

ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 세라믹스의 전기적 특성

Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ Ceramics

홍연우^{1,a}, 신희순¹, 여동훈¹, 김종희¹, 김진호²

(Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, Jong-Hee Kim¹, and Jin-Ho Kim²)

Abstract

In this study, it has been investigated on the changing behavior of electrical properties in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (Sb/Bi=2.0, 1.0 and 0.5) ceramics. The samples were prepared by conventional ceramic process, and then characterized by I-V, C-V curve plots, impedance and modulus spectroscopy (IS & MS) measurement. The electrical properties of ZBS systems were strongly dependent on Sb/Bi. In ZBS systems, the varistor characteristics were deteriorated noticeably with increasing Sb/Bi and the donor density and interface state density were increased with increasing Sb/Bi. On the other hand, we observed that the grain boundary reacted actively with the ambient oxygen according to Sb/Bi ratio. Especially the grain boundaries of Sb/Bi=0.5 systems were divided into two types, i.e. sensitive to oxygen and thus electrically active one and electrically inactive intergranular one with temperature. Besides, the increased pyrochlore and β-spinel phase with Sb/Bi ratio caused the distributional inhomogeneity in the grain boundary barrier height and the temperature instability. To the contrary, the grain boundary layer was relatively homogeneous and more stable to temperature change and kept the system highly nonlinear at high Bi-rich phase contents.

Key Words : ZnO varistor, Bi₂O₃, Electrical properties, Grain boundary, Impedance spectroscopy

1. 서 론

ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃(ZBS)계의 미세구조와 바리스터 특성은 Sb/Bi 비에 의해 대부분 결정된다[1-7]. 전형적인 ZnO 바리스터 소결체의 미세구조는 주상인 ZnO 결정립, 입계상인 Bi-rich 액상 및 결정립 사이에 분포하는 스피넬(spinel, Zn₇Sb₂O₁₂), 파이로클로어(pyrochlore, Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)와 같은 2차 상으로 구성되어 있다[1]. ZnO 바리스터 계의 상형성 과정은 Inada[5]에 의하여 체계적으로 연구된 바 있다. Kim 등[6]은 ZBS계의 조성에 따른 상형성과 치밀화, 그리고 미세구조를 조사하여, Sb/Bi

의 몰 비에 따라서 액상 생성 온도가 변화함으로써 치밀화와 입성장의 거동이 변화한다고 보고하였다. 즉 Sb/Bi<1 일 때 약 750 ℃에서 파이로클로어의 생성에 관여하지 않은 Bi₂O₃와 ZnO 사이에 공용 액상이 생성되지만, Sb/Bi≥1 일 때는 1000 ℃ 부근에서 파이로클로어의 분해반응에 의해 Bi₂O₃-rich 액상이 생성된다. ZBS계의 치밀화와 입성장은 파이로클로어상과 스피넬상에 의해 억제되는 반면 Bi₂O₃-rich 액상에 의해서 촉진되므로, Sb₂O₃와 Bi₂O₃의 혼합 첨가량보다는 Sb/Bi의 비가 소결 특성에 중요한 영향을 미친다. 이는 중간 생성상인 파이로클로어의 조성이 Sb:Bi=1.0인 Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄이기 때문이라 하였다. 특히 파이로클로어상의 분해반응으로 생성되는 스피넬상과 Bi-rich 액상은 ZnO 바리스터의 미세구조 형성 과정에서 중요한 역할을 담당한다[6-9]. 따라서 파이로클로어상의 분해 반응을 조절함으로써 ZnO 바리스터의 소결 온도와 미세구조 및 전기적 특성을 변화시킬 수

1. 요업기술원 IT모듈팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 경북대학교 신소재공학부
a. Corresponding Author : hyw-kea@kicet.re.kr
접수일자 : 2008. 6. 5
1차 심사 : 2008. 7. 17
심사완료 : 2008. 7. 23

있다. 특히 파이로클로어상의 분해온도는 Sb/Bi 비뿐만 아니라 복합 첨가한 천이 금속 산화물(CoO, MnO, Cr₂O₃ 등)의 조합에 의해 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다[5,6].

ZnO 바리스터의 입계는 적어도 4 종류로 구분할 수 있는데, ① ZnO 입자 사이에 약 2 nm 두께의 Bi-rich 비정질 막이 존재하는 입계, ② Bi 원자가 ZnO/ZnO 계면에 편석된 2차상이 없는 입계, ③ ZnO 계면에 Bi₂O₃와 스피넬이 혼재하는 입계, ④ ZnO 계면에 파이로클로어와 스피넬이 혼재하는 입계 등이 있다[9]. 이러한 각 입계 하나당의 I-V 특성을 직접 측정하는 미소탐침법(microcontact methode)은 입계를 사이에 낀 두 ZnO 입자 사이에 전기적 경로를 만들지만, 바리스터의 실제 전도 경로에 관하여는 잘 연구되어 있지 않다[1,9].

ZBS계의 전기적 특성에는 I-V, C-V, 유전 특성(ac 특성), 에너지 흡수능, 열화 특성(degradation) 등이 있다[1-4,10]. 이들 다양한 전기적 특성은 ZnO 바리스터의 응용에 있어 물성의 최적화를 피할 때뿐 아니라 전도 기구와 열화 기구를 규명하는 수단으로서도 대단히 중요하다. 이러한 전기적 특성들을 조사하기 위한 측정법은 크게 입계 분석법과 벌크(bulk) 분석법의 두 가지로 분류된다. 입계 분석법에는 DLTS (deep level transient spectroscopy), ICTS (isothermal capacitance transient spectroscopy), I-V curves deconvolution, bias admittance spectroscopy, impedance and electric modulus spectroscopy 등이 있으며, 벌크(bulk) 분석법에는 DLTS, ICTS, 광발광(photo-luminescence), 전자상자성공명(electron paramagnetic resonance), zero bias admittance spectroscopy 등이 있다[1,10].

ZnO 바리스터의 초기 연구에 의하면 Bi-doped 바리스터의 계면 상태는 전도대 아래 ~0.94 eV에 존재하고[11], Bi-, Pr-doped ZnO의 경우 0.60~0.7 eV에 존재한다[12]. DLTS와 AS를 이용하여 분석한 결과는 이보다 다소 낮은 전도대 아래 ~1.0 eV 지점으로 나타났고[13,14], Greuter 등[10]은 AS를 이용한 분석 결과 전도대 아래 ~0.82 eV, ~1.06 eV에 계면상태가 존재한다고 하였다. Anders-Vergers와 West[15]는 IS와 MS 분석의 결과 ~0.64 eV, ~0.97 eV의 계면 상태 준위를 보고하고 있으며, 사용하는 전극의 종류에 따라서 계면 특성이 달리 나타난다고 하였다. ZnO의 계면 상태는 입계에 분포된 Bi 또는 Pr 이온 자체와 직접 연관된 것이 아니라 이들에 의해 유도되는 ZnO의 계

면 구조와 연관되며, 주목할 것은 이 상태가 ZnO 표면에서의 산소의 화학 흡착 에너지와 크기가 같다는 것이다[16]. 이와 같이 ZnO 바리스터에서 확인되는 다양한 계면 상태 준위는 크게 두 부류로 구분할 수 있다. 이들은 ZnO/ZnO의 동종접합(homojunction) 계면과 ZnO-intergranular Bi-rich 상-ZnO의 이종접합(heterojunction) 계면으로서, 전자는 전기적으로 활성이므로 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 전기적으로 비활성으로서 누설 전류와 관계된다[3,15,17].

ZnO 바리스터에는 다양한 종류의 첨가제가 사용되므로 소결 온도, 분위기, 첨가제의 조합, 냉각 속도, 열처리 등 여러 공정 요소에 의해 상변화와 미세구조가 변하며, 전기적 특성도 크게 달라진다. 따라서 높은 신뢰도를 갖는 ZnO 바리스터를 얻기 위해서는 각종 첨가제의 작용을 명확히 이해하고 이를 제조공정에 반영함으로써 균일한 미세구조와 입계 구조 그리고 입계의 화학적 균질성을 확보할 필요가 있다[18].

본 실험에서는 이상과 같은 관점에서 이미 많은 연구가 진행된 계이긴 하지만 가장 기본이 되는 ZBS계에 Sb/Bi 비를 달리하여 입계의 전기적 특성을 조사하였다. 실험에서는 Sb/Bi 비를 0.5, 1.0, 2.0으로 변화시키고 각 시편에 대해 I-V, C-V, 및 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)를 적용하여 주파수/온도 특성을 측정함으로써 입계의 온도 특성을 규명하고 이들과 전기적 특성과의 상관성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 원료 분체는 특급 시약(99.9%)을 출발 물질로 하여 표 1과 같은 조성의 혼합 분체를 제조하였다. 표 1에 제시한 조성 별로 배치당 50 g씩 칭량한 후, 5 mmφ의 YTZ 볼과 함께 250 ml의 PE 용기에 장입하여 에탄올을 매체로 100 rpm으로 10 시간 습식 ball mixing을 실행하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 100 °C, 24 시간 건조하였으며, 건조된 케익은 알루미늄 유발을 사용하여 잘게 부순 후 100 mesh 체를 통과시켜 출발원료로 하였다. 이때 Sb₂O₃과 Bi₂O₃의 총 첨가량을 3.0 mol%로 고정하고 Sb/Bi 비를 각각 2.0, 1.0, 0.5으로 한 각 조성계를 제조하였으며, 성형체는 결합제를 사용하지

얇고 출발 원료를 11 mm ϕ의 원통형 금형에 충전하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수합 처리하여 제조하였다. 승온 중 500 °C에서 1 시간 유지하여 Sb의 산화(Sb³⁺→Sb⁴⁺ or Sb⁵⁺)를 완결시킨 후 1200 °C 소결 온도에서 1 시간 가열하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5 °C/min.로 고정하였다.

표 1. ZBS(ZnO+Bi₂O₃+Sb₂O₃: Sb/Bi=0.5, 1.0 & 2.0)계의 배치 조성표.

Table 1. Batch compositions of ZBS (ZnO+Bi₂O₃+Sb₂O₃: Sb/Bi=0.5, 1.0 & 2.0) systems sample.

Sample	Sb/Bi	Composition (mol%)		
		ZnO	xSb ₂ O ₃	yBi ₂ O ₃
ZBS	2.0	100-x-y	2.0	1.0
	1.0	100-x-y	1.5	1.5
	0.5	100-x-y	1.0	2.0

각 조성의 I-V, C-V, 및 IS & MS 특성 측정용 시편은 소결된 시편을 알루미늄 조분을 사용하여 1차 연마한 다음 #2000 SiC 연마지로 약 1.0 mm 두께가 될 때까지 평행 연마하였다. 연마 시편은 초음파 세척한 후 건조하여 양면에 ohmic contact용 Ag paste를 직경이 6 mm ϕ가 되게 실크 스크린으로 도포하였다. Hot plate위에 시편을 얹어 150 °C로 가열하여 일차 건조한 후 소성로에 넣고 10 °C/min로 가열하여 600 °C에서 10분 열처리하였다. 전극 처리한 시편의 표면을 #2000 SiC 연마지로 연마하여 표면 산화막을 제거한 후 전기적 특성을 측정하였다. 적기적 특성 측정에는 일반적인 2 단자법을 사용하였다.

I-V 측정은 Keithley 237 high voltage source를 사용하였으며, 바리스터의 비선형 계수(a)는 I-V 측정값에 시편의 전극 단면적과 두께를 대입한 전류밀도-전기장(J-E) 곡선으로부터 식 $J = CE^a$ 에 따라 구하였다. ZBS계의 I-V 측정값으로부터 비선형 계수(a)는 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$J = CE^a ; a = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (1)$$

여기서 J₁=1 [mA/cm²], J₂=10 [mA/cm²]이며, E₁과 E₂는 각각 전류밀도 J₁, J₂에서의 전장의 세기 [V/cm]이다.

입계당 항복 전압(V_{gb})은 항복 전압 (V_{bk}), 시편의 두께(t), ZnO 입자의 평균 입경(\bar{d})으로부터 다음 식으로 구하였다.

$$V_{bk} = \frac{t}{d} V_{gb} \quad (2)$$

누설 전류 밀도(leakage current density: J_L)는 0.8V_{bk}에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J-E plot의 기울기로부터 상온 비저항(ρ [Ωcm])을 구하여 시편의 조성에 따른 변화를 비교하였다.

각 조성 시편의 C-V 특성 측정에는 HP4194A를 이용하여 자체적으로 인가되는 직류 전압(0~40 V)을 사용하였으며, 측정 주파수는 10 kHz로 상온에서 측정하였다. 인가 전압의 간격은 1.0 V로 하였으며, 10 kHz에서 C_p-D mode로 C_p 값을 얻은 후 식 (3)과 (4)를 적용하였다[19,20]. 시편의 정전용량 C와 인가한 전압 V 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다[19].

$$\left(\frac{1}{C/A\bar{d}} - \frac{1}{2C_0t/A\bar{d}} \right)^2 = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0N_D} (\bar{d}/t + \phi_b) \quad (3)$$

(단, C: 정전용량, V: 인가전압, C₀: V=0일 때 정전용량, t: 시편두께, A: 시편 단면적, φ_b: 입계 전위장벽, \bar{d} : ZnO의 평균입경, e: 전자 전하량, N_D: donor 농도, ε: ZnO의 유전상수(8.5ε₀), ε₀: 8.854x10⁻¹⁴ [F/cm])

여기서 구한 N_D와 φ_b를 토대로 공핍층 두께(depletion layer width, W)와 ZnO 입자와 입계층 사이의 계면에 존재하는 N_t를 식 (4)를 이용하여 각각 구하였다[20].

$$W = \left(\frac{2\phi_b\epsilon}{eN_D} \right)^{1/2} ; N_t = \left(\frac{2\phi_b\epsilon N_D}{e} \right)^{1/2} \quad (4)$$

IS & MS를 병행 측정하여 온도에 대한 입계의 물성을 저항 성분과 정전 용량 성분으로 분리하여 더욱 상세하게 규명할 수 있다[15,21,22]. 이를 위한 측정에는 HP4194A를 이용하여 100 Hz~15 MHz 주파수 대역에서 소형 튜브로를 이용하여 온도를 300~780 K까지 20 K 간격으로 승온하면서 R-X 값을 측정하였으며, 시편의 열적 평형상태를 형성하기 위하여 해당 온도에서 20분 유지한 후

측정하였다. 또한 입계 전위 장벽의 균일성 및 온도에 대한 안정성 평가를 위하여 분포 함수[22]를 사용하였다.

각 유전 함수 별로 complex plane plot 또는 frequency explicit plot를 통하여 각 peak의 최대값에 대한 T_p , f_{max} 를 구하고, 특히 impedance 및 modulus data에서 Z''_{max} , M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 입계의 R과 C 성분을 추출하는데 사용한다. 이렇게 구한 T_p , $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} (아래 case I, case II 참고) M''_{max} (아래 case I, case II 참고) 값은 식 (5), (6)을 이용하여 각각 $\ln\tau$ vs. $1/T$, $\ln\rho$ vs. $1/T$ plot을 통하여 그 기울기로부터 계면(입계) 활성화 에너지(E_a)를 구하는데 사용하였다.

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT) \rightarrow \ln\tau = \ln\tau_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \text{ for } M'' \quad (5)$$

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT) \rightarrow \ln\rho = \ln\rho_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \text{ for } Z'' \quad (6)$$

여기서 τ : relaxation time, τ_0 : pre-exponential time constant, E_a : activation energy of relaxation process, k : Boltzmann constant(8.62×10^{-5} [eV/K]), T : temperature [K], ρ : resistivity [Ωcm]이다.

한편 둘 이상의 병렬 RC 성분의 직렬회로 ($R_1C_1-R_2C_2-\dots$)로 등가 되는 재료에 대한 Cole-Cole plot ($Z'-Z''$ plot) 또는 $Z''-\log f$ plot에서 impedance 피크는 미세구조 상에서 저항이 가장 높은 성분에 의해 지배되지만 ($Z''_{max} \propto R_{max}$), $M'-M''$ plot 또는 $M''-\log f$ plot에서는 크기가 가장 작은 capacitance를 가진 성분에 의해 주도된다 ($M''_{max} \propto 1/C_{min}$). 따라서 IS와 MS의 조합은 다양한 R 성분과 C 성분을 각각 구별해 낼 수 있기 때문에 재료의 전기적 특성을 규명할 수 있는 강력한 도구가 된다[15,21,22].

상용 ZnO 바리스터의 미세구조를 기초로 입계 특성을 설명할 때 현재까지 보고된 바로는 전기적으로 활성인 ZnO-ZnO 동종접합 입계와 ZnO-Bi₂O₃-ZnO 이종접합 입계로 크게 나누어 볼 수 있으며[3], 이러한 입계는 $R_1C_1-R_2C_2$ 회로를 사용하여 구별할 수 있다[21]. 우선 ZnO 바리스터의 입계에 대한 그림 1과 같은 일반적으로 알려진 등가 회로를 가정하면, 회로의 저항 성분과 정전 용량 성분은 각각 식 (7)과 식 (8)로 계산되며, C_1 , C_2 , R_1 , 및 R_2 각각의 크기에 따라 해석을 할 수 있다[21].

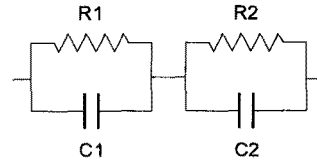


그림 1. 단순 $R_1C_1-R_2C_2$ 등가회로.

Fig. 1. Equivalent circuit of simple $R_1C_1-R_2C_2$ elements.

$$Z' = \left[\frac{1}{R_1 + j\omega C_1} \right]^{-1} + \left[\frac{1}{R_2 + j\omega C_2} \right]^{-1} \quad (7)$$

$$= \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$$

$$- j \left[R_1 \frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + R_2 \frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right]$$

$$= Z' - jZ''$$

$$M'' = j\omega C_0 Z' = \frac{\omega C_0 R_1 \cdot \omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega C_0 R_2 \cdot \omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \quad (8)$$

$$+ j \left[\frac{C_0}{C_1} \cdot \frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{C_0}{C_2} \cdot \frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right]$$

$$= M' + jM''$$

(단, $C_0 = \epsilon_0 A/t$; ϵ_0 = 진공유전율; A =단면적; t =시편 두께)

즉, 다음과 같은 방법으로 입계의 저항 성분과 정전 용량 성분을 구별해 낼 수 있다[21,24].

Case I : $R_1 \gg R_2$, $C_1 = C_2$

- ① R_1 은 $Z''-\log f$ 의 피크 값에서 관계식 $Z''_{max} = R_1/2$ 를 이용해 구한다.
- ② R_2 는 고주파 영역의 M'' 피크 주파수에서 $2\pi f_{max} R_2 C_2 = 1$ 로 구한다.
- ③ C_2 는 고주파 영역의 M'' 피크 값을 결정하여 $M''_{max} = C_0/(2C_2)$ 로 구한다.
- ④ C_1 은 저주파 영역의 M'' 피크 값을 결정하여 $M''_{max} = C_0/(2C_1)$ 로 구한다.

Case II : $C_1 \gg C_2$, $R_1 \approx R_2$

- ① R_1 은 저주파 영역의 Z'' 피크 값을 결정하여 $Z''_{max} = R_1/2$ 로 구한다.
- ② R_2 는 고주파 영역의 Z'' 피크 값을 결정하여 $Z''_{max} = R_2/2$ 로 구한다.
- ③ C_2 는 고주파 영역의 M'' 피크 값을 결정하여

$M''_{max} = C_0 / (2C_2)$ 로 구한다.

④ C_1 은 Z'' -logf의 피크 위치의 주파수로부터 $2\pi f_{max} R_2 C_2 = 1$ 을 이용하여 구한다.

또한 ZnO 바리스터의 교류 입계 특성은 Cole-Cole model을 적용하여 해석하고 있으며[21,25], 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 distribution parameter (α) 즉, heterogeneity factor (α -factor)는 측정된 Z'' -logf plot으로부터 Cole-Cole model을 적용하여 다음 식으로 얻는다[25].

$$Z^* = R_{\infty} + \frac{\Delta R}{1 + (j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (9)$$

$$Z'' = \frac{\Delta R}{2} \cdot \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] + \sin(\alpha\pi/2)}$$

(단, $R_{\infty} = R_{(\omega=\infty)}$, $R_0 = R_{(\omega=0)}$;

$$\Delta R = R_0 - R_{\infty} (\text{real part}))$$

이 α -factor는 입계의 균질성 즉, 입계 편석이나 2차상 등의 영향 등을 해석하는 도구로 이용하거나 또는 전기적 특성에 있어서 입계 전위 장벽의 균일성 등을 파악하는데 사용된다[25].

일반적으로 식 (9)가 적용되면 입계 전위 장벽들의 relaxation time(τ)에 대한 분포 함수는 다음 식으로 표현된다[22,25].

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] - \cos(\alpha\pi)} \quad (10)$$

식 (10)을 이용하여 계산한 $F(\tau)$ 를 $\log \tau$ 에 대해 plot함으로써 구해지는 스펙트럼을 계면 특성을 분석하는 도구로 이용하게 되며, 계산에는 주어진 Z'' 값에 대해 오차를 최소화하는 α -factor를 반복법에 의해 찾아내는 수치해석을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 I-V 특성

그림 2에는 1200 °C에서 1 시간 공기 중에서 소결한 ZBS계의 상온 J-E 특성이다. 표 2에는 상온 J-E 특성에서 얻은 ZBS계의 비선형 계수(a), 입계당 항복 전압(V_{gb}), 누설 전류(J_L), pre-breakdown 영역의 비저항(ρ_{gb})을 요약하였다.

ZBS계에서 Sb/Bi 비가 증가할수록 I-V 특성은 모든 면에서 바리스터 특성이 나빠지는 경향을 보

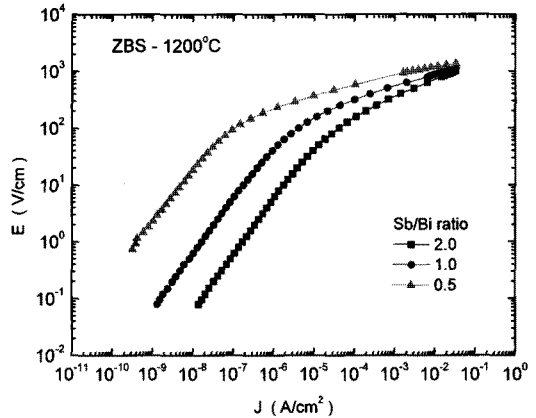


그림 2. 1200 °C에서 1시간 소결한 ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)계의 J-E 특성.

Fig. 2. J-E characteristics of ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1200 °C for 1 hr.

표 2. 1200 °C, 1 시간 소결한 ZBS(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)의 바리스터 특성 요약.

Table 2. Summary of varistor characteristics of ZBS(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1200 °C for 1 hr.

Sb/Bi ratio	a	V_{bk} (V)	J_L (mA/cm ²)	ρ_{gb} (Ω cm)
2.0	3.5	0.99	0.52	5.8×10^6
1.0	6.1	1.54	0.38	6.0×10^7
0.5	7.3	2.67	0.26	1.9×10^9

인다(그림 2, 표 2 참고). 우선 비선형 계수(a)는 7.3 (Sb/Bi=0.5)에서 3.5 (Sb/Bi=2.0)로 낮아지고, 입계 비저항의 감소에 따라 누설전류도 증가하며, 입계당 항복전압(V_{bk})도 2.67 V (Sb/Bi=0.5)에서 0.99 V (Sb/Bi=2.0)로 낮아진다(표 2). Sb/Bi 비가 증가할수록 바리스터 특성이 떨어지는 이유는 Bi₂O₃-rich 액상의 감소에 따른 입계에서의 역할이 축소되기 때문으로 판단된다[1,7]. Bi₂O₃-rich 액상은 치밀한 소결체의 입계에 산소를 공급하는 통로로 작용하여 입계에 double Schottky 장벽을 형성하게 함으로써 ZBS계에 바리스터 거동이 나타나도록 할 뿐 아니라 입계 저항을 충분히 높이는 역할을 한다[1-4]. 그러나 Sb/Bi ≥ 1.0일 경우 가열 시 파이로클로어 (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) 상의 생성과 분해 및 소결 후 냉각 시 재합성에 의하여 Bi₂O₃-rich 액상

의 감소로 이어져 입계의 바리스터 특성을 감소시키고 또한 파이로클로어 상과 스피넬 상이 입계에 다량으로 분포함에 따라 누선전류의 증가와 입계 비저항의 감소를 초래한 것으로 판단된다.

3.2 C-V 특성

ZnO 바리스터의 정전용량(capacitance)은 전극 면적(A) 및 시편의 두께(t)뿐 아니라 그 유전율에 의해 결정되는데, 바리스터의 유전 현상은 입계 전위 장벽에 기인하는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 바리스터의 정전용량-전압(C-V) 특성은 ZnO 바리스터의 입계 구조를 파악하는 중요한 수단이 된다.

그림 3은 Sb/Bi 비에 따라 1200 °C에서 1시간 공기 중에서 소결한 ZBS 시편의 C-V 특성이다. 표 3에는 측정된 C-V 특성에서 식 (3)과 (4)를 사용하여 계산한 N_D , N_t , ϕ 및 W 를 나타내었다.

ZBS계는 Sb/Bi 비에 따라 전체적으로 입계 전위 장벽(ϕ)은 2.3~3.0 V, donor 농도(N_D)는 $2.2 \sim 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 을, 계면 상태 밀도(N_t)는 $2.3 \sim 3.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 공핍층 두께(W)는 84~100 nm의 범위로 나타났다. Sb/Bi 비가 높아질수록 donor 농도와 계면

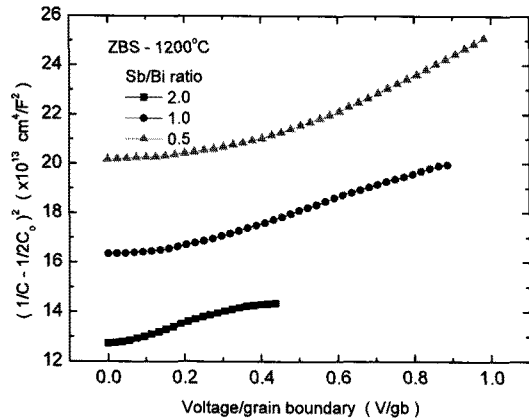


그림 3. 1200 °C에서 1시간 소결한 ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) 계의 C-V 특성. 인가전압과 측정 주파수는 각각 0~40 V와 10 kHz이다.

Fig. 3. C-V characteristics of ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1200 °C for 1 hr. Applied dc bias range and measured frequency are 0~40 V and 10 kHz, respectively.

표 3. 1200 °C에서 1시간 소결한 ZBS(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)계의 C-V 분석에서 획득한 계면 특성 요약.

Table 3. Summary of interfacial characteristics of ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1200 °C for 1 hr, obtained by C-V analysis.

Sb/Bi ratio	N_D (10^{17} cm^{-3})	N_t (10^{12} cm^{-2})	ϕ (V)	W (nm)
2.0	3.5	2.9	2.6	84
1.0	3.3	3.1	3.0	93
0.5	2.2	2.2	2.3	100

상태 밀도는 증가하는 경향을 보였으며, 공핍층의 두께는 감소하였다. 전위 장벽의 높이는 일반적인 바리스터 조성에서는 약 1 V 내외이지만 본 실험에서는 다소 높게 나타났는데 이는 ZBS계의 2차 상들의 의한 미세구조의 불균일에 따라 ZnO의 평균입경이 부정확한 것에서 유래한 것으로 판단된다[6,23]. ZBS계의 C-V 특성 값들은 전형적인 ZnO 바리스터의 입계가 double Schottky 장벽이 형성되었을 때 갖는 값과 일치함을 알 수 있다[1].

3.3 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

ZnO 바리스터 재료에 대하여 다양한 유전 함수들(dielectric functions: Z'' , M'' , ϵ'' 등)을 함께 사용하게 되면 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 재료의 입계 특성을 full-scale로 측정할 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있다[15,21,22].

그림 4에는 ZBS계의 1200 °C 시편에 대하여 300~780 K 구간에서 측정된 MS 및 IS 결과의 일부분을 나타내었다. 그림 4(A~C)는 Sb/Bi 비에 따라 각각 측정된 값 중에서 700K에서의 값만 추출하여 M'' -logf와 Z'' -logf로 나타낸 것이며, 그림 4(D)는 특별히 Sb/Bi=0.5 조성의 500~780 K 온도 구간에 대한 M'' -logf를 나타낸 것이다.

그림 4(A~C)에서 보듯이 Sb/Bi \geq 1.0 조성은 상온에서 700 K까지 단일입계로 나타나지만 Sb/Bi=0.5 조성은 동일 온도에서 이중 입계를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 그림 4(D)는 Sb/Bi=0.5 조성에 대한 M'' -logf를 나타낸 것으로 온도가 높아짐에 따라 단일 피크에서 이중 피크로 변화해 가는 과정을 뚜렷이 볼 수 있다.

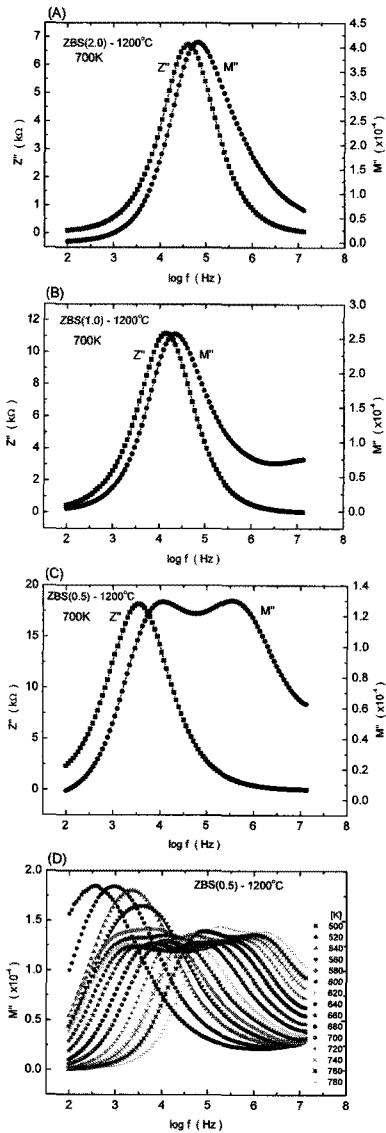


그림 4. 1200 °C에서 1시간 소결한 ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) 시편의 IS와 MS. Z'' 와 M'' spectroscopic plots: (A) Sb/Bi=2.0 (700 K), (B) Sb/Bi=1.0 (700 K), (C) Sb/Bi=0.5 (700 K) 및 (D) M'' -logf plots (Sb/Bi=0.5, 500~780 K).

Fig. 4. IS and MS for ZBS (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) samples sintered at 1200 °C for 1hr. Z'' and M'' spectroscopic plots for (A) ZBS (Sb/Bi=2.0), (B) ZBS (Sb/Bi=1.0), (C) ZBS (Sb/Bi=0.5) at 700 K, and (D) M'' -logf plots for ZBS (Sb/Bi=0.5) at 500~780 K.

표 4에는 그림 4에서 측정된 결과를 토대로 각각 $\ln \tau$, $\ln \rho$ vs. $1000/T$ plot하여 그 기술기로부터 계면(입계) 활성화 에너지(E_a)를 계산하여 나타낸 것이다. 특별히 Sb/Bi=2.0 조성은 이상 구간(anomalous region; 500~600 K)의 전후를 비교하였다.

표 4. IS와 MS를 이용한 1200 °C에서 1시간 소결한 ZBS(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)계의 입계 활성화 에너지 요약.

Table 4. Summary of activation energies of grain boundary for ZBS (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1200 °C for 1hr, using impedance spectroscopy (IS) and modulus spectroscopy (MS).

Sb/B ratio	$\ln \rho$ vs. $1000/T$ plot		$\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot		
	<500 K E_{ai} (eV)	>600 K $E_{a\omega}$ (eV)	<500K E_{ai} (eV)	>600 K $E_{a\omega}$ (eV)	
2.0	0.87	0.87	0.84	0.84	
1.0	...	1.19	...	1.19	
0.5	...	1.02 (high freq.)	1.50 (low freq.)	1.02 (high freq.)	1.52 (low freq.)

Sb/Bi=2.0의 경우 이상 구간을 전후해서 계면 활성화 에너지(0.87 eV by IS; 0.84 eV by MS)의 변화는 없었으며, 측정 방법의 차이(IS vs. MS)에서 오는 편차(0.03 eV)도 거의 나타나지 않았다. Sb/Bi=1.0의 경우 600 K 이상의 온도 구간에서 측정 방법에 의한 편차가 없이 모두 1.19 eV의 계면 활성화 에너지를 나타내었으며, Sb/Bi=2.0 보다 높은 값을 가졌다.

Sb/Bi=0.5의 경우 500 K에서 단일 입계로 출발하여 600 K 이상의 온도 구간에서는 두 개의 입계로 분리되어 나타났다. 500~780 K 구간에서 측정된 M'' -logf(그림 4(D))에서 보듯이 540 K 이상에서 M''_{max} 는 감소하기 시작하여 620 K에서 두 개의 피크로 확연히 분리되었다. 분리된 피크에 해당하는 입계 활성화 에너지(E_{a2})는 저주파 영역에서 1.52 eV, 고주파 영역에서 1.02 eV로 계산되었다(표 4 참고). 여기서 1.52 eV는 전기적으로 활성이면서 바리스터 특성에 직접적인 영향을 주는 ZnO/ZnO 동종접합 입계로 판단되며, 보다 고주파 영역의 1.02 eV는 ZnO 바리스터의 누설전류에 직접적인 영향을 미치는 ZnO-Bi₂O₃-ZnO 이종접합 입계

의 활성화 에너지를 나타내는 것으로 사료된다 [3,15]. 이는 그림 5(B)의 620 K에서의 입계 저항 R_{gb1} 이 R_{gb2} 보다 ~20배 정도 큰 것과 잘 대응한다.

IS와 MS를 이용하여 계산된 Sb/Bi 비를 달리한 ZBS계의 계면 활성화 에너지는 Sb/Bi 비가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였으며, Sb/Bi=0.5 조성은 온도가 높아짐에 따라 주위 산소의 흡·탈착에 의하여 단일 입계에서 이중 입계로 분리되는 현상을 나타내었다.

그림 5에는 ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)인 조성의 1200 °C 소결 시편들에 대한 IS와 MS를 측정된 결과로부터 식 (7)과 (8)를 적용하여 각 입계 capacitance (C_{gb1} , C_{gb2})와 resistance (R_{gb1} , R_{gb2})를 산출한 값을 나타내었다. 한편 단일 입계의 경우, 식 (7)과 (8)에서 R_2C_2 항목을 제거한 식을 적용하여 계산하였다.

그림 5(A)는 ZBS-1200 °C 시편의 입계 capacitance (C_{gb1} , C_{gb2})를 산출한 값으로 C_{gb1} 은 Sb/Bi 비가 낮아질수록 높아지는 경향(Sb/Bi=2.0, 214 pF; Sb/Bi=1.0, 406 pF; Sb/Bi=0.5, 537 pF at 500 K)을 보였으며, Sb/Bi 비와 관계없이 온도의 증가에 따라 500~620 K 사이에서는 증가하지만 그 이상의 온도에서는 감소하였다. Capacitance 값이 증가하는 온도 구간(500~620 K)은 입계에 산소가 흡·탈착하는 이상 구간(anomalous region)으로서 산소 탈착에 의하여 공핍층 두께가 얇아지면서 capacitance가 높아진 결과로 판단된다[24]. 그러나 보다 더 정확한 해석을 위해서는 Bi-rich 상에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

그림 5(B)는 ZBS-1200 °C 시편의 입계 resistance (R_{gb1} , R_{gb2})를 산출한 값으로 Sb/Bi 비와 관계없이 온도의 증가에 따라 500~620 K 사이에서는 R_{gb1} 은 약간 증가하지만 그 이상의 온도에서는 log scale로 감소하는 경향을 보였다. 500~600 K 사이는 이상 구간으로 산소 흡·탈착에 의하여 저항값의 변동이 발생하였다. 특별히 Sb/Bi=0.5인 조성에서는 이 이상 구간이 끝날 때 단일 입계에서 두 입계로 분리되었다(C_{gb2} , R_{gb2}).

이러한 입계 분리 현상은 Bi-rich 상과 ZnO와 이루는 전기적으로 비활성인 입계와 ZnO-ZnO 계면에 형성되는 전기적 활성 입계로 분리해서 해석하는 보고[3]와 일치하지만, 동일 조성에서 이렇게 측정 온도가 높아짐에 따라 단일 입계에서 이중 입계로 분리되는 현상은 본 연구에서 처음으로 규명되었다.

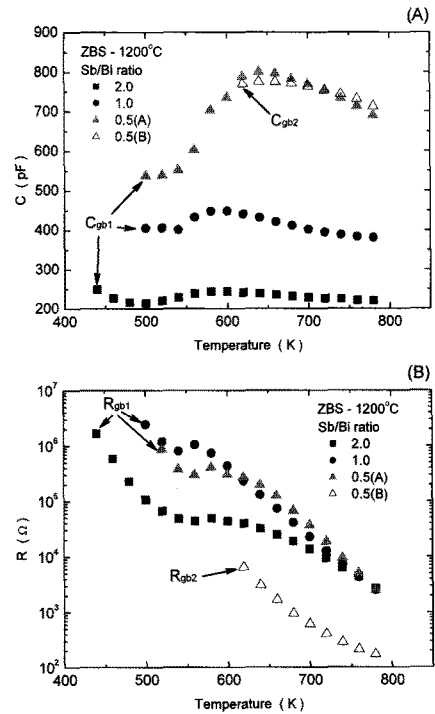


그림 5. IS 및 MS의 피크로부터 계산한 온도에 따른 Sb/Bi 비가 2.0 (■), 1.0 (●), and 0.5 (▲, △)인 ZBS-1200 °C 계의 capacitance (A)와 resistance (B).

Fig. 5. Capacitance (A) and resistance (B) as functions of temperature calculated with peak values of impedance and modulus spectra for ZBS-1200 °C with Sb/Bi ratio of 2.0 (■), 1.0 (●), and 0.5 (▲, △).

그림 6은 1200 °C에서 1 시간 공기 중에서 소결한 ZBS계(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)의 시편을 공기 중에서 780 K까지 승온하면서 측정된 Z'' data를 각 측정 온도 별로 Z'' -logf plot한 다음 여기에 Cole-Cole 모델을 적용하고 입계의 distribution parameter 즉, heterogeneity factor (α -factor $0 \leq \alpha < 1$)를 식 (9)를 이용하여 구하여 그래프로 도시한 것이다. 완화 시간(relaxation time)에 대한 분포 함수(식 (10))는 α -factor만의 함수로 주어지기 때문에 굳이 분포함수를 도시하기보다 α -factor를 측정 온도에 따라 도시하는 것이 더 명료하다. α -factor 값이 작을수록 입계의 전위 장벽 높이의 분포가 보다 균일하게 되고, 이에 따라 계면 준위(interface state)에 포획된 전자들은 단순히 $\sim kT$ 의

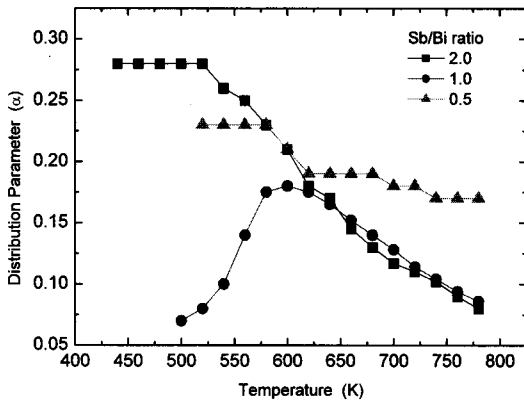


그림 6. 1200 °C에서 1시간 공기 중에서 소결한 ZBS(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5)계에서 Z'' -logf plot으로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 구한 distribution parameter (즉, heterogeneity factor, α).

Fig. 6. Distribution parameter (or heterogeneity factor, α) using Cole-Cole model from the Z'' -logf plot for ZBS (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1200 °C for 1hr in air.

열적 여기에 의한 방출 기구에 상당하는 활성화 에너지를 갖게 된다[25]. 또한 α -factor의 값이 온도에 대하여 크게 변화하지 않거나 변하지 않을 때 입계의 전위 장벽이 온도에 대하여 안정하다고 할 수 있다[24,25].

그림 6에서 보듯이 Sb/Bi 비에 따라 다양한 α -factor의 변화 거동이 나타났다. Sb/Bi=2.0인 경우, 온도가 높아짐에 따라 α -factor 값은 0.28 (430~520 K)에서 0.08 (780 K)로 선형적으로 낮아지는 경향을 보이며, Sb/Bi=1.0의 경우는 온도가 높아짐에 따라 0.07 (500 K)에서 0.18 (600 K)로 증가하였다가 다시 0.086 (780 K)로 감소하는 경향을 보였다. Sb/Bi=1.0 조성에서 이러한 경향은 입계에 흡착된 산소의 화학적 흡-탈착 현상에 기인하는 것으로 주위 산소에 민감한 입계를 가지고 있음을 의미한다[15,16,24]. 한편, Sb/Bi=0.5의 경우 0.23 (520~580 K)에서 0.17 (780 K)로 소폭 선형적으로 감소하는 경향을 보였다.

Sb_2O_3 의 함량이 증가(Sb/Bi=2.0, 1.0)할수록 온도에 대한 입계의 전위장벽 분포 특성은 600 K를 전후로 상당한 차이를 보이고 있다. 600 K 보다 낮은 영역에서 Sb/Bi=2.0 조성은 α -factor가 0.28

에서부터 점점 감소하지만, Sb/Bi=1.0의 경우는 0.07에서 0.18로 증가하였으며, ~620 K 이상에서는 이 두 조성(Sb/Bi=2.0, 1.0) 모두에서 α -factor가 거의 같은 값을 가지면서 동일한 경향성(온도가 높아짐에 따라 선형적으로 감소)을 보였다.

이러한 특성들은 각 조성에서 입계에 존재하는 입계상의 종류와 그 분포 및 양에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 즉, ZBS 계의 입계에는 2차상으로 파이로클로어, β -스피넬 및 Bi-rich 상이 함께 존재하게 되는데 각 상의 형상과 분포 양상 및 그 양은 상당한 차이를 보인다[23,24]. 파이로클로어 상은 기본적으로 ZBS 모든 계의 입계에 존재하지만 ZnO와의 계면에서 바리스터 거동을 나타내지 않기 때문에 함량이 낮을수록 전기적으로 균일한 입계를 형성하고 바리스터 특성도 개선된다[1,7-9, 24]. Sb/Bi 비가 증가함에 따라 β -스피넬 상의 함량이 증가하면 그 분포는 파이로클로어 상의 분포 양상과 유사하기 때문에 불균일하게 입계에 분포함으로써 입계 전위 장벽의 불균일을 초래하게 된다[6,23,24]. 반면 Sb/Bi=0.5와 같이 상대적으로 Bi-rich 상의 함량이 많은 경우 온도에 대하여 보다 균일한 입계를 형성하였다.

따라서 ZBS계에 2차상인 파이로클로어와 β -스피넬이 상대적으로 많이 존재할수록 입계의 전위 장벽의 분포는 불균일해지고 온도에 대한 안정성도 떨어진다. 반면 Bi-rich 상이 상대적으로 많을수록 입계는 파이로클로어 상이 존재하더라도 입계 전위 장벽은 보다 균일해지며 온도에 대한 안정성도 향상되는 것을 알 수 있다.

4. 결론

Sb/Bi 비를 달리한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 3성분계 (ZBS)의 전기적 특성에 대하여 I-V, C-V, 및 IS & MS를 이용하여 입계 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBS계에서 Sb/Bi 비가 높아질수록 바리스터 특성은 나빠지는 경향을 보였으며, donor 농도와 계면 상태 밀도는 증가하였고, 공핍층의 두께는 감소하였다. Sb/Bi 비에 따라 입계는 주위 산소에 대하여 민감한 반응을 보였으며, Bi-rich 상이 상대적으로 많을 경우 입계는 온도가 높아짐에 따라 주위 산소의 흡-탈착에 의하여 단일 입계에서 이중 입계로 분리되는 현상을 나타내었다. Sb/Bi 비에 따라 파이로클로어 상과 β -스피넬 상이 많을수록 입계 전위 장벽의 분포는 불균일해지고 온도에 대

한 안정성도 떨어졌으며, Bi-rich 상이 상대적으로 많을수록 입계는 파이로클로어 상이 존재하더라도 입계 전위 장벽은 보다 균일해지며 온도에 대한 안정성도 향상되는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] D. R. Clarke, "Varistor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.
- [2] K. Eda, "Zinc oxide varistors", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5, No. 6, p. 28, 1989.
- [3] R. Einzinger, "Metal oxide varistors", Ann. Rev. Mater. Sci., Vol. 17, p. 299, 1987.
- [4] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc oxide varistors—a review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 639, 1986.
- [5] M. Inada and M. Matsuoka, "Advances in Ceramics, Vol. 7", American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 91, 1983.
- [6] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, "Sintering of zinc oxide doped with antimony oxide and bismuth oxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, p. 1390, 1989.
- [7] J. Ott, A. Lorenz, M. Harrer, E. A. Preissner, C. Hesse, A. Feltz, A. H. Whitehead, and M. Schreiber, "The influence of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 on the electrical properties of ZnO-based varistors", J. Electroceram., Vol. 6, No. 2, p. 135, 2001.
- [8] A. Mergen and W. E. Lee, "Microstructural relations in BZS pyrochlore-ZnO mixtures", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 17, No. 8, p. 1049, 1997.
- [9] E. Olsson and G. L. Dunlop, "Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material", J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 8, p. 3666, 1989.
- [10] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors", Semicond. Sci. Technol., Vol. 5, No. 2, p. 111, 1990.
- [11] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- [12] J. P. Gambino, W. D. Kingery, G. E. Pike, H. R. Philipp, and L. M. Levinson, "Grain boundary electronic states in some simple ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 61, No. 7, p. 2571, 1987.
- [13] R. A. Winston and J. F. Cordaro, "Grain-boundary interface electron traps in commercial zinc oxide varistors", J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 12, p. 6495, 1990.
- [14] F. Stucki and F. Greuter, "Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 5, p. 446, 1990.
- [15] M. Andres-Verges and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of ZnO varistors", J. Electroceram., Vol. 1, No. 2, p. 125, 1997.
- [16] L. Ernst, "Current Topics in Materials Science Vol. 7", North-Holland, Amsterdam, p. 364, 1981.
- [17] R. Einzinger, "Advances in Ceramics, Vol. 1", American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 359, 1981.
- [18] M. Bartkowiak, G. D. Mahan, F. A. Modine, M. A. Alim, and R. Lauf, "Voronoi network model of ZnO varistors with different types of grain boundaries", J. Appl. Phys., Vol. 80, No. 11, p. 6516, 1996.
- [19] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.
- [20] L. F. Lou, "Semiconducting properties of ZnO-grain-boundary-ZnO junctions in ceramic varistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 36, No. 7, p. 570, 1980.
- [21] I. M. Hodge, M. D. Ingram, and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes", J. Electroanal. Chem., Vol. 74, No. 2, p. 125, 1976.
- [22] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid materials and Systems", Wiley, New York, p. 1, 1987.
- [23] 홍연우, 김진호, "Mn을 첨가한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계 바리스터의 상발달과 소결거동", 한

국세라믹학회지, 37권, 7호, p. 651, 2000.

- [24] 홍연우, "직류 및 교류 유전합수를 이용한 $M_{tr}O$ -doped $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ ($M_{tr}=Mn,Co,Ni, Cr$) 계의 입계특성 해석", 박사학위논문, 경북대학교, 2004.
- [25] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, "Low frequency and low temperature behavior of ZnO-based varistor by ac impedance measurements", J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 7, p. 4046, 1991.