

Inversion boundary를 이용한 ZnO 바리스타 극성 제어

박종로*, 조욱**, 박철재***, 전상윤***, 이종숙***, 박찬*
 서울대*, Technische Universität Darmstadt**, 전남대***

Polarity Engineering in Polycrystalline ZnO Varistor Using Inversion Boundary

Jong-Lo Park*, Wook Jo**, Chul-Jae Park***, Sang-Yun Jeon***, Jong-Sook Lee***, Chan Park*
 Seoul National University*, Technische Universität Darmstadt**, Chonnam National University***

Abstract - ZnO는 비선형 전류전압 특성으로 인해 급작스런 과전류로부터 회로를 보호하는 바리스타로 널리 사용되고 있다. 이러한 바리스타의 전기적 특성 및 미세조직을 제어하기 위하여 다양한 첨가물을 넣은 ZnO 바리스타의 미세구조에는 대부분의 입자에 wurtzite 구조의 결정학적 극성이 바뀌는 inversion boundary (IB)가 존재한다. ZnO의 비선형 전류전압 특성이 반도체의 ZnO 입자간 계면에 형성되는 쇼트키 장벽에 기인함을 감안할 때 계면의 결정화학적 특성에 영향을 주는 IB에 대한 이해는 필수적이다. 본 연구에서 IB가 ZnO 바리스타의 성능에 미치는 영향을 규명하기 위하여 ZnO-Bi₂O₃에 각각 Sb₂O₃ 또는 TiO₂를 첨가하여 결정학적 특성이 서로 상반되는 IB를 유도하였고, 첨가량을 조절하여 모든 입자가 IB를 가지도록 하였다. 화학 에칭을 한 시편의 SEM 관찰을 통해 입자의 형상, 크기, 분포 및 IB의 결정학적 특성 등을 분석하였다. 각 시편의 바리스타 특성은 임피던스의 온도 의존성과 상온에서의 전류-전압 특성을 통해 평가하였다. 관찰된 전기적 특성들을 입체 IB의 결정학적 구조와 이로부터 결과되는 입계면의 극성의 차이를 통해 해석하고자 한다.

1. 서 론

바리스타는 Variable resistor의 약자로 부하되는 전압에 따라 저항이 변하는 특성을 가진다. 즉, 바리스타는 인가되는 전압이 항복전압에 도달하기 전까지는 절연체로 존재하다가 항복전압이 이르면 도체로 변화하는 특성을 갖는다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 번개, 스파크 등과 같은 여러 요인에 기인하는 순간적인 과전압으로부터 전자기기를 보호하는 용도로 사용된다. 바리스타에는 SiC, BaTiO₃, SrTiO₃, ZnO 바리스타 등이 있는데, ZnO 바리스타를 제외하고는 전기적 특성이 우수하지 못하여 실용적으로는 ZnO 바리스타가 사용되고 있다.^{1,2}

ZnO는 Wurtzite 구조를 가지고 있으므로, C축 방향으로 결정학적인 극성을 가지고 있다. 이러한 ZnO의 극성으로 인하여 바리스타의 전기적 특성은 결정방향에 따라 영향을 받기 때문에, 원하는 특성을 가진 바리스타를 제조하기 위해서는 ZnO 바리스타의 각 입계의 결정방향을 제어할 필요가 있다. 한편, 입자크기를 제어하기 위하여 첨가된 Sb 및 Ti는 입자 내부에 Inversion boundary (IB)를 형성시키는데, 이러한 IB가 바리스타의 전기적 성질에 ZnO 입계와 같은 영향을 미치는지에 관한 연구가 이루어져 왔다.³ 이러한 결과들은 IB에 형성되는 이중전위장벽의 측면에서 살펴보았을 때, 바리스타의 특성에 GB에 비하여 큰 기여를 하지 못한다고 보고하고 있다. 하지만, IB가 존재함으로써 인하여 입계에 영향을 미치게 되고, 결과적으로 바리스타의 전기적 성질에 영향을 미치는지 여부에 관한 연구는 아직 이루어 지지 않고 있다.

본 연구에서는 각 입계의 결정방향을 제어하기 위하여 ZnO에 Sb와 Ti를 각각 첨가하여 각 입자 내부에 다른 특성을 가지는 head-to-head IB와 tail-to-tail IB를 생성하여, 입계의 결정방향을 제어하였다. 특히, 기존에 입자 성장 및 억제를 위하여 바리스타에 첨가되었던 Ti와 Sb의 역할이 단순히 입자 크기 제어뿐만 아니라, IB 형성을 통하여 바리스타의 특성에 영향을 끼칠 수 있음을 밝혔다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 실험에서는 상용의 ZnO, Sb₂O₃, TiO₂, Bi₂O₃ (99.9% purity, Aldrich Milwaukee, WI, USA) 분말을 사용하였다. ZnO-Bi₂O₃ 시편에 head-to-head IB를 형성하기 위하여 Sb 그리고 tail-to-tail IB를 형성하기 위하여 Ti이 각각 첨가된다는 것은 잘 알려져 있다.^{4,5} TiO₂를 첨가한 시편의 경우 소수의 입자만이 Tail-to-tail IB를 가지고 있기 때문에, 다수의 입자에 IB를 형성하고 입자크기 분포를 균일하게 하기

위하여 소결 중 생성되는 Bi₄Ti₂O₁₂ (BiT)를 먼저 합성하여 ZnO에 첨가하는 방법을 사용하였다.⁶ 40Bi₂O₃-60TiO₂의 조성에 맞게 분말을 칭량하여 에탄올에 분산한 뒤 24시간 동안 볼밀 (ball-milling)을 하였다. 볼밀 된 분말을 750 °C에서 2시간 동안 열처리 한 뒤 XRD를 사용하여 BiT 상을 확인하였다.

출발 분말을 99.7ZnO-0.12Bi₂O₃-0.18Sb₂O₃ (SBZ), 99.6ZnO-0.4Bi₄Ti₂O₁₂ (TBZ), 그리고 99.8ZnO-0.12Bi₂O₃ (BZ) 조성에 맞게 칭량하여 에탄올에 분산한 뒤 24시간 동안 볼밀 (ball-milling)하여 분말을 균일하게 섞었다. 여기서 BZ는 IB가 없는 시편으로 IB가 존재하는 SBZ, TBZ와 비교하기 위하여 준비하였다. 준비된 분말은 건조하여 원통 모양으로 일축 성형한 뒤 150MPa의 정수압에서 5분간 가압하여 치밀한 성형체를 얻었다. 이렇게 얻은 성형체를 1200 °C에서 8시간 동안 소결하였다. 각 시편마다 균일한 입도 분포를 얻기 위하여 SBZ, BZ의 경우는 5 °C/min, TBZ의 경우는 급승온으로, 각각 다른 승온 속도를 이용하였다. 소결시 일어나는 Bi₂O₃의 휘발을 막기 위하여 시편을 넣은 백금 도가니를 알루미늄 도가니에 넣고, 동일한 분위기 분말로 틈을 채워 소결하였다. 소결한 시편은 사포와 다이아몬드 슬러리를 사용하여 0.25 μm까지 경면연마 한 뒤, 불산 수 방울이 첨가된 묽은 염산으로 화학 에칭 (etching) 하였다. 준비된 시편은 SEM (Scanning electron microscope, JSM-6360, Japan)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 n-type ZnO에 ohmic contact을 형성하는 것으로 알려진 Ti/Au를 전극 물질로 선택을 하였다. 이러한 전극을 입히기 위하여 Ti (80~100nm)와 Au (500~600nm)를 각각 스퍼터를 사용하여 증착하였다. 뿐만 아니라 TBZ의 경우 예비 실험에서는 시편마다 전기적 특성에 큰 차이가 있었는데, 이는 Ti-rich 이차상이 존재했기 때문이라고 추측하고 있다. 따라서 칭량된 분말을 정교하게 분쇄 및 혼합하여 이차상 존재 문제를 해결하였다.

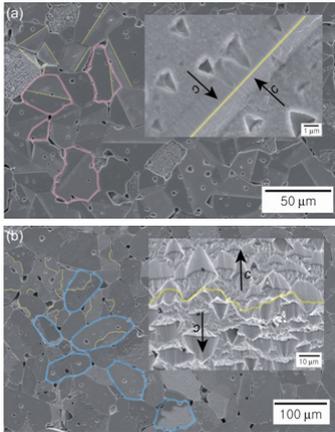
I-V 특성 측정은 상온, 대기 상태에서 source measure unit (236 Keithley, USA)을 사용하여 측정하였다. 입계 효과를 정확히 분석하기 위하여 zero-bias 임피던스 측정을 하였다. 임피던스 측정은 -75°C~220°C의 범위에서 Closed Cycle Refrigerator (Janis, USA) 속에서 AC 10 mV로 frequency response analyzer (Solartron 1260, UK)와 dielectric interface (Solartron 1269, UK)을 이용하여 측정하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

<그림 1> (a)을 통하여 SBZ의 평균 입자 크기는 40μm 내외로 균일하며, 대부분의 입자 내부에 직선 모양의 IB가 존재하는 것을 확인할 수 있다. ZnO의 경우 결정 방향에 따라 etching 속도가 다르므로 etching을 할 경우 독특한 etching pattern이 나타나게 된다.⁷ 입자 내부에 존재하는 etching pattern을 분석할 경우 <그림 1> (a)에 나타난 것처럼 [0001] 방향을 가리키는 삼각형 모양의 etching pit의 꼭지점이 IB를 향하고 있으며, IB를 경계로 대칭적으로 생성된 것을 확인할 수 있다. 따라서 SBZ 내부에 존재하는 IB는 [0001][0001]의 Head-to-head IB인 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 하나의 입자에서 ZnO 결정 [0001] 방향이 IB를 향하고 있으므로 입자 외부 즉, 입계면에는 (0001)을 제외한 모든 면이 나타날 수 있다.

<그림 1> (b)는 TBZ의 미세구조이다. 평균 입자크기는 100μm 내외로 균일하며 대부분의 입자 내부에는 구불구불한 형태의 IB가 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 입자 내부에 존재하는 etching pattern을 분석할 경우 [000-1] 방향을 가리키는 삼각형 모양의 etching pattern의 평평한 부분이 IB를 향하고 있으며, IB를 경계로 대칭적으로 생성된 것을 확인할 수 있다. 따라서 TBZ 내부에 존재하는 IB는 [000-1][000-1]의

tail-to-tail IB인 것을 확인 할 수 있다. 결과적으로 ZnO의 [000-1] 방향이 IB를 향하고 있으므로 입계면에는 (000-1)을 제외한 모든 면이 존재할 수 있다.



〈그림 1〉 (a) SBZ, (b) TBZ, (c) BZ의 미세조직 사진

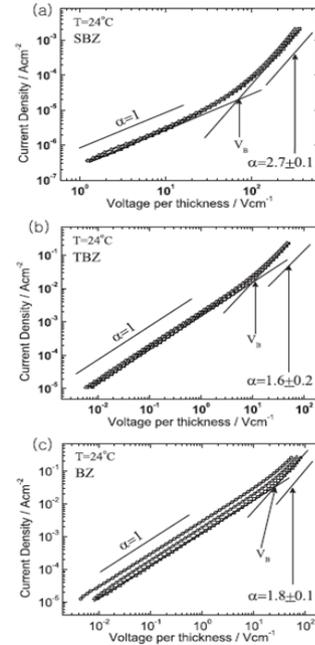
〈그림 2〉에 나타난 것처럼 전류-전압 특성을 측정하여 breakdown voltage (V_B), 비 선형계수 (α), low bias barrier resistance (ρ) 등에 관한 정보를 얻을 수 있다. 각 입계가 하나의 바리스타 역할을 한다고 생각했을 때, 평균입자 크기를 고려해준다면 SBZ, TBZ, 그리고 BZ의 입계당 breakdown voltage는 0.21 ± 0.03 V, 0.10 ± 0.02 V, 그리고 0.11 ± 0.02 V로 측정되었다. 이러한 값들은 single junction measurement를 통한 결과와 잘 일치한다.⁸

또한 비선형적인 특징을 나타내는 비선형계수(α)는 SBZ, TBZ, 그리고 BZ 각각 2.7+0.1, 1.6+0.2, 그리고 1.8+0.1이다. 뿐만 아니라 low bias barrier resistance (ρ)는 2.75×10^6 Ωcm , 5.47×10^2 Ωcm , 그리고 5.27×10^2 Ωcm 로 측정되었다. SBZ의 경우 TBZ, BZ보다 높은 breakdown voltage 값을 나타내었으며, 비선형계수에서는 1.5~2배의 값을 나타내었다. 뿐만 아니라 low bias barrier resistance의 값은 10^3 정도 높은 값을 나타내었다.

전류는 다양한 저항을 가지는 입계들 중에서 주로 저항이 낮은 입계들로 구성된 easy conducting path를 따르게 된다는 것을 고려하면, TBZ와 BZ는 conducting path가 유사하며, SBZ의 경우는 독특한 경로를 가진다는 것을 알 수 있다. ZnO의 입계는 결정학적인 극성에 의하여 전기적 특성이 영향을 받는다. 앞서 미세구조에서 언급한 것처럼 SBZ와 TBZ의 경우 IB의 존재로 인하여 특정한 입계가 존재할 수 없게 된다. 즉, SBZ의 경우에는 [C+(0001)|any plane] 입계, TBZ의 경우에는 [C-(000-1)|any plane] 입계가 존재할 수 없게 된다. 반면에 BZ에서는 어떠한 종류의 입계는 나타날 수 있다. 또한 미세조직을 살펴 볼 경우에 [Non-basal(NB)|NB] 입계들은 서로 땅을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 사실을 바탕으로 대부분의 conducting path는 [NB|NB] 입계로 구성되어 있음을 가정할 수 있다. 따라서 TBZ와 BZ에서 바리스타 특성이 저해되는 것은 [NB|NB] 입계들의 conducting path 사이에 존재하는 [C+(0001)|any plane] 입계들로 인한 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 J.-S. Lee 등³이 보고한 단결정 실험에서 [C+(0001)|C+(0001)] 입계는 실질적으로 이중전위장벽의 높이가 무시할 만하다는 결과와 일치한다.

입계에 존재하는 barrier의 특성을 분석하기 위하여 $-75 \sim 220^\circ\text{C}$ 사이에서 온도 변화에 따른 zero-bias 임피던스의 변화를 측정하였다. 임피던스 결과를 통하여 얻은 C_{gb} 와 brick layer model을 이용하여 Schottky model의 입계 주변 결핍층의 두께(d)를 $d = D \cdot C_{bulk} / C_{gb}$ 식으로부터 계산할 수 있다. 여기서 ZnO C_{bulk} 는 ZnO의 relative dielectric constant ($\epsilon_r=8$) 및 시편의 shape factor를 이용하여 계산하였으며, 입자 크기 (D)는 앞서 제시한 미세조직 사진을 통하여 얻을 수 있었다. SBZ, TBZ, 그리고 BZ의 결핍층의 두께는 각각 $90 \sim 110\text{nm}$, $9 \sim 15\text{nm}$, $10 \sim 28\text{nm}$ 로 계산되었다. Schottky barrier model을 이용하여 SBZ와 TBZ에 존재하는 bulk dopant concentration이 비슷하다고 가정을 한다면, 앞서 계산한 결핍층의 두께를 통하여 이중전위장벽의 높이는 TBZ보다 SBZ가 약 3배정도 높다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 IB에 의한 결정학적인 극성의 영향으로 SBZ의 경우가 TBZ, BZ의 경우보다 barrier의 높이가 높아서 더 좋은 바리스타의 특성을 나타낼 수 있다는

결과와 일관성을 가진다.



〈그림 2〉 (a) SBZ, (b) TBZ, (c) BZ의 I-V 특성

3. 결 론

Sb 및 Ti를 첨가하여 서로 다른 특성을 가지는 IB를 각 입자 내부에 형성하고, 이를 이용하여 ZnO-BiO₃를 기반으로 한 바리스타의 극성을 제어하여, 입계의 결정학적인 극성이 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 수 있음을 이번 실험을 통해 확인할 수 있었다. 특히 기존에 입자 크기를 제어하기 위하여 첨가되었던 Sb가 입자크기 제어 역할 뿐 아니라, IB 생성을 통하여 C+(0001)와 결합된 입계를 conducting path에서 제외함으로써 ZnO 바리스타의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 I-V 특성 및 zero-bias AC 특성 측정을 통하여 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] F. Greuter and G. Blatter, "Current control by electrically Active Grain Boundaries.", polycrystalline semiconductors, pp. 302-14 (1989)
- [2] T. K. gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors.", J. Am. Ceram. Soc, 73, 1817 (1990)
- [3] M. Ta, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere, "Different single grain junctions within a ZnO varistor," J. Appl. Phys., 61, 1562 (1987)
- [4] A. rechnik, N. Daneu, T. Walther, and W. mader, "Structure and chemistry of Basal-Plane Inversion boundaries in antimony Oxide-doped Zinc Oxide," J. Am. Ceram. Soc., 84, 2657 (2001)
- [5] D. F. K Henning, R. Hartung, and P. J. L. Reijnen, "Grain Size Control in Low-Voltage Varistors," J. Am. Ceram. Soc., 73, 645 (1990)
- [6] J. -W. Lee, "Effect of Inversion boundary on Abnormal Grain Growth in ZnO-Bi2O3-TiO2," master's thesis, Seoul National University (2004)
- [7] W. Jo, S.-J. Kim, and D.-Y. Kim, "Analysis of the etching behavior of ZnO ceramics," Acta. Mater., 53, 4158 (2005)
- [8] R. Einzinger, "Grain junction properties of ZnO varistors," Appl. Surf. Sci., 3, 390 (1979)
- [9] J.-S. Lee and J. Maier, "High barrier effects of (000-1)/(000-1) zinc oxide bicrystals: Implication for varistor ceramics with inversion boundaries," J. Mater. Res., 20, 2101 (2005)