

## Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 함량에 따른 ZnO의 결함과 입계 특성

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

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

<sup>2</sup> 경북대학교 신소재공학부

### Defects and Grain Boundary Properties of ZnO with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Contents

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> Future Convergence Ceramic Division, 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 October 21, 2011; Revised November 10, 2011; Accepted November 11, 2011)

**Abstract:** In this study, we investigated the effects of Mn dopant (0.1~3.0 at% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintered at 100 0°C for 1 h in air) on the bulk trap (i.e. defect) and grain boundary properties of ZnO, ZM(0.1~3.0) using admittance spectroscopy (AS), and impedance-modulus spectroscopy (IS & MS). As a result, three kinds of defect were found below the conduction band edge of ZnO as 0.09~0.14 eV (attractive coulombic center), 0.22~25 eV ( $Zn_i^{\bullet}$ ), and 0.32~0.33 eV ( $V_o^{\bullet}$ ). The oxygen vacancy increased with Mn doping. In ZM, an electrically single grain boundary as double Schottky barrier was formed with 0.82~1.0 eV of activation energies by IS & MS. We also find out that the barriers of grain boundary of Mn-doped ZnO ( $\alpha$ -factor=0.13) were more stabilized and homogenized with temperature compared to pure ZnO.

**Keywords:** ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Varistor, Defect, Grain boundary

#### 1. 서 론

ZnO는 비화학 양론적으로  $Zn_{1+x}O$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ , wurtzite)로 표기되며 주 결함이 침입형  $Zn_i^{\bullet}$ 로써 Zn 과잉의 n-type 반도체 세라믹스로 각종 첨가제에 따라 다양한 결함 준위와 입계 물성을 나타낸다 [1]. ZnO의 광학적 에너지 밴드 갭 (band gap)은 3.3 eV이며, 열역학적으로 생성된 고유 결함들은 밴드 갭 내에서 도너 (donor)와 억셉터 (acceptor) 준위를 형성한다 [1]. ZnO의 결함화학과 관련하여 문헌상 보고된 모델들은 (1) Kroger's model [2], (2) Hagemark's model [3], (3) Sukker and Tuller's model [4] 그리고 최근 이들을 일부 수

정한 (4) Han, Mantas and Senos' model [5]이 있다. 이들 모델에서 결함 준위에서 다소 차이를 보이는 것은  $V_o^{\bullet}$ 로써 0.50 eV (Sukker and Tuller's model)와 0.32 eV (Han et al.'s model)이다. 이러한 결함들은 그 종류에 따라 ZnO 바리스터에서 비선형성의 향상이나 열화 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있어 이러한 결함의 제어가 ZnO 바리스터 물성을 제어하는 중요한 인자이다 [6-8].

ZnO를 기본으로 하는 재료가 갖는 흥미로운 물성들 가운데 특별히 ZnO에 Mn을 첨가할 경우 전류-전압 곡선에서 비선형적인 거동을 하는 바리스터 특성이 보고되었다 [9]. 이러한 2 성분계가 갖는 바리스터 특성은 소결 후 냉각 시 Mn의 가수 변화에 의한 입

a. Corresponding author; hyw-kea@kicet.re.kr

계의 이중 Schottky 장벽의 형성에 기인하는 것으로 보고하고 있다 [9]. 또한 최근 Cr을 첨가한 ZnO에서도 비선형 계수가 ~23 정도의 높은 바리스터 특성이 나타나며 이에 대한 결함과 입계 특성에 대하여 보고되고 있다 [10,11]. 따라서 ZnO 바리스터에서 반드시 첨가해야 바리스터 특성을 구현할 수 있는 것으로 알려진 이온반경이 큰 액상소결 첨가제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>이 없어도 ZnO에 비선형성이 큰 바리스터를 제조할 수 있는 길이 열렸다고 할 수 있다. 그러나 아직까지 액상 소결 첨가제가 없는 조성개발과 그 물성 해석에 대해서는 초보단계에 있다. 더욱이 ZnO에 Mn을 첨가한 2 성분계에서 나타나는 결함과 입계 특성을 포함한 전기적 특성에 대한 내용은 거의 없는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 ZnO에 Mn을 0.1~3.0 at% 첨가함에 따라 발현되는 결함과 그 입계 특성에 대하여 admittance spectroscopy와 impedance-modulus spectroscopy (IS & MS)를 이용하여 조사하였다. 뿐만 아니라 입계 전위장벽의 안정성과 균일성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 모상인 ZnO (99.9%, 고순도 화학, 일본)에 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (99.9%, 고순도 화학, 일본)를 0.1~3.0 at% 첨가한 2성분계, ZM (0.1~3.0)을 일반적인 세라믹 공정을 이용하여 혼합·제조하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 100℃에서 24시간 건조하였으며, 건조된 케익은 알루미늄 유발을 사용하여 잘게 부순 후 100 mesh체를 통과시켜 출발원료로 하였다. 성형체는 출발 원료를 11 mm ϕ의 원통형 금형에 충전하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 1,000℃에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5℃/min.로 고정하였다. 전기적 특성 측정용 시편은 소결된 시편을 약 1.0 mm 두께로 만든 후 양면에 ohmic contact용 Ag paste를 직경이 6 mm ϕ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600℃에서 10분 열처리하여 준비하였다. 특성 측정에는 일반적인 2 단자법을 사용하였다.

먼저 Mn의 함량에 따른 ZM계의 결함(defect)을 조사하기 위하여 admittance spectroscopy (zero d.c. bias)를 사용하였다 [8]. 재료의 각 결함 준위의 고유

완화시간 ( $\tau_n=1/\omega$ ,  $\omega=2\pi f$ ,  $f$ =주파수)은 다음과 같이 주어진다.

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

여기서  $E_{bt}$ =도너트랩과 전도대 하단의 에너지 차 [eV],  $\sigma_n$ =포획 단면적 [ $\text{cm}^2$ ],  $g$ =트랩준위의 축퇴도 역수(0.5),  $A^*$ =유효 Richardson 정수( $\sim 30$  [ $\text{A}/(\text{cm}^2\text{K}^2)$ ]),  $T$ =절대온도 [K],  $e$ =전자 전하량,  $k$ =Boltzmann상수 ( $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K])이다. 여기서  $\ln(\omega/T^2)$  vs.  $1,000/T$ 에서 그 기울기 ( $-E_{bt}/k$ )로부터  $E_{bt}$ 를 구하고, 절편  $\ln(2gA^*\sigma_n/e)$ 로부터  $\sigma_n$ 을 구하였다. 이를 위한 측정에는 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 이용하여 78~400 K까지 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 2 K 간격으로 7개의 특정 주파수 (1~5 MHz)를 정하여 각각의 conductance,  $G$ 를 측정하였다 [8].

ZM(0.1~3.0)의 입계 특성을 살펴보기 위하여 300~640 K의 온도 범위에서 20 K 간격으로 impedance and modulus spectroscopy(IS & MS) 분석을 실시하였다. 입계의 활성화 에너지( $E_a$ )와 저항( $R_{gb}$ ) 및 정전용량( $C_{gb}$ )을 산출하는 방법, 구체적인 데이터 수집법 및 계산법은 다음과 같다 [11-13]. ZnO 바리스터를 포함하여 입계는 저항( $R$ )과 정전용량( $C$ )이 서로 병렬로 연결된 RC 성분이 직렬로 1개 이상이 연결된 회로로 제시한다 [13]. 이러한 RC 성분의 회로에서 유전함수(dielectric function;  $Z^*$ ,  $M^*$ ,  $\tan\delta$ ,  $\epsilon^*$ ,  $Y^*$ )가 주파수에 대해 이상적인 Debye 응답 특성을 가진다고 가정하면, 이 등가회로에 대한 임피던스와 모듈러스 값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Z^* &= Y^{*-1} = (1/R + j\omega C)^{-1} = R/(1 + j\omega RC) \quad (2) \\ &= \left( \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \right) - j \left( R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \\ &= Z' - jZ'' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M^* &= \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (1/R + j\omega C)^{-1} \quad (3) \\ &= \frac{j\omega C_0 R}{1 + j\omega RC} = \frac{C_0 \omega^2 R^2 C + j\omega C_0 R}{1 + (\omega RC)^2} \\ &= \left( \frac{C_0}{C} \cdot \frac{(\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \right) + j \left( \frac{C_0}{C} \cdot \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \\ &= M' + jM'' \end{aligned}$$

여기서,  $\omega$ =각주파수( $2\pi f$ ,  $f$ =주파수),  $C_0=\epsilon_0 \cdot A/t$  ( $\epsilon_0$ =진공유전율,  $A$ =단면적,  $t$ =시편두께),  $j=\sqrt{-1}$ 이다. 따라서 RC 등가회로의 유전함수의 주파수 응답은  $\omega RC=\omega\tau=1$ 에서 최댓값을 가지게 되며  $\tau^{-1}=\omega_{\max}=2\pi f_{\max}=(RC)^{-1}$ 이 성립한다. 재료의 미세구조에서 임피던스 피크는 저항( $R$ )이 가장 높은 성분에 의해 지배되지만, 모듈러스 피크는 가장 낮은 정전용량( $C$ )을 가진 성분에 의해 주도된다. 따라서 실험에서는 주파수는 100 Hz ~ 15 MHz 대역에서, 측정온도는 78~760 K 범위에서 각 유전 함수 별로 주파수 응답도 (frequency explicit plot,  $Z''$ -logf or  $M''$ -logf)를 작성하여 각 피크의 최댓값에 대한 피크 온도  $T_p$ 와 피크 주파수  $f_{\max}$ 를 구하고, 임피던스와 모듈러스 데이터에서 각 허수부의 최댓값  $Z''_{\max}$ 와  $M''_{\max}$ 를 그래프 상에서 구하여 식 (4)를 이용하여 입계 저항( $R_{gb}$ )과 정전용량( $C_{gb}$ )을 추출하였다 [11].

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} \quad (4)$$

이렇게 구한  $T_p$ 와  $\tau^{-1}(=\omega_{\max}=2\pi f_{\max})$ ,  $Z''_{\max}$ ,  $M''_{\max}$  값은 아레니우스식( $\tau=\tau_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\rho=\rho_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\tau$ =완화 시간,  $\rho$ =비저항 [ $\Omega\text{cm}$ ],  $E_a=\tau$  혹은  $\rho$ 에 대한 활성화 에너지,  $k$ =볼츠만 상수( $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K]),  $T$ =온도 [K])을 이용하여 각각  $\ln\tau$  vs.  $1,000/T$  및  $\ln\rho$  vs.  $1,000/T$  그래프를 통하여 그 기울기로부터 입계 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하는데 사용하였다 [11-13].

또한 ZM계의 입계 전위 장벽의 균일성과 온도에 대한 안전성을 평가하기 위하여 완화시간의 분포 함수  $F(\tau)$ 를 사용하였으며, 이에 대한 자세한 실험방법과 계산은 다음과 같다 [11,14]. 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 분포 파라미터 (distribution parameter,  $\alpha$ ) 즉, heterogeneity factor ( $\alpha$ -factor)는 측정된  $Z''$ -logf 그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 식 (5)를 이용하여 얻는다.

$$Z^* = R_{\infty} + \frac{\Delta R}{1+(j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (5)$$

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

(단,  $R_{\infty} = R_{(\omega=\infty)}$ ,  $R_0 = R_{(\omega=0)}$ ;  $\Delta R = R_0 - R_{\infty}$ (real))

이  $\alpha$ -factor는 입계의 균질성 즉, 입계 편석이나 2

차상 등의 영향 등을 해석하는 도구로 이용하거나 또는 전기적 특성에 있어서 입계 전위 장벽의 균일성 등을 파악하는데 사용한다 [11,14]. 일반적으로 식 (5)가 적용되면 입계 전위 장벽의 완화시간( $\tau$ )에 대한 분포 함수  $F(\tau)$ 는 다음 식으로 표현된다.

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] - \cos(\alpha\pi)} \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 계산한  $F(\tau)$ 를  $\log\tau$ 에 대해 도식하여 구한 스펙트럼을 계면 특성을 분석하는 도구로 이용하였으며,  $\alpha$ -factor의 계산에는 주어진  $Z''$ 값에 대해 오차를 최소화하는 반복법으로 찾아내는 수치해석을 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

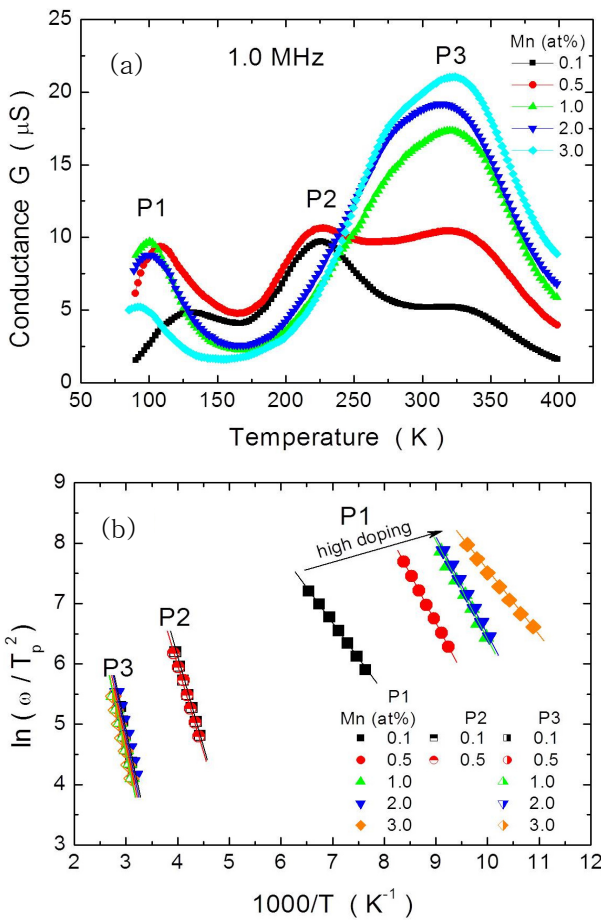
#### 3.1 결함(defect) 분석

그림 1은 1,000°C에서 소결한 ZM (0.1~3.0) 시편에 대하여 (a) 78~400 K의 온도 구간에서 7개의 주파수에 대한 admittance spectra 중 1 MHz의 결과를, (b) 피크의 온도와 주파수를 이용하여  $\ln(\omega/T_p^2)$  vs.  $1,000/T$ 를 나타낸 것이다. 표 1은 그림 1의 결과를 토대로 식 (1)을 이용하여 결함 준위와 그 포획 단면적을 계산하여 요약 정리한 것이다.

그림 1(a)와 같이 주어진 주파수와 온도 범위에서 conductance,  $G$ 는 전체적으로 P1, P2, P3의 3 종류의 피크를 나타내었다. 식 (1)을 적용하여 그림 1(b)의 그래프로부터 계산된 P1, P2, P3 각각의 결함 준위 즉, 벌크 트랩 준위 혹은 이온화 에너지( $E_{bt}$ )는 0.09~0.14 eV, 0.22~0.25 eV, 0.32~0.33 eV로 계산되었다.

또한 각각에 대한 포획 단면적은  $0.04 \sim 3.40 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ ,  $0.56 \sim 1.99 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ,  $3.11 \sim 6.84 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 로 확인되었다.

그림 1(a)와 표 1의 결과와 같이 ZnO에 Mn을 첨가할 경우, P1에 해당하는 결함은 Mn 함량이 2.0 at%까지 증가함에 따라 0.11에서 0.14 eV로 증가하다가 3.0 at%에서 0.09 eV로 낮아졌으며, 해당 포획 단면적도  $0.04 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ 에서  $3.40 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ 로 증가하다가 다시  $0.04 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ 로 감소하였다. 그리고 Mn을 0.5~2.0 at% 첨가한 조성에서  $G$ 값의 피크 높이도 비슷하였지만 0.1과 3.0 at% 첨가한 조성에서는 다시



**Fig. 1.** (a) admittance spectra according to frequency and temperature of ZM (0.1~3.0) samples sintered at 1,000°C for 1 h, (b)  $\ln(\omega/T_p^2)$  vs.  $1,000/T$ .

낮아졌으며, Mn의 첨가량이 증가할수록 피크에 해당하는 주파수 값이 보다 낮은 온도로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 특징을 갖는 P1 결함 준위는 ZnO 바리스터와 1 at% Mn을 첨가한 ZnO 및 Cr을 첨가한 ZnO에서 보고되는 바와 같은 준위로서, 가장 낮은 온도 영역에서 발현하면서 그 에너지가 낮고 포획 단면적이 넓은 범위에 걸쳐 큰 값 ( $\sim 10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2$ )으로 나타나는 것을 감안할 때 장범위 쿨롱인력 전위 (attractive long-range coulombic potential)를 가진 결함 중심 (attractive coulombic center)으로 보인다 [8,9,11].

P2 준위는 주어진 주파수대에서 225 K 전후로 발현하는 결함으로 일반적으로 잘 알려진  $Zn_i^{\cdot\cdot}$  ( $\sim 0.20 \text{ eV}$ )에 해당하지만 그 이온화 에너지는 다소 높게 나타났

**Table 1.** Summary of defect levels of Mn-doped ZnO.

1,000°C Mn(at%)	P1 (eV)	$\times 10^{-11} \text{ (cm}^2)$	P2 (eV)	$\times 10^{-13} \text{ (cm}^2)$	P3 (eV)	$\times 10^{-14} \text{ (cm}^2)$
0.1	0.11	0.04	0.22	0.56	0.32	3.58
0.5	0.14	0.99	0.25	1.99	0.33	6.84
1.0	0.14	2.71			0.32	3.11
2.0	0.14	3.40			0.33	5.90
3.0	0.09	0.04			0.32	3.75

으며, 포획 단면적도 다소 높게 나타났다 [5,6,8,9,11].

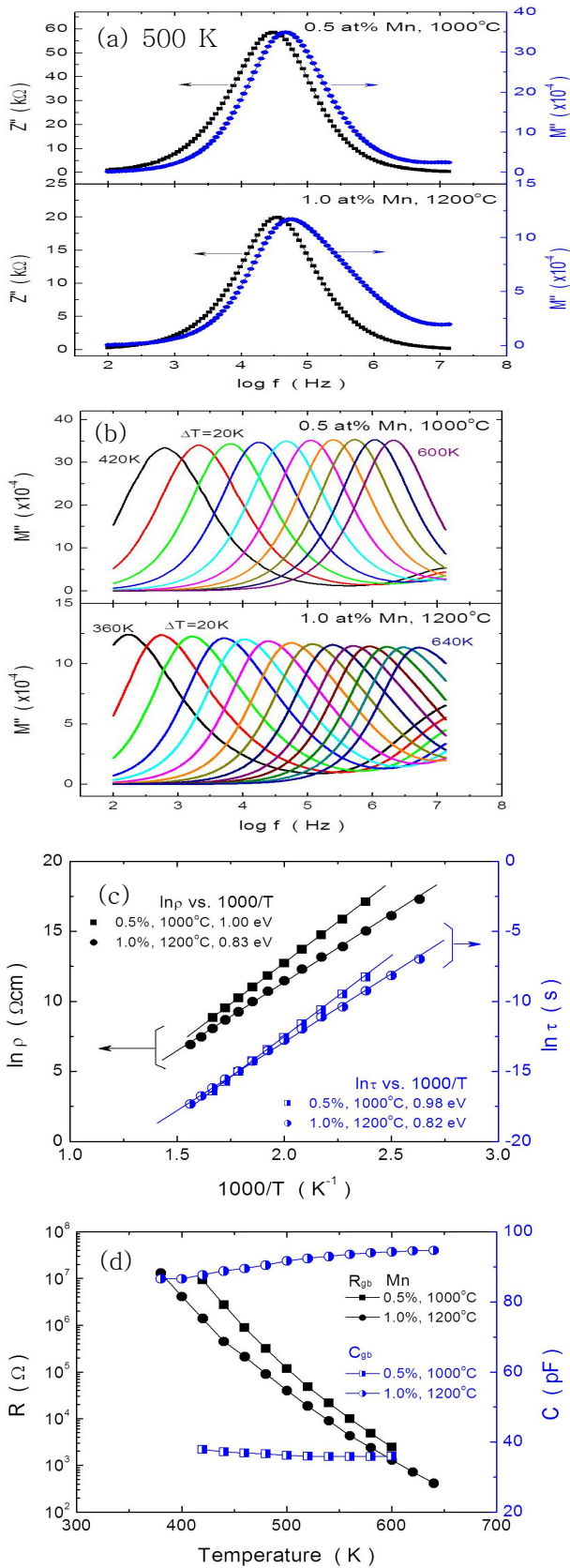
한편 P3 준위는 주어진 주파수대에서 320 K 전후에서 나타나며, Mn의 함량이 1.0 at% 이하에서는 P2와 P3이 비슷한 강도로 동시에 관측되다가 1.0 at% 이상에서는 P2에 비하여 P3의 강도가 크게 증가한 상태로 나타났으며, 전형적인 산소공공 ( $V_o^{\cdot\cdot}$ ,  $\sim 0.32 \text{ eV}$ )으로 볼 수 있다 [5,6,8,9,11]. 그림 1(a)와 같이 특별히 P3에 해당하는 결함의 G 값이 Mn의 첨가량이 증가할수록 계속 증가하는 것을 볼 때, Mn은 ZnO에  $V_o^{\cdot\cdot}$ 를 보다 많이 생성하도록 유도하는 첨가제임을 알 수 있다.

따라서 Mn을 첨가한 ZnO에는 Mn의 함량에 따라 전체적으로 결함은 3종류로 나타나지만 그 중에서  $V_o^{\cdot\cdot}$ 의 농도가 Mn의 함량이 증가할수록 높아지는 것을 확인하였다.

### 3.2 입계 특성 분석 (IS & MS)

그림 2는 1,000°C에서 소결한 ZM(0.5)와 1,200°C에서 소결한 ZM(1.0) 시편에 대한 IS & MS 결과와 함께 이를 토대로 입계 활성화 에너지, 입계 저항( $R_{gb}$ ) 및 정전용량( $C_{gb}$ )을 계산하여 나타낸 것이다. 그림 2(a)는 ZM(0.5)와 ZM(1.0)의 500 K에서의 주파수에 대한  $Z''$ 과  $M''$  값을 나타낸 것으로, ZM(0.5)는  $R_{gb}=0.12 \text{ M}\Omega$ ,  $C_{gb}=36 \text{ pF}$ 를, ZM(1.0)은  $R_{gb}=40 \text{ k}\Omega$ ,  $C_{gb}=92 \text{ pF}$ 으로 계산되었다. 해당 측정온도에서  $Z''$ -logf와  $M''$ -logf 피크가 하나씩 나타나는 것은 모두 전기적으로 하나의 단일 입계를 형성하는 것임을 보여주는 것이다 [11].

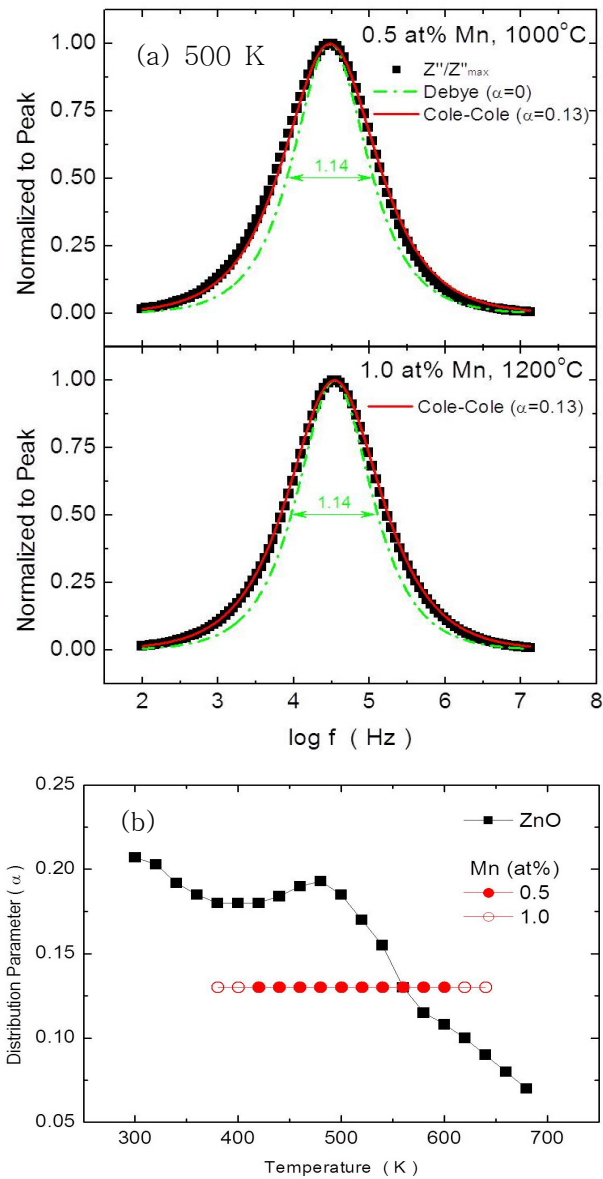
따라서 ZnO에 Mn을 첨가할 경우 Mn의 함량과 관계없이 전기적으로 단일 입계를 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 그림 2(b)의 ZM(0.5)에 대한 측정온도에 따른  $M''$  피크의 높이는 거의 일정( $\sim 36 \text{ pF}$ )하지만, ZM(1.0)의  $M''$  피크는 ZM(0.5)의 것보다 낮으면서 측정온도가 높아짐에 따라 다소 낮아지는 경향(즉,  $C_{gb}$



**Fig. 2.** Impedance and modulus spectroscopy of ZM(0.5) and ZM(1.0) sintered at 1,000°C and 1,200°C, respectively. (a) Z''- and M''-logf (500 K) for ZM(0.5) and ZM(1.0) respectively, (b) M''-logf (420~600 K) for ZM(0.5) and M''-logf (360~640 K) for ZM(1.0), (c) ln ρ and ln τ vs. 1,000/T plot, and (d) resistance (R<sub>gb</sub>) and capacitance (C<sub>gb</sub>) of grain boundaries.

는 높아짐, 그림 2(d) 참고)을 나타내었다 [11]. 전체적으로 ZnO에 Mn을 첨가할 경우 소결온도가 높아짐에 따라 C<sub>gb</sub>는 높아지지만 측정온도에 대하여 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 그림 2(c)는 ZM(0.5)와 ZM(1.0)에 대한 입계 활성화 에너지를 계산한 것으로 각각 0.98~1.0 eV와 0.82~0.83 eV로 나타났다. 이 값은 일반적인 ZnO 바리스터에서 갖은 이중 Schottky 장벽의 높이와 동일한 범주에 있으며, 소결온도가 높아질수록 입계 장벽의 높이는 낮아지는 경향과 일치한다 [5,6,8,9,11]. 그림 2(d)는 IS & MS 결과로부터 입계의 R<sub>gb</sub>와 C<sub>gb</sub>를 계산한 것으로 R<sub>gb</sub>는 Mn의 함량이나 소결온도에 무관하게 유사한 값을 가지면서 온도에 대하여 지수적으로 감소하였으며, C<sub>gb</sub>는 각각 ~36 pF과 ~90 pF으로 온도에 대하여 일정한 값을 가진다고 말할 수 있겠다.

그림 3은 각각 ZM(0.5)와 ZM(1.0)의 입계 전위장벽의 안정성과 균일성을 확인하기 위하여 그림 2에서 확보한 Z''-logf 자료를 이용하여 Debye 모델과 Cole-Cole 모델을 적용하고, 입계의 분포 파라미터 (distribution parameter) 즉, heterogeneity factor(α-factor 0 ≤ α < 1)를 식 (5)를 이용하여 구하여 그래프로 도시한 것이다. 그림 3(b)에서 보듯이 ZM(0.5)와 ZM(1.0)의 α-factor는 측정 온도에 대하여 0.13으로 일정한 값을 유지하였다. 반면 비교를 목적으로 측정된 순수한 ZnO의 α-factor는 그림 3(b)와 같이 온도가 높아짐에 따라 0.21에서 0.07로 계속 감소하였으며, 특히 400~550 K 구간에서는 증가하다 감소하는 이상구간이 나타났다. 이는 순수한 ZnO의 입계가 주위 산소의 흡탈착에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 의미한다 [11,12]. 완화 시간 (relaxation time)에 대한 분포 함수, 식 (6)은 α-factor만의 함수로 주어지기 때문에 굳이 분포함수를 도시하기 보다 α-factor를 측정 온도에 따라 도시하는 것이 더 명료하다. α-factor 값이 작을수록 입계의 전위 장벽 높이의 분포가 보다 균일하고, 이에 따라 계면 준위 (interface state)에 포획된 전자들은 단순히 ~kT의 열적 여기에 의한 방출



**Fig. 3.**  $Z''/Z''_{max}$ - $\log f$  (500 K), Debye model ( $\alpha=0$ ) and cole-cole model ( $\alpha=0.13$ ) for (a) ZM(0.5), ZM(1.0), and (b) distribution parameter ( $\alpha$ ) for ZM(0.5,1.0) and pure ZnO.

기구에 상당하는 활성화 에너지를 갖게 된다 [11,12]. 또한  $\alpha$ -factor 값이 온도에 대하여 크게 변하지 않거나 일정할 때 입계의 전위 장벽은 온도에 대하여 안정하다고 할 수 있다 [11,12,14]. 따라서 ZnO에 Mn을 첨가할 경우 그 함량이나 소결온도와 무관하게 일정한  $\alpha$ -factor( $=0.13$ )를 가지는 것을 볼 때, Mn이

ZnO 입계를 전기적으로 보다 안정한 전위 장벽을 형성하도록 하는 첨가제임을 알 수 있다.

따라서 ZnO에 Mn을 첨가할 경우, 입계는 전형적인 바리스터 특성을 나타내는 이중 Schottky 장벽을 형성하게 하며, 이 전위 장벽은 Mn의 함량이나 소결온도와 무관하게 일정한  $\alpha$ -factor( $=0.13$ )를 가지게 함으로써 그 입계를 온도에 대하여 순수한 ZnO 보다 주위 분위기(산소 등)와 온도에 대한 안정성을 크게 높일 뿐 아니라 보다 균일하게 함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

$Mn_3O_4$ 를 0.1~3.0 at% 첨가한 ZnO(ZM)에서 발현하는 결함과 입계 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZM에서 나타나는 결함으로는 장범위 쿨롱인력에 의한 결함(0.09~0.14 eV)과  $Zn_i^{\bullet}$  (0.22~0.25 eV) 및  $V_o^{\bullet}$  (0.32~0.33 eV)에 해당하는 3종류의 결함이 관찰되었으며, Mn 첨가량이 증가할수록 열화에 나쁜 영향을 주는  $Zn_i^{\bullet}$  보다  $V_o^{\bullet}$ 의 생성량이 많아졌다. ZnO에 Mn을 첨가함에 따라 입계는 바리스터 특성을 나타내는 이중 Schottky 장벽(0.82~1.0 eV)을 형성하였으며, 순수한 ZnO 보다 주위 산소와 온도에 대하여 그 안정성 크게 향상( $\alpha$ -factor= $0.13$ )되고 균일성도 향상되는 것을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

- [1] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Superlattices and Microstructures*, **34**, 3 (2003).
- [2] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1974) p. 743.
- [3] K. I. Hagemark, *J. Solid State Chem.* **16**, 293 (1976).
- [4] M. H. Sukker and H. L. Tuller, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) p. 71.
- [5] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 49 (2002).
- [6] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 (1999).
- [7] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
- [8] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990).

- [9] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1301 (2004).
- [10] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 875 (2010).
- [11] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 949 (2009).
- [12] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **21**, 738 (2008).
- [13] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997).
- [14] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4046 (1991).