

ZnO - 희토류 금속 산화물 계에 미치는 산화코발트의
도우팅 효과
Doping effects of cobalt oxides on ZnO-Rare earth
metal oxide system

김 창 일*

한국 과학기술원

김 대 준

일진전기공업주식회사

오 명 한

한국 과학기술원

1. 서 론

검토하였다.

ZnO 결정은 $Zn_{1+x}O$ 로 표현되는 비학
학양론적 학합물이므로 일반적인 금속 산화물보
다 비저항값이 현저하게 적은 n-type 반도체가
되며, 이러한 ZnO II-VI 학합물에 미량의 금
속 산화물을 첨가하면 전압-전류 특성에 있어서
우수한 비직선성을 갖게 된다.^{1,2)} ZnO 바리
스터(varistor)는 ZnO의 의와 같은 비직선
성을 최대한 이용한 소자로서 과전압 흡수기
(transient surge absorber)나 무공극식 피
뢰기(gapless arrester) 등으로 응용되고 있
다.³⁾ ZnO varistor의 비직선성을 향상시
키는 첨가물로는 산화망간과 산화코발트가 있으
며 이들은 ZnO 결정립(grain) 내부에 도우팅
(doping)되어 일정한 깊이의 공핍층(deple-
tion layer)을 형성하는 것으로 알려져
있다.⁴⁾

본 연구에서는 그림 1과 같이 ZnO 결정립
과 결정립 사이에 존재하는 입간층(inter-
granular layer)을 형성하는 물질로서 희토류
금속 산화물($Pr_{6-11}O_{11}$)을 사용하였으며, 도우
팅 물질(dopant)로는 산화코발트를 선택하였
는데 이 산화코발트를 CoO , Co_2O_3 및 Co_3O_4
의 형태로 사용하여 각각에 대한 도우팅 효과
및 비직선성에 미치는 영향에 대하여 연구.

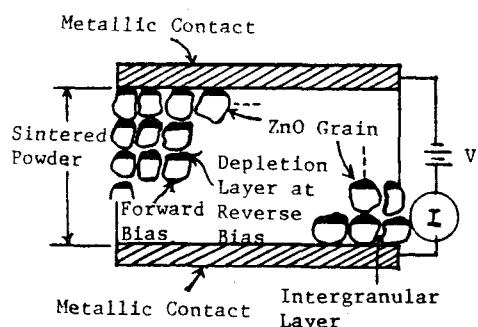


그림 1. ZnO 바리스터의 미세구조

2. 실험 방법

2-1. 시편의 제조

시편의 제조는 일반적인 요업체 제조
기술에 따라 행하였다. 표 1의 조성에 따라
혼합한 뒤에 700°C에서 1시간동안 하소하고
하소된 분말을 습식으로 본쇄하였다. 200
mesh 체의 통과분만을 사용하여 직경 15φ
두께 2mm의 원판형 시편을 성형하였으며, 성
형압은 500kg/cm²로 하였다. 성형된 시편을
건조시킨 뒤 대기분의 기에서 1300°C, 1350°C로
소결하였다. 소결시킬 때 온도상승률은
300°C/hr, 소결온도에서 1시간 유지시키고
냉각속도는 300°C/hr로 하였다. 소결된 시

면을 약 1mm 두께로 연마하였고, 전극으로는 은(Ag)을 사용했고 전극 면적은 0.5cm²로 하였다.

표 1. 시편의 원료 조성비

(comp. sample)	ZnO	Pr ₆ O ₁₁	CoO	Co ₂ O ₃	Co ₃ O ₄
#A	99.9	0.1	-	-	-
#B	94.9	0.1	5.0	-	-
#C	94.9	0.1	-	5.0	-
#D	94.9	0.1	-	-	5.0

2-2. 측정 및 검토

전압-전류특성은 10mA 이하는 DC 전류로 그 이상은 총격전류(impulse current)로 측정하였다. 이 전압-전류 특성에서 $I = (V/C)$ 의 식으로부터 1mA에서 1A까지의 값을 계산하였고 V_{1mA} 를 측정하였다. 또한, 정전용량-전압특성은 C-V plotter를 사용하여 측정하였고 이로부터 ϕ_B , N_d 값을 계산하여 각 조성과 소결온도에 따른 변화를 검토하였다.

3. 결론

1) ZnO- 희토류 산화물계 바리스터의 비직선성을 향상시키기 위해서는 산화코발트의 첨가가 필수적이다.

2) ZnO에 첨가되는 CoO, Co₂O₃ 및 Co₃O₄ 세 가지의 산화코발트는 어느 특정한 종류가 전기적인 특성에 큰 영향을 미치지 않으며 소결온도에 가장 민감한 영향을 받는다.

3) ZnO-희토류 산화물계 바리스터의 입간층은 주종을 이루는 ZnO-Bi₂O₃ 개 바리스터에 비해 그 저항값이 낮으므로 등작전압인 V_{1mA} /mm 값이 훨씬 작게 나타난다.

4. 참고문헌

- 1) M.Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn.J.Appl.Phys., Vol. 10, No.6, pp. 736-746, 1971
- 2) M.Inada, "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", Jpn.J.Appl.Phys., Vo.17, No.4, pp. 673-677, 1978
- 3) P.Williams et al, "Microstructure-Property Relation of Rare Earth-Zinc Oxide Varistors", J.Appl.Phys., Vo.51, No.7, pp. 3930-3934, 1980
- 4) K.Mukae et al, "Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.16, No.8, pp. 1361-1368, 1977