第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190396

La_2O_3 掺杂对 Zn–Pr 基压敏陶瓷电学特性的影响

刘建科[1,3]，徐亚宁[2,3]，曹文斌[1,3]，张瑞婷[2,3]，宋　帆[1,3]，谢　鑫[2,3]，乔毅楠[2,3]

(1. 陕西科技大学文理学院，西安 710021；2. 陕西科技大学材料科学与工程学院，西安 710021；
3. 半导体材料与器件研究中心，西安 710021)

摘　要：利用固相烧结法制备出了 ZnO–Pr_6O_{11}–Co_2O_3–Cr_2O_3–La_2O_3 氧化锌压敏陶瓷。研究了 La_2O_3 掺杂对氧化锌压敏陶瓷微观结构、压敏特性以及介电性能等方面的影响。结果表明：在 La_2O_3 掺杂量为 1.5% (摩尔分数)时，氧化锌压敏陶瓷的综合性能最好，其晶粒尺寸最小且较为均匀，击穿场强达到最高(752 V/mm)，非线性系数较大(12)，晶界电容达到最大(276 pF)，介电损耗较小。

关键词：氧化镧掺杂；氧化锌压敏陶瓷；非线性系数；阻频特性；介电特性
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0337–06
网络出版时间：2019–12–12



Effects of La_2O_3 Doping on Electrical Properties of Zn–Pr Based Varistor Ceramics

LIU Jianke[1,3], *XU Yaning*[2,3], *CAO Wenbin*[1,3], *ZHANG Ruiting*[2,3], *SONG Fan*[1,3], *XIE Xin*[2,3], *QIAO Yinan*[2,3]
(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China;
2. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China;
3. Research Center for Semiconductor Materials and Devices, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The ZnO–Pr_6O_{11}–Co_2O_3–Cr_2O_3–La_2O_3 varistors were prepared by solid state sintering method. The effect of La_2O_3 doping on the microstructure, varistor property, and dielectric characteristics of the ZnO varistor ceramics were studied in detail. The results show that the ZnO varistor has the best overall performance with La_2O_3 content of 1.5% (in mole fraction), the grain size is the smallest and uniform, the breakdown voltage E_{1Ma} is the highest (752 V/mm), the nonlinear coefficient is large (12), the grain boundary capacitance is the largest (276 pF), and the loss tangent is relatively low.

Keywords: lanthanum oxide doping; zinc oxide varistor; nonlinear coefficient; impedance characteristic; dielectric properties

氧化锌(ZnO)是一种直接带隙的宽禁带半导体(3.6 eV)，具有较大的激子束缚能(60 meV)，由于其晶格中存在填隙锌离子的本征缺陷因而表现出良好的 *n* 型半导特性[1]。通过将 ZnO 与少量化合物(如 Cr_2O_3[2–3]、Co_2O_3[4]、SiO_2[5]、Al_2O_3[6]、Fe_2O_3[7]、Er_2O_3[8]、以及多种复合稀土掺杂[9–11]等)混合烧结可制成 ZnO 压敏电阻。ZnO 压敏电阻具有非线性系数大，击穿场强高等优点，自问世以来就占据压敏电阻领域的主导地位[12]。

目前学术界对于 ZnO 压敏电阻的研究主要集中在 ZnO–Bi_2O_3 系和 ZnO–Pr_6O_{11} 系 2 种压敏电阻[13]。与 ZnO–Bi_2O_3 系压敏电阻相比，ZnO–Pr_6O_{11} 系压敏电阻拥有更稳定简单的化学组分，同时还具有很高的浪涌吸收能力以及很好的电学稳定特性，因而具有一定的研究价值。冯海研究了不同 Pr_6O_{11} 掺杂水平下 ZnO–Pr_6O_{11}–ZrO_2 基压敏电阻的电学特性，研究发现当 Pr_6O_{11} 掺杂含量为 1.5%时非线性系数为 50，高于掺杂量为 0.5%时的压敏电阻[14]，因此，本研究将 Pr_6O_{11} 掺杂量设置为 1.5%。Nahm C W 研究了各类掺杂对 Zn–Pr 基压敏电阻电学特性的影

收稿日期：2019–06–10。　修订日期：2019–07–08。
基金项目：国家自然科学基金(51272145，50972087)资助。
第一作者：刘建科(1966—)，男，教授。

Received date: 2019–06–10.　**Revised date:** 2019–07–08.
First author: LIU Jianke (1966–), male Professor.
E-mail: liujk@sust.edu.cn

响，研究表明：随着 La^{3+}掺杂量的增加，氧化锌压敏陶瓷晶粒尺寸由 4.71 μm 逐渐增加至 5.77 μm，当 La_2O_3 掺杂量为 0.5%时非线性系数最高，为 81.6，没有对阻抗特性进行分析[15–17]。

研究了不同 La_2O_3 掺杂量对 Zn–Pr 系压敏电阻微观形貌、压敏性能、阻抗性能以及介电性能的影响。采用传统固相烧结法制备样品，使用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、压敏电阻直流参数仪测试样品，分析了 Zn–Pr–Co–Cr–La 压敏电阻的介电阻抗等特性。

1 实验

1.1 样品制备

采用的氧化锌压敏陶瓷配方为：$(98–x)\%ZnO+1.5\%Pr_6O_{11}+1.0\%Co_2O_3+x\%La_2O_3$，其中 x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0。原料经混合、造粒以及干压成型等传统陶瓷制备工艺，最终得到直径约为 6 mm，厚度约为 1.2 mm 的圆形坯体。生坯先在烧结炉内以 5 ℃/min 的速度升温至 1 200 ℃，保温 1 h，降至室温后抛光印刷银电极，进行相关电性能测试。

1.2 样品表征

采用 D/max–2200PC 型的 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。采用 S–4800 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。采用 KEITHLEY2410 型高压源表测试氧化锌压敏陶瓷的 E–J 特性。采用 KEYSIGHT E4990A 阻抗分析仪测试样品的介频阻频特性。击穿场强 E_{1mA} 在电流密度为 1.0 mA/cm^2 时测得，漏电流密度 J_L 在击穿场强为 0.75 E_{1mA} 下测定。α 为非线性系数，由 α=1/1g(V_2/V_1)计算得到，式中：V_1 为流过电流为 0.1 时压敏陶瓷的两端的电压；V_2 为电流为 1 时电阻两端的电压。由公式 d=1.56L/MN 计算平均晶粒尺寸，其中：L 为扫描电子显微镜照片的截线长度；M 为显微图片的放大倍数；N 为照片截线上晶界的数量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 La_2O_3 掺杂量下的 ZnO 压敏陶瓷 XRD 谱。从图 1 可以看出，由于部分氧化镨(Pr_6O_{11})在烧结过程中发生了相变[18–19]，未掺杂情况下 ZnO 陶瓷主要由 ZnO 相、Pr_6O_{11} 相和 Pr_2O_3 相组成。由图 2 分峰拟合可知当 La_2O_3 掺杂量为 0.5%时，ZnO 陶瓷中开始出现 $LaPrO_3$ 相，并且随着掺杂量的增加，$LaPrO_3$ 相衍射峰逐渐增强。反应方程为：

$$Pr_2O_3 + La_2O_3 \longrightarrow 2LaPrO_3 \quad (1)$$

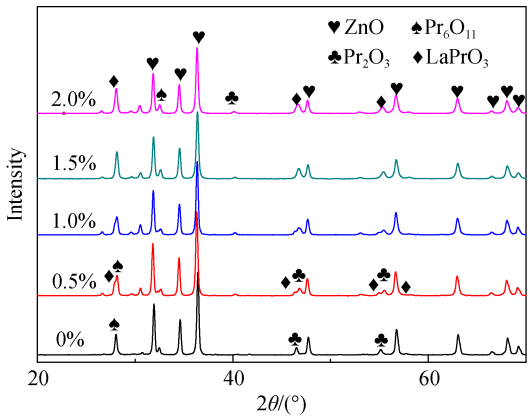


图 1 不同 La_2O_3 掺杂量下氧化锌压敏陶瓷 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of zinc oxide varistor ceramic under different doping contents of La_2O_3

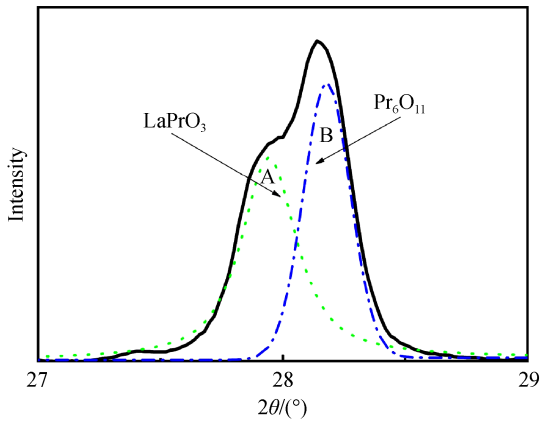


图 2 x=0.5%时，2θ=28°处的分峰拟合图

Fig. 2 Fractal peak fit at 2θ=28° when the doping amount is 0.5%

根据 XRD 谱可以得到未掺杂 La_2O_3 时 ZnO 晶格参数 a=0.335 91 nm，c=0.437 38 nm；当 La_2O_3 掺杂量为 0.5%时晶格参数增加至 a=0.365 27 nm，c=0.602 12 nm。这是由于部分 La^{3+}(0.103 nm)进入 ZnO 晶格内部，替换了 Zn^{2+}(0.074 nm)位置形成缺陷，导致晶格畸变，使得晶格参数变大。又因为 La^{3+} 直径较大，进入晶粒内部的能力有限，所以当掺杂量继续增加至 1.0%时，ZnO 晶格参数 a=0.365 94 nm，c=0.595 26 nm，没有受到较大影响。

$$La_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2La_{Zn}^{\bullet} + V_{Zn}'' + 3O_O \quad (2)$$

$$La_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2La_{Zn}^{\bullet} + O_i'' + 2O_O \quad (3)$$

掺入 La_2O_3 可能会造成如式(2)、式(3)所示的缺陷：一种是 V_{Zn} 缺陷，由于 ZnO 本身易具有间隙 Zn_i 缺陷，V_{Zn} 很难单独存在，不能对晶界电导特性

产生影响；另一种是 O_i 缺陷，研究发现 O 元素在晶界处的偏析对晶界势垒的形成有很大的帮助，因此 O_i 可能对非线性特性有一定影响。

2.2　显微结构分析

图 3 为不同 La_2O_3 掺杂量下氧化锌压敏陶瓷的 SEM 照片。从图 3 可以看出，压敏陶瓷的晶粒较小且分布较为均匀。通过显微图片计算可得：随着 La_2O_3 掺杂含量的增加，平均晶粒尺寸由 2.01 μm 逐渐减小到 1.41 μm。这是由于 $LaPrO_3$ 钉扎于晶界处有抑制晶粒生长的作用，当掺杂量为 1.5%时，晶粒尺寸最小。当 La_2O_3 掺杂量增加至 2.0%时，平均晶粒尺寸又略微增加至 1.75 μm。这是因为 La_2O_3 有促进晶粒生长的作用[17]，当 x=2.0%时，La_2O_3 对晶粒生长的促进作用强于 $LaPrO_3$ 的抑制作用从而使得晶粒尺寸变大。如表 1 所示，区别于 0.5%Pr_6O_{11} 掺杂水平下的文献[17]，本工作中氧化锌晶粒尺寸随着 La_2O_3 掺杂量的增加有减小的趋势，并且有研究发现 Pr_6O_{11} 掺杂对晶粒的生长有抑制作用[20]。综上可说明 La_2O_3 掺杂对 Zn–Pr 压敏陶瓷平均晶粒尺寸的影响与 Pr_6O_{11} 的含量有很大关系。当 La_2O_3 掺杂量为 1.5%与 Pr_6O_{11} 摩尔比相同时，晶粒尺寸达到最小。

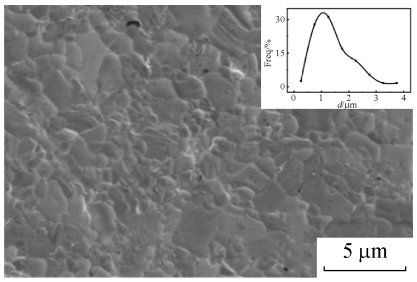
2.3　压敏性能分析

表 1 结果表明：未掺杂情况下的氧化锌压敏陶瓷击穿场强 E_{1mA} 为 212 V/mm，随着 La_2O_3 掺杂量的增加，击穿场强逐渐增大，当掺杂量为 1.5 %时，击穿场强达到最大为 752 V/mm，此时平均晶粒尺寸达到最小值 1.41 μm；当掺杂量继续增加至 2.0%时，压敏电压略微降低至 727 V/mm，平均晶粒尺寸又增加至 1.75 μm。

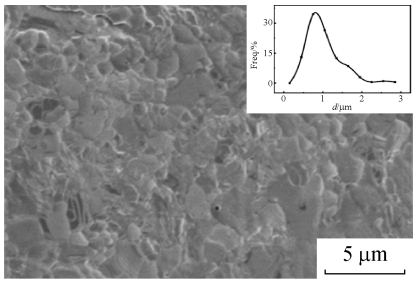
击穿场强 E_{1mA} 可以理解为压敏陶瓷中所有晶粒击穿场强的有效叠加，每个晶粒的击穿场强大小相当，因此击穿场强 E_{1mA} 与 ZnO 压敏陶瓷晶粒的数目成正比。对于 La_2O_3 掺杂的 Zn–Pr 基压敏陶瓷，La_2O_3 的掺入会与 Pr_6O_{11} 生成大量的 $LaPrO_3$ 相，钉扎在晶界处，抑制晶粒的生长，导致晶粒尺寸减小，晶粒数量增多，从而使击穿场强增加。当掺杂量为 2.0%时，过多 La_2O_3 的掺入使得晶粒尺寸增大，击穿场强减小。

2.4　阻抗性能分析

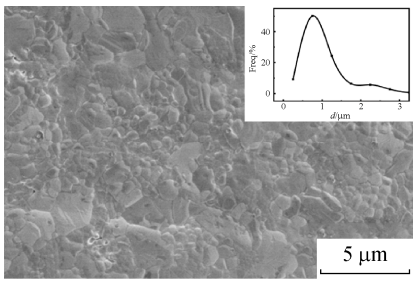
利用 Zview 软件对不同 La_2O_3 掺杂含量下的氧化锌压敏陶瓷阻抗进行拟合得到的 Nyquist 图和拟合电路图如图 4 及图 5 所示，拟合数值如表 2 所示。



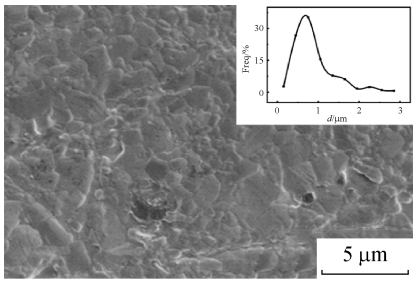
(a) 0%



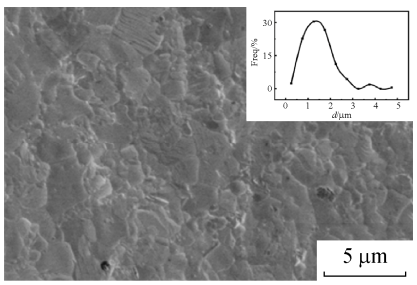
(b) 0.5%



(c) 1.0%



(d) 1.5%



(e) 2.0%

图 3　不同 La_2O_3 掺杂量下的压敏陶瓷 SEM 照片

Fig. 3　SEM photograph of zinc oxide varistor ceramic under different doping contents of La_2O_3

表 1 不同 La_2O_3 掺杂量下的 ZnO 压敏陶瓷的主要性能参数
Table 1 Main performance parameters of ZnO varistor

x/%	d/μm		E_{1mA}/(V·mm^{-1})	α	J_L/(μA·cm^{-2})
	This work	Ref. 17			
0	2.01	4.0	212	2	<0.1
0.5	1.62	6.9	498	9	<0.1
1.0	1.51	7.9	618	8	<0.1
1.5	1.41		752	12	<0.1
2.0	1.75	8.5	727	17	<0.1

x—Mole fraction.

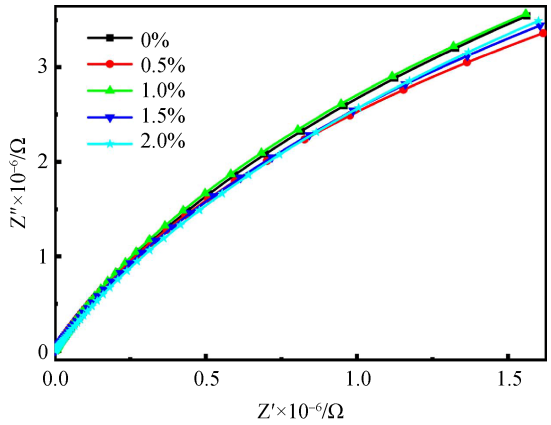
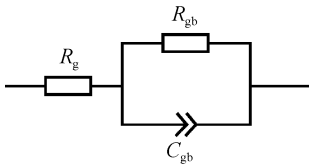


图 4 不同 La_2O_3 掺杂量下压敏陶瓷的 Nyquist 曲线
Fig. 4 Nyquist plot of ZnO varistor with different La_2O_3 doping amount



R_g is grain resistance. R_{gb} is grain boundary resistance and C_{gb} is grain boundary capacitance.

图 5 氧化锌压敏陶瓷的拟合电路图
Fig. 5 Equivalent circuit of ZnO varistor

表 2 不同 La_2O_3 掺杂量下的 ZnO 压敏陶瓷的晶界晶粒电阻电容值
Table 2 Grain boundary grain resistance and capacitance value of ZnOvaristorunder different doping contents of La_2O_3

x/%	R_g/Ω	C/pF	R_{gb}/MΩ
0	216.300 0	465	18.0
0.5	137.900 0	463	14.4
1.0	79.040 0	355	17.4
1.5	6.220 0	276	16.4
2.0	0.001 6	401	18.9

由于氧化锌压敏陶瓷主要的导电相是 ZnO 晶粒，Co 元素的掺入会产生施主能级，而晶界处的本征缺陷少，不能有效复合[21]，所以晶界电阻大且远大于晶粒电阻。

当 x=1.5%时氧化锌压敏陶瓷拥有较小晶界电容和较大晶界电阻，这种电路结构能有效地形成过电压保护结构以保证电路的稳定性。

2.5 介电性能分析

图 6 和图 7 分别为 200Hz~2MHz 频率下所测得的不同掺杂量下氧化锌压敏陶瓷介电常数以及介电损耗角正切值 tanδ。

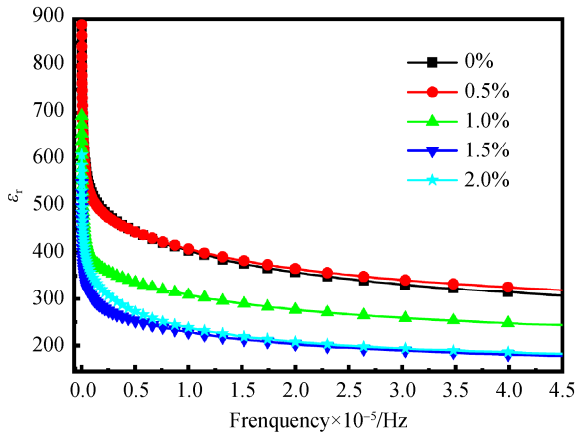


图 6 不同 La_2O_3 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的 ε_r
Fig. 6 ε_r of zinc oxide varistor ceramic under different doping contents of La_2O

图 6 为 ZnO 压敏陶瓷的介频曲线。200Hz 时不同掺杂情况下的 ε_r 分别为 951、915、694、549、609，与晶粒尺寸大小呈正相关。当 x=1.5%时，晶粒尺寸最小，介电常数也达到最小。La_2O_3 的掺杂影响晶粒尺寸大小从而导致介电常数的变化，晶粒尺寸越大介电常数越大。

图 7 为压敏陶瓷介电损耗角正切值 tanδ。由图 7 可以看出，在低频下损耗角正切 tanδ 非常大，随着频率的增大呈断崖式降低并且达到最低值，之后缓慢升高。测试频率在 200 kHz 以下时，La_2O_3 的掺杂在一定范围内可降低介电损耗，当 x=1.0%时损耗达到最低，继续增加掺杂量则会增加损耗，在高频区域中掺杂量越大介电损耗越低，x=1.5%时介电损耗最低，继续提高掺杂量损耗变化不大。

接近于静电场的低频区域，损耗角正切异常大是由于空间电荷极化的作用[22]。空间电荷极化只存在于静电场以及低频区域，耗能较大。图 8 损耗大约在 20 kHz 时达到最低值，之后空间电荷极化就不再起作用。20 kHz 之后主要由电子位移极化、离子位移极化以及固有偶极矩转向极化作

用，耗能较低。掺杂量 0%和 0.5%的压敏陶瓷大约在 364 kHz 在到达最大值，1.0%和 1.5%的压敏陶瓷大约在 240 kHz 到达最大值，2.0%的压敏陶瓷在 182 kHz 到达最大值。高频下，电偶极矩转向极化完全跟不上电场变化，只有离子位移极化和电子位移极化，而此 2 种极化基本无损耗，所以介电损耗到达峰值后逐渐降低，在较高频率下研究结果基本符合德拜弛豫关系[23]，低频下主要受上述空间电荷极化的影响。

$$\varepsilon_r'(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \tag{5}$$

$$\varepsilon_r''(\omega)=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{6}$$

$$\tan\delta=\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \tag{7}$$

其中：$\varepsilon_r'(\omega)$ 和 $\varepsilon_r''(\omega)$ 分别为交变电场中介电常数的实部与虚部；ε_s 为静态相对介电常数，ε_∞ 为 $\omega\to\infty$ 时相对介电常数；ω 为角频率；τ 为弛豫时间。可知当 $\omega=1/\tau$ 时，$\tan\delta$ 可取到最大值，介电损耗达到最大。

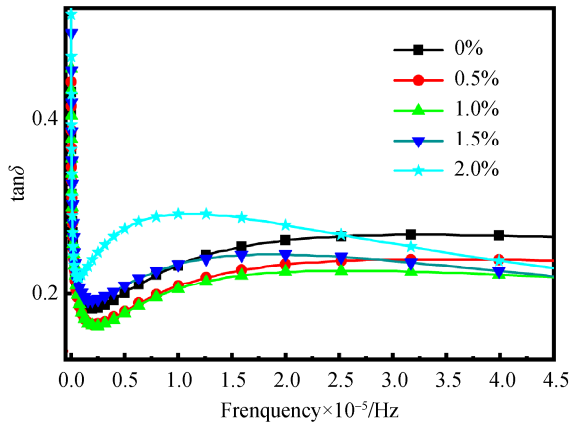


图 7　同 La_2O_3 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的损耗角正切 tanδ

Fig. 7　tanδ of zinc oxide varistor ceramic under different doping contents of La_2O_3.

3　结论

在 La_2O_3 掺杂的 Zn–Pr 系压敏陶瓷微观结构中，ZnO 晶粒为主相，$LaPrO_3$ 作为第二相有抑制晶粒生长的作用，生成 $LaPrO_3$ 的反应与 Pr_6O_{11} 的含量有关，当 La_2O_3 掺杂量为 1.5%时反应最充分，晶粒尺寸达到最小。

La_2O_3 的存在对 ZnO 压敏电阻的电学性能有重要影响，当 La_2O_3 掺杂量为 1.5%时，压敏电压达到最高(752 V/mm)，晶界电容最大(276 pF)，损耗角正切在高频区达到最小，而非线性系数值除了微小变化外，基本随着 La_2O_3 掺杂量的增加而增大，当掺杂为 2.0%时，非线性系数最大(17)。综合考虑得到当 x=1.5%时氧化锌压敏陶瓷的性能最好，拥有最高的压敏电压、较高的非线性系数和最低的晶界电容以及较高的晶界电阻，可以达到过电压保护的作用以保证电路稳定。

参考文献:

[1] 商鹏. 氧化锌压敏电阻特性的研究[D]. 南京:南京信息工程大学, 2012.
SHANG Peng. Study on the property of MOV (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2012.

[2] BAI H, LI S H, ZHAO Y H, et al. Influence of Cr_2O_3 on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO–Bi_2O_3, varistor ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(9): 10547–10550.

[3] FENG H, PENG Z J, FU Z Q, et al. Optimization of sintering temperature and doping level of Cr_2O_3 in ZnO–Pr_6O_{11}-based varistor ceramics[J]. Adv Mater Res, 2010, 177: 382–385.

[4] KAZUO M, KOUICHI T, IKUO N. Nonohmic properties of ZnO–rare-earth metal oxide-Co_3O_4 ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1977, 16(8): 1361.

[5] BAI H R, LI M M, XU Z J, et al. Influence of SiO_2 on electrical properties of the highly nonlinear ZnO–Bi_2O_3–MnO_2 varistors[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(13): 3965–3971.

[6] JIN-AH P. Effect of Al_2O_3 on the electrical properties of ZnO-Pr_6O_{11}-based varistor ceramics[J]. Physica B, 2008, 403(4): 639–643.

[7] 臧延旭, 彭志坚, 王成彪,等. Fe_2O_3掺杂对ZnO–Pr_6O_{11}系压敏电阻材料电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(8): 1406–1410.
ZANG Yanxu, PENG Zhijian, WANG Chengbiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(8):1406–1410

[8] LIU H Y, KONG H, JIANG D M, et al. Microstructure and electrical properties of Er_2O_3-doped ZnO-based varistor ceramics prepared by high-energy ball milling[J]. J Chin Rare Earth Soc, 2007, 1: 120–123.

[9] CHEN G, LI J L, YUAN C L, et al. The nonlinear electrical behavior of ZnO-based varistor ceramics with $CaSiO_3$ addition[J]. J Mater Sci, 2014, 49(2):758–765.

[10] CHEN G, LI J L, YANG Y, et al. Microstructure and electrical properties of Dy_2O_3-doped ZnO–Bi_2O_3 based varistor ceramics[J]. Mater Res Bull, 2014, 50: 141–147.

[11] LI J L, CHEN G H, YUAN C L. Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO-based varistor ceramics[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 2231–2237.

[12] 彭书杰. 氧化镨基陶瓷的微观结构及其非线性电学特性研究[D]. 西南交通大学, 2013.
PENG Shujie. Microstructural and nonlinear electrical property of praseodymium trioxide ceramic (in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2013.

[13] CLARKE D R. Varistor ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 485–502.

[14] 冯海. ZnO–Pr_6O_{11}基压敏电阻材料掺杂改性研究[D]. 中国地质大学(北京), 2011.
FENG Hai. Study on additive–doping effects on mictructure and electrical properties of ZnO–Pr_6O_{11} based varistors (in Chinese,

dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2011.

[15] NAHM C W. Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er_2O_3[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(8): 1345–1353.

[16] NAHM C W. Influence of CoO on stability of nonlinear electrical properties and dielectric characteristics in Pr_6O_{11}-based ZnO varistor ceramics[J]. Mat Sci Eng B, 2006, 133(1): 91–97.

[17] NAHM C W. Influence of La_2O_3 additives on microstructure and electrical properties of ZnO–Pr_6O_{11}–CoO–Cr_2O_3–La_2O_3-based varistors[J]. Mater Lett, 2005, 59(16): 2097–2100.

[18] FERGUSON R .E, DANIEL GUTH E, EYRING L. Praseodymium oxides. i. phase study by dissociation pressure measurements[J]. J Am Chem Soc, 1954, 76(15): 3890–3894.

[19] STUBBLEFIELD C T, EICK H, ETRING L. Terbium oxides. ii. the heats of formation several oxides[J]. J Am Chem Soc, 1951, 78(5): 1710–20.

[20] 陈永佳, 高吸收抗脉冲ZnO–Bi_2O_3–Pr_6O_{11}系压敏电阻性能的研究及应用[D]. 陕西科技大学, 2016.
CHEN Yongjia. Study and application of the properties of high absorption pulse resisted ZnO–Bi_2O_3–Pr_6O_{11} varistor device (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2016.

[21] 王立惠. ZnO表界面及其相关特性的第一性原理研究[D]. 昆明理工大学, 2009.
WANG Lihui. First–principles study of ZnO surface interface and its related properties[in Chinese, dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.

[22] WANG F, ZHANG G, YANG H B, et al. Low temperature sintering and magnetoelectric properties of laminated $BaTiO_3$/$BiY_2Fe_5O_{12}$ composites[J]. J Alloy Compd. 2015, 632: 460–466.

[23] 王国梅, 万发荣. 材料物理.第2版[M]. 武汉:武汉理工大学出版社, 2015.