

SiO₂ 掺杂对 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷电学性能的影响

朱 桥, 曹文斌

(陕西科技大学文理学院, 陕西科技大学半导体材料与器件研究中心, 西安 710021)

摘 要: 采用固相烧结法制备 ZnO-Pr₆O₁₁-Co₂O₃-Cr₂O₃-Er₂O₃-SiO₂ 压敏陶瓷, 研究了 SiO₂ 掺杂对 ZnO 压敏陶瓷的物相、微观形貌、压敏特性和阻抗特性等的影响。结果表明: SiO₂ 具有抑制晶粒生长的作用, 随着 SiO₂ 掺杂量增加, 晶粒尺寸逐渐减小; SiO₂ 掺杂量为 1.0%(摩尔分数)时, ZnO 压敏陶瓷的性能最好, 生成的第二相物质最多, 击穿场强、平均晶界电压、非线性系数、晶界电阻率和晶界势垒高度均为最大, 其值分别为 435.5 V/mm, 1.63 V, 17.5, 17 400 MΩ·cm 和 0.37 eV, 漏电流最小为 1 μA; 与未掺杂 SiO₂ 的 ZnO 压敏陶瓷相比, 击穿场强和非线性系数分别提高了 3.6 倍和 6.6 倍。

关键词: 氧化锌压敏陶瓷; 二氧化硅掺杂; 微观结构; 压敏性能; 阻抗性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3206-06

网络出版时间: 2022-11-14



Effects of SiO₂ Doping on Electrical Properties of ZnO-Pr₆O₁₁ Based Varistor Ceramics

ZHU Qiao, CAO Wenbin

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

Abstract: The ZnO-Pr₆O₁₁-Co₂O₃-Cr₂O₃-Er₂O₃-SiO₂ varistors were prepared by a solid-state sintering method. The effect of SiO₂ doping on the phase, microstructure, varistor property, and impedance characteristic of the ZnO varistors was investigated. The results show that the grain size decreases gradually with the increase of SiO₂ content due to the restraining effect of grain growth in SiO₂. The ZnO varistor with SiO₂ content of 1.0% (in mole fraction) has an optimum overall performance to provide overvoltage protection for circuit (i.e., the most second phase generated, the maximum breakdown voltage of 435.5 V/mm, the maximum mean grain boundary voltage of 1.63 V, the maximum nonlinear coefficient of 17.5, and the maximum resistivity of grain boundary of 17 400 MΩ·cm, the maximum barrier height of grain boundary of 0.37 eV, and the minimum leak current of 1 μA, respectively). The breakdown voltage and nonlinear coefficient of ZnO varistor with SiO₂ content of 1.0% are 3.6 and 6.6 times greater than those of ZnO varistor without SiO₂.

Keywords: zinc oxide varistor; silicon oxide doping; microstructure; varistor property; impedance characteristic

ZnO 压敏陶瓷具有优异的非线性伏安特性^[1-3], 由其制成的过压保护器已广泛应用于电器、电子、建筑、通信和军事等领域, 如家用电器、低压配电系统以及铁路、航空等信号系统^[4]。随着应用领域的不断拓宽, 人们对 ZnO 压敏陶瓷的研究也更加细致具体, 从掺杂物选择到制备工艺, 再到性能表征等方面的研究不断深化。传统的 ZnO 压敏陶瓷是以 ZnO 为主体, 掺杂少量的 Bi₂O₃、V₂O₅ 或 Pr₆O₁₁ 作

为主要成分, 以使其产生非线性伏安特性。为改善晶粒尺寸、晶界电阻等微观性质或电学性能, 也会加入 Co₂O₃、Cr₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、Er₂O₃、MnO₂、La₂O₃ 等氧化物, 经混合烧结等工艺制成^[5-8]。其中, ZnO-Bi₂O₃ 基压敏陶瓷具有较高的非线性系数, 但是烧结过程中形成的液态 Bi₂O₃ 具有易挥发和高反应性, 会导致由其制成的压敏陶瓷电气性能的可重复性差, 并破坏片状压敏陶瓷的多层结构^[9-10];

收稿日期: 2022-06-23。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金(51802183)。

第一作者: 朱 桥(1980—), 女, 讲师。

Received date: 2022-06-23. Revised date: 2022-08-05.

First author: ZHU Qiao (1980—), female, Lecturer.

E-mail: zhuqiao@sust.edu.cn

ZnO-V₂O₅ 基压敏陶瓷具有烧结温度低的特点, 可在 900 °C 或更低的温度烧成, 但是 V₂O₅ 属于剧毒物质, 使得人们对 ZnO-V₂O₅ 基压敏陶瓷的研究较少^[7, 11-13]。相比于 ZnO-Bi₂O₃ 基和 ZnO-V₂O₅ 基压敏陶瓷, ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷具有更高的稳定性和通流能力, 且安全无毒, 因此受到广泛关注^[14-19]。Nahm 研究了在 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷中分别掺杂 Dy₂O₃ 和 Tb₄O₇ 等物质时的电气性能^[14-18], 研究表明, ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷的施主浓度和界面态密度均随着 Dy₂O₃ 掺杂量的上升而下降, 0.5%(摩尔分数)的 Dy₂O₃ 掺杂使 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷具有最好的非线性特性, 延长烧结时间也可以升高施主浓度和界面态密度, 但是会使其势垒高度降低。从坯体密度、击穿场强、非线性系数和稳定性 4 个方面进行分析, Tb₄O₇ 掺杂量为 0.5% 时的 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷最适合用作小型化高压非线性电阻器, 随着 Tb₄O₇ 掺杂量上升, 会对晶粒生长起到一定的阻碍作用, 提高其坯体密度, 使其势垒高度增大, 而施主浓度和界面态密度持续下降。Feng 等研究了 TiO₂ 掺杂对 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷微观结构和电气性能的影响^[19], 研究表明, TiO₂ 在 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷中会抑制晶粒生长, 当 TiO₂ 掺杂量为 1.0% 时, 其压敏场强和非线性系数最大, 分别为 90.2 V/mm 和 15, 适合作为低电压环境下的压敏电阻器, 但是对高电压环境不适用, 且漏电流较大。

为改善 ZnO 压敏陶瓷的电学性能, SiO₂ 掺杂是一种成熟、高效的方法^[5, 20-25]。掺杂适量的 SiO₂ 有利于晶界的均匀分布, 且有抑制晶粒长大的作用, 能够明显地扩大耗尽层宽度, 提高每个晶界上的击穿电压, 从而起到提高压敏电压、势垒高度和非线性系数的作用。目前掺杂 SiO₂ 的研究主要集中在 ZnO-Bi₂O₃ 基压敏陶瓷领域^[5, 20-23]。陈永佳等和刘建科等对掺杂 SiO₂ 的 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷的微观结构、压敏特性和烧结机理等做过研究, 但对其阻抗-频率特性和电阻率-温度特性等电学性能的研究较少^[24-25]。因为阻抗-频率特性是得到晶粒电阻率和晶界电阻率的重要依据, 而通过电阻率-温度特性计算出晶界势垒高度, 所以这些参数在 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷的性能表征方面具有重要的研究价值^[6]。

本工作采用固相反应法制备了 ZnO-Pr₆O₁₁-Co₂O₃-Cr₂O₃-Er₂O₃-SiO₂ 压敏陶瓷样品, 对 SiO₂ 掺杂工艺在优化样品的微观结构、压敏特性、阻抗-

频率特性和电阻率-温度特性等方面的作用进行了实验研究, 使掺杂 SiO₂ 的 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷的研究领域更为深入和广泛。

1 实验

1.1 样品制备

ZnO 压敏陶瓷配方为: (97.5-x)% (摩尔分数) ZnO, 0.5%Pr₆O₁₁, 1.0%Co₂O₃, 0.5%Cr₂O₃, 0.5%Er₂O₃, x%SiO₂, 其中, $x = 0, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5$ 。原料经混合球磨、造粒, 压制成直径 8 mm 的圆形生坯, 并在 1 300 °C 高温条件下烧结 3 h, 降至室温, 即得到 ZnO 压敏陶瓷样品。将其抛光并涂覆银电极, 以便进行电学性能测试。

1.2 样品表征

采用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)在 15°~80°扫描范围内对样品进行物相分析。采用 FEI S4800 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行表征, 并选取 SiO₂ 掺杂量分别为 0 和 1.0% 2 个样品的晶粒、晶界和第二相位置采用 X 射线能谱(EDS)表征其各元素的相对含量。采用 KEITHLEY2410-C 型高压源表测试样品的电场强度-电流密度(E - J)特性。采用 HIOKI IM3536 型 LCR 测试仪测试样品的阻抗-频率特性。采用 HTFC-2G 型防雷元件测试仪测试样品的电阻率-温度特性。ZnO 压敏陶瓷的非线性系数 α 根据式(1)计算:

$$\alpha = 1/\lg(E_2/E_1) \quad (1)$$

其中: E_1 、 E_2 分别是电流密度为 0.1 mA/cm² 和 1.0 mA/cm² 时压敏陶瓷上的电场^[3, 5-7, 25]; E_2 为压敏陶瓷的击穿场强; 电场为 0.75 E_2 时测得的电流为漏电流 I_L ^[7]; 晶界上的击穿电压 V_{gb} 根据式(2)计算:

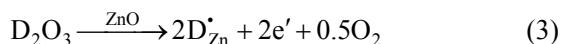
$$V_{gb} = E_2 \cdot d \quad (2)$$

其中: d 为平均晶粒尺寸。研究认为, 非线性特性的出现是基于 ZnO 晶粒间所产生的双 Schottky 势垒^[6, 26-27]。

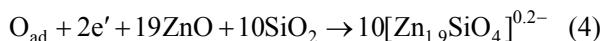
2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 SiO₂ 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 压敏陶瓷中的主晶相仍为 ZnO 相(JCPDS 89-0511), 同时存在 Pr₆O₁₁ 相(JCPDS 42-1121)。Pr、Co、Cr 和 Er 原子作为施主杂质固溶于 ZnO 晶粒中形成替位原子, 释放出电子和游离氧, 用 D₂O₃ 表示 Co₂O₃、Cr₂O₃ 和 Er₂O₃, 反应方程为^[6]:



由于 Pr_6O_{11} 中存在 Pr^{3+} 和 Pr^{4+} ，因而也会起到如式(3)所示的作用。随着 ZnO 压敏陶瓷掺杂 SiO_2 后，压敏陶瓷中还存在 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相(JCPDS 24-1468)和 SiO_2 相(JCPDS 82-1573)。由式(3)生成的电子进入晶界，发生如下反应得到 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相：



$\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 呈电负性，使晶界处带负电，而晶粒中的替位原子带正电，二者形成了双 Schottky 势垒。 SiO_2 与 ZnO 的固溶反应方程为^[21–22]：



说明掺杂 SiO_2 的 ZnO 陶瓷中，一部分 Si 原子作为施主杂质固溶于 ZnO 晶粒中，形成替位原子并释放氧气，同时伴有 SiO_2 第二相，即玻璃相出现，它具有高绝缘性，且多出现在晶界处，有利于提高晶界势垒。如图 1 所示，当 SiO_2 掺杂量从 0 上升到 1.0% 时，式(4)的反应向右进行， $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相逐渐增强，而当 SiO_2 掺杂量从 1.0% 上升到 1.5% 时， Si^{4+} 将更容易向晶粒中扩散，式(5)的反应中形成了更多地替位原子而消耗掉 SiO_2 ，使式(4)的反应难以进行，抑制了 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 的生成^[23]。

2.2 显微结构分析

图 2 为不同 SiO_2 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 照片。由图 2 可以看出，压敏陶瓷的表面晶界

清晰，随着 SiO_2 掺杂量从 0 增加到 1.5%，ZnO 晶粒的平均晶粒尺寸 d 依次减小，数值如表 1 所示，这表明 SiO_2 具有阻碍晶粒生长的作用。对比图 2a 和图 2d 可知，随着 SiO_2 掺杂量从 0 增加到 1.0%，第二相逐渐增多，且向晶界处钉扎。对比图 2d 和图 2f 发现，图 2f 中的气孔数量明显增加，说明 SiO_2 掺杂量大于 1.0% 时，过量的 SiO_2 掺杂中 Si^{4+} 向晶粒中扩散促进替位原子的形成，并抑制了 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相的生成，第二相明显减少，使游离氧以氧气的形式放出。

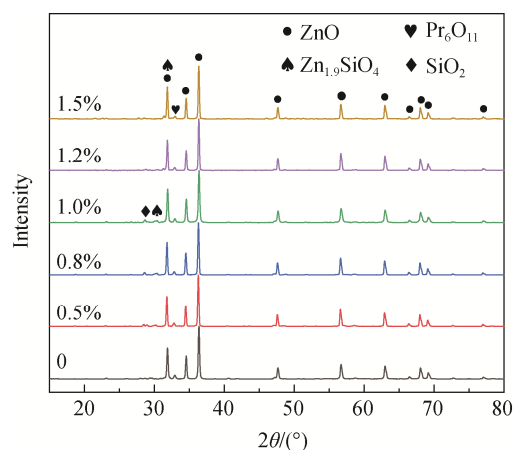


图 1 不同 SiO_2 掺杂量 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the ZnO varistors prepared with different contents of SiO_2

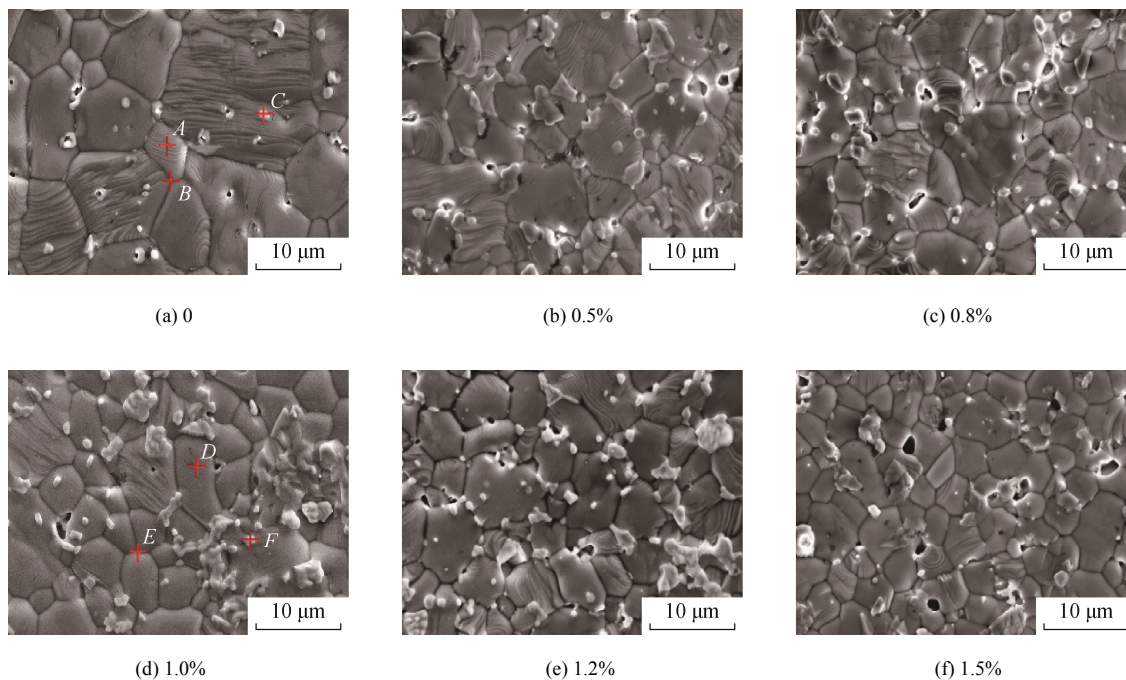


图 2 不同 SiO_2 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the ZnO varistors obtained with different SiO_2 contents

表 2 为通过 EDS 分析图 2a 和图 2d 上所标记的不同位置处各元素的摩尔分数。分别在 SiO₂ 掺杂量为 0(图 2a)和 1.0%(图 2d)的样品晶粒上(点 A 和点 D)、晶界处(点 B 和点 E)和第二相(点 C 和点 F)上取点测量各元素的原子摩尔分数,发现 SiO₂ 掺杂量为 0 时所取的 3 个点(点 A、点

B 和点 C)上 Si 原子摩尔分数比均为零,与样品配方符合。而 SiO₂ 掺杂量为 1.0%的样品中所取的 3 个点(点 D、点 E 和点 F)上 Si 原子摩尔分数比不为零,且点 F 上 Si 原子摩尔分数比高于点 D 和点 E 位置,说明此处存在 SiO₂ 玻璃相和 Zn_{1.9}SiO₄ 相。

表 1 不同 SiO₂ 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的微观结构和压敏性能参数

Table 1 Microstructure and electrical parameters of the ZnO varistors obtained with different SiO ₂ contents <i>x</i> /%									
<i>x</i> /%	<i>d</i> /μm	<i>E</i> ₂ /(V·mm ⁻¹)	<i>V</i> _{gb} /V	<i>α</i>	<i>I</i> _L /μA	<i>ρ</i> _g /(Ω·cm)	<i>ρ</i> _{gb} /(MΩ·cm)	<i>α</i> _{CPE}	<i>φ</i> /eV
0	6.79	95.2	0.64	2.3	199	84	93	0.93	0.25
0.5	4.10	333.8	1.37	3.2	141	5839	1 220	0.92	0.19
0.8	3.92	393.0	1.54	13.6	9	3548	14 000	0.98	0.29
1.0	3.74	435.5	1.63	17.5	1	2872	17 400	0.97	0.37
1.2	3.54	150.0	0.53	5.0	89	169	37	0.92	0.28
1.5	3.30	8.3	0.03	1.5	249	24	<1	0.78	0.22

x—Mole fraction.

表 2 通过 EDS 分析图 2a 和图 2d 上所标记的不同位置处各元素含量

Table 2 Element contents of the different spots corresponding to the spots marked in Figs. 2a and 2d according to the EDS analysis <i>x</i> /%							
Spots	Zn	Pr	Co	Cr	Er	Si	O
A	36.81	0.19	0.47	0.09	0.40		62.04
B	27.72	4.31	0.40	0.03	2.28		65.25
C	23.74	6.43	2.34	1.43	1.36		64.69
D	27.96	0.03	0.48	0.08	0.30	0.41	70.64
E	27.93	0.17	0.62	0.07	0.31	0.45	70.45
F	24.95	1.80	0.70	0.45	0.30	1.62	70.17

2.3 压敏性能分析

不同 SiO₂ 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的 *E*-*J* 曲线如图 3 所示。由 *E*-*J* 曲线得到的压敏性能参数如表 1 所示。由图 3 和表 1 可知, SiO₂ 掺杂量从 0 增加到 1.0%时,压敏电压、平均晶界电压和非线性系数

均逐渐增大,漏电流逐渐减小,当掺杂量为 1.0%时,压敏电压 *E*₂=435.5 V/mm,平均晶界电压 *V*_{gb}=1.63 V,非线性系数 *α*=17.5,均达到最大,漏电流最小,为 *I*_L=1 μA。与掺杂 TiO₂ 的 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷相比,获得了更好的压敏性能^[19]。其非线性系数高于文献[19]的最大值 *α*=15.0,漏电流低于文献[19]的最小值 *I*_L=96 μA。

随着 SiO₂ 掺杂量继续增加到 1.5%,压敏电压、平均晶界电压和非线性系数急剧减小,漏电流明显增加, ZnO 压敏陶瓷性能严重恶化。可见适量的 SiO₂ 可以降低晶粒尺寸,增加耗尽层宽度,从而提高压敏电压、平均晶界电压和非线性系数。但是当 SiO₂ 过量时, Si⁴⁺ 向晶粒中扩散,导致施主杂质缺陷增加,进而使耗尽层宽度减小和势垒高度降低,使晶界恶化^[23]。

2.4 阻抗性能分析

利用 Zview 软件对不同 SiO₂ 掺杂量下压敏陶瓷在 200 Hz~2 MHz 频率范围内阻抗特性拟合,拟合电路采用晶界电阻 *R*_{gb} 并联恒相位元件(CPE)后,再与晶粒电阻 *R*_g 串联的形式,得到如图 4 所示的

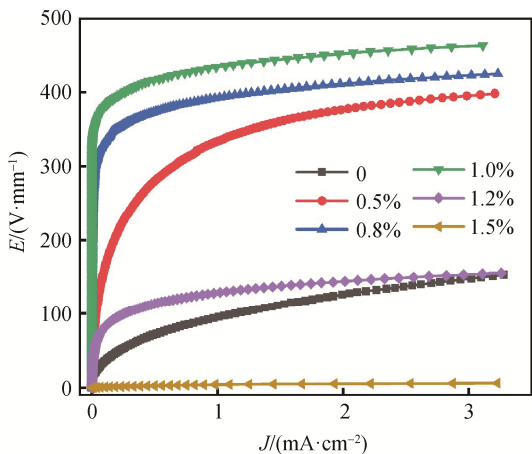


图 3 不同 SiO₂ 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷 *E*-*J* 曲线
Fig. 3 *E*-*J* characteristics of the ZnO varistors with different SiO₂ contents

Nyquist 曲线, 拟合过程中可得到压敏陶瓷的晶粒电阻 R_g 和晶界电阻 R_{gb} , 以及 CPE 指数 α_{CPE} 。

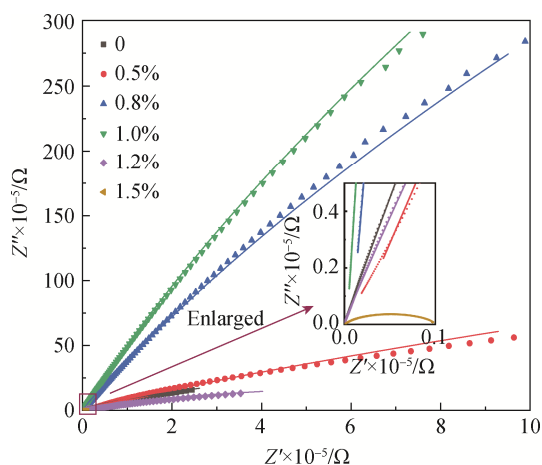


图 4 不同 SiO_2 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷在 200 Hz–2 MHz 频率范围内的 Nyquist 曲线

Fig. 4 Nyquist plots of the ZnO varistors with different SiO_2 contents in the frequency range of 200 Hz–2 MHz

整条拟合曲线在全频率范围内理论上应是 1 段与横轴有 2 个交点的弧线, 交点处即为 R_g 和 R_{gb} ^[5]。通过测量压敏陶瓷的直径和厚度, 可以计算出其晶粒电阻率 ρ_g 和晶界电阻率 ρ_{gb} , 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 晶界电阻率普遍高于晶粒电阻率, 随着 SiO_2 掺杂量从 0 增加到 1.0%, 晶界电阻率 ρ_{gb} 逐渐升高, 但是随着 SiO_2 掺杂量从 1.0% 继续增加到 1.5%, 晶界电阻率 ρ_{gb} 又急剧下降, 这样的变化规律与晶界上的击穿电压 V_{gb} 和样品的压敏场强 E_2 的变化是一致的, 都是先增大后减小。与其它 ZnO– Pr_6O_{11} 基压敏陶瓷相比, 获得了较好的阻抗性能^[6]。当 SiO_2 掺杂量为 1.0% 时, 其晶界电阻率为 17 400 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 优于文献[6]的最高值 110.6 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 从而使该体系具有更高的击穿场强 435.5 V/mm, 适合作为高电压环境下的压敏电阻器使用。

CPE 阻抗表示为

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha_{CPE}}} \quad (6)$$

其中: Q 为 CPE 参数; j 为复数单位; ω 为角频率。式(6)中 CPE 指数 α_{CPE} 取值范围在 0~1 之间, $\alpha_{CPE}=0$ 表示纯电阻电路, $\alpha_{CPE}=1$ 表示纯电容电路^[28]。 SiO_2 掺杂量为 1.0% 时 $\alpha_{CPE}=0.97$, 仅次于 SiO_2 掺杂量为 0.8% 时的数值 0.98。

2.5 电阻率–温度性能分析

半导体材料在某一温度范围内如果只有一种主要的导电机制, 其电阻率在低电场时要满足式(7)。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \quad (7)$$

其中: ϕ 为晶界势垒高度; ρ_0 为常数; k 为 Boltzmann 常数; T 为 Kelvin 温度^[29]。在预击穿区, 晶界层 2 侧 ZnO 晶粒中的电子在外加电压作用下, 由于热激活进入晶界, 热激活能即为双 Schottky 势垒高度 ϕ ^[30]。式(7)提出了 ZnO 压敏陶瓷的电阻率–温度特性规律, 因此可通过对其两边同时取自然对数的方式, 绘制如图 5 所示的 303.15~423.15 K 温度范围内的 $\ln\rho-1000/T$ 曲线, 求得斜率, 并得出势垒高度 ϕ , 结果见表 1。

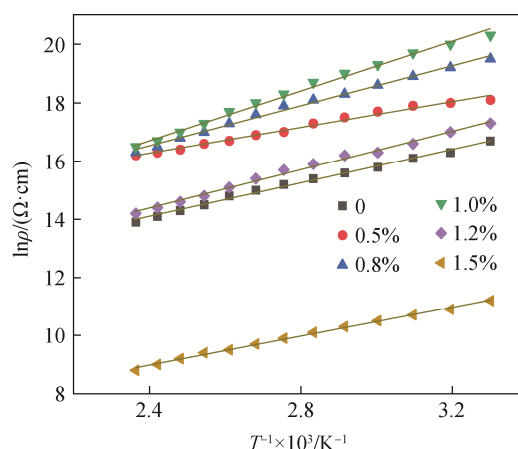


图 5 不同 SiO_2 掺杂量下 ZnO 压敏陶瓷的电阻率–温度特性
Fig. 5 Resistivity ρ as a function of temperature T for the ZnO varistors with different SiO_2 contents

由表 1 可以看出, 势垒高度 ϕ 处在 0.19~0.37 eV 之间, 当 SiO_2 掺杂量为 1.0% 时达到最大, 而该样品的非线性特性也最好, 这与文献[26]中当晶界势垒高度 ϕ 在 0.35 eV 以上, 才能明显表现出压敏特性的结论一致。

3 结论

1) 在掺杂 SiO_2 的 ZnO– Pr_6O_{11} 基压敏陶瓷的微观结构中, ZnO 晶粒为主晶相, 同时还存在 Pr_6O_{11} 相, $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相和 SiO_2 玻璃相, 生成 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 相的反应与 SiO_2 的掺杂量有关, 当 SiO_2 掺杂量为 1.0% 时, 反应最充分; 过多的 SiO_2 掺杂会使 Si^{4+} 向晶粒中扩散, 导致施主杂质缺陷增加, 进而使耗尽层宽度减小和势垒高度降低, 使晶界恶化。 SiO_2 具有抑制晶粒生长的作用, 随着 SiO_2 掺杂量增加, 晶粒尺寸逐渐减小。

2) SiO_2 掺杂量的变化对 ZnO 压敏陶瓷的压敏性能有较为明显的影响, 未掺杂 SiO_2 的 ZnO 压敏

陶瓷的击穿场强和非线性系数分别为 95.2 V/mm 和 2.3, 与之相比, 掺杂 SiO₂ 的 ZnO 压敏陶瓷压敏性有能明显改善, 当 SiO₂ 掺杂量为 1.0% 时性能最佳, 击穿场强和非线性系数分别为 435.5 V/mm 和 17.5, 能够在电路中起到较好的过压保护作用。

参考文献:

- [1] GUPTA T K. Application of zinc oxide varistors[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 1817–1840.
- [2] CLARKE D R. Varistor ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 485–502.
- [3] MENG P F, LYU S, HU J, et al. Indium tailors the leakage current and voltage gradient of multiple dopant-based ZnO varistors[J]. Ceram Int, 2017, 43(5): 4127–4130.
- [4] 王振林, 李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 6–8.
- [5] BAI H R, LI M M, XU Z J, et al. Influence of SiO₂ on electrical properties of the highly nonlinear ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ varistors[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37: 3965–3971.
- [6] CAO W B, XIE X, WANG Y Q, et al. Effect of Pr₆O₁₁ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO varistors[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24777–24783.
- [7] 刘建科, 徐亚宁, 曹文斌, 等. La₂O₃ 掺杂对 Zn-Pr 基压敏陶瓷电学特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 337–342.
LIU Jianke, XU Yaning, CAO Wenbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 337–342.
- [8] PARK J H, NAHM C W. Sintering effect on electrical properties and aging behavior of quaternary ZnO-V₂O₅-Mn₃O₄-Nb₂O₅ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2015, 26: 168–175.
- [9] LEE Y S, TSENG T Y. Phase identification and electrical properties in ZnO-glass varistors[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(6): 1636–1640.
- [10] NAHM C W. Sintering effect on electrical properties and pulse aging behavior of (V₂O₅-Mn₃O₄-Er₂O₃)-doped zinc oxide varistor ceramics [J]. J Rare Earth, 2014, 32(1): 29–36.
- [11] TSAI J K, WU T B. Microstructure and nonohmic properties of binary ZnO-V₂O₅ ceramics sintered at 900 °C[J]. Mater Lett, 1996, 26(3): 199–203.
- [12] NAHM C W. Improvement of electrical properties of V₂O₅ modified ZnO ceramics by Mn-doping for varistor applications[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2008, 19: 1023–1029.
- [13] ROY T K, BHATTACHARYA T K, THAKUR S K. Role of sintering temperature on microstructure and nonlinear electrical properties of 0.1 mol% Nb₂O₅ added ZnO-V₂O₅ varistor ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2019, 30: 5640–5651.
- [14] NAHM C W. Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistors[J]. Mater Lett, 2004, 58(6): 849–852.
- [15] NAHM C W. Effect of sintering time on varistor properties of Dy₂O₃-doped ZnO-Pr₆O₁₁-based ceramics[J]. Mater Lett, 2004, 58(26): 3297–3300.
- [16] NAHM C W. Electrical properties and stability of Tb-doped zinc oxide-based nonlinear resistors[J]. Solid State Commun, 2007, 141(12): 685–690.
- [17] NAHM C W. Microstructure, electrical properties, and dc aging characteristics of Tb₄O₇-doped ZnO-based varistors[J]. J Mater Sci, 2008, 43(8): 2857–2864.
- [18] NAHM C W. Nonlinear behavior of Tb₄O₇-modified ZnO-Pr₆O₁₁-based ceramics with high breakdown field[J]. J Rare Earth, 2013, 31(3): 276–280.
- [19] FENG H, PENG Z, FU X, et al. Effect of TiO₂ doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics[J]. J Alloy Compd, 2010, 497(1–2): 304–307.
- [20] 赵江涛. 高压氧化锌压敏陶瓷的制备及性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
ZHAO Jiangtao. Preparation and Properties of High Pressure Zinc Oxide Varistor Ceramics (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2019.
- [21] 陈洪存, 陈玲, 肖鸣山. SiO₂ 对 ZnO 压敏电阻器性能的影响[J]. 电子元件与材料, 1994, 13(4): 36–39.
CHEN Hongcun, CHEN Ling, XIAO Mingshan. Electron Compon Mater (in Chinese), 1994, 13(4): 36–39.
- [22] WU Z H, FANG J H, XU D, et al. Effect of SiO₂ addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors[J]. Int J Min Met Mater, 2010, 17(1): 86–91.
- [23] 王博闻, 方针, 付志瑶, 胡建平, 彭永晶. 不同 SiO₂ 含量对氧化锌电阻片通流性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(Z2): 52–56.
WANG Bowen, FANG Zhen, FU Zhiyao, et al. Mater Rep (in Chinese), 2020, 34(Z2): 52–56.
- [24] 陈永佳, 刘建科. SiO₂ 掺杂浓度对 ZnO 压敏陶瓷结构与性能的影响. 材料导报, 2019, 33(Z1): 161–164.
CHEN Yongjia, LIU Jianke. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(Z1): 161–164.
- [25] 刘建科, 宋帆, 张瑞婷, 等. SiO₂ 掺杂对 ZnO-Pr₆O₁₁ 基压敏陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 1712–1716.
LIU Jianke, SONG Fan, ZHANG Ruiting, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 1712–1716.
- [26] MANTAS P Q, BAPTISTA J L. The barrier height formation in ZnO varistors[J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 15(7): 605–615.
- [27] CHENG C, HE J, HU J. Observation of the charged defect migration that causes the degradation of double-Schottky barriers using a nondestructive quantitative profiling technique[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(13): 106802–410.
- [28] PEDRO C T. Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity[J]. Electrochimica Acta, 2017, 225: 592–604.
- [29] KIM Y H, KAWAMURA H, NAWATA M. The effect of Cr₂O₃ additive on the electrical properties of ZnO varistor[J]. J Mater Sci, 1997, 32 (6): 1665–1670.
- [30] 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.