

بهبود خواص الکتریکی برقی‌های اکسید روی در اثر استفاده از پودرهای نانومتری

محمد علی هوشیار فرد^۱، حسن نوائی الوار^۲، زیارت‌علی نعمتی^۱، محمد علی فقیهی ثانی^۱

^۱ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

nemati@sharif.edu

چکیده: با توجه به اثرات بسیار مفید کاهش اندازه دانه‌ها بر خواص قرص‌های برقی‌گیر که در تحقیقات گوناگون گزارش شده است، برقی‌گیر اکسید روی از پودر نانومتری تهیه شده به روش آسیاب تولید شد. پودر مورد استفاده برای ساخت برقی‌گیر توسط آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا (SPEX) در ابعاد نانومتری تولید و سپس توزیع اندازه ذرات پودر توسط دستگاه زتاسایزر و مورفولوژی نانوپودرهای حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز فازهای حاصل توسط XRD صورت گرفت و سرانجام نمونه‌های پرس شده به شکل قرص، در دماهای مختلف زیتر شدند و در نهایت منحنی ولتاژ-شدت جریان نمونه‌ها توسط دستگاه موتی‌متر اندازه‌گیری شد.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که در برقی‌گیر ساخته شده با استفاده از نانوپودر به روش فوق، ضریب غیرخطی (α) برابر ۶۰ و ولتاژ شکست برابر 8000 V/cm می‌باشد که این مقادیر در مقایسه با برقی‌گیر ساخته شده از پودر میکرونی به روش مشابه، افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. **واژگان کلیدی:** برقی‌گیر، وربستور، اکسید روی، نانومواد، آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا

۱- مقدمه

برقی‌های اکسید روی ابزار بسیار مناسبی برای محافظت از اجزاء الکترونیکی خصوصاً در برابر ولتاژهای گذرا می‌باشند. خاصیت محافظت‌کنندگی برقی‌ها ناشی از رابطه غیر خطی شدید بین ولتاژ و شدت جریان آن‌ها در محدوده وسیعی از شدت جریان می‌باشد، که این امر کاملاً وابسته به مرز دانه‌های برقی‌گیر می‌باشد. رابطه بین ولتاژ و جریان برقی‌گیر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$J = C.V^\alpha$$

که در این رابطه V ولتاژ، J چگالی جریان برحسب (A/m^2) یا (A/cm^2) و α ضریب غیرخطی برقی‌گیر نامیده می‌شود که از مشخصه‌های اساسی برقی‌گیر می‌باشد و بالاتر بودن هر چه بیشتر آن نشان دهنده کیفیت برتر و کارایی بیشتر برقی‌گیر می‌باشد.

برقی‌گیر اکسید روی اصولاً از ترکیبی از اکسیدهای سرامیکی تشکیل شده است که رفتار الکتریکی آن، هم به ریزساختار و هم به جزئیات فرآیند ساخت و نیز پدیده‌هایی که در مرزدانه‌های اکسید روی رخ می‌دهد بستگی دارد. پایه اصلی ترکیب برقی‌گیر، اکسید روی با بیش از ۸۰٪ مولی می‌باشد. اکسید روی در برقی‌های برپایه این اکسید، یک نیمه‌هادی با مقاومت ویژه الکتریکی کمتر از $1 \Omega \cdot \text{cm}$ در دمای اتاق می‌باشد. علاوه بر اکسید روی، ترکیب برقی‌گیر شامل تعداد دیگری اکسیدهای فلزی می‌باشد. ترکیب مشهور برقی‌ها که توسط Matsuoka معرفی شد حاوی ۹۷٪ مولی ZnO، ۱٪ مولی Sb_2O_3 و ۰/۵٪ مولی از هر کدام از اکسیدهای Bi_2O_3 ، CoO ، MnO و Cr_2O_3 می‌باشد. مهمترین این اکسیدها Bi_2O_3 می‌باشد که تشکیل دهنده فازهای مرزدانه‌ای برقی‌گیر می‌باشد. در مورد نقش Bi_2O_3 بر فازهای مرزدانه‌ای و در نتیجه تأثیر آن بر خواص الکتریکی مهم برقی‌گیر نظیر ضریب غیرخطی و ولتاژ شکست در مراجع مفصلاً توضیح داده شده است. [۱-۴]

در مورد نقش سایر افزودنی‌های فوق نیز در مراجع بحث شده است. [۵-۷] علاوه بر افزودنی‌های فوق سایر افزودنی‌ها نظیر Pr_6O_{11} و اکسیدهای آهن و اکسیدهای Al و Ga و ... نیز به برقریب اضافه می‌شوند. در مورد اثر افزودن Pr_6O_{11} در مراجع [۸-۱۱] مفصلاً توضیح داده شده است. گروه دیگر از ناخالصی‌ها باعث به وجود آمدن فازهای مرزدانه‌ای که شامل فازهای غنی از بیسموت فازهای اسپینل و پیرو کلر می‌باشند می‌گردند که مهمترین عضو این دسته Bi_2O_3 می‌باشد [۶، ۱۲]. علاوه بر اینها به منظور کنترل زینترینگ و نیز کنترل اندازه دانه‌های ZnO نیز افزودنی‌های مختلفی به برقریب اضافه می‌شود نظیر Cr_2O_3 و TiO_2 . [۵، ۷]

در مورد ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در ریزساختار و خصوصاً در مرزدانه‌ها مطالعات بسیاری انجام شده است که عمدتاً این فازها عبارتند از فازهای اسپینل به صورت $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ و یا فاز اسپینل $\text{Zn}(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_4$ و فازهای پیروکلر با ترکیب $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$ یا $\text{Bi}_{1.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.7}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_7$ و واکنشهای بسیاری نیز بین این فازها در دماهای مختلف در نظر گرفته می‌شود. [۱۲]

نشان داده شده است که هدایت الکتریکی برقریب و ولتاژ شکست آن به شدت به ریزساختار وابسته است. تئوریهای زیادی در مورد مکانیزمهای هدایت داده شده است، براساس مطالب گفته شده در بالا نقش بسیار مهم اندازه دانه و مرزدانه‌ها و هموژن بودن ریز ساختار در خواص الکتریکی برقریب کاملاً مشخص است. [۱۲، ۱۳] علاوه بر این استفاده از ذرات بسیار ریز هموژنیت را بالا می‌برد که خواص الکتریکی را بهبود می‌بخشد و همچنین با استفاده از ذرات بسیار ریز زینترینگری بسیار بهبود می‌یابد. [۱۴]

هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر استفاده از پودرهای نانومتری تولید شده به وسیله آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا (SPEX) بر روی خواص الکتریکی و ریزساختار برقریب می‌باشد.

۲- روش انجام آزمایش‌ها

برای بررسی خواص برقریب، نمونه‌های آزمایشگاهی با ترکیب شیمیایی مشهور Matsuoka آماده شدند. ترکیب مورد استفاده در جدول (۱) نشان داده شده است که بدین جهت این ترکیب مورد استفاده قرار گرفت تا بتوان نتایج به دست آمده را با تحقیقات بسیاری که بر روی این ترکیب صورت گرفته، مقایسه کرد و در نتیجه اثر اندازه ذرات را که مد نظر است به تنهایی بررسی کرد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مورد استفاده در ساخت برقریب

مواد اولیه	ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄
ترکیب شیمیایی بر حسب درصد مولی	۹۷	۱	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵

مواد اولیه همگی به صورت پودر با خلوص بالا (Merck, 99.99%) تهیه و پس از مخلوط‌سازی اولیه در حالت خشک، توسط آسیاب دیسکی از جنس کاربید تنگستن در محیط اتانول به مدت یک ساعت آسیاب گردیدند. [۱۴، ۱۵]

توزیع اندازه ذرات پس از این مدت آسیاب توسط دستگاه زتا سایزر تعیین شده است. قسمتی از پودر حاصل که در ابعاد میکرونی می‌باشد در ساخت برقریب مورد استفاده قرار گرفت و قسمتی دیگر توسط آسیاب با انرژی بالا (SPEX) با محفظه و گلوله‌های از جنس کاربید تنگستن تحت شرایط مختلف (نسبت گلوله به پودر و زمان آسیاب) و در محیط الکل آسیاب گردید تا در نهایت، نانوپودر مناسب جهت ساخت برقریب حاصل گردید. سپس توزیع اندازه ذرات حاصل از آسیاب توسط دستگاه زتا سایزر تعیین گردید و نیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM عکسهایی از پودرها به منظور بررسی نانوپودرهای حاصل تهیه شد. سپس توسط XRD از پودرهای به دست آمده آنالیز فازی گرفته شد، که بدین منظور از دستگاه XRD (Philips Pw3710) با استفاده از پرتوی $\text{Cu-K}\alpha_1$ حاصله از (۳۰ mA - ۴۰ KV) استفاده گردید. سپس



پودرهای آسیاب شده به شکل دیسک به قطر 15mm و به ضخامت 3mm توسط پرس هیدرولیک پرس شدند. در فرآیند پرس کردن پودرها، فشار لازم برای پرس قرص با ضخامت هر چه کمتر با توجه به کارهای دیگران و نیز سعی و خطا برابر با مقدار 550MPa به دست آمد و نیز از پلی وینیل الکل به عنوان چسب استفاده شد. [۱۶، ۱۷]

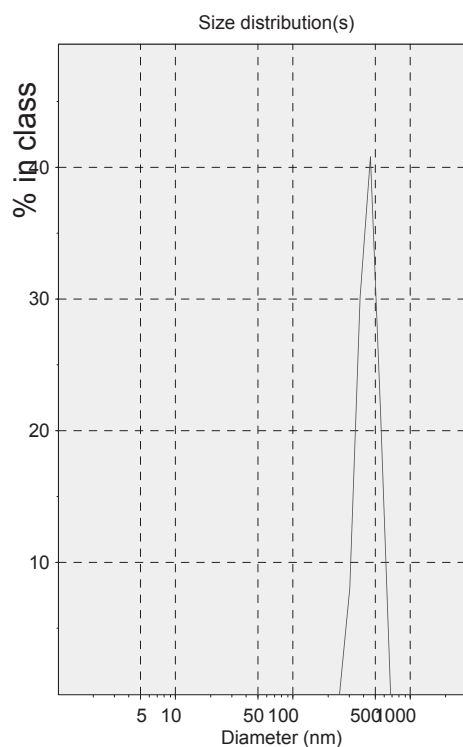
سپس قرص‌های به دست آمده طبق برنامه پخت نشان داده شده در شکل (۷) زینتر شدند. [۱۶] به منظور به دست آوردن دمای بهینه زینترینگ قرص‌های پرس شده، در دماهای 1050°C ، 1100°C ، 1150°C و 1200°C در اتمسفر هوا زینتر شدند. سپس دانسیته نمونه‌ها در دماهای فوق اندازه‌گیری شد و در نهایت دمای بهینه زینترینگ با توجه به دانسیته بر حسب دمای زینترینگ تعیین شد. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی برقیگیر، قرص‌های زینتر شده الکتروگذاری شدند و الکترودهای از جنس مس توسط خمیر نقره به نمونه‌ها متصل گردیده، هریک در دمای 550°C به مدت 30 دقیقه حرارت داده شدند تا اتصال به خوبی برقرار شود. به منظور رسم منحنی ولتاژ- شدت جریان به نمونه‌ها ولتاژهای مختلف اعمال شد و جریان عبوری توسط دستگاه مولتی‌متر (Keithley 237, Keithley) اندازه‌گیری شد. ولتاژ شکست (V_{BR}) با استفاده از منحنی $I-V$ در دانسیته جریان 0.5mA/cm^2 اندازه‌گیری گردید و همچنین ضریب غیر خطی (α) بر اساس رابطه زیر که در آن V_1 و V_2 در دانسیته جریانهای 1 و 10mA/cm^2 اندازه‌گیری شده‌اند، محاسبه گردید. [۱۸، ۱۹، ۲۰]

$$\alpha = \log(I_2/I_1)/\log(V_2/V_1)$$

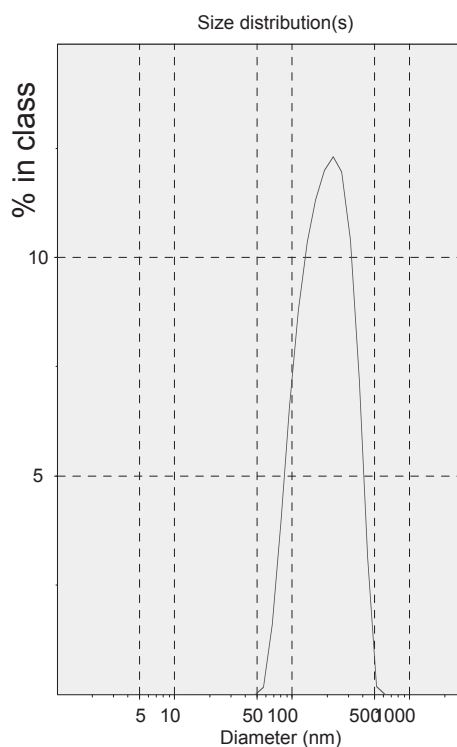
در نهایت از قرص‌های وریستور توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویر گوناگونی تهیه گردید.

۳- بحث و بررسی نتایج

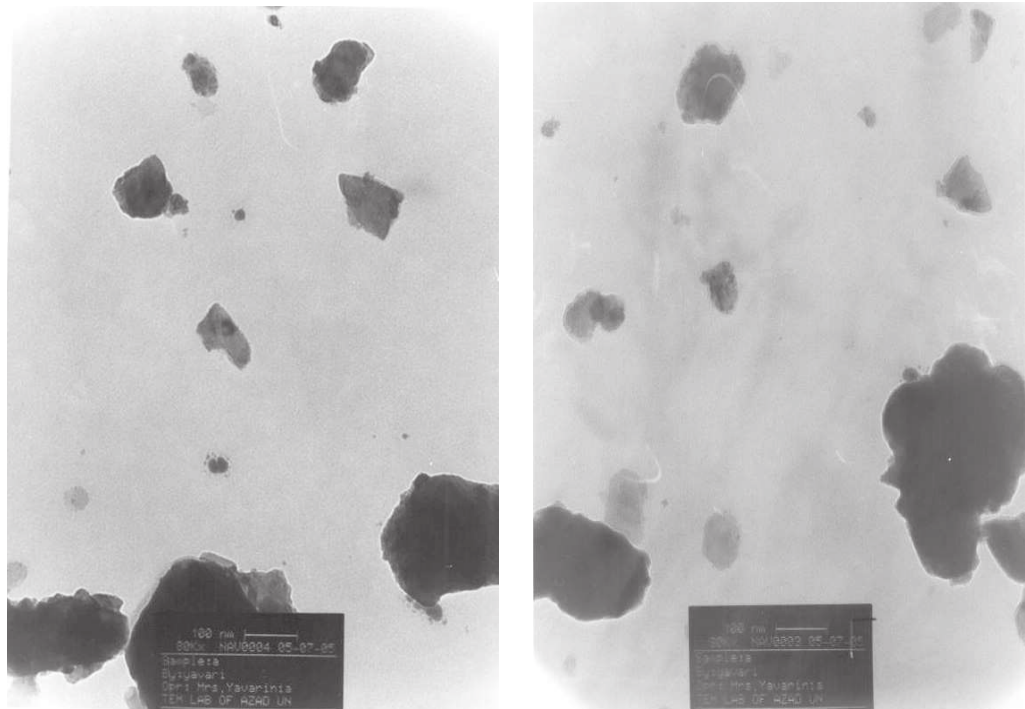
شکل ۱ توزیع اندازه ذرات پودر آسیاب شده توسط آسیاب دیسکی به مدت 60 دقیقه (نمونه‌های a) و شکل ۲ توزیع اندازه ذرات پودر آسیاب شده توسط SPEX به مدت 60 دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۴ (نمونه‌های b) را نشان می‌دهد.



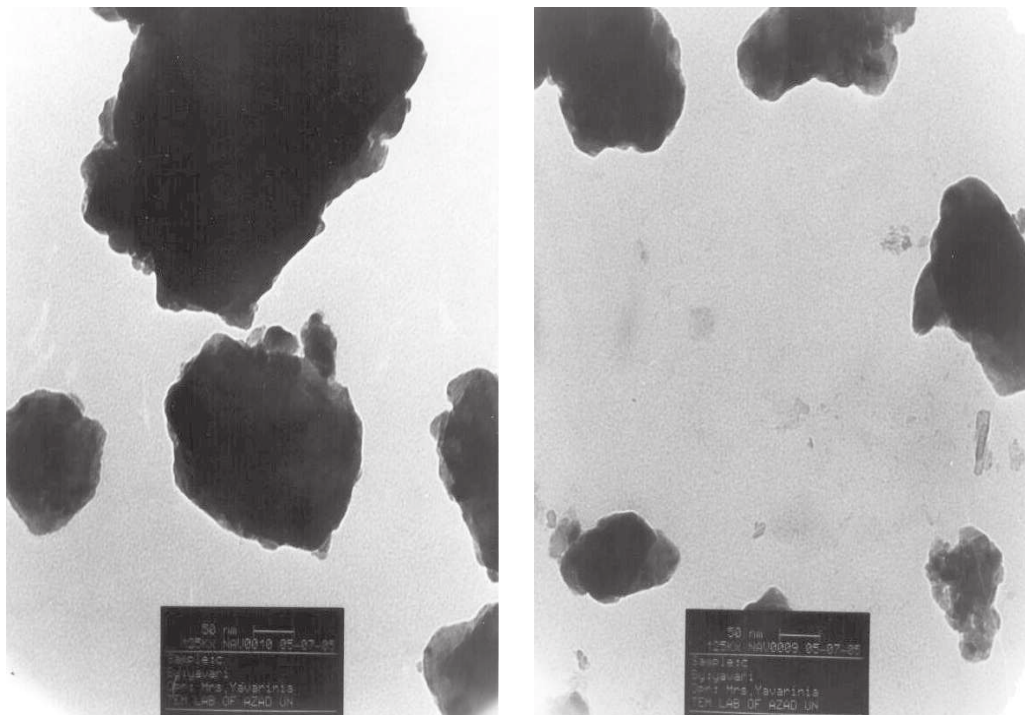
شکل ۲- توزیع اندازه ذرات نمونه b



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات نمونه a



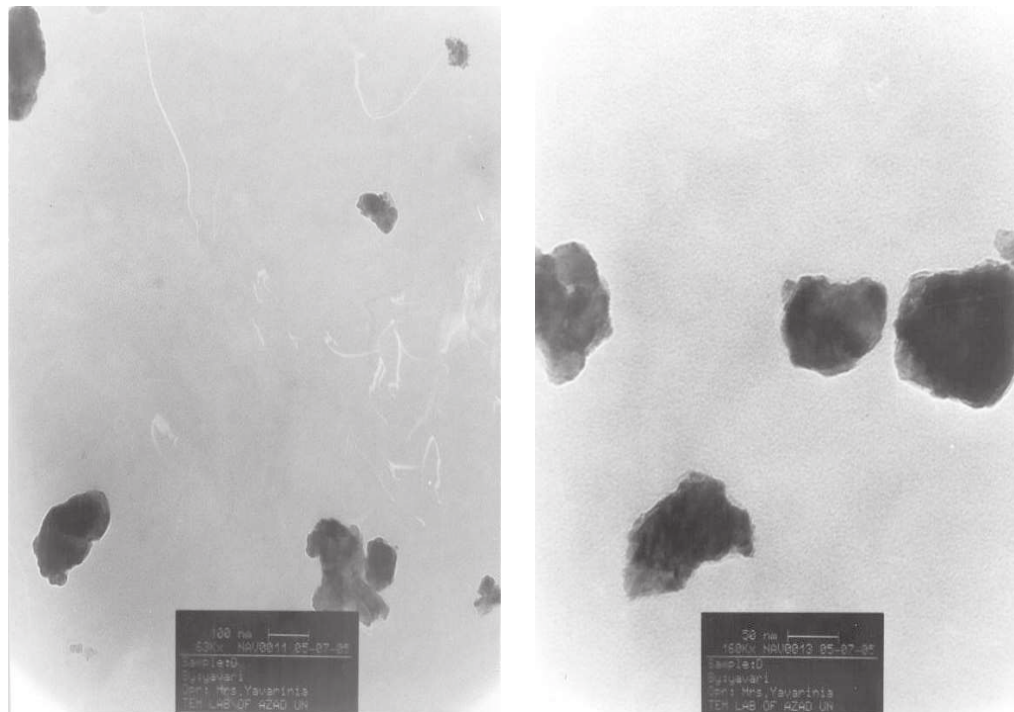
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه a



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه b

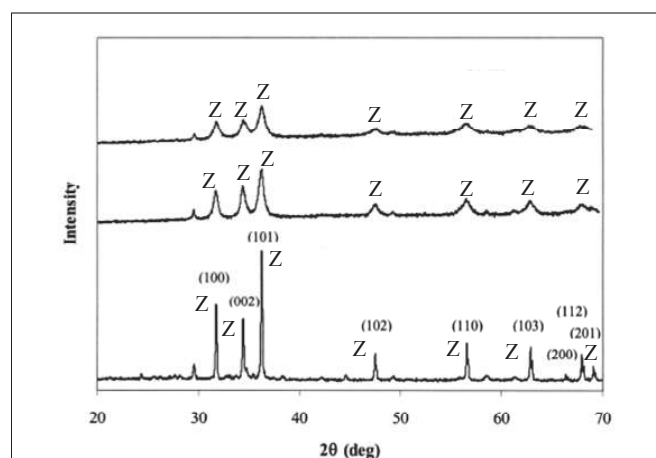
مشاهده می‌شود که اندازه ذرات پودرها پس از آسیاب با انرژی بالا به شدت کاهش یافته است، اما هنوز کاملاً به اندازه نانومتری نرسیده است. با توجه به این مطلب مدت زمان آسیاب به ۸۰ دقیقه و نسبت گلوله به پودر به ۱۰ (نمونه‌های c)، افزایش داده شد و سپس همه پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مورد بررسی قرار گرفتند. شکلهای ۳، ۴ و ۵ عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM از پودرها را نشان می‌دهد. چنانچه در این عکسها مشاهده می‌شود، پودرها نسبتاً آگلومره شده‌اند که این مساله بالا بودن نسبی اندازه ذرات را در منحنی‌های توزیع اندازه ذرات توجیه می‌کند. همچنین مشاهده

می‌شود که پس از افزایش مدت زمان آسیاب به ۸۰ دقیقه و نسبت گلوله به پودر به ۱۰، تقریباً اکثر ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر و بخش قابل توجهی از آنها کوچکتر از ۵۰ نانومتر شده‌اند. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که پودرها به شدت آگلومره شده‌اند و میزان آگلومراسیون در این نمونه‌ها به شدت افزایش یافته است که این امر به دلیل فعال شدن سطح پودرها در اثر آسیاب با انرژی بالا می‌باشد.



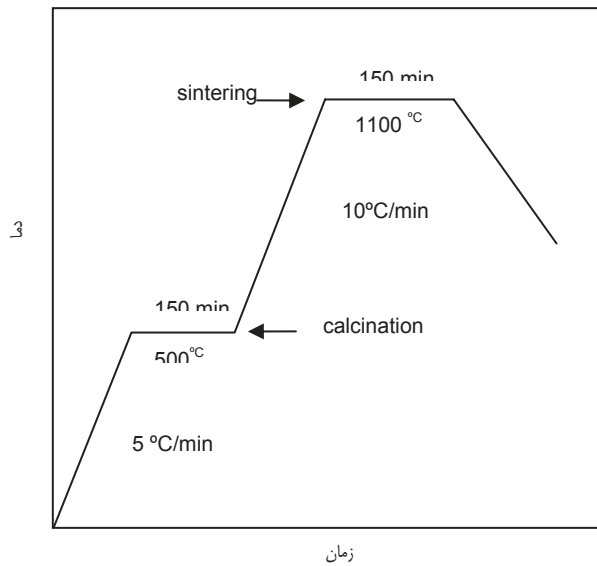
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه C

شکل (۶) آنالیز فازی XRD را برای پودرهای آسیاب شده توسط SPEX به مدت ۸۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۱۰ و نیز به مدت ۶۰ دقیقه و با نسبت گلوله به پودر ۴ و همچنین پودرهایی که آسیاب با انرژی بالا نشده‌اند نشان می‌دهد. برای پودرهای SPEX نشده پیکهای مربوط به ZnO هگزگونال در زوایای ۳۶/۲۵، ۳۱/۷۵ و ۳۴/۴۱ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۰) و (۰۰۲) می‌باشند کاملاً مشخص است و پیکهای مربوط به اکسیدهای افزودنی به علت مقدار کم آنها که زیر ۱٪ مولی هستند قابل تشخیص نمی‌باشد.



شکل ۶- نتایج آنالیز فازی XRD پودرهای آسیاب شده که پیکهای مربوط به ZnO هگزگونال در شکل با نماد Z مشخص شده‌اند (با مقایسه با کارت شماره 05-0664) و پیکهای مربوط به اکسیدهای افزودنی به علت مقدار کم آنها که زیر ۱٪ مولی هستند قابل تشخیص نمی‌باشد.





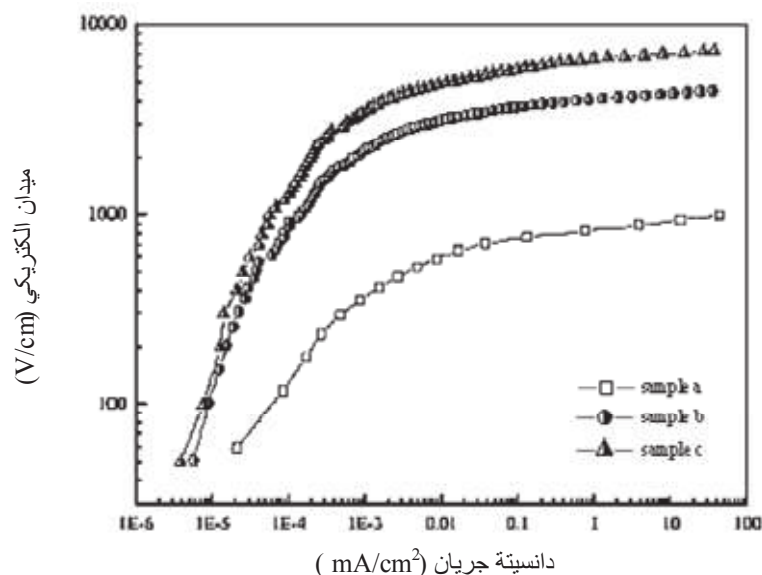
شکل ۷- برنامه پخت قرص‌های برقگیر

همچنین با توجه به نتایج حاصل از آنالیز فازی توسط XRD مشاهده می‌شود که دلیلی بر حضور تنگستن و یا کربن در پودرهای حاصل از آسیاب وجود ندارد لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که فرآیند آسیاب ناخالصی قابل توجهی وارد ترکیب برقگیر نکرده است. برای پودرهای SPEX شده پهن شدن شدید پیکها مشاهده می‌شود که این مساله به دلیل کاهش زیاد اندازه کریستالیتها در اثر آسیاب مکانیکی با انرژی بالا می‌باشد، که این کاهش اندازه ذرات با توجه به منحنی توزیع اندازه ذرات پودرها (شکل‌های ۱ و ۲) و عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM، مشخص است. همان‌طور که در عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشاهده می‌شود اندازه ذرات پودر برای نمونه‌های b و c یعنی نمونه‌هایی که SPEX شده‌اند در ابعاد نانومتری می‌باشد که این امر با منحنی‌های توزیع اندازه ذرات حاصل از دستگاه زتاسایزر همخوانی کامل دارد.

بیشترین مقدار دانسیته نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای با ابعاد میکرونی، در حدود ۹۴ الی ۹۵٪ در دمای زینتر ۱۲۰۰°C و مدت زمان زینتر برابر ۱۵۰ دقیقه به دست آمده است، درحالی که مقدار دانسیته نسبی برای نمونه‌های ساخته شده از پودرهای نانومتری، بالاتر از ۹۸٪ می‌باشد و دمای زینترینگ این نمونه‌ها به ۱۰۰۰°C کاهش یافته است. برای هر دو گروه نمونه‌های SPEX شده مشاهده شد که با افزایش مدت زمان آسیاب، دانسیته نمونه زینتر شده افزایش پیدا کرد که این امر به احتمال بسیار زیاد به علت ریزتر شدن کریستالیت‌های مخلوط اکسیدی می‌باشد. پدیده دیگری که در حین زینترینگ نمونه‌ها رخ داد، کاهش دانسیته نمونه‌ها در مدت زمان زینتر بالاتر از ۱۵۰ دقیقه و همین‌طور با افزایش دمای زینتر به بیش از ۱۰۰۰°C برای نمونه‌های b و c بود که این امر چنانکه Asokan [۲۱] و نیز Chen et al [۲۲] در مورد آن بحث کرده‌اند، به دلیل درشت شدن ریزساختار و کاهش مقدار بعضی عناصر نظیر Bi می‌باشد. مسلماً این افزایش دانسیته و در نتیجه کاهش تخلخل موجود در نمونه و همگن‌تر شدن ریزساختار نهایی که در نتیجه آسیاب مکانیکی با انرژی بالا رخ می‌دهد اثر بسیار مطلوبی بر کلیه خواص الکتریکی برقگیر خواهد داشت. همچنین کاهش دمای زینترینگ به مقدار ۲۰۰°C منجر به کاهش اندازه نهایی دانه‌ها می‌شود، که این مساله نیز به شدت باعث افزایش ضریب غیرخطی برقگیر (α) و نیز ولتاژ شکست (V_{BR})، چنانچه در نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های الکتریکی مشخص است، خواهد شد.

شکل (۸) منحنی I-V را برای نمونه‌های a و b و c نشان می‌دهد که به منظور مقایسه کردن، نتایج به صورت میدان الکتریکی (V/cm) بر حسب دانسیته جریان (mA/cm²) آورده شده است. در جدول (۲) مقادیر

ولتاژ شکست و ضریب غیرخطی برقی (α) که از منحنی I-V استخراج شده‌اند آورده شده است، مشاهده می‌شود که ولتاژ شکست برای نمونه‌های a و b و c به ترتیب برابر ۷۰۰، ۴۵۰۰ و ۸۰۰۰ (V/cm) می‌باشد، که این افزایش ولتاژ شکست در اثر آسیاب پر انرژی، به علت ریزش دانه‌ها [۲۳] می‌باشد.

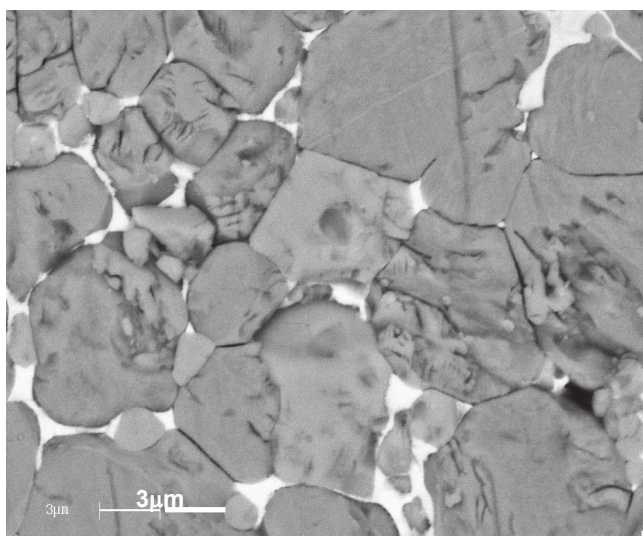


شکل ۸- منحنی I-V نمونه‌های زیرتر شده

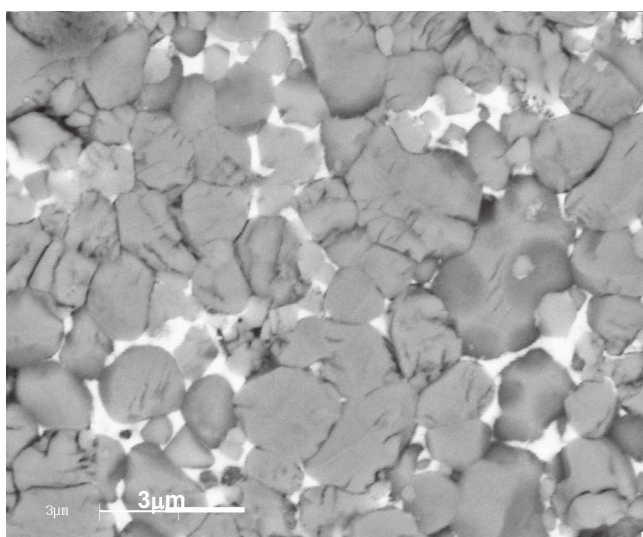
جدول ۲- خواص الکتریکی نمونه‌های مختلف: نمونه a: نمونه ساخته شده از پودری که فقط آسیاب دیسکی شده است، نمونه b: نمونه ساخته شده از پودری که ۱ ساعت SPEX شده است، نمونه c: نمونه ساخته شده از پودری که ۸۰ دقیقه SPEX شده است.

نمونه/خواص	ضریب غیر خطی (α)	ولتاژ شکست (V_{BR})	دمای زیرتر (°C)
نمونه a	۲۵	۷۰۰	۱۲۰۰
نمونه b	۴۵	۴۵۰۰	۱۰۰۰
نمونه c	۶۰	۸۰۰۰	۱۰۰۰

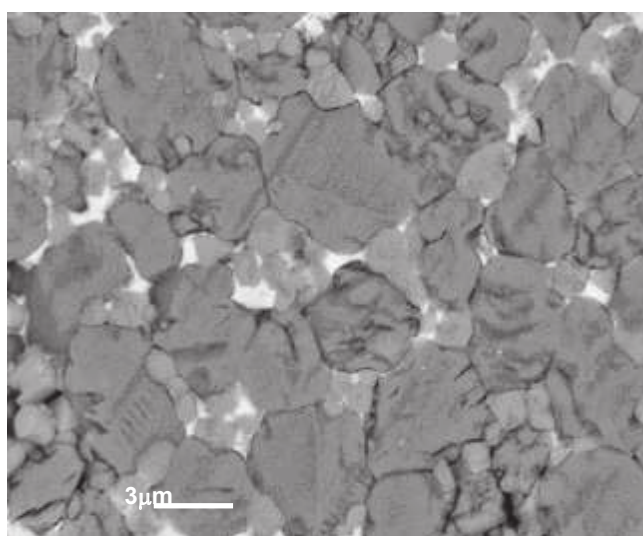
در جدول (۲) همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر α برای نمونه‌های a و b و c به ترتیب ۲۵، ۴۵ و ۶۰ به دست آمده است و کم بودن مقدار α برای نمونه a به دلیل رنج وسیع اندازه دانه و کم بودن دانسیته پس از زیرتر، در مقایسه با نمونه‌های b و c می‌باشد. همچنین برای هر گروه از نمونه‌ها مشاهده شد که با افزایش دما و یا زمان زیرتر از مقادیر بهینه ذکر شده در بالا، مقدار α کاهش قابل توجهی پیدا کرد که این امر به دلیل رشد افراطی اندازه دانه می‌باشد [۲۴]. شکل‌های ۹ و ۱۰ و ۱۱ تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های نهایی را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود اندازه دانه نهایی از نمونه a تا c به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است که این امر کاملاً منطبق با نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری‌های الکتریکی می‌باشد و لذا می‌توان نتیجه گرفت که آسیاب مکانیکی با انرژی بالا علاوه بر زیرتر کردن اندازه دانه نهایی، باعث می‌شود که همگی عناصر افزوده شده یکنواخت‌تر پراکنده شوند که این امر علاوه بر بهبود خواص الکتریکی، خود عاملی در جلوگیری از رشد بی‌رویه دانه‌ها می‌باشد، زیرا عناصری که نقش کنترل اندازه دانه را دارند بهتر می‌توانند در مرز دانه‌ها توزیع شوند و از حرکت آنها جلوگیری کنند.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه a



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) نمونه b



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) نمونه c

۴- نتیجه گیری

استفاده از نانوپودرهای تولید شده توسط آسیاب مکانیکی با انرژی بالا (SPEX)، در ساخت برقگیرهای بر پایه اکسید روی سبب بهبود خواص الکتریکی برقگیر، نظیر ولتاژ شکست و ضریب غیر خطی (α) و نیز بهبود زینترپذیری و در نتیجه کاهش دمای زینترینگ برقگیر به میزان چشمگیری می‌شود، که این امر به دلیل کاهش اندازه نهایی دانه‌ها در ریزساختار برقگیر و همچنین هم‌وزینتته بسیار خوب ریزساختار نهایی در اثر استفاده از نانوذرات در ساخت برقگیر می‌باشد.

مراجع

1. Matsuoka, M., Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades. *Ceram. Trans.*, 1982, 3, 3-21.
2. Yet -ming, D.P. Birnie, W.D. Kingery (1997), *Physical Ceramics*, MIT Series Mat. Sci. & Eng., Wiley, New York.
3. Carlsson, J.M. et al., The effects of doping a grain boundary in ZnO with various concentrations of Bi. *Surface Science* 2003, 532-535, 351-358.
4. C.-H. Kim, J.-H. Kim, Microstructure and electrical properties of ZnO-ZrO₂-Bi₂O₃-M₃O₄ (M=Co, Mn). *J. Eur. Ceram. Soc.* Accepted 27 December 2003.
5. Bernik, S. et al., Influence of Bi₂O₃/TiO₂, Sb₂O₃, Cr₂O₃ doping on low-voltage varistor ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, 19, 709-713.
6. Brankovic, Z. et al., Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases. *Ceramic International* 2001, 27, 115-122.
7. C. -H. Lu et al., Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors. *Materials Chemistry and Physics* 2000, 62, 164-168.
8. C.-W. Nahm, H.-S. Kim, Effect of Pr₆O₁₁/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃-based varistors. *Materials Letters* 2002, 56, 379-385.
9. C.-W. Nahm, The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁-based ZnO varistors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, 21, 545-553.
10. C.-W. Nahm, Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure and electrical properties of zinc oxide varistor ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 2003, 80, 746-751.
11. S.-Y. Chun, Mizutani, N., Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects. *Materials Sci. & Eng.* 2001, B 79, 1-5.
12. Hozer L. (1994), *Semiconductor Ceramics Grain Boundary Effects*, PWN Ltd., Poland.
13. Mahan, G.D., Levinson, M.L., Philipp, H.R., Theory of conduction in ZnO varistors. *J. Appl. Phys.* 50(4), April 1979.
14. Alamdari, H.D. et al., High Energy Ball milled Nanocrystalline ZnO varistors, *Mater. Sci. Forum*, 2000, 343, 908-917.
15. Matsuoka, M., Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, 10, 736-746.
16. U.S. Patent, No. 6,620,346.
17. C. Phui Fah, J. Wang, Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors. *Solid States Ionics* 2000, 132, 107-117.
18. C.-W. Nahm et al./ *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 157-164.
19. J. Wu. Et al./ *Journal of the European Ceramic Society* xxx (2004) xxx-xxx.
20. -C.-H. Kim, J.-H. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2537-2546.
21. T. Asokan, G.N.K. Iengar, G.R. Nagabhushana, Studies on microstructure and density of sintered ZnO-based nonlinear resistors, *J. Mater Sci.* 22 (1987) 2229.
22. C.S. Chen, C.T. Kuo, I.N. Lin, Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 4696.
23. G. Agarwal, R.F. Speyer, Effect of rate controlled sintering on microstructure and electrical properties of ZnO doped with bismuth and antimony oxides, *J. Mater Res.* 12 (1997) 2447.
24. X.Y. Kang, Y.Han, M.D. Tao, M.J. Tu, Analysis of ZnO varistors prepared from nanosize ZnO precursors, *Mat. Res. Bull.* 33 (1998) 1703.

