

SiO₂ 掺杂对 ZnO–Bi₂O₃ 基压敏陶瓷电学性能的影响

刘建科, 陈姣姣, 曹文斌, 苏锦锋, 李智智, 徐荣凯, 刘士花

(陕西科技大学半导体材料与器件中心, 西安 710021)

摘 要: 在 ZnO–Bi₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃ 基础上掺杂不同含量的 SiO₂, 采用传统固相烧结法制备 ZnO 压敏陶瓷。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜研究了 ZnO 压敏陶瓷的物相组成和微观结构。利用数字源表、电感电容电阻测试仪测试并分析其电学性能。利用电容–电压特性法测试其晶界参数。结果表明: 在频率 10 kHz 附近时, 由于极化跟不上外电场变化, 相对介电常数急速下降, 同时产生相应的损耗峰。随着 SiO₂ 掺杂量的增加, 损耗角正切(tan δ)先降低后升高, 在掺杂量为 0 时最高, 1.0%(摩尔分数)时最低, SiO₂ 的掺杂明显降低了在 10⁵ Hz 附近的 tan δ 值。非线性系数(α)随着 SiO₂ 掺杂量的增加先增加后减小, 在 SiO₂ 掺杂量为 1.0%时, 样品 α 值达到 43.36, 晶界势垒高度 ϕ_b 在 10 kHz 时为 1.98 eV, 施主浓度低至 2.97 $\times 10^{24}$ m⁻³, 同时漏电流 I_L 为 0.31 μ A/cm²。

关键词: 二氧化硅; 氧化锌; 压敏陶瓷; 晶界势垒; 非线性系数; 电容–电压特性法

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2366-08

网络出版时间: 2022-08-12



Effect of SiO₂ Doping on Electrical Properties of ZnO–Bi₂O₃ Based Varistor Ceramics

LIU Jianke, CHEN Jiaojiao, CAO Wenbin, SU Jinfeng, LI Zhizhi, XU Rongkai, LIU Shihua

(Research Center for Semiconductor Materials and Devices, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: ZnO–Bi₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃ varistor ceramics doped with different amounts of silicon dioxide (SiO₂) were prepared by a conventional solid-phase sintering method. The phase composition and microstructure of the samples were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrical properties were measured by sourcemetry and inductance capacitance resistance, and the double Schottky barrier parameters were measured by a capacitance–voltage characteristic method. The results show that when the frequency is near 10⁵ Hz, the relative dielectric constant (ϵ_r) decreases rapidly since the polarization cannot change with the frequency of electric field, resulting in the corresponding loss peak. The loss peak (tan δ) firstly decreases and then increases with the increase of the doping amount, and its maximum tan δ is obtained without SiO₂ and the minimum tan δ is achieved at 1.0% SiO₂. The value of tan δ at a frequency of 10⁵ Hz is reduced by doping SiO₂. The nonlinear coefficient firstly increases and then decreases with the increase of SiO₂ doping amount. The value of α reaches 43.36, the value of ϕ_b is 1.98 eV at 10 kHz, the donor concentration is 2.97 $\times 10^{24}$ m⁻³, and the leakage current I_L is 0.31 μ A/cm² at SiO₂ doping amount of 1.0%.

Keywords: silicon dioxide; zinc oxide; varistor ceramics; Schottky barrier; nonlinear coefficient; capacitance–voltage characteristic method

氧化锌是一种 n 型半导体, 具有较大的禁带宽度, 激子束缚能为 60 meV, 在半导体器件、荧光材料、敏感电子器件等领域有广泛应用。通过掺杂少量氧化物, 经过电子陶瓷工艺烧结形成的 ZnO 压敏陶瓷可作为过电压保护器, 从而有效吸收电路中的过电压和电子脉冲等浪涌, 起到保护电路的

作用^[1-2]。

常见的 ZnO 压敏陶瓷分为 3 种基本体系: ZnO–Bi₂O₃ 基压敏陶瓷; ZnO–Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷; ZnO–V₂O₅ 基压敏陶瓷^[3]。ZnO–Bi₂O₃ 基压敏陶瓷制备成本较低, 非线性系数较高, 所以 ZnO–Bi₂O₃ 基压敏陶瓷是目前研究最普遍的体系。在 ZnO、Bi₂O₃

收稿日期: 2022-03-03。 修订日期: 2022-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51802183)资助。

第一作者: 刘建科(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-03. Revised date: 2022-04-03.

First author: LIU Jianke (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liujk@sust.edu.cn

的基础上添加 CaO、Ni₂O₃、Sb₂O₃ 及预合成相等改善其性能^[4-8], 除了通过掺杂改性, 还可以通过改变烧结制度来提高样品的非线性系数, 如改变烧结温度升温速率、保温时间以得到综合性能更佳的 ZnO 压敏陶瓷^[9-12]。万帅等^[13]通过添加 0.25%(质量分数)的 La₂O₃, 获得了综合电性能最好的材料, 其非线性系数为 41.6, 样品漏电流为 3.3 μA。Zhang 等^[14]对 SiO₂ 掺杂下内在点缺陷进行了定量表征, 为获得高性能硅掺杂电阻器提供了理论依据, 但关于测试非线性系数与晶界势垒高度关系的研究报道较少。

本工作在 ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-Cr₂O₃ 的基础上掺杂不同含量的 SiO₂, 测试不同频率下样品在不同偏压下的电容, 利用电容-电压(*C-V*)特性法测试晶界势垒高度, 分析频率等对 *C-V* 特性法结果的影响, 并计算出施主浓度和耗尽层宽度。探究 SiO₂ 含量对其微观结构和电学性能的影响, 非线性系数与晶界势垒高度的关系。

1 实验

1.1 样品制备

制备配方为[97.8%(摩尔分数) ZnO+1.0%Bi₂O₃+1.0%MnO₂+0.2%Cr₂O₃+*x*SiO₂(*x*=0, 0.5, 1.0, 1.5)]的 ZnO 压敏陶瓷。经过混合、球磨、造粒、陈腐, 干压成直径约为 8 mm 的圆形生坯。将生坯充分排胶之后, 在 990 °C 条件下烧结, 得到 ZnO 压敏陶瓷样品, 样品抛光后在 600 °C 保温 10 min 渗烧银电极, 随后冷却至室温进行相关电性能测试。

1.2 样品表征

利用 Cu 靶 *K_α* 射线激发的 X 射线衍射仪(Rigaku-D/Max-2200PC 型)对 ZnO 压敏陶瓷进行物相分析。用 FE-S4800 型扫描电子显微镜观察其微观形貌。根据 SEM 照片, 采用统计方法计算出样品的平均晶粒尺寸。采用 KEITHLEY 2410 型高压数字源表测试样品的压敏性能, 再利用公式 $\alpha=1/\lg(V_{1.0 \text{ mA}}/V_{0.1 \text{ mA}})$ 计算出非线性系数, 其中: *V*_{1.0 mA} 和 *V*_{0.1 mA} 分别为电流为 1.0 mA 和 0.1 mA 时的电压。采用 KEITHLEY 2410 型高压数字源表测试样品的阻抗-频率特性。采用 IM3536 型精密 LCR 表测试样品的介电性能, 用相对介电常数和损耗角正切来表征。采用 CONCEPT43 型高电压宽带测试在不同频率和不同偏压下样品的电容, 利用 *C-V* 特性法测试其晶界势垒高度, 并计算出施主浓度和耗尽层宽度, 分析非线性系数与晶界势垒高度的关系。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为掺杂不同含量 SiO₂ 所得 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 未掺杂时, ZnO 压敏陶瓷主要由 ZnO 相和 Bi₂O₃ 相组成, 在 ZnO 压敏陶瓷掺杂 0.5%SiO₂ 后, ZnO 和 SiO₂ 反应, 生成了一种新相 Zn₂SiO₄^[15]。反应方程式如(1)所示, 随着 SiO₂ 的掺杂量的增加, Zn₂SiO₄ 相逐渐增加。

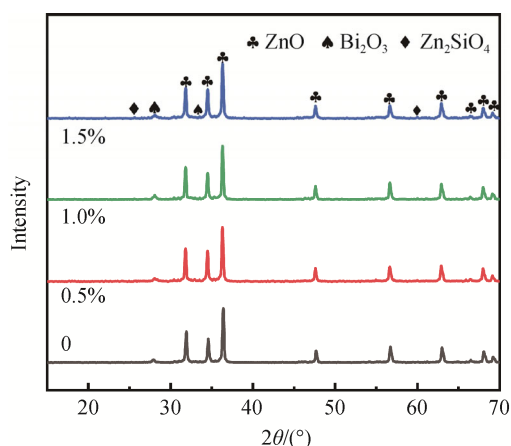
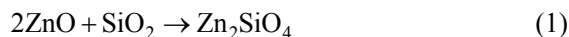


图 1 掺杂不同含量 SiO₂ 所得 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the ZnO varistor ceramics with different doping content of SiO₂

2.2 微观结构分析

图 2 为掺杂不同含量 SiO₂ 掺杂所得 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 样品的晶粒较小且分布较为均匀。通过分析 ZnO 晶粒尺寸分布得出, 不同 SiO₂ 掺杂所得样品的晶粒尺寸分别为 2.83、2.67、2.51 μm 和 2.45 μm, 尺寸分布 Gaussian 拟合曲线半高宽分别为 2.30、2.51、2.05 μm 和 2.53 μm。随着 SiO₂ 掺杂量的增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 晶粒尺寸分布柱状图的半高宽在 1.0% 时最小, 晶粒大小均匀, 这是因为 Zn₂SiO₄ 属于三方晶系, 可以偏聚于晶粒之间的晶界处, 起到抑制晶粒生长的作用, 这与黄国贤等^[15]关于 Zn₂SiO₄ 可以抑制 ZnO 压敏陶瓷晶粒生长的报道一致。

图3为掺杂量为1.0% SiO₂的ZnO压敏陶瓷的SEM照片和相应的EDS元素分布图。由图3可见, 图3d中Bi分布和图3a中亮度最高物相对应, 结合XRD谱可推断为Bi₂O₃相。部分Cr分布与Mn分布相似, 有少部分明显重叠, 但不足以形成衍射峰, 在XRD中没有体现。Zn分布与Bi分布近似互补, 因此Zn主要以ZnO晶粒形式存在, Si、O元素近似均匀分布, 结合XRD可

知Si元素与少部分Zn元素、O元素形成 Zn_2SiO_4 相。因此,图3a中:主晶粒颜色较深,为ZnO; Bi_2O_3 相颜色

最亮,分布在ZnO晶粒之间;少量Bi及较多的Mn、Cr和Si作为施主杂质分布在ZnO晶粒之中。

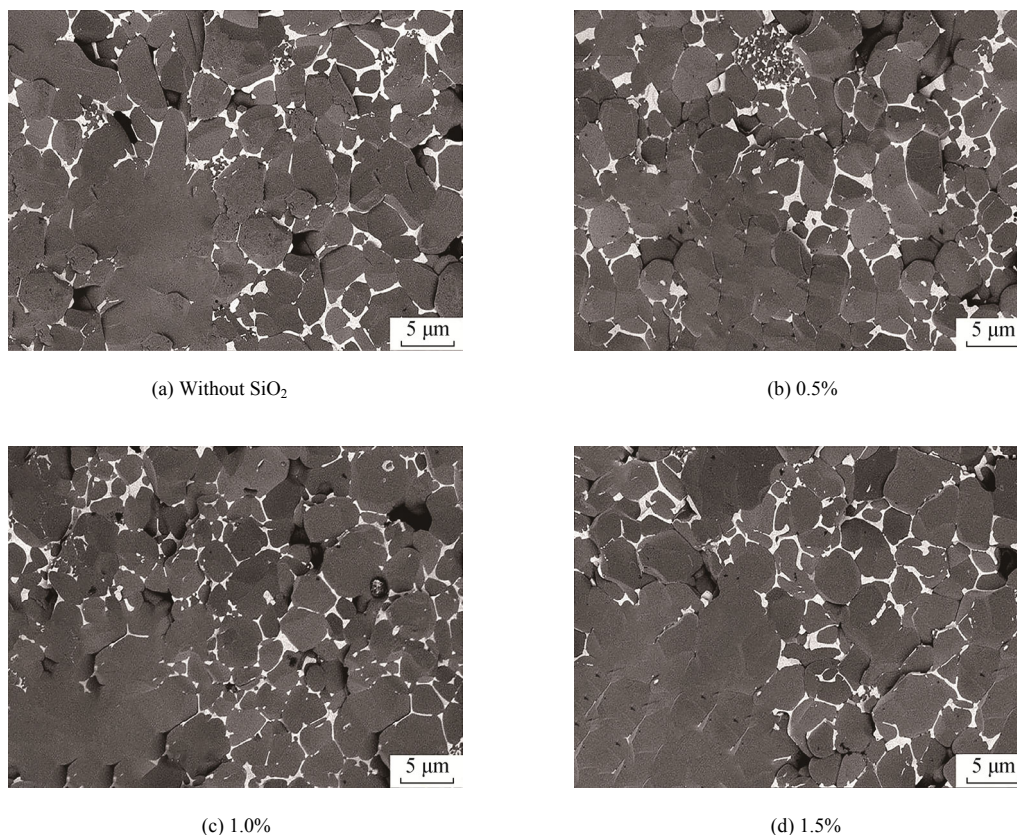


图2 掺杂不同含量 SiO_2 (摩尔分数)所得 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ZnO varistor ceramics with different doping content (mole fraction) of SiO_2

2.3 电学性能分析

图4为掺杂不同含量 SiO_2 所得 ZnO 压敏陶瓷的电流密度-电场强度特性曲线。由图4可以看出,当 SiO_2 含量为 1.0%时,样品在预击穿区域($J < 0.1 \text{ mA/cm}^2$)弯曲拐点明显,击穿区域($J > 1.0 \text{ mA/cm}^2$)最平坦,非线性性能最好。结合表1可知, SiO_2 含量为 1.0%时,样品的非线性系数 α 最大达到 43.36。

由微观层面进行分析,晶界分布很大程度上影响压敏场强的大小。由表1可知,随着 SiO_2 掺杂的增加,压敏场强逐渐增加,与晶粒尺寸变化相反,这与程宽等^[16]的研究相符。这是由于 SiO_2 少量掺杂后, ZnO 和 SiO_2 反应生成的 Zn_2SiO_4 相,钉扎在晶界,从而抑制晶粒长大,使晶粒细化,从而提高样品的压敏场强。

2.4 晶界势垒高度分析

图5为 ZnO 压敏陶瓷双 Schottky 势垒的形成过程模型。由图5可知,当压敏陶瓷中的2个 ZnO 晶粒没有接触时,其晶粒相当于1个 n 型半导体,含有一定浓度的自由电子,而晶界层表面上存在

大量的受主态,晶界中无自由电子,呈中性,晶粒 Fermi 能级 E_F 远远高于晶界 Fermi 能级 E_{FB} 。当2个晶粒相互接触后,存在于晶界处的受主态会大量俘获存在于晶粒内的自由电子,晶界不断得到电子,晶粒不断失去电子,使能带发生弯曲,形成耗尽层 t 及双 Schottky 势垒 ϕ_b ^[17-18]。直到电子的得到和失去达到平衡,使二者的 Fermi 能级相等。

$C-V$ 特性法源于单晶半导体的“单个”突变结理论,修正后得到适用于“2个”突变结的等式见式(2),并根据式(2)换算得到等式(3)~式(6)计算施主浓度、界面态密度和耗尽层宽度。采用高电压宽带测试样品分别在 1 kHz 和 10 kHz 不同偏压下的电容,根据式(2)绘制如图6所示的 $C-V$ 特征曲线,并根据式(3)~式(6)分别计算得到各组分的双 Schottky 势垒 ϕ_b 、施主浓度 N_D 、界面态密度 N_s 以及耗尽层宽度 t ,如表1所示。

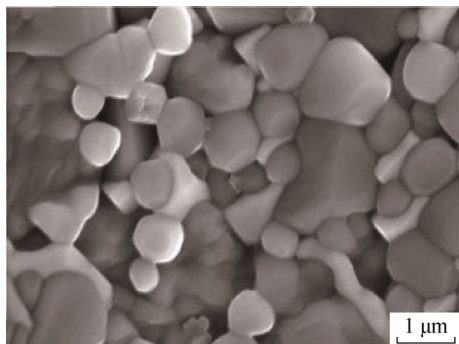
$$\left(\frac{1}{C_T} - \frac{1}{2C_{T_0}}\right)^2 = \frac{2n^2}{q\epsilon_0\epsilon_r N_D S^2} \left(\phi_b + \frac{V_B}{n}\right) \quad (2)$$

$$N_D = \frac{2n^2}{s^2 q \epsilon_0 \epsilon_r k} \left(k = \frac{2n^2}{s^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_D} \right) \quad (3)$$

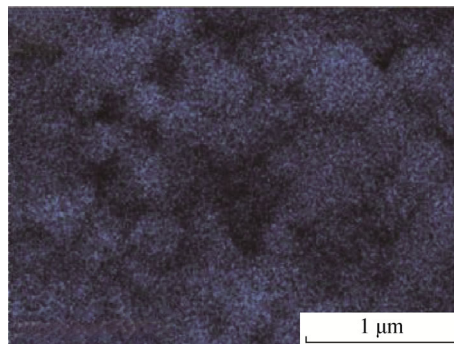
$$\varphi_b = \frac{e^2 N_s^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r N_D} \quad (4)$$

$$N_s = \left(\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r N_D \varphi_b}{q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

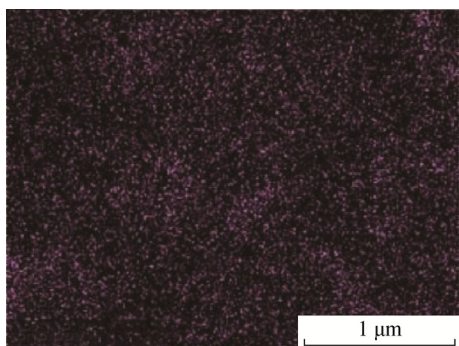
$$t = \frac{N_s}{N_d} \quad (6)$$



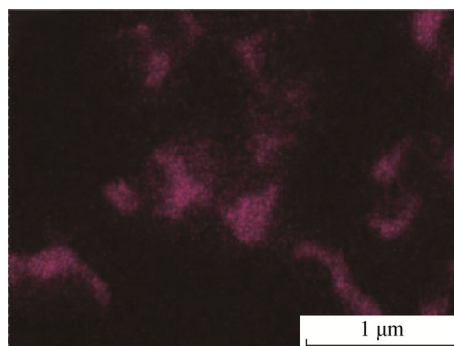
(a) SEM image



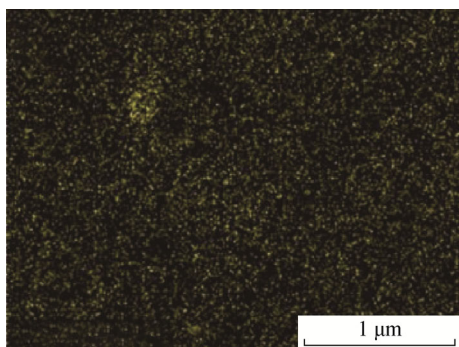
(b) EDS mapping of O in Fig. 3(a)



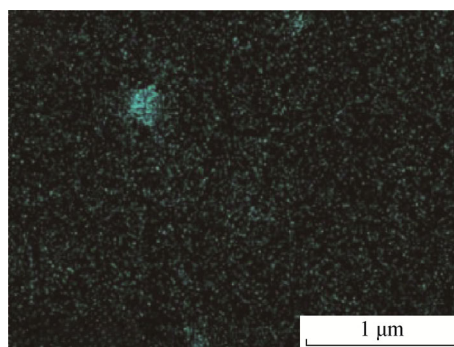
(c) EDS mapping of Si in Fig. 3(a)



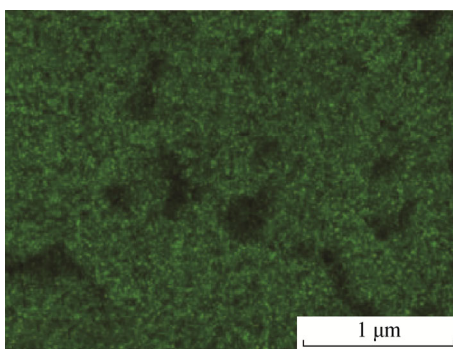
(d) EDS mapping of Bi in Fig. 3(a)



(e) EDS mapping of Cr in Fig. 3(a)



(f) EDS mapping of Mn in Fig. 3(a)



(g) EDS mapping of Zn in Fig. 3(a)

图 3 掺杂量为 1.0%SiO₂ 的 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 照片和相应 EDS 元素分布图
Fig. 3 SEM image and EDS mappings of ZnO varistor ceramics with doped with 1.0% SiO₂

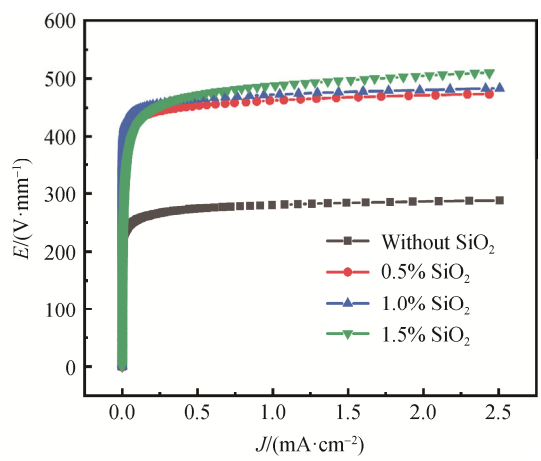


图4 掺杂不同含量SiO₂所得ZnO压敏陶瓷的电流密度(*J*)—电场强度(*E*)特性曲线
Fig. 4 Current density (*J*)—electrical field (*E*) characteristics of ZnO varistor ceramics with different doping content of SiO₂

其中: C_T 和 C_{T0} 分别为施加偏压 V_B 和零偏压时测得的样品端电容量; S 为银电极面积; n 为2电极之间ZnO晶粒晶界的数量(约等于晶粒的个数); ϵ_r 为ZnO相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; k 为斜率; b 为截距。

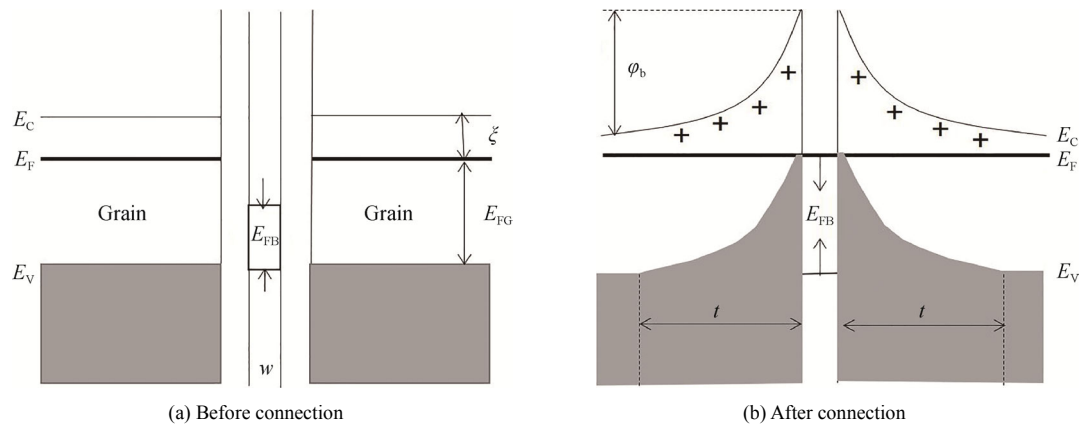
由于在电压较低时电容可加在晶间相, 不被势垒所承担, 所以采用拐点后电压较高时得到的 ϕ_b 值。随着掺杂量的增加, ϕ_b 先增加后减少, 在 1.0% 时达到最高值, 与非线性系数成正比。由式(4)可知, 双 Schottky 势垒与施主浓度成反比, 与界面态密度的平方成正比, 施主浓度和界面态密度的变化共同影响双 Schottky 势垒变化。随着掺杂量的增加, 界面态密度增加, 施主浓度先增加后减小又增加, 掺杂量在 0~1.0% 时, 界面态密度起主导作用, 双 Schottky 势垒 ϕ_b 随着界面态密度的增加逐渐增加,

表 1 掺杂不同含量 SiO₂ 所得 ZnO 压敏陶瓷的微观结构及电学性能参数

Table 1 Parameters of microstructure and electric properties of ZnO varistor ceramics with different doping contents of SiO₂

<i>x</i> /%	<i>d</i> /μm	<i>E</i> _{1mA} /(V·mm ⁻¹)	<i>α</i>	<i>φ</i> _b /eV	<i>I</i> _T /(μA·cm ⁻²)	<i>N</i> _D ×10 ⁻²⁴ /m ³	<i>N</i> _S ×10 ⁻¹⁶ /m ²	<i>t</i> ×10 ⁻⁸ /m
0	2.83	288	29.49	0.63	0.63	1.81	3.27	1.81
0.5	2.67	474	39.42	1.17	0.57	4.06	6.69	1.65
1.0	2.51	483	43.36	1.98	0.31	2.97	7.56	2.55
1.5	2.45	509	19.34	1.53	4.78	4.17	7.74	1.86

x—Mole fraction.



E_C is the bottom energy level of the conduction band; E_F is Fermi energy level; ζ is the body Fermi level; E_{FG} is Fermi energy level of grain; E_{FB} is Fermi energy level of grain boundary; E_V is valence band top energy level; w is grain boundary thickness; t is the width of depletion layer; ϕ_b is a double Schottky barrier.

图 5 ZnO 压敏陶瓷双 Schottky 势垒的形成过程模型

Fig. 5 Formation process model of the double Schottky barrier in ZnO varistor ceramics

在 1.0% 时最大达到 1.98 eV, 与非线性系数最大值 43.36 对应, 当掺杂量增加到 1.5% 时, 施主浓度和界面态密度都有一定程度的增加, 此时施主浓度起主导作用, 双 Schottky 势垒随着施主浓度的增加降低。ZnO 压敏陶瓷的非线性 Ohm 特性是一种晶界效应, 其晶界的特性, 如晶界数量、施主浓度、界面态密度、双 Schottky 势垒等对 ZnO 压敏陶瓷

的电学参数将产生直接影响。双 Schottky 势垒与施主浓度成反比, 与界面态密度的平方成正比, 非线性系数与双 Schottky 势垒成正比, 随着掺杂量的增加, 先增加后减小, 在 1.0% 时施主浓度降至 $2.97 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, 双 Schottky 势垒在 10 kHz 下达到了 1.98 eV, 与非线性系数最大值 43.36 相对应。

C - V 特性法源于单晶半导体的“单个”突变结理

论,经过修正后计算双Schottky势垒时存在几个突出问题。首先,表观测试电容换算成单位面积电容和测试电压换算成单个晶界的偏置电压时,压敏陶瓷晶粒大小不可能一致,形状复杂多样,晶粒之间的接触面难以准确测量计算,在修正单个突变结等式时,假设样品晶粒大小一致且均为正方体,计算出单位晶界面积电容量,除了电容量要换算成单位晶界面积电容量外,施加的电压也要转换成施加单个

晶界势垒上的电压,实际上者2项换算随意性很大,结果与实际情况可能相差很远。其次,测试频率对ZnO压敏陶瓷的双Schottky势垒测试结果有影响,随着频率的增加,双Schottky势垒增加。所以C-V特性法测试的双Schottky势垒受晶粒尺寸和频率影响较大,有较大的误差,但根据C-V特性法得到的参数较为齐全,可分析施主浓度、耗尽层宽度等随掺杂变化趋势。

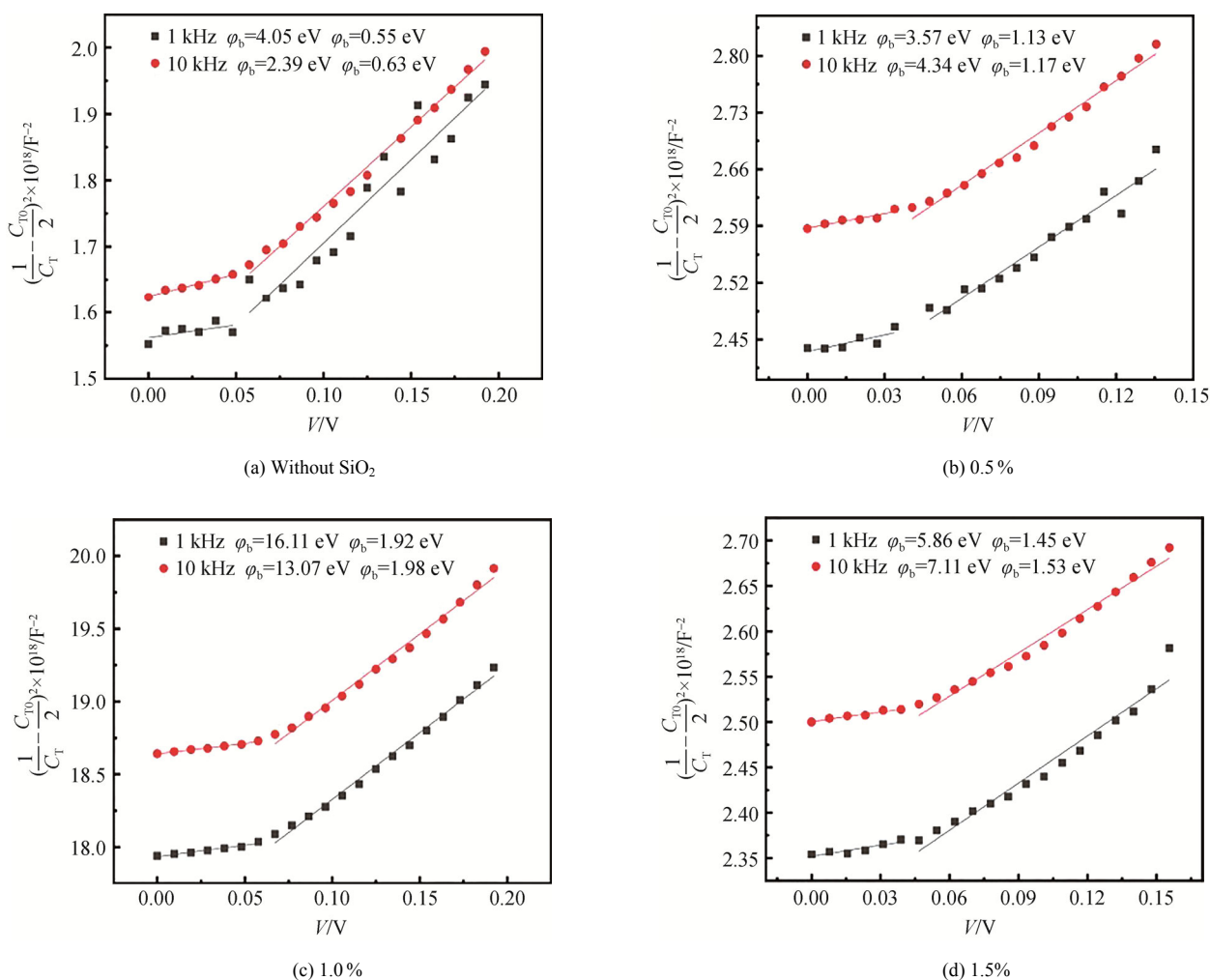


图6 ZnO 压敏陶瓷的 C-V 特征曲线
Fig. 6 C-V characteristic curve of ZnO varistor ceramics

2.5 阻抗性能分析

利用Z-view软件拟合得到Nyquist图和拟合电路图如图7所示,拟合得到的晶粒和晶界电阻率如表2所示。低频时,电容 C_{gb} 相当于断路;高频时,相当于导线,晶粒电阻 R_g 可以通过高频下Z'轴上的截距获得,晶界电阻通过低频下复阻抗平面大半圆弧的直径获得。晶界电阻率明显大于晶粒,这是因为晶界中零星分布着电阻率较大的Zn₂SiO₄相,并且ZnO压敏陶瓷中的锌空位、悬挂

键等缺陷会俘获晶界处的电子,使晶界电阻率远大于晶粒。

2.6 介电性能

图8为200 Hz~2 MHz频率下所测得的掺杂不同含量SiO₂所得ZnO压敏陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 和损耗角正切 $\tan\delta$ 。在外电场作用下,可同时存在界面极化、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。随着SiO₂

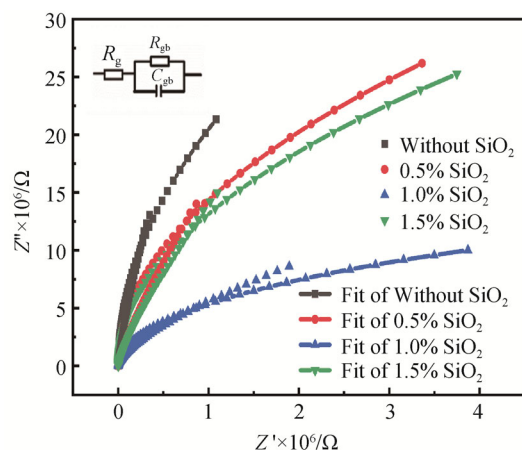
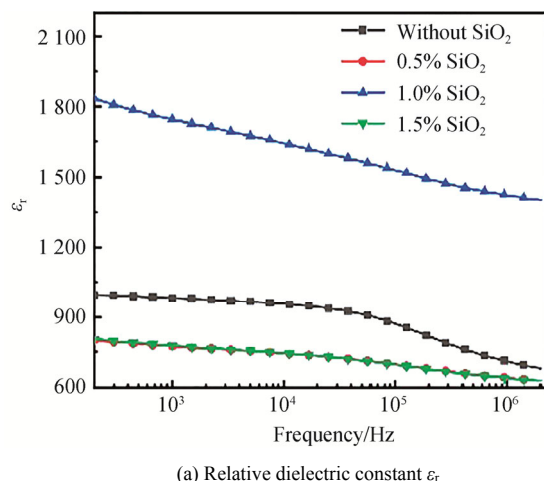
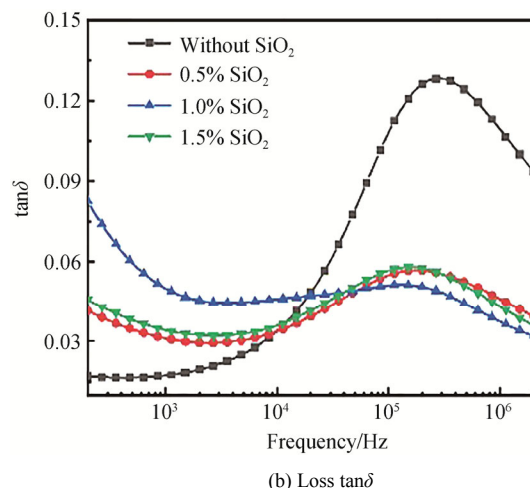


图 7 掺杂不同含量 SiO_2 所得 ZnO 压敏陶瓷阻抗 Nyquist 曲线

Fig. 7 Nyquist curves of the impedance of ZnO varistor ceramics with different doping content of SiO_2



(a) Relative dielectric constant ϵ_r



(b) Loss tangent $\tan\delta$

图 8 掺杂不同含量 SiO_2 所得 ZnO 压敏陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 和损耗角正切 $\tan\delta$ 随频率的变化

Fig. 8 Variations of relative dielectric constant ϵ_r and loss $\tan\delta$ with frequency for ZnO varistor ceramics with different doping contents of SiO_2

3 结论

1) 未掺杂时, ZnO 压敏陶瓷主要由 ZnO 相和 Bi_2O_3 相组成。在 ZnO 压敏陶瓷掺杂 0.5% SiO_2 后, ZnO 和 SiO_2 反应, 生成了一种新的相 Zn_2SiO_4 。随着 SiO_2 的掺杂, Zn_2SiO_4 相逐渐增加。

2) SiO_2 掺杂量为 1.0% 时, 非线性系数达到了 43.36, 晶界势垒高度最大, 样品的综合性能最好, 具有良好的压敏性能。

3) 非线性系数与晶界势垒高度成正比, 随着掺杂量的增加, 晶界势垒高度先增加后减小, 掺杂量为 1.0% 时, 晶界势垒高度在频率为 10 kHz 时达到了 1.98 eV, 与非线性系数最大值 43.36 对应。

参考文献:

[1] 王振林, 李盛涛. ZnO 压敏陶瓷制造与应用[M]. 北京: 科学出版社,

掺杂量的增加, 样品的相对介电常数先减小后增大再减小, 在 1.0% 时相对介电常数最大。低频时, 损耗角正切先增大后减小, 未掺杂 SiO_2 时, 在 10^5 Hz 附近相对介电常数下降趋势明显, 相对应的在 10^5 Hz 附近损耗峰最高, SiO_2 的掺杂大幅度降低 10^5 Hz 附近的损耗峰, 1.0% SiO_2 时在 10^5 Hz 附近损耗峰最低。

表 2 ZnO 压敏陶瓷的晶粒和晶界电阻率

Table 2 Resistivities of grain and grain boundary in ZnO varistor ceramics

$x/\%$	$\rho_g/(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{gb} \times 10^{-8}/(\Omega \cdot \text{cm})$
0	58.77	1.90
0.5	28.90	0.94
1.0	11.02	0.13
1.5	27.71	0.79

2009, 3–12.

- [2] 刘建科, 陈永佳, 崔永宏. 添加剂离子半径对 ZnO 压敏陶瓷非线性系数的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1736–1739.
LIU Jianke, CHEN Yongjia, CUI Yonghong. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1736–1739.
- [3] CAO W B, XIE X, WANG Y Q, et al. Effect of Pr_6O_{11} doping on the microstructure and electrical properties of ZnO varistors[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24777–24783.
- [4] HEMBRAM K, RAO T N, SRINIVASA R S, et al. CaO doped ZnO– Bi_2O_3 varistors: Grain growth mechanism, structure and electrical properties[J]. Ceram Int, 2021, 47(1): 1229–1237.
- [5] ZHANG L, LIU W F, GAO J H, et al. Effects of the Er_2O_3 doping on the microstructure and electrical properties of ZnO– Bi_2O_3 based varistor ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(22): 32394–32356.
- [6] WANG M Y, REN X, ZHOU Q B, et al. High improvement of degradation behavior of ZnO varistors under high current surges by appropriate Sb_2O_3 doping[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 436–442.
- [7] LIN W W, XU Z J, WANG Z H, et al. Influence of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ pre-synthesis phase on electrical properties of the ZnO– Bi_2O_3 based varistor ceramics[J]. J Alloys Compd, 2020, 834(5): 155072.

- [8] 王昊, 赵洪峰, 康加爽, 等. B_2O_3 和 Al_2O_3 共同掺杂 ZnO 压敏陶瓷的性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(2): 110–114.
WANG Hao, ZHAO Hongfeng, KANG Jiashuang, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2021, 35(2): 110–114.
- [9] 尹玉, 陈鑫, 刘凌云, 等. ZnO 压敏陶瓷常规烧结工艺的优化[J]. 湖北工业大学学报, 2020, 35(5): 27–30, 74.
YIN Yu, CHEN Xin, LIU Lingyun, et al. J Hubei Univ Technol (in Chinese), 2020, 35(5): 27–30, 74.
- [10] ZHAO X, LIAANG J J, SUN J J, et al. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 430–435.
- [11] 曹文斌, 苏锦锋, 刘建科, 等. 升温速率对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2615–2620.
CAO Wenbin, SU Jinfeng, LIU Jianke, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2615–2620.
- [12] SAMARPITA R, DEBDULAL D, TAPATEE K R. Two stage sintering behaviour of Er_2O_3 doped high performance ZnO varistors[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(10): 5184–5192.
- [13] 万帅, 许衡, 曹伟, 等. La_2O_3 的掺杂对 ZnO 压敏陶瓷电性能的影响[J]. 压电与声光, 2020, 42(3): 353–356, 360.
WANG Shuai, XU Heng, CAO Wei, et al. Piezoelectr Acoust (in Chinese), 2020, 42(3): 353–356, 360.
- [14] ZHANG L, GAO J H, LIU W F, et al. Simultaneously enhanced electrical stability and nonlinearity in ZnO varistor ceramics: Role of Si-stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase[J]. J Eur Ceram Soc, 2021 41: 2641–2647.
- [15] 黄国贤, 姜胜林, 郭立. Zn_2SiO_4 掺杂对氧化锌压敏电阻性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(9): 24–26, 35.
HUANG Guoxian, JIANG Shenglin, GUO Li. Electr Comp Mater (in Chinese), 2011, 30(9): 24–26, 35.
- [16] 程宽, 王雪芹, 刘冬季, 等. B_2O_3 掺杂氧化锌压敏电阻烧结工艺的微观结构和电气特性[J]. 功能材料, 2020, 51(8): 8189–8193.
CHENG Kuan, WANG Xueqin, LIU Dongji, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2020, 51(8): 8189–8193.
- [17] ASOKAN T, FREER R. Grain and grain boundary conduction in zinc oxide varistors before and after DC degradation[J]. J Eur Ceram Soc, 1993, 11(6): 545–550.
- [18] OISSON E, DUNLOP G L, OSTERLUND R. Interfacial microstructure of a ZnO varistor material[J]. Ultramicroscopy, 1988, 26(4): 421.