

锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏电阻电性能及晶粒生长动力学研究

万 帅, 吕文中

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 研究了锌硼玻璃掺杂量对低压 ZnO 压敏电阻微观结构和电性能的影响. 结果表明, 当掺杂量 $x = 0.1\text{wt}\%$ 时, 可以得到较好综合性能的 ZnO 压敏电阻: $E_{1\text{mA}} = 36.7\text{V/mm}$, $\alpha = 30.4$, $I_L = 0.1\mu\text{A}$. 并应用晶粒生长动力学唯象理论研究了锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏电阻的晶粒生长规律, 探讨了锌硼玻璃掺杂对低压 ZnO 压敏陶瓷晶粒生长的作用机理. 当烧结温度 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 其晶粒生长动力学指数 $n \approx 4.54$, 激活能 $Q \approx 316.5\text{kJ/mol}$, 这是由于未熔融的锌硼玻璃通过颗粒阻滞机理阻碍了 ZnO 压敏陶瓷晶粒的生长; 而当 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时, 其晶粒生长动力学指数 $n \approx 2.92$, 激活能 $Q = 187\text{kJ/mol}$, 这是由于熔融的锌硼玻璃通过液相烧结机理促进了晶粒的生长.

关 键 词: 锌硼玻璃; 压敏电阻; 电性能; 动力学指数; 激活能

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Electrical Properties and Kinetic of Crystalline Grain Growth of Low-voltage ZnO Varistor Doped with Zn-B Glass

WAN Shuai, LÜ Wen-Zhong

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of Zn-B glass additive on microstructure and electrical properties of low-voltage ZnO varistor were studied. The results show that ZnO varistor with $x = 0.1\text{wt}\%$ obtains the optimal nonlinear electrical properties: $E_{1\text{mA}} = 36.7\text{V/mm}$, $\alpha = 30.4$, $I_L = 0.1\mu\text{A}$. The grain growth mechanism of low-voltage ZnO varistor doped with Zn-B glass is also investigated in terms of the phenomenological kinetic of crystalline grain growth. Based on the theory, the grain growth kinetic exponent n and apparent activation energy Q are calculated as 4.54 and 316.5kJ/mol for ZnO ceramics varistor sintered at the temperature below 1000°C . The grain growth mechanism is that non-melting Zn-B glass pins the ZnO grain boundaries, which inhibits the grain growth of ZnO varistor. However, n and Q value are 2.92 and 187kJ/mol at the temperature higher than 1000°C . It indicates that melting Zn-B glass wetting the ZnO grain boundaries creates a liquid phase sintering mechanism, which accelerates the grain growth of ZnO varistor.

Key words: Zn-B glass; varistor; electrical properties; kinetic exponent; apparent activation energy

随着各种电子设备日益向低压化和小型化方向发展, 开发具有低电位梯度和高非线性的 ZnO 压敏陶瓷已是当务之急. ZnO 压敏陶瓷电位梯度的高低和非线性的优劣主要是由其晶粒的大小和分布决定的, 很多学者就氧化物掺杂对低压 ZnO 压敏陶瓷晶粒生长规律的影响已经进行了较为系统的研究. Senda 等研究了 ZnO-Bi₂O₃ 系压敏陶瓷的晶粒生长规律, 其晶粒生长动力学指数 n 是 5, 激活能 Q 为 150kJ/mol, 他认为 ZnO-Bi₂O₃ 系压敏陶瓷的晶粒生长动力主要来自

于富 Bi₂O₃ 液相的溶入和析出机制^[1]. Hng 等研究了 ZnO-V₂O₅ 系压敏陶瓷的晶粒生长, 并报道了动力学指数 $n \approx 1.79$, 激活能 $Q \approx 88\text{kJ/mol}$, 他认为 ZnO-V₂O₅ 系压敏陶瓷的晶粒生长主要是由富 V₂O₅ 液相在 ZnO 相边界反应所控制的^[2-3]. 另外, 对于 TiO₂ 掺杂 ZnO 压敏陶瓷, 一些研究则认为当烧结温度低于 1050°C 时, 其动力学指数 $n \approx 3$, 激活能 $Q \approx 300\text{kJ/mol}$, 此时其晶粒生长是由 ZnO 在 Bi₄Ti₃O₁₂ 液相中的扩散所控制的; 而当烧结温度大于 1100°C 时,

收稿日期: 2009-06-09, 收到修改稿日期: 2009-09-09

基金项目: 新世纪优秀人才支持项目(NCET-07-0329)

作者简介: 万 帅(1983-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 吕文中, 教授. E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn

其动力学指数 $n \approx 6$, 激活能 $Q \approx 360 \text{ kJ/mol}$, 此时晶粒生长则是由 Zn_2TiO_4 尖晶石颗粒阻滞机理所控制的^[4-7].

锌硼玻璃熔融温度低, 且与 ZnO 压敏电阻兼容性较好, 在烧结过程中能够有效改善 ZnO 压敏电阻的微观结构和电学性能. 本工作较系统地研究了锌硼玻璃掺杂量对低压 ZnO 压敏电阻微观结构和压敏性能的影响, 并应用晶粒生长动力学唯象理论分析了锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏陶瓷的晶粒生长规律, 根据晶粒生长动力学方程计算出了晶粒生长的动力学指数 n 和激活能 Q , 探讨了锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏电阻的晶粒生长机理.

1 实验方法

1.1 锌硼玻璃的制备

将分析纯原料 ZnO 和 H_3BO_3 按 $n(\text{ZnO}) : n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 45:55$ 比例混合, 球磨后在刚玉坩埚中于 1100°C 熔化 2h, 然后再经过淬火急冷、球磨、烘干、过筛等工艺获得锌硼玻璃粉. 利用 Winner2000 型激光粒度分析仪测试该锌硼玻璃的粒度分布, 其 D_{50} 及比表面积 (S/V) 分别为 $5.95 \mu\text{m}$ 和 $24256.3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在 $25 \sim 1100^\circ\text{C}$ 范围内做 DTA/TG 测试.

1.2 锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏电阻的制备和电性能测试

将分析纯原料 ZnO 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Co_2O_3 、 MnCO_3 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 按一定比例配料、球磨、烘干、过筛获得 ZnO 压敏粉体. 然后再将上述的锌硼玻璃粉添加到 ZnO 压敏粉体中, 掺杂量 x 分别为 0、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%. 经过相同陶瓷粉体制备工艺后, 压制 $\phi 17 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的坯片, 在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下烧结. 为测量样品的电性能, 在样品表面涂敷银电极浆料并在 550°C 热处理形成欧姆接触. 用 MY-4C 型压敏电阻测试仪测量和计算出各样品的电位梯度 $E_{1\text{mA}}$, 非线性系数 α 和漏电流 I_L . 应用 FEI-Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察试样的断面形貌, 研究样品的微观结构和晶粒分布状况.

1.3 晶粒生长动力学实验

本实验选择锌硼玻璃掺杂量 $x = 0.1 \text{ wt\%}$ 的 ZnO 压敏电阻作为晶粒生长动力学的研究对象. 样品按传统电子陶瓷工艺技术制备, 如上所述. 样品在电阻炉中于 900 、 950 、 1000 、 1050 、 1100 和 1150°C 下分别烧结 2、3、5 和 8h. ZnO 压敏电阻的平均晶粒尺寸 d 可根据 Mendelson 线性截距法获得: $d = 1.56L/MN^{[8]}$, 其中 L 为任意穿越扫描电镜照片的直线长度(直线越多测试结果越精确), M 为扫描电镜照片的放大倍数,

N 为直线在扫描电镜照片中经过的晶粒个数.

2 结果与讨论

2.1 锌硼玻璃的 DTA/TG 分析

玻璃体在加热过程中, 由于其结构和物相的改变, 伴随着差热变化, 因此可以通过玻璃的 DTA 测试来研究玻璃的转变温度、结晶温度和熔融温度等特征温度. 图 1 给出了锌硼玻璃的差热和热失重测试曲线. 从曲线中可看到, 在 570°C 左右存在一小吸热谷, 此温度即为锌硼玻璃的转变温度. 另外, 锌硼玻璃在 661°C 处附近有一明显放热峰, 此为玻璃析晶所致, 该相为不稳定的亚稳晶相. 随着温度继续升高, 该亚稳晶相又逐渐转变为另一种稳定晶相, 在图中表现为在 802°C 左右存在着第二个强烈放热峰. 而在 970°C 附近有一大的吸热谷, 此为第二稳定相熔融吸热所引起的. 在整个升温过程中, 热失重非常小, 仅有 1.4wt%, 可以看做是由锌硼玻璃的挥发所造成的. 从图中可以看到在 500°C 以后试样重量基本没有变化, 这也进一步证实了在上述峰值处发生了相转变, 而并非是发生了化学反应.

2.2 锌硼玻璃对低压 ZnO 压敏电阻微观结构的影响

由不同烧结温度下样品的 SEM 测试结果可知, 随着锌硼玻璃掺杂量 x 的改变, ZnO 压敏电阻晶粒大小和分布存在两种不同的变化规律. 当烧结温度 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时, 锌硼玻璃掺杂量 $x = 0.1 \text{ wt\%}$ 的 ZnO 压敏电阻的平均晶粒尺寸要明显大于掺杂量 $x = 0$ 、 $x = 0.2 \text{ wt\%}$ 和 $x = 0.3 \text{ wt\%}$ 的样品, 并且 $x = 0.1 \text{ wt\%}$ 的样品晶粒均匀度较好, 而在其他样品中晶粒尺寸分布分散性较大, 如图 2 (b) 烧结温度为 1100°C 时的微观结构所示. 这主要是由于适量的锌硼玻璃在烧结过程中产生的液相能够较好地浸润氧化锌晶粒, 使晶粒尺寸增大, 分布更为均匀, 改善了 ZnO 压敏电阻的微观结构; 而当锌硼玻璃含量 $x > 0.1 \text{ wt\%}$ 时, 过多的玻

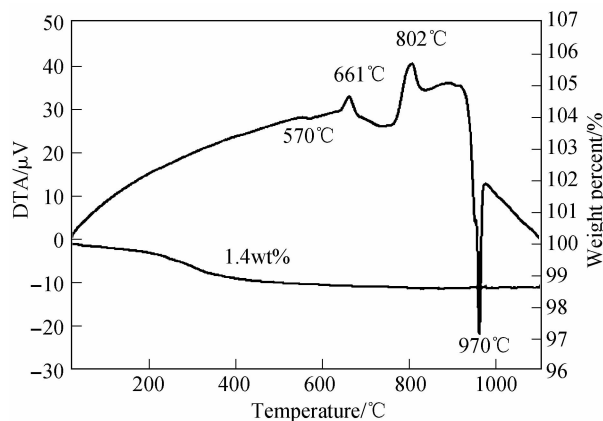


图 1 锌硼玻璃的差热和热失重分析曲线

Fig. 1 DTA and TG curves of Zn-B glass

玻璃液相把氧化锌晶粒隔开, 降低了固相传质效应, 从而阻碍晶粒的生长. 另外, 从图 2 (c) 和 (d) 中还可以看到, 过多的玻璃液相在 ZnO 压敏陶瓷局部大面积沉积, 使得 ZnO 压敏陶瓷局部晶粒异常生长, 降低了烧结体结构的均匀性. 而当烧结温度 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 随着 x 值的增加, ZnO 平均晶粒尺寸逐渐减小, 如图 3 烧结温度为 1000°C 时的微观结构所示. 这主要是由于锌硼玻璃在 1000°C 下还没有完全熔融, 不能充分浸润 ZnO 晶界, 反而钉扎在 ZnO 压敏电阻的晶粒边界, 对 ZnO 颗粒边界迁移起阻滞作用, 最终阻碍了 ZnO 晶粒的生长. 由上述分析结果可知, 锌硼玻璃随烧结温度改变所发生的物相变化和掺杂量的多少与 ZnO 压敏电阻晶粒大小及其分布有着直接的关系, 进而影响 ZnO 压敏电阻的电学性能.

2.3 锌硼玻璃对低压 ZnO 压敏电阻电性能的影响

实验发现, 当锌硼玻璃掺杂量 $x > 0.4\text{wt}\%$ 时, 在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 烧结得到的样品非线性系数 $\alpha < 18$, 漏电流 $I_L > 100\mu\text{A}$, 且随掺杂量的增加, 压敏性能急剧恶化, 故本文只给出了 $x \leq 0.4\text{wt}\%$ 的样品的电性能. 图 4、5、6 分别绘出了在不同烧结温度下锌硼玻璃掺杂量 x 值与 ZnO 压敏电阻压敏性能三参数的关系曲线. 结果表明, 随着烧结温度的升高, ZnO 压敏电阻

的电位梯度 $E_{1\text{mA}}$ 和非线性系数 α 呈现逐渐降低的趋势, 而漏电流则先减小后增大. 这是由于烧结温度升高有利于晶粒的长大. 而 ZnO 压敏电阻电性能与锌硼玻璃掺杂量的关系却存在有两种情况. 当烧结温度 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时, 随着 x 值的增加, $E_{1\text{mA}}$ 值下降, 在 $x = 0.1\text{wt}\%$ 时达到最小值, 然后又逐渐增大; x 在 $0 \sim 0.3\text{wt}\%$ 范围内, 漏电流 I_L 和非线性系数开始变化较为缓慢, 但当 $x = 0.4\text{wt}\%$ 时, 漏电流急剧增大, 非线性系数急剧下降. 其原因是适量的锌硼玻璃在烧结过程中产生的液相能够较好地浸润 ZnO 晶粒, 使晶粒尺寸增大, 改善了 ZnO 压敏电阻的微观结构; 而当锌硼玻璃含量 $x > 0.1\text{wt}\%$ 时, 将导致过多的锌硼玻璃在晶界中富集, 反而降低了固相传质效应, 阻碍了晶粒的生长, 造成晶界高阻层势垒电阻值的降低, 使得非线性特性劣化. 当烧结温度 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 随着 x 值的增加, $E_{1\text{mA}}$ 逐渐增加, 非线性系数和漏电流的变化规律则与 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时情况相同. 其原因是没有完全熔融的锌硼玻璃分布在 ZnO 压敏电阻的晶粒边界, 阻碍了 ZnO 晶界的迁移, 从而抑制了 ZnO 晶粒的长大. 综合考虑压敏性能三参数, 当掺杂量 $x = 0.1\text{wt}\%$ 时, 可以得到较好的低压 ZnO 压敏电阻电性能: $E_{1\text{mA}} = 36.7\text{V}/\text{mm}$, $\alpha = 30.4$, $I_L = 0.1\mu\text{A}$.

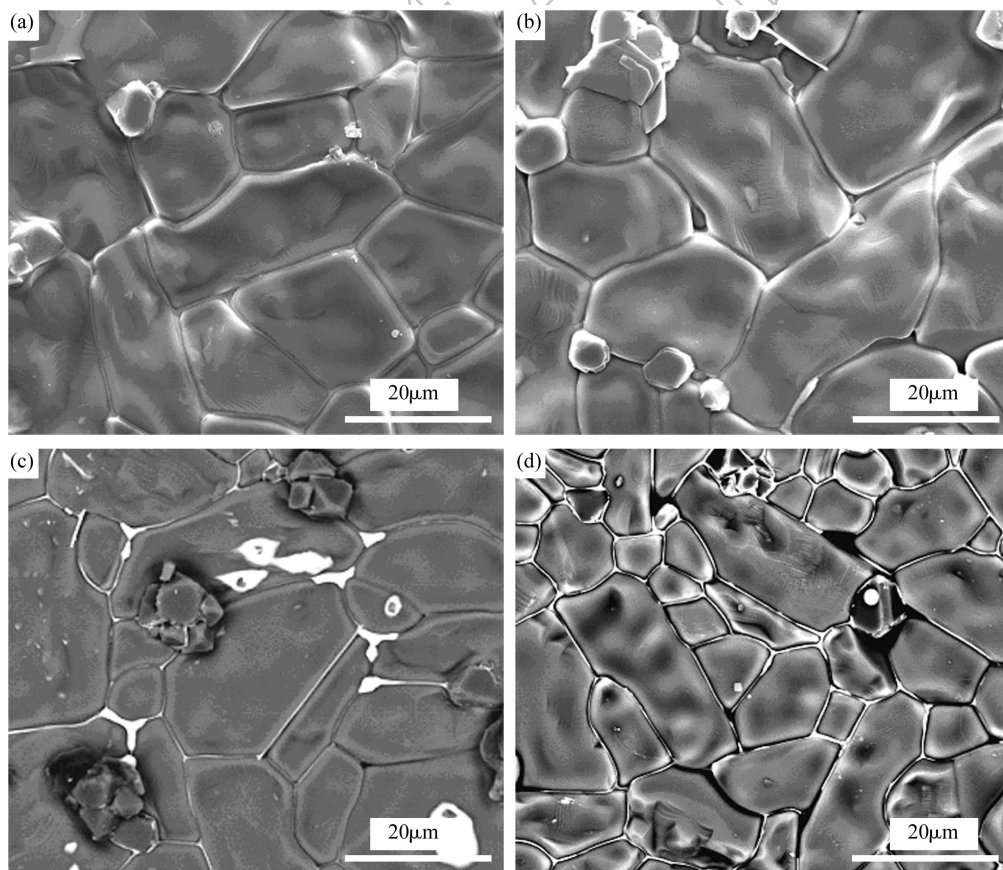


图2 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻在 1100°C 烧结下的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of ZnO varistor doped with Zn-B glass sintered at 1100°C

(a) $x = 0$; (b) $x = 0.1\text{wt}\%$; (c) $x = 0.2\text{wt}\%$; (d) $x = 0.3\text{wt}\%$

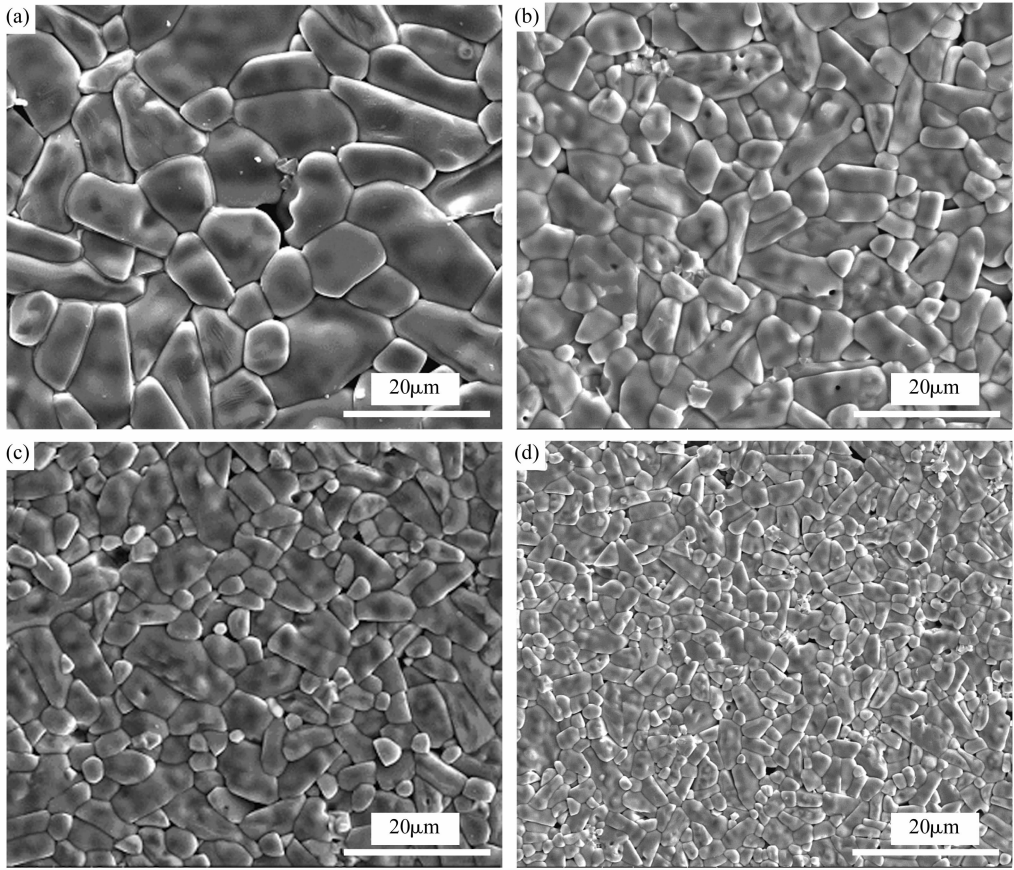


图 3 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻在 1000℃ 烧结下的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of ZnO varistor doped with Zn-B glass sintered at 1000°C
(a) $x=0$; (b) $x=0.1\text{wt}\%$; (c) $x=0.2\text{wt}\%$; (d) $x=0.3\text{wt}\%$

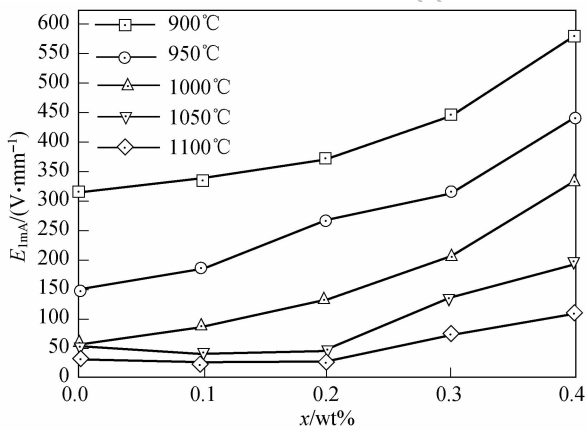


图 4 锌硼玻璃掺杂量与 ZnO 压敏电阻压敏场强的关系曲线
Fig. 4 Voltage gradient $E_{1\text{mA}}$ of ZnO varistors as a function of Zn-B glass content

2.4 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻晶粒生长动力学

2.4.1 晶粒生长动力学唯象理论

经典的晶粒生长动力学,即晶粒生长唯象动力学,其基本思想是晶粒生长的驱动力是晶界曲率半径引起的化学位梯度,由此可推得晶粒生长动力学方程^[9-10]:

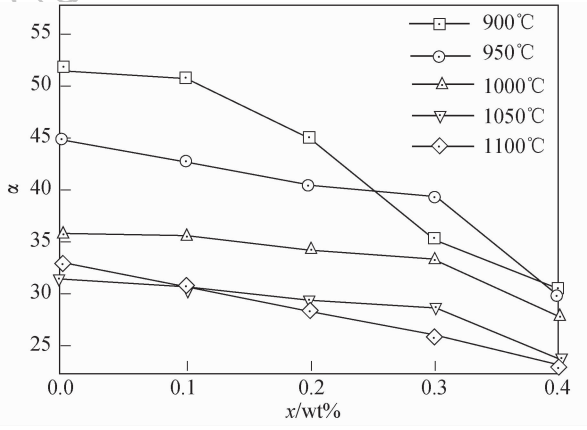


图 5 锌硼玻璃掺杂量与 ZnO 压敏电阻非线性系数的关系曲线
Fig. 5 Nonlinear coefficient α of ZnO varistors as a function of Zn-B glass content

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中, G 为在时间 t 下的平均晶粒尺寸; G_0 为晶粒的最初尺寸; n 为晶粒生长动力学指数; K_0 为常数; $R=83.14\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 为气体常数; T 为烧结温度; Q 为晶粒生长激活能. 对于陶瓷烧结, G_0 比 G 小得多, 因此 G_0 可以忽略不计. 则方程可以简化为:

$$G^n = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

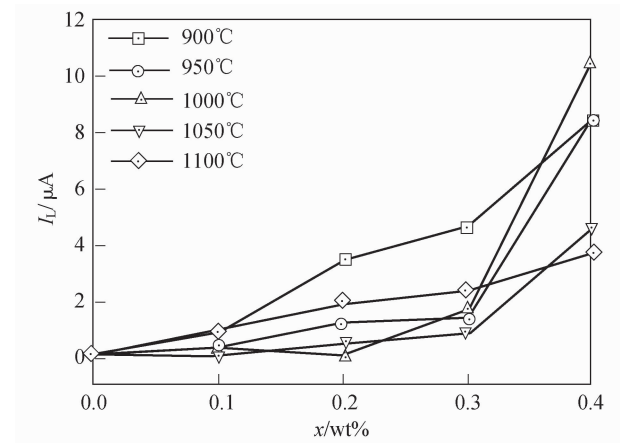


图 6 锌硼玻璃掺杂量与 ZnO 压敏电阻漏电流的关系曲线
Fig. 6 Leakage current I_L of ZnO varistors as a function of Zn-B glass content

对上式两边取对数得:

$$n\lg G = (\lg K_0 - 0.434Q/RT) + \lg t \tag{3}$$

当烧结温度 T 一定时, 由 $\lg G \sim \lg t$ 的关系曲线斜率的倒数可以确定晶粒生长动力学指数 n . 而当保温时间 t 一定时, 方程(2)可以变为:

$$\lg \frac{G^n}{t} = (-0.434Q/R)T^{-1} + \lg K_0 \tag{4}$$

同样由 $\lg G^n/t \sim T^{-1}$ 的关系曲线的斜率可以求出晶粒生长激活能 Q . 一般来说, n 值和 Q 值越小, 则晶粒生长速率越大. 所以由晶粒生长动力学唯象理论, 可以在一定程度上反映锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏陶瓷的晶粒生长规律.

2.4.2 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻晶粒生长动力学指数

根据表 1 中所列不同烧结温度和保温时间下的锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻的平均晶粒尺寸数据作样品的 $\lg G \sim \lg t$ 拟合曲线, 如图 7 所示.

根据所得曲线, 可以得到在不同烧结温度下锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻晶粒生长动力学指数, 如表 2 所示. 由表 2 中数据可知, 当 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻平均晶粒生长动力学指数 $n \approx 4.54$; 而当 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时, 其平均晶粒生长动力学指数 $n \approx 2.92$.

表 1 不同烧结温度和保温时间下样品的平均晶粒尺寸 (μm)
Table 1 Average grain size of samples sintered at different temperatures for different time (μm)

Soaking time, t/h	Temperature, $T/^\circ\text{C}$					
	900	950	1000	1050	1100	1150
2	6.7	9.5	12.6	19.9	29.1	32.9
3	7.1	10.4	13.6	22.9	32.2	37.8
5	8.1	11.7	15.3	27.4	38.1	45.1
8	8.9	12.9	17.1	32.3	46.2	52.9

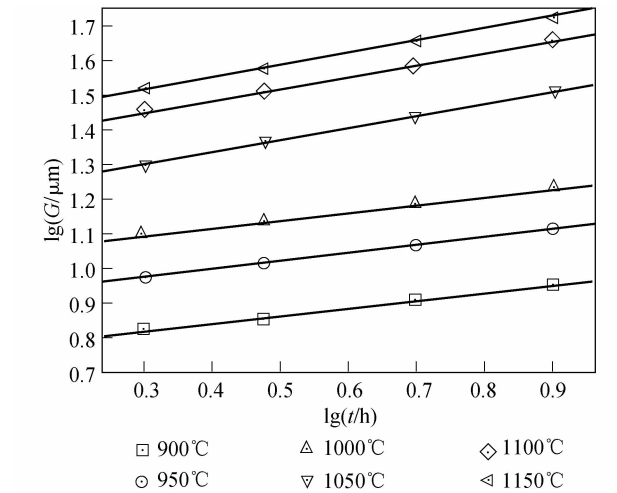


图 7 不同烧结温度下样品的 $\lg G \sim \lg t$ 拟合曲线
Fig. 7 Relationship curves between $\lg G$ and $\lg t$ of samples sintered at different temperatures

表 2 不同烧结温度下样品的晶粒生长动力学指数
Table 2 The grain growth kinetic exponent of samples sintered at different temperatures

Temperature, $T/^\circ\text{C}$	Grain growth kinetic exponent, n
900	4.63
950	4.53
1000	4.47
1050	2.99
1100	2.87
1150	2.91

对于锌硼玻璃掺杂的 ZnO 压敏电阻来说, 当 $T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时, 其平均晶粒生长动力学指数大于 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 系压敏电阻晶粒生长动力学指数 3.6. 由前面对锌硼玻璃的差热分析可知, 在 1000°C 以下, 锌硼玻璃的稳定相还没有完全熔融, 锌硼玻璃不能充分浸润 ZnO 晶界, 反而钉扎在 ZnO 压敏电阻的晶粒边界, 对 ZnO 颗粒边界迁移起阻滞作用, 减缓了颗粒边界的移动, 从而阻碍了 ZnO 晶粒的生长, 因此晶粒生长指数 n 较大. 而当 $T > 1000^\circ\text{C}$ 时, 完全熔融的锌硼玻璃对于 ZnO 压敏电阻的液相烧结有很大贡献, 氧化锌在锌硼玻璃液相中的溶入-析出传质速度很快, 导致 ZnO 压敏电阻晶粒生长速度加快, n 值减小. 由以上分析可得到如下结论: 当烧结温度小于等于 1000°C 时, 锌硼玻璃阻碍 ZnO 压敏电阻晶粒的生长, 这主要是源于颗粒阻滞机理; 而当烧结温度高于 1000°C 时, 锌硼玻璃掺杂对于 ZnO 晶粒生长有极大的促进作用, 这主要是源于液相烧结机理.

2.4.3 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻晶粒生长的激活能

根据图 8 中 $\lg G^n/t \sim T^{-1}$ ($n = 4.54$ 和 2.92) 拟合

曲线的线性关系,可以求出不同保温时间下的晶粒生长激活能,其结果如表 3 所示. 对于锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻,当 $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$,即 $n = 4.54$ 时, 锌硼玻璃掺杂 ZnO 压敏电阻平均晶粒生长激活能 $Q \approx 316.5\text{kJ/mol}$; 而当 $T > 1000^{\circ}\text{C}$, 即 $n = 2.92$ 时, 其平均晶粒生长激活能 $Q \approx 187\text{kJ/mol}$. 晶粒生长激活能在高低温下的差异, 同样是由于 ZnO 压敏电阻在高低温烧结过程中锌硼玻璃对其晶粒生长的不同作用所引起的. 以上由晶粒生长唯象理论分析得到的结论很好地解释了锌硼玻璃对 ZnO 压敏电阻微观结构和电学性能的影响规律.

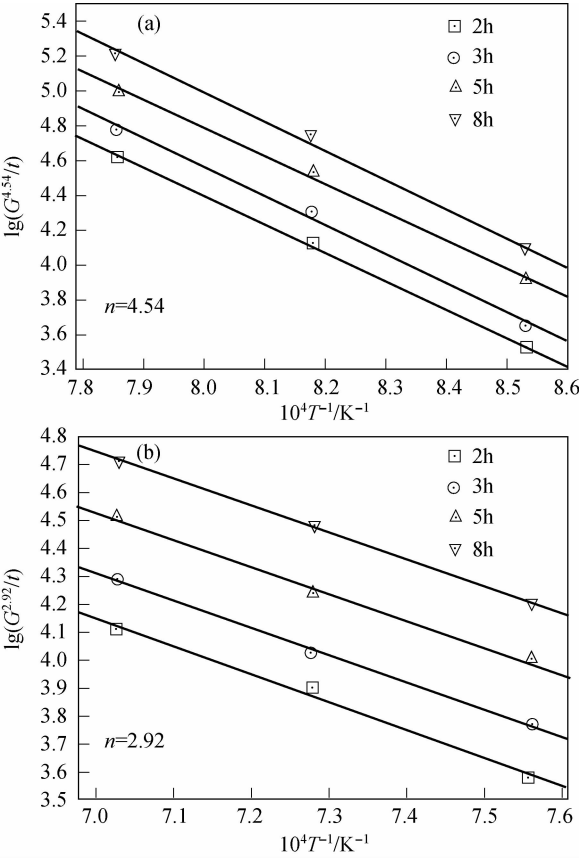


图 8 不同保温时间下样品的 $\lg G^n/t \sim T^{-1}$ 拟合曲线
Fig.8 Relationship curves between $\lg G^n/t$ and T^{-1} of samples sintered for different times
(a) $n = 4.54$; (b) $n = 2.92$

表 3 不同保温时间下样品的晶粒生长激活能
Table 3 The apparent activation energy of samples sintered for different times

Holding time, t/h	Temperature, $T/^{\circ}\text{C}$	
	$T \leq 1000$	$T \geq 1000$
2	314.9	192.1
3	320.9	187.8
5	309.3	183.9
8	320.8	184.3

3 结论

研究了锌硼玻璃掺杂量对低压 ZnO 压敏电阻的微观结构和电性能影响,并根据晶粒生长动力学方程计算出了晶粒生长的动力学指数 n 和激活能 Q , 最终探讨了锌硼玻璃掺杂低压 ZnO 压敏电阻的晶粒生长机理.

1) 锌硼玻璃掺杂量 $x = 0.1\text{wt}\%$ 时,可以得到综合性能较好的低压 ZnO 压敏电阻: $E_{1\text{mA}} = 36.7\text{V/mm}$, $\alpha = 30.4$, $I_L = 0.1\mu\text{A}$.

2) 当烧结温度 $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ 时, 锌硼玻璃掺杂 ZnO 低压压敏电阻晶粒生长动力学指数 $n \approx 4.54$, 激活能 $Q \approx 316.5\text{kJ/mol}$, 此时晶粒生长的速度控制机理是未熔融的锌硼玻璃分布在 ZnO 压敏电阻的晶粒边界, 通过颗粒阻滞机理阻碍了 ZnO 晶粒的生长. 而当烧结温度 $T > 1000^{\circ}\text{C}$ 时, 其动力学指数 $n \approx 2.92$, 激活能 $Q \approx 187\text{kJ/mol}$, 这是由于完全熔融的锌硼玻璃能够很好地浸润 ZnO 晶界, 通过液相烧结机理加快了氧化锌在锌硼玻璃液相中的溶入-析出传质速度, 促进了 ZnO 压敏电阻的晶粒生长.

参考文献:

[1] Senda T, Bradt R C. Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(1):106-114.
[2] Hng H H, Halim L. Grain growth in sintered ZnO-1mol% V₂O₅ ceramics. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(8):1411-1416.
[3] Hng H H, Tse K Y. Grain growth of ZnO in binary ZnO-V₂O₅ ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(11):2367-2372.
[4] 张丛春, 周东祥, 龚树萍, 等. TiO₂ 掺杂对低压 ZnO 压敏电阻性能的影响. *压电与声光*, 2001, **23**(3):195-197.
[5] 何忠伟, 徐政, 孙丹峰, 等(HE Zhong-Wei, et al). TiO₂ 掺杂对低压 ZnO 压敏电阻低压化过程的影响. *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 2004, **32**(9):1161-1164.
[6] 林枋, 徐政, 孙丹峰, 等(LIN Cong, et al). TiO₂ 掺杂对 ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ 低压压敏电阻电学性能的影响. *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 2007, **35**(1):21-25.
[7] 肖明. TiO₂ 掺杂 ZnO 压敏陶瓷的晶粒生长研究. *湖北大学学报*, 2001, **23**(2):134-138.
[8] Tsai Jyh-Kuang, Wu Tai-Bor. Microstructure and nonohmic properties of binary ZnO-V₂O₅ ceramics sintered at 900°C. *Mater. Lett.*, 1995, **26**(3):199-203.
[9] 林枋, 徐政, 彭虎, 等(LIN Cong, et al). 微波烧结氧化锌压敏电阻的致密化和晶粒生长. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2007, **22**(5):917-921.
[10] Han J, Martas P Q, Senos A M R. Grain growth in Mn-doped ZnO. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(16):2753-2758.