

Ni를 첨가한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 소결과 전기적 특성Sintering and Electrical Properties of Ni-doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>홍연우<sup>1,a</sup>, 신효순<sup>1</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 김종희<sup>1</sup>, 김진호<sup>2</sup>(Youn-Woo Hong<sup>1,a</sup>, Hyo-Soon Shin<sup>1</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>1</sup>, Jong-Hee Kim<sup>1</sup>, and Jin-Ho Kim<sup>2</sup>)

## Abstract

The present study aims at the examination of the effects of 1 mol% NiO addition on the reaction, microstructure development, resultant electrical properties, and especially the bulk trap and interface state levels of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sb/Bi=0.5, 1.0, and 2.0) systems (ZBS). The samples were prepared by conventional ceramic process, and characterized by density, XRD, SEM, I-V, impedance and modulus spectroscopy (IS & MS) measurement. The sintering and electrical properties of Ni-doped ZBS (ZBSN) systems were controlled by Sb/Bi ratio. Pyrochlore (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) was decomposed more than 100°C lowered in ZBS (Sb/Bi=1.0) by Ni doping. The reproduction of pyrochlore was suppressed by the addition of Ni in ZBS. Between two polymorphs of Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> spinel ( $\alpha$  and  $\beta$ ), microstructure of ZBSN (Sb/Bi=0.5) composed of  $\alpha$ -spinel was more homogeneous than Sb/Bi $\geq$ 1.0 composed of  $\beta$ -spinel phase. In ZBSN, the varistor characteristics were not improved drastically (non-linear coefficient  $\alpha = 6\sim 11$ ) and independent on microstructure according to Sb/Bi ratio. Doping of Ni to ZBS seemed to form  $V_o^{\cdot}$  (0.33 eV) as dominant bulk defect. From IS & MS, 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.

**Key Words** : ZnO varistor, NiO, Sintering, Electrical property, Impedance and modulus spectroscopy

## 1. 서론

ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBS)계에 소량의 천이금속 산화물을 첨가한 바리스터의 상발달, 치밀화, 미세구조와 바리스터 특성은 Sb/Bi 비에 의해 대부분 결정된다[1-6]. 전형적인 ZnO 바리스터 소결체의 미세구조는 모상인 ZnO 결정립, Bi-rich 입계상 및 ZnO 결정립 사이에 2차상으로 분포하는 스피넬(spinel, Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)과 파이로클로어(pyrochlore, Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) 등으로 구성되어 있다[1]. ZnO 바리스터 계의 상형성 과정은 Sb/Bi비와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의해 크게 변화한다[4,5]. Sb/Bi<1 일 때 약 740°C

에서 파이로클로어의 생성에 관여하지 않은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO 사이에 공용(또는 공정) 액상이 생성되지만, Sb/Bi $\geq$ 1 일 때는 1000°C 부근에서 파이로클로어의 분해반응에 의해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 액상이 생성되어 계의 치밀화가 개시된다[5]. 특히 파이로클로어는 분해반응으로 생성되는 스피넬상과 Bi-rich 액상은 미세구조 형성에서 중요하며, 이 상과 ZnO 계면에서는 어떠한 바리스터 특성도 나타나지 않기 때문에 그 함량의 제어도 중요하다[5-7]. 또한 파이로클로어는 Sb/Bi비 뿐 만 아니라 소량의 첨가체에 의해 그 분해와 재생성 온도가 변한다[4].

ZnO 바리스터의 전기적 특성에는 I-V, C-V, 유전 특성(dielectric properties), 에너지 흡수능, 열화 특성(degradation) 등이 있다[1-5,8]. 이들 다양한 전기적 특성은 ZnO 바리스터의 응용에 있어 물성의 최적화를 꾀할 때뿐 아니라 전도 기구와 열화 기구를 규명하는 수단으로서도 대단히 중요하다. ZnO 바리스터에서 확인되는 다양한 계면 상태 준위

1. 한국세라믹기술원 IT융합팀

(서울시 금천구 가산동 233-5)

2. 경북대학교 신소재공학부

a. Corresponding Author : hyw-kea@kicet.re.kr

접수일자 : 2009. 9. 21

1차 심사 : 2009. 10. 14

심사완료 : 2009. 10. 21

는 크게 두 부류로 구분할 수 있다. 이들은 ZnO/ZnO의 동종접합 (homojunction) 계면과 ZnO-Bi-rich 상-ZnO의 이종접합 (heterojunction) 계면으로서, 전자는 전기적으로 활성이므로 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 전기적으로 비활성으로 누설 전류와 관계된다[3,9]. 한편 ZnO 바리스터에서 NiO의 역할에 대해서는 계의 안전성을 다소 향상시킨다는 보고[2] 외에는 아직 명확하게 규명되어 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 기본계인 ZBS계에 NiO를 첨가함에 따라 소결과 전기적 특성 및 입계 특성을 살펴봄으로써 NiO의 역할을 보다 상세하게 조사하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용한 원료 분체는 순도 99.9% (고순도 화학, 일본)의 특급 시약을 사용하여 모상인 ZnO에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량을 3 mol%로 고정하고 Sb/Bi비를 0.5, 1.0, 2.0으로 하여 각 조성에 NiO를 1 mol% 첨가한 조성의 혼합 분체를 일반적인 세라믹 공정에 따라 제조하였다. 조성별로 배치당 50 g씩 칭량한 후, 5 mm ϕ의 YTZ 불과 함께 250 ml의 PE 용기에 에탄올과 함께 장입하여 100 rpm으로 10 시간 습식 볼 믹싱(ball mixing)을 실행하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피 비는 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. 성형체는 출발 원료를 11 mm ϕ의 원통형 금형에 충전하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 승온 중 500°C에서 1 시간 유지하여 Sb의 산화(Sb<sup>3+</sup>→Sb<sup>4+</sup> or Sb<sup>5+</sup>)를 완결시킨 후 700~1300°C 소결 온도에서 1 시간 가열하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5 °C/min.로 고정하였다.

시편의 상변화는 X-선 회절 분석기(M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 소결 시편의 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 소결체의 미세구조는 거울면 연마하여 0.4% 초산 수용액으로 화학 에칭하여 SEM (S-4200, HITACHI, Japan)으로 관찰하였으며, 대략적인 상의 분포는 BEI (Backscattered Electron Image: RBH-4200 5MC, ROBINSON, Australia)로 관찰하였다. 각 조성의 I-V 및 IS & MS 특성 측정용 시편은 소결

시편을 1.0 mm 두께로 제작 후 양면에 Ohmic contact용 Ag paste를 직경이 6 mm ϕ가 되게 실크 스크린으로 도포하여, 소성로에 넣고 10 °C/min로 가열하여 600°C에서 10분 열처리하였다. 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  $J = CE^a$ 에 따라 구하였다(식 (1)).

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

여기서  $J_1=1$  [mA/cm<sup>2</sup>],  $J_2=10$  [mA/cm<sup>2</sup>]이며,  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 전류밀도  $J_1$ ,  $J_2$ 에서의 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 0.8 $V_{bk}$ 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J-E plot의 기울기로부터 Sb/Bi비에 따른 상온 비저항( $\rho_{gb}$  [Ωcm])을 구하였다.

IS & MS의 측정은 HP4194A를 이용하여 100 Hz~15 MHz 주파수 대역에서 소형 튜브로를 이용하여 온도를 상온에서 200~780 K까지 20 K 간격으로 승온하면서 R-X 값을 측정하여 각 측정 온도의  $Z''_{max}(= R/2)$ 로부터 비저항( $\rho$ )을 계산하고  $\ln \rho$  vs. 1000/T plot (식 (3))을 통하여 그 기울기로부터 계면(입계) 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하였다 [9-13]. 또한  $M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM''$  관계식[9]에 따라 각 측정 온도의  $M''_{max}(= 2C_0/C)$ 로부터 정전용량(C)을 계산하고  $\ln \tau$  vs. 1000/T plot (식 (4))에서 그 기울기로부터 결합의 이온화 에너지 또는 입계의 활성화 에너지를 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT) \rightarrow \ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \text{ for } Z'' \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT) \rightarrow \ln \tau = \ln \tau_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \text{ for } M'' \quad (4)$$

여기서  $\tau$ : 완화시간 (relaxation time),  $\tau_0$ : pre-exponential time constant,  $E_a$ : 활성화 에너지 (activation energy of relaxation process),  $k$ : 볼츠만 상수 (Boltzmann constant,  $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K]),  $T$ : 온도 [K],  $\rho$ : 비저항(resistivity, [ $\Omega\text{cm}$ ])이다.

보다 자세한 온도변화에 대한 시편의 정전용량 (C)과 저항(R)을 산출하는 방법과 구체적인 데이터 수집법 및 계산방법은 참고문헌에서 확인할 수 있다[6].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XRD 특성

그림 1에는 (A) ZBSN(Sb/Bi=2.0) 및 (B) ZBSN(Sb/Bi=0.5)계 시편을 700~1300°C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴이며, 표 1에는 ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계 전체에 대한 상변화를 정리하였다.

동일한 조성일지라도 Sb/Bi(=2.0, 0.5)비에 따라 생성되는 상(phase)의 종류가 다르게 나타났다. 파이로클로어( $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_5\text{O}_{14}$ )상은 700°C부터,  $\alpha$ -스피넬( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ )상은 800°C부터 형성되었으나, 소결 온도가 1000°C 이상이 되면 이 두 상은 Sb/Bi비에 따라 사뭇 다른 거동을 보인다. 파이로클로어는 1000°C에서 분해되면서  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 스피넬상으로 분해되지만[4,5,10], 스피넬상은 Sb/Bi=2.0 조성에서  $\beta$ -스피넬상으로, Sb/Bi=0.5 조성에서는  $\alpha$ -스피넬상으로 존재하였다. 한편 1000°C 이상에서 분해된 파이로클로어는 Sb/Bi비에 관계없이 서냉하여도 거의 재합성되지 않았다. 이는 ZBS계에 Mn을 첨가한 효과와 동일한 결과로서 Ni 첨가에 의해 스피넬상이 안정화됨을 알 수 있다[10]. 다만 Mn을 첨가할 경우 전적으로  $\alpha$ -스피넬상이 생성되지만 Ni의 경우  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 함량이 상대적으로 많은 계에서만  $\alpha$ -스피넬(Sb/Bi=0.5)상이 생성되었다. 반면  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 절대적인 첨가량이 다른 Co를 첨가한 ZBS(Sb/Bi=2.0)계에서는  $\beta$ -스피넬이 파이로클로어와 함께 나타나고, Cr을 첨가한 ZBS(Sb/Bi=2.0)계는  $\alpha$ -스피넬이 파이로클로어와 함께 생성됨을 보고하고 있다[4]. 따라서 ZBS계에 Mn, Co, Ni, Cr 등과 같은 천이금속 산화물을 첨가할 경우 각 첨가물에 따라 사뭇 다른 상형성 과정을 나타냄을 알 수 있다. 한편 ZBSN(Sb/Bi=0.5)은 보다 낮은 소결 온도에서 다소 복잡한 상관계를 나타내었는데, 700°C에서 파이로클로어,  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  및  $\text{Bi}_3\text{SbO}_7$ 상이 존재하였으며, 800°C에서는 파이로

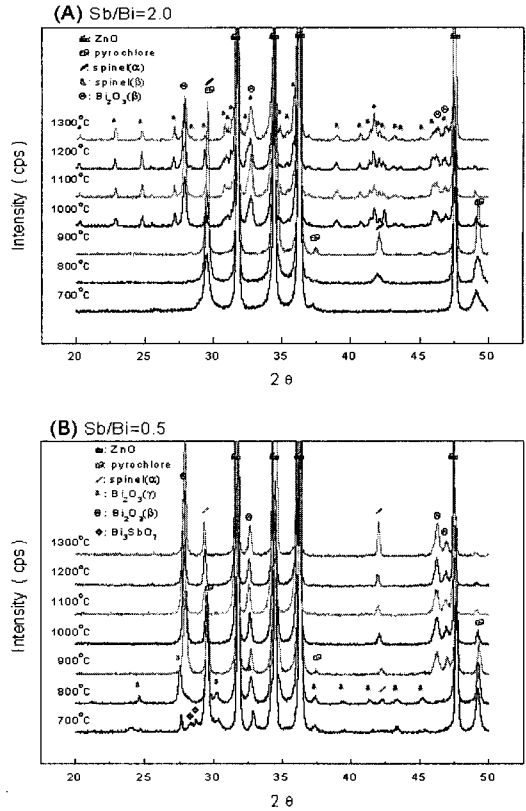


그림 1. (A) ZBSN(Sb/Bi=2.0) 및 (B) ZBSN(Sb/Bi=0.5)계의 소결온도별 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of (A) ZBSN(Sb/Bi=2.0) and (B) ZBSN(Sb/Bi=0.5) sintered at various temperatures.

표 1. ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계의 소결온도별 상변화.

Table 1. Secondary phases in ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py:  $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_5\text{O}_{14}$ , asp:  $\alpha$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\beta$  sp:  $\beta$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ :  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , BS:  $\text{Bi}_3\text{SbO}_7$ , ( ) : trace of each phase).

| Sb/Bi \ C | 700             | 800                | 900                | 1000~1300           |
|-----------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 2.0       |                 |                    | Py+asp             | $\beta$ sp+ $\beta$ |
| 1.0       | Py              | Py (asp)           | Py+asp ( $\beta$ ) |                     |
| 0.5       | BS+Py+ $\gamma$ | Py+ $\gamma$ (asp) | Py+asp + $\beta$   | asp+ $\beta$        |

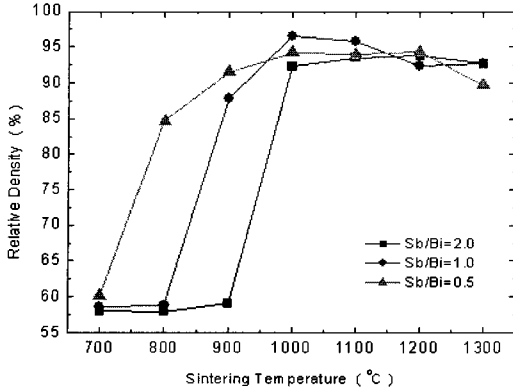


그림 2. ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계의 소결온도별 상대밀도.

Fig. 2. Relative density of ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures.

클로어와  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 이, 900°C에서는 파이로클로어,  $\alpha$ -스피넬,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 이 존재하였다. 이는 ZBS (Sb/Bi=0.5)에서와 동일한 상발달 과정으로서 900°C이하의 온도에서는 Ni를 첨가하여도 ZBS계와 동일한 상형성 과정을 나타냄을 알 수 있었다[10]. 따라서 ZBS계에 Ni를 첨가하면, 1000°C 이상에서 스피넬상은 Sb/Bi비에 따라  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -스피넬로 존재하며, 파이로클로어상은 고온에서 분해된 후 냉각 시거의 재합성되지 않았다. 즉, ZBS계에 Ni를 첨가할 경우 파이로클로어의 재생성을 효과적으로 억제시킴을 알 수 있다.

### 3.2 밀도

그림 2는 ZBSN의 Sb/Bi비에 따른 소결온도별 상대밀도 변화를 비교한 것이다. 700°C 이하에서는 모든 계에서 60% 이하의 상대밀도를 나타내지만, 800~1000°C 구간에서는 Sb/Bi비에 따라 소결 치밀화 거동이 다르게 나타났다. Sb/Bi=0.5는  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  공융액상의 생성(~740°C)으로 치밀화가 촉진되어 800°C에서 85%의 높은 상대밀도를 나타내었다[4,5,10]. 900°C에서는 Sb/Bi비에 따라 뚜렷한 치밀화의 차이를 볼 수 있다. Sb/Bi=2.0인 계는 고상인 파이로클로어와  $\alpha$ -스피넬이 ZnO의 입계에 분포하므로 치밀화는 60% 이하로 낮고, Sb/Bi=1.0은 87% 이상의 상대밀도를 보였는데 이는 Mn첨가 효과와 같이 파이로클로어의 분해가 촉진된 결과이다[10]. 1000°C에서는 모두 92% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었다.

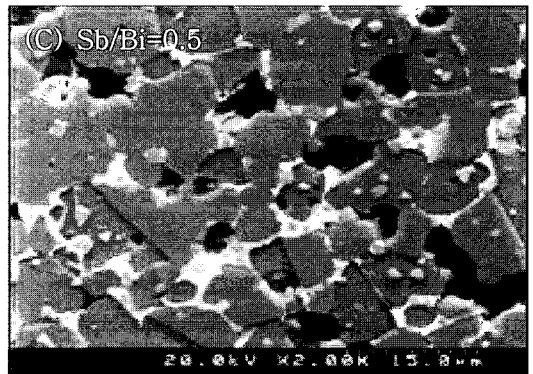
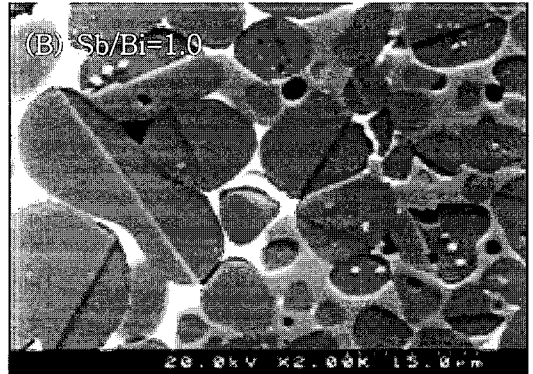
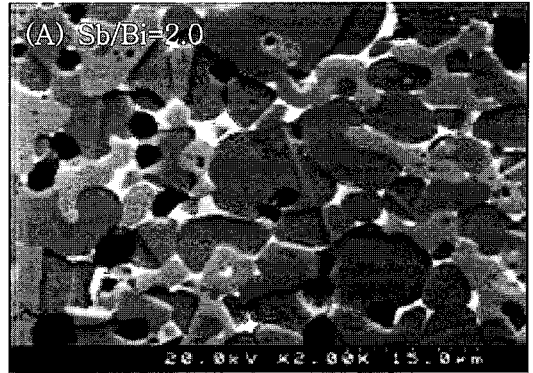


그림 3. ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5) 시편의 1000°C 소결 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of ZBSN(Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1000°C.

### 3.3 미세구조

그림 3에는 1000°C에서 1시간 소결한 ZBSN (Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계의 미세구조를 보이고 있다.

그림 3에서와 같이 ZnO 결정립은 짙은 회색, 스피넬과 파이로클로어는 ZnO 보다 옅은 회색, 그리고 흰색은 Bi-rich상이고, 검은 색은 기공을 나타

낸다.  $Sb/Bi \geq 1.0$ 의 경우 계에는  $\beta$ -스피넬을 형성하는 데 ZnO 입자를 에워싼 부정형을 이루고 Bi-rich 상과 불균일하게 분포하였다[5]. 특히  $Sb/Bi=1.0$ 인 계는  $\beta$ -스피넬과 Bi-rich상의 분포가 극명하게 분리되어 Bi-rich상에 존재하는 ZnO 입자는 아주 큰 반면  $\beta$ -스피넬로 둘러싸인 ZnO의 입자는 아주 작은 매우 불균일한 미세구조를 형성하였다. 반면  $Sb/Bi=0.5$ 인 조성에서는  $\alpha$ -스피넬을 형성하여 일부는 소결 치밀화 과정에서 ZnO 입내에 분포하게 되지만 대부분 입계에 분포하여 보다 균일한 미세구조를 형성하였다. 이는  $\alpha$ -스피넬상이 우선적으로 생성된 Mn을 첨가한 ZBS계에서 나타나는 현상과 동일한 결과로서  $\alpha$ -스피넬의 생성에 의한 미세구조의 균일화 효과로 볼 수 있겠다[10]. 따라서 ZBS계에 Ni를 첨가할 경우  $Sb/Bi$ 비에 따라 생성되는 스피넬상의 종류( $\alpha$  또는  $\beta$ )에 의해 미세구조는 큰 차이를 나타냄을 확인하였다. 즉, ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 NiO를 첨가제로 사용할 경우  $Sb/Bi$ 비가 1.0 이하인 계에 첨가하는 것이 보다 균일한 미세구조를 확보하는데 유리할 것으로 판단된다.

### 3.4 I-V 특성

그림 4(A)는 1100°C에서 1시간 소결한 ZBSN ( $Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5$ )계의 J-E 특성을, 그림 4(B)는  $Sb/Bi$ 비에 따른 소결온도별 비선형 계수  $\alpha$ 를 나타낸 것이다. 또한 표 2에는 그림 4(A)의 상온 J-E 특성에서 얻은 비선형 계수( $\alpha$ ), 입계당 항복 전압 ( $V_{gb}$ ), 누설 전류( $J_L$ ), pre-breakdown 영역의 비저항( $\rho_{gb}$ )을 요약하였다.

ZBSN계에서  $Sb/Bi$ 비가 증가할수록 J-E 특성이 향상되는 경향을 보이지만 상용 바리스터 특성이 갖는 높은 비선형 계수( $\alpha > 30$ )에는 못 미치는 결과를 보였다(그림 4, 표 2 참고).  $Sb/Bi$ 비가 증가함에 따라 1100°C에서 비선형 계수( $\alpha$ )는 9 ( $Sb/Bi=0.5$ )에서 11 ( $Sb/Bi \geq 1.0$ )로 높아지고, 입계 비저항의 증가 따라 누설전류도 감소( $157 \rightarrow 99 \mu A/cm^2$ )하며, 입계당 항복전압( $V_{gb}$ )도 1.4 V ( $Sb/Bi=0.5$ )에서 2.8 V ( $Sb/Bi=2.0$ )로 높아졌다(표 2). 그림 4(B)와 같이 각 소결온도에 따른 비선형 계수는 우선  $Sb/Bi \geq 1.0$ 에서 특성이 다소 좋으며, 소결온도가 높아짐에 따라 1200°C까지는 향상되다가 1300°C에서는 나빠지는 경향을 나타내었다. 1300°C에서의 이러한 현상은 Bi-rich 액상의 고온휘발에 따른 입계에서의 역할이 축소되기 때문으로 판단된다[1].

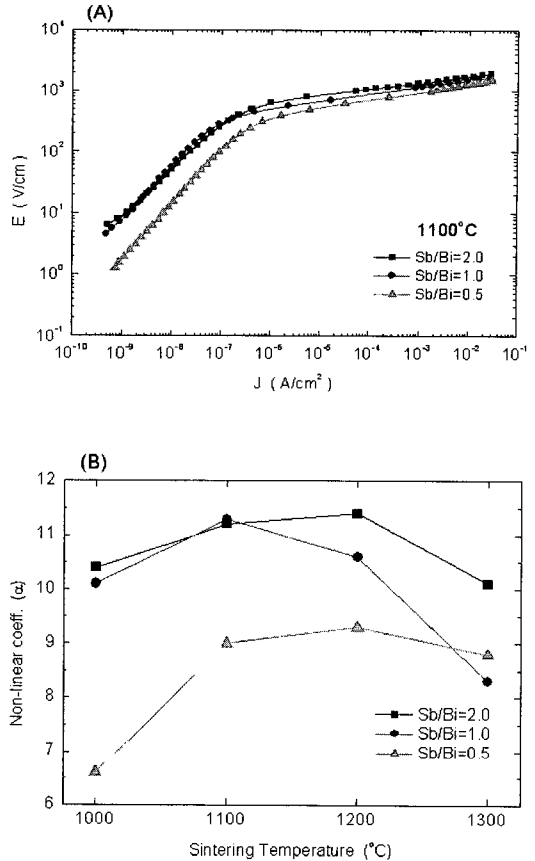


그림 4. (A) 1100°C에서 1시간 소결한 ZBSN ( $Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5$ )계의 J-E 특성 및 (B) 소결온도별 비선형 계수  $\alpha$ .

Fig. 4. (A) J-E characteristics of ZBSN ( $Sb/Bi=2.0, 1.0, \text{ and } 0.5$ ) sintered at 1100°C for 1hr and (B) non-linear coefficient  $\alpha$  according to sintering temperature.

표 2. ZBSN-1100°C 시편의 J-E 특성 요약.

Table 2. Summary of J-E characteristics of ZBSN sintered at 1100°C.

| Sb/Bi ratio | $\alpha$ | $V_{gb}$ (V) | $J_L$ ( $\mu A/cm^2$ ) | $\rho_{gb}$ ( $\Omega cm$ ) |
|-------------|----------|--------------|------------------------|-----------------------------|
| 2.0         | 11       | 2.8          | 99                     | $4.4 \times 10^9$           |
| 1.0         | 11       | 2.3          | 149                    | $5.8 \times 10^9$           |
| 0.5         | 9        | 1.4          | 157                    | $1.4 \times 10^9$           |

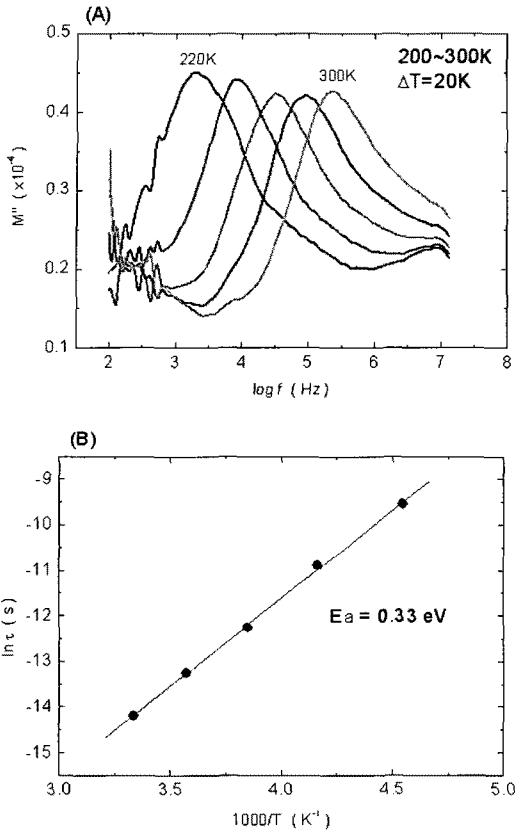


그림 5. 1300°C에서 소결한 ZBSN (Sb/Bi=0.5) 시편의 (A)  $M''$ -logf plot 및 (B)  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$  plot.

Fig. 5. (A)  $M''$ -logf plot and (B)  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$  plot at 220~300 K of ZBSN (Sb/Bi=0.5) sintered at 1300°C.

Sb/Bi 비가 증가할수록 바리스터 특성이 다소 향상되는 이유로는  $Sb_2O_3$ 의 함량의 증가로 볼 수 있겠다[2]. 또한 Sb/Bi  $\geq 1.0$ 인 계의 미세구조가 보다 불균일함에도 불구하고 바리스터 특성이 다소 우수하다는 것은 ZBS계의 결과[6]와는 다소 차이가 나는 결과로서 Ni의 첨가에 따른 효과로 볼 수 있겠다.

### 3.5. Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

그림 5는 ZBSN(Sb/Bi=0.5) 시편을 1300°C에서 소결한 후 220~300 K 구간에서 (A)  $M''$ -logf plot 을, (B)는 (A)에서의  $M''$  피크값에서의 온도와 주

파수를 이용하여 식 (4)의 관계식에 따라  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$ 을 도시하여 그 기울기로부터 결함의 이온화 에너지( $E_a$ )를 나타낸 것이다[6,9].

이 온도 구간에서 계산된 이온화 에너지 0.33 eV는 ZnO 바리스터에서 나타나는 산소공공( $V_O^{\bullet}$ )의 결함준위와 일치하는 값으로 ZBS계에 Ni를 첨가할 경우 우선적으로 산소공공을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 1300°C에서 소결한 ZBSN (Sb/Bi=0.5) 시편의 500~780 K 구간에서 IS와 MS 결과에 대하여  $Z''$ -logf 및  $M''$ -logf plot과 그 각각의 피크로부터 식 (3)과 (4)를 이용하여 아레니우스(Arrhenius) 식으로 각 온도 구간에서 그 기울기로부터 입계 활성화 에너지를 구한 것이다.

그림 6(A~C)의 결과를 함께 보면 500 K에서 단일입계를 형성하던 것( $Z''$ 과  $M''$  모두 단일 피크)이 720 K에서는 확연히 분리된 모양( $Z''$  단일피크 vs.  $M''$  이중피크)이 확인되었으며, 540~640 K 구간에서 서서히  $M''$  피크가 2개로 분리되고 있음을 볼 수 있다. 그림 6(D)는 식 (3)과 (4)로부터 각 온도 구간에서의 기울기( $Z''$  피크에 대한 기울기 = a, b, c ;  $M''$  피크에 대한 기울기 = a', b', c')를 이용하여 입계의 활성화 에너지를 계산한 것으로 a와 a' 및 c와 c'에 해당하는 활성화 에너지는 각각 1.4와 1.3 eV 및 1.3과 1.3 eV로  $M''$  피크가 두 개로 분리되는 이상(anomaly)구간 전후로 거의 일치하는 값을 가졌다. 그리고 b와 b'는 0.95 eV로 동일한 값을 나타내었다. 따라서 ZBSN(Sb/Bi=0.5)계는 측정 온도가 높아짐에 따라 주위 산소의 흡·탈착에 의하여 단일 입계에서 이중 입계로 분리되는 현상을 나타내었다.

그림 7은 그림 6의 결과로부터 입계 저항( $R_{gb1}$ ,  $R_{gb2}$ )과 정전용량( $C_{gb1}$ ,  $C_{gb2}$ )를 산출하여 도시한 것이다.

입계 저항은 이상구간(540~640 K) 전후에서는 log 스케일로 감소하지만 이상구간에서는 증가하였으며, 입계 정전용량은 입계 저항이 나타내는 온도 구간과 다소 차이는 있지만 이상구간에서 증가하다가 그 이상의 온도에서는 2개의 값으로 나타났다. 즉, 이상구간에서는 산소 흡·탈착에 의하여 저항과 정전용량의 변동이 발생하였고, 이 구간이 끝날 때 단일 입계에서 두 입계로 분리되었다( $C_{gb2}$ ,  $R_{gb2}$ ). 640 K에서  $R_{gb2}$ (~1.8 kΩ)는  $R_{gb1}$ (~56 kΩ)보다 약 30배 정도 낮지만  $C_{gb2}$ (0.94 nF)는  $C_{gb1}$ (1.0 nF)와 거의 유사한 값을 가졌으며, 특히  $C_{gb2}$ 는 온도에 대해 일정한 값을 가졌다. 따라서  $R_{gb1}$ 과  $C_{gb1}$

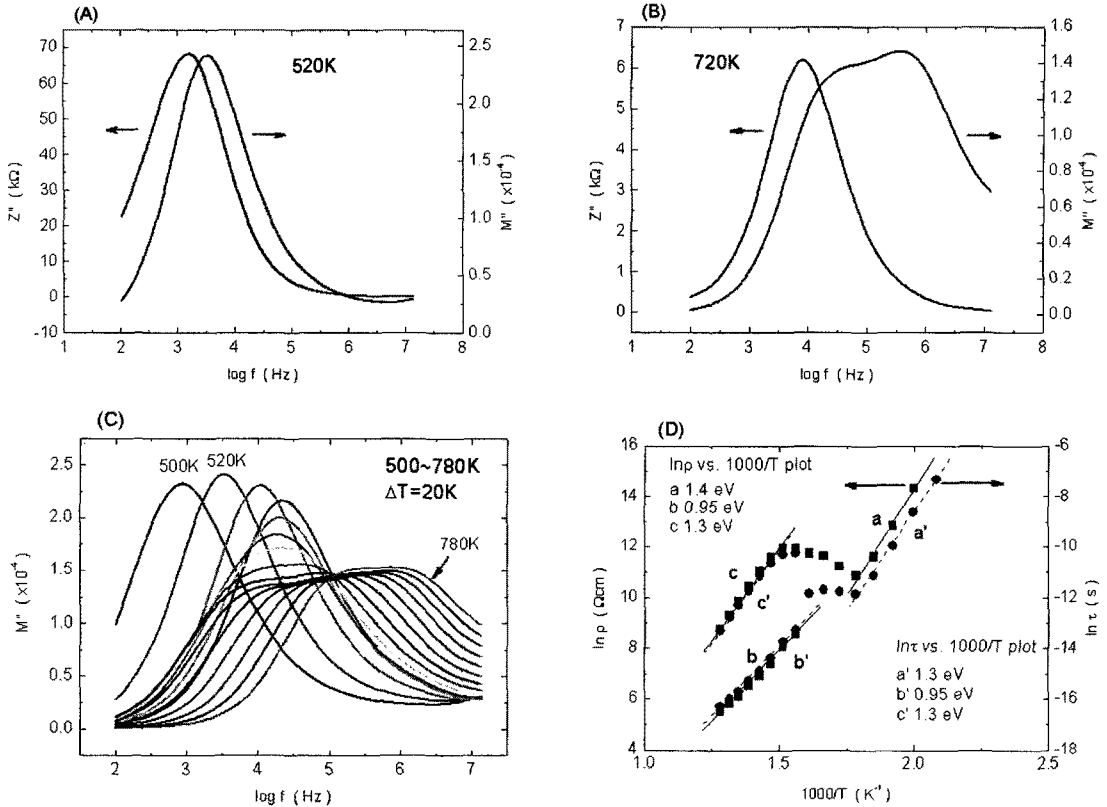


그림 6. 1300°C에서 소결한 ZBSN (Sb/Bi=0.5) 시편의 IS와 MS.  $Z''$ -logf 및  $M''$ -logf plots: (A) 520 K, (B) 720 K, (C)  $M''$ -logf plots (500~780 K), (D)  $\ln\rho$ 와  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$  plot.

Fig. 6. IS and MS for ZBSN (Sb/Bi=0.5) sample sintered at 1300°C.  $Z''$ - and  $M''$ -logf plots at (A) 520 K, (B) 720 K and (C)  $M''$ -logf plots at 500~780 K, (D)  $\ln\rho$ 와  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$  plot.

은 주위 산소와 민감하게 반응하는 바리스터 특성이 발현되게 하는 성분으로 할당할 수 있으며,  $R_{gb2}$ 와  $C_{gb2}$ 는 그림 6(D)의 b와 b'의 0.95 eV에 해당하는 입계 성분으로서 전기적으로 비활성 입계 (바리스터 특성을 나타내지 않는 입계)로 누설전류에 영향을 주는 성분으로 볼 수 있겠다[1-3,6,9]. 이러한 입계 분리 현상은 ZBS계에서 확인되고 있으며[6], Bi-rich 상과 ZnO와 이루는 전기적으로 비활성인 입계와 ZnO-ZnO 계면에 형성되는 전기적 활성 입계로 분리해서 해석하는 보고[3,9]와 일치한다. 또한 ZBSN계의 입계는  $R_{gb1}C_{gb1}$ (병렬)과  $R_{gb2}C_{gb2}$ (병렬)이 서로 직렬로 연결된 등가회로로 구성되어 있으며, 전기적으로 비활성인 입계의 정전용량( $C_{gb2} \sim 0.94$  nF)은 온도에 관계없이 거의 일정한 값을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

NiO를 첨가한  $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$  (Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5) 4성분계(ZBSN)의 소결 및 전기적 특성에 대하여 밀도, XRD, 미세구조, I-V, 및 IS & MS 등을 이용하여 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBS계에 NiO를 첨가함에 따라 Sb/Bi 비에 따라  $\alpha$ -스피넬상(Sb/Bi=0.5)과  $\beta$ -스피넬상(Sb/Bi  $\geq$  1.0)이 달리 생성되었으며,  $\alpha$ -스피넬상이 생성된 계에서 보다 균일한 미세구조를 나타내었다. 또한 바리스터 특성에 악영향을 미치는 파이로칼로어의 생성을 효과적으로 억제시켰으며, 가열할 때 파이로칼로어의 분해를 촉진시켜 계의 치밀화를 촉진시켰다. 바리스터 특성은 크게 개선되지 않았으며 (비선형계수  $\alpha = 6 \sim 11$ ), 미세구조의 균일성과는

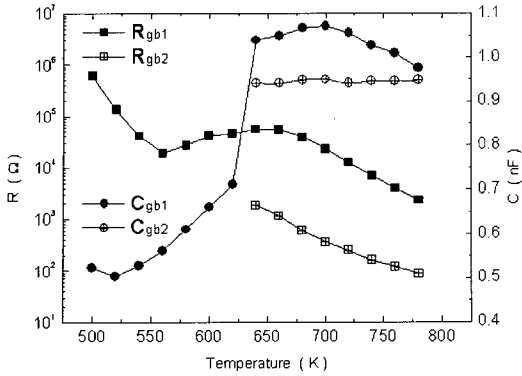


그림 7. ZBSN(Sb/Bi=0.5)-1300°C 시편의 IS 및 MS 피크로부터 계산한 입계 저항( $R_{gb1}$ ,  $R_{gb2}$ )과 정전용량( $C_{gb1}$ ,  $C_{gb2}$ ).

Fig. 7. Resistance ( $R_{gb1}$ ,  $R_{gb2}$ ) and capacitance ( $C_{gb1}$ ,  $C_{gb2}$ ) as functions of temperature calculated with peak values of impedance and modulus spectra for ZBSN(Sb/Bi=0.5)-1300°C.

크게 무관하였고,  $Sb/Bi \geq 1.0$  일 때 보다 우수하였다. NiO를 첨가함에 따라 계는 산소공공( $V_o'$ )을 우선적으로 생성하였으며, 입계는 상온에서 단일 입계를 형성하다가 주위 산소와 반응하는 온도 부근에서 주위 산소에 민감하게 반응하는 입계(1.3 eV)와 그렇지 않은 입계(0.95 eV)로 분리되는 현상을 확인하였다. 즉, Bi-rich 상이 상대적으로 많을 경우 입계는 온도가 높아짐에 따라 주위 산소의 흡·탈착에 의하여 단일 입계에서 이중 입계로 분리되는 현상을 나타내었다.

### 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] M. Inada and M. Matsuoka, "Advances in Ceramics, Vol. 7", Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, p. 91, 1983.
- [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] 홍연우, 신호순, 여동훈, 김종희, 김진호, "ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 21권, 8호, p. 738, 2008.
- [7] A. Mergen and W. E. Lee, "Microstructural relations in BZS pyrochlore-ZnO mixtures", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 17, No. 8, p. 1049, 1997.
- [8] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors", Semicond. Sci. Technol., Vol. 5, No. 2, p. 111, 1990.
- [9] M. Andres-Verges and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of ZnO varistors", J. Electroceram., Vol. 1, No. 2, p. 125, 1997.
- [10] 홍연우, 김진호, "Mn을 첨가한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 바리스터의 상발달과 소결거동", 한국세라믹학회지, 37권, 7호, p. 651, 2000.