

# ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 결함과 입계 특성에 미치는 CaCO<sub>3</sub>의 영향

홍연우<sup>a</sup>, 하만진, 백종후, 조정호, 정영훈, 윤지선

한국세라믹기술원 전자소재부품센터

## Effects of CaCO<sub>3</sub> on the Defects and Grain Boundary Properties of ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics

Youn-Woo Hong<sup>a</sup>, Man-Jin Ha, Jong-Hoo Paik, Jeong-Ho Cho, Young-Hun Jeong, and Ji-Sun Yun

Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received May 15, 2018; Revised May 24, 2018; Accepted May 28, 2018)

**Abstract:** Liquid phases in ZnO varistors cause more complex phase development and microstructure, which makes the control of electrical properties and reliability more difficult. Therefore, we have investigated 2 mol% CaCO<sub>3</sub> doped ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZCCLCa) bulk ceramics as one of the compositions without liquid phase sintering additive. The results were as follows: when CaCO<sub>3</sub> is added to ZCCLCa (644 Ωcm) acting as a simple ohmic resistor, CaO does not form a secondary phase with ZnO but is mostly distributed in the grain boundary and has excellent varistor characteristics (high nonlinear coefficient  $\alpha = 78$ , low leakage current of 0.06 μA/cm<sup>2</sup>, and high insulation resistance of  $1 \times 10^{11}$  Ωcm). The main defects  $Zn_i^{\bullet}$  (AS: 0.16 eV, IS & MS: 0.20 eV) and  $V_o^{\bullet}$  (AS: 0.29 eV, IS & MS: 0.37 eV) were found, and the grain boundaries had 1.1 eV with electrically single grain boundary. The resistance of each defect and grain boundary decreases exponentially with increasing the measurement temperature. However, the capacitance (0.2 nF) of the grain boundary was ~1/10 lower than that of the two defects (~3.8 nF, ~2.2 nF) and showed a tendency to decrease as the measurement temperature increased. Therefore, ZCCLCa varistors have high sintering temperature of 1,200°C due to lack of liquid phase additives, but excellent varistor characteristics are exhibited, which means ZCCLCa is a good candidate for realizing chip type or disc type commercial varistor products with excellent performance.

**Keywords:** ZnO varistor, CaCO<sub>3</sub>, Defects, Grain boundary, Impedance spectroscopy

### 1. 서론

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 넓은 직접 밴드 갭과 높은 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 갖고 있어 자외선(UV) 방출과 검출, 표면 탄성파(SAW) 장치, 가스 센

서와 투명 전도막 그리고 밴드 갭 엔지니어링을 통한 고효율의 ZnO계 발광 소자 등의 연구가 진행되고 있다 [1]. 특별히 ZnO를 이용한 주요 응용 가운데 ZnO 바리스터는 정전기(ESD)나 과전압 또는 각종 서지(surge)로부터 전자기기를 안전하게 보호하는 역할을 하며, 다양한 산업에서 사용될 뿐 아니라 전기자동차와 피뢰기용으로는 보다 높은 신뢰성이 요구되고 있다 [2-7]. 상용화되어 있는 ZnO 바리스터는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>를 액상 소결 조제로 하여 소량의 천이금속 산화물들을 첨가한 두 종류의 조성계가 있으며, Bi-ZnO 칩 바리스

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

Copyright ©2018 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.

터는 ESD 내성에 다소 약한 면이 있으며, Pr-ZnO계 바리스터는 Pd 내부전극을 사용하고 ESD 내성이 Bi계 보다 우수한 장점이 있다 [7,8]. ZnO 바리스터에는 다양한 첨가제들이 사용되고 액상소결 첨가제는 보다 복잡한 상 발달과 미세구조를 형성하고 전기적 특성을 제어하기 어렵기 때문에 이들 액상 첨가제를 조성에서 제거하는 연구가 진행되어 오고 있으며, 이런 연구 가운데 ZnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 대표적이다 [9-11]. 아직까지 ZnO 바리스터에 CaO를 첨가한 연구는 거의 없으며, 특히 CaO는 암염 구조를 갖는 II-IV 화합물이고 7.2 eV 넓은 밴드 갭을 갖고 있어 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O와 같은 화합물을 쉽게 만들 수 있을 것 같지만 지금까지 Ca<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O는 수많은 제1원리 계산에서도 안정된 구조를 발견하지 못하였고, 최근에서야 높은 압력(9~60 GPa) 하에서만 안정된 구조의 화합물을 제조할 수 있음을 보고하고 있다 [12]. 따라서 본 연구에서는 기존의 액상소결 첨가제가 없는 ZnO 조성계를 이용하여 바리스터 특성이 우수한 조성을 개발하고자 하였으며, 아직까지 첨가효과에 대한 연구가 미미한 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 소결과 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료 분말은 순도 99.9% (Kojundo Chemical Lab. Co. LTD, Japan)의 ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>이며, 먼저 99.65 mol% ZnO, 0.33 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.1 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 ZCCL계와 여기에 CaCO<sub>3</sub>를 2 mol% 첨가한 ZCCLCa계 두 조성을 준비하고 볼밀법으로 혼합/건조하여 출발 원료로 사용하였다. 소결은 ~0.5 g의 출발 원료를 칭량 후 10 mmφ의 원통형 금형에 넣어 ~50 MPa로 1축 가압 성형한 후 1,200°C에서 3시간 공기 중에서 진행하고, 승온 및 냉각 속도를 5°C/min로 하였다. 소결체의 상은 XRD (M03X-HF, MAC Sci. Co., Japan)로 분석하였으며, 미세구조는 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL, Japan)과 FE-STEM & EDAX (HD-2300A, Hitachi, Japan)로 관찰하였다. 전기적 특성 측정용 시편은 소결 시편을 약 1.0 mm로 양면 연마하여 Ag 전극으로 550°C에서 10분 열처리하여 제조하였다. 전류-전압(*I-V*) 특성은 High voltage source meter (Keithley 237, USA)를 사용하였으며, 비선형 계수( $\alpha$ )는 전류밀도-전기장의 세기(*J-E*) 곡선으로부터  $J = CE^\alpha$ ,  $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$

에 따라 계산[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 전기장의 세기 (V/cm)임]하고, 입계당 항복전압( $V_{gb}$ )은 항복 전기장의 세기( $E_b$ , 1 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전기장의 세기)와 시편 두께( $t$ )와 ZnO 입자의 평균 입경( $\bar{d}$ )으로부터  $V_{gb} = E_b \cdot \bar{d} / t$ 로 구하였으며, 누설 전류밀도( $J_L$ )는 0.8  $E_b$ 에서의 전류밀도로, 상온 비저항  $\rho_{gb}$ 는 항복전(pre-breakdown) 영역의 *J-E* 곡선의 기울기로부터 계산하였다.

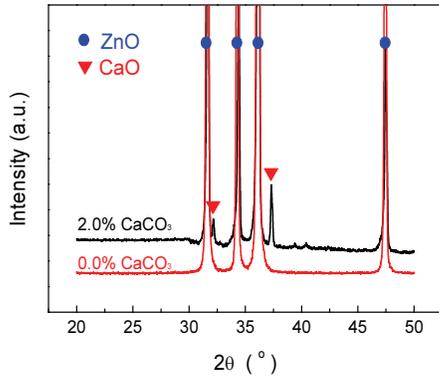
Admittance spectroscopy (AS)는 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 -170~125°C의 온도 범위와 1~100 kHz (7 points) 주파수 범위에서 컨덕턴스(conductance,  $G$ )를 연속적으로 측정하고 온도와 주파수의 최댓값을 이용하여 결함 준위를 계산하는 데 사용하였다 [13].

계의 입계 특성은 impedance/gain phase analyzer를 사용하여 impedance and modulus spectroscopy (*IS & MS*)를 수행하였으며, 임피던스의 실수부( $R$ )와 허수부( $X$ )를 100 Hz ~ 10 MHz의 주파수 범위와 -170~400°C의 온도 범위에서 측정하였다. 측정된 임피던스는  $Z^*$ 와  $M^*$ 의 관계  $M^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (Z' - jZ'') = M' + jM''$  [여기서,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega =$  각주파수( $2\pi f$ ,  $f =$  주파수),  $C_0 = \epsilon_0 A / t$  ( $\epsilon_0 =$  진공유전율,  $A =$  전극 단면적,  $t =$  시편 두께)]로부터 계산하였다. 측정된 임피던스 허수부와 모듈러스의 허수부에 대한 주파수 응답도(frequency explicit plot)에서 각 피크의 최댓값에 해당하는 피크 온도  $T_p$ 와 피크 주파수  $f_{max}$  및 최댓값  $Z''_{max}$ 와  $M''_{max}$ 를 그래프 상에서 구하고  $Z''_{max} = R/2$ ,  $M''_{max} = C_0 / (2C)$ 의 관계를 이용하여 입계 저항( $R$ )과 정전용량( $C$ )을 계산하였다 [14]. 이렇게 구한  $T_p$ 와  $1/\tau = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ,  $Z''_{max}$ ,  $M''_{max}$ 는 아레니우스(Arrhenius)식 ( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ ; 여기서  $\tau =$  완화시간,  $\rho =$  비저항,  $E_a = \tau$  혹은  $\rho$ 에 대한 활성화 에너지,  $k =$  볼츠만 상수( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T =$  절대온도)을 이용하여 각각  $\ln \tau$  vs.  $1,000/T$ 와  $\ln \rho$  vs.  $1,000/T$ 의 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결함 준위를, 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지를 계산하였다 [14].

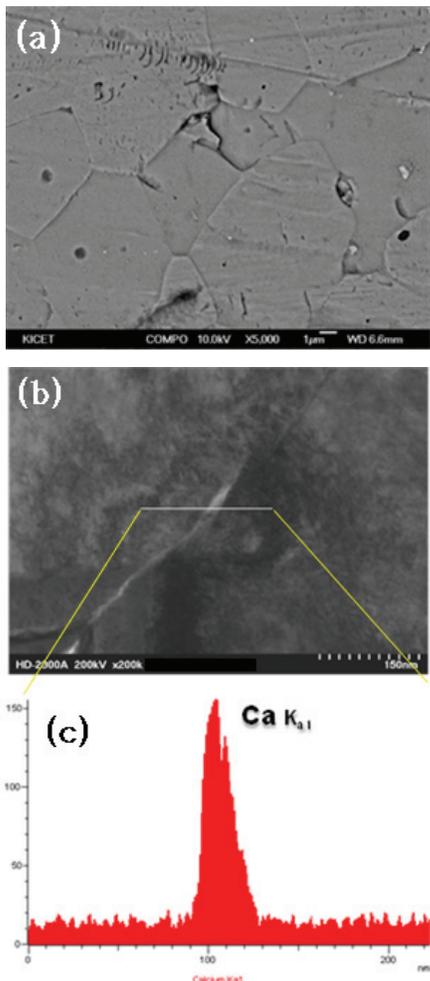
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 및 미세구조

그림 1은 1,200°C에서 소결한 ZCCL과 ZCCLCa의



**Fig. 1.** XRD patterns of ZCCLCa ( $\text{CaCO}_3 = 0.0$  and  $2.0$  at%) sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for  $3$  h.



**Fig. 2.** Microstructure of ZCCLCa ( $\text{CaCO}_3 = 2.0$  at%) sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for  $3$  h. (a) FE-SEM image, (b) FE-STEM image, and (c) EDAX line scanning.

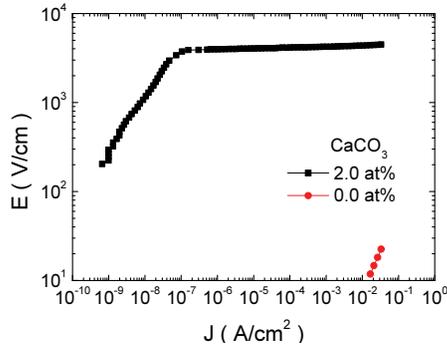
XRD 분석 결과이다. 그림 1과 같이 ZCCL에서는 ZnO 피크만 확인되는데 이는 첨가한 도펀트들의 함량이 모두  $1$  at% 이하로서 ZnO와 입계에 골고루 분포하거나 XRD 곡선상에 나타나지 않을 정도로 미량이기 때문으로 판단된다. 그러나 Ca를 첨가할 경우, ZnO와 2차상이나 화합물을 형성하지 않고 CaO로 존재함을 알 수 있다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온반경( $1.14 \text{ \AA}$ )이  $\text{Zn}^{2+}$  이온반경( $0.74 \text{ \AA}$ )보다 커서 치환되지 않고, ZnO (wurtzite)와 CaO (rock-salt)는 최근  $8.7\sim 60$  GPa 압력하에서만  $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 를 제조할 수 있을 뿐 다른 방법으로는 아직까지 보고된 바 없는 물질들이다 [12].

그림 2는 (a) FE-SEM 미세구조와 (b) FE-STEM & EDAX line scanning 분석 결과이다. 그림 2(a)와 같이 SEM 미세구조 상에는 ZnO 외에 다른 2차상이나 입계상을 확인할 수 없어서 그림 2(b)와 같이 FE-STEM으로 20만 배 확대하여 line scanning으로 EDAX 분석을 진행하였다. ZnO-ZnO 입계를 가로지르는  $220$  nm 길이를 EDAX 분석한 결과 Ca는 입계(밝은 회색)에 모두 분포함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험 조건 하에서 Ca는 ZnO 입계에 모두 분포하며 ZnO와 어떠한 2차상이나 화합물을 형성하지 않는다 [12]. ZCCLCa에서 이러한 CaO의 입계 분포 양상은 ZnO 바리스터에서 Bi-rich 액상이 입계에 분포하여 구현하는 역할과 유사한 역할을 할 것으로 예상해 볼 수 있겠다 [2]. 이와 관련하여 다음의 ZCCLCa에 대한 전류밀도-전기장의 세기( $J-E$ ) 특성에서 살펴보았다.

### 3.2 전류밀도-전기장의 세기 ( $J-E$ ) 특성

그림 3은  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결한 ZCCL과 ZCCLCa의 전류밀도-전기장의 세기( $J-E$ ) 곡선이며, 그 특성은 표 1에 요약하여 나타내었다.

상대밀도는 각각  $96.7\%$ 와  $95.1\%$ 로 모두 높은 값을 나타내었으며, 또한 비선형 계수( $\alpha$ )는  $1$ (ZCCL)과  $78$ (ZCCLCa)로, 절연저항( $\rho_{gb}$ )은  $644 \text{ }\Omega\text{cm}$ 와  $1.0 \times 10^{11} \text{ }\Omega\text{cm}$ 로 급격히 높아졌다. ZCCL은 일반적인 저항체로서 작용하였지만, 여기에 Ca를 첨가한 ZCCLCa는 매우 우수한 바리스터 거동을 나타내었다. 또한 표 1과 같이 ZCCLCa에 대한 추가적인 바리스터 특성 중 입계당 항복전압( $V_{gb}$ )은  $4.2$  V로, 누설전류( $J_L$ )는  $0.06 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 확인됨에 따라 실제 바리스터 가운데에서도 매우 우수한 특성을 가진 바리스터로 확인되었다. 따라서 Ca는 앞에서 살펴본 대로 ZnO와 다른 2차상이나 화합물을 형성하지 않고 입계에 분포함에 따라 입계 절



**Fig. 3.** *J-E* characteristics of ZCCLCa ( $\text{CaCO}_3 = 0.0$  and  $2.0$  at%) sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for  $3$  h.

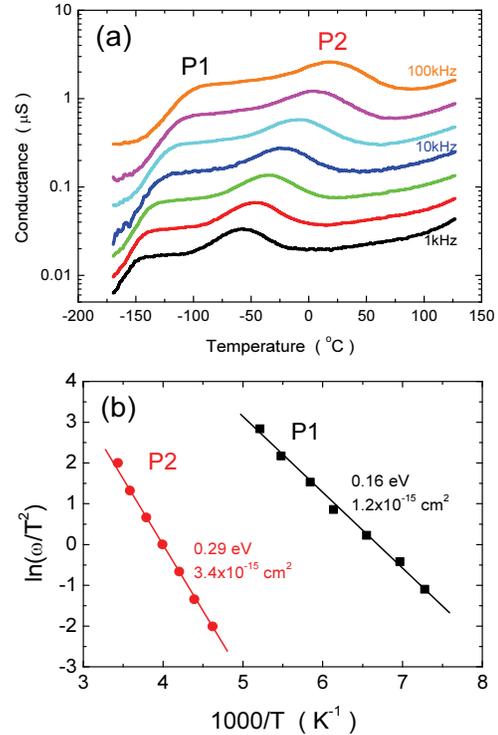
**Table 1.** Summary of *J-E* characteristics of ZCCLCa ( $x = 0.0$  and  $2.0$  at%) sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for  $3$  h.

$\text{CaCO}_3$ (at%)	$d$ (%)	$\alpha$	$V_{gb}$ (V)	$J_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho_{gb}$ ( $\Omega\text{cm}$ )
0.0	96.7	1	-	-	644
2.0	95.1	78	4.2	0.06	$1.0 \times 10^{11}$

연저항을 높이고 입계에 이중 Schottky 장벽을 형성하도록 유도하기 때문에 우수한 바리스터 특성을 발현하게 하는 것으로 판단된다. ZCCLCa는 일반적으로 액상 소결조제( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )가 포함된 바리스터 조성계를 대체할 수 있는 새로운 조성계가 될 수 있을 뿐 아니라 기 발표된  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ 계와  $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 계가  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 발현되는 우수한 바리스터 특성을 보다 고온에서도 구현할 수 있는 조성임을 확인한 결과이다 [10,11]. 이로써 ZCCLCa는 본 연구진에서 개발한 액상소결조제가 없는 새로운 ZnO 바리스터 조성 중 하나가 되었으며, 지금까지 발표된 다양한 바리스터 조성계보다 우수한 특성을 나타냄을 확인하였다 [9-11].

### 3.3 Admittance spectroscopy (AS)

그림 4는  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 ZCCLCa의 Admittance spectroscopy (AS) 측정 결과이다. 참고로 ZCCL의 경우는 전기전도도가 높아 AS 및 IS & MS 측정에서 뚜렷한 피크들을 찾을 수 없어 본 논문에서 넣지 않았음을 밝힌다. 그림 4(a)에서 ZCCLCa는 P1과 P2의 두 피크를 가졌으며, 그림 4(b)에서 각 피크에 대한 각각의 활성화 에너지와 포획 단면적을 계산한 결과, P1은  $0.16$  eV와  $1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  그리고 P2는  $0.29$  eV와



**Fig. 4.** Admittance spectroscopy of ZCCLCa ( $\text{CaCO}_3 = 2.0$  at%) sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for  $3$  h. (a) Conductance ( $G$ ) vs.  $T$  plot with frequency and (b)  $\ln(\omega/T^2)$  vs.  $1,000/T$  plot.

$3.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 로 계산되었다. P1의 활성화 에너지 곧 결합 준위는 ZnO 바리스터에서 잘 알려진  $\text{Zn}_i^{\bullet}$  ( $\sim 0.20$  eV)로, P2는  $V_o^{\bullet}$  ( $\sim 0.33$  eV)로 확인되었다 [1-3,9-11,13]. 따라서 ZCCLCa는 ZnO 바리스터에서 계의 누설전류를 높이거나 신뢰성을 낮추는 요인으로 작용하는 이동도가 높은  $\text{Zn}_i^{\bullet}$  ( $\sim 0.20$  eV) 결합뿐만 아니라  $V_o^{\bullet}$ 도 함께 생성함을 알 수 있었다 [2,3,13]. 다만 Ca 자체가 앞서 FE-STEM 분석에서와 같이 입계에 분포하기 때문에 칩 바리스터로 제작한다면 신뢰성과 ESD 내성에서 어떤 특성을 갖게 할지 그 역할에 대해서는 추후 연구를 통하여 확인할 예정이다. CaO의 첨가는 CaO가 ZnO와 반응하지 않고 입계에 분포하여 우수한 바리스터 특성을 유도한 것같이 칩 바리스터에서도 신뢰성에서나 ESD 내성에서 우수한 특성을 갖게 할 것으로 예상된다.

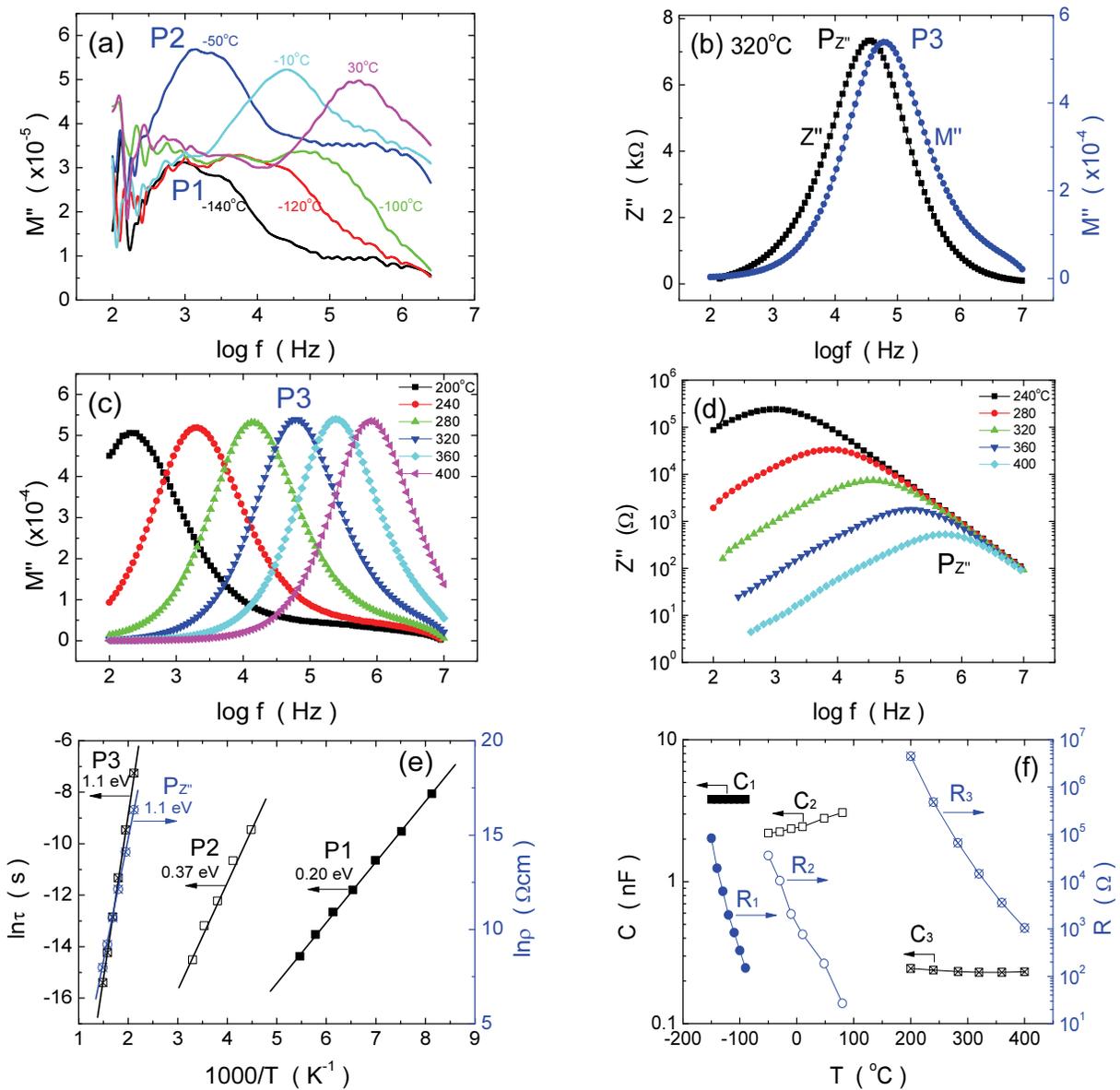
### 3.4 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

그림 5는  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 ZCCLCa의 IS & MS

측정 결과이다. 그림 5(a)는 상온 이하의  $M''$ - $\log f$ 를 나타내며, 두 종류의 P1 (-140°C, -120°C, -100°C)과 P2 (-50°C, -10°C, 30°C) 피크를 확인할 수 있다. 그림 5(b)는 320°C에서의  $Z''$ - $M''$ - $\log f$  그래프를 나타낸 것으로 P3 ( $M''$ - $\log f$ )와  $P_{Z''}$  ( $Z''$ - $\log f$ )을 확인할 수 있다. 그림 5(c), 5(d)는 200~400°C까지  $Z''$ - $\log f$ 와  $M''$ - $\log f$  그래프를 나타낸 것이며, 그림 5(e), 5(f)는  $IS$  &  $MS$  측정 결과로부터 각 피크(P1, P2, P3,  $P_{Z''}$ )에 대한 활성화

에너지와 정전용량( $C_1, C_2, C_3$ ) 및 입계저항( $R_1, R_2, R_3$ )을 계산하여 도시한 것이다.

그림 5(a)의  $M''$ - $\log f$ 에서 보듯이 측정 온도가 높아짐에 따라 각 피크는 고주파 영역으로 이동하여 P1은 -50°C 이후로 측정 범위에서 사라지고, P2는 -50~30°C에서 존재한다. P1과 P2의 활성화 에너지(이온화 에너지)는 각각 0.20 eV와 0.37 eV로 계산되며, 이는  $AS$  결과의  $z_{n_i}$ 와  $v_i$  결합에 해당하는 것으로 측정 도구에 따라 그



**Fig. 5.** Impedance and modulus spectroscopy of ZCCLCa (2.0 at% CaCO<sub>3</sub>) sintered at 1,200°C for 3 h. (a)  $M''$ - $\log f$  (-140~30°C), (b)  $Z''$ - and  $M''$ - $\log f$  (320°C), (c)  $M''$ - $\log f$  (200~400°C), (d)  $Z''$ - $\log f$  (240~400°C), (e)  $\ln \tau$  and  $\ln \rho$  vs.  $1,000/T$  plot, and (f) capacitance ( $C_{1-3}$ ) and resistance ( $R_{1-3}$ ) with temperature.

값에서 차이가 남을 알 수 있다 [11]. 또한 P1과 P2가 갖는 정전용량( $C_1$ ,  $C_2$ )은 각각 평균 3.8 nF과 2.2 nF으로  $C_1$ 의 경우 측정온도에 대해 일정하지만,  $C_2$ 는 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는  $V_o^*$  결함이 갖는 특징이기도 하다 [15]. P1과 P2의 저항( $R_1$ ,  $R_2$ )은 측정온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하였다. 그림 5(b)와 같이 320°C에는 P3과 P<sub>Z</sub>이 확인되는데 각 피크의 위치가 근접해 있는 것으로 볼 때 동일한 입계 성분에 의한 것이며, 이는 그림 5(e)의 활성화 에너지(1.1 eV)가 동일한 것으로도 확인할 수 있다. 즉, ZCCLCa는 전기적으로 단일입계를 형성함을 알 수 있다. 그림 5(c), 5(f)와 같이 입계 성분인 P3의 정전용량( $C_3$ )은 0.2 nF으로 다른 P1, P2보다 1/10 정도 낮다. 또한 P<sub>Z</sub>에 해당하는 입계 저항( $R_3$ )은 다른 것들과 마찬가지로 측정온도에 대하여 지수적으로 감소하였다 [그림 5(d), (f) 참고].

따라서 ZCCLCa는 전기적으로 단일 입계를 형성하고, 그 입계 활성화 에너지 또한 1.1 eV로 높아서 우수한 바리스터 특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 주된 결함으로  $Zn_i^{2+}$ 와  $V_o^*$ 를 형성하지만 미세구조적으로 CaO가 ZnO와 반응하지 않고 입계에 분포함에 따라 그 신뢰성이나 ESD 내성이 우수할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZCCL)에 CaCO<sub>3</sub>를 2 at% 첨가한 ZCCLCa계의 소결과 결함 및 입계 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

단순 오믹(Ohmic) 저항체로 작용하는 ZCCL (644 Ωcm)에 CaCO<sub>3</sub>를 첨가할 경우, CaCO<sub>3</sub>는 ZnO와 2차상을 형성하지 않고 CaO 형태로 입계에 대부분 분포하고, 우수한 바리스터 특성(높은 비선형 계수  $\alpha = 78$ , 낮은 누설전류 0.06 μA/cm<sup>2</sup>, 높은 절연저항 1x10<sup>11</sup> Ωcm)을 유도하였다. 주 결함으로  $Zn_i^{2+}$  (AS: 0.16 eV, IS & MS: 0.20 eV)와  $V_o^*$  (AS: 0.29 eV, IS & MS: 0.37 eV)가 확인되었으며, 입계는 단일 입계로 1.1 eV의 활성화 에너지를 가졌다. 각 결함과 입계가 갖는 저항은 측정온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량은 두 결함 ( $Zn_i^{2+} \sim 3.8$  nF,  $V_o^* \sim 2.2$  nF)보다 입계(0.2 nF)가  $\sim 1/10$  정도 낮으며 측정온도가 높아짐에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. 따라서 ZCCLCa계 바리스터는 액상소결 조제가 없어 소결온도가 1,200°C로 높은 반면 우수한 바리스터 특성이 발현되기 때문에 성능이 우수한 칩형

또는 디스크형 상용 바리스터 제품을 구현하는 데 좋은 후보 조성이 될 수 있음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20171210000180).

#### REFERENCES

- [1] C. J. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Elsevier, Amsterdam, 2006) p. 17.
- [2] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>]
- [3] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x>]
- [4] K. Eda, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **5**, 28 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1109/57.44606>]
- [5] R. Einzinger, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.17.080187.001503>]
- [6] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
- [7] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 505 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.011>]
- [8] S. Hirose, Y. Yamamoto, and H. Niimi, *J. Appl. Phys.*, **104**, 013701 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2949262>]
- [9] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1301 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.028>]
- [10] Y. W. Hong, Y. J. Lee, S. K. Kim, J. H. Paik, and J. H. Kim, *Electron. Mater. Lett.*, **10**, 903 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-014-3331-3>]
- [11] Y. W. Hong, Y. B. Kim, Y. J. Lee, S. K. Kim, J. H. Paik, and M. H. Jo, *Korean J. Met. Mater.*, **52**, 1017 (2014).
- [12] X. Sha, F. Tian, D. Li, D. Duan, B. Chu, Y. Liu, B. Liu, and T. Cui, *Sci. Rep.*, **5**, 11003 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11003>]
- [13] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/2/001>]
- [14] A. R. West and M. Andres-Verges, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009906315725>]
- [15] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 949 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2009.22.11.949>]