

Oznaka poročila: ARRS-RPROJ-ZP-2015/15



ZAKLJUČNO POROČILO RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

A. PODATKI O RAZISKOVALNEM PROJEKTU

1. Osnovni podatki o raziskovalnem projektu

Šifra projekta	L2-4192	
Naslov projekta	Materiali in tehnologije za uporabo debeloplastnih varistorjev in oksidnih termoelektrikov na osnovi ZnO	
Vodja projekta	6627	Slavko Bernik
Tip projekta	L	Aplikativni projekt
Obseg raziskovalnih ur	7560	
Cenovni razred		
Trajanje projekta	07.2011 - 06.2014	
Nosilna raziskovalna organizacija	106	Institut "Jožef Stefan"
Raziskovalne organizacije - soizvajalke	1540 6464	Univerza v Novi Gorici VARSI, podjetje za proizvodnjo varistorja in sklopov, d.o.o.
Raziskovalno področje po šifrantu ARRS	2 2.09	TEHNIKA Elektronske komponente in tehnologije
Družbeno-ekonomski cilj	13.02	Tehnološke vede - RiR financiran iz drugih virov (ne iz SUF)
Raziskovalno področje po šifrantu FOS	2 2.05	Tehniške in tehnološke vede Materiali

B. REZULTATI IN DOSEŽKI RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

2. Povzetek raziskovalnega projekta¹

SLO

V okviru projekta smo razvijali materiale, naprave in tehnologije za področja uporabe, ki vključujejo debeloplastne varistorje na osnovi ZnO in oksidne termoelektrike (TE). Pozornost je veljala predvsem pripravi debeloplastnih varistorjev s sitotiskom na

substratih iz korunda, razvijali pa smo tudi izdelavo varistorjev $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ s tehnologijo LTCC in nalivanjem plasti. Na področju oksidnih TE materialov smo razvijali ZnO keramiko dopirano z In_2O_3 tipa n in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ keramiko tipa p, in na njuni osnovi izdelavo debeloplastnih TE module s tehnologijo sitotiska.

Razvoj debeloplastnih varistorjev je bil motiviran s potrebami po integraciji prenapetostnih zaščit v hibridna vezja in z razvojem možnih novih elementov, ki bi bili visoko integrirani z ostalimi aktivnimi/pasivnimi elementi, za katere masivni varistorji niso primerni. Razvoj oksidnih TE materialov in modulov je bil motiviran z dejstvom, da TE sistemi predstavljajo edino možno metodo za izkoriščanje odpadne toplote in njeno direktno pretvorbo v električno energijo, ne glede na velikost vira, brez gibajočih delov in nastanka za okolje škodljivih odpadnih produktov. Razvoj debeloplastnih varistorjev je pokazal, da procesni parametri, kot so reološke lastnosti past za sitotisk z visokim deležem polnila, sestava varistorske zmesi in konfiguracija strukture varistorska plat/elektrode, odločilno vplivajo na ustrezno zgoščevanje in razvoj mikrostrukture. To je nujno za doseganje dobrih električnih lastnosti plasti ob kratkem času žganja pri temperaturah pod 1000°C , kar so zelo neugodni pogoji za varistorsko keramiko, ki jo običajno sintramo pri 1200°C več ur. Z uporabo paste z visokim deležem polnila 70 % in optimizirano varistorsko sestavo, smo dobili debeloplastne varistorje z visoko gostoto, homogeno mikrostrukturo in dobrimi tokovno napetostnimi (I-U) karakteristikami, ki so bili žgani pri 900°C 15 minut.

Razvoj oksidnih termoelektričnih materialov je zadeval študij vpliva začetne sestave, metode sintranja (klasično, vroče stiskanje, mikrovalovno, s pulznim električnim tokom – PECS), temperature in časa sintranja, in izbranih dopantov na sintranje, formiranje bodisi $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_3$ ($k=5,9,11,18,\dots$) homolognih faz v ZnO keramiki dopirani z In_2O_3 tipa n ali $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ keramiki tipa p, strukturo, rast zrn, razvoj mikrostrukture in posledično TE lastnosti. Uspešno smo izdelali oksidno TE keramiko z lastnostmi, enakimi z najboljšimi TE vrednostmi, ki so bile poročane v literaturi. Pridobljeno znanje nam daje osnove za nadaljnje izboljšave TE karakteristik in sicer s strukturnim in mikrostrukturnim inženiringom.

Rezultati in znanje, pridobljeni z debeoplastnimi TE mikrogeneratorji iz $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ tipa n in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ tipa p, pripravljenimi s sitotiskom, kažejo obetavne prednosti te tehnologije in možnosti za nadaljnji razvoj.

ANG

In the project materials, devices and technologies for applications involving ZnO-based thick-film varistors and oxide thermoelectric (TE) materials were developed. While the focus was on the preparation of thick-film varistors using screen-printing technology on alumina substrates, the LTCC technology and the tape-casting processing of the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistors were developed as well. The oxide TE materials, the n-type In_2O_3 -doped ZnO ceramics and the p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics, and on their basis also the thick-film TE modules prepared by screen printing, were developed.

The development of the thick-film varistors was driven by the needs for the integration of overvoltage protection into hybrid circuits and for possible new elements, highly integrated with other active/passive elements, for which bulk varistors are not suitable. The development of the oxide TE materials and modules was motivated by the fact that the TE systems offer the only viable method for harvesting waste heat by a direct conversion into electrical energy, irrespective of the source size and without the use of moving parts or the production of environmentally deleterious wastes. The development of thick-film varistors showed that processing parameters such as the rheological properties of the paste for screen-printing with a high solids load, the composition of the varistor mixture and the configuration of the structure varistor layer/electrode have key importance for proper densification and microstructure development in order to obtain good electrical characteristics after firing at temperatures below 1000°C for about 15 minutes, which are very harsh firing conditions for varistor ceramics, typically sintered at around 1200°C for

several hours. Using a paste with a high solids load of 70% at an optimized varistor composition the thick-film varistors with a high density, a homogeneous microstructure and good current-voltage (I-U) characteristics were prepared after firing at 900°C for 15 minutes.

In the development of the oxide TE materials we studied the influence of the starting composition, the sintering method (classic, hot-pressing, microwave, pulse electric current – PECS), sintering temperature and time, and selected dopants, on the sintering, formation of $Zn_kIn_2O_{3+k}$ ($k=5,9,11,18,\dots$) homologous phases in the n-type In_2O_3 -doped ZnO ceramics or the p-type $Ca_3Co_4O_9$ -based ceramics, structure, grain growth, microstructure development and consequently TE characteristics. The oxide TE ceramics with characteristics equal to the best TE values reported in the literature were prepared, while the obtained knowledge gives the foundation for a further improvement of their TE characteristics through structural and microstructural engineering.

The thick-film TE microgenerators prepared from the n-type $Zn_5In_2O_8$ and p-type $Ca_3Co_4O_9$ using screen-printing technology showed the promising advantages of this technology and the possibilities for further development.

3. Poročilo o realizaciji predloženega programa dela na raziskovalnem projektu²

ZnO je zaradi številnih lastnosti, nizke cene in ekološke sprejemljivosti tehnološko izredno zanimiv. Njegova dovzetnost za dopiranje omogoča izdelavo keramike ZnO z novimi lastnostmi in oblikovanje električne karakteristik glede na zahteve uporabe. Številni dopanti, ki izboljšajo tokovno-napetostno (I-U) nelinearnost oziroma varistorske lastnosti ZnO keramike (Sb, Ti, Co, Mn, Al, In, Ga, ...) so znani, da izboljšajo tudi lastnosti ZnO kot termoelektričnega (TE) materiala tipa n. Cilj raziskovalnega projekta je bil tako razvoj materialov, naprav in tehnologij na osnovi ZnO in sicer tako varistorjev in debeloplastnih varistorjev za prenapetostne zaščite kot tudi TE materialov za pretvorbo odpadne toplote v električno energijo.

Pri razvoju masivnih in tudi debeloplastnih varistorjev smo izhajali iz poznavanja vpliva inverznih mej (IB) na rast zrn ZnO in razvoj mikrostrukture, ki nam omogoča kontrolo prebojne napetosti varistorske keramike v širokem področju od 70V/mm do 350V/mm in sicer z ustreznim dodatkom Sb_2O_3 kot dopanta, ki povzroči nastanek IB, oziroma razmerjem Sb_2O_3/Bi_2O_3 . V okviru projekta smo raziskali še vpliv TiO_2 , ki običajno povzroči nastanek IB le v manjšem številu zrn ZnO, ki pretirano rastejo, tako da pride do razvoja zelo heterogene mikrostrukture. Ugotovili smo, da s šokovnim sintranjem, ob dodatku predreagiranih spojin sistema $Bi_2O_3-TiO_2$, pride do nastanka IB v bistveno večjem številu zrn ZnO. To vodi do nastanka homogene, grobo zrnate varistorske keramike s prebojnimi napetostmi okoli 25 V/mm in dobro I-U nelinearnostjo, kar je pomembno tako za razvoj nizko voltnih varistorjev kot tudi nadaljnji razvoj debeloplastnih varistorjev.

Debeloplastni varistorji so izredno aktualni za integracijo prenapetostne zaščite v hibridna vezja, kar pa zahteva njihovo žganje pri zelo nizkih temperaturah za varistorsko keramiko, pod 1000 °C, kjer je razvoj mikrostrukture potrebne za dobre I-U lastnosti zelo otežen. Z optimizacijo sestave in režima žganja smo dosegli ustrezen razvoj mikrostrukture v masivnih vzorcih varistorske keramike, tako da so po žganju pri temperaturah med 850°C in 950°C imeli uporabne prebojne napetosti med 300 in 700V/mm (običajno nad 1000 ali več 1000V/mm), ustrezno I-U nelinearnost in nizek tok puščanja. Pomembna so tudi spoznanja o vplivu dodatka MoO_3 in WO_3 na pripravo in lastnosti varistorske keramike žgane pri temperaturah pod 1000°C. Sam razvoj debeloplastnih varistorjev na substratih iz Al_2O_3 je bil osredotočen na optimizacijo sestave paste z dobrimi lastnostmi za sitotisk ob čim višjem deležu suhe snovi, sestavi varistorske zmesi v pasti, izbiri elektrod in sami konfiguraciji varistorski sloj-elektrode. Razvili smo varistorsko pasto z visokim deležem suhe snovi (70%), ki ima odlične lastnosti za sitotisk in omogoča izdelavo goste plasti varistorske keramike s homogeno mikrostrukuro in dobrimi I-U lastnostmi. Preliminarne raziskave so pokazale na ključne težave in prednosti pri pripravi debeloplastnih varistorjih na LTCC substratih in z nalivanjem plasti.

Razvili smo postopek izdelave transparentnih in prevodnih plasti ZnO na steklu s hidroremalno sintezo pri 90°C, ki predstavljajo bistveno cenejšo alternativo plastem ITO (In-Sn-O) v tehnologijah ravnih zaslonov, solarnih panelov in LED. Tovrstne plasti ZnO

odpirajo z ustreznim dopiranjem zanimive možnosti razvoja novih tehnologij in aplikacij tako na področju varistorjev kot tudi termoelektrikov. Razvili smo tudi postopke izdelave prahov ZnO z izbranimi morfologijami delcev iz raztopin. Heksagonalne ploščice kot kali za izdelavo visoko teksturirane varistorske keramike so zlasti aktualne pri izdelavi večplastnih »chip« varistorjev in termoelektrične ZnO keramike.

Razvoj termoelektrične (TE) keramike tipa n je bil osredotočen predvsem na sistem ZnO-In₂O₃ v katerem pride zaradi urejanja planarnih defektov InO₂⁻ in med njimi »cik-cak« defektov ZnO/In do nastanka homolognih faz tipa (ZnO)_n×In₂O₃. Planarni defekti zagotavljajo visoko električno prevodnost, »cik-cak« defekti pa znižujejo termično prevodnost keramike zaradi sipanja fononov. V vzorcih (ZnO)_n×In₂O₃ (n = 5, 9, 11, 18, 36) smo študirali vpliv sestave, načina sintranja (klasično, mikrovalovno, sintranje s pulznim električnim tokom – PECS) in temperature na strukturo, urejanje defektov in formiranje homolognih faz, rast zrn in razvoj mikrostrukture ter posledično TE lastnosti vzorcev. Študirali smo tudi vpliv različnih dopantov kot so Al, Ga, Fe, Y, Ce, Nd, Mn in Nb na strukturo, mikrostrukturo in TE lastnosti keramike (ZnO)_n×In₂O₃. Kot p-tip termoelektrika smo študirali spojino Ca₃Co₄O₉ ter vpliv postopka priprave (klasično, mehanokemijsko), žganja (klasično, pod pritiskom, PECS) in dodatka izbranih dopantov na njeno formiranje, fazno sestavo vzorcev, razvoj mikrostrukture in TE lastnosti. Dobljene TE lastnosti n-tipa in p-tipa TE keramike so povsem primerljive z njihovimi najboljšimi vrednostmi, poročanimi v literaturi, spoznanja pa kažejo na možnosti nadaljnjega izboljšanja TE lastnosti.

V debeloplastni tehnologiji s sitotiskom smo na osnovi past iz (ZnO)₅×In₂O₃ (Z5I) in Ca₃Co₄O₉ (Ca349) razvijali TE mikrogeneratorje na substratih iz korunda. Rezultati so pokazali, da je tovrstna priprava TE mikrogeneratorjev zelo obetavna.

Ker nismo razpolagali s sistemom za TE karakterizacijo vzorcev, smo se odločili za razvoj in izdelavo lastnega Z-metra, ki nam omogoča sočasno meritev Seebeckovega koeficienta, električne prevodnosti in termične prevodnosti na istem vzorcu, ter določitev faktorja TE kvalitete materiala Z do temperature 650°C (COBISS.SI-ID: 27103527). Primerjava z meritvami referenčnega materiala na komercialnih instrumentih pri partnerju v Nemčiji je pokazala odlično ujemanje.

Izjemna tokovno-napetostna (I-U) nelinearnost varistorske keramike izhaja iz narave med zrnji ZnO, ki kontrolirajo električne lastnosti varistorske keramike v I-U področju pod prebojno napetostjo in prevodnosti zrn ZnO pri višjih napetostih oz. tokovih. Rast zrn in razvoj mikrostrukture, ki običajno poteka na zraku pri temperaturah okoli 1200°C in časih žganja od 1 do 4 ur, odločilno vpliva na I-U lastnosti varistorske keramike. Pri takšnih pogojih, v primeru debeloplastnih varistorjev, pride zaradi velikega razmerja površina/debelina do močnega izparevanja Bi₂O₃ (ključen za I-U nelinearnost mej med zrnji) in reakcije varistorske plasti s substratom. Zaradi integracije z ostalimi debeloplastnimi komponentami hibridnega vezja so zaželene temperature žganja pod 1000°C, časi žganja pa so pri izdelavi hibridnih vezjih s sitotiskom tudi bistveno krajši, običajno le od 15 do 30 minut. Visok delež organskih komponente v pasti za sitotisk prav tako poslabša zgoščevanje med žganjem. Takšni pogoji priprave debeloplastnih varistorjev močno vplivajo na razvoj ustrezne mikrostrukture za dobre I-U lastnosti in jih je potrebno upoštevati. Pri razvoju debeloplastnih varistorjev in določitvi ustreznih sestav varistorske zmesi smo izkoristili naše razumevanje vpliva inverznih mej (IB) z dodatkom Sb₂O₃ in razmerja Sb₂O₃/Bi₂O₃ na razvoj mikrostrukture (COBISS.SI-ID: 25117735, 24245799, 25306151, 25135655). Nova spoznanja o razvoju homogene in grobo zrnate mikrostrukture, do katere pride pri šokovnem sintranju (vzorci dani direktno na temperaturo žganja) v vzorcih z dodatkom predreagiranih faz sistema Bi₂O₃-TiO₂, zaradi njihovega hipnega razpada in homogene porazdelitve TiO₂ v talini Bi₂O₃, tako da nastanejo IB s TiO₂ v bistveno večjem deležu zrn ZnO, ki potem pretirano rastejo (COBISS.SI-ID: 26106151, 28003879), omogoča nadaljnjo optimizacijo sestav debeloplastnih varistorjev in kontrolo njihove prebojne napetosti. Spoznanje odpira nove možnosti tudi za izboljšanja masivnih nizko napetostnih varistorjev. S študijem vpliva organskih nosilcev, komercialnih in lastne izdelave, in količine varistorskega polnila, smo optimizirali reološke lastnosti varistorskih past za sitotisk s čim višji delež polnila, tako da ima plast po izgonu organskih komponent čim višjo zeleno gostoto, ki omogoča zgoščevanje pri čim nižji temperaturi žganja. Rezultati so pokazali, da višji delež polnila v pasti močno vpliva na gostoto plasti po žganju, njeno homogenost in I-U lastnosti, tako da

je najboljše lastnosti imel debeloplastni varistor iz paste z visokim 70% deležem polnila, žgan pri 900°C 15 minut (*COBISS.SI-ID 27103783, članek poslan v J.Eur.Cer.Soc*). Raziskave so pokazale tudi na močan vpliv konfiguracije plast/elektrode, režima žganja in elektrodnega materiala. Bistveno nižje temperature sintranja varistorske keramike od običajnih so izredno aktualne zaradi doseganja določenih lastnosti in prihranka energije tudi pri izdelavi klasičnih masivnih varistorjih. Z optimizacijo sestave za razmerja $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ in režima žganja smo dosegli ustrezen razvoj mikrostrukture in odlične I-U lastnosti že pri temperaturah okoli 900°C. Dodatek WO_3 ali MoO_3 , ki na mejah stabilizirata tip Bi_2O_3 -faze z visoko ionsko prevodnostjo, ob ustreznem dodatku prav tako izboljša I-U lastnosti varistorske keramike žgane pod 1000°C. (*COBISS.SI-ID: 26137127, 28272423, 27456551*).

Študij vpliva obarjalnega reagenta in agenta za kontrolo rasti na hidrotermalno rast in obliko kristalov je omogočil ponovljivo izdelavo prahov z želeno morfologijo, ki smo jih uporabili za izdelavo teksturirane varistorske in termoelektrične keramike na osnovi ZnO. Pridobljeno znanje o rasti ZnO je omogočilo tudi izdelava transparentne in prevodne plasti ZnO na steklu s hidrotermalno sintezo pri 90°C. Pojasnili smo vpliv in pripravo ustreznega nukleacijskega sloja, ki omogoči rast goste in visoko (0001)-orientirane plasti ZnO z mehanizmom rasti pod geometrijsko omejenimi pogoji. (*COBISS.SI-ID: 26554407, 25764903, 25774375, 25000743*).

Študij termoelektrične keramike $(\text{ZnO})_n\text{In}_2\text{O}_3$ ($n = 5, 9, 11, 18, 36$) je pokazal, da ne glede na izhodno sestavo najprej nastane homologna faza za $n=5$ oz. faze z manjšim n , šele z višjo temperaturo in daljšim časom žganja pa nastanejo homologna faze z višjim n glede na sestavo. Zgoščevanje in rast zrn sta zavirata dokler se homologna faza ne formira. Mehanizem teh procesov bo potrebno še pojasniti v skladu z naravo in formiranjem defektov z interno difuzijo In^{3+} v wurtzitno strukturo ZnO. Mikrovalovno sintranje in PECS zgoščevanje in formiranje homolognih faz močno pospešita. Dodatek dopantov z različno valenco močno vpliva na razvoj mikrostrukture in tudi TE lastnosti. V primeru dodatka Al se je pokazalo, da se prvenstveno vgrajuje na mesta In. Da bi razumeli njegov vpliv na TE lastnosti, ki se izboljšajo le pri zelo nizkih dodatkih, je potrebno pojasniti na katera mesta In se vgrajuje, v planarnih ali »cik-cak« defekti. (*Članki v pripravi*)

Pri pripravi keramike $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ca349) je za nastanek enofaznih vzorcev ključnega pomena, da uporabimo zelo fine izhodne prahove CaCO_3 in Co_3O_4 , sam proces žganja (klasično, vroče stiskanje, PECS) pa potem izrazito vpliva na gostoto in mikrostrukturo vzorcev. S kontrolo poroznosti in teksturiranosti mikrostrukture lahko TE lastnosti močno izboljšamo. Dodatek WO_3 vpliva predvsem na nižjo termično prevodnost. Rezultati kažejo tudi, da je spojina Ca349 bistveno bolj občutljiva na vlago kot je veljalo, kar poskušamo razložiti z njeno nestabilnostjo na strukturnem nivoju. (*COBISS.SI-ID 25136167, članki v pripravi*)

S sitotiskom smo izdelali testne debeloplastne TE mikrogeneratorje iz $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ (Z5I) ali $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ca349) tipa p in referenčne kovinske elektrode. Seebeckov koeficient (S) debelih plasti je bil povsem primerljiv z masivnimi vzorci. Ca349 je imel primerljivo tudi električno prevodnost (s), tako da je bil močnostni faktor ($s \times S^2$) podoben kot pri masivnih vzorcih. Pri Z5I se je pokazal problem slabega zgoščevanja, močne reakcije s substratom in izbire ustreznih elektrod (visoka kontaktna upornost), tako da je imel zelo nizko električno prevodnost in zelo nizek močnostni faktor, kar pa bo mogoče v prihodnje rešiti. (*COBISS.SI-ID 28003623, članek v pripravi*).

4. Ocena stopnje realizacije programa dela na raziskovalnem projektu in zastavljenih raziskovalnih ciljev³

Raziskovalno-razvojne aktivnosti na projektu so bile realizirane v celoti, v skladu s programom dela in cilji. Pri razvoju debeloplastnih varistorjev smo se osredotočili na ključne dejavnike, ki vplivajo na doseganje zahtevanih tokovno-napetostnih (I-U) karakteristik pri pogojih, ki so običajni za izdelavo hibridnih vezij s sitotiskom, torej kratki časi žganja pri temperaturah pod 1000°C. Dejavniki, ki bistveno vplivajo na razvoj ustrezne mikrostrukture debeloplastnih varistorjev pri tako neugodnih pogojih žganja (običajno se varistorska keramika sintra med 1100 in 1300°C od 1 do 4 ure), so: i) ustreznost varistorske paste ii) sestava varistorske zmesi in iii) konfiguracija debeloplastne strukture varistorske plast/elektrode. Na osnovi študija vpliva organskega nosilca

(komercialnih in optimiziranih lastne izdelave) in količine varistorskega polnila na reoloških lastnosti past smo razvili varistorske paste z odličnimi lastnostmi za sitotisk, ki omogočajo pripravo debeloplastnih varistorjev s homogeno mikrostrukturo in dobrimi I-U lastnostmi. Najboljše rezultate smo dosegli s pasto na osnovi lastnega organskega nosilca z visokim 70% deležem varistorskega polnila, ki ob ustrezni sestavi varistorske zmesi omogoča optimalne pogoje za razvoj mikrostrukture debeloplastnega varistorja za doseganje zahtevanih I-U lastnosti. Sestavo varistorske zmesi smo optimizirali v skladu z razumevanjem vpliva inverznih mej (IB) na rast zrn in sicer tako glede količine Bi_2O_3 in razmerja $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, kot tudi čim nižjega dodatka ostalih dopantov. Nove možnosti pa odpirajo nova spoznanja o šokovnem sintranju varistorske keramike z dodatkom predreagiranih faz sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Ustrezna konfiguracija debeloplastne strukture varistorske plast/elektroda in sam režim žganja prav tako lahko prispeva k boljšemu zgoščevanju plasti in s tem boljšim I-U lastnostim. Pokazalo se je tudi, da je izredno pomembna izbira ustreznega elektrodnega materiala.

Razvoj oksidne termoelektrične (TE) keramike je bil osredotočen na sistem $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ z homolognimi fazami $\text{Zn}_k\text{In}_{2-k}\text{O}_{3+k}$ ($k=5,9,11,18,\dots$; ZkI) kot TE materialom tipa n in sistem Ca-Co-O s TE spojini $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ca349) tipa p. Rezultati in spoznanja o vplivu izhodne sestave, metode (klasično, pod pritiskom, mikrovalovno, s pulznim električnim tokom – PECS), temperature in časa sintranja, in dodatka različnih dopantov na formiranje faz, strukturo, mikrostrukturo in posledično termoelektrične lastnosti keramike, nam dajejo odlično podlago in smernice za nadaljnji razvoj in izboljšanje TE lastnosti keramike na osnovi ZnO in spojine Ca349.

Na osnovi TE spojin, p-tipa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ in n-tipa $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$, smo pripravili paste in s sitotiskom na substratih Al_2O_3 izdelali testne TE mikrogeneratorje. Dobljeni rezultati so zelo spodbudni za nadaljnji razvoj.

Za uspešno delo na projekta je pomembna konstrukcija in izdelava lastnega Z-metra (tovrstnih instrumenti ni možno kupiti na trgu in so zelo redki), ki nam omogoča TE karakterizacijo vzorcev do 650°C .

5. Utemeljitev morebitnih sprememb programa raziskovalnega projekta oziroma sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine⁴

Ni sprememb.

6. Najpomembnejši znanstveni rezultati projektne skupine⁵

Znanstveni dosežek			
1.	COBISS ID	28272423	Vir: COBISS.SI
Naslov	SLO	Vpliv dopiranja z WO_3 na mikrostrukturo in električne lastnosti varistorske keramike na osnovi $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sintrane pri 950°C	
	ANG	Influence of WO_3 -doping on the microstructure and electrical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ varistor ceramics sintered at 950°C	
Opis	SLO	Študirali smo vpliv dodatka WO_3 na mikrostrukturo in električne lastnosti varistorske keramike $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, sintrane pri 950°C . Ugotovili smo, da WO_3 vpliva predvsem na naravo Bi_2O_3 faze na mejah med zrn in njihove električne lastnosti, kar smo pojasnili na osnovi rezultatov impedančne spektroskopske analize. Optimalen dodatek WO_3 , ki bistveno izboljša tokovno-napetostne (I-U) lastnosti varistorske keramike pri tako nizki temperaturi sintranja, je 0.4 mol.%, pri večjem dodatku pa se poslabšajo.	
	ANG	The influence of WO_3 on microstructure and electrical characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics, sintered at 950°C was studied. The addition of WO_3 mainly influences on the type of the Bi_2O_3 -rich phase at the grain boundaries and their electrical characteristics, which we explained based on the results of the impedance spectroscopy analysis. Optimal addition of WO_3 , which noticeably improved the I-U characteristics of the	

			varistor ceramics at such low sintering temperature was found at 0.4 mol.%, while with higher addition decreased.
	Objavljeno v		American Ceramic Society; Journal of the American Ceramic Society; 2015; 8 str.; Impact Factor: 2.428; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 0.892; A'': 1; A': 1; WoS: PK; Avtorji / Authors: Xiao Xiangkai, Zheng Liaoying, Cheng Lihong, Tian Tian, Ruan Xuezheng, Podlogar Matejka, Bernik Slavko, Li Guorong
	Tipologija		1.01 Izvirni znanstveni članek
2.	COBISS ID	26106151	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Šokovno sintranje nizko napetostne varistorske keramike na osnovi ZnO z dodatkom Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
		ANG	Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ additions
	Opis	SLO	Študirali smo razvoj mikrostrukture in rast zrn v ZnO keramiki z dodatka Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BIT), v odvisnosti od temperature sintranja, hitrosti segrevanja in nukleacije inverznih mej. Ugotovili smo, da ob hitrem razpadu BIT v Bi ₂ O ₃ talino bogato s TiO ₂ pride do homogenega razvoja mikrostrukture z inverznimi mejami (IBs) v večini zrn ZnO, v skladu z mehanizmom rasti pod vplivom IBs. Nukleacijo inverznih mej bogatih na Ti omogoči nastanek prostega TiO ₂ ob sočasni prisotnosti taline Bi ₂ O ₃ , kar omogoči hitro difuzijo Ti ⁴⁺ . To dosežemo tako, da vzorec v trenutku segrejemo nad temperaturo razpada spojine BIT. Rezultati so pomembni za razvoj grobo zrnate varistorske keramike ZnO z ozko porazdelitvijo velikosti zrn, nizko prebojno napetostjo pod 50V/mm in dobri nelinearnostjo.
		ANG	Grain growth and microstructure development in ZnO ceramics with addition of Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BIT) were studied in dependence of sintering temperature, heating rate and inversion boundary (IBs) nucleation. We found that rapid decomposition of BIT to TiO ₂ -rich Bi ₂ O ₃ liquid resulted into homogeneous microstructure development with IBs in most of the ZnO grains in accordance to the IB-induced grain growth mechanism. Nucleation of Ti-rich IBs is enhanced by formation of free TiO ₂ in the presence of ob Bi ₂ O ₃ -liquid, which enables fast diffusion of Ti ⁴⁺ and can be achieved by immediate exposure of the sample to a temperature above the decomposition temperature of BIT. The results are significant for development of coarse grained Zn-based varisto ceramics with narrow grain size distribution, low breakdown voltage below 50V/mm and good nonlinearity.
	Objavljeno v		Elsevier; Journal of the European ceramic society; 2013; Vol. 33, issue 2; str. 335-344; Impact Factor: 2.307; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 0.892; A'': 1; A': 1; WoS: PK; Avtorji / Authors: Daneu Nina, Novak Gramc Nives, Rečnik Aleksander, Maček Marjeta, Bernik Slavko
	Tipologija		1.01 Izvirni znanstveni članek
3.	COBISS ID	25764903	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Rast transparentnih prevodnih polikristaliničnih (0001)-ZnO filmov na steklenih substratih v pogojih nizko temperaturne hidrotermalne sinteze
		ANG	Growth of transparent and conductive polycrystalline (0001)-ZnO films on glass substrates under low-temperature hydrothermal conditions
	Opis	SLO	Študirali smo postopek priprave transparentnih prevodnih filmov ZnO na steklu z metodo nizkotemperaturne hidrotemalne sintezi pri 90oC iz raztopine Zn-acetata in na-citrata. Rast gostega, gladkega in visoko (0001) orientiranega polikristaliničnega ZnO filma z optično transparentnostjo 82% in nizko upornostjo nekaj 100Ohm.sq-1, ki zahteva ustrezno nukleacijsko

			plast na steklu, smo pojasnili s prostorsko omejeno usmerjeno rastjo.
		ANG	Preparation of transparent conductive ZnO films on glass using method of low temperature hydrothermal synthesis at 90oC from solution of Zn-acetate and Na-citrate was studied. Growth of dense, smooth, highly (0001) oriented polycrystalline ZnO film with optical transparency of 82% and surprisingly low sheet resistance for undoped ZnO, only few 100Ohm.sq-1, which requires proper nucleation layer on glass, was explained by spatially confined oriented growth (SCOG) mechanism.
	Objavljeno v		Wiley Interscience; Advanced functional materials; 2012; Vol. 22, no. 15; str. 3136-3145; Impact Factor: 9.765;Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.402; A": 1;A': 1; WoS: DY, EI, NS, PM, UB, UK; Avtorji / Authors: Podlogar Matejka, Richardson Jacob J., Vengust Damjan, Daneu Nina, Samardžija Zoran, Bernik Slavko, Rečnik Aleksander
	Tipologija		1.01 Izvirni znanstveni članek
4.	COBISS ID		25117735 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Mikrostrukturni inženiring varistorske keramike na osnovi ZnO
		ANG	Microstructural engineering of ZnO-based varistor ceramics
	Opis	SLO	V ZnO keramiki so inverzne meje (IB), ki jih povzroči dodatek dopantov kot so Sb2O3, SnO2 in TiO2, najbolj običajna oblika planarnih defektov. V članku so predstavljene strukturne in kemijske značilnosti inverznih mej in njihova ključna vloga v procesu rasti zrn in razvoja mikrostrukture ZnO keramike, kar ima pomembne posledice za razvoj varistorske keramike. Pojasnjen je mehanizem rasti zrn pod vplivom inverznih mej, ki ga lahko uporabimo za fino oblikovanje tokovno-napetostnih karakteristik varistorske keramike v širokem razponu prebojnih napetosti od 60V/mm (grobozrnata keramika) do 350V/mm (fino zrnata keramika), vse z dodatkom Sb2O3.
		ANG	Inversion boundaries (IBs), which are triggered by addition of dopants such as Sb2O3, SnO2 in TiO2 are the most common type of planar faults in ZnO-based ceramics. In the article structural and chemical characteristics of IBa are presented with their key role in grain growth and microstructure development of ZnO-based ceramic, which has important influence on the development of varistor ceramics. An IB-induced grain growth mechanism is discussed, which can be exploited for fine tailoring of current-voltage (I-U) characteristics of varistor ceramics in broad range of breakdown voltages from 60V/mm (coarse grained microstructure) to 350V/mm (fine grained microstructure), all with addition of Sb2O3.
	Objavljeno v		Chapman and Hall; Journal of Materials Science; 2012; Vol. 47, no. 4; str. 1655-1668; Impact Factor: 2.163;Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.402; A': 1; WoS: PM; Avtorji / Authors: Rečnik Aleksander, Bernik Slavko, Daneu Nina
5.	COBISS ID		24245799 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Fenomen rasti zrn v ZnO keramiki v prisotnosti inverznih mej
		ANG	Grain-growth phenomena in ZnO ceramics in the presence of inversion boundaries
			V članku poročamo o kinetiki rasti zrn v ZnO keramiki dopirani z Bi2O3 in SnO2, v temperaturnem področju med 950oC in 1300oC. Dodatek SnO2 povzroči nastanek inverznih mej (IB) v zrnih ZnO, ki odločilno vplivajo na rast zrn. Zrna z inverzno mejo rastejo pretirano in anizotropno v smeri inverzne meje, kar v začetni fazi povzroči razvoj ploščatih zrn. Pri nižji temperaturi to rast označuje nizek eksponent rasti N je 2 tudi po daljšem času sintranja od 15 min do 240 min. Pri višjih temperaturah je rast zrn

Opis	SLO	pod vplivom IB končana že v kratkem času do 15 min, eksponent rasti zrn N pa je še manjši, celo 1,4 pri 1300oC. Tako nizek koeficient dejansko kaže na dvodimenzionalno rast zrn ZnO v fazi rasti pod vplivom inverznih mej. To se kaže tudi v nizki aktivacijski energiji za rast zrn ca. 148kJ/mol. Ko zrna z IB med seboj trčijo se rast močno upočasni in sledi mehanizmu Ostwaldove pogrobitve, eksponent rasti N naraste na ca. 3,5, energija za rast pa na 353kJ/mol. Ko po daljšem času vzorec doseže ravnotežno mikrostrukturo in vsa zrna ZnO vsebujejo IB se rast zrn praktično ustavi, eksponent rasti N pa naraste na 20 in več.
	ANG	In the article we report on the ZnO grain-growth kinetics in the ZnO ceramics doped with Bi2O3 and SnO2, in the temperature range between 950oC and 1300oC. Doping with SnO2 results in formation of inversion boundaries (IBs) in ZnO grains, which have key influence on the grain growth. Grains with IBs grow exaggeratedly and anisotropically in the direction of IBs, causing plate-like development of these grains. At lower sintering temperature the growth is characterized by low grain growth exponent N of 2, from 15 min to 240 mi of sintering. At higher sintering temperatures grain growth under influence of s is finished already after approximately 15 min and the N-value is even lower, about 1.4 at 1300oC. Such low N-values indicate on two-dimensional plate-like grain growth under the influence of IBs. The growth under the influence of IBs is characterized also by low energy for the grain growth of about 148kJ/mol. After the impingement of the plate-like ZnO grains with IBs, the grain is slower and follows Ostwald-ripening mechanism, grain-growth exponent N increases to about 3.5 and grain-growth energy to about 353kJ/mol. After longer sintering time, the sample reach an equilibrium microstructure composed of only ZnO grains with IBs and the grain growth is virtually stopped, which is reflected in very high N-values of 20 and more.
	Objavljeno v	American Ceramic Society; Journal of the American Ceramic Society; 2011; Vol. 94, no. 5; str. 1619-1626; Impact Factor: 2.272; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 0.774; A'': 1; A': 1; WoS: PK; Avtorji / Authors: Daneu Nina, Rečnik Aleksander, Bernik Slavko
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek

7. Najpomembnejši družbeno-ekonomski rezultati projektne skupine⁶

	Družbeno-ekonomski dosežek		
1.	COBISS ID	28186919	Vir: COBISS.SI
Opis	Naslov	SLO	Strukturni in mikrostrukturni izzivi pri razvoju oksidnih termoelektričnih materialov in naprav
		ANG	Structural and microstructural challenges in development of oxide thermoelectric materials and devices
		SLO	Predstavil sem naše raziskave na področju razvoja oksidne termoelektrične (TE) keramike tipov n in p, kjer oblikovanje strukture in mikrostrukture odpira številne izzive za izboljšanje njihovih TE lastnosti. V primeru ZnO tipa n dopirabnega z In2O3 nastane serija homolognih faz (ZnO) _k In2O3 s kompleksno strukturo, kar je posledica multiplih planarnih defektov z indijem. Ti tvorijo mrežo za elektronsko prevodnost, obenem pa povzročijo sipanje fononov in znižanje termične prevodnosti. V primeru p-tipa Ca3Co4O9 (Ca349) z defektno plastovito strukturo, različne metode sinteze, kot so konvencionalno sintranje, sintranje pod pritiskom in sintranje s pulznim električnim tokom (PECS), omogoča oblikovanje mikrostrukture z različno poroznostjo in stopnjo teksturiranosti, kar močno vpliva na TE lastnosti. Tehnologija sitotiska odpira možnosti cenovno

		ugodnega razvoja in izdelave TE generatorjev. Predstavil sem naše raziskave na področju izdelave in karakterizacije debeloplastnih TE mikrogeneratorje iz p-tipa Ca3Co4O9 in n-type (ZnO)5•In2O3 na korundnih substratih z metodo sitotiska.		
	ANG	In the lecture I presented our research in the field of thermoelectric (TE) oxide ceramics types n and p, where tailoring their structure and microstructure opens numerous challenges for improvement of the TE characteristics. In the case of n-type ZnO doped with In2O3 a series of homologous (ZnO)k•In2O3 phases is formed, having a complex structure, resulting from multiple In-occupied defects. They form a framework for the electron conduction and also result in phonon scattering for reduced thermal conductivity. In the case of p-type TE Ca3Co4O9 (Ca349) compound with complex misfit layered structure, various processing methods like conventional sintering (CS), hot-pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS) enable tailoring of microstructure with different porosity and degree of texturing, which strongly affect TE characteristics. The screen-printing technology opens way to inexpensive development and processing of TE generators (TEGs). I presented our research on the preparation and characterization of the screen-printed thick-film TE microgenerators on alumina substrates based on the p-tipa Ca3Co4O9 and the n-type (ZnO)5•In2O3.		
	Šifra	B.05 Gostujoči profesor na inštitutu/univerzi		
	Objavljeno v	Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academi of Science; 2014; Avtorji / Authors: Bernik Slavko		
	Tipologija	3.14 Predavanje na tuji univerzi		
2.	COBISS ID	27103527	Vir: COBISS.SI	
	Naslov	SLO	Konstrukcija in karakteristike Z-metra za termoelektrične meritve materialov	
		ANG	Construction and characteristics of a Z-meter setup for thermoelectric measurements of materials	
	Opis	SLO	Razvili in izdelali smo Z-meter na osnovi metode "velik delta-T", ki omogoča povsem avtomatizirano termoelektrično (TE) karakterizacijo vzorcev do temperature 650 oC (prvotno do 500oC). Na osnovi sočasno izmerjenih vrednosti Seebeckovega koeficienta (S), električne prevodnosti (s) in termične prevodnosti (k) na istem vzorcu, je določen factor kvalitete termoelektrika Z. Meritev se izvaja v vakuumu 10-2 do 10-3Pa na vzorcu z višino okoli 10 mm in premerom 12 mm, traja pa ca. 14 ur. Meritve TE vzorcev (ZnO)k•In2O3 keramike tipa n in Ca3Co4O9 keramike tipa p na Z-metru so dale TE vrednosti primerljive s poročili iz literature, kar so potrdile tudi meritve referenčnega materiala Fe0,95Co0,05Si2.	
		ANG	The Z-meter based on the "Lagre delta-T method" was successfully developed for the fully automated thermoelectric (TE) characterization of samples up to a temperature of about 650 oC (originally up to 500 oC). From the measured values, obtained simultaneously on a single sample, the Seebeck coefficient, the electrical resistivity and the thermal conductivity, the specimen's figure of merited Z is dertermined. The measurement process is performed in vacuum of 10-2 to 10-3 Pa on samples with a preferred height of about 10 mm and a diameter of maximum 12 mm and takes about 14 hours. The measurements on the Z-meter of the n-type (ZnO)k•In2O3 ceramics and the p-type Ca3Co4O9 ceramics gave TE values matching reports in the literature, which was also confirmed with measurements of the Fe0,95Co0,05Si2 reference material.	
	Šifra	F.35	Drugo	
		MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials;		

3.	Objavljeno v		Proceedings; 2013; Str. 121-126; Avtorji / Authors: Bernik Slavko, Pribošek Marko
	Tipologija		1.08 Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci
	COBISS ID		273567232 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Sinteza mikro in nano prahov ZnO iz raztopin
		ANG	Synthesis of micro- and nano-sized ZnO particles from solutions
	Opis	SLO	Cinkov oksid (ZnO) ima številne uporabne lastnosti, ki jih že izkoriščamo v različnih tehnologijah. Izdelava nano in mikro kristalov oz. struktur vodi do drugačnih lastnosti ZnO, ki omogočajo razvoj novih tehnologij in aplikacij. Metode sinteze v vodnem mediju pri nizkih temperaturah imajo številne tehnološke in ekološke prednosti. Doktorandka je preučevala vpliv koncentracije raztopine, pH, temperature, dodatka obarjalnega reagenta in agenta za kontrolo rasti na obarjanje in hidrotermalno rast in obliko kristalov, tako da je lahko ponovljivo izdelala prahove ZnO z želeno morfologijo (sferično, palčke, ploščice in druge) in velikostjo. Pridobljeno znanje o rasti ZnO ji je omogočilo tudi, da je s hidrotermalno sintezo pri 90oC izdelala transparentne in prevodne plasti ZnO na steklu. Tovrstne plasti ZnO predstavljajo možno zamenjavo za indij-kositrovih oksidov (ITO - indium tin oxide) v tehnologijah ploščatih zaslonov, zaslonov na dotik in sončnih celicah.
		ANG	Zinc oxide (ZnO) has many useful characteristics, which are already exploited in different technologies. Preparation of nano- and micro crystals and structures provides specific properties, which enable novel ZnO-based technologies and applications. Synthesis methods in water media at low temperature have many technological and ecological advantages. The PhD Student in his dissertation studied the influence of solution concentration, pH, temperature, precipitation agent and agent for grain growth control on precipitation and subsequent hydrothermal growth and morphology of crystals, which enabled reproducible preparation of ZnO powders with desired morphology (spheres, rods, plate-like, ...) and size. Knowledge on the growth of ZnO enabled also preparation of transparent and conductive layers of ZnO on glass using hydrothermal growth at 90 oC. Such layers of ZnO represent possible replacement for the indium-tin oxide layer (ITO) in technologies of flat panel displays, touch screens, solar cells, LEDs, etc.
	Šifra		D.09 Mentorstvo doktorandom
	Objavljeno v		[M. Podlogar]; 2014; XII, 116 str.; Avtorji / Authors: Podlogar Matejka
	Tipologija		2.08 Doktorska disertacija
4.	COBISS ID		28003623 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Razvoj oksidnih termoelektričnih mikrogeneratorjev iz sklopa termočlenov na osnovi Ca ₃ Co ₄ O ₉ tipa p in (ZnO) ₅ In ₂ O ₃ tipa n
		ANG	Development of oxide-based thermoelectric microgenerators based on p-type Ca ₃ Co ₄ O ₉ and n-type (ZnO) ₅ .In ₂ O ₃ thermopiles
	Opis	SLO	Z metodo sitotiska smo na korundnih substratih izdelali vzorce termoelektričnega mikrogeneratorja, sestavljene iz 10 zaporedno vezanih termočlenov, bodisi na osnovi termoelektika Ca ₃ Co ₄ O ₉ p-tipa in elektrode Ag/Pd ali pa termoelektika (ZnO) ₅ In ₂ O ₃ n-tipa in Pt. Meritve so pokazale, da imajo debeloplastni vzorci podobe Seebeckov koeficient (156mikroV/K za tip p in -176 mikroV/K za tip n) kot klasični masivni vzorci, v primeru Ca ₃ Co ₄ O ₉ je podobna tudi električna upornost (13mOhm. cm , v primeru (ZnO) ₅ In ₂ O ₃ pa je bistveno višja (720 mOhm. cm) zaradi visoke poroznosti filma. Mikrogeneratorji na osnovi Ca ₃ Co ₄ O ₉ so tako imeli soliden faktor moči 0,12x10-3W/K2m, pri mikrogeneratorjih (ZnO) ₅ In ₂ O ₃ pa je bil zelo nizek 2,9x10-8W/K2m. Raziskave so potrdile obetavnost

5.			postopka za izdelavo termoelektričnih naprav na osnovi oksidov in pokazale na bistvene izzive pri razvoju debeloplastnih mikrogeneratorjev.
		ANG	The samples of thermoelectric micro-generators composed of ten in series connected thermocouples, either from the p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and the Ag/Pd electrode or the n-type $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ and the Pt electrode were made by screen printing on alumina substrate. Measurements showed that the thick film thermoelectric have similar Seebeck coefficient (156 $\mu\text{V/K}$ for p-type and -176 $\mu\text{V/K}$ for n-type) as classically prepared bulk samples; the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ film has similar also electrical resistivity (13 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$), which is much higher (720 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) for the $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ due to the high porosity of the film. The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based micro-generator had good power factor of 0,12 $10^{-3}\text{W/K}^2\text{m}$, while it was very low (2,9 $10^{-8}\text{W/K}^2\text{m}$) for the $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ -based one. Our study defined a promising fabrication method for oxide-based thermoelectric devices and also identifies the main challenges associated with microgenerator fabrication.
	Šifra	F.06 Razvoj novega izdelka	
	Objavljeno v	MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials; Conference 2014, proceedings; 2014; Str. 215-220; Avtorji / Authors: Rudež Rok, Markowski Piotr, Dziedzic Andrzej, Bernik Slavko	
	Tipologija	1.08 Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci	
	COBISS ID	26137127	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Razvoj varistorske keramike na osnovi ZnO sintrane pri temperaturah pod 1000oC
		ANG	Development of ZnO-based varistor ceramics sintering at temperatures below 1000°C
	Opis	SLO	Študirali smo sintranje, rast zrn in razvoj mikrostrukture v varistorski keramiki na osnovi ZnO pri temperaturah pod 1000oC. Z optimizacijo izhodne sestave in režima žganja smo spodbudili razvoj mikrostrukture pri tako nizkih temperaturah za varistorsko keramiko, ki se običajno sintra pri temperaturah med 1100 in 1300oC. Vzorci so imeli visoko gostoto, fazo Bi_2O_3 enakomerno porazdeljeno po mejah med zrni ZnO in povprečno velikost zrn od 4 in 8 μm . Razvita mikrostruktura se je odrazila v dobrih tokovno-napetostnih karakteristikah varistorske keramike: prebojna napetost VT med 300 in 700V/mm, koeficient nelinearnosti α 25 do 30 in nizek tok puščanja IL pod 1 μA .
		ANG	Sintering, grain growth and microstructure development in ZnO based varistor ceramics at temperatures below 1000oC were studied. Starting composition and heat treatment regime were optimized to enhance microstructure development at such low sintering temperatures for varistor ceramics, which are typically sintered at temperatures in the range from 1100oC to 1300oC. The samples had a high density, a uniform distribution of the main Bi_2O_3 -rich secondary phase and an average grain size in the range from 4 to 8 μm . The well-developed microstructure resulted in good current-voltage characteristics of the samples: breakdown voltages VT in the range from 300V/mm to 700V/mm, coefficient of nonlinearity α 25 to 30, and a low leakage current IL below 1 μA .
	Šifra	F.10 Izboljšanje obstoječega tehnološkega procesa oz. tehnologije	
	Objavljeno v	MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials; Proceedings; 2012; Str. 169-174; Avtorji / Authors: Bernik Slavko, Cheng Lihong, Podlogar Matejka, Li Guorong	
	Tipologija	1.08 Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci	

8. Drugi pomembni rezultati projektne skupine²

--

9. Pomen raziskovalnih rezultatov projektne skupine⁸

9.1. Pomen za razvoj znanosti⁹

SLO

V okviru projekta smo razvijali materiale, procesne tehnologije in naprave, kar bi omogočilo integracijo prenapetostnih zaščit na osnovi debeloplastnih varistorjev v hibridna vezja in uporabo termoelektričnega (TE) efekta za izkoriščanje odpadne toplote. Za integracijo varistorjev v hibridna vezja morajo biti izdelani v debeloplastni tehnologiji na način, da so kompatibilni tudi z ostalimi komponentami. Projekt zadeva tudi razvoj oksidne termoelektrične (TE) keramike in tehnologij za izdelavo TE modulov. Odpadna toplota predstavlja okoli 70 % vse primarne energije in TE sistemi predstavljajo edino možnost za njeno izrabo z direktno pretvorbo v električno energijo. Oksidni TE materiali imajo potencial za visoko učinkovitost pretvorbe in so v primerjavi s klasičnimi TE materiali nestrupeni, izdelani iz elementov, ki so poceni in dostopni v velikih količinah, in so visoko stabilni na zraku do 1000°C. Rezultati projekta prispevajo k celovitemu razumevanju priprave spojin z želenimi lastnostmi in vpliva temperature, metode sintranja in dopantov na oblikovanje mikrostrukture, električnih in TE lastnosti. Razvoj debeloplastnih varistorjev, žganih pri temperaturah pod 1000°C (varistorska keramika se običajno sintra okoli 1200°C več ur), smo zasnovali na nizko dopirani varistorski keramiki z dodatkom le 3 do 4 ut. % varistorskih dopantov k ZnO (običajni dodatki so 7 do 10 ut. %), kar je bilo možno zaradi našega poznavanja ključne vloge inverznih vej (IB), ki jih povzroči dodatek Sb₂O₃, na rast zrn in razvoj mikrostrukture keramike na osnovi ZnO. Novo znanje in razumevanje nukleacije inverznih mej, ki jih povzroči dodatek TiO₂ in posledično razvoj grobozrnate mikrostrukture, daje nove možnosti za razvoj debeloplastnih varistorjev ob boljši kontroli njihove prebojne napetosti in tudi za razvoj masivnih nizkovoltnih varistorjev. Razumevanje vpliva sestave, režima žganja in izbranih dopantov, kot so osidi W in Mo na razvoj mikrostrukture varistorske keramike pri nizkih temperaturah sintranja, je bilo pomembno za uspešno pripravo debeloplastnih varistorjev, omogoča pa tudi pripravo masivnih varistorjev z uporabnimi prebojnimi napetostmi in dobrimi tokovno-napetostnimi (I-U) karakteristikami pri temperaturah žganja pod 1000°C, kar omogoča bistvene prihranke pri energiji. Pridobljeno znanje o reoloških karakteristikah past za sitotisk glede na organsko vezivo, njegovo sestavo in količino polnila, je pomembno za pripravo past z dobrimi lastnostmi za sitotisk ob visoki vsebnosti polnila. Omogoča pripravo plasti z visoko zeleno gostoto in s tem njihovo boljše sintranje in razvoj mikrostrukture, kar je pomembno za pripravo katere koli elektrokeramike v debeloplastni tehnologiji, in še zlasti za varistorsko keramiko, katere izjemne električne lastnosti izhajajo iz narave mej med zrn in narave zrn ZnO. Pri razvoju oksidnih TE materialov smo pridobili obsežna nova spoznanja o vplivu različnih metod sintranja (klasično, vroče stiskanje, mikrovalovno, s pulznim električnim tokom – PECS), ki imajo specifičnim vpliv na difuzijske procese, na sintranje, formiranje bodisi Zn_kIn₂O₃+k (k=5,9,11,18,...) homolognih faz v keramiki ZnO dopirani z In₂O₃ tipa n ali keramiki Ca₃Co₄O₉ tipa p, strukturo, rasti zrn, razvoju mikrostrukture in posledično TE lastnostih. Rezultati in ugotovitve dajejo podlago za nadaljnje izboljšanje TE lastnosti in sicer s strukturnim in mikrostrukturnim inženiringom. Rezultati in znanje, pridobljeni z debeloplastnimi TE mikrogeneratorji iz Zn₅In₂O₈ tipa n in Ca₃Co₄O₉ tipa p, ki so bili izdelani s sitotiskom, kažejo na obetavne prednosti te tehnologije in možnosti za nadaljnji razvoj.

ANG

In the project we developed materials, processing technologies and devices, which would enable the integration of overvoltage protection based on thick-film varistors into hybrid circuits and the exploitation of the thermoelectric (TE) effect for harvesting the waste heat. For integration into hybrid circuits the varistors have to be realised in thick-film technology in a way that they are compatible with other components. The project also focused on the oxide TE ceramics and technologies for making the TE modules. Waste heat equal to about 70% of the total primary energy and TE systems offer the only viable method for its harvesting directly into electrical energy. Oxide TE materials have the potential for a high conversion efficiency and are, in comparison to classic thermoelectrics, nontoxic, composed of abundantly available elements

and highly stable in air up to about 1000°C.

The results of the project contribute to a comprehensive understanding of the synthesis of compounds with the desired characteristics and the influence of temperature, sintering method and dopants on tailoring their microstructure, electrical and thermal characteristics. The development of ZnO-based thick-film varistors fired at temperatures below 1000°C (varistor ceramics are usually sintered at temperatures around 1200°C for several hours) was based on low-doped varistor ceramics with the addition of only 3–4 wt% of varistor dopants to ZnO (standard additions are 7–10 wt.%), which was possible only because of our understanding of the key influence of the Sb₂O₃-triggered inversion boundaries (IBs) on the grain growth and the microstructure development in the ZnO-based ceramics. New knowledge and understanding about the nucleation of IBs triggered by TiO₂ and, consequently, the development of a coarse-grained microstructure gives new possibilities for the development of thick-film varistors with better control of their break-down voltage, and also for the development of bulk, low-voltage varistors. Understanding the influence of composition, heat treatment regime and selected dopants like the oxides of W and Mo on the microstructure development in varistor ceramics at low sintering temperatures is important for the successful preparation of thick-film varistors and also enables the preparation of bulk varistor ceramics with applicable break-down voltages and good I-U characteristics at temperatures below 1000 °C, which means significant energy savings. The obtained knowledge about the rheological characteristics of screen-printing ink in regard to the organic vehicle, its components and the amount of the solids load is important for the preparation of printable pastes with the highest solids load; it enabled the preparation of thick-films with a high green density for good sintering behavior and microstructure development, which is important for the preparation of any electroceramics in thick-film technology and in particular for varistor ceramics, the unique electrical characteristics of which result from the nature of the grain boundaries and the ZnO grains.

In the development of oxide TE materials significant new knowledge about the influence of the sintering method (classic, hot-pressing, microwave-MW, pulse electric current – PECS) with specific effects on the diffusion processes, on the sintering, the formation of the Zn_kIn₂O₃+k (k=5,9,11,18,...) homologous phases in the n-type In₂O₃-doped ZnO ceramics or the p-type Ca₃Co₄O₉-based ceramics, the grain growth, the microstructure development and, consequently, the TE characteristics was obtained. It gives a foundation for the further improvement of their TE characteristics through structural and microstructural engineering. The results and knowledge obtained on the thick-film TE microgenerators from the n-type Zn₅In₂O₈ and p-type Ca₃Co₄O₉ prepared by the screen printing showed the promising advantages of this technology and the possibilities for further development.

9.2. Pomen za razvoj Slovenije¹⁰

SLO

Napredek pri integraciji prenapetostnih zaščit na osnovi debelopastnih vezij v hibridna vezja bo na področju elektronike vsekakor prepoznan in cenjen. Razvoj oksidnih termoelektričnih (TE) materialov in TE modulov, ki se je začel pred približno 15 leti na Japonskem in se je v zadnjih letih v svetu močno razmahnil, je zelo pomemben, saj TE sistemi predstavljajo edini možni način za izrabo odpadne toplote z direktno pretvorbo v električno energijo, ne glede na velikost vira, brez gibajočih delov in brez nastanka okolju škodljivih stranskih produktov. Glede na to je pomembno, da se je tudi v Sloveniji začel razvoj na tem področju in prispeva z rezultati in pridobljenim znanjem k prizadevanjem v svetu.

Raziskovalne aktivnosti in pridobljeni rezultati na projektu so tesno povezani z razvojnimi ambicijami slovenskih firm (Varsi in Kekon), ki sta partnerici na projektu. Pomembni so tako za njun standardni program, kot tudi prizadevanja za razvoj novih izdelkov in tehnologij. Firma Varsi izdeluje različne vrste varistorjev, ki so rezultat več kot 35-letnega razvojnega sodelovanja z IJS. Rezultati razvoja debelopastnih varistorjev in sposobnost oblikovanja mikrostrukture in tokovno-napetostnih (I-U) karakteristik nizko dopirane varistorske keramike pri bistveno nižjih temperaturah žganja od običajnih, bodo zelo koristni tudi za nadaljnji razvoj masivnih varistorjev na osnovi nizko dopirane varistorske keramike. Firmi sta že sodelujeta pri razvoju nekaterih specifičnih vrst varistorjev, razvoj debelopastnih varistorjev pa je še poglobil njuno sodelovanje pri razvoju novih naprav. Ker firma Kekon izdeluje večplastne »chip« kondenzatorje, bo razvoj debelopastnih varistorjev na osnovi nizko dopirane varistorske keramike odprl nove možnosti za uspešno integracijo kondenzatorjev in varistorjev. Obe firmi

iščeta tudi možnosti za razvoj novih naprav in tehnologij, ki so obetavne za bodoče uporabe, in oksidni TE materiali in TE moduli so vsekakor takšna možnost. Rezultati projekta prispevajo h krepitvi konkurenčnosti domačih proizvajalcev komponent in naprav na svetovnem trgu. Rezultati projekta imajo aplikativno vrednost za razvoj novih izdelkov in tehnologij v firmah Varsi in Kekon. Gre za izdelka z visoko dodano vrednostjo, ki bazirajo na domačem znanju in bodo okrepili položaj obeh proizvajalcev na svetovnem tržišču in prispevali k varnosti delovnih mest. Že sedaj obe firmi izvozita večino svoje proizvodnje na svetovne trge, kjer je konkurenca zelo močna. Projekt predstavlja kontinuiteto sodelovanja med partnerji iz industrije in inštituta in prispeva k nadaljnji izmenjavi znanja, izkušenj in strokovnosti med partnerji, kar je izredno pomembno na področju elektronskih materialov in komponent, novih materialov in sorodnih tehnologij. Rezultati projekta odpirajo tudi možnosti za razvoj povsem novih naprav za uporabo pri izrabi odpadne toplote, kar je lahko zanimivo tudi za druge firme v Sloveniji.

ANG

A breakthrough in the integration of overvoltage protection based on thick-film varistors into hybrid circuits would certainly be highly recognized and appreciated by the electronics community. The development of oxide thermoelectric (TE) materials and TE modules, which started about 15 years ago in Japan and a major enhancement in the world in the recent years, is highly important as it represents the only viable way to harvest waste heat, by converting it directly into electrical energy, irrespective of the source size and without the use of moving parts or the production of environmentally deleterious wastes. Hence, it is important that the research in Slovenia also starts in this field and contributes with knowledge and results to the efforts in the world.

Research activities and the obtained results of the project are closely related to the development programs and ambitions of Slovenian companies (VARSI and KEKON), which are partners in the project. They are important for their standard programs as well as for their future attempt to develop new products and technologies. The company VARSI produces various types of varistors that were developed within 35 years of the collaboration between the company and the institute. The results of the development of the thick-film varistors and the ability to tailor the microstructure and I-U characteristics of low-doped varistor ceramics at a much lower temperature than typically used will also be very beneficial for the further development of bulk varistors based on the low-doped varistor ceramics. Both companies already collaborated on the development of some special types of varistors. The development of thick-film varistors further enhanced their collaboration for the development of new devices. As a company, KEKON produces multilayer "chip" capacitors, the development of thick-film varistors based on low-doped varistor ceramics opens up new possibilities for the successful integration of capacitors and varistors. Both companies are also looking for the development of new devices and technologies, which are very promising for future applications, and the oxide TE materials and TE modules certainly are.

The results of the project greatly contribute to strengthening the competitiveness of domestic producers on the world market of electronic components and devices. The project results have application potential for the development of new products and technologies at the companies VARSI and KEKON. These are all products with a higher added value, which are based on a domestic knowledge and will strengthen the position of both producers on the world market and secure jobs. Already now, both companies export most of their production to the most demanding world markets and the competition in their fields is very tough. The project represents a continuation of the collaboration between partners from industry and the institute and will contribute to a further flow of knowledge, experience and expertise among partners, which is very important in the areas of electronic materials and components, new materials and related technologies. However, the results of the project also opens up potentials for completely new devices and applications in waste-energy harvesting, which could also be of great interest for other companies in Slovenia.

10. Samo za aplikativne projekte in podoktorske projekte iz gospodarstva!

Označite, katerega od navedenih ciljev ste si zastavili pri projektu, katere konkretne rezultate ste dosegli in v kakšni meri so doseženi rezultati uporabljeni

Cilj	
F.01	Pridobitev novih praktičnih znanj, informacij in veščin

	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.02	Pridobitev novih znanstvenih spoznanj	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.03	Večja usposobljenost raziskovalno-razvojnega osebja	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	V celoti ▼
F.04	Dvig tehnološke ravni	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.05	Sposobnost za začetek novega tehnološkega razvoja	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.06	Razvoj novega izdelka	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.07	Izboljšanje obstoječega izdelka	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Delno ▼
F.08	Razvoj in izdelava prototipa	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼
	Uporaba rezultatov	Ni uporabljen ▼
F.09	Razvoj novega tehnološkega procesa oz. tehnologije	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	▼
	Uporaba rezultatov	▼
F.10	Izboljšanje obstoječega tehnološkega procesa oz. tehnologije	
	Zastavljen cilj	☒ DA ☐ NE
	Rezultat	Dosežen ▼

	Uporaba rezultatov	Delno
F.11	Razvoj nove storitve	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.12	Izboljšanje obstoječe storitve	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.13	Razvoj novih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.14	Izboljšanje obstoječih proizvodnih metod in instrumentov oz. proizvodnih procesov	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.15	Razvoj novega informacijskega sistema/podatkovnih baz	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.16	Izboljšanje obstoječega informacijskega sistema/podatkovnih baz	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.17	Prenos obstoječih tehnologij, znanj, metod in postopkov v prakso	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.18	Posredovanje novih znanj neposrednim uporabnikom (seminarji, forumi, konference)	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.19	Znanje, ki vodi k ustanovitvi novega podjetja ("spin off")	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	

F.20	Ustanovitev novega podjetja ("spin off")	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.21	Razvoj novih zdravstvenih/diagnostičnih metod/postopkov	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.22	Izboljšanje obstoječih zdravstvenih/diagnostičnih metod/postopkov	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.23	Razvoj novih sistemskih, normativnih, programskih in metodoloških rešitev	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.24	Izboljšanje obstoječih sistemskih, normativnih, programskih in metodoloških rešitev	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.25	Razvoj novih organizacijskih in upravljavskih rešitev	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.26	Izboljšanje obstoječih organizacijskih in upravljavskih rešitev	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.27	Prispevek k ohranjanju/varovanje naravne in kulturne dediščine	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.28	Priprava/organizacija razstave	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.29	Prispevek k razvoju nacionalne kulturne identitete	

	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.30	Strokovna ocena stanja	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.31	Razvoj standardov	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.32	Mednarodni patent	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.33	Patent v Sloveniji	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.34	Svetovalna dejavnost	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	
F.35	Drugo	
	Zastavljen cilj	☐ DA ☒ NE
	Rezultat	
	Uporaba rezultatov	

Komentar

--

11. Samo za aplikativne projekte in podoktorske projekte iz gospodarstva!
Označite potencialne vplive oziroma učinke vaših rezultatov na navedena področja

	Vpliv	Ni vpliva	Majhen vpliv	Srednji vpliv	Velik vpliv	
G.01	Razvoj visokošolskega izobraževanja					
G.01.01.	Razvoj dodiplomskega izobraževanja	☐	☒	☐	☐	
G.01.02.	Razvoj podiplomskega izobraževanja	☐	☐	☐	☒	
G.01.03.	Drugo:	☐	☐	☐	☐	
G.02	Gospodarski razvoj					

G.02.01.	Razširitev ponudbe novih izdelkov/storitev na trgu					
G.02.02.	Širitev obstoječih trgov					
G.02.03.	Znižanje stroškov proizvodnje					
G.02.04.	Zmanjšanje porabe materialov in energije					
G.02.05.	Razširitev področja dejavnosti					
G.02.06.	Večja konkurenčna sposobnost					
G.02.07.	Večji delež izvoza					
G.02.08.	Povečanje dobička					
G.02.09.	Nova delovna mesta					
G.02.10.	Dvig izobrazbene strukture zaposlenih					
G.02.11.	Nov investicijski zagon					
G.02.12.	Drugo:					
G.03	Tehnološki razvoj					
G.03.01.	Tehnološka razširitev/posodobitev dejavnosti					
G.03.02.	Tehnološko prestrukturiranje dejavnosti					
G.03.03.	Uvajanje novih tehnologij					
G.03.04.	Drugo:					
G.04	Družbeni razvoj					
G.04.01.	Dvig kvalitete življenja					
G.04.02.	Izboljšanje vodenja in upravljanja					
G.04.03.	Izboljšanje delovanja administracije in javne uprave					
G.04.04.	Razvoj socialnih dejavnosti					
G.04.05.	Razvoj civilne družbe					
G.04.06.	Drugo:					
G.05.	Ohranjanje in razvoj nacionalne naravne in kulturne dediščine in identitete					
G.06.	Varovanje okolja in trajnostni razvoj					
G.07	Razvoj družbene infrastrukture					
G.07.01.	Informacijsko-komunikacijska infrastruktura					
G.07.02.	Prometna infrastruktura					
G.07.03.	Energetska infrastruktura					
G.07.04.	Drugo:					
G.08.	Varovanje zdravja in razvoj zdravstvenega varstva					
G.09.	Drugo:					

Komentar

--

12.Pomen raziskovanja za sofinancerje¹¹

	Sofinancer		
1.	Naziv	VARSI d.o.o.	
	Naslov	Stegne 35, 1521 Ljubljana	
	Vrednost sofinanciranja za celotno obdobje trajanja projekta je znašala:	61.788	EUR
	Odstotek od utemeljenih stroškov projekta:	17	%
	Najpomembnejši rezultati raziskovanja za sofinancerja		Šifra
	1.	Priprava varistorske keramike dopirane z MoO ₃ ali WO ₃ , z dobrimi I-U karakteristikami, sintrane pri temperaturah pod 1000oC, za izdelavo visoko napetostnih varistorjev in nižjo porabo energije.	F.10
	2.	Izdelava paste za sitotisk z visokim 70% deležem polnila (varistorski prah, termoelektrik, ...) za izdelavo tiskanih struktur.	F.06
	3.	Vpliv dopiranja z In ₂ O ₃ in drugimi dopanti ter načina sintranja (konvencionalno, sintranje s pulznim električnim tokom - PECS, mikrovalovno) na mikrostrukturo in električne lastnosti ZnO keramike.	F.02
	4.	Izdelava debeloplastnih termoelektričnih (TE) modulo s sitotiskom na osnovi ZnO-In ₂ O ₃ keramike tipa n in Ca ₃ Co ₄ O ₉ keramike tipa p.	F.08
	5.	Meritve električnih lastnosti in termične prevodnosti varistorske keramike pri temperaturah do nekaj 100oC za razvoj različnih tipov energijskih varistorjev.	F.01
	Komentar	Za razvoj in izdelavo različnih tipov varistorjev je eden od osnovnih elementov v procesu sintranja varistorske keramike obvladovanje razvoja mikrostrukture. Razumevanje rasti zrn pod vplivom inverznih mej pojasnjuje dejanski mehanizem, ki kontrolira razvoj mikrostrukture v varistorski keramiki, kjer sta standardna dopanta za kontrolo rasti zrn ZnO bodisi Sb₂O₃ ali pa TiO₂. Pojasni tako nastanek fino zrnate varistorske keramike dopirane s Sb₂O₃ in tudi grobo zrnate. Medtem ko s klasičnim razumevanjem ne moremo pojasniti nastanka grobo zrnate mikrostrukture pri dodatku TiO₂, jo pojasnimo z mehanizmom rasti zrn pod vplivom inverznih mej. To predstavlja povsem nov koncepte razvoja sestav varistorske keramike in njeno izdelavo z bistveno nižjimi dodatki varistorskih dopantov k ZnO od sedanjih. TiO₂ povzroči nastanek inverznih mej le v nekaterih zrnih, ki pretirano zrastejo in dobimo nehomogeno mikrostrukturo. Pri izdelavi nizko napetostne varistorske keramike dopirane s TiO₂ je zato ponovljivost izdelave in s tem ponovljivost tokovno-napetostnih karakteristik velik problem. Raziskave so pokazale, da s ustreznim režimom žganja lahko bistveno povečamo delež zrn, v katerih pride do nastanka inverznih mej s TiO₂. To povzroči razvoj homogene grobo zrnate mikrostrukture ZnO keramike, kar odpira nove možnosti za razvoj nizko napetostne varistorske keramike s prebojnimi napetostmi pod 50V/mm. Standardno varistorsko keramiko sintramo pri temperaturah okoli 1200oC. Sestavo in režim žganja smo optimizirali, da smo že pri	

	temperaturah med 800 in 950oC dosegli razvoj mikrostrukture in odlične tokovno-napetostne karakteristike varistorske keramike s prebojnimi napetostmi med 300 in 700V/mm. Rezultati odpirajo možnost izdelave visoko napetostne varistorske keramike ob nižji porabi energije. Dodatek dopantov kot sta MoO₃ in WO₃ vpliva na naravo faze Bi₂O₃ na mejah med zrni in pri optimalni količini izboljša tokovno-napetostne (I-U) karakteristike varistorske keramike žgane pri 950oC, kar prav tako omogoča izdelavo visoko napetostne varistorske keramike ob nižji porabi energije. Za ustrezne lastnosti varistorske keramike pri visokih tokovih je potrebna ustrezna dopiranost zrn ZnO, da imajo visoko električno prevodnost. Dopanti kot so In, Al, Ag in drugi v majhnih količinah tako lahko močno izboljšajo stabilnost varistorjev pri visokih tokovih (energijah), zaradi tega je razumevanje njihovega vpliva zelo pomembno za razvoj energijskih varistorjev. Poznavanje vpliva različnih metod sintranja, ki pospešijo proces priprave varistorske keramike in bistveno zmanjšajo porabo energije, je za proizvajalce keramike zelo aktualno. Za izdelavo varistorske keramike je zlasti zanimiva možnost mikrovalovnega sintranja. Z-meter, ki omogoča sočasne meritve električne in termične prevodnosti do 650oC, je zelo aktualen tudi v primeru varistorske keramike za analizo teh lastnosti do nekaj 100oC in sicer pri razvoju energijskih varistorjev za različne aplikacije.		
	Ocena	Raziskovalno razvojne aktivnosti v okviru projekta so bile opravljene v skladu s programom in našimi pričakovanji. Rezultati projekta in nova spoznanja podpirajo naše razvojne usmeritve in prispevajo k našim aktivnostim na razvoju novih tipov varistorjev ali izboljšanju obstoječega programa, zlasti glede optimizacije sestave in režima žganja. Zelo pomembni so rezultati, ki nam kažejo na možnosti znižanja porabe surovin in energije, zaradi zniževanja proizvodnih stroškov. Pomembni so tudi nova znanstvena spoznanja in rezultati, ki nam dolgoročno odpirajo možnosti za razvoja novih tehnologij in izdelkov za nova področja uporabe ZnO keramike. Soglašamo z zaključnim poročilom o delu na projektu in dobljenih rezultatih.	
2.	Naziv	KEKON d.o.o.	
	Naslov	Grajski trg 15, 8360 Žužemberk	
	Vrednost sofinanciranja za celotno obdobje trajanja projekta je znašala:	30.560	EUR
	Odstotek od utemeljenih stroškov projekta:	8	%
	Najpomembnejši rezultati raziskovanja za sofinancerja		Šifra
	1.	Prahovi ZnO z različno morfologijo delcev (ploščice, paličice), ki se lahko uporabijo kot kali v postopku izdelave teksturirane ZnO in varistorske keramike z nalivanjem.	F.10
	2.	Vpliv dopiranja z In ₂ O ₃ in drugimi dopanti ter načina sintranja (konvencionalno, sintranje s pulznim električnim tokom - PECS, mikrovalovno) na mikrostrukturo in električne lastnosti ZnO keramike.	F.02
	3.	Izdelava paste za sitotisk z visokim 70% deležem polnila (varistorski prah, termoelektrik, ...) za izdelavo tiskanih struktur.	F.06
	4.	Izdelava debeloplastnih termoelektričnih (TE) modulo s sito tiskom na osnovi ZnO-In ₂ O ₃ keramike	F.08

		tipa n in Ca ₃ Co ₄ O ₉ keramike tipa p.	
	5.	Meritve električnih lastnosti in termične prevodnosti varistorske keramike pri temperaturah do nekaj 100oC na Z-metru za razvoj različnih tipov energijskih varistorjev.	F.01
	Komentar	Rezultati so pomembni za tehnologijo izdelave večplastnih varistorjev z nalivanjem. Nižja temperatura sintranja je pomembna zaradi zmanjšanja odparevanja Bi ₂ O ₃ in možnosti uporabe cenejših srebrovih elektrod namesto dražjih, ki vsebujejo platino in paladij. Nižja temperatura sintranja prispeva tudi k nižji porabi energije. Za izdelavo različnih vrst keramike v bistveno krajšem času in ob nižji porabi energije je zlasti aktualno tudi poznavanje mikrovalovnega sintranja. Možnost izdelave visoko teksturirane varistorske keramike lahko bistveno izboljša lastnosti večplastnih varistorjev zaradi večje mikrostrukturne homogenosti, ki preprečuje možne kratke stike v posameznih plasteh in zagotavlja v celotnem volumnu enakost tokovno-napetostnih karakteristik, brez lokalizacije toka, ki pospeši staranje. Tehnologija nalivanja je izredno primerna za izdelavo teksturirane keramike s tako imenovano metodo rasti pod vplivom kali (»templated grain growth«); anizotropnih kali (zrna v obliki ploščic ali paličic), ki jih lahko izdelamo s hidrotermalno sintezo, se med nalivanjem zaradi notranjih strižnih sil v suspenziji usmerijo v smeri nalivanja, v procesu sintranja pretirano in anizotropno rastejo na račun normalnih zrn, kar privede do visoko teksturirane keramike. Tudi pri pripravi teksturirane keramike ima lahko mikrovalovno sintranje, pri katerem so difuzijski procesi zaradi interakcije materiala z mikrovalovi močno pospešeni, številne prednosti pred klasičnim. Zelo aktualna so tudi spoznanja o pripravi različnih debeloplastnih struktur s sitotiskom in možnosti za električno in termično karakterizacijo vzorcev do nekaj 100oC.	
	Ocena	Nova znanstvena spoznanja in rezultati projekta podpirajo naše razvojne usmeritve in so za nas aktualni, ker odpirajo možnosti za razvoj novih izdelkov v prihodnje. Delo in rezultati na projektu so v skladu s programom in pričakovanji, tako da se strinjamo z zaključnim poročilom o delu in rezultatih projekta.	

13. Izjemni dosežek v letu 2014¹²

13.1. Izjemni znanstveni dosežek

13.2. Izjemni družbeno-ekonomski dosežek

C. IZJAVE

Podpisani izjavljam/o, da:

- so vsi podatki, ki jih navajamo v poročilu, resnični in točni
- se strinjamo z obdelavo podatkov v skladu z zakonodajo o varstvu osebnih podatkov za potrebe ocenjevanja ter obdelavo teh podatkov za evidence ARRS
- so vsi podatki v obrazcu v elektronski obliki identični podatkom v obrazcu v pisni obliki
- so z vsebino zaključnega poročila seznanjeni in se strinjajo vsi soizvajalci projekta

Podpisi:

*zastopnik oz. pooblaščen oseba
raziskovalne organizacije:*

in

vodja raziskovalnega projekta:

Institut "Jožef Stefan"

Slavko Bernik

ŽIG

Kraj in datum:

Ljubljana

10.3.2015

Oznaka poročila: ARRS-RPROJ-ZP-2015/15

¹ Napišite povzetek raziskovalnega projekta (največ 3.000 znakov v slovenskem in angleškem jeziku) [Nazaj](#)

² Napišite kratko vsebinsko poročilo, kjer boste predstavili raziskovalno hipotezo in opis raziskovanja. Navedite ključne ugotovitve, znanstvena spoznanja, rezultate in učinke raziskovalnega projekta in njihovo uporabo ter sodelovanje s tujimi partnerji. Največ 12.000 znakov vključno s presledki (približno dve strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

³ Realizacija raziskovalne hipoteze. Največ 3.000 znakov vključno s presledki (približno pol strani, velikost pisave 11) [Nazaj](#)

⁴ V primeru bistvenih odstopanj in sprememb od predvidenega programa raziskovalnega projekta, kot je bil zapisan v predlogu raziskovalnega projekta oziroma v primeru sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave projektne skupine v zadnjem letu izvajanja projekta, napišite obrazložitev. V primeru, da sprememb ni bilo, to navedite. Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

⁵ Navedite znanstvene dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta. Raziskovalni dosežek iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A" ali A'. [Nazaj](#)

⁶ Navedite družbeno-ekonomske dosežke, ki so nastali v okviru tega projekta. Družbeno-ekonomski rezultat iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A" ali A'.

Družbeno-ekonomski dosežek je po svoji strukturi drugačen kot znanstveni dosežek. Povzetek znanstvenega dosežka je praviloma povzetek bibliografske enote (članka, knjige), v kateri je dosežek objavljen.

Povzetek družbeno-ekonomskega dosežka praviloma ni povzetek bibliografske enote, ki ta dosežek dokumentira, ker je dosežek sklop več rezultatov raziskovanja, ki je lahko dokumentiran v različnih bibliografskih enotah. COBISS ID zato ni enoznačen, izjemoma pa ga lahko tudi ni (npr. prehod mlajših sodelavcev v gospodarstvo na pomembnih raziskovalnih nalogah, ali ustanovitev podjetja kot rezultat projekta ... - v obeh primerih ni COBISS ID). [Nazaj](#)

⁷ Navedite rezultate raziskovalnega projekta iz obdobja izvajanja projekta (do oddaje zaključnega poročila) v primeru, da katerega od rezultatov ni mogoče navesti v točkah 6 in 7 (npr. ni voden v sistemu COBISS). Največ 2.000 znakov, vključno s presledki. [Nazaj](#)

⁸ Pomen raziskovalnih rezultatov za razvoj znanosti in za razvoj Slovenije bo objavljen na spletni strani: <http://sicris.izum.si/> za posamezen projekt, ki je predmet poročanja [Nazaj](#)

⁹ Največ 4.000 znakov, vključno s presledki [Nazaj](#)

¹⁰ Največ 4.000 znakov, vključno s presledki [Nazaj](#)

¹¹ Rubrike izpolnite / prepišite skladno z obrazcem "izjava sofinancerja" <http://www.rrs.gov.si/sl/progproj/rproj/gradivo/>, ki ga mora izpolniti sofinancer. Podpisan obrazec "Izjava sofinancerja" pridobi in hrani nosilna raziskovalna organizacija – izvajalka projekta. [Nazaj](#)

¹² Navedite en izjemni znanstveni dosežek in/ali en izjemni družbeno-ekonomski dosežek raziskovalnega projekta v letu 2014 (največ 1000 znakov, vključno s presledki). Za dosežek pripravite diapozitiv, ki vsebuje sliko ali drugo slikovno gradivo v zvezi z izjemnim dosežkom (velikost pisave najmanj 16, približno pol strani) in opis izjemnega dosežka (velikost pisave 12, približno pol strani). Diapozitiv/-a priložite kot priponko/-i k temu poročilu. Vzorec diapozitiva je objavljen na spletni strani ARRS <http://www.rrs.gov.si/sl/gradivo/>, predstavitev dosežkov za pretekla leta pa so objavljena na spletni strani <http://www.rrs.gov.si/sl/analize/dosez/>. [Nazaj](#)

Obrazec: ARRS-RPROJ-ZP/2015 v1.00a
F5-B9-12-1B-82-2C-82-23-CA-96-D0-C0-C1-AA-4B-92-0C-4A-F0-D7