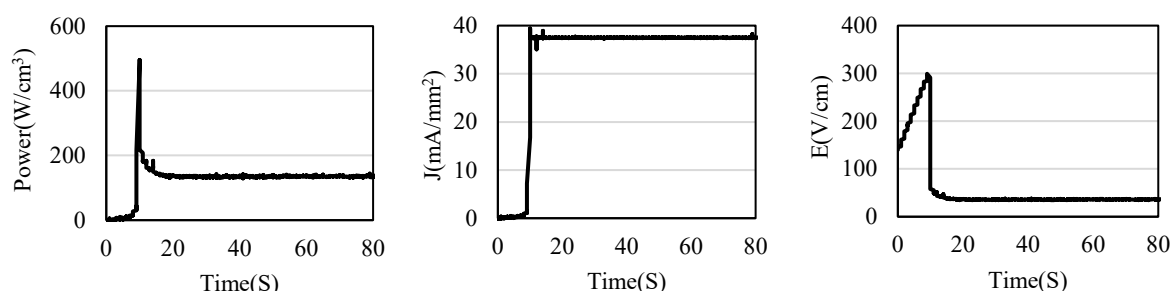
(ب) - زینتر لبه و مسیر ترجیحی جریان (ج) - سوراخ شدن نمونه در مرکز.

با افزایش دمای پیش گرم به دلیل افزایش رسانایی در سرامیک های دارای خواص با ضریب دمایی منفی (NTC) شرایط فلش بهتر می شود. در مورد سرامیک های بر پایه اکسید روی که دارای این رفتار است افزایش دما باعث افزایش رسانایی می شود (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 می یابد این کاهش در ترکیب F2 که نسبت Sb/Bi در مقایسه با ترکیب F1 دو برابر شده است، بیشتر است، به طوریکه از حدود 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 می توان مشاهده کرد. افزودن اکسید کبالت با نقطه ذوب 895°C باعث می شود میدان الکتریکی لازم برای شروع فلش نسبت به ترکیب F2 اندکی افزایش یابد و به حدود 300 V/cm برسد. افزودن اکسید کبالت به ترکیب، به دلیل اثر کاهش مقاومت مرزدانه و کمک به تشکیل مرز شاتکی، باعث می شود رفتار غیرخطی و ریزستوری بهبود پیدا کند و در عین حال شرایط فلش نیز تغییر چندانی نمی کند. در دمای 750°C زمان نهفتگی یعنی زمان لازم برای شروع فلش در میدان الکتریکی در دمای معین، در نمونه ی F1 حدود ۲۵ ثانیه است در حالیکه این مقدار برای نمونه های F2 و F3 صفر است یعنی به محض رسیدن به مقدار معینی از میدان الکتریکی فلش رخ می دهد. به این مقدار حد آستانه میدان الکتریکی فلش می گوئیم.



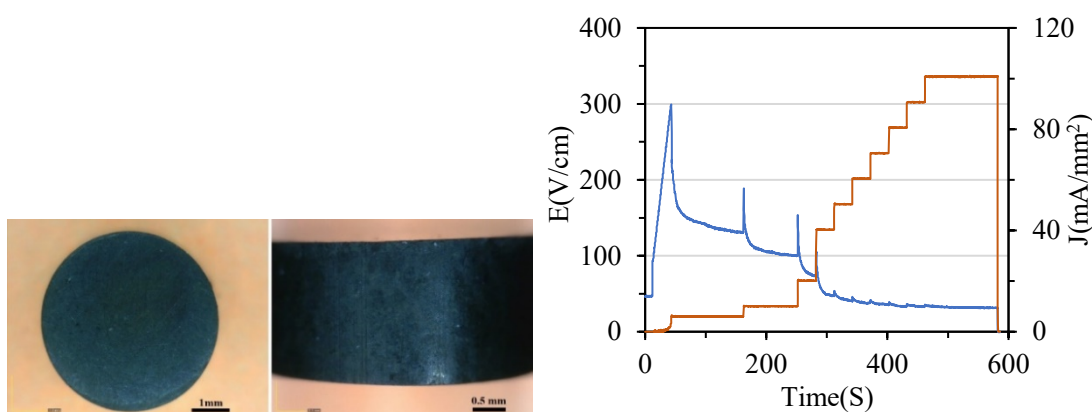
شکل ۴- تغییرات میدان الکتریکی بر حسب زمان در ترکیبات مختلف (دمای کوره °C ۷۵۰).

برای رسیدن به چگالی مطلوب پس از تعیین مقدار میدان الکتریکی برای آغاز فلش در دمای پیش گرم 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 می کند و باعث می شود 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 می ماند. پس از طی شدن زمان نهفتگی، فلش اتفاق افتاده و در همان لحظه سیستم در وضعیت جریان کنترل قرار می گیرد و ولتاژ تا سطح کنترل جریان کاهش پیدا می کند. 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 می دهد. همانطور که ملاحظه می شود حدود ۱۰ ثانیه از شروع فرایند که میدان الکتریکی به ۳۰۰ V/cm می رسد (شکل ۵-الف)، چگالی جریان در کسری از ثانیه به بیشینه مقدار که در اینجا ۳۹ A/mm² می باشد، می رسد (شکل ۵-ب). در لحظه وقوع فلش پیک توان مشاهده می شود (شکل ۵-ج) که ناشی از میدان الکتریکی قبل از تبدیل وضعیت به جریان کنترل است. پس از آن میدان الکتریکی تا ۳۵ V/cm کاهش یافته و سیستم پایدار می شود. در حالت پایدار که سیستم در وضعیت جریان کنترل است مقدار توان ثابت (در اینجا حدود ۱۳۵ W/mm³) است. زمان نگهداری در این وضعیت ۶۰ ثانیه است و پس از آن منبع تغذیه خاموش می شود. نمونه پس از سرد شدن از کوره خارج می گردد.



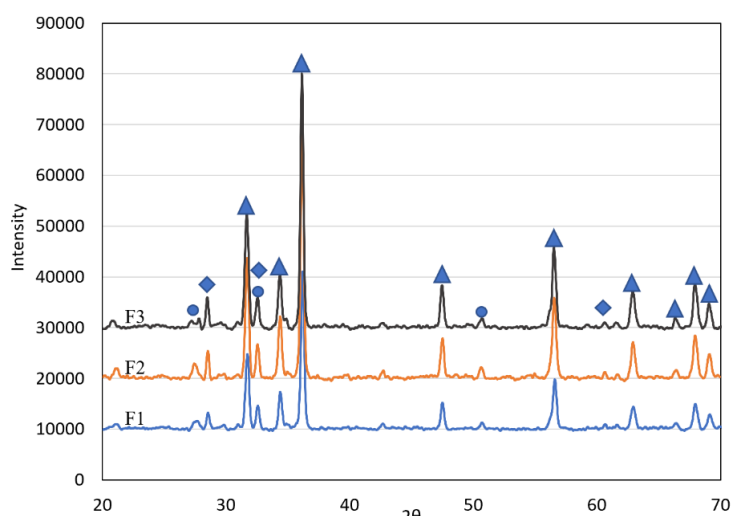
شکل ۵- رفتار (الف) میدان الکتریکی، (ب) چگالی جریان و (ج) توان مصرفی در نمونه F3

نتایج آزمون در این شرایط نشان داد که اولاً زینتر غیریکنواخت است و ثانیاً حداکثر چگالی حاصل ۸۵٪ است. برای دستیابی به چگالی بالاتر باید چگالی جریان افزایش یابد، لذا چگالی جریان تا 100 A/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 زینتر شده و چگالی آن به ۹۷٪ مقدار تئوری رسید (شکل ۶-ب).



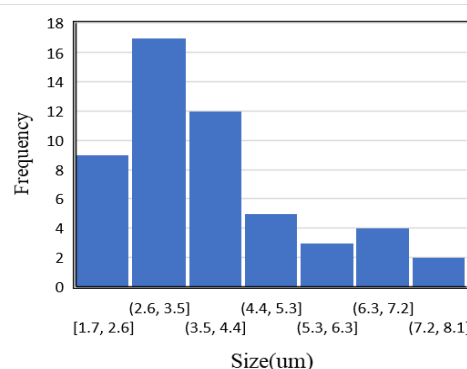
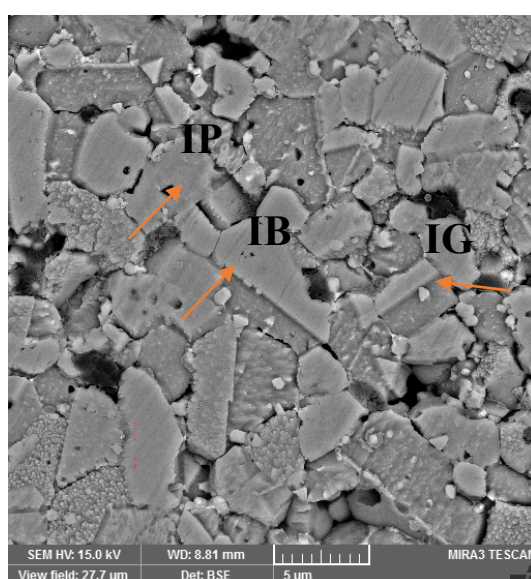
شکل ۶- (الف) منحنی شدت میدان و چگالی جریان بر حسب زمان (ب) سطح قاعده و سطح جانبی نمونه F3 (قطر ۵mm).

هر سه نمونه در دمای پیش گرم 750°C ، میدان الکتریکی 300 V/cm و چگالی جریان 100 A/mm^2 مورد آزمون قرار گرفتند. آنالیز اشعه X و بررسی ریز ساختار نمونه‌ها انجام شد. پراش اشعه X مربوط به هر ترکیب در شکل ۷ مشاهده می‌شود.

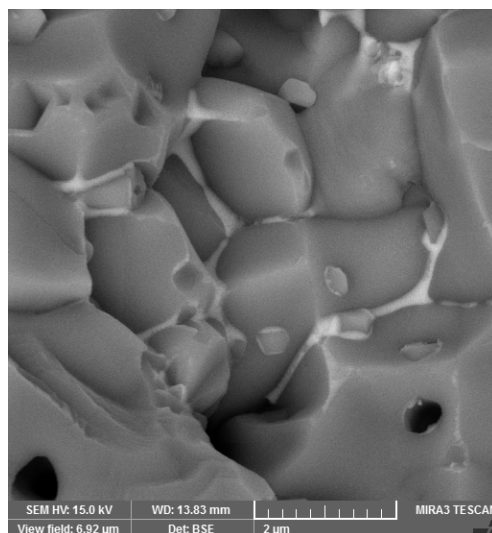


شکل ۷- منحنی اشعه X ترکیبات مختلف (Δ) اکسید روی، ○ فاز غنی از بیسموت و ◇ اسپینل).

فاز اصلی اکسید روی است و مقادیر جزئی فاز غنی از بیسموت و اسپینل مشاهده می‌شود. بررسی ریزساختار نمونه‌ی F3 فلش زینتر شده به مدت ۱۰ دقیقه در چگالی جریان 100 A/mm^2 ، وجود ذرات، تخلخل بین دانه‌ای، تشکیل مرزهای وارونه، و همچنین رشد نسبی دانه‌ها حین زینتر را تایید می‌کند. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود اندازه بزرگترین ذرات حدود ۸ میکرون و متوسط اندازه ذرات ۳ میکرون است. فازهای ثانویه پخش شده در کل ساختار به صورت بین دانه‌ای 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.

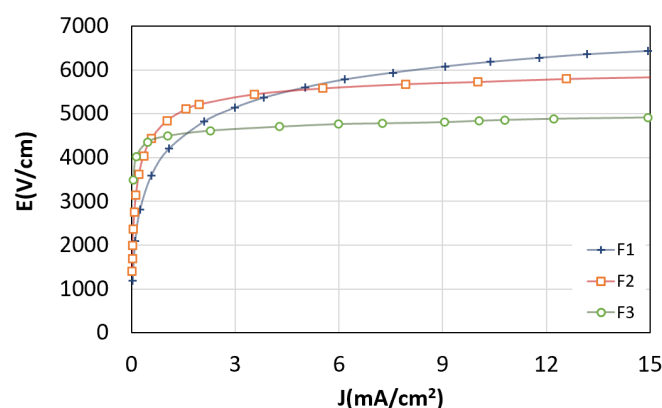


شکل ۸- ریزساختار نمونه‌ی F3 و توزیع اندازه ذرات (IP: تخلخل درون دانه‌ای، IG: ذره درون دانه‌ای، IB: مرزهای وارونه).



شکل ۹- ریزساختار سطح شکست نمونه ی F3

تغییرات میدان الکتریکی بر حسب چگالی جریان در نمونه ها اندازه گیری و منحنی E-J رسم شد. شکل ۷ رفتار غیرخطی نمونه ها را بر حسب میدان الکتریکی و چگالی جریان نشان می دهد. تغییر در ناحیه انتقال و کم شدن شعاع انحنای آن نشان دهنده بهبود خواص و ریدستوری است. با استفاده از داده های بدست آمده ضریب غیرخطی، ولتاژ آستانه و جریان نشتی محاسبه شد. جدول ۲ نتایج مشخصات فیزیکی و الکتریکی نمونه ها را نشان می دهد.



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

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و الکتریکی نمونه ها.

کد نمونه	ρ (gr/cm ³)	T (°C)	α	U_T (V/cm)	L_A at 0.75V1 $\mu A/mm^2$
F1	۹۰/۴	۱۲۶۷	۳/۴	۴۲۱۰	۲۳۷
F2	۹۴/۶	۱۴۸۵	۱۲/۷	۴۸۴۴	۱۱۰
F3	۹۷/۲	۱۵۷۰	۲۲/۳	۴۴۹۳	۵۰



۴- نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که با افزایش دمای پیش گرم، شدت میدان الکتریکی برای شروع فلش کاهش می یابد. حضور اکسیدهایی که دمای ذوب پایینی دارند شرایط فلش زینتر را آسان می کند. در صورتیکه دمای پیش گرم در حدود دمای ذوب حداقل یکی از اجزاء تشکیل دهنده باشد به دلیل افزایش رسانایی، فلش در میدان الکتریکی کمتر انجام می شود. حضور اکسید کبالت که باعث ایجاد سد پتانسیل شاتکی در مرزخانه می شود رفتار وریستوری را بهبود می بخشد. افزایش چگالی جریان و زمان در مرحله بعد از فلش و در وضعیت جریان کنترل باعث افزایش چگالی و رشد دانه می شود. نمونه حاوی اکسید کبالت در دمای پیش گرم 750°C ، میدان الکتریکی 300 V/cm و چگالی جریان 100 A/mm^2 به 97% چگالی تئوری رسیده و رفتار وریستوری مطلوب با ضریب غیر خطی ۲۲ از خود نشان می دهد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از مدیریت شرکت دانش بنیان برقگیر توس آقای مهندس یگانه دوست بخاطر حمایت ها و تأمین هزینه های اجرای این پروژه قدردانی می کنند.

۶- مراجع

1. Cologna, M., B. Rashkova, and R. Raj, Flash sintering of nanograin zirconia in $< 5\text{ s}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ composites. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(9): p. 2587-2592.
7. Cabouro, G., et al., Dense MoSi_2 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 (FSPS) 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.

Effect of composition on flash sintering parameters on ZBS based varistors

Akbar Amini^{1,*}, Marjan Rajabi, Syed Mohamad Zahraee, Fatemeh Norouzian

(* corresponding author's E-mail: amini.ak2003@gmail.com)

Abstract:

Flash sintering is one of the newest ceramic sintering processes, which has been highly regarded by researchers due to its high sintering speed and significant energy reduction. An important characteristic for successful flash performance is having a negative temperature coefficient (NTC) semiconductor behavior. In this study, the flash sintering process of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS) based varistors were investigated. The effect of changing the molar ratio of the compound and adding cobalt oxide (Co₃O₄) as an electrical conductivity enhancer was studied. The optimal conditions of the flash process were determined by applying different values of electric field and current density, which finally obtained an electric field of 300 V/cm and a current density of 100 mA/cm². Microstructure characterization and crystal phase identification were determined by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. The electrical properties of the varistor (nonlinear coefficient, breakdown voltage and leakage current) were measured under DC electric field. The density of sample with cobalt oxide additive was 97% of the theoretical density. SEM results indicate the formation of a varistor microstructure with an average grain size of 3 microns. By determining the electrical characteristics, the varistor behavior was observed in which the nonlinear

Keywords: Flash sintering, Varistor, ZnO, ZBS

¹ -Advanced Materials & Renewable Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran

² -R&D Department, Barghgir Toos knowledge based company, Mashhad, Iran