METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

# Comparison of electrical properties of ZnO-$Bi_2O_3$-$Sb_2O_3$ varistor ceramics prepared by conventional and flash sintering methods

**Akbar Amini[1], *Marjan Rajabi[2], Seyed Mohammad Zahraei[3]**

1- Ph.D. Student of Maerials Science and Engineering, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)
2- Ph.D. Physics, Assistant Professor, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)
3- Ph.D. Maerials Science and Engineering, Assistant Professor, Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

**Citation:**

Amini A, Rajabi M, Zahraei S.M. Comparison of electrical properties of ZnO-$Bi_2O_3$-$Sb_2O_3$ varistor ceramics prepared by conventional and flash sintering methods, Metallurgical Engineering, 2024: 26(4):31 -39 https://doi.org/10.22076/me.2024.2005656.1380

https://doi.org/10.22076/me.2024.2005656.1380

## ABSTRACT

In this research, the ZnO-$Bi_2O_3$-$Sb_2O_3$- based varistor ceramic was made under an electric field of 300V/cm and a current density of 100 mA/mm$^2$ by flash sintering method, and its properties were compared with the conventionally sintered sample. The density of the flash sinter sample reached 95.6% of the theoretical density and the microstructure and phases in it were similar to the conventional sinter sample. E-J curve showed that the sintered flash sample also has nonlinear behavior and varistor properties. The value of nonlinear coefficient was obtained for flash and conventionally sintered samples, 34.4 and 41.5, respectively. Using the thermionic emission model, the potential barrier height, the width of the depletion layer, the density of donors and the surface states at the interface of grain and grain boundary were measured under DC electric field. The electrical resistance value of the grain boundary, which was measured by the electrochemical impedance method, was lower in the flash sintered sample than in the conventional sintered sample, which is due to the lack of sufficient time for ions to diffuse completely from the volume of the insulating phase to the grain boundary. The stability of the samples was investigated by measuring the current creep by applying temperature and electric field. The results showed that the current leakage in the flash sintered sample is more than the conventional sintered sample.

**Keywords:** varistor, zinc oxide, flash sinter, electrical properties.

Received: June 27, 2023 | Accepted: March 4, 2024

***Corresponding Author:***
**Marjan Rajabi, PhD**
**Address:** Department of Advanced Materials and Renewable energy- Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)- Tehran- Iran
**Tel:** +98 (21) 57416417
**E-mail:** mrajabi@irost.ir

# مقایسه خواص الکتریکی سرامیک‌های وریستور $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ تهیه‌شده به روش‌های زینتر سنتی و فلش

اکبر امینی[۱]، *مرجان رجبی[۲]، سید محمد زهرایی[۳]

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

۲- دکتری فیزیک، استادیار پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

۳- دکتری مهندسی مواد، استادیار پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

## چکیده

در این مقاله سرامیک وریستور پایه $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ به روش فلش زینتر تحت میدان الکتریکی ۳۰۰ V/cm و چگالی جریان $100\ mA/mm^2$ ساخته و خواص ساختاری و الکتریکی آن با نمونه‌ی زینتر شده به روش مرسوم مقایسه شده است. چگالی نمونه فلش زینتر به مقدار ۹۵/۶٪ چگالی تئوری رسیده و ریزساختار و فازهای موجود در آن مشابه نمونه زینتر سنتی است. رسم منحنی E-J رفتار غیرخطی و خواص وریستوری نمونه‌ی فلش زینتر شده را نشان می‌دهد. مقادیر ضریب غیرخطی نمونه‌هایی زینتر شده به روش‌های فلش و مرسوم به ترتیب ۳۴/۴ و ۴۱/۵ بدست آمد. ارتفاع سد پتانسیل، عرض لایه تهی، چگالی‌دهنده‌ها و حالات سطحی در فصل مشترک دانه و مرزدانه تحت میدان الکتریکی DC با استفاده از مدل گسیل گرمایونی محاسبه شده است. مقدار مقاومت الکتریکی مرزدانه که به روش امپدانس الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شده است در نمونه فلش زینتر کمتر از نمونه زینتر شده مرسوم می‌باشد که دلیل آن عدم زمان کافی برای نفوذ کامل یون‌ها از حجم فاز عایق به مرزدانه است. پایداری نمونه‌ها با استفاده از روش خزش جریان در اثر اعمال دما و میدان الکتریکی بررسی شد. نتایج نشان داد نشت جریان در نمونه‌ی فلش زینتر شده بیشتر از نمونه‌ی زینتر شده معمولی است.

**واژه‌های کلیدی:** وریستور، اکسید روی، فلش زینتر، خواص الکتریکی.

دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۶ | پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۴

## ۱. مقدمه

از زمان معرفی فرایند فلش سینتر که اولین بار در سال ۲۰۱۱ میلادی بر روی ترکیبات زیرکونیا انجام شد [۱]، بدلیل وجود مزایای بالقوه این فناوری از جمله کاهش مصرف انرژی بواسطه کم شدن دما و زمان زینتر، در یک دهه اخیر محققان را بر آن داشت که این فناوری را در سایر ترکیبات سرامیکی نیز توسعه دهند. در این روش با اعمال میدان الکتریکی به بدنه خام در حالی که حرارت می‌بینند و طی شدن دوره نهفتگی در عرض چند ثانیه ناگهان جریان الکتریکی از نمونه عبور می‌کند و در نتیجه پدیده فلش اتفاق می‌افتد [۲]. تحت شرایط فلش دمای ماده سرامیکی شدیداً افزایش یافته و چگالش سریع رخ می‌دهد [۳]. اکسید روی به عنوان نیمه‌رسانایی با گاف انرژی ۳/۴ eV و ضریب دمایی منفی [۴] با افزایش دما، رسانایی نمونه به صورت نمایی افزوده و فلش همراه با فرار الکتریکی و حرارتی شروع می‌شود [۳, ۵]. اگرچه مطالعات اندکی در زمینه فلش سینتر وریستورهای اکسید روی وجود دارد، اما نتایج حاصل نشان از پیشرفت این روش در دستیابی به خواص مطلوب دارد [۶-۱۱].

وریستورها به عنوان ابزار محافظت از تجهیزات الکترونیکی در برابر تغییرات ناگهانی ولتاژ اهمیت زیادی در صنعت برق و الکترونیک دارد [۱۲]. مهمترین مشخصه وریستورها رفتار غیرخطی آنها در مواجهه با ولتاژ اعمالی است به طوریکه در ولتاژهای کمتر از ولتاژ آستانه رفتار خطی داشته و از قانون اهم پیروی میکنند اما در مقادیر ولتاژ بیشتر از ولتاژ آستانه رفتار غیراهمی دارند [۱۳]. رفتار الکتریکی وریستورها شدیداً وابسته به ترکیب مواد اولیه، ریزساختار

* نویسنده مسئول:

دکتر مرجان رجبی

**نشانی:** گروه مواد در انرژی- پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو- سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران- تهران

**تلفن:** ۵۷۴۱۶۴۱۷ (۲۱) ۹۸+

**پست الکترونیکی:** mrajabi@irost.ir

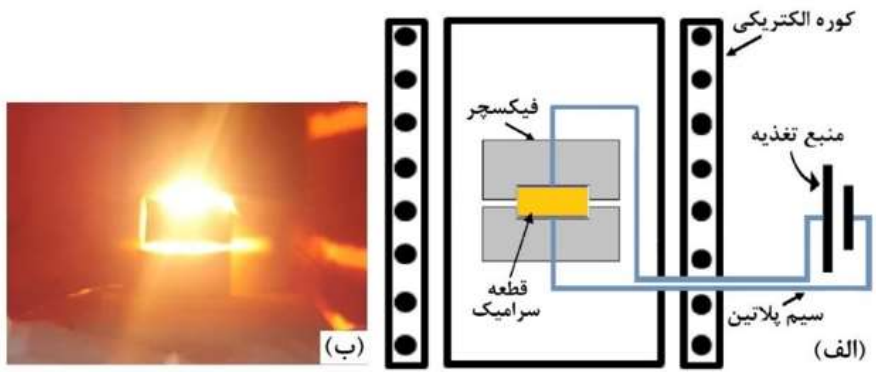
و فرایند ساخت است [۱۴]. بدین منظور، در ترکیبات پایه اکسید روی (ZnO) علاوه بر اکسید بیسموت ($Bi_2O_3$) از سایر ترکیبات نیز برای دستیابی به بهترین خواص غیرخطی استفاده می‌شود [۱۵]. اکسیدهای بیسموت و آنتیموان به همراه اکسید روی ساختاری را ایجاد می‌کنند که در آن شبکه‌ی سه بعدی از دانه‌های نیمه‌رسانای اکسید روی با مرز دانه عایق (که فاز از غنی از بیسموت است) احاطه شده است [۱۶]. ماتسوکا [۱۵] و دیگران ثابت کردند که مقادیر جزئی از سایر اکسیدها از جمله اکسیدهای کبالت [۱۷, ۱۸]، کروم [۱۹]، و منگنز [۲۰] می‌توانند رفتار غیرخطی را بهبود دهند. در یک ترکیب ثابت عوامل مرتبط با فرایند زینتر مانند دما و زمان نقش زیادی در خواص نهایی دارد. دمای زینتر حد بهینه‌ای دارد به‌طوری‌که دمای کمتر یا بیشتر از آن باعث کم شدن کیفیت وریستور می‌شود [۲۱]. با افزایش دمای سینتر، اندازه دانه اکسید روی افزایش و تعداد مرزهای دانه کم می‌شود و در نتیجه ولتاژ آستانه کاهش می‌یابد [۲۲, ۲۳]. در روش فلش سینتر حاصلضرب میدان الکتریکی در چگالی جریان عبوری در مرحله بعد از فلش، مقدار انرژی که صرف بالارفتن دمای قطعه و در نتیجه زینتر آن می‌شود را تعیین می‌کند [۲۴]. با استفاده از مدل تابش جسم سیاه و تعیین مقدار توان مصرفی حین فرایند فلش می‌توان دمای نمونه را تخمین زد [۸]. میدان الکتریکی، چگالی جریان، نرخ افزایش جریان و زمان عوامل اصلی در رخداد فلش هستند و خواص نهایی قطعه متاثر از آن‌ها است [۲۵].

ارزیابی کمیت‌هایی مانند رفتار غیرخطی، مشخصه‌های الکتریکی سد پتانسیل، مقاومت دانه و مرز دانه و نشت جریان حین کارکرد دید کاملی از کیفیت وریستور ارائه می‌کند. در این تحقیق وریستور اکسید روی به دو روش سنتی و فلش تهیه شده و خواص الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری، مقایسه و تحلیل شده است.

## ۲. مواد و روش تحقیق

ترکیب مورد استفاده در ساخت وریستور مشابه ترکیب ماتسوکا و مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی به میزان ۹۷٪ مولی ZnO، ۱٪ مولی $Sb_2O_3$ و ۰/۵٪ مولی از هر کدام از اکسیدهای $Bi_2O_3$، $Co_3O_4$، $Cr_2O_3$ و $Mn_3O_4$ استفاده شد. مواد به مدت ۲ ساعت در آسیاب سیاره‌ای با گلوله‌های زیرکونیایی و آب دیونیزه مخلوط شدند. ۲ درصد مولی چسب آلی با نام تجاری (Zschimmer & Schwarz GmbH Co KG Chemische Fabriken KB2112) به دوغاب اضافه و سپس خشک شد. نمونه‌های دیسکی به قطر ۸ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر با فشار ۲۵۰ مگاپاسکال توسط پرس تک محوره شکل‌دهی و به مدت یک ساعت در دمای ۶۰۰ °C برای خروج مواد آلی پیش زینتر شدند. یک گروه از نمونه‌ها (کد CS) به روش مرسوم در دمای ۱۱۵۰ °C به مدت دو ساعت سینتر شدند و گروه دیگر برای فلش سینتر (کد FS) آماده‌سازی شدند.

برای سینتر نمونه‌ها به روش فلش ابتدا دو سطح قاعده آنها به خمیر پلاتین آغشته شده و تا دمای ۵۰۰ °C حرارت داده شد تا چسبندگی لازم برقرار و اتصال اهمی ایجاد شود. نمونه‌های خام با استفاده از نگهدارنده مخصوص از جنس آلومینا درون کوره الکتریکی قرار گرفته و از طریق دو رشته سیم پلاتین به منبع تغذیه قابل برنامه‌ریزی متصل می‌شود. شکل ۱-الف شماتیک سیستم فلش را نشان می‌دهد. مجموعه درون کوره تا دمای ۷۵۰ °C پیش‌گرم شده و به مدت یک ساعت در این دما باقی می‌ماند سپس میدان الکتریکی به میزان V/cm ۳۰۰ به نمونه اعمال می‌شود. پس از چند ثانیه در این شرایط فلش اتفاق می‌افتد. شکل ۱-ب تصویر نمونه در لحظه فلش را نشان می‌دهد.




شکل۱: (الف) نگهدارنده نمونه و سیستم فلش زینتر، (ب) لحظه فلش.

چگالی نمونه‌های زینتر شده 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 Cu Kα radiation (λ=0.15406nm) تعیین شد. ساختار سطح شکست و سطح مقطع پولیش و اچ شده با محلول نیم درصد مولی اسید کلریدریک و یک دهم درصد مولی اسید فلوریدریک ($0.5^{mol}HCl+0.1^{mol}HF$) نمونه‌های سینتر شده توسط، FE-SEM(MIRA3, Tescan بررسی شد. اندازه دانه‌های اکسید روی با استفاده از نرم افزار Image J تعیین شد. با استفاده از داده‌های میدان الکتریکی و چگالی جریان در طول فرایند فلش زینتر که توسط دستگاه ثبت می‌شود، چگالی توان (W) و دمای نمونه‌ها با استفاده از مدل تابش جسم سیاه و براساس قانون استفان-بولتزمن از رابطه (۱) که توسط راج و همکارانش [۲] پیشنهاد شده است، محاسبه شد.

$$T_S = [T_0 + \frac{w}{A\sigma}]^{1/4} \quad (۱)$$

که در آن $T_0$ دمای کوره بر حسب کلوین، W توان مصرفی بر حسب وات، $A$ سطح کل نمونه بر حسب $m^2$، σ ثابت استفان – بولتزمن و برابر با $۵/۶۷ \times ۱۰^{-۸}\ Wm^{-2}K^{-4}$ و $T_s$ دمای نمونه بر حسب کلوین است. در اینجا مقدار ضریب نشر برابر ۱ درنظر گرفته شده و از کاهش آن با افزایش دما صرفنظر شده است [۷]. منحنی E-J با استفاده از منبع تغذیه ولتاژ بالا (Keithley 2410 Digital SourceMeter) با اندازه‌گیری مقدار جریان عبوری در هر ولتاژ، رسم و ضریب غیر خطی ($\alpha$)، ولتاژ آستانه و جریان نشتی محاسبه شد [۱۵]. ارتفاع سد پتانسیل ($\Phi_b$)، چگالی‌دهنده‌ها ($N_D$)، چگالی حالات سطح ($N_S$) و عرض لایه تهی (ω) بر اساس مدل نشر ترمویونیک در ناحیه قبل شکست در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۵۰ °C اندازه‌گیری شد. طیف امپدانس الکتریکی نمونه‌ها توسط آنالایزر امپدانس (Autolab PGSTAT302N - Metrohm) در بازه فرکانسی ۰/۱ Hz تا ۱۰ MHz در دمای اتاق انجام شد. رفتار پایداری نمونه‌ها با انجام آزمون خزش جریان در اثر اعمال میدان الکتریکی در V/cm ۱۲۰ در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه بررسی شد.

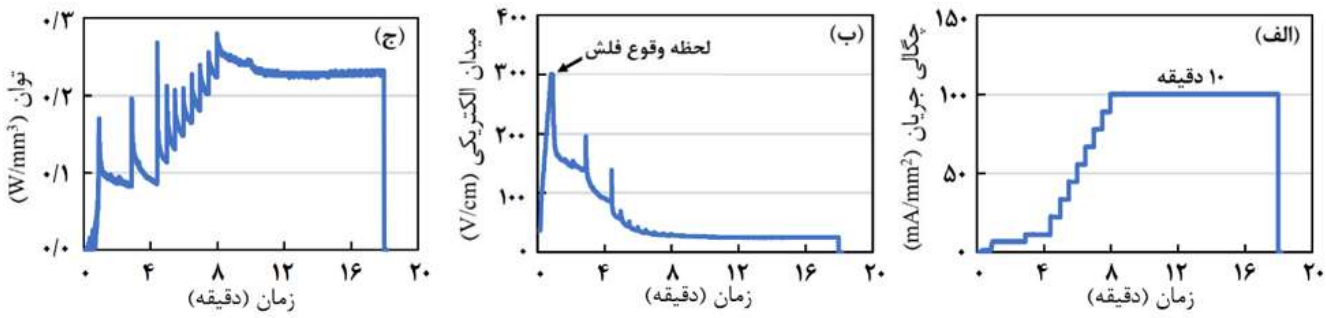
## ۳. نتایج و بحث

دمای پیش‌گرم نقش مهمی در شروع فرایند فلش دارد به گونه‌ایی که در سرامیک‌ها و مواد نیمه‌رسانا با ضریب دمایی منفی با افزایش دمای اولیه نمونه قبل از شروع فرایند فلش، تحرک اتم‌ها و یون‌ها زیاد شده و رسانایی افزایش می‌یابد. با افزایش رسانایی، ولتاژ و در نتیجه میدان الکتریکی مورد نیاز برای رخداد فلش کاهش می‌یابد [۷]. در واریستور ZnO-$Bi_2O_3$-$Sb_2O_3$ دمای پیش گرم ۷۵۰ °C بدلیل نزدیک شدن به دمای یوتکتیک ترکیب ZnO-$Bi_2O_3$ و ایجاد فاز مذاب باعث می‌شود رسانایی نمونه شدیداً افزایش یابد [۲۶]، بنابراین فلش در این دما و به محض رسیدن به میدان الکتریکی ۳۰۰ V/cm در کسری از ثانیه رخ می‌دهد. برای جلوگیری از تمرکز جریان در یک ناحیه و ذوب موضعی قطعه، افزایش جریان به صورت پلکانی انجام شد و تا بیشینه چگالی جریان $۱۰۰\ mA/mm^2$ افزایش یافت و به مدت ۱۰ دقیقه در این شرایط نگهداری شد. در این حالت چگالی نمونه‌ها به ۹۵/۶ درصد چگالی تئوری رسید. مشخصات فیزیکی نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. شکل ۲ منحنی شدت میدان الکتریکی، چگالی جریان و توان را برای نمونه فلش زینتر شده نشان می‌دهد.

**جدول۱: مشخصات فیزیکی نمونه‌ها**

| کد | شرایط زینتر | چگالی ($g/cm^3$) | چگالی نسبی (٪) | متوسط اندازه ذرات (میکرون) |
|---|---|---|---|---|
| CS | ۲ساعت در ۱۱۵۰ °C | ۵/۴۵ | ۹۷/۸ | ۸/۳ |
| FS | ۱۰ دقیقه در چگالی جریان $۱۰۰\ mA/cm^2$* | ۵/۳۲ | ۹۵/۶ | ۳/۸ |

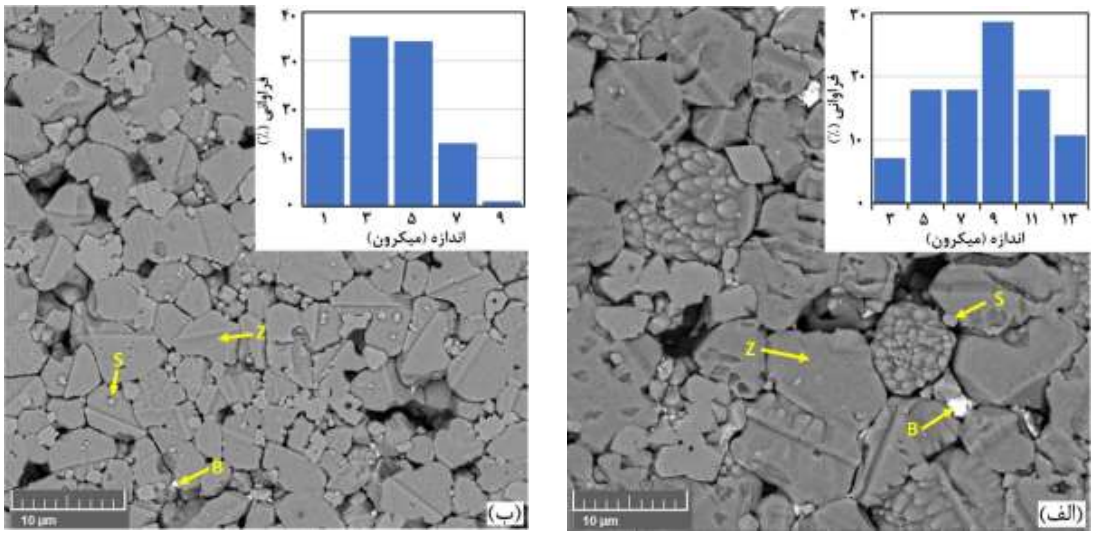
* دمای تخمینی نمونه حین فلش طبق رابطه (۱) برابر ۱۲۹۰ °C است.



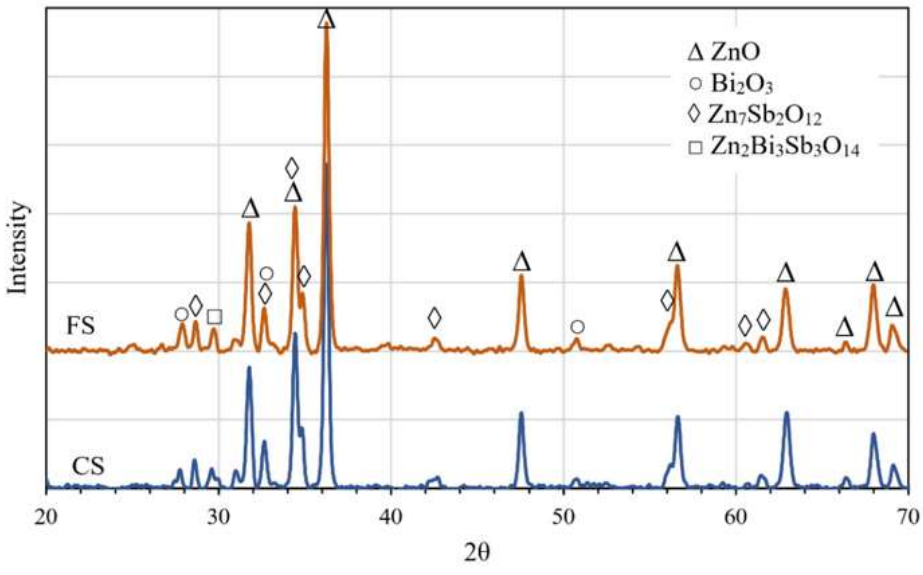

شکل ۲: منحنی‌های الکتریکی فرایند فلش، (الف) نرخ جریان، (ب) شدت میدان الکتریکی و (ج) چگالی توان بر حسب زمان.

شکل ۳ ریزساختار نمونه‌ی زینتر شده مرسوم (CS) و نمونه فلش زینتر (FS) را نشان می‌دهد. متوسط اندازه دانه‌های اکسید روی در نمونه برابر ۸/۳ میکرون و در نمونه FS ۳/۸ میکرون است. در فلش زینتر بدلیل کوتاه بودن زمان زینتر رشد دانه‌ها محدود شده و ساختاری ریزدانه بدست می‌آید و این شاخص‌ترین تفاوت بین دو ساختار است. تخلخل‌های به دام افتاده در بین دانه‌های اکسید روی حاکی از رشد نسبی دانه‌ها در حین هر دو فرایند است که منجر به جدایش حفره - مرزدانه شده است.

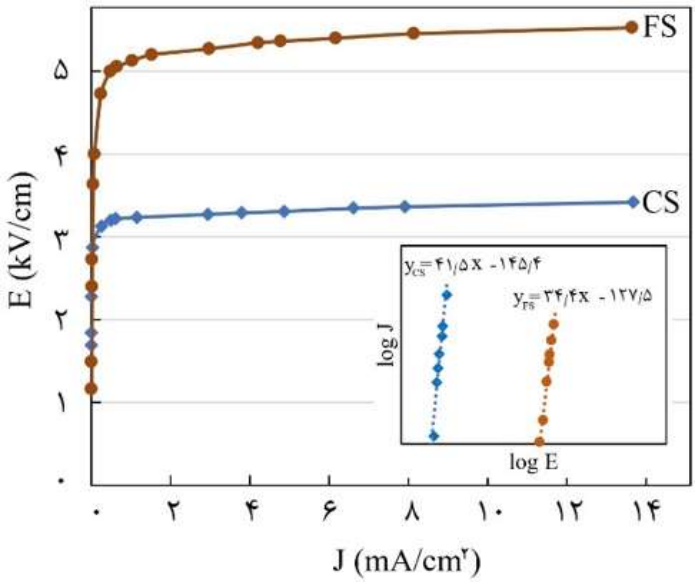
شکل ۴ نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی CS و نمونه‌ی FS را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه دانه‌های اکسید روی، اسپینل و فاز غنی از بیسموت، فازهای اصلی ترکیب می‌باشند. همچنین، مقادیر جزئی از فازهای پیروکلر در هر دو نمونه وجود دارد. فاز پیروکلر هیچ نقشی در رفتار غیراهمی وریستورهای اکسید روی ندارد و حتی حضور آن باعث کاهش ولتاژ شکست می‌شود [۲۷].




**شکل ۳: تصویر ریزساختار نمونه‌ها و توزیع اندازه دانه‌های اکسید روی: (الف) نمونه زینتر شده مرسوم(CS) در ۱۱۵۰°C و (ب) نمونه فلش زینتر (FS). Z: اکسید روی، B: اکسید بیسموت، S: اسپینل.**




**شکل ۴: پراش پرتو ایکس نمونه‌های نمونه‌ی زینتر مرسوم (CS) و نمونه‌ی فلش زینتر (FS).**




**شکل ۵: منحنی تغییرات میدان – چگالی جریان (E-J) و شیب خط در محدوده بعد از ولتاژ آستانه با استفاده از مدل نشر ترمیونی، ارتفاع سد پتانسیل مطابق رابطه (۲) اندازه‌گیری شد.**

**جدول۲: مقادیر پارامترهای الکتریکی نمونه زینتر مرسوم(CS) و نمونه‌ی فلش زینتر (FS)**

| کد | ولتاژ آستانه $E_b$(V/cm) | جریان نشتی $J_L$(μA/cm²) | ضریب غیر خطی α | ارتفاع سد پتانسیل $\Phi_B$ (eV) | عرض لایه تهی ω (nm) | چگالی‌دهنده $N_D$ (×10¹⁸/cm³) | چگالی حالات سطحی $N_S$ (×10¹²/cm²) | مقاومت دانه $R_g$ (Ω) | مقاومت مرزدانه $R_{gb}$ (×10⁹ Ω) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CS | ۳۲۲۴ | ۱۲ | ۴۱٫۵ | ۰٫۵۱ | ۱۱٫۴ | ۴٫۶۵ | ۶٫۰۳ | ۲۲۵ | ۸٫۴۶ |
| FS | ۵۱۱۶ | ۱۰۳ | ۳۴٫۴ | ۰٫۳۳ | ۱۶٫۲ | ۱٫۴۷ | ۳٫۱۲ | ۱۴۵۲ | ۲٫۱۷ |

مشخصات الکتریکی نمونه‌ها با رسم منحنی E-J اندازه‌گیری شد (شکل۵). مقادیر ضریب غیر خطی (α)، میدان آستانه ($E_b$) و جریان نشتی ($J_L$) در جدول ۲ مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای سینتر در نمونه FS نسبت به نمونه CS چگالی جریان را افزایش می‌دهد و در نتیجه جریان نشتی افزایش می‌یابد. مقدار میدان الکتریکی آستانه نمونه CS، ۳۲۲۴ V/cm است و در نمونه FS، ۵۱۱۶ V/cm می‌باشد. از آن جایی‌که، ولتاژ شکست وریستور به ساختار و تعداد مرزهای فعال بین دو الکترود بستگی دارد، بنابراین اندازه دانه کوچک‌تر منجر به میدان الکتریکی آستانه بالاتر می‌شود [۲۸] که این موضوع با نتایج متوسط اندازه ذرات در هر دو نمونه تطابق دارد. با استفاده از مدل گسیل گرمایونی، ارتفاع سد پتانسیل از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۲۹].

$$J = AT^2\exp[\frac{\beta E^{1/2} - \Phi_B}{kT}] \quad (۲)$$

که در آن A ثابت ریچاردسون معادل ($A = 4\rho emk^2/h^3$) است که برای اکسیدروی $A/K^2.cm^2$ ۳۲ در نظر گرفته می‌شود. $k$ ثابت بولتزمن، $\Phi_B$ ارتفاع سد پتانسیل و $\beta$ ثابت مرتبط با عرض لایه تهی است که از رابطه (۳) بدست می‌آید [۳۰].

$$\beta \propto \frac{1}{\gamma\omega} \rightarrow \beta = \left[\left(\frac{1}{\gamma\omega}\right)\left(\frac{2e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)\right]^{1/2} \quad (۳)$$

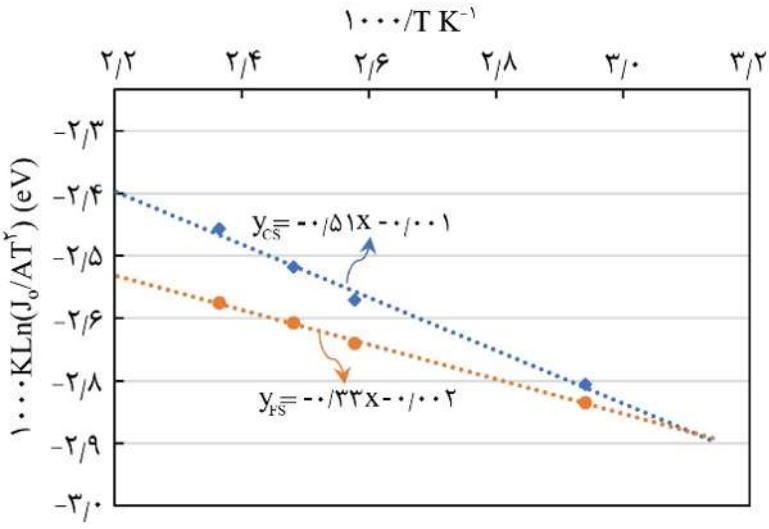
که در آن γ تعداد دانه اکسید روی در واحد طول، $e$ بار الکترون، $\varepsilon_0$ ثابت دی‌الکتریک خلاء، $\varepsilon_r$ ثابت دی‌الکتریک نسبی (ε_r=۸/۵) و ω عرض لایه تهی است. تغییرات جریان بر حسب دما برای هر نمونه اندازه‌گیری و با تعیین معادله خط راست مقدار سد پتانسیل ($\Phi_B$) از شیب خط بدست آمد (شکل ۶) [۳۱]. با استفاده از روابط (۴) و (۵) چگالی دهنده ($N_D$) و چگالی حالات سطح محاسبه شد:

$$\omega^2 = \frac{2\Phi_B\varepsilon_r\varepsilon_0}{e^2N_D} \quad (۴)$$

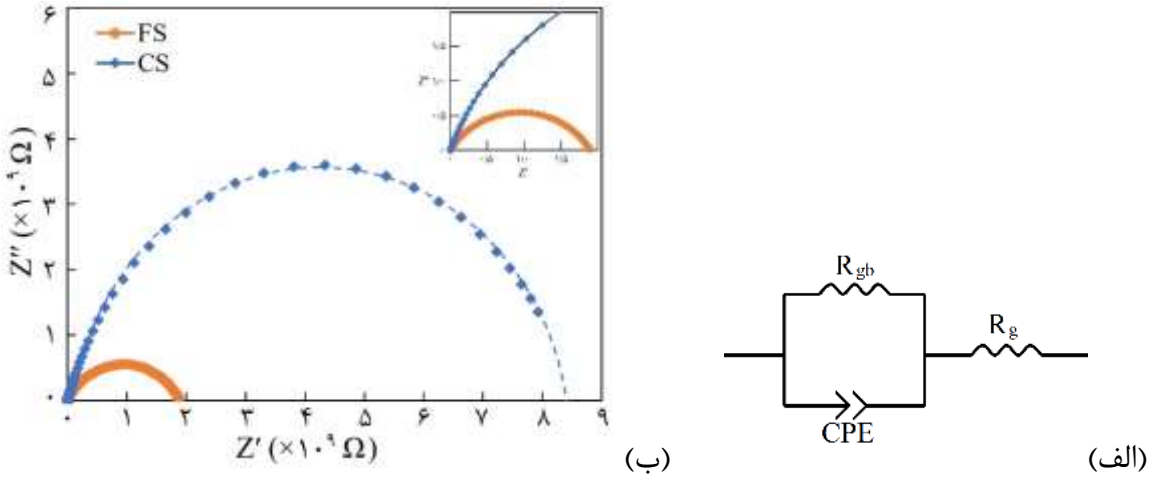
$$N_S = N_D\omega \quad (۵)$$

نتایج حاصل در جدول ۲ آمده است. همانطور که ملاحظه می‌شود ضریب غیرخطی و ارتفاع سد پتانسیل در نمونه FS کمتر از CS است. دلیل این امر را می‌توان به مقدار چگالی‌دهنده‌ها و چگالی حالات سطحی در فصل مشترک دانه اکسید روی و مرزدانه عایق نسبت داد زیرا طبق مدل معرفی شده توسط گوپتا [۳۲] غلظت یون‌ها با نفوذ از درون دانه اکسیدروی و یا فاز مذاب عایق به فصل مشترک عامل اصلی در تعیین مشخصه‌های الکتریکی وریستور است. در نمونه‌ی فلش زینتر بدلیل کوتاه بودن زمان زینتر چگالی یون‌ها کمتر از نمونه‌ی زینتر شده مرسوم (CS) است.

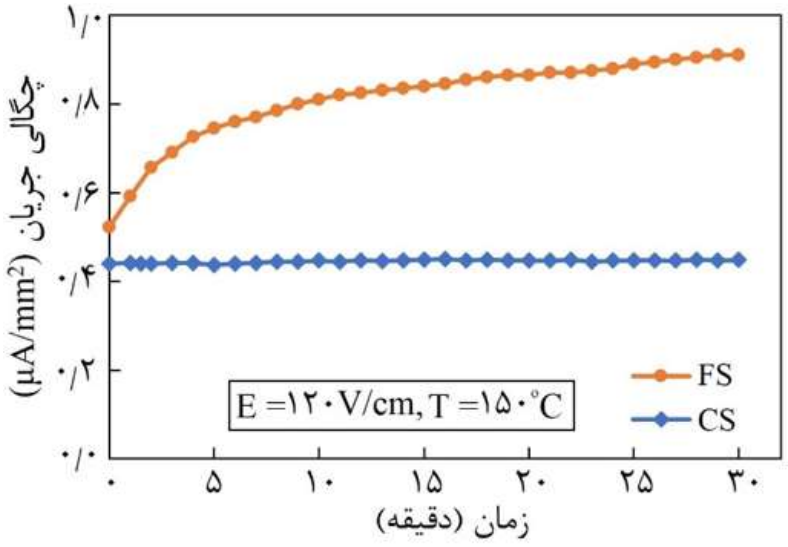
امپدانس الکتروشیمیایی یک روش مفید برای تعیین رسانایی دانه و مرزدانه است. در سرامیک وریستور با تعیین مدار معادل (شکل ۷-الف) و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Z-View و رسم منحنی $Z''-Z'$ می‌توان تغییرات مقاومت دانه ($R_g$) و مرزدانه ($R_{gb}$) را بررسی کرد [۳۳]. همانطور که در شکل ۷-ب مشاهده می‌شود مقاومت مرزدانه در نمونه‌ی FS به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از نمونه‌ی CS است و به این معنی است که مقداری از عناصر در فاز مذاب بیسموت حل شده است و بدلیل کوتاه بودن زمان امکان نفوذ از درون حجم ماده به مرز فراهم نشده است. در نمونه‌ی CS نفوذ یون‌ها از درون دانه اکسید روی و فاز عایق به طرف فصل مشترک باعث می‌شود از یک‌سو هدایت الکتریکی دانه‌های ZnO افزایش یابد و از طرف دیگر مقدار آن در مرزدانه افزایش یابد به همین دلیل مقاومت دانه اکسید روی نیز کاهش پیدا کرده است. برای اندازه دانه‌های




شکل ۶: منحنی تغییرات جریان بر حسب دما. (شیب خط معادل ارتفاع سد پتانسیل است)




شکل ۷: (الف) مدار معادل وریستور، (ب) منحنی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها.




شکل ۸: تغییرات خزش جریان نسبت به زمان در میدان الکتریکی ۱۲۰ V/cm و دمای ۱۵۰°C.

بزرگ، بخش عمده دانه‌ها رسانا باقی می‌مانند. پابتیستا و همکاران با انجام آزمایش‌هایی به این نتیجه رسیدند که اندازه دانه می‌تواند بر مقاومت حجمی دانه‌های ZnO با مدل اکسیداسیون سطحی تأثیر بگذارد، مشروط بر اینکه عیب اصلی دهنده، بین‌نشینی روی باشد تا جای خالی اکسیژن [۲۳]. مقادیر مقاومت دانه ($R_g$) و مقاومت مرزدانه ($R_{gb}$) در جدول ۲ آمده است.

برای ارزیابی میزان پایداری واریستور پدیده خزش جریان مورد بررسی قرار گرفت. این پدیده نشان می‌دهد که اثر توامان دما و میدان چه تاثیری بر نرخ افزایش جریان دارد [۳۴]. برای مقایسه مقدار نشت جریان، نمونه‌ها تا دمای ۱۵۰ °C در حمام روغن گرم شدند و سپس میدان الکتریکی مستقیم ($E_{DC}$) V/ ۱۲۰ cm اعمال و جریان الکتریکی عبوری تحت این شرایط در زمان‌های مختلف تا ۱۸۰۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. شکل ۸ نشت جریان را در میدان الکتریکی ۱۲۰ V/cm و دمای ۱۵۰ °C نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود نشت جریان در نمونه‌ی فلش زینتر بیشتر از نمونه‌ی زینتر شده معمولی است. دلیل این امر را می‌توان به مشخصات الکتریکی مرزدانه بخصوص ارتفاع سد پتانسیل نسبت داد. کم بودن ارتفاع سد باعث می‌شود در شروع اعمال میدان الکتریکی نشت جریان زیادی اتفاق بیافتد اما با گذشت زمان روند افزایش جریان کاهش می‌یابد. تغییرات خزش جریان در نمونه‌ی CS تقریباً ثابت است و نشان دهنده پایداری واریستور است.

## ۴. نتیجه‌گیری

مقایسه خواص ساختاری و الکتریکی واریستورهای ساخته شده به روش مرسوم و فلش زینتر نشان می‌دهد اگر چه فناوری جدید فلش زینتر تا رسیدن به شرایط مطلوب فاصله دارد اما علاوه بر داشتن مزایای منحصر به فرد خود از جمله زمان و مصرف انرژی بسیار کم می‌تواند نتایج قابل قبولی را ارائه کند. تعیین شرایط بهینه از جمله دمای مناسب پیش‌گرم و مقدار شدت میدان الکتریکی برای شروع فرایند فلش زینتر ضروری است. با افزایش دما میدان لازم برای آغاز فلش کاهش می‌یابد و برای ترکیب واریستور زمانی این کاهش قابل ملاحظه است که مقداری فاز مذاب در ترکیب ایجاد شود. کمترین دمایی که در آن فاز مذاب ایجاد می‌شود دمای یوتکتیک ترکیب دوتایی $ZnO\text{-}Bi_2O_3$ که حدود ۷۵۰ °C می‌باشد. در این شرایط در میدان الکتریکی ۳۰۰ V/cm با حداقل زمان نهفتگی فلش اتفاق می‌افتد. بررسی فازی نشان می‌دهد در روش فلش زینتر هم نوع فازها شبیه نمونه زینتر شده به روش مرسوم است و اندازه ذرات ساختار نهایی حدود یک سوم کمتر از نمونه CS است. رفتار غیر خطی نیز در نمونه‌های FS مشاهده می‌شود هرچند خواص الکتریکی کمتر از نمونه CS است. مقایسه مقادیر چگالی یون‌ها در فصل مشترک دانه اکسید روی و فاز عایق نشان می‌دهد زمان عامل تعیین‌کننده در مقدار آن‌هاست. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی و مقادیر مقاومت دانه و مرزدانه نیز این مطلب را تایید می‌کند. پایداری واریستور بستگی مستقیم به ارتفاع سد پتانسیل دارد و خزش جریان با افزایش ارتفاع سد کاهش می‌یابد.

## 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.

## References

[1] Cologna M, Francis JS, Raj R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. Journal of the European Ceramic Society. 2011;31(15):2827-37.
[2] Raj R. Joule heating during flash-sintering. Journal of the European Ceramic Society. 2012;32(10):2293-301.
[3] Zhang Y, Nie J, Chan JM, Luo J. Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO. Acta Materialia. 2017;125:465-75.
[4] Look DC. Doping and defects in ZnO. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Elsevier; 2006. p. 21-42.
[5] Nie J, Zhang Y, Chan JM, Jiang S, Huang R, Luo J. Two-step flash sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth. Scripta Materialia. 2017;141:6-9.
[6] Peng P, Deng Y, Niu J, Shi L, Mei Y, Du S, et al. Fabrication and electrical characteristics of flash-sintered SiO2-doped ZnO-Bi2O3-MnO2 varistors. Journal of Advanced Ceramics. 2020;9(6):683-92.
[7] Mei Y, Pandey S, Long W, Liu J, Zhong S, Zhang L, 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):1330-7.
[8] Cui B, Niu J, Peng P, Shi L, Du S, Liu J, et al. Flash sintering preparation and electrical properties of ZnO–Bi2O3-M (M= Cr2O3, MnO2 or Co2O3) varistor ceramics. Ceramics International. 2020;46(10):14913-8.
[9] Niu J, She H, Liu Z, Cheng M, Xu J, Liu 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;876:160124.
[10] Shi M, Liu J, Li J, Xu J, Jiang M, Xu D. Effects of the electric field on microstructure and electrical properties of ZnO–Bi2O3–Co2O3 varistor by flash sintering. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022;33(22):17900-11.
[11] Wu A, Zhu Z, Wang X, Yan N, Zhou H, Huang R, et al. High-performance ZnO varistor ceramics prepared by arc-induced flash sintering with low energy consumption at room temperature. High Voltage. 2022;7(2):222-32.
[12] Gupta TK. Application of zinc oxide varistors. Journal of the American Ceramic Society. 1990;73(7):1817-40.
[13] Eda K. Zinc oxide varistors. IEEE Electrical Insulation Magazine. 1989;5(6):28-30.
[14] Olsson E, Dunlop G, Österlund R. Development of functional microstructure during sintering of a ZnO varistor material. Journal of the American Ceramic Society. 1993;76(1):65-71.
[15] Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. Japanese Journal of Applied Physics. 1971;10(6), 736.
[16] Levinson LM, Philipp HR. The physics of metal oxide varistors. Journal of Applied Physics. 1975;46(3):1332-41.
[17] Kim ED, Kim CH, Oh MH. Role and effect of Co2O3 additive on the upturn characteristics of ZnO varistors. Journal of applied physics. 1985;58(8):3231-5.
[18] Onreabroy W, Sirikulrat N. Effects of cobalt doping on nonlinearity of zinc oxide. Materials Science and Engineering: B. 2006;130(1-3):108-13.
[19] Pillai SC, Kelly JM, McCormack DE, Ramesh R. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices. Journal of Materials Chemistry. 2008;18(33):3926-32.
[20] Han J, Mantas P, Senos A. Grain growth in Mn-doped ZnO. Journal of the European Ceramic Society. 2000;20(16):2753-8.
[21] Liu J, He J, Hu J, Long W. The dependence of sintering temperature on Schottky barrier and bulk electron traps of ZnO varistors. Science China Technological Sciences. 2011;54(2):375-8.
[22] Chen G-h, Li J-l, Chen X, Kang X-l, Yuan C-l. Sintering temperature dependence of varistor properties and impedance spectroscopy behavior in ZnO based varistor ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015;26(4):2389-96.
[23] Baptista J, Mantas P. High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors. Journal of electroceramics. 2000;4(1):215-24.
[24] Cologna M, Rashkova B, Raj R. Flash sintering of nanograin zirconia in< 5 s at 850 °C. Journal of the American Ceramic Society. 2010;93(11):3556-9.
[25] Phuah XL, Wang H, Charalambous H, Jha SK, Tsakalakos T, Zhang X, et al. Comparison of the grain growth behavior and defect structures of flash sintered ZnO with and without controlled current ramp. Scripta Materialia. 2019;162:251-5.
[26] Zhang Y, Jung J-I, Luo J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi2O3 under direct currents. Acta Materialia. 2015;94:87-100.
[27] Kayed T, Mergen A. Electrical properties of Bi1. 5ZnSb1. 5O7 pyrochlore ceramics. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. 2003;38(12):1077-81.
[28] Daneu N, Rečnik A, Bernik S. Grain growth control in Sb2O3-doped zinc oxide. Journal of the American Ceramic Society. 2003;86(8):1379-84.
[29] Dhage S, Choube V, Ravi V. Nonlinear I–V characteristics of doped SnO2. Materials Science and Engineering: B. 2004;110(2):168-71.
[30] Xu D, Cheng X, Zhao G, Yang J, Shi L. Microstructure and electrical properties of Sc2O3-doped ZnO–Bi2O3-based varistor ceramics. Ceramics International. 2011; 37(3) 701-6.
[31] Shahraki MM, Chermahini MD, Abdollahi M, Irankhah R, Mahmoudi P, Karimi A. Spark plasma sintering of SnO2 based varistors. Ceramics International. 2020;46(12):20429-36.
[32] Gupta TK, Carlson WG. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. Journal of materials science. 1985;20(10):3487-500.
[33] Cheng L, Li G, Yuan K, Meng L, Zheng L. Improvement in nonlinear properties and electrical stability of ZnO varistors with B2O3 additives by nanocoating method. Journal of the American Ceramic Society. 2012;95(3):1004-10.
[34] Eda K, Iga A, Matsuoka M. Current creep in nonohmic ZnO ceramics. Japanese Journal of Applied Physics. 1979;18(5):997.