

## ZNR의 미세구조 및 전기적 특성에 WO<sub>3</sub>가 미치는 영향

남춘우 · 정순철 · 박춘현  
동해대학교 전기공학과

### The Effect of WO<sub>3</sub> on the Microstructure and Electrical Properties of ZNR

Choon-Woo Nahm, Soon-Chul Jung and Choon-Hyun Park  
Department of Electrical Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714

(1999년 1월 16일 받음, 1999년 6월 7일 최종수정본 받음)

**초 록** 0.5~4.0mol% 범위의 WO<sub>3</sub>가 첨가된 ZNR의 미세구조 및 전기적 특성이 조사되어졌다. WO<sub>3</sub>의 대부분은 입계 교차점으로 편석하여 W 과다상을 형성하였으며, 입계 교차점에는 W 과다상(WO<sub>3</sub>), Bi 과다상(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 스핀넬상(Zn<sub>2-33</sub>Sb<sub>0.67</sub>O<sub>4</sub>) 등 3상이 공존하였다. WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정입 크기는 15.5~29.9 $\mu$ m 범위로 감소하였으며, WO<sub>3</sub>는 결정입 성장의 촉진제로 작용하였다. WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압과 비직선 지수는 각각 186.82~35.87V/mm, 20.90~3.34 범위로 감소하였고, 누설전류는 22.39~83.01 $\mu$ A 범위로 증가하였다. WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 장벽높이와 계면상태밀도는 각각 1.93~0.43eV, (4.38~1.22)  $\times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup> 범위로 감소하였으며, 도너 농도는 (1.06~0.38)  $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup> 범위로 감소함에 따라 WO<sub>3</sub>는 억셉터 첨가제로 작용하였다.

**Abstract** The microstructure and electrical properties of ZNR that WO<sub>3</sub> is added in the range 0.5~4.0mol%, were investigated. The major part of WO<sub>3</sub> were segregated at the nodal point and W-rich phase was formed. Three crystalline phases, such as W-rich phase (WO<sub>3</sub>), Bi-rich phase (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and spinel phase (Zn<sub>2-33</sub>Sb<sub>0.67</sub>O<sub>4</sub>) were confirmed to be co-existed at the nodal point. The average grain size increased in the range 15.5~29.9 $\mu$ m with increasing WO<sub>3</sub> additive content. Consequently, WO<sub>3</sub> acted as a promotion additive of grain growth. As the WO<sub>3</sub> additive content increases, the varistor voltage and the nonlinear exponent decreased in the range 186.82~35.87V/mm and 20.90~3.34, respectively, and the leakage current increased in the range of 22.39~83.01 $\mu$ A. With increasing WO<sub>3</sub> additive content, the barrier height and the density of interface states decreased in the range 1.93~0.43eV and (4.38~1.22)  $\times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup>, respectively. WO<sub>3</sub> acted as an acceptor additive due to the donor concentration increasing in the range (1.06~0.38)  $\times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup> with increasing WO<sub>3</sub> additive content.

### 1. 서 론

ZNR (ZnO Nonlinear Resistor)은 전기적으로 바리스터 전압이라고 하는 임계전압 이하에서는 수~수십 $\mu$ A의 미소전류가 흐르는 절연체로, 임계전압 이상에서는 전류가 급격히 흐르는 도체로 전환되는 전도특성을 가지고 있다. 이것은 마치 back-to-back 제너 다이오드와 매우 유사한 대칭적이고, 비직선적인 I-V 특성을 나타낸다. 그러나 ZNR은 제너 다이오드와는 달리 다접합(Multi-junction) 소자이기 때문에 보다 높은 전류 및 에너지 흡수성을 가지고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러므로 전자기기 분야의 반도체소자나, 회로 시스템을 각종 서지로부터 보호하는 서지흡수소자 및 전압안정화소자로서 뿐만 아니라 낙뢰나 개폐서지로부터 전력설비를 안전하게 보호하기 위한 송·배전용 피뢰기<sup>3,4)</sup>의 핵심소자에 이르기까지 전기전자 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있으며, 각종 전기·전자기기의 신뢰성 향상에 없어서는 안될 소자로 중요한 위치를 점하고 있다.<sup>5)</sup>

M. Matsuoka에 의해서 개발된 ZNR은 주성분 ZnO에 본질적인 바리스터 성질을 유발시키는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 특성개선용

의 Co, Mn, Sb, Cr 등의 산화물을 첨가하여 혼합, 성형, 소결 등의 일련의 세라믹 제조공정으로 만들어진 입계효과를 이용한 반도체 세라믹 저항소자이다.<sup>1,2)</sup>

입계에는 결정의 주기성이 결여되어 있고, 전위나 격자결함이 밀집되어 있으며, 또 불순물의 편석이 일어나기 쉽기 때문에 트랩이나 불순물 준위, 즉 계면상태에 의해서 입계 근처의 결정입 내에 공간 전하층이 형성되어 에너지 장벽이 나타난다.

바리스터의 전기적 성질은 입계와 관련된 미세구조와 밀접하게 연관되어 있기 때문에 첨가물의 종류, 조성비 등과 같은 첨가물 조건, 그리고 소결온도, 시간, 냉각속도 등과 같은 소결조건 등으로 미세구조를 제어함으로써 전기적 성질을 변화시킬 수 있다.

이와 같이 다양한 변화를 통해서 비직선성, 에너지 흡수 능력, 응답시간, 수명 등을 개선시키려는 노력이 바리스터가 개발되어진 이래 지속적으로 이루어지고 있으나,<sup>5~10)</sup> 첨가물 조건 및 소결조건이 매우 다양하고 복잡하여 복합 불순물의 공동효과는 물론 단일 불순물 효과 자체도 분명하지 않아 향후 계속적으로 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된

다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 알려진 바 없는  $WO_3$ 를 첨가시켜  $WO_3$ 가 ZNR의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 ZNR 제작

$(96.5-x)\text{mol}\% \text{ZnO} + 0.5\text{mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{CoO} + 0.5\text{mol}\% \text{MnO} + 1.0\text{mol}\% \text{Sb}_2\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{NiO} + x\text{mol}\% \text{WO}_3$  ( $x=0.5, 1.0, 2.0, 4.0$ )의 시료 조성식에 따라 각 시료를 전자천평 (Mettler, AG 245)을 이용하여 0.1mg의 오차범위까지 평량하였다.

평량된 시료를 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 병에 넣어 24시간 습식혼합, 분쇄하였다. 혼합된 시료 슬러리를 비이커에 부어 아세톤을 휘발시킨 후, 증발집시에 담아  $100^\circ\text{C}$ 의 건조오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료를 100mesh 체에 통과시킨 다음, 알루미늄 도가니에 넣어 상승 및 하강 온도구배를  $240^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 하여  $750^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료를 시편 양만큼 마노유발로 재분쇄한 후, 성형조제인 PVA (5wt% 수용액)를 시료무게의 2wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 다음, 200mesh 체로 조립하였다. 조립된 시료를 직경이 10mm인 원통형 금형에 400mg씩 넣고, 두께가 대략 1.8mm되게 50MPa 압력으로 성형하였다. 성형체를  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 휘발을 막기 위해 성형체와 동일한 분위기 분말이 든 알루미늄 도가니에 넣어 상승 및 하강 온도구배를  $240^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 하여  $1300^\circ\text{C}$

에서 2시간 동안 소결하였다. 소결시에는 PVA의 영향을 막기 위해  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여 완전연소 (burn out)시켰으며, 소결이 완료된 후, 냉각시  $470^\circ\text{C}$  이하에서는 노냉하였다. 직경이 대략 8mm인 소결체를 #800, #1000, #2000 SiC 연마지로 차례로 래핑하여 두께 1mm로 가공한 후,  $0.3\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 폴리싱하여 40분간 초음파 세척 후 건조시켰다. 건조된 시편의 양면에 Ag 75wt%인 은전극을 스크린 프린트 기법으로 직경이 4.5mm 되게 도포한 후,  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 오용성 접촉의 전극을 형성하였다. 그 다음, 리드선을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다.

### 2.2 I-V 특성 측정

전류는 항온기, Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237), 컴퓨터로 구성되는 전도특성 측정 시스템을 이용하여 253K~398K 온도범위에서 펄스폭이 1ms, 듀티 사이클이 0.5ms인 선형 계단전압으로 전류밀도  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정되어졌다.

### 2.3 C-V 특성 측정

정전용량은 항온기, Precision RLC Meter (QuadTech 7600), Electrometer/Source (Keithley 617)로 구성되는 시스템을 이용하여 298K에서 온/오프 시간간격이 60s/30s인 조건의 dc 바이어스 전압을 변화시켜 1Vrms/1KHz 소신호로 측정되어졌다.

### 2.4 미세구조 관찰

전기적 측정이 완료된 ZNR 시편의 한 면을 SiC 연마지 (#2000)로 래핑하고,  $0.3\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 폴리싱한 후 초음파 세척하여  $850^\circ\text{C}$ 에서 30분동안 열적 에칭하였다

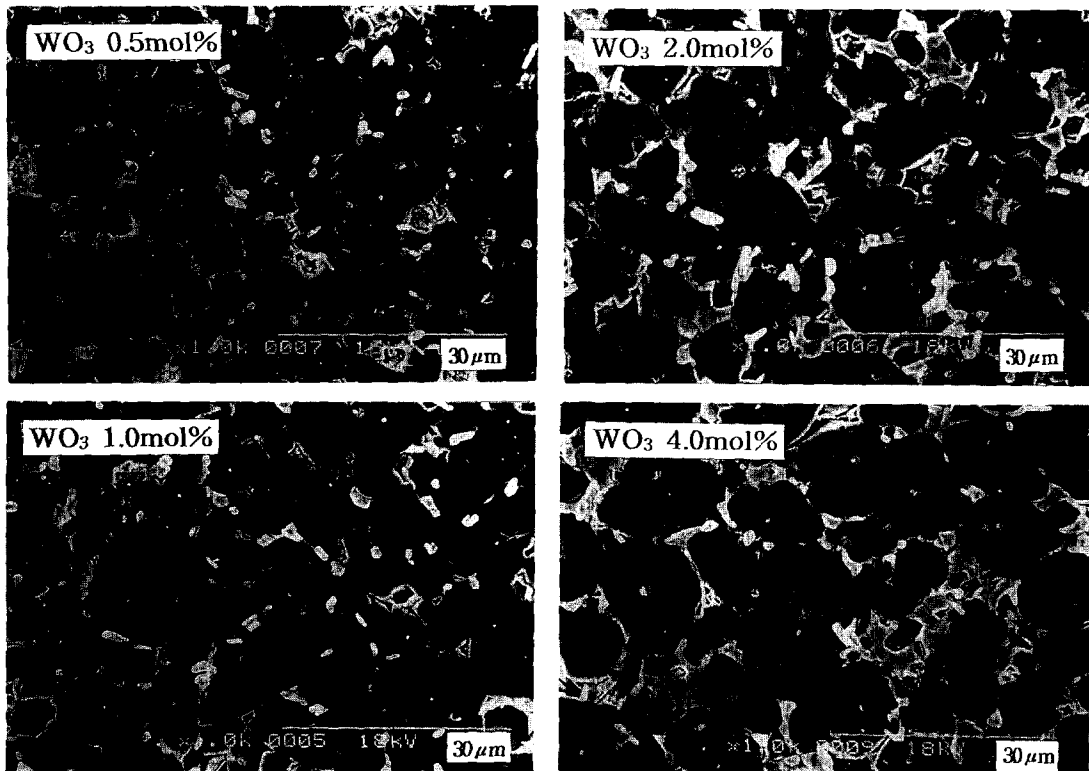


Fig. 1. SEM micrographs of ZNR specimens with  $WO_3$  additive content.

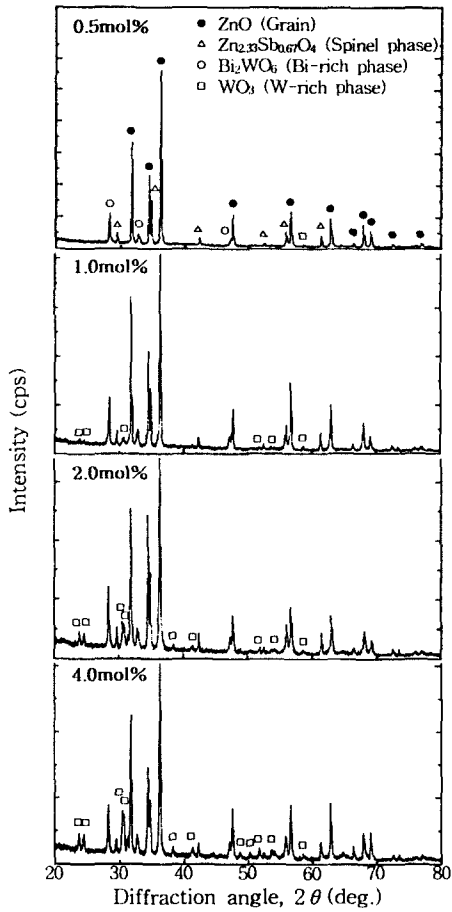


Fig. 2. XRD patterns of ZNR specimens with WO<sub>3</sub> additive content.

상의 선명도를 개선시키기 위해 표면에 100 Å의 Au를 코팅한 후, SEM으로 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세조직을 관찰하였으며, 미세조직의 W 성분분포를 EDAX로 분석하였다. 한편 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 조직상의 변화를 조사하기 위해서 벌크 시편을 분말로 만들어 λ=1.542 Å인 CuK<sub>α</sub>를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각 (2θ) 20~80° 범위에서 XRD 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 미세구조

그림 1은 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZNR 시편의 미세조직의 표면형상을 나타낸 SEM 사진이다. WO<sub>3</sub>가 첨가된 모든 시편에는 결정립을 구성하는 ZnO, 주로 입계 교차점 (nodal point) 및 결정립 내에 존재하지만, 입계에도 존재하는 스피넬상 (spinel phase) 그리고 입계 교차점에 존재하는 Bi 과다상 (Bi-rich phase) 및 W 과다상 (W-rich phase) 등 네 개의 상이 존재함을 그림 2의 X-선 회절패턴으로부터 확인되었다. WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 보다 큰 W 과다상이 입계 교차점에 넓게 분포하였으며, 입계 교차점에는 스피넬상, Bi 과다상, W 과다상이 공존하고 있음과 앞서 언급된 네 개의 상을 그림 3의 SEM 사진에서 볼 수 있다. 한편 그림 4는 그림 3과 같은 WO<sub>3</sub>가 4.0mol% 첨가된 시

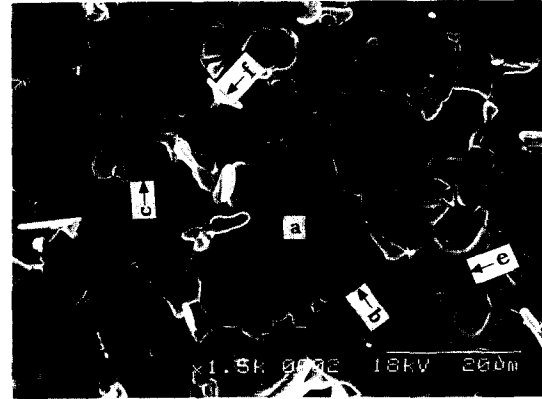


Fig. 3. SEM micrograph of ZNR specimen containing 4.0mol% WO<sub>3</sub>, a; ZnO grain, b; Grain boundary, c; Spinel phase at grain, d; Spinel phase at nodal point, e; W-rich phase, f; Bi-rich phase.

편의 미세구조에서 각 부위의 주요 원소에 대한 EDAX 분포를 나타낸 것으로서, EDAX 분석 결과 W는 W 과다상에 주로 분포하고 Bi 과다상에도 상당량 존재하며, ZnO 결정립과 입계 및 스피넬상에도 미량으로 존재함을 확인하였다. 선형교차기법으로 구한 평균 결정립 크기는 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 15.5, 16.7, 22.6, 29.9μm 순으로 증가하였다. 이와 같은 현상은 아마도 WO<sub>3</sub>에 의한 액상이 형성되었거나 아니면 WO<sub>3</sub>가 액상소결의 구동력을 증가시킨 것에 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

#### 3.2 전류-전압 (I-V) 특성

그림 5는 298K에서 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 J-E 특성을 나타낸 것으로, 예비항복영역과 항복영역으로 대별되며, WO<sub>3</sub>가 ZNR의 전도특성에 강하게 영향을 미침을 알 수 있다.

ZnO 결정립-입계-ZnO 결정립으로 구성되는 마이크로 바리스터의 전도특성은 현재까지 K. Eda<sup>[11]</sup>에 의해 제안된 2중 쇼트키 장벽모델로 설명하는 것이 가장 일반적이다. 항복전계 이하에서는 전류의 온도 의존성이 큰 쇼트키 열전자 방출기구가, 항복전계 이상에서는 Fowler-Nordheim 터널링 기구가 우세하게 작용한다는 해석으로부터 그림 5의 J-E 특성을 이해할 수 있으며, J-E 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다.

Table 1. I-V characteristic parameters of ZNR with WO<sub>3</sub> additive content.

WO <sub>3</sub> content (mol%)	V <sub>1mA</sub> (V/mm)	V <sub>90%</sub> (V/gb)	E <sub>a</sub> (eV)	I <sub>c</sub> (μA)	α
0.5	186.82	2.89	0.47	22.39	20.90
1.0	135.58	2.26	0.37	50.93	10.41
2.0	83.97	1.90	0.29	69.80	5.26
4.0	35.87	1.07	0.22	83.01	3.34

바리스터 전압 V<sub>1mA</sub>는 1mA/cm<sup>2</sup> 전류가 흐를 때의 전압으로 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 186.82~35.87V/mm 범위로 급격히 감소하였다. 시편의 두께 D가 1mm의 동일

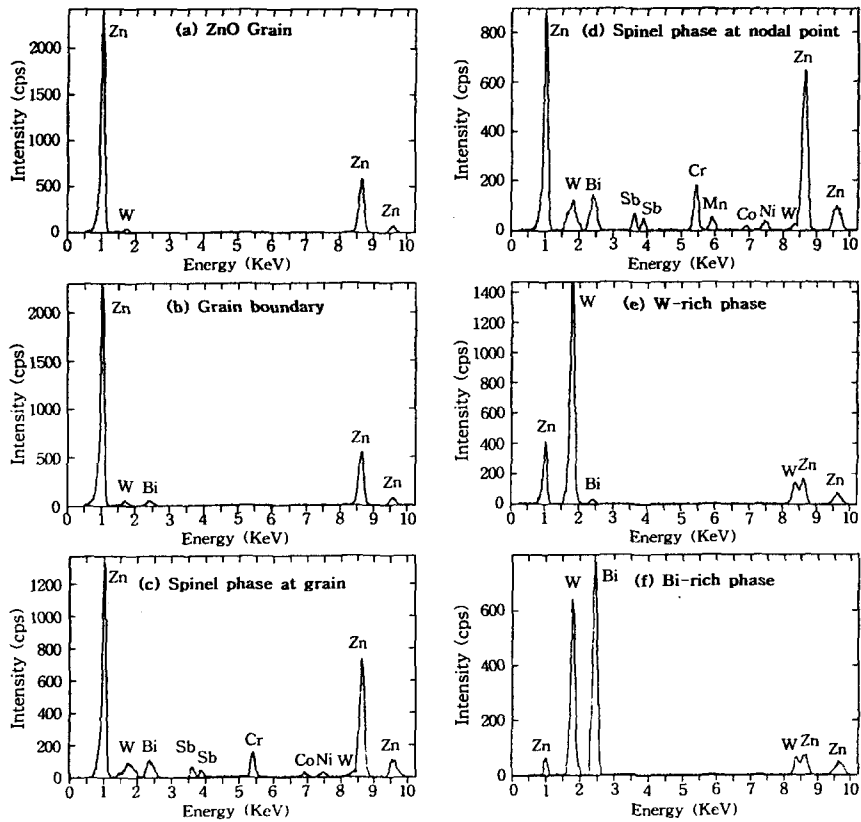


Fig. 4. EDAX analysis of fracture surface in ZNR specimen containing 4.0mol% WO<sub>3</sub> indicated to fig. 3.

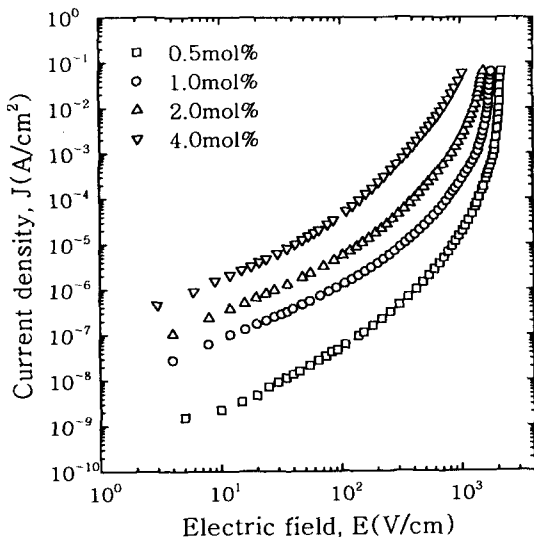


Fig. 5. J-E characteristics of ZNR with WO<sub>3</sub> additive content.

한 두께에 V<sub>1mA</sub>가 감소한다는 것은 평균 결정립 크기 d의 증가에 의한 입계의 수 n의 감소에 따른 결과이다.

이러한 결과로 볼 때 WO<sub>3</sub>는 저전압 바리스터의 조성물에 사용 가능할 것으로 생각된다.

마이크로 바리스터의 입계당 전압 V<sub>gb</sub>는 다음과 같은 식으로 구해진다.

$$V_{gb} = \frac{V_{1mA}}{n}$$

$$n = \frac{D}{d} \tag{1}$$

WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 V<sub>gb</sub>는 2.89~1.07V/gb 범위 위로 감소하였으며, 2.0mol% 이상 WO<sub>3</sub> 첨가시에는 일반적으로 알려진 2~4V/gb 보다 낮게 나타났다.

한편 각 바리스터별 예비항복영역의 J-E 특성은 식 (2)와 같이 나타내어지는 쇼트키 열전자 방출 전류식<sup>12)</sup>을 따르므로 이 식을 이용함으로써 전자가 쇼트키 장벽을 넘을 수 있는 평균 에너지인 활성화 에너지 E<sub>a</sub>를 알 수 있다.

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

$$= A^* T^2 \exp(-E_a/kT) \Big|_{E=0} \tag{2}$$

여기서 A\*는 리차드슨 상수, T는 절대온도, β는 쇼트키 상수, k는 볼츠만 상수이다.

따라서 식 (2)의 J-E<sup>1/2</sup> 관계를 도시해서 E=0일 때 lnJ - 1/T 관계로 나타내면 그림 6과 같으며, 직선의 기울기가 E<sub>a</sub>로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_a = -k \frac{d(\ln J)}{d(1/T)} \tag{3}$$

WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 직선의 기울기는 완만해짐을 알 수 있으며, 0.47~0.22eV 범위로 E<sub>a</sub>가 감소하였고,

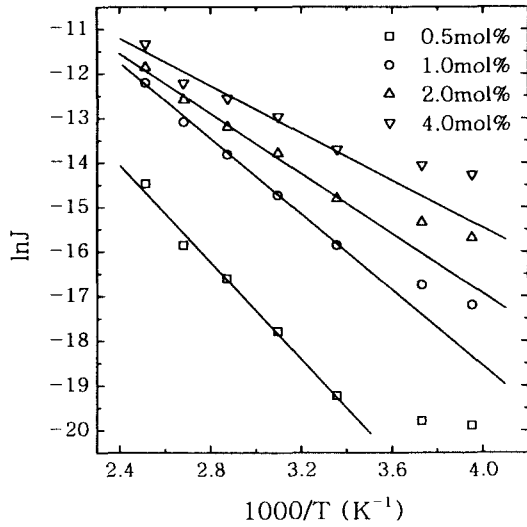


Fig. 6. lnJ-1/T characteristics of ZNR plotted at E=0 with WO<sub>3</sub> additive content.

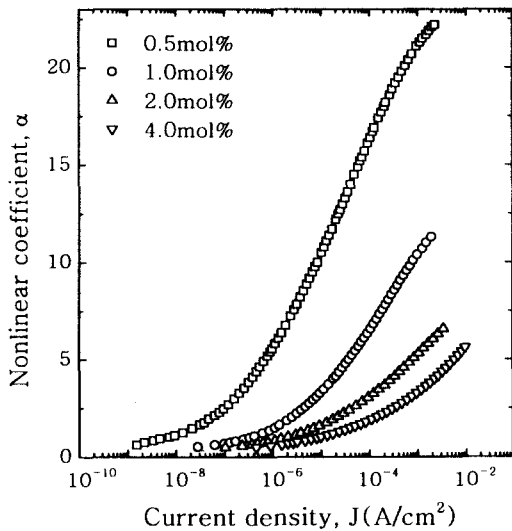


Fig. 7.  $\alpha$ -J characteristics of ZNR with WO<sub>3</sub> additive content.

이는 나중에 언급될 C-V 특성으로부터 결정된 장벽높이의 감소경향과 일치한다.

누설전류  $I_t$ 은  $0.8V_{1mA}$ 에서 측정된 것으로 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 22.39~83.01  $\mu A$  범위로 증가하였는데 이는 활성화 에너지의 감소에 따른 결과이다.

비직선 지수  $\alpha$ 는 비전도 상태에서 전도상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수로서 전도기구에서 터널링 기구가 열전자 방출기구보다 어느 정도 우세한가와 관계된다. 따라서 전압 증가에 따라 터널링에 의해 형성되는 전류가 점점 증가하게 되므로 그림 7에서 알 수 있듯이 WO<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 전류가 증가하게 되면 비직선 지수는 증가하게 된다. 전술한 바와 같이  $\alpha$ 는 전류에 따라 변하기 때문에 응용되는 특정 전류범위인 항복영역에서 결정되는 것이 요구된다. 일반적으로 1~10mA/cm<sup>2</sup>의 전

류범위에서 결정되는데 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라  $\alpha$ 는 20.90~3.34 범위로 급격히 감소하였다. 이것은 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 활성화 에너지의 감소에 따른 결과이며, 전체적으로 낮은  $\alpha$ 를 나타냈다.

### 3.3 정전용량-전압 (C-V) 특성

직류바이어스 전압의 함수로서 정전용량의 변화를 측정하면 ZnO 결정립의 도너농도, 입계에서의 전위장벽높이 및 계면상태밀도를 구할 수 있다.

금속-반도체 접촉구조와 같이 단일접합의 쇼트키 장벽과 관련된 반도체의 도너농도  $N_d$ 와 장벽높이  $\phi_b$ 를 결정하는데는 식 (4)와 같은 일반적인 C-V 관계식이

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon N_d} (\phi_b + V) \tag{4}$$

유용하지만, ZnO 바리스터와 같이 다접합인 경우에는 2중 쇼트키 장벽 모델로부터 도출된 다음 식과 같이 수정된 C-V 관계식이 보다 유용한 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup>

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon N_d} (\phi_b + V_{gb}) \tag{5}$$

여기서 q는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 는 ZnO의 유전율 ( $8.5\epsilon_0$ ),  $V_{gb}$ 는 입계당 인가전압,  $C_b$ 는 입계의 단위면적당 정전용량,  $C_{b0}$ 는  $V_{gb}=0$ 일 때  $C_b$ 이며, 다음과 같이 나타내진다.

$$\frac{1}{C_{b0}} = 2\sqrt{\frac{2\phi_b}{q\epsilon N_d}} \tag{6}$$

식 (5)의  $\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 - V_{gb}$  관계를 도시하면 그림 8의 수정된 C-V 특성이 얻어진다.

직선의 기울기로부터  $N_d$ 가 결정되고,  $V_{gb}$  축에 직선을 외삽시켜 얻어진 교점이  $\phi_b$ 이다.

그리고 ZnO 결정립과 입간층 사이의 계면상태밀도  $N_i$ 는  $N_d$ ,  $N_i$ , t(쇼트키 장벽의 공핍층 폭)의 상호간에 성립하는 전기중성조건(전하보상)  $N_d \cdot t = N_i$  관계를 이용하여 다음과 같은 관계식으로부터 구해진다.

$$N_i = \sqrt{\frac{2\epsilon N_d \phi_b}{q}} \tag{7}$$

한편 바리스터의 정전용량 C는 다음과 같이 나타내진다.

$$C = \epsilon_0 \tag{8}$$

여기서  $\epsilon_{APP}'$ 는 겉보기 비유전율, S는 전극면적, D는 시편두께이다.

실제의 경우 ZnO 결정립 크기 d는 2중 쇼트키 장벽의 공핍층 폭 2t보다 훨씬 크므로

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_g S}{D \left(\frac{2t}{d}\right)} \tag{9}$$

가 된다. 식 (8)과 (9)로부터

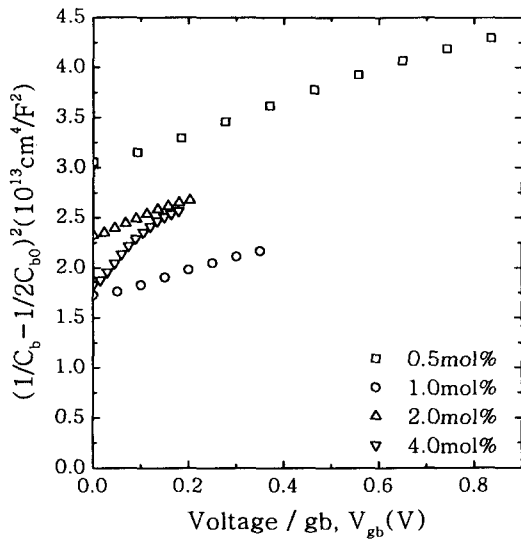


Fig. 8. Modified C-V characteristics of ZNR with WO<sub>3</sub> additive content.

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_r \frac{d}{2t} \tag{10}$$

로 되고 2t가 결정된다.  $\epsilon_{APP}'$ 는 실제 ZnO의 비유전율  $\epsilon_r = 8.5$  보다 훨씬 큰 값을 알 수 있으며, ZnO 결정립 크기가 클수록 커짐을 알 수 있다.

상술한 C-V 특성과 관련된 특성 파라미터를 표 2에 나타냈다.

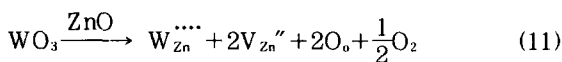
Table 2. C-V characteristic parameters of ZNR with WO<sub>3</sub> additive content.

WO <sub>3</sub> content (mol%)	N <sub>d</sub> (× 10 <sup>18</sup> /cm <sup>3</sup> )	N <sub>i</sub> (× 10 <sup>12</sup> /cm <sup>2</sup> )	φ <sub>b</sub> (eV)	2t (nm)
0.5	1.06	4.38	1.93	83.75
1.0	1.24	3.86	1.28	62.94
2.0	0.90	3.23	1.23	71.31
4.0	0.38	1.22	0.42	62.07

WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 그림 8의 직선의 기울기가 증가한다는 사실로부터 N<sub>d</sub>가 감소경향을 나타냄을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 다음과 같이 생각할 수 있는데, 원자가가 6가인 W의 이온반경 (0.65 Å) 이 2가의 Zn의 이온반경 (0.74 Å) 보다 작아 WO<sub>3</sub>가 ZnO 결정립 내에 상당량 고용되어 도너농도가 증가할 것으로 예상되었으나 EDAX 분석 결과 미량의 W가 고용된 것으로 보아 미량의 WO<sub>3</sub>와 ZnO가 치환반응시 발생하는 산소와 관련시켜 생각할 수 있다.

WO<sub>3</sub>가 ZnO에 치환할 때의 결합생성반응은



로 되며, 산소 발생에 따른 산소분압은 도너 및 억셉터 농도에 큰 영향을 미친다.<sup>14)</sup>

여기서  $W_{Zn}^{4+}$ 은 4가 양이온의 Zn 격자자리에 치환된 W,  $V_{Zn}^{2+}$ 은 2가 음이온의 Zn 공공,  $O_o$ 은 중성의 산소격자 자리 산소이다.

ZnO의 자연결합 중의 하나인 산소공공은 두 개의 전자를 트랩한 상태에서 열적 에너지로 전기전도에 기여할 전자를 제공하여 1가 또는 2가로 대전하기 때문에 자연 도너로 작용한다. 따라서 도너로 작용하는 산소공공과 산소와 연관되는 결합반응은 다음과 같다.



여기서  $O_o^x$ 는 중성의 산소격자 자리의 산소,  $V_o^x$ 는 중성의 산소공공이다.

식 (12)의 평형상수를 K<sub>d</sub>라 할 때 질량작용법칙을 적용하면

$$[V_o^x] = K_d (P_{O_2})^{-1/2} \tag{13}$$

와 같이 나타낼 수 있다.

따라서 WO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가하면 산소분압이 증가하여 산소공공의 농도가 감소함으로써 도너농도가 (1.06 ~ 0.38) × 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> 범위로 감소하는 것으로 생각된다. 이것으로 보아 WO<sub>3</sub>는 억셉터 첨가제로 작용함을 알 수 있다.

WO<sub>3</sub> 첨가량에 따라 N<sub>i</sub>가 (4.38 ~ 1.22) × 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> 범위로 감소하는 것은 ZnO 결정립에 고용되어 있는 WO<sub>3</sub> 혹은 편석되는 과정의 WO<sub>3</sub>가 준안정한 양으로 대전된 입체근처의 공핍층 내에 존재하는 격자간 Zn의 이동에 대한 활성화 에너지를 감소시켜 격자간 Zn이 입체로 이동하여 입체에서 음으로 대전된 Zn 공공과 반응하거나, W 이온이 입체의 Zn 공공과 반응하여 Zn 공공의 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

φ<sub>b</sub>는 식 (7)에서도 알 수 있듯이 N<sub>d</sub>보다 N<sub>i</sub>에 크게 의존하기 때문에 N<sub>i</sub>의 감소에 따라 1.93 ~ 0.42eV 범위로 감소 경향을 나타냈으며, J-E 특성에서 구한 E<sub>0</sub>의 감소경향과 일치한다.

겉보기 비유전율  $\epsilon_{APP}'$ 는 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 1569.0 ~ 4087.8 범위로 증가하였는데, 이러한 증가는 식 (10)에서 알 수 있는 바와 같이 평균 결정립 크기의 증가 및 2중 쇼트키 장벽의 공핍층 폭의 감소에 따른 결과이다. ZNR에서 나타나는  $\epsilon_{APP}'$ 의 높은 값은 입체를 중심으로 한 공간전하층의 존재에 기인하는 것이다.

2중 쇼트키 장벽의 공핍층 폭 2t는 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따라 83.76 ~ 62.08nm 범위로 감소하는 경향을 나타냈다. 2t는 N<sub>d</sub>와 N<sub>i</sub>에 밀접한 관계가 있는데, 즉 N<sub>d</sub>에 반비례하고 N<sub>i</sub>에 비례한다. 따라서 표 2의 N<sub>d</sub>와 N<sub>i</sub>의 WO<sub>3</sub> 첨가에 따른 변화율을 보면 N<sub>i</sub>가 2t에 더 큰 영향을 미치므로 2t의 감소 경향을 이해할 수 있다.

전체적으로 2중 쇼트키 장벽의 공핍층 폭은 결정립 크기

의 0.2~0.5% 범위에 불과할 정도로 매우 작으며, 일반적으로 1000 Å 이하이다.

#### 4. 결 론

WO<sub>3</sub>가 0.5~4.0mol% 범위로 첨가된 ZNR을 제작하여 미세구조적, 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) WO<sub>3</sub>가 첨가된 미세조직은 ZnO 결정립, 스피넬상, Bi 과다상, W 과다상으로 구성되어 있으며, WO<sub>3</sub>는 주로 입계 교차점으로 편석하여 W 과다상을 형성하였다.

2) 평균 결정립 크기는 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 15.5~29.9 $\mu$ m 범위로 증가하였으며, 따라서 WO<sub>3</sub>는 결정립 성장의 촉진제로 작용하였다.

3) WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압은 평균 결정립 크기의 증가로 인하여 186.82~35.87V/mm 범위로 감소하였으며, 비직선 지수는 20.9~3.34 범위로 감소하였고, 누설전류는 22.39~83.01 $\mu$ A 범위로 증가하였다.

4) WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 도너농도는 산소공공농도의 감소로 인하여  $(1.06\sim 0.38)\times 10^{18}/\text{cm}^3$  범위로 감소하였으며, 따라서 WO<sub>3</sub>는 억셉터 첨가제로 작용하였다.

5) 계면상태밀도는 WO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 입계의 Zn 공공농도의 감소로 인하여  $(4.38\sim 1.22)\times 10^{12}/\text{cm}^2$  범위로 감소하였고, 계면상태밀도의 감소율이 도너농도의 감소율보다 큼으로 인하여 장벽높이는 1.93~0.42eV 범위로 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Am. Ceram. Soc. Bull., **65** (4), 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **73** (7), 1817 (1990).
3. 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, 半導 セラミクスとその應用, pp. 149~161, 學獻社, 日本, (1990).
4. 電氣學會, 酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法, 第 474, 電氣學會技術報告, 日本, (1993).
5. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1), 81 (1992).
6. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, J. Appl. Phys., **74** (1), 695 (1993).
7. J. Fan and R. Freer, J. Mater. Sci., **28**, 1391 (1993).
8. T. R. Kutty and S. Ezhilvalavan, Jpn. J. Appl. Phys., **34** (11), 6125 (1995).
9. 남춘우, 정순철, 이의천, 전기전자재료학회논문지, **11** (1), 48 (1998).
10. 남춘우, 박춘현, 전기전자재료학회논문지, **11** (10), 842 (1998).
11. K. Eda, J. Appl. Phys., **49** (5), 2964 (1978).
12. L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **46** (3), 1332 (1975).
13. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., **50** (6), 4475 (1979).
14. G. D. Mahan, J. Appl. Phys., **54** (7), 3825 (1983).