第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200417

Fe_2O_3 掺杂对氧化锌线性电阻的影响

刘建科[1,3]，乔毅楠[2,3]，张瑞婷[2,3]，曹文斌[1,3]，徐亚宁[2,3]，谢　鑫[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. 陕西科技大学半导体材料与器件中心，西安 710021)

摘　要：利用固相烧结法制备出基础配方为 $ZnO–Al_2O_3–MgO–TiO_2–SiO_2–Fe_2O_3$ 的 ZnO 线性电阻。研究了 Fe_2O_3 掺杂量对 ZnO 线性电阻微观结构、阻温特性和阻频特性的影响。结果表明：当 Fe_2O_3 掺杂量为 0.75%(质量分数)时，氧化锌线性电阻的非线性系数为 1.12，阻温系数取得$–8.23×10^{–3}$/℃，此时样品的综合性能最好。

关键词：氧化铁掺杂；氧化锌线性电阻；非线性系数；阻温特性；阻频特性
中图分类号：TQ174　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)03–0448–07
网络出版时间：2021–01–21



Effect of Fe_2O_3 Doping on Zinc Oxide Linear Ceramics Resistance

LIU Jianke[1,3], *QIAO Yinan*[2,3], *ZHANG Ruiting*[2,3], *CAO Wenbin*[1,3], *XU Yaning*[2,3], *XIE Xin*[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 $ZnO–Al_2O_3–MgO–TiO_2–SiO_2–Fe_2O_3$ linear ceramic resistance were prepared by solid state sintering method. The effect of Fe_2O_3 doping on the microstructure, impedance, temperature-resistance characteristics and impedance-frequency characteristics was investigated. The results show that the ZnO linear ceramic resistance doping with 0.75% (mass fraction) Fe_2O_3 has the optimum comprehensive performance. This resistance synthesized has nonlinear coefficient of 1.12, and resistance temperature coefficient of $–8.23×10^{–3}$/℃.

Keywords: ferric oxide doping; zinc oxide linear resistance; nonlinear coefficient; temperature resistance characteristics; impedance–frequency characteristics

氧化锌由于拥有较宽的禁带宽度(3.6 eV)和较大的激子束缚能(60 meV)，而被科学家们广泛运用在光电、压电、铁磁、气敏、光敏等领域。1992 年，程杰等[1]制备出了氧化锌线性电阻，并对其性能参数以及制备工艺做了基本研究，揭示了氧化锌电阻在线性电阻领域的巨大潜力。2000 年，袁方利等[2]通过研究 ZnO 基电阻的导电性能发现，MgO 掺杂可以一定程度上增加氧化锌线性电阻的阻温系数。目前，氧化锌线性电阻器多为 $ZnO–Al_2O_3–MgO$ 型线性电阻，相关掺杂剂多为主族氧化物。Co_2O_3、MnO 等非饱和过渡金属氧化物会使氧化锌线性电阻产生受主能级，增大势垒高度，进而破坏线性性能。但有研究表明过渡金属氧化物 Fe_2O_3 可作为施主掺杂并降低氧化锌压敏电阻的非线性系数[3–4]。并且在工业制造过程中，由于设备的生锈和磨损，铁元素也可能被迫引入氧化锌线性电阻中。根据跳跃导电原理，Fe_2O_3 的掺杂会对氧化锌线性电阻的阻温性能产生较大影响。目前，只有少数文献研究 Fe_2O_3 掺杂对氧化锌线性电阻的影响，也未对其影响氧化锌线性电阻阻温系数以及介电性能进行深入探讨。

本工作根据文献[5]研究确定 MgO 最佳掺杂比的基础上加入掺杂剂 Fe_2O_3，研究其对氧化锌线

收稿日期：2020–06–14。　修订日期：2020–07–16。
基金项目：国家自然科学基金项目(51802183)资助。
第一作者：刘建科(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–14.　**Revised date:** 2020–07–16.
First author: LIU Jianke (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liujk@sust.edu.cn

性电阻电学性能的影响，并探讨了 Fe_2O_3 掺杂对氧化锌线性电阻阻温系数以及介电性能的影响。

1　实验

1.1　样品制备

制备氧化锌线性电阻所采用的配方为 $(82.75–x)\%ZnO+9\%Al_2O_3+5\%MgO+2\%TiO_2+1\%SiO_2+x\%Fe_2O_3$ (x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00)。

将上述原料按比例称取经混合、造粒干压成型，在高温箱式炉中，室温至 700 ℃区间以 10 ℃/min 升温速率升温，700 ℃到 1 340 ℃升降温速率均为 2 ℃/min，接着 1 340℃保温 3h 后自然冷却至室温。烧成后样品抛光涂抹银电极，进行电学性能测试。

1.2　样品表征

用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成。用 S-4800 型扫描电子显微镜分析产物的形貌。用 KEITHLEY2410 型高压源表对 ZnO 线性电阻的电学性能进行测试。用精密 LCR 表(E4980)测试 ZnO 线性电阻的阻频性能。结合干燥箱与自组伏安特性测试系统，由式(1)计算得到了 ZnO 线性电阻的电阻温度系数 T。

$$\alpha_T=\frac{R-R_0}{120\times R_0} \tag{1}$$

其中：α_T 为氧化锌线性电阻的阻温系数；R 和 R_0 分别代表测试温度为 423.15 K 和 303.15 K 时，样品电阻的电阻值。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 XRD 谱。由图 1 可以看出，随着 Fe_2O_3 掺杂量的逐渐增加，氧化锌线性电阻中出现了含 Fe 元素的物相——$ZnAlFeO_4$ 相，并且其衍射峰强度不断增强。Fe^{3+}的离子半径为 0.064 5nm，与 Al^{3+}的离子半径 0.053 5 nm 相差不大，Fe^{3+}进入 $ZnAl_2O_4$ 晶格内的八面体间隙中，替换 Al^{3+}从而生成 $ZnAlFeO_4$ 相[6–7]。

图 2 为不同 Fe_2O_3 掺杂量下，衍射角 2θ 为 55° 至 58°时氧化锌线性电阻 XRD 谱。从图 2 可以看出，随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加，$ZnAlFeO_4$ 衍射峰强度逐渐增强。在尖晶石结构的 $ZnA1_2O_4$ 相中，衍射角 2θ 为 55.4°左右的特征峰也随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加向低角度方向发生偏移。这是因为 Fe^{3+}和 Al^{3+}的离子半径分别为 0.064 5 nm 和 0.053 5 nm，Fe^{3+}容易进入 $ZnA1_2O_4$ 晶格中替换 Al^{3+}，使衍射峰向低角度偏移。

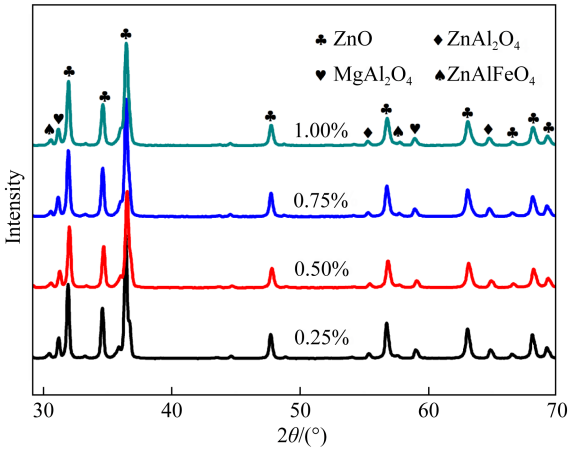


图 1　不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

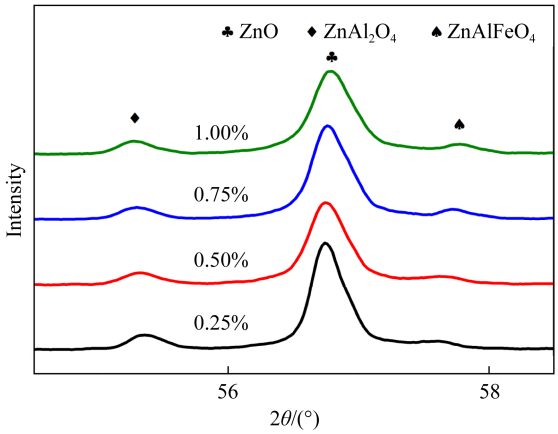


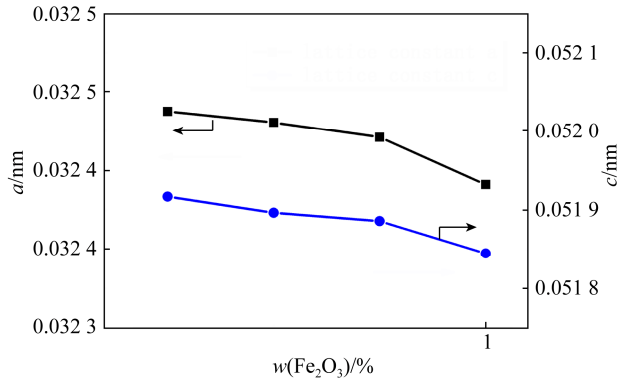
图 2　不同 Fe_2O_3 掺杂量下衍射角为 55°至 58°的氧化锌线性电阻 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of zinc oxide linear resistor with diffraction angles of 55° to 58° under different doping contents of Fe_2O_3

根据不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 XRD 谱，计算得到 ZnO 晶胞参数 a、c 的数值变化，如图 3 所示。由图 3 可知，随着 Fe_2O_3 掺杂量的逐步增加，的晶胞参数呈现减小趋势。这是由于 Fe 可以进入 ZnO 晶粒中，并产生如下缺陷[8]：

$$Fe_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Fe_{Zn}^{\square}+O_i''+2O_O \tag{2}$$

即 Fe^{3+}置换 Zn^{2+}的晶格位置，并且由于 Fe^{3+}的离子半径(0.064 5 nm)小于 Zn^{2+}的离子半径(0.074 nm)。故随着 Fe_2O_3 掺杂量的逐渐增加，ZnO 晶体的晶胞参数逐渐变小，晶胞参数 a 的数值从 0.324 4 nm 变为 0.323 9 nm，减少了 0.14%，c 值从 0.519 2 nm 变为 0.518 4 nm。



w—Mass fraction.

图 3 ZnO 晶体的晶胞参数随 Fe_2O_3 掺杂量的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of lattice parameter of the ZnO with Fe_2O_3 doping amount

2.2 微观结构分析

表 1 为不同 Fe_2O_3 掺杂量下，氧化锌线性电阻的平均晶粒尺寸。由表 1 可知，氧化锌线性电阻的平均晶粒尺寸较大且随 Fe_2O_3 掺杂量的增加呈先减小后增大的变化趋势。当 Fe_2O_3 掺杂量为 0.75%时，氧化锌线性电阻的平均晶粒尺寸取得最小值 8.26 μm。

表 1 不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain sizes of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

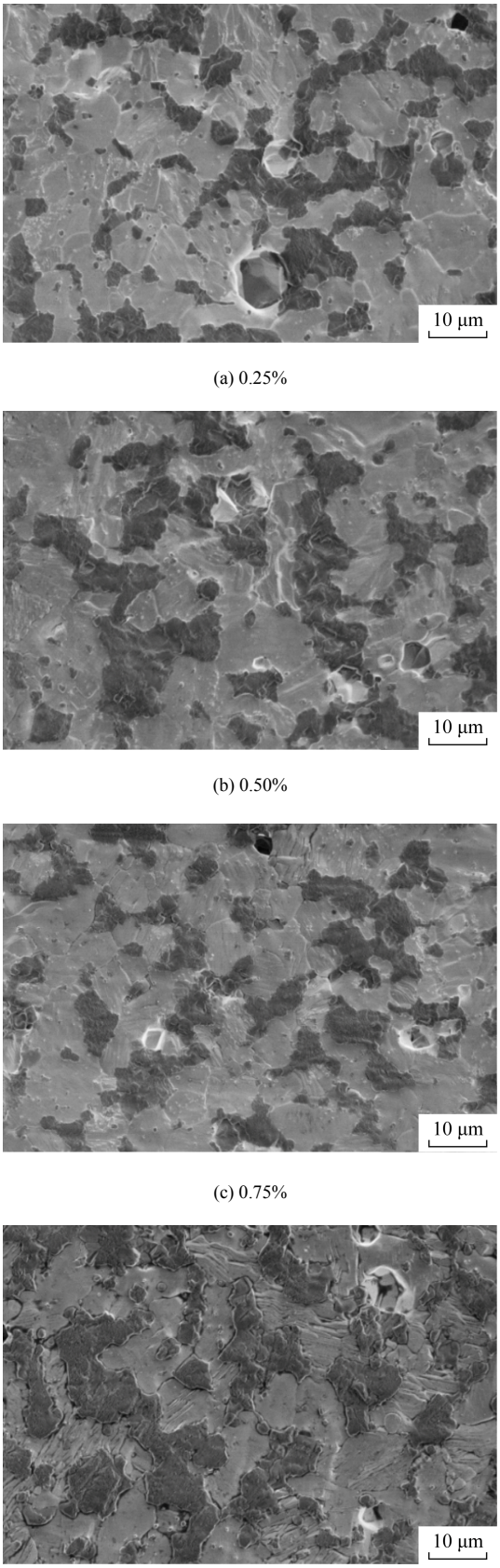
$w(Fe_2O_3)$	0.25%	0.50%	0.75%	1.00%
D/μm	11.80	9.17	8.26	10.32

图 4 为不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻表面抛光热腐蚀后的 SEM 照片。从图 4 可知，当 Fe_2O_3 的掺杂量较少时，晶界处尖晶石相的聚集、偏聚现象已经较为显著。随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加，氧化锌线性电阻内生成的 $ZnAlFeO_4$ 尖晶石相也逐渐增多，并聚集在晶界处。综合图 4 与表 1 可得，当 Fe_2O_3 掺杂量为 0.75%，氧化锌线性电阻中 ZnO 晶粒尺寸相对较小，分布较均匀。

2.3 复阻抗分析

利用自组设备对氧化锌线性电阻的电阻率进行测试，绘制氧化锌线性电阻电阻率随 Fe_2O_3 掺杂量的变化曲线，如图 5 所示。由图 5 可知，氧化锌线性电阻的电阻率随 Fe_2O_3 掺杂量的增加呈现先增加后减小的变化规律，并在 Fe_2O_3 掺杂量等于 0.50%时取得最大值 605 Ω·cm。

当 Fe_2O_3 掺杂量从 0%增加到 0.25%时，氧化锌线性电阻内 $ZnAlFeO_4$ 相的含量逐渐增加，进而发



(a) 0.25%

(b) 0.50%

(c) 0.75%

(d) 1.00%

图 4 不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

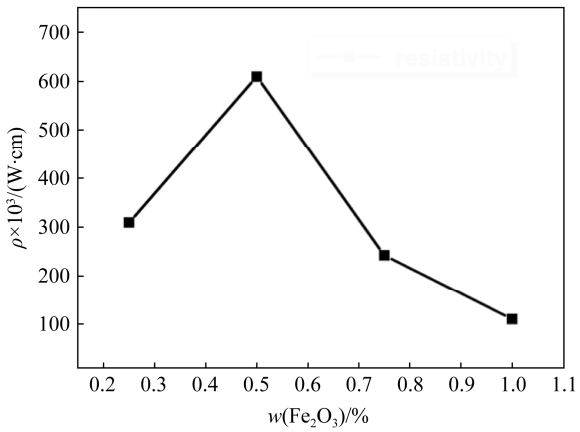


图 5　氧化锌线性电阻电阻率随 Fe_2O_3 掺杂量的变化曲线

Fig. 5　Variation curve of resistivity of zinc oxide linear resistor with Fe_2O_3 doping amount

生散射，降低电子迁移率，并且此时氧化锌线性电阻较为致密，所以氧化锌线性电阻的电阻率逐步上升。当 Fe_2O_3 掺杂量大于 0.50%时，随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加，$ZnAlFeO_4$ 相的含量仍在增加。且 $ZnAlFeO_4$ 相和冗余的尖晶石相容易在晶界处发生偏聚和团簇，造成 ZnO 晶粒粗大，进而使得氧化锌线性电阻的电阻率开始下降。

利用 LCR 表对氧化锌线性电阻的复阻抗进行测试，得到了不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 Nyquist 图，如图 6 所示。由图 6 可以看出，不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻 Nyquist 图均为一段圆弧。

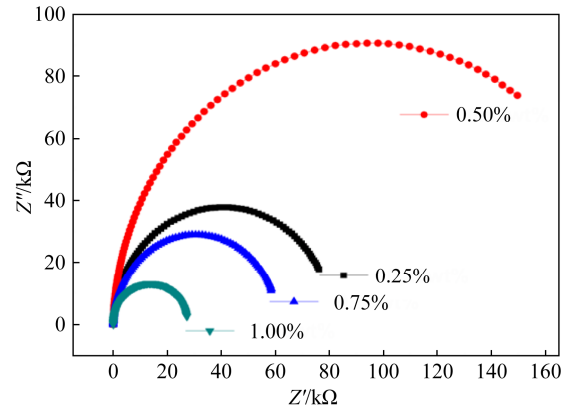


图 6　不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 Nyquist 图

Fig. 6　Nyquist plots of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

采用 Zview 软件对不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的 Nyquist 谱进行拟合，可得到最优拟合电路及相关电学元件的具体数值(如表 2 所示)。表中数据显示，氧化锌线性电阻的晶粒电阻值随 Fe_2O_3 的添加出现小幅度降低。

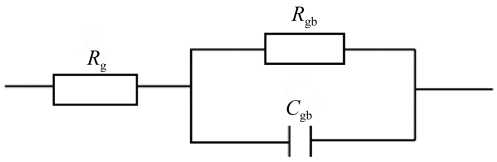


图 7　氧化锌线性电阻的拟合电路图

Fig. 7　Equivalent circuit of zinc oxide linear resistor

表 2　不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻拟合电路中相关电学元件的具体数值

Table 2　Specific values of relevant electrical components in the fitting circuit of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

$w(Fe_2O_3)$	R_g/Ω	R_{gb}/kΩ	C_{gb}/nF
0%	12.86	10.93	1.89
0.25%	9.72	76.82	1.87
0.50%	8.86	179.36	1.83
0.75%	7.99	58.85	1.95
1.00%	6.53	26.77	2.18

这是因为 ZnO 晶格中的少量的 Fe^{3+}作为施主杂质离子，使载流子浓度逐渐上升，进而降低了氧化锌线性电阻的晶粒电阻率。且随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加，大部分 Fe 元素分散在晶界处，使得氧化锌线性电阻中晶界电阻值的变化幅度明显大于晶粒电阻值的变化幅度。当 Fe_2O_3 掺杂量为 0.50%时，氧化锌线性电阻的晶界电阻值达到最大值，此时样品的电阻率也达到最大值。

由图 8 知，随测试频率的增加，氧化锌线性电阻的电阻率逐渐减小。

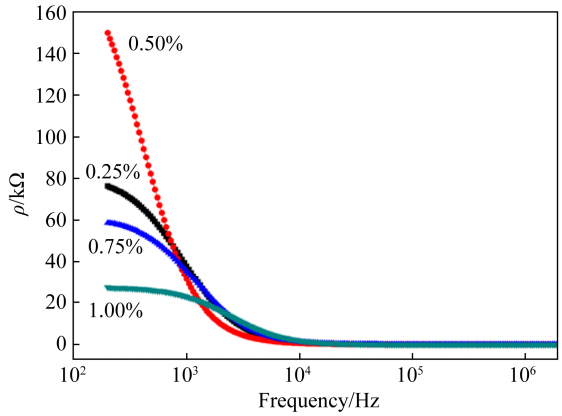


图 8　不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的阻频特性

Fig. 8　The impedance-frequency characteristics curves of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

当测试频率小于 10 kHz 时，氧化锌线性电阻的电阻值较大且出现不同程度的色散。随着测试频率的增加，不同 Fe_2O_3 掺杂量下的氧化锌线性电阻的阻值趋于相近且几乎不随频率变化。

2.4 阻温系数分析

利用自组设备测得不同温度下，不同 Fe_2O_3 掺杂量氧化锌线性电阻的电阻值，通过阻温系数公式

$$\alpha_T = \frac{\mathrm{d}R}{R\mathrm{d}T} = -\frac{B}{T^2} \tag{3}$$

其中：B 为材料常数。电阻温度系数 α_T 并不是常数，一般会随着温度的升高而变化[9]。得到其电阻温度系数，如表 3 所示。当 Fe_2O_3 掺杂量为 0%时，氧化锌线性电阻的阻温系数为–6.96×10^{-3}/℃，当 Fe_2O_3 掺杂量增加到 0.75%时，氧化锌线性电阻的线性性能最优，此时阻温系数取得最小值–8.23×10^{-3}/℃，较未掺杂降低了 18.2%。故随着 Fe_2O_3 掺杂量的增加，氧化锌线性电阻的阻温系数均为负值且不断减小。

表 3 不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻的性能参数

Table 3 Performance parameters of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

$w(Fe_2O_3)$	φ_0/eV	α	$\alpha_T\times10^{-3}$/℃
0.00%	0.090 72	1.14	–6.96
0.25%	0.134 16	1.21	–7.73
0.50%	0.104 3	1.14	–7.97
0.75%	0.096 09	1.12	–8.23
1.00%	0.114 56	1.17	–7.50

由复阻抗分析可知，在氧化锌线性电阻中，晶界电阻值远远大于晶粒电阻值，且晶界电阻在样品电学性能中起主导作用，并且有研究表明：尖晶石结构的晶体材料是一种重要的负温度系数材料，因其具有较好的稳定性和可控性广泛应用于热敏电阻中。故推测晶界处的尖晶石相是引起氧化锌线性电阻阻温系数变化的主要原因。

在尖晶石(AB_2O_4)结构中，氧原子按立方密堆积方式排列，金属离子填充部分四面体和八面体间隙，使得晶体中大多数四面体空隙和八面体空隙均处于空位状态，有助于尖晶石相的掺杂改性。

当尖晶石结构中八面体间隙的填充离子为可变价的金属离子或者不同元素的异价金属离子时，例如反尖晶石结构或者掺杂尖晶石，由于金属离子间隔较小，核外电子云产生重叠，容易产生隧道效应，即电子获取能量克服势垒高度，发生电子跃迁，称为跳跃导电理论。并且当有外电场作用时，这些电子将从无序运动变为逆着电场的方向产生迁移运动，从而导电[10]。由于电子的跃迁传导属于热激发传导，故随着温度的增加，尖晶石相的电阻率会逐步降低，进而呈现显著的负温度系数特性。并且有研究表明跳跃导电理论模型是尖晶石材料呈现负温度系数特性的根本原因。

从表 3 可以看出，氧化锌线性电阻的阻温系数随 Fe_2O_3 掺杂量的增加先减少然后小幅度增加。这是因为掺杂剂 Fe_2O_3 的添加使得氧化锌线性电阻中生成新相 $ZnAlFeO_4$ 相。文献[6–7]指出，Fe^{3+}比 Al^{3+}更容易填充尖晶石相中的八面体空隙，故 $ZnAlFeO_4$ 相可看作是 Fe^{3+}进入 $ZnA1_2O_4$ 晶格中替换掉八面体间隙位置的 Al^{3+}生成的。据跳跃导电理论，$ZnAlFeO_4$ 相具有反尖晶石结构，Fe^{3+}与 Al^{3+}之间很容易随着温度的升高发生电荷转移从而导电，且随着温度的升高，导电性能会越来越好，进而呈现显著的负温度系数特性。故当 $ZnAlFeO_4$ 尖晶石的含量随掺杂剂 Fe_2O_3 的增加逐步增加时，氧化锌线性电阻的阻温系数也在逐渐降低。但当 Fe_2O_3 的掺杂量持续增加时，氧化锌线性电阻的微观结构较差，均匀性不好，使得电阻率随温度的变化较为迟缓，阻温系数有所增加。

2.5 线性性能分析

通过直流低电压电路测得不同温度下氧化锌线性电阻电阻率的数值，利用 origin 软件绘制电阻率与温度的图像并进行线性拟合，根据拟合直线的斜率即可近似得到氧化锌线性电阻的晶界势垒高度，如图 9 所示。其中，线性拟合相关系数 R^2 越接近于 1，表明拟合效果越好，$\ln\rho$–1/KT 存在良好的线性关系。不同 Fe_2O_3 掺杂量下，氧化锌线性电阻的线性拟合相关系数 R^2 均大于 0.96。

表 3 数据表明：氧化锌线性电阻的晶界势垒和非线性系数 α 随 Fe_2O_3 的添加先减小后增加。当 Fe_2O_3 的掺杂量为 0.75%时，氧化锌线性电阻的晶界势垒和非线性系数均取得最小值，分别为 0.078 7 eV 和 1.12。

以 Schottky 势垒模型为基础，利用电中性条件、泊松方程以及边界条件，可以近似得到氧化锌电阻晶界势垒高度的表达式[11]，如式(4)所示：

$$\varphi = \frac{\mathrm{e}^2 N_\mathrm{s}^2}{2N_\mathrm{d}\varepsilon_0\varepsilon} \tag{4}$$

其中：N_s 和 N_d 分别为氧化锌线性电阻的界面态密度以及施主浓度；ε 为介电常数。

由式(4)可知，Fe 元素比 Zn 元素的最外层价电

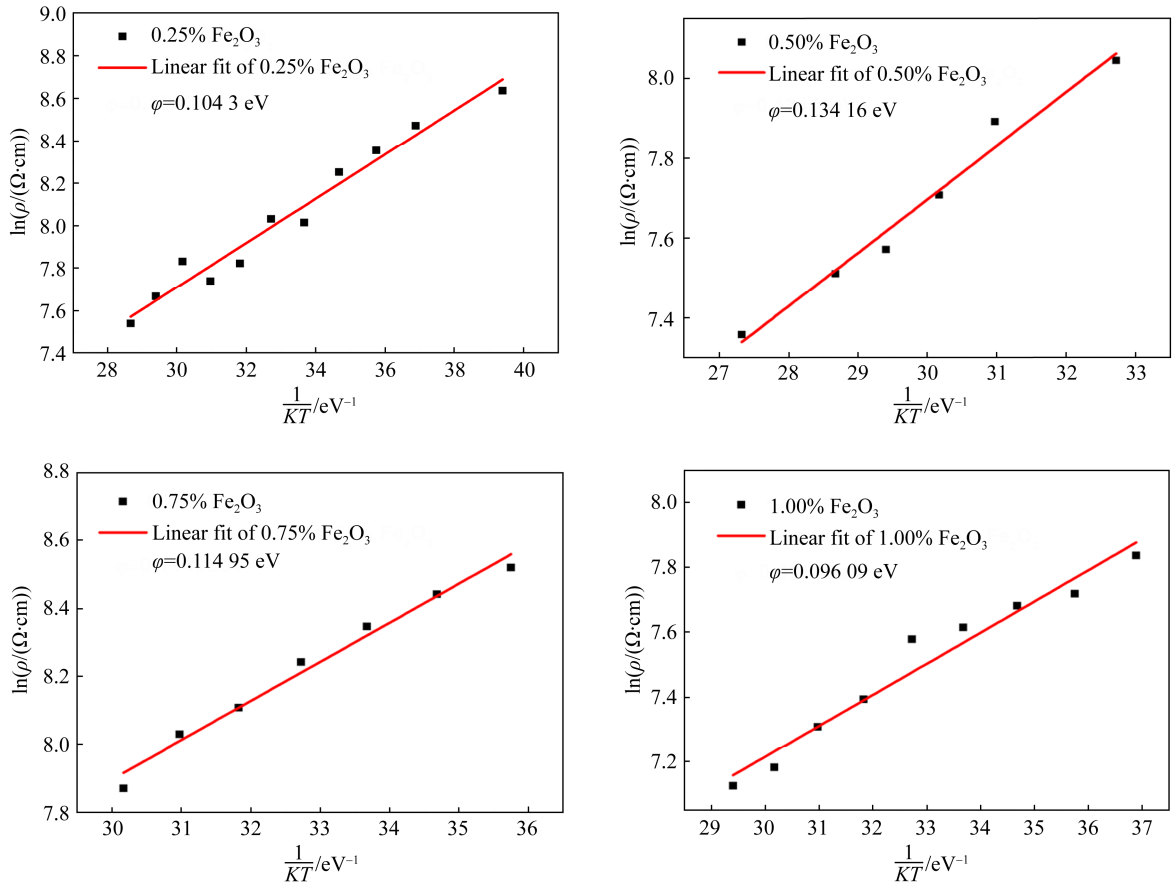


图 9　不同 Fe_2O_3 掺杂量下氧化锌线性电阻电阻率随温度的变化及拟合曲线

Fig. 9　Resistivity-temperature curves and the fitting curve of zinc oxide linear resistor under different doping contents of Fe_2O_3

子数多，故 Fe 可电离释放电子形成正电中心，增加了施主浓度，降低了晶界势垒高度，进而使氧化锌线性电阻的非线性系数减小。由于 Fe 在 ZnO 晶粒中形成有限固溶体的含量相对有限，当 Fe_2O_3 掺杂量过高时，晶界处 $ZnAlFeO_4$ 尖晶石的含量也增多，冗余的尖晶石相出现偏聚，增加了晶界势垒，进而破坏了氧化锌线性电阻的线性性能。

3　结论

1) Fe^{3+}可作为施主掺杂，降低晶界势垒高度，进而改善氧化锌线性电阻的线性性能。

2) Fe_2O_3 的添加使氧化锌线性电阻晶界处生成了 $ZnAlFeO_4$ 尖晶石相，阻碍了晶粒的生长，一定程度上提高了电阻率。并且负尖晶石结构的 $ZnAlFeO_4$ 晶体遵循跳跃导电原理，呈现负温度系数特性，进一步降低了氧化锌线性电阻的阻温系数。

3) 氧化锌线性电阻在交变电场中遵循 Maxwell 界面极化理论，晶界处的高阻相不利于样品电阻获得较大的介电常数。但较高的晶界电阻使得氧化锌线性电阻的弛豫时间较大，介电常数随频率变化幅度较小，介电损耗也较小，有利于实现其在高频电路下的应用。

4) 当 Fe_2O_3 掺杂量为 0.75%时，氧化锌线性电阻的非线性系数最小，具体数值为 1.12，阻温系数取得最小值-8.23×10^{-3}/℃，此时样品的综合电学性能最好。

参考文献:

[1] 程杰, 袁方利, 季幼章. 一种新型的电阻元器件高能 ZnO 线性电阻的应用[J]. 电瓷避雷器, 1992(5): 58–59.
CHENG Jie, YUAN Fangli, JI Youzhang. Insulators Surge Arrest (in Chinese), 1992(5): 58–59.

[2] 袁方利, 林元华, 黄淑兰, 等. 高能 ZnO 基复合陶瓷线性电阻的制备[J]. 材料研究学报, 2000(5): 497–500.
YUAN Fangli, LIN Yuanhua, HUANG Shulan, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2000(5): 497–500.

[3] PENG Z, FU X, ZANG Y, et al. Influence of Fe_2O_3 doping on microstructural and electrical properties of ZnO–Pr_6O_{11} based varistor ceramic materials[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 508(2): 494–499.

[4] 宋晓兰, 刘辅宜. Fe_2O_3 在 ZnO 压敏陶瓷中的作用[J]. 硅酸盐学报, 1993(4): 345–348.
LIU Xiaolan, LIU Fuyi. J Chin Ceram Soc, 1993(4): 345–348.

[5] 刘建科, 张瑞婷, 宋帆, 等. MgO 掺杂对氧化锌线性陶瓷电阻的影

响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 957–963.
LIU Jianke, ZHANG Ruiting, SONG Fan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 957–963.

[6] KREZHOV K, KONSTANTINOV P. Cationic distributions in the binary oxide spinels $M_xCo_{3-x}O_4$ (M=Mg, Cu, Zn, Ni)[J]. Phys B, 1997, 234: 157–158.

[7] KREZHOV K, KONSTANTINOV P, SVAB E, et al. Neutron diffraction investigation of cationic distribution in $Ni_xCo_{3-x}O_4$ Spinels[J]. Mater Sci Forum, 2000, 322: 785–790.

[8] PENG Z, FU X, ZANG Y, et al. Influence of Fe_2O_3 doping on microstructural and electrical properties of ZnO–Pr_6O_{11} ba sed varistor ceramic materials[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 508(2): 494–499.

[9] FRITSCH S, SARRIAS J, BRIEU M, et al. Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermist ors[J]. Solid State Ion, 1998, 109(3/4): 229–237.

[10] YOKOYAMA T, MEGURO T, KATO K, et al. Preparation and electrical properties of sintered oxide composed of $MnFeNiO_4$ with a cubic spinel Struct[J]. J Electroceramics, 2013, 31(3/4): 353–359.

[11] HEYWANG W. Resistivity anomaly in doped barium titanate[J]. J Am Chem Soc, 1964, 47(10): 484–490.