

ارزیابی اثر افزودنی اکسید تالیوم بر ریزساختار و خواص الکتریکی وریستورهای اکسید قلع در کاربرد ولتاژ بالا

محمد مالکی شهرکی^{*}، مهدی دلشاد چرمینی^۲، مهدی عبدالله^۲

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۱۰؛ تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۱/۳۰

چکیده در این تحقیق به بررسی اثر افزودن اکسید تالیوم در درصدهای مولی ۰، ۰.۱، ۰.۲۵، ۰.۵ و ۱ بر ریزساختار و خواص الکتریکی وریستورهای اکسید قلع در کاربرد ولتاژ بالا پرداخته شده است. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) نشان می‌دهد که علاوه بر فاز اکسید قلع، فاز ثانویه‌ای اکسید تالیوم در نمونه‌های حاوی اکسید تالیوم با درصد مولی بیشتر از ۰.۲۵ وجود دارد. با افزودن اکسید تالیوم به وریستور اکسید قلع، اندازه متوسط دانه از $4 \mu\text{m}$ در نمونه بدون افزودنی اکسید تالیوم تا $2.3 \mu\text{m}$ در نمونه حاوی یک درصد مولی کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از اثر فاز ثانویه بر کاهش رشد دانه بر اساس سازوکار زنر باشد. بهترین خواص الکتریکی غیراهمی در نمونه دوپ شده با ۰.۵ درصد اکسید تالیوم با جریان نشتی $95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و ضریب غیرخطی (۱۵.۱) مشاهده شده است. علاوه براین، میدان الکتریکی شکست در این نمونه در حدود 532 V/mm است. افزودن مقدار بیشتر اکسید تالیوم تاثیر چندانی بر ضریب غیرخطی ندارد اما سبب افزایش ولتاژ شکست به دلیل کاهش اندازه دانه می‌شود.

کلمات کلیدی: وریستور، اکسید قلع، اکسید تالیوم، خواص الکتریکی.

The study of Tl_2O_3 Addition on Microstructure and Electrical Properties of High-voltage SnO_2 Varistors

Mohammad Maleki Shahraki^{*1}, Mehdi Delshad², and Mehdi Abdollahi²

¹Department of materials science & engineering, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

²Department of materials science & engineering, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.

Abstract In this research, the effects of various molar amounts of Tl_2O_3 addition ($x=0, 0.1, 0.25, 0.5$, and 1.0) on microstructure and electrical properties of high-voltage SnO_2 varistors were investigated. According to XRD and FE-SEM results, the presence of Tl_2O_3 was detected as secondary phase in samples which their x values are higher than 0.25. By Tl_2O_3 addition from 0 to 1%, the grain size decreased from $4 \mu\text{m}$ to $2.3 \mu\text{m}$ which it is resulted from a grain growth suppression induced by secondary phase based on Zener mechanism. The best non-Ohmic properties with the nonlinear coefficient of 15.1 and the leakage current density of $95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ were observed in samples doped with 0.5% Tl_2O_3 . Furthermore, the breakdown electric field of this sample was 532 V/mm . Further addition of Tl_2O_3 had no considerable effect on nonlinearity of samples, but it increased the breakdown electric field of samples through the reduction in grain size.

Keywords: Varistor, SnO_2 , Tl_2O_3 addition, Electrical properties.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: آذربایجان شرقی، مراغه، دانشگاه مراغه، تلفن: ۰۴۱ - ۳۷۲۷۸۰۰۱، پیام نگار: m.maleki.sh@maragheh.ac.ir

آهن (Fe_2O_3) [۱۰]، اکسید پرازئودیمیوم (Pr_2O_3) [۱۱] و اکسید کروم (Cr_2O_3) [۱۲] سبب افزایش ضرب غیرخطی و میدان شکست الکتریکی می‌شوند. در سال‌های اخیر، تحقیقات جدیدی بر روی تاثیر اکسیدهای سه‌ظرفیتی گروه سوم جدول تنایوی نظیر اکسید ایندیوم (In_2O_3) و اکسید آلومینوم (Al_2O_3) بر خواص الکتریکی و ریستورهای اکسید قلع انجام شده است [۱۳-۱۷]. نتایج نشان می‌دهد که افزودن این اکسیدها با اصلاح سدهای شاتکی دوگانه در مرزدانه سبب بهبود خواص الکتریکی به ویژه میدان شکست شده است [۱۳]. با توجه به اینکه اکسید تالیوم جزء اکسیدهای با کاتیون هم‌گروه با گروه سوم جدول تنایوی می‌باشد بنابراین به نظر بررسی اثر این اکسید بر روی ریزساختار و خواص الکتریکی و ریستورهای اکسید قلع می‌تواند مفید باشد. بنابراین هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی تاثیر افزودنی اکسید تالیوم (Tl_2O_3) بر ریزساختار و خواص الکتریکی و ریستورهای بر پایه اکسید قلع می‌باشد.

۲- روشن تحقیق

برای ساخت وریستور از اکسید قلع نانومتری (SnO₂) به عنوان جزء اصلی تشکیل دهنده وریستور استفاده و (Merck) از مواد نانومتری اکسید کبالت (CoO, Usnano)، اکسید نیوپیوم (Tl₂O₃, Usnano) و اکسید تالیوم (Nb₂O₅, Merck) استفاده شده است. ترکیب شیمیایی وریستورها بر اساس درصد مولی به صورت $\text{SnO}_2 + \text{CoO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + x\text{Tl}_2\text{O}_3$ (%) می باشد که مقدار درصد اکسید تالیوم ۱، ۰.۵، ۰.۲۵، ۰.۰۵ می باشد که مقدار درصد اکسید تالیوم ۹۸/۹۵٪ است. به منظور ساده نمودن، مخفف SCN-xTl_x است. این نمایانگر مقدار اکسید تالیوم است. پس از توزین بر اساس فرمولاسیون، مواد اولیه نانومتری در محیط آب با استفاده از دستگاه التراسونیک به صورت همگن مخلوط شدند و به مدت یک ساعت توسط آسیاب سیارهای آسیاب شدند. سپس دوغاب حاصل درون خشک کن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، خشک گردید. گام بعدی تهیه گرانول از مخلوط پودر می باشد لذا محلول آبی حاوی دو درصد وزنی چسب آلی پلی وینیل الکل تهیه شده و از این محلول به مقدار پنج درصد

۱- مقدمه

وریستور، یک قطعه الکتریکی با مقاومت غیراهمی ساخته شده از مواد اکسیدی است که منحنی ولتاژ- جریان آن به صورت غیرخطی بوده که به عنوان محافظ می‌تواند جریان الکتریکی اضافی ناشی از نوسان‌های الکتریکی وارد بر سیستم را شناسایی و سیستم را حفاظت نمایند به همین دلیل دارای اهمیت بالایی در صنایع توزیع و انتقال برق، مخابرات و الکترونیک می‌باشد. عامل ایجاد‌کننده رفتار غیراهمی وریستورها، تشکیل سدهای شاتکی دوگانه در مرزدانه‌ها می‌باشند [۱]. ضربیغیرخطی (E_b)، میدان الکتریکی شکست (J_L) می‌باشد. جریان نشتی (E_b) مهم‌ترین ویژگی‌های یک وریستور هستند که در میان آنها، ضربیغیرخطی به عنوان قلب یک وریستور می‌باشد و هر چه مقدار آن بیشتر باشد حساسیت به ولتاژ یک وریستور هم بهتر خواهد بود. میدان الکتریکی شکست (J_L) به میدان الکتریکی اعمال شده که در آن، منحنی ولتاژ- جریان از حالت خطی به حالت غیرخطی انتقال می‌یابد گفته می‌شود که براساس آن، وریستورها به وریستورهای ولتاژ بالا، متوسط و ضعیف دسته‌بندی می‌شوند. جریان الکتریکی عبوری در ولتاژ کاری را جریان نشتی (E_b) می‌نامند که عاملی موثر بر اضمحلال خواص غیرخطی و طول عمر یک وریستور می‌باشد [۲و۳]. در حال حاضر وریستورهای بر پایه اکسید روی کاربرد تجاری دارند و وریستورهای نسل جدید بر پایه اکسید قلع به عنوان جایگزین وریستور اکسید روی در دو دهه اخیر معرفی شده‌اند [۴و۵]. وریستورهای اکسید قلع نسبت به وریستورهای اکسید روی دارای مزیت‌هایی هستند که می‌توان به میدان شکست الکتریکی بالاتر، مقاومت به اضمحلال و تعداد و درصد وزنی کمتر افزودنی استفاده شده در آنها اشاره نمود [۶و۷]. وریستورهای اکسید قلع در کاربرد ولتاژ بالا توسط پیانارو و همکاران [۸و۹] معرفی شدند که دارای ضربیغیرخطی هشت و ولتاژ شکست V/mm بودند و ترکیب شیمیایی این سیستم شامل اکسید آلاییده (دوپ) شده با اکسید کبات و اکسید نیوبیوم است. در این سیستم، اکسید کبات به عنوان عامل چگالنده اکسید قلع ایفای نقش می‌کند در حالی که اکسید نیوبیوم، با کاهش مقاومت دانه اکسید قلع، رفتار غیرخطی در این سیستم ایجاد می‌کند [۹]. گزارش شده است که اکسیدهای با کاتیون سه‌ظرفیتی نظری اکسید

می‌گویند. جریان نشستی به مقدار جریان الکتریکی اندازه‌گیری شده در E_b^{10} اطلاق می‌شود و ضریب غیرخطی با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

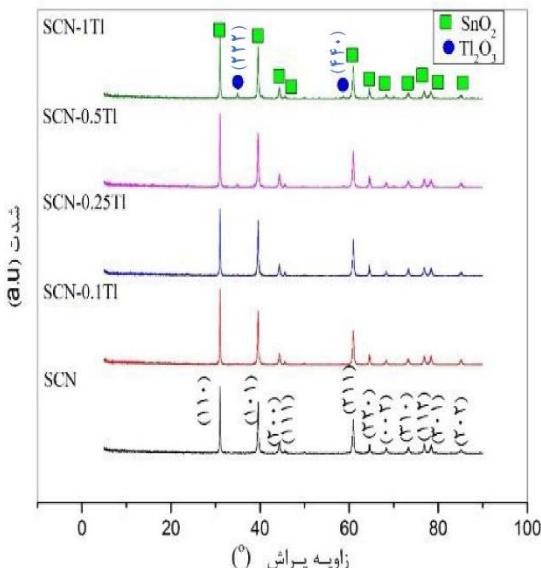
$$\text{رابطه (1)}$$

$$\alpha = \frac{1}{E_{10mA/cm^2} / E_{1mA/cm^2}}$$

در این رابطه E_{10mA/cm^2} و E_{1mA/cm^2} مربوط به میدان الکتریکی در شدت جریان الکتریکی 10 mA/cm^2 و 1 mA/cm^2 می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

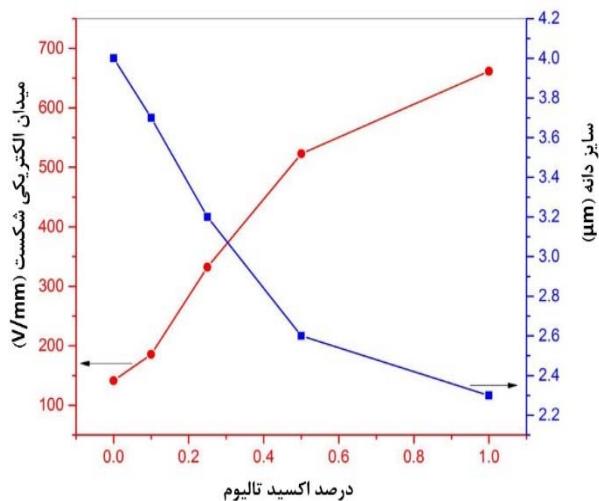
در شکل ۱، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) وریستور اکسید قلع عاری از اکسید تالیوم با کارت استاندارد ۰۴۴۸-۰۱-۰۷۷ مربوط به اکسید قلع با ساختار کاستریت با گروه فضایی $P4_2/mnm$ هم‌خوانی دارد و با افزودن اکسید تالیوم تا ۰/۱ درصد مولی در نمونه SCN-0.1Tl تنها فاز اکسید قلع در محدوده دقت دستگاه قابل شناسایی است. با افزودن مقادیر بیشتر اکسید تالیوم در نمونه SCN-0.25Tl، فاز ثانویه‌ای به صورت جزئی در الگوی XRD پدیدار می‌شود. با افزایش اکسید تالیم تا یک درصد مولی در نمونه SCN-1Tl، شدت پیک‌های فاز ثانویه افزایش می‌یابد. در بررسی‌های دقیق مشاهده می‌شود که این پیک‌های جدید مربوط به اکسید تالیوم با شماره کارت ۱۹۷۹-۰۱-۰۷۴ می‌باشد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس از وریستورهای مختلف اکسید قلع.

وزنی به مخلوط پودرها اسپری می‌گردد تا رطوبت به همه ذرات برسد. مخلوط حاصل از الک مش ۶۰ عبور داده شده تا گرانول-های با اندازه یکسان ایجاد شود. شکل دهی قرص‌های خام با استفاده از قالب فولادی با قطر ۱۳ سانتی‌متر و اعمال فشار MPa ۲۰۰ توسط پرس هیدرولیک یک طرفه انجام شد. سپس قرص‌های خام در درون کوره با سرعت حرارت دهی پنج درجه بر دقیقه تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگهداری می‌شوند تا چسب‌ها خارج گردند. در ادامه با همان نرخ حرارت دهی تا دمای ۱۳۵۰ □ به مدت دو ساعت به منظور رسیدن به چگالی بالا حرارت داده می‌شوند و در نهایت درون کوره سرد شدن. چگالی قطعات وریستورها ASTM-C 373-88 اندازه‌گیری شد. شناسایی فازهای موجود در وریستور تف-جوشی شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) Philips-PW710 مدل Co-Kα با طول موج Å ۱,۷۸۹,۰۱ انجام شده است. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی TESCAN MIRA3 مدل FESEM ساخت شرکت ROBISHI متوسط اندازه دانه از نرم‌افزار Clemex image analysis2006 استفاده شده است. متوسط اندازه دانه به روش مندلسون تعیین شد. برای اندازه‌گیری خواص الکتریکی دو سطح قرص‌های تف‌جوشی شده با استفاده از چسب نقره تا نزدیک لبه در دو طرف وریستور پوشانده شد. برای ایجاد اتصال اهمی بین وریستور و الکترود، قرص‌های تا دمای ۶۰۰ □ به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شده و درون کوره سرد شدن. برای اندازه‌گیری خواص الکتریکی از منبع تغذیه و آمپرسنچ با دقت ۲۰ نانوآمپر استفاده شد که این تجهیزات با وریستور در یک مدار سری قرار داده شده و خواص الکتریکی اندازه‌گیری شده است. سپس منحنی‌های میدان الکتریکی شکست بر حسب چگالی شدت جریان (E-J) رسم گردید. میدان الکتریکی شکست (E_b)، به میدان الکتریکی در شدت جریان الکتریکی استاندارد یک میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع

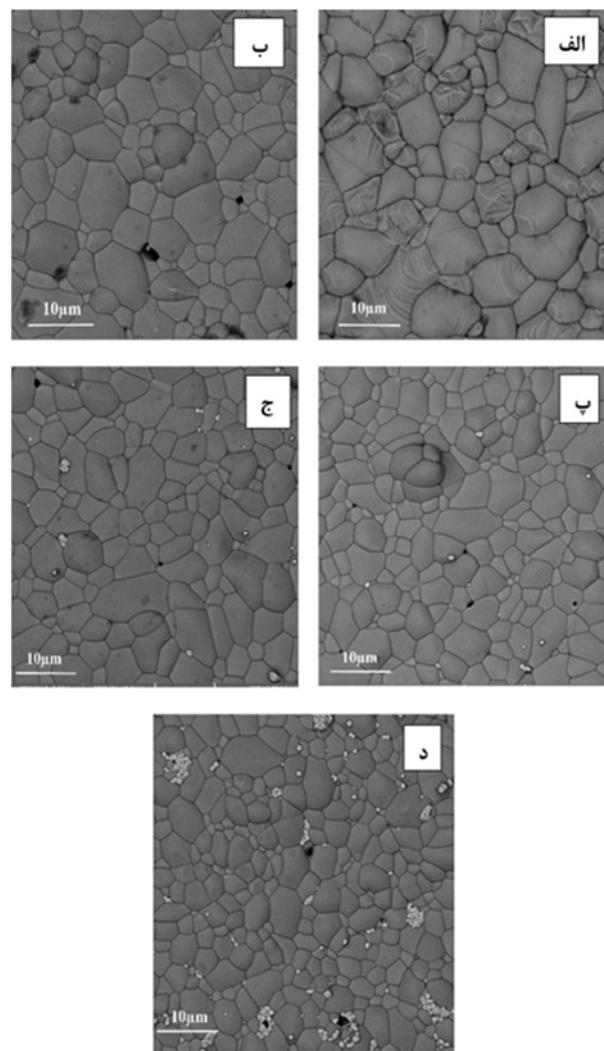
با توجه به شکل ۳ دیده می‌شود که اندازه دانه از چهار تا $2,3 \mu\text{m}$ با افزودن اکسید تالیوم تا یک درصد مولی کاهش یافته است. همه وریستورهای تفجوشی شده در دمای 1350°C دارای چگالی بسیار بالایی بوده و چگالی نسبی برای وریستورها FESEM در محدوده $98,5 \pm 0,5$ گزارش می‌شود که با تصاویر Sn^{+4} و Ti^{+3} هم خوانی خوبی دارد. با توجه به شعاعهای کاتیونی که به ترتیب 83° و $102,5^\circ$ پیکومتر می‌باشند، به دلیل اختلاف شعاع اتمی اکسید تالیوم با اکسید قلع، به نظر می‌رسد که این اکسید تا حدی می‌تواند جانشین اکسید قلع شود.



شکل ۳. تغییرات متوسط اندازه دانه و میدان شکست بر حسب درصد اکسید تالیوم.

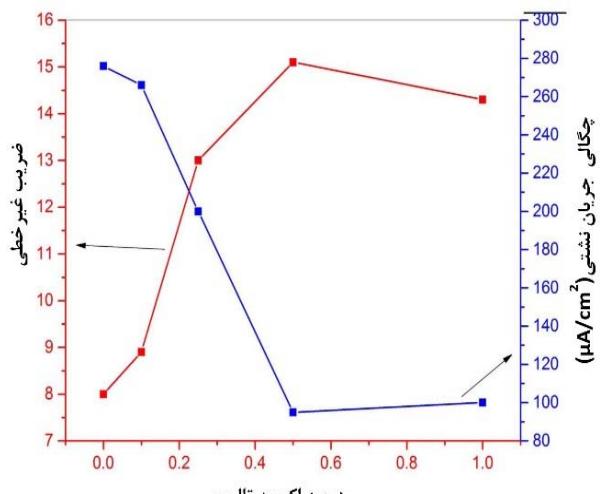
با توجه به تصاویر XRD و FESEM به نظر می‌رسد که حد حلایت اکسید تالیم مقدار پایینی و در حدود ۱٪ درصد مولی است و در مقادیر بیشتر اکسید تالیوم اضافه شده، این جزء افزوده شده به صورت فاز ثانویه در مرزدانه اکسید قلع رسوب کرده است. با توجه به تغییرات اندازه دانه بر حسب میزان اکسید تالیوم اضافه شده می‌توان گفت که در درصد ۱٪ اکسید تالیوم، تغییر اندازه دانه جزئی است در حالی که با افزایش بیشتر اکسید تالیوم اندازه دانه تغییرات شدیدتری را تجربه می‌نماید. برای توجیه این رفتار می‌توان گفت فاز ثانویه در نمونه‌های حاوی اکسید تالیوم با درصد مولی بیشتر از ۱٪ می‌تواند براساس مدل زنر مانع از تحرک مرزدانه شده و باعث کاهش اندازه دانه می‌شود [۱۸]. بر اساس مدل زنر، ذرات فاز ثانویه می‌توانند با

شکل ۲ ریزساختار وریستور اکسید قلع با درصدهای مختلف اکسید تالیوم را نشان می‌دهد. در نمونه‌های SCN و SCN-0.1Tl تنها شامل دانه‌های اکسید قلع قابل مشاهده است و فاز دیگری مشاهده نمی‌شود و افزودنی اکسید تالیوم باعث ایجاد فاز جدیدی در ساختار نشده است. اما با افزایش اکسید تالیوم تا مقدار ۰.۲۵٪ درصد مولی، فازهای ثانویه‌ای غنی از اکسید تالیوم با رنگ روشن علاوه بر دانه‌های اکسید قلع قابل مشاهده است که با نتایج XRD مطابقت دارد. با افزایش مقدار اکسید تالیوم اضافه شده به وریستور، مقدار فاز ثانویه به شدت افزایش می‌یابد. تأثیر مشهود دیگر افزودن اکسید تالیوم بر ریزساختار نمونه‌های تف-جوشی شده، کاهش اندازه دانه می‌باشد.



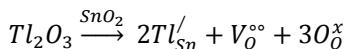
شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی میدانی از ریزساختار وریستور: (الف) SCN (ب) SCN-0.1Tl (پ) SCN-0.25Tl (ج) SCN-0.5Tl (د) SCN-1Tl.

تغییرات ضریب غیرخطی و جریان نشتی به دست آمده از شکل ۴ در نمونه ها بر حسب اکسید تالیوم در شکل ۵ ارائه شده است. دیده می شود که ضریب غیرخطی در نمونه عاری از اکسید تالیوم در مقایسه با نمونه SCN-0.5Tl از ۸ به ۱۵٪ افزایش یافته و جریان نشتی از ۲۷۶ به $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ ۹۵ کاهش پیدا نموده است این در حالی است که در نمونه SCN-1Tl، ضریب غیرخطی با کمی کاهش نسبت به نمونه SCN-0.5Tl به مقدار ۱۴٪ رسیده و جریان نشتی هم با کمی افزایش به مقدار $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ ۱۰۰ رسیده است.



شکل ۵. تغییرات ضریب غیرخطی و جریان نشتی در نمونه ها بر حسب اکسید تالیوم.

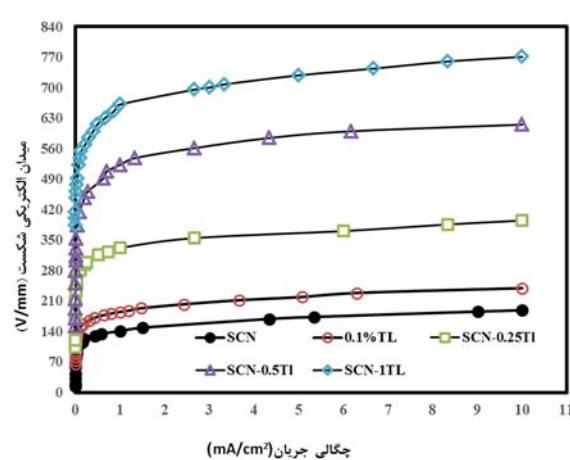
با تأمل بر اینکه اکسید تالیوم می تواند تا حدودی طبق واکنش ذیل (شماره واکنش یا رابطه قید شود) جایگزین اکسید قلع شود



حضور تالیوم در موقعیت های قلع به ویژه در مجاورت مرزدانه می تواند در جذب مولکول های اکسیژن در دمای تف-جوشی نقش داشته باشد و سبب بهبود خواص غیرخطی شود. علاوه بر این تشکیل فازهای ثانویه می تواند مانع از رشد دانه شود و سبب افزایش میدان الکتریکی شکست در نمونه های حاوی اکسید تالیوم می گردد [۱۸]. با توجه به مطالب ذکر شده نمونه SCN-0.5Tl با ضریب غیرخطی مناسب و ولتاژ شکست بالا، به عنوان کاندیدای مناسب در کاربردهای ولتاژ بالا استفاده شود.

افزایش انرژی فعال سازی رشد دانه، مانع از تحرک مرزدانه شوند [۱۸]. البته بر طبق تصاویر FESEM، توزیع فاز ثانویه در مرزدانه ها یکسان نیست که می تواند تاثیر فاز ثانویه بر کاهش اندازه دانه بر اساس مدل زنر را کاهش دهد. با توجه به مشابه بودن شعاع یونی پرازئودیمیوم با تالیوم این رفتار در وریستورهای دوپ شده با اکسید پرازئودیمیوم نیز قابل مشاهده است و گزارش شده که اکسید پرازئودیمیوم در مقادیر کم دارای انحلال جزیی هستند و در مقادیر بیشتر فازهای ثانویه در مرزدانه رسوب می کند [۱۹].

در شکل ۴ منحنی های شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی برای نمونه های تف-جوشی شده ارائه شده است. با توجه به شکل دیده می شود تمامی نمونه ها دارای رفتار غیرخطی یا غیراهمی هستند و با افزایش اکسید تالیوم، منحنی نمونه ها به میدان های الکتریکی بالاتر منتقل شده اند. با توجه به تغییرات میدان شکست الکتریکی (E_b) بر حسب اکسید تالیوم که در شکل ۳ ارائه شده است دیده می شود که با افزایش اکسید تالیوم میدان شکست الکتریکی از ۱۴۱ در نمونه SCN به ۶۶۱ در نمونه SCN-1Tl افزایش می یابد در حالی که اندازه دانه کاهش یافته است. با توجه به این اصل پذیرفته شده، که میدان شکست الکتریکی با تعداد سدهای شاتکی فعال در مرزدانه ها ارتباط مستقیم دارد لذا با کاهش اندازه دانه و متعاقب آن افزایش تعداد سدهای شاتکی، میدان الکتریکی شکست با افزودن اکسید تالیوم، افزایش می یابد.



شکل ۶. منحنی های میدان الکتریکی شکست - چگالی جریان (J -E) با درصد های مختلف اکسید تالیوم.

13. Wang. W.X, Wang. J.F, Chen. H.C, Su. W.B, Jiang. B, Zang, G.Z, Wang. C.M, Qi. P, Effects of In_2O_3 on the properties of (Co, Nb)-doped SnO_2 varistors *Journal of Applied Physics*, 2003, 36, 1040–1043.
14. Torres Chiquito. M. P, PechCanul. M. I, Hernández. M. B , García-Quiñonez. L. V, Montoya-Dávila. M Aguilar-Martínez, J. A, Efect of high Al_2O_3 content on the microstructure and electrical properties of Co- and Ta-doped SnO_2 varistors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30, 17342–17349.
15. Abdul-Ridha1. Z.S, Al-Jasim. A. A. N, Rada. A. O, Improvement of electrical features of SnO_2 based varistor doped with Al_2O_3 , *AIP Conference Proceedings*, 2019, 2123, 020097.
16. Olvera-Sanchez. M, Hernandez. M.B, Garcia-Villarreal .S, Rodriguez. E, Gomez Rodriguez. C, Garcia-Quinonez. L.V, Aguilar-Martinez. J.A, Inhibition grain growth and electrical properties by adding In_2O_3 to $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ceramics, *Revista Mexicana de Fisica*, 2019, 65, 25–30.
17. Zang. G.Z, Wang. J.F, Chen. H.C, Su. W.B, Wang. W.X, Wang. C.M, Qi. P, Effect of In_2O_3 doping and sintering on the electrical properties and the microstructure of (Co,Ta)-doped SnO_2 varistors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351, 941–945.
18. Zener. C, Smith. C, Grains, phases, and interfaces: an interpretation of microstructure, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1948, 175, 15-51.
19. Safaei, I, Bahrevar. M.A, Maleki Shahrazi, M, Baghshahi S, Ahmadi. K, characteristics and grain growth kinetics of Pr_6O_{11} Doped SnO_2 -based varistors, *Journal of Solid State Ionics*, 2011, 189, 13–18.

۴- نتیجه گیری

اضافه نمودن اکسید تالیوم به ترکیب وریستور اکسید قلع تا یک درصد مولی، باعث کاهش اندازه دانه می شود. با افزایش اکسید تالیم بیش از ۱٪ درصد مولی، فاز ثانویه اکسید تالیوم دیده می شود که باعث ممانعت از رشد دانه می شود. خواص الکتریکی وریستور با افزودن اکسید تالیوم بهبود می یابد و بهترین خواص در نمونه ۰.۵٪ درصد مولی دیده می شود. اکسید تالیوم با جذب اکسیژن در دمای تفجوشی شده باعث بهبود خواص غیرخطی می شود.

مراجع

1. Meng. P, Zhao. X, Yang. X Wu. J, Xie. Q, He. Jimou, Hu. J, He. J, Breakdown phenomenon of ZnO varistors caused by non-uniform distribution of internal pores, *Journal of European Ceramic Society*, 2019, 39, 4824-4830.
2. Pillai. S. C, Kelly. J. M, Ramesh. R, McCormack. D. E, Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices, *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1, 3268–3283.
3. He. J, Metal Oxide Varistors: from Microstructure to Macro-Characteristics, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr*, 2019, 31-65.
4. Bueno. P. R, SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature, *Journal of European Ceramic Society*, 2008, 28, 505-529.
5. Masteghin. M. G, Orlandi. M.O, Bueno. P. R, Tin oxide materials, Varistor technology based on SnO_2 , *Elsevier publication*, 2020, 321-343.
6. Metz. R, Pansiot. J, Hassanzadeh. M, Nanosecond reversible solid state switches capable of handling MJ of energy, *Journal of European Ceramic Society*, 2012, 32, 2443-2450.
7. M. A. Ramírez, R. Tararam, A.Z. Simões, A. Ries, E. Longo, J. A. Varela, Degradation Analysis of the SnO_2 and ZnO Based Varistors Using Electrostatic Force Microscopy, *Journal of American Ceramic Society*, 2013, 96, 1801–1809.
8. Pianaro. S.A. Bueno, P.R, Longo. E, Varela. J, A new SnO_2 based varistor, *Journal of Materials Letters*, 1995, 14, 692-694.
9. Tominca. S, Rečnik. A, Samardžija. Z, Dražić. G, Podlogar. M, Bernik. Daneu. S. N, Twinning and charge compensation in Nb_2O_5 -doped $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ ceramics exhibiting promising varistor characteristics, *Jounal of Ceramics International*, 2018, 44, 1603-1613.
10. Antunes. A.C, Antunes. S.R, Zara. M.A.J, Pianaro. S.A, Longo. E, Varela. J.A, Effect of Fe_2O_3 doping on the electrical properties of a SnO_2 based varistor, *Journal of Materials Science*, 2002, 37, 2407-2411.
11. J.Zhang, L.Bian, W.Ren, L.Wang, J. Xu, Improvement in the non-linear electrical characteristics of the $\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ varistor material with Pr_6O_{11} additive, *Journal of Ceramics International*, 2015, 44 9399-9402.
12. Hu. G, Zhu. J, Yang. H, Wang. F, Effect of Cr_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of SnO_2 -based varistor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24, 1735–1740.