

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202012031



掺杂预合成添加剂对氧化锌 压敏电阻性能影响

陶马冠宇¹, 尹玉¹, 陈鑫¹, 刘凌云¹, 常雨芳¹, 柳建军²

(1. 湖北工业大学 太阳能高效利用湖北省协同创新中心, 湖北 武汉 430068;

2. 襄阳市三三电气有限公司, 湖北 枣阳 441200)

摘要: 为了提高氧化锌(ZnO)压敏电阻的电学性能,采用常规烧结并在 ZnO 压敏电阻中掺杂预先合成的 BiSbO₄ 和 Zn₂SiO₄,研究不同掺杂比例对 ZnO 压敏电阻的微观结构、电学性能、通流能力的影响.结果表明: ZnO 压敏电阻在掺杂 BiSbO₄ 和 Zn₂SiO₄ 后,能够有效抑制 ZnO 晶粒变大,晶体结构变得致密均匀,致密性有所提高,有效提高压敏特性和通流能力. BiSbO₄ 和 Zn₂SiO₄ 掺杂比例为 3:1 的样品综合性能比较优异,样品的致密度为 5.58 g·cm⁻³,压敏电位梯度达到 425 V·mm⁻¹,非线性系数为 70,漏电流为 1.2×10⁻⁷ A·cm⁻²,能量耐受能力达到 334.21 J·cm⁻³,残压比为 2.5.

关键词: 氧化锌压敏电阻; 预合成添加剂; BiSbO₄ 掺杂; Zn₂SiO₄ 掺杂; 电学性能; 常规烧结

中图分类号: TN 304.21

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2022)02-0216-06

Effect of Doped Pre-Synthesized Additives on Performance of ZnO Varistor

TAO Maguanyu¹, YIN Yu¹, CHEN Xin¹,
LIU Lingyun¹, CHANG Yufang¹, LIU Jianjun²

(1. Solar Energy Efficient Use of Hubei Province Collaborative Innovation Center,

Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Xiangyang Sansan Electric Company Limited, Zaoyang 441200, China)

Abstract: In order to improve the electrical properties of ZnO Varistors, the pre-synthesized BiSbO₄ and Zn₂SiO₄ were prepared and doped in the ZnO varistor by conventional sintering. The effect of the different doping ratios on the microstructure, electrical properties and surge absorption capability of ZnO varistors were studied. It is shown that after ZnO varistor is doped with BiSbO₄ and Zn₂SiO₄, we can effectively prevent the ZnO crystal grains from becoming larger, and the crystal structure becomes dense and uniform, and the density is improved, which effectively improves the pressure-sensitive characteristic and surge current capability. The overall performance of the sample with the doping ratio of BiSbO₄ and Zn₂SiO₄ of 3:1 is relatively excellent. The density of the sample is 5.58 g·cm⁻³, the varistor potential gradient reaches 425 V·mm⁻¹, nonlinear coefficient is 70, the leakage current is 1.2×10⁻⁷ A·cm⁻², the energy capacity reaches 334.21 J·cm⁻³, and the residual voltage ratio is 2.5.

收稿日期: 2020-12-16

通信作者: 刘凌云(1970-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事人工电磁介质、非线性绝缘材料和超衍射光刻技术的研究. E-mail: liu_lingyun33@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61903129)

Keywords: zinc oxide varistor; pre-synthetic additives; BiSbO_4 doping; Zn_2SiO_4 doping; electrical performance; conventional sintering

自 20 世纪 70 年代发现氧化锌压敏电阻以来^[1-2], 因其拥有独特的伏安特性和优良的通流能力, 被广泛地应用在高压避雷器和抗涌流保护装置中^[3-5]. 氧化锌压敏电阻是一种多组分构成的金属氧化物陶瓷材料, 其主要成分是 ZnO , 添加剂主要有 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 等成分并在高温中烧结而成^[6]. 其中, ZnO 压敏电阻的配方是影响其性能的最主要因素.

ZnO 在压敏电阻中起到骨架的作用, 是压敏电阻的主要成分. Bi_2O_3 是 ZnO 压敏电阻非线性特性的主要原因, 但 Bi_2O_3 熔点相比 ZnO 的熔点要低得多, 在高温中容易挥发, 从而在样本表面留下大量空隙, 对 ZnO 压敏电阻的电性能产生不利影响^[7]. Sb_2O_3 是构成尖晶石相的主要成分, 该相主要存在于晶格边界处, 可以抑制 ZnO 晶粒的生长, 增加压敏电压, 但其熔点更低. 因此, 有学者针对 Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 的挥发问题展开了研究, 把配方中的某两种物质进行预复合, 从而能更直接参与反应和避免高温挥发. 翁俊梅等^[8]采用 Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 预复合生成了 BiSbO_4 , 探究不同比例的 Bi_2O_3 与 Sb_2O_3 预复合对 ZnO 压敏电阻性能的影响. 刘文进等^[9]将等物质的量的 Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 预合成, 研究了不同烧结温度对 ZnO 压敏电阻电学性能的影响, 发现预合成后的样品的致密度和电学性能均有了较大的提高. 也有学者研究了掺杂预合成其他添加剂对氧化锌压敏电阻性能的影响. 黄国贤等^[10]用预先合成的 Zn_2SiO_4 替代原电阻配方中等量的 SiO_2 , 发现当 Zn_2SiO_4 的摩尔分数为 0.75% 时, 样品的电学性能得到了显著提高.

目前的研究都是掺杂单一预合成添加剂对 ZnO 在压敏电阻电性能的影响. 本文采用掺杂两种预复合添加剂制造工艺, 即预先合成 Zn_2SiO_4 和 BiSbO_4 , 研究不同比例 Zn_2SiO_4 和 BiSbO_4 对 ZnO 压敏电阻致密度、压敏性能和通流能力的影响.

1 实验部分

1.1 材料配方

实验原料均为分析纯, 样品采用马弗炉常规烧结, 配方(摩尔分数)为 $(95-A)\% \text{ZnO}$, $X\% \text{BiSbO}_4$, $Y\% \text{Zn}_2\text{SiO}_4$, $0.5\% \text{Co}_3\text{O}_4$, $0.5\% \text{MnO}_2$ 和 $0.5\% \text{Cr}_2\text{O}_3$. 其中, $A=3.5 \cdot 2Y/(X+Y)$, 用以维持 Zn 物质的量平衡. 用 BiSbO_4 替代原配方中 Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 ; Zn_2SiO_4 替代 SiO_2 . X 与 Y 比值取 8:1, 6:1, 3:1, 1:1 共 4 组, 烧制出来的每组样品分别标记为 BZ-1, BZ-2, BZ-3, BZ-4.

1.2 制备工艺

首先, 制备 BiSbO_4 . 将 Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 照 1:1 的摩尔比例准确称重, 球磨 12 h 后烘干, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h, 自然冷却至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火处理 2 h, 编号 B-1^[7]. 其次, 制备 Zn_2SiO_4 . 将 SiO_2 与 ZnO 按照摩尔比 1:2 称量, 球磨 12 h, 待混合均匀后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h, 自然冷却至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 4 h, 编号 Z-1^[8]. 按上述配方比例称量实验原料, 将添加剂和氧化锌粉体装入放有玛瑙球的球磨罐中, 加入去离子水, 料:球:水质量比为 1:2:1; 然后, 加入 4 g 分散剂溶液(纯分散剂与去离子水的质量比为 1:5), 分散剂为聚丙烯酸铵阴离子型表面活性剂. 采用行星式球磨机球磨 12 h 后烘干, 加入质量分数为 10% 的 PVA 溶液后手工造粒并过 80 目筛得到粉料.

1.3 分析方法

采用液压机, 在 30 MPa 压力下将粉料压制成圆片状生坯; 然后, 将压制好的生坯放入马弗炉中在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下排胶, 经过多段升温至 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 后烧结 4 h, 降温冷却; 最后, 采用细砂纸打磨样品表面使其平整, 放入超声清洗机中清洗, 干燥. 采用 SP-530 型磁控溅射仪使样品表面镀银, 焊上电极后备用. 每组做 10 个样品, 测试相关的电学性能, 最终以测试样品的数据平均值作为最终分析数据.

采用 Empyrea 锐影型 X 射线衍射仪分析样品 B-1, Z-1, BZ-1, BZ-2, BZ-3 和 BZ-4 的物质组成; 采用 SU8010 型扫描电子显微镜观察样品 BZ-1, BZ-2, BZ-3 和 BZ-4 的形貌特征; 采用阿基米德排水法测量样品的密度; 采用普赛斯 S100 型数字源表测算样品的压敏特性, 主要是测算压敏电压、漏电流和非线性系数; 采用采用 BS1005 型 8/20 μs 冲击电流发生器在 5 kA 下测试计算残压比; 采用 XRFB-8000 型 2

ms 方波冲击电流发生器来测试样品的能量吸收能力,从而确定样品的通流能力.

压敏电位($E_{1\text{ mA}}$)的计算式为

$$E_{1\text{ mA}} = U_{1\text{ mA}}/L. \quad (1)$$

式(1)中: L 为样品压敏电阻厚度; $U_{1\text{ mA}}$ 为样品在 1 mA 下的压敏电压.漏电流 I_L 是压敏电阻样品两端加载 $0.75U_{1\text{ mA}}$ 时通过的电流值.非线性系数 α 计算式为

$$\alpha = \lg(I_2/I_1)/\lg(V_2/V_1). \quad (2)$$

式(2)中: I_1 设置为 1 mA; $I_2=10I_1$; V_2, V_1 分别为对应电流 I_2, I_1 时的电压.残压比是残压与流过 1 mA 电流时压敏电阻两端电压的比值^[11].残压比数值越小,越接近于 1,则 ZnO 压敏电阻的保护水平越高.样品的能量吸收能力取决于冲击破坏能量的大小,从而确定通流能力的大小.冲击破坏能量越大,样品的能量吸收能力越强,对应的通流能力越优.

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

样品 B-1 和 Z-1 的 XRD 谱,如图 1,2 所示.由图 1 可知:B-1 样品为单一的 BiSbO_4 相,衍射峰与 BiSbO_4 (JCPDS 卡片号为 48-0469)相吻合,无其他物质生成.由图 2 可知:Z-1 样品为单一的 Zn_2SiO_4 相,衍射峰与 Zn_2SiO_4 (JCPDS 卡片号为 37-1485)相吻合,无其他物质生成.相应的化学反应式为

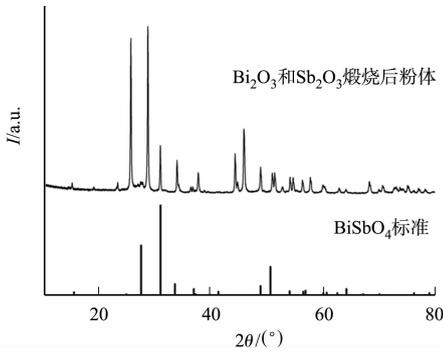


图 1 样品 B-1 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of sample of B-1

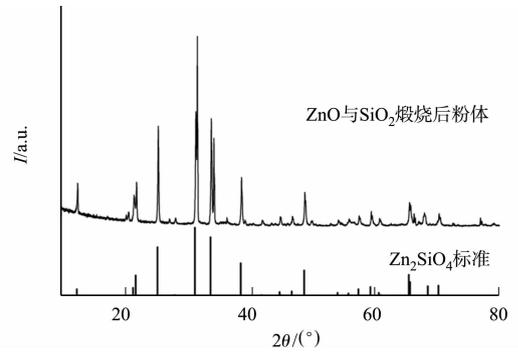


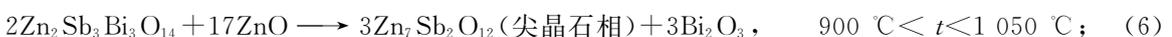
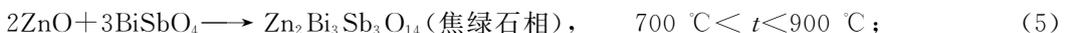
图 2 样品 Z-1 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of sample of Z-1

样品 BZ-1, BZ-2, BZ-3 和 BZ-4 的 XRD 谱,如图 3 所示.从图 3 可知:4 种样本均含有 ZnO 和富 Bi 相,证明 4 种配方均生成了目标产物.在样本 BZ-1 和 BZ-2 中,由于配方中 BiSbO_4 的含量较高,产物中有 BiSbO_4 剩余;在样本 BZ-4 中,配方中 Zn_2SiO_4 含量较高,产物中部分 Zn_2SiO_4 被检测到.

2.2 微观结构

样品 BZ-1, BZ-2, BZ-3, BZ-4 的自然面形貌特征,如图 4 所示.从图 4 可知:所有样品中的 ZnO 晶粒外观均匀致密,表面均没有出现大量气孔,同时 ZnO 晶粒的尺寸呈现逐渐变小的趋势.这是由于 $\text{BiSbO}_4, \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 两种添加剂共同作用所致,其作用机理^[12]为



由化学反应式(5)和(6)可知: BiSbO_4 在 ZnO 中的反应分为两个阶段.一方面能够直接参与第一

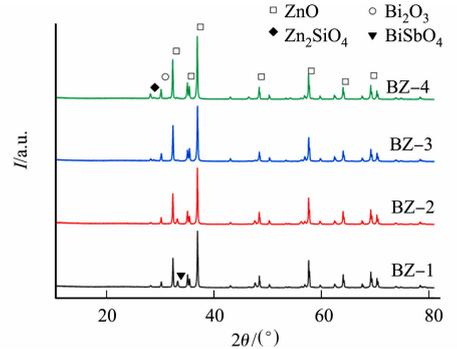


图 3 样品 BZ-1~BZ-4 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of samples BZ-1 to BZ-4

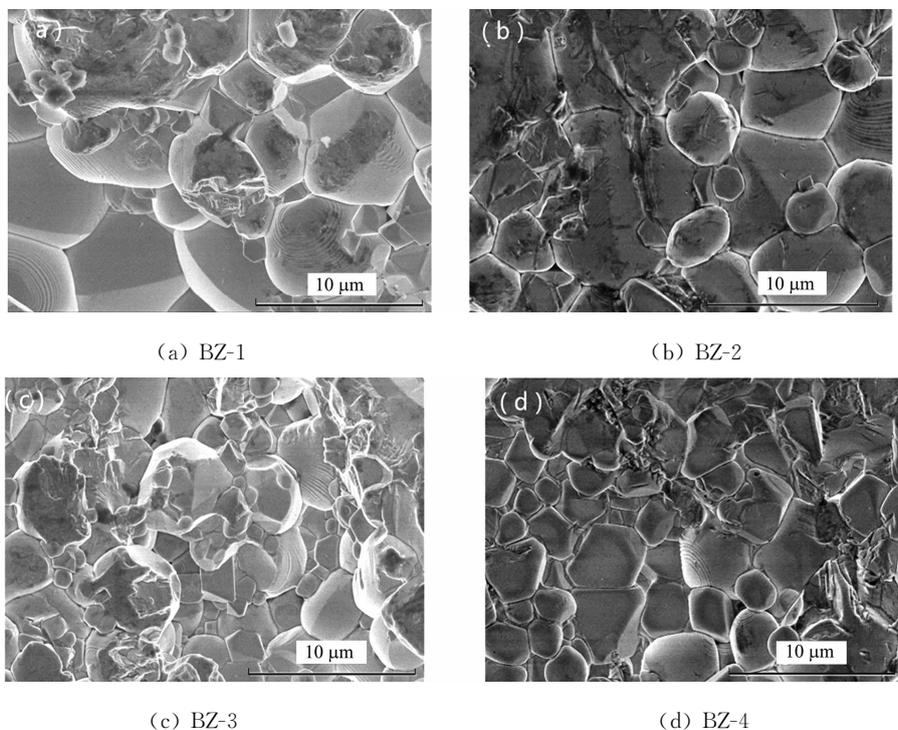


图 4 BZ-1~BZ-4 的样品 SEM 图片

Fig. 4 SEM photographs of samples of BZ-1 to BZ-4

阶段生成焦绿石相的反应, 更容易产生尖晶石相, 从而抑制晶粒长大. 另一方面, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO 共同作用在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 生成焦绿石相; 随后温度继续升高, 焦绿石相分解重新释放 Bi_2O_3 , 促使富 Bi 液相生成, 同时生成新的物质 ZnSb 尖晶石相; 富 Bi 液相和尖晶石相相对于 ZnO 压敏电阻的电性能影响很大^[13]. 直接添加预合成生成的 BiSbO_4 能够推迟富 Bi 液相出现的时间, 从而能抑制晶粒变大, 减少低熔点挥发, 提高压敏电阻的电学性能.

由化学反应式(7)可知: Zn_2SiO_4 在烧结过程中可以产生 SiO_2 的玻璃相, 因此作用和掺杂 SiO_2 作用类似^[14]. SiO_2 能够与化学反应式(6)中生成的 Bi_2O_3 , ZnO 等生成液相物质. 该物质与富 Bi 液相作用相同, 能够浸润 ZnO 晶粒, 有利于 ZnO 晶粒生长致密均匀; 同时, 生成 Zn_2SiO_4 的反应自由能较高, Si^{4+} 离子易被 Sb^{3+} , Cr^{3+} 等离子占据晶格位置, 从而更加容易生成玻璃相, 起到促进烧结的作用^[15]. 此外, Zn_2SiO_4 本身在烧结中能够析晶在 ZnO 晶粒之间, 作用和尖晶石相相同, 从而抑制 ZnO 晶粒长大.

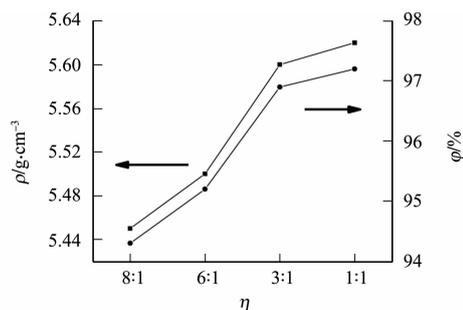
实验中, BZ-1~BZ-4 的样品中的 Zn_2SiO_4 含量逐渐升高, BiSbO_4 的含量逐渐降低. Zn_2SiO_4 在烧结中能够产生 SiO_2 的玻璃相, 浸润 ZnO 晶粒, 促进晶粒生长均匀致密. 另一方面, 由于 BiSbO_4 比例的不断降低, 液相 Bi_2O_3 的含量逐渐变少, 导致挥发程度降低, 晶粒间孔隙减少, ZnO 晶粒的尺寸变小.

2.3 致密度

不同比例掺杂 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 的 ZnO 压敏电阻的密度和相对密度(取 $5.78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 作为 ZnO 压敏电阻的理论密度), 如图 5 所示. 图 5 中: ρ , φ 分别为密度和相对密度; 掺杂比例(γ)为 8:1, 6:1, 3:1, 1:1, 分别对应样品 BZ-1~BZ-4. 从图 5 可知: ZnO 压敏电阻的密度逐渐变大, 样品 BZ-4 的致密度最高, 与 SEM 观察结果一致.

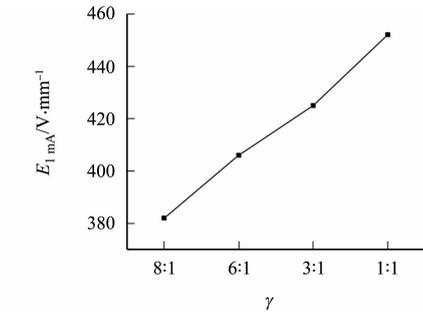
2.4 压敏性能

不同比例掺杂 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 的 ZnO 压敏电阻的压敏性能, 如图 6 所示. 图 6 中: $E_{1\text{mA}}$ 为压敏电位; α 为样品的非线性系数; 掺杂比例(γ)为 8:1, 6:1, 3:1, 1:1, 分别对应样

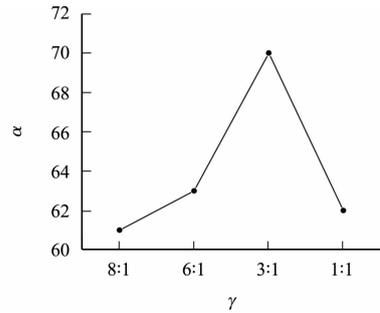
图 5 不同比例掺杂 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 的 ZnO 压敏电阻的密度和相对密度Fig. 5 Density and relative density of ZnO varistors doped with BiSbO_4 and Zn_2SiO_4 in different proportions

品 BZ-1~BZ-4. 样品 BZ-1~BZ-4 ZnO 压敏电阻的非线性电流-电压曲线(取对数形式),如图 7 所示.

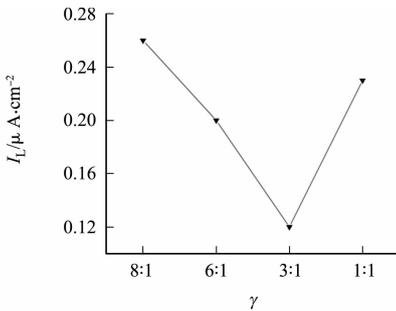
从图 6 可知:压敏电位梯度逐渐变大,最高时达到 $452 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$,非线性系数均大于 60,最大为 70,最小为 61,漏电流逐渐变小至 $0.12 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 后升高. 由式(1)可知,压敏电位 $E_{1 \text{ mA}}$ 产生以上的变化与 ZnO 压敏电阻的尺寸有关;在每个晶粒间击穿电压一定的情况下,单位长度内包含的 ZnO 晶粒越多,压敏电位就越大. 由 SEM 图像可以看到晶粒逐渐变小,因此压敏电压逐渐升高.



(a) 样品的压敏电位 $E_{1 \text{ mA}}$



(b) 样品的非线性系数 α



(c) 样品的漏电流 I_L

图 6 不同比例掺杂 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 的 ZnO 压敏电阻的压敏性能

Fig. 6 Varistor performance of ZnO varistor doped with BiSbO_4 and Zn_2SiO_4 in different proportions

在样品 BZ-1, BZ-2, BZ-3 中,由于有 BiSbO_4 的作用,更容易生成焦绿石相,分解后有利于尖晶石相生成,提高晶界势垒,抑制漏电流,同时减少 Bi_2O_3 的挥发机会,有利于压敏电阻的结构致密,减少漏电流. 此外,由于 Zn_2SiO_4 的作用直接,部分 Zn_2SiO_4 不需要反应直接析晶于晶界之间. 由双肖特基势垒模型可知,势垒高度随着表面态密度的增大而增大,析晶会造成晶界与 ZnO 晶粒失配增加^[16],导致表面态密度增大,进而提升了晶界势垒高度. 其效果比需要化学反应的 BiSbO_4 抑制漏电流更明显,所以漏电流变小.

在样品 BZ-4 中,漏电流有所升高,根据化学反应式(3)可知,这是由于 Zn_2SiO_4 添加过多,分解后产生 SiO_2 、自由电子等过多载流子,提高了施主浓度^[17]. 由双肖特基势垒模型可知,势垒高度与施主浓度成反比,因此降低了晶界间的势垒高度. 文献[14]中提到当 SiO_2 含量大于 0.6% 时,漏电流有所回升,其分析结果是可能在晶界处偏析出导电杂质产生了较多载流子,与本文样品 BZ-4 情况类似. 这种情况对 ZnO 压敏电阻压敏性能不利. 非线性系数趋势与漏电流相反,当漏电流越小时,非线性系数越大.

2.5 通流能力

ZnO 压敏电阻在 5 kA 电流冲击测试下得到的冲击特性,如表 1 所示. 表 1 中:K 为残压比; J_t 为样品的 2 ms 方波冲击破坏能量. 从表 1 可知:样品的 2 ms 方波冲击破坏能量最高值达 $334.21 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,最低值为 $319.63 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,残压比(K)处在 2.3~2.8 范围内. 样品在配方中掺杂了 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 后,由于二者在反应中均具有提高

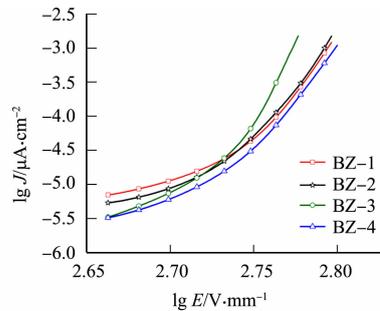


图 7 BZ-1~BZ-4 ZnO 压敏电阻的非线性电流-电压曲线

Fig. 7 Non-linear current-voltage curves of ZnO varistor of BZ-1 to BZ-4

表 1 BZ-1~BZ-4 ZnO 压敏电阻的电流冲击特性

Tab. 1 Current impulse characteristics of ZnO varistors of BZ-1 to BZ-4

试样	BZ-1	BZ-2	BZ-3	BZ-4
K	2.7	2.8	2.5	2.3
$J_t / \text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$	327.68	321.83	334.21	319.63

样品致密性的能力,ZnO压敏电阻的晶粒生长均匀致密,有效提高了通流能力,降低了残压比,具有良好的抗大电流冲击能力.

3 结束语

采用常规烧结的办法,在ZnO压敏电阻的配方中掺杂预先合成的 BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 ,研究了二者不同掺杂比例对ZnO压敏电阻的微观结构、电学性能、通流能力的影响.研究表明: BiSbO_4 和 Zn_2SiO_4 掺杂比例为3:1的样品综合性能比较优异.该样品的密度为 $5.58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,电压达到 $425\text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$,非线性系数为70,漏电流为 $1.2\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,能量耐受能力达到 $334.21\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,残压比为2.5.

参考文献:

- [1] WANG Hao, QI Siyi, ZHOU Yuanxiang, *et al.* An economical dopant for improving the comprehensive electrical properties of ZnO varistor ceramics[J]. *Materials Letters*, 2020, 279: 128471. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128471.
- [2] LI Jiaqi, YANG Shuaijun, PU Yong, *et al.* Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 123: 105529. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105529.
- [3] LIU Wenfeng, ZHANG Lei, KONG Fanyi, *et al.* Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154252. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154252.
- [4] 林煜, 姜琦斐. 铝片衬底上氧化锌纳米结构的水热合成[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2011, 32(4): 405-408. DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.2011.04.0405.
- [5] 王博闻, 方针, 付志瑶, 等. 不同 SiO_2 含量对氧化锌电阻片通流性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(增刊2): 1052-1056.
- [6] 常爱民. 氧化物电子陶瓷材料的微波处理研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2002. DOI: 10.7666/d.Y430441.
- [7] 夏雯. 高性能 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系复合陶瓷变阻器材料研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
- [8] 翁俊梅, 姜胜林, 许毓春, 等. Bi_2O_3 和 Sb_2O_3 的预复合对ZnO压敏电阻性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(10): 12-15. DOI: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2012.10.008
- [9] 刘文进, 艾建平, 苏晓瑄, 等. Bi_2O_3 与 Sb_2O_3 预合成对高性能ZnO- Bi_2O_3 基压敏陶瓷的显微结构与电性能影响[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(6): 732-736. DOI: 10.13957/j.cnki.txcb.2019.06.005.
- [10] 黄国贤, 姜胜林, 郭立, 等. 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. DOI: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2011.09.010.
- [11] 王佩艺. ZnO压敏电阻器制备过程对电性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [12] 黄国贤. 高电压梯度高通流能力氧化锌压敏电阻的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011. DOI: 10.7666/d.D230424.
- [13] 陈永佳, 刘建科. Bi_2O_3 掺杂对ZnO压敏电阻性能的影响及其机理[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(6): 973-978, 1012. DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2019.06.020.
- [14] 陈洪存, 陈玲, 肖鸣山. SiO_2 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. DOI: CNKI: SUN; DZAL. 0.1994-04-009.
- [15] 李享成, 朱伯铨, 龚荣洲. 刚玉-莫来石-锌铝尖晶石相复合材料的合成与烧结[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(1): 7-11. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.2005.01.002.
- [16] 禹争光. 氧化锌压敏电阻电输运特性及大通流器件设计研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2005. DOI: 10.7666/d.Y754722.
- [17] 张绪礼, 周国良, 谭德生, 等. 施主掺杂 BaTiO_3 陶瓷的正电子湮没研究[J]. *无机材料学报*, 1991, 6(1): 67-71.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 吴逢铁)