

Ge 掺杂对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷结构及性能的影响

康昆勇^{1,2,3}, 徐开蒙^{1,2,3}, 刘 灿^{1,2,3}, 杨晓琴^{1,2,3}, 郑志锋^{1,2,3}

(西南林业大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 云南省生物质高效利用工程实验室; 3. 云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室, 昆明 650224)

摘 要: TiO_2 压敏电阻是一种典型的非线性电流-电压电子器件, 本文研究了 Ge 掺杂对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷的非线性系数 α 和压敏电压 E_B 的影响。采用传统的球磨-成型-烧结方法成功制备 Ge 掺杂 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷, 用压敏直流参数仪测试样品的非线性系数 α 、压敏电压 E_B 和漏电流 J_L 等电学性质, 并根据相关公式计算样品平均势垒高度。XRD、XPS、SEM 和 STEM 分析表明, Ge 掺杂显著改变 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷微结构, 提高非线性系数 α 和减小压敏电压 E_B 。当施主 Nb_2O_5 和受主 CaCO_3 掺杂浓度分别为 0.5mol% 时, 掺杂 1.0mol% Ge 的压敏陶瓷获得了最高的非线性系数和较低的压敏电压 ($\alpha=10.6$, $E_B=8.7$ V/mm), 明显优于不掺杂 Ge 的 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷。此外, Ge 熔点较低, 作为烧结助剂可以降低陶瓷的烧结温度, $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3\text{-Ge}$ 压敏陶瓷最佳烧结温度是 1300℃。

关 键 词: TiO_2 压敏陶瓷; 非线性系数; 压敏电压; Ge

中图分类号: TP204 文献标识码: A

Ge-doping in $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ Varistor Ceramics: Structure and Property

KANG Kun-Yong^{1,2,3}, XU Kai-Meng^{1,2,3}, LIU Can^{1,2,3}, YANG Xiao-Qin^{1,2,3}, ZHENG Zhi-Feng^{1,2,3}

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Yunnan Provincial Engineering Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Biomass, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. Yunnan Provincial University Key Laboratory for Biomass Chemical Refinery & Synthesis, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: TiO_2 varistors are typical electronic devices with nonlinear current-voltage property fabricated from TiO_2 ceramics. This study investigated the influence of Ge doping on the nonlinear coefficient α and the breakdown electric field E_B of $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ varistor ceramics. $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ varistor ceramics doped with Ge were successfully prepared by using traditional method of ball milling-molding-sintering. The electrical performance, including nonlinear coefficient α , breakdown electric field E_B , and leakage current J_L , was tested with a varistor-direct current-parameter instrument. Average barrier height Φ_B of each sample was calculated by relevant formula. Analysis of X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and scanning transmission electronic microscopy demonstrated that Ge doping notably changed the microstructure of $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ ceramics, thereby increasing α and decreasing E_B . When Nb_2O_5 and CaCO_3 doping content were 0.5mol%, the $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ varistor ceramics doping with 1.0 mol% Ge exhibited high α (10.6), low E_B (8.7 V/mm), and highest Φ_B (1.73 eV), superior to previous published findings. Furthermore, Ge with low melting point as sintering aid could reduce the sintering temperature of the varistor ceramics, with optimal sintering temperature at 1300℃.

Key words: TiO_2 varistor; nonlinear coefficient; breakdown voltage; Ge

收稿日期: 2017-05-25; 收到修改稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家自然科学基金(31670599) National Natural Science Foundation of China (31670599)

作者简介: 康昆勇(1973-), 男, 博士. E-mail: kangkunyong@163.com

通讯作者: 郑志锋, 教授. E-mail: zhengzhifeng666@163.com

压敏陶瓷是一种典型的电子陶瓷,因具有非欧姆电学性质且对瞬间电压波动十分敏感而广泛用于过压保护、高压稳定和高能浪涌吸收等保护电路中^[1]。对于一个给定的压敏电阻,其非线性性质取决于多晶陶瓷的晶界势垒结构^[2]。与 ZnO 与 SnO_2 压敏陶瓷相比, TiO_2 压敏陶瓷具有压敏电压低,介电性能好,可以作为压敏电阻-电容多功能材料使用,制备工艺简单和成本低廉等优点^[3-6],因此具有很好的应用前景^[7-11]。但其 α 值一般较低,极大地限制了它的实际应用。自 1982 年在贝尔实验室发现 TiO_2 陶瓷具有压敏特性以来^[12],研究者试图提高其非线性系数 α 值,主要研究施主单掺杂、受主单掺杂和施主与受主共掺杂对其压敏特性的影响^[13-17],但至今没有获得满意的结果。为了提高 TiO_2 压敏陶瓷的非线性系数 α 和进一步降低压敏电压 E_B ,充分实现其在低压领域的应用价值,本工作研究了 Ge 作为烧结助剂对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷性能的影响。

1 实验方法

表 1 是各样品的初始掺杂含量。为了研究 Ge 含量对压敏陶瓷样品非线性系数 α 和压敏电压 E_B 的影响, Nb_2O_5 和 CaCO_3 掺杂含量分别选定为 0.5mol%。用传统的氧化物混合法,把混合物放在行星式球磨机中球磨获得反应物。原料各试剂如下: TiO_2 (粉末, 99.9%), Nb_2O_5 (粉末, 99.9%), CaCO_3 (粉末, 99.9%), Ge (粉末, 99.99%)。所有试剂均由上海化学试剂有限公司提供。球磨时,混合物、水(按水:酒精=4:1 的比例加入少量酒精)和球的质量比为 1:2:3。球磨 8 h 后,将混合物在 80℃ 干燥 12 h,过 420 目标准筛,用 150 MPa 压力将所得粉料等静压压制成小圆片(ϕ 10 mm×1 mm)。将小圆片放置在箱式电阻炉中逐渐加热到 600℃ 保温 0.5 h 进行排胶,在管式炉中分别在 1200℃、1250℃、1300℃、1350℃ 和 1400℃

等温度下烧结 3 h,随炉冷却到室温,得到 TiO_2 压敏陶瓷片样品。用阿基米德原理测出样品密度并计算其相对密度,采用 Debye-Scherrer 公式计算样品平均晶粒尺寸。为了表征其电学性能,适当抛光表面,上银电极后用箱式电阻炉在 600℃ 烧结 15 min。用压敏直流参数仪测试其压敏参数非线性系数 α 、压敏电压 E_B 和漏电流 J_L ,并绘制 J - V 曲线。根据公式:

$$J = A^* \cdot T^2 \exp[(\beta E^{1/2} - \Phi_B)/kT] \quad (1)$$

计算样品 Φ_B ,其中, A^* 是查里逊常数, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。温度一定时,在线性区域测量两个不同电场强度下的电流密度,便可计算出 Φ_B 和 β 的值。为了分析掺杂 Ge 对样品微结构的影响,采用 XRD(XRD, Rigaku D/Max-2200)分析样品物相;采用 XPS(XPS, PHI5000 Versaprobe-II)分析 Ge 在样品中的化合价态;采用 SEM(SEM, XL30ESEM-TMP)观察样品的形貌;采用 STEM-EDAX 分析各元素在晶粒和晶界中的含量。

2 结果与讨论

表 2 显示了烧结温度 T 对样品非线性系数 α 和压敏电压 E_B 的影响,从表 2 可以看出,掺杂 Ge 可以降低烧结温度,对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3\text{-Ge}$ 陶瓷,最佳烧结温度是 1300℃。随着 Ge 含量的增加, α 增大, E_B 降低。因此,接下来将研究 1300℃ 烧结 3 h 样品的电学性质。

表 3 显示了烧结温度为 1300℃, Ge 含量不同的 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷电学性质。从表 3 可看出,与未掺杂 Ge 的样品#1($\alpha=4.8$, $E_B=28.7$ V/mm)相比,掺杂 0.2mol% Ge 样品#2 具有较高的非线性系数 α 和较低的压敏电压 E_B ($\alpha=5.2$, $E_B=23.6$ V/mm)。当 Ge 含量增加到 1.0mol% 时,样品#6 的 α 值显著增大, E_B 显著下降($\alpha=10.6$, $E_B=8.7$ V/mm)。这个结果优于用 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 CeO_2 和 CaCO_3 掺杂 TiO_2 所获得压敏陶瓷的压敏性质($\alpha=4.4$, $E_B=12$ V/mm)^[18],也优于其它文献报道的相关结果^[19-22]。而当 Ge 含量增加到 1.2mol% 时, α 值开始减小($\alpha=9.2$)。对样品#6,当 $\alpha=10.6$ 时, $\Phi_B=1.73$ eV,在所有样品中,样品#6 的晶界势垒最高,说明最高晶界势垒 Φ_B 对应最大非线性系数 α 。图 1 表明掺杂 Ge 对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 压敏陶瓷 J - E 性质影响,其函数关系如图 2 所示。非线性系数 α 和晶界势垒高度 Φ_B 随 Ge 含量增加而增大,压敏电压 E_B 和漏电流 J_L 随 Ge 含量增加而减小;当 Ge 含量为 1.0mol% 时, α 和 Φ_B 获得最大值。

表 1 样品掺杂含量

Table 1 Doping contents of samples

Sample	Doping content/mol%			
	TiO_2	Nb_2O_5	CaCO_3	Ge
#1	99.0	0.5	0.5	0
#2	98.8	0.5	0.5	0.2
#3	98.6	0.5	0.5	0.4
#4	98.4	0.5	0.5	0.6
#5	98.2	0.5	0.5	0.8
#6	98.0	0.5	0.5	1.0
#7	97.8	0.5	0.5	1.2
#8	97.6	0.5	0.5	1.4

表 2 烧结温度对样品电学性质的影响($E_B/(V \cdot mm^{-1})$)

Table 2 Influence of sintering temperature on the electrical properties of samples ($E_B/(V \cdot mm^{-1})$)

Sample	1200℃		1250℃		1300℃		1350℃		1400℃	
	α	E_B	α	E_B	α	E_B	α	E_B	α	E_B
#1	—	—	—	—	4.8	28.7	5.8	24.5	6.6	23.7
#2	—	—	4.1	25.2	5.2	23.6	5.1	23.2	4.9	24.5
#3	3.7	28.9	4.7	24.0	6.3	20.5	6.2	21.5	6.1	21.3
#4	4.5	27.4	6.2	21.4	8.4	16.8	8.2	16.4	8.0	16.8
#5	5.4	26.8	6.9	20.1	9.1	12.4	8.9	12.1	8.5	12.7
#6	7.1	26.2	8.5	19.5	10.6	8.7	9.7	8.4	9.3	9.2
#7	6.7	25.4	8.1	18.3	9.2	8.3	8.6	7.6	7.8	8.0
#8	6.2	23.5	7.6	15.6	8.5	7.2	8.0	7.2	7.1	7.5

表 3 烧结温度为 1300℃, 不同 Ge 含量 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷的电学性质

Table 3 Electrical properties of TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ ceramics with different doping contents of Ge sintered at 1300℃

Sample	$D_g/\mu m$	ρ_t	α	$E_B/(V \cdot mm^{-1})$	$J_L/(\mu A \cdot cm^{-2})$	Φ_B/eV
#1	1.05	93.5	4.8	28.7	12.7	0.63
#2	1.46	94.3	5.2	23.6	11.8	0.87
#3	1.92	95.1	6.3	20.5	11.2	1.05
#4	2.48	95.8	8.4	16.8	10.5	1.36
#5	2.83	96.8	9.1	12.4	9.8	1.56
#6	3.15	97.2	10.6	8.7	9.2	1.73
#7	3.75	97.8	9.2	8.3	8.9	1.51
#8	4.12	98.5	8.5	7.2	8.5	1.42

图 3(a)是样品#1、#2、#3、#6、#7 和#8 的 XRD 图谱,从图中可看出,所有样品中仅有 TiO₂ 金红石相的衍射峰。图 3(b)是图 3(a)在 $2\theta = 27.5^\circ$ 附近的局部放大图谱。从图 3(b)可以看出,与样品#1 相比,样品#2、#3、#6、#7 和#8 的衍射峰不同程度移向低角度方向,随着 Ge 含量的增加,衍射峰向低角度方向移动的趋势明显。上述结果说明添加 Ge 可以改

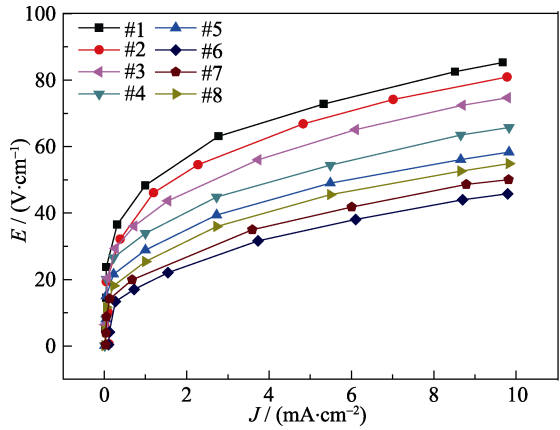


图 1 不同 Ge 含量 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷的 $J-E$ 性质

Fig. 1 $J-E$ characteristics of TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ ceramics with different Ge contents

变 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷的微结构,这是由于添加的 Ge 在烧结过程中会与 O₂ 反应生成 GeO₂, GeO₂ 中 Ge⁴⁺ (53 pm)略小于 Ti⁴⁺半径(60.5 pm),二者价态相同,Ge⁴⁺ 容易替代 Ti⁴⁺形成固溶体, TiO₂ 晶格中平均晶面间距 d 值减小,由于入射 X 射线波长 λ 一定,根据 Bragg 衍射公式:

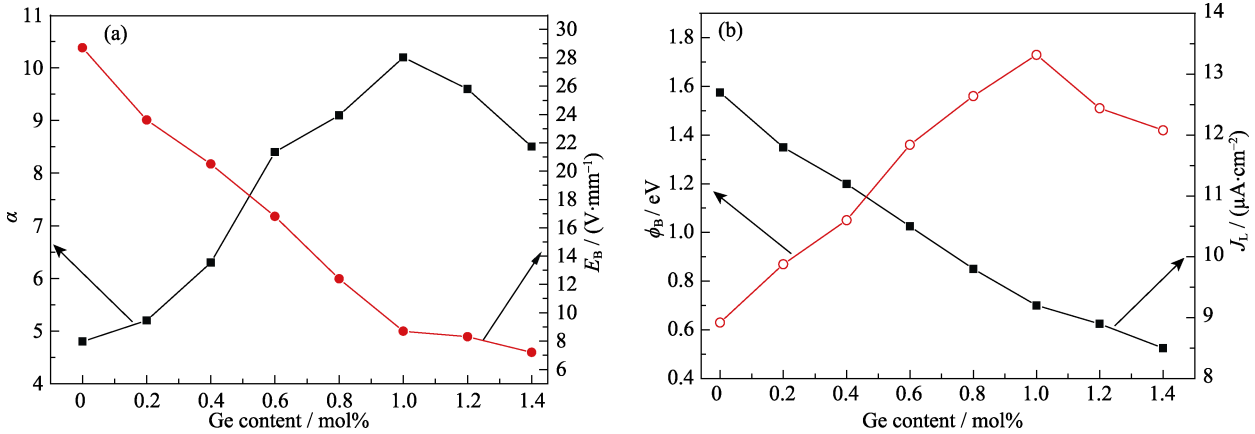


图 2 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷(a)非线性系数 α 和压敏电压 E_B , (b)晶界势垒高度 Φ_B 和漏电流 J_L 与 Ge 含量的函数关系

Fig. 2 (a) Nonlinear coefficient α and breakdown voltage E_B , and (b) grain boundary barrier height Φ_B and leakage current density J_L as a function of Ge contents

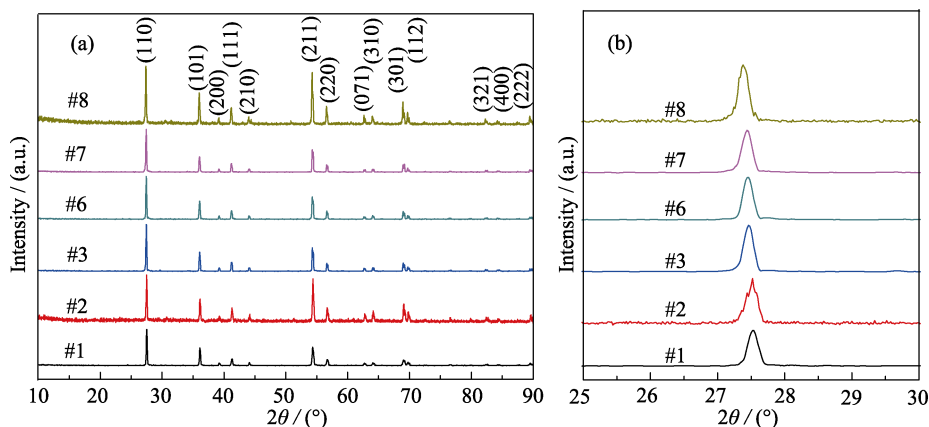
图 3 不同 Ge 含量 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ ceramics with different Ge contents (#1, #2, #3, #6, #7, #8) (a) and the enlarged partial spectra (b) of (a)

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

故衍射峰向低角度方向移动。 GeO_2 是优良半导体, GeO_2 固溶在 TiO_2 晶格中增加晶粒半导化程度, 从而降低压敏电压 E_B 。为了了解 Ge 在样品中的化合价态, 对样品#6 的横断面进行 XPS 分析。XPS 分析中所有元素的结合能都参照 C1s 结合能为 284.8 eV 予以校正。图 4(a) 是样品#6 的 XPS 全谱图, 图 4(b) 是样品#6 中 Ge 的窄谱图。从图 4(b) 看出, 样品#6 中 Ge3d 的能峰出现在 33.24 eV 处, 与 GeO_2 的 Ge3d 能峰在 33.20 eV 十分接近, 说明 GeO_2 可能存在于 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 陶瓷中^[23]。

图 5 是样品#1、#2、#3、#6 和#8 的 SEM 照片, 图中可看出, 未掺杂 Ge 的样品#1 晶粒较小, 样品#2、#3、#6 和#8 晶粒较大。随 Ge 含量的增加, 样品#2、#3、#6 和#8 的晶粒逐渐变大, 说明添加 Ge 会促进晶粒生长, 原因可能是 Ge 和 O_2 反应生成的 GeO_2 促进晶粒生长, 与 GeO_2 促进 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 晶粒长大类似^[24-25]。晶粒长大减少单位厚度内晶界数量,

根据公式:

$$E_B = \bar{n} \cdot v_b \quad (3)$$

其中 \bar{n} 是沿样品厚度方向的晶界数量, v_b 是加到单个晶界上电压, 因此降低了压敏电压 E_B 。图 6(a) 和图 6(b) 分别是样品#1 和样品#6 的 STEM-EDAX 谱图, 图中位置 1 和 2 位于晶界, 位置 3 和 4 位于晶内。对样品#1 和样品#6 进行 EDAX 分析得到的元素含量列在表 4 中。Ca 的初始含量在样品#1 和样品#6 中是相同的, 但从表 4 中看出, 晶界处样品#1 位置 1 和位置 2 的 Ca 含量分别为 2.28at% 和 1.76at%, 样品#6 中位置 1 和位置 2 的 Ca 含量分别为 2.89at% 和 3.75at%, 晶界处添加 Ge 的样品#6 Ca 含量比未添加 Ge 的样品#1 高; 晶粒中样品#1 位置 3 和位置 4 的 Ca 含量分别为 0.21at% 和 0.27at%, 样品#6 位置 3 和位置 4 的 Ca 含量分别为 0.08at% 和 0.16at%, 晶粒中样品#6 Ca 含量比样品#1 低。添加 Ge 改变了 Ca 在样品中的分布情况。

添加 Ge 能进一步优化 α 和 E_B , 原因如下: (1) 添加 Ge, 可使受主离子充分偏析在晶界, 增加界面受主态密度和晶界势垒高度 Φ_B , 从而提高 α 值; (2) 添加 Ge, 在烧结过程中会生成 GeO_2 促进晶粒生长, 减少沿样品厚度方向的晶界数量, 从而减小 E_B ; (3) GeO_2 是优良半导体材料, GeO_2 溶进 TiO_2 晶格提高了晶粒的半导化程度, 从而进一步降低 E_B 。

3 结论

通过添加低熔点半导体 Ge, 研究 Ge 掺杂对 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ 陶瓷的压敏特性的影响, 采用 XRD、XPS、SEM、STEM-EDAX 等分析样品的微观结构, 得到如下结论:

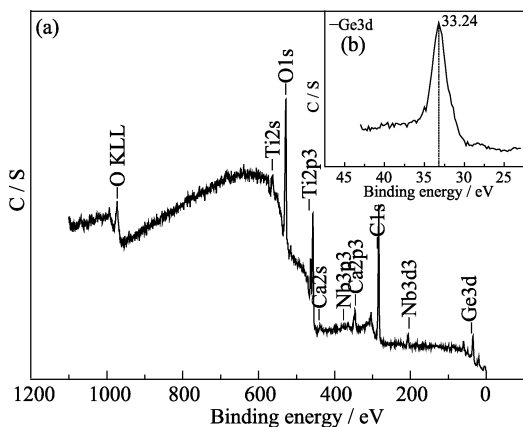


图 4 样品#6 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of sample #6

(a) Full spectrum; (b) Narrow spectrum of Ge in the sample #6

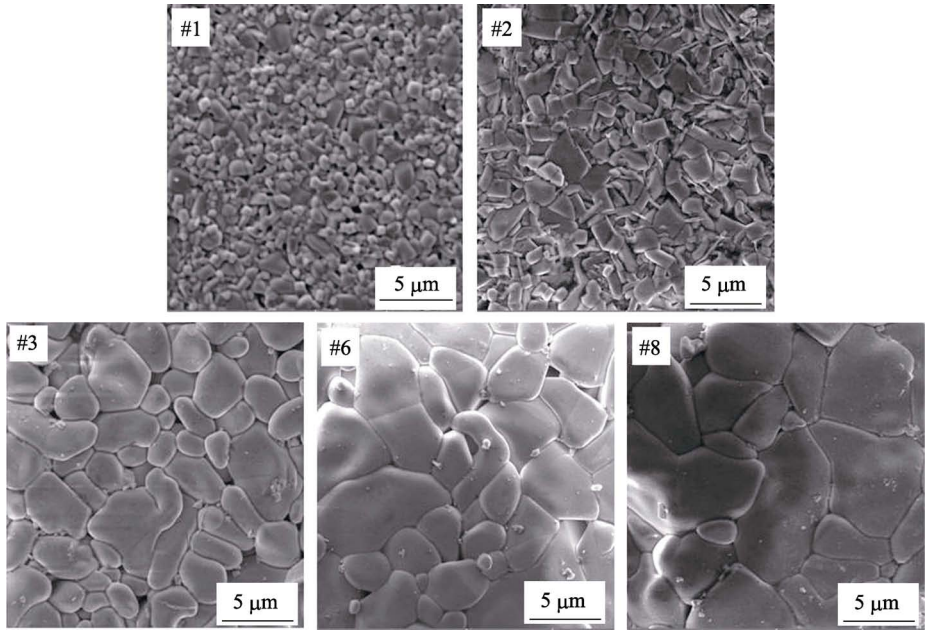


图 5 不掺杂 Ge(#1)和不同 Ge 含量(#2, #3, #6, #8)的 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ ceramics without Ge (#1) and doped with different Ge contents (#2, #3, #6, #8)

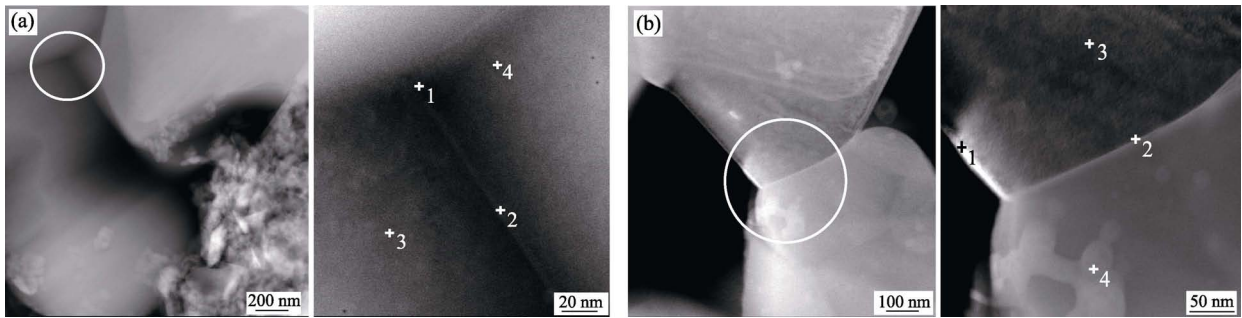


图 6 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 陶瓷晶粒和晶界元素含量
Fig. 6 Element contents in grain and grain boundary of TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ ceramics
(a) Without Ge (#1); (b) Doped with 1.0mol% Ge (#6)

表 4 样品#1 和样品#6 中各元素含量
Table 4 Element contents of sample #1 and sample #6

Position	Element/at%									
	O K		Ti K		Nb K		Ca K		Ge K	
	#1	#6	#1	#6	#1	#6	#1	#6	#1	#6
1	74.35	73.40	23.25	23.41	0.12	0.09	2.28	2.89	—	0.21
2	73.43	70.48	24.61	25.46	0.20	0.15	1.76	3.75	—	0.16
3	73.64	69.41	25.48	28.50	0.67	0.69	0.21	0.08	—	1.32
4	77.55	76.12	21.63	21.73	0.55	0.48	0.27	0.16	—	1.51

- 1) 对 TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃ 压敏陶瓷, 添加低熔点半导体 Ge 有助于受主离子 Ca²⁺充分偏析在晶界, 增大晶界受主界面态密度, 提高非线性系数 α 值。
- 2) 烧结过程中 Ge 的反应物 GeO₂ 促进晶粒生长, 减小沿样品厚度方向的晶界数量, 从而减小压敏电压 E_B 。
- 3) 低熔点 Ge 在烧结过程中充当烧结助剂, 降

低烧结温度, TiO₂-Nb₂O₅-CaCO₃-Ge 压敏陶瓷最佳烧结温度为 1300℃。

参考文献:

[1] SANTANA M A A, DOS SANTOS F S N, SOUSA V C, *et al.* Variability sources of DC voltage-current measurements in the study of TiO₂-based varistors. *Measurement*, 2008, **41**(10): 1105–1112.

- [2] YAN M F, RHODES W W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**(6): 536–537.
- [3] BUENO P R, VARELA J, LONGO E. SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(3): 505–529.
- [4] CASSIA-SANTOS M R, SOUSA V C, OLIVEIRA M M, *et al.* Recent research developments in SnO₂-based varistors. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **90**(1): 1–9.
- [5] METZ R, KOUMEIR D, MOREL J, *et al.* Electrical barriers formation at the grain boundaries of co-doped SnO₂ varistor ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(4): 829–835.
- [6] YANG S L, WU J M. Effects of Nb₂O₅ in (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramic varistors. *J. Mater. Res.*, 1995, **10**(2): 345–352.
- [7] MENG F M, LU F, XIAO L, *et al.* Influence of soaking time on nonlinear electrical behavior and dielectric properties of TiO₂-based varistor ceramics. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2009, **16**(6): 897–901.
- [8] WANG W Y, ZHANG D F, XU T. Effect of temperature on nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO₂ ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**(6): 1197–1206.
- [9] NAVALE S C, MURUGAN A V, RAVI V. Varistors based on Ta-doped TiO₂. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(2): 301–303.
- [10] LUO S H, TANG Z L, LI J Y, *et al.* Effect of Ta₂O₅ in (Ca, Si, Ta)-doped TiO₂ ceramic varistors. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(5): 1345–1347.
- [11] ZHAO J Z, WANG B X, LU K. Influence of Ta₂O₅ doping and microwave sintering on TiO₂-based varistor properties. *Ceram. Int.*, 2014, **40**: 14229–14234.
- [12] YAN M F, RHODES W W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**(9): 536–537.
- [13] GONG Y Y, CHU R Q, XU ZHI J, *et al.* Electrical properties of Ta₂O₅-doped TiO₂ varistor ceramics sintered at low-temperature. *Ceram. Int.*, 2015, **41**: 9183–9187.
- [14] GAIKWAD A B, NAVALE S C, RAVIA V. TiO₂ ceramic varistor modified with tantalum and barium. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **123**(1): 50–52.
- [15] LUO S H, YAO W W, LI H Y, *et al.* The role of niobium in (Ca, Si, Ce, Nb)-doped TiO₂ varistors. *Key Eng. Mater.*, 2005, **280-283**: 297–300.
- [16] LI C P, WANG J F, WANG X S. Nonlinear electrical properties of TiO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ capacitor-varistor ceramics. *Mater. Sci. Eng. B-Solid*, 2001, **85**(1): 6–10.
- [17] WANG W Y, ZHANG D F, XU T. Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO₂ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2002, **335**(1/2): 210–215.
- [18] LI J Y, LUO S H, YAO W H, *et al.* Role of second phase in (Nb, Ce, Si, Ca)-doped TiO₂ varistor ceramics. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(24/25): 3748–3754.
- [19] LUO S H, YAO W W, LI H Y, *et al.* The Effect of CeO₂ on electric properties of TiO₂ based capacitor-varistor multi-function ceramics. *Rare Metal Mater. Eng.*, 2004, **33**(7): 748–751.
- [20] ZHAO J Z, ZHANG C G, HU C Y, *et al.* Effect of thermal treatment on TiO₂ varistor properties in different atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**: 3353–3359.
- [21] SOUSA V C, LEITE E R., VARELA J A, *et al.* The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(8): 1277–1283.
- [22] BOMIO M R D, SOUSA V C, LEITE E R, *et al.* Nonlinear behavior of TiO₂ • Ta₂O₅ • MnO₂ material doped with BaO and Bi₂O₃. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **85**(1): 96–103.
- [23] KANG K Y, YAN J K, YI J H, *et al.* Nonlinear property of (Nb₂O₅, SrCO₃, Ge, GeO₂)-codoped TiO₂-based varistor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(1): 158–166.
- [24] AMARAL F, COSTA L C, VALENTE M A, *et al.* Dielectric relaxation and morphologic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ doped with GeO₂. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, **355**(43/44): 2160–2164.
- [25] AMARAL F, VALENTE M A, COSTA L C. Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) doped with GeO₂. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, **356**(11-17): 822–827.