

## Research Paper

# Investigation of the Effect of Processing and Sintering Parameters on Voltage-Dependent Variable Resistors for Controlling Voltage and Leakage Current in ZnO-Based Compositions

Mohammad Jazirehpour\*<sup>1</sup> Miad Maleki<sup>2</sup>

1. College of Electroceramics and Electrical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

2. College of Electroceramics and Electrical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

Received: 2024/12/09

Revised: 2025/01/18

Accepted: 2024/05/04

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.71905/jnm.1403.1192900](https://doi.org/10.71905/jnm.1403.1192900)

### Keywords:

Voltage-Dependent Resistor, Zinc Oxide, Processing, Breakdown Voltage, Leakage Current

### Abstract

**Introduction:** Voltage-dependent resistors, known as varistors, have wide applications in the electrical and electronic industries due to their protective role against the destructive effects of sudden voltage spikes.

This research investigates the impact of processing conditions and chemical composition on the electrical properties of zinc oxide varistors.

**Methods:** Varistor samples were prepared using zinc oxide as the main base material, along with a set of additive compounds including chromium oxide, manganese oxide, yttrium oxide, antimony, bismuth, and cobalt. The effects of milling conditions (type of mill and milling time), the variation in the amount of some additive compounds, and their influence on the microstructure and electrical properties of the samples were studied. Additionally, the impact of different processing parameters such as milling and sintering programs was examined. The phase structure and microstructure of the samples were studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrical properties, including operating voltage and leakage current, were measured with a special setup for this purpose.

**Findings:** The results showed that using a planetary mill for a shorter time (around twenty minutes) significantly reduced contamination from wear and improved the leakage current. Removing yttrium oxide from the initial composition led to a decrease in the operating voltage and leakage current. Increasing the amount of manganese oxide up to twice its initial amount also resulted in a reduction of the operating voltage. Higher sintering temperature and time created a downward trend in operating voltage and an upward trend in leakage current.

**Conclusion:** The optimal processing conditions include short-term milling with a planetary mill, removal of yttrium oxide, an increase in the amount of manganese oxide in the initial composition, and sintering at 1210°C for 2 hours. These conditions resulted in varistors with desirable operating voltage (less than 500 V/mm) and low leakage current (less than 15  $\mu$ A). These findings suggest that precise control of process parameters and chemical composition can significantly enhance the electrical properties of zinc oxide varistors. This research can aid in the design and manufacture of zinc oxide varistors with optimal performance.

**Citation:** Mohammad Jazirehpour, Miad Maleki, Investigation of the Effect of Processing and Sintering Parameters on Voltage-Dependent Variable Resistors for Controlling Voltage and Leakage Current in ZnO-Based Compositions, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (55): 76-87.

\*Corresponding author: Mohammad Jazirehpour

**Address:** College of Electroceramics and Electrical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

**Tell:** +982122970203

**Email:** [mjazirehpour@mut.ac.ir](mailto:mjazirehpour@mut.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Voltage-dependent resistors (VDRs) are crucial components used to control voltage and leakage current in electrical devices. Zinc oxide (ZnO) has emerged as a primary material for VDRs due to its high nonlinear current-voltage characteristics. The objective of this study was to investigate the effects of various processing parameters and additives on the electrical performance of ZnO-based varistors. The impact of different oxides such as antimony (Sb), bismuth (Bi), cobalt (Co), manganese (Mn), and yttrium (Y) on the microstructure and electrical characteristics of ZnO was explored, with a focus on controlling leakage current and breakdown voltage.

### Findings and Discussion

The SEM images revealed that the particle size distribution of the raw materials significantly influenced the final properties of the varistor. ZnO particles had an average size of 0.2  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  particles were around 2  $\mu\text{m}$ , and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  particles ranged from 0.5 to 3  $\mu\text{m}$ . The XRD patterns indicated a mixture of phases, with significant peaks corresponding to ZnO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Post-calcination, the formation of a spinel phase,  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , was observed, confirming phase transitions during processing. The microstructure of the sintered samples showed grain sizes ranging from 4 to 5  $\mu\text{m}$ , with some variations due to the use of high-energy milling. Electrical testing revealed that the leakage current for the samples exceeded 60  $\mu\text{A}$ , and the working voltage reached 546 V/mm. These results indicated that the excessive milling time might have led to excessively fine particles, which affected the varistor's performance. The milling conditions were further optimized by varying the milling time and using different types of mills. The best results were obtained with a planetary mill for 20 minutes per step, which reduced ball wear and minimized leakage current.

The effect of adding yttrium oxide and manganese oxide was also studied. Removing yttrium oxide reduced the grain size and lowered the working voltage to below 500 V. Increasing the amount of manganese oxide further enhanced the grain growth and decreased the leakage current, which confirmed that manganese oxide plays a key role in controlling the electrical properties.

### Conclusion

This study demonstrated that adjusting the processing parameters, such as milling time, sintering temperature, and the use of additives like yttrium and manganese oxides, significantly influenced the electrical properties of ZnO-based varistors. A reduction in grain size was found to lower the working voltage, while increasing the manganese oxide content enhanced the varistor's performance by controlling grain growth and reducing leakage current. These findings provide valuable insights into optimizing the design and manufacturing of varistors with enhanced electrical characteristics for practical applications.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

The costs of this research were covered by the company "Resin Avijeh Namjou," and we would like to express our sincere gratitude to Mr. Behrouz Minaei for his valuable cooperation in supporting this study.

### Authors' contributions

Experimentation: Miad Maleki, Mohammad Jazirehpour

Data Analysis and Interpretation: Miad Maleki, Mohammad Jazirehpour

Final Draft Writing: Miad Maleki, Mohammad Jazirehpour

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی تاثیر پارامترهای فرآوری و تفجوشی قطعات با مقاومت متغیر وابسته به ولتاژ به منظور کنترل ولتاژ و جریان نشتی در ترکیبات پایه ZnO

محمد جزیره پور<sup>۱\*</sup>، میعاد ملکی<sup>۲</sup>

۱. دانشیار، دانشکده الکتروسرام و مهندسی برق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد، گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران

## چکیده

**مقدمه:** مقاومت های وابسته به ولتاژ موسوم به ورستور به دلیل نقش حفاظتی در برابر اثرات مخرب افزایش ولتاژ ناگهانی کاربردهای گسترده ای در صنعت برق و الکترونیک دارند. این پژوهش به بررسی تاثیر شرایط فرآوری و ترکیب شیمیایی بر خواص الکتریکی ورستورهای اکسید روی ولتاژ پایین می پردازد.

**روش:** نمونه های ورستور با با بکارگیری اکسید روی به عنوان پایه اصلی به همراه مجموعه ای از ترکیبات افزودنی شامل اکسیدهای کروم، منگنز، ایتربیم، آنتیمون، بیسموت و کبالت تهیه شدند. تاثیر شرایط آسیاب کاری (نوع آسیاب و زمان)، کم وزیاد کردن برخی از ترکیبات افزودنی بر ریزساختار و خواص الکتریکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای مختلف فرآوری نظیر آسیاب کاری و برنامه تفجوشی مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار فازی و ریزساختار نمونه ها با استفاده از پراش اشعه ایکس و میکروسکپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. خواص الکتریکی شامل ولتاژ کاری و جریان نشتی نمونه ها نیز با ستاپ ویژه این کار اندازه گیری گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که استفاده از آسیاب سیاره ای با زمان کوتاه تر در حدود بیست دقیقه منجر به کاهش چشمگیر آلودگی ناشی از سایش و بهبود جریان نشتی می شود. حذف اکسید ایتربیم از ترکیب اولیه باعث کاهش ولتاژ کاری و جریان نشتی گردید. افزایش میزان اکسید منگنز تا دو برابر مقدار اولیه نیز منجر به کاهش ولتاژ کاری شد. افزایش دما و زمان تفجوشی روندی نزولی در ولتاژ کاری و صعودی در جریان نشتی ایجاد کرد.

**نتیجه گیری:** شرایط بهینه فرآوری شامل آسیاب کاری کوتاه مدت با آسیاب سیاره ای، حذف اکسید ایتربیم و افزایش اکسید منگنز در ترکیب اولیه، و تفجوشی در دمای ۱۲۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت منجر به دستیابی به ورستورهایی با ولتاژ کاری مطلوب (کمتر از ۵۰۰ ولت بر میلیمتر) و جریان نشتی پایین (کمتر از ۱۵ میکروآمپر) گردید. این نتایج نشان می دهد که با کنترل دقیق پارامترهای فرآیند و ترکیب شیمیایی می توان خواص الکتریکی ورستورهای اکسید روی را به طور قابل توجهی بهبود بخشید. این یافته ها می تواند به طراحی و ساخت ورستورهای اکسید روی با عملکرد بهینه کمک کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۱۰/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI: [10.71905/jnm.1403.1192900](https://doi.org/10.71905/jnm.1403.1192900)

## واژه‌های کلیدی:

مقاومت وابسته به ولتاژ، اکسید روی، فرآوری، ولتاژ شکست، جریان نشتی

\* نویسنده مسئول: محمد جزیره پور

نشانی: دانشکده الکتروسرام و مهندسی برق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران.

تلفن: ۰۲۱۲۲۹۷۰۲۰۳

پست الکترونیکی: [mjzirehpour@mut.ac.ir](mailto:mjzirehpour@mut.ac.ir)

## مقدمه

مقاومت‌های وابسته به ولتاژ که به عنوان وریستور نیز شناخته می‌شوند، دسته مهمی از اجزای الکترونیکی هستند که در طیف وسیعی از کاربردها برای حفاظت از دستگاه‌های الکترونیکی در برابر نوسانات و افزایش ولتاژ استفاده می‌شوند. این مقاومت‌های غیرخطی با افزایش ولتاژ مقاومتشان به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و این ویژگی آن‌ها را برای محافظت از مدارها در برابر شرایط اضافه ولتاژ مناسب می‌سازد. وریستورها در کاربردهای متنوعی مانند حفاظت در برابر افزایش ولتاژ در سیستم‌های تأمین برق، دستگاه‌های الکترونیکی، مخابرات و الکترونیک خودرویی به کار می‌روند. در بین انواع مختلف وریستورها، وریستورهای مبتنی بر اکسید روی (ZnO) به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند ظرفیت بالای جذب انرژی، زمان پاسخ سریع و پایداری بلندمدت، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. وریستورهای ZnO به طور معمول هم در کاربردهای با ولتاژ بالا و هم ولتاژ پایین استفاده می‌شوند و حفاظت ضروری در سیستم‌های الکترونیکی را ارائه می‌دهند (۱-۳).

وریستورهای ZnO با ولتاژ پایین، که به طور خاص برای کار در سطوح ولتاژی پایین‌تر از وریستورهای معمولی طراحی شده‌اند، به طور فزاینده‌ای در سیستم‌های الکترونیکی مدرن مانند آداپتورها، لوازم خانگی و دستگاه‌های الکترونیکی شخصی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دستگاه‌ها برای تضمین طول عمر و قابلیت اعتماد مدارهای حساس که در دامنه ولتاژی باریکی کار می‌کنند، حیاتی هستند. عملکرد وریستورهای ZnO با ولتاژ پایین به طور عمده توسط ویژگی‌های میکروساختاری آن‌ها تعیین می‌شود که به شدت تحت تاثیر افزودنی‌ها و شرایط پردازش در حین ساخت آن‌ها قرار دارد. از منظر ریزساختاری این قطعات از دانه‌های نیمه‌رسانای ZnO احاطه شده با مرز دانه‌های نازک غنی از یکسری ترکیبات افزودنی مانند  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  تشکیل شده‌اند؛ که یک سد پتانسیل در مرز دانه‌ها ایجاد کرده و مسئول رفتار غیرخطی وریستور هستند. به این ترتیب افزودنی‌ها نقش مهمی در شکل‌گیری سد پتانسیل در مرز دانه‌ها ایفا می‌کنند. در ولتاژهای پایین، سد پتانسیل مرز دانه‌ای مانع از عبور جریان می‌شود و وریستور مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد. با افزایش ولتاژ اعمالی و رسیدن به ولتاژ شکست، سد پتانسیل فرو می‌ریزد و جریان به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد. این رفتار منجر به مشخصه I-V غیرخطی وریستور می‌شود که با معادله  $I=KV^\alpha$  توصیف می‌شود، که در آن  $\alpha$  ضریب غیرخطی است.

افزودنی‌هایی مانند  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CoO}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  برای بهبود غیرخطی بودن، پایداری و قابلیت جذب انرژی وریستورها به کار می‌روند. به طور مشابه، پارامترهای فرآوری مانند شرایط بال میلینگ و چرخه‌های پخت تأثیر زیادی در کنترل اندازه دانه‌ها، چگالی و توزیع فازی وریستور دارند که به طور مستقیم بر عملکرد الکتریکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد (۴، ۵).

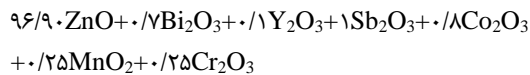
با وجود تحقیقات گسترده در زمینه تأثیرات افزودنی‌های خاص و پارامترهای فرآوری بر ویژگی‌های الکتریکی وریستورهای به سبب پیچیدگی ریزساختار و تاثیر زنجیره وار عوامل هنوز لزوم کسب درک کاملتر احساس می‌شود، به ویژه در مورد تعامل پارامترها با یکدیگر و نحوه تأثیر گذاری آن‌ها بر عملکرد در شرایط نوسان ولتاژ می‌توان اشاره

کرد. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که دمای پخت، زمان آسیاب کاری و اتمسفر پخت تأثیر زیادی بر میکروساختار وریستور دارند، اما این تأثیرات معمولاً وابسته به بافت و ترکیب متفاوت است. علاوه بر این، در حالی که برخی افزودنی‌ها نشان داده‌اند که ویژگی‌هایی مانند غیرخطی بودن را بهبود می‌بخشند، تأثیر دیگر افزودنی‌ها بر عملکرد کلی هنوز نامشخص است. لذا بررسی بیشتر روابط دقیق بین افزودنی‌ها، شرایط فرآوری و ویژگی‌های عملکردی همچنان موضوعی مهم به محسوب می‌شود.

گزارشات و مقالاتی موجود هستند که افزودنی‌ها و نقش آن‌ها در بهبود عملکرد وریستورهای ZnO را مورد بررسی قرار گرفته شده است (۶-۸). به عنوان مثال، افزودن  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  نشان داده است که می‌تواند ضریب غیرخطی ( $\alpha$ ) را که یک عامل حیاتی برای تعریف پاسخ وریستور به نوسانات ولتاژ است، بهبود بخشد. تحقیقی توسط فو و همکاران (۶) نشان داد که  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ولتاژ شکست و جذب انرژی وریستورهای ZnO را بهبود می‌بخشد، در حالی که افزودنی‌های دیگری مانند  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  به پایداری مرز دانه‌ها کمک کرده و به این ترتیب موجب افزایش قابلیت اطمینان بلندمدت و کاهش جریان نشتی می‌شود. علاوه بر این، ژائو و همکاران (۷) نقش  $\text{CoO}$  را در بهبود مقاومت وریستورهای ZnO در برابر شوک حرارتی و افزایش ظرفیت جذب انرژی مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج این مطالعه نشان داد که این افزودنی‌ها میکروساختاری پایدارتر و یکنواخت‌تر ایجاد می‌کنند که موجب بهبود دوام وریستور تحت شرایط نوسان ولتاژ مکرر می‌شود.

آسیاب گلوله ای، که یک مرحله اساسی در آماده‌سازی وریستورهای ZnO است، پارامتر پردازش دیگری است که بر میکروساختار و عملکرد الکتریکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. چندین مطالعه تأثیر شرایط آسیاب کاری مانند زمان و سرعت آسیاب کردن بر توزیع اندازه ذرات و همگن بودن مخلوط پودر را مورد بررسی قرار داده‌اند (۹-۱۱). به عنوان مثال، گزارش شده است که زمان‌های طولانی‌تر آسیاب کردن به ذرات ریزتر منجر می‌شود که باعث می‌شود میکروساختار یکنواخت‌تری ایجاد شود و ویژگی‌های وریستور بهبود یابد. با این حال، آسیاب کردن طولانی‌مدت می‌تواند باعث رشد دانه‌های بیش از حد شده و ضریب غیرخطی را کاهش دهد. بنابراین، یک شرایط بهینه برای آسیاب کاری ضروری است تا تعادلی بین ریزسازی دانه‌ها و حفظ میکروساختار مطلوب برقرار شود (۹-۱۱).

به طور مشابه، شرایط پخت شامل دما و زمان، در تعیین چگالی، اندازه دانه و تشکیل فازهای مختلف وریستور حیاتی است. تأثیر دمای پخت را بر ویژگی‌های الکتریکی وریستورها مورد بررسی قرار گرفته شده است (۱۲، ۱۳). دمای بالاتر پخت باعث بهبود فشردگی می‌شود، اما احتمال رشد دانه‌ها را افزایش می‌دهد که بر غیرخطی بودن تأثیر منفی می‌گذارد. مطالعات نشان می‌دهد که چرخه‌های پخت باید به گونه‌ای بهینه شوند که تعادل مناسبی بین چگالی و اندازه دانه‌ها برقرار گردد. علاوه بر این، جو پخت (مانند شرایط اکسیداسیون یا کاهش) نیز می‌تواند بر تشکیل نقص‌ها و پایداری وریستور تحت افزایش ولتاژ تأثیر بگذارد (۱۲، ۱۳).



در ادامه با تغییر برنامه آسیاب کاری و خریداری و همچنین نوع آسیاب بررسی هایی به منظور حصول شرایط مطلوبتر صورت گرفت. همچنین اثر اعمال تغییرات در فرمول ترکیبات اولیه بر مبنای اکسید ایتريم و اکسید منگنز مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه یابی ساختار فازی و میکروساختار نمونه ها به ترتیب از پراش سنجی اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان استفاده شد.

برای بررسی مشخصات الکتریکی نمونه های ساخته شده شامل اندازه-گیری ولتاژ کاری، جریان نشی و ضریب غیرخطی از ستاپ مخصوص تست وریستور استفاده شد. در این ستاپ جریان ۱ میلی آمپر توسط یک منبع تغذیه به دو انتهای نمونه اعمال می شود. یک ولت سنج به صورت موازی با نمونه در مدار بسته می شود تا اختلاف پتانسیل دو سر نمونه اندازه گیری شود. یک گالوانومتر نیز به صورت سری با نمونه قرار گرفت و میزان جریان نشی از نمونه اندازه گیری شد.

### نتایج

با توجه به اینکه توزیع سایز مواد اولیه به مشخصات نهایی به طرز چشمگیری در مشخصات نهایی نمونه وریستور تاثیر گذار هستند در شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به مواد اولیه مورد استفاده با هدف بررسی توزیع اندازه ذرات ارائه شده است. بر اساس تصاویر ذرات پودر اکسید روی دارای ابعاد متوسط ۰/۲۰ میکرون، ذرات پودر اکسید آنتیموان دارای اندازه دانه متوسط ۲ میکرون، اکسید بیسموت دارای میانگین اندازه ذره حدوداً ۲۵۰ میکرون با اشکال شبیه منشور و ذرات پودر اکسید کبالت اندازه ذراتی در محدوده ۰/۵ تا ۳ میکرومتر هستند. ذرات اکسید منگنز با اندازه متوسط ۵ میکرون می باشد.

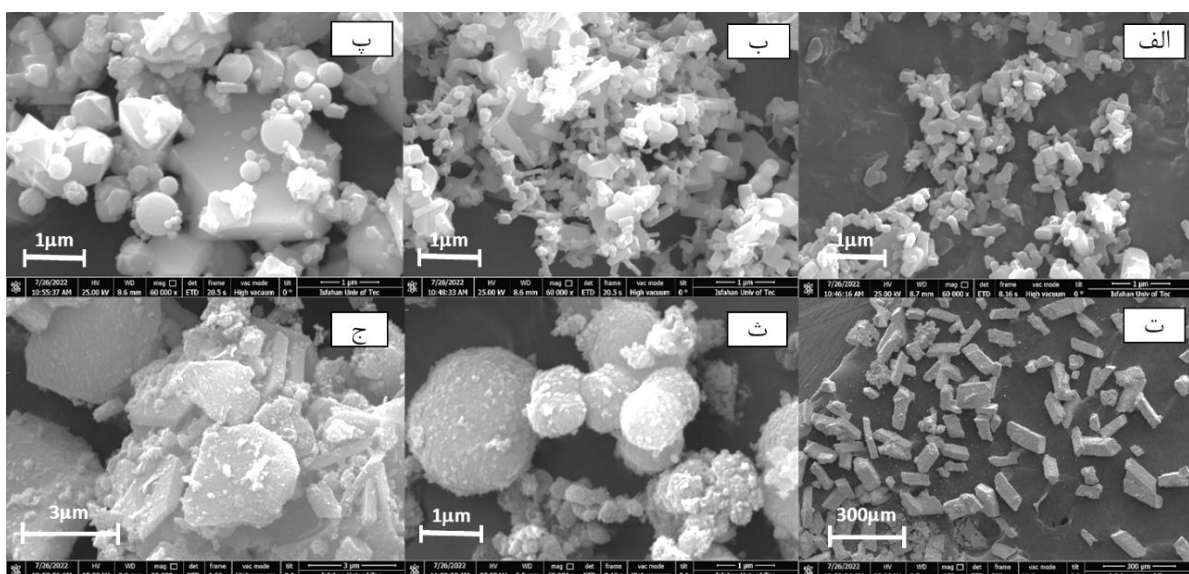
با وجود نکات ارزشمندی که از مطالعات قبلی به دست آمده است، تعامل بین افزودنی های مختلف و تأثیرات ترکیبی شرایط آسیاب کاری و پخت به طور کامل درک نشده است. به ویژه برای وریستورهای ZnO با ولتاژ پایین نیاز به مطالعاتی است که ترکیب بهینه این عوامل را برای دستیابی به عملکرد بهتر در کاربردهای ولتاژ پایین بررسی کنند. علاوه بر این، پایداری عملکرد و کنترل مشخصات الکتریکی وریستورهای ZnO با ولتاژ پایین، همچنان مسئله مهمی است (۴، ۱۴).

تحقیق کنونی بررسی نقش انواع افزودنی ها و پارامترهای فرآوری، به ویژه با تمرکز بر بهینه سازی شرایط آسیاب کاری و چرخه های پخت انجام می شود. با بکارگیری ترکیب های خاصی از افزودنی ها همراه با شرایط فرآوری دقیق می توان ولتاژ کاری و جریان نشی وریستورهای ZnO با ولتاژ پایین را در محدوده دلخواه کنترل کرد. با تنظیم این پارامترها، پیش بینی می شود که تحقیق کنونی بتواند قابلیت های ارزشمندی را در طراحی وریستورهای ولتاژ پایین ZnO ارائه دهد.

### مواد و روش ها

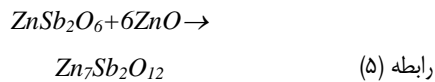
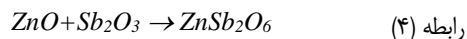
مواد اولیه شامل اکسید روی مرک، اکسید آنتیموان، اکسید بیسموت، اکسید کبالت، اکسید منگنز، اکسید ایتريم، اکسید کروم همگی با خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب نمونه اولیه برای شروع کار مطابق فرمول ۱ و با الهام از برخی گزارشات انتخاب شد (۱۵، ۱۶). بر این اساس فرآیند تولید نمونه شامل انجام آسیاب کاری مواد اولیه به مدت دو ساعت در آسیاب پراورژی، کلسینه کردن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، خریداری پودر کلسینه شده به مدت ۲ ساعت در آسیاب پراورژی و در نهایت پودر نمونه ها با فشار ۰/۶ تن بر سانتیمتر مربع به صورت قرص متراکم و در ادامه در دمای ۱۲۱۰ به مدت دو ساعت تحت تفجوشی قرار گرفت.

رابطه (۱)



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی از توزیع ابعاد ذرات مواد اولیه مورد استفاده در تحقیق (الف) اکسید روی مرک (ب) اکسید کروم (پ) اکسید آنتیموان (ت) اکسید بیسموت (ث) اکسید کبالت (ج) اکسید منگنز

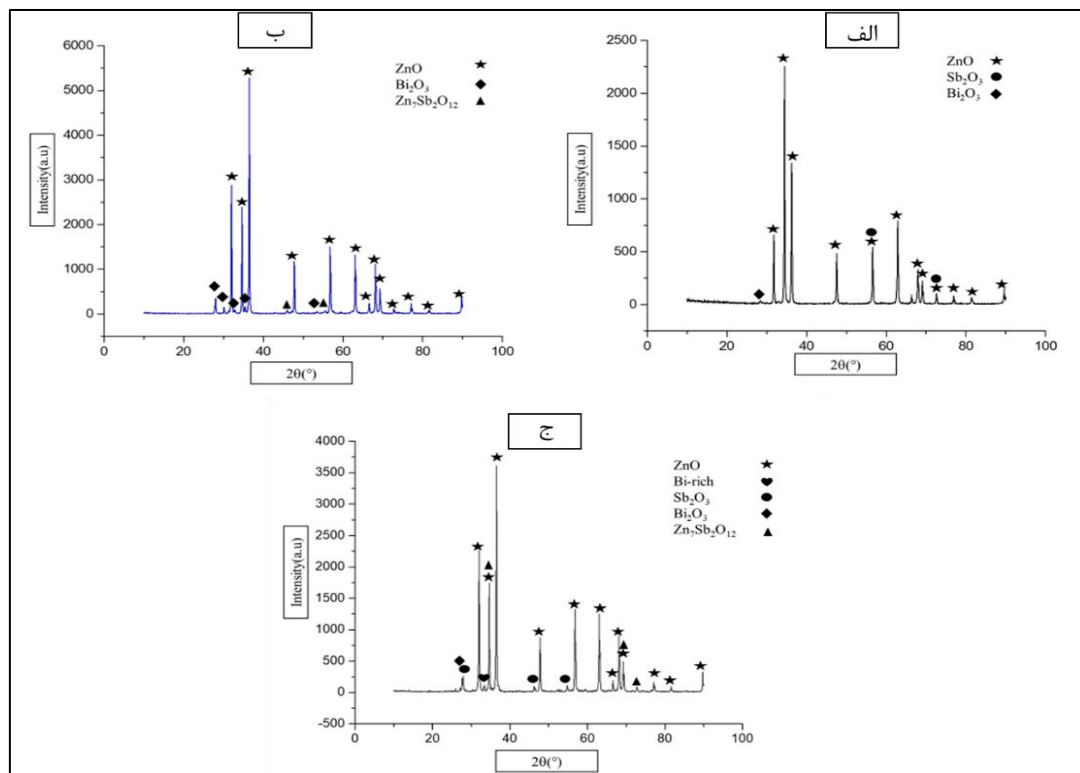
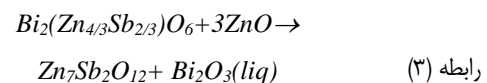
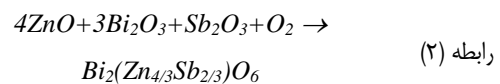
در برخی از منابع نیز گزارش شده است که فاز اسپینل از واکنش مستقیم ZnO و  $Sb_2O_3$  تشکیل می‌شود (۱۹):



در الگوی پراش مربوط به نمونه بعد از تفجوشی، فاز مربوط به اکسید بیسموت ظاهر می‌شود و علاوه بر فاز اسپینل، فاز غنی از بیسموت نیز نمایان می‌شود. ظهور مجدد پیک‌های  $Bi_2O_3$  و حضور فاز غنی از بیسموت نشان‌دهنده ذوب و تبلور مجدد  $Bi_2O_3$  در مرزدانه‌ها است. این فاز نقش کلیدی در شکل‌گیری سد پتانسیل مرزدانه‌ای دارد. پهنای کم قله و نوک‌تیزی قله‌ها، درشت بودن دانه‌بندی و درجه بالای بلوری بودن را اثبات می‌کند. در کنترل خواص الکتریکی وریستور مهمترین عامل اثر گذار دانه بندی و مورفولوژی ریزساختار می باشد. همچنین با توجه به اینکه ترکیب کلی نمونه‌ها بسیار نزدیک به هم است و تنها مقادیر برخی از اکسیدها در یک بازه کوچک تغییر داده می شوند تغییرات در الگوی پراش به‌سادگی قابل تشخیص نیست، لذا در این مقاله صرفاً به ارائه آنالیز XRD نمونه پیش فرض اکتفا شد.

الگوهای پراش در مورد نمونه مورد مطالعه در سه مرحله قبل کلسینه، بعد کلسینه و بعد از تفجوشی تهیه شده که الگوهای پراش در شکل ۲ دیده می‌شود. نتایج فازبندی برای نمونه قبل از کلسینه نشان می‌دهد، الگوی پراش نمونه با کارت PDF مربوط به اکسیدروی به شماره‌ی (۹۶-۹۰۱-۲۳۲۸)، اکسیدبیسموت به شماره‌ی (۹۶-۹۰۰-۴۱۷۹)، اکسیدآنتیموان به شماره‌ی (۹۶-۹۰۰-۷۶۱۰) مطابقت دارد لذا الگوی پراش نمونه مخلوطی از فازهای مختلف است. در الگوی مربوط به نمونه قبل از کلسینه کردن هیچ قله‌ی مشخصه‌ای مربوط به فاز غنی از بیسموت و فاز اسپینل قابل مشاهده نیست. فقط پیک‌های مربوط به اکسید روی با بیشترین شدت، اکسید بیسموت و اکسید آنتیموان قابل مشاهده است و بقیه اکسیدها به دلیل درصد وزنی پایین و مخلوط شدن و عدم تمرکز قابل آشکارسازی نیستند که این ناشی از محدودیت روش XRD است.

در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه بعد از کلسینه کردن، فاز اسپینل  $Zn_7Sb_2O_{12}$  (۱۸۵۸-۰۷۴-۰۱) نمایان شده است و پیک مربوط به اکسید آنتیموان محوشده است. فاز اسپینل نقش مهمی در کنترل رشد دانه و بهبود خواص الکتریکی وریستور ایفا می‌کند. در این ارتباط این توضیح لازم است که واکنشی که منجر به ایجاد فاز اسپینل می‌شود به صورت زیر است (۱۷، ۱۸):



شکل ۲- الگوی پراش (الف) نمونه قبل از کلسینه کردن، (ب) نمونه بعد از کلسینه کردن و خردایش و (ج) نمونه بعد از تفجوشی

است که مطابق انتظار کمترین میزان سایش گلوله (۰/۰۷) گرم برای ۱۲ گرم پودر) در مورد حالت ۱۵دقیقه-۱۵دقیقه مشاهده گردید. لازم به توضیح است که در بررسی های ذکر شده نسبت گلوله به پودر ۳ به ۱ و مقدار ۱۸ گرم آب برای هر محفظه در نظر گرفته شد.

در آسیاب سیاره‌ای نیز دو حالت ۲ساعت-۱ساعت(اختلاط-خردایش) و ۲۰دقیقه-۲۰دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نشان داد در حالت ۲۰دقیقه-۲۰دقیقه میزان سایش گلوله تقریباً برابر حالت ۱۵دقیقه-۱۵دقیقه در آسیاب پرنرژری بوده است. لازم به ذکر است که تعیین میزان سایش گلوله‌های زیرکونیا با توزین گلوله‌ها قبل و بعد از هر مرحله آسیاب و محاسبه اختلاف وزن گلوله‌ها انجام شد که در این رابطه میان افزایش جریان نشتی با افزایش ناخالصی درون مواد ارتباط مستقیم مشاهده گردید. در جدول ۲ مقدار کاهش وزن حاصل از سایش گلوله‌ها و تغییرات جریان نشتی آورده شده است:

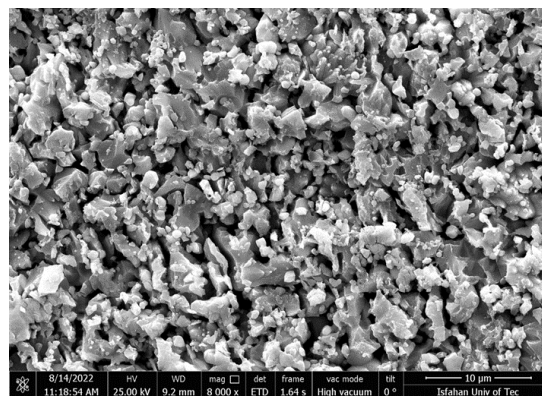
جدول ۲- میزان کاهش وزن حاصل از سایش گلوله زیرکونیا و تأثیر آن بر جریان نشتی

جریان نشتی ( $\mu\text{A}$ )	مقدار کاهش وزن گلوله‌ها (در مجموع دو مرحله آسیاب)	نوع دستگاه آسیاب (اختلاط اولیه-خردایش پودر کلسینه)
>۶۰	۰/۵ گرم (۱/۵ درصد)	پرنرژری(دوساعت-دوساعت)
>۶۰	۰/۳ گرم (۱/۲۵ درصد)	پرنرژری(دوساعت-یکساعت)
۱۸	۰/۱۴ گرم (۰/۴۳ درصد)	پرنرژری(۱۵دقیقه-۱۵دقیقه)
۹	۰/۲ گرم (۰/۱ درصد)	سیاره‌ای(دوساعت-یکساعت)
۲	۰/۰۸ گرم (۰/۰۴ درصد)	سیاره‌ای(۲۰دقیقه-۲۰دقیقه)

بر اساس گزارش‌ها درشت بودن اندازه دانه‌ها معمولاً منجر به افزایش ولتاژ کاری و ریسستور می‌شود (۲۰). در شرایطی که کاهش زمان آسیاب-کاری که درشت ماندن اندازه ذرات را به دنبال دارد به همگن بودن پودر زبانی نرساند می‌توان از این رویکرد برای تنظیم ولتاژ کاری در میزان مطلوب بهره جست. با این پیش فرض که شرایط اختلاط و خردایش به صورت ۲۰دقیقه-۲۰دقیقه در آسیاب سیاره‌ای به دلیل حداقل شدن میزان سایش گلوله‌ها و همچنین حداقل شدن جریان نشتی شرایط مناسبی را برای عملکرد و ریسستور فراهم کرده باشد این شرایط آسیاب کاری به‌عنوان شرایط جدید بهینه در نظر گرفته شد.

فرآوری نمونه با ترکیب پیش‌فرض با اصلاح شرایط آسیاب کاری شرایط مطلوبی را در مورد جریان نشتی فراهم آورد. هر چند ولتاژهای کاری اندازه گیری شده برای نمونه های فهرست شده در جدول ۲ همگی بیش از ۵۰۰ ولت بوده است. لذا برای دستیابی به نمونه های دارای ولتاژ کاری کمتر از ۵۰۰ ولت تنظیم اجزای افزودنی دارای نقش افزایشنده و کاهشنده رشد دانه‌ها مد نظر قرار گرفت. از بین اکسیدهای افزودنی موجود در ترکیب پیش فرض، تغییر میزان اکسید ایتربیم با نقش عامل کاهشنده رشد دانه و اکسید منگنز به‌عنوان عامل افزایشنده رشد دانه، برای اصلاح ترکیب دارای فرمولاسیون اولیه انتخاب شدند.

شکل ۳ تصویر SEM از نمونه دارای ترکیب پیش‌فرض را پس از تفجوشی در دمای ۱۲۱۰ به مدت دو ساعت نشان می‌دهد. بر اساس تصویر، ریزساختار نمونه دربردارنده دانه‌هایی با ابعاد ۴ تا ۵ میکرون است. اگرچه توزیع ذکر شده برای ابعاد دانه‌های قابل مشاهده در تصویر، توزیع ابعادی غالب را تشکیل می‌دهد ولی دانه‌هایی با ابعادی خارج از این بازه نیز قابل مشاهده هستند. معمولاً بروز گستردگی در توزیع ابعاد دانه‌ها به استفاده از آسیاب پرنرژری نسبت داده می‌شود (۲).



شکل ۳- تصویر ریزساختار نمونه اولیه بعد از تفجوشی در دمای ۱۲۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت

در جدول ۱ نتایج اندازه گیری مشخصات الکتریکی مربوط به نمونه با ترکیب پیش‌فرض و تفجوشی شده در دمای ۱۲۱۰ به مدت دو ساعت آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات الکتریکی نمونه با ترکیب پیش‌فرض اولیه

شرایط تفجوشی	ولتاژ کاری ( $\frac{V}{mm}$ )	جریان نشتی ( $\mu\text{A}$ )
۲-۱۲۱۰h	۵۴۶	>۶۰ $\mu\text{A}$

بر اساس داده های اندازه گیری در جدول ۱ جریان نشتی نمونه بیش از ۶۰A  $\mu$  و ولتاژ کاری ۵۴۶ ولت بر میلیمتر حاصل شد. بالا بودن ولتاژ کاری با کوچکتر بودن اندازه دانه ها (از حد لازم) و جریان نشتی بزرگ با عدم اعمال فشار پرس مناسب (که منجر به کاهش دانسیته نهایی قطعات می شود) مرتبط باشد. لذا به نظر می رسد استفاده از آسیاب پرنرژری به مدت زمان دو ساعت (که زمان بالایی برای کاربرد این آسیاب محسوب می شود) منجر به ریز شدن بیش از حد لزوم برای عملکرد مورد انتظار و ریسستور شده است. شرایط آسیاب کاری یکی از ابزارهای کنترل پارامترهای الکتریکی محسوب می گردد. برای این هدف دو نوع آسیاب پرنرژری و سیاره‌ای برای بررسی مدنظر قرار گرفت و مدت زمان آسیاب به‌عنوان متغیر در مورد هر نوع آسیاب لحاظ شد.

آسیاب پرنرژری در سه حالت زمان کاری ۲ساعت-۲ساعت(اختلاط-خردایش)، ۲ساعت-۱ساعت و ۱۵دقیقه-۱۵دقیقه انجام گرفت. بدیهی

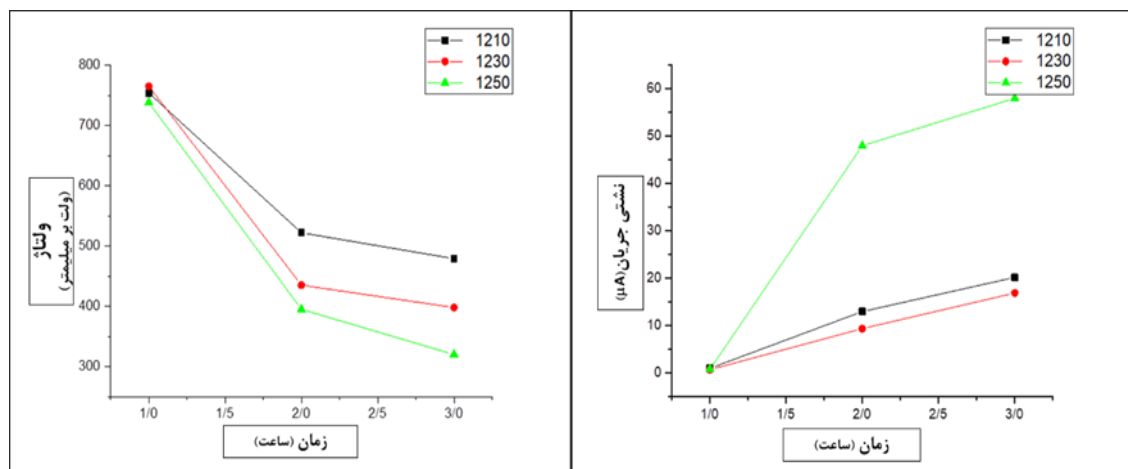
جدول ۳- مشخصات الکتریکی اندازه گیری شده نمونه- های تفجوشی شده در دماها و زمان های مختلف پس از حذف اکسید ایتیریم

ولتاژ کاری ( $\frac{V}{mm}$ )	جریان نشستی ( $\mu A$ )	شرایط تفجوشی
۷۵۴	۱	۱-۱۲۱۰h
۵۲۲	۱۳	۲-۱۲۱۰h
۴۷۹	۲۰	۳-۱۲۱۰h
۷۶۵	۰/۷	۱-۱۲۳۰h
۴۳۵	۹/۴	۲-۱۲۳۰h
۳۹۸	۱۷	۳-۱۲۳۰h
۷۳۸	۰/۸	۱-۱۲۵۰h
۳۹۵	۴۸	۲-۱۲۵۰h
۳۲۰	>۶۰	۳-۱۲۵۰h

مطابق نمودارهای رسم شده برای جریان نشستی و ولتاژ کاری روند کاهش در ولتاژ و افزایشی در جریان نشستی برای افزایش دما و نیز افزایش مدت زمان مشهود است. این روند را می توان به رشد بیشتر دانه ها و افزایش تراکم در دماها و زمان های بالاتر نسبت داد. رشد بیشتر دانه ها باعث کاهش تعداد مرز دانه ها در مسیر جریان شده و در نتیجه ولتاژ کاری کاهش می یابد. افزایش جریان نشستی به تبخیر اکسید بیسموت قابل انتساب است. از طرفی، افزایش تراکم و کاهش تخلخل نیز می تواند منجر به افزایش جریان نشستی شود (۲۲-۲۵).

در منابع اشاره شده است اکسید ایتیریم در ورستورهای اکسیدروی علاوه بر کنترل خواص الکتریکی به طور قابل توجهی رشد دانه های اکسید روی را کنترل می کند و مانع رشد ذرات می شود (۱۵، ۱۶، ۲۱). لذا این ایده شکل گرفت که به منظور دستیابی به ساختار دانه درشت تر در ترکیب پیش فرض انتخاب شده، اکسید ایتیریم حذف گردد تا با حذف آن اندازه دانه ها حین تفجوشی افزایش یافته و دستیابی به ولتاژ کاری کمتر از ۵۰۰ ولت میسر شود. نتایج تست های الکتریکی انجام شده جهت بررسی تأثیرات حذف اکسید ایتیریم بر روی ولتاژ کاری و جریان نشستی در جدول ۳ ارایه شده است. نتایج به خوبی بیانگر این موضوع است که ایده مطرح شده محقق شده است و در نمونه های تفجوشی شده در دماها و زمانهای مختلف حذف این اکسید باعث کاهش ولتاژ کاری و جریان نشستی گردیده است. این نمونه ها همان طور که اشاره شد دارای همان ترکیب پیش فرض انتخاب شده منهای جزء اکسید ایتیریم بوده اند و در شرایط مختلف تفجوشی تولید شده اند.

نمودار تغییرات ولتاژ و جریان نشستی برحسب زمان تفجوشی برای سه دمای متفاوت در شکل ۴ رسم شده است. بررسی تفجوشی در محدوده دمایی ۱۲۱۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد و محدوده زمانی ۱ تا ۳ ساعت برای هر دما انجام گرفت. تغییرات ولتاژ کاری با افزایش دما و نیز افزایش زمان تفجوشی دارای روندی نزولی است اما جریان نشستی با افزایش دما و زمان تفجوشی روندی صعودی پیدا کرده است. به ازای مدت زمان تفجوشی یک ساعت در سه دمای مختلف ۱۲۳۰، ۱۲۱۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد ولتاژ کاری و جریان نشستی تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند اما با افزایش مدت زمان به ۲ و ۳ ساعت این تفاوتها چشم گیر می شود به طوریکه در مدت زمان سه ساعت تفجوشی در دمای ۱۲۱۰ درجه سانتی گراد ولتاژ کاری در حدود ۲۶۰ ولت بر میلی متر بیشتر از نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۲۵۰ سانتی گراد شده است. جریان نشستی نیز در این محدوده دمایی از ۲۰ میکرو آمپر تا مقداری که بیش از ماکزیمم مقدار قابل اندازه گیری دستگاه بوده تغییر داشته است.



شکل ۴- از راست به چپ نمودارهای تغییرات جریان نشستی و ولتاژ برحسب زمان تفجوشی برای سه دمای ۱۲۱۰، ۱۲۳۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد می باشد



روندی نزولی است اما جریان نشتی با افزایش دما و زمان تفجوشی روندی صعودی دارد. در مدت یک ساعت تفجوشی در سه دمای مختلف ۱۲۳۰، ۱۲۱۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در نمودار ولتاژ کاری و جریان نشتی تفاوتی محسوس مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش مدت‌زمان به ۲ و ۳ ساعت همان‌طور که برای نمونه قبل نیز مشاهده شد این تفاوت‌ها چشمگیر می‌شود به طوری‌که در مدت‌زمان سه ساعت تفجوشی در دمای ۱۲۱۰ درجه سانتی‌گراد ولتاژ کاری در حدود ۲۰۰ ولت بر میلی‌متر بیشتر از نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۲۵۰ سانتی‌گراد است. در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حساسیت این نمونه را نسبت به زمان می‌توان مشاهده کرد که ولتاژ از محدوده ۷۰۰ ولت بر میلی‌متر به محدوده ۲۰۰ ولت بر میلی‌متر رسیده و نیز جریان نشتی از مقدار ۲/۳ میکرو آمپر به مقدار بیشینه قابل اندازه‌گیری دستگاه یعنی ۶۰۰ A رسیده است. با توجه به هدف گذاری بیشینه محدوده مطلوب برای جریان نشتی ( $15A \mu$ )، نمونه در دمای ۱۲۱۰ درجه به مدت ۲ ساعت دارای جریان نشتی ۱۳/۷ میکرو آمپر و ولتاژ ۴۸۲ ولت بر میلی‌متر است.

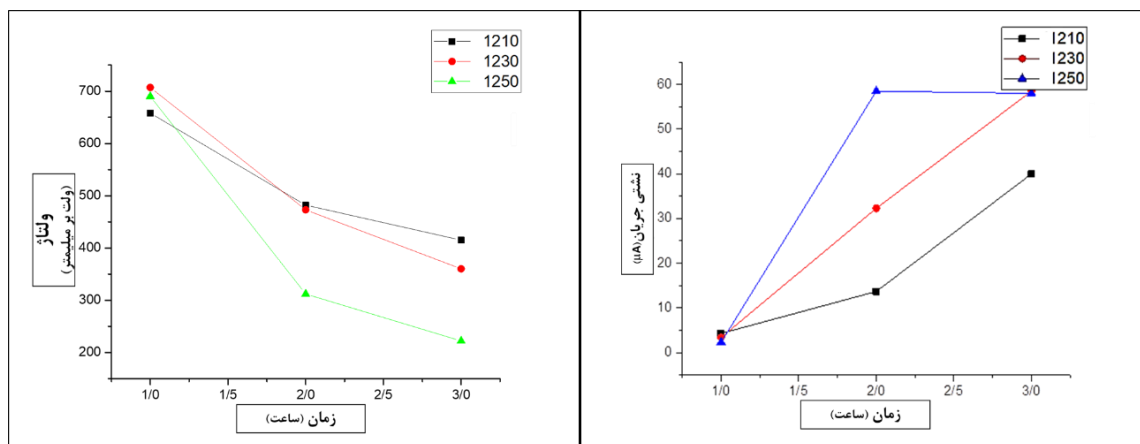
با توجه به نتایج مشاهده‌شده چنانچه بیشتر اشاره شد کاهش ولتاژ کاری نمونه‌های وریستور تولیدشده در این بخش را می‌توان به افزایش اندازه ذرات متناسب کرد چراکه اکسید منگنز به‌خوبی به‌عنوان یک عامل تشدیدکننده رشد دانه شناخته‌شده است. افزایش رشد دانه‌ها به معنای کاهش تعداد مرزدانه است و از آنجا که مرزدانه‌های غنی از اکسید بیسموت عامل مهمی در شکل‌گیری سد پتانسیل هستند، رشد دانه که با کاهش مرزدانه و کاهش سد پتانسیل همراه است ولتاژ عمل کردن واریستور را کاهش می‌دهد. در رابطه با جریان نشتی نتایج حاصل از افزایش میزان اکسید منگنز بهبود معناداری در این رابطه مشاهده نگردید که می‌تواند ناشی از افزایش رسانایی الکتریکی در اثر افزایش میزان این اکسید باشد چراکه  $MnO_2$  با ایجاد حالت‌های دهنده (اضافه شدن الکترون آزاد به نوار رسانش با افزوده شدن برخی مواد به شبکه بلوری یک نیمه‌رسانا) در شبکه ZnO رسانایی الکتریکی را افزایش می‌دهد. لذا از اکسید منگنز نمی‌توان انتظار ایجاد بهبود در شرایط جریان نشتی را داشت و این اکسید بیشتر به‌عنوان عامل مؤثر در تنظیم ولتاژ کاری مطرح است.

در ادامه بررسی تأثیرات اجزا افزودنی موجود در ترکیب پیش‌فرض انتخاب‌شده اکسید منگنز که به‌عنوان یک عامل تشدیدکننده رشد دانه شناخته می‌شود مورد توجه قرار گرفت (۲۶، ۲۷). در گزارش‌ها به این مطلب اشاره‌شده است که اکسید منگنز با جلوگیری از تبخیر اکسید بیسموت منجر به افزایش رفتار غیرخطی وریستور می‌گردد (۲۸). به‌این‌ترتیب این ایده مد نظر قرار گرفت که این تأثیرات با افزایش میزان درصد اکسید منگنز در ترکیب اولیه تا حد دو برابر مقدار موجود در ترکیب پیش‌فرض انتخاب‌شده بررسی شوند. نتایج مشخصه‌یابی الکتریکی نمونه‌های تولیدشده با میزان اکسید منگنز به میزان دو برابر مقدار موجود در ترکیب پیش‌فرض انتخابی در جدول ۴ ارائه‌شده است. شایان‌ذکر است که این نتایج به ازای شرایط تفجوشی متفاوت در بازه دمایی ۱۲۱۰-۱۲۵۰ و در بازه زمانی ۱ تا ۳ ساعت به‌دست‌آمده است.

#### جدول ۴- تغییرات مشخصات الکتریکی نمونه‌ها با افزایش مقدار اکسید منگنز در شرایط تفجوشی مختلف

ولتاژ کاری ( $\frac{V}{mm}$ )	جریان نشتی ( $\mu A$ )	شرایط تفجوشی
۶۵۸	۴/۳	۱-۱۲۱۰h
۴۸۲	۱۳/۷	۲-۱۲۱۰h
۴۱۵	۴۰	۳-۱۲۱۰h
۷۰۷	۳/۴	۱-۱۲۳۰h
۴۷۳	۳۲/۳	۲-۱۲۳۰h
۳۶۰	>۶۰	۳-۱۲۳۰h
۶۹۰	۲/۳	۱-۱۲۵۰h
۳۱۲	>۶۰	۲-۱۲۵۰h
۲۲۲	>۶۰	۳-۱۲۵۰h

منحنی‌های تغییرات ولتاژ کاری و جریان نشتی برحسب شرایط مختلف تفجوشی در شکل ۵ ارائه‌شده است. بررسی شرایط تفجوشی همچون نمونه بدون اکسید ایتیم در محدوده دمایی ۱۲۱۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده زمانی ۱ تا ۳ ساعت برای هر دما انجام گرفت. تغییرات ولتاژ کاری با افزایش دما و نیز افزایش زمان تفجوشی دارای



شکل ۵- نمودار تغییرات ولتاژ و جریان نشتی برحسب زمان تفجوشی برای سه دمای ۱۲۳۰، ۱۲۱۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد

## نتیجه گیری

۱- پراش اشعه ایکس نشان داد که پس از اکسید روی به عنوان فاز پایه، فاز عمده نمونه‌ها بعد از کلسینه فاز اسپینل  $Zn_7Sb_2O_{12}$  بود که در کنار فازهای غنی از بیسموت ظاهر می شد.

۲- نمونه اولیه تولید شده با آسیاب پر انرژی و تفجوشی شده در  $1210^\circ C$  درجه سانتیگراد به سبب ریز شدن زیاد، ولتاژ کاری  $546$  ولت بر میلیمتر و جریان نشتی بیش از  $60$  میکروآمپر داشت.

۳- آسیاب کاری با آسیاب سیاره ای در زمان‌های مختلف نشان داد که با کاهش زمان آسیاب، سایش گلوله‌ها کمتر شده و جریان نشتی نیز کاهش یافت.

۴- با حذف اکسید ایتیریم از ترکیب، اندازه دانه‌ها بزرگتر شد و ولتاژ کاری کاهش یافت. در شرایط مختلف تفجوشی، ولتاژ کاری کمتر از  $500$  ولت به دست آمد.

۵- مشخص شد اکسید منگنز به عنوان عامل تشدیدکننده رشد دانه عمل کرد و افزایش مقدار آن باعث کاهش ولتاژ کاری شد. هرچند تأثیر زیادی بر جریان نشتی نداشت.

## حامی مالی

انجام برخی از تست های الکتریکی مرتبط و تامین بخشی از هزینه تحقیق حاضر توسط شرکت رزین آویژه نامجو صورت گرفته است و در این رابطه از همکاری شایسته جناب آقای مهندس بهروز مینایی قدردانی می گردد.

## مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش ها: میعاد ملکی، محمد جزیره پور،  
تحلیل داده‌ها و نتایج: میعاد ملکی، محمد جزیره پور،  
نگارش نهایی: میعاد ملکی، محمد جزیره پور،

## تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

## References

- Tian T, Zheng L, Podlogar M, Zeng H, Bernik S, Xu K, et al. Novel Ultrahigh-Performance ZnO-Based Varistor Ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(30):35924-9.
- Yin Y, Meng P, Lei X, Li C, Wang L, Miao K, et al., editors. The Comprehensive Performance of ZnO Varistors Regulated by the Formulation System and Sintering Process. The Proceedings of the 18th Annual Conference of China Electrotechnical Society; 2024 2024//; Singapore: Springer Nature Singapore.
- Guo J, Meng P, Liu Z, Lu W, Zhao L, Lei X, et al., editors. The Calculation Model for ZnO Varistor Considering Micro-characteristics. 2023 12th Asia-Pacific International Conference on Lightning (APL); 2023 12-15 June 2023.
- Kaufmann B, Billovič T, Kratzer M, Teichert C, Supancic P. A modelling approach to describe the DC current-voltage behaviour of low-voltage zinc oxide varistors. *Open Ceramics*. 2021;6:100113.
- Dorraj M, Zakaria A, Abdollahi Y, Hashim M, Moosavi S. Optimization of  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ , and  $Sb_2O_3$  doped ZnO-based low-voltage varistor ceramic to maximize nonlinear electrical properties. *The Scientific World Journal*. 2014;2014(1):741034.
- Fu Z, Hu J, Wang B, Xie P, Shi X, editors. Study on the Effect of  $Bi_2O_3$  Addition on the Current Carrying Performance of ZnO varistors. 2022 IEEE International Conference

on High Voltage Engineering and Applications (ICHVE); 2022 25-29 Sept. 2022.

7. Zhao M, Cui W-z, Liu Z-c, Chen H. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the ZnVMnCoTiO based varistor ceramic sintered at 800 °C. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(14):19724-32.

8. Sendi RK. SnO<sub>2</sub> Doping Effect on the Microstructural and Electrical Behavior of ZnO nanoparticles-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Varistor Ceramics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2022;1269(1):012001.

9. Storion AG, Pallone EMdJA, Giraldi TR, Maestrelli SC. Influence of the shaker mill in the properties of ZnO processed by high energy milling. *Research, Society and Development*. 2021;10(12):e476101220855.

10. Detlev FKH, Ruediger H, Piet JLR. Grain Size Control in Low-Voltage Varistors. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(3):645-8.

11. Kakazey MG, Melnikova VA, Sreckovic T, Tomila TV, Ristic MM. Evolution of the microstructure of disperse Zinc-oxide during tribophysical activation. *Journal of Materials Science*. 1999;34(7):1691-7.

12. Cheng S, Dong M, Shi X, Guo L, Yao W, Wang W, et al., editors. Influence of Sintering Temperature on the Microstructure and Properties of ZnO Varistor Ceramics Prepared by Chemical Precipitation Method. 2022 IEEE International Conference on Power Systems and Electrical Technology (PSET); 2022 13-15 Oct. 2022.

13. Muhammad H, Muddassar H, Azaz N. Influence of Processing Parameters on Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Based Varistor Ceramics. PREPRINT (Version 1). 2024.

14. Zhefeng X, Ju R, Xiaohua Y, Zhaolin Z, editors. Preparation of low voltage ZnO

Varistor using point seed. *Proceedings of the 2016 4th International Conference on Mechanical Materials and Manufacturing Engineering*; 2016 2016/10: Atlantis Press.

15. Ji-le L, Chen G-h, Yuan C-l. Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO-based varistor ceramics. *Ceramics International*. 2013;39(3):2231-7.

16. Jiang F, Peng Z, Zang Y, Fu X. Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials. *Journal of Advanced Ceramics*. 2013;2(3):201-12.

17. Matsuoka M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1971;10(6):736-46.

18. jinliang.H. *Metal Oxide Varistors: From Microstructure to MacroCharacteristics*. Tsinghua University Press. 2019.

19. Metz R, Delalu H, Vignalou JR, Achard N, Elkhatib M. Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering. *Materials Chemistry and Physics*. 2000;63(2):157-62.

20. Sedghi A, Noori NR. Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured from micro and nano ZnO powder. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2011;12(6):752-5.

21. Houabes M, Metz R. Rare earth oxides effects on both the threshold voltage and energy absorption capability of ZnO varistors. *Ceramics International*. 2007;33(7):1191-7.

22. Gupta TK. Microstructural engineering through donor and acceptor doping in the grain and grain boundary of a polycrystalline semiconducting ceramic. *Journal of Materials Research*. 1992;7(12):3280-95.

23. He J, Hu J, Lin Y. ZnO varistors with high voltage gradient and low leakage current by doping rare-earth oxide. *Science in China*

Series E: Technological Sciences.  
2008;51(6):693-701.

24. Sedghi A, Noori N. Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured from micro and nano ZnO powder. Journal of Ceramic Processing Research. 2011;12:752-5.

25. Bernik S, Macek S, Ai B. Microstructural and electrical characteristics of Y2O3-doped ZnO–Bi2O3-based varistor ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 2001;21(10-11):1875-8.

26. Hng HH, Chan PL. Effects of MnO2 doping in V2O5-doped ZnO varistor system. Materials Chemistry and Physics. 2002;75(1):61-6.

27. Han J, Mantas PQ, Senos AMR. Grain growth in Mn-doped ZnO. Journal of the European Ceramic Society. 2000;20(16):2753-8.

28. Han J, Senos AMR, Mantas PQ. Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 2002;22(9):1653-60.