

以溶膠凝膠法製備奈秒瞬間反應之高壓變阻器

林炯志* 黃致凱* 李偉雄** 孫長春*** 胡文華*

*國防大學中正理工學院應用化學研究所

**馬偕醫護管理專科學校

***黎明技術學院電子工程系

摘要

本研究製作氧化鋅變阻器係將前驅體粉末經過煅燒、球磨、乾燥、壓片、燒結、塗電極、接引線等步驟所製得，而氧化鋅變阻器前驅體粉末則選擇以溶膠-凝膠法來製備。以溶膠-凝膠法所製備之氧化鋅變阻器前驅體粉末具有單一分佈及次微米級的粒徑。由研究結果顯示，在前驅體粉末製備過程中，當金屬鹽與檸檬酸及乙二醇之莫耳比為 1:2:8 時，可得到較穩定的凝膠，凝膠經煅燒後所獲得的前驅體粉末平均粒徑約為 20nm。於燒結溫度 950°C 與燒結持續時間 1 小時的燒結條件下，可獲得具有崩潰電場 895V/mm，非線性係數 α 值達 58 的最佳規格變阻器。同時經脈衝電壓測試下，變阻器可於 20ns 內瞬間將 7kV 電壓抑制到 4kV，展現出極快速的突波抑制效果。

關鍵詞：奈秒，氧化鋅變阻器，溶膠-凝膠法，脈衝測試

The Fabrication of High Pulse Varistors in Nanoseconds Response Using a Sol-Gel Method

Chiung-Chih Lin*, Chih-Kai Huang*, Woei-Shyong Lee**,
Chang Chuen Sun***, and Wen-Hwa Hwu*

*Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

**Mackay Medicine, Nursing and Management College

***Department of Electronic Engineering, Lee-Ming Institute of Technology

ABSTRACT

In this study, the ZnO-based varistors were made from varistor precursor powders through a series of process such as calcining, ball milling, drying, pressing, sintering, electrode coating, and lead connection. The precursor powders with mono-distribution and submicrometer size were fabricated using a sol-gel method. The experimental results showed that the stable gel was obtained as the molar ratio of metal salt to citric acid to ethylene glycol was kept at 1:2:8 during the fabrication of precursor powders. The stable gel was then calcinated to make precursor powders with the mean particle size of 20nm. The ZnO-based varistor had the best electrical properties, a high breakdown voltage of 895V/mm and a nonlinear coefficient of 58, as the sintering conditions was kept at the temperature of 950°C and the holding time of 1 hr. The varistor showed an excellent suppress effect and inhibited a pulse wave from 7kV to 4kV within a 20ns response time under the pulse test.

Keywords: nanosecond, zinc oxide varistor, sol-gel method, pulse test

文稿收件日期 93.10.26.; 文稿修正後接受日期 94.4.25.

Manuscript received October 26, 2004; revised April 25, 2005.

一、前言

隨著科技發展，電子設備輕質化、塑膠化的普及使用，人們所處的環境中電磁波也不斷地增加，平常生活中所使用的電腦、行動電話等，因其外殼多不具導電性無法將電磁波衰減，因而導致有電磁波危害之問題。而日常生活中的電子設備常受到因閃電、開關轉切、人體累積所釋放之靜電等所引起之瞬間電磁脈衝 (Electromagnetic Pulse; EMP) 或靜電釋放 (ESD) 所危害，因此現在人們常將二極體 (Diode) 或碳化矽製成之脈衝抑制器 (Suppressor) 應用在電路上，以保護電子元件避免遭受電磁突波之危害。但前述之二極體或碳化矽製成之脈衝抑制器僅適用於低電流傳輸線路之保護，而氧化鋅 (Zinc oxide; ZnO) 為主要成份所製成之脈衝抑制器，不僅適用於低電流傳輸線路之保護，同時亦適用於高電流傳輸線路之保護。而應用於軍事用途方面，因應全球電磁脈衝攻擊能力之不斷提昇之際，軍事設施指管通情 (C⁴ISR) 之防護為當今所必須積極迅速努力發展之方向。電磁脈衝所產生之瞬間高電流高電壓之脈衝，將癱瘓任何精密之電子設施，為了能夠避免脈衝所造成的損害，目前多朝向以化學方式製造高壓氧化鋅變阻器，發展電磁脈衝之防護材料。而氧化金屬變阻器 (Metal Oxide Varistor; MOVs) 即是可考慮應用在高電流傳輸線路之保護設施及抑制器。

隨著電子產品輕、薄、短、小之發展趨勢，電子陶瓷應用在電子工業的發展上扮演了舉足輕重的角色，目前在高壓傳送系統中，廣泛使用的變阻器多已被要求具有高崩潰電場之電性 [1]。高崩潰電場之電性可以藉由使用較小的晶粒尺寸，意即以細小的起始粉末來達成，且在較低溫度下燒結以避免晶粒過度成長。

在過去已有許多有關製造氧化鋅變阻器粉末的化學方法被報導，除了經由傳統陶瓷加工路徑來製造氧化鋅變阻器之外，許多研究學者仍致力於以不同的化學製程及加工條件來降低氧化鋅變阻器晶粒尺寸、窄化尺寸分佈與改善微結構的均勻性，試圖進一步提昇氧化鋅變阻器的突波吸收能力，進而改善變阻器材料的特性。Haile 等人利用水溶液沉澱球形氧化鋅顆粒，而 Fan 及 Sale 使用檸檬酸鹽凝膠路徑獲

得具 4kV/cm 高崩潰電壓 (Breakdown voltage) 以及非線性指數 (Nonlinear exponent) α 為 20 之變阻器 [2,3]。其他的化學加工路徑包括了利用膠體懸浮 (Colloid suspension) 以及離心分離技術獲得具 30kV/cm 崩潰電壓以及 $\alpha=50$ 之變阻器 [4]。微乳化 (Microemulsion) 技術被利用以嘗試製造低洩漏電流 (Leakage current) 及 $\alpha=76\sim 120$ 範圍間的變阻器 [5,6]。所有的化學製程概念均使用適當的溶劑 (例如：甲醇) 將氧化鋅分散，使得其他摻雜 (Doping) 金屬氧化物可均勻地沉澱或包覆於氧化鋅表面，期能獲致具理想微結構的變阻器。除了傳統燒結外，微波燒結 (Microwave sintering) 與毫波燒結 (Miliwave sintering) 技術亦被利用以改善氧化鋅變阻器的緻密程度 [7,8]。而熱壓 (Hot press) 技術亦被使用以增加燒結密度並控制晶粒成長 [9]。其他研究者使用晶粒成長抑制劑或在燒結前引入晶種至變阻器組成中，以抑制異常晶粒成長 [10,11]。

一般而言，在與傳統的陶瓷程序技術相較下，前述方法均有助於達到較高程度的化學均質性及合成粉末的控制量。在大部份的研究中發現，這些粉末粒徑很細且粉末具有較高的反應性及燒結能力，遠超過由傳統程序所製備的粉末。化學法製備的粉末已經被做成具有較細晶粒結構的緻密陶瓷，使得變阻器裝置具有高崩潰電壓之電性，因此本研究選用溶膠-凝膠法來製備變阻器粉末前驅體 (Varistor powder precursor)。

二、實驗

本研究製備之變阻器主要含有下列組成：氧化鋅 (ZnO) 及鈷 (Co)、錳 (Mn)、鉻 (Cr) 摻雜物與鉍 (Bi)、銻 (Sb) 添加物。摻雜物 (Dopant) 與添加物 (Additive) 的總量等於 3 mol%。摻雜的氧化鋅粉末是藉由溶膠-凝膠 (Sol-gel) 法來合成，以 M1 表示。而使用傳統混合氧化物 (Conventional mixed oxides) 方法製備具有相同組成的陶瓷粉末，則以 M2 表示之，並列表如表 1。在 M1 方法中，選用乙二醇作為氧化鋅的分散劑 [12]，再以檸檬酸將所有摻雜金屬束縛並平均地包覆在氧化鋅表面，以期獲得均勻且細小的微結構 [13]。

選擇以 M1 方法製備氧化鋅變阻器時，首

表 1. 變阻器成分表。

Sample	ZnO	Sb ₂ O ₃	CoO	Bi ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃
(mol%)	0.97	0.01	0.005	0.005~0.015	0.005	0.005

先分別調配所需金屬(鋅、錳、鈷、鉻及鉍)的硝酸鹽水溶液，接著將氧化銻(Sb₂O₃)溶在過量的檸檬酸中得檸檬酸銻水溶液。配置金屬鹽：檸檬酸：乙二醇之莫耳比為 1：2：8 的比例，將檸檬酸加入乙二醇中，並於 80°C 下攪拌至透明混合溶液為止。接著將硝酸鋅水溶液直接加入檸檬酸/乙二醇混合溶液中，攪拌至透明溶液為止。最後再將其他金屬硝酸鹽水溶液加至溶液中攪拌並於 90°C 下加熱。於 130°C 下進行酯化反應獲得膠體溶液，再將溫度升至 180°C 加熱攪拌得到聚合凝膠。利用熱分析系統分析此聚合凝膠，藉以決定煅燒溫度。將此聚合凝膠在 280°C 下裂解數小時，直至獲得粉末前驅體為止。最後再將此摻雜的氧化鋅前驅體於 500°C 下煅燒 2 小時，接著使用銼球(Zirconium ball)以甲醇當溶劑進行濕式球磨(Wet mill)並均勻混合。接著取出粉末並加入 2 wt% 的黏著劑均勻混合後施以 200MPa 之等軸壓力(Uniaxially pressure)來製造直徑 10mm，厚度約 1mm 混合粉末的壓粉體(Powder compact)。將壓粉體置入燒結爐中，以固定的升降溫速率(3°C/min)於 850~1100°C 的溫度範圍內燒結 1~5 小時，詳細的變阻器前驅體粉末的製造過程如圖 1 所示。

在 M2(傳統氧化物混合)方法中，相同組成的變阻器粉末是藉由球磨一定比例的氧化鋅粉末及摻雜物來製備。研磨完成的粉末於 600°C 下煅燒 2 小時後，壓實並在 850~1100°C 下燒結 1~5 小時，然後待火爐冷卻。

燒結後的變阻器樣品壓製成直徑 10mm 與厚度 1mm 之陶瓷圓盤，並取 1μm 氧化鋁粉將陶瓷圓盤兩面拋光，接著以 2% 鹽酸溶液蝕刻(Etching)，再進行 SEM 觀察。燒結樣品的微結構及結晶構造分別以掃描式電子顯微鏡(HITACHI S-3000N SEM)及 X-ray 繞射儀(Philips PW1830 XRD)來量測。平均晶粒尺寸(G)則根據 Mendelson 所描述的方法來計算，並使用一多重因子 1.56 [14]。樣品的電流密

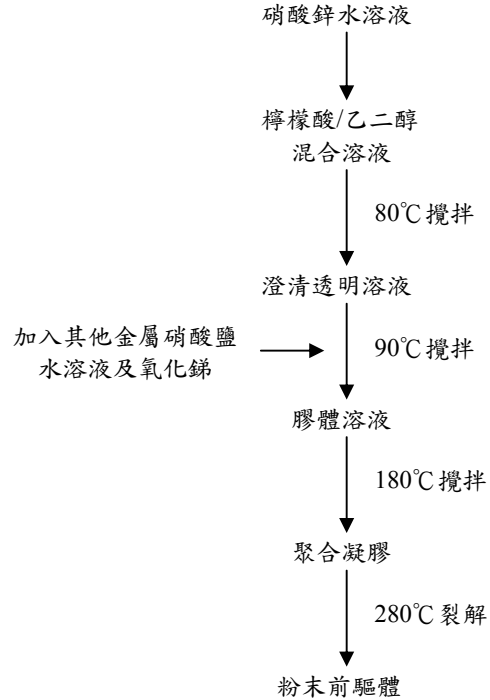


圖 1. 製備摻雜 ZnO 陶瓷粉末的流程圖。

度-電場($J-E$)特性是在圓盤樣品表面貼上銀膠(Silver paste)，於 120°C 下烘烤 20 分鐘當作電極後，分別使用 $I-V$ 靜電計(Keithley 237)以直流電電源測試與記錄，與 7kV 脈衝產生器(SPELLMAN SR6)進行脈衝電源記錄。崩潰電壓(E_{bk})則是在電流密度 1mA/cm² 時所量測，非線性係數(α)是在 0.5mA/cm² 到 5mA/cm² 之電流密度範圍內估計，洩漏電流密度(J_L)定義為在 0.8 V_{bk} 時的電流密度。

為了判斷氧化鋅的結晶溫度與有機物的損耗情形，並藉以決定煅燒溫度(Calcining temperature)是否適當，本文利用包含示差熱分析儀(Differential Thermal Analysis, DTA)與熱重分析儀(Thermal Gravitational Analysis, TGA)之熱分析系統(TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA)，在氧的氣氛下以 10°C/min 的升溫速率加熱至 800°C，針對於 130°C 溫度下攪拌後所得到的溶膠進行 TG-DTA 分析。

本研究使用掃描式電子顯微鏡(Hitachi S-3000 SEM)，以觀察陶瓷圓盤表面之型態與結構，探討其燒結後顆粒尺寸與微結構特性。而晶粒尺寸則是藉由 SEM 圖中可見晶界間的距離來量測，其平均晶粒尺寸則可依據公式(1)

表 2. 不同燒結條件下，以 M1 及 M2 法所獲得之晶粒尺寸與崩潰電場。

燒結溫度 燒結時間		950°C 1hr	950°C 3hr	950°C 5hr	1050°C 1hr	1050°C 3hr	1050°C 5hr	1100°C 1hr	1100°C 3hr	1100°C 5hr
M1	晶粒尺寸 (μm)	2	5	6.5	7.7	8.2	8.6	8.1	8.4	8.8
	崩潰電場 (V/mm)	895	680	442	404	339	271	343	307	21
M2	晶粒尺寸 (μm)	8.3	9.9	10.5	10.7	11.8	12	11.5	13	14.1
	崩潰電場 (V/mm)	339	335	286	217	188	174	205	155	134

計算[14]：

$$\bar{D} = 1.558\bar{L} \quad (1)$$

上式中 \bar{D} 為平均晶粒尺寸， \bar{L} 為橫越照片大量晶粒的平均截斷長度。於不同燒結條件下計算所得之平均晶粒尺寸 \bar{D} 與根據崩潰電場與晶界數目的關係(公式(2))所推導出的平均晶粒值相當一致，列如表 2 所示。

$$E_{bk} = \frac{g_b}{\bar{D}} \quad (2)$$

其中 E_{bk} 是所量測得之崩潰電場， g_b 為每個晶界(Grain boundary)的電壓(約為 2.7~3.3V)， \bar{D} 為平均晶粒尺寸。

本文於電的特性量測方面係將導電銀膠塗佈在樣品表面，通以直流電決定它們的電性。每一系統的非線性及崩潰電壓特性是根據電流密度-電場($J-E$)曲線計算而得。使用 Keithly model 237 電壓穩定裝置來進行直流電的連續量測，並為了模擬在核彈及電磁炸彈攻擊的特殊環境下，因此我們以 SPELLMAN SR6 7kV 脈衝產生器測試樣品的抑制效果與自絕緣狀態至導體狀態間的反應時間[15]。

三、結果與討論

圖 2 為溶膠結晶化程序之熱分析結果，由 TGA 曲線顯示出重量損失隨著溫度上升而增加，推斷重量損失程序在 400°C 時所有的反應均已完成；換句話說，前驅體所有的有機產物

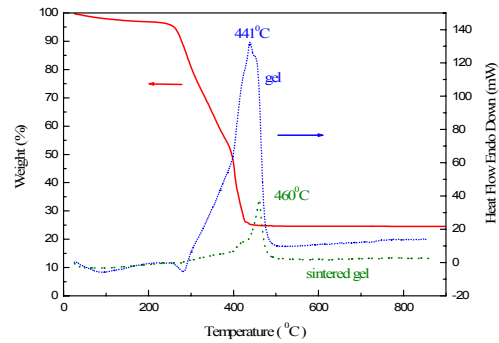
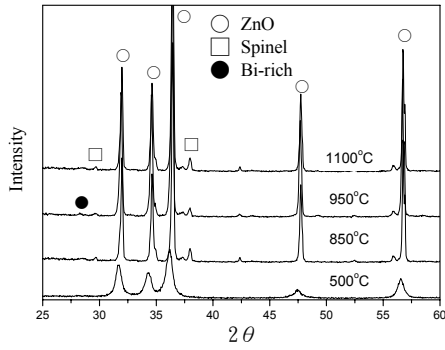


圖 2. 溶膠之 TGA-DTA 圖。

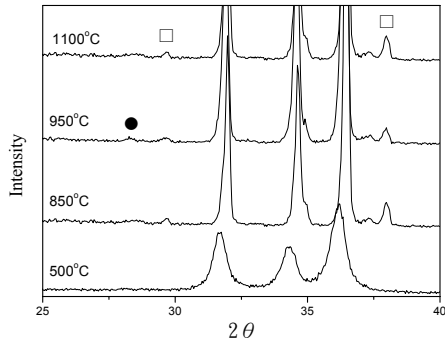
均已受熱分解，從 400°C 到約 500°C 燃燒以及氧化鋅鋅礦(Zincite)結構開始結晶化。

DTA 曲線顯示凝膠於 441°C 出現一個很高的放熱峰，推測是氧化鋅在此時形成[16]。形成過程係由硝酸鋅經由煅燒(Calcining)形成氧化鋅粉體，而形成非氧化鋅晶體，此煅燒過程為氧化反應(放熱)，亦為本氧化鋅粉體製程的重要程序，故有此較大面積及較高溫度之放熱峰出現。氧化鋅晶粒的成長及晶粒相之間的轉變需較高之溫度，藉由燒結(Sintering)來達成，依據本研究實驗數據及文獻值顯示，氧化鋅晶粒初期成長溫度約在 500°C 左右，但主要燒結溫度即晶粒的成長及相的轉變約在 700~900°C 左右，可視製程條件及規格需求而定。

從溶膠凝膠製程中來看，很明顯可以看出在 500°C 煅燒後之粉體已開始結晶形成氧化



(a)



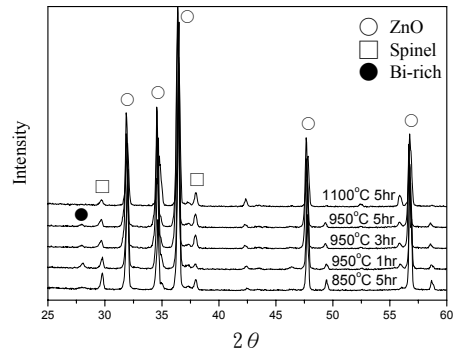
(b)

圖 3. M1 法製備氧化鋅變阻器：(a)分別在不同溫度 500、850、950、1100°C 燒結之 XRD 圖；(b) 為放大圖。

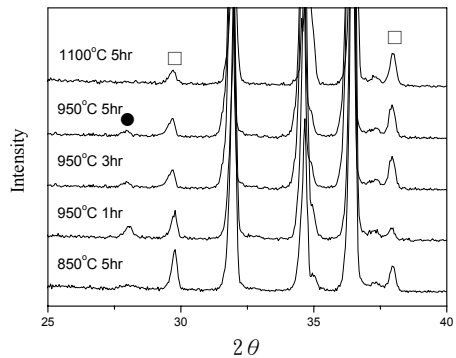
鋅，此與熱分析之結果是相符的。而燒綠石相 (Pyrochlore) 與氧化鋅在約 950~1050°C 才會開始反應生成尖晶石相 (Spinel) 與富鉍相 (Bi-rich)，因此在 500°C 時並未形成這些相，如圖 3(a) 所示 [17,18]。隨著燒結溫度的升高，可以清楚的觀察到尖晶石相開始形成，唯獨富鉍相的繞射峰不明顯，因此判斷出此時的氧化鉍為非結晶質或微晶，如圖 3(b) 所示。

由圖 4 的 XRD 圖觀知，由傳統製程所製得之氧化鋅變阻器隨著燒結溫度及時間的增加，氧化鋅與尖晶石相可以很明顯的看出，氧化鋅的繞射峰訊號甚強，此時氧化鋅的晶體成長良好。至於富鉍相的繞射峰則不明顯，如圖 4(a) 所示。主要原因係因富鉍層包含了結晶與非結晶的成分，根據 Inada [18] 所建議之相反應方程式可知尖晶石相與富鉍液相同時存在，若無法在 XRD 中看出結晶的富鉍相，表示其為非結晶質 [19]。

從放大圖 4(b) 觀察得知於 950°C 下燒結 1



(a)



(b)

圖 4. M2 法製備氧化鋅變阻器：(a)分別在不同溫度 850、950、1100°C 燒結 5 小時之 XRD 圖；(b) 為放大圖。

小時的富鉍相最為明顯，而在 950°C 下燒結 3 小時則由於尖晶石相及富鉍相部份分解成非結晶質，因此造成繞射峰強度開始降低；同理於 950°C 下燒結 5 小時亦是如此。但是於 1100°C 下燒結 5 小時則由於氧化鋅-氧化鉍的共熔溫度 (Eutectic temperature) 為 750°C，而氧化鋅-氧化鉍-氧化銻的共熔溫度是 825°C，因此氧化鉍很容易隨著高溫及長時間而蒸發。然而，如果氧化鉍大量的蒸發，則非歐姆特性將會消失，所以燒結溫度不可太高且燒結時間不可太長。

由圖 5 可以觀知 M1 平均晶粒尺寸隨著燒結溫度及燒結持續時間的增加而增加，於 850°C 之燒結溫度下製得之氧化鋅平均晶粒尺寸遠小於 1μm，當燒結溫度提高至 1100°C 時，晶粒尺寸增加到大於 1μm。在 850°C 下燒結的樣品中，添加物的形態及分佈無法很清楚的被觀察到，因為它們的晶粒非常小。根據之前的研

究[18,20]，第二相，也就是所熟知的富鉍相或晶間相，如 Bi_2O_3 相， $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ 燒綠石相， $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 尖晶石相及 ZnCr_2O_4 相，分佈在氧化鋅-氧化鋅晶界之間。富鉍相是氧化鋅變阻器的操作基礎，晶間相則可以改善裝置的電性[20-22]。從圖 6 可以看出 M2 的平均晶粒尺寸遠大於由 M1 所製備的平均晶粒尺寸，且分佈相當不均勻。

電性量測是將導電銀膠塗佈在樣品表面，以 120°C 熱處理 20 分鐘來消除任何殘餘的有機溶劑。在沉積電極之後，樣品由直流電測試決定它們的電性。每一系統的非線性及崩潰電壓特性是以電流密度-電場($J-E$)曲線為基礎而計算出來。分別以電壓穩定裝置與 7kV 脈衝產生器進行直流電連續量測、測試 M1 及 M2 樣品的抑制效果與測量自絕緣狀態至導體狀態

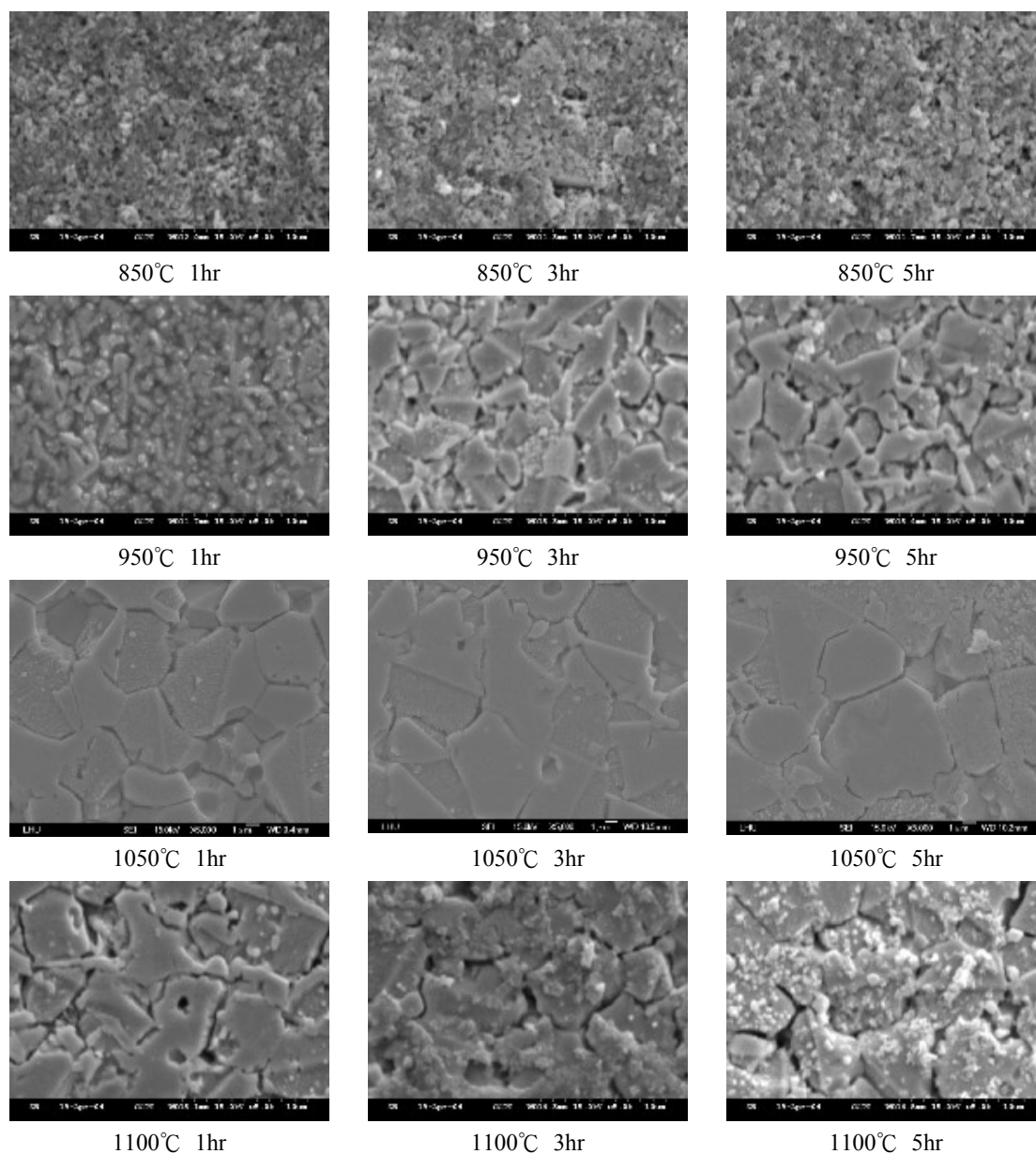


圖 5. M1 樣品分別於 850°C 、 950°C 、 1050°C 及 1100°C 下燒結 1、3、5 小時之 SEM 圖。

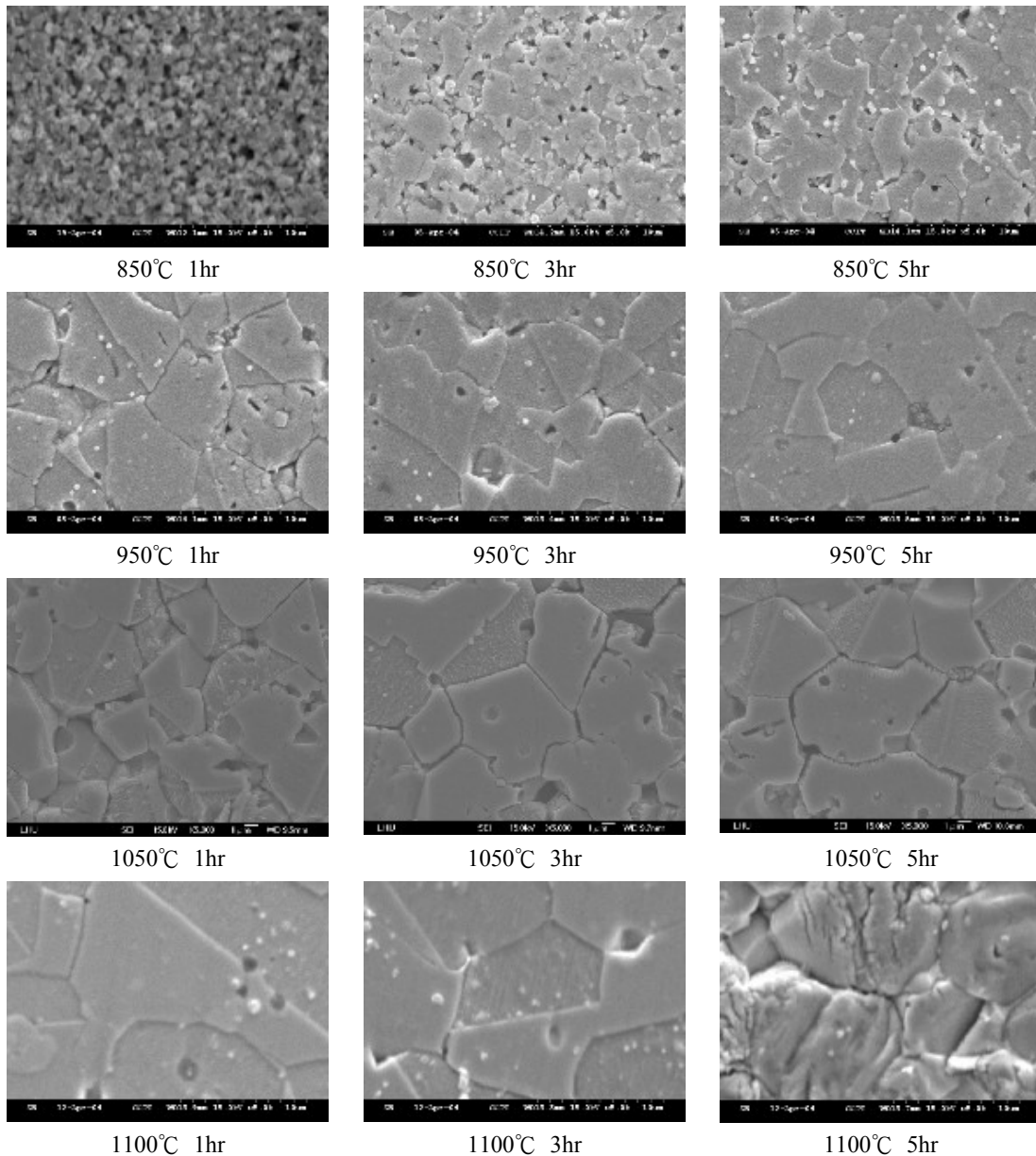
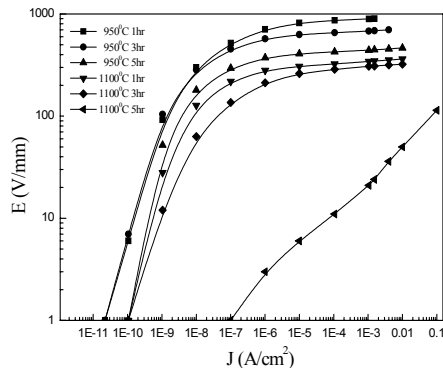


圖 6. M2 樣品分別於 850°C、950°C、1050°C 及 1100°C 下燒結 1、3、5 小時之 SEM 圖。

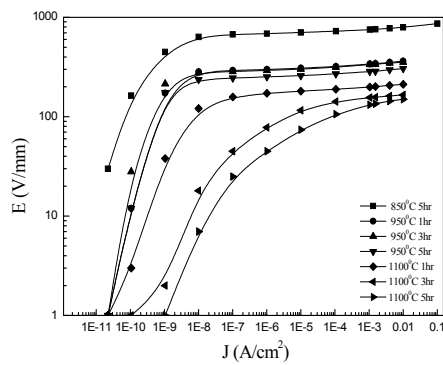
間的反應時間。圖 7 為 M1 與 M2 材料的電流密度-電場($J-E$)特性，從 $J-E$ 曲線可以計算出材料的變阻特性，包括非線性係數(α)、漏電流密度(J_L)、崩潰電場(E_{bk})。這些重要之參數區分為最佳及最劣條件兩部分，如表 3 所示。

圖 8 為以 M1 法及 M2 法所製備之氧化鋅變阻器置於 7kV 脈衝電場下量測的時間關係圖，相關數據如表 4 所示。

在相同的燒結條件下，7kV 脈衝電場下的崩潰電場較 1kV 直流電場下的崩潰電場大約 1~2 個量級，這原因可能是在高頻的脈衝電場下較低的介電損失(Dielectric loss)所造成 [23,24]，或在氧化鋅變阻器中電子回應的延遲(Response delay)所造成 [25]。綜整量測結果知，以溶膠凝膠法製備之 M1 樣品將較以傳統粉末法製備之 M2 樣品具較佳之抑制效果。

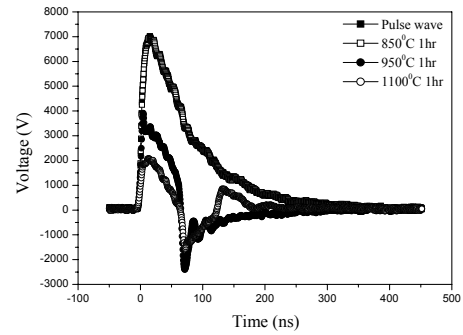


M1

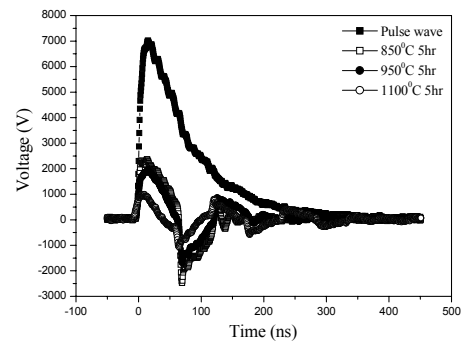


M2

圖 7. M1 及 M2 樣品在不同燒結溫度及燒結時間之 J-E 圖。



M1



M2

圖 8. M1 及 M2 樣品於 850、950、1100°C 下分別燒結 1 及 5 小時之 7kV 脈衝測試圖。

表 3. 不同製程下氧化鋅變阻器之特性。

燒結程序		崩潰電場 $E_{BK}(V/mm)$	洩漏電流密度 $J_L(\mu A/cm^2)$	非線性係數 α	晶粒尺寸 $G(\mu m)$
最佳條件	傳統法 (850°C, 5hr)	695	0.00647	44.6	4.7
	溶膠凝膠法 (950°C, 1hr)	895	0.514	58.08	2
過度燒結	傳統法 (1100°C, 5hr)	134	100.59	15.6	14.1
	溶膠凝膠法 (1100°C, 5hr)	21	550	2.77	8.8

表 4. 樣品在 1kV 直流電壓與 7kV 脈衝電壓比較表。

燒結溫度 燒結時間		950°C 1hr	950°C 3hr	950°C 5hr	1100°C 1hr	1100°C 3hr	1100°C 5hr
直流電壓 dc(V)	M1	895	680	442	343	307	21
	M2	339	335	286	205	155	134
脈衝電壓 Pulse(V)	M1	3910	2760	2080	1700	1270	1200
	M2	2370	2100	1960	2000	1820	1000
反應時間 Response time(ns)	M1	4.51	4.01	2.01	13.5	3.01	6.51
	M2	12.2	12.7	14.7	15.7	12.7	9.18

四、結論

以溶膠凝膠法製備之變阻器，經過連續的電流-電壓(*I-V*)直流電性測試，所得到之崩潰電場為 895V/mm，非線性係數 α 值為 58，洩漏電流密度為 0.514 μ A/cm²。經由脈衝電壓測試，變阻器約於 4.51ns 時間內瞬間將 7kV 的高壓抑制至 4kV。相較之下，以傳統製程所製得之變阻器可得之最高崩潰電壓僅約為 695V/mm，非線性係數 α 值為 44.6，且需較長的反應時間才能將 7kV 的高壓抑制下來。綜合上述結果，以溶膠-凝膠法所製備之氧化鋅變阻器，具有較小且均勻之微結構，因此，僅需要在較低的燒結溫度下提供較低之燒結能量下，即可獲得優異之瞬間反應高壓變阻器。所以，在相同元件規格要求下，由溶膠凝膠法所製備之次微米氧化鋅粉末較傳統製程更適合應用在立即反應之高壓電磁脈衝防護上。

致謝

感謝中山科學研究院化學研究所提供本研究使用儀器與設備，並感謝華文雄博士、彭政雄博士與傅台芳先生熱心提供實驗協助。

參考文獻

- [1] Lauf, R. J. and Bond, W. D., "Fabrication of High Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel Processing," Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 63, No. 2, pp. 278-281, 1984.
- [2] Haile, S. M., Johnson, K. W., Wiseman, G. W., and Bowen, H. K., "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 10, pp. 2004-2008, 1989.
- [3] Fan, J. and Sale, F. R., "Citrate Gel Route Processing of ZnO Varistors. In: W.E. Lee, A. Bell (Eds.), Electroceramics, Production, Properties and Microstructure. British Ceramic Proceedings, Institute of Materials, London., Vol. 52, No. 1, pp. 151-165, 1994.
- [4] Viswanath, R. N., Ramasamy, S., Ramanmoorthy, R., Jayavel, P., and Nagarajan, T., "Preparation and Characterization of Nanocrystalline ZnO Based Materials for Varistor Applications," Nanostructural Materials, Vol. 6, No. 4, pp. 993-996, 1995.
- [5] Hingorani, S., Shah, D. O. and Multani, M. S., "Effect of Process Variables on the Grain Growth and Microstructure of ZnO-Bi₂O₃ Varistors and Their Nanosize ZnO Precursors," J. Mater. Res., Vol. 10, No. 2, pp. 461-467, 1995.
- [6] Singhal, M., Chhabra, V., Kang, P., and Shah, D. O., "Synthesis of ZnO Nanoparticles for Varistor Application Using Zn-Substituted Aerosol OT Microemulsion," Mat. Res. Bull., Vol. 32, No. 2, pp. 239-244, 1997.
- [7] Martin, L. P., Dadon, D., Gershon, M. R. D., Birman, A., Levush, B., and Carm, Y., "Ultrasonic and Dielectric Characterization

- of Microwave-Sintered and Conventionally Sintered Zinc Oxide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 10, pp. 2652-2660, 1996.
- [8] Lee, W. C., Liu, K. S., and Lin, I. N., “Nonlinear Electrical Properties of ZnO Varistors Fast-Fired by Using Millimeter-Wave Sintering Process,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, No. 1, pp. 1-7, 2000.
- [9] Snow, G. S., White, S. S., Cooper, R. A., and Armijo, J. R., “Fabrication of Oxide Varistors by Hot-Press,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 59, No. 3, pp. 617-621, 1980.
- [10] Makovec, D., Kolar, D., and Trontelj, M., “Sintering and Microstructural Development of Metal Oxide Varistor Ceramics,” *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, No. 8, pp. 803-809, 1993.
- [11] Hennings, D. F. K., Harttung, R., and Reijnen, R. J. L., “Grain Size Control in Low-Voltage Varistors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No. 3, pp. 645-650, 1990.
- [12] Haile, S. M., Johnson, J. D. W., Wiseman, G. H., and Bowen, H. K., “Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders in Varistor Application,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 10, pp. 2004-2008, 1989.
- [13] Sinha, A. and Sharma, B. P., “Novel Route for Preparation of High Voltage Varistor Powder,” *Mat. Res. Bulletin.*, Vol. 32, No. 11, pp. 1571-1579, 1997.
- [14] Mendelson, M. I., “Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 52, No. 8, pp. 443-446, 1969.
- [15] MIL-STD-883.
- [16] Duran, P., Capel, F., Tartaj, J., and Moure, C., “Low-Temperature Fully Dense and Electrical Properties of Doped-ZnO Varistors by a Polymerized Complex Method,” *J. Eu. Ceram. Soc.*, Vol. 22, No. 1, pp. 66-77, 2002.
- [17] Elfving, M., “Nanoscale characterization of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials,” PhD thesis, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2002.
- [18] Inada, M., “Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 19, No. 3, pp. 409-419, 1980.
- [19] Ott, J., Lorenz, A., Harrer, M., Preissner, E. A., Hesse, C., Feltz, A., Whitehead, A. H.,
- [20] Gupta, T. K., “Applications of Zinc Oxide Varistors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No. 7, pp. 1817-1840, 1990.
- [21] Olsson, E. and Dunlop, G. L., “Characterization of Individual Interfacial Barriers in a ZnO Varistor Material,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 8, pp. 3666-3675, 1989.
- [22] Gupta, T. K. and Miller, A. C., “Zinc Oxide Varistors,” *J. Mater. Res.*, Vol. 3, No. 4, pp. 745-754, 1988.
- [23] Harloff, J., “In-Situ Quantitative Measurement of Electric Fields in Zinc Oxide Thin Films Using Electrostatic Force Microscopy,” Master thesis, Pennsylvania University, Pennsylvania, U.S.A., 1995.
- [24] Harloff, J., “Zinc Oxide Varistors,” Term paper, Pennsylvania University, Pennsylvania, U.S.A., 1995.
- [25] Eda, K., “Zinc Oxide Varistor,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 5, No. 1, pp. 28-40, 1989.