

Mn을 첨가한 ZnO-TeO₂ 세라믹스의 소결과 전기적 특성

Sintering and Electrical Properties of Mn-doped ZnO-TeO₂ Ceramics

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김종희¹, 김진호²

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

Abstract

We investigated the sintering and electric properties of ZnO-1.0 at% TeO₂ (ZT1) and 1.0 at% Mn-doped ZT1(ZT1M1) system. TeO₂ itself melts at 732 °C in air but forms the ZnTeO₃ or Zn₂Te₃O₈ phase with ZnO as increasing temperature and therefore retards the densification of ZnO to 1000 °C. In ZT1M1 system, also, the densification of ZnO was retarded up to 1000 °C and then reached > 90 % of theoretical density above 1100 °C. It was found that a good varistor characteristics(nonlinear coefficient $\alpha \sim 60$) were developed in ZT1M1 system sintered at 1100 °C due to Mn which known as improving the nonlinearity of ZnO varistors. The results of C-V characteristics such as barrier height (Φ_b), donor density (N_D), depletion layer (W), and interface state density (N_i) in ZT1M1 ceramics were $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 1.6 V, 93 nm, and $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectively. Also we measured the resistance and capacitance of grain boundaries with temperature using impedance and electric modulus spectroscopy. It will be discussed about the stability and homogeneity of grain boundaries using distribution parameter (α) simulated with the $Z(T)^{\alpha}$ -logf plots.

Key Words : ZnO, TeO₂, Varistor, Electrical properties, Impedance spectroscopy

1. 서론

ZnO 바리스터는 Bi계와 Pr계로 대별되며, 각 조성계에 대한 소결 특성에서부터 전기적 특성 및 신뢰성 특성까지 방대한 연구가 진행되고 있다 [1-4]. Bi계의 경우 Sb/Bi비에 따른 소결 거동이 핵심을 이루고 있으며 [5], Pr계의 경우 칩으로 제조될 경우 정전기 내성이 Bi계보다 우수한 것으로 보고되고 있지만 소결온도가 Bi계보다 약 200 °C 이상 높다 [6]. 최근에는 소결온도를 900 °C 정도로 낮추기 위해 V₂O₅와 같은 저온 소결 조제를 첨가하는 연구가 보고되고 있다 [7]. 한편 TeO₂에 ZnO를 첨가할 경우 ZnO의 함량이 21 mol% 영역에서

공정점(600 °C)이 나타나 그 조성 전후로 비정질이 형성되며, 중간상으로는 Zn₂Te₃O₈과 ZnTeO₃이 존재하는 것으로 보고되고 있다 [8].

전형적인 ZnO 바리스터 소결체의 미세구조는 주상인 ZnO 결정립, 입계상인 Bi-rich 액상(또는 Pr-rich 액상) 및 결정립 사이에 분포하는 스핀넬(spinel, Zn₇Sb₂O₁₂), 파이로클로어(pyrochlore, Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)와 같은 2차상으로 구성되어 있다 [1,3,4].

ZnO 바리스터의 전기적 특성에는 전류-전압(I-V), 정전용량-전압(C-V), 유전 특성(ac 특성), 에너지 흡수능, 열화 특성(degradation) 등이 있으며 [1-4,6,9-14], 이들 다양한 전기적 특성은 ZnO 바리스터의 응용에 있어 물성의 최적화를 꾀할 때 뿐만 아니라 전도 기구와 열화 기구를 규명하는 수단으로서도 대단히 중요하다 [1,2].

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 [1,9,13].

1. 요업기술원 IT모듈팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 경북대학교 신소재공학부
a. Corresponding Author : hyw-kea@kicet.re.kr
접수일자 : 2008. 11. 3
1차 심사 : 2008. 12. 17
심사완료 : 2008. 12. 22

본 실험에서는 ZnO의 소결에 새롭게 도입한 저온 소결 조제인 TeO₂에 대한 소결거동과 전기적 특성에 대하여 조사하였다. 실험에서는 ZnO를 모상으로 하여 TeO₂를 1 at% 첨가한 ZT1계와 여기에 Mn₃O₄를 1 at% 첨가한 ZT1M1의 3성분계에 대한 소결 치밀화 거동과 미세구조 및 다양한 전기적 특성을 조사함으로써 소결 특성과 전기적 특성 발현과의 상관성에 관해 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 원료 분체는 특급 시약(99.9%, 고순도 화학, 일본)을 출발 물질로 하여 모상인 ZnO에 TeO₂를 1.0 at% 첨가한 ZT1계와 여기에 Mn₃O₄를 1.0 at% 첨가한 ZT1M1계를 사용하였다. 조성 별로 배치당 50 g씩 칭량한 후, 5 mmφ의 YTZ 볼과 함께 250 ml의 PE 용기에 장입하여 에탄올을 매체로 120 rpm으로 10 시간 습식 ball mixing을 실행하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 100 °C, 24 시간 건조 후 알루미늄 유발을 사용하여 잘게 부순 후 출발원료로 하였다. 출발 원료를 10 mmφ의 원통형 금형에 충전하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 100 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 소결 시편은 각 소결온도(1000~1200 °C)에서 1 시간 가열하여 제조하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5 °C/min.로 고정하였다.

시편의 상변화는 X-선 회절 분석기(M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)의 SC-mode로 분석하였으며, 분석 조건은 30 kV-30 mA, step width=0.02, scan speed=4 °/min였다. 소결 시편의 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 소결 미세구조는 거울면 연마하여 0.2 % 염산 수용액으로 화학 에칭하여 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, ZnO의 평균입경은 미세구조 사진으로부터 선형 교차법[15]으로 계산하였다. 각 조성의 I-V, C-V, 및 IS & MS 특성 측정용 시편은 소결 시편을 1.0 mm 두께로 제작 후 양면에 In-Ga 전극(24.5 %-75.5 %, 고순도 화학, 일본)을 사용하여 제조하였다. 전기적 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 (1)을 이용하여 구하였다.

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

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 정하였으며, pre-breakdown 영역의 J-E plot의 기울기로부터 상온 비저항(ρ [Ωcm])을 구하였다.

각 시편의 C-V 특성은 HP4194A를 이용하여 자체 인가 전압(0~40 V)과 10 kHz에서 측정하였으며, 식 (3)을 적용하여 도너농도(N_D)와 전위장벽(ϕ_b)을 계산하였다[9].

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

(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(8.5 ϵ_0), ϵ_0 : 8.854x10⁻¹⁴ [F/cm])

여기서 구한 N_D와 ϕ_b 를 토대로 공핍층 두께(W)와 계면상태 밀도 N_t를 식 (4)를 이용하여 각각 구하였다[9].

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

IS & MS의 측정은 HP4194A를 이용하여 100 Hz~15 MHz 주파수 대역에서 소형 튜브로를 이용하여 온도를 상온에서 400 °C까지 20 °C 간격으로 승온하면서 R-X 값을 측정하여 각 측정 온도의 Z''_{max}(= R/2)로부터 비저항을 계산하고 lnρ vs. 1/T plot을 통하여 그 기울기로부터 계면(입계) 활성화 에너지(E_a)를 구하였다[9-13]. 입계 전위장벽

의 균일성 및 온도에 대한 안정성 평가를 위하여 분포 함수를 사용하였으며[12,14], 시편의 정전용량(C)과 저항(R)을 산출하는 방법과 구체적인 데이터 수집법 및 계산방법은 참고문헌에 자세히 기록되어 있다[9].

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 특성

그림 1에는 1100 °C에서 1 시간 공기 중에서 소결한 ZT1과 ZT1M1계의 XRD 패턴을 나타내었다.

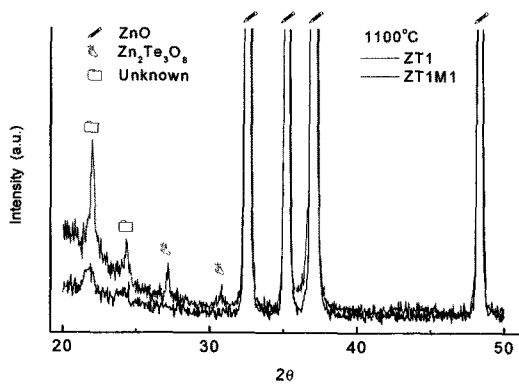


그림 1. ZT1 및 ZT1M1계의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of ZT1 and ZT1M1 system.

그림 1에서 보듯이 ZT1과 ZT1M1계는 2차상으로 $Zn_2Te_3O_8$ 상(JCPDS #44-0241)과 unknown상이 나타났으며, 저각 영역으로 갈수록 XRD 패턴의 기저부가 높아지는 것으로 볼 때 비정질상이 함께 존재하는 것으로 보인다. 모상인 ZnO에 TeO_2 와 Mn_3O_4 를 소량(각각 1.0 at%) 첨가한 조성이므로 정확한 상에 대한 고찰과 이들 첨가물들이 입계 혹은 입내에 존재하는 양상에 대해서는 보다 정밀한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 2에는 1100 °C, 1시간 공기 중에서 소결한 ZT1과 ZT1M1계의 미세구조를 보여주고 있다. 1100 °C 소결온도에서 ZT1과 ZT1M1 시편의 밀도는 각각 5.07 g/cm^3 , 5.13 g/cm^3 로 Mn의 첨가로 다소 소결이 더 진행되었다. 상대밀도는 모두 약 90 %로 다소 낮은 값을 가졌다.

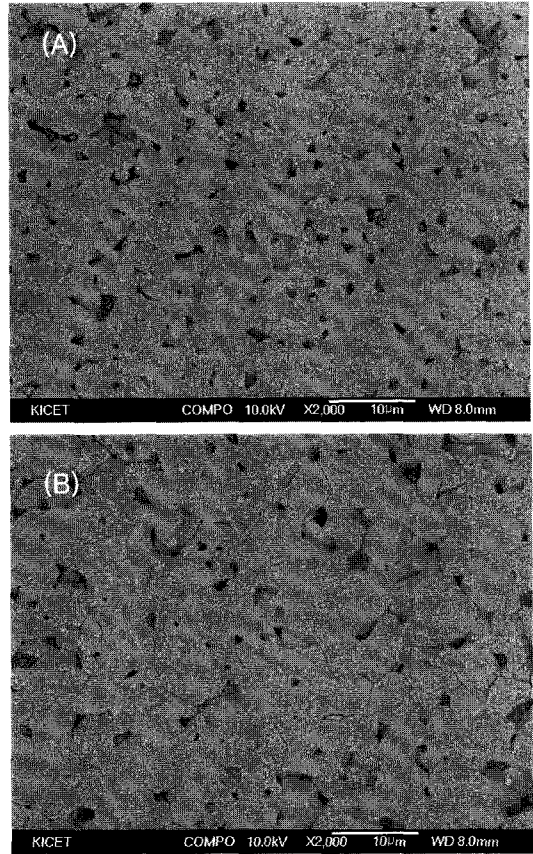


그림 2. 소결 미세구조: (A) ZT1, (B) ZT1M1.

Fig. 2. Microstructure of (A) ZT1 and (B) ZT1M1.

ZnO의 평균입경은 선형 교차법으로 계산한 결과, ZT1은 $6.0 \mu\text{m}$, ZT1M1은 $7.1 \mu\text{m}$ 로 Mn의 첨가로 인하여 약 18 % 입성장 효과를 나타내었다. 이 결과는 $ZnO-Bi_2O_3-Mn_3O_4$ 계의 치밀화 및 소결거동과 일치하는 결과[13]이지만, $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ 계에서 Mn의 첨가로 계의 치밀화와 상대밀도는 향상되나 ZnO 입성장이 억제되는 효과[16]와는 다소 차이가 나는 것으로 본 조성계의 입성장 기구에 대한 보다 정확한 연구가 필요할 것으로 보인다.

3.2 I-V 특성

그림 3에는 소결온도에 따른 ZT1 및 ZT1M1계 시편의 J-E 특성을, 표 1에는 이에 대한 바리스터 특성을 요약하였다.

그림 3과 같이 ZT1(1100 °C)의 전류-전압 특성값

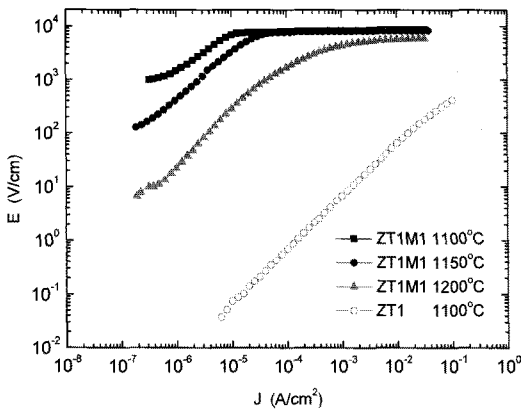


그림 3. 소결온도에 따른 ZT1 및 ZT1M1계의 전류-전압 특성.

Fig. 3. J-E characteristics of ZT1 and ZT1M1 system according to sintering temperature.

표 1. 소결온도에 따른 ZT1M1 시편의 바리스터 특성 요약.

Table 1. Summary of varistor characteristics of ZT1M1 samples according to sintering temperature.

T (°C)	a	V_{gb} (V)	J_L (mA/cm ²)	ρ_{gb} (Ω cm)
1100	60	2.2	0.01	7.8×10^8
1150	82	3.2	0.03	3.7×10^8
1200	9	1.9	0.51	2.4×10^7

에서 계산된 입계 비저항은 $6.7 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 으로 낮았으며, 선형적인 거동을 나타내었다. 반면 ZT1계에 Mn을 첨가한 ZT1M1계는 그림 3과 표 1의 내용과 같이 우수한 바리스터 거동을 나타내었으며, 1150 °C에서 비선형성이 가장 우수하였다. 반면 소결온도가 1200 °C가 되면 비선형성의 감소와 함께 누설전류의 증가 및 입계 비저항의 감소가 초래되었다. ZT1M1계의 바리스터 특성은 ZnO-Mn₃O₄계 [17]와 ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄계 [13] 보다 우수한 것으로, 일반적으로 바리스터 거동이 입계 특성에서 발현 [1,3]하는 것으로 알려져 있는 바 ZnO-TeO₂에서 형성되는 비정질상(그림 1 참고)이 Mn을 ZnO 입계에 균일하게 효과적으로 분포시킴에 따라 입계에 이중 쇼트키 장벽(double Schottky barrier)을 유도하여 우수한 바리스터 거동을 갖게 하는 것으로 판단된다. 소결온도가 높아짐에 따라 급격히 바

리스터 거동이 열화되는 현상은 ZnO-TeO₂계에서 생성되는 비정질상의 휘발로 인하여 입계에서의 역할이 감소하기 때문으로 판단된다.

3.3 C-V 특성

그림 4와 표 2에는 ZT1M1계의 소결온도에 따른 C-V 특성을 나타내었다.

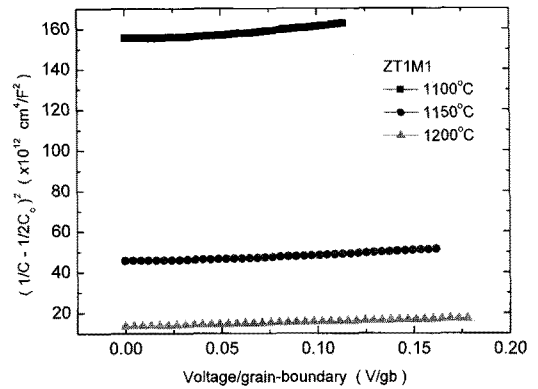


그림 4. ZT1M1계의 C-V 특성.

Fig. 4. C-V characteristics of ZT1M1 system.

표 2. ZT1M1계의 C-V 분석에서 획득한 계면 특성 요약.

Table 2. Summary of interfacial characteristics of ZT1M1 system obtained by C-V analysis.

T (°C)	N_D (10^{17}cm^{-3})	N_t (10^{12}cm^{-2})	ϕ_b (V)	W (nm)
1100	1.78	1.65	1.63	93
1150	3.51	1.74	0.92	50
1200	7.70	2.13	0.63	28

그림 4와 표 2에서 알 수 있듯이 ZT1M1계는 입계에 이중 쇼트키 장벽이 형성된 전형적인 바리스터가 갖는 C-V 특성 값을 나타내었다 [1,4,13]. 소결 온도가 증가할수록 도너농도(N_D)와 계면상태 밀도(N_t)는 증가하였으며, 전위장벽 높이(ϕ_b)와 공핍층 두께(W)는 감소하였다. 이와 같은 현상은 I-V 특성과도 연관되는 것으로 소결온도가 높아짐에 따라 도너농도의 증가에 따른 전위장벽의 높이의 감소와 공핍층 두께 감소가 초래되며, 누설전류의 증가도 동반되었다.

3.4 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

전자 세라믹스 재료에 대하여 다양한 유전 함수들(dielectric functions: Z^* , M^* , ϵ^* 등)을 함께 사용하면 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 그 입계 특성을 full-scale로 측정 할 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있다[9-14].

그림 5에는 ZT1M1계의 1100 °C 소결시편에 대하여 25~340 °C 구간에서 측정한 IS 및 MS 결과 중 200 °C의 자료를 Z'' - 및 M'' -주파수 응답도로 나타내었으며(A), 또한 ZT1과 ZT1M1 시편의 IS 측정 결과로부터 비저항을 계산하고 측정 온도별로 아레니우스 플롯($\ln \rho$ vs. $1000/T$)한 후 그 기울기로부터 입계의 결보기 활성화 에너지를 구하여 함께 도시한 것이다(B).

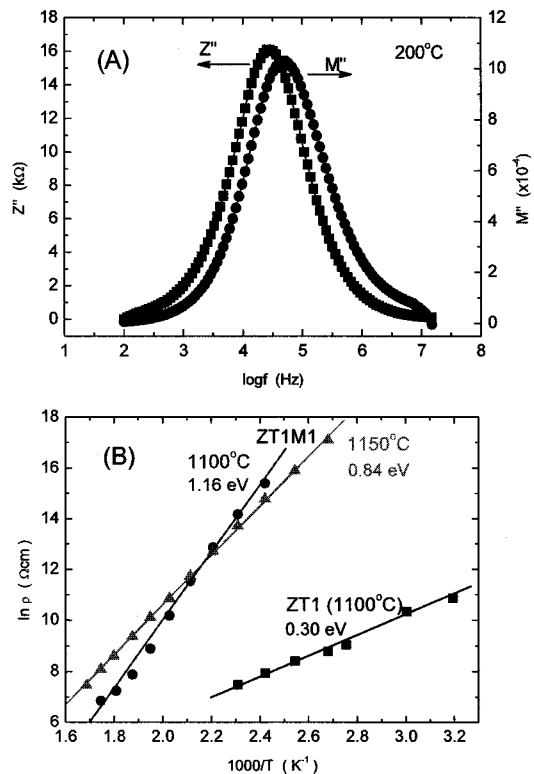


그림 5. (A) 200 °C에서 ZT1M1 시편의 Z'' - 및 M'' -주파수 응답도. (B) 비저항의 아레니우스 플롯.

Fig. 5. (A) Z'' - and M'' -spectroscopic plots for the ZT1M1 samples at 200 °C. (B) Arrhenius plots for resistivities.

그림 5(A)에서 보듯이 측정온도에서 Z'' 과 M'' 피크가 각각 1개 존재하는 것으로 보아 ZT1M1계의 입계는 단일 입계로 형성되어 있었으며, 그 입계 활성화 에너지는 1.16 eV로 계산되었다. 또한 1150 °C 소결시편은 0.84 eV로 소결온도가 높아짐에 따라 낮아지는 경향을 보였다. 반면 ZT1 시편은 0.30 eV로 상당히 낮았으며 충분한 바리스터 거동을 갖기 어려운 값으로 그림 3의 전류-전압 특성에 상응하는 결과로 나타났다. 일반적인 바리스터의 입계 활성화 에너지는 단일 입계 혹은 이중 입계를 형성하든지 0.8~1.2 eV 정도의 값을 가지는 것으로 보고되고 있는데[1,6,9,10,13] ZT1M1계도 이와 동일한 범주에 있음을 확인하였다.

그림 6에는 IS 및 MS의 피크로부터 계산한 ZT1 및 ZT1M1계의 정전용량과 저항값을 나타내었다.

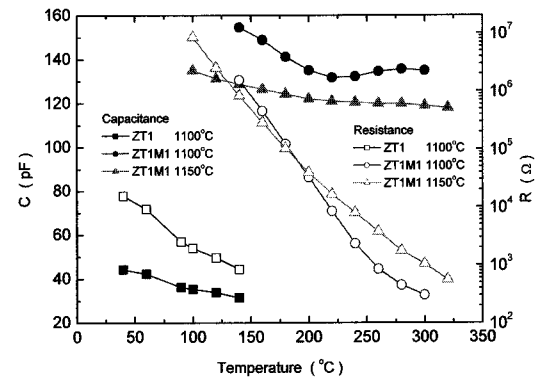


그림 6. IS 및 MS의 피크로부터 계산한 ZT1 및 ZT1M1계의 정전용량과 저항.

Fig. 6. Capacitance and resistance calculated with peak values of impedance and modulus spectra for ZT1 and ZT1M1.

ZT1과 ZT1M1 시편 모두 온도가 증가할수록 정전용량과 저항(지수적인 감소)은 감소하는 경향을 보였다. 정전용량은 ZT1에서 가장 낮았으며(44 pF, 40 °C), ZT1M1은 소결온도와 큰 차이 없이 140 °C에서 128 pF과 155 pF의 값을 가졌다. 저항도 ZT1M1은 온도에 대하여 비슷한 값과 지수적으로 감소하는 유사한 경향성을 나타내었다. 특별히 1100 °C에서 소결한 ZT1M1 시편의 정전용량은 155 pF (140 °C)에서 온도가 증가함에 따라 감소하다가 220 °C (132 pF)를 기점으로 증가하였으며

300 °C (135 pF)부터 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 공기 중의 산소의 흡탈착과 관련하여 공핍층의 두께가 영향을 받은 결과로 보인다[9,13].

그림 7은 각 소결온도(1100 °C, 1150 °C)에서 ZT1 및 ZT1M1 시편을 공기 중에서 340 °C까지 승온하면서 측정한 Z'' 데이터를 각 측정 온도 별로 Z''-logf 플롯한 다음 여기에 Cole-Cole 모델[9,12,14]을 적용하고 입계의 분포 파라미터 (distribution parameter, α ; $0 \leq \alpha < 1$)를 오차를 최소화하는 수치해석을 적용하여 구하여 그래프로 도시한 것이다. 순수한 ZnO (1000 °C 소결 시편)에 대한 자료는 비교를 목적으로 함께 제시하였다.

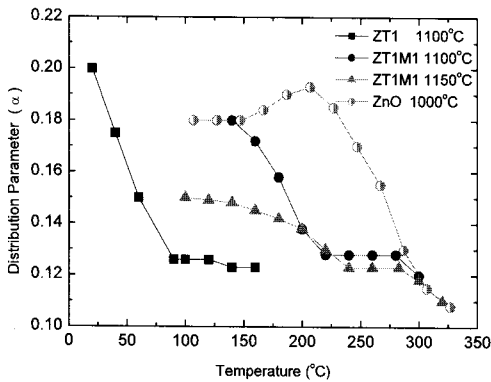


그림 7. ZT1 및 ZT1M1계의 분포 파라미터(α).
Fig. 7. Distribution parameter (or heterogeneity factor, α) for ZT1 and ZT1M1 systems.

완화 시간(relaxation time)에 대한 분포 함수 [12,14]는 α 만의 함수로 주어지기 때문에 굳이 분포함수를 도시하기보다 α 를 측정 온도에 따라 도시하는 것이 더 명료하다. α 값이 작을수록 입계의 전위 장벽 높이의 분포가 보다 균일하고, 이에 따라 계면 준위(interface state)에 포획된 전자들은 단순히 $\sim kT$ 의 열적 여기에 의한 방출 기구에 상당하는 활성화 에너지를 갖게 된다[14]. 또한 α 값이 온도에 대하여 크게 변화하지 않거나 변하지 않을 때는 입계의 전위 장벽이 온도에 대하여 안정하다고 할 수 있다[9,13,14].

그림 7에서 보듯이 ZT1의 α 는 20 °C에서 0.2의 값을 가졌으며 온도가 높아짐에 따라 큰 폭으로 감소하여 90 °C에서 0.126의 값을 이후 유사한 값을 유지하는 경향을 나타내었다. ZT1M1은 순수한 ZnO와 ZT1과는 다소 다른 양상을 나타내었다.

ZT1M1의 1100 °C 소결시편의 α 는 140 °C에서 0.18이지만 1150 °C 시편은 0.15로 보다 낮아 보다 균일한 전위장벽을 형성하는 것으로 나타났다. 그러나 온도가 증가함에 따라 α 는 점점 감소하여 200 °C 이상에서는 거의 동일한 경향성을 나타내었다. 300 °C 이상에서는 순수한 ZnO와 ZT1M1 시편 모두 유사한 값과 동일한 경향성을 나타내었다. 따라서 ZT1M1 1150 °C 소결시편이 온도에 대하여 입계의 전위장벽이 가장 안정한 것으로 판단되며 이는 전류-전압 특성에서 비선형성이 우수한 것과 연관되는 것으로 볼 수 있겠다. 또한 150~280 °C 사이의 α 값의 변화 양상에 있어서 순수한 ZnO와의 차이는 입계의 공기 중 산소에 대한 흡탈착 민감도를 나타내는 것으로 입계의 안정성과 균일성이 조성과 소결온도에 영향을 받는 다 것을 알 수 있었다[9,13].

4. 결론

본 연구에서는 ZnO에 TeO₂를 1.0 at% 첨가한 ZT1계와 이에 Mn을 1.0 at% 첨가한 ZT1M1계에 대한 소결 거동과 전기적 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZnO에 TeO₂를 1.0 at% 첨가할 경우 계의 소결 치밀화는 1000 °C까지 억제되었으며, ZT1계에 Mn을 첨가하면 소결 치밀화가 다소 향상되는 경향을 보였다. ZT1계에 Mn을 소량 첨가할 경우 우수한 바리스터 특성이 나타났다. 이는 ZnO-TeO₂가 주 성분인 비정질상에 의하여 Mn이 입계에 균일하게 분포됨에 따라 ZnO 계면에 효과적으로 이중 쇼트키 장벽을 유도하여 형성되었기 때문인 것으로 I-V 및 C-V 특성 등을 통하여 확인하였다. ZT1M1계는 전기적으로 단일 입계를 형성하였으며, 입계 전위장벽은 순수한 ZnO와 ZT1계 보다 균일하고 안정적임을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] D. R. Clarke, "Varistor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.
- [2] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [3] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.

- [4] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide- Co_3O_4 ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 16, No. 8, p. 1361, 1977.
- [5] 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.
- [6] S. Hirose, Y. Yamamoto, and H. Niimi, "Effect of local electrical properties on the electrostatic discharge withstand capability of multilayered chip ZnO varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, p. 013701, 2008.
- [7] J. K. Tsai and T. B. Wu, "Non-ohmic characteristics of ZnO- V_2O_5 ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 76, No. 8, p. 4817, 1994.
- [8] H. Bürger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, "Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO_2 -ZnO system", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 151, No. 1-2, p. 134, 1992.
- [9] 홍연우, 신호순, 여동훈, 김종희, 김진호, "ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 세라믹스의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 8호, p. 738, 2008.
- [10] M. Andres-Verges and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of ZnO varistors", *J. Electroceram.*, Vol. 1, No. 2, p. 125, 1997.
- [11] 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.
- [12] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid materials and Systems", Wiley, New York, p. 1, 1987.
- [13] 홍연우, "직류 및 교류 유전합수를 이용한 M_tO -doped ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 ($\text{M}_t=\text{Mn,Co,Ni,Cr}$) 계의 입계특성 해석", 박사학위논문, 경북대학교, 2004.
- [14] 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.
- [15] M. L. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 52, No. 8, p. 443, 1969.
- [16] 홍연우, 김진호, "Mn을 첨가한 ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 계 바리스터의 상발달과 소결거동", *한국세라믹학회지*, 37권, 7호, p. 651, 2000.
- [17] Y. W. Hong and J. H. Kim, "The electrical properties of Mn_3O_4 -doped ZnO", *Ceram. Int.*, Vol. 30, No. 7, p. 1301, 2004.