

NiO와 Co₃O₄를 첨가한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 세라믹스의 결합과 전기적 특성

홍연우^{1,a}, 이영진¹, 김세기¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 기능성모듈팀

² 경북대학교 신소재공학부

Defects and Electrical Properties of NiO and Co₃O₄-doped ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ Ceramics

Youn-Woo Hong^{1,a}, Young-Jin Lee¹, Sei-Ki Kim¹, and Jin-Ho Kim²

¹ Functional Module Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Seoul 153-801, Korea

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

(Received December 12, 2012; Revised December 14, 2012; Accepted December 17, 2012)

Abstract: In this study we aim to examine the effects of Co₃O₄ and NiO doping on the defects and electrical properties in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (Sb/Bi=0.5) varistors. It seemed to form Zn_i^{\bullet} (0.20 eV) and V_o^{\bullet} (0.33 eV) as dominant defects in Co and Ni co-doped ZBS system, however only V_o^{\bullet} appeared in Co- or Ni-doped ZBS. Even though the same defects it was different in capacitance (1.5~4.5 nF) and resistance (0.3~9.5 kΩ). The varistor characteristics were improved with Co and Co+Ni doping (non-linear coefficient, $\alpha=36$ and 29, relatively) in ZBS. The various parameters ($N_d=1.43\sim 2.33\times 10^{17}$ cm⁻³, $N_t=1.40\sim 2.28\times 10^{12}$ cm⁻², $\Phi_b=1.76\sim 2.37$ V, $W=98\sim 118$ nm) calculated from the $C-V$ characteristics in our systems did not depend greatly on the type of dopant, which were in the range of a typical ZnO varistors. It should be derived a improved $C-V$ equation carefully for more reliable parameters because the variation of the varistor capacitance as a function of the applied dc voltage is depend on the defect, frequency, and temperature.

Keywords: ZnO varistor, Co₃O₄, NiO, Defect, Electrical property

1. 서론

ZnO 바리스터는 인가하는 전압의 변화에 따라 저

항이 변하는 전자 세라믹 부품으로서 회로에서 피보호 소자와 병렬로 연결하여 과전압이나 각종 썬지 (surge)로부터 보호하는 역할을 반복적으로 수행한다 [1-4]. ZnO 바리스터의 조성 중 액상 소결 첨가제인 Bi₂O₃를 사용한 계는 ZnO의 입성장을 제어할 수 있는 Sb₂O₃를 대부분 포함하고 있으며, Sb/Bi비에 따라 계의 상 변화, 치밀화, 미세 구조 및 전기적 특성이 다양하게 변하는 것으로 알려져 있다 [1,2,5-10]. ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃(ZBS) 계에서 나타나는 파이로클로어 (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)는 가열

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

중 700°C 부근에서 생성되며 $2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ (Py) + $17ZnO \rightleftharpoons 3Zn_7Sb_2O_{12}$ (β sp) + $3Bi_2O_3$ (liq.)의 반응으로 대략 950~1,050°C에서 β -스피넬과 Bi-rich 액상으로 분해되고, 이때 이 액상으로 말미암아 계의 치밀화가 촉진될 뿐 아니라 냉각 시 역반응에 의해 재합성된다 [5-7]. 특히 ZBS계에 바리스터 특성을 개선할 목적으로 첨가하는 다양한 소량의 첨가물들 (Mn, Co, Cr, Ni 등)은 2차상인 파이로클로어의 구성 원소로 작용하여 그 생성과 분해 반응 온도를 변화시키고, 또한 α - 또는 β -스피넬 ($Zn_7Sb_2O_{12}$)의 구성 원소로도 작용하여 이 상의 생성 (대략 800°C에서 생성됨)과 열적 안정화를 유도하여 미세 구조와 바리스터 특성을 제어하는 것으로 알려져 있다 [5,7-10]. ZnO 바리스터에서 Co의 첨가 (0.1 mol% 이상)는 입계에서 계면 상태 준위를 형성하여 바리스터의 비선형 계수 (a)를 20 이상으로 크게 높이지만 1 mol% 이상 첨가할 경우 ZnO의 비저항을 높여 고전류 영역의 비선형성을 떨어뜨린다 [2,9,11]. ZBS에서 Co_3O_4 의 첨가는 Sb/Bi비에 따라 소결 거동과 전기적 특성이 다양하게 나타나며, ZBS에 NiO의 첨가 또한 Sb/Bi비에 따라 상변화와 치밀화 거동이 달리 나타나지만 비선형성을 크게 높이지는 못하는 것으로 보고되고 있다 [9,10]. Mahan 등은 입계 홀 (hole) 축적 모델을 이용하여 ZnO 바리스터의 전류-전압 (I - V) 특성에 영향을 주는 전위 장벽 높이와 도너 농도 및 측정온도와 입계 당 항복 전압의 기여를 도입하여 장벽 높이 (Φ_b)는 0.8 eV, 도너 농도 (N_d)는 10^{17} cm^{-3} 일 때 비선형 계수가 50~100인 바리스터를 설명할 수 있는 전기 전도도 모델을 제안하였다 [12]. 이러한 모델에서 사용한 인자들 중 Φ_b 와 N_d 등은 이중 Schottky 장벽 모델을 적용한 정전용량-전압 (C - V) 특성으로부터 계산할 수 있다 [13,14]. 또한 복잡한 미세 구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 결함과 입계 특성은 다양한 유전 함수 (dielectric functions: Z^* , Y^* , M^* , ϵ^* , $\tan\delta$)를 이용하여 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있는 것으로 알려져 있다 [8,15]. 본 연구에서는 ZBS (Sb/Bi= 0.5)에 Co_3O_4 와 NiO를 단독 또는 복합 첨가한 계 (Co:Ni= 1:1)에 대하여 결함과 전기적 특성을 살펴봄으로써 각 첨가제의 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료는 순도 99.9% (고순도 화

학, 일본)의 분말을 사용하였으며, 조성은 각각 ZBS (97 mol% ZnO, 2 mol% Bi_2O_3 , 1 mol% Sb_2O_3), ZBSNi (96 mol% ZnO, 2 mol% Bi_2O_3 , 1 mol% Sb_2O_3 , 1 mol% NiO), ZBSCo (96.67 mol% ZnO, 2 mol% Bi_2O_3 , 1 mol% Sb_2O_3 , 0.33 mol% Co_3O_4), ZBS (CoNi)(95.67 mol% ZnO, 2 mol% Bi_2O_3 , 1 mol% Sb_2O_3 , 0.33 mol% Co_3O_4 , 1 mol% NiO)의 4 종류를 제작하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 소결은 출발 원료를 $\phi 11$ mm의 원통형 금형에 넣어 25 MPa로 1축 성형 후 98 MPa로 정수압 처리하여 1,300°C에서 1시간 공기 중에서 처리하였다 (승온·냉각 속도, 5°C/m). 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 양면 연마 후 Ag 전극 (ohmic contact용)을 도포하고 600°C에서 10분 간 열처리하여 전기적 특성 (결함 분석, 전류-전압 특성, 정전용량-전압 특성) 측정용 시편으로 준비하였다.

우선 결함(defect) 분석은 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 100 Hz~15 MHz와 100~300 K 범위에서 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)법으로 측정하였다. 복소 모듈러스는 $M^* = j\omega C_0 Z^*$ 의 관계를 가지며 (단, $j = \sqrt{-1}$, $\omega =$ 각 주파수 ($2\pi f$, $f =$ 주파수), $C_0 = \epsilon_0 A/t$ ($\epsilon_0 =$ 진공유전율, $A =$ 전극 단면적, $t =$ 시편 두께)), 임피던스의 실수부와 허수부를 측정하여 모듈러스의 실수부와 허수부를 계산하였다 [8,15]. 측정값은 주파수 응답도 (frequency explicit plot) 형식으로 각 피크의 최대값에 해당하는 온도 T_p 와 주파수 f_{max} 를 구하고 M''_{max} (피크에서 $\omega\tau = 1$ 의 관계 성립) 그래프 상에서 구하여 $M''_{max} = C_0/2C$ 의 관계식에서 정전용량 (C_b)을 계산한 후 $2\pi f_{max}RC=1$ 관계식에서 저항 (R_b)을 계산하였다 [8,15]. 또한 아레니우스 (Arrhenius)식 ($\tau = \tau_0 \exp(E_m/kT)$, $\tau =$ 완화 시간, $E_m =$ τ 에 대한 활성화 에너지(eV), $k =$ 볼츠만 상수 (8.62×10^{-5} eV/K), $T =$ 온도 K)을 이용하여 $\ln\tau$ 1,000/ T 로 도시한 후 그 기울기로부터 결함 준위 (또는 이온화 에너지, E_{bt})를 계산하였다 [8,15].

전류-전압(I - V) 특성은 high voltage source meter (Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 바리스터의 비선형 계수(a)는 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/cm²), $J_2=10$ (mA/cm²)이며, E_1 과 E_2 는 각각 J_1 과 J_2 에서의 전장의 세기 (V/cm)이다. 입계 당 항복 전압(V_{gb})은 항복 전압 (V_b , 1 mA/cm²에서의 전압), 시편의 두께(t), ZnO 입자의 평균 입경

(\bar{d})으로부터 $V_{gb}=V_b \cdot \bar{d}/t$ 로 계산하였다. 누설 전류 밀도 (leakage current density: J_L)는 $0.8 V_b$ 에서의 전류 밀도로 정하였다. 또한 상온 비저항 (ρ_{gb})은 항복 전영역 (pre-breakdown region)의 J - E 곡선의 기울기로부터 계산하였다.

정전용량-전압(C - V) 특성은 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194 A, Japan)를 사용하여 10 kHz에서 0~40 V까지 상온에서 측정하였다. C - V 특성으로부터 계의 도너 농도 (N_d), 계면 상태 밀도 (N_t), 장벽높이 (Φ_b), 공핍층 두께 (W)는 식 (1)과 (2)를 사용하여 계산하였다 [13,14].

$$\left(\frac{1}{Ct/A\bar{d}} - \frac{1}{2C_0t/A\bar{d}} \right)^2 = \frac{2}{e\epsilon N_d} (V\bar{d}/t + \Phi_b) \quad (1)$$

$$N_t = \left(\frac{2\Phi_b\epsilon N_d}{e} \right)^{1/2}, \quad W = \left(\frac{2\Phi_b\epsilon}{eN_d} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기서, C : 정전용량, V : 인가전압, C_0 : $V=0$ 일 때 정전용량, t : 시편두께, A : 전극 단면적, Φ_b : 입계 전위 장벽 높이, \bar{d} : ZnO의 평균입경, e : 전자 전하량, N_d : donor 농도, N_t : 계면상태 밀도, W : 공핍층 두께, ϵ : ZnO의 유전상수($8.5\epsilon_0$), ϵ_0 : 8.854×10^{-14} [F/cm]이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결합 분석

그림 1은 4 종류의 소결 시편 (ZBS, ZBSNi, ZBSCo, ZBS(CoNi))에 대해 100~300 K 범위에서 M'' - $\log f$ 를 측정하여 그 중 240 K에서의 값을 (a)에 나타내었으며, 여기서 구한 각 피크 (P1 또는 P2)의 완화 시간 ($\tau = (2\pi f_{\max})^{-1}$)을 아레니우스식으로 나타낸 것이다. 또한 표 1은 그림 1의 P1 또는 P2에 대한 활성화 에너지 (E_{bt})와 정전용량 (C_b) 및 저항 (R_b)을 계산하여 정리한 것이다.

P1은 ZBS와 ZBS (CoNi)에서만 나타나지만, P2는 모든 계에서 나타났다. 표 1과 같이 P1의 활성화 에너지는 0.20 eV로 Zn_i^{\bullet} 결합에 해당하며, P2는 0.33 eV로 V_o^{\bullet} 에 해당한다 [2,9,10,16]. ZBS계에 Ni 또는 Co의 단독 첨가는 Zn_i^{\bullet} 생성을 억제하고 V_o^{\bullet} 를 주결함으로 생성하지만 Ni와 Co를 함께 첨가하면 그 효

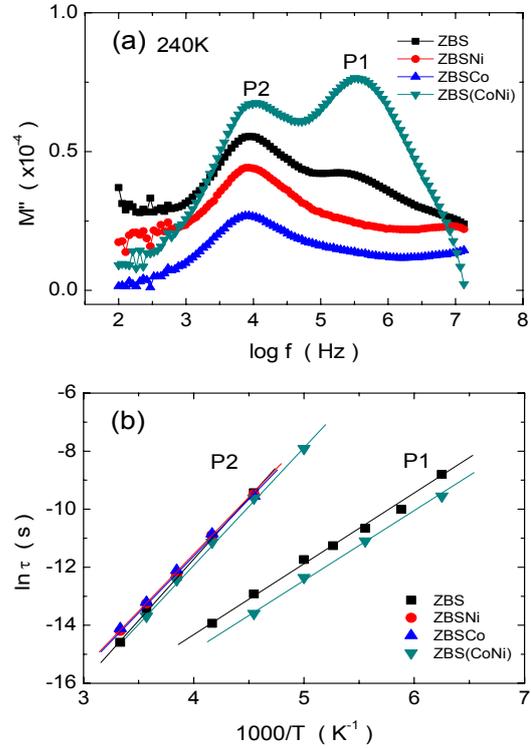


Fig. 1. Modulus spectroscopy of Ni and/or Co-doped ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ sintered at 1,300°C. (a) M'' - $\log f$ at 240 K, (b) $\ln \tau$ vs. $1,000/T$ plot.

Table 1. Summary of M'' - $\log f$ of Ni and/or Co-doped ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ sintered at 1,300°C.

Composition	no.	E_{bt} (eV)	C_b (nF)	R_b (k Ω)
ZBS	P1	0.20	2.5	0.4
	P2	0.33	1.9	9.5
ZBSNi	P2	0.33	2.4	7.9
ZBSCo	P2	0.33	4.5	4.3
ZBS(CoNi)	P1	0.20	1.5	0.3
	P2	0.33	1.6	8.8

과가 사라지는 것을 확인할 수 있다 [9,10]. ZnO 바리스터에서 Zn_i^{\bullet} 는 V_o^{\bullet} 보다 이동도가 크게 높기 때문에 계의 누설전류를 높이거나 열화 (degradation)를 촉진하는 인자로 작용하므로 Zn_i^{\bullet} 의 생성을 가능하면 억제하는 것이 바람직하다 [2,17]. 따라서 ZBS계에 Ni 또는 Co를 단독으로 첨가하는 것 보다 바리스터의 신뢰성 측면에서 향상된 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

또한 M''_{max} 는 C_b^{-1} 의 관계가 있으므로 피크 (P1 또는 P2)의 높이가 높을수록 정전용량은 낮아진다. 240 K에서 Zn_i^{\cdot} 와 V_o^{\cdot} 이 갖는 C_b 와 R_b 은 각각 1.5~4.5 nF과 0.3~9.5 kΩ으로 계산되었다. 동일한 결합에서도 C_b 는 차이를 나타내는데 예로서 V_o^{\cdot} (P2)는 1.6 nF (ZBS(CoNi))에서 4.5 nF (ZBSCo)까지 ~2.8배의 차이를 보였지만 그 이유는 아직까지 명확하지 않다. 또한 ZBS와 ZBS(CoNi)에서 V_o^{\cdot} 의 R_b 는 Zn_i^{\cdot} 의 것보다 약 20배 이상 높다 (표 1 참고). 여기서 확인해야 할 사항이 있는데 바로 각 결합에 대한 등가회로 해석이다. 각 결합이 갖는 등가회로는 기존의 보고와 같이 C_b 와 R_b 가 서로 직렬로 연결되기 보다는 병렬로 연결해야 할 것으로 판단되나 보다 깊이 있는 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다 [15,18,19].

3.2 I-V 특성

그림 2는 1,300°C에서 소결한 시편의 $J-E$ 특성을, 표 2는 $J-E$ 곡선으로부터 계산한 바리스터 특성 (α , V_{gb} , J_L , ρ_{gb})을 정리한 것이다. 비선형 계수는 Co ($\alpha=36$)와 Co+Ni ($\alpha=29$)의 첨가로 높일 수 있었지만, Ni ($\alpha=9$)의 첨가로는 크게 높일 수 없었다. 즉, Co 또는 Co와 Ni를 동시에 첨가함으로써 우수한 바리스터 특성을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다 [3,9,10]. 단위 입계당 항복 전압 (V_{gb})은 비선형 계수가 높은 계에서 높게 나타났으며, 누설전류는 낮아지는 경향을 가졌다. 절연저항 (ρ_{gb})은 Ni와 Co의 첨가에 따라 $0.7 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 에서 $5.1 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 높아졌다.

그림 2와 표 2에서 보듯이 항복전 영역 (pre-breakdown region, 대략 $\leq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)에서 ZBS에 Ni와 Co를 단독 또는 복합 첨가함에 따라 절연저항은 약 4~7배 정도 높아지는데 상용 ZnO 칩 바리스터에서 이 값이 높을수록 좋은 이유는 정전기 대책을 위한 회로에서 누설전류를 낮추어 전력 손실량을 낮출 뿐 아니라 소자가 과도한 열을 생성시키지 않고 열화를 일으키지 않는 정상 상태 작동 전압의 크기를 결정하기 때문이다 [2]. 물론 누설전류도 함께 낮아야 우수한 바리스터가 될 수 있지만 비선형성이 떨어지면 절연저항이 높아도 누설전류는 수치적으로 높게 계산되기 때문에 절연저항을 함께 병기하는 것이 좋다 (표 2의 ZBS와 ZBSNi의 누설전류, 절연저항, 및 비선형 계수 항목 참고). 항복영역 (breakdown region, 대략 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 100 \text{A}/\text{cm}^2$)은 ZnO 바리스터를 평가하는 가장 중요한 영역으로써 소자에 흐르는 전류는 전압

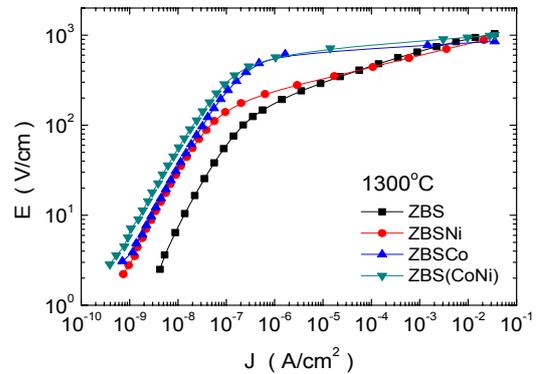


Fig. 2. $J-E$ characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi) sintered at 1,300°C.

Table 2. Summary of $J-E$ characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi).

Composition	α	V_{gb} (V)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ρ_{gb} ($\times 10^9 \Omega\text{cm}$)
ZBS	7	2.4	262	0.7
ZBSNi	9	2.7	177	3.2
ZBSCo	36	3.6	1.4	3.4
ZBS(CoNi)	29	3.2	7.3	5.1

의 α 승수에 비례 ($I \propto V^\alpha$)하므로 소폭의 전압 변화에도 큰 전류를 흐르게 하기 때문에 비선형 계수가 높은 소자를 개발하는 것이 아주 중요하다 [1-4]. 입계당 항복 전압 (V_{gb})은 일반적으로 2~4 V로 알려져 있으며 대략 3.2~3.8 V일 때 높은 비선형성을 유도할 수 있는 것으로 알려진 보고와 일치되는 실험 결과를 보였다 [1-4]. 그러나 다른 파라미터들 (예, 장벽 높이, 도너 농도, 계면 상태 밀도 등)도 여기에 영향을 주기 때문에 함께 고려해야만 한다 [12].

현재까지 각종 첨가물의 종류와 함량 및 공정 제어를 통해 현상학적으로만 비선형 계수를 높이는 연구가 진행되고 있을 뿐이다. 또한 주로 Mn이나 Co에 의해 유도되는 계면 상태밀도(interface state density)에 의해 또는 계면 전하의 전압 의존성에 의해 비선형성을 높일 수 있는 것으로 알려져 있지만 구체적으로 어떤 인자들(factors)을 어느 정도의 양으로 제어해야 하는 지에 대한 명확한 물리·화학적 기구(mechanism)를 제시하지 못하고 있는 실정이다 [1-4,16,18]. 이와 같은 상황을 보완하기 위하여 $C-V$ 방법을 통해 도너 농도, 계면 상태밀도, 전위장벽, 공핍

층 두께 등에 대한 정보를 얻음으로써 각 첨가제의 역할을 고찰하고자 하였다. 요약하면 ZBS에 Ni와 Co를 단독 또는 복합 첨가함에 따라 절연저항은 높일 수 있지만 비선형성을 높이는 것으로 알려진 도펀트 (Co 또는 Co+Ni 첨가)가 우수한 바리스터 특성을 갖게 하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 C-V 특성

그림 3은 각 조성 시편의 C-V 특성(10 kHz, 상온)을 식 (1)을 이용하여 그래프로 나타낸 것이며 그 기울기와 y축 절편으로부터 계산한 도너 농도(N_d)와 입계 전위 장벽 높이 (Φ_b) 및 식 (2)를 이용하여 계산한 계면 상태 밀도(N_t)와 공핍층 두께(W)는 표 3에 정리하였다. ZBS(CoNi)는 비교를 목적으로 100 kHz와 1 MHz에서 측정된 값을 계산하여 표 3에 함께 제시하였다.

선형교차법으로 구한 ZnO의 평균입경은 각각 35.4, 47.7, 46.2, 37.7 μm 이다. 전체적으로 N_d 는 $1.43 \sim 2.33 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, N_t 는 $1.40 \sim 2.28 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, Φ_b 는 1.76 ~ 2.37 V, W 는 98 ~ 118 nm의 범위로 계산되었다. ZBS계에 Ni와 Co를 단독 또는 복합 첨가할 경우, N_d , N_t , Φ_b 는 소폭 낮아지고 W 는 커지지만 유의차 내에 있는 값들로 판단된다. 또한 식 (1)에서 N_d 와 Φ_b 는 서로 역수 관계에 있으므로 N_d 가 높으면 Φ_b 는 낮아지는데 이러한 관계를 본 연구 (표 3 참고)에서는 찾을 수 없었다. 그 원인은 계의 미세 구조 불균일로 말미암는 ZnO 평균 입경의 부정확한 계산과 입계 전위장벽의 불균일한 분포에서 유래하는 것으로 대략적으로 판단해 볼 수 있다 [3,4,10,20]. 또한 각 조성이 갖는 고유한 입계 특성으로써 인가전압에 따른 정전용량의 변화폭이 다르기 때문이기도 하다 (그림 3에서 각 조성이 갖는 그래프의 기울기가 다름).

Chiou와 Chung에 의하면 정전용량은 결함 준위의 존재로 말미암아 그 공명이 일어나는 주파수 대역에서 급변하므로 C-V 곡선 상에 선형성을 왜곡시킬 수 있어 도너 농도와 장벽 높이의 계산에서 오류가 발생할 수 있다고 하였다 [19].

앞서 결함 분석에서 살펴본 바와 같이 각 계에서는 Zn_i^{\bullet} 또는 V_o^{\bullet} 결함이 확인되었고, 이러한 결함에 의해 C-V 측정값은 사용하는 주파수 대역 (예, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz 등)에 따라 다르게 나타나고 또한 인가전압에 따른 그 감소폭 (또는 감소율)도 다르게 나타날 수 있을 것이다. 이와 같은 현상은 표

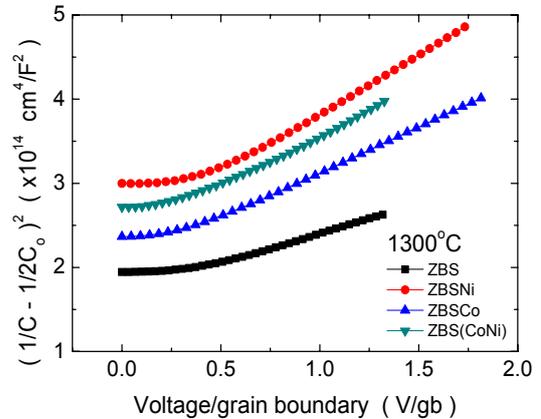


Fig. 3. C-V characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi) sintered at 1,300°C.

Table 3. Summary of C-V characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi).

Composition	N_d ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	N_t ($\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)	Φ_b (V)	W (nm)
ZBS	2.33	2.28	2.37	98
ZBSNi	1.19	1.40	1.76	118
ZBSCo	1.54	1.66	1.90	108
ZBS(CoNi)	1.43	1.67	2.07	117
100 kHz	1.36	1.70	2.26	125
1 MHz	1.30	1.85	2.81	142

3에서 비교를 목적으로 함께 제시한 ZBS(CoNi)(10 kHz ~ 1 MHz)의 값을 볼 때 분명히 알 수 있다. 동일한 측정 온도 (상온)에서 측정 주파수가 높아질수록 N_d 는 약 9% 낮아지지만 그 외 다른 항목들, N_t (~11%), Φ_b (~36%), W (~21%) 등은 증가하였는데 이와 같은 현상은 식 (1)과 (2)의 관계식으로부터 충분히 이해할 수 있다. 따라서 C-V법에서 획득한 각 파라미터들은 주파수와 실제 측정 온도가 변함에 따라 변화하기 때문에 어떤 주파수에서 측정된 값이 진정한 계의 도너 농도, 계면 상태 밀도, 장벽 높이, 공핍층 두께로 결정될 수 있는지에 대해서는 추후 이와 관련한 체계적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 물론 식 (1) 자체의 개선을 포함하는 어려운 문제일 수도 있겠다.

따라서 본 실험의 결과와 최근 본 연구진이 실험한 결과를 기초로 판단할 때, C-V법은 ZnO 바리스터의

입계 특성을 개선 또는 제어할 목적으로 첨가하는 각종 도펀트의 역할을 규명하기 위한 도구로 사용하기에는 큰 도움이 되지 않을 수 있다는 것이다. 즉, ZnO 바리스터 특성을 개선하기 위하여 첨가제의 제어를 통해서 도너 농도는 얼마만큼 높이거나 낮춰야 하고 장벽높이는 또 얼마만큼 제어해야 하는지 그 예측을 어렵게 하는 결과를 본 실험으로 확인한 것이다. 다만 $C-V$ 법으로 ZnO 바리스터의 입계에 형성된 도너 농도, 계면 상태 밀도, 장벽 높이, 공핍층 두께에 대한 대략적인 결과 (또는 정성적인 변화 추이)만을 얻을 수 있을 것으로 보인다. 또한 Mahan 등이 보고한 전도도 모델과 비표해 볼 때, 표 3의 결과와 같이 $C-V$ 특성에서 얻은 파라미터들 (N_d , N_b , Φ_b , W)은 $I-V$ 특성에서 높은 비선형성을 갖는 계 (ZBSCo와 ZBS(CoNi))와 그렇지 않은 계 (ZBS와 ZBSNi) 사이의 차이를 충분히 구별할 수 있는 어떤 정보도 주지 못하는 것 같다 [12]. 따라서 어려움이 따르겠지만 보다 개선된 $C-V$ 법이 도출되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (Sb/Bi= 0.5)에 Co₃O₄와 NiO를 첨가한 바리스터의 결함과 전기적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. ZBS에 Co와 Ni를 복합 첨가함에 따라 결함은 단독 첨가한 계에서 생성되는 V_o^{\cdot} (0.33 eV)뿐 아니라 열화를 촉진시킬 수 있는 Zn_i^{\cdot} (0.20 eV)를 함께 유도하였다. 각 동일한 결함에 서 발현하는 정전용량 (1.5~4.5 nF)과 저항 (0.3~9.5 k Ω)이 서로 차이가 나는 현상에 대해서는 등가회로 해석과 함께 보다 깊은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다. 또한 우수한 바리스터 특성 ($\alpha=29$)을 구현할 수 있었지만 Co 단독 첨가 효과보다는 낮은 결과를 보였다. $C-V$ 법을 통한 각종 파라미터들 ($N_d=1.43\sim2.33\times10^{17}$ cm⁻³, $N_b=1.40\sim2.28\times10^{12}$ cm⁻², $\Phi_b=1.76\sim2.37$ V, $W=98\sim118$ nm)은 도펀트의 종류에 크게 의존하지 않았고 일반적인 ZnO 바리스터가 갖는 범위의 값을 나타내었다. 따라서 결함과 주파수에 의존하는 $C-V$ 법에 대하여 보다 개선된 관계식이 반드시 도출되어야 할 것으로 판단되었다.

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] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1984) p. 91.
- [6] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1390 (1989).
- [7] Y. W. Hong and J. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 651 (2000).
- [8] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **21**, 738 (2008).
- [9] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **24**, 969 (2011).
- [10] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 941 (2009).
- [11] 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) (Prenum Press, New York/London, 1987) p. 481.
- [12] G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799 (1979).
- [13] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979).
- [14] L. F. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 570 (1980).
- [15] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997).
- [16] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990).
- [17] A. Rohatgi, S. K. Pang, T. K. Gupta, and W. D. Straub, *J. Appl. Phys.*, **63**, 5375 (1988).
- [18] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 505 (2008).
- [19] B. S. Chiou and M. C. Chung, *J. Electron. Mater.*, **20**, 885 (1991).
- [20] E. Olsson and G. L. Dunlop, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3666 (1989).