

## NiO와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 첨가한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 결합과 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 NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics

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

**Abstract:** In this study we aim to examine the effects of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO doping on the defects and electrical properties in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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<sup>-3</sup>,  $N_t=1.40\sim 2.28\times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>,  $\Phi_b=1.76\sim 2.37$  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, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Defect, Electrical property

### 1. 서 론

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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 계는 ZnO의 입성장을 제어할 수 있는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 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-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBS) 계에서 나타나는 파이로클로어 (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)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) +  $17ZnO \rightleftharpoons 3Zn_7Sb_2O_{12}$ ( $\beta$ sp) +  $3Bi_2O_3$  (liq.)의 반응으로 대략 950~1,050°C에서  $\beta$ -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  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -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 ( $\phi_b$ )는 0.8 eV, 도너 농도 ( $N_d$ )는  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 일 때 비선형 계수가 50~100인 바리스터를 설명할 수 있는 전기 전도도 모델을 제안하였다 [12]. 이러한 모델에서 사용한 인자들 중  $\phi_b$ 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:  $Z^*$ ,  $Y^*$ ,  $M^*$ ,  $\epsilon^*$ ,  $\tan\delta$ )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,  $E_m =$   $\tau$ 에 대한 활성화 에너지(eV),  $k =$  볼츠만 상수 ( $8.62 \times 10^{-5}$  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/cm<sup>2</sup>),  $J_2=10$  (mA/cm<sup>2</sup>)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/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 계산하였다. 누설 전류 밀도 (leakage current density:  $J_L$ )는  $0.8 V_b$ 에서의 전류 밀도로 정하였다. 또한 상온 비저항 ( $\rho_{gb}$ )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 ( $\Phi_b$ ), 공핍층 두께 ( $W$ )는 식 (1)과 (2)를 사용하여 계산하였다 [13,14].

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

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

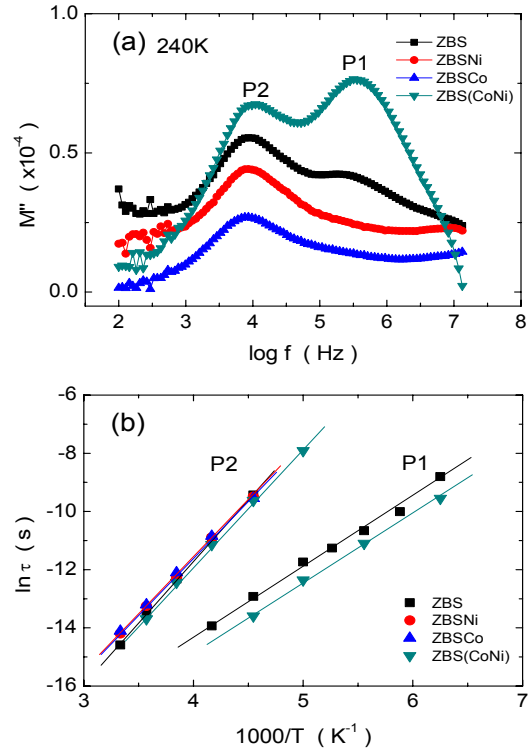
여기서,  $C$ : 정전용량,  $V$ : 인가전압,  $C_0$ :  $V=0$ 일 때 정전용량,  $t$ : 시편두께,  $A$ : 전극 단면적,  $\Phi_b$ : 입계 전위 장벽 높이,  $\bar{d}$ : ZnO의 평균입경,  $e$ : 전자 전하량,  $N_d$ : donor 농도,  $N_t$ : 계면상태 밀도,  $W$ : 공핍층 두께,  $\epsilon$ : ZnO의 유전상수( $8.5\epsilon_0$ ),  $\epsilon_0$ :  $8.854 \times 10^{-14}$  [F/cm]이다.

### 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-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1,300°C.

Composition	no.	$E_{bt}$ (eV)	$C_b$ (nF)	$R_b$ (k $\Omega$ )
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

과 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 ( $\alpha$ ,  $V_{gb}$ ,  $J_L$ ,  $\rho_{gb}$ )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 ( $\rho_{gb}$ )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

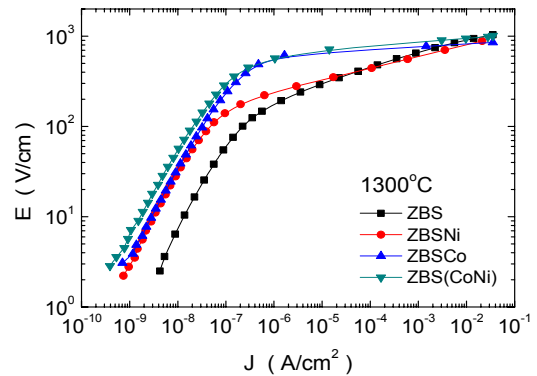


Fig. 2.  $J-E$  characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi) sintered at 1,300°C.

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

Composition	$\alpha$	$V_{gb}$ (V)	$J_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho_{gb}$ ( $\times 10^9 \Omega\text{cm}$ )
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  $\alpha$  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 ( $\Phi_b$ ) 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  $\mu\text{m}$ 이다. 전체적으로  $N_d$ 는  $1.43 \sim 2.33 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_t$ 는  $1.40 \sim 2.28 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\Phi_b$ 는 1.76 ~ 2.37 V,  $W$ 는 98 ~ 118 nm의 범위로 계산되었다. ZBS계에 Ni와 Co를 단독 또는 복합 첨가할 경우,  $N_d$ ,  $N_t$ ,  $\Phi_b$ 는 소폭 낮아지고  $W$ 는 커지지만 유의차 내에 있는 값들로 판단된다. 또한 식 (1)에서  $N_d$ 와  $\Phi_b$ 는 서로 역수 관계에 있으므로  $N_d$ 가 높으면  $\Phi_b$ 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

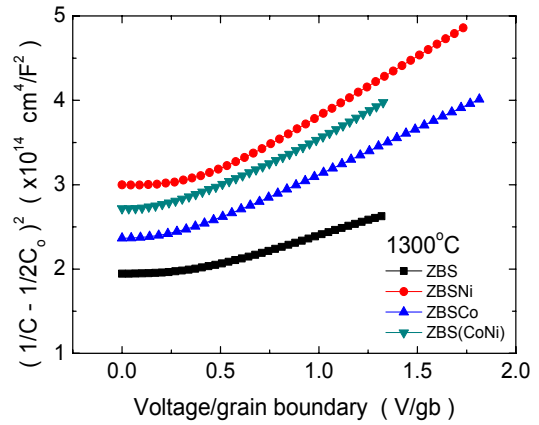


Fig. 3. C-V characteristics of ZBS, ZBSNi, ZBSCo, and ZBS(CoNi) sintered at 1,300°C.

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

Composition	$N_d$ ( $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	$N_t$ ( $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	$\Phi_b$ (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%),  $\Phi_b$  (~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 ( $N_d$ ,  $N_b$ ,  $\Phi_b$ ,  $W$ )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-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sb/Bi= 0.5)에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 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 $\Omega$ )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 ( $N_d=1.43\sim 2.33\times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_i=1.40\sim 2.28\times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>,  $\Phi_b=1.76\sim 2.37$  V,  $W=98\sim 118$  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).