$ZnO-Bi_2O_3$基压敏电阻器研究进展*

徐宇兴[1,2]，谭强强[1,2]，张中太[3]

[1]中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室 北京 100190

[2]中科廊坊过程工程研究院 廊坊 065001

[3]清华大学 材料学院 北京 100084

摘 要： $ZnO-Bi_2O_3$基压敏电阻器具有优异的压敏性能，是目前研究最多的压敏电阻体系，广泛应用在电路的过压保护和浪涌电流吸收方面。从碳和各类金属氧化物掺杂、ZnO颗粒纳米化、纳米颗粒表面改性、核壳结构设计、水基流延、等离子体和微波烧结工艺等方面对$ZnO-Bi_2O_3$基压敏电阻器近年来的研究进展进行了详细综述，并分析了其发展趋势。

关键词： $ZnO-Bi_2O_3$，压敏电阻器，研究进展

Research Progress of $ZnO-Bi_2O_3$ Based Varistors

Abstract: $ZnO-Bi_2O_3$ based varistors have excellent varistor performance, and are the most studied varistor system at present, which are widely used in over-voltage protection and surge current absorption of circuits. The research progress of $ZnO-Bi_2O_3$ based varistors in recent years was reviewed in detail from the doping of carbon and various metal oxides, nanocrystallization of ZnO particles, surface functionalization of nanoparticles, core-shell structure design, water-based tape casting, plasma sintering and microwave sintering process. The development trend of $ZnO-Bi_2O_3$ based varistors was analyzed.

Key words: $ZnO-Bi_2O_3$, Varistor, Research progress

1 引言

氧化锌（ZnO）晶体室温下的禁带宽度为3.37eV[1]，是一种非化学计量比化合物，其主要点缺陷是间隙Zn离子，间隙Zn离子电离后能给导带提供自由电子，所以，ZnO晶体是一种典型的n型半导体。ZnO因具有特殊的电学、光学等性能，在压电、气敏、催化、透明导电薄膜等领域具有广泛应用[2-4]。ZnO压敏电阻器是一种以ZnO为主体，掺杂多种金属氧化物改性的多晶半导体，由于ZnO压敏电阻具有非线性系数高、浪涌吸收能力强、性能稳定、制备工艺简单等诸多突出优点，被广泛应用于电力、交通、通讯、仪表、家电等各个行业作为浪涌吸收、过压保护、过电压抑制和稳电压等器件[5-10]。衡量ZnO压敏电阻性能的主要参数包括非线性系数α、压敏电压E_{1mA}和漏电流I_L等，α值越大压敏电阻对浪涌的反应速度越快，合适的E_{1mA}可以有效控制压敏电阻的阈值电压，I_L值越小则压敏电阻在工作过程中的热损耗越低。避雷器是ZnO在电力系统内外部高压防护中应用的主要产品形式，高电压梯度，大通流容量，低残压比和优异的老化性能，不仅能减小避雷器本身的体积和重量，降低被保护设备的绝缘水平和造价，而且还能为电力设备提供更加安全可靠的防护[11-15]。

以氧化锌为基体的压敏电阻中，$ZnO-Bi_2O_3$基压敏电阻是研究最早，也是目前研究最多的压敏电阻体系，已广泛应用在电力系统和电子集成电路的过压保护、雷电和浪涌电流的防护中。其中低压$ZnO-Bi_2O_3$基压敏电阻可广泛应用于汽车工业、通讯设备、铁路信号、微型电机及各种电子器件的保护，市场前景非常广阔。该体系主要是以ZnO为主，以氧化铋（Bi_2O_3）、氧化锑（Sb_2O_3）、氧化钴（Co_2O_3）、氧化锰（MnO_2）、氧化铬（Cr_2O_3）等为基本添加物，掺杂其他氧化物添加剂以便得到不同性能的压敏电阻。从微观结构上看，ZnO构成主晶相，以10-20m

*河北省先进能源材料技术创新中心（冀科平函［2015］6号）；河北省自然科学基金面上项目（E2019103218）；河北省重点研发计划项目（19214407D）

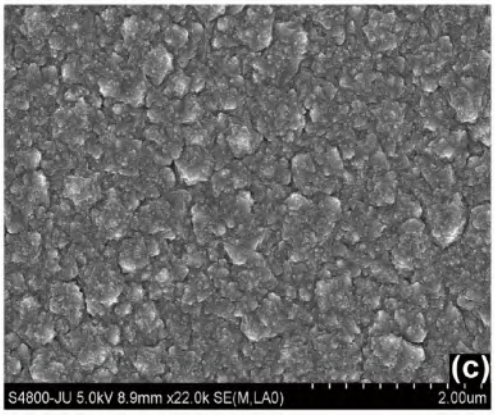
大小晶粒存在，富 Bi_2O_3 相构成晶界层，连续分布在晶粒周围，其它氧化物同时分布在晶界和晶粒中[16-18]。

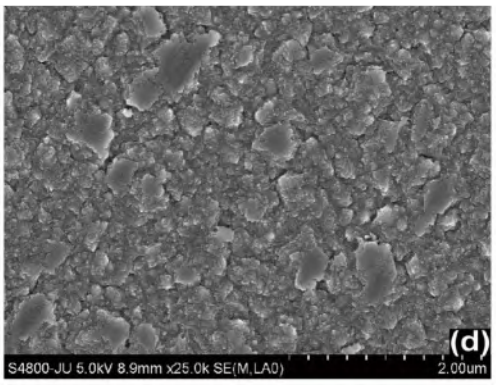
其中，Bi_2O_3 是最核心的添加剂，熔点较低，主要存在于晶界处构成绝缘晶界层，起到提高晶界势垒并提升其非线性的目的[19]，参与反应形成焦绿石（$Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$）和尖晶石相（$Zn_7Sb_2O_{12}$），阻止晶粒异型长大，在高温时形成富铋液相 Bi_2O_3（Sb，Zn），可以传递氧离子，并渗透到附近的氧化锑和氧化锌[20]；Sb_2O_3 主要以尖晶石的形式，可以减小 Bi_2O_3 的挥发，提高非线性和稳定性；Co_2O_3 和 Cr_2O_3 的加入能形成氧空位并聚集于晶界，从而提高晶界势垒高度并减小漏电流；掺杂 SiO_2 能在基体中引入玻璃相，抑制晶粒生长，有效提高电位梯度[15]。综上可知，选择合适的掺杂氧化物，合理优化配比，控制掺杂成分在主体材料中的分布，是进一步提高 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻综合性能的关键。通过添加各种金属氧化物提高 ZnO 压敏电阻器的综合电学性能，具有重要的经济和社会意义。本文从掺杂改性和制备工艺两方面对 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻器的研究进展进行了综述。

2 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻的掺杂改性

2.1 掺杂碳

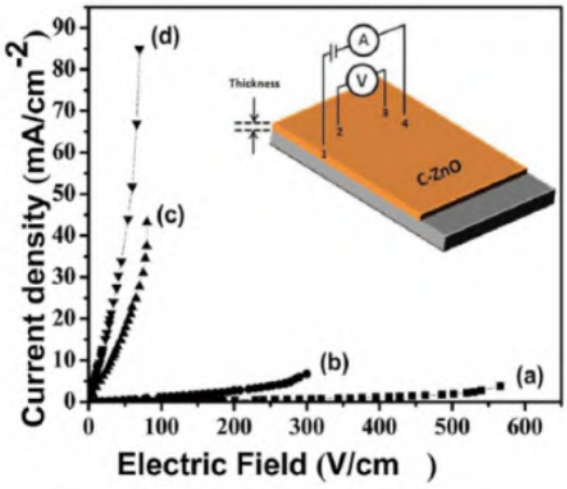
Debabrata Sarkar 等[21]采用直流溅射技术在玻璃基底上制备了掺杂碳的多晶氧化锌薄膜 $Zn_{1-x}C_xO$ 薄膜（x=0，0.04，0.06，0.08，0.10），研究了带隙和电特性的异常非线性变化，结果表明，掺杂碳后晶粒尺寸并没有显著变化（图 1），由 XRD 和 XPS 分析结果可知碳原子取代锌离子后偏析在晶界，增强了 ZnO 的非线性伏安特性，当掺杂量由 4 mol% 增加到 10 mol% 时，非线性系数 α 由 4.1 增加至 7.4，提升了 80%，压敏电压则由 375.00V/cm 下降至 1.37V/cm，降低了 99.6%（图 2）。掺碳后 ZnO 非线性伏安特性增强会对 ZnO 压敏电阻的应用带来一定启发。





（c）碳掺杂量为 4%；（d）碳掺杂量为 8%

图 1　碳掺杂 ZnO 薄膜的 FESEM 图[21]



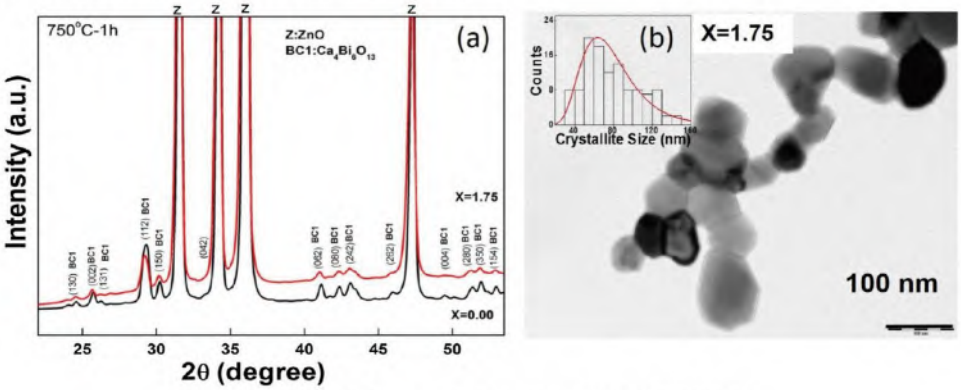
（a）4% mol%；（b）6 mol%；（c）8 mol%；（d）10 mol%

图 2　不同碳含量对应 ZnO 薄膜的电流密度和电场强度之间的关系[21]

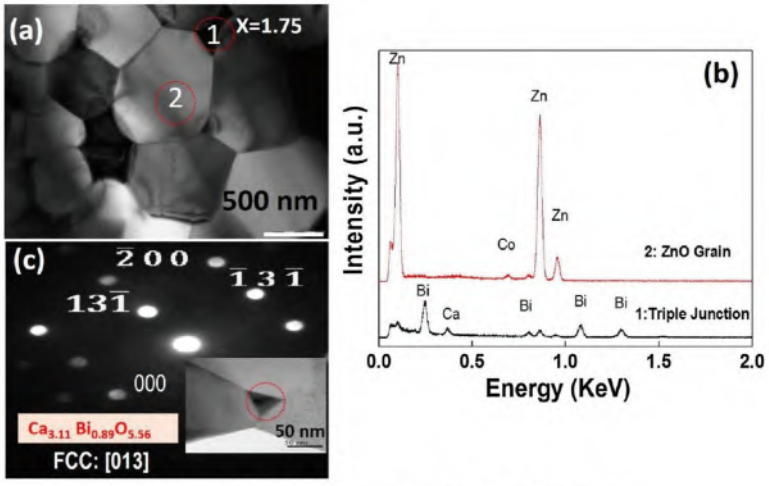
2.2 掺杂钴

近年来人们在钴掺杂 ZnO 压敏电阻方面开展了大量研究[22-31]，如，K. Hembram 等[22]提出一种新型的掺杂量较少的高性能 ZnO 压敏电阻，采用溶液燃烧合成法在 750℃制备了仅有 Bi_2O_3、CaO 和 Co_3O_4 掺杂的 ZnO 纳米粉体（XRD 谱图和 TEM 图如图 3 所示）：94wt% ZnO、5wt% Bi_2O_3、1wt% CaO、Co_3O_4 的掺杂量为 x=（0.00、0.25、1.00、1.50、1.75 和 2.50）wt%，经 1100℃烧结成高性能氧化锌压敏电阻。其中，CaO 和 Bi_2O_3 是晶粒生长抑制剂，Co_3O_4 作为施主掺杂剂，并不影响 ZnO 压敏电阻的形貌和粒度分布。图 4 是 Co_3O_4 的掺杂量为 1.75wt% 时，(a) ZnO 压敏电阻的 TEM 图、(b) ZnO 晶粒的能谱图和（c）三晶粒交界处的选区电子衍射

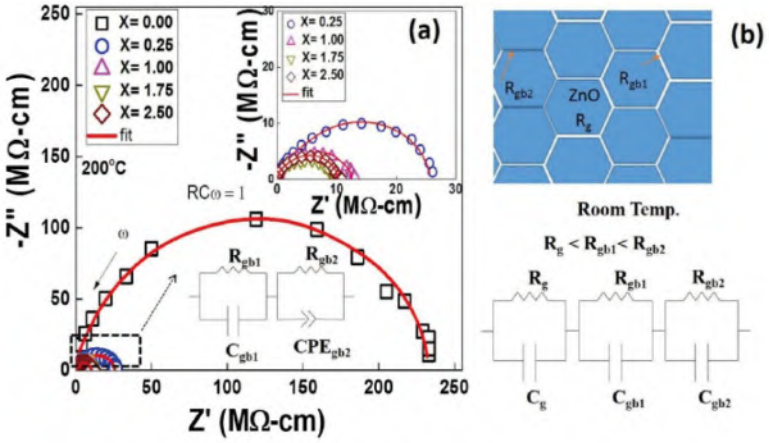
图谱，从图 4 中可以看出，ZnO 晶粒表面是 Co 掺杂的 ZnO，三晶粒交界处在轴 [013] 方向上的选区电子衍射图谱（SAED）证实了，在三晶粒交界处存在面心立方结构（FCC）的 $Ca_{0.89}Bi_{3.11}O_{5.56}$。图 5 (a) 掺杂不同浓度 Co_3O_4 烧结试样的复阻抗图、实验数据拟合用 RC 电路和 200℃下低阻数据放大图，(b) 室温下 RC 电路结构示意图和模型。由图 5 可知，当 Co_3O_4 含量增加到 1.75wt% 时，ZnO 压敏电阻的电阻率从 236MΩ · cm 减少至 8.3MΩ · cm，此后随 Co_3O_4 含量的增加而增至 9.8MΩ · cm，这是由于载流子的增加和迁移率的降低共同作用的结果 [23-24]。上述 ZnO 压敏电阻的压敏电压 E_b=27.5±5 kVcm^{-1}，非线性系数 α=72±3，漏电流密度 I_c=1.5±0.06 μAcm^{-2}。压敏电压和漏电流的改善是由于 $Ca_4Bi_6O_{13}$ 和 $Ca_{0.89}Bi_{3.11}O_{5.56}$ 的晶界相和较小的晶粒尺寸（79-88nm）引起的；非线性系数 α 的增加是由于 Co_3O_4 固溶于 ZnO 晶粒引起的，并产生如下缺陷化学反应：$Co_2O_3 \rightarrow 2Co_{Zn}^{\cdot} + 2e' + 2O_O^{\times} + 1/2O_2$；导电性随 Co_3O_4 浓度的增加而增加是由于载流子浓度的增加导致的，Co_3O_4 浓度超过 2.50wt% 时导电性的下降归因于样品迁移率的下降。所开发的上述低成本高性能 ZnO 压敏电阻在浪涌保护器件中具有广泛的商业化开发应用价值。



（a）未掺杂和掺杂 1.75wt% Co_3O_4 时 ZnO 粉末的 XRD 谱图；
（b）掺杂 1.75wt% Co_3O_4 时 ZnO 粉末的 TEM 图及其粒度分布图 [22]
图 3　750℃煅烧 1h 的样品



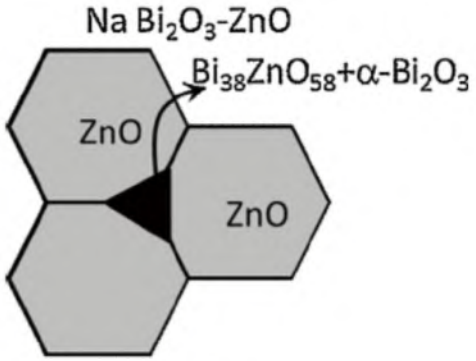
（a）ZnO 压敏电阻的 TEM 图；（b）ZnO 晶粒的能谱图；
（c）三晶粒交界处的选区电子衍射图谱 [22]
图 4　Co_3O_4 的掺杂量为 1.75wt% 的图谱



(a) 实验数据拟合用 RC 电路和 200℃下低阻数据放大图；
(b) 室温下 RC 电路结构示意图和模型 [22]
图 5 掺杂不同浓度 Co_3O_4 烧结试样的复阻抗图

2.3 掺杂 Na

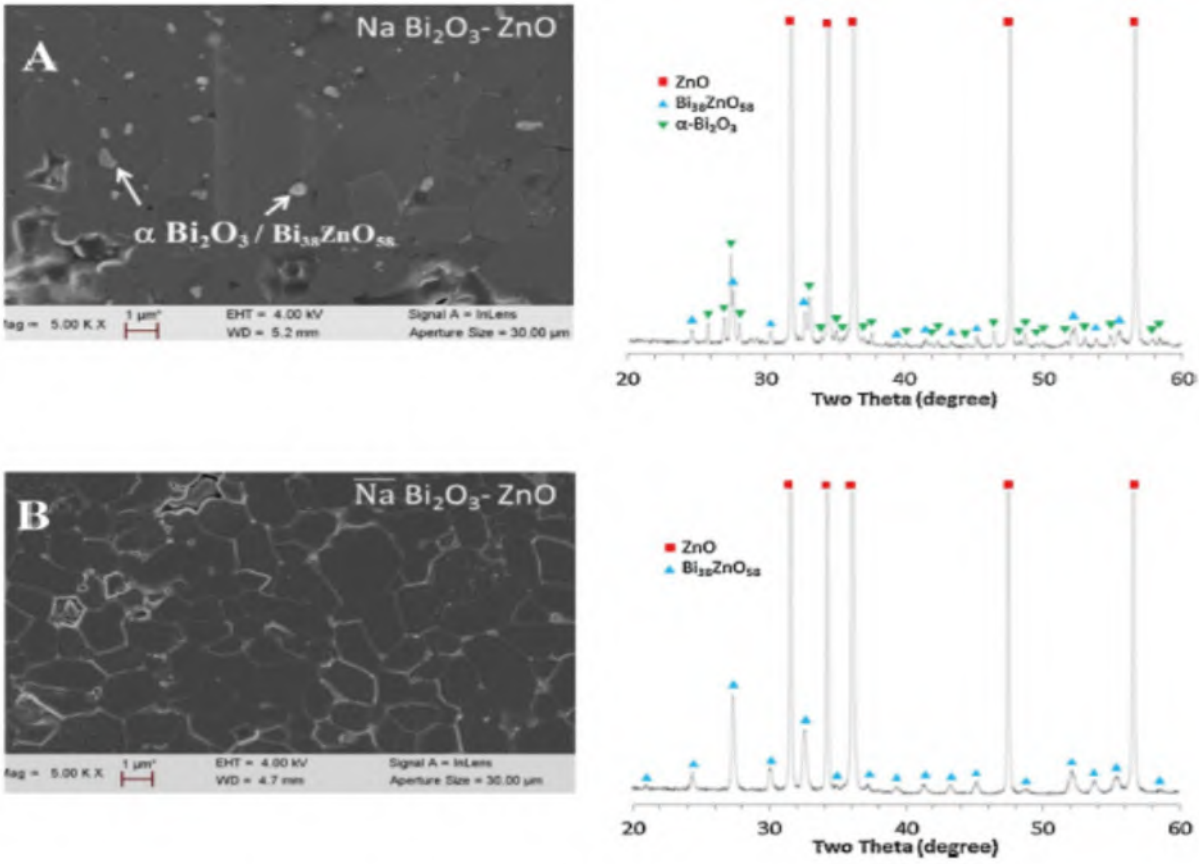
有研究表明，掺杂 Na 对 ZnO 基压敏电阻的电压敏性能和致密化等有一定的影响 [32-37]，Damien Chorona 等 [37] 研究了添加少量钠对 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻致密化的影响，结果表明，无钠压敏电阻的致密化活化能非常低 (149.2kJ/mol)，这是由于液相通过 ZnO 和 Bi_2O_3 之间的增强反应促进扩散，其示意图如图 6 (b) 所示。对于掺钠材料，计算的活化能高很多 (292.5kJ/mol)，与纯 ZnO 的活化能非常接近，而纯 ZnO 的活化能往往与晶界固态扩散有关，这说明，当加入钠时，由 Bi_2O_3 生成的液相在较低的温度下出现，该液相与氧化锌颗粒反应不理想，晶界和晶界主要保留在烧结体的三元结合处，如图 6 (a) 所示，这在很大程度上阻止以 Bi_2O_3 为基础的液相通过氧化锌晶界迁移，从而使 Bi_2O_3 对液相致密化过程的影响最小化。由图 7 (b) 可知，未掺杂钠样品的 XRD 图谱上，$Bi_{38}ZnO_{58}$ 是唯一的二级相，在观察到的微观结构上没有或只有少量的析出物，这是由于 ZnO 和 Bi_2O_3 相可能在高温阶段发生了反应，由于 ZnO 过量较多，在冷却过程中生成的物质大部分由 $Bi_{38}ZnO_{58}$ 和 ZnO 组成。由图 7 (a) 可知，加入钠后，ZnO 与 Bi_2O_3 的反应活性略有变化，Bi_2O_3 在加热过程中融化较早，致密化开始的温度较低，XRD 图谱上存在 $Bi_{38}ZnO_{58}$ 和未反应的 - Bi_2O_3，相应的 SEM 微观结构在三联点附近呈现出丰富的白色铋相，这在未加钠的样品中是观察不到的。



(a)

(b)

(a) 掺杂钠样品的晶界示意图；
(b) 未掺杂钠样品的晶界示意图 [37]
图 6 掺杂与未掺杂钠样品的晶界示意图



（a）掺杂钠和

（b）未掺杂钠样品的 SEM 图以及对应的 XRD 谱图 [37]

图 7　掺杂钠和未掺杂钠样品图谱

2.4　掺杂 Mn 和 Sn

Mn 掺杂 ZnO 后会对压敏电阻的晶粒尺寸和压敏性能产生一定影响 [38-40]，Rabab Khalid Sendi 等 [40] 以粒径为 20nm 的 ZnO 纳米颗粒为原料，采用传统的陶瓷工艺分别制备了掺杂 Mn_2O_3 和 Sn_2O_3 的 $Zn_{1-x}A_xO$ 压敏电阻 (x= 0.0，0.25，0.5，1.0，2.0，A-Mn&A-Sn)，表 1 和表 2 是掺杂 ZnO 压敏电阻的结构和电性能，图 8 是未掺杂和掺杂不同 Mn_2O_3 和 Sn_2O_3 的 ZnO 压敏电阻的 SEM 图，图 9 是掺杂不同 Sn_2O_3 和 Mn_2O_3 的 ZnO 纳米颗粒的平均晶粒尺寸。研究表明，掺杂 Mn 和 Sn 对晶粒的形状和大小有明显影响，随着 Mn 含量的增加，ZnO 压敏电阻的晶粒尺寸不断减小，随着 Sn 含量的增加，ZnO 压敏电阻的晶粒尺寸先增大后减小，而且 Sn 掺杂体系的孔隙率较高，这是由于 Sn 在晶界区偏析，阻碍了物质在晶界区的传递，从而削弱了烧结过程导致的。当 Mn 掺杂量大于 0.5mol% 时，因生成了次生相导致 XRD 谱图中开始出现杂峰，这些次生相主要分布在晶界区，会对压敏电阻的非线性特性有重要影响。当掺杂量增加到 2.0 时，掺杂锡样品的压敏电压从 415V 增加至 460V，掺杂锰样品的压敏电压从 400V 增加至 950V。与掺杂 Sn 的样品相比，掺杂 Mn 的样品压敏电阻的电特性，如压敏电压、非线性系数等更高。研究表明，这两种掺杂剂的磁矩和价态是导致其电特性差异的主要原因。

表 1 Sn 掺杂纳米 ZnO 压敏电阻的结构和电性能 [40]

Doping amount (mol %) Of Sn	Grain size (μm)	ρ (g/cm³)	V_b (V)	α	I_L (μA)	Φ_B (eV)
0.0	25.7	5.449	415	56	305	7.4
0.25	29.6	5.401	297	50	449	3.1
0.5	31.9	5.395	253	49	511	1.1
1.0	28.5	5.347	310	51	622	4.3
2.0	19.4	5.284	460	53	765	3.5

表 2 Mn 掺杂纳米 ZnO 压敏电阻的结构和电性能 [40]

Doping amount (mol %) Of Mn	Grain size (μm)	ρ (g/cm³)	V_b (V)	α	I_L (μA)	Φ_B (eV)
0.0	25.7	5.259	400	56	550	7.4
0.25	21.9	5.275	485	54	487	6.6
0.5	18.8	5.389	550	52	378	6.9
1.0	10.6	5.422	748	58	311	7.6
2.0	8.3	5.440	950	65	215	6.4

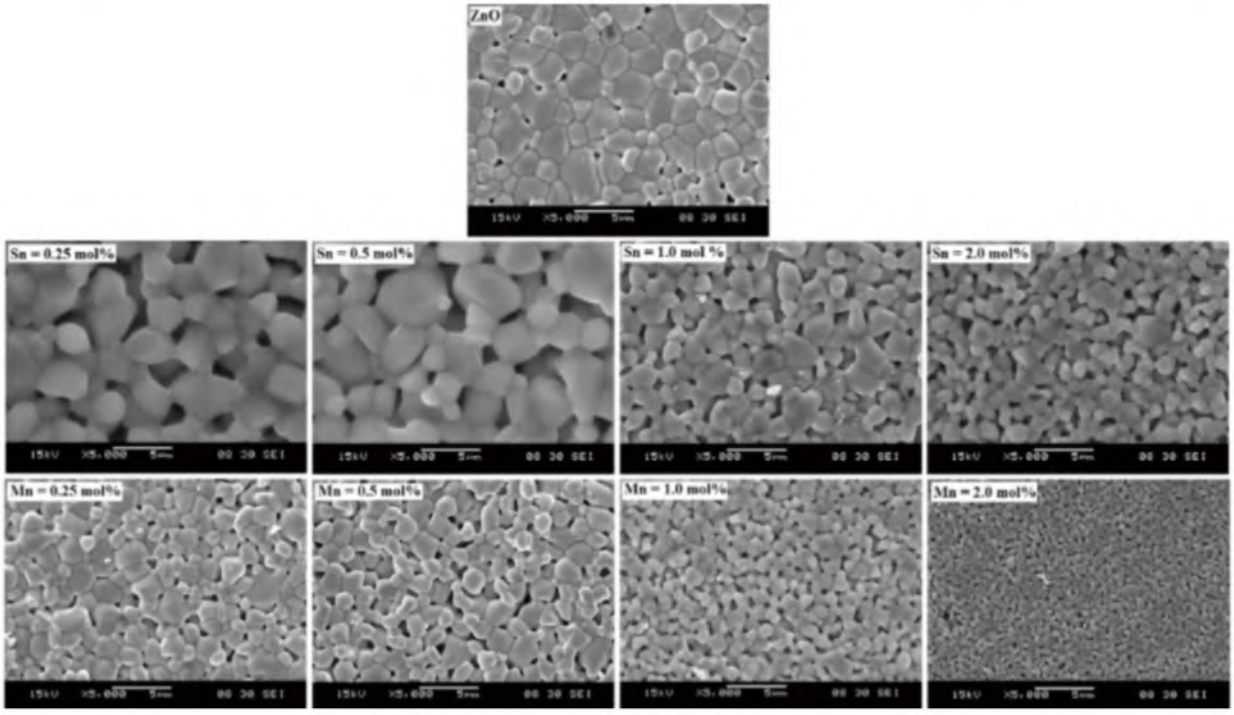


图 8 未掺杂和掺杂不同 Mn_2O_3 和 Sn_2O_3 的 ZnO 压敏电阻的 SEM 图 [40]

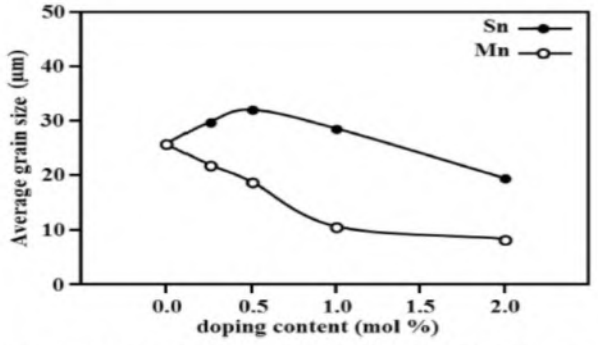
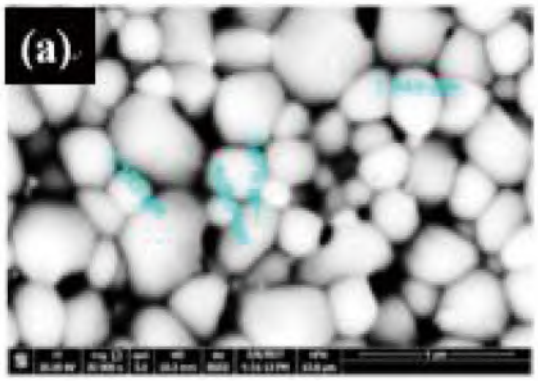


图 9 掺杂不同 Sn_2O_3 和 Mn_2O_3 的 ZnO 纳米颗粒的平均晶粒尺寸 [40]

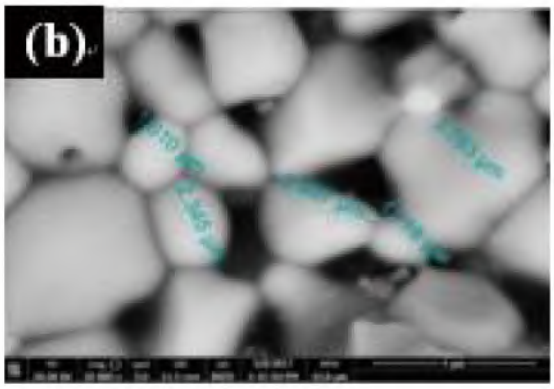
2.5 掺杂 Cr 和 Cu

掺杂 Cr 和 Cu 对 ZnO 压敏电阻微观结构和电性能会产生重要影响 [41-46]，Niti Yongvanich 等 [45] 的研究结果表明，在烧结过程中，铬的存在会影响原子扩散，随着 Cr 含量的增加，$Zn_{0.96}Bi_{0.02}Co_{0.02-x}Cr_xO_\beta$ 压敏电阻的平均晶粒尺寸显著减小，从 x=0.005 时的 6.3μm 减小到 x=0.02 时的 4.5μm，并逐渐出现次生相 $ZnCr_2O_4$、Bi_2O_3 和 Zn-Bi-O 的化合物，其中，$ZnCr_2O_4$ 分布在整个压敏陶瓷组织中，Bi_2O_3 和 Zn-Bi-O 的化合物主要存在于晶界区，可能与液相烧结机理有关。同时，晶粒尺寸越小压敏电阻的非线性越

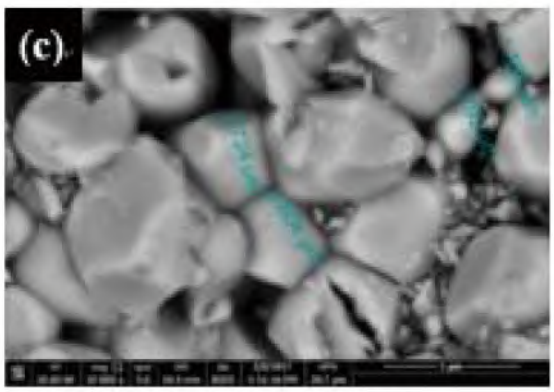
好，压敏电压越高（当 Cr 含量由 0 增加到 0.02 时，压敏电压可提高到 740V/cm）。M.M. Saadeldin 等[46] 采用固相反应法制备了掺杂 0.5 mol%、1.0mol% 和 3.0mol%CuO 的 M2、M3 和 M5 三种 ZnO 压敏电阻，其对应的 SEM 图如图 10 所示。结果表明，CuO 存在于氧化锌颗粒之间，CuO 的加入使得 ZnO 呈六角形且晶粒生长良好，ZnO 的晶粒尺寸、非线性系数随着 CuO 含量的增加而增大。



（a）0.5mol% CuO，30000



（b）1.0mol% CuO，30000



（c）3.0mol% CuO，20000[46]

图 10　ZnO 压敏电阻掺杂 CuO 后的 SEM 图

2.6 掺杂稀土氧化物

稀土氧化物对 ZnO 压敏电阻结构和电学特性的影响一直备受国内外研究者的关注[47-51]，Zainab Waleed. Ahmed 等[51] 研究了掺杂稀土氧化物 Dy_2O_3、La_2O_3 和 Y_2O_3 对 ZnO 压敏电阻压敏性能的影响规律，结果表明，非线性系数从 8.77 增加到 44.71，压敏电压从 1200V 增加到 2536V，漏电流从 48.1μA 减少到 16.3μA。但是当掺杂量较高时会导致其晶界上聚集，破坏晶界结构，降低 ZnO 压敏电阻的电性能。同时，随着 ZnO 晶粒尺寸的增大，晶粒间绝缘层厚度减少，肖特基势垒的数量和高度会降低。

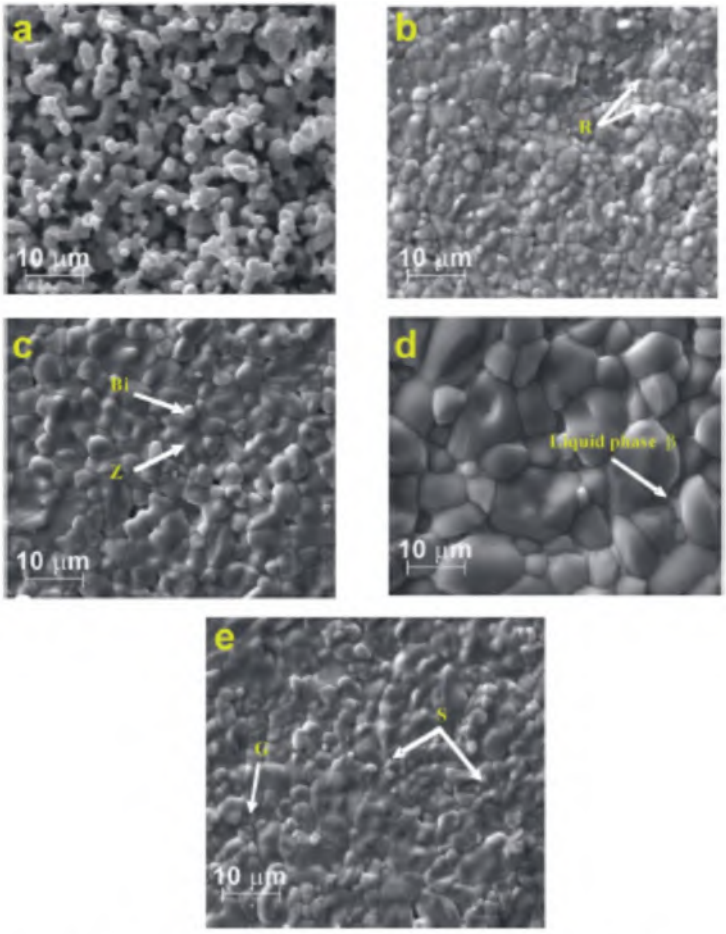
3 $ZnO-Bi_2O_3$ 基压敏电阻的制备工艺

近年来，研究者们除了采用掺杂不同氧化物的方式对 ZnO 压敏电阻的结构和电压敏性能进行调控以外，通过使用纳米化的 ZnO 颗粒[51-65]、核壳结构设计[66-71]、纳米颗粒表面改性[72-79]、水基流延[80-81]、微波烧结[82-85] 等工艺对 ZnO 压敏电阻进行了大量研究。

3.1 ZnO 颗粒纳米化

A. Boumezoued 等[64] 采用溶胶 - 凝胶法，以醋酸锌和氯化铋为原料，柠檬酸、单乙醇胺和乙二醇分别为络合剂、稳定剂和溶剂，经 130℃搅拌 2h，静置 24h 后，于 500℃煅烧 4h 成功制备了掺杂 0-7mol% 铋的 ZnO 纳米粉体（47.70nm-65.76nm）。将上述 ZnO 纳米粉压片后高温烧结得到掺杂 Bi 的 ZnO 压敏电阻，其表面形貌和结构特性分别如图 11 和表 3 所示，结果表明，压敏电阻的压敏电压（1367-1901V/cm）和非线性系数（5.56-29.18）随 Bi 含量的增加而增大，晶粒的几何形状不受铋含量的影响，掺杂 7mol%Bi 的 ZnO 压敏电阻具有最佳的电特性。晶粒尺寸对 ZnO 压敏电压的非线性有一定的影响，较小的颗粒通常产生高压敏电压。

Rabab Khalid Sendi 等[65] 以 ZnO 微粉和纳米粉体为原料，采用传统陶瓷工艺，在不同气氛下退火处理制备了 $ZnO-Bi_2O_3-Mn_2O_3$ 基氧化锌压敏电阻，研究表明，一方面，纳米氧化锌制备的压敏电阻在晶粒中具有较高的体积比表面积，因此，当压敏电阻微冷时，可以发生晶界氧化，不需要在高氧分压环境下退火处理。另一方面，压敏电阻在富氮气氛下，ZnO 晶粒尺寸明显增大，这可能是由于强还原性氮气中氧空位的产生（空位浓度随温度的增加呈指数增长）影响了晶粒生长动力学。而在富氧气氛中热处理可使晶粒尺寸恢复到原来的大小，获得更好的电性能，所观察到的能带隙由高值向低值的转变可能是由于热处理



(a) 0% Bi；(b) 1% Bi；(c) 3% Bi；(d) 5% Bi；(e) 7% Bi
Z：ZnO 晶粒，P：孔隙，S：尖晶石相，G：粒间相，R：富铋相。
图 11　纯和 Bi 掺杂 ZnO 压敏电阻经 1075℃ 烧结后的 SEM 图

表 3　未掺杂和掺杂 ZnO 压敏电阻的结构特性

Sample	phases	Average particle size (nm)	Location	Distribution %
0%	ZnO	159	Substitutional	62%
1%	Bi rich	171	Liquid phase	22%
3%	Metallic Bi	153	ZnO grain	33%
5%	Liquid phase β	–	Triple point	37%
7%	Spinel and inter granular phase	–	Grain boundaries	45%

后压缩应力向拉应力的转化所致。

3.2 核壳结构设计

(1) 超声溶液法

Tao Chen 等[69] 采用简易超声溶液法，将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.55g) 溶解在 H_2O(100mL) 中，依次加入 PEG-6000(1g) 和三乙醇胺 (2mL) 搅拌，形成澄清溶液。将该溶液在空气中超声 120min 产生白色沉淀物，经离心、洗涤、80℃烘干，获得单分散球形氧化锌微球。采用原位沉积 - 包覆法制备了核 / 壳结构的氧化锌 /Co_2O_3-Bi_2O_3 复合材料：首先，将 0.05M 的 $Bi(NO_3)_3$ 和 100 毫升 EDTA 混合形成 A 溶液，将 0.05M 的 $Co(NO_3)_3$ 溶解在 100mL 去离子水中形成 B 溶液。单分散 ZnO 微球在异丙醇中搅拌 30min，形成白色胶体悬浊液，向其中加入去离子水和氨水，在 70℃搅拌 1h (pH 为 8.5)，并向其中缓慢滴加 A 溶液，用 5% 的氨水调节溶液 pH 值为 8.5，继续在 70℃水浴 5h，然后用同样的方法缓慢滴加 0.8mL 的 B

溶液，70℃陈化 5h，最后将该粉色前驱体离心分离，在空气中经 420℃煅烧 4h 获得核壳结构的氧化锌 /Co_2O_3-Bi_2O_3 复合材料。将该复合材料制备成直径为 11mm，厚度为 1.0mm 的原片，在 1250℃烧结 2h 得到低压 ZnO 基压敏电阻，研究结果表明，所制备的压敏电阻烧结密度为 5.64g/cm^3，达到理论密度的 97.7%，压敏电压为 78.6V/mm，非线性系数约为 7.1，该方法用于制备低压氧化锌压敏电阻具有很好的应用前景。

(2) 等离子动态合成

在氧化锌中加入不同的氧化物，可以得到具有足够非线性特性的均匀陶瓷结构。因此，添加剂在 ZnO 基复合材料中的均匀分布至关重要。Alexander Sivkov 等[70-71]首先采用等离子动态合成系统（电流 ~100kA，脉冲 ~1ms）制备出具有核 - 壳结构的 ZnO-Bi_2O_3（ZnO：Bi95:5）复合材料粉末，图 12 为 ZnO-Bi_2O_3 复合材料中典型粒子的 HRTEM 图。从图中可以看出，复合材料为两种形态不同的典型颗粒，分别是类正方形和核 - 壳结构的圆形颗粒。然后在真空条件下，用放电等离子烧结技术制备 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻，烧结温度 T=800℃，压力 P=60MPa，加热速率为 100℃ /min，自然冷却。其特点是，用该方法制备的 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻，Bi_2O_3 均匀填充在平均粒径为 1.3μm 的氧化锌压敏电阻颗粒间。

图 13 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻的 I-V 特性曲线：分别用核壳结构 ZnO-Bi_2O_3（core-shell）基复合材料、工业球磨 ZnO+Bi_2O_3、等离子动态合成的 ZnO（pd）和商业 Bi_2O_3（com）制备的 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻[71]。

由图 13 的 I-V 特性曲线可知，采用核壳结构的 ZnO-Bi_2O_3 制备的压敏电阻具有更高的非线性系数。采用等离子体动态合成法制备 ZnO 基纳米颗粒并进一步制备成 ZnO 基压敏电阻后，可以获得优异的压敏性能，具有很好的应用前景。

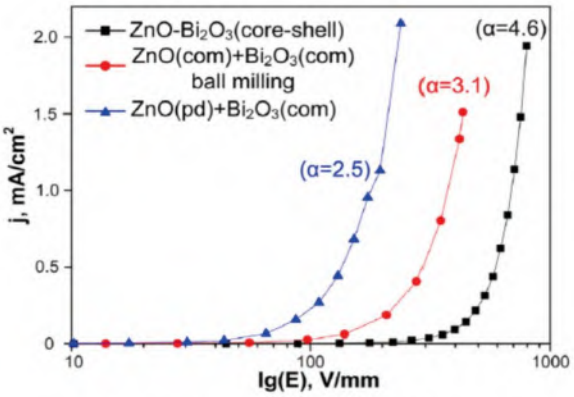


图 13　ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻的 I-V 特性曲线

3.3 纳米颗粒表面改性

纳米颗粒表面改性可以使纳米粒子均匀分布，提高其综合性能[71-79]。Xiaolei Zhao 等[78]将硅烷偶联剂用于氧化锌压敏电阻微球的表面改性，并制备成硅橡胶 /ZnO 非线性导电复合材料，该复合材料具有良好的力学和散热性能，初始模量和导热系数有了明显的提高，表现出更稳定的非线性电性能（见表 4）。S. Anas 等[79]将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂制备的改性 ZnO-Bi_2O_3 纳米粉体制成 ZnO 基压敏电阻，结果表明，CTAB 在晶粒

表 4　硅橡胶 (SR)/ZnO 复合材料的压敏电压 Eb 和非线性系数 β (ZnO-S 代表经硅烷偶联剂改性后的 ZnO 压敏微球)[78]

Samples	E_b (V/mm)	β
SR/ZnO-S-35%	2141	13.9
SR/ZnO-S-40%	1892	12.4
SR/ZnO-S-45%	1672	12.2
SR/ZnO-S-50%	1369	9.2
SR/ZnO-35%	2019	13.0
SR/ZnO-40%	1801	11.7
SR/ZnO-45%	1573	10.0
SR/ZnO-50%	1314	9.4

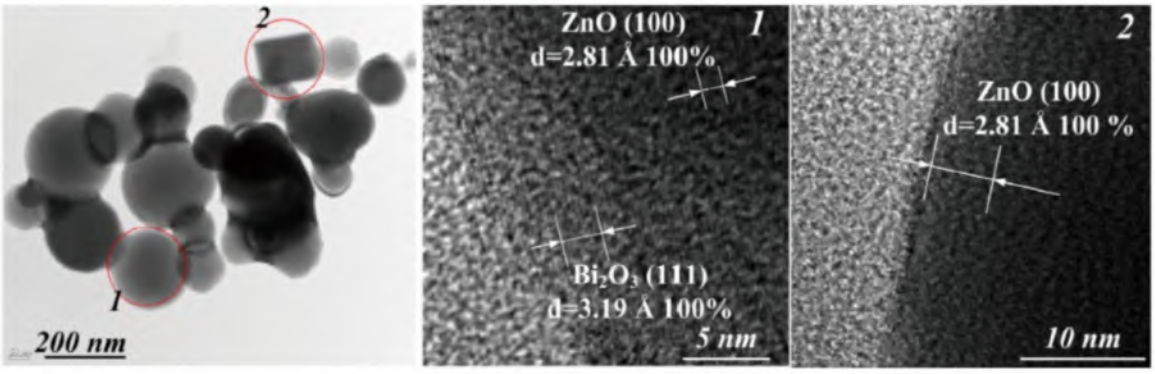


图 12　ZnO-Bi_2O_3 复合材料中典型粒子的 HRTEM 图[71]

结构和晶界性质上都有明显的优势，增强了 ZnO 压敏电阻的致密性和微观结构均匀性，获得了高的压敏电压和非线性系数。

3.4 水基流延工艺

水基流延工艺在促进 ZnO 压敏电阻小型化方面具有重要的应用[80-81]。Gririraj Manoharan 等[81]采用溶液燃烧合成法制备了 Bi_2O_3、CaO 和 Co_3O_4 掺杂的氧化锌纳米粉体，然后以去离子水为溶剂、聚甲基丙烯酸钠溶液为分散剂、聚乙烯乙二醇为增塑剂、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂、聚乙烯醇为粘结剂、聚甲基丙烯酸甲酯酸钠溶液为消泡剂，采用水基流延法制备了高性能多层压敏电阻 (MLV)。结果表明，40wt% 固体浆料制得的厚膜由于裂纹和收缩的减小，膜的粗糙度低至 38.3nm，优于其他试样 (见图 14)。在 950℃下烧结 1.5h 的 MLV，非线性系数为 18，压敏压为 291.5V，漏电流 5.11μA，与商用 MLV 相比，具有更好的性能。该研究可以使压敏电阻的尺寸小型化，采用了较少的掺杂剂和电极中较低的 Pd (15wt%) 含量，所开发的新工艺可降低 MLV 器件的成本。

3.5 微波烧结

微波处理可获得较高的加热速率，从而迅速达到保温温度，同时较高的升温速率会导致块状 ZnO 更加致密，微观结构更加精细，并进一步证实晶界扩散可能是烧结的主要机制[82-85]。Rodolfo F.K. Gunnewiek 等[85]用多模态微波炉 (磁控管的工作频率为 2.45GHz，正向功率为 2.0kW)，经两步微波烧结法 (具体参数见图 15 和表 5) 制备了平均晶粒尺寸小于 2.1μm、密度为理论值 96% 的 ZnO 基压敏陶瓷，其非线性系数高达 40，压敏电压大于 10kV/cm，漏电流小于 40μA。该方法烧结时间较短，大约 80min，具有良好的应用前景。

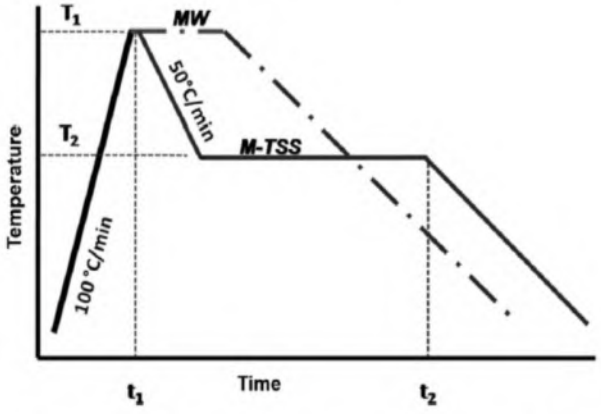
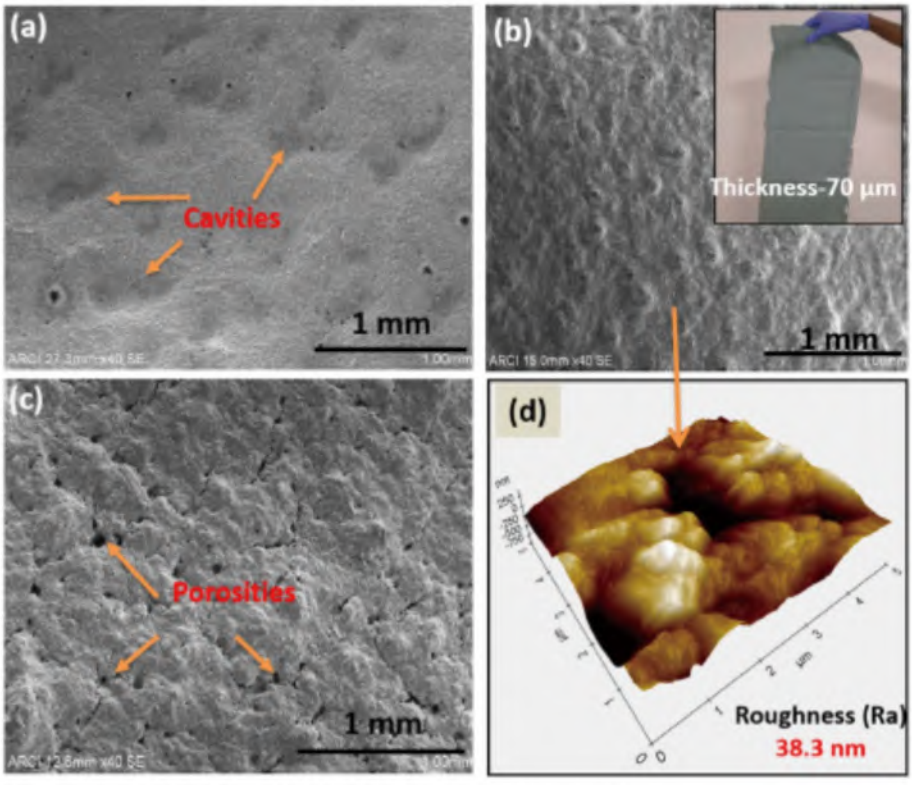


图 15 微波一步烧结 (MW) 和两步烧结 (MW-tss) 示意图[85]



(a) 30wt%；(b) 40wt%；(c) 50wt%[81]

图 14 不同浆料固含量对应 ZnO 多层膜的 SEM 图

表 5 微波烧结工艺对应的工作条件

T_1 (℃)	t_1 (min)	T_2 (℃)	t_2 (min)
1000, 1050, 1100, 1150	1	850, 900, 950	10, 30, 60

4 结束语

ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻器是研究最早、目前研究最多的 ZnO 基压敏电阻器，在电路和电子器件的浪涌电流吸收方面具有广泛的应用。采用金属氧化物或碳材料等进行掺杂改性是改进其电压敏性能的重要途径。由纳米级 ZnO、表面改性或核壳结构的 ZnO 纳米粉制成的 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻更有利于 ZnO 颗粒以及掺杂元素在电子陶瓷中的均匀分布，提高压敏电阻的均匀性和电学特性，可减少材料用量。与传统的烧结工艺相比，通过水基流延和微波烧结等工艺制备 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电器更有利于电子器件小型化和多功能化，未来可开发更多的烧结制备工艺来促进 ZnO-Bi_2O_3 基压敏电阻器的快速发展。

参考文献

1 Klingshrin. C. ZnO: material, physics and applications [J]. Chem. Phys. Chem. 2007, 8: 782 – 803

2 F. Kharchouche, D. E. C. Belkhiat, and S. Belkhiat. Non-linear coefficient of $BaTiO_3$ – doped ZnO varistor. IET Sci. Meas. Technol., 2013, 7(6): 326 – 333

3 A. S. Tonkoshkur, A. B. Glot, A. V. Ivanchenko. Percolation effects in dc degradation of ZnO varistors. J. Adv. Dielectr., 2015, 5(1): 1550008

4 何恺，吴文浩，陈步华等. Ce掺杂ZnO压敏薄膜的微观结构与电学性能研究. 功能材料，2015，18（46）：18070 – 18073

5 Hongfeng Zhao, Jun Hu, Shuiming Chen, Qingyun Xie, Jinliang He. Improving age stability and energy absorption capabilities of ZnO varistors ceramics. Ceramics International, 2016, 42: 17880 – 17883

6 G. Simonelli, E.L. Arancibia. Effects of size and surface functionalization of zinc oxide (ZnO) particles on interactions with bovine serum albumin (BSA), J. Mol. Liq., 2015, 211: 742 – 746

7 D.K. Ban, S.K. Pratihar, S. Paul. An investigation of optical properties of zinc oxide nanoparticle synthesized by starch mediated assembly and its application in photocatalytic bleaching of methyl green and rhodamine – B. Mater. Sci. Semicond. Process, 2015, 39: 691 – 701

8 Jiajun Lin, Shengtao Li, Jinqiang He, Le Zhang, Wenfeng Liu, Jianying Li. Zinc interstitial as a universal microscopic origin for the electrical degradation of ZnO – based varistors under the combined DC and temperature condition. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 3535 – 3540

9 Yuwei Huang, Kangning Wu, Zhuang Tang, Lei Xin, Lei Zhang, Jianying Li. Investigation of electrical inhomogeneity in ZnO varistor ceramics based on electronic relaxations. Ceramics International, 2019, 45: 1110 – 1114

10 Pengfei Meng, Xiao Yang, Jinbo Wu, Qingyun Xie, Jimou He, Jun Hu, Jinliang He. Stable electrical properties of ZnO varistor ceramics with multiple additives against the AC accelerated aging process. Ceramics International, 2019, 45: 11105 – 11108

11 J. He, C. Cheng, J. Hu. Electrical degradation of double – Schottky barrier in ZnO varistors. AIP Adv., 2016, 6(3): 030701

12 M. A. L. Mohammed, K. A. L. Abdullah, F. Al, and H. Omar. Studying The Optimal Performance Of The ZnO Based Varistors Using Artificial Intelligence Techniques. J. Electron Devices, 2014, 19: 1637 – 1641

13 R. K. Pandey, W. A. Stapleton, I. Sutanto. Nature and characteristics of a voltage – biased varistor and its embedded transistor. IEEE J. Electron Devices Soc., 2015, 3(3): 276 – 283

14 祝志祥，李庚，张彦龙等. MgO掺杂对ZnO压敏电阻

材料组织及性能的影响. 电瓷避雷器，2018, 4: 72－81

15 陈永佳，刘建科. SiO掺杂浓度对ZnO压敏陶瓷结构与性能的影响. 材料学报, 2019, 33(Z1): 161－164

16 S. Bernik, L. Cheng, M. Podlogar, G. Li. Low－Temperature Sintering Of ZnO－Bi2O3－Based Varistor Ceramics For Ehanced Microstructure Development And Current－Voltage Characteristics. 2018, 62(1): 8－14

17 O. Desouky. Improvement of sintering, nonlinear electrical and dielectric properties of ZnO－based varistors doped with TiO2 improvement of sintering, nonlinear electrical, and dielectric. Chin. Phys. B, 2016, 25: 2－7

18 M. Matsoka. Non－ohmic properties of zinc oxide ceramics[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1970, 10(6):736－746

19 [T.K. Gupta. Application of Zinc oxide varistors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 73(7):1817－1840

20 D. R. Clark. Varistor Ceramic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 82(3): 485－501

21 Debabrata Sarkar, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay. Carbon doped ZnO thin film: Unusual nonlinear variation in bandgap and electrical characteristic. Applied Surface Science, 2017, 418: 252 －257

22 K. Hembram, T.N. Rao, M. Ramakrishna, R.S. Srinivasa, A.R. Kulkarni. A novel economical grain boundary engineered ultra－high performance ZnO varistor with lesser dopants. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 5021－5029

23 E.D. Kim, C.H. Kim, M.H. Oh. Role and effect of Co_2O_3 additive on the upturn characteristics of ZnO varistors. J. Appl. Phys., 1985, 58: 3231－3235

24 Y.－W. Hong, Y.－J. Lee, S.－K. Kim, J.－H. Paik, J.－H. Kim. Admittance spectroscopy and electrical properties of Co3O4－doped ZnO. Electron. Mater. Lett., 2014, 10: 903－906

25 Y. Beynet, A. Izoulet, S. Guillemet－Fritsch, G. Chevallier, V. Bley, T. Pérel, et al. ZnO－based varistors prepared by spark plasma sintering, J. Eur. Ceram. Soc., 2015, 35: 1199－1208

26 O.G. Gromov, Y.A. Savel' Ev, E.L. Tikhomirova, A.N. Danilin, V.V. Kolobov, E.P. Lokshin, et al., Preparation of high－voltage ZnO varistor ceramics, Inorg. Mater. 2015, 51: 516－519

27 M. Vuković, G. Branković, Z. Marinković Stanojević, D. Poleti, Z. Branković, Ultrahigh breakdown field varistors prepared from individually synthesized nanoprecursors,J. Eur. Ceram. Soc., 2015, 35: 1807－1814

28 Hairui Bai, Yan Sun, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Jigong Hao, Huaiyong Li, Chong Chen, Chengchao Hu, Guorong Li. Influence of Bi－Co－O synthetic multi－phase on electrical properties of the $ZnO－Bi_2O_3－MnO_2－SiO_2$ varistors. Materials Letters, 2017, 209: 115－117

29 Geoffroy Gadacz, SophieBeaudet－Savignat, LaurenceLonguet, Jean－Louis Longuet. Influence ofthepreparationprocessontheelectric alproperties of high－field co－doped zinc oxide varistors. Ceramics International, 2013, 39: 8869－8875

30 Choon－W. Nahm . Non－ohmic effect and pulse aging behavior of V－Mn－Co－Bi－Dy co－doped ZnO semiconducting varistors with sintering processing. Materials Sciencein Semiconductor Processing, 2014, 26: 455－459

31 Wangcheng Long, Jun Hu, Jun Liu, Jinliang He.Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al－doped ZnO varistors. Materials Letters, 2010, 64: 1081－1084

32 M. Peiteado , Y. Iglesias, A.C. Caballero.Sodium impurities in $ZnO－Bi_2O_3－Sb_2O_3$ based varistors. Ceramics International, 2011, 37: 819－824

33 [Jinlou Shen, Shenglin Jiang, Yuchun Xu, Mingyu Li, Shuai Zhu, Zhibiao Chen, Xiafang Lin, Huan Liu, Honglang Li, Guangzu Zhang.

Boron and sodium co-doped ZnO varistor with high stability of pulse current surge. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728: 368-375

34 Tao Chen, Qiuyun Fu, Dongxiang Zhou, Yunxiang Hu, Zhiping Zheng, Chao Gao, Yang Liu.. Effects of BN on phase compositions and electrical properties of ZnO-Bi_2O_3 varistors prepared by the reduction-reoxidation method. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 609-614

35 Fenghua Liu, Gaojie Xu, Lei Duan, Yali Li, Yong Li, Ping Cui. Influence of B_2O_3 additives on microstructure and electrical properties of ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-based varistors. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: L56-L58

36 Yaping Wang, Guangzu Zhang, PinLiu, Yuchun Xu, Yike Zeng, Shenglin Jiang. The clamp characteristics and DC aging behavior of ZnO-based varistor ceramics doped with Na_2CO_3. Ceramics International, 2016,42:2106-2114

37 Damien Chorona, Sylvain Marinel, Bruno Pintault, Sophie Beaudet-Savignat. Rodolphe Macaigne. Construction of master sintering curves to understand the effect of Na addition on ZnO-based varistors. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 4195-4202

38 Shuai Ma, ZhijunXu, RuiqingChu, JigongHao, WeiLi, LihongCheng, GuorongLi. Influence of SnO_2 on ZnO-Bi_2O_3-Co_2O_3 based varistorceramics. Ceramics International, 2015, 41:12490-12494

39 Rabab Sendi. A comparative study on degradation characteristics of ZnO nanoparticles-Bi_2O_3-Mn_2O_3 varistors at various ambient sintering processes. Chinese Journal of Physics, 2017, 55: 2605-2613

40 Rabab Khalid Sendi. Effects of different compositions from magnetic and nonmagnetic dopants on structural and electrical properties of ZnO nanoparticlesbased varistor ceramics. Solid State Sciences, 2018, 77: 54-61

41 Zhijun Xu, Hairui Bai, ShuaiMa, RuiqingChu, Jigong Hao, Chong Chen, Guorong Li. Effect of a Bi-Cr-O synthetic multi-phase on the microstructure and electrical properties of ZnO-Bi_2O_3 varistor ceramics. Ceramics International, 2016, 42: 14350-14354

42 S. Ma, Z.Xu, R.Chu, J.Hao,M.Liu, L.Cheng, G.Li. Influence of Cr_2O_3 on ZnO-Bi_2O_3-MnO_2-based varistorceramics. Ceram.Int., 2014, 40: 10149-10152

43 Xiangkai Xiao, Liaoying Zheng, Lihong Cheng, TianTian, Xuezheng Ruan, GuorongLi. Effect of Cr_2O_3 on the property and microstructure of ZnO-Bi_2O_3 varistor ceramics in different sintering temperature. Ceramics International, 2015, 41: S557-S562

44 Hairui Bai, Shuhui Li, Yunhan Zhao, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Jigong Hao, Chong Chen, Huaiyong Li, Yunyun Gong, Guorong Li. Influence of Cr_2O_3 on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO-Bi_2O_3 varistor ceramics. Ceramics. International, 2016, 42: 10547-10550

45 Niti Yongvanich, Patama Visuttipitukkul, Rattikarn Parnem, Attaporn Sittikeadsakun and Arunrat Wittayaprasopchai. Influence of Chromium on Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Based Varistor Materials. Energy Procedia, 2011, 9: 474-482

46 M.M. Saadeldin, Osama A. Desouky, Makram Ibrahim, G.E. Khalil, M.Y. Helali. Investigation of structural and electrical properties of ZnO varistor samples doped with different additives. Journal of Astronomy and Geophysics, 2018, 7: 201-207

47 Pengfei Meng, Jinbo Wu, Xiao Yang, Jun Hu, Jinliang He. Electrical properties of ZnO varistor ceramics modified by rare earth-yttrium and gallium dopants. Materials Letters, 2018, 233: 20-23

48 Pengfei Meng, Shanglin Lyu, Jun Hu, Jinliang

He. Tailoring low leakage current and high nonlinear coefficient of a Y-doped ZnO varistor by indium doping. Materials Letters, 2017, 188: 77-79

49 Ji-le Li, Guo-huaChenn, Chang-laiYuan. Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO-based varistor ceramics. Ceramics International, 2013, 39: 2231-2237

50 Zainab Waleed. Ahmed, Adil I. Khadim, Abdul Hameed. R. ALsarraf. The Effect of Doping With Some Rare Earth Oxides on Electrical Features of ZnO Varistor. Energy Procedia, 2019, 157: 909-917

51 M.H. Wang, Z.Y. Zhao, T.T. Liu. Synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles by sol-gel method and varistor properties study. J. Alloys Compd., 2015, 621: 220-224

52 S. Hamdelou, K. Guergouri, L. Arab. The effect of the starting powders particle size on the electrical properties of sintered Co doped ZnO varistors. Appl. Nanosci., 2015, 5: 817-825

53 Samarpita Roy, Tapatee Kundu Roy, Debdulal Das. Sintering of Nanocrystalline Multicomponent Zinc Oxide Varistor Powders Prepared by Ball Milling. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 9899-9909

54 Khalaf AL ABDULLAH, Sahar AWAD, Jean Zaraket, Chafic Salame. Synthesis of ZnO Nanopowders By Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature. Energy Procedia, 2017, 119: 565-570

55 M.Vuković, G.Branković, Z.Marinković, Stanojević, D.PoletiZ., Branković. Ultra-high breakdown field varistors prepared from individually synthesized nanoprecursors. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(6): 1807-1814

56 K.Hembram, T.N.Rao, R.S.Srinivasa, A.R.Kulkarni. High performance varistors prepared from doped ZnO nanopowders made by pilot-scale flame spray pyrolyzer: Sintering, microstructure and properties. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(13): 3535-3544

57 Zhao, Zhong-Yin, Wang, Mao-Hua, Zhang, Han-Ping. Preparation of doped ZnO nanopowders by refluxing method and applications in high voltage varistors. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(11): 9081-9086

58 Anjan Sil, Kiran A., Niranjana A.P., Kevin M. Knowles. Sol-gel preparation of Zn-V-Mn-O thin films for low voltage varistor applications. Ceramics International, 2017, 43: 9616-9621

59 K. Hembram, D. Sivaprahasam, T.N. Rao. Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31: 1905-1913

60 Chen Huan, Fu Gang. Influence of ionic Bismuth on intrinsic defects in ZnO varistors. Solid-State Electronics, 2012, 67: 27-29

61 Witold Mielcarek, AdamGubański, GrzegorzPaściak, KrystynaProciów, Joanna Warycha, JerzyM.Wrobel. The effect of bismuth oxide polymorph forms on degradation processes in ZnO varistors. Ceramics International, 2013, 39:8219-8226

62 Nina Daneu, Nives Novak Gramc, Aleksander Reˇcnik, Marjeta Maˇcek Kržmanc, Slavko Bernik. Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with $Bi_4Ti_3O_{12}$ additions. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 335-344

63 Jinqiang He, Shengtao Li, Jiajun Lin, Le Zhang, Kai Feng, Lei Zhang, Wenfeng Liu, Jianying Li. Reverse manipulation of intrinsic point defects in ZnO-based varistor ceramics through Zr-stabilized high ionic conducting βIII-Bi_2O_3 intergranular phase. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 1614-1620

64 A. Boumezoued, K. Guergouri , R. Barille, D. Rechem, M. Zaabat, M. Rasheed. ZnO nanopowders doped with bismuth oxide, from synthesis to electrical application. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 550 – 558

65 Rabab Khalid Sendi, Ayman Munshi, Shahrom Mahmud. Particle size and annealing ambient effect on properties of ZnO – Bi_2O_3 – Mn_2O_3 varistor derived from ZnO micro – and nanoparticle powders. Superlattices and Microstructures, 2014, 69: 212 – 225

66 Mao – Hua Wang, Fu Zhou, Bo Zhang. Synthesis of ZnO@Co_2O_3 – Bi_2O_3 – MnO core – shell structured nanoparticles for varistors applications. Powder Technology, 2014, 264: 514 – 518

67 L. Meng, L.Y. Zheng, L.H. Cheng, G.R. Li, L.Z. Huang, Y. Gu, F.P. Zhang, Synthesis of novel core – shell nanocomposites for fabricating high breakdown voltage ZnO varistors. J. Mater. Chem., 2011, 21: 11418 – 11423.

68 T.T. Liu, M. hua Wang, H.P. Zhang. Synthesis and characterization of ZnO/Bi_2O_3 Core/Shell nanoparticles by the sol – gel method. J. Electron. Mater., 2016, 45: 4412 – 4417

69 Tao Chen, Mao – HuaWang, Han – Ping Zhang, Zhong – Yin Zhao, Ting – Ting Liu. Novel synthesis of monodisperse ZnO – based core – shell ceramic powders and applications in low – voltage varistors. Materials and Design, 2016, 96: 329 – 334

70 A. Sivkov, A. Ivashutenko, Y. Shanenkova, I. Shanenkov. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single – crystalline particle structure. Adv. Powder Technol., 2016, 27(4): 1506 – 1513

71 Alexander Sivkov, Alexander Ivashutenko, Yuliya Shanenkova, Ivan Shanenkov, Iliyas Rakhmatullin, Liliya Osokina. Plasma dynamic synthesis of composite ZnO – Bi_2O_3 material with a core – shellstructure for varistor ceramics. Ceramics International, 2018, 44(18): 22808 – 22815

72 W. J. Sun, J. R. Liu, D. C. Yao, Y. Chen, M. H. Wang. Synthesis of Carbon – Coated ZnO Composite and Varistor Properties Study. J. Electron. Mater., 2017, 46(3): 1908 – 1913.

73 G.J. Withers, Y. Yu, V.N. Khabashesku, L. Cercone, V.G. Hadjiev, J.M. Souza, D.C. Davis. Improved mechanical properties of an epoxy glass – fiber composite reinforced with surface organomodified nanoclays. Compos. B Eng. , 2015, 72: 175 – 182

74 O.K. Park, H.S. Chae, G.Y. Park, N.H. You, S. Lee, Y.H. Bang, D. Hui, B.C. Ku, J.H. Lee. Effects of functional group of carbon nanotubes on mechanical properties of carbon fibers. Compos. B Eng., 2015, 76: 159 – 166

75 S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D.G. Cahill. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon – nanotube composites. J. Appl. Phys., 2004, 95:8136 – 8144

76 X. Huang, T. Iizuka, P. Jiang, Y. Ohki, T. Tanaka. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites. J. Phys. Chem. C, 2012, 116: 13629 – 13639

77 Yang Wang, Zhijian Peng, Qi Wang, Xiuli Fu. Highly nonlinear varistors from oxygen – deficient zinc oxide thin films by hot – dipping in Bi_2O_3: Influence of temperature. Applied Surface Science, 2016, 390 : 92 – 99

78 Xiaolei Zhao, Xiao Yang, Jun Hu, Qi Li, Jinliang He. Globally reinforced mechanical, electrical, and thermal properties of nonlinear conductivity composites by surface treatment of varistor microspheres. Compostes Science and Technology, 2019, 175: 151 – 157

79 S. Anas, R. Metz, M.A. Sanoj, R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar. Sintering of surfactant modified ZnO – Bi_2O_3 based varistor nanopowders. Ceramics International, 2010, 36: 2351 – 2358

下转32页