

논문 15-5-4

MgO 첨가에 따른 ZnO 세라믹 바리스터의 안정성 향상에 관한 연구

A Study on the Improvement of the Electrical Stability Versus MgO Additive for ZnO Ceramic Varistors

소순진*, 김영진**, 박춘배***
(Soon-Jin So*, Young-Jin Kim**, and Choon-Bae Park***)

Abstract

The degradation characteristics of MgO additive for the ZnO ceramic devices fabricated by the standard ceramic techniques are investigated in this study. These devices were made from basic Matsuoka's composition. Especially, MgO was added to analyze the degradation characteristics and devices were sintered in air at 1200°C. The conditions of DC degradation test were 115±2°C for 12h. Using XRD and SEM, the phase and microstructure of samples were analyzed, respectively. The elemental analysis in the microstructures was performed by EDS, E-J analysis was used to determine α . Frequency analysis was accomplished to understand the relationship between R_G and R_B with the electric stress at the equivalent circuit.

Key Words : ZnO ceramic device, Degradation phenomenon, Nonlinear coefficient, Quantitative analysis

1. 서론

최근 정보산업의 급속한 발달과 함께 전자·정보 기기의 사용이 날로 확대되고 있다. 이들 기기는 이상 과전압이 인가될 경우, 통신신호의 왜곡뿐만 아니라 소자나 회로에 치명적인 손상을 가져올 수 있다. 따라서 이들을 보호하기 위한 핵심기술로 낮은 전력손실과 함께 높은 비선형성과 에너지 흡수 용량 등의 이점을 갖는 반도체성 ZnO 세라믹 소자들이 널리 사용되고 있다[1-3].

하지만, 이들 기기 및 회로 보호용 반도체성 세라

믹 소자는 운전 중, 연속적인 전기적 스트레스와 개폐 켜어지 등 일시적인 전기적 충격에 의해 점차 누설전류가 증가하는 열화현상이 일어난다. 이러한 누설전류의 증가는 소자의 Joule 열을 발생시키고, 발생한 열에 의해 소자의 누설전류는 더욱 증가하는 악순환이 계속된다. 이로 인해 소자는 때로 열 폭주나 전체적인 파괴를 일으킬 뿐만 아니라[4] 송·배전 선로용 소자의 경우 대규모 정전사태나 2차 고장으로 인한 인명 피해까지 야기시키기 때문에 반도체성 ZnO 세라믹 소자의 열화현상에 관한 연구가 중요하게 다루어지고 있다[2,3,5-8].

본 논문에서는 MgO 첨가에 따른 ZnO 세라믹 소자의 열화특성을 분석하기 위해 가속 DC 열화시험이 행해졌다. 열화특성과 전기적인 안정성을 해석하기 위한 분석으로 전기적 분석과 미시적인 미세구조 및 상 분석이 이루어졌을 뿐만 아니라, 등가회로 분석을 위해 주파수 분석, 그리고 미세구조에서의 위치에 따른 원소들의 정성 및 정량분석이 이루어졌다.

* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2,
Fax: 063-850-6348
E-mail : pinetree@wonkwang.ac.kr)

** : 삼례공업고등학교 전자통신과 교사
*** : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수
2001년 9월 19일 접수, 2001년 10월 12일 1차 심사 완료
2001년 11월 30일 2차 심사 완료, 2001년 1월 24일 3차 심사 완료
2001년 2월 4일 최종 심사 완료

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 반도체성 ZnO 세라믹 소자의 출발원료(starting materials) 조성은 표 1에서와 같이 Matsuoka의 조성을 기준으로 설정하였다. 소자의 제작은 일반적인 세라믹공정에 의해 이루어졌다. 24시간 동안 혼합한 후, 건조된 분말은 TGA 열분석 결과를 바탕으로 700°C에서 2시간 동안 하소하였고, 성형 공정 이후 공기 중에서 2시간 동안 1200°C로 소결하였다. 소결체는 두께와 지름을 각각 1mm와 12mm로 연마하였다. 오믹 접촉을 위한 전극공정은 열증착기(thermal evaporator)를 이용하였으며, 이때 전극재료는 구리(Cu), 증착조건은 진공조의 기압을 4.5×10^{-3} Torr, 증착 면의 온도를 200°C, 전극지름을 8mm로 하였다.

2.2 열화시험과 특성분석

MgO 첨가량에 따른 상 및 미세구조 분석을 위해 SEM과 XRD를 이용하였으며 각각의 시편에 대한 치밀성은 ASTM C 373-2의 방법으로 측정되었다. 결정립 스피넬, Bi-rich 상에서 각각 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 방법을 이용하여 원소들의 정성 및 정량분석이 이루어졌으며, 이때 정확하고 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해 약 1 μ m 이하의 표면 거칠기를 갖도록 폴리싱(polishing)하였고 후방산란전자(back scattering electron)를 이용하여 미세구조를 분석하였다.

가속 DC 열화시험(accelerated DC degradation test)은 0.85 V_{1mA/cm²}의 전압과 115 \pm 2°C의 온도에서 12시간 동안 이루어졌다. 열화시험 전·후의 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 측정시 주위 온도(약 20°C)와 습도의 영향을 줄이기 위해 항온 시설이 되어있는 분석실에서 컴퓨터와 KEITHLEY 6517 Electrometer를 GPIB 인터페이스하여 짧은 시간동안 수행되었고, ZnO 세라믹 바리스터의 등가회로 분석

표 1. ZnO 세라믹 소자의 조성비 [mol%]
x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0.

Table 1. The compositions of ZnO ceramic devices [mol%] x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0.

Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	ZnO
0.5	1	0.5	0.5	0.5	x	97-x

을 위해 HP 4194A Impedance Analyzer도 GPIB 인터페이스하여 100 Hz~13 MHz 영역에서 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 분석

그림 1은 MgO 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 본 연구의 밀도분석은 ASTM C 373 2에 명시된 다음 식에 의해 얻어졌다.

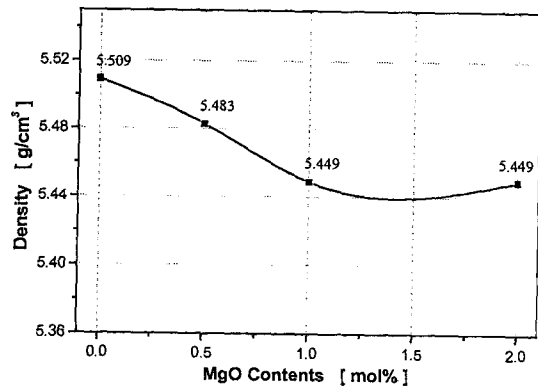


그림 1. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 밀도.
Fig. 1. The density of ZnO devices as a function of the content of MgO.

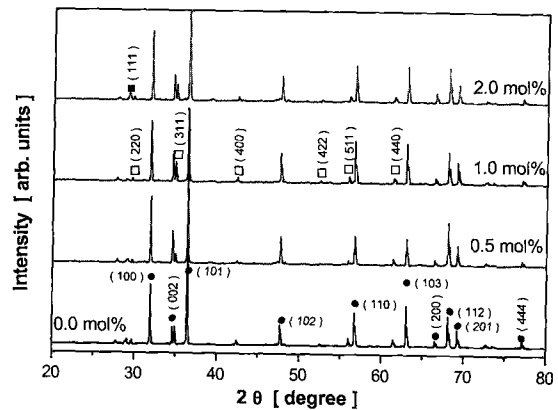


그림 2. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 XRD 패턴.
Fig. 2. The XRD pattern of ZnO devices as a function of content of MgO [●:ZnO, □:spinel, ■:β-Bi].

$$\text{Density} = \frac{D}{M - S} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

여기서 D는 충분히 건조된 시편의 공기 중의 질량, S는 건조된 시편의 물 속에서의 질량, M은 4시간 동안 100℃의 끓고 있는 물 속에서 두어 시편 내부로 충분히 물이 침투하게 한 후 공기 중에서 측정된 질량을 의미한다. 각각의 시편들은 대략 5.5 g/cm³의 밀도를 가졌으며, MgO의 첨가량이 증가함에 따라 점차 밀도는 약간의 감소를 보였다.

3.2 상 분석

그림 2는 MgO 첨가량에 따른 X선 회절분석(X ray diffraction analysis) 결과로서 일반적인 ZnO 세라믹의 피크를 보여준다. 먼저 ZnO 상 피크를 살펴보면, 주상의 피크인 (101)과 (100)의 변화가 두드러진다. MgO 첨가량이 1.0 mol%까지 증가함에 따라 우선배향이 (101)에서 점차 (100) 피크가 상대적으로 커진다. 하지만, 2.0 mol%에서는 다시 (101) 피크가 더 커짐을 보여준다. 스피넬 상에 대해서는

MgO의 첨가량에 따라 (311), (511) 등의 피크들이 약간의 변화를 보였지만 특별한 경향을 찾아보기가

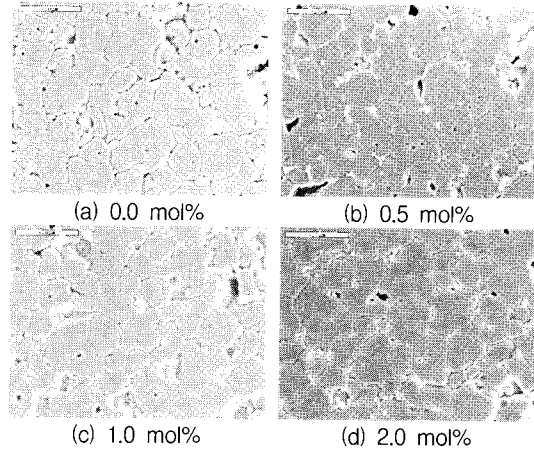


그림 3. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 미세구조.
Fig. 3. The microstructures of ZnO devices as a function of the content of MgO.

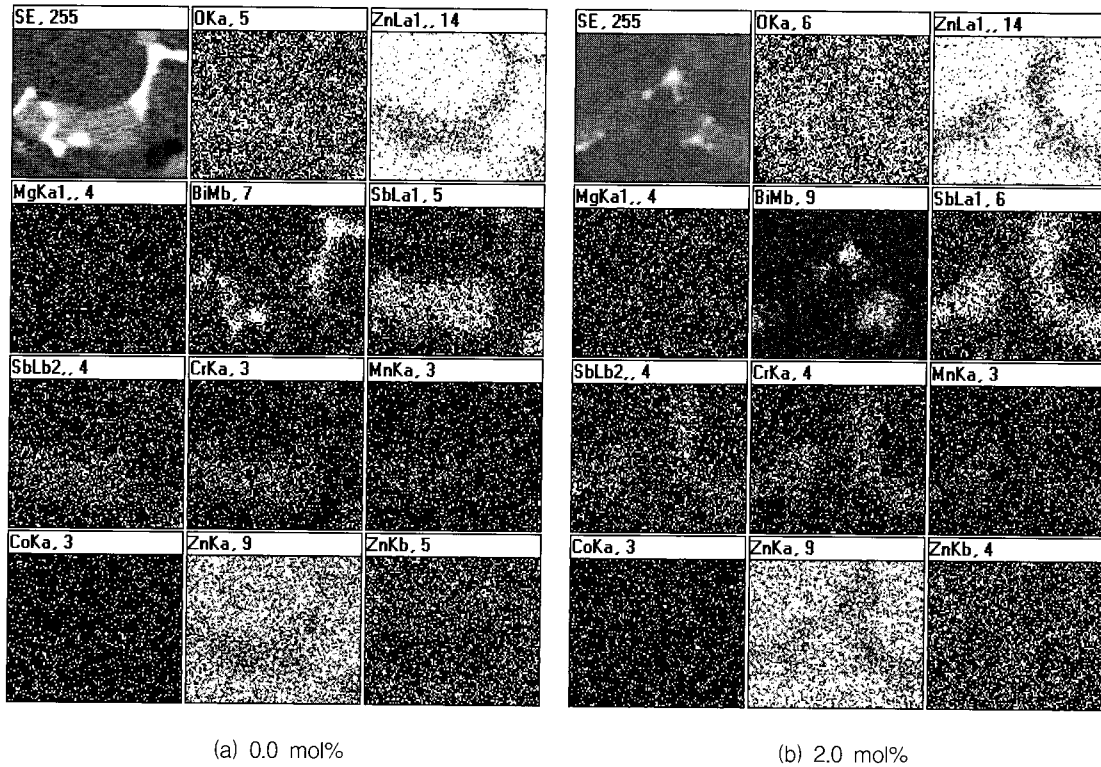


그림 4. MgO 0.0과 2.0 mol%에서 mapping 분석에 의한 원소들의 분포.

Fig. 4. The distribution of the elements obtained by mapping analyses at MgO of 0.0 and 2.0 mol%.

표 2. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 결정립 크기.

Table 2. The grain size of ZnO devices as a function of the content of MgO.

MgO content [mol%]	0.0	0.5	1.0	2.0
grain size [μm]	16.18	17.55	15.81	14.77

어려웠다. 따라서 본 연구에서는 MgO 첨가량에 따라 Mg 원소가 미세구조 내에서 어떻게 거동하는지를 알아보기 위해 결정립, 스핀넬, Bi rich 상에 대해 성분 분석이 이루어져야 할 것으로 사료되어 EDS 분석을 실시하였다.

3.3 미세구조 분석

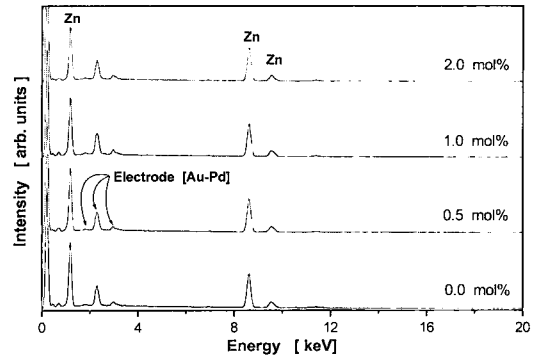
그림 3은 SEM을 이용한 미세구조 사진으로 위의 흰색 지시선은 20 μm 를 나타낸다. 미세구조 분석은 먼저 1 μm 이하의 거칠기를 갖도록 폴리싱한 후, 890°C에서 40분 동안 열 에칭(thermal etching)하여 얻어진 것이다. 미세구조 결과로부터 선형교차기법을 통해 평균 결정립크기를 표 2와 같이 얻었다. MgO 0.5 mol% 첨가되었을 때, 평균 결정립의 크기는 0.0 mol%에서보다 더 커지지만, 그 이상의 양이 첨가되면 결정립의 크기는 점차 작아졌다. 이러한 결과는 소결과정에서 Mg 이온의 결정립으로의 치환과 스핀넬이나 Bi rich 상으로의 편석 현상과 상호 관련이 있는 것으로 사료되며 더 많은 분석이 필요할 것으로 보인다.

3.4 EDS 분석

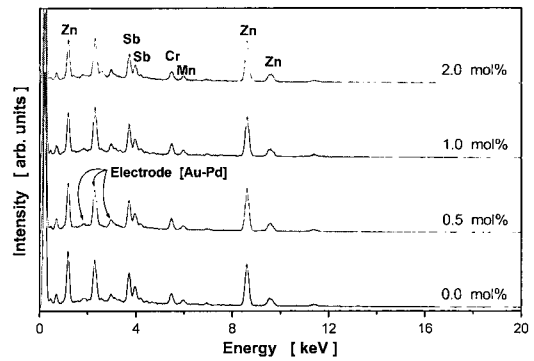
그림 4는 시편의 후방산란전자에 의한 미세구조 사진과 함께 Mapping 분석을 통한 2차원적 원소분포를 보여준 것으로 (a)와 (b)는 각각 MgO 0.0과 2.0 mol%에서의 분석결과이다. 각각의 왼쪽 상단의 그림에서 가장 어두운 부분이 ZnO 결정립이고 매우 밝은 부분은 Bi 성분이 많은 결정입계이며 결정립보다 약간 밝고, 조금 작은 것이 스핀넬이 된다. Mapping 사진에서는 명암이 밝을 수록 각각의 성분의 양이 많음을 의미한다. 나머지 MgO 0.5와 1.0 mol% 시편에서도 같은 분포를 보였으며 이것을 통해 에칭이 되지 않은 미세구조를 분석할 수 있었다.

그림 5의 (a), (b), (c)는 각각 결정립, 스핀넬, Bi rich 상에서의 EDS를 통한 정성분석 결과를 보여주고 있다. EDS 분석을 위해 Au Pd 전극을 플라즈마 코팅하였으며 이를 피크도 같이 보이고 있다. 먼저 결정립의 결과를 살펴보면, 대부분이 Zn 원소

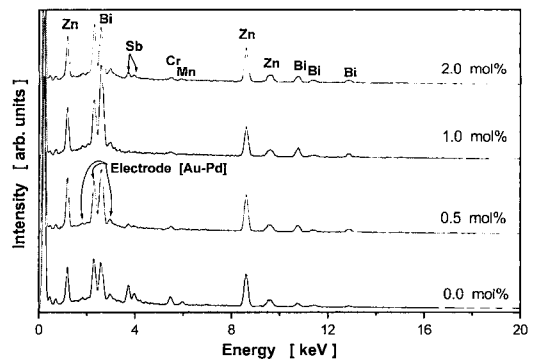
로 이루어져 ZnO 산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 스핀넬 상에서는 Zn 이외에 Sb, Cr, Mn 등의 피크를 보였으며 Bi rich 상에서는 다량의 Bi 원소



(a) at grain



(b) at spinel phase



(c) at Bi-rich phase

그림 5. MgO 첨가량에 따른 결정립의 EDS 정성분석.
Fig. 5. The qualitative analyses on grains with different contents of MgO using EDS.

가 함유되어 있음을 확인하였다. 이들 분석은 전형적인 ZnO-Bi₂O₃ 계 바리스터의 형태이다. 하지만 이 결과를 가지고서는 본 연구의 주 관심사인 Mg 원소의 거동에 대해서는 정확히 해석하기는 곤란하였다. 따라서 결정립, 스핀넬, Bi-rich 상에 대해 각각 정량분석을 실시하였다.

MgO가 0.0, 0.5, 1.0 mol% 첨가된 시편에 대해서는 결정립, 스핀넬, Bi-rich 상 모두에 대해 Mg 원소가 신뢰할 수 없는 매우 미량이 검출되었지만, 2.0mol% 시편의 spinel 상에서 Mg 원소가 0.96% 존재함을 표 3과 같이 분석되었다. 표에서 숫자 앞에 * 표시는 데이터의 검출 양이 너무 작아 신뢰할 수 없음을 의미한다.

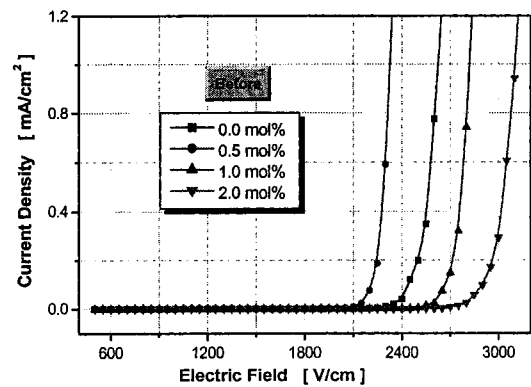
이 정량분석 결과를 미세구조와 XRD 분석을 함께 고려해 보면, MgO 첨가량이 증가함에 따라 Mg 원소는 대부분이 스핀넬 형성에 영향을 주며 이것은 미세구조 분석에서 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기가 작아지는 것에 관여하는 것으로 사료된다. 또한, XRD 분석에서 ZnO의 주 피크인 (101)과 (100)상의 변화는 미량의 Mg 원소가 결정립에 치환되는 것으로 사료된다. SiO₂ 첨가량에 따른 XRD 분석과 EPMA(전자현미분석기)를 이용한 결정립에서의 원소분석을 다른 보고에서 미량의 Si 원소가 결정립에 치환된다는 것을 밝혔고 이것이 본 연구의 결과를 해석하는데 뒷받침할 수 있을 것으로 보이며 정확한 분석을 위해서는 Mg 원소에 대한 결정립 내에서 WDS를 이용한 원소 분석 [2]이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

표 3. MgO가 2.0 mol% 첨가된 시편의 정량분석.
Table 3. Quantitative analysis for the sample containing MgO of 2.0 mol%.

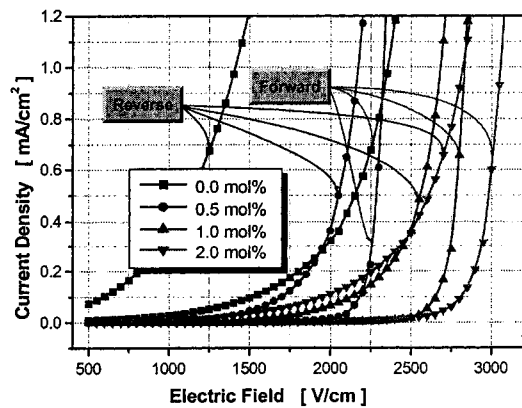
Element	Grain [%]	Spinel [%]	Bi-rich [%]
Zn	78.81	51.51	42.92
O	19.72	19.48	16.16
Bi	*0.30	4.46	34.08
Sb	*0.21	18.38	4.67
Cr	*0.18	3.49	1.29
Mn	*0.05	1.37	0.53
Co	0.57	*0.35	*0.40
Mg	*0.16	0.96	*0.05
합 계	100.00	100.00	100.00

3.5 전압-전류 특성

그림 6은 각각의 시편에 대한 열화시험 전과 후의 전계-전류밀도(E-J) 특성곡선을 보여주고 있다. 일반적으로 1 mA/cm²에서의 전압을 바리스터의 동작전압 또는 바리스터 전압이라고 하는데 그림 6으로부터 이를 구해 각각 표 4에 정리하였다. 바리스터전압은 결정립 크기가 작아짐에 따라 증가하는데, 이것은 단위 두께당 결정립의 수가 증가하기 때문이다. 그리고 DC 열화시험 이후 전계-전류밀도 특성곡선에서는 스트레스 방향에 따라 다른 곡선을 보인다. 이것은 DC 스트레스에 의한 ZnO 바리스터의 열화는 스트레스가 인가되는 전계 방향에 따라 서로 다른 양방향 특성을 보인다는 이중숫트키 장벽



(a) before DC degradation test



(b) after DC degradation test

그림 6. 전계-전류밀도의 특성 곡선.

Fig. 6. E-J characteristic curves.

(double Schottky barrier) 모델 [1]과 잘 일치하며 기존의 많은 보고 [1,2,7]에서와 같은 특성을 보였다.

비선형계수는 식 (2)를 통해 그림 6의 결과로부터 얻어졌다 [1].

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (2)$$

J_2 와 J_1 은 각각 1과 0.1 mA/cm²의 전류이고, E_2 와 E_1 은 전류가 J_2 와 J_1 일 때 각각 시료양단에 걸리는 전계이다.

그림 7은 MgO 첨가량에 따른 열화시험 전·후의 비선형계수(α)를 보여준다. 열화 이전에는 MgO 첨가량이 0.5 mol%에서 44.13으로 가장 높은 값을 보였으며 첨가량이 증가함에 따라 조금씩 감소하였다. 열화시험 이후에는 DC 스트레스 인가 방향에 따라 서로 큰 차이를 보였으며, 모든 시편에 대해 DC 스

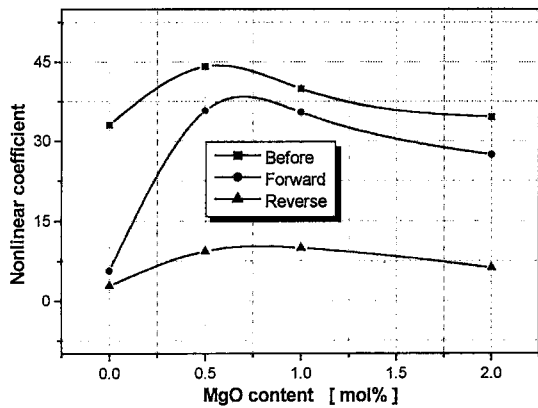


그림 7. MgO 첨가에 따른 비선형계수.

Fig. 7. Nonlinear coefficients versus MgO content.

트레스 역방향에서의 비선형계수가 열화이전에 비해 크게 감소하였는데 이는 ZnO 바리스터의 일반적인 Matsuoka의 조성을 바탕으로 MgO 첨가량의 열화 특성을 상대적으로 비교하기 위해 일반적인 세라믹 제조 공정에 의해 제조되어 모든 시편에서 열화현상이 상당히 진행된 것으로 사료된다. 열화시험 이후 비선형계수를 상대적으로 비교해보면, MgO 첨가량이 0.5와 1.0 mol%인 시편에서 큰 값을 유지하여 이들 소자의 열화진행 속도가 다른 시편에 비해 늦춰졌음을 확인하였다. 따라서 ZnO 세라믹 바리스터의 전기적인 높은 비선형성과 안정성을 모두 만족시키기 위해서는 MgO 첨가량이 0.5~1.0 mol% 범위에서 시편을 제조해야 함을 알 수 있었다. 전류 전압 특성 분석에서 실험 결과의 지표로 보였던 지수(parameter)들이 표 4에 함께 정리되었다.

3.6 AC 임피던스 스펙트럼

그림 8은 ZnO 세라믹 바리스터의 등가회로이며, 저항과 정전용량의 직·병렬회로로 구성되어 있다 [10]. 여기에서 R_G 는 결정립 저항 (grain resistance)

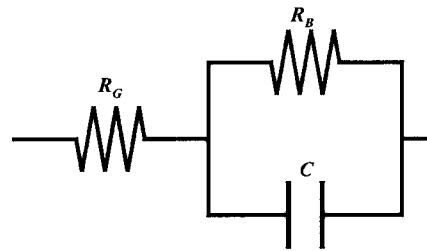


그림 8. ZnO 세라믹 바리스터의 등가회로.

Fig. 8. The equivalent circuit of ZnO ceramic varistors.

표 4. 전류-전압과 열화시험에 대한 특성 파라미터.

Table 4. Characteristic parameters for voltage-current and degradation tests.

MgO content [mol%]	바리스터 전압 V_{1mA/cm^2} [V]			비선형계수 α		
	열화 전	열화 후		열화 전	열화 후	
		순 방향	역 방향		순 방향	역 방향
0.0	262.4	236.0	141.1	33.04	5.66	2.86
0.5	233.4	233.4	217.1	44.13	35.70	9.35
1.0	282.5	282.5	267.9	39.89	35.35	9.96
2.0	310.1	306.1	282.2	34.52	27.40	6.25

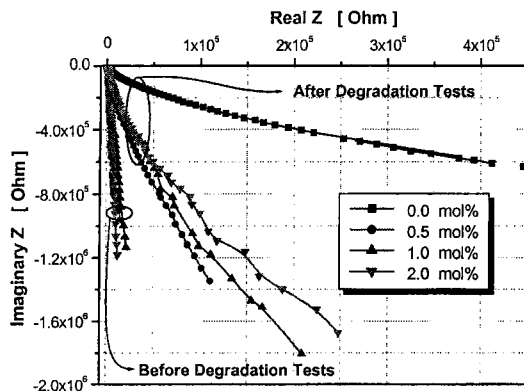


그림 9. DC 열화시험 전·후 시편에 대한 AC 임피던스 스펙트럼.

Fig. 9. AC impedance spectrum for samples before and after DC degradation test.

이고 R_B 와 C 는 결정입계 저항 (grainboundary resistance)과 결정입계 정전용량 (grainboundary capacitance)이다. 이 회로의 전체 임피던스 (Z_{Total})를 계산하면 식 (3)과 같이 얻어진다.

$$Z_{Total} = R_G + \frac{R_B}{1 + \omega^2 C^2 R_B^2} - j \frac{\omega C R_B^2}{1 + \omega^2 C^2 R_B^2} \quad (3)$$

위 식에서 왼쪽에서부터 두 개의 항은 실수부의 임피던스를 나타내고 오른쪽 하나의 항은 허수부의 임피던스를 의미한다. 따라서 주파수가 높은 영역에서는 두 번째와 세 번째 항이 0에 수렴하게 되어 결정립 저항 (R_G)에 크게 의존하게 되고 주파수가 낮은 영역에서는 전체 임피던스는 결정립 저항 (R_G)와 결정입계 저항 (R_B)의 합에 의존하게 된다.

그림 9는 열화시험 전·후의 AC 임피던스 스펙트럼을 보여준다. 열화시험 이전에는 높은 임피던스를 가지며 거의 같은 특성을 보인다. 열화시험 이후에는 고주파 영역(그림 9에서 x와 y축이 모두 0에 가까운 영역)의 스펙트럼은 크게 변화하지 않았지만 저주파 영역에서는 열화 전에 비해 현저히 임피던스가 감소되었음을 관찰하였다. 이러한 결과는 입계가 존재하는 이중 Schottky 장벽 모델에서 전기적 스트레스에 의해 Schottky 장벽이 감소되었음을 의미한다. 결국 ZnO 세라믹 바리스터의 열화는 결정립계 임피던스 감소에 따름을 다시 확인하였다 [6].

열화시험 이후에 각각의 시편에 대한 임피던스 스펙트럼을 확인해보면, 임피던스의 감소가 0.5, 1.0, 2.0, 0.0 mol%의 순으로 적게 나타났다. 열화 이후 임피던스의 감소가 적다는 것은 열화의 진행 속도가

느려 전기적으로 안정하다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 MgO 첨가량에 따른 ZnO 세라믹 소자의 열화특성에 대해 연구되었으며 위의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 시편의 밀도는 대략 5.5의 밀도를 갖으며 MgO 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다.
2. MgO 첨가에 따라 주 피크인 (101)과 (100)의 변화가 나타났다. 이것은 MgO 첨가량 중 미량이 결정립 내로 들어갔을 것으로 사료된다.
3. EDS 분석의 정량분석에 대해서 MgO 첨가량 중 대부분이 스피넬 상에 분포함을 확인하였다. 결국 MgO 첨가는 스피넬 상을 증가시켜 첨가량이 1.0 mol% 이상에서 결정립의 크기를 감소시키는 역할을 한다.
4. 비선형계수 (α)는 MgO의 첨가량이 0.5 mol%에서 44.13로 가장 높고, 열화시험 이후 상대적으로 비선형계수 비교에서 MgO 첨가량이 0.5와 0.1 mol%인 시편에서 선형계수가 가장 값을 유지하였다. 결국 MgO 첨가량이 0.5~1.0 mol% 영역에서 비선형성과 전기적 안정성 모두 우수함을 보였다.
5. 임피던스 스펙트럼의 변화로 ZnO 세라믹 바리스터의 열화가 입계의 임피던스 감소라는 것을 확인하였으며 각각의 시편에 대한 스펙트럼을 비교함으로써 MgO 첨가량이 0.5와 1.0 mol%에서 임피던스 감소가 적음을 확인하였고 열화계수와 상관관계가 있음으로 알 수 있었다.
6. MgO 첨가량이 0.5 mol%에서 결정립의 크기가 가장 크고, MgO 첨가량에 따라 XRD 상 분석에서도 ZnO 우선배향 피크도 변화된 것으로 보아 MgO의 미량이 결정립 내에서 도핑되고 이것이 비선형계수와 안정성 향상에 영향을 주는 것으로 사료된다. 하지만 MgO 첨가량이 더욱 증가하게 되면 MgO는 스피넬 상에서 많이 함유된 것으로 보아 스피넬 상 형성에 기여하고 이는 결정립 크기의 감소로 기인하게 된다.

참고 문헌

- [1] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide va-

- ristor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [2] S. J. So and C. B. Park, "Analysis of the degradation characteristics using EPMA and the ambient sintering process in semi-conducting ZnO ceramic varistors", J. Korean. Phys. Soc., Vol. 38, No. 4, p. 416, 2001.
- [3] C. W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of ZnO Pr₂O₃ CoO Cr₂O₃ Er₂O₃ ceramic varistors", Materials Lett., Vol. 47, p. 182, 2001.
- [4] A. Vojta and D. R. Clarke, "Microstructural origin of current localization and puncture "failure" in varistor ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 81, p. 985, 1997.
- [5] D. R. Clarke, "Varistor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.
- [6] 소순진, 김영진, 박준배, "분위기 소결공정에 의해 제조된 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 383, 2000.
- [7] H. Q. Shao, X. H. Gao, and Z. C. Cao, "Effect of annealing on phase structure and degradation of zinc oxide varistor with Si additive", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 17, p. 55, 1997.
- [8] 김찬영, 송일근, 김주용, "피뢰기 소자(ZnO)의 열화원인 분석", 전기전자재료학회지, 11권, 7호, p. 637, 1998.
- [9] J. F. and R. Freer, "The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 77, No. 9, p. 4795, 1995.