复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第3期 6月 2013年
Vol. 30 No. 3 June 2013

文章编号：1000-3851(2013)03-0107-07

稀土氧化物 Pr_2O_3 掺杂对高压 ZnO 压敏电阻性能的影响

刘桂香[1]，徐光亮[*1]，罗庆平[1]，查忠勇[2]，马寒冰[1]

（1. 西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地，四川 绵阳 621010；
2. 后勤工程学院 军事油料应用与管理工程系，四川 重庆 400010）

摘 要： 采用低温固相化学反应法制备了 Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 纳米复合粉体，并用此粉体在不同烧结温度下制备了高压 ZnO 压敏电阻。采用 X 射线衍射、比表面测试、透射电镜、扫描电镜等手段对制备的 ZnO 纳米复合粉体及高压 ZnO 压敏电阻进行了表征，并与未掺杂 ZnO 压敏电阻进行了对比研究，探讨了稀土氧化物 Pr_2O_3 掺杂对高压 ZnO 压敏电阻电性能的影响机制。结果表明：较低的烧结温度(1030～1130 ℃)时，掺杂的稀土氧化物 Pr_2O_3 偏析于 ZnO 晶界中，有活化晶界、促使晶粒生长的作用；同时，Pr_2O_3 掺杂导致 1080 ℃烧结的 ZnO 压敏陶瓷体中晶体相互交织形成晶界织构，比未掺杂的更均匀和致密，这有助于高压 ZnO 压敏电阻晶界性能的改善，从而提高其综合电性能。当烧结温度为 1080 ℃时，Pr_2O_3 掺杂的高压 ZnO 压敏电阻的综合电性能最佳：电位梯度为 864.39 V/mm，非线性系数为 28.75，漏电流为 35 μA。

关键词： 掺杂；Pr_2O_3；ZnO 压敏陶瓷；电性能；纳米复合粉体

中图分类号： TB331；TB34 **文献标志码：** A

Effects of Pr_2O_3 doping on the electric properities of the high-voltage ZnO varistor

LIU Guixiang[1], XU Guangliang[*1], LUO Qingping[1], ZHA Zhongyong[2], MA Hanbing[1]

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
2. Dept of Oil Application & Management Engineering, LEU, Chongqing 400016, Sichuan, China)

Abstract: Nanoscale ZnO composite powders doped with the rare earth Pr_2O_3 were synthesized by solid-state reaction at low temperature. The high-voltage ZnO varistors were prepared through the sintering of the above-mentioned powders at different temperature. The powders and high-voltage ZnO varistors were characterized by XRD, specific surface analysis, scanning electron microscope, TEM and so on. As a comparison, the ZnO varistors indoped by Pr_2O_3 were studied, and the mechanism of Pr_2O_3 doping was discussed in detail. The results show that the doped Pr_2O_3 tends to segregate at grain boundaries of ZnO varistors, and can activate the ZnO grain boundaries and promote the growth of crystal at low sintering temperature (1030 - 1130 ℃). Furthermore, the Pr_2O_3 doping leads to the formation of texture among the grain boundaries of ZnO varistors prepared at 1080 ℃, and make the doped-Pr_2O ZnO varistors more uniform and solid than that of the undoped-Pr_2O_3 ZnO varistors, which are helpful to the improvement of the grain boundaries of ZnO varistors, and enhancement of the electronic properties of ZnO varistors. The high-voltage ZnO varistor of doped Pr_2O_3 with the best electronic properties was prepared at 1080 ℃, which has a potential gradient of 864.39 V/mm, a nonlinear coefficient of 28.75 and a leakage current of 35 μA.

Keywords: doping; Pr_2O_3; ZnO varistor; electric properities; nanoscale composite powders

高压 ZnO 压敏电阻是以 ZnO 为基体并掺杂少量 Bi_2O_3、Co_2O_3、MnO_2、Sb_2O_3 和 Cr_2O_3 等功能添加剂而制备的一种具有优良非线性特性和浪涌吸收能力的电子陶瓷，广泛应用于通讯、电子、高压

收到初稿日期： 2012-05-25；**收到修改稿日期：** 2012-10-10；**网络出版时间：** 2013-01-11 10:37:00
网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130111.1037.007.html
基金项目： 国家自然科学基金(5080305)；先进建筑材料四川省重点实验室培育基金(08zxxp12)
通讯作者： 徐光亮，博士，教授，主要从事功能材料与器件的研究 E-mail：xgL126@163.com

和超高压输电力系统等领域的过电压保护[1-3]。

高压 ZnO 压敏电阻器的电性能取决于它的晶粒尺度、晶界质量等微观结构，电阻器单位厚度晶界越多，晶粒尺寸及晶界分布越均匀，其综合电性能就越高。针对高压 ZnO 压敏电阻的微型化，要获得性能优良的高压 ZnO 压敏电阻，解决方案有两种：一种是减小 ZnO 压敏陶瓷用粉体原料的粒度，很多研究者采用制备性能优良的超细、纳米 ZnO 复合粉体来获得高性能高压 ZnO 压敏电阻[4-7]；另一种是向传统 ZnO 压敏陶瓷粉体原料中进行掺杂来对陶瓷成分、微观结构进行优化，以期获得综合性能优异的 ZnO 压敏陶瓷[8-12]。

稀土氧化物由于其独特的性能在对功能材料的掺杂并改善其性能方面得到了较广泛的应用研究[13-15]，作为稀土的一种，氧化镨被一些研究者用于掺杂改善压电陶瓷的电性能，取得了较好的效果[16-17]。但目前很少有将其掺杂到高压 ZnO 压敏陶瓷中去改善其电性能的相关报道。为了获得综合性能优异的高压 ZnO 压敏电阻，本文作者制备了纳米级 ZnO 复合粉体，同时添加稀土氧化物 Pr_2O_3 改善其晶界特性制备了高压 ZnO 压敏电阻，研究了 Pr_2O_3 对高压 ZnO 压敏电阻电性能的影响，并对其影响机制进行了初步探讨。

1　实　验

1.1　样品制备

实验所用化学试剂均为分析纯。根据 ZnO 压敏陶瓷的经典配方(摩尔分数)[18]：97%ZnO＋1% Sb_2O_3＋0.5% Bi_2O_3＋0.5% Co_2O_3＋0.5% MnO_2＋0.5% Cr_2O_3，精确计算并称量金属离子盐(包括 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Sb(NO_3)_3$、$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)及稀土 Pr_2O_3 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，其中 Pr_2O_3 与锌离子的摩尔比为 0.5%，草酸与金属离子盐的摩尔比为 1.1∶1。在室温条件下(28 ℃)，将称量好的试剂分别预磨、混合均匀后放入球磨罐，在电机转速为 1400 r/min 的条件下球磨反应物 30 min 使之进行固相反应，然后将球磨所得反应物用无水乙醇洗涤并冷冻干燥，得到 ZnO 前驱复合物，根据前驱复合物的热分析结果将其于 450 ℃煅烧，保温 2 h，获得 Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 纳米复合粉体[7]。

在所制备的 ZnO 纳米复合粉体中加入质量分数 5%的聚乙烯醇溶液(溶液中聚乙烯醇浓度为 5%)，研磨共混 30 min、陈化 12 h 后将粉料装入直径为 13 mm 的模具中，采用小型液压机进行加压成型。控制粉体用量以使素坯厚度约为 2 mm，当压强达到 147×10^3 kPa 后保持 3 min，之后缓慢卸压并取出素坯，在 100 ℃烘干制得陶瓷坯体。然后经一定烧结温度烧结并保温 2 h，制备 Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 高压压敏陶瓷；同时，采用相同的工艺条件制备不含 Pr_2O_3 的 ZnO 压敏陶瓷。

1.2　样品表征

ZnO 纳米复合粉体的形貌分析采用日本电子公司的 JEM－100CX 型透射电子显微镜；纳米复合粉体的比表面测试采用美国康塔公司的 NOVA 3000 型高速自动比表面与孔隙度分析仪；ZnO 纳米复合粉体及压敏陶瓷体的物相分析采用日本理学 D/max－RBⅡ型 X 射线衍射仪；ZnO 压敏陶瓷体微观结构观察采用英国 LEOS440 型立体扫描电子显微镜；ZnO 压敏陶瓷的电性能测量采用湖南省计算技术研究所生产的 MY－3KV 型压敏电阻测试仪。

2　结果与讨论

2.1　Pr_2O_3 掺杂 ZnO 纳米复合粉体性能表征

图 1 是将低温固相反应所制备的 ZnO 前驱复合物于 450 ℃煅烧 2 h 所得的 ZnO 复合粉体 XRD 图谱。可知，产物主晶相为六方晶系的纤锌矿 ZnO，同时衍射图上还存在微弱的非 ZnO 衍射峰，为掺杂氧化物的晶相衍射峰。本实验中，由于掺杂物的含量少且种类多，不能对某一掺杂氧化物进行准确判断，因此在图中以掺杂物的形式标出。

图 2 是低温固相反应所制备的 ZnO 复合粉体的 TEM 照片。可以看出：粉体颗粒的分散性很好，外观呈粒状，粒径为 15～30 nm。通过氮吸附法对 ZnO 复合粉体进行比表面分析，得到其比表面积为 45.9769×10^3 m^2/kg。根据比表面与颗粒直径的关系式：$D=6/(A\rho)$(A 为比表面积，D 为颗粒直径，ρ 为 ZnO 的理论密度，取 5.45×10^3 kg/m^3)，计算出 ZnO 复合粉体的平均粒径为 23.95 nm，这与复合粉体的 TEM 分析结果一致。由此可见，通过低温固相化学反应法能制备出粒径分布狭窄、粒度细小的纳米级 ZnO 复合粉体。

2.2　Pr_2O_3 掺杂对 ZnO 压敏陶瓷电性能的影响

图 3 是不同烧结温度下保温 2 h 所制备的掺杂

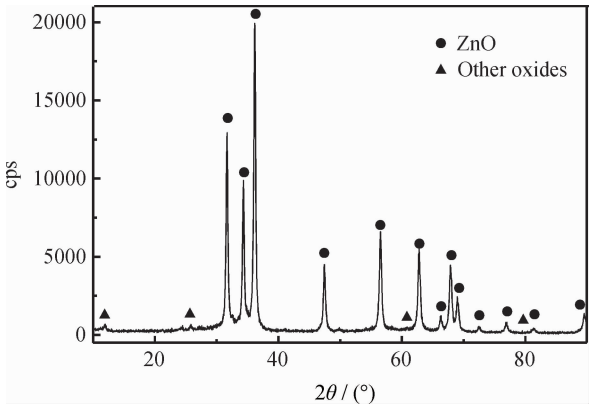

图 1　ZnO 复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of ZnO composite powders

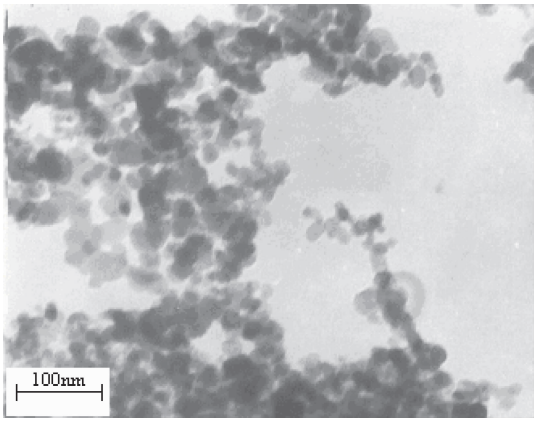

图 2　ZnO 复合粉体的 TEM 照片

Fig. 2　TEM picture of ZnO composite powders

和未掺杂 Pr_2O_3 的 ZnO 压敏陶瓷的电性能。可知：Pr_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷与未掺杂的压敏陶瓷的电位梯度都随着烧结温度的升高而降低，其获得最高电位梯度的烧结温度均在 1030 ℃，在此温度的电位梯度分别为 1107 V/mm 和 1055.56 V/mm；Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷非线性系数先随着烧结温度的升高而增大，达到最大值后，随着烧结温度的继续升高而减小，烧结温度为 1130 ℃时获得最大非线性系数 32.66，此时未掺杂的为30.21；Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷漏电流先随着烧结温度的升高而减小，达到最小值后，随着烧结温度的继续升高而增大。在烧结温度为 1130 ℃时，其压敏电阻具有最小漏电流 22 μA，此时未掺杂的为 24 μA。

对比可知：当 ZnO 压敏陶瓷在较低温度(1030～1130 ℃)烧结时，含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷的综合电性能较不含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷的综合电性能好：电位梯度更高、非线性系数值更

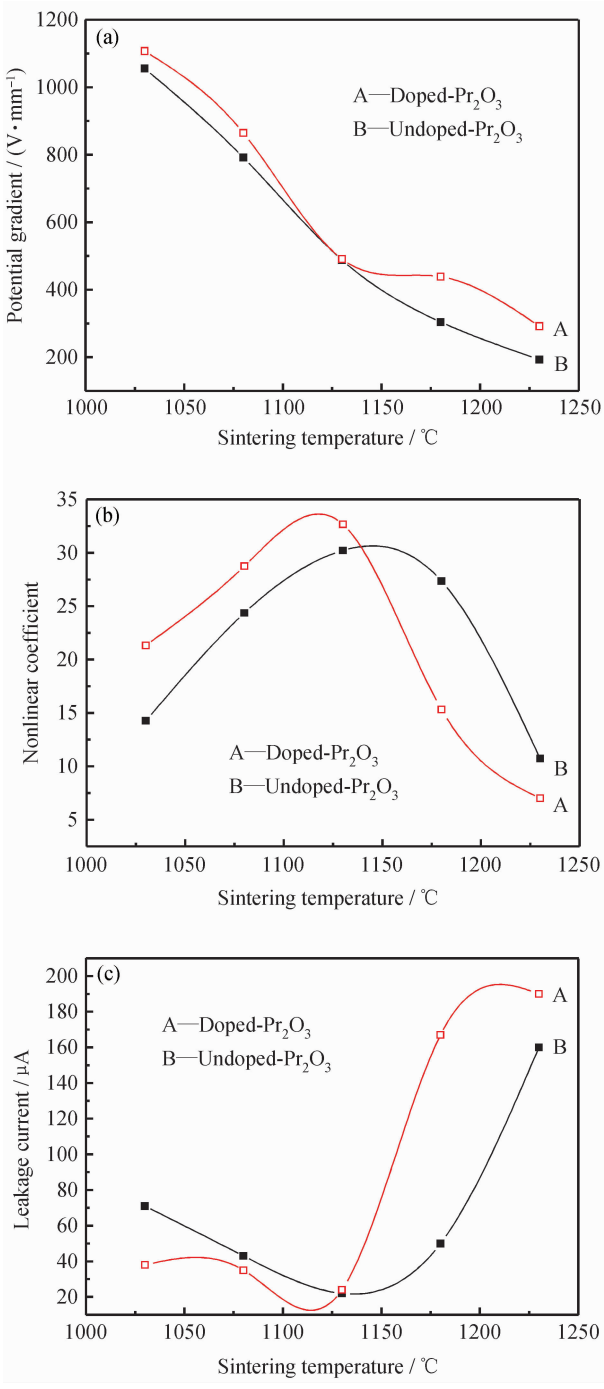

图 3　掺杂及未掺杂 Pr_2O_3 的 ZnO 压敏陶瓷的电性能

Fig. 3　Curves of the electric properties of ZnO varistors with and without Pr_2O_3

大，漏电流更低。综合比较 Pr_2O_3 掺杂及未掺杂的 ZnO 压敏陶瓷的电性能，Pr_2O_3 的掺入有助于改善 ZnO 压敏电阻的综合电性能。

当烧结温度为 1080 ℃时，不含稀土元素镨和含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷的综合电性能均达到最好状态。不含稀土元素镨样品的电性能为：电

位梯度 791.64 V/mm，非线性系数 24.36，漏电流 43 μA；含稀土元素镨样品的电性能为：电位梯度 864.39 V/mm，非线性系数 28.75，漏电流 35 μA。

2.3　Pr_2O_3 掺杂高压 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 图谱和 SEM 照片

图 4 是 1080 ℃烧结保温 2 h 后所得 Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷和不含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 图谱。可以看出，Pr_2O_3 掺杂的压敏陶瓷与未掺杂的压敏陶瓷两者的相组成差别不大，均由 ZnO 晶体、尖晶石相和富铋相组成，其中富铋相的特征峰强度变化不大，Pr_2O_3 掺杂的压敏陶瓷中 ZnO 晶体三强峰中的最强峰强度较不含镨的低，而且第三强峰的位置也不一样；同时 Pr_2O_3 掺杂与未掺杂的 ZnO 压敏陶瓷相比较，尖晶石相的 X 射线衍射峰不仅强度有变化，而且位置也发生了偏移。这可能是因为 Pr_2O_3 掺杂的压敏陶瓷中 ZnO 晶体、尖晶石相在结晶过程中，一些晶面在镨的诱导下优先生长，结果导致了 ZnO 晶体、尖晶石相衍射特征峰的相对强度变化及位置偏移。

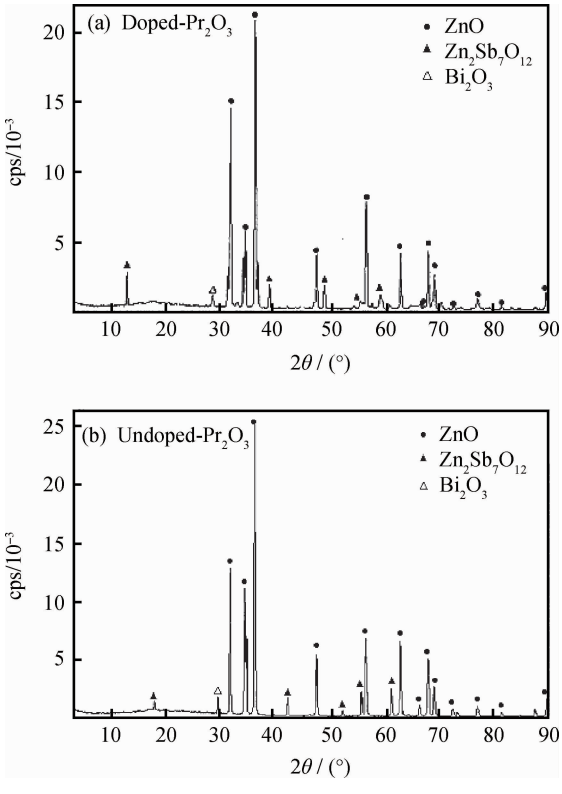

图 4　在 1080 ℃烧结得到的 Pr_2O_3 掺杂及未掺杂 ZnO 压敏陶瓷体的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD partterns of ZnO varistors with and without Pr_2O_3 sintered at 1080 ℃

图 5 是 1080 ℃烧结保温 2 h 后 Pr_2O_3 掺杂及未掺杂 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 照片。可知，不含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷体的主晶相为六方晶系的球状 ZnO 晶粒，晶粒尺度约为 2 μm，其晶粒细小而独立，但有少量气孔，整个陶瓷体较为致密；Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏电阻，其 ZnO 晶粒与不掺镨相比，有长大的趋势，为 2～4 μm；而其晶粒形状不规则，大部分呈不太规整的长方形，且相互交织在一起，无明显气孔，而且在这些互相交织晶体的间隙部分有少量呈六方状的晶粒存在，约为 2 μm，这种形态使得掺镨 ZnO 压敏电阻比不含镨的结构更均匀、致密（Pr_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷表面密度为 5.34×10^3 kg/m^3，而未掺杂的 ZnO 压敏陶瓷的表面密度为 5.23×10^3 kg/m^3），晶界性能更好。这可能是由于 Pr_2O_3 的掺入，活化了晶界，促进 ZnO 晶粒的生长，使得掺镨压敏陶瓷的晶粒变大[17]；同时，偏析在 ZnO 晶界的 Pr_2O_3 形成液相低共熔物，对 ZnO 晶粒在烧结过程中的重排及结晶具有诱导作用，诱使其晶粒沿一定晶面结晶并

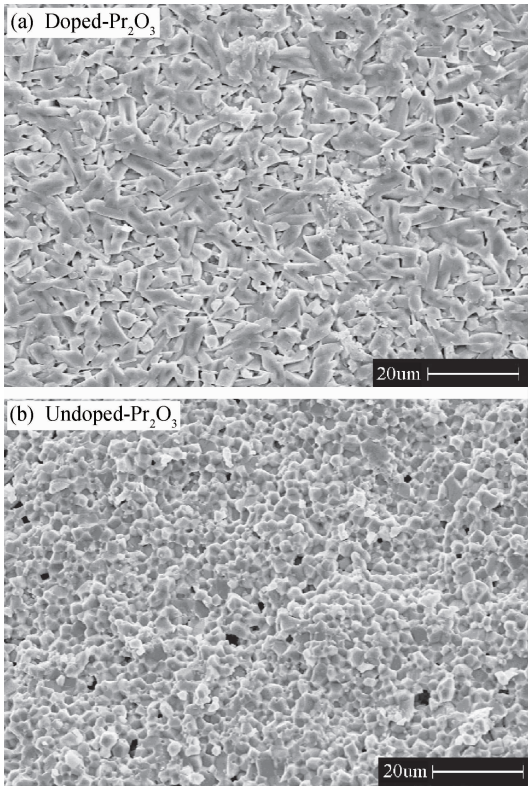

图 5　在 1080 ℃烧结得到的 Pr_2O_3 掺杂及未掺杂 ZnO 压敏陶瓷体的 SEM 照片

Fig. 5　SEM pictures of ZnO varistors with and without Pr_2O_3 sintered at 1080 ℃

优先生长，得到长方形的 ZnO 晶粒；但由于添加的 Pr_2O_3 量少(与锌离子的摩尔比仅为0.5%)，只能局部浸润 ZnO 的晶界，Pr_2O_3 形成的低共熔物把所浸润 ZnO 晶粒在交界处连接起来，融为一体，使晶粒长大，由于晶界的复杂性，而所形成的低共熔物的局域性，使得重排后的晶粒相互交织，形状不太规整，形成一种形状类似“楔形”的晶界，这改善了 ZnO 压敏陶瓷的晶界质量，使得压敏陶瓷的微观结构更均匀、致密。因此将 Pr_2O_3 掺杂至 ZnO 压敏陶瓷中具有使压敏陶瓷体晶界活化、微观结构更均匀、致密化的作用，这改善了压敏陶瓷的晶界性能，使含镨压敏电阻的综合电性能优于采用相同方法制备的不含镨的压敏电阻。

2.4 Pr_2O_3 掺杂对 ZnO 压敏陶瓷电性能的影响机制

2.4.1 Pr_2O_3 对 ZnO 压敏陶瓷电位梯度的影响机制

ZnO 压敏电阻电位梯度的大小与 ZnO 压敏陶瓷中晶界数目密切相关。ZnO 压敏陶瓷电位梯度(单位厚度上 ZnO 压敏陶瓷的压敏电压)的大小遵循以下公式：

$$V_{1mA} = \frac{U_{1mA}}{D} = \frac{nV_g}{D} \tag{1}$$

式中：D 是器件的厚度；n 是 ZnO 压敏电阻中晶界的数目；V_g 是一个晶界的击穿电压，为 2～3 V[19]，制备过程和成分组成对 V_g 的影响不大，因此对压敏电压贡献最大的是单位厚度上的晶界数目，在单位厚度中 ZnO 晶粒之间的晶界数目越多，压敏电位梯度越大。

由图 3 可知，烧结温度为 1030～1230 ℃时，稀土 Pr_2O_3 掺杂高压 ZnO 压敏电阻的电位梯度高于不含镨 ZnO 压敏电阻的电位梯度。这是因为：在 ZnO 压敏陶瓷的烧结过程中，ZnO 晶粒的长大是通过 Zn^{2+} 的迁移与扩散来完成的[9]。当 ZnO 压敏电阻用粉体中含有镨时，由于 Pr^{3+} 的半径为 0.103 nm，与 Zn^{2+} 的半径 0.074nm 相差很大。在烧结过程中，Pr^{3+} 不与 ZnO 形成固溶，而是聚集在颗粒界面上形成偏析[20]，同时在 ZnO 晶粒之间形成低共熔物，使得部分晶粒连接在一起，形成不规整的长方形(见图 5)，这种不规整的长方形相互交织成织构形状，使得很多晶界楔形相连，晶粒的这种堆积方式不仅使得晶界结构更均匀、完美，而且增大了单位厚度中晶界接触面积和晶界数目。由式(1)可知，当陶瓷体中 ZnO 晶体单位厚度晶界数目增加，其电位梯度相应提高。因此，Pr_2O_3 的加入，尽管使得压敏陶瓷的晶粒长大，但其晶界形成的织构、晶粒的楔形堆积却提高了单位厚度中晶界数目，有助于提高 ZnO 压敏电阻的电位梯度。

2.4.2 Pr_2O_3 对 ZnO 压敏陶瓷漏电流的影响机制

在室温下，ZnO 压敏陶瓷漏电流的大小主要取决于其晶粒周围的晶界质量，漏电流大小与晶界层的厚度、致密度及均匀性有密切关系。根据低压范围内的阻性泄流理论，在直流电压下，漏电流可解释为热离子扩散电流，这一导电过程可用肖特基势垒的热电子发射定律来描述，它遵循下列关系式：

$$I = I_0 e^{-(E_i - \beta U^{1/2})/KT} \tag{2}$$

式中：I 为通过压敏陶瓷的电流；U 为加在压敏陶瓷上的电压；T 为压敏陶瓷的绝对温度；E_i 为肖特基势垒高度；I_0、β 为常数；K 为波尔兹曼常数。由式(2)可知，增大势垒高度 E_i，漏电流减小。

由图 3 可知，在 1030～1080 ℃的烧结温度范围内，稀土 Pr_2O_3 掺杂高压 ZnO 压敏电阻的漏电流较不含镨 ZnO 压敏电阻的漏电流小；在 1130～1230 ℃的烧结温度范围内，稀土 Pr_2O_3 掺杂样品的漏电流快速升高，比不含镨样品的漏电流大。这是因为：当烧结温度为 1030～1080 ℃时，掺杂的稀土 Pr_2O_3 在 ZnO 晶粒界面上形成偏析，增加了晶界层厚度；同时，偏析在 ZnO 晶粒界面的 Pr_2O_3 形成的低共熔物，减少了 ZnO 压敏电阻的气孔率，使得其晶界更均匀、结构更致密(见图 5)，Pr_2O_3 的掺杂，改善了压敏电阻的晶界质量，增大了其势垒高度 E_i，从而减少了泄漏电流；当烧结温度过高时，偏析在 ZnO 晶粒界面的 Pr_2O_3 所形成的低共熔物挥发严重，晶界厚度减小，同时非固溶的 Pr_2O_3 颗粒进一步增大了晶界缺陷的浓度，导致漏电流急剧上升。因此，在 1130～1230 ℃的烧结温度范围内，Pr_2O_3 掺杂样品漏电流急剧上升。

2.4.3 Pr_2O_3 对 ZnO 压敏陶瓷非线性的影响机制

高压 ZnO 压敏电阻的非线性特性主要源于晶界效应，晶界性质直接影响着非线性系数。样品的非线性特性随烧结温度不同而发生变化，与烧结过程中晶界的形成与性质有关。

由图 3 可知，当高压 ZnO 压敏电阻的烧结温度为 1030～1130 ℃时，Pr_2O_3 掺杂样品的非线性系数比不含镨样品的非线性系数大；当烧结温度为 1180～1230 ℃时，随着温度的升高，含镨样品的非

线性系数迅速下降，其非线性系数明显低于不含镨样品的非线性系数。这可能是因为：当烧结温度较低(1030～1130 ℃)时，稀土 Pr_2O_3 的加入，有活化晶界、促使晶粒生长的作用，同时，晶体的相互交织所形成的晶界织构，使得压敏陶瓷烧结体更均匀和致密(见图 5)，这种结构有助于其双肖特基势垒的改善，对晶界陷阱和表面态密度有很大影响，从而提高非线性系数[14]。当烧结温度较高(1180～1230 ℃)时，偏析在 ZnO 晶粒界面的 Pr_2O_3 所形成的低共熔物挥发严重，使晶界层变薄，并且在其挥发过程中放出的气体会使晶界产生大量缺陷而破坏晶界的完整性，直接导致压敏陶瓷的非线性特性变坏[21-22]。

3　结　论

(1) 在较低的烧结温度(1030～1130 ℃)时，稀土氧化物 Pr_2O_3 偏析于 ZnO 晶界中，有活化晶界、促使晶粒生长的作用，同时，Pr_2O_3 掺杂导致 1080 ℃烧结的 ZnO 压敏陶瓷体中晶体相互交织形成晶界织构，比未掺杂的更均匀和致密，这有助于高压 ZnO 压敏电阻晶界性能的改善，从而提高其综合电性能。

(2) 当烧结温度为 1080 ℃时，获得了综合电性能最好的含镨高压 ZnO 压敏陶瓷，其电位梯度为 864.39 V/mm，非线性系数为 28.75，漏电流为35 μA。而在相同工艺条件下得到的不含稀土元素镨的 ZnO 压敏陶瓷的电性能为：电位梯度 791.64 V/mm，非线性系数 24.36，漏电流 43 μA。

参考文献：

[1] 何金良，胡　军，孟博文，等. 特高压 GIS 避雷器对压敏电阻电压梯度的要求 [J]. 中国科学：E 辑——技术科学，2009，39(4)：735-739.
He Jinliang，Hu Jun，Meng Bowen，et al. the Requirements of varistor voltage gradient for UHV GIS arrester [J]. Science in China Series：E－Technological Sciences，2009，39(4)：735-739.

[2] Shirai Y，Miyato Y，Taguchi M，et al. Over - voltage suppression in a fault current limiter by a ZnO varistor [J]. IEEE Trans Applied Superconductivity，2003，13(2)：2064-2070.

[3] Imai T，Udagawa T，Ando H，et al. Development of high gradient zinc-oxide nonlinear resistors and their application to surge arresters[J]. IEEE Trans Power Del，1998，13(4)：1182-1187.

[4] Hingorani S，Pillai V，Kumar P，et al. Microemulsion medicated synthesis of zinc - oxide nanoparicles for varistor studies [J]. J Mat Res Bull，1993，28：1303-1310.

[5] 郭红丽，卫英慧，候利锋，等. 纳米氧化锌压敏陶瓷[J]. 太原理工大学学报，2005，36(2)：115-118.
Guo Hongli，Wei Yinghui，Hou Lifeng，et al. Fabrication of nanometer ZnO varistors [J]. Journal of Taiyuan University of Technology，2005，36(2)：115-118.

[6] 高宏玲，吕树臣. 纳米氧化锌压敏电阻的制备及性能研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报，2005，21(1)：31-34.
Gao Hongling，Lü Shuchen. Preparation and properties of nanocrystalline ZnO - based varistor [J]. Nature Sciences Journal of Harbin Normal University，2005，21(1)：31-34.

[7] 刘桂香，徐光亮，罗庆平. 室温固相合成掺杂 ZnO 纳米粉体制备 ZnO 压敏电阻[J]. 精细化工，2006，23(9)：841-844.
Liu Guixiang，Xu Guangliang，Luo Qingping. Preparation of doped ZnO nano-powders and ZnO varistors by solid-reaction at room temperature [J]. Fine Chemicals，2006，23(9)：841-844.

[8] 王风贺，雷　武，夏明珠，等. 掺杂 La_2O_3 的 ZnO－Pr_6O_{11} 系压敏陶瓷材料[J]. 电子元件与材料，2002，21(12)：22-26.
Wang Fenghe，Lei Wu，Xia Mingzhu，et al. Study on the varistor ceramics of ZnO－Pr_6O_{11} system doped with La_2O_3 [J]. Electronic Components & Materials，2002，21(12)：22-26.

[9] Yan Q，Chen J Z，Tu M J. Influence of Nd_2O_3 on voltage and microstructure of ZnO varistor materials [J]. Rare Metal Meterials and Engineering，2005，34(1)：154-157.

[10] Nahm C W，Shin B C，Park J A，et al. Effect of CoO on nonlinear electrical properties of praseodymia - based ZnO varistors [J]. Mater Lett，2006，60(2)：164-167.

[11] 柯　磊，蒋冬梅，王春霞，等. 高电位梯度 ZnO 压敏电阻的高压稳压性能研究 [J]. 功能材料，2008，12(39)：2082-2084.
Ke Lei，Jiang Dongmei，Wang Chunxia，et al. The voltage stabilization of high voltage gradient ZnO varistors [J]. Journal of Functional Materials，2008，12(39)：2082-2084.

[12] 马争争，李建青，陈子鹏，等. 高温高压下 Co 掺杂 ZnO 的压敏特性 [J]. 武汉理工大学学报，2010，32(8)：42-44.
Ma Zhengzheng，Li Jianqing，Chen Zipeng，et al. Effect of high pressure and temperature treatment on varistor properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ [J]. Journal of Wuhan University of Technology，2010，32(8)：42-44.

[13] Aiai G，Agrawal D C. Effect of rare earth (Er，Gd，Eu，Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics [J]. Mater Sci Eng，2001，86：134-143.

[14] 张丹华，王　璐，郭洪波，等. 多元稀土氧化物掺杂二氧化锆基陶瓷材料的热物理性能[J]. 复合材料学报，2011，28(2)：178-184.
Zhang Danhua，Wang Lu，Guo Hongbo，et al. Thermophysical properties of multiple rare earth oxide co -

doped zirconia - based ceramic materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 178-184.

[15] 徐 东，程晓农，赵国平，等. 新型复合稀土掺杂 ZnO - Bi_2O_3 基压敏陶瓷[J]. 北京科技大学学报，2010，32(10)：1316-1320.
Xu Dong, Cheng Xiaonong, Zhao Guoping, et al. Novelmixed rare earths doped ZnO - Bi_2O_3- based varistor ceramics[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(10): 1316-1320.

[16] 岳华瑾，孙清池，陆翠敏. Pr_6O_{11}掺杂锑锰锆钛酸铅压电陶瓷的温度稳定性[J]. 硅酸盐学报，2006，34(9)：1050-1054.
Yue Huajin, Sun Qingchi, Lu Cuimin. Temperature stability of Pr_6O_{11}-doped Lead aantimony-manganese zirconate titanate piezoelectric ceramics[J]. J Chinese Ceram Soc, 2006, 34(9): 1050-1054.

[17] 汪庆卫，王宏志，宁 伟，等. Pr_2O_3 掺杂 SnO_2 陶瓷电极的制备及性能表征[J]. 中国稀土学报，2010，28(6)：705-708.
Wang Qingwei, Wang Hongzhi, Ning Wei, et al. Preparation and characterization of SnO_2 electrode doped with Pr_2O_3[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(6): 705-708.

[18] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1990：271.
Li Shipu. Special ceramic technology [M]. Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 1990: 271.

[19] 殷 声. 现代陶瓷及其应用[M]. 北京：北京科技出版社，1990：97.
Yin Sheng. Modern ceramics and their applications [M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1990: 97.

[20] Chun S Y, Shinozaki K, Mizutani N. Formation of varistor characteristics by the grain - boundary penetration of ZnO - PrO_x liquid into ZnO ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(11): 3065-3073.

[21] El-Meliegy E M, Saleh H I, Selim M. Sintering and characterization of bismuth - oxide - containing zinc oxide varistors [J]. Materials Characterization, 2004, 52(5): 371-378.

[22] Magnusson K O, Wiklund S. Interface formation of Bi on ceramic ZnO: A simple model varistor grain boundary [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 76(11): 7405-7409.