

## 유전함수를 이용한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 바리스터의 a.c. 특성 분석

홍연우<sup>1,a</sup>, 신호순<sup>1</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 김진호<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터

<sup>2</sup> 경북대학교 신소재공학부

## Analysis of a.c. Characteristics in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistor using Dielectric Functions

Youn-Woo Hong<sup>1,a</sup>, Hyo-Soon Shin<sup>1</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>1</sup>, and Jin-Ho Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bio-IT Convergence Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received February 16, 2010; Revised April 6, 2010; Accepted April 15, 2010)

**Abstract:** In this study, we have investigated the effects of Cr dopant on the bulk trap levels and grain boundary characteristics of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ZnO (ZB) varistor using admittance spectroscopy and dielectric functions (such as  $Z^*$ ,  $Y^*$ ,  $M^*$ ,  $\epsilon^*$ , and  $\tan\delta$ ). Admittance spectra show more than two bulk traps of  $Zn_i$  and  $V_o$  probably in different ionization states in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZBCr) system. Three kinds of temperature-dependant activation energies ( $E_{bt}$ 's) were calculated as 0.11~0.14 eV of attractive coulombic center, 0.16~0.17 eV of  $Zn_i^{\cdot}$ , and 0.33 eV of  $V_o^{\cdot}$  as dominant bulk defects. The grain boundaries of ZBCr could be electrochemically divided into two types as a sensitive to ambient oxygen i.e. electrically active one and an oxygen-insensitive i.e. electrically inactive one. The grain boundaries were electrically single type under 460 K (equivalent circuit as parallel  $R_{gb1}C_{gb1}$ ) but separated as double one ( $R_{gb1}C_{gb1}$ - $R_{gb2}C_{gb2}$ ) over 480 K. It is revealed that the dielectric functions are very useful tool to separate the overlapped bulk defect levels and to characterize the electrical properties of grain boundaries.

**Keywords:** ZnO varistor, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dielectric functions, a.c. characteristics

### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 일반적으로 디스크형(disk type)과 적층칩형(chip type)의 다양한 제품으로 제조되어 전력계통과 전자기기의 회로 등을 과전압 및 각종 썬지(surge)로부터 보호하는 소자로 폭 넓게 사용되는 전자 세라믹스 부품이다 [1-3]. ZnO 바리스터에서 Bi-계 ZnO 바리스터는 입내와 입계특성이 첨가되는 도펀트(dopant)에 따라 크게 변하는데 그 중 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 다양한 입계 Bi-rich상을 형성하기 때문에 입

계에 생성된 상의 조성에 따라 특별히 분석하기 어려운 계로 알려져 있다 [2-5]. ZnO 바리스터의 결함화학과 관련하여 발표된 결함 준위는 일반적으로  $Zn_i$ 와  $V_o$ 이 대표적이다 [6,7]. 또한 ZnO 바리스터에서 확인되는 다양한 계면 상태 준위는 크게 두 부류로 구분할 수 있다. 이들은 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO-Bi-rich 상-ZnO의 이종접합 계면으로서, 전자는 전기적으로 활성이므로 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 전기적으로 비활성으로 누설 전류와 관계된다 [3,8,9]. 전자세라믹 재료에 대하여 다양한 유전 함수들을 함께 사용하게 되면 측정 주파수 대역과 측정

온도 범위에 따라서 재료의 입내 및 입계 특성을 전체적으로 확인할 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있다 [8,10,11]. 특별히 ZnO 바리스터에서 Cr을 첨가한 계에 대한 전기적 특성 중 유전함수를 사용하여 결합과 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBCr)의 3성분계에 대하여 각종 유전함수(dielectric functions : Z\*, Y\*, M\*, ε\*, tanδ)를 이용하여 ZnO 바리스터의 입내 및 입계 특성에 미치는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향에 대하여 78~780 K 온도 구간에서 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 원료 분체는 특급 시약(순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.0 mol%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 mol%)으로서 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 성형체는 출발 원료를 10 mmφ의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 1300°C에서 1 시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극(ohmic contact 용)을 직경이 6 mmφ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 측정용 시편으로 준비하였다.

먼저 Cr을 첨가한 ZB계의 입내 특성 즉, 결합(또는 트랩)준위를 조사하기 위하여 admittance spectroscopy (zero dc bias)를 사용하였다 [7]. 각 결합 준위의 고유 완화시간(τ<sub>n</sub>)은 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_n = \frac{e}{2gA^*T^2\sigma_n} \exp\left(\frac{E_{bt}}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 E<sub>bt</sub> = 도너트랩과 전도대 하단의 에너지 차 [eV], σ<sub>n</sub> = 포획단면적 [cm<sup>2</sup>], g = 트랩준위의 축퇴도의 역수 (=0.5), A\* = 유효 Richardson 정수 (~30 [A/(cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup>)]), T = 절대온도 [K], e = 전자 전하량, k = Boltzmann상수이다. 여기서 ln(ω/T<sup>2</sup>) vs. 1/T에서 그 기울기 (= -E<sub>bt</sub>/k)로부터 E<sub>bt</sub>를 구하고, 절편

ln(2gA\*σ<sub>n</sub>/e)로부터 σ<sub>n</sub>을 구하였다. 이를 위한 측정에는 HP4194A를 이용하여 78~350 K까지 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 2 K 간격으로 7개의 특정 주파수 (10~100 kHz)를 정하여 각각의 conductance를 측정하였다.

ZBCr의 주파수 응답 특성은 다음과 같은 각종 유전함수(dielectric functions)를 이용하여 조사하였다 [8,9,11].

$$Y^* = Z^{*-1} = j\omega C_0 \epsilon^* = G + j\omega C = Y' + jY'' \quad (2)$$

$$Z^* = Y^{*-1} = [j\omega C_0 \epsilon^*]^{-1} = Z' + jZ'' \quad (3)$$

$$M^* = \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (4)$$

$$\epsilon^* = M^{*-1} = [j\omega C_0 Z^*]^{-1} = Y^* [j\omega C_0]^{-1} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5)$$

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' = M''/M' = Z'/Z'' = Y'/Y'' \quad (6)$$

여기서, ω = 각주파수(=2πf, f=주파수), C<sub>0</sub> = ε<sub>0</sub>·A/t (ε<sub>0</sub>=진공유전율, A=단면적, t=시편두께), j = √-1이다.

먼저 상온 이하에서의 재료의 입내 특성에 관한 정보를 식 (4)~(6)의 주파수 및 온도 의존성을 조사하여 얻었으며, 상온 이상의 온도 범위에서는 식 (3)과 (4)를 이용하여 동일한 방법으로 입계 특성에 대한 정보를 얻었다. 유전함수 특성 분석을 위하여 HP4194A를 이용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정온도는 78~780 K 범위에서 각 유전함수 별로 복소 평면도(complex plane plot) 또는 주파수 응답도(frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최대값에 대한 T<sub>p</sub>와 f<sub>max</sub>를 구하고, 특히 임피던스(impedance)와 모듈러스(modulus) 데이터에서 Z''<sub>max</sub>와 M''<sub>max</sub>를 그래프 상에서 구하여 식 (7)을 이용하여 입계 저항(R<sub>gb</sub>)과 정전용량(C<sub>gb</sub>)을 추출하였다 [9-11].

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (7)$$

이렇게 구한 T<sub>p</sub>와 τ<sup>-1</sup>=ω<sub>max</sub>=2πf<sub>max</sub>, Z''<sub>max</sub>, M''<sub>max</sub> 값은 아레니우스(Arrhenius)식(τ=τ<sub>0</sub>exp(E<sub>a</sub>/kT), ρ=ρ<sub>0</sub>exp(E<sub>a</sub>/kT), τ = 완화시간, ρ = 비저항 [Ωcm], E<sub>a</sub> = τ 혹은 ρ에 대한 활성화 에너지, k: 볼츠만 상수 (8.62x10<sup>-5</sup> eV/K), T = [K])을 이용하여 각각 lnτ vs. 1/T 및 lnρ vs.

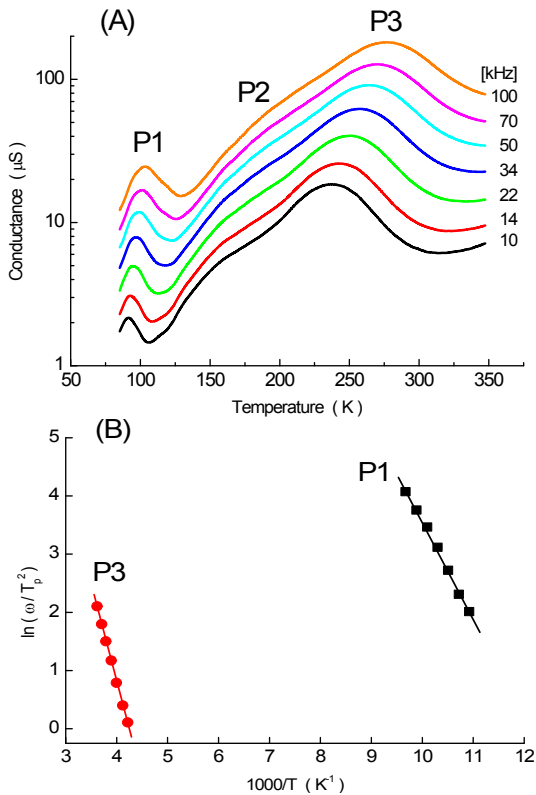


Fig. 1. (A) admittance spectra according to frequency and temperature, (B)  $\ln(\omega/T_p^2)$  vs.  $1000/T$ .

$1/T$  plot을 통하여 그 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결함 준위(혹은 이온화 에너지,  $E_{bt}$ )와 상온 이상에서는 계면(입계) 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하는데 사용하였다 [9,11].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Admittance Spectroscopy (AS)

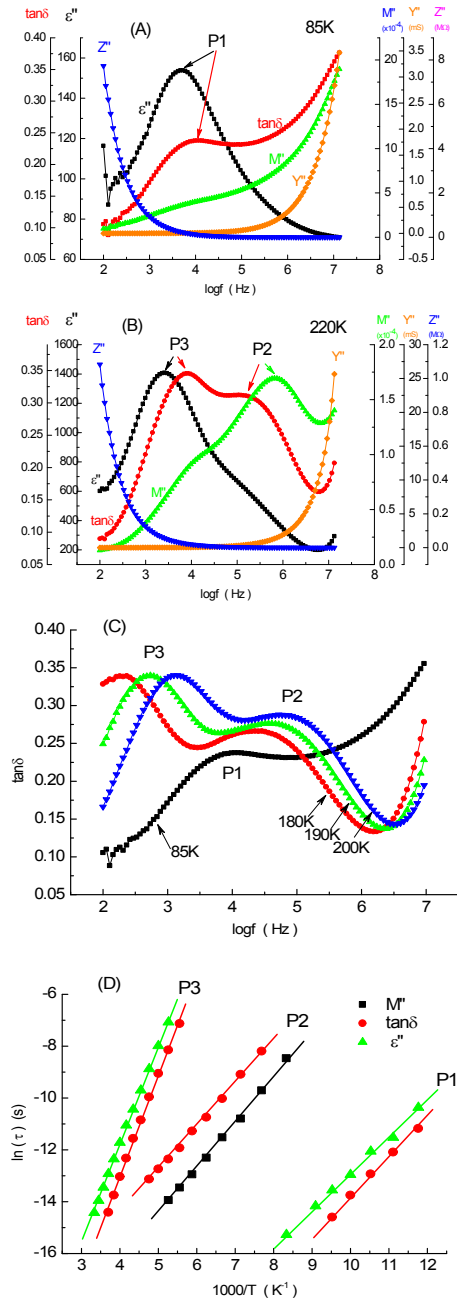
그림 1은 (A) 78~350 K의 온도 구간에서 7개의 주파수에 대한 admittance spectra를, (B) 피크의 온도와 주파수를 이용하여  $\ln(\omega/T_p^2)$  vs.  $1000/T$ 를 나타낸 것이다.

그림 1(A)와 같이 주어진 주파수/온도에서 conductance는 P1과 P3에서 피크값을 나타내었다. P2는 독립된 피크값으로 나타나지 않고 다소 폭넓게 나타났다. 식 (1)를 적용하여 그림 1(B)의 그래프로부터 계산된 P1과 P3 각각의 결함 준위 즉, 벌크 크랩 준위 혹은 이

온화 에너지( $E_{bt}$ )는 0.14 eV와 0.29 eV로 나타났으며, 각각에 대한 포획 단면적은  $3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ 과  $7.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 로 계산되었다. P1 결함 준위는 ZnO 바리스터에서도 보고되는 바와 같은 준위로 장범위 쿨롱인력 전위를 가진 결함 중심으로 보이며 [7,11], P3 준위는 일반적으로 알려진 산소공공( $V_o$ )이 갖는 0.32 eV보다 낮고  $Zn_i^{\cdot}$  (0.20 eV)보다 높은 새로운 결함 중심으로 보이지만, 산소공공의 결함으로 확인된다 [6,11]. 이는 본 실험의 주파수 영역(10~100 kHz)과 온도 범위(150~220 K)에서는  $Zn_i^{\cdot}$ 에 의한 피크가 나타날 수 있는데 그 강도가 약하여 그래프 상으로는 P2로 발견되며 뚜렷한 피크를 형성하지 않고 단순히  $V_o$ 이 갖는 피크에 영향을 주어 P3 준위의 이온화 에너지가 0.29 eV로 계산된 것으로 사료된다. 이에 대한 보다 자세한 분석을 위하여 각종 유전함수를 적용하여 보았다.

#### 3.2 유전함수를 이용한 결함(defect) 분석

그림 2는 주파수와 온도에 따른 각종 유전함수에 대한 특성을 (A) 85 K와 (B) 220 K의 값을 나타내었으며, (C)는  $\tan\delta$  값에 대한 일부 측정온도(85 K, 180~200 K)에서의 주파수 응답 특성을 나타낸 것이다. 그림 2(D)는 아레니우스(Arrhenius)식( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ )을 이용하여 그래프로 도시한 것이다. 또한 표 1에는 그림 2에서 추출한 결함 준위를 요약한 것으로 AS에서 구한 결함 준위를 비교를 목적으로 함께 제시하였다. 그림 2(A)와 (B)는 각각 85 K와 220 K에서의 각 유전함수의 주파수 응답도를 나타낸 것으로 P1은  $\epsilon''$ -logf와  $\tan\delta$ -logf에서만 나타나고, P2는  $\tan\delta$ -logf와  $M''$ -logf에서, P3는 다시  $\epsilon''$ -logf와  $\tan\delta$ -logf에서 명확하게 나타났다. 모든 피크는  $\tan\delta$ -logf에서 보다 명확하게 확인 가능하였다. 따라서 P1, P2, P3 피크는 사용하는 각 유전함수에 따라서 명확히 구별되게 나타날 수도 있지만 그렇지 않을 수도 있음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 각 유전함수에서 나타나는 피크의 위치는  $\tau_{\epsilon''} \geq \tau_{Y''} > \tau_{\tan\delta} > \tau_{Z''} \geq \tau_{M''}$ 의 순서로 특정 결함에 대응해서 나타나게 된다 [11]. 그림 2와 같이 각 유전함수에 의한 P1 결함 준위는 0.14 eV (AS), 0.12 eV ( $\tan\delta$ -logf), 0.11 eV ( $\epsilon''$ -logf)로 각 유전함수에 대하여 다소 차이를 보이며 피크가 나타나는 온도 영역과 포획 단면적으로 판단할 때 장범위 쿨롱인력에 의한 결함으로 할당할 수 있겠다 [11]. P2는 0.16 eV ( $\tan\delta$ -logf)와 0.17 eV ( $M''$ -logf)로  $Zn_i^{\cdot}$ 로 할당할 수 있지만 그 이온화 에너지가 기존의 발표보다



**Fig. 2.** Characteristics of each dielectric functions by frequency and temperature. (A) 110 K, (B) 220 K, (C)  $\tan\delta$ - $\log f$ -T, (D)  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$ .

다소 낮게 나타났다 [6,7,11]. P3는 0.29 eV (AS), 0.33 eV ( $\tan\delta$ - $\log f$ ), 0.33 eV ( $\epsilon''$ - $\log f$ )로 다소 차이를 나타내었는데 일반적으로 ZnO 바리스터에서 발견되는  $V_o$ 로 할당할 수 있다 [6,10,11].

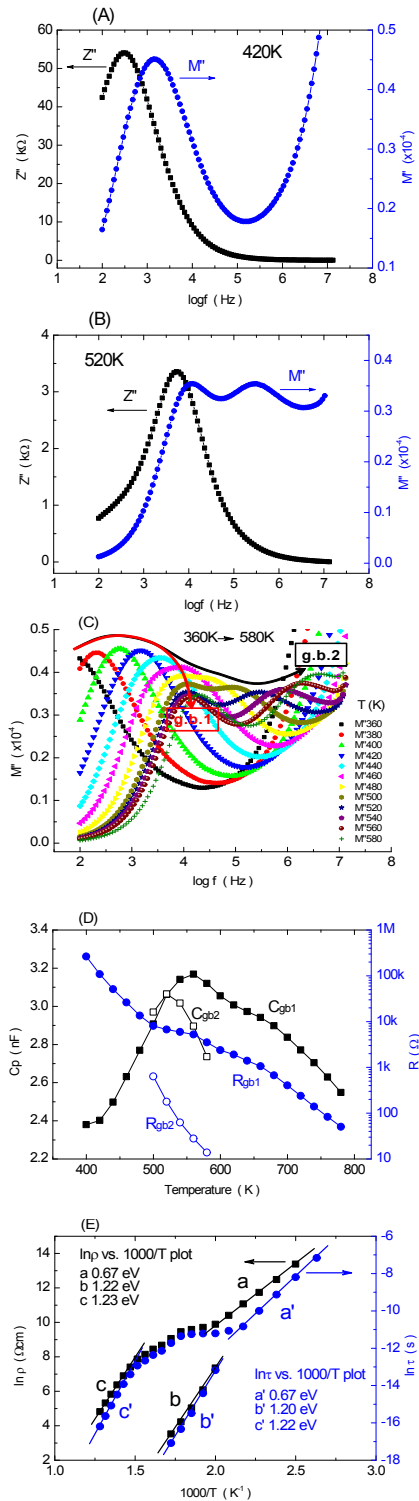
**Table 1.** Summary of defect levels of ZBCr.

Method	P1 (eV)	P2 (eV)	P3 (eV)
AS	0.14	-	0.29
$M''$ - $\log f$	-	0.16	-
$\tan\delta$ - $\log f$	0.12	0.17	0.33
$\epsilon''$ - $\log f$	0.11	-	0.33

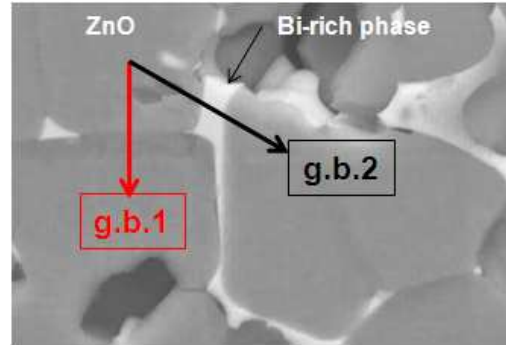
### 3.3 입계 특성 분석

유전함수 중 특별히 상온 이상의 온도에서 적용하는  $Z^*$ 와  $M^*$ 은 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)로 알려져 있으며, 입계의 활성화 에너지와 저항 및 정전용량 성분을 분석할 수 있을 뿐 아니라 입계의 온도 안정성이나 입계 전위 장벽의 균일성까지 분석할 수 있는 것으로 알려져 있다 [9,10]. 그림 3에는 ZBCr 시편에 대하여 (A)  $Z''$ -,  $M''$ - $\log f$  (420 K), (B)  $Z''$ -,  $M''$ - $\log f$  (520 K), (C)  $M''$ - $\log f$  (360~580 K), (D) 입계 저항 ( $R_{gb}$ ) 및 입계 정전용량 ( $C_{gb}$ ), (E)  $\ln\tau$ ,  $\ln\tau$  vs.  $1000/T$  plot을 나타내었다. 또한 그림 3(A)와 (B)에는 측정된 데이터에 기초하여 식 (7)을 이용하여 각 온도에서 등가회로와 그 값을 함께 제시하였다. 그림 3(A)~(C)에서 보듯이 ZBCr계의 입계는 약 460 K 이하에서는 단일 입계로 존재하다가 480 K 이상에서는 이중 입계로 분리되는 것을 알 수 있다. 먼저 단일 입계가 갖는 입계 활성화 에너지( $E_{gb1}$ )는 0.67 eV로 그림 3(E)의 기울기 a와 a'으로 확인할 수 있다. 그리고 분리된 피크에 해당하는 입계 활성화 에너지( $E_{gb1}$ ,  $E_{gb2}$ )는 각각 1.22~1.23 eV, 1.20~1.22 eV로 계산되었으며, 그림 3(E)의 기울기 b와 b'( $E_{gb2}$ ) 및 c와 c'( $E_{gb1}$ )으로 확인할 수 있다. 따라서 Cr이 첨가된 ZB계는 460 K 이하에서는 0.67 eV의 낮은 입계 활성화 에너지를 갖다가 온도가 높아지면 두 개의 입계로 분리(g.b.1과 g.b.2 그림 3(C) 참고)되지만 그 값은 1.2 eV로 거의 동일한 입계 활성화 에너지를 갖는 것을 확인할 수 있다.

또한 400~780 K 구간에서 측정된 IS & MS 결과를 토대로 입계 저항( $R_{gb}$ ) 및 정전용량( $C_{gb}$ )을 그림 3(D)에 계산하여 나타내었다.  $C_{gb1}$ 은 2.4 nF(400 K)에서 온도가 높아짐에 따라 3.2 nF(560 K)까지 계속 증가하다가 이후로는 감소하며, 500 K에서  $C_{gb2}$ 로 명확히 분리되어 520 K에서는 모두 3.1 nF의 동일한 값을 나타내었다(그림 3(B) 참고). 입계 분리 후  $C_{gb2}$ 는  $C_{gb1}$  보다 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 한편 입계 저항( $R_{gb}$ )은 온도 증가에 따라 log scale로 감소하



**Fig. 3.** (A)  $Z''$ ,  $M''$ - $\log f$  (420 K), (B)  $Z''$ ,  $M''$ - $\log f$  (520 K), (C)  $M''$ - $\log f$  (360~580 K), (D) resistance ( $R_{gb}$ ) and capacitance ( $C_{gb}$ ) of grain boundaries, (E)  $\ln p$ ,  $\ln \tau$  vs.  $1000/T$  plot.



**Fig. 4.** Schematic diagram of the microstructure and grain boundary assigned by the results of IS & MS in ZBCr system.

였으며, 520 K에서는 6.7 k $\Omega$ ( $R_{gb1}$ )과 0.2 k $\Omega$ ( $R_{gb2}$ )으로서 33배의 저항값 차이를 나타내면서 점점 더 그 폭이 증가하였다(그림 3(B) 참고).

따라서 입계의 온도에 대한 저항과 정전용량 및 활성화 에너지를 종합적으로 판단할 때 g.b.1 입계는 바리스터 특성이 발견되는 주위 산소에 민감하게 반응하는 ZnO-ZnO 계면의 활성 입계(그림 4 참고)로 할당할 수 있으며, g.b.2 입계는 누설전류와 연관되는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr)-ZnO 계면의 비활성 입계(그림 4 참고)로 할당할 수 있겠다 [3,9,10].

그림 4는 그림 3의 결과들을 토대로 ZBCr계 바리스터의 미세구조에서 g.b.1과 g.b.2 입계를 모식적으로 제시한 것이다.

### 4. 결론

ZB계에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5 mol% 첨가한 ZBCr계에서 나타나는 결함(트랩)준위와 입계 특성에 대하여 각종 유전함수를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBCr계에서 발견되는 결함은 유전함수를 이용할 경우 각 함수의 종류에 따라 선택적으로 결함 준위들이 확인되었으며, 장범위 쿨롱인력에 의한 결함(0.11~0.12 eV)과  $z_{i'}^{\cdot}$ (0.16~0.17 eV) 및  $v_o^{\cdot}$ (0.33 eV)에 해당하는 3종류의 결함이 관찰되었다. Admittance spectra에서 나타난 결함(0.14 eV, 0.29 eV)은 각각 장범위 쿨롱인력에 의한 결함과  $v_o^{\cdot}$ 에 해당됨을 알 수 있었다. 따라서 결함 준위를 분석할 때 사용하는

각 함수에 따라서 동일한 결함이더라도 각 준위의 크기는 조금씩 차이를 나타내는 것을 확인하였다. Cr이 첨가된 ZB계의 입계는 온도가 높아짐에 따라 주위 산소의 흡·탈착 반응에 의한 단일 입계(0.67 eV)에서 입계 활성화 에너지가 동일한 이중 입계( $E_{gb1}=1.2$  eV,  $E_{gb2}=1.2$  eV)로 분리되는 현상을 나타내었다. 다양한 유전함수를 이용하여 ZBCr계의 입내 및 입계 특성에 대하여 보다 구체적으로 분석할 수 있었으며, 다른 반도체 세라믹스를 분석할 때도 아주 유용한 방법이 될 것으로 판단된다.

## REFERENCES

- [1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 639 (1986).
- [2] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1817 (1990).
- [3] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **17**, 299 (1987).
- [4] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics, Vol. 7* (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1983) p. 91.
- [5] E. Olsson and G. L. Dunlop, *J. Appl. Phys.* **66**, 3666 (1989).
- [6] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.* **22**, 49 (2002).
- [7] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 111 (1990).
- [8] R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1491 (1994).
- [9] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.* **1**, 125 (1997).
- [10] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **21**, 738 (2008).
- [11] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **22**, 949 (2009).