

## ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 바리스터의 결함과 전기적 특성

홍연우<sup>1,a</sup>, 이영진<sup>1</sup>, 김세기<sup>1</sup>, 김진호<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 기능성모듈팀

<sup>2</sup> 경북대학교 신소재공학부

### Defects and Electrical Properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Varistor

Youn-Woo Hong<sup>1,a</sup>, Young-Jin Lee<sup>1</sup>, Sei-Ki Kim<sup>1</sup>, and Jin-Ho Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Functional Module Team, 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 September 28, 2012; Revised November 19, 2012; Accepted November 19, 2012)

**Abstract:** In this study, we have investigated the effects of Mn and Co co-doping on defects,  $J$ - $E$  curves and grain boundary characteristics of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZB) varistor. Admittance spectra and dielectric functions show two bulk defects of  $Zn_i^{\bullet}$  (0.17~0.18 eV) and  $V_o^{\bullet}$  (0.30~0.33 eV). From  $J$ - $E$  characteristics the nonlinear coefficient ( $\alpha$ ) and resistivity ( $\rho_{gb}$ ) of pre-breakdown region decreased as 30 to 24 and 5.1 to 0.08 GΩcm with sintering temperature, respectively. The double Schottky barrier of grain boundaries in ZB(MCo) (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) could be electrochemically single type. However, its thermal stability was slightly disturbed by ambient oxygen because the apparent activation energy of grain boundaries was changed from 0.64 eV at lower temperature to 1.06 eV at higher temperature. It was revealed that a co-doping of Mn and Co in ZB reduced the heterogeneity of the barrier in grain boundaries and stabilized the barrier against an ambient temperature ( $\alpha$ -factor= 0.136).

**Keywords:** ZnO varistor, Defect, Grain boundary, Impedance spectroscopy, Dielectric function

#### 1. 서 론

Bi계 ZnO 바리스터는 칩과 디스크 형태로 제조되어 전력계통과 전자기기의 회로 등을 정전기 (electro-static discharge, ESD)나 과전압 혹은 각종 썬지 (surge)로 부터 보호하는 소자로 폭 넓게 사용

되는 대표적인 전자 세라믹 부품이다 [1-4]. ZnO 바리스터는 결함과 입계 특성이 첨가하는 도펀트 (dopant)에 따라 다양하게 변하는 재료로 그 중 Mn과 Co는 계면상태 (interface states)를 형성하는데 관여하여 비선형성을 크게 개선하는 대표적인 첨가제로 알려져 있다 [1,2,5]. 일반적으로 Bi계 ZnO 바리스터의 결함은  $Zn_i^{\bullet}$ 와  $V_o^{\bullet}$ 이다 [1,2,5]. 이러한 결함들은 ZnO 바리스터의 비선형성에 영향을 미친다 [5]. 또한 입계는 크게 두 종류로 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO의 이종접합 계면으로 분류되며, 전자는 비선형 전류-전압 ( $J$ - $E$ ) 특성을 나타내고, 후자는

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

$J$ - $E$  곡선에서 누설 전류 항목과 관계되는 입계로 알려져 있다 [3,4,6-10]. 이러한 입계는 소량 첨가되는 도펀트와 그 조합에 따라 크게 달라지기 때문에 각 도펀트의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다 [1,3,8-12]. ZnO 바리스터에서 Mn은  $\alpha$ -스피넬 ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) 상을 안정화시켜 보다 균일한 미세구조를 형성하게 하고, 0.5 mol% 이상 첨가 시 비선형 계수를 크게 높여준다 [3,13]. 또한 주된 결함으로는  $Zn_i^{\cdot}$ 와  $V_o^{\cdot}$ 를 생성하며, 입계의 전위장벽을 온도에 대하여 안정화시키는 역할을 한다 [5]. Co의 경우, 보다 낮은 첨가량 (0.1 mol%)으로도 높은 비선형 계수 (>20)를 구현할 수 있으며, 1.0 mol% 이상에서는 ~40으로 포화되는 경향을 나타낸다 [3]. 조성에 따라 달라지겠지만 Co의 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO 입자의 비저항을 높여 고전류 영역 (반전 영역, up-turn region)의 비선형성을 낮춘다 [14]. ZnO 바리스터에서 각종 첨가제의 역할에 대하여 조사할 때 다양한 유전 함수들을 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 함께 사용할 경우 결함과 입계 특성을 분석하는 도구로 그 유용성이 보고되었다 [5-12]. 특별히 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Mn과 Co를 함께 첨가한 계에 대한 전기적 특성 중 각종 유전함수를 사용하여 결함과 입계 특성을 종합적으로 분석한 결과는 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 ZB(MCo) (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)계의  $J$ - $E$  특성, AS (admittance spectroscopy)와 각종 유전함수 (dielectric functions:  $Z^*$ ,  $Y^*$ ,  $M^*$ ,  $\epsilon^*$ ,  $\tan\delta$ )를 이용하여 결함과 입계 특성에 미치는 Mn과 Co의 동시 첨가 효과에 대하여 100~700 K 온도 구간에서 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 ZnO에 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 각각 1:1 비율로 그 합이 1/3 mol%되게 첨가하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였으며, 모두 특급 시약 (순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)으로 하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 시편은 출발 원료를 10 mm $\phi$ 의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 900~1,300 $^{\circ}$ C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5 $^{\circ}$ C/min.로 고정하였다. 소결 시편은 ~1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic

contact용)을 직경이 6 mm $\phi$ 가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600 $^{\circ}$ C에서 10분 열처리하여 측정용 시편으로 준비하였다.

먼저 ZB(MCo)계 바리스터의 전류-전압( $I$ - $V$ ) 특성은 high voltage source meter (Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 비선형 계수 ( $a$ )는  $I$ - $V$  측정값에 시편의 전극 단면적과 두께를 대입한 전류밀도-전기장( $J$ - $E$ ) 곡선으로부터  $J=CE^a$ ,  $a=\log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 에 따라 구하였다.

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  $J_1$ 과  $J_2$ 에서의 전장의 세기 (V/cm)이다. 입계 당 항복 전압 ( $V_{gb}$ )은 항복 전압 ( $V_b$ , 1 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전압), 시편의 두께( $t$ ), ZnO 입자의 평균 입경( $\bar{d}$ )으로부터  $V_{gb}=V_b \cdot \bar{d}/t$ 로 구하였다. 누설 전류 밀도 (leakage current density:  $J_L$ )는 0.8  $V_b$ 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의  $J$ - $E$  곡선의 기울기로부터 상온 비저항 ( $\rho_{gb}$  [ $\Omega$ cm])을 구하였다.

또한 결함 (defect)을 조사하기 위하여 AS (zero d.c. bias)를 사용하였다 [5]. 각 결함 준위의 고유 완화 시간 ( $\tau_n$ )은 다음과 같다.

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

여기서  $E_{bt}$ =도너트랩과 전도대 하단의 에너지 차 [eV],  $\sigma_n$ = 포획 단면적 [cm<sup>2</sup>],  $g$ = 트랩준위의 축퇴도 역수(0.5),  $A^*$ = 유효 Richardson 정수 (~30 [A/(cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup>)]),  $T$ = 절대온도 [K],  $e$ =전자 전하량,  $k$ =볼츠만 상수 (8.62 $\times$ 10<sup>-5</sup> [eV/K])이다.

여기서  $\ln(a/T^2)$  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 100~350 K까지 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 2 K 간격으로 7개의 특정 주파수 (10~100 kHz)를 정하여 각각의 conductance,  $G$ 를 측정하였다 [8,11].

ZB(MCo)의 주파수 응답 특성은 각종 유전함수를 이용하여 먼저 상온 이하에서 재료의 입내 특성 (결함)에 관한 정보를 얻었으며, 상온 이상의 온도 범위에서는 입계 특성에 대한 정보를 얻었다 [6-11]. 유전함수와 impedance and modulus spectroscopy ( $IS$  &  $MS$ ) 특성 분석을 위하여 사용한 수식, 정전용량 ( $C$ )과 저항( $R$ )을 산출하는 방법, 구체적인 데이터 수집과 계

산법은 다음과 같다 [6,7]. 일반적으로 유전함수에는 아래 5종류가 있다 [15-17].

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

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

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

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

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

여기서,  $\omega =$  각 주파수 ( $2\pi f$ ,  $f$  주파수),  $C_0 = \varepsilon_0 A/t$  ( $\varepsilon_0 =$  진공유전율,  $A =$  단면적,  $t =$  시편두께),  $j = \sqrt{-1}$ 이다.

유전함수 특성 분석을 위하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정 온도는 100~700 K 범위에서 수행하였다.

입계는 그림 1과 같이  $R_{gb}$ 과  $C_{gb}$ 가 서로 병렬로 연결된  $R_{gb}C_{gb}$  성분이 직렬로 1개 이상이 연결된 회로로 제시한다 [6].

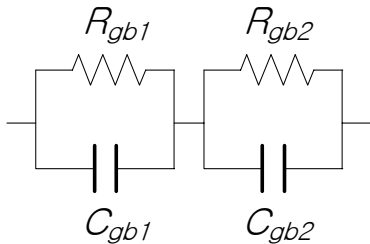


Fig. 1. Equivalent circuit for a ZnO varistor with two kinds of grain boundaries.

여기서 일반적으로 바리스터 특성 (비선형 전류-전압 특성 또는 ZnO-ZnO homojunction)을 갖는 입계를  $R_{gb1}C_{gb1}$ 로 할당하면  $R_{gb2}C_{gb2}$ 는 누설전류 항목(단순 RC 성분 또는 ZnO-Bi rich phase-ZnO heterojunction)으로 제시하고 있다 [4]. 다만 ZnO 바리스터의 조성과 공정에 따라서 이 두 성분 또는 그 이상에 대한 해석은 다양하게 제시할 수 있다 [4,6].

RC 등가회로의 주파수 응답은  $\omega RC = \omega \tau = 1$ 에서 최댓값을 가지며 각 허수부의 최댓값  $Z''_{max}$ 와  $M''_{max}$ 를 그래프 상에서 구하여 식 (7)을 이용하여 입계 저항( $R_{gb}$ )과 정전용량 ( $C_{gb}$ )을 추출하였다.

$$Z''_{max} = \frac{R_{gb}}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C_{gb}} \quad (7)$$

이렇게 구한  $T_p$ 와  $\tau^1 = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ,  $Z''_{max}$ ,  $M''_{max}$ 는 아레니우스 (Arrhenius)식 ( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\tau =$  완화시간,  $\rho =$  비저항 [ $\Omega\text{cm}$ ],  $E_a =$   $\tau$  혹은  $\rho$ 에 대한 활성화 에너지,  $k =$  볼츠만 상수,  $T =$  온도 [K])을 이용하여 각각  $\ln \tau$  vs.  $1,000/T$  및  $\ln \rho$  vs.  $1,000/T$  그래프를 이용하여 그 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결합 준위 (혹은 이온화 에너지,  $E_{bt}$ )와 상온 이상에서는 계면 (입계) 활성화 에너지 ( $E_a$ )를 구하는데 사용하였다. 또한 ZB(MCo)의 입계 전위 장벽의 균일성과 온도에 대한 안전성을 평가하기 위하여 완화시간의 분포 함수  $F(\tau)$ 를 사용하였다 [16]. 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 분포 파라미터 (distribution parameter) 즉, heterogeneity factor ( $\alpha$ -factor)는 측정된  $Z'' - \log f$  그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 식 (8)로 계산하여 얻었다 [18].

$$Z^* = R_\infty + \frac{\Delta R}{1 + (j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (8)$$

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

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 I-V 특성

그림 2는 ZB(MCo)계의 소결 온도 별 (900~1,300°C)  $J-E$  특성을, 표 1은 각 소결 온도 별  $J-E$  곡선으로부터 계산한 비선형 계수 ( $a$ ), 입계 당 항복전압 ( $V_{gb}$ ), 누설전류( $J_L$ ), pre-breakdown 영역에서의 비저항 ( $\rho_{gb}$ )을 각각 나타낸 것이다.

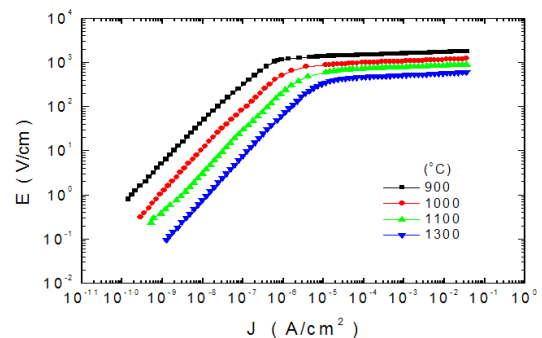


Fig. 2.  $J-E$  characteristics of ZB(MCo) sintered at various temperature.

**Table 1.** Summary of  $J$ - $E$  characteristics of ZB(MCo).

Sintering Temp.(°C)	$\alpha$	$V_{gb}$ (V)	$J_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho_{gb}$ ( $\times 10^9 \Omega\text{cm}$ )
900	30	3.0	2.5	5.1
1,000	28	3.1	9.3	1.1
1,100	28	2.9	15.9	0.3
1,300	24	3.4	23.8	0.08

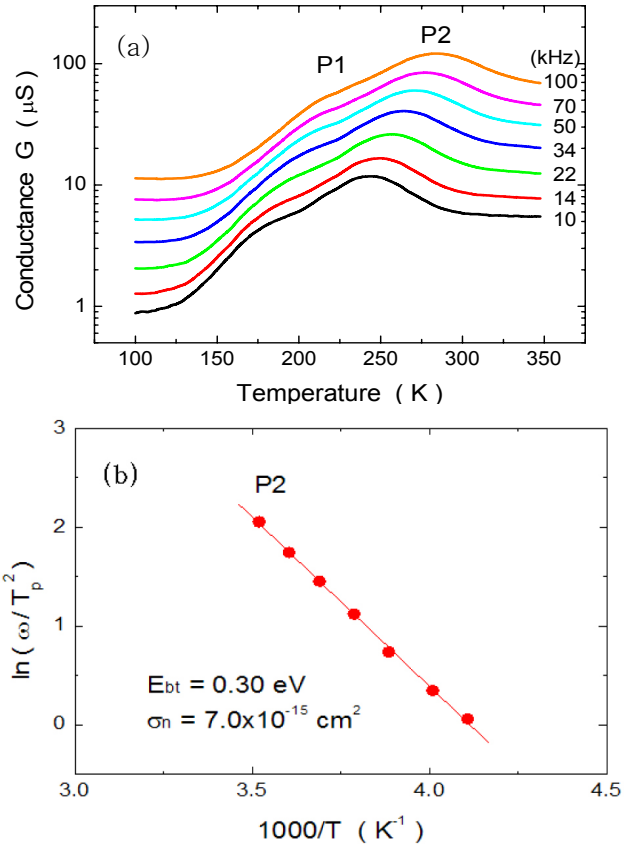
ZnO 바리스터에서 일반적으로  $J$ - $E$  특성 곡선에서 전류밀도가 대략  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하의 영역은 항복전 영역 (pre-breakdown region)으로서 오믹 (ohmic) 특성을 가지며 바리스터의 입계 저항 성분에 해당한다 [1-5]. 그 이상의 전류밀도 영역 ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 1 \text{A}/\text{cm}^2$ )은 작은 전압 변화에도 급격한 전류가 흐르기 때문 (입계 항복에 따른 저항의 급격한 감소로 큰 전류 흐름 발생)에 항복영역 (breakdown region)이라 부르며, 전류는 전압의  $\alpha$ (비선형 계수) 승수에 비례하여 흐르고 ( $I \propto V^\alpha$ ) 이때 전도기구는 홀-유도형 항복 모델 (hole-induced breakdown model)이 가장 큰 지지를 받고 있다 [1-5]. 항복영역에서 비선형성의 정도는  $J$ - $E$  곡선의 평평도 (기울기)로 결정되며 비선형성이 높을수록 평평도는 좋아지며 좋은 바리스터라 할 수 있다 [1,2]. 비선형성을 높이기 위한 방법들은 계속 연구되고 있다. 고전류밀도 영역 ( $> 1 \text{A}/\text{cm}^2$ )은  $J$ - $E$  곡선에서 다시 오믹 거동을 나타내며 반전영역 (up-turn region)이라 부른다. 이 영역은 ZnO 결정립의 저항 (대략  $0.1 \sim 10 \Omega\text{cm}$ )에 의해 결정되며 보다 낮은 ZnO 저항이 보다 우수한 바리스터 특성을 갖는 것으로 알려져 있다 [1,2].

그림 2와 표 1에서 보듯이 소결 온도가 높아짐에 따라 비선형 계수는 30에서 24로 감소하는데 이는 소결온도가 높아질수록, 소결시간이 길어질수록 낮아지는 경향과 일치한다 [1-3]. 그러나 ZB계에 Mn 혹은 Co를 단독으로 첨가한 계의 비선형 계수 ( $\sim 40$ ) 보다 는 낮아지는 경향을 보였다 [3]. 또한 입계 당 항복전압 ( $V_{gb}$ )은 2.9~3.4 V로 소결 온도에 대한 경향성은 없어 보이며, 일반적으로 알려진 2~4 V 범위 내에 있었다 [1-4]. 누설전류 ( $J_L$ )는 소결 온도가 높아짐에 따라 2.5에서  $23.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 계속 높아졌으며,  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하의 pre-breakdown 영역의 비저항 ( $\rho_{gb}$ )은 소결 온도가 높아질수록 5.1에서  $0.08 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 거의 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 ZB(MCo)계의  $J$ - $E$  특성은 소결 온도에 대하여 전체

적으로 일반적인 Bi계 ZnO 바리스터가 갖는 전기적 특성을 나타내었지만  $J_L$ 과  $\rho_{gb}$ 의 감소가 뚜렷하게 관찰되었다.

**3.2 Admittance Spectroscopy (AS)**

그림 3(a)는 1,300°C에서 소결한 시편을 100~350 K 구간에서 7개의 주파수에 대한 admittance spectra를 나타낸 것이며, 그림 3(b)는 P2 피크에 대한 그 온도와 주파수를 이용하여  $\ln(\omega/T_p^\alpha)$  vs.  $1,000/T$ 를 나타낸 것이다.



**Fig. 3.** (a) Admittance spectra at 10~100 kHz for ZB(MCo) sintered at 1,300°C, (b)  $\ln(\omega/T_p^2)$  vs.  $1,000/T$ .

그림 3(a)와 같이 주어진 주파수와 온도 구간에서  $G$ 는 P2에서 뚜렷한 피크를 나타내지만, P1은 독립된 피크로 나타나지 않았다. 그림 3(b)의 그래프로부터 계산된 P2의 결합 준위 ( $E_{bt}$ )는 0.30 eV, 포획 단면적 ( $\sigma_n$ )은  $7.0 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ 로, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBCr)와

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(ZBM)를 각각 첨가한 계의 산소공공 ( $V_o^*$ )과 동일한 결합으로 나타났다 [8,11]. ZB(MCo)계도 ZBM계와 같이 소결 온도가 달라지더라도 동일한 결합 준위들이 나타날 것으로 예상할 수 있다 [11]. P1은 본 실험의 측정 주파수 영역 (10~100 kHz)과 온도 범위 (150~220 K)에서  $Zn_i^{\cdot}$ 에 의한 피크로 볼 수 있지만 뚜렷한 피크를 형성하지 않아 보다 자세한 분석을 위하여 각종 유전함수를 적용하여 보았다.

### 3.3 유전함수를 이용한 결함(defect) 분석

그림 4는 1,300°C에서 소결한 ZB(MCo) 시편의 각종 유전함수에 대한 온도와 주파수 특성 중 220 K에서의 값을 (a)에 나타내었으며, (b)는  $M''$ -logf 값에 대한 일부 측정 온도 (200~240 K)에서의 주파수 응답 특성을, (c)는 각 유전함수에서 확인되는 P1과 P2에 해당하는 완화 시간 ( $\tau$ )에 대하여 아레니우스 식을 이용하여 그래프로 도시한 것이다. 또한 표 2는 그림 4에서 추출한 결합 준위를 요약한 것으로 AS에서 구한 결합 준위도 비교를 목적으로 함께 제시하였다.

그림 4(a)는 220 K에서의 각 유전함수의 주파수 응답도를 나타낸 것으로 P1은 AS에서는 독립된 뚜렷한 피크로 보이지 않았지만,  $M''$ -logf와  $\tan\delta$ -logf에서 뚜렷이 구분되었으며 (여기에 제시하지 않았지만 140 K에서  $\epsilon''$ -logf에서도 피크로 확인됨), P2는  $\epsilon''$ -logf,  $\tan\delta$ -logf,  $M''$ -logf에서 명확하게 나타났다. 모든 피크는  $M''$ -logf에서 보다 명확하게 확인 가능하지만, 측정 온도 영역에서 사용하는 각 유전함수에 따라서 명확히 구별되게 나타날 수도 있지만 그렇지 않을 수도 있음을 알 수 있다. 또한 각 유전함수에서 나타나는 피크의 위치는  $\tau_{\epsilon''} \geq \tau_{M''} > \tau_{\tan\delta} > \tau_{Z''} \geq \tau_{M''}$  (즉, 주파수에 대해서는  $f_{\epsilon''} \leq f_{M''} < f_{\tan\delta} < f_{Z''} \leq f_{M''}$  순서를 따름)의 순서로 특정 결합에 대응해서 나타나게 되며, 그림 4(a)에서 보듯이 P2에 대하여 정확히 적용됨을 볼 수 있다 [8,11,17].

그림 4와 같이 각 유전함수에 의한 P1 결합 준위는 0.18 eV ( $M''$ -logf)와 0.17 eV ( $\tan\delta$ -logf)로 AS에서는 계산되지 않았지만,  $Zn_i^{\cdot}$  결합으로 볼 수 있다 [2,5,8-11]. 또한 P2는 0.30 eV (AS), 0.33 eV ( $M''$ -logf), 0.33 eV ( $\tan\delta$ -logf), 0.33 eV ( $\epsilon''$ -logf)로 각 측정함수에 대해 거의 같은 값으로 계산되었는데, 이는 일반적으로 ZnO 바리스터에서 발견되는  $V_o^*$ 로 볼 수 있다 [1,2,5,8-11].

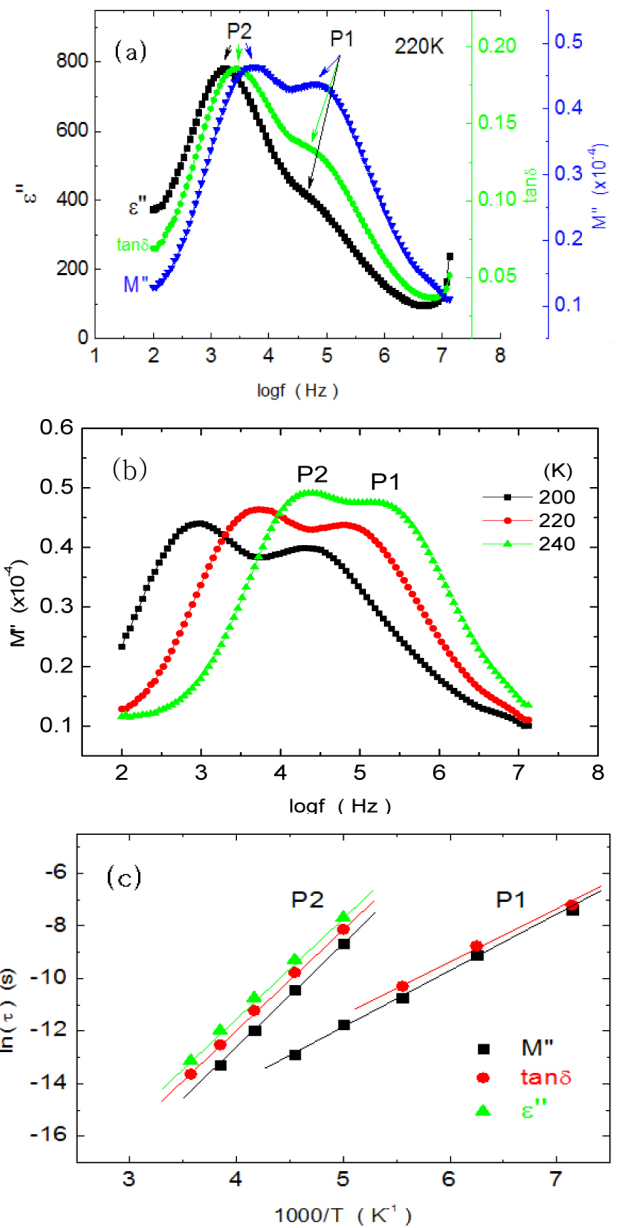


Fig. 4. Characteristics of each dielectric functions by frequency and temperature for ZB(MCo) sintered at 1,300°C. (a) 220 K, (b)  $M''$ -logf-T (200~240 K), (c)  $\ln\tau$  vs.  $1,000/T$ .

Table 2. Summary of defect levels of ZB(MCo).

Method	P1 (eV)	P2 (eV)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )
AS	-	0.30	$7.0 \times 10^{-15}$
$M''$ -logf	0.18	0.33	-
$\tan\delta$ -logf	0.17	0.33	-
$\epsilon''$ -logf	-	0.33	-

따라서 결함 준위를 분석할 때 사용하는 각 함수에 따라서 동일한 결함이라도 각 준위의 크기는 조금씩 차이가 나는 것을 확인할 수 있으며, 다양한 유전 함수를 함께 사용하여 분석하는 것이 보다 정확하게 분석하는 방법임을 알 수 있다. 또한  $J-E$  곡선 모양은 ZnO 바리스터의 조성과 공정에 따라서 결함의 종류와 그 양에 의해 바뀔 수 있으며, 특별히 조성과 관련하여 첨가제의 종류와 그 조합 및 함량에 의해 다양하게 변할 수 있으므로 체계적인 연구가 필요함을 알 수 있다 [5].

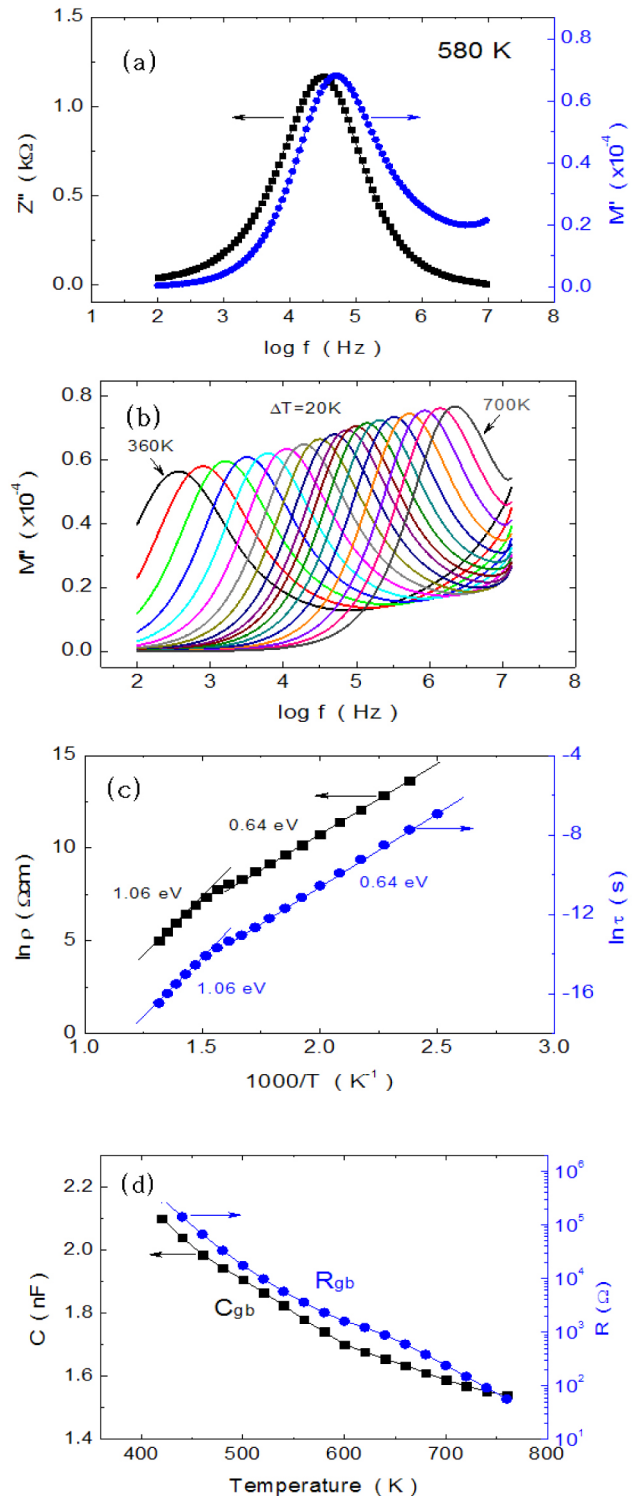
**3.4 입계 특성 분석 (IS & MS)**

ZB(MCo)계의 입계 특성을 분석하기 위하여 상온 이상의 온도에서 사용한  $IS$  &  $MS$ 는 입계의 활성화 에너지와 저항 및 정전용량 성분을 분석할 수 있을 뿐 아니라 입계의 온도 안정성이나 입계 전위 장벽의 균일성까지 분석할 수 있는 강력한 도구로 알려져 있다 [6-11,18].

그림 5는 1,300°C에서 소결한 ZB(MCo) 시편에 대하여 (a)  $Z''$ ,  $M''$ - $\log f$  (580 K), (b)  $M''$ - $\log f$  (360~700 K), (c)  $\ln \rho$  vs.  $1,000/T$  plot, (d) 입계 저항 ( $R_{gb}$ )과 정전용량 ( $C_{gb}$ )를 각각 나타낸 것이다.

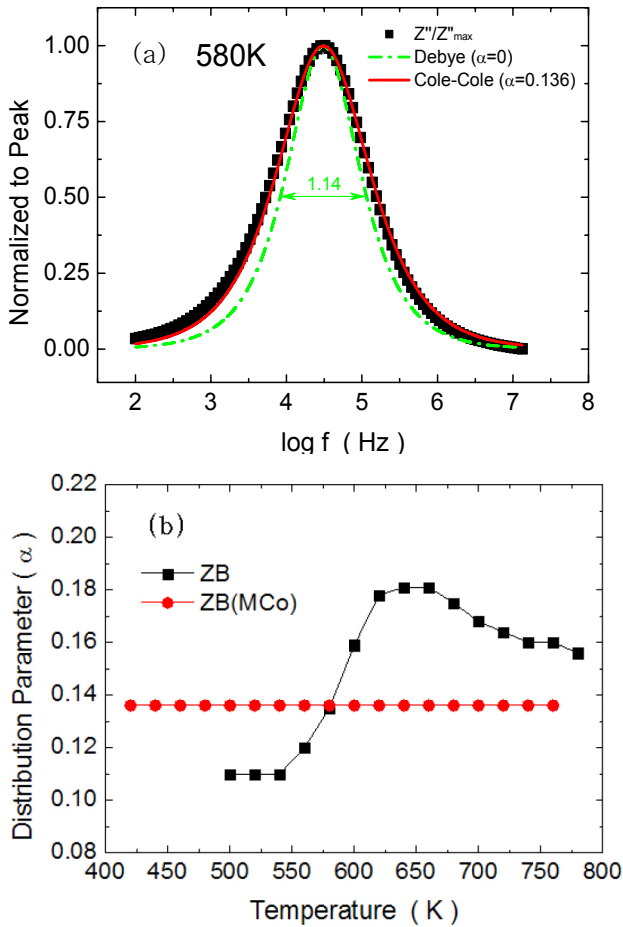
그림 5(a)와 같이 입계는 전기적으로 단일 입계로 확인되며, 580 K에서의  $C_{gb}$ 와  $R_{gb}$ 는 각각 1.4 nF과 3.1 kΩ으로 계산되었다 (그림 5(d) 참고). 그리고  $C_{gb}$ 는 측정 온도가 높아짐에 따라 ~2.1에서 1.5 nF으로 소폭 낮아지는 경향을 보였으며,  $R_{gb}$ 는 0.3 GΩ에서 57 Ω으로 지수적으로 감소하였다 (그림 5(b),(d)). 특별히  $C_{gb}$ 와 관련하여 각 조성에 따른 차이를 살펴보면, ZBCr계는 ~2.4~3.2 nF (400~780 K) 범위에서 증감을 나타내며, ZBM계는 ~1.3~1.8 nF (420~780 K), ZBS (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계는 Sb/Bi 비에 따라 0.2~0.8 nF (440~780 K) 범위에서 변하며, ZBSCr(ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계는 1.1에서 1.5 nF (400~580 K)으로 증가하는 입계와 1.2에서 1.1 nF (460~780 K)으로 소폭 감소하는 2 종류의 입계를, ZBSN (ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO)계는 0.5~1.1 nF 범위에서 증감을, ZBSM (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)계는 0.9~1.2 nF (400~560 K) 범위에서 감소하는 경향을 나타내고 있다 [7-12].

따라서 다양한 도펀트를 첨가한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계는 대략 0.2~3 nF 범위의 입계 정전용량을 보이며 여기에 소량 첨가되는 도펀트에 따라 그 값은 측정 온도가



**Fig. 5.** IS & MS for ZB(MCo) sintered at 1,300°C. (a)  $Z''$ ,  $M''$ - $\log f$  (580 K), (b)  $M''$ - $\log f$  (420~760 K), (c)  $\ln \rho$ ,  $\ln \tau$  vs.  $1,000/T$  plot, (d) resistance ( $R_{gb}$ ) and capacitance ( $C_{gb}$ ) of grain boundaries.





**Fig. 6.** (a) Experimental and simulated data of normalized  $Z''/Z''_{max}-\log f$  (Debye model  $\alpha=0$ , Cole-Cole model  $\alpha=0.136$ ) at 580 K, (b) distribution parameter (or  $\alpha$ -factor) for ZB and ZB(MCo) sintered at 1,300°C.

높아짐에 따라 주위의 산소에 대한 반응을 포함하여 다양한 입계 거동 (감소 혹은 증감)으로 나타나는 것을 알 수 있다 [7-12].

입계 활성화 에너지는 그림 5(c)와 같이 사용한 특정 함수( $Z^*$  또는  $M^*$ )에서 동일하게 낮은 온도 (540 K 이하)에서는 0.64 eV, 보다 높은 온도 (600 K 이상)에서는 1.06 eV로 소위 ZnO 바리스터에서 주위 산소의 흡탈착에 의해 발현하는 이상 구간을 전후로 입계 활성화 에너지가 변하는 현상과 유사하게 나타났다 [6,7]. 이와 같은 현상은 Cr을 첨가한 ZBCr계가 갖는 0.67 eV와 1.2 eV, Mn을 첨가한 ZBM계가 갖는 0.79 eV와 1.08 eV, ZBS계에서 Sb/Bi비에 따라 다양

한 활성화 에너지 (Sb/Bi= 2.0, 0.84~0.87 eV; Sb/bi= 1.0, 1.19 eV; Sb/Bi=0.5, 1.02 eV & 1.5 eV), Ni를 첨가한 ZBSN (Sb/Bi=0.5)계의 보다 낮은 온도에서 1.3 eV와 고온에서 0.95 eV 및 1.3 eV로 두 입계로 분리되는 현상, Mn을 첨가한 ZBSM (Sb/Bi=0.5)계의 0.4 eV 및 0.75~0.87 eV와 차이를 갖는 것이다 [7,10-12]. 따라서 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 각종 도펀트를 소량 첨가할 경우, 그 입계의 활성화 에너지와 그 변화 양상은 다양하게 변한다는 사실을 확인할 수 있다.

한편 그림 6(a)는 1,300°C에서 소결한 ZB(MCo) 시편의 580 K에서의 입계 완화 시간 ( $\tau$ )에 대한 분포함수를 이용하여  $Z''-\log f$  그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 입계 분포 파라미터 즉, heterogeneity factor ( $\alpha$ -factor  $0 \leq \alpha < 1$ )를 구하여 그래프로 도시한 것이다. 비교를 목적으로 재료의 입계가 이상적인 거동을 할 경우를 나타내는 Debye 모델 ( $\alpha=0$ , FWHM=1.14)도 함께 제시하였다.  $\alpha$ -factor는 580 K에서 0.136으로 계산되었다.

그림 6(b)는 측정온도에 따라  $\alpha$ -factor를 도시한 것으로 비교를 목적으로 ZB계의 값도 함께 제시하였다.  $\alpha$ -factor가 낮을수록 입계 전위장벽은 균일하다고 말할 수 있으며, 측정 온도에 대하여 그 값이 일정할 때 안정하다고 판단할 수 있다 [7,18]. ZB(MCo)계의  $\alpha$ -factor는 온도에 대하여 0.136으로 일정하여 0.11~0.18 범위에서 증감하는 ZB계와 차이를 나타냈다. ZB(MCo)계의 온도에 대한  $\alpha$ -factor는 ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 0.14와 ZnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 0.13과 유사하며, Mn 또는 Co를 단독으로 첨가한 ZB계인 ZBM(0.126)과 ZBCo(0.09~0.116) 보다 다소 높지만, ZBS의 0.07~0.28(Sb/Bi비에 따라 다양하게 변함) 보다 낮은 값을 가졌다 [7,11,19-21]. ZB(MCo) 입계의 이러한 현상은 그 균일성이 ZB계에 Mn이나 Co를 단독으로 첨가하는 것 보다 떨어지는 것을 의미하며, 입계의 온도 안정성은 Co를 단독으로 첨가하는 것보다 다소 향상됨을 의미한다. 따라서 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, 입계는 ZB 보다 온도에 대하여 보다 균일해지고 안정화되지만, Mn 또는 Co를 단독으로 첨가한 경우보다 그 균일성이 떨어짐을 알 수 있었으며, 이때 입계의 온도 안정성은 Co 보다는 Mn에 의해 향상됨을 확인하였다.

#### 4. 결론

ZB계에 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 1:1 비율로 합하여 1/3

mol% 첨가한 ZB(MCo)계의 전기적 특성과 결합 및 입계 특성에 대하여 각종 유전함수를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZB계에 Mn과 Co를 동시 첨가할 경우,  $J$ - $E$  특성에서 비선형 계수는 24~30으로 크게 높아졌으며, 소결온도가 높아질수록 비선형성과 pre-breakdown 영역의 비저항은 낮아지고 누설전류는 증가하지만, 단위 입계 당 항복전압은 2.9~3.4 V 범위를 유지하였다. AS와 유전함수를 함께 사용하여 계산한 결합들은 각 함수의 종류에 따라 선택적으로 확인되었으며,  $Zn_i^{\cdot}$  (0.17~0.18 eV)과  $V_o^{\cdot}$  (0.30~0.33 eV)가 주결함으로 계산되었다. 따라서 결합을 관찰할 때 다양한 유전함수들을 함께 사용하는 것이 보다 유리하고 정확하다는 것을 알 수 있다. 입계는 전기적으로 단일 입계로 확인되지만, 측정 온도 구간에 따라 (540 K 이하= 0.64 eV, 600 K 이상= 1.06 eV) 입계 활성화 에너지의 변화가 관찰되었다. 입계 정전용량  $C_{gb}$ 는 1.5~2.1 nF으로 측정 온도가 높아짐에 따라 낮아졌으며,  $R_{gb}$ 는 지수적으로 감소하였다. 또한  $\alpha$ -factor는 0.136으로 측정 온도에 따라 일정한 값을 가졌다. 따라서 ZB계에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, 입계는 보다 균일하게 되고 온도 안정성이 확보되는 것을 알 수 있었다.

## REFERENCES

- [1] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 (1999).
- [2] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
- [3] K. Eda, *IEEE Elec. Insulation Mag.*, **5**, 28 (1989).
- [4] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299 (1987).
- [5] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990).
- [6] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997).
- [7] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **21**, 738 (2008).
- [8] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 368 (2010).
- [9] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 942 (2010).
- [10] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 941 (2009).
- [11] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 936 (2010).
- [12] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1307 (2004).
- [13] Y. W. Hong and J. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 651 (2000).
- [14] H. R. Philipp, *Materials Science Research, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* (eds. R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, and R. E. Newnham) (Plenum Press, New York/London, 1987) p. 481.
- [15] I. M. Hodge, M. D. Ingram, and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125 (1976).
- [16] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, New York, 1987) p. 1.
- [17] R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 1491 (1994).
- [18] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4046 (1991).
- [19] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 949 (2009).
- [20] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **24**, 882 (2011).
- [21] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **24**, 962 (2011).