

Varistor Behavior of ZnO Single Crystal Monolayer Junction

Young Jung Kim,[†] Yeong Cheol Kim,* Seung Joon Ahn,** and Joon Won Min***

Department Materials Systems Engineering, Sunmoon University, Chungnam 336-840, Korea

*Department Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam 330-708, Korea

**Department Physics, Sunmoon University, Chungnam 336-840, Korea

***KATECH, Chungnam 330-912, Korea

(Received April 23, 2005; Accepted April 26, 2005)

단입계 ZnO 단결정 접합체의 바리스터 거동

김영정[†] · 김영철* · 안승준** · 민준원***

선문대학교 재료시스템공학과

*한국기술교육대학교 신소재공학과

**선문대학교 신소재학과

***자동차 부품연구원

(2005년 4월 23일 접수; 2005년 4월 26일 승인)

ABSTRACT

Single grain-boundary varistors were fabricated using hydrothermal and vapor phase grown ZnO single crystals and their voltage-current relation was studied. The single crystal bonded single junction varistor showed various voltage-current relationship and different breakdown voltage of 0.24 – 3 V. The different types of non-linear current voltage behaviors was attributed to the variation of electrical conductivity in ZnO single crystals.

Key words: Varistor, ZnO single crystal, Single grain boundary

1. 서 론

Varistor는 ZnO를 주성분으로 Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO, CoO 등의 산화물을 수 mol% 함유하는 다결정 소결체로서 비직선적인 전류-전압 거동을 하는 소자이다. 즉 바리스터는 특정 전압을 경계로 부도체에서 도체로 급격하게 바뀌는 거동을 한다. 이러한 특정전압을 항복전압(breakdown voltage)이라 하며 이는 바리스터 전극간의 입계 수에 의존하는 것으로 알려져 있다. 즉 전도성을 지닌 ZnO 입자를 절연성을 갖는 Bi₂O₃를 주로 하는 세라믹스가 둘러싸아 전자의 흐름을 방해하는 전위 장벽을 형성하게 된다. 지금까지 발표된 입계당 항복 전압은 다소 차이를 보여 입계당의 항복전압은 2 – 6 V의 범위에서 주로 발표되고 있다. 허용 전류 범위에 따라 계산 값이 달라질 수 있으나 초기 Masuoka; 1 V,¹⁾ Kernenade; 4 V,²⁾ Bernasconi; 2 V,³⁾ Wong; 2.3 V,⁴⁾ Morris; 2 V,⁵⁾ Einzinger; 4 V⁶⁾ 등으로 다양한 입계당의 항복전압이 발표되고 있다. 이들은

미세조직 관찰결과 단위두께당의 입자의 수로부터 계산한 값으로 입자크기 계산 등에서 발생한 오차들이 영향을 끼쳤을 가능성도 있으나 첨가원소에 따라 변화하여 약 2 – 4 V 범위 값을 가지는 것을 모델시험⁷⁾ 및 미세탐침 등을 이용한 측정⁷⁻⁹⁾에서 확인할 수 있었다. 입계당 항복 전압을 측정하기 위해 다양한 시도가 있었다. 즉 Selim¹⁰⁾ 등은 ZnO 소결체 위에 Bi, Sb, Cr, Mn, Co, 그리고 Si를 스퍼터링 방법으로 1000 – 2000 Å의 두께로 증착한 후 열처리하여 입계간 항복전압이 2.8 – 3.1 V를 나타냄을 발표하였다. Lou¹¹⁾는 ZnO에 Bi₂O₃만을 첨가하여 항복전압을 측정하여 2.3에서 3.0 V의 항복전압을 관찰하였으나 반대 방향의 전압을 인가하는 경우 0.8 V로 변하는 것을 보고하였다. Kernenade²⁾ 등은 연마된 ZnO 바리스터의 표면에 금을 미세도금하여 항복전압을 직접측정한 바 3.5 – 3.6 V와 이들의 배수인 7 V에서 측정치의 빈도가 증가함을 발표하면서 입계당 항복전압을 3.6 V로 추정하였다. Wang⁴⁾과 Levinson¹²⁾는 입자크기를 추정하여 2.3 – 2.5 V의 항복전압을 추정하였다. 이러한 방법외에도 미소탐침을 이용한 ZnO 바리스터의 항복전압 직접 측정하려는 시도로 Sweden의 Olsson 등은 바리스터의 미세구조 및 항복 전압에 대해 체계적인 연구⁷⁻⁹⁾를 진행하여 다음과 같은

[†]Corresponding author : Young Jung Kim
E-mail : youngjk@sunmoon.ac.kr
Tel : +82-41-534-2360 Fax : +82-41-534-2370

결과를 발표하였다. 즉 ZnO 바리스터의 입자간 결합은 type 1; ZnO 입자간에 비정질 Bi 원자층을 2 nm 정도 함유하는 계면, type 2; ZnO 입자간 단지 Bi 원자만 응집되어 있을 뿐 다른 2상을 함유하지 않는 계면, type 3; 입자간에 Bi₂O₃나 스핀넬 상으로 분리되어 있는 계면, type 4; 스핀넬과 파이로크로로 상의 두꺼운 층으로 분리되어 있는 ZnO 입자로 구분하였고 이들은 각각 입계간 항복전압은 상이하어 type 1의 경우 3.6 V, type 2의 경우 3.2 V, type 3의 경우 항복특성이 비대칭 거동을 하며 입계에 존재하는 Bi₂O₃의 상태에 따라 0.9 V(α -Bi₂O₃), 0.4 V(δ -Bi₂O₃)의 항복전압을 나타내는 것을 발표하였다. 또한 첨가물로 Bi₂O₃를 0.5 mol% 이상 함유하는 경우 대부분 0.9 V의 항복전압을 가지는 것으로 발표하였다. 따라서 입계간의 항복전압을 측정하는 경우 이들이 서로 합쳐져서 나타날 수 있어서 이보다 더 높은 항복전압을 가질 수 있고 측정결과 3.6, 4.1, 4.3, 그리고 4.9 이상 6 V까지 측정되는 결과를 발표하였다. 성건용은¹⁴⁾ 미세 연마된 ZnO 바리스터의 표면에 mask plate를 이용하여 미세전극이 놓일 부분과 전극을 접촉시킬 pad 부분을 고려하여 Al을 0.2 μ m의 두께로 증착하고, 30 μ m의 간격을 갖는 250개의 미세전극을 부착하여 이들의 항복전압을 직접 측정하였다. 250여 개의 전극 중 원하는 위치 즉 입계 하나를 사이에 두고 전극이 위치하는 것은 5-6개에 불과하였으나 ZnO-Bi₂O₃-MnO계의 경우 항복전압은 소결온도와 무관하게 6 V를 나타내었고 ZnO-Bi₂O₃-MnO-TiO₂계의 경우 5 V를 나타내었고 소결체 입자의 크기를 고려 계산하는 경우 2-4 V의 범위에서 항복전압을 갖는 것으로 발표하였다. 최근 저전압구동형 부품수요의 증가와 함께 바리스터의 경우에도 수 V의 항복전압을 갖는 적층형 chip varistor의 생산이 이루어지고 있다. 그러나 수 V의 항복전압을 갖는 varistor을 제조하기 위해서는 전극간 2-3개의 입자만이 존재하여야 하고 이는 제품의 수율과 특성과 연계된 문제로 정확한 항복전압에 대한 정보가 필요하게 되었고 또한 입계의 항복전압에 관계하는 변수에 대한 정보가 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 바리스터의 항복전압이 계면을 공유하는 결정립간의 결정학적인 방위의 변화에 따라 변할 것으로 예상되어 결정의 방위관계를 정확히 알 수 있는 단결정을 접합시켜 단입계 바리스터를 제조하고 이들의 전류 전압거동을 관찰하려 하였다. 결정의 큰 이방성으로 인해 다른 방위간 접합은 용이하지 아니하였고 동일 방위내에서 접합이 가능하였으며 이때 항복현상은 1 V 이하에서부터 수 V까지 다양하게 나타나는 것을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 접합용 ZnO 단결정

수열법으로 성장시킨 ZnO 단결정은 Fig. 1 사진과 같이

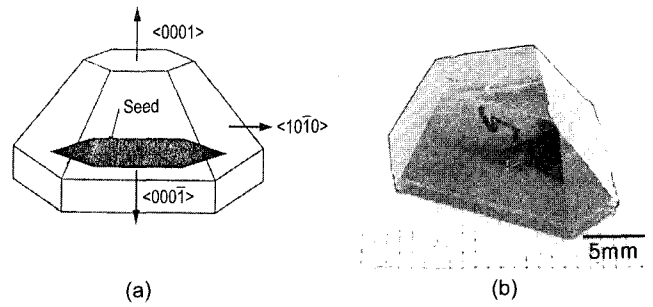


Fig. 1. (a) crystallographic orientation of ZnO crystal and (b) the photograph of ZnO single crystal.

외관상으로 결정의 방위를 용이하게 결정할 수 있었다. 성장된 ZnO 단결정을 Fig. 1에 나타낸 <0001>, <1010> 방위로 절단하여 접합용 시편으로 준비하였다. 절단은 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 2.5 x 2.5 mm 크기로 절단하였다. 각 방향으로 절단한 후 이들을 방향에 수직인 면으로 절단하여 접합시킬 면을 연마하였다. 접합면의 연마는 수지로 단결정을 고정시킨 후 통상적인 연마방법으로 0.05 μ m 알루미나 연마제로 최종 연마하였다. 기상 반응법으로 성장된 단결정 또한 동일한 방법으로 시편을 절단, 연마하였다.

2.2. 접합 및 바리스터 특성 발현용 첨가제 제조

바리스터 특성을 나타내는 첨가물과 유리질 성분을 혼합하여 접합과 바리스터 발현 처리를 동시에 행하여 하였다. 첨가물은 Schwing^{7,15)}의 자료를 바탕으로 Bi₂O₃ 10.0 mol, Co₃O₄ 0.33 mol, MnCO₃ 1.0 mol, Cr₂O₃ 1.0 mol, 그리고 Sb₂O₃를 2.0 mol을 각각 칭량하고 불밀을 이용 혼합 분쇄하여 제조하였다. 결정간의 비직선 특성 및 접합특성을 향상시키기 위해 ZnO, SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃를 40 : 30 : 25 : 5의 비율로 혼합한 후 glass로 제조하여 이를 분쇄한 후 앞서 제조한 첨가제에 20 wt% 첨가하여 최종 첨가제를 제조하였다. 알콜을 용매로 미량의 유기 분산제와 결합제로 PVB를 1 wt% 첨가하여 12시간동안 불밀을 이용 분쇄하였다. PVB를 첨가한 이유는 용매 증발 후 접합 상태를 유지하게 함이었다.

2.3. ZnO 단결정 접합체 바리스터 제조

연마된 단결정을 아세톤 속에서 수 십초 동안 초음파 세척한 후 건조하였고 연마된 표면에 앞서 제조한 액상의 첨가제를 도포한 후 단결정을 첨가제가 도포된 단결정위에 접촉시켰다. (000X)면들 간 그리고 (1010)면간의 접합을 비롯한 다른 방위 간 접합을 하였다. 세척된 접합면 위에 소량의 접합용 슬러리를 도포한 후 또 다른 결정을 위치시킨 후 건조하고 이를 수직 관상로를 이용 대기분위기에서 2시간에 걸쳐 600°C로 승온시킨 후 2시간

유지시키고 다시 1400°C까지 3시간에 걸쳐 승온한 후 이 온도에서 8시간 유지시키고 6시간에 걸쳐 로냉하여 Fig. 2와 같은 접합체를 제조하였다. 열처리 중 접합을 유지시키기 위해 지르코니아 소결체를 이용 50 g/cm²의 하중이 가해지도록 하였다.

2.4. ZnO 단결정 접합체 바리스터의 전기적 특성 측정 및 미세구조 관찰

단결정 접합체 표면에 인듐을 압착시킨 후 전기적 특성을 측정하였다. GPIB로 컴퓨터와 통신되는 Keithley 237 High voltage-current source로 단결정 접합체의 전류-전압 특성을 측정하였다. 전류-전압 관계로부터 비직선 계수를 계산하였고 이들 결과와 결정축과의 관련성을 고찰하였다.

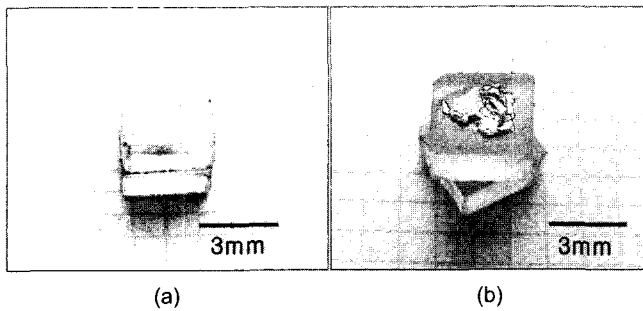


Fig. 2. Photographs of bonded ZnO single-crystals with (a) same direction and (b) same direction and tilt.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 단결정 접합 단입계 바리스터의 사진을 나타내었다. 다양한 결정방위 조합으로 접합을 시도하였으나, 같은 결정 방위의 접합체만이 접합상태를 유지하였다. 방위 관계가 다른 경우 작은 기계적 힘으로도 분리되어 전기적 특성을 측정할 수 없었다. 동일 방위를 가지는 단결정 접합체의 전류 전압 특성 측정결과 다음과 같은 특징적인 거동을 관찰하였다. ㉠ 전형적인 바리스터 거동, ㉡ ohmic 거동(높은 전류밀도 10⁻³ A 및 낮은 전류밀도 10⁻⁹ A), ㉢ 비대칭적인 바리스터 거동, 그리고 ㉣ 저항체와 바리스터 거동을 같이하는 경우로 분류할 수 있었고 이들 전류-전압 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 83개의 접합체중 7개의 시편만이 ㉠의 거동을 하였으며 이때의 전류 전압 분포를 Table 1에 나타내었다. 저항과 바리스터 거동을 같이 하는 접합체의 경우는 12개이었으며 바리스터 거동구간에서 항복전압은 3.4에서 0.24까지 큰 편차를 나타내었다. 대부분 접합체 경우는 ohmic 거동을 하였고 일부 접합체에서 높은 저항(낮은 전류 밀도 10⁻⁹ A)을 나타내었

Table 1. Breakdown Voltage and Nonlinear Coefficient of ZnO Single-Crystal Varistors

Voltage(V)	10 ⁻³ A	1.52	2.31	3.07	3.16	3.7	4.2
	10 ⁻⁴ A	0.74	0.46	1.64	2.36	2.8	2.6
Nonlinear coefficient (α)		3.2	1.4	3.7	7.9	8.3	4.8

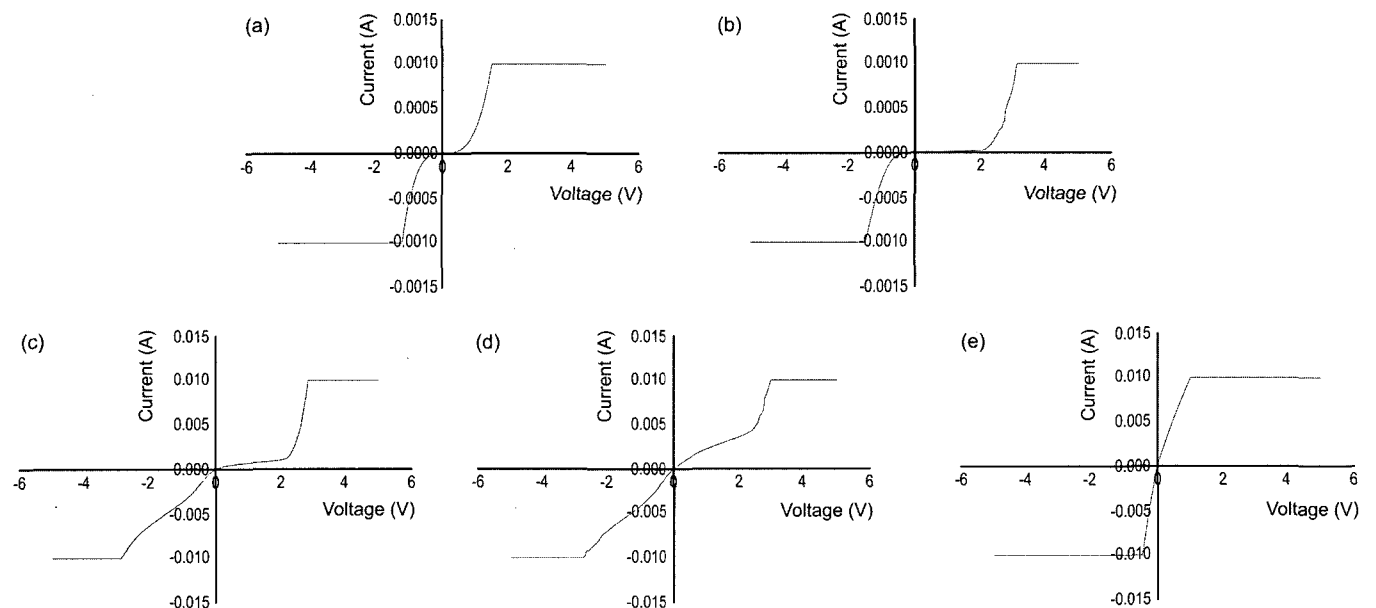


Fig. 3. Current-Voltage characteristics of various single-crystal bonded varistors showing (a) symmetrical varistor behavior, (b) asymmetrical varistor behavior, (c) ohmic and varistor behavior, (d) ohmic and ohmic + varistor behavior, and (e) ohmic behavior (the plat region due to current detection limit of current source).

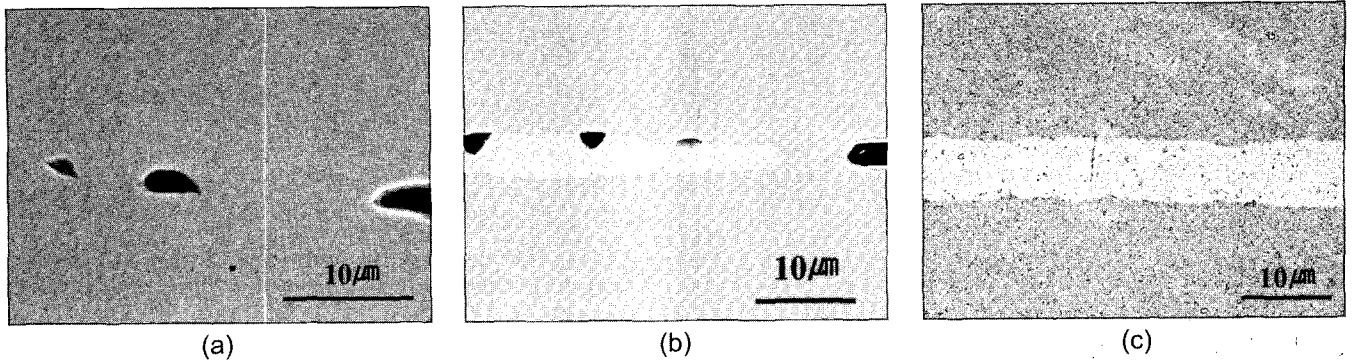


Fig. 4. SEM photographs of various bonding interfaces showing (a) direct contact between ZnO crystal, (b) direct contact and partially contact with varistor additives, and (c) fully penetrated with varistor additives.

다. 항복전압 및 비직선계수의 계산은 원판형 바리스터 측정에서 사용하는 값 전류가 10^{-3} 과 10^{-4} A일때의 전압을 비교하여 다음 식 $\alpha = \log(I_1/I_2)/\log(V_1/V_2)$ 을 이용하여 계산하였다. 결정계면에 도포한 특성 발현 첨가제는 용융되고 결정과 반응하거나, 또는 1400°C 에서 유지시키는 동안 증발하게 된다. 단결정 접합체의 접합면과 바리스터 특성과 관련이 있을 것으로 예상되어 주사 전자 현미경으로 계면을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 접합계면에 바리스터 특성 발현을 위해 첨가한 상이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 이들 두께는 접합 중 발생하는 액상의 유동성으로 인해 수 μm 두께까지 분포하는 것을 확인할 수 있다. 단결정 접합체의 전기적 특성은 접합면 전체의 평균적인 특성이 측정되는 것이 아니고 일부 작은 부위의 계면이 전기적 특성을 결정하게 된다. 즉 충분한 액상으로 접합면이 분리되어 있을 경우도 일부 부위에서 적절한 계면이 형성되는 경우 이 부위를 통하여 전류의 흐름이 이루어지고, 이때 바리스터 특성이 발현되는 것으로 추정된다. 따라서 주사 전자 현미경상의 계면 조직만으로 전기적 특성을 예측하는 것은 바람직하지 않은 것을 알 수 있다. 접합계면의 일부에서는 액상이 배제되거나 또는 균열이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 즉 중간층의 존재 여부에 따라 다양한 계면특성을 나타낸 것을 예측할 수 있고 또한 이러한 단결정 계면 접합조직은 다결정 바리스터의 입계와는 다른 구조임을 확인할 수 있으며 특히 다른 방위 결정 간 접합은 열팽창의 이방성으로 인해 접합 후 냉각 중 접합체가 분리되는 것을 확인하였고 이로 인해 결정방위 변화에 따른 전기적 특성변화를 확인할 수 없었다. 이러한 계면 미세구조로부터 몇 가지 구분되는 전류 전압거동을 이해 할 수 있다. 즉 바리스터 특성 첨가물 증발이 충분히 진행되지 아니하여 입계에 과도하게 잔류하는 경우 저항이 높은 부도체 특성을, 그리고 Fig. 4(a)와 같이 단결정간 직접 접합이 이루어진 경우에는 Fig. 3(e)와 같은 전도성이 양호한 통상적인 전류-전압거동을 하는 것으로 예상된다. 단결정 접합계면에 이

상적인 전기적 계면이 발달하는 경우 Fig. 3(a)-(d)와 같은 전류 전압의 비직선 특성을 나타내게 되는 것으로 이해가 된다. 이러한 비대칭적인 전류 전압 거동의 변화는 출발 단결정의 특성으로부터 원인을 찾을 수 있다. 즉 수열법으로 성장한 단결정 및 기상으로부터 성장된 단결정 모두 성장 방향에 따라 큰 전도도의 차이를 측정할 수 있었다. 접합에 사용된 ZnO 단결정의 초기 저항은 단결정의 부위에 따라 큰 차이를 보여 수열법으로 성장시킨 단결정의 경우 전도도가 양호한 방위(-C면)의 경우 수 ohm에서부터 전도도가 작은 방위(+C면)의 경우 수 $\times 10^4$ ohm을 가지는 것을 확인하였고, 기상법으로 성장된 단결정의 경우, -C면은 수 $\times 10^4$ ohm을 +C면에서는 수 $\times 10^9$ ohm으로 기상법으로 성장된 단결정의 경우 수열성장 단결정에 비해 10^4 배 이상의 높은 저항을 갖는 것을 확인하였다. 수열법으로 성장시킨 단결정의 경우, 이 영국¹⁵⁾이 밝힌 바와 같이 위치에 따른 단결정의 전기전도도에 큰 차이가 즉 Zn interstitial의 농도에 큰 편차가 존재한다. 이러한 편차는 접합온도 1400°C 에서 6시간 유지하여 접합하는 동안 해소된다. 접합에 사용된 두께 2mm의 출발 단결정은 결정의 양면에서 500 ohm과 15 ohm으로 약 30배에 달하는 저항의 차이를 가지고 있었으나, 접합온도 1400°C 에서 6시간 열처리 한 결정에서는 여전히 전도도의 차이는 존재하였으나 양면 모두 수 ohm으로 측정 오차내에서 유사한 저항을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 이러한 전도도의 차이로 인해 단결정 접합체 바리스터의 전류 전압 거동이 다양하게 나타나는 것으로 추정하였다. 유사한 연구로서 Olsson 등⁹⁾은 다결정 바리스터에 대한 전류-전압 측정 결과로부터 ZnO 결정립간에 바리스터 특성을 측정하는 경우 대칭적인 거동을 하지만, ZnO와 Bi_2O_3 상의 항복특성은 비대칭적으로 전류-전압 거동을 하며 또한 ZnO 입계에 Bi_2O_3 상과 스핀넬상이 혼재하는 경우 전류-전압 거동은 저항과 바리스터 거동을 함께 하는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서도 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 ZnO 입계의 형상이 다양한 것을 확인할 수 있고 이로 부터

Fig. 3의 몇 가지 특이한 바리스터 거동을 이해할 수 있다. 이러한 현상은 수 mm 크기의 단결정 접합을 시도하는 경우 접합면의 평활도 문제등으로 반드시 나타날 수밖에 없는 현상으로 이해된다. 1400°C에서 6시간 유지하여 이루어지는 접합과정에서 결정의 특성이 변화하는 것은 기상법으로 성장시킨 단결정 접합체의 경우에도 마찬가지로 관찰할 수 있었다. 즉 기상으로부터 성장된 출발 ZnO 단결정 역시 방위에 따라 즉 +C 면과 -C 면에서 10^9 ohm 및 10^4 ohm으로 큰 전기적 특성의 차이를 보였다. 그러나 열처리 후에는 여전히 방위에 따라 전도도의 차이를 나타내었으나 4수 ohm으로 저항이 현저히 감소하였다. 기상법과 수열법으로 성장된 단결정의 출발 저항이 10^4 배 이상 차이가 나는 것을 고려할 때 이러한 현저한 전기적 특성의 변화는 열처리 중 결정 내 아연과 산소 이온의 변화 및 바리스터 특성 발현 첨가물의 확산등에 원인이 있는 것으로 추정할 수 있다.

Schwing 등⁷⁾은 기상법으로 성장시킨 단결정접합 바리스터의 항복전압을 3.2 V로 발표하였고 전류-전압의 비대칭관계를 ZnO 단결정 표면의 Schottky형의 depletion 층의 비대칭에 기인하는 것으로 설명하였다. 본 연구의 경우 항복전압은 0.24 - 3 V의 범위에 존재하는 것을 확인하였고 이는 결정의 전기전도도 즉 결정 격자내 Zn의 농도 및 계면에 존재하는 바리스터 특성 발현 첨가물의 상태 등과 연관이 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

ZnO 바리스터에서 ZnO 입자간 항복전압이 입자들 사이의 결정학적인 방위와 연관이 있을 것으로 예상되어 이를 확인하기 위해 수열법 및 기상법으로 각각 제조된 단결정을 접합하여 단일계를 갖는 바리스터를 제조하였다. 결정 방위를 다양하게 변화시켜 접합을 시도하였으나 결정 자체의 열팽창 이방성등으로 인해 동일 방위내에서만 접합이 가능하였다. 동일 단결정에서 분리해 낸 경우에도 단결정 위치에 따라 전도도가 큰 편차를 나타내었고 이로 인해 상이한 전류 전압거동을 관찰할 수 있었다. 출발 결정이 양호한 전기전도도를 갖는 수열법으로 성장시킨 단결정 접합체와 높은 저항을 갖는 기상법으로 성장시킨 ZnO 단결정 접합체 모두 계면상태에 따라 다양한 전류 전압거동을 하였으며, 전류 전압의 비직선 거동을 하는 단일계 바리스터의 항복전압은 0.24 - 3 V의 범위에서

그리고 비직선 계수는 8 이하의 값을 가지는 것을 확인하였다.

REFERENCES

1. M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. Ida, "Voltage Non-linearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8** 1275-76 (1969).
2. J. T. C. van Kemenade and R. K. Eijnthoven, "Direct Determination of Barrier Voltage in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50** [2] 938-41 (1979).
3. J. Bernasconi, H. P. Klein, B. Knecht, and S. Strassler, "Investigation of Various Models for Metal Oxide Varistors," *J. Electron. Mater.*, **5** [5] 473-95 (1976).
4. J. Wong, "Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **47** [11] 4971-74 (1976).
5. W. Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors," *J. Vac. Sci. Tech.*, **13** [4] 926-31 (1976).
6. R. Einzinger, "Microcontact Measurement at ZnO Varistors," *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **52** 244-46 (1975).
7. U. Schwing and B. Hoffman, "Model Experiments Describing the Microcontact of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **57** [12] 5372-79 (1985).
8. E. Olsson and G. L. Dunlop, "Characterization of Individual Interfacial Barriers in a ZnO Varistor Material," *J. Appl. Phys.*, **66** [8] 3666-75 (1989).
9. E. Olsson and G. L. Dunlop, "The Effect of Bi₂O₃ Content on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO Varistor Materials," *J. Appl. Phys.*, **66** [9] 4317-24 (1989).
10. E. Olsson, G. L. Dunlop, and R. Osterlund, "Development of Interfacial Microstructure During Cooling of a ZnO Varistor Material," *J. Appl. Phys.*, **66** [10] 5072-77 (1989).
11. F. A. Selim, T. K. Gupta, P. L. Hoewr, and W. G. Carlson, "Low Voltage ZnO Varistor: Device Process and Defect Model," *J. Appl. Phys.*, **51** [1] 765-68 (1980).
12. L. F. Lou, "Current-Voltage Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Heterojunction," *J. Appl. Phys.*, **50** [1] 555-58 (1979).
13. L. M. Levinson and H. R. Phillipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **46** [3] 1332-42 (1975).
14. G. Y. Sung, "A Study on the Effects of Grain Size Distribution on the Non-Linear I-V Characteristics of ZnO Varistors," Ph.D. Thesis, KAIST, Daejeon, 1987.
15. Y. K. Lee, "Growth of Oxide Single Crystals by Hydrothermal Method and Defect Observation," Ph.D. Thesis, Seoul National University, Seoul, 1997.
16. U. Schwing and B. Hoffman, "ZnO Single Crystals with an Intermediate Layer of Metal Oxides: A Macroscopic Varistor Model," *J. Appl. Phys.*, **51** [8] 4558-60 (1980).