



## بررسی قطبیقی وریستور نسل جدید بر پایه اکسید قلع با وریستور بر پایه اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین

محمد علی بهره‌ور<sup>۱</sup>، محمد مالکی شهرکی<sup>۱</sup>، سید محمد صادق میرغفوریان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشگاه مواد و انرژی، <sup>۲</sup>شرکت تجهیزات برق پارس

mabahrevar@gmail.com

**چکیده:** در این تحقیق برای اولین بار، افزودن اکسید مس به سیستم وریستور اکسید قلع دوپ شده با کجالت، کروم و نئوبیوم برای کاربرد ولتاژ پایین بررسی و با وریستور تجاری بر پایه اکسید روی مقایسه شد. الگوی پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی در وریستور اکسید قلع نشان داد که وریستور اکسید قلع تک فاز است و اندازه دانه متوسط در آن ۱۰ میکرومتر است در حالیکه وریستور اکسید روی چند فازی بوده و شامل اکسید روی، تیتانات روی و فلز غنی از بیسموت است و اندازه دانه متوسط آن ۱۴ میکرومتر است. ولتاژ شکست، خریب غیرخطی و جریان نشتی وریستور اکسید قلع به ترتیب برابر با ۰/۹ کیلو ولت بر سانتی متر، ۳۵ و ۷ میکرو آمپر است که نسبت به خریب غیرخطی ۲۴ و جریان نشتی ۳۰ میکرو آمپر در وریستور اکسید روی برای کاربرد ولتاژ پایین برتر است. مطالعه تطبیقی پدیده تباہی در این دو وریستور بیانگر عدم تباہی در وریستور اکسید قلع می‌باشد.

**کلید واژه:** وریستور، اکسید قلع، اکسید روی، ولتاژ شکست پایین، خریب غیرخطی، تباہی.

### ۱- مقدمه

وریستورها یا مواد غیراهمی بعنوان محافظه در کنترل جریان ناگهانی در ولتاژهای پایین در مدارات الکترونیک و در ولتاژهای بالا در مدارات توزیع و پست انتقال قدرت استفاده می‌شوند [۱، ۲]. فیزیک رفتار وریستور ناشی از تشکیل سدهای شاتکی دوگانه در مرزدانه است. با توجه به خاصیت وابسته به مرزدانه در وریستورها، تعداد مرزدانه فعال را در کاربردهای ولتاژ بالا، افزایش می‌دهند در حالی که در وریستورهای برای کاربرد با ولتاژ پایین، تعداد مرزدانه فعال را کاهش می‌دهند [۳]. در وریستورهای با ولتاژ شکست بالای اکسید روی، حضور اکسید بیسموت نقش تعیین کننده‌ای در خواص غیرخطی دارد و از سایر اکسیدها به منظور بهبود ریزساختار و خواص الکتریکی استفاده می‌شود. از اکسید تیتانیوم برای تسريع رشد دانه در وریستور اکسید روی به منظور کاربرد در ولتاژ پایین استفاده می‌کنند [۴]. وریستورهای اکسید روی در هر دو کاربرد ولتاژ بالا و پایین به صورت تجاری در آمده‌اند و هم اکنون نیز تحقیقات بر روی بهبود خواص آنها ادامه دارد. یکی از بزرگترین مشکلات وریستورهای اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین، مقاومت پایین آنها به تباہی الکتریکی<sup>۱</sup> یا همان اضمحلال خواص الکتریکی در برابر شرایط کاری و محیطی با گذشت زمان است [۵].

<sup>۱</sup> Degradation

اخيراً وريستورهای بر پایه اكسيد قلع عليرغم دمای زيترينگ بالاتر و ضريب غيرخطی پايین تر بدليل ريزساختار ساده، هدایت حرارتی بالاتر، ولتاژ شکست بالاتر و مقاوم بودن به تباہی خواص الکتریکی در کاربردهای ولتاژ بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند<sup>[۶]</sup>. سیستم دوب پ شده با اکسید کبالت، اکسید نویبیوم و اکسید کروم معروف‌ترین وريستور بر پایه اکسید قلع است که پس از پخت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ضريب غيرخطی در حدود ۴۰ و ولتاژ شکست  $3/8 \text{ kV/cm}$  است<sup>[۷-۸]</sup>. تحقيقات به منظور بهبود خواص الکتریکی و خواص صنعتی در وريستور اکسید قلع در کاربردهای ولتاژ بالا ادامه دارد<sup>[۹]</sup>.

با توجه به ويژگی‌های منحصر به فرد وريستور اکسید قلع به نظر می‌رسد که مشابه وريستور اکسید روی از روش‌های افزایش دمای زيترينگ، دانه‌گذاري<sup>۱</sup> و استفاده از دوپانتهاي که رشد دانه را افزایش می‌دهند می‌توان برای کاهش ولتاژ شکست وريستور اکسید قلع به منظور کاربرد در ولتاژ پايین استفاده کرد<sup>[۳]</sup>. گزارش شده است افزایش دمای زيترينگ در وريستورهای اکسید قلع عموماً همراه با کاهش ضريب غيرخطی بوده است در عین حال روش دانه‌گذاري تاثير چندانی بر ولتاژ شکست نداشته است هر چند که ولتاژ شکست پايین در حدود  $5/0 \text{ kV/cm}$  گزارش شده است<sup>[۱۰]</sup>. افزون دوپانتها سبب افزایش ولتاژ شکست در وريستور اکسید قلع می‌شود<sup>[۱۱]</sup>. در ميان دوپانتها، افزون اکسید مس بجای اکسید کبالت می‌تواند سبب افزایش دانسيته و خواص غيرخطی شود<sup>[۱۲]</sup>. افزون اکسید مس به سیستم وريستور اکسید قلع دوب پ شده با اکسید کبالت و نویبیوم و سینترینگ در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد سبب کاهش ولتاژ شکست تا  $2/6 \text{ kV/cm}$  می‌شود اما ضريب غيرخطی تعیير چندانی ندارد و در حدود ۱۲ می‌باشد که ضريب غيرخطی مقدار پايینی است<sup>[۱۳]</sup>. با توجه به تاثير مطلوب اکسید مس در سیستم وريستور اکسید قلع دوب پ شده با کبالت و نویبیوم که سبب کاهش ولتاژ شکست شده است و تاثير چندانی بر ضريب غيرخطی نداشته است، اکسید مس می‌تواند کاندیدای مناسبی برای کاهش ولتاژ شکست سیستم معروف اکسید قلع دوب پ شده با اکسیدهای کبالت، کروم و نویبیوم و در عین حال داشتن ضريب غيرخطی مناسب باشد.

هدف از اين تحقيق، افزون اکسید مس به سیستم معروف اکسید قلع دوب پ شده با اکسیدهای کبالت، کروم و نویبیوم بمنظور ساخت وريستور با ولتاژ شکست پايین و در عین حال ضريب غيرخطی مناسب است. همچنین برای اولين بار، پديده تباہی در وريستور اکسید قلع با وريستور اکسید روی در کاربرد ولتاژ شکست پايین مقایسه شد.

## ۲- فعالیت تجربی

ترکيب اوليه وريستور اکسید قلع به صورت درصد مولی شامل ۹۹/۰٪ اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ )، ۰/۳۳٪ اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )، ۰/۵٪ اکسید مس ( $\text{CuO}$ )، ۰/۰۵٪ اکسید نویبیوم ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) و ۰/۰۵٪ اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) می‌باشد. ترکيب اوليه وريستور اکسید روی حاوي اکسید روی (ZnO)، ۱٪ اکسید بیسموت (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ۱۱٪ اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)، ۰/۵٪ اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )، ۰/۵٪ اکسید منگنز (MnO) و ۰/۵٪ اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) می‌باشد. مواد اوليه پس از مخلوط شدن، به مدت ۲ ساعت در آسياب پرانرژي (SPEX) در محیط آب آسياب شدند. دوغاب حاصل پس از خشک شدن و افزون محلول ۲٪ وزني محلول پلی ونيل الكل (PVA) از الک با مش ۴۰ عبور داده و گرانوله شد. از فشار پرس ۲۰۰ Mpa برای شکل‌دهی قرص‌های به قطر ۲cm و ضخامت ۱/۵mm استفاده شد.

<sup>۱</sup> Addition of Seeds

قرص‌های خام وریستور اکسید قلع به منظور چگالش و ایجاد خواص الکتریکی، در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت حرارت دهی شدند در حالیکه قرص خام وریستور اکسید روی در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت حرارت دهی شد. آنالیز فازی اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه (Philips-Pw3710) انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) مدل Tescan استفاده شد. الکتروودگذاری با استفاده از خمیر نقره و حرارت دهی آن در  $600^{\circ}\text{C}$  انجام شد. پس از آن سیم‌های مسی به الکتروودها لحیم شد. منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی با استفاده از مولتی‌متر Keithley2430 رسم شد. ولتاژ اعمالی در ۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بعنوان ولتاژ شکست ( $E_b$ ) اندازه‌گیری شد و ضریب غیرخطی ( $\alpha$ ) از لگاریتم نسبت ولتاژ در جریان ۱ میلی آمپر به ولتاژ در ۱۰ میلی آمپر طبق رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\alpha = -\frac{1}{\log \left( \frac{\frac{E_{10mA}}{\text{cm}^2}}{\frac{E_{1mA}}{\text{cm}^2}} \right)} \quad (1)$$

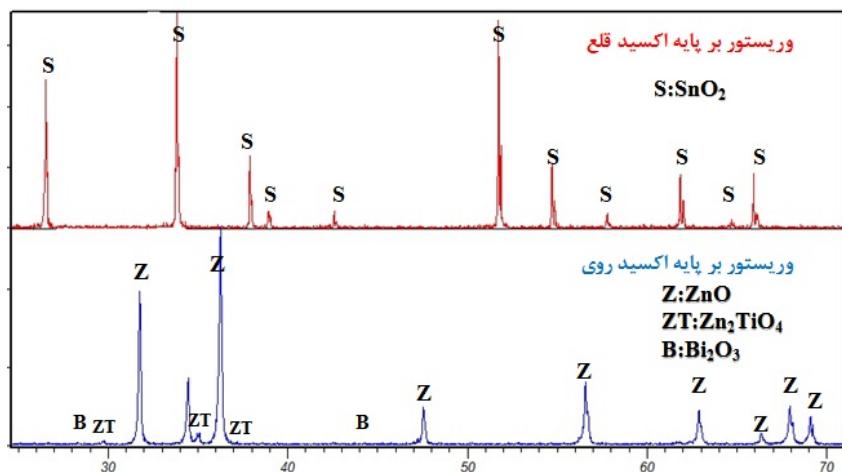
جریان نشتی، معادل جریان عبوری از قرص‌ها در میدان الکتریکی اعمالی  $E_b/8$  اندازه‌گیری شد. بمنظور بررسی پدیده تباہی الکتریکی در وریستورها، عملیات پیرسازی الکتریکی انجام شد. میدان الکتریکی  $E_b/8$  به قرص‌ها در دماهای  $75, 150$  و  $300^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ ساعت اعمال شد و تغییرات جریان نشتی با زمان ثبت شد و پس از پیرسازی الکتریکی، مجدداً منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی رسم شد.

### ۳- نتایج و بحث

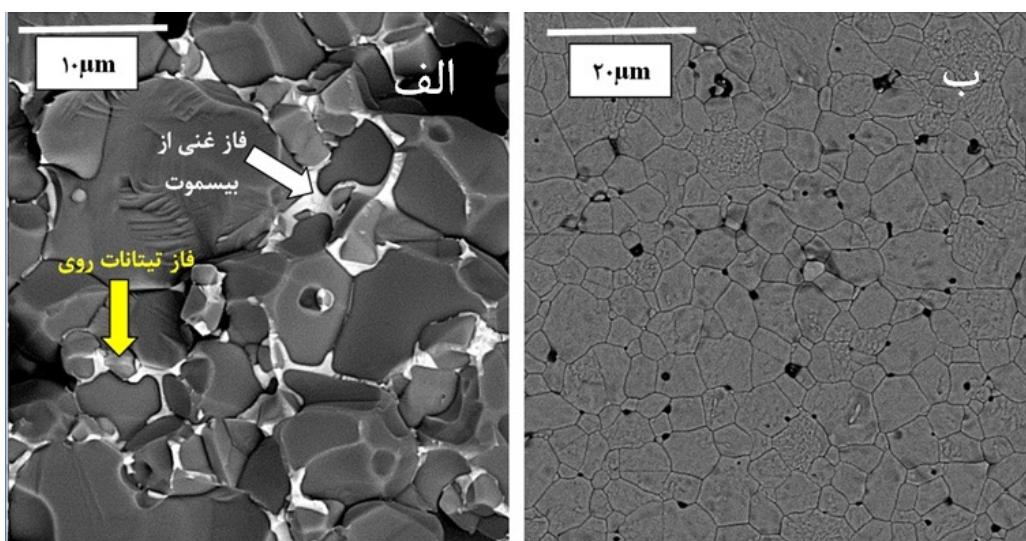
در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از دو قرص وریستور اکسید قلع و اکسید روی ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود در وریستور اکسید قلع فقط فاز اکسید قلع در محدوده دقت XRD قابل شناسایی است. در حالی که در وریستور اکسید روی فازهای اکسید روی، تیتانات روی ( $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ) و مقادیر جزئی فاز مذاب غنی از بیسموت قابل شناسایی است. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) از دو قرص وریستور اکسید روی و اکسید قلع ارائه شده است. در شکل ۲ الف دیده می‌شود که ریزساختار چند فازی اکسید روی، فاز غنی از بیسموت و تیتانات روی بوده است. متوسط اندازه دانه اکسید روی،  $14\text{ }\mu\text{m}$  است. شکل ۲ نمایشگر ریزساختار وریستور بر پایه اکسید قلع شامل دانه‌های اکسید قلع با متوسط اندازه دانه  $10\text{ }\mu\text{m}$  است در حالی گزارش شده برای وریستور بدون اکسید مس در سیستم وریستور اکسید قلع دوب پ شده با کبالت، کروم و نویبیوم در حدود ۶ میکرون است[۱۴].

در وریستور اکسید قلع، اکسید کبالت نقش افزایش دهنده چگالی را دارد و قابلیت حل شدن تا ۲ درصد مولی در ریزساختار را دارد. اکسید کروم و نویبیوم نیز بخاطر مقادیر کم استفاده شده آنها در محدوده پایین‌تر از حد حلالیت دارند. گزارش شده است که اکسید مس دو ظرفیتی ( $\text{CuO}$ )، حلالیتی در اکسید قلع ندارد و در دماهای بالاتر از  $1122$  درجه سانتی‌گراد به اکسید مس یک ظرفیتی ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) تبدیل شده که نقطه ذوب آن  $1236$  درجه سانتی‌گراد است. ایجاد فاز مذاب در دمای سیتر، سبب تسريع رشد

دانه در وریستور اکسید قلع دوپ شده با مس می‌شود. حضور فاز مذاب به صورت لایه نانومتری در مرزدانه اکسید قلع در بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشاهده شده است[۱۵].



شکل ۱- الگوی XRD از قرص وریستور اکسید روی و وریستور اکسید قلع

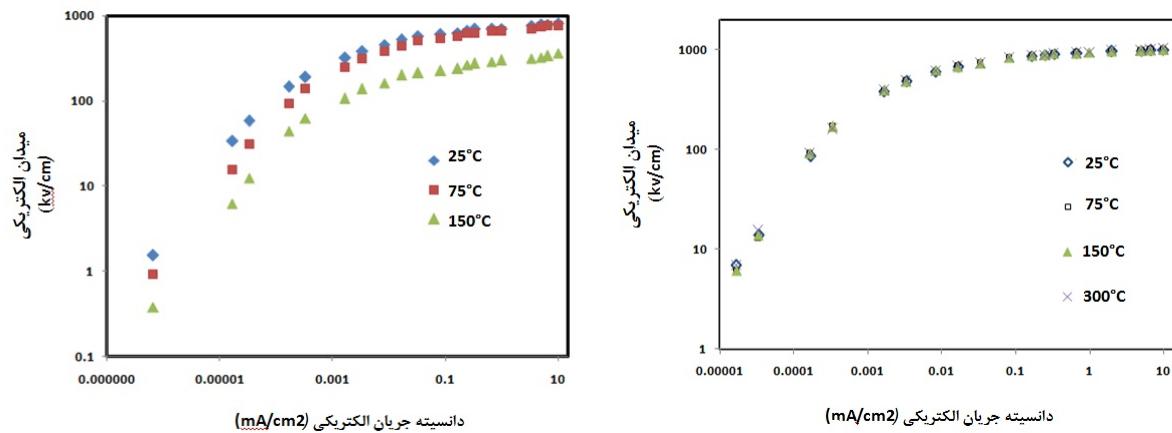


شکل ۲- تصاویر SEM از قرص (الف) وریستور اکسید روی (ب) وریستور اکسید قلع

در وریستور اکسید روی، فاز تیتانات بیسموت در دماهای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بدليل واکنش اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت تشکیل می‌شود و این فاز در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با اکسید روی واکنش داده و تبدیل به فاز تیتانات روی و فاز مذاب غنی از بیسموت می‌شود. فاز غنی از بیسموت شامل یون‌های کروم، کبالت و تیتانیوم است که یون‌های تیتانیوم سبب تسريع در مکانیزم انحلال و رسوب روی در مجاورت فاز مذاب شده و رشد دانه اکسید روی تسريع می‌شود. ذرات فاز ثانویه تیتانات روی مانع از رشد دانه افراطی اکسید روی می‌باشد[۱۶].

در شکل ۳، منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی در دمای محیط بدون عملیات پیرسازی و پس از عملیات پیرسازی در دماهای ۷۵، ۱۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای وریستور اکسید قلع و اکسید روی ارائه شده است. پارامترهای

خواص الکتریکی مشتق شده از این منحنی ها در جدول ۱ برای وریستور بدون عملیات پیرسازی و عملیات پیرسازی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد ارائه شده است.



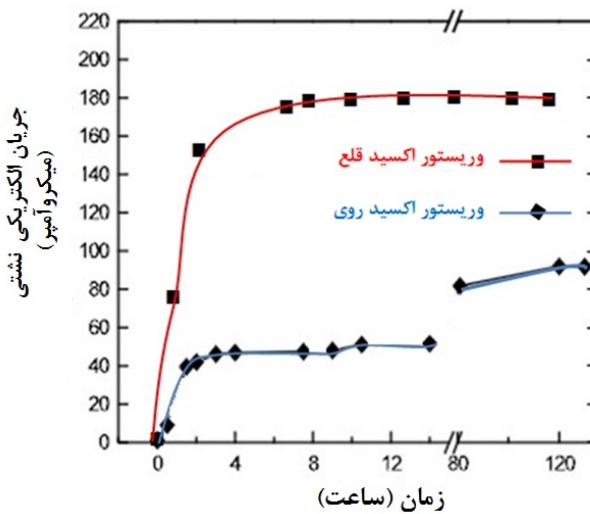
شکل ۳- منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی در قرص بدون عملیات پیر سازی شده و عملیات پیرسازی شده در دماهای مختلف (الف) وریستور اکسید روی (ب) وریستور اکسید قلع

جدول ۱- پارامترهای خواص الکتریکی قبل و بعد از عملیات پیرسازی الکتریکی در وریستور اکسید روی و وریستور اکسید قلع

نمونه	بدون پیرسازی الکتریکی در دمای ۲۵°C			پیرسازی الکتریکی در دمای ۱۷۵°C		
	ولتاژ شکست (kV/cm)	جریان نشتی (μ A)	ضریب غیرخطی	ولتاژ شکست (kV/cm)	جریان نشتی (μ A)	ضریب غیرخطی
وریستور بر پایه اکسید روی	۰/۷	۲۰	۳۰	۰/۳	۱۲	۱۵۰
وریستور بر پایه اکسید قلع	۰/۹	۳۵	۷	۰/۹	۳۳	۸

همانطور که دیده می شود در حالت بدون عملیات پیرسازی، ولتاژ شکست در نمونه وریستور اکسید قلع در حدود ۰/۹kV/cm است که با مقدار ولتاژ شکست وریستور اکسید روی که در حدود ۰/۷kV/cm است کاملاً قابل رقابت است. جالب اینجاست که ضریب غیرخطی وریستور بر پایه اکسید قلع در حدود ۳۵ است که برتری قابل ملاحظه ای به ضریب غیرخطی وریستور اکسید روی دارد در عین حال جریان نشتی وریستور اکسید قلع به مراتب پایین تر از وریستور اکسید روی است. بنابراین برای اولین بار، وریستور اکسید قلع با کاربرد ولتاژ شکست پایین ساخته شده است که قابل رقابت با وریستور اکسید روی است. رشد دانه ناشی از افزودن اکسید مس سبب شده است که وریستور بر پایه اکسید قلع دارای کاربرد در ولتاژ پایین شود. ضریب غیرخطی بالاتر و جریان نشتی پایین تر وریستور اکسید قلع نسبت وریستور اکسید روی را می توان ناشی از ساختار تکفاز، توزیع اندازه دانه یکنواخت و عدم تبخیر مواد آن دانست. زیرا در وریستور اکسید روی، چند فاز بودن و عدم توزیع یکنواخت و اتلاف فاز غنی از بیسیمومت سبب می شود که تعداد مرزدانه های فعال کاهش یابد و خواص الکتریکی ضعیفتری از خود ارائه دهد[۵]. ولتاژ شکست بالاتر وریستور اکسید قلع نسبت به اکسید روی را می توان ناشی از اندازه دانه کوچکتر و ولتاژ بر مرزدانه بیشتر در وریستور اکسید قلع دانست[۶].

در شکل ۴، تغییرات جریان الکتریکی بر حسب زمان در میدان  $E_b = 80$  اعمالی و دمای پیرسازی  $150^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود در وریستور اکسید روی، افزایش جریان الکتریکی در ابتدا شدید و سپس این تغییرات آهسته می‌شود بطوریکه جریان نشتی بتدریج از  $40 \mu\text{A}$  به  $80 \mu\text{A}$  افزایش می‌یابد. در وریستور اکسید قلع در ابتدا افزایش شدید در جریان نشتی ایجاد می‌شود بطوریکه تا  $150 \mu\text{A}$  افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند و بنظر می‌رسد که در پیرسازی جریان نشتی در وریستور اکسید قلع افزایش شدیدتری داشته است.



شکل ۴- تغییرات جریان الکتریکی نشتی بر حسب زمان در عملیات پیرسازی الکتریکی در دمای  $150^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد برای قرص‌های وریستور اکسید روی و وریستور اکسید قلع

از ارزیابی خواص وریستور اکسید قلع پس از عملیات پیرسازی حرارتی در دمای مختلف در شکل ۳ ب دیده می‌شود که منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی در وریستور اکسید قلع علی‌رغم تغییرات شدید جریان نشتی (شکل ۴) در حین عملیات پیرسازی هیچگونه تغییری نداشته است.

منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی وریستور اکسید روی، از طرف دیگر، علی‌رغم تغییرات کمتر جریان نشتی در حین عملیات پیرسازی (شکل ۴)، دچار تغییرات شدیدی شده است. بطوریکه پس از پیرسازی در دمای  $150^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد (جدول ۱)، ضریب غیرخطی از  $20$  به  $12$ ، ولتاژ شکست نیز از  $7/0.0^\circ\text{C}$  به  $30^\circ\text{C}$  و جریان نشتی از  $30 \mu\text{A}$  تغییر کرده است. بنابراین می‌توان گفت وریستور اکسید قلع در کاربرد ولتاژ شکست پایین نیز از پایداری خوبی نسبت به تباہی الکتریکی برخوردار است در حالی که وریستور اکسید روی از این ویژگی برخوردار نیست.

دلیل افزایش شدید جریان نشتی در حین پیرسازی در وریستور اکسید قلع نسبت وریستور اکسید روی را می‌توان به منفی بودن ضریب دمایی مقاومت الکتریکی (NTCR) نسبت داد یعنی با افزایش دما مقاومت کاهش می‌یابد که سبب می‌شود جریان نشتی افزایش یابد [۱۷]. در حالی که در وریستور اکسید روی ضریب دمایی مقاومت الکتریکی، مثبت بوده و افزایش جریان نشتی ناشی از مهاجرت تدریجی یون‌های روی به مرزدانه و کاهش ارتفاع سد شاتکی در آن است. این پدیده برگشت ناپذیر بوده و بنابراین خواص الکتریکی در منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی کاهش یافته است [۱۸].

علت عدم مشاهده تباہی خواص الکتریکی در وریستور اکسید قلع پس از عملیات پیرسازی پایداری ساختار عیوب آن می‌باشد زیرا در دماهای پیرسازی، هیچ یونی به مرزدانه نفوذ نمی‌کند که سبب شود ارتفاع سد شاتکی کاوش یابد زیرا گزارش شده است که دماهای نفوذ یون‌ها در وریستور اکسید قلع بسیار بالاست [۱۸]. بنابراین پس از عملیات پیرسازی و اندازه‌گیری خواص الکتریکی در دمای محیط، مقاومت وریستور اکسید قلع به حالت اولیه برگشته است در نتیجه خواص الکتریکی بدون تغییر می‌ماند. پس می‌توان گفت یکی دیگر از برترهای دیگر وریستور اکسید قلع به اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین، مقاومت به تباہی وریستور اکسید قلع است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

برای اولین بار، وریستور اکسید قلع با ولتاژ شکست پایین  $9\text{kV}/\text{cm}$  و ضریب غیرخطی ۳۵ با جریان نشتی  $7\text{ }\mu\text{A}$  با افزودن اکسید مس ساخته شد. در حالی که وریستور اکسید روی دارای ضریب غیرخطی ۲۰ و جریان نشتی  $30\text{ }\mu\text{A}$  است. خواص الکتریکی بهتر وریستور اکسید قلع ناشی از ریزساختار تکفار، توزیع اندازه دانه یکنواخت و عدم اتلاف عناصر است. وریستور اکسید قلع حاوی اکسید مس در حین عملیات پیرسازی از خود جریان نشتی بزرگی نشان داد که ناشی از ضریب دمای منفی مقاومت الکتریکی است اما بنظر می‌رسد خواص الکتریکی پس از عملیات پیرسازی تغییری نمی‌کند که ناشی از عدم مهاجرت یون‌ها می‌باشد. وریستور اکسید روی در حین عملیات پیرسازی از خود جریان نشتی کمتری نشان می‌دهد اما دیده می‌شود که پس از عملیات پیرسازی، خواص الکتریکی آن بدلیل مهاجرت یون‌ها به مرزدانه دچار تباہی شده است.

#### مراجع

- [1] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors" *J. Am. Ceram. Soc.*, 73: 1817-1840 (1990).
- [2] Leslie J. Bowen and Frank J. Avella, "Microstructure, electrical properties, and failure prediction in low clamping voltage zinc oxide varistors", *J. Appl. Phys.* 54: 2764-2771 (1983).
- [3] D.R. Clarke, "Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 82: 485-502 (1999).
- [4] Slavko Bernik, Petra Zupancí and Drago Kolar, "Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Doping on Low-voltage Varistor Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.* 19: 709-713 (1999).
- [5] Nina Daneu, Nives Novak Gramca, Aleksander Rečnik, "Shock-sintering of low-voltage  $\text{ZnO}$ -based varistor ceramics with  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  additions", *J. Euro. Ceram. Soc.* 33: 335-343 (2013).
- [6] Paulo R. Bueno, " $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance(non-ohmic) feature", *J.Euro. Ceram. Soc.* 28: 505-529 (2008).
- [7] S. A. Pianaro, P. R. Buenob, E. Longob, J. A. Varela, "Microstructure and electric properties of a  $\text{SnO}_2$  based varistor", *Ceramics International* 25: 1-6(1999) 25: 1-6 (1999).

- [8] Xin Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, "Effects of  $Cr_2O_3$  on the properties of (Co, Nb)-doped  $SnO_2$  varistors", Materials Science and Engineering B, 99: 470-474 (2003).
- [9] M. A. Rami'rez, W. Bassi, R. Parra, P. R. Bueno, E. Longo, "Comparative Electrical Behavior at Low and High Current of  $SnO_2$ - and ZnO-Based Varistors", J. Am. Ceram. Soc., 91 : 2402–2404 (2008) 91: 2402-2204 (2008).
- [10] M Mario Cilense, Miguel Angel Ramirez, Cesar Renato Foschini, "Effect of Seed Addition on  $SnO_2$ -Based Varistors for Low Voltage Applications", J. Am. Ceram. Soc, 96: 524-530 (2013).
- [11] M. R. Cássia-Santos ,V. C. Sousa, M. M. Oliveira, F. R. Sensato, W. K. Bacelar, "Recent research developments in  $SnO_2$ -based varistors", Materials Chemistry and Physics., 90: 1-9 (2005).
- [12] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Ying Zhao, "Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics", Journal of-Physics D: Applied Physics., 39: 1684-1689 (2006).
- [13] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, "Effects of  $CuO$  on the grain size and electrical properties of  $SnO_2$ -based varistors", Materials Science and Engineering B., 11: 645-658 (2005).
- [14] P. A. Santos, S. Maruchin, G. F. Menegoto, A. J. Zara, S. A. Pianaro, "The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of  $SnO_2$  varistor", Materials Letters., 60: 1554-1557 (2006).
- [15] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang1, Ying Zhao, "Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics", J. Phys. D: Appl. Phys. 39: 1684-1689 (2006).
- [16] Hioniori Suzuki, Grain Growth  $ZnO$  in  $ZnO-Bi_2O_3$  Ceramics With  $TiO_2$  addition, j.Am.Ceram.Soc, 78: 1345-1360 (1995).
- [17] Miguel Angel Rami'rez, Fernando Rubio-Marcos, Jose' Francisco Ferna'ndez, "Mechanical Properties and Dimensional Effects of ZnO- and  $SnO_2$ -Based Varistors", J. Am. Ceram. Soc., 91: 3105-3108 (2008).
- [18] M A Ramirez, M Cilense, P R Bueno, E Longo and J A Varela, "Comparison of non-Ohmic accelerated ageing of the ZnO- and  $SnO_2$ -based voltage dependent resistors", J. Phys. D: Appl. Phys., 42: 015503 (2009).