

## Influence of Sintering Temperature on Electrical and Dielectric Characteristics of Zn-Pr-Co-Cr-La Oxide-Based Nonlinear Resistors

Choon-Woo Nahm<sup>†</sup>

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea  
(Received July 7, 2006; Accepted September 7, 2006)

### Zn-Pr-Co-Cr-La 산화물계 비선형 저항체의 전기적, 유전적 성질에 소결온도가 미치는 영향

남 춘 우<sup>†</sup>

동의대학교 전기공학과  
(2006년 7월 7일 접수; 2006년 9월 7일 승인)

#### ABSTRACT

The electrical and dielectric properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based nonlinear resistors were investigated at different sintering temperatures in the range of 1230~1300°C. As the sintering temperature increased, the breakdown voltage decreased from 777.9 to 108.0 V/mm, the nonlinear coefficient greatly decreased from 77.0 to 7.1, and the leakage current increased from 0.4 μA to 50.6 μA. On the other hand, the donor density from  $0.90 \times 10^{18}$  to  $2.59 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  and the barrier height decreased from 1.89 to 0.69 eV with increasing temperature. The dielectric dissipation factor increased from 0.0879 to 0.2839 for the increase of sintering temperature.

**Key words :** Sintering temperature, Electrical properties, Nonlinear resistors

#### 1. 서 론

오늘날의 전기·전자 시스템은 과거에 비해 외형적으로는 소형화 및 경량화되고, 전기적, 기능적으로는 고속화, 저전력화, 고성능화가 급속히 이루어지고 있다. 그러나 시스템의 첨단화는 절연내력 및 내찌지력이 저하됨으로서 전자기기의 반도체 소자 및 회로 시스템은 유도뇌찌지, 임펄스성 노이즈 등의 이상전압 침입시에 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번히 발생하고 있다. 이러한 이상전압에 대한 대책으로 ZnO 비선형 저항체가 널리 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> ZnO 비선형 저항체는 높은 비직선성과 에너지 흡수성으로 과도이상전압으로부터 전기·전자 시스템을 보호하는 찌지 흡수기 뿐만 아니라, 발·송·배전 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 파괴기의 핵심소자로 광범위하게 응용되고 있다.<sup>4,5)</sup> ZnO 비선형 저항체는 피보호 소자나 시스템에 병렬로 접속되어 상시에는 미소전류만 흐르는 절연체로 동작하지만, 찌지가 침입하면 흡수하여 대지로 방전시킨다. 따라서 높은 에너지를 처리해야 하는 이유로 전기적 비선형 특성이 우수한 비선

형 저항체를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있고, 최근에는 비선형성을 유발시키는 첨가제로서 희토류 산화물 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>를 첨가시킨 ZnO 비선형 저항체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6-12)</sup> 우수한 특성을 가지는 비선형 저항체를 개발하기 위해서는 실험변수에 따른 다양한 기초연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

본 연구에서는 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스로 구성된 비선형 저항체의 전기적, 유전적 성질에 소결온도가 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 시편 제작

97.0 mol% ZnO, 0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 칭량한 다음, 지르코니아 불과 분산매의 아세톤이든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24 시간동안 혼합하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 마노유발을 이용하여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 1230~1300°C에서 1시간 소

<sup>†</sup>Corresponding author : Choon-Woo Nahm  
E-mail : cwnahm@deu.ac.kr  
Tel : +82-51-890-1669 Fax : +82-51-890-1669

결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm 되게 양면에 은 전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

## 2.2. 미세구조 관찰

시편의 한 면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 경면가공한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 에칭한 후, 표면을 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로 구하였다.<sup>13)</sup>

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{\text{eff}}}{MN_{\text{eff}}} \quad (1)$$

여기서  $C_{\text{eff}}$ 는 test-line의 유효길이, M은 SEM의 배율,  $N_{\text{eff}}$ 은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정되었다. 조직상의 변화는 XRD(D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각(2 $\theta$ ) 20~80°의 범위에서 X선 회절분석을 행하였다. 세라믹스의 밀도( $\rho$ )는 밀도 측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스원리에 의한 식 (2)로 계산하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서  $\rho_0$ 는 물의 밀도, W는 공기 속에서 시편의 무게,  $W_0$ 는 물속에서 시편의 무게이다.

## 2.3. 전기적, 유전적 특성 측정

전압-전류(V-I) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다. 항복전압( $V_{1\text{mA}}$ )은 전류밀도가 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 전압으로, 누설전류( $I_1$ )는 0.80  $V_{1\text{mA}}$ 에서의 전류로 정의되었으며, 비선형 계수( $\alpha$ )는 식 (3)으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}})} \quad (3)$$

여기서  $V_{1\text{mA}}$ 와  $V_{10\text{mA}}$ 는 전류밀도 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 와 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량-전압(C-V) 특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)와 일렉트로미터(Keithley 617)를 사용하여 1 kHz/1 Vrms 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도( $N_d$ )와 입계에서의 장벽높이( $\phi_b$ )는 Mukae 등<sup>14)</sup>에 의해 제안된 식 (4)를 이용하여 각각 직선의 기울기 및 교점으로부터 구하였다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V_{gb})}{q\epsilon N_d} \quad (4)$$

여기서  $C_b$ 는 입계의 단위 면적당 정전용량,  $C_{b0}$ 는 입계

당 인가전압  $V_{gb}=0$  V일 때  $C_b$ , q는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 은 ZnO의 유전율( $8.5\epsilon_0$ )이다. 입계에서의 계면상태밀도( $N_t$ )는 도너농도와 장벽높이를 이용한 식 (5)로 계산하였으며,<sup>14)</sup> 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(t)은 식 (6)으로 구하였다.<sup>15)</sup>

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi_b N_d}{q}} \quad (5)$$

$$N_d \cdot t = N_t \quad (6)$$

유전특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)를 사용하여 1 V<sub>rms</sub> 소신호로 100 Hz~2 MHz 범위에서 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소결온도에 따른 비선형 저항체 세라믹스의 SEM 사진이다. 외견상 ZnO 결정립과 제2상만이 존재하는 것으로 보인다. 제2상은 Fig. 2에 나타낸 회절분석결과 Zn보다 이온반경이 큰 Pr 산화물과  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 입계로 편석되어 상을 이룬 것이다. 이것은 희토류 산화물이 첨가된 비선형 저항체 세라믹스에서 흔히 볼 수 있는 것이다.<sup>7-11)</sup> 소결온도가 증가함에 따라 ZnO 결정립은 커지고, 기공의 분포가 적어짐을 알 수 있다. 소결밀도는 소결온도에 따라 5.50~5.77  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 증가하였으며, 1300°C에서 소결체의 밀도는 이론(5.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ )에 접근하는 높은 값을 나타내었다.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 계에서  $\text{La}_2\text{O}_3$  대신  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{DY}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  등과 같은 희토류 산화물이 첨가된 비선형 저항체 세라믹<sup>7-11)</sup>에서 얻기가 어려운 높은 소결성을 보였다. 더군다나 상기에 언급한 희토류 산화물은 대개 0.5 mol% 이하이며, 첨가량이 증가할수록 소결성이 크게 떨어지기 때문에,  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가의 경우와 같이 1.0 mol% 첨가시에 1300°C 이하에서 높은 소결밀도를 얻기란 사실상 어렵다. 평균 결정립 크기(d)는 각각 4.1~7.9  $\mu\text{m}$  범위로 증가하였다. 자세한 미세구조 파라미터를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 비선형 저항체의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 나타낸 것이다. 전도특성은 앞서 언급한 바와 같이 임계값 이전에는 비선형 저항체가 유사 절연체로 작용하여 전류를 거의 흘리지 않으며, 이후에는 유사 도체로 적용하여 비선형 저항체를 통해서 큰 전류를 흘린다. 이것은 크게 두 영역으로 특성이 나누어짐을 의미하는 것이다. 두 영역은 (1) 비선형 저항체 두 단자에 전압을 인가하면 임계치에 해당하는 항복전압 이전까지는 전류가 선형적으로 증가하는 오염성 특성을 보인다. (2) 그러나 더욱더 전압을 증가시키면 전류가 갑자기 급격히 증가하는 소위 항복특성을 보인다.

1230~1260°C에서 소결된 비선형 저항체의 특성곡선은 영역의 뚜렷함이 나타나는 우수한 비선형성을 보이거나 1300°C

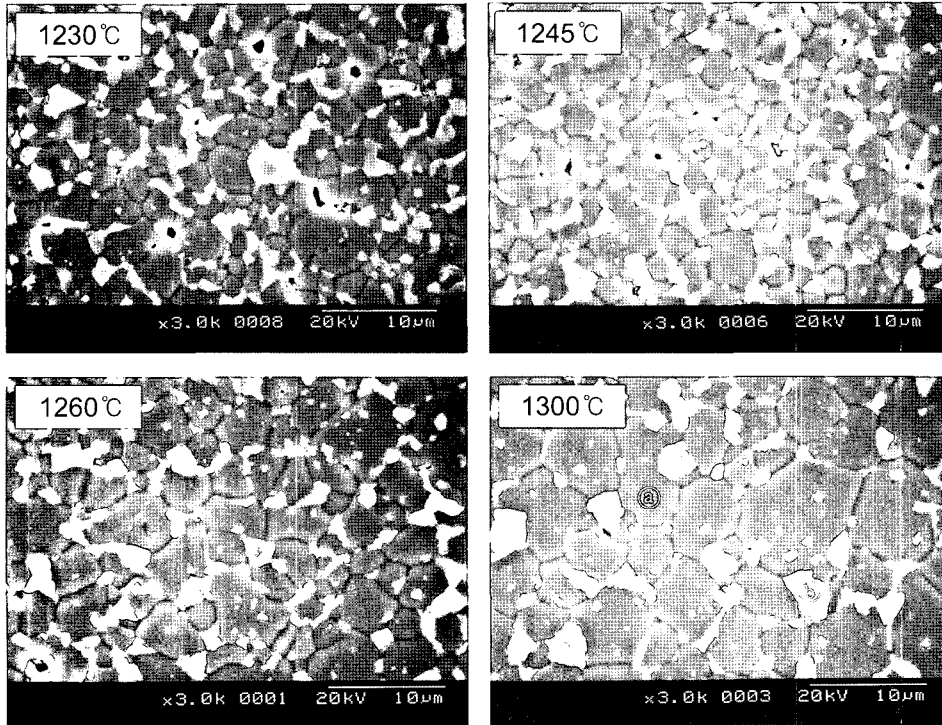


Fig. 1. SEM micrographs of nonlinear resistor ceramics for different sintering temperatures: (a) ZnO grain, (b) Intergranular layer.

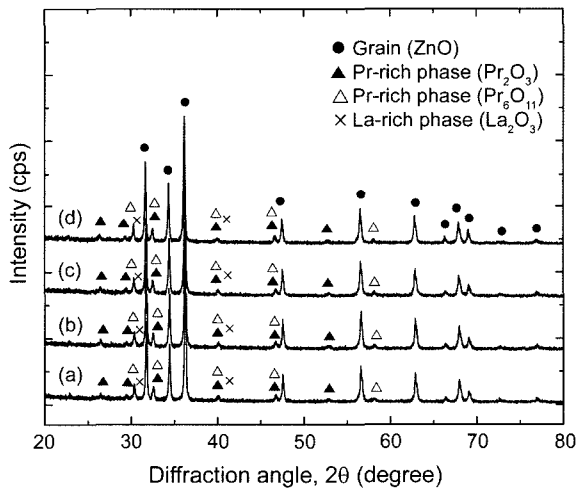


Fig. 2. XRD patterns of nonlinear resistor ceramics for different sintering temperatures: (a) 1230°C, (b) 1245°C, (c) 1260°C, and (d) 1300°C.

의 경우 두 영역 구분이 분명하지 않다. 즉 좋은 비선형 저항체 특성을 나타내지 않을 것으로 예상해 볼 수 있다. 전반적인 전도특성의 파라미터를 요약하여 Table 1에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 항복전압은 777.9~108 V/mm로 크게 감소하였다. 비선형 저항체 항복전압은 입계당 항복전압의 합으로써 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하면 입계 수가 감소하여 항복전압이

Table 1. Microstructure and I-V Characteristic Parameters for Different Sintering Temperatures

Sintering temperature (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	d (μm)	$V_B$ (V/mm)	$V_{gb}$ (V/gb)	$\alpha$	$I_L$ (μA)
1230	5.50	4.1	777.9	3.2	77.9	0.4
1245	5.64	4.5	665.7	3.0	57.1	0.7
1260	5.70	5.2	525.1	2.7	49.2	1.0
1300	5.77	7.9	108.0	0.9	7.1	50.6

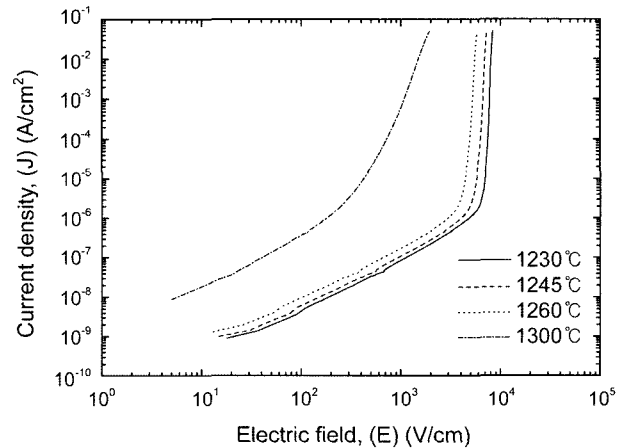


Fig. 3. J-E characteristics of nonlinear resistors for different sintering temperatures.

감소할 수 있고, 입계당 항복전압이 일반적인 값 2~4 V/gb 보다 훨씬 작다면 항복전압이 감소할 것이다. 비선형 계수( $\alpha$ )는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 앞에서 언급한 바와 같이 1230~1260°C에서 소결된 비선형 저항체의  $\alpha$ 는 50 이상으로써 우수한 비선형성을 보였지만 소결도가 1300°C인 경우엔 10 이하로 급격히 작아지는 결과를 나타내었다. 누설전류( $I_L$ )도 1230~1260°C에서 소결된 비선형 저항체에서는 1  $\mu$ A 이하로 좋은 값을 나타내었지만 소결온도가 1300°C인 경우엔 50  $\mu$ A 이상으로 급격히 증가하는 결과를 나타내었다. 비선형 계수가 커지면 누설전류는 감소하는 상반되는 결과를 보여주는 것이 일반적이다. 소결온도에 따라 비선형 계수와 누설전류가 변하는 것은 모두 입계에서 장벽높이와 관계되는 것이다.

비선형 저항체 세라믹스의 미세구조는 ZnO 결정립-입계층-ZnO 결정립 구조로서 전기적으로는 반도체-절연체-반도체 구조를 나타낸다. 양측의 ZnO 결정립의 페르미 준위는 입계층의 페르미 준위보다 높기 때문에 계면준위로 전자가 흘러든다. 양측의 결정립과 입계의 페르미 준위가 일치할 때까지 소위 평형상태에 이르기까지 전자의 이동이 계속된다. 새롭게 계면준위에 포획된 전자는 부전하의 시트로 작용한다. 부전하는 입계근처의 정으로 이온화한 도너에 의해서 보상되어지고, 정으로 대전한 영역을 공간전하층 또는 공핍층이라고 한다. 공핍층 내에는 정전하에 의한 포텐셜 변화 때문에 장벽이 형성되고, 입계를 중심으로 대칭적이기 때문에 2중 쇼트키장벽이라고 한다.

비선형 저항체는 인가전압에 따라 공핍층 폭이 변하기 때문에 가변 콘덴서 기능을 하게 된다. Fig. 4는 비선형 저항체의 정전용량(C)-전압(V) 관계를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 결정립 크기의 증가에 따라 다음과 같은 식

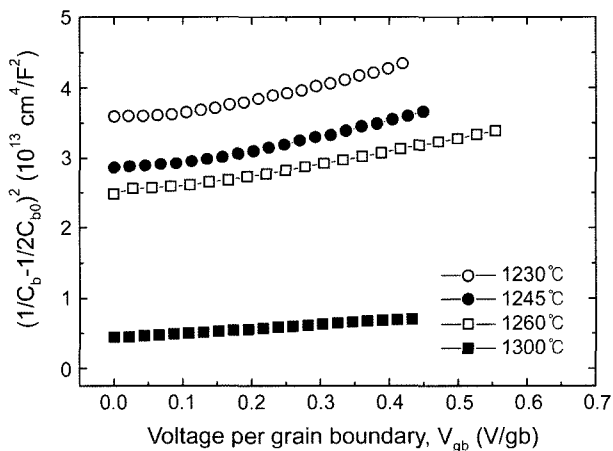


Fig. 4. C-V characteristics of nonlinear resistors for different sintering temperatures.

Table 2. C-V Characteristic Parameters for Different Sintering Temperatures

Sintering temperature (°C)	$N_d$ ( $10^{18}/\text{cm}^3$ )	$N_t$ ( $10^{12}/\text{cm}^2$ )	$\phi_b$ (eV)	t (nm)
1230	0.90	3.98	1.89	44.5
1245	1.03	4.09	1.73	39.7
1260	1.16	4.32	1.72	37.2
1300	2.59	4.04	0.67	15.6

에서 알 수 있는 바와 같이 실효유전상수 증가에 따른 결과이다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_g \left( \frac{d}{t} \right) \frac{S}{D} \tag{7}$$

여기서  $\epsilon_g$ 는 ZnO 유전상수(8.5), d는 결정립 크기, t는 공핍층 폭, S는 전극면적, D는 시편두께이다. 소결온도에 따른 C-V 특성 파라미터를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 도너농도( $N_d$ )는 ( $0.90 \sim 2.59$ )  $\times 10^{18}/\text{cm}^3$  범위에서 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 ZnO 결정립의 도너농도는  $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$  범위에 있다. 소결온도에 따른 도너농도의 증가는 각 소결온도에서의 평형 산소분압( $P_{O_2}$ )과 결부시킬 수도 있는데, 즉  $N_d \propto P_{O_2}^{-1/4}$  이거나  $N_d \propto P_{O_2}^{-1/6}$  관계가 있기 때문에 산소분압이 감소하면 도너농도는 증가하게 된다. 이것이 사실이라면 소결온도의 증가는 산소농도를 감소시키는 결과를 가져오는 것이다. 또한 ZnO 결정립의 도너는 격자간 아연( $Zn_i$ )과 산소공공( $V_o$ )과도 관계된다.  $Zn_i$ 와  $V_o$  농도가 증가하면 도너농도는 증가하는데, 어느 경우가 우세한지는 불분명하다.

입계를 중심으로 한쪽 부위에 공핍층 폭(t)은 44.5~15.6 nm 범위로 감소하였다. 이것은 소결온도 증가시 도너농도의 증가에 기인하는 것이다. 일반적인 한 도너농도가 증가하면 공핍층 폭은 감소하게 된다. 소결온도가 1230~1260°C 범위에서 증가시에는 계면상태밀도( $N_t$ )는 ( $3.98 \sim 4.32$ )  $\times 10^{12}/\text{cm}^2$  범위에서 증가하였다. 계면상태는 입계에서 단위 면적당 계면결함농도를 나타내는 것이며, 첨가량, 소결프로세스에 따라 변하게 된다. 식 (5)와 (6)에 나타낸 바와 같이 입계특성 파라미터와 직접적인 관계를 가지고 있다. 즉, 소결온도의 증가에 따라 도너농도 변화량과, 공핍층 폭의 변화량에 의해 결정될 수 있다. 소결온도가 1300°C 이상으로 증가시에는 감소하는 경향을 나타내었다. 장벽높이( $\phi_b$ )는 소결온도의 증가에 따라 1.89에서 0.67 eV까지 크게 감소하였다. 이것은 계면상태밀도의 증가에 의한 계면준위의 상승과 도너농도의 증가로부터 입계와 ZnO 결정립의 페르미 준위의 차가 작아졌기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같이 장벽높이가 감소됨으로서 비선형 저항체의 전도특성의 비선형성이 소결온도 증가에 따라 나빠

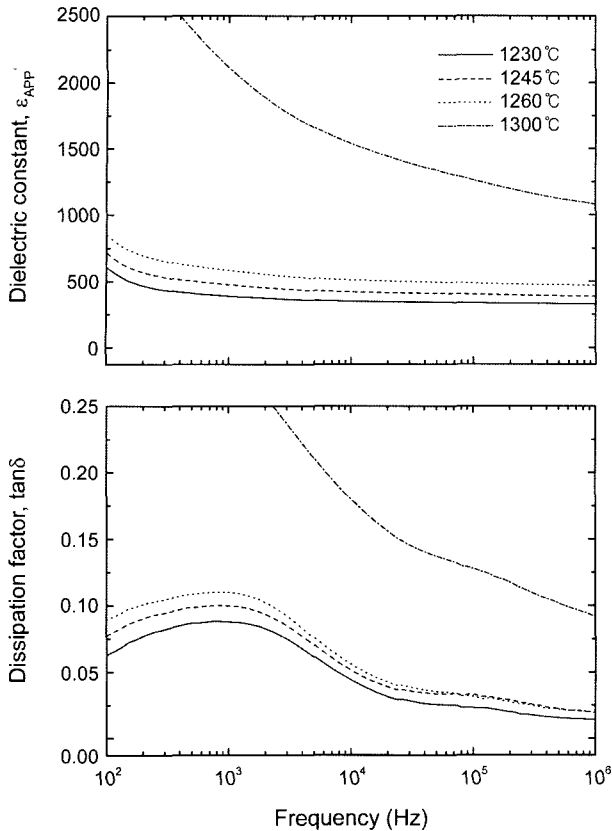


Fig. 5. Dielectric characteristics of nonlinear resistors for different sintering temperatures.

진다는 것을 앞에서 언급한 바 있다.

Fig. 5는 소결온도에 따른 길보기 비유전율( $\epsilon_{APP}$ )와 손실계수( $\tan\delta$ )의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 유전현상은 전계에 따라 정·부전하가 역방향으로 변위하는 즉, 전기쌍극자가 형성되기 때문인데 소결온도에 관계없이 주파수 증가에 따라  $\epsilon_{APP}$ 는 200 Hz까지 감소하였으나 그 이후에는 감소율이 극히 낮아 거의 일정한 것으로 나타났다. 주파수 증가에 따라 유전상수의 감소는 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 캐리어가 감소하는 유전분산현상으로 볼 수 있다. 전 주파수 범위에서 소결시간이 증가함에 따라  $\epsilon_{APP}$ 는 증가하는 것으로 나타났다. Table 3에 나타낸 바와 같이 1 kHz에서  $\epsilon_{APP}$ 는 1230~1260°C의 범위에서 소결온도 증가에 따른 387.9→475.5→583.8 값으로 증가하였으나 1300°C에서 소결시에는 2129.5로 크게 증가하였는데 이것은 높은 누설전류에 기인한 측면이 강한 것으로 판단된다.  $\epsilon_{APP}$ 는 다음 식에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO 결정립 크기( $d$ )와 공핍층 폭( $t$ )에 의해서 결정된다.

$$\epsilon_{APP} = \epsilon_g \frac{d}{t} \quad (8)$$

여기서  $\epsilon_g$ 는 ZnO 유전상수(8.5)이다. 이 식으로부터 소

Table 3. Dielectric Parameters for Different Sintering Temperatures

	Sintering temperature(°C)			
	1230	1245	1260	1300
$\epsilon_{APP}$ (1 kHz)	387.9	475.5	583.8	2129.5
$\tan\delta$ (1 kHz)	0.0879	0.0999	0.1097	0.2839

결온도에 따른  $\epsilon_{APP}$ 의 증가는  $d$ 가  $t$ 보다 상대적으로 증가율이 크기 때문이다.

$\tan\delta$ 는 손실계수로서 재료의 누설전류에 의한 주열손실과 쌍극자 분극에 기인하는 점성저항에 의한 마찰열손실로 구성된다.  $\tan\delta$ 의 피크치는 1 kHz 부근에서 나타났으며, 이것은 희토류 산화물이 첨가된 다른 비선형 저항체의 100 kHz에서 나타나는 것과 비교시 매우 낮은 주파수에서 일어난 것이다. Table 3에 나타낸 바와 같이 1 kHz에서  $\tan\delta$  값이 다른 희토류 산화물이 첨가된 비선형 저항체의  $\tan\delta$  값보다 대체로 거의 2배 이상 높다. 이것은 이 비선형 저항체의 누설전류는 그다지 높지 않은 양호한 상태이나 마찰열 손실에 의한 영향이 큰 것에서 오는 현상으로 사료된다. 따라서 이 비선형 저항체의 점성저항이 상대적으로 높은 것으로 판단된다. 소결온도에 따른  $\tan\delta$  값이 증가하는 것은 소결온도에 따른 누설전류의 증가경향과 일치한다.

#### 4. 결 론

Zn-Pr-Co-Cr-La 산화물계 비선형 저항체의 전기적, 유전적 성질에 소결온도가 미치는 영향을 조사하였다. 소결온도가 증가함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 항복전압은 감소하였으며, 1230~1260°C 소결온도에서 500 V/mm 이상으로 높은 값을 나타내었다.
2. 비선형 계수는 감소하였으며, 1230~1260°C 소결온도에서 근사적으로 50 이상으로 높은 값을 나타내었다. 그러나 1300°C에서는 10 이하로 급격히 감소하였다.
3. 누설전류는 증가하였으며, 1230~1260°C 소결온도에서 근사적으로 1  $\mu$ A 이하로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 1300°C에서는 50  $\mu$ A 이상으로 급격히 증가하였다.
4. 도너농도는 증가하였으며, 장벽높이는 감소하였다.
5. 유전상수는 증가하였으며, 손실계수는 0.08 이상으로 증가하는 경향을 나타내었다. 본 저항체는 유전손실이 큰 세라믹스인 것으로 나타났다.

#### REFERENCES

1. L. M. Levinson and H. R. Pilipp, "Zinc Oxide Varistor-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [4] 639-46 (1986).
2. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 1817-40 (1990).

3. D. R. Clarke, "Varistors Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 485-502 (1999).
4. K. Mukae, K. Tsuda, and S. Shiga, "Zinc Oxide-Praseodymium Oxide Elements for Surge Arresters," *IEEE Trans. Pow. Deliv.*, **3** [2] 591-98 (1988).
5. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, "Development of Advanced Arresters for GIS with New Zinc-Oxide Elements," *IEEE Trans. Pow. Deliv.*, **13** [2] 465-71 (1998).
6. H. H. Hng and K. M. Knowles, "Microstructure and Current-Voltage Characteristic of Praseodymium-Doped Zinc Oxide Varistors Containing MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *J. Mater. Sci.*, **37** [6] 1143-54 (2002).
7. C.-W. Nahm, "ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based-Ceramic Varistors with High Stability of Nonlinear Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** [3] 201-04 (2002).
8. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of Cooling Rate on Stability of Nonlinear Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based Varistor Ceramics," *Mater. Lett.*, **57** [9-10] 1544-49 (2003).
9. C.-W. Nahm, "Microstructure and Electrical Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based Varistor," *Mater. Lett.*, **57** [7] 1317-21 (2003).
10. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of Sintering Time on Electrical Properties and Stability against DC Accelerated Aging of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based Varistor Ceramics," *Ceram. Internation*, **30** [1] 9-15 (2004).
11. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of Sintering Time on Electrical Characteristics and DC Accelerated Aging Behaviors of Zn-Pr-Co-Cr-Dy Oxide-Based Varistors," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **16** [11-12] 725-32 (2005).
12. C.-W. Nahm, "Influence of Cobalt Oxide Addition on Non-Linear Properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based Varistor Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **40** [5] 1265-67 (2005).
13. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [12] 109-11 (1972).
14. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50** [6] 4475-76 (1979).
15. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics; Grain Boundary Effects," Ellis Horwood, 22 (1994).