

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marina N. Vuković

**DOBIJANJE CINK-OKSIDNIH
VARISTORA SA SUBMIKRONSKOM
VELIČINOM ZRNA I IZRAZITO VISOKIM
POLJEM PROBOJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marina N. Vuković

**PREPARATION OF ZINC OXIDE
VARISTORS WITH SUBMICRONIC
GRAIN SIZE AND ULTRA-HIGH
BREAKDOWN FIELD**

doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Mentori:

1. **dr Goran Branković**, naučni savetnik
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu
2. **dr Dejan Poleti**, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

1. **dr Zorica Branković**, naučni savetnik
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu
2. **dr Aleksandra Dapčević**, docent
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Dobijanje cink-oksidnih varistora sa submikronskom veličinom zrna i izrazito visokim poljem proboja“ urađena je u okviru projekta 45007 „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na Odseku za nauku o materijalima Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu.

Izražavam veliku zahvalnost mentoru i rukovodiocu projekta, dr Goranu Brankoviću, na značajnoj podršci i pomoći u toku eksperimenata i smernicama prilikom izrade disertacije.

Takođe duboku zahvalnost dugujem mentoru, prof. dr Dejanu Poletiju, na velikom interesovanju i uvek brzom i efikasnoj pomoći koja mi je pružena tokom rada na ovoj temi.

Zahvaljujem se dr Zorici Branković na svim praktičnim i preciznim savetima.

Hvala saradnicima dr Aleksandri Dapčević i dr Zorici Marinković Stanojević na uloženom naporu i stručno-tehničkoj pomoći.

Izražavam zahvalnost dr Tatjani Novaković na pomoći u sprovođenju BET analiza prahova.

Posebno ističem da su ova istraživanja potpomognuta od strane Instituta „Jožef Stefan“ i dr Aleksandra Rečnika, preko karakterizacije prahova transmissionom elektronskom mikroskopijom.

Beograd, 2017

Marina Vuković

DOBIJANJE CINK-OKSIDNIH VARISTORA SA SUBMIKRONSKOM VELIČINOM ZRNA I IZRAZITO VISOKIM POLJEM PROBOJA

Izvod

Cink-oksidni varistori sa izrazito visokim poljem proboja potrebni su u savremenim tehnologijama, gde je poželjno da prenaponska zaštita bude što manjih dimenzija, a istovremeno i električno funkcionalna.

U ovoj doktorskoj disertaciji za postizanje visokog polja proboja primenjena su dva smera: dobijanje varistora iz pojedinačno sintetisanih nanodimenzionalnih prekursora (Co/Mn-dopiranog ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃), kao i metoda uvođenja Bi₂O₃ i Sb₂O₃ aditiva u već sintetisani Co/Mn-dopirani ZnO preko rastvora odgovarajućih soli.

U pristupu sa pojedinačno sintetisanim prekursorima prvo je ispitivan uticaj udela aditiva na karakteristike varistora. Utvrđeno je da je optimalni početni sastav varistorske smeše 70 mas. % Co/Mn-dopiranog ZnO, 25 mas. % Bi₂O₃ i 5 mas. % Sb₂O₃. Zatim su sprovedeni eksperimenti radi utvrđivanja najpogodnije temperature sinterovanja, koja je iznosila samo 770 °C. Ovako dobijen varistor imao je izrazito dobre karakteristike: polje proboja od 3200 V mm⁻¹, što je najveća vrednost do sada zabeležena u literaturi, visoke koeficijente nelinearnosti od 71 i 51, struju curenja od 7,7 μA cm⁻², koja se može smatrati niskom za varistor sa izrazito visokim poljem proboja, a takođe uniformnu mikrostrukturu sa srednjom vrednošću veličine zrna od 0,73 μm i gustinom od 97 %. Potvrđena je pretpostavka da povećan sadržaj aditiva doprinosi povećanju udela električno aktivnih granica zrna, a dodatno ima ulogu u snižavanju temperature sinterovanja, što dovodi do smanjenja veličine zrna ZnO. Oba efekta istovremeno su zaslužna za postizanje jako visokog polja proboja.

U metodama sa dodavanjem aditiva preko rastvora odgovarajućih soli zadržan je početni udeo prekursora koji se pokazao optimalnim u prethodnom pristupu. Ovde je najpre ispitivan uticaj ultrazvuka kao metode aktivacije varistorske smeše, što do sada nije nikada primenjivano. Utvrđeno je da ova nova metoda aktivacije daje značajan doprinos povećanju polja proboja, čak do nekoliko stotina V mm⁻¹, u odnosu na varistore napravljene od neaktivirane smeše. Najveći nedostatak ovih varistora bila je nehomogena mikrostruktura i nedovoljna gustina, koja je, bez obzira na temperaturu sinterovanja, uvek

iznosila ispod 90 %. Radi poboljšanja gustine osnovna varistorska smeša podvrgnuta je dodatnoj mehaničkoj aktivaciji. Ovaj tip aktivacije je energetski efikasniji u odnosu na ultrazvučnu aktivaciju, pa je efekat bio povećanje gustine na 90 %, uz istovremeno primetno smanjenje veličine zrna na 0,58 μm i povećanje polja proboja na 3400 V mm^{-1} pri temperaturi sinterovanja od 850 $^{\circ}\text{C}$. Istovremeno, aglomeracija prekusorske smeše u mlinu uzrokovala je anomaliju strujno-naponske varistorske karakteristike, odnosno pojavu dvostrukih neomskih oblasti. Za razbijanje aglomerata koji se formiraju tokom mehaničke aktivacije upotrebljen je amonijum-karbonat kao disperziono sredstvo, u obliku vodenog rastvora dodatog u varistorsku smešu prahova pre tretmana u mlinu. Amonijum-karbonat u funkciji dispergovanja praha nije do sada korišćen u postupcima mlevenja prahova, pa tako nije ni ispitivan njegov uticaj na sinterovanje varistorskih smeša. Ustanovljen je značajan napredak u smanjenju stepena aglomeracije tretiranog praha, što je povećalo reaktivnost na sinterovanje. Kao posledica toga, varistor dobijen na 850 $^{\circ}\text{C}$ imao je veličinu zrna od 0,90 μm i polje proboja od 2050 V mm^{-1} , pri čemu je gustina iznosila 95 %. Primećeno je i poboljšanje po pitanju anomalije strujno-naponske karakteristike, koje ipak nije bilo potpuno. Na vlažno mlevenom prahu primenjena je i ultrazvučna aktivacija uz naknadni dodatak različitih koncentracija amonijum-karbonata. Na ovaj način dobijen je varistor sa odličnim karakteristikama: izrazito visokim poljem proboja od 3420 V mm^{-1} , koeficijentima nelinearnosti od 28 i 51 i prihvatljivom vrednošću struje curenja od 40 $\mu\text{A cm}^{-2}$, uz gustinu od 94 % i srednju vrednost veličine zrna od samo 0,45 μm . Optimalna temperatura sinterovanja bila je 850 $^{\circ}\text{C}$, a odgovarajući udeo naknadno dodatog amonijum-karbonata iznosio je 4 %. Anomalija strujno-naponske karakteristike bila je u potpunosti izbegnuta.

Oba primenjena postupka dala su za rezultat varistore sa izrazito visokim poljem proboja, dobrim vrednostima ostalih električnih parametara, submikronskom veličinom zrna i gustinom iznad 90 %, uz korišćenje relativno jednostavnih metoda procesiranja.

Ključne reči: cink-oksidni varistori, polje proboja, submikronska veličina zrna, nanodimenzionalni prekursori, ultrazvučna aktivacija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 661.847.2:666.652

PREPARATION OF ZINC OXIDE VARISTORS WITH SUBMICRONIC GRAIN SIZE AND ULTRA-HIGH BREAKDOWN FIELD

Abstract

Zinc oxide varistors with ultra-high breakdown field are necessary for applications in modern technologies, where the overvoltage protection should be simultaneously as small as possible and electrically functional.

Preparation of ultra-high breakdown field varistors, that was presented in this work, included two routes: preparation of varistors *via* separately synthesized nanoprecursors (Co/Mn-doped ZnO, Bi₂O₃ and Sb₂O₃), and also by the addition of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ additives through the solutions of appropriate salts.

Regarding preparation of varistors *via* separately synthesized nanoprecursors, the first investigation was about the influence of amounts of additives on the varistors characteristics. The starting composition of 70 mass % of Co/Mn-doped ZnO, 25 mass % of Bi₂O₃ and 5 mass % of Sb₂O₃ was established as optimal. Consecutive experiments referred to the optimization of the sintering temperature, where the best results were achieved at 770 °C. Varistor obtained under these conditions had excellent characteristics: extremely high breakdown field of 3200 V mm⁻¹, which is the highest value ever published, high nonlinearity coefficients of 71 and 51, leakage current of 7.7 μA cm⁻², that can be considered as low in the case of ultra-high breakdown varistors, and uniform microstructure with the mean grain size of 0.73 μm and 97 % density. The presumption that the increased amount of additives is desirable for increasing the quotient of electrically active grain boundaries was confirmed. This approach also provided the possibility for lowering the sintering temperature, which resulted by decreasing of the grain size. Together, these two benefits led to the increased value of the breakdown field.

The optimized starting composition from previous route was kept for preparation of varistors by the addition of additives through the solution of appropriate salts. A novel method, *i.e.* ultrasonic activation of varistor mixture, and its effect on varistors properties were examined. This method resulted in significant increase of the breakdown field values, even several hundreds V mm⁻¹, compared to the varistors obtained without such activation. The main shortcoming of ultrasonically activated varistors was poor density

not reaching 90 % regardless on the sintering temperature. With intention to improve density, the basic varistor mixture was subjected to mechanical activation. Mechanical activation is energetically superior to ultrasonic activation. Utilisation of this process increased density to 90 %, decreased mean grain size to 0.58 μm and increased breakdown field to 3400 V mm^{-1} , when sintering temperature was 850 $^{\circ}\text{C}$. At the same time, the agglomeration of varistor powder mixture caused deformation of voltage-current characteristics, that was manifested as phenomenon of double non-ohmic characteristics. The next experimental step included application of ammonium carbonate water solution as dispersant, with the aim to avoid very high level of agglomeration during milling. Ammonium carbonate as dispersant was never used during powders milling, therefore the investigation of its influence on varistor properties was not conducted before. A significant improvement in lowering the powder agglomeration level was noticed increasing the sintering reactivity of varistors mixture. As a consequence, varistors sintered at 850 $^{\circ}\text{C}$ had a mean grain size of 0.90 μm , breakdown field of 2050 V mm^{-1} and 95 % density. However, the improvement of deformed voltage-current characteristics was only partial. Powder milled with ammonium carbonate was further subjected to ultrasonic activation, with subsequent addition of various amounts of this dispersant. In this way, varistors with excellent characteristics were obtained: ultra-high breakdown field of 3420 V mm^{-1} , nonlinearity coefficients of 28 and 51, acceptable leakage current of 40 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 94 % density and mean grain size of only 0.45 μm . Optimal sintering temperature was 850 $^{\circ}\text{C}$ and appropriate amount of ammonium carbonate was 4 %. Deformation of voltage-current characteristics was completely avoided.

Both examined routes resulted in varistors having extremely high values of breakdown field, satisfactory values for other relevant electrical parameters, submicronic grain size and density above 90 %, while using relatively simple processing procedures.

Keywords: zinc oxide varistors, breakdown field, submicronic grain size, nanodimensioned precursors, ultrasonic activation

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Materials Engineering

UDC number: 661.847.2:666.652

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	3
1.1. Osnove i mehanizam funkcionisanja: strujno-naponska karakteristika varistora.....	3
1.2. Tipovi varistora – materijali, mikrostruktura i faze.....	10
1.2.1. Silicijum-karbidni varistori.....	10
1.2.2. Varistori od materijala pseudo-perovskitne i perovskitne strukture....	12
1.2.3. Titan-dioksidni varistori.....	15
1.2.4. Kalaj-dioksidni varistori.....	16
1.2.5. Cink-oksidi varistori.....	20
1.3. Cink-oksidi varistori sa značajno visokim poljem proboja.....	26
1.3.1. Sinteze prekursora.....	27
1.3.2. Savremeni načini sinterovanja sa ciljem smanjenja veličine zrna.....	29
2. EKSPERIMENTALNI DEO	36
2.1. Sinteza cink-oksida.....	36
2.2. Sinteza bizmut(III)-oksida.....	36
2.3. Sinteza antimon(III)-oksida.....	37
2.4. Pravljenje i aktivacija varistorskih smeša.....	39
2.5. Sinterovanje.....	41
2.6. Karakterizacija.....	41
3. REZULTATI I DISKUSIJA	45
3.1. Varistori dobijeni iz pojedinačno sintetisanih prekursora.....	45
3.1.1. Priprema prekursora.....	45
3.1.1.1. Cink-oksidi.....	45
3.1.1.2. Bizmut(III)-oksidi.....	47
3.1.1.3. Antimon(III)-oksidi.....	48
3.1.2. Optimizacija udela aditiva.....	58
3.1.3. Optimizacija temperature sinterovanja.....	62
3.2. Varistori dobijeni dodavanjem aditiva iz rastvora odgovarajućih soli.....	67
3.2.1. Priprema varistorskih smeša.....	67

3.2.1.1. Uticaj ultrazvučne aktivacije.....	67
3.2.1.2. Uticaj mehaničke aktivacije i dodatka amonijum-karbonata kao disperzanta.....	70
3.2.2. Analiza varistora.....	77
3.2.2.1. Uticaj ultrazvučne aktivacije.....	77
3.2.2.2. Uticaj mehaničke aktivacije.....	87
3.2.2.3. Uticaj dodatka amonijum-karbonata.....	92
4. ZAKLJUČAK.....	105
5. LITERATURA.....	108

UVOD

Varistori su elektronske komponente koje imaju funkciju zaštite uređaja ili delova električnog kola od kratkotrajnih prenaponskih udara. Svoju funkcionalnost ostvaruju zahvaljujući specifičnim električnim osobinama. Naime, kada radni napon električnog kola prekorači određenu vrednost, inače otporni varistor postaje provodan, odnosno njegova strujno-naponska karakteristika više se ne pokorava Omovom zakonu, već postaje nelinearna. Varistor, koji je paralelno vezan sa delom koji treba zaštititi, na ovaj način odvodi previsoki napon. Poreklo ovakvih električnih karakteristika potiče iz formiranja dvostrukih Šotkijevih barijera na spoju zrno/granica/zrno u sinterovanom keramičkom materijalu, pri čemu je zrno izgrađeno od n-tipa poluprovodnika, dok granica zrna spada u p-tip. Postoji više vrsta materijala koji ispoljavaju varistorske osobine, poput silicijum-karbida, SiC, titan-dioksida, TiO₂, pojedinih materijala perovskitne i pseudo-perovskitne strukture, kalaj-dioksida, SnO₂, i cink-oksida, ZnO. Od svih ovih materijala u komercijalnu upotrebu ušli su samo silicijum-karbidni i cink-oksidni varistori.

Cink-oksidni varistori spadaju u savremenije, a koriste se od sedamdesetih godina prošlog veka pa sve do danas. Oni su po strukturi višekomponentni sistemi. Glavni sastojak je cink-oksid dopiran nekim od jona elemenata poput kobalta, nikla, mangana, hroma i slično, koji doprinose provodljivosti zrna ZnO nastalih tokom sinterovanja. Osim toga, dodaju se i aditivi, najčešće bizmut(III)-oksid, Bi₂O₃, i antimon(III)-oksid, Sb₂O₃, koji ulaze u sastav intergranularne faze. Tipični postupak sinterovanja ovakve smeše obuhvatao je termički tretman na oko 1200 °C u trajanju od jednog ili dva sata, pri čemu su se dobijala zrna veličine od oko 10 μm i polja proboja od nekoliko stotina volti po milimetru debljine varistora.

Savremene tehnologije okrenute nanostrukturnim materijalima pružaju mogućnost ka unapređenju funkcionalnih osobina varistora. Najveća težnja koja se tiče ZnO varistora sastoji se u povećanju njihovog polja proboja, koje se uglavnom postiže smanjenjem dimenzija zrna. U ove svrhe najčešće se pribegava sniženju temperature sinterovanja, za šta su pogodni nanodimenzionalni prekursori zbog povećane reaktivnosti tokom sinterovanja. Povećanjem vrednosti polja proboja postigla bi se

minijaturizacija samih varistora uz zadržavanje željenih električnih osobina, kao i mogućnost zaštite visokonaponskih uređaja, što se uklapa u današnje zahteve.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije jesu ZnO varistori sa izrazito visokim poljem proboja. Najpre su sprovedene pojedinačne sinteze Co/Mn-dopiranog ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ sa težnjom ka što sitnijim česticama prahova, a konačna varistorska smeša pripremljena je ultrazvučnom homogenizacijom. Drugi pravac dobijanja varistorske mešavine prahova podrazumevao je uvođenje Bi₂O₃ i Sb₂O₃ u prethodno sintetisani Co/Mn-dopirani ZnO, i to preko rastvora njihovih soli uz dodatnu kalcinaciju. Na ovakvoj smeši ispitani su uticaji ultrazvučne i mehaničke aktivacije, kao i dodatka disperzionog sredstva pri mehaničkoj aktivaciji. Urađeni su eksperimenti optimizacije udela aditiva u skladu sa očekivanim smanjenjem veličine zrna, a zatim je ispitivan uticaj niskih temperatura sinterovanja. Objasnjen je uticaj udela aditiva, krajnjeg faznog sastava, kao i temperature sinterovanja na mikrostrukturne i električne karakteristike varistora napravljenih od pojedinačno sintetisanih prekursora. Ova saznanja poslužila su dalje za detaljno istraživanje efekata različitih vrsta aktivacije, kako na prekursorske smeše dobijene uvođenjem aditiva metodom rastvora soli, tako i na odgovarajuće varistore.

1. TEORIJSKI DEO

Još tridesetih godina prošlog veka objavljeno je otkriće novog materijala čije ponašanje u električnom kolu odstupa od Omovog zakona, tako što povećanje napona prati višestruko i nelinearno povećanje struje. Ova karakteristika bila je ključna da bi se materijal koristio kao odvodnik prenapona, odnosno prenaponska zaštita. Novi keramički materijal je nazvan „tirit“. Po sastavu je bio pretežno silicijum-karbid i patentiran je 1931. godine [McEachron, 1931]. Pronalazak tirtita predstavlja začetak moderne ere zaštite od naponskih udara. Prekretnica u ovoj oblasti bilo je otkriće da cink-oksidi dopirani zemnoalkalnim metalima, koji imaju veći jonski radijus od jona Zn^{2+} , takođe poseduje nelinearnu strujno-naponsku karakteristiku. Još tada je zaključeno da su za dobijanje neomskih električnih osobina ZnO keramike bitna dva uslova [Matsuoka i dr., 1969]:

1. da cink-oksidi mora biti dopirani;
2. da između zrna sinterovanog cink-oksida postoji izdvojena faza nekog drugog materijala.

Autor navedenog istraživanja smatra se izumiteljem ZnO varistora koji su od tada u komercijalnoj upotrebi, a izvedeni zaključci su osnova za njihovo kontinuirano usavršavanje.

1.1. Osnove i mehanizam funkcionisanja: strujno-naponska karakteristika varistora

Naziv *varistor* izveden je od izraza varijabilni rezistor, čime je istaknuta osobina da je njegova otpornost promenljiva u zavisnosti od primenjenog napona. Varistorska strujno-naponska karakteristika opisuje se izrazom:

$$I = KV^\alpha \quad (1.1)$$

gde su I – struja [A], K – konstanta proporcionalnosti, V – napon [V], α – koeficijent nelinearnosti. Potpuno analogna je i jednačina:

$$J = KE^\alpha \quad (1.2)$$

gde figurišu normirane vrednosti struje po jedinici površine i napona po jedinici debljine varistora, odnosno J – gustina struje [A cm^{-2}] i E – električno polje [V mm^{-1}].

Na grafičkom prikazu tipične varistorske električne karakteristike uočavaju se tri oblasti (slika 1.1):

(a) – *Oblast pretproboja (niskostrujna oblast)*. U oblasti niskih struja varistori prate Omov zakon, pa je zavisnost između struje i napona linearna.

(b) – *Oblast proboja (nelinearnosti)*. Ovaj opseg svojstven je varistorima i daje informacije o relevantnim električnim parametrima. Odavde se mogu odrediti:

1) E_B – polje proboja; predstavlja vrednost električnog polja na kome varistor postaje provodan. Ovaj parametar je važan za klasifikaciju varistora, i to na niskonaponske (do nekoliko V mm^{-1}) i visokonaponske (od nekoliko desetina V mm^{-1} naviše), što im dalje određuje oblast primene.

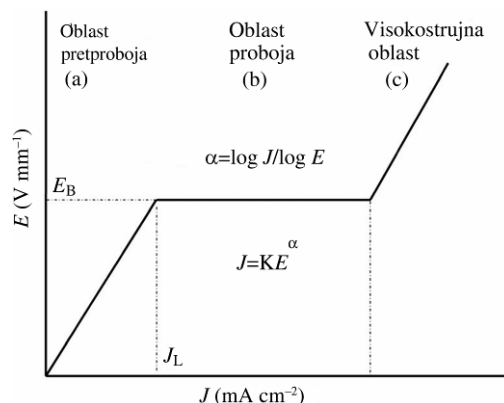
2) α – koeficijent nelinearnosti; računa se po formuli:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1.3)$$

gde su J_1 i J_2 vrednosti gustine struje, a E_1 i E_2 odgovarajuća električna polja iz oblasti strujno-naponske karakteristike. Visoka vrednost koeficijenta nelinearnosti uvek je poželjna, jer označava izraziti varistorski efekat.

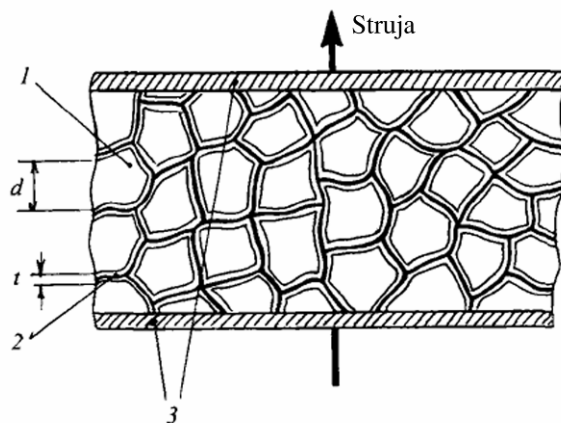
3) J_L – struja curenja; najčešće se određuje na vrednosti od $0,8E_B$. Ova struja protiče kroz varistor u periodu pre dostizanja polja proboja, indukuje Džulovu toplotu i vremenom dovodi do degradacije varistora [Hayashi i dr., 1982; Shirley i Paulson, 1979; Gupta, 1990].

(c) – *Visokostrujna oblast*. Nakon oblasti nelinearnosti ponovo važi Omov zakon.



Slika 1.1. Dijagram strujno-naponske karakteristike varistora [Pillai i dr., 2013].

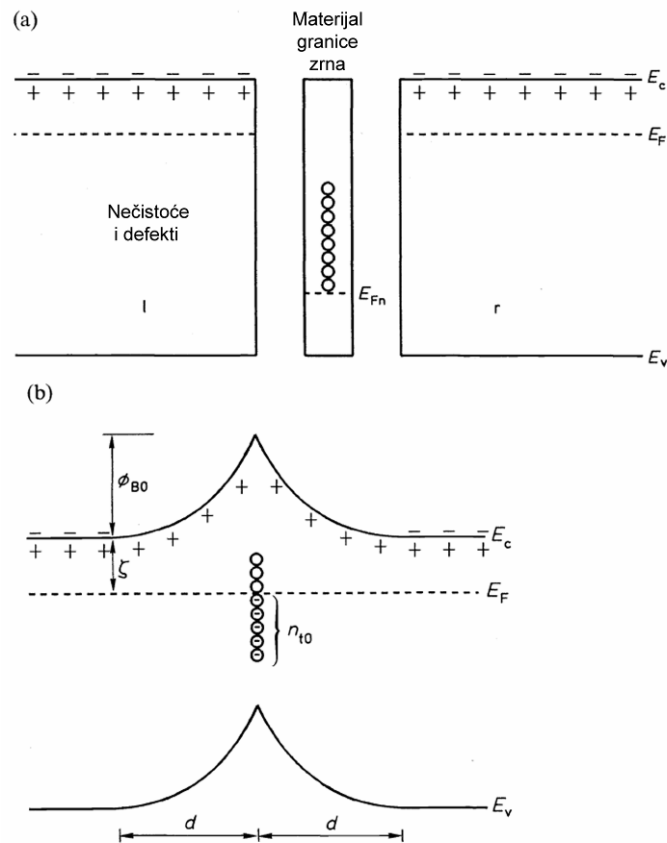
Da bi se objasnile specifične električne osobine potrebno je upoznati mikrostrukturu varistora. Dobijanje varistora podrazumeva sinterovanje kompakta koji se sastoji iz smeše prekursorskih poluprovodničkih prahova. Rezultat je keramički materijal sastavljen od provodnih zrna, najčešće od n-tipa poluprovodnika, razdvojenih električno otpornim granicama zrna koje sadrže intergranularnu fazu. Šematski prikaz karakteristične mikrostrukture predstavljen je na slici 1.2.



Slika 1.2. Mikrostruktura varistora: d) veličina zrna ZnO; t) debljina ispražnjenog sloja; 1) zrna ZnO; 2) granica zrna; 3) elektroda [Balashov i dr. 1999].

Strujno-naponska karakteristika varistora kontrolisana je postojanjem potencijalne barijere na granicama zrna. Pri tome se smatra da su zrna izgrađena od identičnog poluprovodničkog materijala. U objašnjenju koje su ponudili Pike [Pike, 1994] i Klark [Clarke, 1999] pretpostavljeno je da je i granica zrna od istog materijala,

ali da sadrži defekte i dopante, zbog čega postoji razlika u Fermijevim nivoima između zrna i granice zrna. U cilju postizanja termodinamičke ravnoteže i izjednačavanja Gibsove energije, kroz spoj zrno/granica/zrno odigrava se protok elektrona (slika 1.3). Ovaj proces traje do izjednačavanja Fermijevih nivoa u celom materijalu.



Slika 1.3. Šematski prikaz formiranja potencijalne barijere na granici zrna: a) energetski dijagram razdvojenih materijala zrna i granice zrna; b) transfer elektrona iz zrna u granicu pri spajanju materijala zrna i granice zrna i izjednačavanju Fermijevih nivoa, gde je Φ_{B0} – visina potencijalne barijere (gore), a d – debljina ispražnjenog sloja (dole) [Pike, 1994].

Elektroni putuju do granice zrna, gde bivaju zarobljeni od strane „trapping“ stanja, koja potiču od donora i defekata iz materijala granice zrna. U ravnotežnom stanju hemijska energija, koja se dobija na račun rekombinacije elektrona sa „trapping“ stanjima, jednaka je elektrostatičkoj energiji koja se utroši na transport elektrona od unutrašnjosti zrna do granice. Rezultat ove ravnoteže jeste da se rekombinovani

elektroni postavljaju u obliku sloja negativnog naelektrisanja neposredno sa strane granice zrna, ostavljajući za sobom u zrnju sloj donorskog pozitivnog naelektrisanja. Tako je na spoju između dva zrna stvoreno elektrostatičko polje sa barijerom. Zanemarujući diskretnu prirodu naelektrisanja, rešavanjem Poasonove jednačine može se iz poznate gustine naelektrisanja $\rho(x)$ na granici zrna odrediti vrednost visine potencijalne barijere:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (1.2)$$

gde je ε – relativna permitivnost, a ε_0 – permitivnost vakuuma. Naelektrisanje koje postoji na granici zrna može da se predstavi slojem zarobljenog naelektrisanja, čija je površinska gustina n_i . Iz rešenja Poasonove jednačine dobijaju se dva važna parametra:

$$1) \text{ visina potencijalne barijere: } \Phi_B(V=0) = \frac{e^2 n_i^2}{8 \varepsilon \varepsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^2}{8 e \varepsilon \varepsilon_0 n_0} \quad (1.3)$$

$$2) \text{ debljina ispražnjenog sloja: } d = \frac{Q_i}{2 n_0} \approx \left(\frac{\varepsilon \Phi_B}{n_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

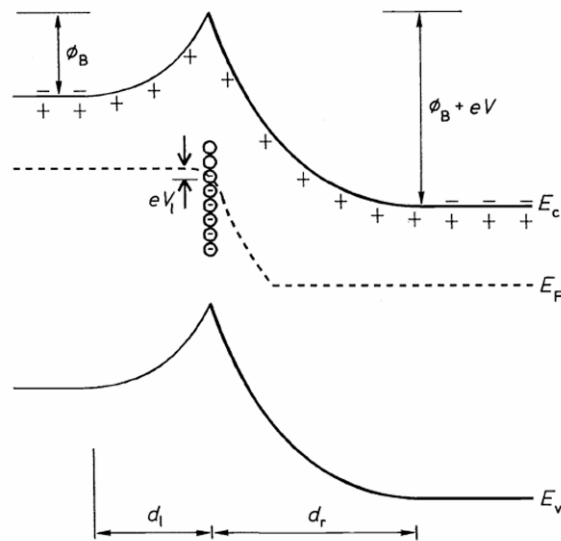
gde je n_0 – koncentracija nosilaca naelektrisanja u zrnju. Model dvostruke Šotkijeve barijere koristi se za opisivanje niskostrojne oblasti i njene zavisnosti od temperature, kao i pojedinosti vezane za oblast nelinearnosti. Međutim, ovaj jednostavni model ne može da objasni izraženu nelinearnost varistora koji inače poseduju mali napon po granici zrna, ili polje proboja sa vrednošću većom od širine zabranjene zone gradivnog materijala zrna. Zaključeno je da osnova varistorskih električnih osobina leži u tome da prenos elektrona kroz granicu zrna zavisi od primenjenog spoljašnjeg napona. Pri visokom spoljašnjem električnom polju, na granici zrna generiše se toplotna energija koju pojedini elektroni iskoriste u obliku kinetičke energije i preskaču elektrostatičku barijeru. U toku opisanog procesa menja se struktura barijere (slika 1.4).

Zrna postaju provodnija, a istovremeno visina barijere opada. U trenutku kada provodnost zrna dovoljno poraste, barijera se urušava. Zavisnost gustine struje J od primenjenog napona V aproksimira se jednačinom:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e \Phi_B(V) + \varepsilon_\zeta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (1.5)$$

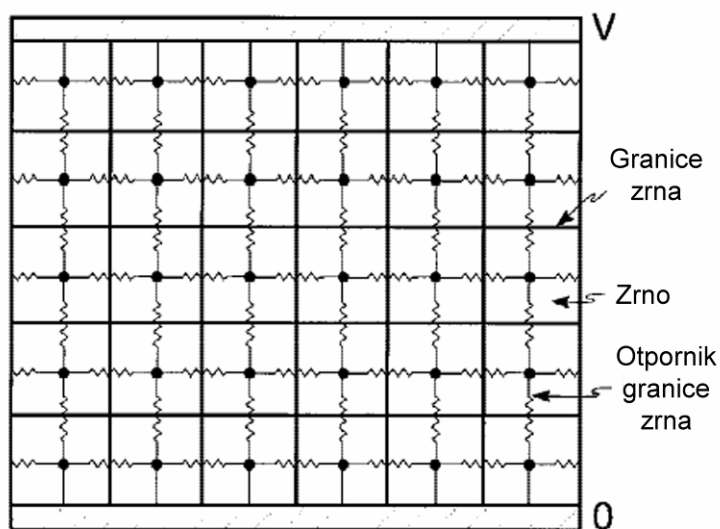
pri čemu su: A^* – Ričardsonova konstanta, T – temperatura, ϵ_ζ – Fermijev nivo susednih zrna, k – Bolcmanova konstanta. Visina barijere zavisi od primenjenog napona i raspodele energije prelaznih stanja, a može se aproksimirati u odnosu na kritičan napon V_c i izraziti formulom:

$$\Phi_B(V) = \frac{V_c}{4} \left(1 - \frac{V}{V_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$



Slika 1.4. Energetski dijagram potencijalne barijere na granici zrna prilikom primene spoljašnjeg napona, gde je eV – razlika u energijama sa leve i desne strane od granice zrna (gore), a $(d_l + d_r)$ – debljina kombinovanog ispražnjenog sloja (dole) [Pike, 1994].

Ograničenje modela dvostruke Šotkijeve barijere ogleda se u opisu transporta elektrona preko individualne granice zrna. S obzirom na to da je varistor polikristalni materijal sa puno granica zrna, potrebno je utvrditi prostornu raspodelu struje u zavisnosti od primenjenog napona. Za ovu analizu mikrostruktura varistora može da se predstavi kao polje ili mreža kvadratnih zrna sa izolacionom fazom na svakom čvoru i nelinearnim otpornikom na granici svaka dva susedna zrna (slika 1.5):



Slika 1.5. Mrežni prikaz varistora sa nelinearnim otpornicima između čvorova [Clarke, 1999].

Kada je definisana topologija mreže, uzima se u obzir empirijska $I-V$ karakteristika svakog nelinearnog rezistora sa granica zrna, prema jednačini 1.7:

$$I = V\sigma_s + V \frac{\sigma_g}{2} [1 + \tanh s(V - e\Phi_B)] \quad (1.7)$$

gde je σ_s – provodnost nelinearnog otpornika na naponima nižim od visine barijere, σ_g – provodnost zrna (obično nekoliko puta veća od provodnosti nelinearnog otpornika), s – dodatni parametar koji se koristi za usklađivanje stepena nelinearnosti $I-V$ krive. Vrednosti struja kroz mrežu zrna u zavisnosti od primenjenog napona pokoravaju se prvom Kirhofovom pravilu. Kada se računaju uslovi perodičnosti pojavljivanja granice zrna u pravcu normalnom na pravac primenjenog spoljašnjeg napona, dobija se sledeći sistem nelinearnih jednačina:

$$\sum_j I_{ij} = \sum_j (V_i - V_j) \left\{ \sigma_s + \frac{\sigma_g}{2} [1 + \tanh s(|V_i - V_j| - e\Phi_B^{ij})] \right\} \quad (1.8)$$

pri čemu i i j označavaju dva susedna čvora. Za sistem od N zrna dobija se N kuplovanih Kirhofovih jednačina, a rešenja se dobijaju numeričkim metodama. Udružene numeričke vrednosti struje i napona za svaki čvor daju sveukupnu strujno-naponsku karakteristiku varistora. Ovo modelovanje može da se proširi uključivanjem dodatnih promenljivih, kao što su zavisnost struje curenja i provodnosti

zrna od temperature, ili uticaj Džulove toplote, što predstavljeni proračun čini kompleksnijim [Clarke, 1999].

1.2. Tipovi varistora – materijali, mikrostruktura i faze

Od pronalaska varistorskih karakteristika nekoliko različitih materijala ispitivano je u svrhe zaštite od naponskih udara. U zavisnosti od vrste materijala postoje razlike u mikrostrukturi, električnim osobinama i mogućim oblastima primene.

1.2.1. Silicijum-karbidni varistori

Silicijum-karbid, SiC, je materijal čija je industrijska proizvodnja omogućena nakon patenta Ačesona iz 1892. godine [Acheson, 1892], a bila je rezultat potrebe za abrazivnim sredstvima. U međuvremenu su pronađene i mnoge druge primene ovog jedinjenja [Wesch, 1996]. Princip industrijske proizvodnje zasnivao se na zagrevanju smeše silicijum-dioksida (kvarcnog peska) i komercijalno dostupnog koksa, pri čemu se u sintetisani SiC ugrađivalo 0,005 – 0,015 mas. % azota iz atmosfere. Ovako je dobijen n-tip poluprovodnika, koji nije bio pogodan za pravljenje varistora zbog veće električne otpornosti i višeg temperaturnog koeficijenta električne otpornosti u odnosu na SiC p-tipa. Da bi se dobio p-tip ovog poluprovodnika, dodavana je mala količina nekog trovalentnog elementa, najčešće aluminijuma [Masuyama, 1968]. Osim toga, dodaci bora i aluminijuma potpomažu sinterovanje i omogućavaju dobijanje keramike velike gustine [Takeda i dr., 1987].

Varistorsko ponašanje SiC po principu provodno zrno – otporna granica može da se objasni ako se posmatraju električne karakteristike kristala SiC. Pomoću posebne merne opreme došlo se do saznanja da unutrašnjost kristala ispoljava približno omsko ponašanje sa otpornošću od 1 – 10 Ω cm. S druge strane, sveobuhvatna strujno-naponska karakteristika, merena zajedno sa kontaktom između površine kristala i elektroda, bila je neomska sa otpornošću od preko 10^6 Ω cm na maloj gustini struje do 10 Ω cm na velikoj gustini struje. Dobijeni rezultati doveli su do zaključka da je površina kristala SiC prekrivena izolacionim filmom od silicijuma, debljine oko 1 μ m. Ovakvo objašnjenje donekle je dalo odgovor i na nekoliko drugih fenomena svojstvenih

za SiC, kao što su negativni temperaturni koeficijent otpornosti, fotoprovodljivost, termoelektrična elektromotorna sila itd. [Ashworth i dr., 1946].

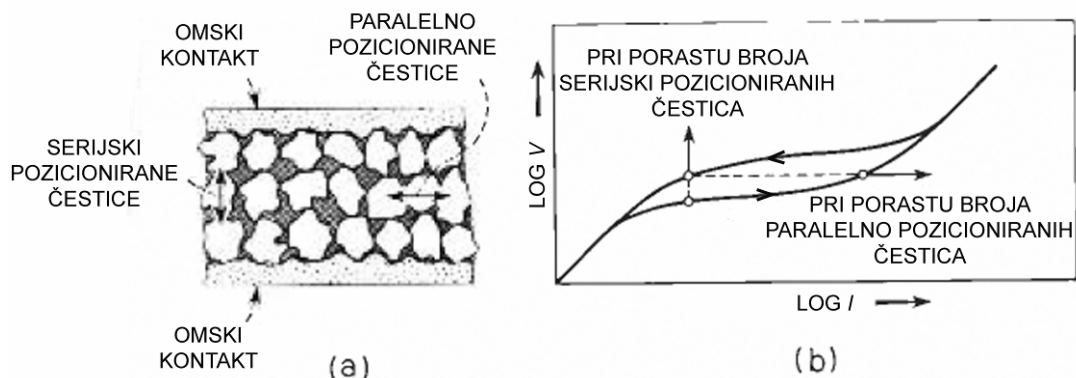
Fabrički postupak pravljenja SiC varistora obuhvatao je standardnu proceduru koja se sastojala iz nekoliko koraka:

1. mešanje i homogenizacija sirovog materijala: silicijum-karbida, ugljenika u formi grafita, gline i vode. Sadržaj ugljenika kretao se oko 10 mas. %, računato na suhu materiju, i imao je uticaj na strujno-naponsku karakteristiku ovakvog varistora, jer povećava provodnost materijala. Smeša gline i vode imala je funkciju izgradnje matrice u koju su se smeštale čestice SiC. Optimalni sadržaj vode dobijenog zrnastog materijala pred presovanje trebalo je da bude oko 6 mas. %. Pri tome je ustanovljeno da svaki procenat vode iz smeše ima oko 20 mas. % uticaja na krajnju strujno-naponsku karakteristiku;
2. presovanje, koje se obično izvodilo na pritiscima od 100 – 200 MPa, pri čemu su se dobijali diskovi od granulisanog materijala, sa granulama veličine 1,5 – 2,5 mm;
3. sinterovanje u atmosferi azota i vodonika na temperaturama u opsegu 1100 – 1250 °C;
4. nanošenje bakarne ili kalajne elektrode sprej postupkom;
5. zaštita od vlage impregnacijom u silikonskom ulju;
6. finalna obrada – spajanje sa izvodnim žicama [Dienel, 1956].

Šematski prikaz SiC varistora i strujno-naponska karakteristika individualne čestice, odnosno zrna, dati su na slici 1.6. Ovakav tip varistora je patentiran [Frosch, 1954], korišćen i usavršavan od strane telefonske industrije *Bel* polovinom prošlog veka [Dienel, 1956; Frosch, 1954] i od tada datira njihova masovna upotreba.

Međutim, SiC varistori imali su puno nedostataka, kako u proizvodnji, tako i pri samoj funkciji. Mašine koje su bile deo proizvodnje ovih varistora jako brzo su se habale, zbog abrazivnog dejstva ovog materijala. Nailazilo se i na poteškoće pri procenjivanju kvaliteta ulaznih sirovina, kao i na postizanju visokog prinosa krajnjeg proizvoda [Martindell, 1956]. Osim toga, koeficijenti nelinearnosti, koji su se kretali od 4 do 8, sa sadašnje tačke gledišta smatraju se suviše malim. Danas su se SiC varistori zadržali jedino u sistemima za prenos i distribuciju električne energije, gde međusobno

serijski povezani prave zaštitu od naponskih udara. Presudan faktor za njihovu dalju upotrebu jesu niski troškovi održavanja [Robertson, 2010; Standler, 1989].



Slika 1.6. SiC varistor: a) pojednostavljeni prikaz preseka; b) strujno-naponska karakteristika pojedinačne čestice [Dienel, 1956].

1.2.2. Varistori od materijala pseudo-perovskitne i perovskitne strukture

Materijali sa perovskitnom strukturom, opšte formule ABO_3 , dospeli su u žižu interesovanja keramičkih materijala visoke tehnologije još u vreme Drugog svetskog rata zahvaljujući zapaženim vrednostima dielektrične konstante, κ , kada su se koristili kao izolatori u kondenzatorima. Nakon uspostavljanja korelacije između dielektrične konstante i feroelektričnih osobina kod pojedinih materijala iz ove grupe jedinjenja, a kasnije i superprovodljivosti, predstavnici perovskita našli su široku primenu. Danas se koriste kao kondenzatori, PTC elementi, piroelektrični detektori, piezoelektrični elementi, elektrooptički zastori, fotorefraktivni materijali itd. [Bhalla i dr., 2000]. Ideja za uspostavljanjem varistorskih osobina kod perovskitnih materijala dobijena je iz zaključka da se najbolja zaštita od prenapona, električnog šuma i varničenja dobija kada se varistor i kondenzator povežu paralelno u električnom polju.

Prvi perovskitni materijal kome su ispitivane varistorske osobine bio je barijum-titanat, $BaTiO_3$. Veliki nedostatak bio je formiranje Šotkijeve barijere na kontaktnoj površini varistora i elektrode, zbog čega su se fizičke osobine usled naponskih udara ubrzano pogoršavale [Nobutatsu i dr., 1985].

U potrazi za kondenzatorsko-varistorskom keramikom sa stabilnim fizičkim karakteristikama, predmet istraživanja postaje stroncijum-titanat, $SrTiO_3$. Pionirski

pokušaj pravljenja ovakvog varistora zasnovan je na činjenici da je između zrna i granice sinterovane keramike potrebno uspostaviti p/n spoj. To je značilo da bi za zrna od n-tipa poluprovodnika bilo potrebno uvesti neki dodatni materijal, koji bi sačinjavao p-tip poluprovodničke granice zrna. Postupak se sastojao u sledećim koracima:

– pravljenje smeše prahova čije su komponente:

1) SrTiO₃ (90,00 – 90,99 mol. %), kao glavna faza;

2) jedan od oksida: Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃, La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Pr₆O₁₁, Dy₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃ (0,001 – 5,000 mol. %), čija je funkcija bila poboljšanje poluprovodljivosti glavne komponente;

3) jedan od oksida: V₂O₅, Cr₂O₃, CuO, Cu₂O, MO₃, MnO₂ (0,010 – 5,000 mol. %), sa ulogom unapređenja strujno-naponske karakteristike krajnjeg proizvoda;

– mešanje prahova sa organskim vezivom i presovanje na 49 – 196 MPa;

– sinterovanje na 1300 – 1500 °C u trajanju od 1 do 6 h, u redukcionoj ili inertnoj atmosferi;

– dodatno sinterovanje na 800 – 1300 °C u trajanju od 0,5 do 6 h, u oksidacionoj atmosferi.

Napon proboja ovih varistora kretao se u opsegu od 2 do 106 V i po tome su svrstani u niskonaponske. Najviši postignut koeficijent nelinearnosti bio je 35, ali su se vrednosti najčešće kretale ispod 10 [Nobutatsu i dr., 1985]. Istraživanja SrTiO₃ i njemu srodnih jedinjenja poput (Sr,Ca)TiO₃ [Nakano i Ichinose, 1990] nastavila su se i kasnije [Kutty i Philip, 1995; Mandai i dr., 1986; Zhang i dr., 2004b; Masuyama i dr., 1985a; Masuyama i dr., 1985b], gde su uglavnom ispitivane različite varijante aditiva sa sličnom ulogom i sličnim načinom sinterovanja, a dobijeni rezultati nisu značajno odstupali od okvira pionirskog istraživanja [Nobutatsu i dr., 1985].

Interesantniji rezultati, koji se tiču varistorских karakteristika perovskitne grupe materijala, dobijeni su kod olovo-kadmijum-volframata, Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O₃ [Choudhary i dr., 2000], i olovo-mangan-volframata, Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O₃ [Choudhary, 2000]. Oba materijala su sintetisana, a zatim i sinterovana na isti način, bez aditiva, na 850 °C u vremenu od 14 h u atmosferi vazduha. Njihove električne osobine merene su u odnosu na promenu radne temperature, u opsegu od sobne do 200 °C. Ustanovljeno je da se ovi varistori, u odnosu na polja i napone proboja, mogu svrstati u niskonaponske. Pri tome

poseduju visoke koeficijente nelinearnosti, od 25 do 111, po čemu ne zaostaju za cink-oksidsnim varistorima. Keramika $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ imala je negativni temperaturni koeficijent otpornosti, sa odsustvom varistorskih karakteristika na sobnoj temperaturi i porastom vrednosti koeficijenta nelinearnosti α sa povišenjem temperature.

Najzapaženije varistorske karakteristike perovskitnog materijala zabeležene su kod kalcijum-bakar-titanata, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, gde su Čung i koautori [Chung i dr., 2004] postigli enormno visoki koeficijent nelinearnosti od 912, u opsegu gustina struje $15,6 - 312,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Mikroelektrodom je utvrđeno da zrna $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ poseduju omsko električno ponašanje, dok pojedinačne granice zrna imaju izraženo nelinearnu strujno-naponsku karakteristiku.

Istraživanja ovog materijala nastavljena su kroz radove Markesa [Marques i dr., 2006] i Lija [Li i dr. 2010], međutim nisu dobijene ni približno visoke vrednosti koeficijenta nelinearnosti kao kod rada Čunga i koautora [Chung i dr., 2004]. Markes i koautori [Marques i dr., 2006] dali su detaljno objašnjenje varistorskog ponašanja $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, koje počiva na formiranju potencijalne barijere na granicama zrna. Naime, sinterovanje $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ keramike sa varistorskim osobinama odvija se u prisustvu kiseonika, bilo samo u vazdušnoj atmosferi [Chung i dr., 2004; Li i dr., 2010], bilo sa dodatnim tretmanom u oksidacionoj atmosferi. U uzorku koji je sinterovan samo u vazdušnoj atmosferi, ustanovljena je segregacija jako male količine Cu-atoma u oblasti granice zrna, kao i to da je granica zrna bogatija kiseonikom što je slučaj i kod ostalih metal-oksidsnih varistora. Nivo kiseonika na granici zrna povećava se u toku dodatnog oksidacionog tretmana, nakon sinterovanja u klasičnoj atmosferi vazduha. Veća koncentracija kiseonika stvara mesta rekombinacije zarobljenih elektrona iz zrna, čiji je gradivni materijal poluprovodnik n-tipa. Kao što je već objašnjeno u poglavlju 1.1, rekombinacijom elektrona sa „trapping“ stanjima uspostavlja se potencijalna barijera na granici zrna, a samim tim i uslov za nelinearnu strujno-naponsku karakteristiku [Marques i dr., 2006].

Jedno od najnovijih istraživanja perovskitnih varistora usmereno je na prevazilaženje problema sa krtošću keramike kod konvencionalnih varistora i loše izdržljivosti na vibracije i fizičke udare. Ponuđeno je rešenje na bazi kompozitnog materijala od epoksidne smole i lantan-stroncijum-manganata, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [Yang i dr., 2013]. Optimizacijom udela gradivnog materijala kompozita došlo se do zaključka

da se povećanjem udela smole povećava i otpornost varistora. Optimalan sastav podrazumevao je 20 mas. % smole što je rezultiralo visokim koeficijentom nelinearnosti od čak 45.

Kao predstavnik pseudo-perovskitne strukture sa varistorskim ponašanjem u literaturi poznat je volfram(III)-oksid, WO_3 . Zbog skromnih koeficijenata nelinearnosti od oko 4, značaj ovog rada više se ogleda u eksperimentalnoj potvrdi nastajanja potencijalne barijere pri sinterovanju na vazduhu i sa dodatnim oksidacionim tretmanom. Dokazano je da se varistorsko ponašanje može izgubiti ako se nakon oksidacionih primeni redukcioni tretman [Hongwang i dr., 2010].

1.2.3. Titan-dioksidni varistori

Ovi varistori spadaju u niskonaponske, sa radnim naponima u opsegu od 1 do 20 V i koeficijentom nelinearnosti od 3 do 7. Da bi se postigla nelinearna strujno-naponska karakteristika neophodno je povećati provodljivost n-poluprovodničkih zrna i uspostaviti elektrootpornu granicu zrna. Tipična procedura podrazumeva dopiranje titan-dioksida, TiO_2 , nekim od petovalentnih donora. Nakon što su Jan i Rods [Yan i Rhodes, 1982] eksperimentalno utvrdili povećanje provodljivosti zrna posle ugrađivanja Nb i Ta u rešetku TiO_2 , postalo je uobičajeno dopiranje petovalentnim elementima [Li i dr., 2003a; Meng, 2005; Sousa i dr., 2002]. Iako je utvrđeno da se efekat provodnih zrna sa otpornom granicom može dobiti i dopiranjem trovalentnim aluminijumom, ako se sinterovanje odvija u kiseoničnoj atmosferi i uzorak zatim zakali [Pennewiss i Hoffmann, 1987; Pennewiss i Hoffmann, 1990], uvođenje trovalentnih i dvovalentnih elemenata u varistorsku TiO_2 keramiku sa sinterovanjem u vazdušnoj atmosferi ima drugačiju svrhu. Najpre su Jan i Rods istražili i objasnili ulogu uvođenja dvovalentnih elemenata poput Ba, Sr i Ca. Ispitivanjem preloma sinterovanih uzoraka Ožeovom (Auger) spektroskopijom dokazano je da je koncentracija jona Ba^{2+} na granicama zrna oko 150 puta veća nego u kristalnoj rešetki TiO_2 . Objašnjenje leži u skoro dvostruko većem jonskom radijusu Ba^{2+} u odnosu na Ti^{4+} , pa je segregacija barijuma na granici zrna favorizovana u odnosu na supstituciju Ti^{4+} -jona [Yan i Rhodes, 1982]. Zbog segregacije zemnoalkalnih i prelaznih metala uspostavlja se oblast granice zrna sa ponašanjem p-tipa poluprovodnika, što omogućava lokalizaciju elektrona i formiranje

ispražnjenog elektronskog sloja i rezultira već poznatim potencijalnim barijerama [Bueno i dr., 2008]. U svrhu aktivacije granice zrna koristi se i Y_2O_3 [Li i dr., 2003a], kao i ostali oksidi prelaznih i postprelaznih metala poput Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , MnO_2 [Meng, 2005; Sousa i dr., 2002].

1.2.4. Kalaj-dioksidni varistori

Za razliku od prethodno navedenih niskonaponskih SiC, perovskitnih i TiO_2 varistora, sa koeficijentima nelinearnosti najčešće ispod 15, kalaj-dioksidni varistori spadaju u visokonaponske, čije polje proboja može da dostigne vrednost i preko 2000 V mm^{-1} [Shahraki i dr., 2010], a koeficijenti nelinearnosti kreću se od nekoliko desetina [Cássia-Santos i dr., 2005] do čak 145 [Bueno i dr., 2002].

Kalaj-dioksid, SnO_2 , je n-tip poluprovodnika. Na povišenim temperaturama ima visok napon pare, u skladu sa jednačinom 1.9:



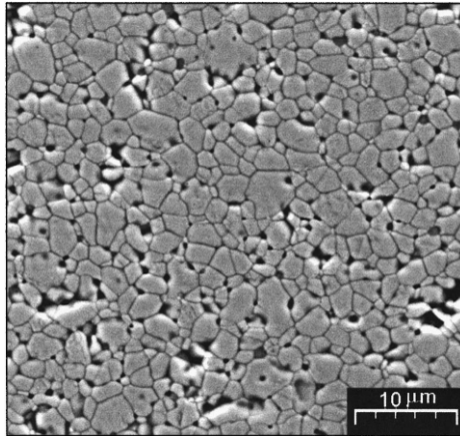
Zbog ovog evaporaciono-kondenzacionog mehanizma, denzifikacija pri sinterovanju nije moguća bez aditiva u vidu oksida nekog od prelaznih metala [Pianaro i dr., 1995]. Za ovu ulogu nezaobilazni su oksidi kobalta, mada se koriste i oksidi mangana, bakra i cinka [Castro i Aldao, 1998]. Objašnjenje za potpomognutu denzifikaciju leži u nastanku vakancija kiseonika prilikom ugradnje ovih metala na mesto kalaja u kristalnoj rešetki SnO_2 [Cássia-Santos i dr., 2005; Bueno i dr., 2003]. Princip nastanka kiseoničnih vakancija može se prikazati na primeru kobalta i mangana:



Ovako nastale vakancije potpomažu maseni transport i na taj način povećavaju gustinu sinterovane SnO_2 keramike [Pianaro i dr., 1995; Castro i Aldao, 1998; Bueno i dr., 2003]. Osim toga, vakancije kiseonika i segregacija atoma prelaznih metala na granici zrna doprinose uspostavljanju potencijalne barijere odgovarajuće visine. Usled segregacije, negativno naelektrisanje na graničnoj površini između dva zrna kompenzuje se pozitivnim naelektrisanjem iz ispražnjenog sloja, tipa Co_{Sn}'' [Parra i dr., 2005].

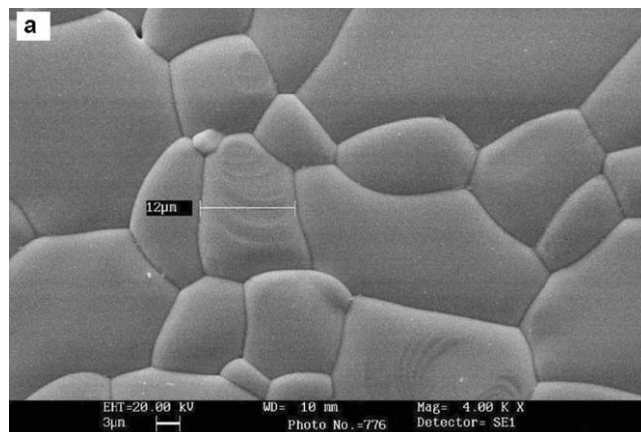
Međutim, samo poboljšavanje gustine nije bilo dovoljno da se u SnO₂ keramici postigne varistorsko električno ponašanje. Bilo je neophodno povećati provodljivost sinterovanog zrna. Najpre je ispitivan uticaj Nb₂O₅ kao aditiva, u molskom udelu od 0,05 mol. %. Dobijeno je polje proboja od 187 V mm⁻¹ i skromni koeficijent nelinearnosti od 8. Bez obzira na slabe performanse varistora, ovaj eksperiment dokazao je da je moguće indukovati nelinearnu električnu karakteristiku pomoću odgovarajućih dopanata. Odmah je ispitan i uticaj Cr₂O₃, čime su povećani vrednost polja proboja na 400 V mm⁻¹ i koeficijenta nelinearnosti na 41 [Pianaro i dr., 1995]. Od tada je otvoreno polje istraživanja na temu SnO₂ varistora, koje se baziralo na ispitivanju uticaja mnogobrojnih dopanata i njihovih udela, koji su uglavnom imali ulogu modifikacije električnih osobina. Tako je, na primer, utvrđeno da Ta₂O₅ nije dao bolje rezultate kada se koristi umesto Nb₂O₅, ili da korišćenje samo MnO₂ za denzifikaciju, sa uobičajenim dodatkom Nb₂O₅, a bez Cr₂O₃, ima za posledicu varistore sa jako niskim koeficijentima nelinearnosti, koji su iznosili ispod 8 [Cássia-Santos i dr., 2005]. Uvođenje CuO u sistem SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ doprinelo je povećanju koeficijenta nelinearnosti sa 54 na 75, ali i smanjenju polja proboja sa 628 na 390 V mm⁻¹ [Gaponov i Glot, 2010]. Za sistem SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃ ustanovljeno je povećanje polja proboja od oko 2 puta pri dopiranju lantan-oksikom u poređenju sa Pr₂O₃ i CeO₂. Sa istim dopantom dobijen je ekstremno visok koeficijent nelinearnosti od 142, međutim gustina sinterovanog uzorka iznosila je skromnih 79,7 % [Bueno i dr., 2002]. Jako visoko polje proboja od 2400 V mm⁻¹ postignuto je u sistemu SnO₂-Co₂O₃-Nb₂O₅-Pr₆O₁₁ uz pomoć mehaničke aktivacije, gde su ovim postupkom dobijeni nanoprekursori sa srednjom veličinom kristalita od 14 do 27 nm, u odnosu na polaznu smešu prahova neuniformne veličine čestica i do preko 1 μm. Mehaničkom aktivacijom, osim povećanja polja proboja, postignuto je i poboljšanje svih relevantnih električnih i fizičkih parametara ovakvih varistora [Shahraki i dr., 2010].

Uobičajen postupak sinterovanja SnO₂ varistora podrazumeva presovanje pastile na oko 200 MPa i sinterovanje na oko 1300 °C, najčešće u trajanju od 1 h. Tipična mikrostruktura sinterovanog uzorka prikazana je na slici 1.7.



Slika 1.7. Mikrostruktura SnO₂ varistora [Bueno i dr., 2002].

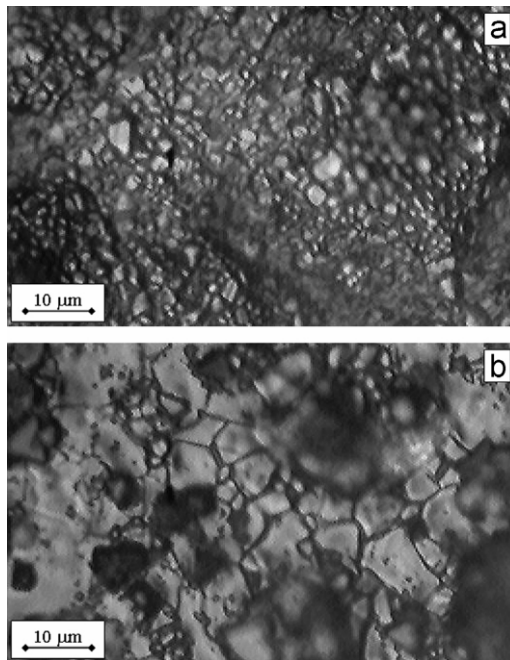
Iako spadaju u visokonaponske varistore, postupcima koji za rezultat daju povećanje dimenzija zrna, a samim tim i smanjenje broja Šotkijevih barijera između elektroda nanetih na sinterovanu keramiku, moguće je dobiti i niske vrednosti polja proboja. Tako su Dage i koautori [Dhage i dr., 2007] produženjem vremena sinterovanja na 15 h na temperaturi od 1300 °C dobili SnO₂ varistor sa srednjom veličinom zrna od 12 μm i poljem proboja od 40 V mm⁻¹. Mikrostruktura ovog varistora prikazana je na slici 1.8.



Slika 1.8. Mikrostruktura niskonaponskog SnO₂ varistora [Dhage i dr., 2007].

Za razliku od njih, Glot i koautori [Glot i dr., 2015] dobili su SnO₂ varistore sa poljima proboja u opsegu od 43 – 58 V mm⁻¹ sinterovanjem pod uobičajenim uslovima, ali su rast zrna indukovali dodatkom Bi₂O₃ u sistem SnO₂–Co₃O₄–Nb₂O₅–Cr₂O₃. Rast

zrna uočljiv je na uporednom prikazu mikrostrukture varistora sa i bez dodatka Bi_2O_3 (slika 1.9).



Slika 1.9. Rast zrna SnO_2 indukovan dodatkom Bi_2O_3 : a) varistor bez Bi_2O_3 ; b) sa Bi_2O_3 [Glot i dr., 2015].

Električne karakteristike SnO_2 varistora u rangu su sa ZnO varistorima. Osim toga, u poređenju ova dva tipa varistora neki autori istakli su prednosti SnO_2 tipa, i to:

- jednostavnija mikrostruktura, što implicira lakšu optimizaciju procesa sinterovanja;

- dvostruko veća vrednost termičke provodljivosti SnO_2 keramike u odnosu na cink-oksidnu, što bi značilo i veću termičku stabilnost ovog elementa elektronike [Bueno i dr., 2005];

- velika postojanost materijala na visokim temperaturama sinterovanja, odakle bi se očekivalo minimiziranje isparavanja oksida u toku termičkog procesa [Metz i dr., 2000];

- više vrednosti polja proboja i sitnije zrno u poređenju sa ZnO varistorima, a pri istim uslovima sinterovanja;

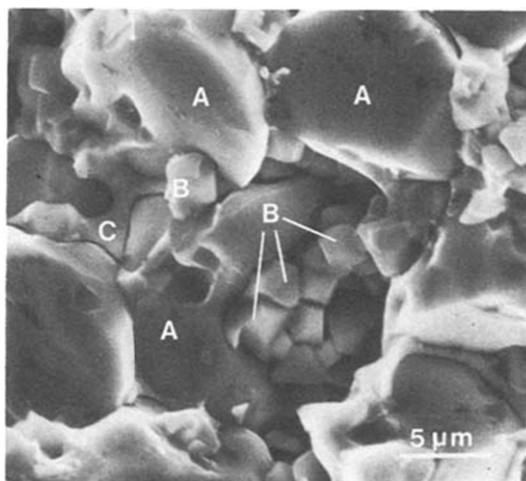
- manja količina dopanata neophodna za dobijanje SnO_2 varistora [Metz i dr., 2007].

Bez obzira na navedene prednosti, SnO₂ varistori, za razliku od cink-oksidičnih, još uvek nisu dovedeni do nivoa komercijalne upotrebe. Kao glavni nedostaci u literaturi se navode cena ovog materijala i neotpornost na vlagu [Nobutatsu i dr., 1985].

1.2.5. Cink-oksidični varistori

Čist cink-oksidični, ZnO, je poluprovodnik n-tipa sa linearnom strujno-naponskom karakteristikom, odnosno ispoljava samo omsko električno ponašanje. Da bi se dobio funkcionalni varistor sa mikrostrukturom sačinjenom od provodnih zrna i sa odgovarajućom potencijalnom barijerom na granici zrna, koristi se uobičajeni način: obavezno dodavanje aditiva i dopanata. To su obično oksidi metala, poput Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃, Sb₂O₃, čime se postiže kontrola uslova dobijanja ili krajnjih karakteristika varistora, kao što su temperatura sinterovanja, veličina zrna ili električni parametri [Pillai i dr., 2013].

Kod prethodno opisanih varistora udeo funkcionalnih aditiva, ne računajući organska ili keramička veziva, najčešće je bio dovoljno nizak da skenirajuća elektronska mikroskopija ili klasična rendgenska strukturna analiza kao rezultat prikažu jednofazne sisteme [Zhang i dr., 2004b; Li i dr., 2003a; Pianaro i dr., 1999]. Segregaciju dopanata, uglavnom na granici zrna i u formi neke nove faze, bilo je moguće detektovati samo osetljivijim tehnikama poput rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS), Ožeove spektroskopije, energetske disperzivne spektroskopije (EDS) [Li i dr., 2003b; Yan i Rhodes, 1982; Shahraki i dr., 2010]. Za razliku od njih, udeo aditiva kod ZnO varistora dovoljan je da uobičajene analize faznih i mikrostrukturnih karakteristika prikažu kompleksni višefazni sistem. Tipična mikrostruktura sa jasno definisanim fazama sinterovanog ZnO varistora data je na slici 1.10, gde se mogu uočiti zrna ZnO, zrna spinela i intergranularna faza bogata bizmutom.



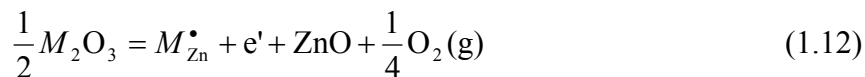
Slika 1.10. Mikrostruktura ZnO varistora: A. zrna ZnO; B. zrna spinela;
C. intergranularna faza bogata bizmutom [Olsson i dr., 1985].

Zrna ZnO klasičnog komercijalnog varistora imaju veličinu 8 – 12 μm [Pillai i dr., 2013] i smeštena su u matricu sačinjenu od sekundarnih faza, koja se formira od aditiva. Dopanti i aditivi uključeni u sastav ZnO varistora, prema funkciji koju obavljaju, mogu se podeliti na:

- I dopante sa uticajem na električne osobine;
- II dopante kojima je moguće uticati na krajnju veličinu zrna;
- III aditive za formiranje tečne faze tokom sinterovanja.

I Glavni dopanti koji se uvode u ZnO fazu radi dobijanja neomskog varistorskog efekta jesu oksidi prelaznih metala: kobalta, mangana, nikla ili hroma [Ezhilvalavan i Kutty, 1996; Smith i dr., 1994; Eda i dr., 1983; Olsson i dr., 1985]. Ovi 3d-elementi mešovite valence mogu da utiču na koncentraciju vakancija kiseonika, a takođe mogu biti akceptori elektrona koji zaostaju formiranjem takvih vakancija [Balashov i dr., 1999]. Kombinacija jednog ili više dopanata iz ove grupe neophodan je uslov za postizanje visokog koeficijenta nelinearnosti. Povećanje koncentracije „trapping“ stanja na granicama zrna povećava visinu potencijalne barijere, čime se dobija nelinearno električno ponašanje [Ezhilvalavan i Kutty, 1996]. Dodatni način za poboljšanje nelinearnosti jeste dodavanje dopanata koji povećavaju provodljivost zrna i smanjuju širinu i visinu potencijalne barijere [Sedky i El-Suheel, 2010]. Ovaj pristup zasniva se na činjenici da otpornost varistora u oblasti pretproboja pre svega zavisi od otpornosti granice zrna, dok u visokostrujnoj oblasti zavisi od otpornosti samog zrna

[Carlson i Gupta, 1982]. U ove svrhe ispitivani su trovalentni joni elemenata 13. grupe Periodnog sistema elemenata: Al^{3+} , Ga^{3+} i In^{3+} [Wong, 1981; Carlson i Gupta, 1982]. Analizirajući dodavanje $M_2\text{O}_3$, gde je $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, u rešetku ZnO, a prema jednačini:

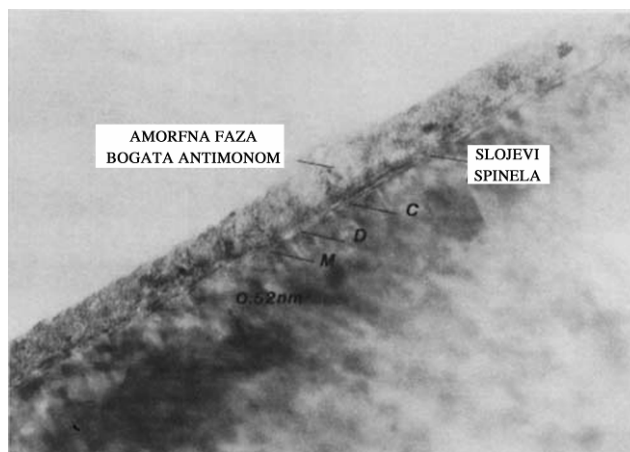


dolazi se do zaključka da usled supstitucije atoma Zn atomom M , jon M^{3+} zamenjuje jon Zn^{2+} , čime se povećava koncentracija slobodnih elektrona, a time i provodljivost zrna ZnO. Kao posledica ovog procesa utvrđeno je da optimalne količine dopanata M^{3+} povećavaju vrednosti koeficijenta nelinearnosti [Carlson i Gupta, 1982]. Najvažniji efekat koji je postignut jeste proširenje visokostrojne oblasti ka višim vrednostima gustine struje, čime je produžena oblast nelinearnosti ovako dopiranih varistora [Wong, 1981; Carlson i Gupta, 1982; Gilbert i Freer, 2002].

II Od dopanata koji utiču na rast zrna razlikuju se pokretači i inhibitori. Kao pokretač rasta zrna najčešće se koriste TiO_2 [Balashov i dr., 1999] ili SnO_2 [Daneu i dr., 2000; Daneu i dr., 2011]. Sa ovim dopantima moguće je dobiti niskonaponski ZnO varistor [Wang i dr., 2008; Bernik, 2009; Daneu i dr., 2013], a na račun smanjenja broja otpornih granica zrna između mernih elektroda. Od inhibitora rasta zrna moguće je koristiti SiO_2 [Goel i dr., 2009; Wu i dr., 2010], mada je mnogo češće u upotrebi Sb_2O_3 . Dopanti sa uticajem na veličinu zrna najčešće se u procesu sinterovanja izdvoje i ugrade u posebnu fazu varistorske mikrostrukture – spinel.

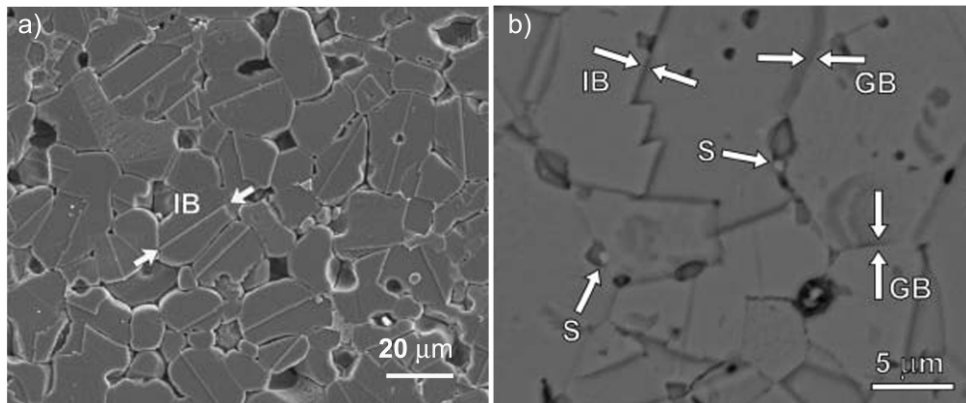
Zrna spinela konvencionalnih varistora, čija je mikrostruktura prikazana na slici 1.10, veličine su oko 2 – 4 μm i obično su locirani između zrna ZnO, bilo u skupinama ili pojedinačno [Olsson i dr., 1985]. Ako se u funkciji smanjenja zrna dodaje Sb_2O_3 , formira se spinel čija je osnovna formula $\text{Zn}_{2,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_4$. Ovo jedinjenje ima mogućnost da inkorporira mnoge elemente u svoju osnovnu strukturu, pa se sa mnoštvom aditiva i dopanata uključenih u sastav ZnO varistora kao spineli pojavljuju jedinjenja razolikih hemijskih formula poput $\text{Zn}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{Cr}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Co}_{2,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1,86}\text{Co}_{0,46}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1,971}\text{Ni}_{0,090}\text{Co}_{0,030}\text{Cr}_{0,247}\text{Mn}_{0,090}\text{Sb}_{0,545}\text{O}_4$ [Branković i dr., 2001], $\text{Zn}_{1,54}\text{Ni}_{0,16}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,42}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1,91}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}\text{Cr}_{0,23}\text{Sb}_{0,54}\text{O}_4$ [Bäther i dr., 1980] i dr. Objašnjenje uticaja na smanjenje krajnje veličine zrna ZnO preko dodatka Sb_2O_3 je dvostruko. Jedan od zaključaka je da formirani spineli, smešteni najčešće na spoju tri zrna, svojim položajem blokiraju mobilnost granica zrna u toku sinterovanja,

čime zrno zaustavlja svoj rast [Olsson i dr., 1985; Yaya i Dodoo-Arhin, 2012; Gušã i dr., 2011]. Drugo objašnjenje leži u eksperimentalno potvrđenoj pojavi da mala količina Sb_2O_3 u toku termičkog tretmana formira tanak film na površini ZnO zrna [Kim i dr., 1989; Kraševac i dr., 1991]. Prema Kimu i koautorima [Kim i dr., 1989], ovaj proces dešava se pod uticajem evaporaciono-kondenzacionog mehanizma, zahvaljujući tome što tokom oksidacije Sb_2O_3 isparava na oko $500\text{ }^\circ\text{C}$, a kasnije se kondenzuje na česticama ZnO . Kraševac i koautori [Kraševac i dr., 1991] utvrdili su da se nakon stvaranja filma Sb_2O_3 na kristalu zrna ZnO odigrava epitaksijalni rast tankog filma $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (slika 1.11). Ovi spinelski filmovi, ako su dovoljno tanki, homogeno prekrivaju sve ravni kristalita zrna ZnO , čime onemogućavaju njihov direktan kontakt i tako inhibiraju rast zrna [Kraševac i dr., 1991].



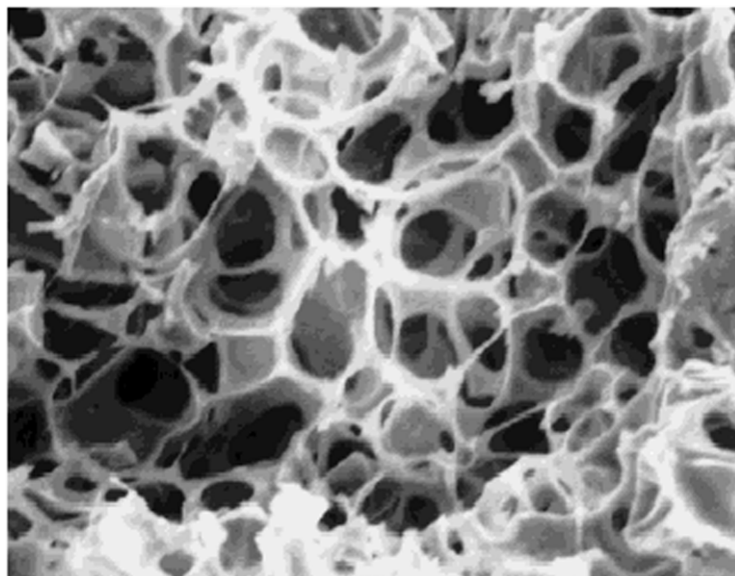
Slika 1.11. Tanki film spinela debljine nekoliko atomskih slojeva između amorfno^g filma Sb i kristalita ZnO [Kraševac i dr., 1991].

Međutim, poznato je i da dodatak Sb_2O_3 , kao i ostalih aditiva sa uticajem na rast zrna poput TiO_2 i SnO_2 , dovode do pojave inverznih granica zrna u mikrostrukturi (slika 1.12) [Bernik i dr., 2007; Rečnik i dr., 2007; Daneu i dr., 2000; Daneu i dr., 2011]. Izduženje zrna duž inverzne granice zrna uglavnom kao krajnji rezultat ima porast srednje vrednosti veličine zrna. Porast veličine zrna uzrokovan pojavom inverznih granica moguć je čak i sa dodatkom Sb_2O_3 , ako se upotrebe veoma male koncentracije [Daneu i dr., 2003; Bernik i dr., 2007]. Zato je neophodno pažljivo optimizovati udeo ovog aditiva ako se kao krajnji cilj postavi dobijanje ZnO varistora sa malom veličinom zrna i visokim poljem proboja.



Slika 1.12. Pojava inverznih granica (IB) kod ZnO varistora dopiranih:
 a) kalaj(IV)-oksidom; b) antimon(III)-oksidom [Bernik i dr., 2007].

III Intergranularna faza ZnO varistora nastaje pod uticajem aditiva za formiranje tečne faze. Za ove svrhe dominantno se koristi Bi_2O_3 , mada se dobri rezultati mogu postići i zamenom Bi_2O_3 nekim od oksida lantanoida poput Pr_6O_{11} ili La_2O_3 [Mukae i dr., 1977; Alles i Burdick, 1991]. Faza bogata bizmutom postoji u obliku kontinualne matrice u kojoj su raspoređena zrna ZnO (slika 1.13).



Slika 1.13. Kontinualna matrica faze bogate bizmutom koja se prostire kroz varistor [Clarke, 1999].

Analize ove faze pokazale su da može biti izgrađena od:

1. neke od kristalnih faza Bi_2O_3 ;
2. amorfne faze bogate bizmutom u obliku intergranularnog tankog filma [Clarke, 1978; Olsson i dr., 1985; Olsson i Dunlop, 1989b];
3. pirohloro nominalne formule $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ili $\text{Zn}_{4/3}\text{Bi}_2\text{Sb}_{2/3}\text{O}_6$, debljine najčešće manje od 10 nm [Olsson i dr., 1985].

Fizički značaj prisustva Bi_2O_3 u varistorskoj smeši prahova jeste obezbeđivanje procesa sinterovanja u tečnoj fazi, s obzirom da je uobičajena temperatura sinterovanja ZnO varistora u opsegu 1100 – 1300 °C. Ovaj temperaturni opseg je iznad temperature topljenja Bi_2O_3 od 825 °C i eutektičke tačke sistema ZnO– Bi_2O_3 na oko 750 °C. Na ovaj način omogućava se zgušnjavanje, gde formirani kristalni i amorfni delovi intergranularne faze pri hlađenju imaju ulogu veziva između cink-oksidnih i spinelskih zrna [Olsson i dr., 1985]. Da bi se razumela uloga ovih faza za funkcionalne karakteristike varistora, potrebno je napraviti osvrt na etape sinterovanja ZnO varistorske keramike. Smatra se da postoji četiri glavna stadijuma tokom termičkog tretmana [Clarke, 1999]:

1. formiranje tečne faze na temperaturi sinterovanja. U zavisnosti od vremena, temperature i sastava, u ovom stadijumu mogu se formirati sekundarne faze poput pirohloro ili spinela, mada se kao najvažniji proces označava rastvaranje dopanata u tečnoj fazi i njihova ravnomerna raspodela u zrnima ZnO;
2. zgušnjavanje pod dejstvom tečne faze i paralelno - rast zrna;
3. kristalizacija sekundarnih faza iz faze bogate bizmutom, njihovo povlačenje iz omotača zrna, odnosno sa granice dva zrna, na spojeve između tri zrna;
4. hlađenje od 700 do 450 °C, koje se smatra ključnim za uspostavljanje konačne strujno-naponske karakteristike, naročito za varistore sa visokim poljem proboja.

Puno truda uloženo je u istraživanja na korelaciji između mikrostrukture i električnih karakteristika. Dominantni pristup bio je merenje električnih karakteristika granice zrna. Uprkos poteškoćama izvedeni su sledeći zaključci [Clarke, 1999]:

- pojedinačna granica zrna ZnO varistora ima polje proboja od oko 3,5 V;
- neke granice zrna ispoljavaju omsko ponašanje, dok ostale imaju izolacioni karakter;

- intergranularna faza važna je za transport kiseonika u varistoru, što je, zajedno sa raspodelom dopanata, čini ključem optimizacije električnih osobina.

1.3. Cink-oksadni varistori sa značajno visokim poljem proboja

Sa praktične, korisničke strane, izbor varistora vrši se u odnosu na radni napon uređaja ili dela električnog kola koji se želi zaštititi od naponskog udara. Ako se zna da se polje proboja varistora izražava kao napon u odnosu na jedinicu dužine razmaka između kontaktnih elektroda gde je varistor smešten ($V\text{ mm}^{-1}$), varistori sa visokim poljem proboja mogli bi se primeniti:

- na mestima sa vrlo visokim radnim naponom (u sistemima za prenos i distribuciju električne energije, gde su još uvek u upotrebi zastareli SiC varistori sa malim koeficijentom nelinearnosti, međusobno serijski vezani radi postizanja visokog polja proboja) [Standler, 1989];
- u tehnologijama gde je neophodno da ove komponente budu vrlo malih dimenzija i mase (u avionima nove generacije, tablet računarima i pametnim telefonima) [Pillai i dr., 2013; Pillai i dr., 2008].

Da bi se postiglo povećanje polja proboja potrebno je povećati broj otpornih granica zrna po jedinici dužine varistorske keramike, što se postiže smanjenjem srednje veličine zrna. Komercijalni ZnO varistori uglavnom se prave od smeše prekursorskih oksida ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO, NiO i Cr₂O₃, čije se početne veličine čestica kreću u rasponu od 0,5 do 3 μm [Pillai i dr., 2003]. Temperatura sinterovanja neophodna za denzifikaciju iznosi 1200 – 1400 °C i za rezultat daje nehomogenu mikrostrukturu sa prosečnom veličinom zrna znatno iznad 5 μm . Ako se kao cilj postavi visoko polje proboja, neophodan preduslov bio bi dobijanje homogene mikrostrukture sa ravnomernom raspodelom dopanata i submikronskim zrnom. Prema savremenim kriterijumima, da bi se varistor deklariseo kao izrazito visokonaponski i primenjivao u naprednim tehnologijama, neophodno je da ima polje proboja veće od 1000 $V\text{ mm}^{-1}$ i koeficijent nelinearnosti iznad 50 [Durán i dr., 2003]. Direktni parametar procesiranja koji utiče na veličinu zrna jeste temperatura sinterovanja, ali snižavanjem temperature sinterovanja javlja se problem nedovoljne denzifikacije keramike. Rešenje za

objedinjavanje sitnog zrna sa dovoljno velikom gustinom traži se na nivou nanotehnologija. U odnosu na mikronske prahove, nanoprekursori sa uskom raspodelom veličine čestica i ravnomernom raspodelom dopanata mogu da se sinteruju na nižim temperaturama. Ovo se objašnjava većom aktivnom površinom čestica nanoprahova u odnosu na mikronske i boljim ukupnim međusobnim kontaktom [Pillai i dr., 2013; Pillai i dr., 2008]. Smanjenje vrednosti srednje veličine zrna rezultuje povećanjem ukupne površine granice zrna, što dalje stvara potrebu za optimizacijom početnog sastava u smeru količine aditiva potrebnih za intergranularnu fazu. Osim toga, krajnja veličina zrna i polje proboja, s jedne, i količina i sastav aditiva koji formiraju intergranularnu fazu, s druge strane, stoje u obrnutoj korelaciji zato što i sami aditivi utiču na finalnu veličinu zrna i formiranje električno aktivnih potencijalnih barijera. Kada se optimizuje sastav prekursora odgovarajuće morfologije, sledeći korak je podešavanje uslova sinterovanja. Osim konvencionalne opreme u vidu klasičnih peći, gde je moguće podešavati temperaturu, brzinu grejanja i hlađenja i vreme termičkog tretmana, ispitivane su i savremenije metode, o čemu će biti reči kasnije.

1.3.1. Sinteze nanoprekursora

Brojne hemijske metode omogućavaju dobijanje nanoprekursora, bilo da se reakcija odigrava u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju.

Plazma piroliza. Ovakva sinteza sastoji se u rastvaranju i naknadnom taloženju soli cinka i mešavine soli odabranih dopanata. Dobijeni talog dalje se podvrgava pirolizi pod uticajem plazme. Kao krajnji proizvod dobije se smeša prekursorskih varistorskih prahova oksida, sa veličinama čestica u rasponu od 10 do 50 nm [Lin i dr., 1999].

Isparavanje aktivirano gasnim pražnjenjem. Ova tehnika može se primeniti za pravljenje ZnO varistorskih filmova. Princip se sastoji u prevođenju cinka u gasovito stanje, nakon čega se u reakcioni prostor propusti plazma pod čijim uticajem se aktivira kiseonik i stvara film ZnO. Zbog prisustva aktiviranog kiseonika u toku sinteze i sinterovanja ZnO formiraju se potencijalne barijere na granicama zrna, pa ovakva keramika ima varistorske karakteristike čak i bez bilo kakvih dopanata. Veličina zrna sinterovanog filma ZnO u rasponu je od 50 do 200 nm [Lu i dr., 2009].

Sinteze sagorevanjem. Sinteze sagorevanjem podrazumevaju dodavanje u reakcionu smešu supstanci koje su jaka oksidaciona sredstva, poput nitrata, zajedno sa nekim redukcionim sredstvom koje ima funkciju goriva (npr. urea, glicin). Nakon zagrevanja i burne reakcije, kao rezultat sinteze dobijaju se prahovi sa veličinom čestica u rasponu od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara, koje se dalje mogu procesirati u varistorsku keramiku [Sousa i dr., 1999; Hembram i dr., 2011].

Reakcije taloženjem. Priprema smeše za dobijanje nanoprahova metodom taloženja takođe se sastoji u rastvaraju soli metala odabranih prekursora. Za razliku od pirolize i sinteze sagorevanjem, nanočestice oksida ne dobijaju se pod uticajem povišene temperature, već dodatkom taložnog agensa baznih karakteristika. Dobijeni prah u formi taloga se zatim ispira i suši. Ova metoda je jako pogodna za sintezu nanočestica izrazito malih dimenzija, čak ispod 10 nm [Viswanath i dr., 1995]. Navedena procedura može da se proširi i na dvostepeno taloženje sa naknadnom kalcinacijom [Yang i dr., 2005] ili modifikuje korišćenjem organskih rastvarača [Li i dr., 2006]. U reakcije taloženjem spadaju i sinteze sa aminima. Kod ove sinteze taloženje iz rastvora prekursora soli odvija se uz pomoć rastvora dietilamina, gde se isprani i osušeni talog naknadno kalciniše, a dobijaju se čestice veličine od oko 200 nm. Korist od ove metode je uniformnost veličine čestica [Hishita i dr., 1989].

Sinteze iz citratnih gelova. Uobičajeni postupak podrazumeva stvaranje gela dodavanjem citratne kiseline u nitrata cinka i dopirajućih metala. Dehidratacijom gela dobija se amorfni međuproizvod, koji se dalje razlaže i oksidiše pod dejstvom termičkog tretmana. Prednosti ovakve sinteze ogledaju se u visokoj hemijskoj homogenosti dobijenih prahova i jednostavnosti procedure, pa se ona relativno često koristi [Durán i dr., 2001; Sinha i Sharma, 1997; Banerjee i dr., 2001; Riahi-Noori i dr., 2008].

Mikroemulzione sinteze. Kod ovih metoda, uz obaveznu upotrebu surfaktanata, vrši se mešanje dve mikroemulzije, od kojih vodena sadrži rastvor odgovarajuće soli, a „uljana“, odnosno nepolarna, ima u sebi neki taložni agens [Singbal i dr., 1997; Hingorani i dr., 1993; Hingorani i dr., 1995].

Sol-gel metode. Etape sol-gel sintetičkih metoda su:

- pravljenje sola (rastvora soli odabranih metala);
- prevođenje sola u gel;

- prevođenje gela u kserogel;
- sušenje;
- kalcinacija.

Sol-gel sinteze varistorskih nanoprekursora obuhvataju dva pravca:

1. sol-gel priprema ZnO i naknadno uvođenje dopanata;
2. simultana sol-gel sinteza smeše raznorodnih varistorskih prahova planiranog početnog sastava. Simultane sol-gel sinteze omogućavaju homogenu raspodelu dopanata, čime se dalje dobija uniformna mikrostruktura, odakle slede i bolje električne karakteristike [Pillai i dr., 2008; Pillai i dr., 2004].

1.3.2. Savremeni načini sinterovanja sa ciljem smanjenja veličine zrna

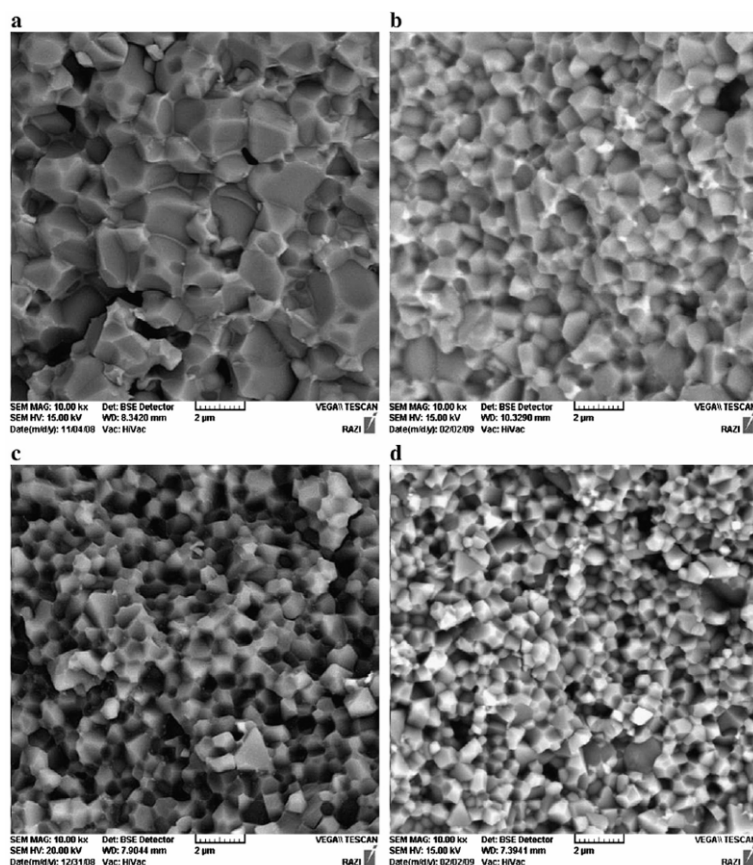
Kao što je već pomenuto, visoke temperature sinterovanja podržavaju rast zrna, dok nedovoljne uzrokuju nezadovoljavajuću denzifikaciju. Prvi korak u prevazilaženju ovog problema bio je zamena prekursorskih mikroprahova reaktivnijim nanoprahovima. Drugi korak je optimizacija uslova sinterovanja, odnosno ublažavanje ili modifikacija termičkog tretmana, bilo u pravcu snižavanja temperature ili u pravcu skraćivanja vremena temperaturnog tretmana.

Dvostepeno sinterovanje. Jedan od načina postizanja balansa između ciljanog smanjenja veličine zrna sinterovane keramike i dovoljne gustine jeste dvostepeno sinterovanje. Procedura je osmišljena tako da se poslednji stadijum sinterovanja, u toku koga je rast zrna najintenzivniji, odvija na nešto nižoj temperaturi. Autori Čen i Vang [Chen i Wang, 2000] su na primeru dvostepenog sinterovanja nanopraha Y_2O_3 istražili i obrazložili mehanizam ovog pristupa, koji je kasnije uspešno primenjivan i na ZnO varistore [Pillai i dr., 2006; Durán i dr., 2003; Shahraki i dr., 2011]. Naime, smanjenje veličine zrna posledica je razlike između kinetike difuzije na granici zrna i kinetike migracije granice zrna. Prvi stepen termičkog procesa podrazumeva podvrgavanje uzorka višoj temperaturi čime se aktivira sinterovanje i postiže izraziti rast gustine (do preko 70 %), sa dominantnom migracijom granice zrna. U trenutku kada pore u materijalu pokazu tendenciju skupljanja, što je ujedno i početak nekontrolisanog rasta zrna, uzorak se pothlađuje do niže temperature, na kojoj je moguće takozvano „zamrzavanje“ mikrostrukture. Tretman na nižoj temperaturi, odnosno drugi stepen

sinterovanja, favorizuje difuziju unutar granice zrna, dok se migracija granice minimalizuje. Na ovaj način postiže se zaustavljanje rasta zrna, dok je denzifikacija i dalje moguća [Chen i Wang, 2000]. Po pravilu, zadržavanje na nižoj temperaturi dosta je duže od trajanja prvog stepena procesa.

Kada je reč o dvostepenom sinterovanju ZnO varistora, najčešće su korišćeni nanodimenzionalni prekursori. Pilai i koautori [Pillai i dr., 2006] izvršili su poređenje rezultata u primeni klasičnog sinterovanja na 1000 °C u trajanju od 2 h i dvostepenog sinterovanja, u okviru koga su uzorci sa početnih 1000 odmah pothlađeni na 900 °C. Drugi stepen sinterovanja trajao je 6 h, a u oba slučaja upotrebljeni su i nanoprekursori i prekursori komercijalnih varistora mikronskih dimenzija. Najpre je potvrđeno da smanjenje veličine čestica prekursora nedvosmisleno rezultira smanjenjem veličine zrna varistora, bez obzira na tip termičkog tretmana. Smanjenje veličine zrna odražava se na vrednosti polja proboja, pa je kod klasično sinterovanih varistora napravljenih od nanoprekursora zabeležen porast polja proboja u odnosu na varistore od komercijalnih prekursora sa 584 na 951 V mm⁻¹, a kod dvostepeno sinterovanih sa 723 na 1192 V mm⁻¹. Ovim je istovremeno dokazana prednost dvostepenog procesa sinterovanja u odnosu na klasično, u slučaju uzoraka napravljenih od istorodnog materijala [Pillai i dr., 2006].

Kasnije su ovim načinom sinterovanja dobijeni izvanredni rezultati, pa su dostignuta polja proboja od oko 2000 V mm⁻¹, kao posledica submikronskih varistorskih zrna [Durán i dr., 2003; Shahraki i dr., 2011]. Prednosti dvostepenog tretmana izloženi su u radu Šarakija i koautora [Shahraki i dr., 2011] (slika 1.14). Kao rezultat optimizacije dvostepenog sinterovanja (slike 1.14b,c i d) dobijena je sitnozrna mikrostruktura u odnosu na uzorak koji je sinterovan jednostepenim procesom i to na 1150 °C u trajanju od 5 min, a zatim zakaljen (slika 1.14a).. Submikronske vrednosti veličine zrna postignute su za termičke režime od 1000 °C u toku 5 min uz denzifikaciju na 825 °C u toku 6 h, i 950 °C u toku 5 min uz dodatnih 10 h na 825 °C. Srednje vrednosti veličine zrna iznosile su 0,93 i 0,75 µm, redom. Osim submikronske veličine zrna, u navedenim uzorcima postignuta je i zavidna vrednost gustine od preko 99 % teorijske vrednosti.

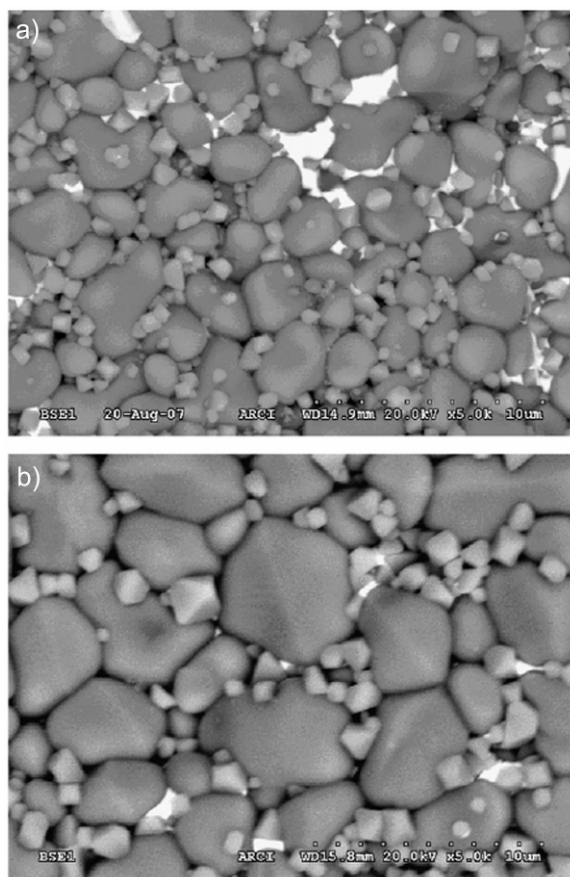


Slika 1.14. Mikrostrukture varistora sinterovanih na različitim režimima:

- a) 1150 °C / 5 min, pa kaljen; b) 1000 °C / 5 min i 875 °C / 3h; c) 1000 °C / 5 min i 825 °C / 6 h; d) 950 °C / 5 min i 825 °C / 10 h [Shahraki i dr., 2011].

Mikrotalasno sinterovanje. Korišćenje mikrotalasa za sinterovanje keramike omogućava prenos energije direktno u materijal, gde se vrši konverzija u toplotu pomoću različitih apsorpcionih mehanizama, poput jonske provodljivosti, relaksacije dipola, interakcije između fonona i Džulovog efekta. Osnovne prednosti mikrotalasnog sinterovanja ogledaju se u zapreminskom zagrevanju materijala, velikim brzinama zagrevanja i sveukupno boljom optimizacijom termičkog tretmana [Badev i dr., 2013]. Ovim pogodnostima mogu se poboljšati osobine oksidne i neoksidne keramike u smislu zaustavljanja rasta zrna, postizanja uniformne mikrostrukture i skraćenja trajanja termičkog procesa [Subasri i dr., 2009]. Sem toga, prilikom mikrotalasnog sinterovanja višeslojnih integriranih pasivnih komponenti, utvrđeno je da ne dolazi do raslojavanja na mestima kontakta između keramike i elektrode, kao ni između varistorskog i kondenzatorskog sloja [Vaidhyanathan i dr., 2010]. Anas i koautori [Anas i dr., 2010] su

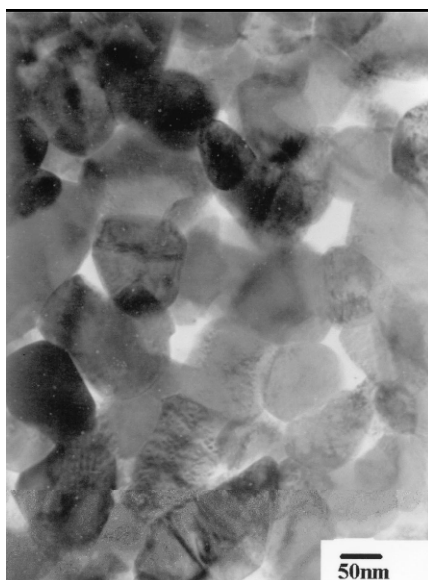
uporednom analizom klasičnog, mikrotalasnog i dvostepenog sinterovanja dokazali da se maksimalna gustina od skoro 100 % postiže upravo mikrotalasnim sinterovanjem. Međutim, veličina zrna od čak 6 μm i najniže polje proboja zajedno sa skromnim koeficijentom nelinearnosti, u poređenju sa ostalim prikazanim metodama, ukazuje na potrebu optimizacije procesa sinteze prekursora, izbora dopanata i parametara mikrotalasnog sinterovanja. Za razliku od ovih rezultata, Subasri i koautori [Subasri i dr., 2009] su adekvatno optimizovanim procesom jasno pokazali da je moguće dvostruko povećati vrednosti polja proboja i smanjiti struju curenja uz istovremeno visoku vrednost koeficijenta nelinearnosti. Unapređene električne karakteristike proizašle su iz uniformne mikrostrukture sa smanjenom veličinom zrna u odnosu na konvencionalno sinterovan varistor (slika 1.15).



Slika 1.15. Uporedni prikaz mikrostrukture uzoraka sinterovanih na 1100 °C u trajanju od 0,5 h: a) mikrotalasnog; b) konvencionalno [Subasri i dr., 2009].

„Spark plazma“ sinterovanje. Ovo je savremena tehnika koja je vrlo efikasna za denzifikaciju materijala koji se teško sinteruju, i to za kratko vreme i na niskoj temperaturi. Ovaj proces ima sličnosti sa konvencionalnim toplim presovanjem, odnosno prekursorski prahovi se smeštaju u kalup u kome se tokom sinterovanja primenjuje uniaksijalni pritisak. Kalupi za „spark plazma“ sinterovanje izrađuju se od provodnih materijala, najčešće od grafita, a proces zagrevanja se, umesto preko spoljašnjeg izvora, odvija propuštanjem pusleva direktne struje preko kalupa kroz uzorak. Zagrevanje se pritom odvija istovremeno spolja - samim dovodom struje, i iznutra - procesom varničnog pražnjenja između čestica praha. Pod uticajem varničnog pražnjenja nastaje samozagrevanje koje podstiče prenos materijala i denzifikaciju. Zbog navedenih specifičnosti ovog načina sinterovanja, veruje se da je pogodan za zaustavljanje rasta zrna [Gao i dr., 2002].

U jednom od prvih radova koji opisuje sinterovanje jednofaznog nedopiranog ZnO „spark plazma“ tehnikom dobijena je keramika gustine od čak 98,5 % sa uniformnom mikrostrukturom sačinjenom od nanozrna dimenzija od oko 100 nm (slika 1.16).



Slika 1.16. TEM mikrografija nanokristalne ZnO keramike sinterovane „spark plazma“ metodom na 550 °C [Gao i dr., 2002].

Ovaj rezultat postignut je na 550 °C u trajanju od 2 min sa ultravelikom brzinom zagrevanja od 600 °C min⁻¹. Osim toga, keramika pokazivala je nelinearnu varistorsku

električnu karakteristiku i to bez dodataka tipičnih varistorskih dopanata i aditiva za formiranje intergranularne faze. Autori su ovaj fenomen objasnili nastalim amorfnim slojem ZnO na granicama zrna, koji je doprineo formiranju neophodnih Šotkijevih barijera. Relevanti električni parametri nisu eksplicitno navedeni u radu.

Sent Makari i koautori [Saint Macary i dr., 2009] ispitivali su mogućnost „spark plazma“ metode u uporednoj analizi sinterovanja čistog nanopraha ZnO i nanopraha ZnO sa dodatkom Bi₂O₃ kao intergranularnog prekursora. Maksimalna postignuta gustina za čist ZnO bila je oko 91 % i to pri temperaturnom režimu od 900 °C / 0 min. Sa druge strane, najgušći uzorak sa dodatkom Bi₂O₃ (97 %) dobijen je pri sinterovanju na 600 °C sa zadržavanjem od 15 min. Ovaj uzorak imao je submikronska zrna veličine od 300 do 500 nm. Što se tiče električnih karakteristika, utvrđeno je da uzorci sa dodatim Bi₂O₃ nemaju varistorske osobine. Razlog leži upravo u osobinama „spark plazma“ tehnike. Naime, na temperaturama sinterovanja, pri kontaktu sa grafitom iz kalupa instrumenta, uzorci su izloženi redukcionim uslovima, pa se dodati Bi₂O₃ jednim delom se redukuje do elementarnog bizmuta. Ovo narušava efekat Šotkijeve barijere na granicama zrna, zbog redukcionih osobina bizmuta i posledičnog osiromašenja granice zrna u sadržaju kiseonika [Saint Macary i dr., 2009]. Inače, poznato je od ranije da izlaganje varistora bilo kakvoj redukcionoj atmosferi dovodi do pogoršanja strujno-naponske karakteristike [Glott i dr., 2004]. Da bi se dobio varistorski električni efekat, „spark plazma“ sinterovani uzorci sa dodatkom Bi₂O₃ podvrgnuti su naknadnom oksidacionom tretmanu na vazduhu na 650 °C u trajanju od 10 h, čime se stvoreni bizmut oksidiše u Bi₂O₃ i uspostavlja neomsko ponašanje materijala. Relativno skromne vrednosti električnih parametara za dobijeni varistor sa submikronskim zrnom i velikom gustinom (polje proboja od 1066 V mm⁻¹ i koeficijent nelinearnosti od 5,8), autori objašnjavaju izostankom neophodnih dopanata i aditiva [Saint Macary i dr., 2009].

Najnovija saznanja po pitanju „spark plazma“ sinterovanja ZnO varistora uključuju aditive i dopante koji su uobičajeni za postizanje funkcionalnosti varistora. Izvedena je uporedna analiza korišćenjem komercijalnog prekursorskog praha heterogene morfologije i neuniformne veličine čestica u opsegu od 0,3 – 1 μm, sa prekursorom identičnog sastava dobijenog simultanom koprecipitacijom, sa uniformnom raspodelom veličine čestica od oko 700 nm. I ovi eksperimenti obuhvatali su reoksidaciju sinterovanih uzoraka. Uprkos očekivanju, uzorak od sintetisanih

prekursora imao je veća zrna u odnosu na varistor napravljen od komercijalnih prahova, pri sinterovanju pod identičnim uslovima (870 °C / 1 min uz odgrevanje na 750 °C / 10 h). Međutim, polje proboja uzorka sa uniformnom veličinom čestica bilo je nešto više, što autori objašnjavaju boljom distribucijom dopanata. Pri nešto blažim uslovima sinterovanja (600 °C / 3 min) i odgrevanja (580 °C / 10 h) dobijen je varistor sa submikronskim zrnom, veličine od 0,3 – 0,6 μm, i višim poljem proboja (iznad 2300 V mm⁻¹), ali je bilo nemoguće utvrditi koeficijente nelinearnosti i struju curenja. Naime, zbog ograničenja merne opreme, strujno-naponska karakteristika izmerena je samo do gustine struje od oko 0,1 μA cm⁻² [Beynet i dr., 2015].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Sinteza cink-oksida

Cink-oxid, ZnO, sa očekivanom veličinom čestica na nanometarskom nivou sintetisan je pirolitičkom metodom polazeći od reaktanata u čvrstom stanju, po ugledu na metodu Vanga i koautora [Wang i dr., 2003]. Originalna sinteza, predviđena za dobijanje nedopiranog ZnO, modifikovana je u pravcu dobijanja adekvatno dopiranog ZnO za potrebe pravljenja varistora.

U ovoj sintezi korišćene su sledeće hemikalije: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*, $\geq 99,0\%$), NaHCO_3 (*Alkaloid Skopje*, p.a.), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Laphoma Skopje*, p.a.) i $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, $\geq 97\%$).

Primenjen je sledeći postupak:

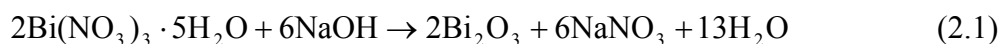
Odmerene su sledeće mase reaktanata: 2,20 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,00 g NaHCO_3 , 0,0075 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 0,0027 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mase $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proračunate su tako da ZnO koji se dobije bude dopiran sa 0,3 mol. % kobalta i 0,1 mol. % mangana. Smeša reaktanata usitnjena je i homogenizovana u ahatnom avanu, a zatim podvrgnuta termičkom tretmanu, od 2 h na 160 °C i 16 h na 180 °C. Nakon što je smeša postepeno ohlađena u peći, sintetisan prah zelene boje ispran je nekoliko puta destilovanom vodom i osušen na 80 °C u toku jednog sata. Dobijeni prah označen je kao Co/Mn-dopirani ZnO.

2.2. Sinteza bizmut(III)-oksida

Bizmut(III)-oxid, Bi_2O_3 , sintetisan je prema jednostavnoj i ekonomičnoj metodi, predloženoj od strane Prekajske i koautora [Prekajski i dr., 2010]. Autori su sintezu nazvali „samorasprostruća reakcija na sobnoj temperaturi“ (na engleskom: self-propagating room temperature reaction, skraćeno SPRT).

Upotrebljene su hemikalije: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, p.a.), NaOH (*Superlab*, $\geq 99,0\%$) i apsolutni etanol (*Sigma Aldrich*, $\geq 99,5\%$).

Postupak obuhvata najpre odmeravanje mase reaktanata, i to 1,455 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 1,08 g NaOH, a očekivana reakcija prikazana je jednačinom:



Mase su izabrane tako da NaOH bude u trostrukom stehiometrijskom višku, tj. u molском odnosu 9 : 1 sa $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Reaktanti u čvrstom stanju usitnjeni su i homogenizovani u ahatnom avanu. Homogenizacija je trajala oko 10 minuta, a za to vreme primetno je izdvajanje toplote i promena boje smeše iz bele, kakva su oba reaktanta pojedinačno, u svetlo žutu. Tekstura smeše na kraju ovog koraka bila je kremasto-homogena, najverovatnije zbog izdvajanja određene količine vode u toku hemijske reakcije. Nakon toga smeša je ostavljena u avanu 3 sata na sobnoj temperaturi, zaštićena od vazduha celofanskom folijom, radi prevencije od eventualnog formiranja karbonata pod uticajem atmosferskog CO_2 . Proizvod je potom ispiran destilovanom vodom nekoliko puta, kao i apsolutnim etanolom. Sušenje proizvoda reakcije izvedeno je na $60\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od jednog sata.

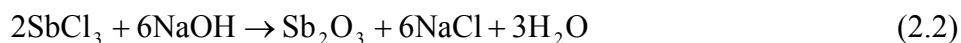
2.3. Sinteza antimon(III)-oksida

Dobijanje antimon(III)-oksida, Sb_2O_3 , odvijalo se u dva pravca. U prvom je uzeta u obzir činjenica da antimon i bizmut pripadaju istoj grupi Periodnog sistema elemenata, pa je očekivano da imaju slične hemijske osobine i primenjen je postupak analogan gore izloženoj SPRT sintezi Bi_2O_3 [Vuković i dr., 2014]. Drugi pravac oslanjao se na sintezu Sb_2O_3 u kojoj su Čin i autori uspeli da dobiju prah imponantno male veličine čestica, u opsegu od 2 – 12 nm [Chin i dr., 2011].

U oba tipa sinteze korišćene su sledeće hemikalije: SbCl_3 (*Fluka Chemica*, $\geq 99,0\%$), NaOH (*Superlab*, $\geq 99,0\%$), etilen-glikol (*Lach-ner*, $\geq 99,5\%$), hidrazin-hidrat (*Centrohem*, p.a.), apsolutni etanol (*Sigma Aldrich*, $\geq 99,5\%$).

Sinteza I

Hemijska reakcija prema kojoj je sintetisan Sb_2O_3 prikazana je jednačinom:

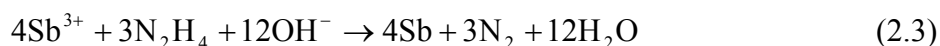


Izmereno je 1,565 g SbCl_3 i 2,470 g NaOH, pri čemu je NaOH ponovo u trostrukom stehiometrijskom višku. Reaktanti su homogenizovani na isti način kao u prethodnoj SPRT sintezi Bi_2O_3 , pri čemu je reakcija bila izrazito egzotermna. Nakon stajanja smeše zaštićene od vazduha u trajanju od 3 h, sintetisani prah ispran je nekoliko puta destilovanom vodom i apsolutnim etanolom i osušen na $60\text{ }^\circ\text{C}$ u toku jednog sata.

Sinteza sa istim reaktantima urađena je i u vodenom i u etanolnom medijumu. U oba slučaja mase prekursora iznosile su 0,7825 g SbCl₃ i 1,2348 g NaOH. Obe hemikalije su rastvorene u po 0,020 dm³ destilovane vode (ili etanola), u odvojenim posudama. Posle 30 minuta rastvaranja uz mešanje, pri čemu su dobijeni rastvori SbCl₃ i NaOH koncentracija 0,172 i 1,54 mol dm⁻³, redom, rastvori su sjedinjeni, a mešanje nastavljeno još 30 minuta. Ceo postupak odvijao se na sobnoj temperaturi. Nakon isteka vremena, nagrađeni prah u vidu taloga sakupljen je, ispran i osušen na isti način kao i u sintezi sa reaktantima u čvrstom stanju. Eksperiment u vodenom rastvoru urađen je i sa reaktantima u stehiometrijskom odnosu (jednačina 2.2), sa masama prekursora od 0,7825 g SbCl₃, koncentracije rastvora 0,172 mol dm⁻³, i 0,4116 g NaOH, koncentracije rastvora 0,513 mol dm⁻³, prema gore navedenoj proceduri.

Sinteza II

Autori od kojih je preuzeta ova sinteza [Chin i dr., 2011] objasnili su da se Sb₂O₃ dobija uz pomoć hidrazina, kao redukcionog sredstva, i da mehanizam nastanka obuhvata 4 stadijuma: redukciju, nukleaciju, oksidaciju i rast. Pri tome, redukcija bi se odvijala prema jednačini:



Oksidacija, koja bi se dešavala pod uticajem spoljašnje sredine, opisana je jednačinom:



Procedura se sastojala u sledećim koracima:

U 0,1 dm³ etilen-glikola rastvoreno je 1,1406 g SbCl₃, pri čemu je dobijen rastvor koncentracije 0,05 mol dm⁻³. U rastvor je dodato 0,6 g NaOH uz konstantno mešanje. Molski odnos SbCl₃ i NaOH iznosio je 1 : 3, redom. Nakon rastvaranja NaOH, rastvor je zagrejan do ključanja, a zatim je dodato 2,43 ml hidrazin-hidrata, NH₂NH₂·H₂O. Molski odnos NH₂NH₂·H₂O i Sb³⁺-jona iznosio je 10 : 1, redom. Reakciona smeša pothlađena je na 120 °C i zadržana na ovoj temperaturi u toku 1 h, a potom ostavljena da se hladi do sobne temperature, uz konstantno mešanje. Formirani beli talog ispran je nekoliko puta destilovanom vodom i apsolutnim etanolom i sušen sat vremena na temperaturi od 100 °C.

2.4. Pravljenje i aktivacija varistorskih smeša

Pripremane su dve vrste varistorskih smeša, jedne od pojedinačno sintetisanih prekursora, a druge sa aditivima dodatim preko rastvora odgovarajućih soli.

Varistorske smeše od pojedinačno sintetisanih prekursora pravljene su tako što se od mešavine prahova Co/Mn-dopiranog ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ iz sinteze II napravi disperzija u apsolutnom etanolu pomoću ultrazvučnog tretmana u trajanju od 5 minuta. Disperzija se osuši na 60 °C. Maseni udeli početnih komponenata dati su u tabeli 2.1, a postupak homogenizacije i daljeg procesiranja ove smeše predstavljen je na slici 2.1.

Tabela 2.1. Maseni udeli pojedinačno sintetisanih prekursora.

Uzorak	Prekursor (mas. %)		
	Co/Mn-dopirani ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
V1	75	20	5
V2	70	20	10
V3	70	25	5
V4	70	30	-

Za varistorske smeše gde su aditivi Bi₂O₃ i Sb₂O₃ dodati preko rastvora soli upotrebljene su sledeće hemikalije: Co/Mn-dopirani ZnO, Bi(NO₃)₃·5H₂O (*Merck*, p.a.), Sb(CH₃COO)₃ (*Sigma Aldrich*, 99,99 %), apsolutni etanol (*Sigma Aldrich*, ≥ 99,5 %), aceton (*Alfa Aesar*, ≥ 99 %), (NH₄)₂CO₃ (*Alkaloid Skopje*, p.a.). Mase reaktanata prilagođene su tako da se nakon kalcinacije dobije smeša sa masenim udelom Co/Mn-dopiranog ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ 70 : 25 : 5, redom. Ovaj sastav prekursora izabran je jer se pokazao optimalnim za varistore od pojedinačno sintetisanih prekursora (videti poglavlje 3.1). Procedura pravljenja ovih smeša i njihovog daljeg procesiranja opisana je u tekstu koji sledi i data na slici 2.2.

U 0,04 dm³ etanola stavljeno je 0,35 g Co/Mn-dopiranog ZnO i ultrazvučno tretirano 20 minuta. U 0,02 dm³ acetona rastvoreno je 0,2603 g Bi(NO₃)₃·5H₂O, tretirano 15 minuta ultrazvukom i rastvor je sipan u disperziju sa Co/Mn-dopiranim ZnO. U 0,015 dm³ apsolutnog etanola suspendovano je 0,0513 g Sb(CH₃COO)₃, takođe tretirano ultrazvukom i presuto u čašu sa Co/Mn-dopiranim ZnO i Bi(NO₃)₃·5H₂O. Prekursorska disperzija stavljena je pod uticaj ultrazvuka još 30 minuta. Nakon toga

dodato je 0,005 dm³ vodenog rastvora (NH₄)₂CO₃, koncentracije 0,1 mol dm⁻³, i sve zajedno tretirano ultrazvučno još 5 minuta. Smeša je stavljena na sušenje na 80 °C dok sav medijum nije upario, a suvi ostatak je sakupljen i kalcinisan na 530 °C u trajanju od 2 h. Opisani postupak sličan je onom koji su predstavili Pilai i koautori [Pillai i dr., 2003] i predstavlja način dobijanja osnovnog praha, a ponavlja se u skladu sa potrebnim prinosom. Ovakav prah u daljem tekstu označen je kao ZBS_{sln}.

Ultrazvučna aktivacija ZBS_{sln} praha urađena je tako što je prah suspendovan u apsolutnom etanolu i tretiran ultrazvučnom sondom u trajanju od 10 minuta, nakon čega je prah sušen na 60 °C do uparavanja etanola. Ultrazvučno aktivirani prah označen je sa ZBS_{slnUZ}.

Mehanička aktivacija osnovnog praha izvedena je u planetarnom mlinu, u posudi i sa kuglicama od volfram-karbida. Odnos masa praha i kuglica bio je 1 : 20, pri čemu je upotrebljeno 1,80 g praha i 37 kuglica prečnika 5 mm. Broj obrtaja bio je 400 rpm, a vreme trajanja 1 h. Ovaj prah nazvan je ZBS_{slnM}.

Osim toga, mehanička aktivacija osnovnog praha vršena je i u prisustvu disperzionog sredstva, radi umanjenja pojave aglomeracije do koje uobičajeno dolazi pri upotrebi mlina. Materijal posude i kuglica, odnos masa praha i kuglica, broj obrataja i vreme trajanja bilo je isto kao i u eksperimentu bez disperzionog sredstva. Upotrebljeno je 4,46 g osnovnog praha i 11 kuglica prečnika 10 mm. Pre procesa u prah je dodato 0,18 g amonijum-karbonata, (NH₄)₂CO₃, što iznosi 4 mas. % računato na masu praha ZBS_{sln}, rastvorenog u 0,005 dm³ destilovane vode, pri čemu se formirala retka pasta. Nakon procesa pasta je osušena na 100 °C tokom 1 h. Ovako je dobijen prah koji je u daljem tekstu označen sa ZBS_{slnMAK}.

Tabela 2.2. Uzorci pripremljeni od ZBS_{slnMAK} praha sa različitim masenim udelima (NH₄)₂CO₃.

Uzorak	Udeo (NH ₄) ₂ CO ₃ (mas. %)
ZBS _{slnMAK0}	0
ZBS _{slnMAK2}	2
ZBS _{slnMAK4}	4
ZBS _{slnMAK7}	7
ZBS _{slnMAK10}	10

Prah ZBS_{slnMAK} dodatno je ultrazvučno aktiviran u trajanju od 10 minuta, ponovo uz dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u različitim masenim udelima računato u odnosu na masu praha, pri čemu je $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dodavan u obliku vodenog rastvora na polovini ultrazvučnog tretmana. Takvi prahovi i varistori označeni su u skladu sa tabelom 2.2.

2.5. Sinterovanje

Ispresci su dobijeni uniaksijalnim presovanjem prahova u kalupu prečnika 6 mm, pri pritisku od 250 MPa. Uzorci su smeštani u platinski lončić i stavljani u peć, već zagrejanu na željenu temperaturu. Ovakav način sinterovanja u literaturi je poznat pod nazivom „šok-sinterovanje“ [Daneu i dr., 2013]. Svi termički tretmani trajali su 1 h, a uzorci su se hladili do sobne temperature u ugašenoj peći.

Optimizovani udeo aditiva u uzorcima od varistorske smeše dobijene ultrazvučnom homogenizacijom pojedinačno sintetisanih prekursora zadržan je i za proces optimizacije temperature sinterovanja, koji je sproveden na 750, 770 i 900 °C.

Varistori dobijeni od prahova sa oznakama ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} sinterovani su na 770, 850, 900, 950 i 1000 °C.

Optimizacija temperature sinterovanja za varistora dobijene iz prahova koji su tretirani u mlinu obuhvatila je 770, 800 i 850 °C. Optimalna temperatura iskorišćena je za ispitivanje uticaja udela ponovno dodatog $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u toku ultrazvučne aktivacije, odnosno kod uzoraka oznake $ZBS_{\text{slnMAK}0}$ do $ZBS_{\text{slnMAK}10}$.

2.6. Karakterizacija

Fazna identifikacija prahova i varistora urađena je uz pomoć rendgenske difrakcione analize na *Rigaku*[®] *RINT 2000* difraktometru sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), brzinom snimanja od 1 °/min i opsegom uglova $2\theta = 20 - 70^\circ$, kao i na *Ultima IV Rigaku* difraktometru, sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, brzinom skeniranja od 5 °/min, korakom od 0,02 ° i opsegom uglova $2\theta = 15 - 70^\circ$. Izbor opsega uglova snimanja zavisio je od očekivane faze u ispitivanom materijalu.

Morfološke osobine prahova i mikrostrukturne karakteristike dobijenih varistora posmatrane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, model uređaja

TESCAN Vega 3 SB). U zavisnosti od morfoloških osobina utvrđenih SEM analizom, pojedini prahovi dodatno su okarakterisani „field emission“ skenirajućom elektronskom mikroskopijom (FESEM, model *MIRA3 TESCOAN*) i metodom transmisione elektronske mikroskopije (TEM, model uređaja *JEM-2100 UHR JEOL*). Veličina kristalita prekursora izračunata je na osnovu Šererove formule [Scherrer, 1918], dok su parametri jediničnih ćelija određivani korišćenjem LSUCRI softverskog programa. Kristalne ravni dobro iskrisalisanih prekursora rekonstruisane su uz pomoć SHAPE 7.3 softvera.

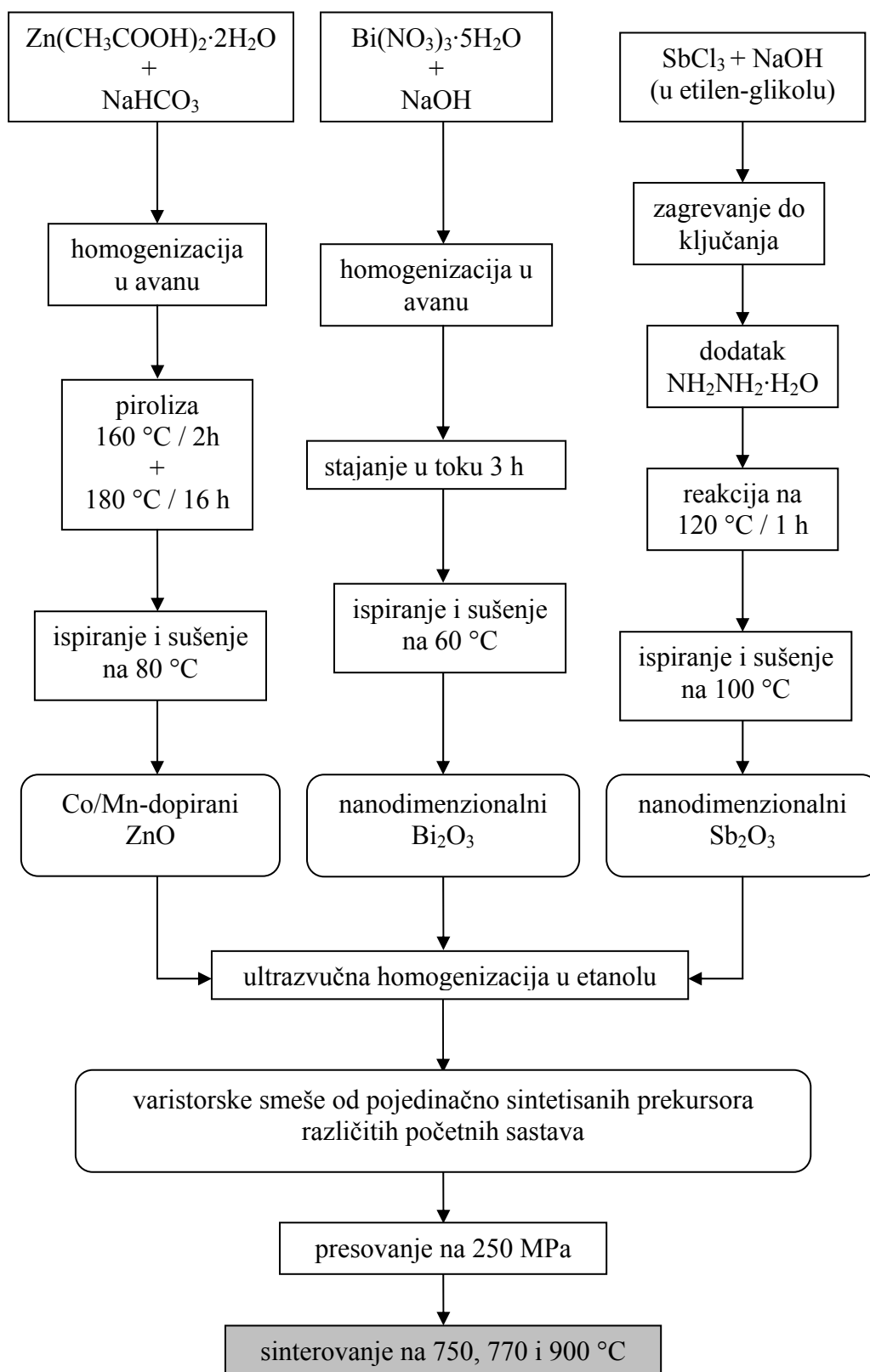
Optički aktivni prahovi analizirani su spektroskopijom u ultraljubičastoj, vidljivoj i NIR svetlosti (UV/Vis, model uređaja *Shimadzu UV-2600 sa ISR2600Plus* integracionom sferom) u opsegu talasnih dužina 220 – 1400 nm.

Na prahovima ZBS_{sln} , ZBS_{slnUZ} , ZBS_{slnM} i ZBS_{slnMAK} urađena je BET analiza [Brunauer i dr., 1938] na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ korišćenjem automatskog adsorpcionog instrumenta (Thermo Sorptomatic 1990), uz prethodnu celonoćnu degasaciju uzoraka na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Upotrebljen je azot kao adsorbat. Specifična površina izračunata je BET metodom, a raspodele veličine pora određene su iz desorpcionih delova izoterma [Lippens i dr., 1964; Sing i dr., 1985].

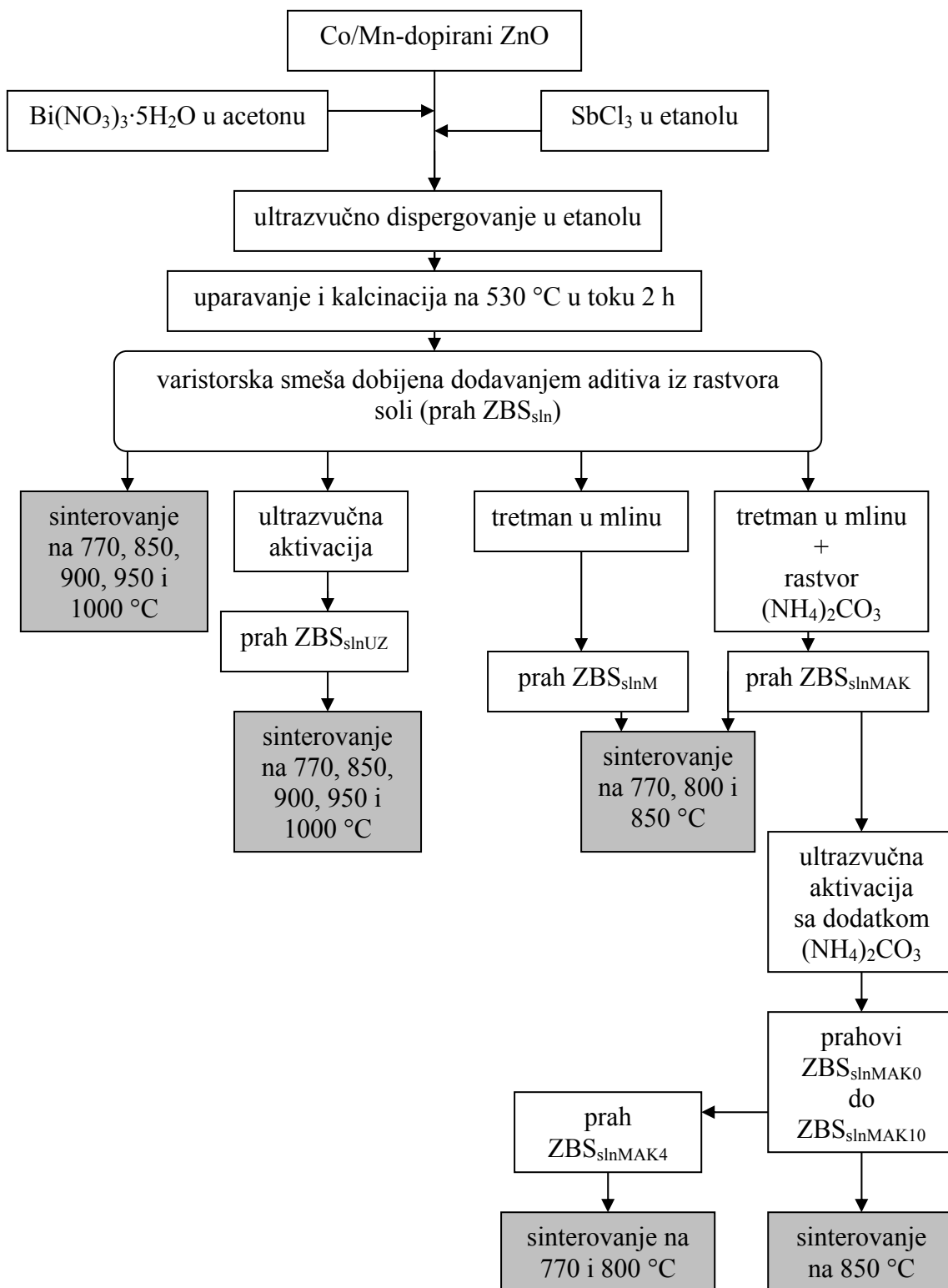
Teorijske gustine sinterovanih varistora, ρ_T , određivane su pomoću utvrđenog faznog sastava i stehiometrije reakcija u čvrstom stanju, koje su se odigrale tokom sinterovanja, a prema formuli:

$$\rho_T = \frac{m}{V} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (2.5)$$

gde je n – broj prisutnih faza u varistoru, a ρ_i – teorijska gustina pojedinačne prisutne faze. Srednja vrednost veličine zrna izračunata je pomoću prosečne vrednosti dimenzije za minimum 250 zrna, određenih JEOL SemAfore 5.21 softverom. Strujno-naponske karakteristike izmerene su na uređaju model *Keithley 237*. Koeficijenti nelinearnosti izračunati su u opsezima gustina struje od $0,1 - 1\text{ mA cm}^{-2}$ (α_1) i $1 - 10\text{ mA cm}^{-2}$ (α_2). Polje proboja (E_B) određivano je na 1 mA cm^{-2} , a struja curenja (J_L) pri polju od $0,8 E_B$.



Slika 2.1. Način dobijanja varistora od pojedinačno sintetisanih prekursora.



Slika 2.2. Način dobijanja varistora metodom dodavanjem aditiva iz rastvora soli.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Varistori dobijeni iz pojedinačno sintetisanih prekursora

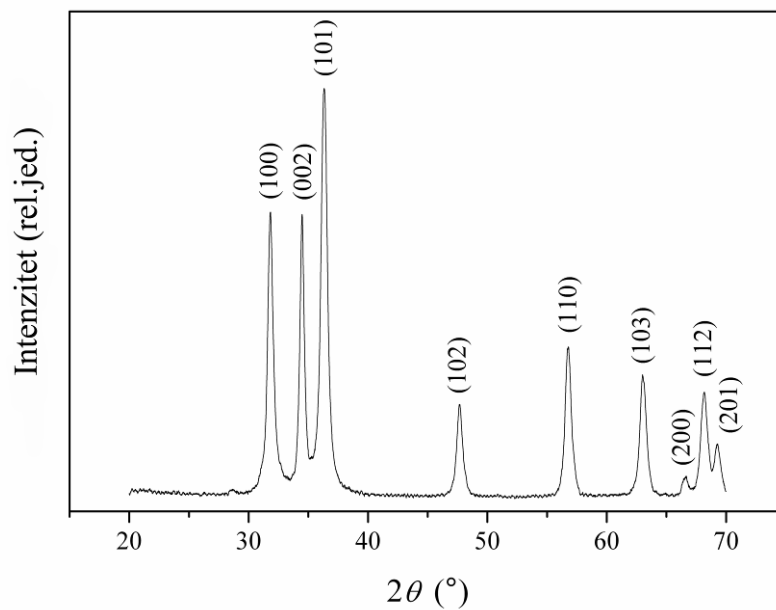
Proučavanje varistora napravljenih od pojedinačno sintetisanih prekursora nanometarskih dimenzija urađeno je po uzoru na metodu nazvanu „Direktno mešanje konstitutivnih faza“ (na engleskom: Direct Mixing of Constituent Phases, skraćeno: DMCP) [Branković i dr., 2000; Žunić i dr., 2006; Branković i dr., 2007; Bernik i dr., 2008]. S obzirom na to da je cilj dobiti zrno smanjenih, submikronskih dimenzija, očekivano je i povećanje ukupne površine svih granica zrna [Vuković i dr., 2015]. Samim tim, i u skladu sa iznetim saznanjima o postojanju i značaju aditiva na granici zrna, neophodno je u izvesnoj meri povećati udeo aditiva u odnosu na prethodna istraživanja [Bernik i dr., 2008].

3.1.1. Priprema prekursora

3.1.1.1. Cink-oksidi

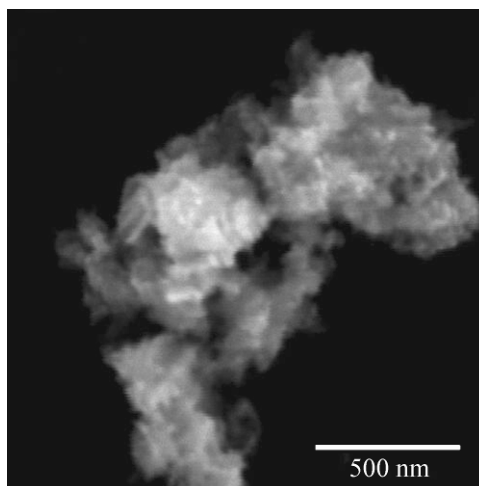
Rendgenska difrakciona analiza pirolitički sintetisanog Co/Mn-dopiranog ZnO pokazala je da je prah jednofazan. Svi detektovani pikovi pripadaju heksagonalnoj vircitnoj fazi ZnO i u saglasnosti su sa JCPDS karticom broj 89-1397. Izračunati parametri jedinične ćelije iznose $a = 3,248(2)$ i $c = 5,124(6)$ Å. Odsustvo pikova nekih drugih faza ukazuje na to da su se dopanti Co i Mn ugradili u kristalnu rešetku ZnO. Difraktogram praha prikazan je na slici 3.1.

Širina pikova ukazivala je da se radi o prahu sa nanodimenzionalnim kristalima. Vang i koautori [Wang i dr., 2003] ustanovili su da je veličina kristalita nedopiranog praha ZnO dobijenog ovakvom sintezom 7,8 nm. S druge strane, preko Šererove jednačine izračunato je da Co/Mn-dopirani ZnO, dobijen u ovoj disertaciji, ima veličinu kristalita od 13 nm.



Slika 3.1. Difraktogram Co/Mn-dopiranog ZnO.

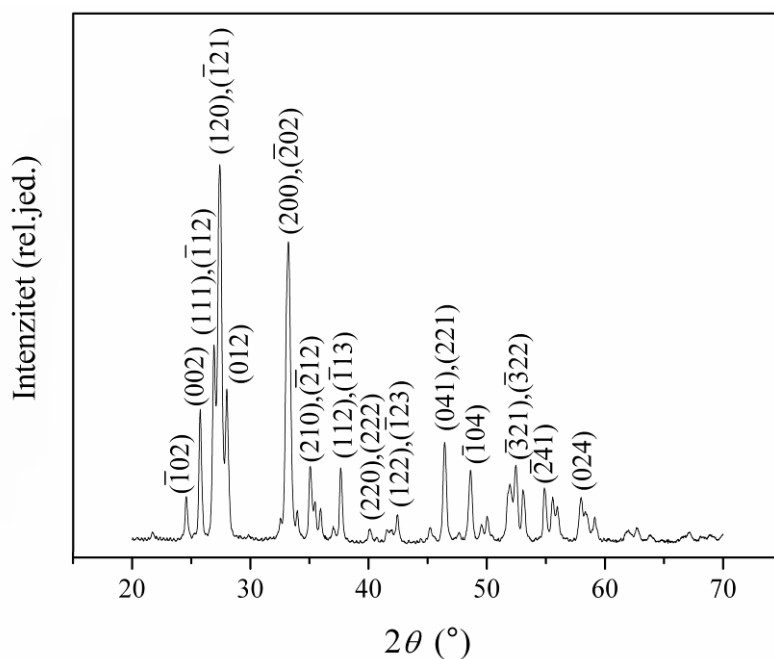
U literaturi je već poznata pojava da ugradnja dopanata u kristalnu rešetku može da utiče na veličinu čestica i kristalita. Zabeleženo je da povećanje molskog udela mangana do 1 mol. % dovodi do smanjenja veličine kristalita ZnO. Dopiranje manganom preko 1 mol. % rezultuje povećanjem veličine kristalita. Ovi zaključci izvedeni su na osnovu podataka izračunatih pomoću Šererove jednačine, kao i SEM, TEM i BET analiza [Abdollahi i dr., 2011]. Kada je reč o kobaltu, analiziran je udeo ovog dopanta na nanocevi ZnO. SEM mikrografije pokazale su da povećanje molskog udela kobalta u kristalnoj rešetki uzrokuje porast veličine nanocevi ZnO [Kartawidjaja i dr., 2010]. Ako se uzme u obzir da je u prahu Co/Mn-dopiranog ZnO, sintetisanom pirolitičkom metodom tokom izrade ove disertacije, molski udeo kobalta tri puta veći od molskog udela mangana, povećanje veličine kristalita nije neočekivano. Morfologija ovog praha prikazana je na slici 3.2. Prah je u formi mekih aglomerata, a pojedinačne kristalite nije moguće uočiti SEM analizom zbog veoma malih dimenzija.



Slika 3.2. Co/Mn-dopirani ZnO.

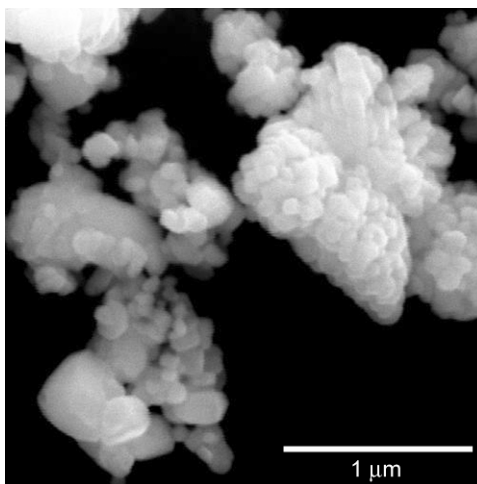
3.1.1.2. Bizmut(III)-oksid

Prah svetlo žute boje dobijen u SPRT sintezi podvrgnut je rendgenskoj difrakcionoj analizi, a njegov difraktogram prikazan je na slici 3.3. Dobijen je čist α -Bi₂O₃ sa parametrima jedinične ćelije koji iznose: $a = 5,86(1)$, $b = 8,17(2)$, $c = 7,513(6)$ Å i $\beta = 113,1(1)$ °. Izračunate vrednosti u skladu su sa JCPDS karticom broj 71-0465, kao i sa podacima iz literature [Prekajski i dr., 2010].



Slika 3.3. Difraktogram Bi₂O₃.

SEM mikrografija (slika 3.4) daje detaljan uvid u morfologiju ovog praha. Prisutni su grozdasti aglomerati sa jasno definisanim subčesticama. Njihova veličina je oko 50 nm, što se poklapa sa vrednošću veličine kristalita koju su utvrdili Prekajski i koautori pomoću Ritveldovog utičnjavanja difraktograma i Ramanske spektroskopije [Prekajski i dr., 2010].

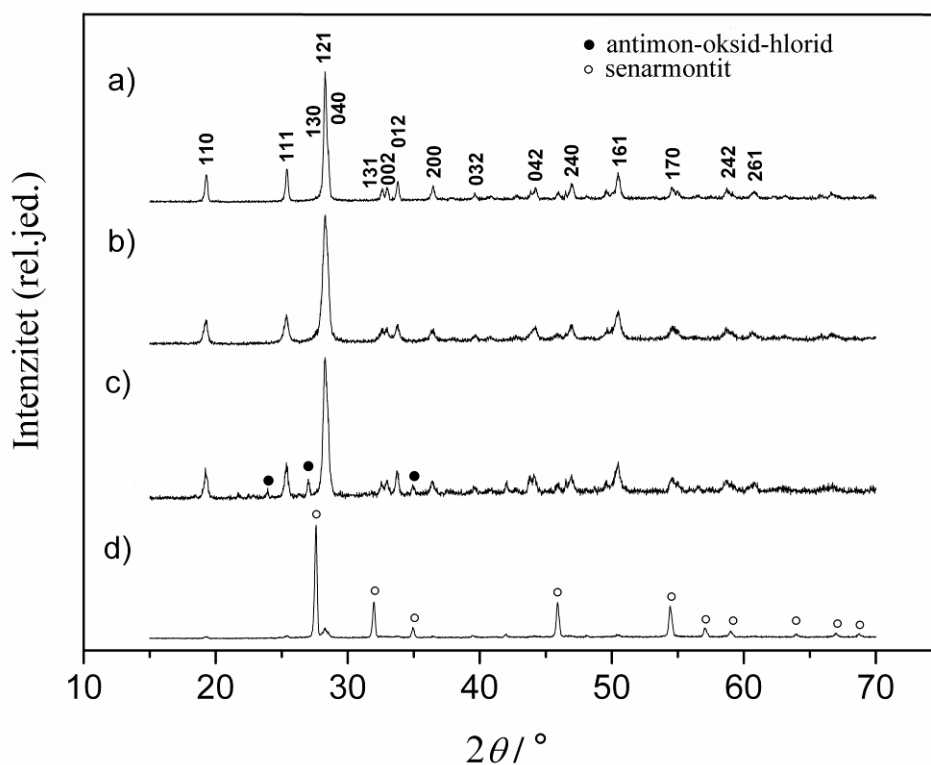


Slika 3.4. Morfologija Bi_2O_3 .

3.1.1.3. Antimon(III)-oksid

Dobijanje Sb_2O_3 u *Sintezi I*, bez obzira na to da li je bilo sa reaktantima u čvrstom stanju ili u rastvoru, odvijalo se na sobnoj temperaturi u skladu sa SPRT metodom, pri čemu postupak sa nerastvorenim reaktantima predstavlja potpunu analogiju sa već opisanom sintezom Bi_2O_3 . Svi sintetisani prahovi podvrgnuti su rendgenskoj difrakcionoj analizi, a njihovi difraktogrami prikazani su na slici 3.5. Prah dobijen SPRT metodom iz reaktanata u čvrstom stanju, čiji je difraktogram dat na slici 3.5a, identifikovan je kao jednofazni valentinit, koji kristališe u prostornoj grupi *Pccn* (br. 56). Izračunati parametri jedinične ćelije iznose: $a = 4,926(5)$, $b = 12,50(3)$ i $c = 5,42(1)$ Å i u skladu su sa literaturnim vrednostima (JCPDS kartica broj 71-0383). Oštri i izraženi pikovi ukazuju na visoku kristaliničnost praha. Valentinit je metastabilna visokotemperaturna modifikacija Sb_2O_3 , koja može da postoji i na sobnoj temperaturi [Gopalakrishnan i Manohar, 1974] i već je dobijan kao proizvod niskotemperaturnih

sinteza [Zhang i dr., 2004a; Ge i dr., 2010; Liu i dr., 2010; Wang i dr., 2009; Deng i dr., 2006; Deng i dr., 2007]. Isti polimorf dobijen je i sa reaktantima rastvorenim u vodi, kada je NaOH dodat u višku (slika 3.5b). Međutim, pri upotrebljenim masama reaktanata u stehiometrijskom odnosu, rendgenska difrakciona analiza praha dobijenog sintezom u vodenom rastvoru ukazuje na prisustvo dve faze. Utvrđeno je da je prva faza takođe valentinit, dok preostale refleksije, identifikovane pomoću JCPDS kartice broj 30-0091, potiču od antimon-oksidi-hlorida $Sb_4O_5Cl_2$ (slika 3.5c).

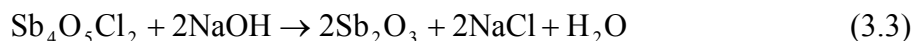


Slika 3.5. Difraktogrami dobijenih prahova Sb_2O_3 (indicirane su refleksije koje potiču od valentinita): a) sa reaktantima u čvrstom stanju; b) u vodenom rastvoru sa NaOH u stehiometrijskom višku; c) u vodenom rastvoru i sa stehiometrijskim odnosom reaktanata; d) u etanolskom rastvoru.

Ovo jedinjenje proizvod je dvostepene hidrolize reaktanta $SbCl_3$, koja se opisuje sledećim hemijskim jednačinama [Hu i dr., 2007; Anderson, 2012]:



Pošto je poznato da je hidroliza SbCl_3 jako brza [Zhang i dr., 2004a; Liu i dr., 2010], ovaj eksperiment je dokaz da $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ reaguje sa NaOH , i to u skladu sa hemijskom jednačinom [Vuković i dr., 2014]:

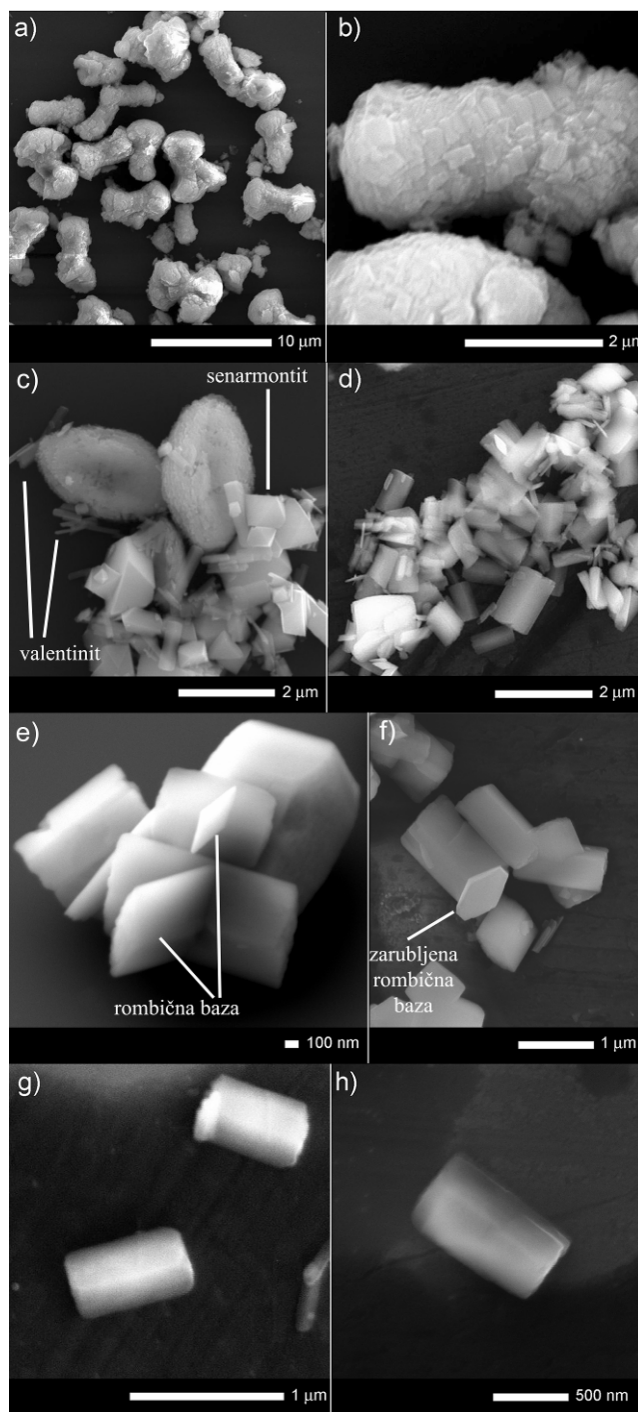


Na osnovu ovih činjenica sledi da je višak NaOH u sintezi neophodan kako bi sprečio pojavu $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ kao sporednog proizvoda, a prah dobijen u sintezi sa stehiometrijskim odnosom reaktanata izostavljen je iz dalje analize.

U sintezi sa istim reaktantima u rastvoru etanola nastala je mešavina Sb_2O_3 polimorfa. Intenzivniji pikovi pripadaju senarmontitu, koji kristališe u prostornoj grupi $Fd3m$ (br. 227) i izračunatim parametrom jedinične ćelije $a = 11,184(3) \text{ \AA}$, što je u skladu sa literaturnim vrednostima (JCPDS kartica broj 71-0365). Preostali su pikovi slabijeg intenziteta, a predstavljaju refleksije koje potiču od tragova valentinitne faze. Analizirajući fazni sastav prahova dobijenih preko rastvorenih prekursora, može se zaključiti da je hidroliza SbCl_3 suzbijena u rastvoru apsolutnog etanola, i da proizvodi njegove hidrolize najverovatnije predstavljaju međuproizvod za nastajanje valentinitne faze [Vuković i dr., 2014].

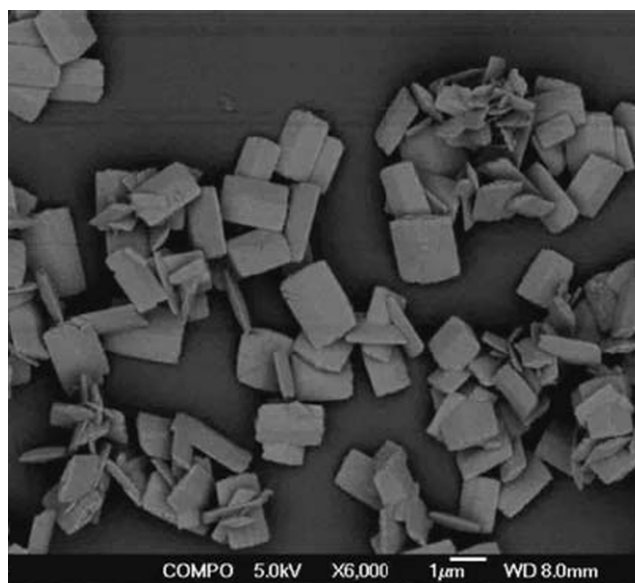
Morfologija prahova ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom, a rezultati su dati na slici 3.6. Prah dobijen iz vodenog rastvora reaktanata u nestehiometrijskom odnosu sastavljen je iz aglomerata mikronskih dimenzija, skoro uniformne veličine i oblika (slika 3.6a). Gradivne jedinice ovih aglomerata su gusto pakovane rombične subčestice valentinita, sa dužinom oko 200 i širinom oko 400 nm (slika 3.6b). Proizvod sinteze iz etanolskog rastvora prikazan je na slici 3.6c. Prepoznatljivi su oktaedarski kristali senarmontita, kakve su kao rezultat sinteze dobili Ma i koautori [Ma i dr., 2004]. Prizmatični kristali manjih dimenzija pripadaju valentinitnoj fazi. U ovoj sintezi nastali su i meki aglomerati sastavljeni od nanokristalita.

Najinteresantniju morfologiju imao je Sb_2O_3 dobijen iz reaktanata u čvrstom stanju (slika 3.6d). Njegovi kristali bili su uglavnom prizmatične dvostrano-ograničene klinaste morfologije. Veoma sličnu morfologiju sintetisanog valentinita dobili su Vang i koautori [Wang i dr., 2009].



Slika 3.6. Mikrografije prahova iz *Sinteze I*: a) valentinit iz metode sa vodenim rastvorom; b) aglomerat valentinita iz metode sa vodenim rastvorom sa gradivnim subčesticama; c) prah dobijen iz metode sa etanolskim rastvorom; d) prah iz sinteze sa reaktantima u čvrstom stanju; e) kristali sa rombičnom bazom; f) kristali sa zarubljenom rombičnom bazom; g) kristal štapićastog oblika; h) uvećani prikaz kristala štapićastog oblika.

Iako su koristili iste prekursore, njihova studija predstavlja solvotermalnu sintezu u čeličnom autoklavu na povišenom pritisku, gde je medijum bila mešavina vode i etanola, a dodat je i polivinilpirolidon (PVP) kao disperziono sredstvo. Reakciona smeša držana je na 170 °C u trajanju od 24 h, a dobijeni prah predstavljen je na slici 3.7.

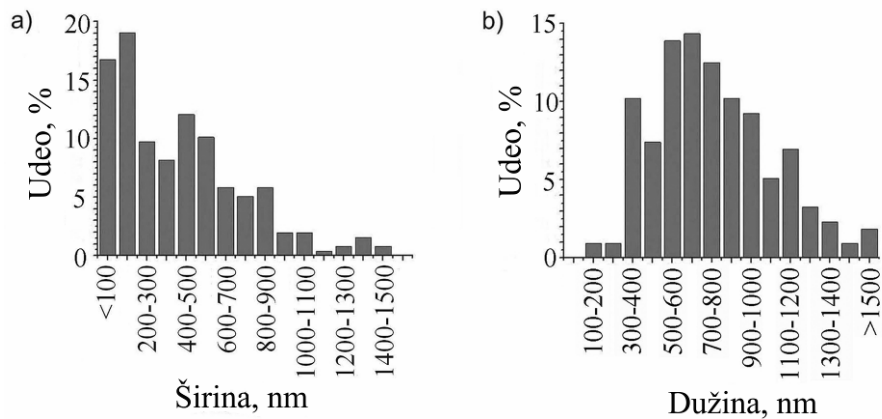


Slika 3.7. Valentinit sintetisan solvotermalnom metodom [Wang i dr., 2009].

Autori su ovakav prah opisali kao nanopločice [Wang i dr., 2009], što se ne može usvojiti kao najprecizniji opis morfologije kristala dobijenih reakcijom između SbCl_3 i NaOH u čvrstom stanju. Na slikama 3.6e i f dat je uvećan prikaz kristala iz SPRT metode. Pri poređenju ove dve mikrografije može se ustanoviti da se baze prizmatičnih kristala najverovatnije razlikuju. Kristal sa slike 3.6e ima pravilnu rombičnu osnovu, a četvorougao presek kristala valentinita već je zapažen ranije na primeru Sb_2O_3 nanocevi [Deng i dr., 2006]. Slika 3.6f predstavlja kristal čija je baza oblika zarubljenog romba. Morfologija čestica praha sa mikrografije 3.6g i h naizgled je cevasta i zaobljena. Cilindrični oblik Sb_2O_3 valentinita pomenut je u radu Fana i koautora [Fan i dr., 2011], ali u slučaju SPRT kristala opis „štapićast“ svakako je približniji nego „cilindričan“.

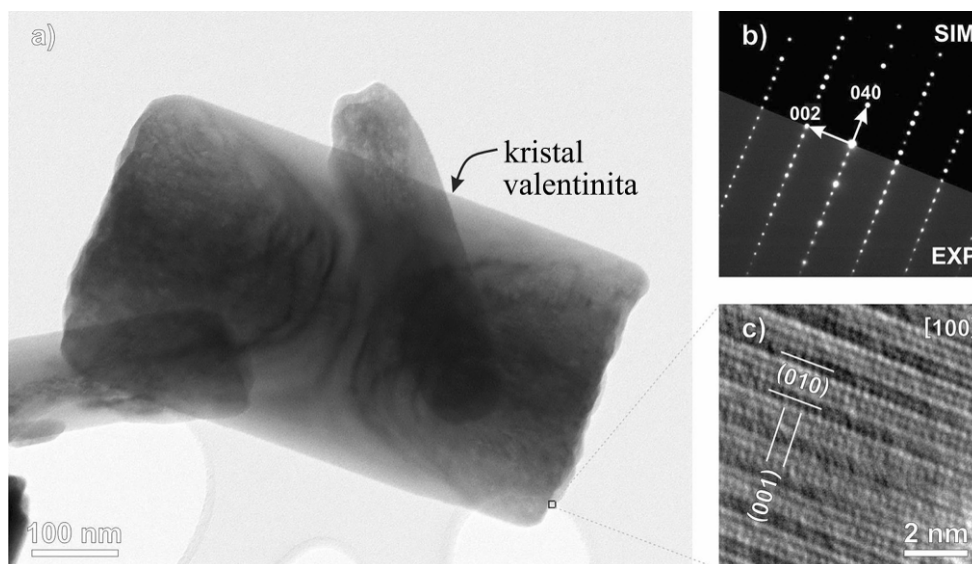
Mikrografije valentinita iz sinteze sa reaktantima u čvrstom stanju iskorišćeni su za određivanje raspodele veličine čestica. Histogrami prikazani na slici 3.8 pokazuju da su čestice praha submikronske veličine, ali sa širokom raspodelom veličine. Čestice su

prizmatičnog oblika, pri čemu su određene srednje vrednosti širine i dužine prizme od 420 i 750 nm, redom.



Slika 3.8. Raspodela veličine čestica SPRT praha: a) širina; b) visina.

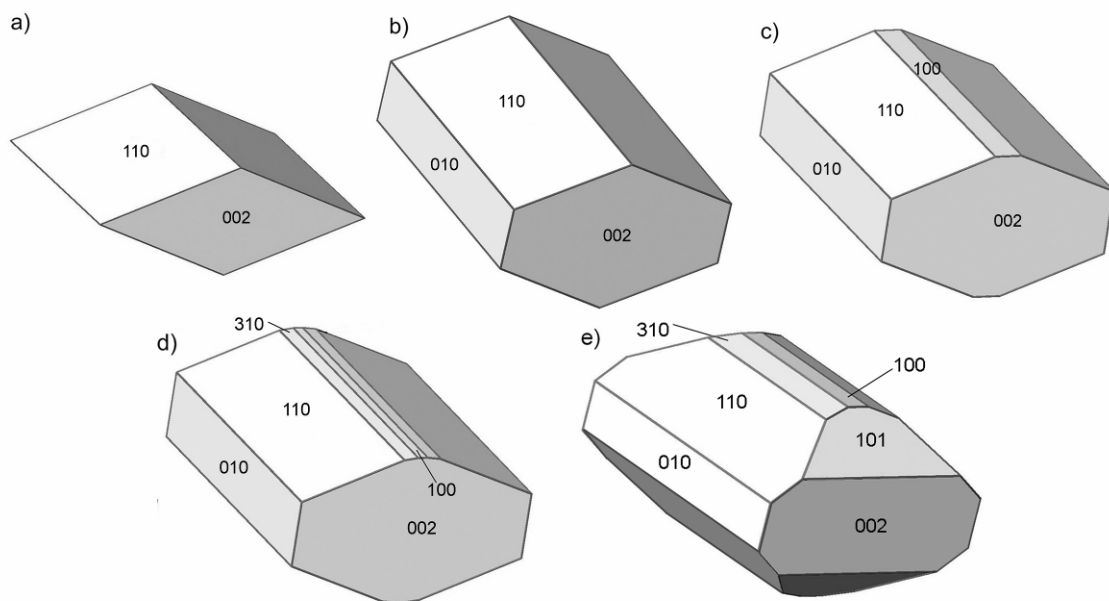
Radi precizne identifikacije kristalografskih ravni koje određuju oblik ovih kristala sprovedena je detaljnija analiza pomoću transmisionne elektronske mikroskopije (slika 3.9).



Slika 3.9. TEM analiza SPRT valentinita: a) TEM slika Sb_2O_3 kristala izabranog za detaljnu HRTEM i SAED analizu; b) odgovarajuća SAED slika u [100] pravcu; c) HRTEM slika izabranog kristala valentinita.

Kristaliti su imali prepoznatljiv oblik definisan stranama pinakoida i prizme. Prikaz elektronske difrakcije odabrane oblasti (SEAD, slika 3.9b) poklapa se u intenzitetima sa difrakcionom slikom valentinita u [100] projekciji. Rastojanja između susednih kristalografskih ravni od 0,313 i 0,271 nm (slika 3.9c) odgovaraju (040) i (002) ravnima valentinitne faze Sb_2O_3 . Ovo je ujedno i potvrda rezultata rendgenske difrakcione analize. Karakteristična četvorostruka periodičnost duž [010] pravca odlika je valentinita [Deng i dr., 2006; Deng i dr., 2007].

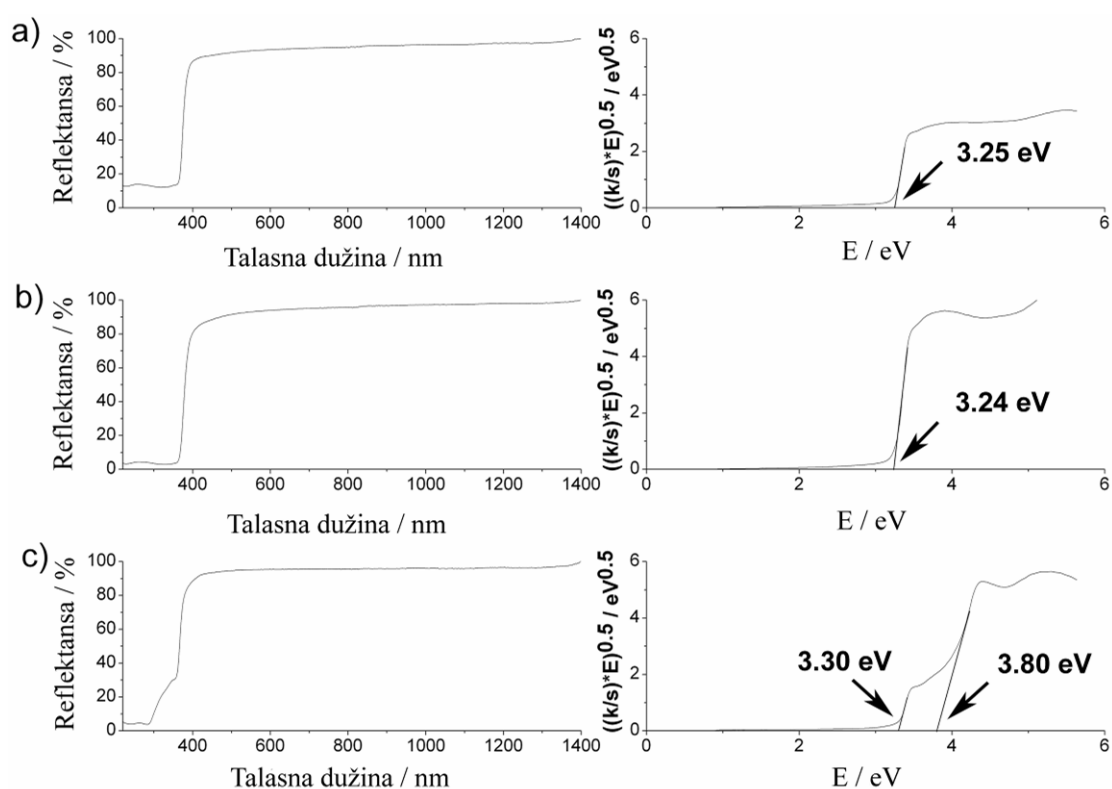
Podaci do kojih se došlo mikroskopijom bili su materijal za rekonstrukciju morfologije SPRT kristala, što je prikazano na slici 3.10. Kristali sa rombičnim poprečnim presekom sastavljeni su od {110} prizmi prvog reda sa {002} pinakoidalnom osnovom (slika 3.10a), gde oštri uglovi imaju vrednost $43,05^\circ$, a tupi iznose $136,95^\circ$. Kod pojedinih kristala izdvojila se i dodatna {010} strana pinakoida, koja zaseca rombičnu bazu kod oštrog ugla (slika 3.10b). Kompleksnija morfologija dobija se sa pojavom prednje pinakoidalne {100} strane (slika 3.10c), koja je obično udružena sa {310} prizmom drugog reda (slika 3.10d).



Slika 3.10. Reprodukcijske slike oblika kristala: a) sa pravilnom rombičnom bazom; b) sa zarubljenom rombičnom bazom; c) sa {100} pinakoidalnom stranom; d) sa dodatnom {310} stranom koja doprinosi vizuelnom zaobljenju kristala; e) klinasta morfologija.

Ova analiza daje objašnjenje zaobljenja kristala na SEM mikrografijama. Tupi ugao između (110) i (310) ravni iznosi $165,97^\circ$, a tupi ugao između (310) i (100) ravni je $172,51^\circ$, što smanjuje vidljivost ivice između ovih ravni. Ovi uglovi od skoro 180° između susednih kristalografskih ravni izazivaju efekat tzv. cilindričnog oblika [Fan i dr., 2011]. Ravni $\{h01\}$ zaslužne su za klinastu morfologiju prikazanu na slici 3.10e, koja predstavlja reprodukciju kristala analiziranog TEM metodom (slika 3.9a).

Morfologija Sb_2O_3 iz *Sinteze I* nije dovoljno kompatibilna sa morfologijama prethodno sintetisanih Co/Mn-dopiranog ZnO i Bi_2O_3 , odnosno smeša ove tri vrste prahova bila bi previše neuniformna posmatrajući veličine čestica. Zbog toga se dobijeni Sb_2O_3 prahovi nisu mogli upotrebiti kao konstituenti varistora. Poznato je međutim, da Sb_2O_3 poseduje jedinstvene optičke osobine, bilo da su u pitanju mikro ili nanostrukture [Validžić i dr., 2013; Sahoo i Apparao, 1996; Cebriano i dr., 2012; Wang i dr., 2011a; Ge i dr., 2013; Wang i dr., 2011b].

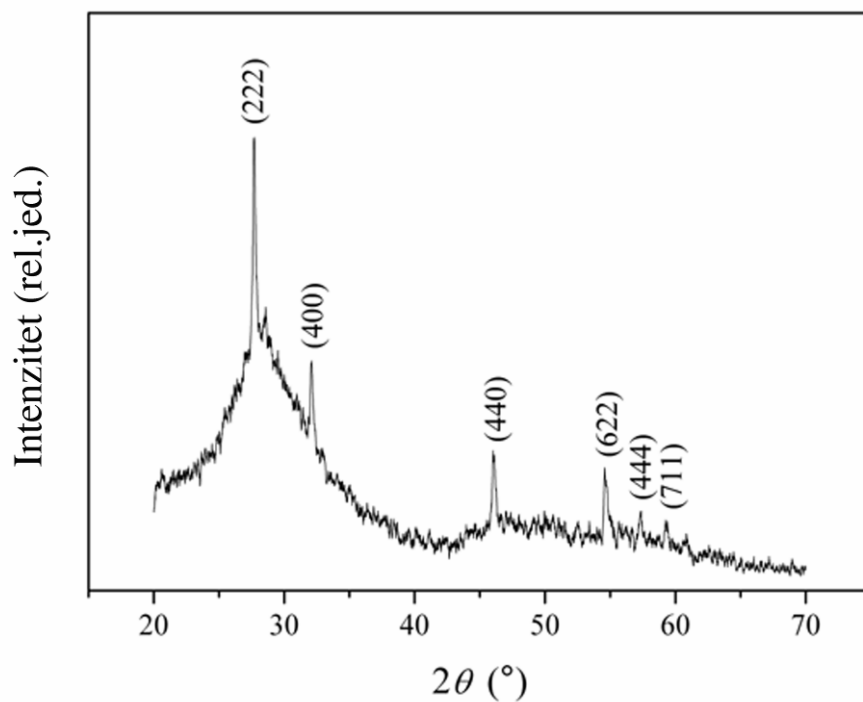


Slika 3.11. Spektri difuzione reflektivnosti i odgovarajući Kubelka-Munk modeli sa Taukovom linearizacijom za: a) Sb_2O_3 dobijen SPRT metodom; b) Sb_2O_3 iz sinteze u vodenom rastvoru sa nestehiometrijskim odnosom reaktanata; c) mešavinu polimorfa iz sinteze sa etanolskim rastvorom.

Prahovi iz *Sinteze I* analizirani su spektroskopijom u ultraljubičastoj, vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.11. Poznato je da optičke osobine materijala mogu zavisiti od uslova sinteze [Zeng i dr., 2004], veličine čestica [Wang i dr., 2011b] i morfologije [Wu i dr., 2002], pri čemu se najznačajnije razlike uočavaju na vrednostima difuzione reflektivnosti. Merenjem i obradom spektara difuzione reflektivnosti uzoraka Sb_2O_3 došlo se do podataka za širine zabranjenih zona ovih prahova. Ove vrednosti za produkte SPRT sinteze i metode iz vodenog rastvora iznosile su, istim redom, $3,25 (\pm 0,05)$ eV i $3,24 (\pm 0,08)$ eV, i u skladu su sa literaturnim podacima za ortorombični kompaktni („bulk“) Sb_2O_3 materijal [Ge i dr., 2010; Deng i dr., 2006].

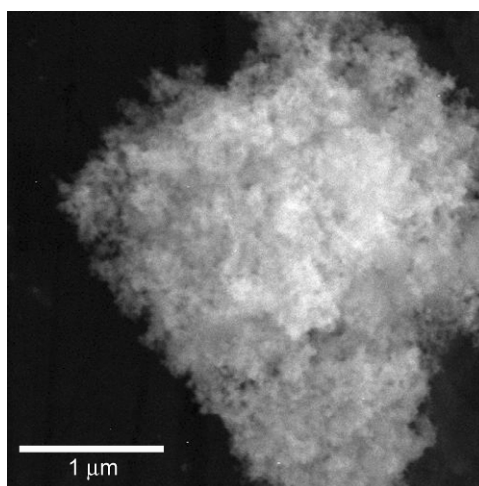
Spektar difuzione reflektivnosti za proizvod sinteze u etanolnom rastvoru ima dva nagiba, pa samim tim i dve vrednosti za širinu zabranjenih zona, koje su iznosile: $3,30 (\pm 0,02)$ eV, što odgovara valentinitu, i $3,80 (\pm 0,04)$ eV, što se pripisuje senarmontitu [Tigau i dr., 2006]. Uticaj morfologije kod prahova valentinita primetan je u UV oblasti, gde prah iz SPRT sinteze ima nešto veću reflektivnost od praha dobijenog iz vodenog rastvora. Svi analizirani Sb_2O_3 prahovi imaju vrlo visoke reflektivnosti u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj svetlosti. Na 850 nm, ove vrednosti iznose čak 96 %. Za razliku od solvotermalno sintetisanog mikrostrukturnog Sb_2O_3 sa prijavljenom visokom reflektivnosti u infracrvenoj oblasti [Ge i dr., 2013], prahovi iz *Sinteze I* ne pokazuju opadanje reflektivnosti sa povećanjem talasne dužine. Dobijeni rezultati ukazuju na moguću primenu prahova u termoizolacione svrhe.

Pošto prahovi dobijeni u *Sintezi I* nisu imali dovoljno sitne čestice koje bi bile kompatibilne sa prethodno sintetisanim Co/Mn-dopiranim ZnO i Bi_2O_3 , odlučeno je da se nanodimenzionalni prekursor sintetiše prema radu Čina i koautora [Chin i dr., 2011]. Od nekoliko opisanih uslova sinteze koji za rezultat daju različite opsege veličina čestica praha, odabrani su oni da se dobiju veličine čestica od 2 – 12 nm. Dobijeni beli prah okarakterisan je rendgenskom difrakcionom analizom, a rezultat je prikazan na slici 3.12. Prah je identifikovan kao senarmontitni polimorf Sb_2O_3 , prema JCPDS kartici broj 05-0534, pri čemu izračunati parametar jedinične ćelije iznosi $a = 11,137(7)$ Å. Pojava širokog brega na difraktogramu pokazuje prisustvo amorfne faze.



Slika 3.12. Difraktogram Sb_2O_3 iz *Sinteze II*.

Amorfna faza potvrđena je i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 3.13). Po svemu sudeći, kristaliti praha uronjeni su u amorfnu matricu. Čin i koautori takođe su prijavili pojavu amorfne faze, ali na nižim reakcionim temperaturama, od 60 i 90 °C [Chin i dr., 2011], dok je ovde ona iznosila 120 °C.



Slika 3.13. SEM mikrografija Sb_2O_3 praha dobijenog u *Sintezi II*.

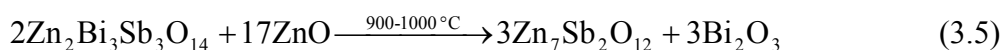
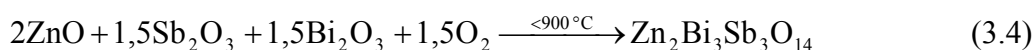
U ovoj disertaciji procenjena srednja veličina čestica iznosila je oko 35 nm, a povećanje u odnosu na planiranu veličinu najverovatnije je uslovljeno amorfnim omotačem oko delimično iskristalisanih čestica. U toku procesa sinterovanja očekivani su potpuna kristalizacija i dalje reakcije u čvrstom stanju ovog prekursora.

3.1.2. Optimizacija udela aditiva

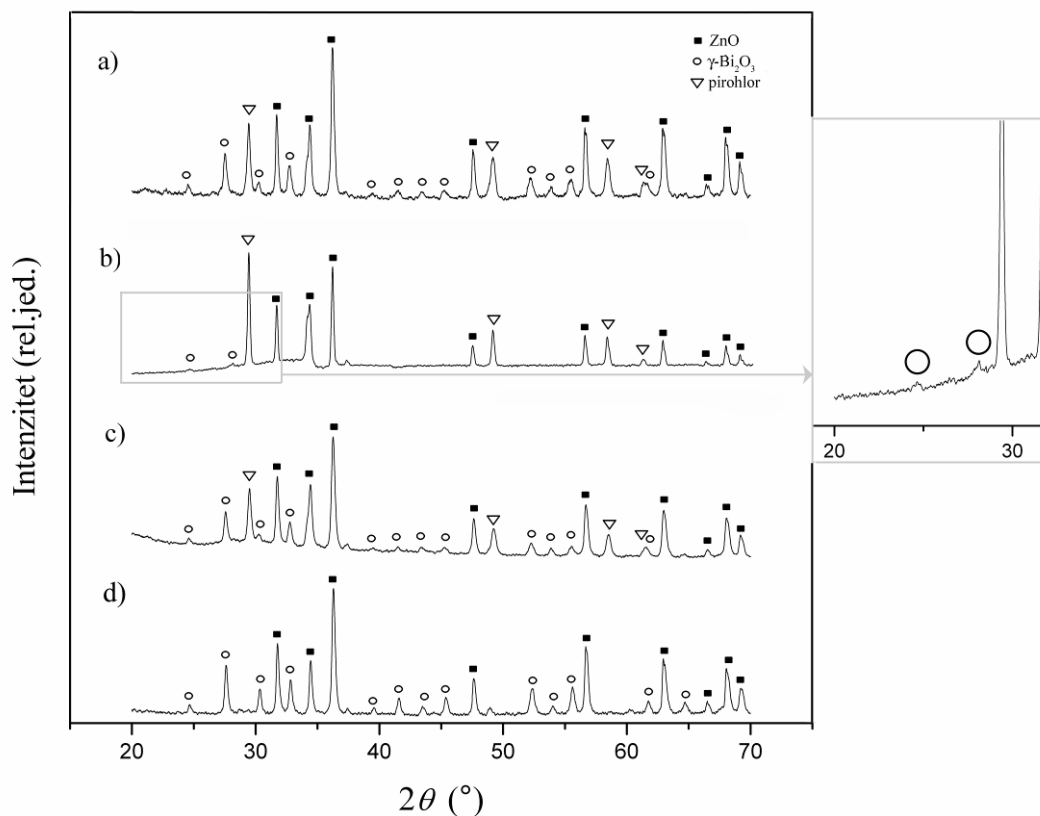
Kao što je već naglašeno, za postizanje visokog polja proboja varistora neophodno je težiti što manjim dimenzijama zrna, kao i velikom udelu električno aktivnih granica zrna. Već je poznato da se na dimenzije zrna može uticati pojedinim dopantima, a naročito temperaturom sinterovanja. Što se tiče električne aktivnosti granice zrna, neophodno je postojanje dvostruke Šotkijeve barijere. Pri tome veliku važnost imaju udeo i priroda intergranularne faze. Mnogi autori bavili su se ispitivanjem električnih osobina i raspodele faza na pojedinačnoj granici zrna, pri čemu postoje polemike oko zastupljenosti i forme aditiva i njihovog doprinosa električnoj aktivnosti [Olsson i Dunlop; 1989a; Matsuoka, 1971; Morris, 1976; Kobayashi i dr., 1981; Inada, 1978; Kanai i dr., 1985]. Utvrđeno je da bizmut, jedan od glavnih aditiva ZnO varistora, svakako egzistira na granici zrna, bilo u sklopu intergranularne faze, bilo u obliku adsorbovanog sloja na zrnima ZnO. To praktično znači da nije neophodno kompletno „kvašenje“ zrna drugom fazom, ali postojanje atoma nečistoća, u ovom slučaju bizmuta, jeste uslov za formiranje potencijalne barijere odgovarajuće visine [Morris, 1976].

Za izbor temperature sinterovanja razmatrani su fazni dijagrami sistema ZnO–Bi₂O₃, ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃ i ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₄ [Arefin i dr., 2009]. Što se tiče dvokomponentnog ZnO–Bi₂O₃ sistema, tečna faza koja je neophodna za sinterovanje pojavljuje se na 750 °C. Prisustvo Sb₂O₃ snižava temperaturu pojave tečne faze na 590 °C, što je uslovljeno njegovom nižom temperaturom topljenja. Zbog sinterovanja u atmosferi vazduha bilo je potrebno razmatrati i trojni dijagram ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₄, u kome se tečna faza pojavljuje na 760 °C. Na osnovu ovih podataka, za sinterovanje varistora sa pojedinačno sintetisanim Co/Mn-dopiranim ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ izabrana je temperatura od 770 °C.

Difraktogrami varistora sastava V1, V2, V3 i V4 (sa udelima prekursora datim u tabeli 2.1) prikazani su na slici 3.14, a fazni sastavi nakon sinterovanja ovih varistora prikazani su u tabeli 3.1. Uzorak sastava V1, koji je imao maseni odnos prekursora 75 : 20 : 5, nakon sinterovanja sadržao je ZnO, γ -Bi₂O₃ (identifikovan na osnovu JCPDS kartice broj 74-1375) i pirohlorni tip jedinjenja sa nominalnom formulom Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ (utvrđeno pomoću JCPDS kartice broj 52-0114), pri čemu je izračunati maseni odnos ovih faza bio 71,3 : 9,8 : 18,9, redom. Prekursorski α -Bi₂O₃ transformisao se u metastabilni γ -Bi₂O₃ polimorf. Poznato je u literaturi da se ovakva transformacija i stabilizacija γ -Bi₂O₃ može odigrati u prisustvu ZnO, kako kroz mehanohemijsku sintezu [Poleti i dr., 2004], tako i pri termičkom tretmanu mešavine prahova α -Bi₂O₃ i ZnO [Branković i dr., 2000]. Formiranje pirohloru uobičajeno je u varistorima početnog sastava ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃, gde je ovo jedinjenje prekursor spinela, a proces se odvija prema jednačinama [Peiteado i dr., 2005]:



Pošto je temperatura sinterovanja bila niža od 900 °C, izostanak spinelske faze i formiranje pirohloru bili su očekivani. Uzorak sastava V2 imao je najveći odnos mase Sb₂O₃ i Bi₂O₃ prekursora, što je rezultiralo pojavom dve glavne faze, i to ZnO i pirohloru, sa izračunatim masenim udelima od 67,0 % i 30,8 %, dok je γ -Bi₂O₃ bio zastupljen u tragovima (2,2 %). Uzorak V3 imao je identičan fazni sastav uzorku V1, a kvantitativno je sadržao 67,8 mas. % ZnO, 16,9 mas. % γ -Bi₂O₃ i 15,3 mas. % pirohloru. Što se tiče uzorka V4, jedina promena u pogledu faznog sastava pre i nakon sinterovanja ogleda se u faznoj transformaciji prekursorskog α -Bi₂O₃ u γ -Bi₂O₃. Pošto nije bilo nastanka novih jedinjenja tokom termičkog tretmana, smatra se da su maseni udeli ove dve faze ostali približno isti.



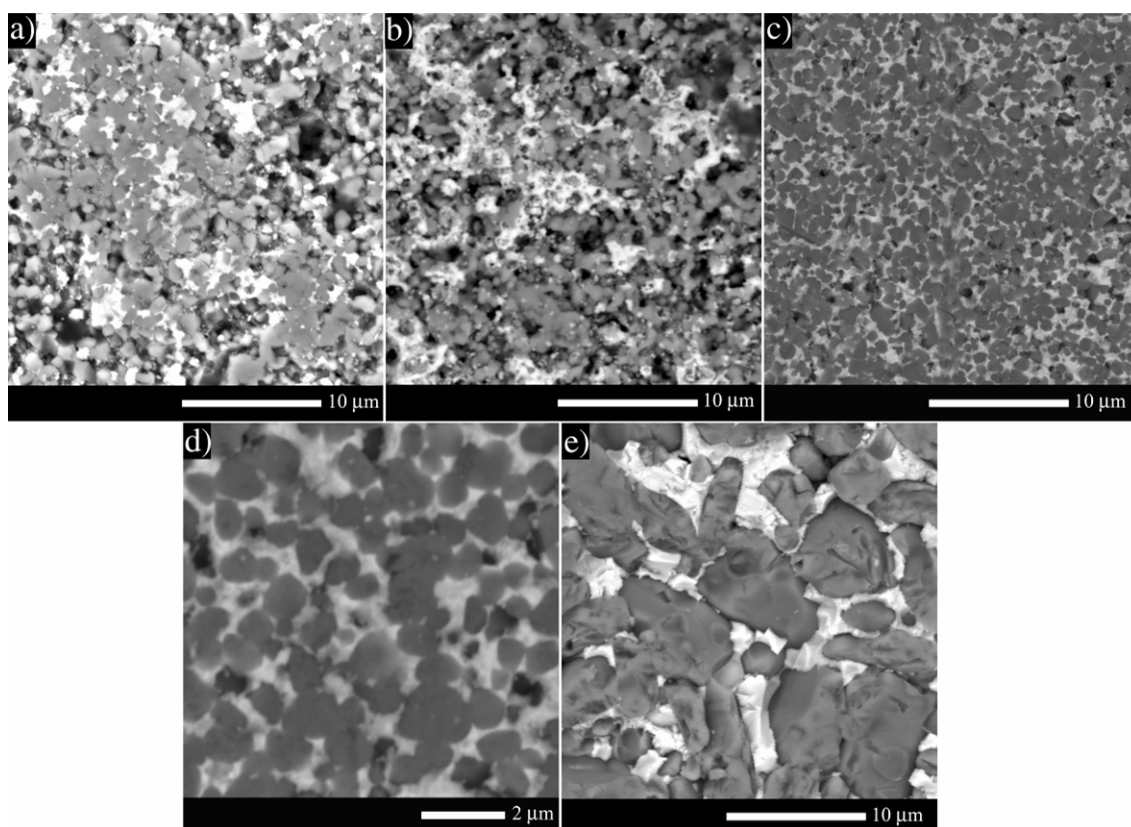
Slika 3.14. Rezultati rendgenske difrakcione analize varistora sastava: a) V1; b) V2 sa uvećanim pikovima γ - Bi_2O_3 (umetak desno); c) V3; d) V4.

Tabela 3.1. Fazni sastavi varistora različitog početnog sastava nakon sinterovanja.

Uzorak	Faza (mas. %)		
	ZnO	γ - Bi_2O_3	pirohlor
V1	71,3	9,8	18,9
V2	67,0	2,2	30,8
V3	67,8	16,9	15,3
V4	70,0	30,0	–

Mikrostrukturna analiza dobijenih varistora data je na slici 3.15. Uzorak sastava V1 imao je približno dvostruko više pirohlora nego Bi_2O_3 , kao i neuniformnu mikrostrukturu (slika 3.15a). Uočljiv je nehomogen raspored faza, kao i velika poroznost. Gustina ovog uzorka bila je 83 % od teorijske vrednosti, dok je srednja vrednost veličine zrna iznosila 0,77 μm . Izabrana temperatura sinterovanja od 770 $^{\circ}\text{C}$ veoma je niska u pogledu termičkog tretmana ZnO varistora. Rezultat jeste submikronska veličina zrna, ali i nedovoljna gustina. SEM mikrografija varistora V2

(slika 3.15b), u kome je pirohlor preovlađujuća sekundarna faza, prikazuje još porozniju mikrostrukturu, takođe sa neravnomernom raspodelom faza. Ovaj uzorak imao je gustinu od samo 66 % teorijske vrednosti, dok je veličina zrna bila 0,58 μm . Poredeći varistore V1 i V2 jasno je da na gustinu i veličinu zrna, osim temperature sinterovanja, veliki uticaj imaju i udeli Bi_2O_3 i nagrađenog pirohlora. Varistor sastava V3 (slike 3.15c i d), sa skoro podjednakim udelima obe sekundarne faze, imao je sitnozrnu mikrostrukturu sa ravnomernom raspodelom faza. Na uvećanom prikazu sa slike 3.15d može se uočiti da je većina zrna ZnO okružena homogenim slojem sekundarnih faza. Gustina ovog varistora bila je čak 97 % teorijske vrednosti, dok je srednja vrednost veličine zrna iznosila 0,73 μm . Mikrostruktura uzorka sa sastavom V4, koji nije sadržao pirohlor, prikazana je na slici 3.24e. Zrna su primetno veća u poređenju sa prethodnim varistorima i neuniformne veličine. Postignuta je gustina od 94 % teorijske vrednosti, dok je srednja vrednost veličine zrna bila čak 4,2 μm .



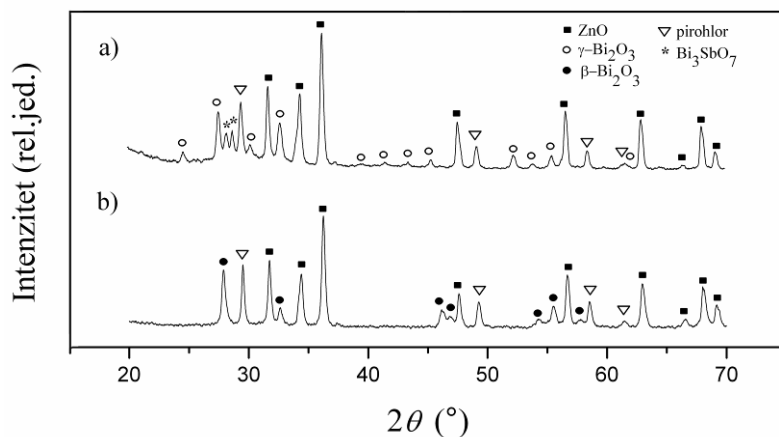
Slika 3.15. SEM mikrografije uzoraka sinterovanih na 770 °C sastava: a) V1, b) V2; c) V3; d) uvećani prikaz mikrostrukture uzorka sastava V3; e) V4.

Na osnovu mikrostrukturne analize varistora sa različitim udelima faza može se najpre zaključiti da pirohlor, poput spinela, doprinosi smanjenju veličine zrna. Ova činjenica u skladu je i sa literaturom, gde je objašnjenje sadržano u sposobnosti ovog jedinjenja da ograničava mobilnost granice zrna [Mergen i Lee, 1997]. Osim toga, utvrđen je i trend povećanja gustine sa većim udelom Bi_2O_3 u sinterovanim uzorcima, do optimalnog sastava. Razlog je u nižoj temperaturi topljenja u odnosu na ZnO, a samim tim i nižoj temperaturi sinterovanja, pa značajni udeo Bi_2O_3 faze poboljšava sinterabilnost celokupne varistorske smeše.

3.1.3. Optimizacija temperature sinterovanja

S obzirom na zadovoljavajuće mikrostrukturne karakteristike u pogledu uniformne mikrostrukture sitnog zrna i dobre raspodele faza, sastav V3 sa početnih 70 mas. % ZnO, 25 mas. % Bi_2O_3 i 5 mas. % Sb_2O_3 odabran je za postupak optimizacije temperature sinterovanja. Ispitane su temperature od 750 i 900 °C, a uzorci pod nazivima V3-750 i V3-900 najpre su okarakterisani rendgenskom difrakcionom analizom (slika 3.16). Snižavanje temperature sinterovanja na 750 °C uzrokovalo je pojavu dodatne faze (slika 3.16a), koja je identifikovana kao $\beta\text{-Bi}_3\text{SbO}_7$, na osnovu JCPDS kartice broj 39-0979. Nastanak ovog jedinjenja već je uočen tokom termičkog tretmana smeše $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ na temperaturama ispod 800 °C [Lu i dr., 2000]. Što se tiče varistorske smeše sastava V3, može se zaključiti da je temperatura termičkog razlaganja $\beta\text{-Bi}_3\text{SbO}_7$ negde između 750 i 770 °C. Početni polimorf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transformisao se u $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, kao i u slučaju optimizacije sastava. Cink-oksidi i pirohlor takođe su bili zastupljeni. Izračunati približni maseni odnos faza, pod pretpostavkom da je formula pirohloru $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ i bizmut-antimonata $\beta\text{-Bi}_3\text{SbO}_7$, u sinterovanom V3-750 uzorku bio je 68,1 : 13,1 : 11,5 : 7,3 za komponente ZnO, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, pirohlor i $\beta\text{-Bi}_3\text{SbO}_7$, redom. Uzorak sinterovan na 900 °C, osim ZnO i pirohloru, sadržao je β -polimorf Bi_2O_3 , koji je identifikovan na osnovu JCPDS kartice broj 65-1209. Prekursor $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ je tokom termičkog tretmana prošao topljenje, gde je prilikom hlađenja nastao $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, najverovatnije preko δ -polimorfa kao intermedijara. Polimorf $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ je metastabilan, ali se može održati na sobnoj temperaturi usled stabilizacije nekim od jona Zn^{2+} , Lu^{3+} , Sm^{3+} , Nb^{5+} , V^{5+} i Hf^{4+} , ili u prisustvu Sb_2O_3 [Gopinath i dr.,

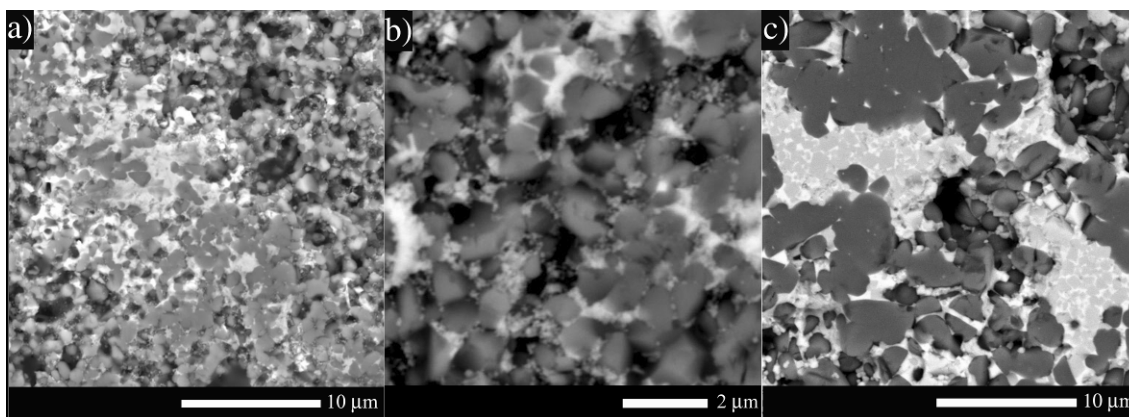
2013; Levin i Roth, 1964; Poleti i dr., 2012; Miyayama i dr., 1981], dok je čak i nedopirani β - Bi_2O_3 , bez specijalnih stabilizirajućih agenasa, dobijen kao rezultat nekoliko metoda [Wang i dr., 2013; López-Salinas i dr., 2010].



Slika 3.16. Difraktogrami varistora: a) V3-750; b) V3-900.

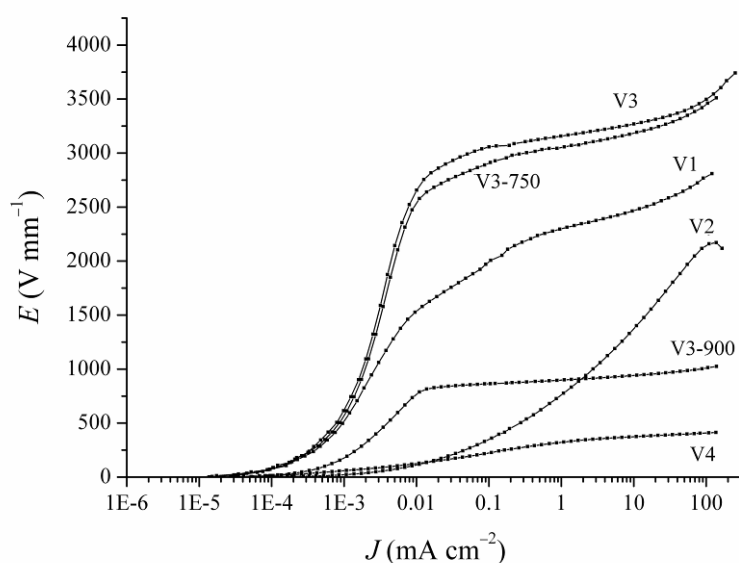
Mikrostrukturne karakteristike varistora sastava V3 sinterovanih na 750 i 900 °C prikazane su na slici 3.17. Izračunata gustina varistora sinterovanog na 750 °C iznosila je 84 % teorijske vrednosti. Poroznost uzorka uočljiva je na slikama 3.17a i b. Značajni pad gustine u odnosu na V3 uzorak, koji je bio sinterovan na 770 °C, može se objasniti pomoću faznih dijagrama koji su iskorišćeni za odabir temperature sinterovanja [Arefin i dr., 2009], gde se vidi da na temperaturi od 750 °C tek počinje pojava tečne faze, pa je proces sinterovanja donekle bio u toku, ali vreme trajanja od 1 h nije dovoljno dugo za postizanje veće gustine. Srednja vrednost veličine zrna bila je 0,67 μm . Varistor sinterovan na 900 °C (slika 3.17c) imao je mikrostrukturu sa primetno većim zrnima ZnO, srednje vrednosti 2,2 μm , što je uzrokovano znatno višom temperaturom sinterovanja. Izračunata gustina iznosila je 90 % teorijske vrednosti. Zbog intenzivnog rasta zrna, udeo sekundarnih faza koji je bio optimalan za temperaturu sinterovanja od 770 °C postao je preveliki. Višak sekundarnih faza, koje su tokom termičkog tretmana bile u tečnom stanju, grupisao se u izolovane veće oblasti radi smanjenja površinske energije. Osim toga, jasno je vidljivo i razdvajanje između intergranularne faze Bi_2O_3 bele boje, i zrna pirohlorne faze svetlosive boje (slika 3.17c). Previsoka temperatura sinterovanja dovela je do narušavanja optimalne mikrostrukture

koja se može dobiti polazeći od izabranog udela prekursora. To dalje obično dovodi do pogoršanja električnih karakteristika varistora, što je još ranije primećeno pri korišćenju prekursora malih dimenzija koji čine izrazito reaktivni sistem [Peiteado i dr., 2007].



Slika 3.17. SEM mikrografije varistora: a) V3-750; b) V3-750 uvećani prikaz; c) V3-900.

Dijagrami električnih karakteristika varistora dobijenih od pojedinačno sintetisanih prekursora dati su na slici 3.18. Preliminarno, na osnovu samih oblika E - J krivih može se zaključiti da je sastav sa početnih 70 mas. % Co/Mn-dopiranog ZnO, 25 mas. % Bi_2O_3 i 5 mas. % Sb_2O_3 optimalan u pogledu odabrane metode za pravljenje varistora.



Slika 3.18. E - J dijagrami varistora od pojedinačno sintetisanih prekursora.

Ovo potvrđuju i izračunati podaci električnih parametara, koji su zajedno sa mikrostrukturnim karakteristikama prikazani u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Mikrostrukturni i električni parametri varistora od pojedinačno sintetisanih prekursora.

Uzorak	Gustina (%)	Veličina zrna (μm)	α_1	α_2	E_B (V mm^{-1})	J_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
V1	83	0,77	16	33	2300	43
V2	64	0,58	-	-	-	-
V3-750	84	0,67	48	53	3050	7,7
V3	97	0,73	71	51	3200	7,7
V3-900	90	2,2	63	50	1010	8,1
V4	94	4,2	6	16	324	192

Sastav V1 sa većim udelom ZnO imao je previše blag prelaz iz omske u neomsku oblast i veliku struju curenja. U skladu sa tim je i dosta manji koeficijent nelinearnosti α_1 u odnosu na α_2 . Kod varistora sastava V4 primetno je značajno pogoršanje svih električnih parametara, dok je varistor V2 imao potpuno odsustvo varistorskih električnih karakteristika. Sve tri temperature sinterovanja za V3 odnos prekursora bile su pogodne za postizanje visokih koeficijenata nelinearnosti, koji su se kretali u intervalu 48 – 71. Struje curenja manje od $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ mogu se smatrati dovoljno niskim. Izrazito visoko polje proboja od čak 3200 V mm^{-1} dobijeno je kod varistora V3 sinterovanog na $770 \text{ }^\circ\text{C}$. Manji pad ove vrednosti, na 3050 V mm^{-1} , ustanovljen je kod varistora V3-750, što je uzrokovano poroznošću uzorka. Samim tim, na putu struje između mernih elektroda postoji manji broj zrna ZnO, kao i manji broj električno otpornih granica zrna. Ovaj efekat sličan je opadanju polja proboja pri porastu zrna, gde se takođe smanjuje broj dvostrukih Šotkijevih barijera na spoju granica/zrno/granica na putu struje između mernih elektroda. Kod varistora V3-900 evidentan je očekivani pad polja proboja zbog rasta zrna na višoj temperaturi sinterovanja. Srednja vrednost veličine zrna V3 uzorka, sinterovanog na $770 \text{ }^\circ\text{C}$, tri puta je manja od iste vrednosti za V3-900 uzorak, dok je polje proboja nešto više od 3 puta veće. Malo odstupanje od trostrukog odnosa polja proboja u korist V3 uzorka može se pripisati njegovoj većoj gustini, slično kao u slučaju poređenja V3 i V3-750 varistora.

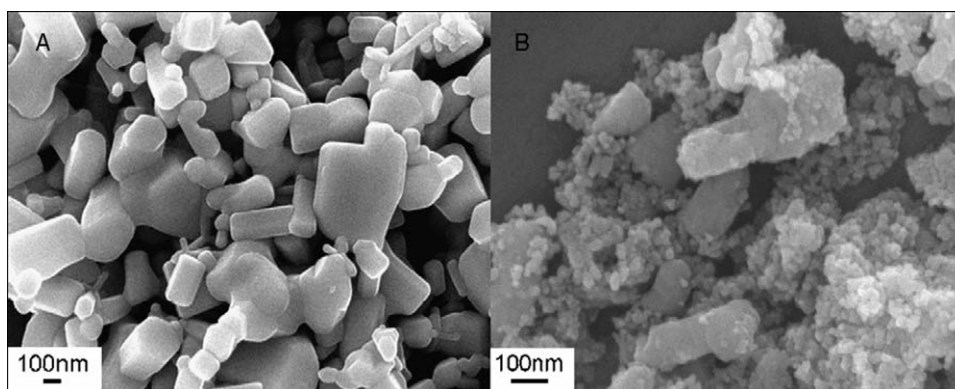
Detaljnomo analizom mikrostrukturnih i električnih karakteristika, nedvosmisleno je dokazano da je izabrani pravac povećanja udela aditiva kod varistora sinterovanih od pojedinačno sintetisanih prekursora, u odnosu na prethodno optimizovan sastav u DMCP metodi [Branković i dr., 2000] ispravan, ako se uzme u obzir očekivano smanjenje veličine zrna. Ovo je naročito izraženo u poređenju vrednosti polja proboja. Osim toga, veliki udeo aditiva zaslužen je za veliki udeo električno aktivnih granica zrna, što postaje jasnije poređenjem varistora V3, sinterovanog na 770 °C, sa ostalim varistorima slične [Shahraki i dr., 2011] ili čak manje veličine zrna [Durán i dr., 2003], a nižeg polja proboja. Najinteresantnija činjenica jeste da prisustvo značajne količine pirohloru u uzorcima sastava V3 ni na koji način nije narušilo njihove električne karakteristike, iako postoji brojna literatura koja svedoči o nepovoljnom uticaju pirohloru na varistorske osobine i električnoj neaktivnosti spoja ZnO/pirohlor [Olsson i Dunlop, 1989a; Shahraki i dr., 2001; Izoulet i dr., 2014]. Objašnjenje leži u dovoljnoj količini Bi₂O₃ koji ostaje u sinterovanim uzorcima. Na ovaj način sprečava se pojava „čistih“ ZnO/pirohlor spojeva. Analize električnih osobina γ - i β -Bi₂O₃ [Gopinath i dr., 2013; Miyayama i Yanagida, 1986] i pirohloru [Lanfredi i de Lima Nobre, 2003], naročito na temperaturama bliskim sobnoj, pokazale su da je električna otpornost pirohloru nekoliko redova veličine veća nego kod navedenih Bi₂O₃ polimorfa. To bi značilo da se put struje kroz intergranularnu fazu odvija preko Bi₂O₃, a ne preko pirohloru, čime se obezbeđuju električno aktivne ZnO/Bi₂O₃ granice zrna, a time i visoko polje proboja [Vuković i dr., 2015].

Razmatrajući savremenu literaturu [Dong i dr., 2013; Milosavljević i dr., 1993; Viswanath i dr., 1995; Shahraki i dr., 2001] može se zaključiti da varistor V3, dobijen sinterovanjem na 770 °C, poseduje superiorne električne karakteristike. Prevaziđen je problem velike struje curenja, koji se javlja kod ZnO varistora sa izrazito visokim poljem proboja [Shahraki i dr., 2001]. Izbegnut je veliki utrošak energije prilikom dugotrajnih sinterovanja, kao i dodatak skupih aditiva poput Sc₂O₃ [Dong i dr., 2013]. Polje proboja postignuto kod ovog varistora, mereno standardnom procedurom navedenom u eksperimentalnom delu, ima najvišu objavljenu vrednost do izrade ove disertacije.

3.2. Varistori dobijeni dodavanjem aditiva iz rastvora odgovarajućih soli

3.2.1. Priprema varistorskih smeša

Za pravljenje varistorske smeše metodom dodavanja aditiva preko rastvora soli obično se polazi od već sintetisanog ZnO u formi disperzije. Oksidni aditivi, poput Bi_2O_3 , Sb_2O_3 i sličnih, uvode se u disperziju ZnO preko rastvora soli njihovih katjona, uz konstantnu homogenizaciju. Nakon ovog procesa smeša se uparava i kalciniše. Ovaj pristup u literaturi često nosi naziv „prekrivanje“ (na engleskom: coating) i motivisan je težnjom ka što homogenijoj raspodeli prekursorskih faza, što dalje vodi boljoj funkcionalnosti varistora [Wang i dr., 2008; Li i dr., 2006; Pillai i dr., 2003]. Osim toga, primećeno je i da se dobija veći broj električno aktivnih granica zrna, kao i efekat smanjenja dimenzija zrna zbog ravnomernije raspodele dopanata koji inhibiraju njihov rast, čime ujedno može i da se snizi temperatura sinterovanja [Pillai i dr., 2003]. Efekat „prekrivanja“ ZnO najbolje se može uočiti ako su njegove čestice dimenzija nekoliko stotina nanometara, pri čemu je zapaženo da su čestice aditiva značajno manjih dimenzija. Ova karakteristična morfologija dobijena je u radu Lija i koautora i prikazana je na slici 3.19 [Li i dr., 2006].

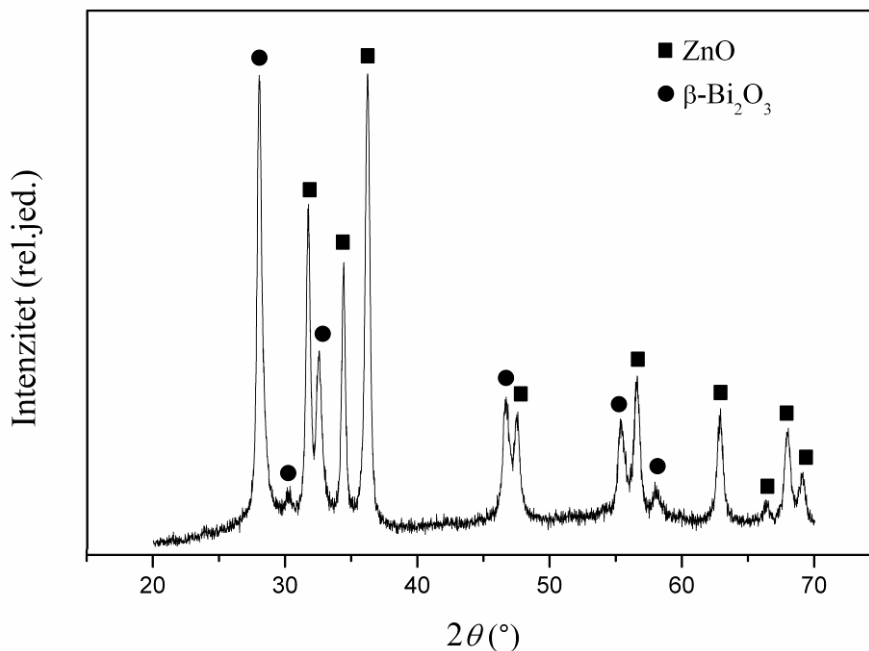


Slika 3.19. Morfologija ZnO čestica: a) pre; b) nakon prekrivanja [Li i dr., 2006].

3.2.1.1. Uticaj ultrazvučne aktivacije

Uticaj ultrazvučne aktivacije ispitivan je na varistorskoj smeši ZBS_{sln} , koja je dobijena uvođenjem rastvora $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ i $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u Co/Mn-dopirani ZnO i

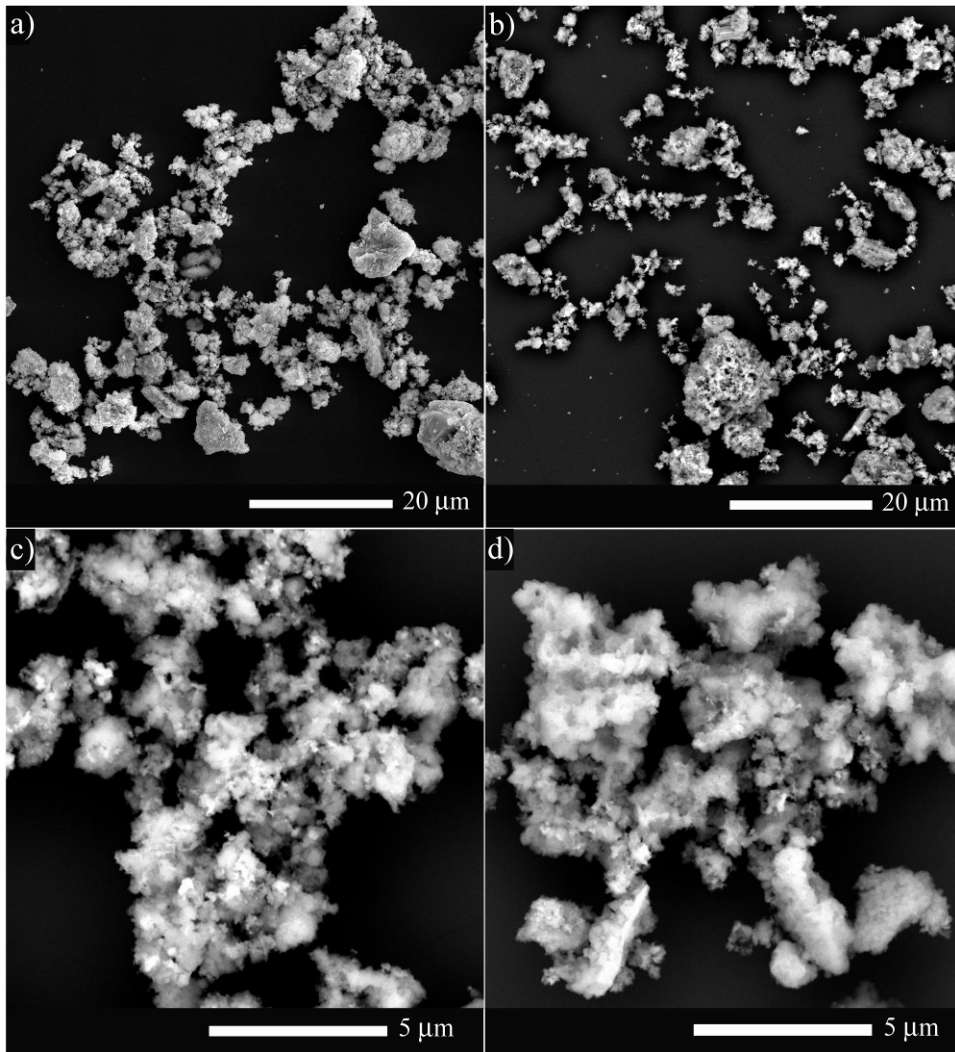
naknadnom kalcinacijom na 530 °C. Smeša ZBS_{slin} je najpre podvrgnuta rendgenskoj difrakcionoj analizi, a njen difraktogram prikazan je na slici 3.20.



Slika 3.20. Difraktogram praha ZBS_{slin}.

Osim ZnO, difraktogram prikazuje pikove β -Bi₂O₃ velikog intenziteta, dok Sb₂O₃ nije mogao biti detektovan, zbog malog masenog udela i preklapanja njegovih pikova sa pikovima ZnO i β -Bi₂O₃.

Morfologija ZBS_{slin} varistorske smeše prikazana je na slikama 3.21a i c. Može se primetiti da je prah izrazito aglomerisan. Aglomeracija je indukovana visokom temperaturom kalcinacije od 530 °C, pri kojoj su se ultrasitne reaktivne čestice Co/Mn-dopiranog ZnO u velikoj meri sjedinile. Pilai i koautori, koji su dobili varistorsku smešu veoma sličnim postupkom koristeći sintetisani ZnO sa veličinom čestica od oko 30 nm, izveli su kalcinaciju na 300 °C [Pilai i dr., 2003]. Ova temperatura bi najverovatnije bila pogodnija sa aspekta aglomeracije. Međutim, pažljivom analizom termalnih razlaganja Bi(NO₃)₃ i Bi(NO₃)₃·5H₂O i razmatranjem njihovih TG/DTA dijagrama, jasno je da otpuštanje poslednje nitratske grupe i nastajanje Bi₂O₃ ne počinje pre 515, odnosno 445 °C, redom [Kodama, 1994]. Nedovoljno termički razložen prekursorski prah nije adekvatan za proces sinterovanja zbog moguće pojave defekata i poroznosti [Li i dr., 2006].



Slika 3.21. Morfologije prahova varistorских smeša: a) i c) ZBS_{sln}; b) i d) ZBS_{slnUZ}.

Poroznost bi bila povećana zbog oslobađanja gasovitih produkata razlaganja soli, a naročito u slučaju težnje za nižom temperaturom i kraćim vremenom sinterovanja. Na uvećanom prikazu ZBS_{sln} praha (slika 3.21c) uočljiv je homogen raspored različitih faza, čak i u aglomeratima, što je bilo i očekivano od metode dodavanja aditiva putem rastvora.

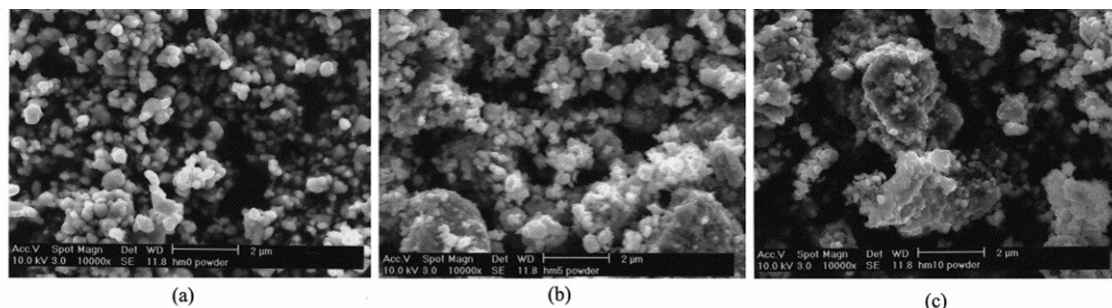
Aglomerati nisu poželjna pojava u prahovima koji su predviđeni kao prekursori za sinterovanje keramike, prvenstveno zato što otežavaju denzifikaciju. Ultrazvučni tretman suspenzije prahova jedan je od pristupa za usitnjavanje aglomerata. Ovom tehnikom mogu se dobiti sitnije čestice i to bez kontakta ultrazvučne sonde sa samim prahom, ili sa zidovima posude sa suspenzijom [Kusters i Pratsinis, 1993]. Na ovaj način minimalizuju se mehanička oštećenja, čime se postiže minimum kontaminacije

materijala, za razliku od upotrebe mlinova. Postoji nekoliko teorija o mehanizmu usitnjavanja čestica ultrazvukom. Jedna od njih zastupa stanovište da se aglomerati razbijaju kontaktom sa vrhom ultrazvučne sonde, dok druga kaže da je suština dezintegracionog mehanizma u međusobnom sudaru čestica prahova. Ipak, najzastupljenije je mišljenje da se fragmentacija aglomerata odvija preko interakcije čestica sa vazдушnim mehurićima koji se formiraju pod uticajem ultrazvuka u tečnosti [Kusters i Pratsinis, 1993]. Morfologija ultrazvučno tretiranog praha ZBS_{slnUZ} prikazana je na slikama 3.21b i d. Na prvi pogled netretirani i tretirani prah imaju sličan udeo aglomerata približno istih dimenzija. Na uvećanom prikazu ove dve vrste praha (slike 3.21c i d) može se naslutiti da su aglomerati ZBS_{slnUZ} smeše mekši, ali za jednoznačni zaključak o tome kakav je tačno bio i šta je prouzrokoavao uticaj ultrazvuka bilo je potrebno dodatno okarakterisati prahove. U ove svrhe urađena je BET analiza, a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3.3 i na slici 3.27 i biće prodiskutovani zajedno sa rezultatima za ostale postupke pripreme.

3.2.1.2. Uticaj mehaničke aktivacije i dodatka amonijum-karbonata kao disperzanta

Vibracioni i planetarni mlinovi se često koriste u svrhu usitnjavanja čestica. Što se tiče pripreme prekursora za varistore, ispitivanjem uticaja mehaničke aktivacije u mlinu zaključeno je da ovakav tretman:

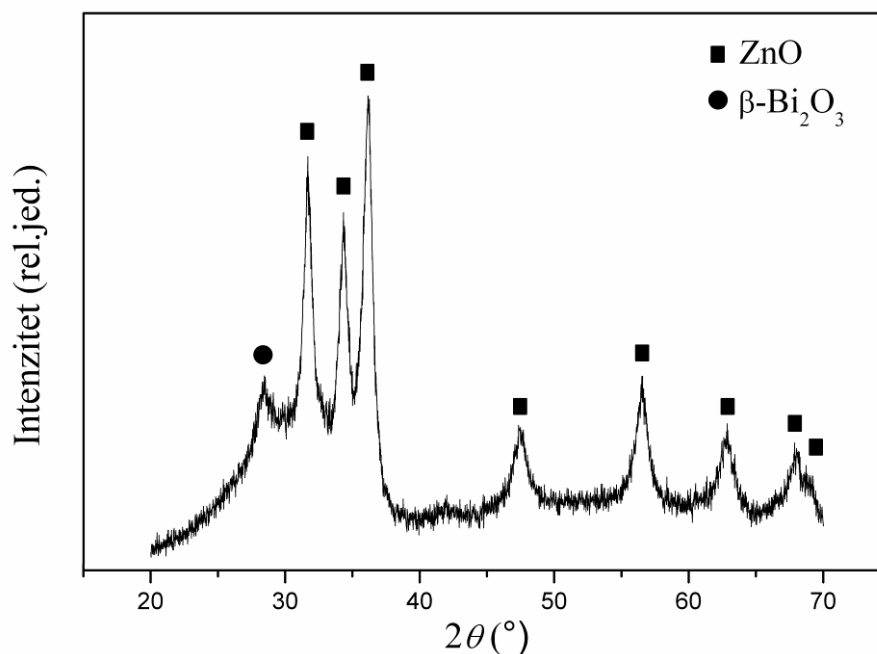
- dovodi do usitnjavanja čestica prahova pri optimalnom vremenu trajanja, kao i do smanjenja veličine kristalita srazmerno vremenu trajanja (slika 3.22) [Fah i Wang, 2000];



Slika 3.22. SEM mikrografije prahova mešavine oksida mehanički aktiviranih u trajanju od: a) 0 h; b) 5 h; c) 10 h [Fah i Wang, 2000].

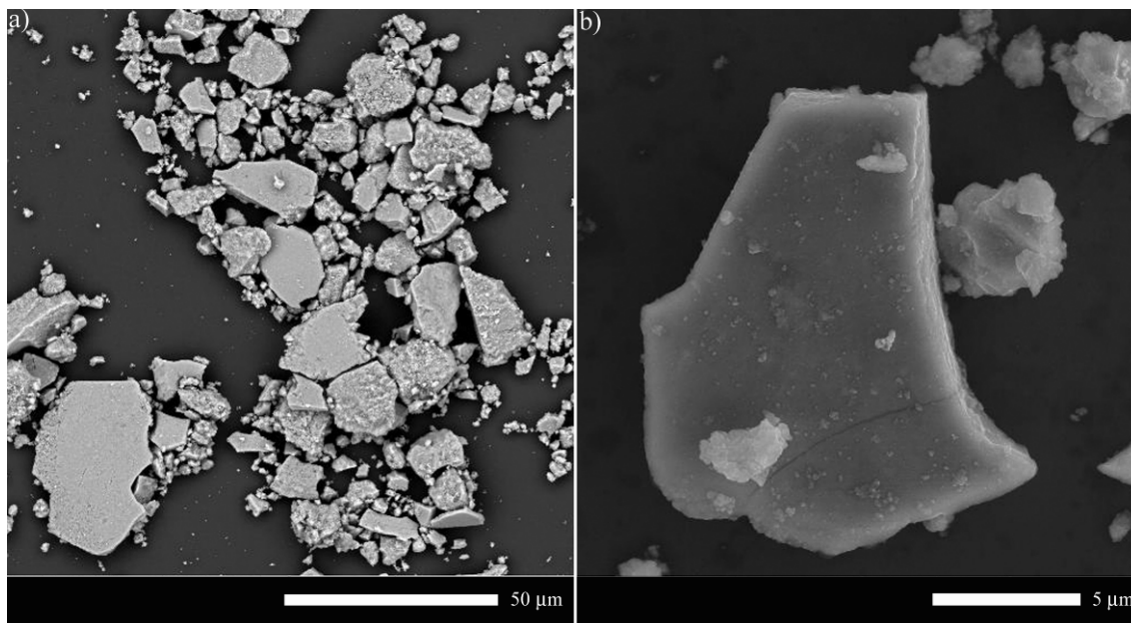
- može omogućiti pojavu različitih polimorfnih modifikacija i hemijske reakcije među prekursorima [Gómez-Yáñez i dr., 2004];
- povećava aktivnost prahova i snižava temperaturu u procesu sinterovanja [Xu i dr., 2011; Dong i dr., 2012];
- povećava uniformnost mikrostrukture varistora preko poboljšanja raspodele faza i sužavanja raspodele veličine zrna [Fah i Wang, 2000];
- smanjenjem veličine zrna i dobrom raspodelom aditiva i dopanata povećava udeo električno aktivnih granica zrna čime se postiže povećanje polja proboja i koeficijenta nelinearnosti, kao i smanjenje struje curenja [Bernik i dr., 2008; Gómez-Yáñez i dr., 2004; Fah i Wang, 2000].

Prah ZBS_{slnM} dobijen mehaničkom aktivacijom varistorske smeše sa aditivima dodatim preko rastvora ispitan je rendgenskom difrakcionom analizom, a difraktogram je dat na slici 3.23. Identifikovane su dve faze i to ZnO i β - Bi_2O_3 , kao i u slučaju osnovnog ZBS_{sln} praha. Nije bilo mlinom indukovanih hemijskih reakcija ili faznih prelaza sa polimornim modifikacijama. U poređenju sa difraktogramom osnovnog praha (slika 3.20) primetno je širenje pikova nakon mehaničke aktivacije, što ukazuje na smanjenje veličine kristalita i amorfizaciju praha.



Slika 3.23. Difraktogram praha ZBS_{slnM} .

SEM analiza uticaja tretmana u mlinu na morfologiju praha prikazana je na slici 3.24. Prah je izrazito aglomerisan, a aglomerati su neuniformne veličine i oblika pri čemu dimenzije najvećih dostižu veličinu od čak oko 40 μm (slika 3.24a). Zastupljeni aglomerati su tvrdi, glatki i oštih ivica.



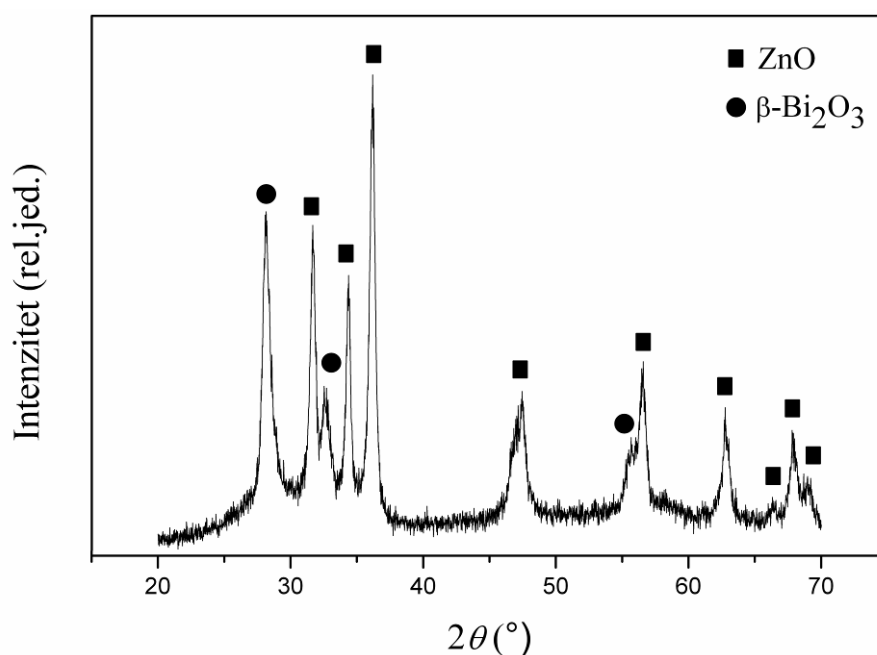
Slika 3.24. Morfologija praha ZBS_{slnM} : a) opšti prikaz; b) forma aglomerata.

Ovakva morfologija nije idealna za proces sinterovanja, najpre zato što je pakovanje praha i presovanje kompakta otežano nepravilnim oštrim oblicima aglomerata, a zatim i radi različitog nivoa kontakta čestica unutar i izvan aglomerata. Naime, čestice praha unutar tvrdog aglomerata u bliskijem su kontaktu i, najverovatnije, reaktivnije na sinterovanje nego čestice susednih aglomerata.

Pošto se aglomeracija prahova obično umanjuje skraćanjem trajanja tretmana u mlinu (slika 3.22), a vreme od 1 h ipak se ne može okarakterisati kao predugo, pribegnuto je hemijskom načinu razbijanja aglomerata kod ZBS_{slnM} praha. Ovaj način podrazumeva dodavanje disperzionog sredstva, koje bi pri termičkom razlaganju oslobađalo gasovite produkte, čime bi se postiglo razdvajanje čestica prahova koje su u bliskom kontaktu. Kao najpogodnije disperziono sredstvo izabran je $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ova supstanca poznata je kao „niskotemperaturni generator pora“ u oblasti pravljenja gorivnih ćelija, gde je poželjno dobijanje porozne mikrostrukture katodnog keramičkog materijala. Termogravimetrijska analiza pokazuje da razlaganje $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ na

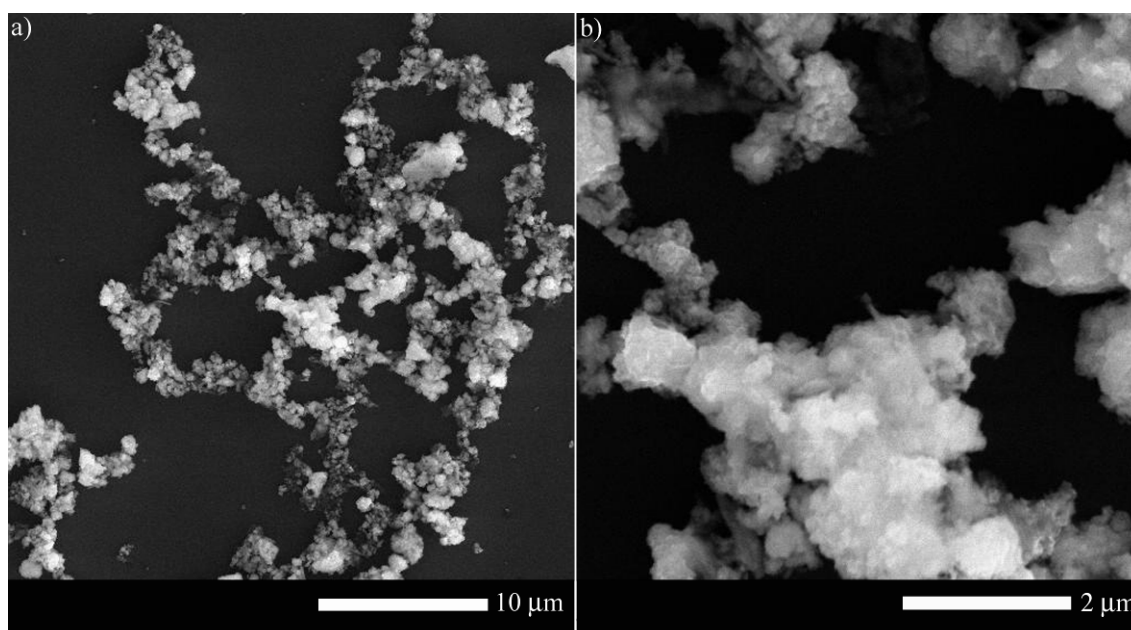
amonijak, ugljen-dioksid i vodu počinje već na 47 °C i kompletno završava na 125 °C [Song i dr., 2005]. Međutim, razlaganje do gasovitih proizvoda moguće je i na nešto nižoj temperaturi pomoću rastvaranja u vreloj vodi [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/517111]. Niska temperatura razlaganja disperzionog sredstva pogodna je za varistorsku smešu ZBS_{slnM} zbog izbegavanja pojava aglomeracije i povećanja dimenzija kristalita prilikom njegovog termičkog odstranjivanja. Inače, do danas nije objavljeno u literaturi da je $(NH_4)_2CO_3$ ikada korišćen kao disperziono sredstvo u procesu mlevenja prahova uopšte, pa ni prekursora za varistore.

Nakon tretmana matičnog praha ZBS_{sln} u mlinu, gde je $(NH_4)_2CO_3$ dodat u obliku vodenog rastvora, nastala je pasta koja je osušena na 100 °C. Pasta se na ovoj temperaturi potpuno osušila, nakon čega više nije bilo ni tragova mirisa amonijaka. Dobijeni prah ZBS_{slnMAK} spraćen je u ahatnom avanu i podvrgnut rendgenskoj difrakcionoj analizi (slika 3.25). Difraktogram pokazuje prisustvo dve faze, ZnO i $\beta-Bi_2O_3$, kao i u prethodnim prahovima dobijenim uvođenjem aditiva preko rastvora soli. Sudeći prema širini pikova, prisutan je izvestan stepen amorfizacije karakterističan za tretman u mlinu, poredeći difraktograme ZBS_{sln} i ZBS_{slnMAK} , ali ipak u nešto manjoj meri nego kod praha ZBS_{slnM} .



Slika 3.25. Difraktogram ZBS_{slnMAK} praha.

SEM mikrografije praha dobijenog tretmanom u mlinu sa dodatkom disperzionog sredstva prikazane su na slici 3.26. Iz opšteg prikaza morfologije praha (slika 3.26a) može se videti da je i ova smeša sastavljena iz aglomerata. Međutim, aglomerati ne prelaze veličinu od oko 3 μm . Za razliku od praha ZBS_{slnM} , u slučaju $\text{ZBS}_{\text{slnMAK}}$ aglomerata nema oštrih i skoro geometrijski pravilnih ivica. Uvećani prikaz pokazuje da su oni meki, paperjasti i zaobljeni (slika 3.26b). Za izostanak glatkih i tvrdih aglomerata sa čvrsto zbijenim subčesticama zaslužan je $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, koji se preko vodenog rastvora rasporedio između čestica praha i pri termičkom raspadanju, oslobađanjem gasova, ostavio za sobom poroznu morfologiju. U ovom slučaju, tretman u mlinu ima dvostruki efekat: usitnjavanje čestica uz istovremeno umetanje disperzionog sredstva između njih. Niska temperatura raspadanja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ omogućila je da sitne i reaktivne čestice ostanu razdvojene, što za rezultat daje poroznu i paperjastu morfologiju. Ovako dobijen prah lakše se pakuje u kompakt prilikom presovanja, a očekivana je i veća sposobnost sinterovanja.



Slika 3.26. SEM mikrografije praha $\text{ZBS}_{\text{slnMAK}}$: a) opšti prikaz; b) analiza aglomerata.

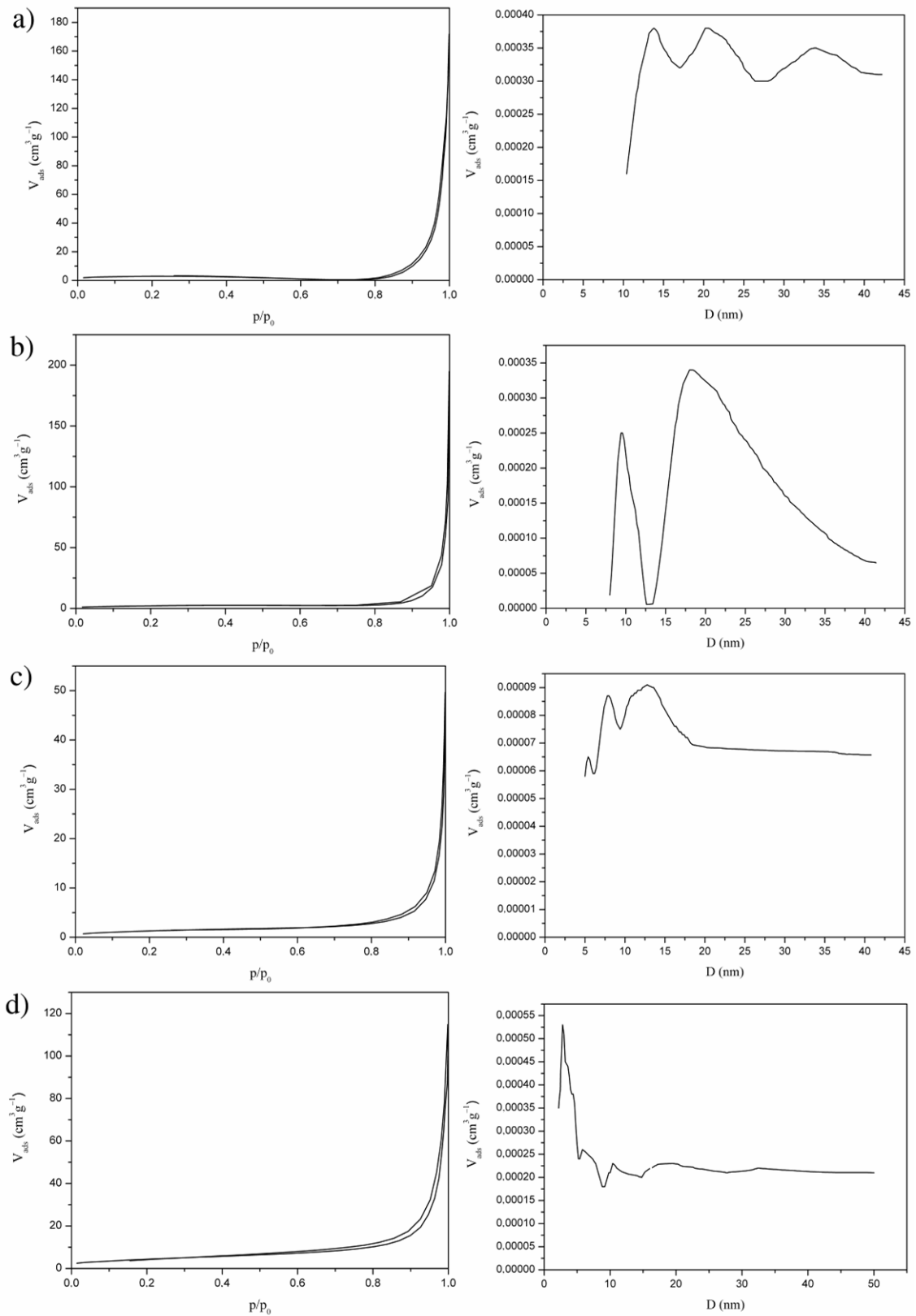
Sve dobijene mešavine varistorskih prahova dobijene metodom uvođenja aditiva preko rastvora soli podvrgnute su BET analizi. Na slici 3.27 date su adsorpcione izoterme (levo) sa odgovarajućim raspedelama veličine pora (desno). Dobijeni podaci

prikazani su u tabeli 3.3, gde S_{BET} označava specifičnu površinu, a d_{max_1} - d_{max_5} označavaju veličinu pora koja odgovara maksimumima na krivim raspodele veličine pora (slika 3.27).

Tabela 3.3. Specifične površine i prečnici pora analiziranih prahova.

Uzorak	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{max_1} (nm)	d_{max_2} (nm)	d_{max_3} (nm)	d_{max_4} (nm)	d_{max_5} (nm)
ZBS _{sln}	10	14	20	34	–	–
ZBS _{slnUZ}	8	9	18	–	–	–
ZBS _{slnM}	5	6	8	13	–	–
ZBS _{slnMAK}	17	3	6	10	18	32

Uzorci poseduju tip III adsorpcione izoterme, konveksne duž celog intervala, što ukazuje na slabu interakciju adsorbent-adsorbat. Svi prahovi su mezoporozni, a njihovi prečnici pora imali su bi-, tri- ili čak multimodalnu raspodelu veličine. Poređenjem vrednosti aktivne površine za ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} prahove može se najpre zaključiti da je deo energije ultrazvuka utrošen takođe na aglomeraciju. Međutim, iz dijagrama raspodele veličine pora vidi se da su pore unutar aglomerata ZBS_{slnUZ} praha manjih dimenzija nego u slučaju ZBS_{sln}. Jasno je da je primenjeni ultrazvučni tretman najpre doveo do razbijanja primarnih aglomerata, da bi se nakon dodatne homogenizacije prekursorskih faza odigrao proces reaglomeracije i formiranje neznatno većih i mekših aglomerata. Prah ZBS_{slnM} imao je najmanju aktivnu površinu od svih prekursorskih prahova, dok su njegove pore bile još manjeg prečnika nego kod praha ZBS_{slnUZ}, što znači da je tretman mlinom bez dodatka disperzionog sredstva doveo do najvišeg stepena reaglomeracije. Prema očekivanju, prah ZBS_{slnMAK} imao je najveću aktivnu površinu, sa dominantnim udelom najsitnijih pora



Slika 3.27. BET adsorpcione izoterme (levo) i odgovarajući dijagrami raspodele veličine pora (desno) za prahove: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}; c) ZBS_{slnM}; d) ZBS_{slnMAK}.

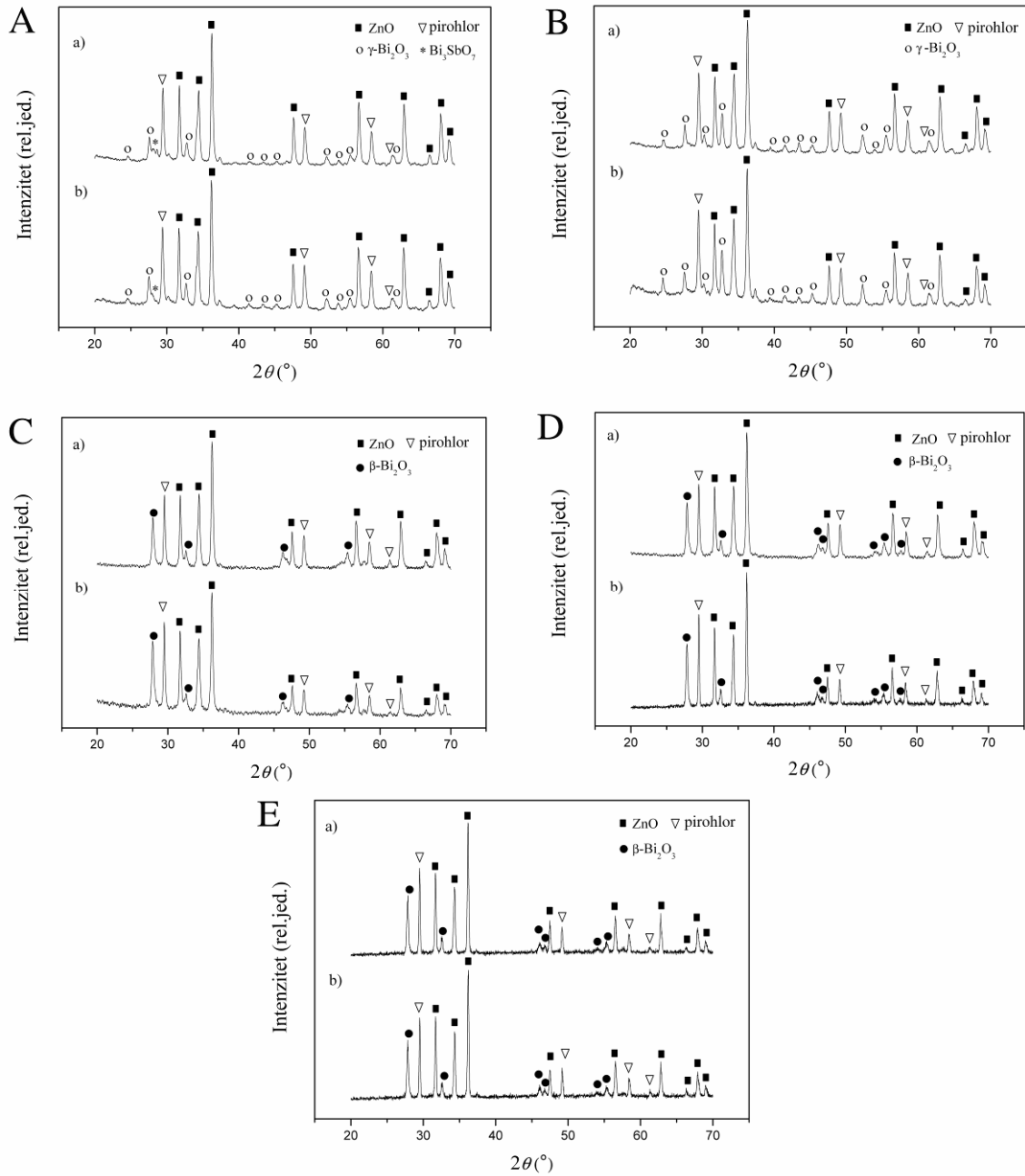
3.2.2. Analiza varistora

3.2.2.1. Uticaj ultrazvučne aktivacije

Zbog ranije pokazane prednosti metode dodavanja aditiva iz rastvora u obliku rastvorenih soli, i to: uniformnije mikrostrukture, veće gustine i poboljšanih električnih karakteristika [Wang i dr., 2008; Li i dr., 2006; Pillai i dr., 2003; Banerjee i dr., 2001; Shojaee i dr., 2010], ovaj pristup primenjen je sa pirolitički sintetisanim Co/Mn-dopiranim ZnO. Paralelno sa tim urađena je i ultrazvučna aktivacija smeše. Ultrazvuk kao metoda aktivacije varistorskih prekursorskih smeša nikada do sada nije primenjen, niti je istažen njegov uticaj na tako dobijene varistore. Osobine prekursorskih smeša prahova analizirane su u poglavlju 3.2.1, a dobijeni varistori, sinterovani na različitim temperaturama, predstavljeni su u tekstu koji sledi.

Rendgenska difrakciona analiza ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} varistora prikazana je na slici 3.28. Najpre se može zapaziti poklapanje faznih sastava varistora sinterovanih na istim temperaturama, bez obzira na ultrazvučni predtretman prekursora. To bi značilo da energija ultrazvuka nije dovoljna za neku dodatnu hemijsku reakciju između prekursora, niti za inicijaciju termički uslovljenog nagrađivanja novog jedinjenja tokom sinterovanja, pa se može zaključiti da ultrazvuk ima samo disperzioni uticaj na varistorsku smešu prahova. Na temperaturi sinterovanja od 770 °C dobijene su 4 faze: ZnO, γ - Bi_2O_3 , pirohlor nominalne formule $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ i β - Bi_3SbO_7 . Ovakav fazni sastav bio je zastupljen na temperaturi sinterovanja od 750 °C kada je u pitanju bila smeša od pojedinačno sintetisanih prekursora, dok je 770 °C tada bilo dovoljno za razgradnju β - Bi_3SbO_7 . Ovo ukazuje na manju reaktivnost ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} smeše, što je najverovatnije uslovljeno njenom termičkom predistorijom, odnosno kalcinacijom, nakon čega je prah ostao aglomerisan. Što se tiče Bi_2O_3 faze, sada je jasno da stabilizacija γ - Bi_2O_3 u prisustvu ZnO, o kojoj je bilo reči u prethodnoj metodi dobijanja varistora [Vuković i dr., 2015; Branković i dr., 2000; Poleti i dr., 2004], može da se odigra i polazeći od β -, a ne samo od α -polimorfa. Na 850 °C β - Bi_3SbO_7 bio je razložen, dok su preostale 3 faze iste kao i na 770 °C. Iako je ova temperatura dovoljna za topljenje prekursorskog β - Bi_2O_3 , izostala je stabilizacija ovog polimorfa nakon

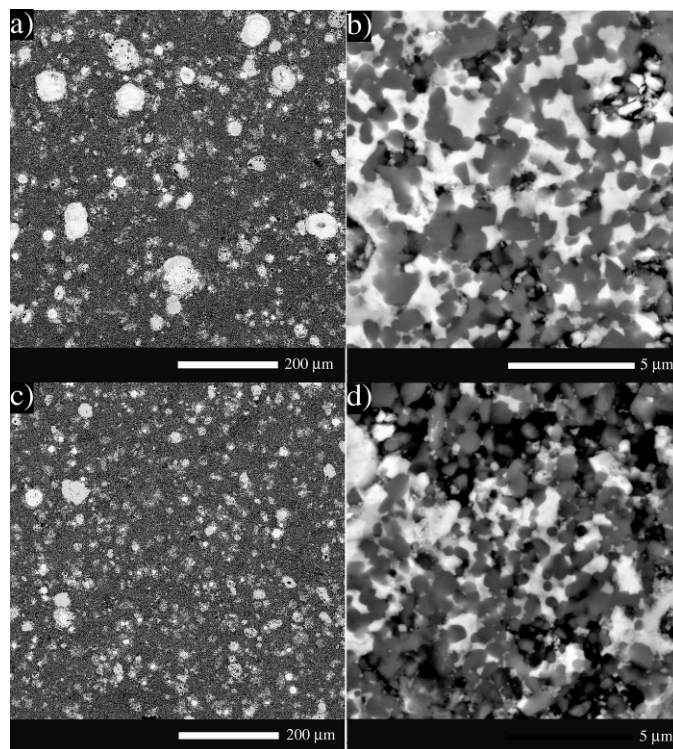
sinterovanja, za razliku od slučaja sa V3-900 varistorom napravljenim od pojedinačno sintetisanih prekursora.



Slika 3.28. Difraktogrami varistora sinterovanih na temperaturama od: **A.** 770 °C: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}; **B.** 850 °C: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}; **C.** 900 °C: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}; **D.** 950 °C: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}; **E.** 1000 °C: a) ZBS_{sln}; b) ZBS_{slnUZ}.

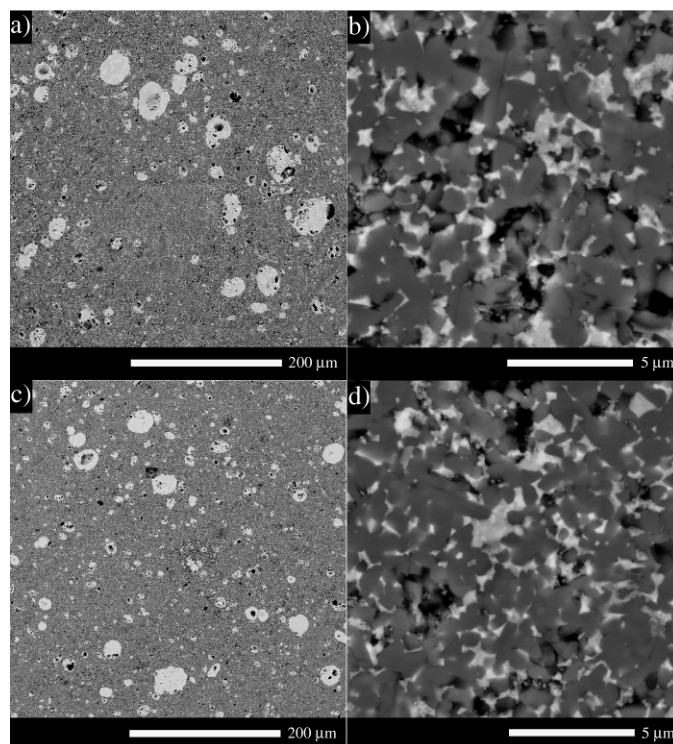
Tek na temperaturama višim od 850 °C krajnji produkt sinterovanja kod svih dobijenih varistora obuhvata β -Bi₂O₃, dok su ZnO i pirohlor takođe prisutni. Sa povišenjem temperature primetno je blago sužavanje pikova, što ukazuje na termički uslovljeno povećanje dimenzija gradivnih kristalita, odnosno veći stepen kristalizacije. Interesantno je primetiti da se ni na preko 900 °C ne dešava razlaganje pirohloru i nastajanje spinela prema jednačini 3.5. Ovo takođe može biti posledica smanjene reaktivnosti prekursora zbog prethodnog temperaturnog tretmana prahova.

Mikrostrukture ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} varistora prikazane su na slikama 3.29-33. Makroprikaz preseka ZBS_{sln} uzorka sinterovanog na 770 °C (slika 3.29a) daje uvid u izrazito nehomogenu mikrostrukturu, sa odvojenim oblastima sekundarnih faza veličine i do preko 50 μm. Pritom treba imati u vidu da je udeo aditiva u početnom masenom odnosu ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ od 70:25:5, ili u molskim procentima 92,40:5,80:1,80, veći od udela aditiva korišćenih u literaturi sa ovakvom metodom dobijanja varistora [Wang i dr., 2008; Li i dr., 2006; Pillai i dr., 2003; Banerjee i dr., 2001; Shojaee i dr., 2010]. Izračunata gustina ovog varistora iznosila je samo 71 % od teorijske vrednosti. Mala gustina i neravnomerna mikrostruktura ukazuju na smanjenu reaktivnost na sinterovanje kalcinisanog ZBS_{sln} praha i slabu koheziju početnih komponenata. Na slici 3.29b dat je uvid u lokalnu mikrostrukturu ovog uzorka, koja se može okarakterisati kao sitnozrna, sa srednjom vrednošću veličine zrna od 0,68 μm. SEM mikrografije varistora od ZBS_{slnUZ} praha sinterovanog na 770 °C prikazane su na slikama 3.29c i d. Poređenjem ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} uzoraka (slike 3.26a i c) vidi se da je ultrazvučni tretman u velikoj meri zaslužan za uniformniju mikrostrukturu i ravnomerniji raspored sekundarnih faza. Osim toga, kod uvećanih prikaza sa slika 3.29b i d jasno je da je primenjeni tretman doprineo smanjenju veličine zrna, što je i potvrđeno određivanjem srednje vrednosti veličine zrna za ZBS_{slnUZ} varistor, koja je iznosila 0,59 μm. Ustanovljen je i blagi porast gustine, i to na 72 % od teorijske vrednosti.



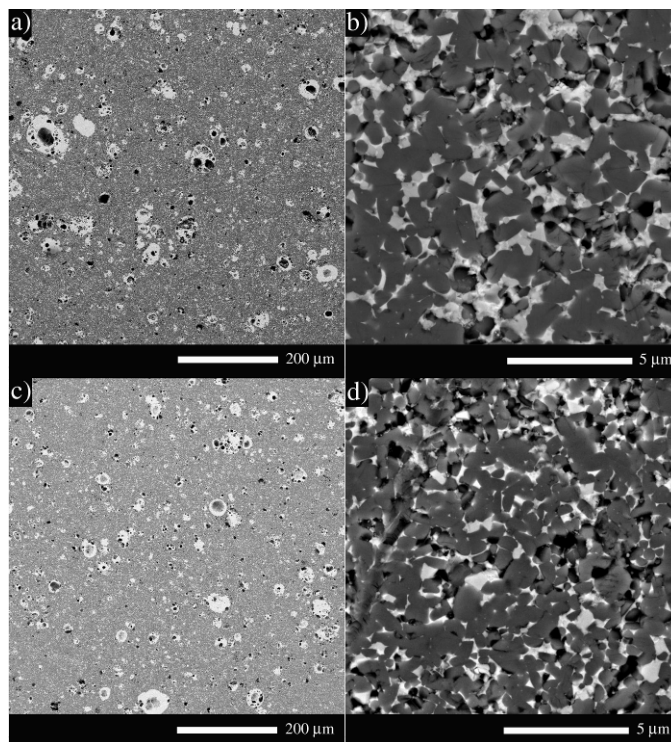
Slika 3.29. SEM mikrografije varistora sinterovanih na 770 °C: a) i b) ZBS_{sln} ; c) i d) ZBS_{slnUZ} .

Mikrostrukture varistora dobijenih od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} i sinterovanih na 850 °C prikazane su na slici 3.30. Kao i u prethodnom slučaju, izdvojile su se oblasti sekundarnih faza (slike 3.30a i c), koje su nešto manjih dimenzija i ravnomernije raspoređene kod ZBS_{slnUZ} uzorka (slika 3.30c). Bolji raspored faza nakon ultrazvučnog tretmana može se uočiti i na uvećanim prikazima mikrostrukture (slike 3.30b i d). Srednje vrednosti veličine zrna u ovom slučaju bile su 0,84 i 0,81 μm za ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} uzorke, redom. Poroznost uzoraka takođe je uočljiva, a izračunate gustine bile su 85 % od teorijske vrednosti za ZBS_{sln} varistor i 88 % od teorijske vrednosti za ZBS_{slnUZ} varistor. Porast gustina i srednjih vrednosti veličina zrna uslovljeni su porastom temperature sinterovanja, a trend poboljšanja mikrostrukturnih karakteristika usled tretmana ultrazvukom zadržan je i na ovoj temperaturi sinterovanja.



Slika 3.30. SEM mikrografije varistora sinterovanih na 850 °C: a) i b) ZBS_{sln} ;
c) i d) ZBS_{slnUZ} .

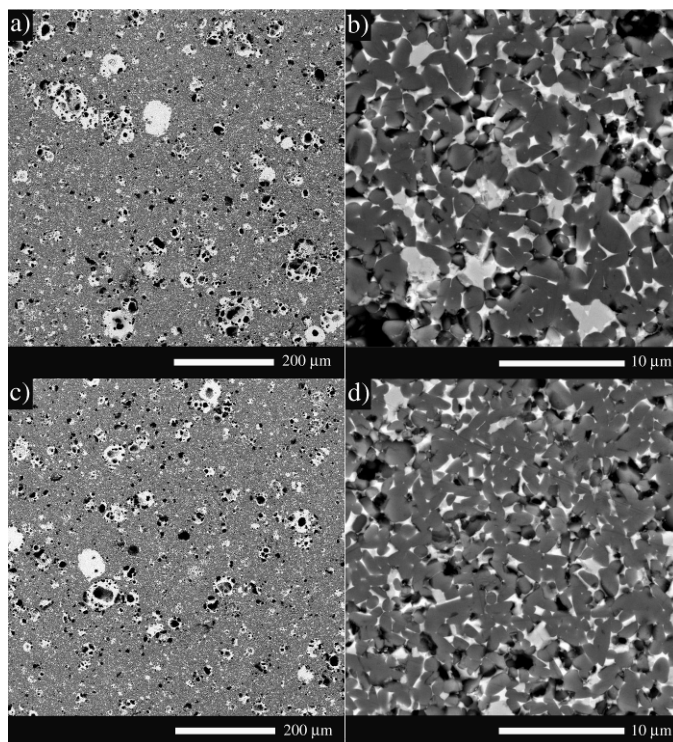
Mikrostrukturna analiza ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} varistora sinterovanih na 900 °C data je na slici 3.31. Kao što je i očekivano, na osnovu prethodnih razmatranja nižih temperatura sinterovanja, i ovde su izdvojene oblasti sekundarnih faza (slike 3.31a i c), sa sličnim stepenom povećanja uniformnosti nakon ultrazvučnog tretmana prekursora. Interesantno je zapaziti da se na ovoj temperaturi sinterovanja dimenzije izdvojenih oblasti smanjuju. Može se zaključiti da je ravnomerniji raspored faza održan tokom termičkog tretmana na višoj temperaturi. Na osnovu izračunatih gustina od 80 % teorijske vrednosti za ZBS_{sln} varistor i 84 % teorijske vrednosti za ZBS_{slnUZ} varistor vidi se da je zadržan trend ultrazvukom indukovane denzifikacije, međutim dobijene gustine manje su nego pri sinterovanju na 850 °C. Srednje vrednosti veličine zrna bile su 1,27 i 1,01 μm, redom. Smanjenje veličine zrna pod uticajem ultrazvuka izraženije je nego u slučaju nižih temperatura sinterovanja.



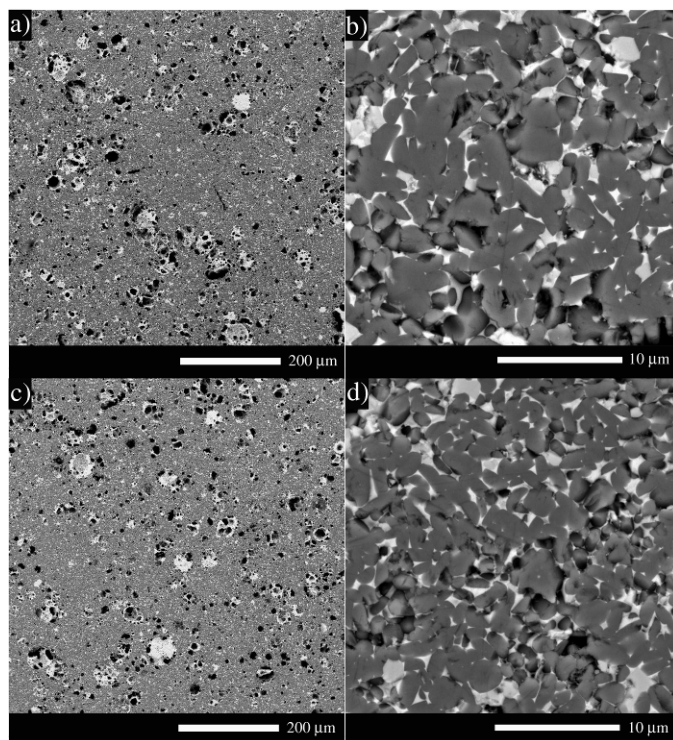
Slika 3.31. SEM mikrografije varistora sinterovanih na 900 °C, dobijenih od prahova:
a) i b) ZBS_{sln} ; c) i d) ZBS_{slnUZ} .

Kod istih uzoraka, ali sinterovanih na 950 °C primetan je porast poroznosti (slika 3.32), a izračunate gustine za oba uzorka bile su iste i iznosile su 81 % od teorijske vrednosti. To znači da ultrazvučni predtretman prekursorske smeše prahova doprinosi povećanju reaktivnosti na sinterovanje samo do izvesne temperature. Mikrostrukture uzoraka neravnomernije su nego pri sinterovanju na 900 °C, što je, osim smanjenja gustine, drugi znak udaljavanja od optimalne temperature sinterovanja sa stanovišta mikrostrukturnih karakteristika. Srednje vrednosti veličine zrna bile su 1,40 i 1,22 μm za ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} varistore, redom, pa je i na ovoj temperaturi primetno smanjenje veličine zrna pod uticajem ultrazvuka.

Daljim porastom temperature sinterovanja na 1000 °C uzorci postaju još porozniji (slika 3.33), a gustine, bez obzira na predtretman prekursora, ostaju iste i to 77 % od teorijske vrednosti. Ultrazvuk je i ovde pokazao svoj uticaj na smanjenje srednje vrednosti veličine zrna, i to sa 1,73 μm za varistor od praha ZBS_{sln} na 1,49 μm za varistor od praha ZBS_{slnUZ} .



Slika 3.32. SEM mikrografije varistora sinterovanih na 950 °C: a) i b) ZBS_{sln};
c) i d) ZBS_{slnUZ}.



Slika 3.33. SEM mikrografije varistora sinterovanih na 1000 °C: a) i b) ZBS_{sln};
c) i d) ZBS_{slnUZ}.

Na osnovu analiziranih mikrostrukturnih karakteristika varistora dobijenih dodavanjem aditiva iz rastvora mogu se izvesti sledeći opšti zaključci:

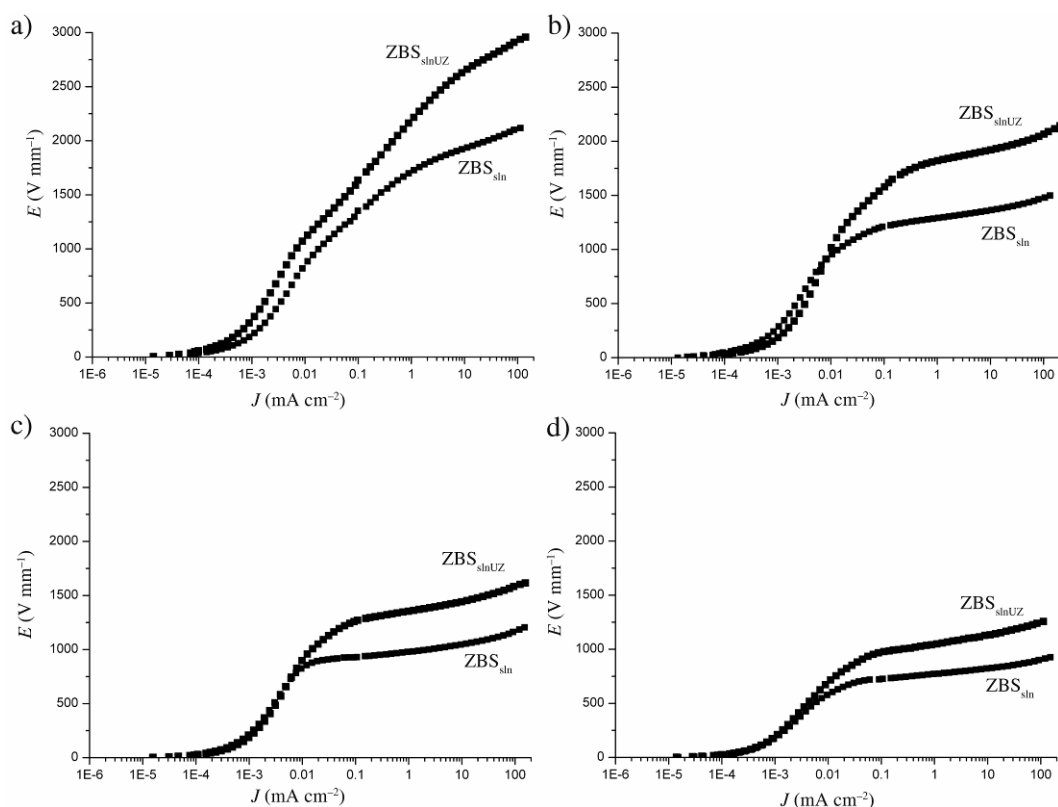
- visoka temperatura kalcinacije ZBS_{sln} varistorske smeše smanjuje sinterabilnost ove smeše prahova, zbog čega se ne mogu postići dovoljne gustine varistorske keramike, a mikrostruktura uzoraka biva neuniformna;
- optimalna temperatura sinterovanja u pogledu postizanja najveće gustine jeste $850\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- ultrazvučni predtretman varistorske smeše prahova doprinosi boljoj denzifikaciji i boljoj uniformnosti mikrostrukture do temperature sinterovanja od $900\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- iznad $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobijaju se iste vrednosti gustina, bez obzira na eventualni ultrazvučni predtretman prekursora;
- za svaku temperaturu sinterovanja ultrazvučni tretman prekursorske smeše prahova pokazao se kao dobar izbor u cilju smanjenja srednje vrednosti veličine zrna ZnO, a ovaj efekat najprimetniji je na temperaturama sinterovanja od 900 , 950 i $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Opšte mikrostrukturne osobine prikazane su u tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Mikrostrukturni parametri varistora dobijenih dodavanjem aditiva iz rastvora.

Temperatura sinterovanja ($^{\circ}\text{C}$)	Prah	Gustina (%)	Veličina zrna (μm)
770	ZBS_{sln}	71	0,68
770	ZBS_{slnUZ}	72	0,59
850	ZBS_{sln}	85	0,84
850	ZBS_{slnUZ}	88	0,81
900	ZBS_{sln}	80	1,27
900	ZBS_{slnUZ}	84	1,01
950	ZBS_{sln}	81	1,40
950	ZBS_{slnUZ}	81	1,22
1000	ZBS_{sln}	77	1,73
1000	ZBS_{slnUZ}	77	1,49

Varistori dobijeni od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} podvrgnuti su električnoj karakterizaciji. Njihove strujno-naponske karakteristike prikazane su na slici 3.34, a odgovarajući električni parametri dati su u tabeli 3.5.



Slika 3.34. E - J dijagrami varistora dobijenih od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} i sinterovanih na: a) 850 °C; b) 900 °C; c) 950 °C; d) 1000 °C.

Temperatura sinterovanja od 770 °C bila je preniska za ovakav tip varistorske smeše, na šta je najpre ukazala mala gustina, a zatim potvrdila i električna karakterizacija. Naime, ovako dobijeni uzorci pokazali su odsustvo varistorske strujno-naponske karakteristike. Na 850 °C oba uzorka pokazala su tendenciju ka neomskim električnim osobinama. Svi dobijeni koeficijenti nelinearnosti bili su skromni i njihove vrednosti kretale su se ispod 20. Takođe, zabeležene su i visoke vrednosti struje curenja. Najupečatljivija razlika između uzoraka napravljenih od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} vidljiva je kod polja proboja, pri čemu je varistor od ultrazvučno tretiranog praha imao za skoro 500 V mm⁻¹ višu vrednost.

Tabela 3.5. Električni parametri varistora od ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} prahova sinterovanih na različitim temperaturama.

Temperatura sinterovanja (° C)	Prah	α_1	α_2	E_B (V mm ⁻¹)	J_L (μ A cm ⁻²)
850	ZBS_{sln}	10	19	1710	110
850	ZBS_{slnUZ}	8	12	2200	119
900	ZBS_{sln}	37	42	1292	16
900	ZBS_{slnUZ}	16	43	1820	50
950	ZBS_{sln}	44	34	980	7
950	ZBS_{slnUZ}	32	36	1355	22
1000	ZBS_{sln}	34	36	775	13
1000	ZBS_{slnUZ}	33	30	1045	23

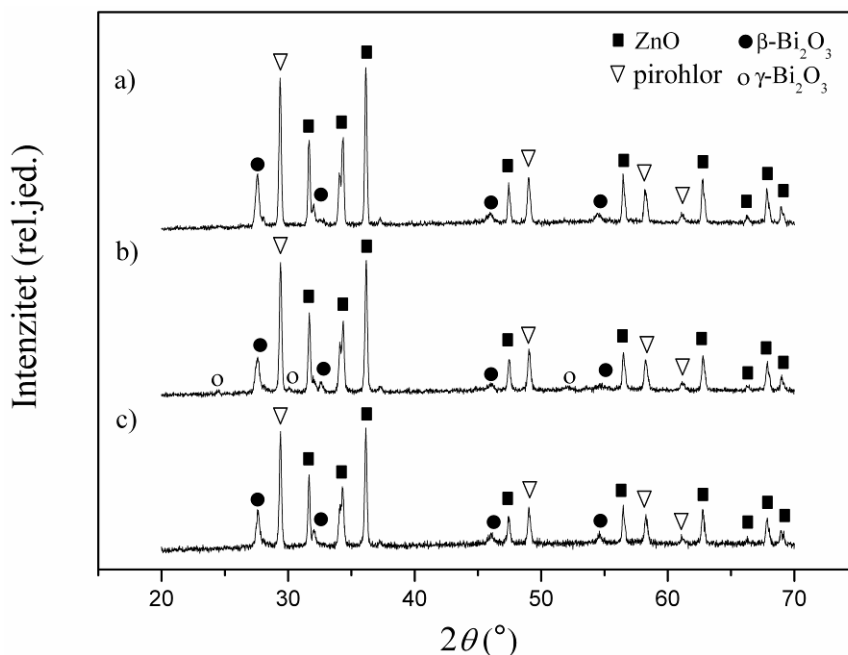
Nakon sinterovanja na 900 °C kod oba uzorka primetan je porast vrednosti koeficijenta nelinearnosti, kao i smanjenje vrednosti struje curenja. Razumljivo, prisutno je i opadanje polja proboja u odnosu na prethodno analizirane uzorke, zbog termički uslovljenog rasta veličine zrna. Polje proboja varistora od praha ZBS_{slnUZ} ponovo ima veću vrednost u odnosu na varistor od praha ZBS_{sln} za oko 500 V mm⁻¹. Daljim podizanjem temperature sinterovanja na 950 °C razlika u vrednostima polja proboja opada na oko 400 V mm⁻¹, u korist ZBS_{slnUZ} uzorka. Koeficijenti nelinearnosti zadržavaju slične vrednosti kao i na prethodnoj temperaturi, dok su obe struje curenja oko dvostruko manje. Kod sinterovanja na 1000 °C struje curenja počinju da rastu za oba uzorka, a razlika u vrednostima polja proboja smanjuje se na ispod 300 V mm⁻¹. Koeficijenti nelinearnosti pritom zadržavaju prihvatljive vrednosti.

Ultrazvučna aktivacija pokazala se kao dobar metod za povećanje vrednosti polja proboja. Postignuto je smanjenje veličine zrna, a dispergovanjem prekursorskog praha dobijen je ravnomerniji raspored aditiva, čime se povećao udeo električno aktivnih granica zrna. Takođe, ovaj eksperiment nedvosmisleno je dokazao tendenciju porasta struje curenja koji prati rast vrednosti polja proboja. Ipak, najveći nedostatak varistora dobijenih od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} jeste njihova nedovoljna gustina, kao i nemogućnost dobijanja submikronske veličine zrna ujedinjene sa dobrim električnim karakteristikama. Za prevazilaženje navedenih nedostataka pribegnuto je metodama

mehaničke aktivacije varistorske smeše prahova dobijene uvođenjem aditiva preko rastvora odgovarajućih soli.

3.2.2.2. Uticaj mehaničke aktivacije

Rezultati fazne analize varistora dobijenih iz mehanički aktivirane ZBS_{slnM} smeše, sinterovanih na različitim temperaturama, prikazani su na slici 3.35. Varistor sinterovan na 770 °C sadržao je ZnO, pirohlor i $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ako se njegov difraktogram (slika 3.35a) uporedi sa difraktogramom varistora od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} sinterovanih na istoj temperaturi (slika 3.28A) jasno je da mehanički aktiviran prah ima drugačiju hemijsku reaktivnost na povišenoj temperaturi, bez obzira na isti početni sastav prahova.



Slika 3.35. Difraktogrami varistora dobijenih iz mehanički aktivirane smeše prahova i sinterovanih na: a) 770 °C; b) 800 °C; c) 850 °C.

Najpre je izostao $\beta\text{-Bi}_3\text{SbO}_7$ kao međuproizvod, a nije se odigrala ni stabilizacija $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, što ukazuje na nešto niži stepen hemijske reaktivnosti smeše. Jedina hemijska reakcija tokom sinterovanja obuhvatila je nastajanje pirohlora. Kod uzorka sinterovanog na 800 °C, osim faza dobijenih na nižoj temperaturi, primećeno je da je započeo fazni

prelaz β - u γ - Bi_2O_3 , potpomognut dodatnom termičkom energijom. Daljim povećanjem temperature sinterovanja na $850\text{ }^\circ\text{C}$ dobijen je varistor kod koga je celokupna Bi_2O_3 faza ostala kao β -polimorf. U ovom slučaju, nakon topljenja mehanički aktiviranog β - Bi_2O_3 iz smeše ZBS_{slnM} , usledila je i njegoa stabilizacija pod datim uslovima.

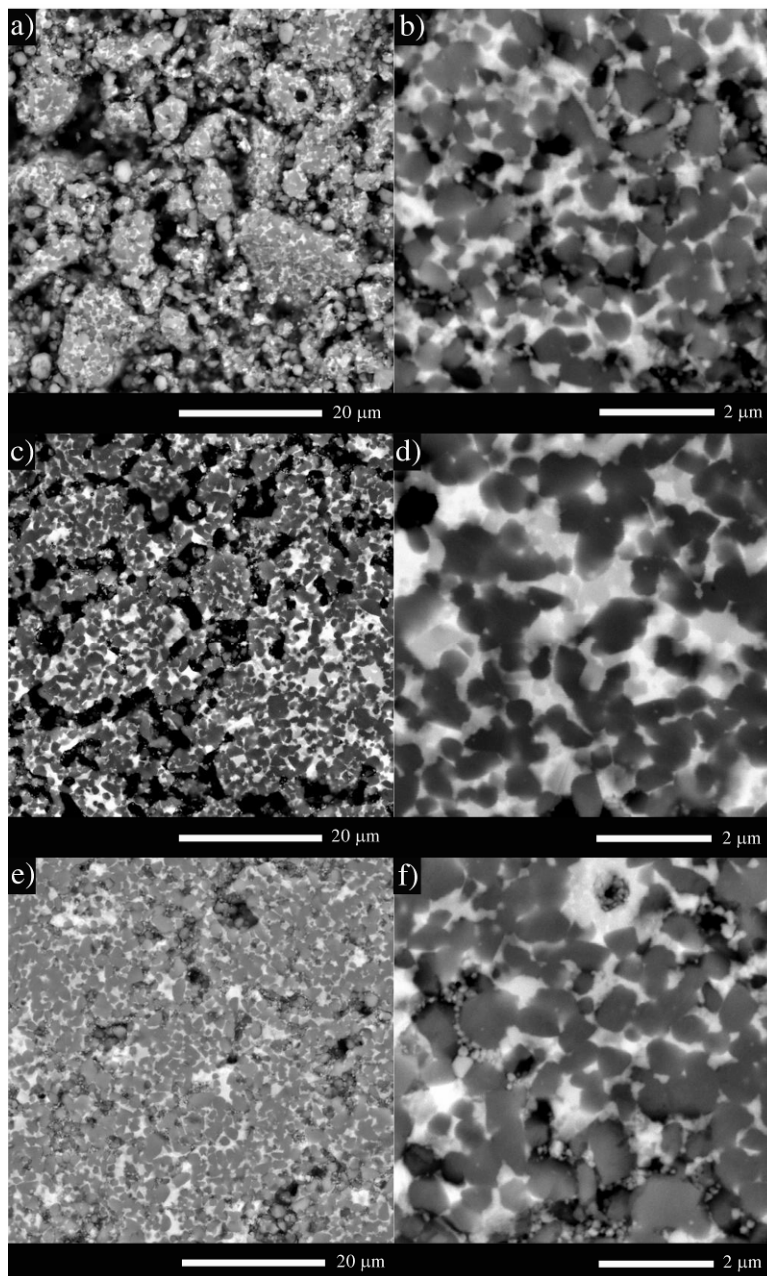
Mikrostrukturne karakteristike varistora od praha ZBS_{slnM} date su na slici 3.36. Velika poroznost primećena je kod uzorka sinterovanog na $770\text{ }^\circ\text{C}$ (slike 3.36a i b), a njegoa izračunata gustina iznosila je samo 68 % od teorijske vrednosti. Izdvojeni gušći delovi vidljivi na slikama 3.36a i b potiču od aglomerata praha (slika 3.19), što bi značilo da je ova temperatura bila dovoljna za sinterovanje unutar samih aglomerata gde su čestice bile u bliskom kontaktu, ali nedovoljna za proces zgušnjavanja među aglomeratima. Na uvećanom prikazu mikrostrukture (slika 3.36b) jasno je da su zrna jako malih dimenzija, a srednja vrednost veličine zrna iznosila je $0,47\text{ }\mu\text{m}$.

Podizanje temperature sinterovanja na $800\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do primetne denzifikacije varistora (slike 3.36c i d), čija je gustina iznosila 80 % od teorijske vrednosti. Mikrografija ovog uzorka na većem uvećanju (slika 3.36c) takođe prikazuje parcijalno zgušnjavanje uzrokovano morfologijom prekursorskog praha, ali je zapaženo da je proces sinterovanja započet i između aglomerata. Na slici 3.36d može se videti da je mikrostruktura i dalje sitnozrna, sa srednjom vrednošću veličine zrna od $0,54\text{ }\mu\text{m}$.

U uzorku sinterovanom na $850\text{ }^\circ\text{C}$ dostiže se gustina od 90 % teorijske vrednosti. U ovom slučaju proces sinterovanja i sjedinjavanje među aglomeratima u velikoj meri su se odigrali, što je jasno posmatrajući SEM mikrografije sa slika 3.36e i f i njihovim poređenjem sa uzorcima sinterovanim na nižim temperaturama. Sitnozrna mikrostruktura održala se i u ovom slučaju (slika 3.36f), a srednja vrednost veličine zrna iznosila je $0,58\text{ }\mu\text{m}$.

Tretman u mlinu u velikoj meri je pomogao dobijanju uniformne mikrostrukture sa dobrim rasporedom faza, što se najbolje vidi pri poređenju slika 3.36 i 3.28-30. Bez obzira na to što su aglomerati praha nakon mlevenja (slika 3.24) dosta veći nego aglomerati kod prahova ZBS_{sln} i $\text{ZBS}_{\text{slnUZ}}$ (slika 3.21), primenjenom mehaničkom aktivacijom postignuto je značajno smanjenje veličine zrna varistora na svim temperaturama sinterovanja, uniformna mikrostruktura, kao i bolja gustina na temperaturi od $850\text{ }^\circ\text{C}$, što je posledica smanjenja kristalita prekursora i njihove homogenizacije. Međutim, ostvareni napredak u denzifikaciji ipak nije dovoljan,

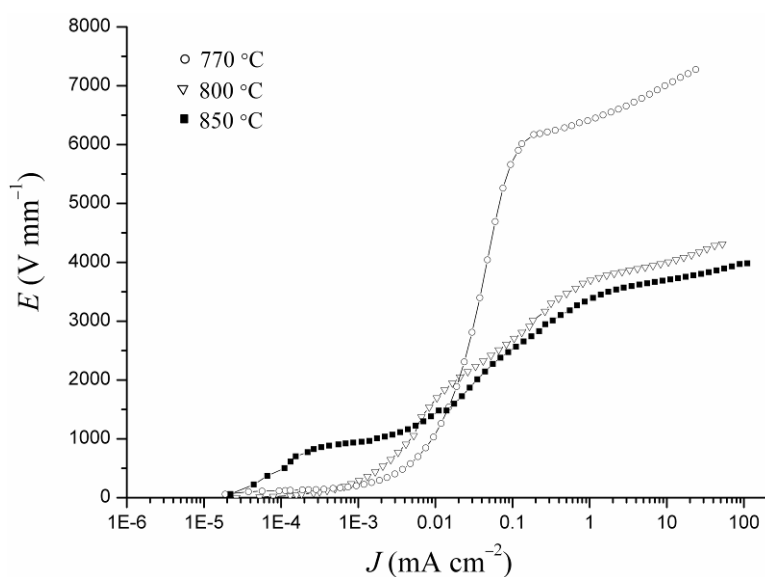
naročito ako se imaju u vidu rezultati ostvareni korišćenjem pojedinačno sintetisanih prekursora sa istim početnim masenim udelima.



Slika 3.36. SEM mikrofotografije varistora dobijenih od praha ZBS_{slnM} sinterovanih na:
a), b) 770 °C; c), d) 800 °C; e), f) 850 °C.

Električne karakteristike mehanički aktiviranih uzoraka u obliku E - J dijagrama prikazane su na slici 3.37, a izračunati električni parametri, zajedno sa relevantnim mikrostrukturnim parametrima, dati su u tabeli 3.6.

Bez obzira na jako malu gustinu, uzorak sinterovan na 770 °C imao je tipičnu varistorsku strujno-naponsku karakteristiku (slika 3.37). Najizraženiji električni parametar ovog varistora bilo je polje proboja, koje je dostiglo čak 6400 V mm⁻¹. Dobijeni koeficijenti nelinearnosti od 25 i 26 nisu bili naročito visoki, dok je struja curenja imala povišenu vrednost od 66 μA cm⁻². Za ovu temperaturu sinterovanja mehanička aktivacija bila je uspešna u pogledu uspostavljanja funkcionalnosti varistora, što se vidi pri poređenju sa varistorima dobijenim od prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ}. Sinterovanjem na 800 °C električne karakteristike uzorka od praha ZBS_{slnM} dosta su pogoršane. *E*-*J* dijagram ovog varistora imao je jako mali nagib tokom približavanja većim gustinama struje, pa je i struja curenja velika, a koeficijent nelinearnosti u opsegu 0,1 – 1 mA cm⁻² praktično ne postoji. Njegovo polje proboja od 3700 V mm⁻¹ dosta je niže u odnosu na uzorak sinterovan na 770 °C, ali je i dalje visoko.

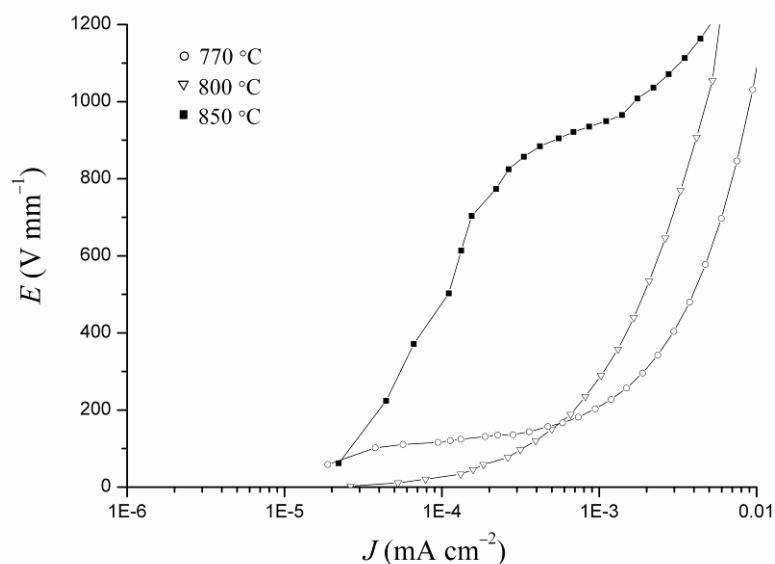


Slika 3.37. *E*-*J* dijagrami varistora dobijenih od praha ZBS_{slnM} sinterovanih na različitim temperaturama.

Tabela 3.6. Električni i mikrostrukturni parametri varistora dobijenih od praha ZBS_{slnM}.

Temperatura sinterovanja (° C)	Gustina (%)	Veličina zrna (μm)	α_1	α_2	E_B (V mm ⁻¹)	J_L (μA cm ⁻²)
770	68	0,47	25	26	6400	66
800	80	0,54	–	29	3700	164
850	90	0,58	–	26	3400	162

Varistor dobijen na 850 °C nije imao značajni pad polja proboja, a struja curenja je bila velika kao i u prethodnom slučaju. Kod ovog uzorka uočljiva je pojava neomskih karakteristika na dva opsega gustine struje. Varistorski „plato“ na E - J dijagramu, osim na konvencionalno definisanom, postoji i u delu sa niskim gustinama struje reda veličine $\mu\text{A cm}^{-2}$ i ima znatno niže polje proboja. Ovaj deo dijagrama prikazan je na slici 3.38. Na njemu se vidi da i uzorak sinterovan na 770 °C pokazuje sličnu anomaliju. Ovo bi značilo da osim zrna ZnO malih dimenzija, još neke strukture većih dimenzija formiraju zasebne dvostruke Šotkijeve barijere. Osvrtom na mikrostrukturu varistora od ZBS_{slmM} prahova (slika 3.36) može se pretpostaviti da su ove strukture upravo aglomerati praša koji su u velikoj meri zadržali svoju kompaktnost i nakon sinterovanja.



Slika 3.38. Uvećani deo E - J dijagrama varistora dobijenih od praša ZBS_{slmM} na malim gustinama struje.

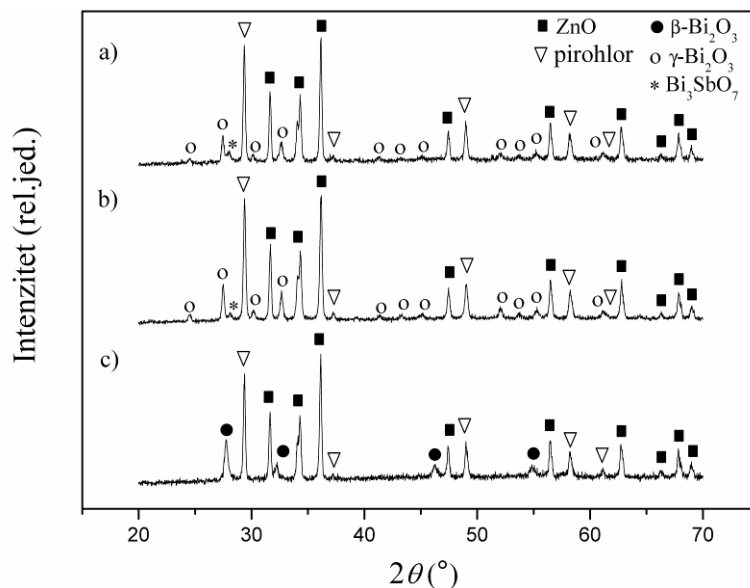
Dvostruko neomsko ponašanje izostalo je kod uzorka dobijenog na 800 °C, verovatno zbog prisustva različitih polimorfa Bi_2O_3 . Naime, poznato je u literaturi da β - i γ -polimorfi imaju drugačiji uticaj na električne karakteristike varistora, pri čemu se ističe da varistori sa γ - Bi_2O_3 imaju najbolje osobine [Branković i dr., 2000; Milosavljević i dr., 1993]. Sadejstvo dva različita polimorfa je, sudeći po rezultatima rendgenske difrakcione analize i električne karakterizacije, dovelo do električne neaktivnosti aglomerata u sinterovanom uzorku. Sa druge strane, kod varistora

dobijenog na 850 °C, koji je imao čistu fazu β -Bi₂O₃, ponovo se javlja električna aktivnost aglomeratnih oblasti, iako one nisu jasno uočljive na prikazu mikrostrukture (slika 3.36e). Ovakva neobična pojava kod strujno-naponske varistorske karakteristike do sada nije opisana u literaturi.

3.2.2.3. Uticaj dodatka amonijum-karbonata

Aglomeracija praha ZBS_{slinM} usled tretmana u mlinu imala je za posledicu skroman porast gustine varistora i segmentiranu mikrostrukturu, što se dalje reflektovalo na električne karakteristike. Pojava aglomerata nije neuobičajena u mehaničkoj aktivaciji bez prisustva tečnog medijuma [Baláž, 2008; Srećković i dr., 2008; Mucsi i dr., 2013; Fah i Wang, 2000; Xu i dr., 2011], a ispitivane su i metode za prevazilaženje ovog nedostatka. Jedan pravac obuhvata dodavanje čvrstog NaCl uz naknadno ispiranje materijala od interesa [Baláž i dr., 2011]. Ovaj način nije primenjen na prah ZBS_{slinM} da bi se izbegao uticaj ultrazvuka tokom ispiranja i time dovelo u pitanje koliki je doprinos mehaničke, a koliki eventualne ultrazvučne aktivacije. Drugi pristup uključuje upotrebu polimernih surfaktanata [Baláž, 2008]. Ni ova metoda nije ocenjena kao pogodna, jer se odstranjivanje surfaktanta mora izvršiti na povišenoj temperaturi, što može smanjiti reaktivnost praha na sinterovanje. Umesto toga, aglomerati iz mlina razbijani su dodatkom (NH₄)₂CO₃ (slika 3.26), a varistori dobijeni upotrebom praha ZBS_{slinMAK} biće predstavljeni u ovom poglavlju.

Rezultati rendgenske difrakcione analize ZBS_{slinMAK} varistora prikazani su na slici 3.39. Sinterovanjem na 770 °C dobijen je isti fazni sastav kao i pri korišćenju ZBS_{slin} i ZBS_{slinUZ} prahova koji nisu tretirani u mlinu, odnosno: ZnO, γ -Bi₂O₃, pirohlor i β -Bi₃SbO₇. Jasan pik β -Bi₃SbO₇ međuproizvoda (slika 3.39a) govori da je prah ZBS_{slinMAK} manje termohemijski reaktivan u odnosu na ZBS_{slinM}, pri čemu razgradnja β -Bi₃SbO₇ nije završena ni na temperaturi sinterovanja od 800 °C (slika 3.39b).

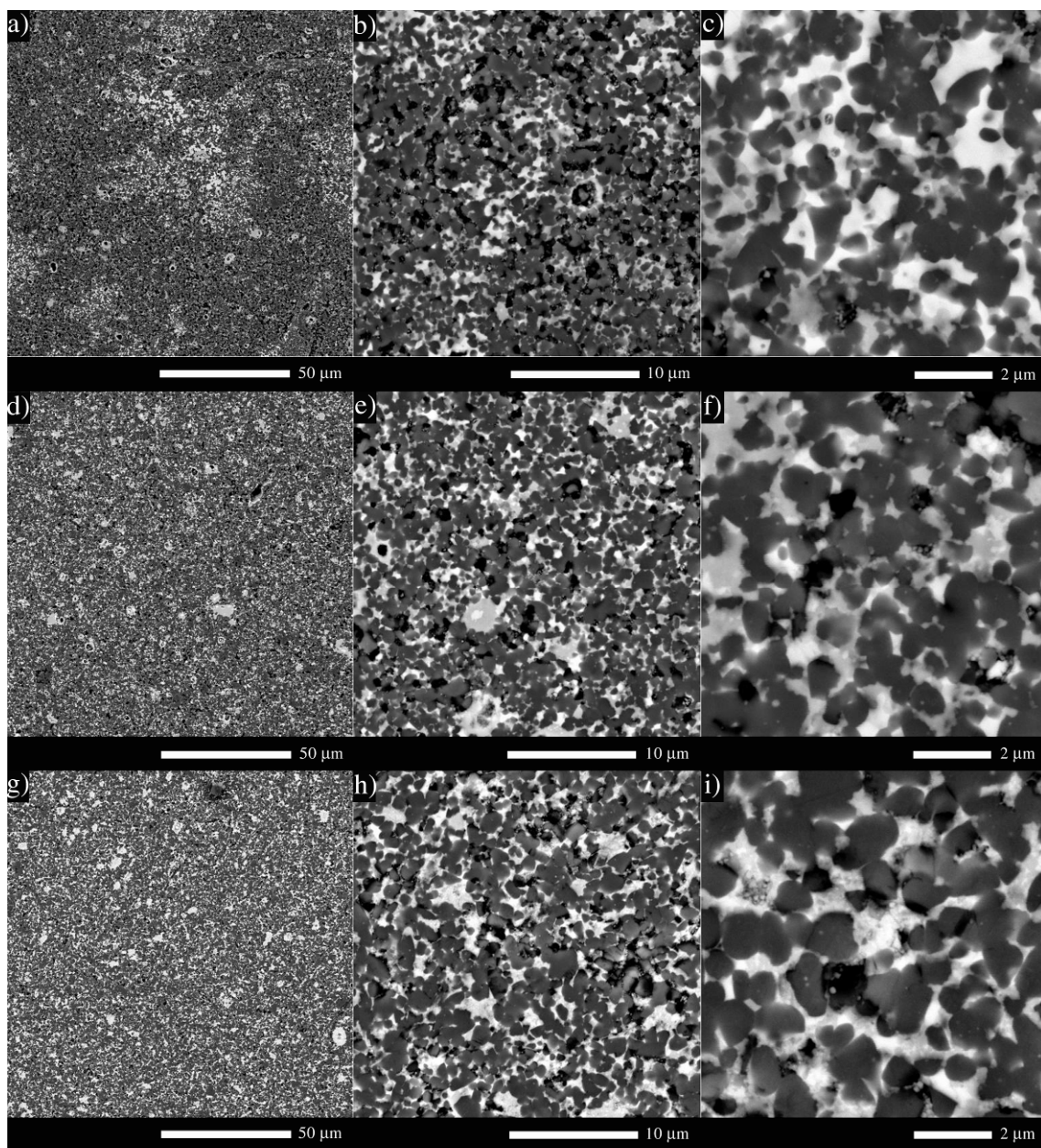


Slika 3.39. Difraktogrami varistora dobijenih od praha ZBS_{slnMAK} i sinterovanih na:
a) 770 °C; b) 800 °C; c) 850 °C.

Na obe pomenute temperature, 770 i 800 °C, odigrala se fazna transformacija $\beta \rightarrow \gamma$ -Bi₂O₃, dok je β -Bi₂O₃ dobijen sinterovanjem na 850 °C (slika 3.39c). Niža hemijska reaktivnost uslovljena je osobinama praha ZBS_{slnMAK} u odnosu na ZBS_{slnM}. Naime, pri mokrom mlevenju u procesu simultano učestvuju sila sudara kuglica i sila smicanja tečnosti. Ova kombinacija dovodi kako do smanjenja veličine čestica praha, tako i do njihovog boljeg dispergovanja [Toraman i Katircioglu, 2011]. S obzirom na to da je dodat i (NH₄)₂CO₃ kao disperziono sredstvo, očekivano je da su čestice praha međusobno udaljenije, odnosno među njima je manja kontaktna površina, pa je i smanjena mogućnost hemijskih reakcija. Osim toga, procesom u tečnom medijumu deo kinetičke energije kuglica prenosi se na tečnost, koja ujedno svojim prisustvom doprinosi hlađenju tretiranih čestica praha, pa je prah manje energetski aktiviran nego pri suvom mlevenju. Zbog ovih efekata potrebna je viša temperatura za nastajanje β -Bi₃SbO₇, a samim tim i za njegovu razgradnju.

Mikrostrukturna analiza dobijenih varistora predstavljena je na slici 3.40. Na prvi pogled njihova mikrostruktura čini se nešto manje ravnomernom u pogledu rasporeda faza u odnosu na ZBS_{slnM} varistore (slika 3.36), ali takođe se vidi i bolja denzifikacija. Na temperaturi sinterovanja od 770 °C postignuta je gustina od 81 %

teorijske vrednosti, a srednja vrednost veličine zrna bila je 0,60 μm , pa ponovo imamo slučaj submikronskog zrna koje je praćeno nedovoljnom gustinom (slike 3.40a, b i c).

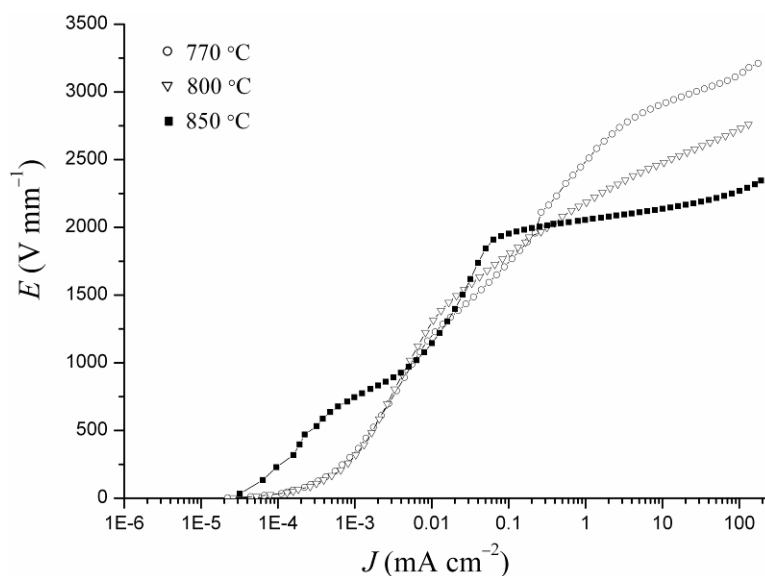


Slika 3.40. SEM mikrografije varistora od praha $\text{ZBS}_{\text{slnMAK}}$ sinterovanih na:
a), b), c) 770 °C; d), e), f) 800 °C; g), h), i) 850 °C.

Kao i u slučaju sa prahom ZBS_{slnM} , značajna denzifikacija postignuta je na 800 °C, i to na 93 % od teorijske vrednosti, pri čemu je srednja vrednost veličine zrna porasla na 0,73 μm (slika 3.40d, e i f). Varistor sinterovan na 850 °C ostvario je pomak

u poboljšanju gustine od samo 2 %, dok je srednja vrednost veličine zrna iznosila $0,90 \mu\text{m}$ (slika 3.40g, h i i). Poredeći vrednosti ova dva mikrostrukturalna parametra može se zaključiti da kod mehaničke aktivacije na suvo porast gustine skoro linearno prati porast veličine zrna u izabranom opsegu temperatura, dok je kod praha $\text{ZBS}_{\text{slnMAK}}$ maksimum denzifikacije dostignut povećanjem temperature sinterovanja sa 770 na $800 \text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega se ovaj proces usporava. Sa druge strane, porast veličine zrna ravnomerno prati povećanje temperature. Ukupno gledano, vlažni tretman praha u mlinu sa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ doprineo je postizanju bolje gustine i istovremeno doveo do porasta veličine zrna u odnosu na prah ZBS_{slnM} . To bi značilo da je dispergovanje čestica prekursora dovelo do povećane reaktivnosti na sinterovanje uz istovremeno smanjenje hemijske reaktivnosti. Iako su dobijene mikrostrukture u izvesnom stepenu manje uniformne iz ugla raspodele faza, na njima više nisu fizički uočljivi aglomerati koji potiču od praha, kao što je to bio slučaj bez dispergovanja.

Strujno-naponske karakteristike date su na slici 3.41, a električni i mikrostrukturni parametri navedeni su u tabeli 3.7.



Slika 3.41. E - J dijagrami varistora dobijenih od praha $\text{ZBS}_{\text{slnMAK}}$ i sinterovanih na različitim temperaturama.

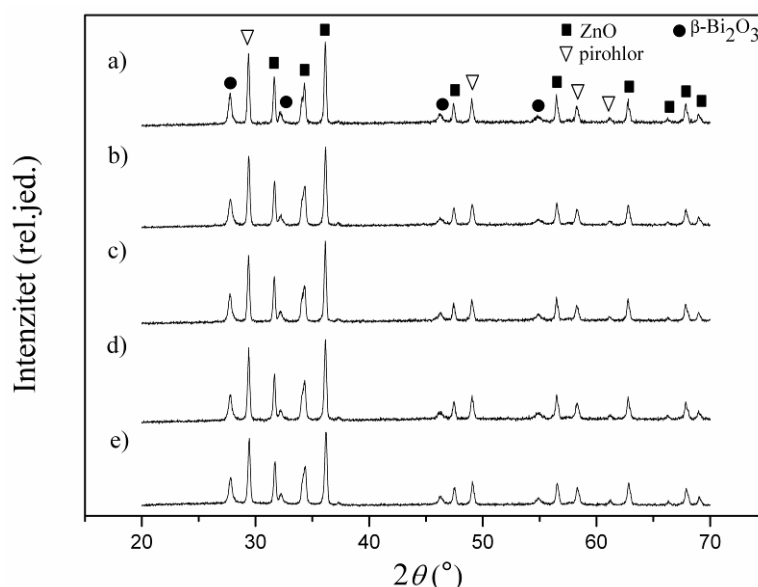
Tabela 3.7. Električni i mikrostrukturni parametri varistora dobijenih od prahaZBS_{slnMAK}.

Temperatura sinterovanja (° C)	Gustina (%)	Veličina zrna (μm)	α_1	α_2	E_B (V mm ⁻¹)	J_L (μA cm ⁻²)
770	81	0,60	–	15	2500	234
800	93	0,73	12	18	2180	66
850	95	0,90	45	59	2050	31

Varistor sinterovan na 770 °C pokazao je tek naznaku formiranja neomskih električnih osobina i to na višim gustinama struje. Koeficijent nelinearnosti postoji samo u obliku α_2 , koji je dostigao skromnu vrednost od 15. Zbog blagog prelaza iz otpornog u provodni opseg struja curenja ima jako visoku vrednost, dok je postignuto polje proboja iznosilo 2500 V mm⁻¹. Sa povišenjem temperature sinterovanja varistorske električne osobine postale su izraženije. Prisutna su oba koeficijenta nelinearnosti, relativno skromnih vrednosti, dok je struja curenja značajno smanjena. Prema očekivanju, polje proboja ima pad usled rasta veličine zrna. Trend poboljšanja električnih parametara nastavljen je i na temperaturi od 850 °C, gde su dobijeni visoki koeficijenti nelinearnosti od 45 i 59, kao i dosta niža vrednost struje curenja od 31 μA cm⁻². Ako se uzme u obzir već istaknuta pojava porasta struje curenja kod varistora sa izrazito visokim poljem proboja, dobijena vrednost pri sinterovanju na 850 °C može se smatrati prihvatljivom. U prilog tome govori i poređenje sa dvostepeno sinterovanim varistorom u radu Šarakija i koautora, koji su postigli sličnu vrednost polja proboja od 2050 V mm⁻¹, dok je struja curenja iznosila 58 μA [Shahraki i dr., 2011]. Međutim, na ovoj temperaturi ponovo se javlja anomalija strujno-naponske karakteristike pri nižim gustinama struje kao i kod varistora od praha ZBS_{slnM}, samo u nešto blažoj formi. Ovo bi značilo da, iako mekši i u velikoj meri razbijeni (slika 3.21), aglomerati koji postoje u prahu ZBS_{slnMAK} nakon tretmana u mlinu još uvek ispoljavaju električnu aktivnost, i to na 850 °C gde istovremeno standardni električni parametri postižu najbolje vrednosti. Dalje, ZBS_{slnMAK} varistori imaju značajno niža polja proboja u odnosu na svoje analoge od praha ZBS_{slnM}. Očekivano je da bi oba nedostatka mogla biti prevaziđena dodatnom aktivacijom i dispergovanjem praha ZBS_{slnMAK}. Za ove svrhe primenjena je ultrazvučna aktivacija, koja se pokazala dobrom metodom za povećanje električne aktivnosti granica zrna, sa dodatkom različitih koncentracija (NH₄)₂CO₃ kao disperzionog sredstva.

Postupak je detaljno opisan u eksperimentalnom delu, a dobijeni varistori analizirani su po ugledu na prethodne.

Fazni sastavi varistora sa različitim koncentracijama naknadno dodatog $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i sinterovanih na $850\text{ }^\circ\text{C}$ nisu se međusobno razlikovali (slika 3.42). Svaki varistor sadržao je ZnO, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i pirohlor. Osim toga, ovakav sastav poklapa se i sa sastavima svih ostalih varistora sinterovanih na $850\text{ }^\circ\text{C}$, čiji su prekursori tretirani u mlinu. Temperatura sinterovanja bila je dovoljno visoka da se postigne stepen hemijske reaktivnosti na koji naknadni ultrazvučni tretman i dodaci disperzionog sredstva nisu imali nikakav uticaj.



Slika 3.42. Difraktogrami varistora sinterovanih na $850\text{ }^\circ\text{C}$: a) $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}0}$; b) $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}2}$; c) $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}4}$; d) $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}7}$; e) $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}10}$.

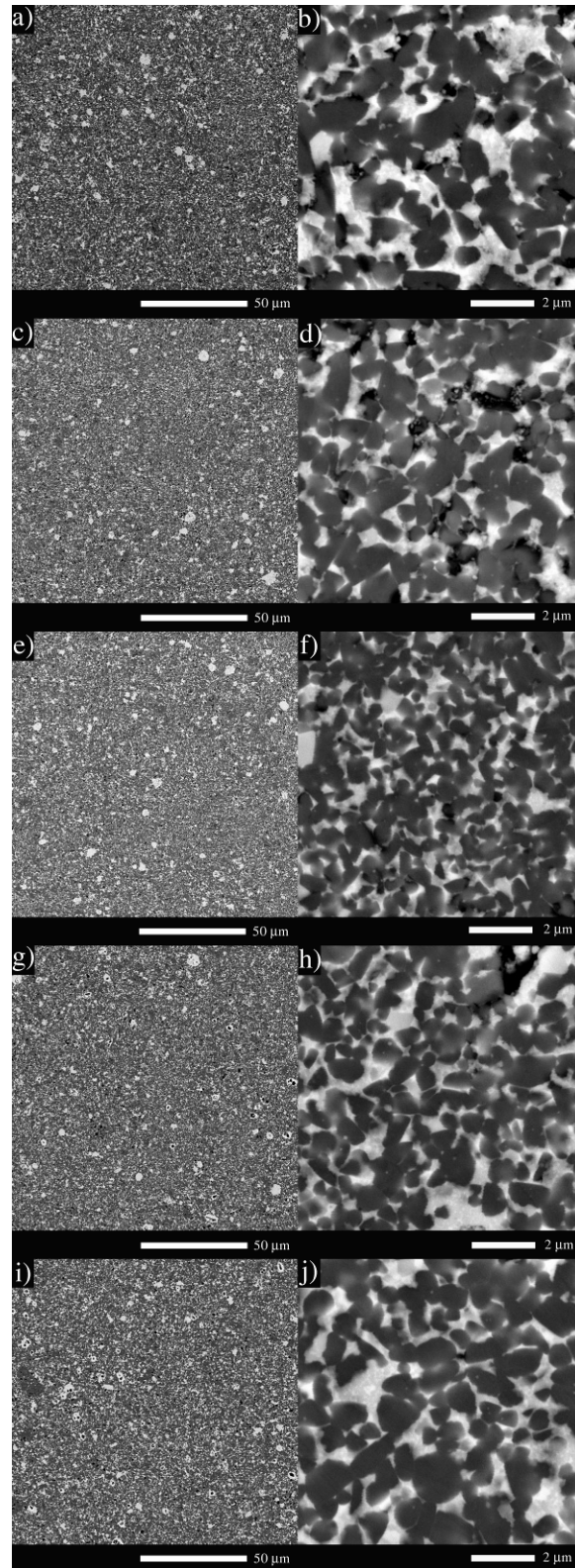
Mikrostrukturna analiza dobijenih varistora data je na slici 3.43. Homogenost mikrostruktura i raspodela različitih faza na sličnom je nivou, nezavisno od koncentracije naknadno dodatog $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, što se može zaključiti posmatranjem slika 3.43a, c, e, g i i. Čak se može reći da ovi naknadni tretmani $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}}$ praha nisu bitno uticali na makrostrukturu, jer se neke veće razlike u ovom pogledu ne uočavaju ni kad se u poređenje uključi prikaz $\text{ZBS}_{\text{sInMAK}}$ varistora sinterovanog na $850\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 3.40g). Objašnjenje leži u tome da je već kod prvog dodavanja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u mlin postignut dovoljno visok stepen uniformnosti raspodele prekursorskih faza. Iz tog razloga na

pomenutim prikazima makrostruktura izostaju velike izdvojene oblasti sekundarnih faza, gde bi tretman dispergovanja ultrazvukom imao veliki uticaj, što je bio slučaj kod prahova ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} . Međutim, pri uvećanim prikazima mikrostruktura varistora $ZBS_{slnMAK0}$ do $ZBS_{slnMAK10}$ (slike 3.43b, d, f, h i j), vidi se da ipak postoje razlike koje su uslovljene koncentracijom dodatog disperzionog sredstva. Razlike su jasnije kada se uporede izračunate vrednosti za gustine i veličine zrna, koje su date u tabeli 3.8.

Tabela 3.8. Mikrostrukturni parametri $ZBS_{slnMAK0}$ do $ZBS_{slnMAK10}$ varistora.

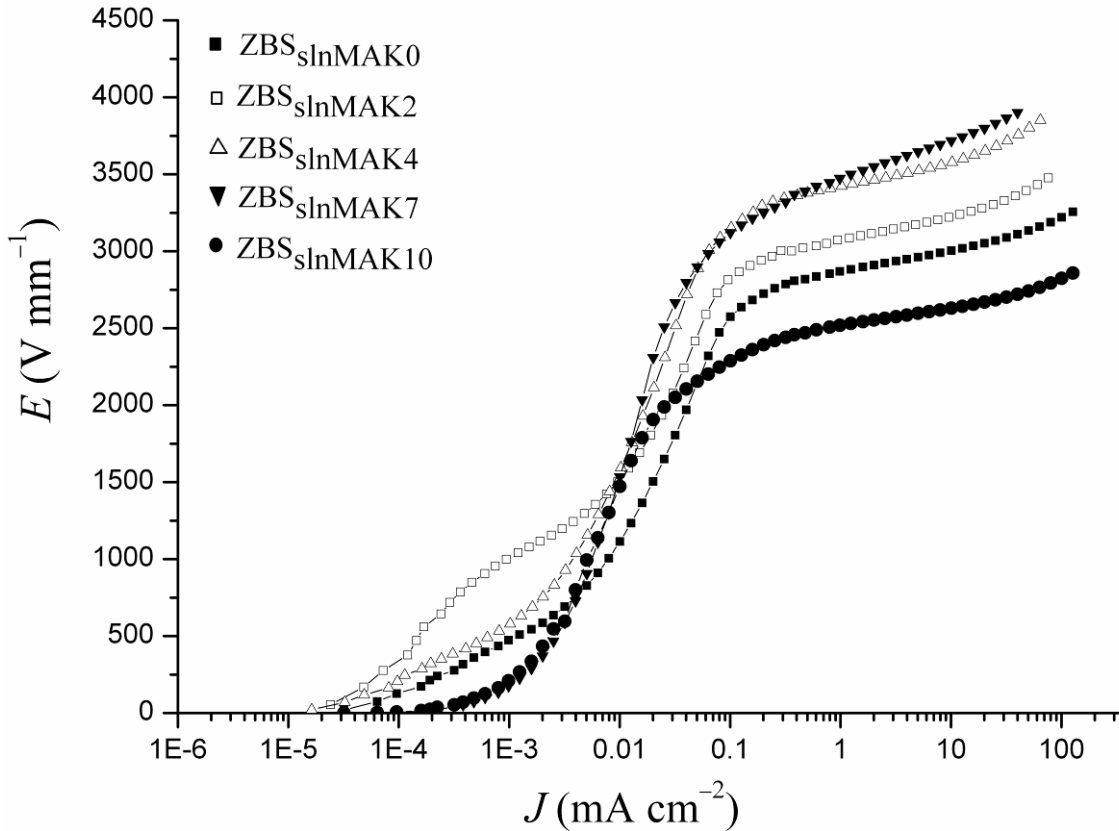
Uzorak	Gustina (%)	Veličina zrna (μm)
$ZBS_{slnMAK0}$	99	0,67
$ZBS_{slnMAK2}$	95	0,57
$ZBS_{slnMAK4}$	94	0,45
$ZBS_{slnMAK7}$	95	0,58
$ZBS_{slnMAK10}$	95	0,71

Na poređenju $ZBS_{slnMAK0}$ i ZBS_{slnMAK} uzoraka sinterovanih na 850 °C može se videti pojedinačni uticaj ultrazvučnog predtretmana, bez disperzionog sredstva. Najpre je postignuto poboljšanje gustine za 4 %, a veličina zrna značajno je smanjena, i to sa 0,90 na 0,67 μm . Dodatkom $(NH_4)_2CO_3$ pri ultrazvučnom tretmanu, gustine su u izvesnoj meri smanjene i relativno konstantne u izabranom opsegu koncentracija. Razlog smanjenju gustine najverovatnije je reaglomeracija koja prati proces ultrazvučnog dispergovanja, pri čemu veći stepen dispergovanja sa dodatkom $(NH_4)_2CO_3$ prati i veći stepen reaglomeracije koja donekle otežava zgušnjavanje. Svi dobijeni varistori imali su submikronsku veličinu zrna. Utvrđeno je da je za smanjenje dimenzija zrna optimalna koncentracija $(NH_4)_2CO_3$ bila 4 mas. %, pri čemu je srednja vrednost veličine zrna iznosila samo 0,45 μm . Očigledno je da je pri toj koncentraciji postignut balans između dispergovanja i reaglomeracije.



Slika 3.43. SEM mikrografije varistora dobijenih od prahova: a) $ZBS_{slnMAK0}$;
b) $ZBS_{slnMAK2}$; c) $ZBS_{slnMAK4}$; d) $ZBS_{slnMAK7}$; e) $ZBS_{slnMAK10}$.

E - J dijagrami $ZBS_{\text{sInMAK}0}$ do $ZBS_{\text{sInMAK}10}$ varistora prikazani su na slici 3.44, a izračunati parametri imali su vrednosti date u tabeli 3.9.



Slika 3.44. Strujno-naponske karakteristike $ZBS_{\text{sInMAK}0}$ do $ZBS_{\text{sInMAK}10}$ varistora.

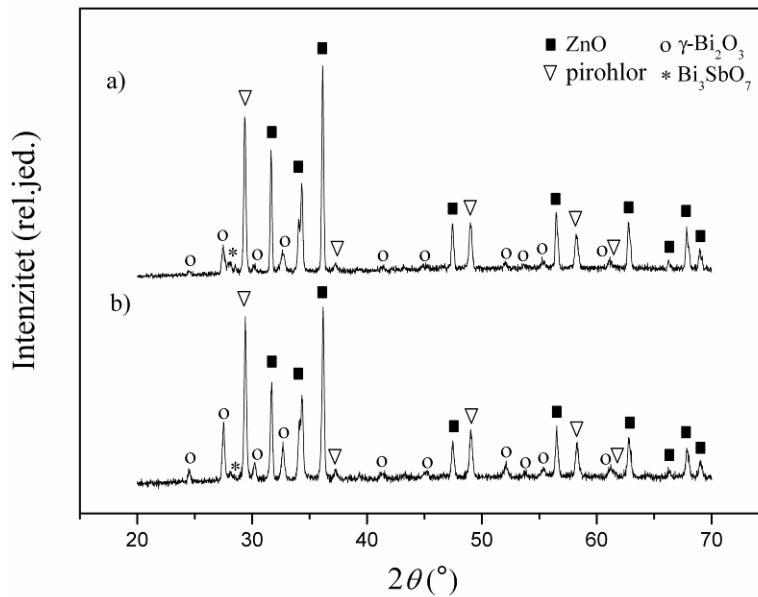
Tabela 3.9. Električni parametri $ZBS_{\text{sInMAK}0}$ do $ZBS_{\text{sInMAK}10}$ varistora.

Udeo $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (%)	α_1	α_2	E_B (V mm^{-1})	J_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
0	21	50	2870	58
2	26	50	3070	50
4	28	51	3420	40
7	21	34	3470	35
10	24	53	2510	25

Najpre je uočljiv generalni porast vrednosti polja proboja u odnosu na ZBS_{sInMAK} uzorak sinterovan na $850\text{ }^\circ\text{C}$, čija prekursorska smeša nije tretirana nakon mlina. Ovo je posledica kako ultrazvuka, tako i prisustva disperzionog sredstva, pri čemu je postignut bolji raspored prekursorskih faza, pa time i smanjenje veličine zrna i veća električna

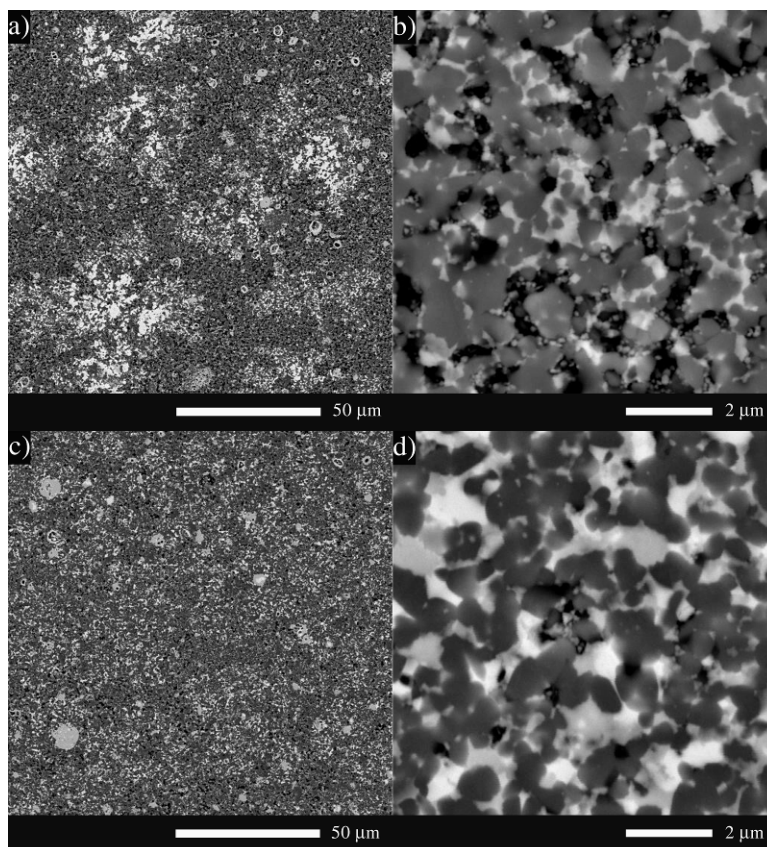
aktivnost granica zrna. Kod svakog $ZBS_{slnMAK0}$ do $ZBS_{slnMAK10}$ uzorka vrednosti α_1 koeficijenata oko dvostruko su manje nego α_2 koeficijenti, što znači da prelaz iz omske u neomsku oblast nije previše oštar. Struje curenja imaju monoton pad sa porastom udela $(NH_4)_2CO_3$, dok polje proboja donekle prati veličinu zrna. Odstupanje zavisnosti polja proboja od veličine zrna prisutno je kod koncentracije od 7 mas. % $(NH_4)_2CO_3$. U ovom slučaju efekat disperzionog sredstva uz ultrazvučni tretman bio je izraženiji u povećanju udela električno aktivnih granica zrna, nego u smanjenju veličine zrna. Interesantno je primetiti da se kod varistora sa 2 mas. % $(NH_4)_2CO_3$ ponovo javlja naznaka varistorske karakteristike na nižim gustinama struje, kao što je to bio slučaj kod korišćenja prahova ZBS_{slnMAK} i ZBS_{slnM} , prilikom sinterovanja na 850 °C. Moguće je da i sama morfologija aglomerata prahova, a ne samo veličina, utiče na to da li će oni nakon presovanja i sinterovanja imati električnu aktivnost. Ako se razmotre svi električni parametri, može se oceniti da je naknadnim dispergovanjem ultrazvukom uz dodatak disperzionog sredstva ostvaren značajan napredak, kako u električnim karakteristikama, tako i na polju denzifikacije i smanjenja veličine zrna. Koncentracija od 4 mas. % $(NH_4)_2CO_3$ ocenjena je kao optimalna u ove svrhe, iako je polje proboja malo niže, a struja curenja nešto viša u odnosu na uzorak sa 7 mas. %, jer su koeficijenti nelinearnosti značajno bolji. Osim toga, vrednost polja proboja kod varistora dobijenog ovakvom metodom premašio je rezultat dobijen kod varistora sa pojedinačno sintetisanim prekursorima (poglavlje 3.1).

Prekursorska smeša $ZBS_{slnMAK4}$, od koje je dobijen varistor visoke gustine i izrazito dobrih električnih osobina, odabrana je za ispitivanje eventualnog daljeg sniženja temperature sinterovanja. Napravljena su još dva varistora koji su sinterovani na 800 i 770 °C. Njihova rendenska difrakciona analiza prikazana je na slici 3.45. Fazni sastav oba uzorka poklapa se sa uzorcima sinterovanim na istim temperaturama, koji su napravljeni od praha ZBS_{slnMAK} , odnosno bez naknadnog tretmana prekursorske smeše. Varistori su bili izgrađeni od ZnO , $\gamma-Bi_2O_3$, pirohlora i međuproizvoda $\beta-Bi_3SbO_7$. U eksperimentu sa prahovima ZBS_{sln} i ZBS_{slnUZ} već je utvrđeno da predtretman ultrazvukom nema uticaj na termohemijsku reaktivnost prekursora, a imajući u vidu difraktogramе $ZBS_{slnMAK0}$ do $ZBS_{slnMAK10}$ varistora (slika 3.42), očekivano je da ni naknadni dodatak disperzionog sredstva neće usloviti drugačiji efekat.



Slika 3.45. Difraktogrami varistora od praha $ZnO_{slnMAK4}$ sinterovanih na: a) 770 °C;
b) 800 °C.

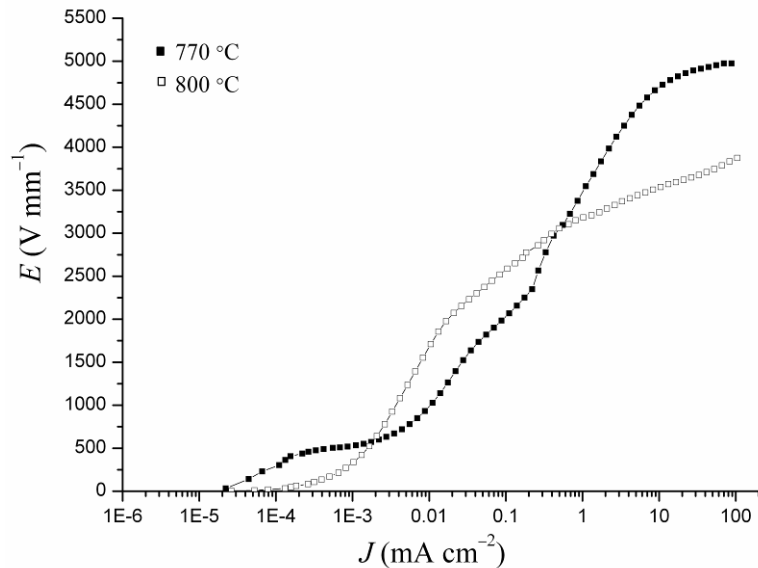
Mikrostruktura varistora sinterovanog na 770 °C bila je definisana neravnomernom raspodelom faza (slika 3.46a), slično kao i kod uzorka od praha ZnO_{slnMAK} (slika 3.40a). Osim toga, $ZnO_{slnMAK4}$ uzorak imao je i veliku poroznost (slika 3.46b). Njegova gustina iznosila je 83 % od teorijske vrednosti, dok je srednja vrednost veličine zrna bila 0,45 μm . Sa porastom temperature sinterovanja na 800°C, usledili su i porast gustine, na 92 % od teorijske vrednosti, kao i rast veličine zrna na 0,54 μm (slike 3.46c i d). Zanimljivo je primetiti da je raspodela faza ravnomernija pri sinterovanju na višoj temperaturi. Ovo važi i kad se u poređenje uvrsti uzorak od istog praha sinterovan na 850 °C. Takođe, uočljivo je i da je srednja vrednost veličine zrna na 800 °C veća nego na 850 °C. Na prvi pogled ovo je iznenađujući rezultat. Međutim, ako se ima u vidu način sinterovanja, odnosno trenutno postavljanje uzorka na visoku temperaturu, može se zaključiti da je pojava tečne intergranularne faze na višoj temperaturi uslovlila njen bolji raspored i smanjeni međusobni kontakt između čestica ZnO. Na ovaj način donekle je sprečeno ukрупnjavanje zrna ZnO. Dodatni doprinos je mala srednja vrednost veličine zrna nakon sinterovanja, pa nije bilo viška sekundarnih faza i njihove segregacije, kao u slučaju varistora od pojedinačno sintetisanih prekursora sinterovanog na 900 °C.



Slika 3.46. Mikrostrukture $ZBS_{slnMAK4}$ uzoraka sinterovanih na: a), b) 770 °C; c), d) 800 °C.

Rezultati električne karakterizacije dati su na slici 3.47. Neravnomerna i porozna mikrostruktura dobijena sinterovanjem na 770 °C ponovo je usloвила električnu aktivnost mikrostrukturnih segmenata koji potiču iz aglomerata praha. Neomske osobine jasno su izražene na niskim gustinama struje, zatim izostaju u standardnom varistorskom opsegu, da bi se ponovo pojavile u oblastima previsokih gustina struje. Iako električne osobine nisu zadovoljavajuće, pokazana je tendencija ka visokom polju proboja kod ovog varistora dobijenog od praha $ZBS_{slnMAK4}$. Na temperaturi od 800 °C postignuta je konsolidacija sinterovane keramike, što se dalje odrazilo na električne osobine. Naime, ne postoji sporedna električna aktivnost, pa $E-J$ dijagram ovog varistora ima klasičan oblik i moguće je odrediti standardne električne parametre. Koeficijenti nelinearnosti α_1 i α_2 imali su relativno niske vrednosti, i to 11 i 22, redom. Ovaj varistor nije imao oštar prelaz iz omske u neomsku oblast, pa je i drugi koeficijent nelinearnosti bio dvostruko veći, dok je struja curenja imala povišenu vrednost od $89 \mu A cm^{-2}$. Polje proboja dostiglo je $3180 V mm^{-1}$, što je niže u odnosu na sinterovanje

na 850 °C, a u skladu sa veličinom zrna. Ipak, ni temperatura sinterovanja od 800 °C nije bila dovoljno visoka za formiranje dobrih električnih karakteristika.



Slika 3.47. Strujno-naponske karakteristike ZBS_{slnMAK4} varistora sinterovanih na 770 i 800 °C.

Na osnovu izloženih eksperimenata može se zaključiti da je (NH₄)₂CO₃ pogodno sredstvo za razbijanje aglomerata koji se javljaju usled mehaničke aktivacije. Zbog vlažnog procesa smanjena je termohemijska aktivnost prekursorske smeše, ali je zato povećana aktivnost na sinterovanje, što je doprinelo boljoj denzifikaciji, ali i porastu dimenzija zrna ZnO kod ZBS_{slnMAK} varistora. Ostvaren je i napredak kod pojave dvostruke neomske električne aktivnosti izazvane aglomeratima prekursorškog praha. Izrazito poboljšanje električnih osobina varistora postignuto je naknadnom ultrazvučnom aktivacijom varistorske smeše ZBS_{slnMAK} uz istovremeni ponovni dodatak (NH₄)₂CO₃ kao disperzionog sredstva. Ustanovljeno je da je optimalni udeo (NH₄)₂CO₃ bio 4 mas. %, pri temperaturi sinterovanja od 850 °C, pri čemu je dobijeno izrazito visoko polje proboja od 3420 V mm⁻¹, sa prihvatljivo dobrim ostalim električnim parametrima, uz srednju vrednost veličine zrna od samo 0,45 μm.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ove doktorske disertacije bio je ispitivanje metoda za dobijanje cink-oksidskih varistora sa izrazito visokim poljem proboja. Ovo ispitivanje obuhvatilo je dva pravca: pravljenje varistorske smeše *od pojedinačno sintetisanih prekursora* i pravljenje analogne smeše *metodom uvođenja aditiva preko rastvora odgovarajućih soli*. U oba slučaja težilo se dobijanju nanodimenzionalnih početnih konstituenata, koji bi bili reaktivni na sinterovanje i omogućili termički tretman na što nižoj temperaturi. Istražen je uticaj različitih udela aditiva Bi_2O_3 i Sb_2O_3 , a optimizovana je i temperatura sinterovanja tako da se dobiju varistori sa submikronskom veličinom zrna, jako visokim poljem proboja i gustinom od preko 90 % od teorijske vrednosti.

Pri pravljenju varistora *od pojedinačno sintetisanih prekursora* primenjen je pristup koji podrazumeva povećan udeo aditiva Bi_2O_3 i Sb_2O_3 . Ovaj pristup omogućio je dvostruku korist u cilju postizanja visokog polja proboja:

- snižavanje temperature termičkog tretmana i omogućavanje zadovoljavajuće denzifikacije sinterovanjem u tečnoj fazi, čime se dalje dobija smanjenje veličine zrna varistora;
- oblaganje velikog broja zrna ZnO intergranularnom fazom, što povećava udeo električno aktivnih granica zrna.

Nakon sinterovanja, svi ispitivani varistori dobijeni ovom metodom sadržali su veliku količinu pirohlora nominalne formule $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Bez obzira na činjenicu da prisustvo pirohlora, po pravilu, degradira varistorske karakteristike, varistor sa početnim sastavom od 70 mas. % ZnO, 25 mas. % Bi_2O_3 i 5 mas. % Sb_2O_3 , sinterovan na $770\text{ }^\circ\text{C}$, pokazao je odlične osobine. Najpre je ustanovljeno da ovaj varistor ima uniformnu mikrostrukturu sa veličinom zrna od $0,73\text{ }\mu\text{m}$, ravnomernom raspodelom faza i gustinom od 97 %. Električna karakterizacija potvrdila je izrazito visoko polje proboja od 3200 V mm^{-1} , što je najviša vrednost zabeležena u literaturi do izrade ove disertacije. Osim toga, dobijeni su i visoki koeficijenti nelinearnosti od 71 i 51, kao i niska vrednost struje curenja od $7,7\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$.

Dobijanje varistora *metodom uvođenja aditiva preko rastvora soli* podrazumevala je sintezu varistorske smeše dodavanjem rastvora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ u disperziju nanodimenzionalnog Co/Mn-dopiranog ZnO. Varistori su

sinterovani u opsegu temperatura od 770 – 1000 °C. Dobijeni uzorci odlikovali su se izrazito nehomogenom mikrostrukturom, sa gustinama od 71 % do 85 %, što je ispod zahtevanih 90 %. Temperatura sinterovanja od 770 °C nije bila dovoljna čak ni za formiranje električnih karakteristika. Najviše polje proboja, od 1710 V mm⁻¹ dobijeno je na temperaturi sinterovanja od 850 °C, ali koeficijenti nelinearnosti i struja curenja nisu imali zadovoljavajuće vrednosti. Loše mikrostrukturne karakteristike bile su uzrokovane aglomeratima iz matičnog praha ZBS_{sln}.

Da bi se prevazišli utvrđeni nedostaci primenjen je ultrazvučni predtretman prekursorske smeše prahova. Od ultrazvučno aktivirane smeše sinterovani su varistori, takođe u intervalu temperatura od 770 – 1000 °C. Uporednom analizom zaključeno je najpre da ultrazvučna aktivacija poboljšava uniformnost mikrostrukture. Značajan napredak ostvaren je u pogledu povećanja polja proboja, i to za nekoliko stotina V mm⁻¹, u odnosu na analogne varistore bez ultrazvučne aktivacije prekursorske smeše. Ovaj efekat postignut je delom preko smanjenja veličine zrna, a delom preko povećanja udela električno aktivnih granica zrna, zahvaljujući ravnomernijem rasporedu aditiva. Međutim, i ovi varistori imali su nedovoljne gustine, u opsegu od 72 % do 88 %, što je ukazivalo na potrebu za energetski jačom aktivacijom prekursora.

U ove svrhe na matičnom prahu ZBS_{sln} primenjena je suva mehanička aktivacija. Ovaj predtretman vidno je doprineo poboljšanju uniformnosti mikrostrukture, a gustina od 90 % postignuta je već prilikom sinterovanja na 850 °C, pri čemu je ovaj uzorak imao veličinu zrna od 0,58 μm i polje proboja od 3400 V mm⁻¹. Nedostatak ovog varistora bio je previše blag prelaz iz omskih u neomsku oblast, pa je izostao koeficijent nelinearnosti u osegu od 0,1 – 1 mA cm⁻², a struja curenja od 162 μA cm⁻² bila je prevelika. Glavni problem kod mehanički aktiviranih varistora predstavljala je anomalija električnih karakteristika u obliku dvostrukih varistorskih „platoa“, što je najverovatnije posledica velikih i tvrdih aglomerata u mehanički aktiviranom prahu.

Eksperiment aktivacije prekursora u mlinu ponovljen je sa dodatkom vodenog rastvora (NH₄)₂CO₃, koji je imao ulogu disperzionog sredstva. Aglomerati praha su nakon vlažnog mlevenja bili приметно manji i mekše strukture, nego nakon suve mehaničke aktivacije. Vlažno mleveni prah imao je i veću reaktivnost na sinterovanje, pa je varistor dobijen na 850 °C imao gustinu od 95 %, uz porast veličine zrna na 0,90 μm, što je bilo praćeno padom polja proboja na 2050 V mm⁻¹. Koeficijenti nelinearnosti

od 45 i 59, uz struju curenja od $31 \mu\text{A cm}^{-2}$, predstavljaju poboljšanje u odnosu na varistor od suvo mehanički aktiviranog praha. Pojava dvostrukog varistorskog „platoa“ na E - J krivoj u velikoj meri je ublažena, ali ne i potpuno uklonjena.

Radi potpune korekcije strujno-naponske karakteristike i povećanja polja proboja, vlažno mleveni prah naknadno je aktiviran ultrazvukom uz ponovni dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, u koncentracijama od 0 – 10 mas. %. Zaključeno je da je optimalni udeo ponovno dodatog $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ iznosio 4 mas. %. Ovako pripremljen varistor, sinterovan na 850°C imao je gustinu od 94 %, a veličina zrna iznosila je samo $0,45 \mu\text{m}$. Postignuto je polje proboja od 3420 V mm^{-1} , što je više nego u eksperimentu sa pojedinačno sintetisanim prekursorima. Istovremeno, koeficijenti nelinearnosti od 28 i 51 i struja curenja od $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ mogu se oceniti kao zadovoljavajuće vrednosti za varistor sa izrazito visokim poljem proboja. Osim toga, strujno-naponska kriva imala je pravilan oblik.

Eksperimenti dobijanja varistora metodom uvođenja aditiva preko rastvora soli pokazali su da je predtretman ultrazvukom dobar metod aktivacije prekursora u cilju povećanja polja proboja, ali ipak nešto manje efikasan u poređenju sa mehaničkom aktivacijom. Sa druge strane, visok stepen aglomeracije prekursora tokom mehaničke aktivacije može se ublažiti upotrebom disperzionog sredstva. Najbolji rezultati postižu se kombinovanom aktivacijom u vidu vlažnog mlevenja uz naknadni ultrazvučni tretman, sa dodatkom disperzionog sredstva u oba koraka.

5. LITERATURA

Abdollahi Y, Abdullah A H, Zainal Z, Yusof N A, „Synthesis and characterization of Manganese doped ZnO nanoparticles“, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* 11 (2011) 62–69

Acheson A G, English Patent No 19711 (1892)

Alles A B, Burdick V L, „The effect of liquid-phase sintering on the properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors“, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 6883–6890

Anas S, Metz R, Sanoj M A, Mangalaraja R V, Ananthakumar S, „Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders“, *Ceramics International* 36 (2010) 2351–2358

Anderson C G, „The metallurgy of antimony“, *Chemie der Erde* 72 (2012) 3–8

Arefin M L, Raether F, Dolejs D, Klimera A, „Phase formation during liquid phase sintering of ZnO ceramics“, *Ceramics International* 35 (2009) 3313–3320

Ashworth F, Needham W, Sillars R W, „Silicon carbide non-ohmic resistors“, *Journal of the Institution of Electrical Engineers – Part I: General* 93 (1946) 385–401

Badev A, Marinel S, Heuguet R, Savary E, Agrawal D, „Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz“, *Acta Materialia* 61 (2013) 7849–7858

Balashov A B, Golubeva N P, Skidan B S, „Oxide zinc ceramics for varistors (A Review)“, *Glass and Ceramics* 56 (1999) 58–60

Baláž P, „Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2008)

Baláž P, Dutková E, Šatka A, Kováč J, „Particle properties and their modification in mechanically activated realgar As_4S_4 “, *Acta Montanistica Slovaca* 16 (2011) 149–153

Banerjee A, Ramamohan T R, Patni M J, „Smart technique for fabrication of zinc oxide varistor“, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1259–1267

Bäther K H, Hinz D, Mattern N, Bitterlich M, Brückner W, „Spinel Phases in ZnO Varistors“, *Physica Status Solidi (a)* 61 (1980) K9–K12

Bernik S, Bernard J, Daneu N, Rečnik A, „Microstructure Development in Low-Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3239–3247

Bernik S, Branković G, Rustja S, Žunic M, Podlogar M, Branković Z, „Microstructural and compositional aspects of ZnO-based varistor ceramics prepared by direct mixing of the constituent phases and high-energy milling“ *Ceramics International* (34) 2008 1495–1502

Bernik S, Zupančič P, Kolar D, „Influence of Bi_2O_3/TiO_2 , Sb_2O_3 and Cr_2O_3 Doping on Low-voltage Varistor Ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 709–713

Beynet Y, Izoulet A, Guillemet-Fritsch S, Chevallier G, Bley V, Pérel T, Malpierce F, Morel J, Estournès C, „ZnO-based varistors prepared by spark plasma sintering“, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 1199–1208

Bhalla A S, Guo R, Roy R, „The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology“, *Material Research Innovations* 4 (2000) 3–26

Branković Z, Branković G, Bernik S, Žunic M, „ZnO varistors with reduced amount of additives prepared by direct mixing of constituent phases“, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1101–1104

Branković Z, Branković G, Poleti D, Varela J A, „Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases“, *Ceramics International* 27 (2001) 115–122

Branković Z, Milošević O, Poleti D, Karanović Lj, Uskoković D, „ZnO varistors prepared by direct mixing of constituent phases“, *Materials Transactions* 41 (2000) 1226–1231

Brunauer S, Emmett P H, Teller E, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–319

Bueno P R, Leite E R, Bulhões L O S, Longo E, Paiva-Santos C O, „Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 887–896

Bueno P R, Oliveira M M, Bacelar-Junior W K, Leite E R, Longo E, Garcia-Belmonte G, Bisquert J, „Analysis of the admittance-frequency and capacitance–voltage of dense SnO₂·CoO-based varistor ceramics“, *Journal of Applied Physics* 01 (2002) 6007–6014

Bueno P R, Varela J A, Barrado C M, Longo E, Leite E R, „A Comparative Study of Thermal Conductivity in ZnO- and SnO₂-Based Varistor Systems“, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2629–2631

Bueno P R, Varela J A, Longo E, „SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature“, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 505–529

Carlson W G, Gupta T K, „Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping“, *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 5746–5753

Cássia-Santos M R, Sousa V C, Oliveira M M, Sensato F R, Bacelar W K, J.W. Gomes J W, Longo E, Leite E R, Varela J A, „Recent research developments in SnO₂-based varistors“, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 1–9

Castro M S, Aldao C M, „Characterization of SnO₂-Varistors with Different Additives“, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 2233–2239

Cebriano T, Méndez B, Piqueras J „Study of luminescence and optical resonances in Sb₂O₃ micro- and nanotriangles“, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1215

Chen I-W, Wang X-H, „Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth“, *Nature* 404 (2000) 168–171

Chin H S, Cheong K Y, Razak K A, „Effect of process parameters on size, shape, and distribution of Sb₂O₃ nanoparticles“, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 5129–5139

Choudhary R N P, „Studies of dielectric and varistor behavior of lead manganese tungstate ceramics“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 11 (2000) 685–689

Choudhary R N P, Palai R, Sharma S, „Structural, dielectric and electrical properties of lead cadmium tungstate ceramics“, *Materials Science and Engineering B* 77 (2000) 235–240

Chung S, Kim I, Kang S L, „Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate“, *Nature Materials* 3 (2004) 774–778

Clarke D R, „The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a zinc oxide varistor“, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 2407–2411

Clarke D R, „Varistor Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 485–502

Daneu N, Novak Gramc N, Rečnik A, Maček Kržmanc M, Bernik S, „Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with Bi₄Ti₃O₁₂ additions“, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 335–344

Daneu N, Rečnik A, Bernik S, Kolar D, „Microstructural Development in SnO₂-Doped ZnO–Bi₂O₃ Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 3165–3171

Daneu N, Rečnik A, Bernik S, „Grain Growth Control in Sb₂O₃-Doped Zinc Oxide“, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1379–1384

Daneu N, Rečnik A, Bernik S, „Grain-Growth Phenomena in ZnO Ceramics in the Presence of Inversion Boundaries“, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 1619–1626

Deng Z, Chen D, Tang F, Meng X, Ren J, Zhang L, „Orientated Attachment Assisted Self-Assembly of Sb₂O₃ Nanorods and Nanowires: End-to-End versus Side-by-Side“, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 5325–5330

Deng Z, Tang F, Chen D, Meng X, Cao L, Zou B, „A Simple Solution Route to Single-Crystalline Sb₂O₃ Nanowires with Rectangular Cross Sections“, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 18225–18230

Dhage S R, Ravi V, Yang O B, „Low voltage varistor ceramics based on SnO₂“, *Bulletin of Materials Science* 30 (2007) 583–586

Dienel H F, „Silicon carbide varistors: properties and construction“, *Bell Laboratories Record* 34 (1956) 407–411

Dong X, Dong-mei T, Lei J, Hong-ming Y, Guo-ping Z, Xiao-nong C, „Effects of high-energy ball milling oxide-doped and varistor ceramic powder on ZnO varistor“, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 1423–1431

Dong X, Jieting W, Lei J, Hongxing X, Peimei Z, Renhong Y, Xiaonong C, „Highly nonlinear property and threshold voltage of Sc_2O_3 doped ZnO- Bi_2O_3 -based varistor ceramics“, *Journal of Rare Earths* 31 (2013) 158–163

Durán P, Capel F, Tartaj J, Moure C, „Sintering Behavior and Electrical Properties of Nanosized Doped-ZnO Powders Produced by Metallorganic Polymeric Processing“, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 1661–1668

Durán P, Tartaj J, Moure C, „Fully Dense, Fine-Grained, Doped Zinc Oxide Varistors with Improved Nonlinear Properties by Thermal Processing Optimization“, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1326–1329

Eda K, Inada M, Matsuoka M, „Grain growth control in ZnO varistors using seed grains“, *Journal of Applied Physics* 54 (1983) 1095–1099

Ezhilvalavan S, Kutty T R N, „Dependence of non-linearity coefficients on transition metal oxide concentration in simplified compositions of ZnO+ Bi_2O_3 +MO varistor ceramics (M=Co or Mn)“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 7 (1996) 137–148

Fah C P, Wang J, „Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors“, *Solid State Ionics* 132 (2000) 107–117

Fan G, Huang Z, Chai C, Liao D, „Synthesis of micro-sized Sb_2O_3 hierarchical structures by carbothermal reduction method“, *Materials Letters* 65 (2011) 1141–1144

Frosch C J, „Improved silicon carbide varistors“, *Bell Laboratories Record* 32 (1954) 336–340

Frosch C J, „Manufacture of silicon carbide varistors“, U.S. Patent No. 2807856 (1957)

Gao L, Li Q, Luan W, Kawaoka H, Sekino T, Niihara K, „Preparation and Electric Properties of Dense Nanocrystalline Zinc Oxide Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 1016–1018

Gaponov A V, Glot A B, „Electrical properties of SnO₂ based varistor ceramics with CuO addition“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21 (2010) 331–337

Ge S, Wang Q, Li J, Shao Q, Wang X, „Controllable synthesis and formation mechanism of bow-tie-like Sb₂O₃ nanostructures via a surfactant-free solvothermal route“, *Journal of Alloys and Compounds* 494 (2010) 169–174

Ge S, Yang X, Shao Q, Liu Q, Wang T, Wang L, Wang X, „Self-assembled flower-like antimony trioxide microstructures with high infrared reflectance performance“ *Journal of Solid State Chemistry* 200 (2013) 136–142

Gilbert I, Freer R, „Donor and acceptor doping of zinc oxide varistors“, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 945–954

Glot A B, Bulpett R, Ivon A I, Gallegos-Acevedo P M, „Electrical properties of SnO₂ ceramics for low voltage varistors“, *Physica B* 457 (2015) 108–112

Glot A, Di Bartolomeo E, Gaponov A, Polini R, Traversa E, „Degradation of oxide varistor ceramics in air atmosphere containing NO₂ at elevated temperatures“, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1213–1216

Goel R, Sil A, Anand H R, „Microstructural and electrical characteristics of SiO₂ doped ZnO-Bi₂O₃ varistors“, *Bulletin of Materials Science* 22 (1999) 49–57

Gómez-Yáñez C, Velázquez-Morales J, Palacios E G, „Mechanical Activation of Spinel and Pyrochlore Phases in ZnO Based Varistors“, *Journal of Electroceramics* 13 (2004) 745–750

Gopalakrishnan P S, Manohar H, „Topotaxy in the oxidation of vaientinite, Sb_2O_3 , to cervantite, Sb_2O_4 “, *Pramana* 3 (1974) 277–285

Gopinath P, Sriram S, Chandiramouli R, „Influence of Zn doping on nano-structured Bi_2O_3 thin films“, *International Journal of ChemTech Research* 5 (2013) 2534–2539

Gupta T K, „Application of Zinc Oxide Varistors“, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 1817–1840

Gușă A, Teoreanu I, Bârlădeanu M, „The influence of Sb_2O_3 proportion on the ZnO grains growth during sintering“, *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin* 73 (2011) 31–40

Hayashi M, Haba M, Hirano S, Okamoto M, Watanabe M, „Degradation mechanism of zinc oxide varistors under dc bias“, *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 5754–5762

Hembram K, Sivaprahasam D, Rao T N, „Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications“, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1905–1913

Hingorani S, Pillai V, Kumar P, Multani M S, Shah D O, „Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies“, *Materials Research Bulletin* 28 (1993) 1303–131

Hingorani S, Shah D O, „Effect of process variables on the grain growth and microstructure of ZnO- Bi_2O_3 varistors and their nanosize ZnO precursors“, *Journal of Materials Research* 10 (1995) 461–467

Hishita S, Yao Y, Shirasaki S, „Zinc Oxide Varistors Made from Powders Prepared by Amine Processing“, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 338–340

Hongwang Z, Zhongqiu H, Tongye L, Yu W, Yong Z, „Origin of varistor properties of tungsten trioxide (WO₃) ceramics“, *Journal of Semiconductors* 31 (2010) 023001

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/517111> (provereno 29.08.2016)

Hu Y, Zhang H, Yang H, „Direct synthesis of Sb₂O₃ nanoparticles via hydrolysis-precipitation method“, *Journal of Alloys and Compounds* 428 (2007) 327–331

Inada M, „Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics“, *Japanese Journal of Applied Physics* 17 (1978) 673–677

Izoulet A, Guillemet-Fritsch S, Estournès C, Morel J, „Microstructure control to reduce leakage current of medium and high voltage ceramic varistors based on doped ZnO“, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 3707–3714

Kanai H, Imai M, Takahashi T, „A high-resolution transmission electron microscope study of a zinc oxide varistor“, *Journal of Materials Science* 20 (1985) 3957–3966

Kartawidjaja F C, Lim Z Y, Geok Ng S L, Zhang Y, Wang J, „Morphology, Optical, and Magnetic Properties of Zn_{1-x}Co_xO Nanorods Grown via a Wet Chemical Route“, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 3798–3802

Kim J, Kimura T, Yamaguchi T, „Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO“, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 213–219

Kobayashi K-I, Wada O, Kobayashi M, Takada Y, „Continuous Existence of Bismuth at Grain Boundaries of Zinc Oxide Varistor without Intergranular Phase“, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2071–2076

Kodama H, „Synthesis of a New Compound, Bi₅O₇NO₃, by Thermal Decomposition“, *Journal of Solid State Chemistry* 112 (1994) 27–30

Kraševc V, Trontelj M, Golič Lj, „Transmission Electron Microscope Study of Antimony-Doped Zinc Oxide Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 760–766

Kusters K A, Pratsinis S E, „Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders“, *Chemical Engineering Science* 48 (1993) 4119–4127

Kutty T R N, Philip S, „Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics“, *Materials Science and Engineering B* 33 (1995) 58–66

Lanfredi S, de Lima Nobre M A, „Dielectric dispersion in Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: a pyrochlore type phase“, *Materials Research* 6 (2003) 157–161

Levin E M, Roth R S, „Polymorphism of bismuth sesquioxide: II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi₂O₃“, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* 68 (1964) 197–206

Li C P, Wang J F, Su W B, Chen H C, Wang Y J, Zhuang D X, „Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO₂-based capacitor–varistors“, *Materials Letters* 57 (2003a) 1400–1405

Li J, Li S, Liu F, Alim M A, Chen G, „The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 14 (2003b) 483–486

Li J, Xu T, Li S, Jin H, Li W, „Structure and electrical response of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics: Effect of heat treatments at the high vacuum“, *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) L1–L4

Li Y, Li G, Yin Q, „Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique“, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 264–268

Lin Y, Zhang Z, Tang Z, Yuan F, Li J, „Characterisation of ZnO-based Varistors Prepared from Nanometre Precursor Powders“, *Advanced Materials for Optics and Electronics* 9 (1999) 205–209

Lippens B C, Linsen B G, de Boer J H, „Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation“, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 32–37

Liu L, Hu Z, Cui Y, Li B, Zhou X, „A facile route to the fabrication of morphology-controlled Sb₂O₃ nanostructures“, *Solid State Sciences* 12 (2010) 882–886

López-Salinas F I, Martínez-Castánón G A, Martínez-Mendoza J R, Ruiz F, „Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi₂O₃, BiOCl and Bi“, *Materials Letters* 64 (2010) 1555–1558

Lu C H, Chyi N, Wong H W, Hwang W J, „Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors“, *Materials Chemistry and Physics* 62 (2000) 164–168

Lu H, Wang Y, Lin X, „Structures, varistor properties, and electrical stability of ZnO thin films“, *Materials Letters* 63 (2009) 2321–2323

Ma X, Zhang Z, Li X, Du Y, Xu F, Qian Y, „Micro-sized Sb₂O₃ octahedra fabricated via a PEG-1000 polymer-assisted hydrothermal route“, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3824–3829

Mandai H, Nakamura K, Naito Y, Iwai K, „Non-linear electrical resistor having varistor characteristics“, U. S. Patent No. 4612140 (1986)

Margionte M A L, Simões A Z, Riccardi C S, Ries A, Filho F M, Perazolli L, Varela J A, „Nonlinear characteristics of Cr₂O₃, WO₃, ZnO and CoO doped SnO₂ varistors“, *Materials Letters* 60 (2006) 142–146

Marques V P B, Bueno P R, Simões A Z, Cilense M, Varela J A, Longo E, Leite E R, „Nature of potential barrier in $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ polycrystalline perovskite“, *Solid State Communications* 138 (2006) 1–4

Martindell C C, „The manufacture of silicon carbide varistors“, *Electron Devices Meeting* (1956) 26

Masuyama M, Hirooka S, Yamaoka N, „Ceramic materials with a voltage-dependent nonlinear resistance“, U. S. Patent No. 4545929 (1985a)

Masuyama M, Hirooka S, Yamaoka N, „Semiconductive ceramic materials with a voltage-dependent nonlinear resistance“, U. S. Patent No. 4547314 (1985b)

Masuyama T, „Silicon carbide varistors“, U.S. Patent No. 3380936 (1968)

Matsuoka M, „Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics“, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 736–746

Matsuoka M, Masuyama T, Iida Y, „Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide“, *Japanese Journal of Applied Physics* 8 (1969) 1275–1276

McEachron K B, „Discharge device and resistance material“, U.S. Patent No. 1822742 (1931)

Meng F, „Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO_2 -based varistor ceramics“, *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 77–80

Mergen A, Lee W E, „Microstructural relations in BZS pyrochlore–ZnO mixtures“, *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 1049–1060

Metz R, Delalu H, Vignalou J R, Achard N, Elkhatib M, „Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering“, *Materials Chemistry and Physics* 63 (2000) 157–162

Metz R, Morel J, Houabes M, Pansiot J, Hassanzadeh M, „High voltage characterization of tin oxide varistors“, *Journal of Material Science* 42 (2007) 10284–10287

Milosavljević Z, Milošević O, Uskoković D, Vasović D, Poleti D, Karanović Lj, „A novel approach to control of ZnO-based varistor microstructures at the nanometre level“, *Materials Science and Engineering A* 168 (1993) 253–256

Miyayama M, Terada H, Yanagida H, „Stabilization of β -Bi₂O₃ by Sb₂O₃ doping“, *Communications of the American Ceramic Society* 64 (1981) C19

Miyayama M, Yanagida H, „Oxygen ion conduction in Bi₂O₃ a doped with Sb₂O₃“, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 1233–1236

Morris W G, „Physical properties of the electrical barriers in varistors“, *Journal of Vacuum Science & Technology* 13 (1976) 926–931

Mucsi G, Rácz A, Mádai V, „Mechanical activation of cement in stirred media mill“, *Powder Technology* 235 (2013) 163–172

Mukae K, Tsuda K, Nagasawa I, „Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics“, *Japanese Journal of Applied Physics* 16 (1977) 1361–1368

Nakano Y, Ichinose N, „Oxygen adsorption and VDR effect in (Sr, Ca)TiO_{3-x} based ceramics“, *Journal of Materials Research* 5 (1990) 2910–2922

Nobutatsu Y, Tsukada A, Gunma-ken T, „Semiconductive ceramic compositions with a nonlinear volt-ampere characteristic, and process for preparing coherent bodies of such compositions“, European Patent No. 0044981 B1 (1985)

Olsson E, Dunlop G L, „Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material“ *Journal of Applied Physics* 66 (1989a) 3666–3675

Olsson E, Dunlop G L, „The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials“, *Journal of Applied Physics* 66 (1989b) 4317–4324

Olsson E, Falk L K L, Dunlop G L, „The microstructure of a ZnO varistor material“, *Journal of Materials Science* 20 (1985) 4091–409

Parra R, Aldao C M, Varela J A, Castro M S, „The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of SnO₂-Based Varistors“, *Journal of Electroceramics* 14 (2005) 149–156

Peiteado M, Fernández J F, Caballero A C, „Processing strategies to control grain growth in ZnO based varistors“, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2999–3003

Peiteado M, Fernández J F, Caballero A C, „Varistors based in the ZnO–Bi₂O₃ system: microstructure control and properties“, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3867–3872

Pennewiss J, Hoffmann B, „Electrical conductivity of aluminium-doped TiO₂ ceramic after quenching“, *Materials Letters* 5 (1987) 121–125

Pennewiss J, Hoffmann B, „Varistors made from TiO₂ - practicability and limits“, *Materials Letters* 9 (1990) 219–226

Pianaro S A, Bueno P R, Longo E, Varela J A, „A new SnO₂-based varistor system“, *Journal of Materials Science Letters* 14 (1995) 692–694

Pianaro S A, Bueno P R, Longo E, Varela J A, „Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor“, *Ceramics International* 25 (1999) 1–6

Pike G E, „Semiconducting Polycrystalline Ceramics“, iz: Pike G E, „Materials Science and Technology“, VCH, Weinheim (1994) pp 731–754

Pillai S C, Kelly J M, McCormack D E, O’Brien P, Ramesh R, „The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO“, *Journal of Materials Chemistry* (2003) 13 2586–2590

Pillai S C, Kelly J M, McCormack D E, Ramesh R, „High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices“, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 3926–3932

Pillai S C, Kelly J M, Ramesh R, McCormack D E, „Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices“, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 3268–3281

Pillai S, McCormack D, Kelly J, Ramesh R, „Effect of Step Sintering on Breakdown Voltage of Varistors Prepared from Nanomaterials“, *Advances in Applied Ceramics* (2006) 105 158–160

Pillai S, McCormack D, Kelly J, Ramesh R, „Microstructural Analysis of Varistors Prepared From Nanosize ZnO“, *Materials Science and Technology* 20 (2004) 964–968

Poleti D, Karanović Lj, Zdujić M, Jovalekić Č, „Phase composition of Bi₂O₃ specimens doped with Ti, Zr and Hf“, *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (2012) 1091–1096

Poleti D, Karanović Lj, Zdujić M, Jovalekić Č, Branković Z, „Mechanochemical synthesis of γ -Bi₂O₃“, *Solid State Sciences* 6 (2004) 239–245

Prekajski M, Kremenović A, Babić B, Rosić M, Matović B, Radosavljević-Mihajlović A, Radović M, „Room-temperature synthesis of nanometric α -Bi₂O₃“, *Materials Letters* 64 (2010) 2247–2250

Rečnik A, Daneu N, Bernik S, „Nucleation and growth of basal-plane inversion boundaries in ZnO“, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1999–2008

Riahi-Noori N, Sarraf-Mamoory R, Alizadeh P, Mehdikhani A, „Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method“, *Journal of Ceramic Processing Research* 9 (2008) 246–249

Robertson J, „Use of silicon carbide varistors in the prevention of overvoltages in electrical T&D protection systems“, *10th IET International Conference on Developments in Power System Protection* (2010) 1–5

Sahoo N K, Apparao K V S R, „Process-parameter optimization of Sb₂O₃ films in the ultraviolet and visible region for interferometric applications“, *Applied Physics A* 63 (1996) 195–202

Saint Macary L, Kahn M L, Estournès C, Fau P, Trémouilles D, Bafleur M, Renaud P, Chaudret B, „Size Effect on Properties of Varistors Made From Zinc Oxide Nanoparticles Through Low Temperature Spark Plasma Sintering“, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 1775–1783

Scherrer P, „Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918 (1918) 98–100

Sedky A, El-Suheel E, „A Comparative Study between the Effects of Magnetic and Nonmagnetic Dopants on the Properties of ZnO Varistors“, *Physics Research International* (2010) 120672

Shahraki M M, Shojaee A S, Sani M A F, Nemati A, Safaee I, „Two-step sintering of ZnO varistors“, *Solid State Ionics* 190 (2001) 99–105

Shahraki M M, Shojaee S A, Nemati A, Sani M A F, „High voltage SnO₂ varistors prepared from nanocrystalline powders“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21 (2010) 199–205

Shahraki M M, Shojaee S A, Sani M A F, Nemati A, Safaee I, „Two-step sintering of ZnO varistors“, *Solid State Ionics* 190 (2011) 99–105

Shirley C G, Paulson W M, „The pulse-degradation characteristic of ZnO varistors“, *Journal of Applied Physics* 50 (1979) 5782–5789

Shojaee S A, Shahraki M M, Sani M A F, Nemati A, Yousefi A, „Microstructural and electrical properties of varistors prepared from coated ZnO nanopowders“, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21 (2010) 571–577

Sing K, Everet D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, Siemieniowska T, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)“, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603–619

Singbal M, Chhabra V, Kang P, Shah D O, „Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol OT microemulsion“, *Materials Research Bulletin* 32 (1997) 239–247

Sinha A, Sharma B P, „Novel route for preparation of high voltage varistor powder“, *Materials Research Bulletin* 32 (1997) 1571–1579

Smith A, Smith D S, Abelard P, „Experimental survey of dopant ions in ZnO: nonlinearity and degradation“, *Materials Letters* 19 (1994) 159–164

Song Y, Wei Y, Xu H, Williams M, Liu Y, Bonville L J, Kunz H R, Fenton J M, „Improvement in high temperature proton exchange membrane fuel cells cathode performance with ammonium carbonate“, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 250–257

Sousa V C , Segadães A M, Morelli M R, Kiminami R H G A, „Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics“, *International Journal of Inorganic Materials* 1 (1999) 235–241

Sousa V C, Leite E R, Varela J A, Longo E, „The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors“, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1277–1283

Srećković T, Bernik S, Ceh M, Vojisavljević K, „Microstructural characterization of mechanically activated ZnO powders“, *Journal of Microscopy* 232 (2008) 639–642

Standler R B, „Protection of Electronic Circuits from Overvoltages“, John Willey and the Sons, New York (1989)

Subasri R, Asha M, Hembram K, Rao G V N, Rao T N, „Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications“, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 677–684

Takeda Y, Nakamura K, Maeda K, Matsushita Y, „Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987) C-266–267

Tigau N, Ciupina V, Prodan G, „Structural, optical and electrical properties of Sb₂O₃ thin films with different thickness“, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006) 37–42

Toraman O Y, Katircioglu D, „A study on the effect of process parameters in stirred ball mill“, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 26–30

Vaidhyanathan B, Annapoorani K, Binner J, „Microwave Sintering of Multilayer Integrated Passive Devices“, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 2274–2280

Validžić I Lj, Abazović N D, Mitrić M, Lalić M V, Popović Z S, Vukajlović F R, „Novel organo-colloidal synthesis, optical properties, and structural analysis of antimony sesquioxide nanoparticles“, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1347

Viswanath R N, Ramasamy S, Ramamoorthy R, Jayavel P, Nagarajan T, „Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO based materials for varistor applications“, *NanoStructured Materials* 6 (1995) 993–996

Vuković M, Branković G, Marinković Stanojević Z, Poleti D, Branković Z, „Ultra-high breakdown field varistors prepared from individually synthesized nanoprecursors“, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 1807–1814

Vuković M, Branković Z, Poleti D, Rečnik A, Branković G, „Novel simple methods for the synthesis of single-phase valentinite Sb_2O_3 “, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 72 (2014) 527–533

Wang D, Zhou Y, Song C, Shao M, „Phase and morphology controllable synthesis of Sb_2O_3 microcrystals“, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 3948–3953

Wang J, Yang X, Zhao K, Xu P, Zong L, Yu R, Wang D, Deng J, Chena J, Xing X, „Precursor-induced fabrication of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts“, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 9069–9074

Wang Q, Ge S, Shao Q, Zhao Y, „Self-assembly of Sb₂O₃ nanowires into microspheres: Synthesis and characterization“, *Physica B* 406 (2011a) 731–736

Wang Q, Qin Y, Xu G J, Chen L, Li Y, Duan L, Li Z X, Li Y L, Cui P, „Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method“, *Ceramics International* 34 (2008) 1697–1701

Wang Z, Liu J, Wang F, Yu X, „A facial one-pot route synthesis and characterization of Y-stabilized Sb₂O₃ solar reflective thermal insulating coatings“, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011b) 466–470

Wang Z, Zhang H, Zhang L, Yuan J, Yan S, Wang C, „Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction“, *Nanotechnology* 14 (2003) 11–15

Wesch W, „Silicon carbide: synthesis and processing“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 116 (1996) 305–321

Wong J, „Varistors with upturn at high current level“, U. S. Patent No. 4285839 (1981)

Wu R, Wu J, Xie C, Zhang J, Wang A, „Morphological characteristic of Zn/ZnO nanopowders and the optical properties“, *Materials Science and Engineering A* 328 (2002) 196–200

Wu Z, Fang J, Xu D, Zhong Q, Shi L, „Effect of SiO₂ addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors“, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 17 (2010) 86–91

Xu D, Wang B, Li M, Yeld X, „ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics prepared by direct high-energy ball milling of the dopants“, *International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology* (2011) 713–716

Yan M F, Rhodes W W, „Preparation and properties of TiO₂ varistors“, *Applied Physics Letters* 40 (1982) 536–537

Yang W, Zhou D, Yin G, Wang R, Zhang Y, „Characterization of ZnO based varistor derived from nano ZnO powders and ultrafine dopants“, *Journal of Materials Science and Technology* 21 (2005) 183–186

Yang X, Kim H, Yang L, Cheng C, Zhao Y, „Composite varistors based on epoxy resin/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃“, *Journal of Composite Materials* 0 (2013) 1–5

Yaya A, Dodoo-Arhin D, „The influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of sintered zinc oxide“, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 7 (2012) 834–842

Zeng D W, Zhu B L, Xie C S, Song W L, Wang A H, „Oxygen partial pressure effect on synthesis and characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles“, *Materials Science and Engineering A* 366 (2004) 332–337

Zhang Y, Li G, Zhang J, Zhang L, „Shape-controlled growth of one-dimensional Sb₂O₃ nanomaterials“, *Nanotechnology* 15 (2004a) 762–765

Zhang Z, Zhao L, Wang X, Yang J, „The preparation and electrical properties of SrTiO₃-based capacitor-varistor double-function ceramics“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 32 (2004b) 367–370

Žunić M, Branković Z, Branković G, „Electrical properties of ZnO varistors prepared by direct mixing of constituent phases“, *Science of Sintering* 38 (2006) 161–167

BIOGRAFIJA AUTORA

Marina Vuković rođena je 01.07.1983. godine u Kraljevu. Osnovnu školu i gimanziju prirodno-matematičkog smera završila je u Trsteniku. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine, gde je 2009. godine diplomirala sa prosečnom ocenom 8,64 na smeru Biotehnologija i biohemijsko inženjerstvo. Doktorske studije upisala je na istom fakultetu 2010. godine, na studijskom programu Inženjerstvo materijala. Od januara 2011. godine zaposlena je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, na Odseku za nauku o materijalima. U decembru 2012. godine izabrana je u zvanje istraživača-saradnika.

Njen dosadašnji naučno-istraživački rad odnosio se na cink-oksidge varistore sa visokim poljem proboja, odnosno na sintezu i karakterizaciju prekursora ovih varistora sa naglaskom ka dobijanju nanodimenzionalnih čestica, optimizaciju sastava varistorskih smeša, kao i ispitivanje ulova i načina sinterovanja varistora. Osim toga, bavi se i pravljenjem debeloslojnih cink-oksidge varistorskih filmova. Ostala polja interesovanja obuhvataju sinteze nanoprahova čistog cink-oksidge sa magnetnim svojstvima, kao i sinteze bakar(II)-oksidge dopiranog cinkom.

Autor je 4 rada objavljena u međunarodnim časopisima i 7 radova prezentovanih na međunarodnim i domaćim konferencijama. Od toga, dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **Vuković M**, Branković Z, Poleti D, Rečnik A, Branković G, „Novel simple methods for the synthesis of single-phase valentinite Sb_2O_3 “, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 72 (2014) 527–533
2. **Vuković M**, Branković G, Marinković Stanojević Z, Poleti D, Branković Z, „Ultra-high breakdown field varistors prepared from individually synthesized nanoprecursors“, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 1807–1814

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марина Вуковић

број индекса 4012/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Добијање цинк-оксидних варистора са субмикронском величином зрна и
изразито високим пољем пробоја

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марина Вуковић

Број индекса: 4012/2010

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: **Добијање цинк-оксидних варистора са субмикронском величином зрна и изразито високим пољем пробоја**

Ментори: др Горан Бранковић и проф. др Дејан Полети

Потписани/а: Марина Вуковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Добијање цинк-оксидних варистора са субмикронском величином зрна и изразито високим пољем пробоја

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.