

RAZVOJ KRISTALNIH FAZA I NELINEARNIH OSOBINA U VARISTORSKOJ KERAMICI DOBIJENOJ METODAMA KOPRECIPITACIJE I UPARAVANJA RASTVORA I SUSPENZIJE

Rad je delimično saopšten na Drugoj međunarodnoj konferenciji o varistorima, Skenektadi (Schenectady), SAD, decembra 1988. i biće štampan u knjizi „Zinc Oxide Varistors - Science and Technology“, Publ. American Ceramic Society, Ohio, USA, 1989

O. Milošević, D. Vasović, D. Poleti, Lj. Karanović, V. Petrović i D. Uskoković

Ključne reči: varistorska keramika, ZnO varistori, tehnologija, sintranje, eksperimenti, kristalne faze, koprecipitacija, mikrostruktura, električne osobine, nelinearnost

SADRŽAJ: Savremene metode dobijanja praha korišćene su za dobijanje ZnO varistorske keramike sa koeficijentom nelinearnosti od 35 do 45, poljem proboja u intervalu od 400 do 1000 V/mm i strujom curenja ispod $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Postupak dobijanja obuhvatio je hemijsku sintezu praha kompleksnog polaznog sastava koji sadrži 92,7 mol% komponente cinka i 7,3 mol% aditiva iz grupe lako rastvornih soli Bi, Sb, Co, Mn, Ni i Cr, i sinterovanje u opsegu temperatura od 1000-1300°C. Korišćene su dve metode sinteze praha: 1) koprecipitacija i 2) uparavanje suspenzije ZnO u rastvoru aditiva. Metodama svetlosne i elektronske mikroskopije, DTA, TGA, EDAX, EPR i difrakcije X-zraka, ispitivane su karakteristike praha i rezultujuće varistorske keramike. Analiziran je proces formiranja osnovnih faza: ZnO, spinela i intergranularnog sloja kao i njihov uticaj na nelinearne osobine.

DEVELOPMENT OF CRYSTAL PHASES AND NONLINEAR PROPERTIES IN VARISTOR CERAMICS PREPARED BY METHODS OF COPRECIPITATION AND EVAPORATION OF SUSPENSIONS AND SOLUTIONS

Key Words: varistor ceramics, ZnO varistors, technology, sintering, experiments, crystal phases, coprecipitation, microstructure, electrical properties, nonlinearity

ABSTRACT: Advanced ceramic processing techniques were used to fabricate ZnO based varistor ceramics having the nonlinearity coefficient from 35 to 45, the breakdown field in the range from 400 to 1000 V/mm and the leakage current below $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Processing steps included chemical synthesis of powders with complex initial composition and sintering in the temperature range from 1000-1300°C. Two methods for powder preparation were used: 1) coprecipitation and 2) evaporation of ZnO suspensions with additive solution. In both cases their composition corresponds to final seven component varistor system with 92,7 mol% ZnO and 7,3 mol% additives from the group of soluble salts of Bi, Sb, Co, Mn, Ni and Cr. Various analytical methods, such as are light and scanning microscopy, DTA, TGA, X-ray, EDAX and EPR were used for the characterisation of powders and resulting nonlinear ceramics. The process of the formation of the main phases: ZnO, spinel, and intergranular layer was investigated as well as their influence on the resulting nonohmic properties.

1. UVOD

Poznato je da se nelinearna varistorska keramika dobija u procesu reakcionog sinterovanja sa tačnom fazom, cink oksida i aditiva iz grupe oksida Bi, Sb, Co, Mn, Ni, Al⁽¹⁻⁴⁾ i dr. Utvrđeno je da osnovnu mikrostrukturu formiraju komponente ZnO, Bi₂O₃ i Sb₂O₃ obrazujući trokomponentnu strukturu sačinjavljenu od zrna ZnO, spinela i intergranularne faze^(2,3,5). Ostale komponente javljaju se kao substitucionni čvrsti rastvori⁽⁶⁾ ili jedinjenja sa osnovnim fazama⁽³⁾ i time na odredjen način utiču na rezultujuće mikrostrukture i električne osobine.

Neravnomerna raspodela substituenata osnovnih faza i veličine zrna ZnO, spinela i intergranularne faze može dovesti do takve raspodele struja u uzorku, koja vodi ka različitoj lokalnoj degradaciji i termičkom proboju pod dejstvom naizmjenične i impulsne struje⁽⁷⁾. Iz tih razloga homogenost mikrostrukture predstavlja jedan od osnovnih uslova koji obezbeđuje visoku stabilnost i zaštitnu moć varistorske keramike.

Evidentno je da se ovi uslovi veoma teško mogu zadovoljiti konvencionalnim tehnikama mehaničkog mešanja, pa je primena hemijskih metoda za sintezu prahova u očiglednoj ekspanziji. Dobijanje finih, reaktivnih prahova, visoke čistoće, kontrolisanog sastava, veličine i oblika čestice postaje ključni parametar u dobijanju keramike sa reproduktivnim osobinama i visokim stepenom homogenosti mikrostrukture. Za slučaj varistorske keramike primena hemijskih postupaka sinteze prahova prikazana je u radovima R. J. Lauf-a i dr.⁽⁸⁾, E. Sonder-a i dr.⁽⁹⁾, R. G. Dosch-a⁽¹⁰⁾ i E. Ivers-Tiffée i dr.^(11,12), ali sa veoma malo podataka o rezultujućim električnim osobinama. Pri tome su korišćene metode koprecipitacije⁽¹⁰⁾, solgel⁽⁸⁾, uparavanje rastvora i suspenzija⁽⁹⁾ i EDS postupak^(11,12).

Predmet ovog rada odnosi se na dobijanje varistorskog praha kompleksnog polaznog sastava koji sadrži 92,7 mol% komponente cinka i 7,3 mol% aditiva iz grupe lako

rastvornih soli Bi, Sb, Co, Mn, Ni i Cr metodama koprecipitacije aditiva i uparavanja rastvora i suspenzija; ispitivanje uslova konverzije ovih prahova do oksida, kao i uslova njihove konsolidacije za dobijanje nelinearne keramike sa visokim koeficijentom nelinearnosti i malom strujom curenja.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema praha

U sintezi su korišćeni sledeći aditivi: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 . Sve sinteze su izvođene sa takvim polaznim sastavom reaktanata da se posle kalcinacije dobije smeša sastava: 92,7 mol% ZnO + 7,3 mol% aditiva. Komponenta cinka unošena je u obliku ZnO ili $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Redosled dodavanja reaktanata pri pripremi smeša bio je uvek isti: Co-, Ni-, Cr-, Bi-, Mn-, Sb-, Zn-. Na bazi ovih komponenti napravljeno je pet polaznih smeša (sl. 1). Sve komponente osim SbCl_3 rastvorene su pomoću azotne kiseline. Antimon hlorid je prvo suspendovan u CH_3COOH , a zatim preveden u rastvor dodatkom desetak kapi 1:1 HCl. Kod

smeša a, b i c u ovako dobijen rastvor aditiva unošena je komponenta Zn-, i to kao ZnO (smeša a), $\text{ZnO} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (smeša b), odnosno $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (smeša c). Suspenzija je uparavana, a zatim kalcinisana na 700-900°C. Obzirom da skoro sve korišćene soli kristalohidrata lako otpuštaju vodu pri zagrevanju, u smeši e svi aditivi su pomešani u čvrstom stanju, zagrevani do prelaska u homogen sivi rastvor, a potom uparavani i kalcinisani. Smeša d je dobijena koprecipitacijom rastvora aditiva. Rastvor aditiva pravljen je na analogan način kao u smešama a - c. Nastala smeša je potom titrisana rastvorom NaOH uz stalnu kontrolu pH. Ta loženje je završeno pri pH = 10 i izvršeno je kvantitativno. Smeša hidroksida ispirana je centrifugiranjem do negativne reakcije na Cl - jone, suspendovana u vodi, i dodata odgovarajuća količina ZnO.

2.2. Priprema uzoraka

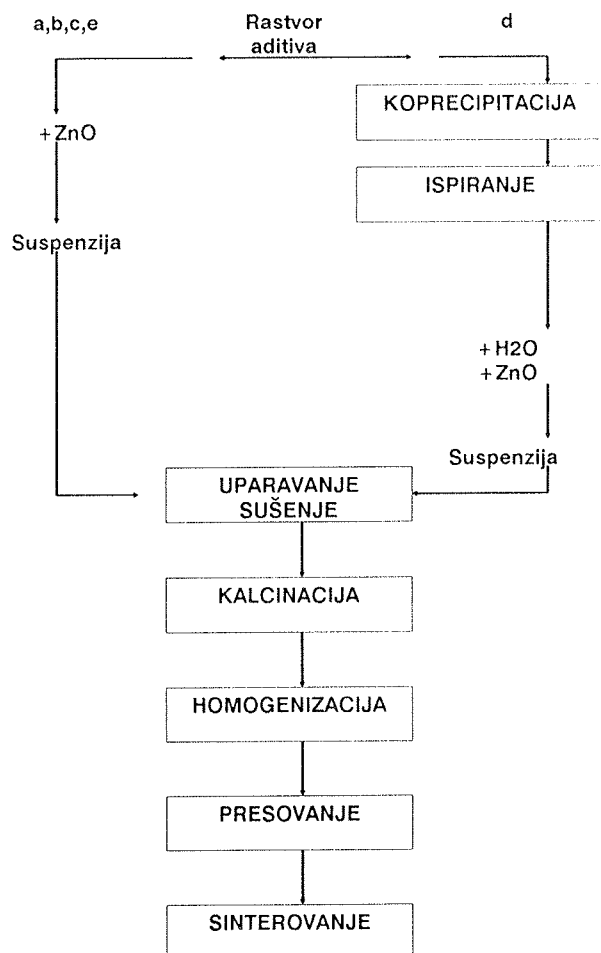
Prah nakon kalcinacije je mleven u ahatnom planetarnom mlinu u toku 4 h, presovan u uzorke prečnika 8 mm i visine 1 - 5 mm. Sinterovanje je izvođeno u vazduhu u intervalu temperatura od 800 - 1300 +/- 2°C, 0 - 4 h, sa kontrolisanim režimom grejanja i hladenja.

2.3. Karakterizacija

DT i TG analize prahova radjene su u atmosferi vazduha sa brzinom zagrevanja od 10 o/min na aparaturi marke „Linseis“. Snimanje je vršeno termoparom Pt-Pt+Rh. Osetljivost efekata je 0.1 mV. Analize su radjene sa 200 mg mase uzorka. Razvoj kristalnih faza u prahovima radjen je na difraktometru za prah, Phillips 1051, pod standardnim eksperimentalnim uslovima. Analize su radjene na uzorcima smeša a i d, kalcinisanim u intervalu temperatura od 100 - 1200°C.

Analiza kristalnih faza u rezultujućoj keramici radjena je metodom difrakcije X-zraka na kompaktnim uzorcima prečnika 6 mm i visine 4 mm (aparatura Phillips PW 1051). Mikrostruktorna analiza radjena je svetlosnom mikroskopijom na slobodnim, poliranim i hemijski nagrizanim površinama uzorka. Hemijsko nagrizanje izvođeno je rastvorom azotne kiseline u toku 7 s. Posmatranje i snimanje prelomnih površina izvođeno je i skening elektronskim mikroskopom. Analize su radjene na svežim prelomima bez prethodnog naparavanja uzoraka.

Merenje EPR spektara izvođeno je na 3 cm EPR radio-spektrometru PE 13-06 na sobnoj i temperaturi od - 196°C. Koncentracija paramagnetnih centara odredjivana je na osnovu amplitude odgovarajućih EPR spektara koji nastaju od prisustva jona Mn^{2+} . Električne osobine odredjivane su u intervalu 0,1 - 10 mA/cm² metodom jednosmerne struje i to: koeficijent nelinearnosti u intervalu od 0,1 - 1 mA/cm² (α_1) i 1 - 10 mA/cm² (α_2), probojno polje (K_c) pri struji od 1 mA/cm² i struja curenja (J_L) za vrednost napona od 0,8 Kc.



Slika 1: Postupak dobijanja varistorske keramike

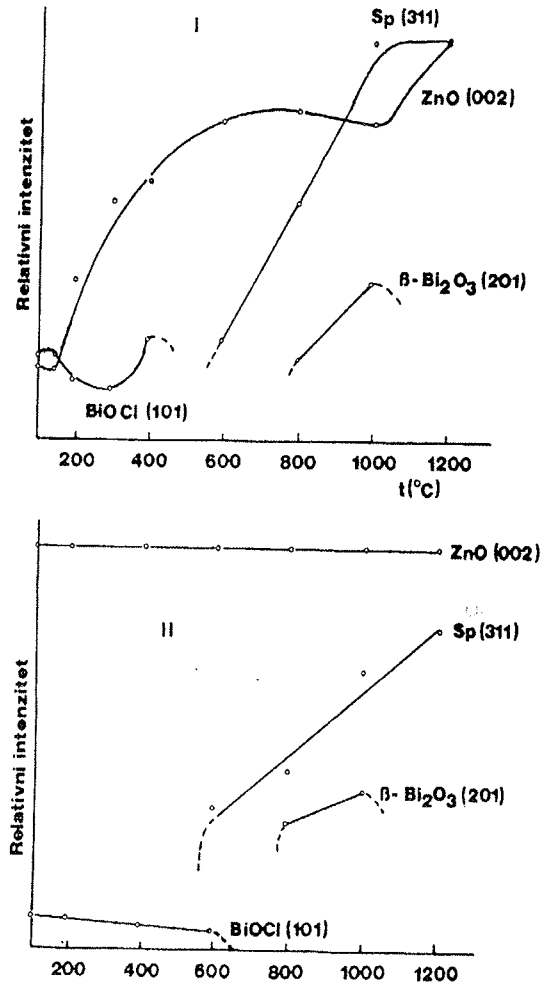
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Razvoj faza u prahovima

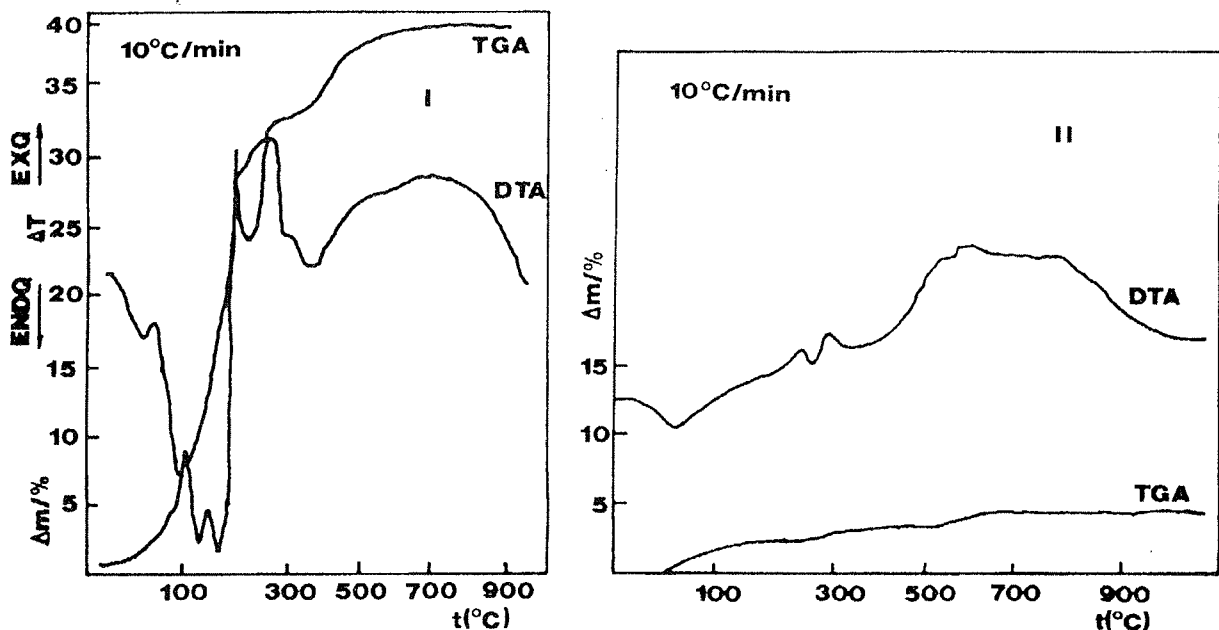
Prah a se razlaže u intervalu temperatura od 50 - 770°C sa maksimalnim gubitkom mase od 39%, sa time što je oko 28% masenih gubitaka evidentno već do temperature od 200°C (sl. 2). DTA analiza je pokazala da je ovo razlaganje do 200°C endotermno sa karakterističnim pikovima na 60, 100, 130 i 160°C i može se povezati sa reakcijama dehidracije i razlaganja nitrata⁽¹³⁾. Egzotermni pikovi iznad 200°C označavaju početak formiranja kristalnih faza tipičnih za varistorsku keramiku, obzirom da su u ostatku posle TG analize identifikovane faze ZnO, spinel i β -Bi₂O₃.

Sa dijagrama zavisnosti promene intenziteta karakterističnih difrakcionih maksimuma od temperature termičkog tretmana praha (sl. 3) očigledno je da sadržaj faze ZnO u sistemima dobijenim uparavanjem rastvora i suspenzije raste sa porastom temperature do 1200°C. Na temperaturama do 400°C u uzorku je prisutna faza Bi₂₄O₃₁Cl₁₀. Na 600°C počinje formiranje spinelne faze, čiji udeo i stepen kristaliniteta raste sa daljnim porastom temperature. Na 800°C u uzorku se pojavljuje tetragonalna β -Bi₂O₃ faza, sa parametrima ćelije $a = 7,7425$ i $c = 5,6313$ Å (JCPDS 22-515), čija se struktura sređuje sa porastom temperature do 1000°C, posle koje ova faza više nije identifikovana.

Kriva promene masenih gubitaka praha dobijenog koprecipitacijom aditiva (d) dostiže maksimalno 5% na 900°C. Diferencijalno termijska analiza je pokazala slabo izražene endotermne pikove do 300°C. Iznad ove temperature oblik krive razlaganja identičan je sa tim delom krive praha dobijenog uparavanjem rastvora (a) i odgovara početku formiranja konstituisućih faza.



Slika 3: Promena intenziteta odabranih difrakcionih maksimuma pojedinih faza u termički tretiranim uzorcima praha a (I) i d (II)



Slika 2: Rezultati termogravimetrijske i diferencijalno termijske analize uzoraka praha a (I) i d (II)

Analiza razvoja faza praha d⁽¹⁴⁾, pokazala je, da je dobro iskristalisala ZnO faza prisutna na svim temperaturama tretmana. Do 600°C u uzorku se javlja Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ faza čiji sadržaj do ove temperature postepeno opada. Kao i kod praha a, na 600°C je evidentna pojava slabo iskristalisale faze spinela čiji udeo i stepen kristaliniteta raste sa daljim porastom temperature. U intervalu temperatura od 800 - 1000°C i ovde je utvrđena β-Bi₂O₃ faza.

Razlike koje se javljaju na dijagramima razlaganja prahova dobijenih uparavanjem rastvora i suspenzija (prah a), odnosno, koprecipitacijom rastvora aditiva (prah d) (sl. 2 i 3) potiču od prirode komponente Zn-, koja ima dominantan efekat na krive razlaganja, obzirom da se

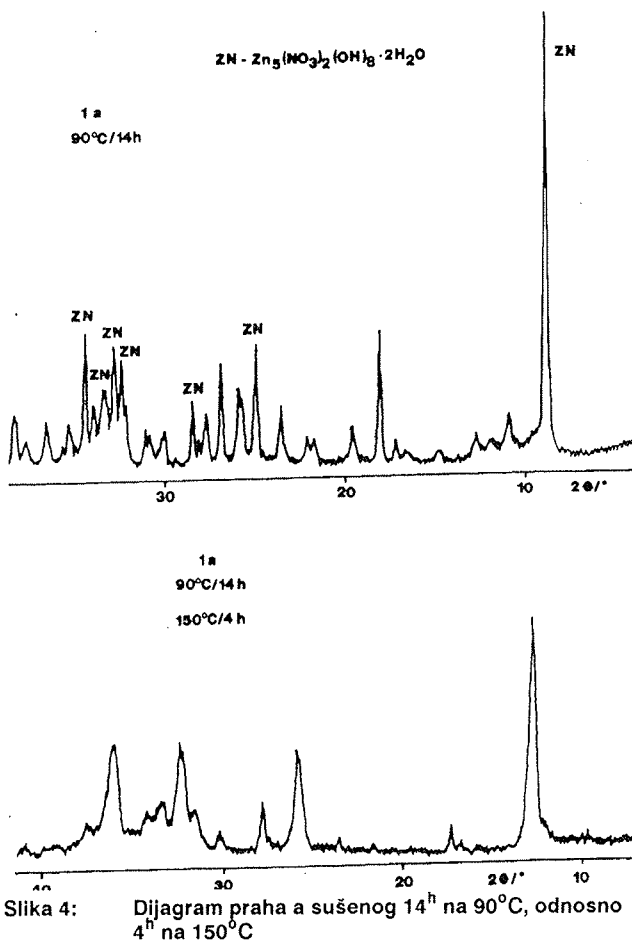
nalazi u koncentraciji >90%. U sistemima dobijenim uparavanjem rastvora i suspenzija, na primeru praha a je pokazano da dolazi do transformacije komponente Zn- u bazne soli, i kada se ona unosi u obliku svog oksida. Na sl. 4 evidentni su difrakcioni maksimumi cink-hidroksidnitratne faze, koja se javlja u prahu a. Sa produženim sušenjem dolazi do razlaganja ove faze i postepene amorfizacije uzorka praha. U sistemu dobijenom koprecipitacijom rastvora aditiva (prah d), komponenta Zn-, uneta u obliku ZnO, ne trpi nikakve promene. Metodom rentgenske difrakcije praha ispitane su smeše kalciniranih prahova a - e. U svim smešama su pored faza ZnO i spinela, prisutne još dve neidentifikovane faze. Njihovo prisustvo je najverovatnije posledica nepotpunog razlaganja intermedijarnih jedinjenja nastalih tokom pripreme i termičkog tretmana prahova. Uzorci praha a, b, c i d u pogledu zastupljenosti ZnO i spinela daju veoma sličnu difrakcionu sliku. U uzorku praha e ove faze su slabije zastupljene i nižeg su stepena kristaliniteta.

3.2 Razvoj faza i mikrostrukture tokom sinterovanja

Rentgenska analiza sinterovanih uzorka pokazala je sastav faza tipičan za varistorsku keramiku: ZnO, spinel i β-Bi₂O₃. Najveći stepen kristaliniteta evidentan je u smeši d i on opada sledećim redosledom: d > a > b > e > c.

Analiza razvoja mikrostrukture u funkciji temperature sinterovanja pokazala je veću reaktivnost sistema d dobijenog koprecipitacijom rastvora aditiva. U smeši d je već na 900°C evidentirana tečna faza i 10-15% zatvorene poroznosti u obliku nepravilnih, slabo izduženih pora. U uzorcima smeša a, b, c i e na ovoj temperaturi uočavaju se duge, kanalaste pore kojih ima od 45-50%. Sa povećanjem temperature sadržaj pora opada, pa na 1000°C u smešama a, b, c i e iznosi oko 30%, odnosno 5% u smeši d, na 1000°C iznosi oko 15% u smešama a, b, c i e, odnosno ispod 5% u smeši d.

Prisutne faze su: tamno siva faza zrna ZnO, na kojima su identifikovani poligonalni preseki i blizanci. Svetlo siva faza spinela smeštena je u oblasti granice zrna u vidu zona veličine ispod 5 μm. Na granicama zrna identifikovana je reaktivna tečna faza. Srednje veličine zrna određene su na hemijski nagrizenima površinama i one se kreću od 7-9 μm za smeše a, b, c i d sinterovane na 1200°C/1 h, odnosno 12 μm, za smešu e, sinterovanu



Slika 4: Dijagram praha a sušenog 14^h na 90°C, odnosno 4^h na 150°C

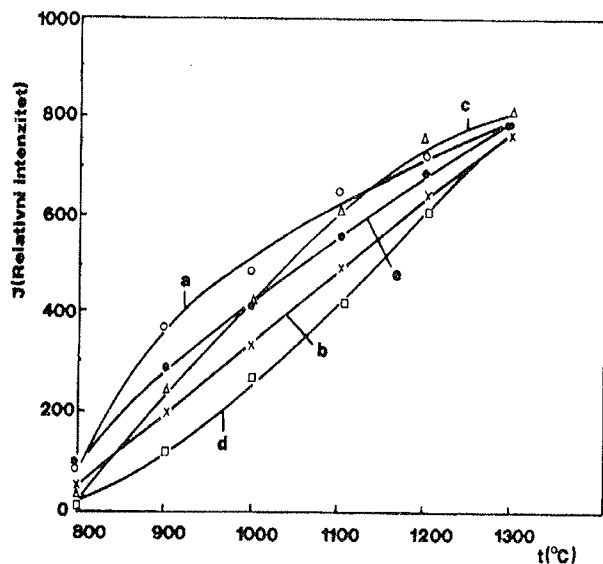
Kristalna faza		Smeša				
		a	b	c	d	e
ZnO zrno	osnovna komponenta	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	substituent	Mn Co Ni	-	-	-	-
spinel	osnovna komponenta	Zn Sb	Zn Sb	Zn Sb	Zn Sb	Zn Sb
	substituent	Cr, Mn, Co, Ni	Cr, Mn, Co, Ni	Cr, Mn, Co, Ni	Cr, Mn, Co, Ni	Cr, Mn, Co, Ni
tečna faza	osnovna komponenta	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
	substituent	Zn, Sb, Cr	Zn, Sb, Cr, Co, Ni	Zn, Sb, Cr	Sb, Cr, Zn	Zn, Sb, Cr

pod istim uslovima. Najveća uniformnost raspodele osnovnih faza utvrđjena je u smeši d.

U poredjenju sa sistemima dobijenim mehaničkim mešanjem oksida kao polaznih komponenti⁽⁵⁾, analiza mikrostrukture je pokazala daleko veću uniformnost raspodele osnovnih konstituenata mikrostrukture u sistemima dobijenim hemijskim metodama sinteze, ali istovremeno i veći sadržaj faze spinela.

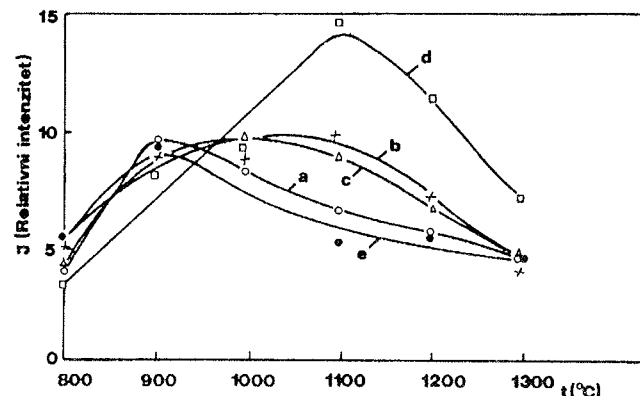
Semikvantitativna analiza zrna, spinela i tečne faze ispitivanih smeša prikazana je u tabeli 1. Evidentne su razlike u sastavu zrna ZnO. Najveća dopiranost ZnO faze evidentna je u smeši a, gde se kao dopanti javljaju komponente Mn, Co i Ni. Zrno smeše d dopirano je samo Co, dok su u smešama b, c i e utvrđeni samo pikovi Zn. Sastav spinelne faze u svim ispitivanim smešama je sličan i osnovnog je sastava Zn-Sb, sa substituentima Cr, Mn, Co i Ni. Tečna faza, pored bizmuta sadrži Sb, Zn i Cr, a u smeši b utvrđjen je i mali sadržaj Co i Ni.

Kod svih ispitivanih uzorka na sobnoj temperaturi registrovan je EPR signal Mn^{2+} u fazi ZnO, koji je identifikovan i u ranijim istraživanjima sistema dobijenih mehaničkim mešanjem oksida⁽¹⁵⁾. Promena intenzivnosti signala Mn^{2+} u ZnO u zavisnosti od temperature dobijanja uzoraka prikazana je na sl. 5. Na temperaturi od $-196^{\circ}C$ utvrđjen je signal sa faktorom spektroskopskog razlaganja $g = 4,27$. Ovaj signal se može pripisati jonima u paramagnetnom stanju (Mn^{2+} , Cr^{3+}) koji su prisutni u fazi sa malom električnom provodnošću na $-196^{\circ}C$, a velikom na sobnoj temperaturi⁽¹⁶⁾. Najniži intenziteti signala Mn^{2+} evidentni su u smeši d. Sa povećanjem temperature sinterovanja ove razlike nestaju. Ekstremni karakter izmene amplitude signala sa $g = 4,27$ od temperature sinterovanja (sl. 6) održava proces formiranja ove faze i može se povezati sa promenom sadržaja β - Bi_2O_3



Slika 5: Intenziteti EPR signala jona Mn^{2+} u rešetki ZnO faze u funkciji temperature sinterovanja prahova a - e

u varistorskoj keramici u funkciji temperature sinterovanja. Fazno pomenen maksimum na sl. 6 za smešu d ukazuje na kočeci efekat jona Na^+ na kinetiku dopiranja ove faze jonima Mn^{2+} .

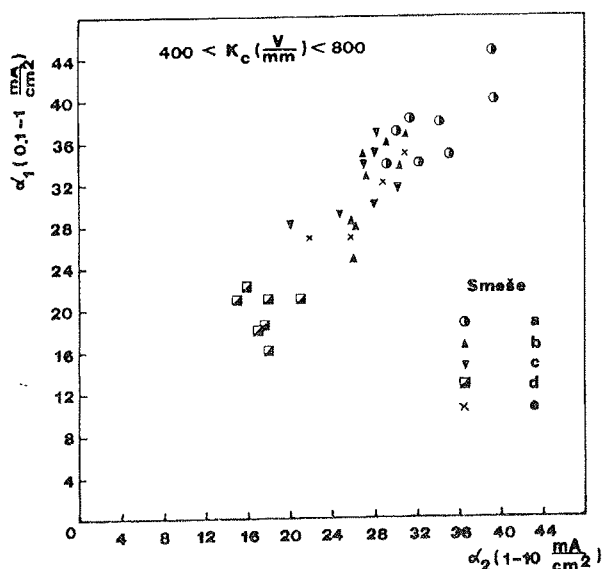


Slika 6: Amplitude EPR signala $g = 4,27$ u funkciji temperature sinterovanja prahova a - e. Merna temperatura $-196^{\circ}C$

3.3 Električne karakteristike sinterovanih uzoraka

Vrednosti koeficijenta nelinearnosti, α_1 i α_2 , uzorka smeše a, sinterovanih 1 h u intervalu temperatura od $1150-1300^{\circ}C$, odnosno, izotermiski na $1300^{\circ}C$ od 0 do 3 h, sa brzinama grejanja i hladjenja od oko $5^{\circ}C/min$, kreću se od 32-46 (sl. 7), za polja proboja u intervalu od 400-800 V/mm. Za iste uslove dobijanja keramike, odgovarajuće vrednosti koeficijenta nelinearnosti smeša b i c se neznatno razlikuju i kreću se od 28-37, sa maksimumom vrednosti pri poljima proboja od 400 V/mm; od 16-22 u smeši d, odnosno, od 24-36 u smeši e. Električne karakteristike smeša b, c i e su veoma slične. Možemo reći da variranja u okviru metode uparavanja rastvora i suspenzija, kojom su napravljene ove smeše, nije dovela do značajnih razlika u osobinama. Uočava se superiornost osobina smeše a. U smeši a, kao što je pokazano, dolazi do transformacije unetog ZnO u postupku pripreme praha, što utiče na povećanje stepena reagovanja ove komponente sa aditivima i favorizuje reakcije formiranja spinela i supstitucije rešetke ZnO na temperaturama koje su ispod temperature pojave tečne faze. Na taj način se već u postupku pripreme praha smeše a uspostavljaju uslovi za intenzivnu difuziju jona Mn^{2+} , o čemu svedoče rezultati EDAX i EPR analize sinterovanih uzoraka. Poznato je da jon Mn^{2+} u interakciji sa unutrašnjim donorima ZnO utiče na formiranje i visinu potencijalne barijere na granici zrna⁽¹⁷⁾, pa su visoke vrednosti koeficijenta nelinearnosti i male struje curenja smeše a u oblasti predproboja determinisane sastavom osnovne faze - zrna ZnO i prisustvom jona mangana u njoj.

Metodom koprecipitacije rastvora aditiva (smeša d) dobijene su najniže vrednosti koeficijenata nelinearnosti u širokom opsegu polja proboja, uz istovremeno najviše vrednosti struja curenja (od 1-10 $\mu A/cm^2$). Ovako velike vrednosti struja curenja smeše d i relativno niske vrednosti koeficijenata nelinearnosti u oblasti predproboja posledica su nedovoljne dopiranosti osnovne faze - zrna ZnO. Prema rezultatima EDAX analize, u zrnu smeše d identifikovani su samo joni kobalta, koji utiču na povećanje provodnosti faze ZnO⁽¹⁷⁾. Difuzija jona Mn²⁺ u rešetku ZnO je tekla usporeno, o čemu svedoče karakteristični dijagrami EPR spektra Mn²⁺ u rešetki ZnO, koji za ovu smešu imaju najniže vrednosti. Inhibirajuću ulogu u procesu supstitucije rešetke jonima Mn²⁺ mogu imati joni Na¹⁺ koji formiraju površinske komplekse tipa Mn³⁺-Na¹⁺⁽¹⁶⁾. To nameće potrebu za detaljnim istraživanjima u pravcu kontrolisane supstitucije faze ZnO.



Slika 7 Koeficijenti nelinearnosti α_1 i α_2 uzoraka varistora dobijenih od prahova a - e, sinterovanih 1150 - 1300 \pm 2°C, 0 - 180 min.

4. ZAKLJUČAK

Analizirane su karakteristike praha i sinterovanih uzoraka dobijenih koprecipitacijom rastvora aditiva i uparavanjem suspenzije ZnO u rastvoru aditiva.

Pri tome je utvrđeno da razlike u električnim osobinama potiču od sastava osnovne faze - zrna ZnO. Uslovi koji omogućuju supstituciju ove faze stvaraju se u postupku hemijske sinteze praha. U smeši a, gde je kompletna količina Zn - komponente uneta u obliku ZnO, ona trpi promene i prelazi u bazne soli. Ovakav reakcioni mehanizam omogućava da komponenta cinka bude u aktivnijem obliku, što je potvrđeno većom dopiranošću ZnO faze u sinterovanim uzorcima. Prisustvo jona Mn²⁺ u zrnu ZnO ove smeše utiče na formiranje i visinu potencijalne barijere i uslovljava dobijanje koeficijenata ne-

linearnosti preko 40 i struja curenja ispod 1 $\mu A/cm^2$. U sistemima b, c i e, supstitucija rešetke ZnO faze jonima Mn²⁺ je usporena, o čemu svedoče dijagrami EPR spektara, a rezultat toga su dobijene niže vrednosti koeficijenata nelinearnosti.

U sistemu dobijenom koprecipitacijom rastvora aditiva proces dopiranja rešetke ZnO jonima Mn²⁺ takođe je tekao usporeno, ali je evidentna znatna koncentracija Co²⁺ jona koji povećava provodnost cink oksida. To utiče na dobijanje ekstremno malih vrednosti koeficijenata nelinearnosti sistema dobijenog koprecipitacijom, relativno velikih vrednosti struja curenja, i pored toga što je kod ovog sistema evidentna najveća uniformnost raspodele osnovnih konstituenata mikrostrukture, kao i najveća kristaliničnost prisutnih faza.

ZAHVALNOST

Istraživanja prikazana u ovom radu finansirana su od strane Republičke zajednice nauka Srbije kroz projekat „Fizička hemija kondenzovanih sistema” i Osnovne zajednice nauke Beograda i MINEL-a kroz projekat „Istraživanje i razvoj nelinearnih otpornika na bazi cink oksida visokih nelinearnih karakteristika i stabilnosti”.

Avtori zahvaljuju prof. dr. Mariji Trontelj kao i drugim saradnicima Instituta „Jožef Stefan”, Ljubljana, koji su radili EDAX analizu.

LITERATURA

1. Matsuoka M., „Nonohmic properties of zinc oxide ceramics”, J. J. Appl. Phys., 10 (6), pp. 736, 1971
2. Wong, J., „Nature of intergranular phase in nonohmic ZnO ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 57 (8), pp. 357, 1974
3. Inada, M., „Crystal Phases of nonohmic zinc oxide ceramics”, J. J. Appl. Phys., 17 (1), pp. 1, 1978
4. Santhanam A. T., Gupta T. K., Carlson W. G., „ Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics”, J. Appl. Phys., 50 (2), pp. 852, 1979
5. Milošević O., Kostić P., Petrović V. Trontelj Lj., Uskoković D., „Crystal phases and electrical properties in non-ohmic ZnO ceramics”, Proceedings of the 14th Conference on Silicate Industry and Silicate Science, Budapest, 6 - 10 May, 1985
6. Graciet M., Salmon R. Le Flem G. Hagenmueller P., Hildebrant M., Buchy F., „Evolution et role des constituants chimiques au cours du processus de fabrication des varistances a base d'oxyde de zinc”, Revue de Physique Applique, 13, pp. 67, 1978
7. Bruckner W., Bather K. H., Moldenhauer W., Wolf M., Lange F., „Inhomogeneities and single barriers in ZnO varistor ceramics”, Phys. stat. sol., (a) 59, pp. k 1, 1980
8. Lauf R. J., Bond W. D., „Fabrication of high field zinc oxide varistors by sol-gel processing”, Ceramic. Bull., 63 (2), pp. 278, 1984
9. Sonder E., Quinby T. C., Kinser D. L., „ZnO varistors made from powders produced using a urea process”, Ceram. Bull., 65 (4), pp. 665, 1986
10. Dosch R. G., „The effects of processing chemistry on electrical properties of high field ZnO varistors”, in „Science of Ceramic Chemi-

cal Procesing", Wiley & Sons, ed. Hench L. L. and Ulrich D. R., pp. 311, 1986

11. Seitz K., Ivers-Tiffée E., Thomann H., Weiss A., „Influence of zinc acetate and nitrate salts on the characteristics of undoped ZnO powders", Proceeding of the VI World Conf. High Techn. Ceram., Milano, Italy, June 1986, Elsevier, ed. Vincenzini P., 1987

12. Ivers-Tiffée E., Seitz K., „Characterization of varistor-type raw materials prepared by the evaporative decomposition of solutions technique", Am. Ceram. Soc. Bull., 66 (9), pp. 1384, 1987

13. Sproson D. W., Messing G.L., Gardner T. J., „Powder synthesis for electronic ceramics by evaporative decomposition of solutions", Ceram. Intern., 12, pp. 3, 1986

14. Karanović Lj. Poletić D., Milošević O., Uskoković D., „Development of crystal phases during preparation of varistor ceramics", XXIII Konferencija Jugoslovenskog centra za kristalografiju, Novi Sad, 1988

15. Vlasova M. V., Kakazey N. G., Kostić P., Milošević O., Uskoković D., „EPR study of the influence of defect structure on electrical properties on ZnO varistors", J. Mater. Sci., 20, pp. 1660, 1985

16. Vlasova M. V., Kakazey N. G., Milošević O., Poletić D., Vasović D., Uskoković D. P., „Electronic paramagnetic resonance (EPR) study of the structure of ZnO varistors prepared by various chemical methods", J. Mater. Sci., 1988 (Accepted for publication)

17. Eizinger R., „Grain boundary phenomena in ZnO varistors", in „Grain Boundaries in Semiconductors", North-Holland, Amsterdam, pp. 343, 1982

*Mr. O. Milošević, dipl. ing.
Prof. Dr. V. Petrović, dipl. ing.
Prof. Dr. D. Uskoković, dipl. ing.
Institut tehničkih nauka
Srpske akademije nauka i umetnosti
Knez Mihailova 35,
11000 Beograd*

*Mr. D. Vasović, dipl. ing.
Dr. D. Poletić, dipl. ing.
Tehnološko - metalurški fakultet
Karnedjijeva 4,
11000 Beograd*

*Dr. Lj. Karanović, dipl. ing.
Rudarsko - geološki fakultet
Studentski trg 16,
11000 Beograd*

Prispelo: 14.03.1989 Sprejeto: 21.05.1989