第 49 卷第 12 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 12
2021 年 12 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　December，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210247

升温速率对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响

曹文斌，苏锦锋，刘建科，陈姣姣，乔毅楠

(陕西科技大学，半导体材料与器件研究中心，西安 710021)

摘　要：研究了升温速率对 $ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2$ 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响。当升温速率从 3 ℃/min 降低到 1.5 ℃/min 时，ZnO 晶粒快速长大导致样品结构均匀性变差。当升温速率从 3 ℃/min 升高到 10 ℃/min 时，缺陷扩散变弱导致双 Schottky 势垒形成受阻。升温速率为 3 ℃/min 时，样品的非线性系数为最大值 43.4，漏电流为最小值 1.0 μA/cm^2，击穿场强为 448 V/mm，三者的标准偏差达到最小，样品稳定性最好，200 Hz~2 MHz 电场作用下损耗角正切 tanδ 小于 0.03，综合电学性能最优。同时，晶界处带负电的富 Bi 相 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$ 的存在对 ZnO 压敏陶瓷的电学性能有重要影响。

关键词：氧化锌；压敏陶瓷；升温速率；稳定性
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2615–06
网络出版时间：2021–11–01

Effect of Heating Rate on Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistors

CAO Wenbin, *SU Janeen*, *LIU Jianke*, *CHEN Jiaojiao*, *QIAO Yinan*
(Research Center for Semiconductor Materials and Devices, Shaanxi University of Science and Technology, Xi′an 710021, China)

Abstract: The effect of heating rate on the microstructure and electrical properties of $ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2$ varistors was investigated. ZnO grains grow rapidly with decreasing the heating rate from 3 ℃/min to 1.5 ℃/min, resulting in the deterioration of the uniformity of the sample structure. When the heating rate increases from 3 ℃/min to 10 ℃/min, the defect diffusion becomes weakly, hindering the formation of the double Schottky barrier. When the heating rate is 3 ℃/min, the maximum nonlinear coefficient of the sample is 43.4, the minimum leakage current is 1.0 μA/cm^2, the voltage gradient is 448 V/mm, the standard deviation is the minimum, and the stability of the sample is the optimum. The loss tangent tanδ under the action of an electric field at 200 Hz–2 MHz is less than 0.03. The optimum overall electrical performance of ZnO varistor can be obtained at a heating rate of 3 ℃/min. Also, the existence of the negatively charged a Bi-rich phase (*i.e.*, $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$) at the grain boundary has an influence on the electrical properties of ZnO varistors.

Keywords: zinc oxide; varistor; heating rate; stability

ZnO 压敏陶瓷是通过将 ZnO 粉体与其他金属或非金属氧化物混合烧结而成的一种多晶半导体，且具有良好的非线性电压–电流特性、漏电流小、压敏电压可调、生产成本低和浪涌吸收能力强等优点[1–2]。因此，ZnO 压敏陶瓷作为电路保护器件被广泛应用于电子电路系统与输电线路中[3]。随着其应用日益广泛，受保护器件对压敏陶瓷的非线性特性、漏电流以及击穿场强等电学性能也提出了更高的要求，对 ZnO 压敏陶瓷开展进一步研究具有重要意义。

研究人员通常通过掺杂和优化烧结制度来改善 ZnO 压敏陶瓷的电学性能[4–8]。在掺杂改性方面，Bai 等研究了 Cr_2O_3 掺杂对 Zn-Bi 基压敏陶瓷的影响，结果表明：在掺杂量为 0.5% (摩尔分数)时，非线性系数和漏电流分别达到 80.71 和小于 0.1 μA 的最佳值[5]; Meng 等在掺 Al 的基础上对 Zn—Bi 基压敏陶瓷掺入 In，当 Al 和 In 掺杂量分别为 0.2%和 0.015%时，压敏陶瓷电气性能达到最佳[7]。在烧结

收稿日期：2021–04–10。　修订日期：2021–06–10。
基金项目：国家自然科学基金(51802183)资助。
第一作者：曹文斌(1988—)，男，副教授。

Received date: 2021–04–10.　**Revised date:** 2021–06–10.
First author: CAO Wenbin (1988–), male, Associate Professor.
E-mail: caowenbin@sust.edu.cn

制度方面，研究人员通过改变烧结温度对 ZnO 压敏陶瓷开展研究[9–10]，还有一些学者通过改变保温时间以达到调节 ZnO 压敏陶瓷性能的目的[11]。升温速率是影响陶瓷微观结构的重要因素，但关于升温速率对 ZnO 压敏陶瓷结构和性能影响的研究鲜有报道。同时，对于工业上制备 ZnO 压敏陶瓷，其稳定性对生产效率和后期应用可靠性具有重大影响，但文献对其电学性能稳定性研究较少。

基于以上问题，以综合性能较好、有实际应用前景的 ZnO 压敏陶瓷组分为基础[12–17]，研究了升温速率对 ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响，分析了微观结构和电学性能稳定性。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相烧结法制备 ZnO 压敏陶瓷样品，原料配比为: ZnO (95.05%)、Bi_2O_3 (0.7%)、Sb_2O_3 (1.0%)、Co_2O_3 (1.0%)、MnO_2 (0.5%)、Cr_2O_3 (0.5%) 、SiO_2 (1.25%)。将粉料、研磨球、去离子水以 1:2:2 的质量比放入行星式球磨机，以 500 r/min 的转速球磨 3 h，球磨后的浆料在 80 ℃烘干。之后进行研磨并过 120 目筛(筛孔尺寸为 125 μm)，取小尺寸粉体与去离子水和 4%(质量分数)的聚乙烯醇(PVA)溶液以质量分数比为 5:4:1 的比例球磨混合、造粒，并在 468 MPa 压强下单轴压制成直径为 8 mm、厚度为 1.5 mm 的生坯。生坯先在马弗炉中以 3 ℃/min 的速率升至 600 ℃煅烧 5 h 进行排胶，冷却至室温后再分别以 1.5、3、5 ℃/min 和 10 ℃/min 的速率升至 1 000 ℃保温 2 h 后自然冷却至室温，即得到 ZnO 压敏陶瓷样品。取部分样品抛光、涂银，并在 600 ℃煅烧 10 min，确保银浆分解为单质银以备后续电学性能测试。

1.2 样品表征

对采用不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的微观结构和电学性能进行了表征。采用 D/max–2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)的 Cu K_α 射线在 15°～70°扫描范围内对样品进行晶体结构表征。为防止表层富 Bi 相挥发，取样品断面在 600 ℃的低温下热腐蚀 30 min，进而采用 Zeiss SUPRA 55-VP 型扫描电子显微镜(SEM)对其进行微观形貌表征和 X 射线能谱(EDS)表征。对同一样品不同区域所得多张 SEM 照片中 ZnO 晶粒的晶粒尺寸进行统计，得出其平均晶粒尺寸及尺寸分布。采用 KEITHLEY 2410 型数字源表在室温下测试样品的电场强度–电流密度(*E*–*J*)特性曲线。ZnO 压敏陶瓷的非线性系数 α 根据式(1)计算：

$$\alpha = \frac{1}{\lg \frac{E_2}{E_1}} \tag{1}$$

其中：E_1 为电流密度为 0.1 mA/cm^2 时的电场强度；E_2 为电流密度为 1 mA/cm^2 时的电场强度；E_2 为即击穿场强 $E_{1\ mA}$；漏电流 I_L 是电场强度为 0.75 $E_{1\ mA}$ 时样品内部的电流密度。重复 3 次以上实验并对所得样品进行 *E*–*J* 测试，取其平均值作为最终非线性系数 α、击穿场强 $E_{1\ mA}$ 和漏电流 I_L 的数值，并计算其标准偏差。采用 HIOKI IM3536 型 LCR 测试仪测试样品损耗角正切–频率、相对介电常数–频率特性。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为不同升温速率下 ZnO 压敏陶瓷样品的 XRD 谱。由图 1 可知，样品主晶相为 ZnO (PDF:89-0511)，同时存在较弱的尖晶石相和富 Bi 相 $Bi_{4-x}M_xO_{6+y}$ 的衍射峰。具有尖晶石结构的物相 $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ (PDF:15-0517) 、$Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ (PDF:15-0687)、$Mn_{1.50}Cr_{1.25}Sb_{0.25}O_4$ (PDF:39-0027)、$Mn_{1.20}Cr_{1.70}Sb_{0.10}O_4$ (PDF:39-0028) 的衍射峰均与 XRD 谱中标注的尖晶石相衍射峰相吻合。同时，$Bi_{3.69}Mn_{0.31}O_{6.15}$ (PDF:43-0185) 和 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$ (PDF:44-0191)的衍射峰与 XRD 谱中标注富 Bi 相 $Bi_{4-x}M_xO_{6+y}$ 的衍射峰相吻合。因此在烧结过程中，ZnO、Sb_2O_3、Co_2O_3 和 Cr_2O_3 均参与尖晶石相的形成，部分 MnO_2 和 Sb_2O_3 则进入 Bi_2O_3 晶格内部形成富 Bi 相。

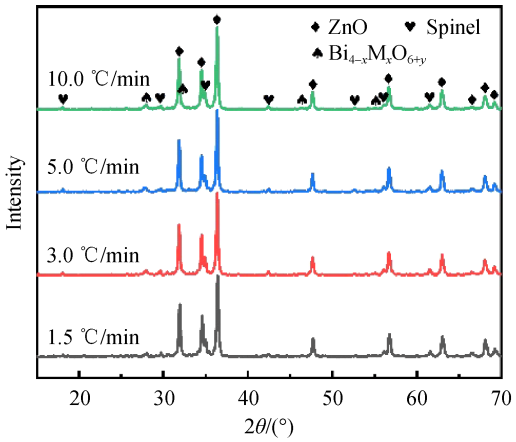


图 1 不同升温速率下 ZnO 压敏陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the ZnO varistor samples prepared with different heating rates

图 2 为不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片。由图 2 可知，不同升温速率所得样品结构均较为致密，同时存在少量气孔。为了进一步分析元素与物相分布，对升温速率为 3 ℃/min 所得样品进行了 EDS 分析(如图 3 所示)。图 3a 为样品在背散射模式下所得 SEM 照片，图 3a 中不同灰度代表不同物相。图 3b～3h 分别为 Zn、Bi、Sb、Mn、Cr、Co 和 Si 的 EDS 元素分布图像。图 3c 中 Bi 分布和图 3a 中亮度最高物相相对应，结合 XRD 可推断为富 Bi 相。部分 Sb 分布与 Bi 分布相似，但仍有部分 Sb 富集在几乎无 Bi 区域(如图 3d 中区域 *A* 所示)。结合 XRD 可推断部分 Sb 参与形成富 Bi 相，部分 Sb 参与形成尖晶石相。Zn 分布与 Bi 和 Sb 分布近似互补，因此 Zn 主要以 ZnO 晶粒形式存在，Mn、Cr、Co 和 Si 近似均匀分布。因此，图 3a 中，主晶粒颜色较深，为 ZnO；富 Bi 相颜色最亮，分布在 ZnO 晶粒之间，且由于烧结过程中富 Bi 液相的形成导致大量富 Bi 液相薄层分布在 ZnO 晶界处；尖晶石相以多面体晶粒的形式分布在 ZnO 之间，且和富 Bi 相混合在一起；少量 Bi、Sb 及较多的 Mn、Cr、Co 和 Si 作为施主杂质分布在 ZnO 晶粒之中。

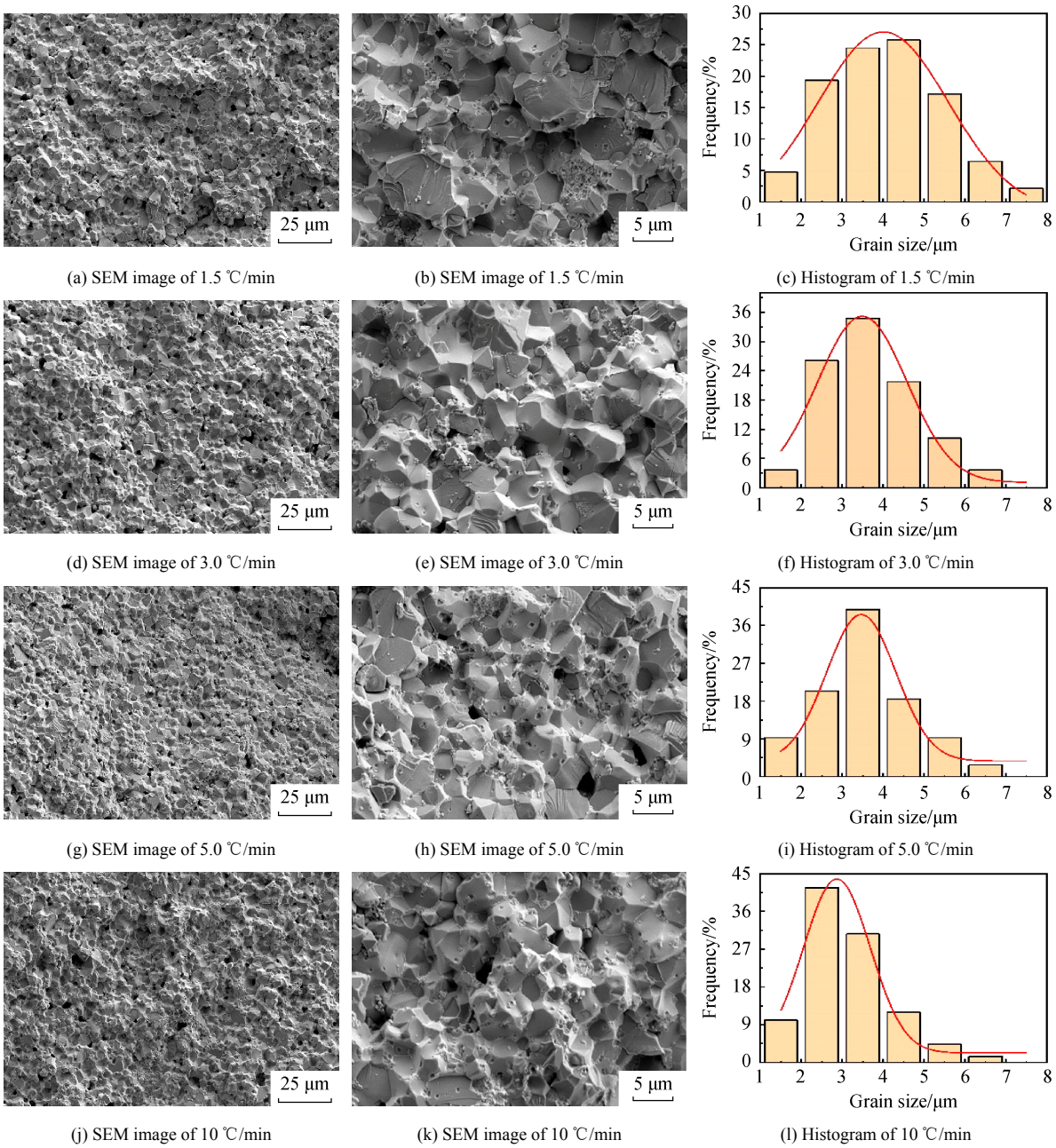
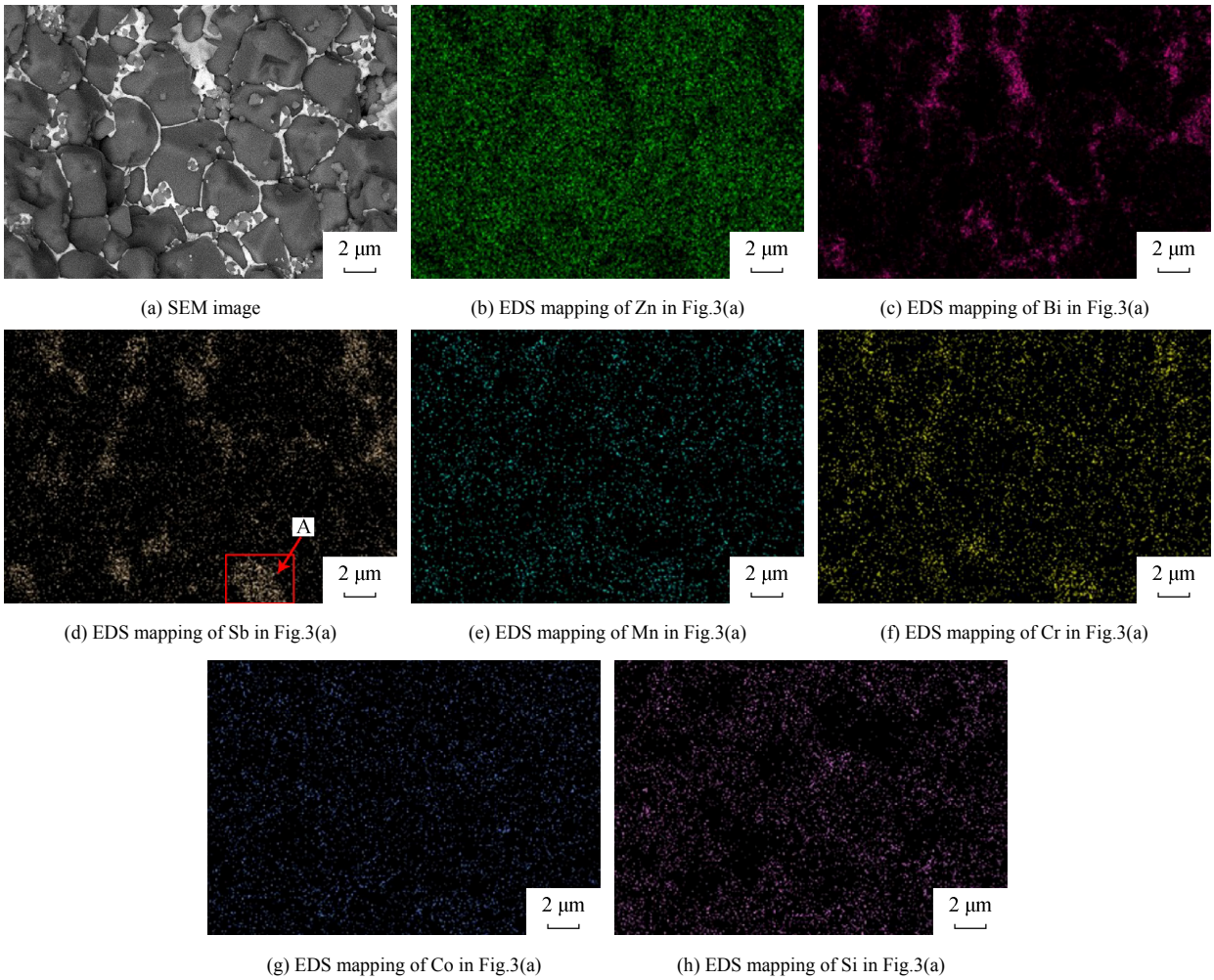


图 2　不同升温速率下 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片和晶粒尺寸分布柱状图

Fig. 2　SEM images and grain size distribution histograms of the ZnO varistor samples obtained with different heating rates



(a) SEM image (b) EDS mapping of Zn in Fig.3(a) (c) EDS mapping of Bi in Fig.3(a)

(d) EDS mapping of Sb in Fig.3(a) (e) EDS mapping of Mn in Fig.3(a) (f) EDS mapping of Cr in Fig.3(a)

(g) EDS mapping of Co in Fig.3(a) (h) EDS mapping of Si in Fig.3(a)

图 3 升温速率为 3 ℃/min 所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片和不同元素的 EDS 元素分布图像

Fig. 3 SEM image and EDS mappings of the ZnO varistor sample obtained with the heating rate of 3 ℃/min

基于上述 EDS 分析可知，图 2 中，主晶相均为 ZnO，富 Bi 相和尖晶石相分布在 ZnO 晶粒之间。通过分析 ZnO 晶粒尺寸分布(见图 2c、2f、2i 和 2l)得出，升温速率分别为 1.5、3、5 ℃/min 和 10 ℃/min 时，ZnO 平均晶粒尺寸分别为 4.0、3.8、3.6 μm 和 3.3 μm，尺寸分布 Gauss 拟合曲线半高宽分别为 3.04、2.77、2.17 和 1.83。因此，随着升温速率变快，ZnO 平均晶粒尺寸不断减小，分布不断变窄。升温速率从 1.5 ℃/min 增大到 10 ℃/min 时，样品均能基本完成致密化，但升温速率越快，则越不利于晶界迁移的发生，进而导致较快升温速率下，ZnO 晶粒尺寸较小、分布变窄。

Bi_2O_3 在烧结过程中形成液相，同时 MnO_2 和 Sb_2O_3 溶入 Bi_2O_3 分别生成富 Bi 相 $Bi_{3.69}Mn_{0.31}O_{6.15}$ 和 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$。生成富 Bi 相的反应方程式可表示为：

$$1.845Bi_2O_3 + 0.31MnO_2 \rightarrow Bi_{3.69}Mn_{0.31}O_{6.155} \quad (2)$$

$$D_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2D_{Zn}^{\bullet} + 2e^- + 2ZnO + O_{ad} \quad (3)$$

$$EO_2 \xrightarrow{ZnO} E_{Zn}^{2\bullet} + 2e^- + ZnO + O_{ad} \quad (4)$$

$$1.865Bi_2O_3 + 0.135Sb_2O_3 + xO_{ad} + 2xe^- \rightarrow Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6+x} \quad (5)$$

式(3)中：D 为 Bi、Sb、Co 或 Cr；式(4)中：E 为 Mn 或 Si。对于富 Bi 相 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$，其符合化学计量比化学式为 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0}$，因此化学式中包含多余的 O。由图 3 分析可知，少量 Bi、Sb 及较多的 Mn、Cr、Co 和 Si 作为施主杂质分布在 ZnO 晶粒内部发生缺陷反应[如式(3)和式(4)]，进而产生游离 O 和自由电子并富集于晶界处，与 Sb_2O_3 共同溶入 Bi_2O_3，形成带负电的富 Bi 相 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$ [见式(5)]并分布在 ZnO 晶界处，在晶界附近的 ZnO 晶粒内部留下不可移动的正电中心，形成耗尽层，进而在 ZnO 晶界处形成双 Schottky 势垒。因此，Sb_2O_3 对双 Schottky 势垒形成具有重要影响，进而影响着 ZnO 压敏陶瓷的电学性能。

2.2　电学性能分析

图 4 为不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 *E*–*J* 特性曲线。由图 4 可见，根据同一条件下重复实验所得不同样品 *E*–*J* 特性曲线，可得出同一升温速率下样品非线性系数 α、击穿场强 $E_{1\,mA}$ 和漏电流 I_L 的平均值及标准偏差(见表 1)。随着升温速率从 1.5 ℃/min 升高到 10 ℃/min，样品的非线性系数呈现先增大后减小的趋势，漏电流呈现先减小后增大的趋势，击穿场强呈现不断增大的趋势。非线性系数 α、击穿场强 $E_{1\,mA}$ 和漏电流 I_L 的标准偏差随着升温速率的加快先减小后增大。升温速率为 3 ℃/min 时，样品的非线性系数为最大值 43.4，漏电流为最小值 1.0 μA/cm^2，击穿场强为 448 V/mm，三者的标准偏差达到最小，综合电学性能最优。He 等采用固相烧结法，在 1 200 ℃烧结得到了 ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2 压敏陶瓷，其非线性系数介于 26～35 之间，击穿场强介于 316～369 V/mm 之间，漏电流介于 0.14～0.32 μA/cm^2 之间，且结果均无误差分析[12,15]。Wang 等同样采用固相烧结法，在 1 100 ℃烧结得到了 ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2 压敏陶瓷，其非线性系数为 23，击穿场强为 875 V/mm，漏电流为 1.67 μA/cm^2，且结果均无误差分析[16]。通过详细研究升温速率对 ZnO–Bi_2O_3–Sb_2O_3–Co_2O_3–MnO_2–Cr_2O_3–SiO_2 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响，升温速率为 3 ℃/min 所得样品的电学性能总体优于文献报道，且标准偏差较小。

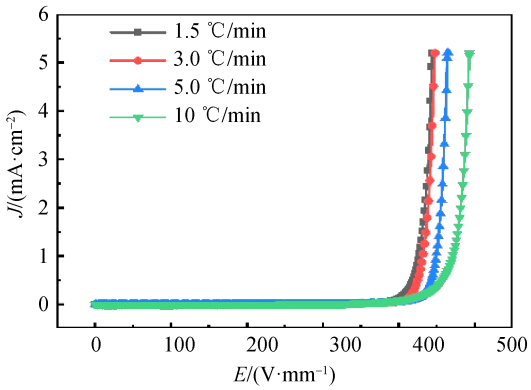


图 4　不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 *E*–*J* 特性曲线

Fig. 4　*E*–*J* curves of the ZnO varistor samples obtained with different heating rates

当升温速率从 3 ℃/min 降低到 1.5 ℃/min 时，ZnO 晶粒快速长大，晶粒尺寸分布变宽，结构均匀性变差；导致样品的非线性系数、击穿场强减小，漏电流增大，且其标准偏差增大，样品稳定性变差。当升温速率从 3 ℃/min 升高到 10 ℃/min 时，晶界迁移变弱，ZnO 晶粒尺寸减小，尺寸分布变窄，尺寸分布更加均匀，但缺陷扩散同时变弱，双 Schottky 势垒形成受阻，缺陷分布不均匀；导致样品的击穿场强、漏电流不断增大，非线性系数不断减小，且其标准偏差增大，样品稳定性变差。

图 5 为样品的相对介电常数–频率特性曲线。由图 5 可见，随着频率从 200 Hz 增大到 2 MHz，样品的相对介电常数缓慢减小。对于 ZnO 压敏陶瓷，在 200 Hz～2 MHz 外电场作用下，可能同时存在界面极化、热离子松弛极化和偶极子转向极化。随着电场频率的升高，导致部分极化跟不上电场的变化，产生松弛现象，导致介电常数缓慢减小。同时，随着升温速率不断增大，样品的相对介电常数总体呈现逐渐减小的趋势。升温速率增大时，缺陷扩散变弱，双 Schottky 势垒形成受阻，界面极化变弱，宏观表现为相对介电常数的下降。

表 1　不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的晶粒尺寸与电学性能参数

Table 1　Grain size and electrical performance parameters of the ZnO varistor samples obtained with different heating rates

Heating rate/(℃·min^{-1})	d/μm	α	$E_{1\,mA}$/(V·mm^{-1})	J_L/(μA·cm^{-2})
1.5	4.0	35.6±3.1	437±16	1.5±0.2
3.0	3.8	43.4±2.3	448±6	1.0±0.1
5.0	3.6	37.9±4.4	469±20	1.2±0.2
10	3.3	36.5±8.8	472±24	1.7±0.3

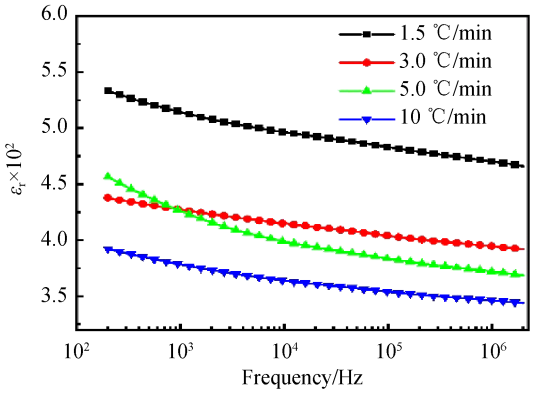


图 5　不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的相对介电常数–频率曲线

Fig. 5　Relative permittivity–frequency curves of the ZnO varistor samples obtained with different heating rates

采用 LCR 测试仪得到不同升温速率下 ZnO 压敏陶瓷的损耗角正切值随频率的变化关系如图 6 所示。随着电场频率从 200 Hz 增大到 2 MHz，损耗角正切 tanδ 不断减小，且此时损耗主要归因于电导极

化和松弛极化损耗[15]。对于升温速率为 3 ℃/min 所得样品，在 200 Hz～2 MHz 外电场作用下，其损耗角正切 tanδ 最大仅为 0.03。

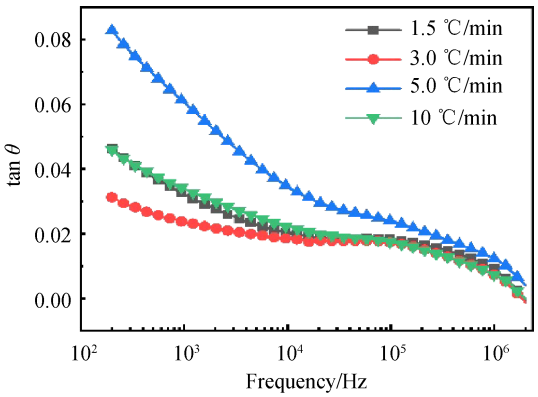


图 6 不同升温速率所得 ZnO 压敏陶瓷样品的损耗角正切–频率曲线

Fig. 6 Loss tangent-frequency curves of the ZnO varistor samples obtained with different heating rates

3 结论

随着升温速率从 1.5 ℃/min 升高到 10 ℃/min，样品的平均晶粒尺寸不断减小，尺寸分布不断变窄，击穿场强不断增大。当升温速率从 3 ℃/min 降低到 1.5 ℃/min 时，ZnO 晶粒快速长大导致样品结构均匀性变差，进而导致样品的非线性系数减小、漏电流增大，且其标准偏差增大，样品稳定性变差。

当升温速率从 3 ℃/min 升高到 10 ℃/min 时，缺陷扩散变弱，双 Schottky 势垒形成受阻，缺陷分布不均匀，导致样品的漏电流不断增大，非线性系数不断减小，且其标准偏差增大，样品稳定性变差。对于升温速率为 3 ℃/min 所得样品，其非线性系数为最大值 43.4，漏电流为最小值 1.0 μA/cm^2，击穿场强为 448 V/mm，三者的标准偏差达到最小，在 200 Hz～2 MHz 外电场作用下其损耗角正切 tanδ 最大仅为 0.03，综合电学性能最优。

在烧结过程中，Sb_2O_3 溶入 Bi_2O_3，形成带负电的富 Bi 相 $Bi_{3.73}Sb_{0.27}O_{6.0+x}$，并分布在 ZnO 晶界处形成双 Schottky 势垒，进而影响着 ZnO 压敏陶瓷的电学性能。

参考文献:

[1] 刘建科, 徐亚宁, 曹文斌, 等. La_2O_3掺杂对Zn–Pr基压敏陶瓷电学特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 372(3): 17–22.
LIU Jianke, XU Yaning, CAO Wenbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 372(3): 17–22.

[2] 王振林, 李盛涛. ZnO压敏陶瓷制造及应用[M]. 科学出版社, 2009.

[3] LI J Q, YANG S J, PU Y. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics[J]. Mat Sci Semicon Proc, 2020, 123(6): 105529.

[4] 巨锦华, 王华, 许积文. V_2O_5掺杂ZnO–Bi_2O_3–CO_2O_3–$MnCO_3$–TiO_2低压压敏陶瓷的微结构和电性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1813–1818.
JU Jinhua, WANG Hua, XU Jiwen. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(11): 1813–1818.

[5] BAI H R, LI S 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.

[6] ZHAO H F, HE J L, HU J, et al. High nonlinearity and low residual-voltage ZnO varistor ceramics by synchronously doping Ga_2O_3 and Al_2O_3[J]. Mater Lett, 2016, 164: 80–83.

[7] MENG P F, HU J, ZHAO H F, et al. High voltage gradient and low residual-voltage ZnO varistor ceramics tailored by doping with In_2O_3 and Al_2O_3[J]. Ceram Int, 2016, 42(16): 19446–19449.

[8] BAI H R, ZHANG M H, XU Z J, et al. The effect of SiO_2 on electrical properties of low-temperature-sintered ZnO–Bi_2O_3–TiO_2–Co_2O_3–MnO_2–based ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(3): 1057–1064.

[9] 刘建科, 陈永佳, 于克锐, 等. 烧结温度影响Zn-Bi系压敏陶瓷性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(8): 8205–8210.
LIU Jianke, CHEN Yongjia, YU Kerui(in Chinese), et al. J J Funct Mater, 2016, 47(8): 8205–8210.

[10] ZHAO X , LIAANG J J, SUN J J, et al. Cold sintering ZnO based varistor ceramics with controlled grain growth to realize superior breakdown electric field[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 430–435

[11] 王宇航. ZnBiMnNbO基压敏陶瓷的掺杂改性研究[D]. 内蒙古科技大学, 2020.
WANG Yuhang(in Chinese). Research on Doping Modification of ZnBiMnNbO Based Varistor Ceramics (in Chinese, dissertation). Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020.

[12] HE J L, HU J, LIU J, et al. AC ageing characteristics of Y_2O_3-doped ZnO varistors with high voltage gradient[J]. Mater Lett, 2011, 65(17): 2595–2597.

[13] FU Z Y, HE J J, LU J Z, et al. Investigation of dielectric relaxation and degradation behavior of two-step sintered ZnO varistors[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21900–21909.

[14] HE J L, LIU J, HU J, et al. Non-uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(8): 1451–1456.

[15] WANG C L, HU J, LIU J, et al. The Effect of Aluminum on electrical properties of ZnO varistors[J]. J AM CERAM SOC, 2010, 93(9): 2441–2444.

[16] WANG B W, CHEN B H, GAO P Z, et al. Mechanism of Ga_2O_3 addition on the enhancement of electrical and mechanical properties of ZnO based varistor[J]. Ceram Int, 2020, 47(3): 4157–4165.

[17] 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: 3965–3971.