

ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ 바리스터의 전기적 특성

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

² 경북대학교 신소재공학부

Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ Varistor

Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, and Jin-Ho Kim²

¹ Future Convergence Ceramic Division, 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 October 11, 2011; Revised October 23, 2011; Accepted October 24, 2011)

Abstract: In this study, we have investigated the effects of Co doping on I-V curves, bulk trap levels and grain boundary characteristics of ZnO-Bi₂O₃ (ZB) varistor. From I-V characteristics the nonlinear coefficient (α) and the grain boundary resistivity (ρ_{gb}) decreased as $32 \rightarrow 22$ and $18.4 \rightarrow 0.6 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ with sintering temperature (900~1,300°C), respectively. Admittance spectra and dielectric functions show two bulk traps of zinc interstitial, Zn_i^+ (0.16~0.18 eV) and oxygen vacancy, V_o^{\cdot} (0.28~0.33 eV). The barrier of grain boundaries in ZBCo (ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄) 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 0.93 eV at the 460~580 K to 1.13 eV at the 620~700 K. It is revealed that Co dopant in ZB reduced the heterogeneity of the barrier in grain boundaries and stabilized the barrier against the ambient temperature.

Keywords: Varistor, ZnO, Bi₂O₃, Co₃O₄, Defect, Dielectric function

1. 서론

Bi계 ZnO 바리스터는 전력계통과 전자기기의 회로 등을 정전기 (electro-static discharge, ESD)나 과전압 혹은 각종 썬지 (surge)로부터 보호하는 소자로 폭넓게 사용되는 대표적인 전자 세라믹 부품이다 [1-5].

Bi계 ZnO 바리스터는 결함과 입계특성이 첨가하는 도펀트 (dopant)에 따라 다양하게 변하는 재료로 그 중 Co와 Mn은 계면상태 (interface states)를 형성하는데 관여하여 비선형성을 크게 개선하는 대표적인 첨가제로 알려져 있다 [1-4]. 일반적으로 Bi계 ZnO

바리스터의 결함은 ZnO에 비화학 양론상(Zn_{1+x}O)을 형성하여 n-type 반도체를 띄게 하는 침입형 Zn 이온(Zn_i)과 산소공공(V_o)이 대표적이다 [1-6]. 이러한 결함들은 ZnO 바리스터의 비선형성에 영향을 미친다 [1,3,6]. 또한 입계는 크게 두 종류로 ZnO/ZnO의 동종 접합 계면과 ZnO/Bi₂O₃/ZnO의 이종접합 계면으로 분류되며, 전자는 비선형 전류-전압 특성을 나타내고, 후자는 전류-전압 곡선에서 누설 전류항목과 관계되는 입계로 알려져 있다 [3,4,7-10]. 이러한 입계는 소량 첨가되는 도펀트와 그 조합에 따라 크게 달라지는 지기 때문에 각 도펀트의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다 [1,3,9-12]. ZnO-Bi₂O₃-CoO계에서 Co의 함량에 따른 비선형 계수(α)는 0.1 mol%에서 20

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

이상, 1.0 mol% 이상에서는 ~40 정도로 포화되는 경향을 나타내며 [3], 조성에 따라 달라지겠지만 Co의 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO 입자의 비저항이 높아져 고전류 영역 (반전영역, up-turn region)의 비선형성을 밀어뜨리는 원인으로 작용한다 [13]. 다양한 유전 함수들을 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 함께 사용할 경우 결함과 입계 특성을 분석하는 도구로 그 유용성이 보고되고 있다 [6-12]. 특별히 ZnO-Bi₂O₃에 Co를 첨가한 계에 대한 전기적 특성 중 각종 유전함수를 사용하여 결함과 입계 특성을 종합적으로 분석한 결과는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄(ZBCo)의 3성분계에 대하여 I-V 특성, AS (admittance spectroscopy) 및 각종 유전함수 (dielectric functions: Z*, Y*, M*, ε*, tanδ)를 이용하여 결함과 입계 특성에 미치는 Co의 영향을 100~700 K 온도 구간에서 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고순도 시약 (순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃ (1.0 mol%), Co₃O₄ (1/3 mol%)을 사용하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 이때 불:슬러리 및 원료 분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 시편은 출발 원료를 10 mm φ의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 900~1,300°C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은 ~1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이 3 mm φ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 측정용 시편으로 준비하였다.

먼저 ZBCo계의 전류-전압(I-V) 특성은 high voltage source meter (Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 바리스터의 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/cm²], $J_2=10$ [mA/cm²]이며, E_1 과 E_2 는 각각 전류밀도 J_1, J_2 에서의 전장의 세기[V/cm]이다. 입계당 항복전압(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 구하였다. 누설

전류 밀도 (leakage current density: J_L)는 0.8V_b에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J-E 곡선의 기울기로부터 상온 비저항(ρ_{gb} [Ωcm])을 구하였다.

또한 결함(defect)을 조사하기 위하여 admittance spectroscopy (zero d.c. bias)를 사용하였다 [6]. 각 결함 준위의 고유 완화시간(τ_n)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], σ_n =포획 단면적 [cm²], g =트랩준위의 축퇴도 역수(0.5), A^* =유효 Richardson 정수(~30 [A/(cm²K²)]), T =절대온도 [K], e =전자 전하량, k =Boltzmann상수 (8.62×10⁻⁵ [eV/K])이다. 여기서 $\ln(\omega/T^2)$ vs. 1000/T에서 그 기울기 ($-E_{bt}/k$)로부터 E_{bt} 를 구하고, 절편 $\ln(2gA^*\sigma_n/e)$ 로부터 σ_n 을 구하였다. 이를 위한 측정에는 HP4194A를 이용하여 100~350 K까지 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 2 K 간격으로 7개의 특정 주파수(10~100 kHz)를 정하여 각각의 conductance, G를 측정하였다 [9,11].

ZBCo의 주파수 응답 특성은 각종 유전함수 (dielectric functions)를 이용하여 입내와 입계 특성에 대한 정보를 얻었다 [7-12]. 유전함수와 (IS & MS (impedance and modulus spectroscopy) 특성 분석을 위하여 사용한 수식, 정전용량 (C)과 저항 (R)을 산출하는 방법, 구체적인 데이터 수집법 및 계산법은 다음과 같다 [7-12].

일반적으로 재료의 주파수 응답 특성은 아래 5 가지의 유전함수를 사용하여 설명한다.

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

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

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

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

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

여기서, ω =각주파수(2πf, f=주파수), $C_0=\epsilon_0 \cdot A/t$ (ϵ_0 =진공유전율, A=단면적, t=시편두께), $j=\sqrt{-1}$ 이다.

단일 완화 과정이면 위의 모든 함수들에 대하여 복소 평면상에는 반원이 그려지며, 이러한 반원들은 다양

한 완화 모델 (Debye relaxation, Cole-Cole relaxation, Davidson-Cole relaxation, Havriliak-Negami relaxation)에 따라 그 형상은 조금씩 다르게 나타난다 [14]. 수식적으로 복소 유전율(ϵ^*)은 Debye 모델과 Cole-Cole 모델에서 다음과 같은 형태를 취한다.

$$\text{Debye} : \epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

$$\text{Cole-Cole} : \epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 0 \leq \alpha < 1 \quad (8)$$

여기서 ϵ_s : $\omega \rightarrow 0$ 일 때 유전율 실수부 값, ϵ_∞ : $\omega \rightarrow \infty$ 일 때 유전율 실수부 값, τ : 유전율의 완화 시간 (permittivity relaxation time), α : 분포 파라미터 (distribution parameter)이다. Cole-Cole 모델에서 $\alpha=0$ 일 때 Debye 완화와 일치하며 일반적으로 0.2~0.5의 값을 가지는 것으로 알려져 있다 [14]. 하나의 동일한 물리적 과정 (단일 완화 과정)이더라도 이 과정은 각 유전함수가 갖는 여러 완화시간 ($\tau_e, \tau_Y, \tau_{\tan\delta}, \tau_Z, \tau_M$)으로 표현될 수 있으며, 또한 Debye 모델과 Cole-Cole 모델에서 서로 다른 완화시간 사이의 관계는 재료가 갖는 유전강도($r = \epsilon_s / \epsilon_\infty$)와 α 에 의해 결정된다 [14]. 각 유전함수가 갖는 완화시간 사이의 관계는 수학적 관계식으로 유도하였다 [17]. 이러한 각 완화시간에 대한 수학적 관계식은 $\tau_e \geq \tau_Y > \tau_{\tan\delta} > \tau_Z \geq \tau_M$ 의 관계를 증명하고 있다 [17].

재료의 주파수 의존 특성을 측정하는 주된 장점 중 하나는 입내, 입계 및 전극 각각의 시정수 (time constants)가 충분히 분리 가능할 정도로 차이가 날 때 쉽게 분리 가능하다는 것이다 [14]. 일반적으로 입계와 관련한 시정수는 입내 특성인 국소 전도도 (localized conduction)나 결합 등이 갖는 시정수 보다 상당히 작기 때문에 특정 온도 (예, 상온)에서 측정 주파수 범위가 충분히 클 경우 낮은 주파수 대역 (보통 10 Hz 이하)에서 입계에 대한 정보가 나타나게 되며, 입내 특성은 보다 높은 100 kHz 이상에서 나타나게 된다 [14]. 만약 주파수 대역이 한정적일 때는 폭 넓은 온도 범위에서 측정해야 하는데, 일반적으로 상온보다 낮은 온도 영역에서 입내 특성을, 상온보다 높은 온도에서는 입계 특성에 대한 정보를 얻을 수 있다 [6,9,14]. 먼저 입내 특성에 관한 정보는 식 (4)~(6)의 주파수 및 온도 의존성을 조사하여 얻었으며, 상온 이상의 온도에서는 식 (2)와 (3)을 이용하여 동일한 방법으로 입계 특성에 대한 정보를 얻었다.

유전함수 특성 분석을 위하여 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 이용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정 온도는 100~700 K 범위에서 수행하였다.

측정용 장치는 액체질소 온도까지 쉽게 내릴 수 있도록 길이가 190 mm, 직경이 30 mm인 시험관 (pyrex 재질) 내에 설치하고, 시편 홀더에서 측정기기 (HP4194A)까지의 연결선들 (1 m 길이)은 노이즈 침투를 막기 위하여 동축 케이블로 만들었으며, 시험관 내에 설치된 튜브형 소형 전기로 (직경이 21 mm, 길이가 54 mm인 알루미늄 튜브)의 발열체인 니크롬선은 시편에 가해질 수 있는 전자기장의 영향을 최소화하기 위하여 시계 방향과 반 시계 방향으로 같은 회전수만큼 감아 소자 (degaussing)가 가능하게끔 하였다. 시편의 R-X와 G-B 및 $\tan\delta$ 값들은 시편이 장착된 측정용 장치를 액체 질소 속에 넣어 액체질소 온도까지 내린 후 약 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 20 K 간격으로 해당 주파수 대역에서 컴퓨터로 수집하였다.

입계는 저항 (R)과 정전용량 (C)이 서로 병렬로 연결된 RC 성분이 직렬로 1개 이상이 연결된 회로로 제시한다 [13]. 이러한 RC 성분의 회로에서 유전함수가 주파수에 대해 이상적인 Debye 응답 특성을 가진다고 가정하면, 이 등가회로에 대한 임피던스와 모듈러스 값은 다음과 같다.

$$Z^* = Y^{*-1} = (1/R + j\omega C)^{-1} = R / (1 + j\omega RC) \quad (9)$$

$$= \left(\frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \right) - j \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \\ = Z' - jZ''$$

$$M^* = \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (1/R + j\omega C)^{-1} \quad (10)$$

$$= \frac{j\omega C_0 R}{1 + j\omega RC} = \frac{C_0 \omega^2 R^2 C + j\omega C_0 R}{1 + (\omega RC)^2} \\ = \left(\frac{C_0}{C} \cdot \frac{(\omega RC)^2}{1 + (\omega RC)^2} \right) + j \left(\frac{C_0}{C} \cdot \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \\ = M' + jM''$$

RC 등가회로의 유전함수의 주파수 응답은 $\omega RC = \omega\tau = 1$ 에서 최대값을 가지게 되며 $\tau^{-1} = \omega_{\max} = 2\pi f_{\max} = (RC)^{-1}$ 이 성립한다. 각 유전함수 별로 측정된 값들은 복소 평면도 (complex plane plot) 또는 주파수 응답도

(frequency explicit plot)로 나타내어 각 피크의 최대값에 대한 피크 온도 T_p 와 피크 주파수 f_{max} 를 구하고, 특히 임피던스 (impedance)와 모듈러스 (modulus) 데이터에서 각 허수부의 최대값 Z''_{max} 와 M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 식 (11)을 이용하여 입계 저항 (R_{gb})과 정전용량 (C_{gb})을 추출하였다.

$$Z''_{max} = \frac{R_{gb}}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C_{gb}} \quad (11)$$

이렇게 구한 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} , M''_{max} 값은 아레니우스(Arrhenius)식($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, τ =완화시간, ρ =비저항 [Ωcm], $E_a = \tau$ 혹은 ρ 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 통하여 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 ZBCo의 입계 전위 장벽의 균일성과 온도에 대한 안전성을 평가하기 위하여 완화시간의 분포 함수 $F(\tau)$ 를 사용하였으며, 이에 대한 자세한 실험방법과 계산은 다음과 같다 [8]. 즉, 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 분포 파라미터 (distribution parameter, a) 즉, heterogeneity factor (α -factor)는 측정된 Z'' -log f 그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 식 (12)로 얻는다.

$$Z^* = R_{\infty} \frac{\Delta R}{1 + (j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (12)$$

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

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

이 α -factor는 입계의 균질성 즉, 입계 편석이나 2차상 등의 영향 등을 해석하는 도구로 이용하거나 또는 전기적 특성에 있어서 입계 전위 장벽의 균일성 등을 파악하는데 사용한다 [8]. 일반적으로 식 (12)가 적용되면 입계 전위 장벽의 완화시간(τ)에 대한 분포 함수 $F(\tau)$ 는 다음 식으로 표현된다.

$$F(\tau) = \frac{1}{2\tau\tau_p} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] - \cos(\alpha\pi)} \quad (13)$$

식 (13)을 이용하여 계산한 $F(\tau)$ 를 $\log \tau$ 에 대해

plot함으로써 구해지는 스펙트럼을 계면 특성을 분석하는 도구로 이용하게 되며, α -factor의 계산에는 주어진 Z'' 값에 대해 오차를 최소화하는 반복법으로 찾아내는 수치해석을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 I-V 특성

그림 1에는 ZBCo계 바리스터의 소결 온도별(900~1,300°C) J-E 특성을, 표 1은 각 소결 온도별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(a), 누설전류(J_L), 입계당 항복전압(V_{gb}), pre-breakdown 영역에서의 비저항(ρ_{gb})을 각각 나타낸 것이다.

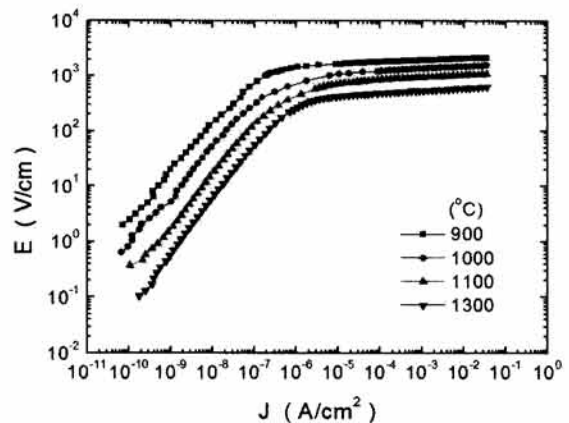


Fig. 1. J-E characteristics of ZBCo sintered at various temperature.

Table 1. Summary of J-E characteristics of ZBCo.

Sintering Temp.(°C)	a	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{gb} (V)	ρ_{gb} ($\times 10^9 \Omega\text{cm}$)
900	32	2.1	3.1	18.4
1,000	28	12.2	3.7	5.0
1,100	26	17.9	2.9	1.6
1,300	22	12.8	3.3	0.6

그림 1과 표 1과 같이 소결온도가 높아짐에 따라 우수한 바리스터 여부를 가늠할 수 있는 가장 대표적인 척도인 비선형 계수 (소폭의 전압 변화에도 시편의 저항이 크게 낮아져 큰 전류를 흐르게 하는 정도를 표현하는 지수, I-V 곡선에서는 항복영역의 평평

도로 표현되며 그 평평도가 좋을 때 높은 비선형 계수를 갖게 되고 우수한 바리스터라 함)의 변화는 32→22로 감소하는데 이는 소결온도가 높아질수록, 소결시간이 길어질수록 낮아지는 경향과 일치한다 [2,3]. 누설전류(J_L)는 소결온도가 높아짐에 따라 2.1→12.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 높아지지만 1,000°C 이상에서는 거의 일정한 값을 가졌다. 또한 입계 당 항복전압(V_{gb})은 2.9~3.7 V로 소결온도에 대한 경향성은 없어 보이며, 일반적으로 알려진 2~4 V 범위 내에 있었다 [1,2].

또한 $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 pre-breakdown 영역의 비저항(ρ_{gb})은 소결온도가 높아질수록 18.4→ $0.6 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 거의 지수적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 ZBCo계의 전류-전압 특성은 소결온도에 대하여 전체적으로 일반적인 Bi계 ZnO 바리스터가 갖는 전기적 특성을 나타내었지만 ρ_{gb} 의 감소가 뚜렷하게 관찰되었다.

3.2 Admittance Spectroscopy (AS)

그림 2(a)는 1,300°C에서 소결한 시편을 100~350 K 구간에서 7개의 주파수에 대한 G값을 나타낸 것이며, 그림 2(b)는 P2 피크의 온도와 주파수를 이용하여 $\ln(\omega/T_p^e)$ vs. $1,000/T$ 를 나타낸 것이다.

그림 2(a)와 같이 주어진 주파수와 온도 구간에서 conductance, G는 P2에서 뚜렷한 피크를 나타내지만, P1은 독립된 피크로 나타나지 않았다. 그림 2(b)의 그래프로부터 계산된 P2의 결합 준위는 0.28 eV, 포획 단면적 $3.8 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ 로 ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄(ZBM)과 ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃(ZBCr)계의 산소공공(V_o)과 동일한 결합으로 나타났다 [9,11]. ZBCo계도 ZBM계와 같이 소결 온도에 영향을 받지 않는 일정한 결합 특성이 나타날 것으로 예상할 수 있겠다 [11]. P1은 본 실험의 주파수 영역 (10~100 kHz)과 온도 범위 (150~220 K)에서 zn_i^{\cdot} 에 의한 피크로 나타날 수 있는데 뚜렷한 피크를 형성하지 않기 때문에 이에 대한 보다 자세한 분석을 위하여 각종 유전함수를 적용하여 보았다.

3.3 유전함수를 이용한 결함(defect) 분석

그림 3은 1,300°C에서 소결한 ZBCo 시편의 주파수와 온도에 따른 각종 유전함수에 대한 특성에서 220 K에서의 값을 (a)에 나타내었으며, (b)는 $M''\text{-logf}$ 값에 대한 일부 측정온도 (200~240 K)에서의 주파수 응답

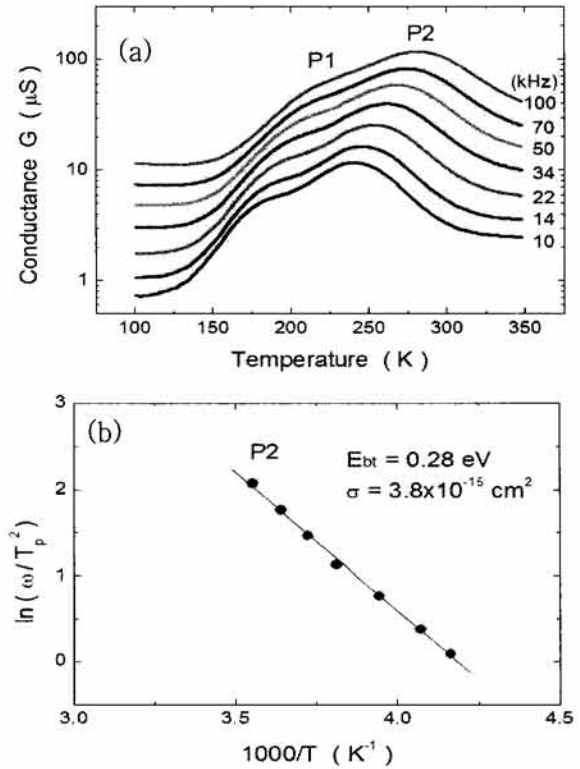


Fig. 2. (a) admittance spectra at 10~100 kHz for ZBCo sintered at 1,300°C, (b) $\ln(\omega/T_p^e)$ vs. $1,000/T$.

Table 2. Summary of defect levels of ZBCo.

Method	P1 (eV)	P2 (eV)	σ (cm^2)
AS	-	0.28	3.89×10^{-15}
$M''\text{-logf}$	0.18	0.33	-
$\tan\delta\text{-logf}$	0.18	0.32	-
$\epsilon''\text{-logf}$	0.16	0.33	-

특성을, (c)는 각 유전함수에서 확인되는 P1과 P2에 해당하는 완화시간 (τ)에 대하여 아레니우스 (Arrhenius) 식을 이용하여 그래프로 도시한 것이다.

또한 표 2에는 그림 3에서 추출한 결합 준위를 요약한 것으로 AS에서 구한 결합 준위도 비교를 목적으로 함께 제시하였다. 그림 3(a)는 220 K에서의 각 유전함수의 주파수 응답도를 나타낸 것으로 P1은 $M''\text{-logf}$ 과 $\tan\delta\text{-logf}$ 에서 뚜렷이 구분되며 (보다 낮은 온도에서는 $\epsilon''\text{-logf}$ 에서도 구분됨), P2는 $\epsilon''\text{-logf}$, $\tan\delta\text{-logf}$, $M''\text{-logf}$ 에서 명확하게 나타났다. 모든 피크는 $M''\text{-logf}$ 에서 보다 명확하게 확인 가능하지만, 측정 온도 영역에서 사용하는 각 유전함수에 따라서 명확히 구별되게 나타날 수도 있지만 그렇지 않을 수

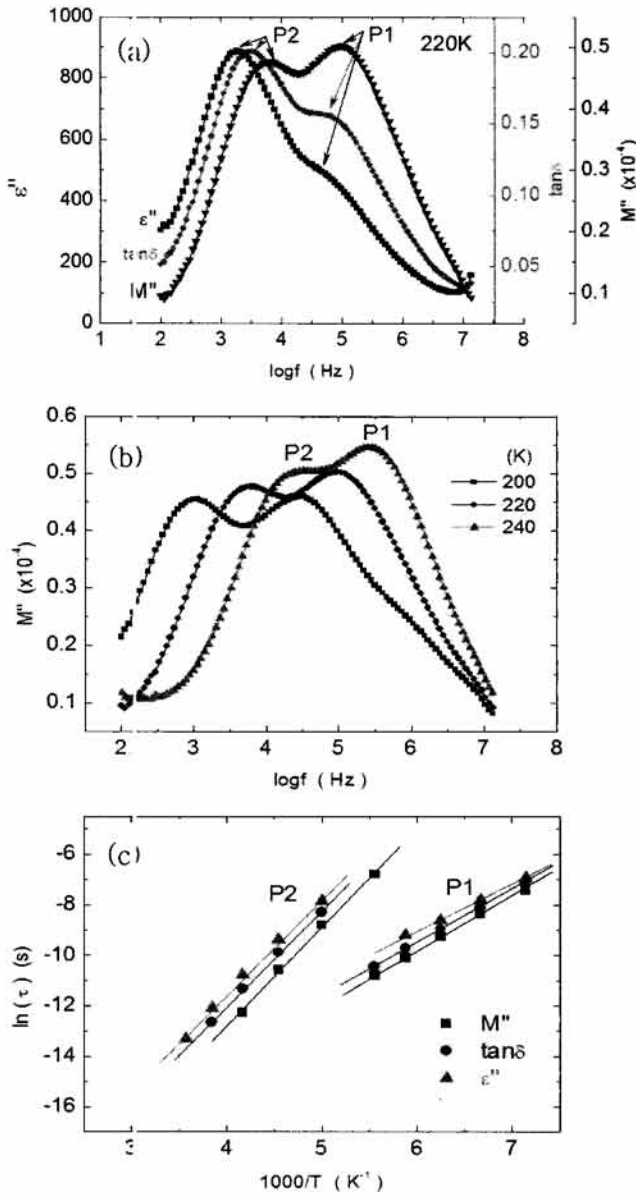


Fig. 3. Characteristics of each dielectric functions by frequency and temperature for ZBCo sintered at 1,300°C. (a) 220 K, (b) M'' -logf-T (200~240 K), (c) $\ln\tau$ vs. $1,000/T$.

도 있음을 알 수 있다. 또한 각 유전함수에서 나타나는 피크의 위치는 $\tau_{\epsilon''} \geq \tau_{Y''} > \tau_{\tan\delta} > \tau_{Z''} \geq \tau_{M''}$ (즉, 주파수에 대한 피크의 위치는 $f_{\epsilon''} \leq f_{Y''} < f_{\tan\delta} < f_{Z''} \leq f_{M''}$ 순서를 따른다)의 순서로 특정 결함에 대응해서 나타나게 되며 [9,11,14,17], 그림 3(a)의 P2에 대하여 정확히 적용됨을 볼 수 있다. 그림 3과 같이 각 유전함수에 의한 P1 결함 준위는 0.18 eV (M'' -logf, $\tan\delta$ -logf)와

0.16 eV (ϵ'' -logf)로 AS에서는 계산되지 않았지만 z_{n_i} 결함으로 볼 수 있다 [1,6,9-11]. P1의 ϵ'' -logf에 대한 결함 준위가 0.16 eV로 다른 유전함수에 비해 다소 낮게 나타나는 이유로는 측정온도가 낮기 때문으로 사료된다. P2는 0.28 eV (AS), 0.33 eV (M'' -logf), 0.32 eV ($\tan\delta$ -logf), 0.33 eV (ϵ'' -logf)로 다소 차이를 나타내지만 일반적으로 ZnO 바리스터에서 발견되는 V_o 로 볼 수 있겠다 [1,6,9-11].

따라서 결함 준위를 분석할 때 사용하는 각 함수에 따라서 동일한 결함이라도 각 준위의 크기는 조금씩 차이가 나는 것을 확인할 수 있으며, 다양한 유전함수를 함께 사용하여 분석하는 것이 정확하게 분석하는 방법임을 알 수 있다. 또한 I-V 곡선의 모양은 ZnO 바리스터 조성과 공정에 따른 결함의 종류와 그 양에 따라 바뀔 수 있는데 이에 대한 체계적인 정밀한 분석이 이루어질 필요가 있을 것으로 보인다 [6].

3.4 입계 특성 분석 (IS & MS)

ZBCo계의 입계 특성을 분석하기 위하여 상온 이상의 온도에서 사용한 IS & MS는 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 [7,8,11]. 그림 4는 1,300°C에서 소결한 ZBCo 시편에 대하여 (a) Z'' , M'' -logf (600 K), (b) M'' -logf (360~700 K), (c) $\ln p$ vs. $1,000/T$ plot, (d) 입계 저항 R_{gb} 과 정전용량 C_{gb} 를 나타낸 것이다.

그림 4(a)와 같이 ZBCo의 입계는 단일 입계로 확인되며, 600 K에서의 C_{gb} 와 R_{gb} 는 각각 1.4 nF과 3.1 kΩ으로 계산되었다 (그림 4(d) 참고). 그리고 C_{gb} 는 측정 온도가 높아짐에 따라 ~1.8→1.3 nF으로 소폭 낮아지는 경향을 보였으며, R_{gb} 는 618→0.16 kΩ으로 지속적으로 감소하였다(그림 4(d)). 특별히 C_{gb} 와 관련하여 각 조성에 따른 차이를 살펴보면, 우선 ZnO-Bi₂O₃-Mn₃O₄계는 ~1.3~1.8 nF (420~780 K) [11], ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃계는 ~2.4~3.2 nF (400~780 K) 범위에서 증감을 나타내며 [9], ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계는 Sb/Bi 비에 따라 0.2~0.8 nF (440~780 K) 범위에서 변하며 [8], ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Mn₃O₄계는 0.9~1.2 nF(400~560 K) [15], ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-NiO계는 0.5~1.1 nF 범위에서 증감을 나타내고 있다 [12].

따라서 ZnO-Bi₂O₃계는 대략 0.2~3 nF 정도의 입계 정전용량을 보이며 여기에 소량 첨가되는 도펀트

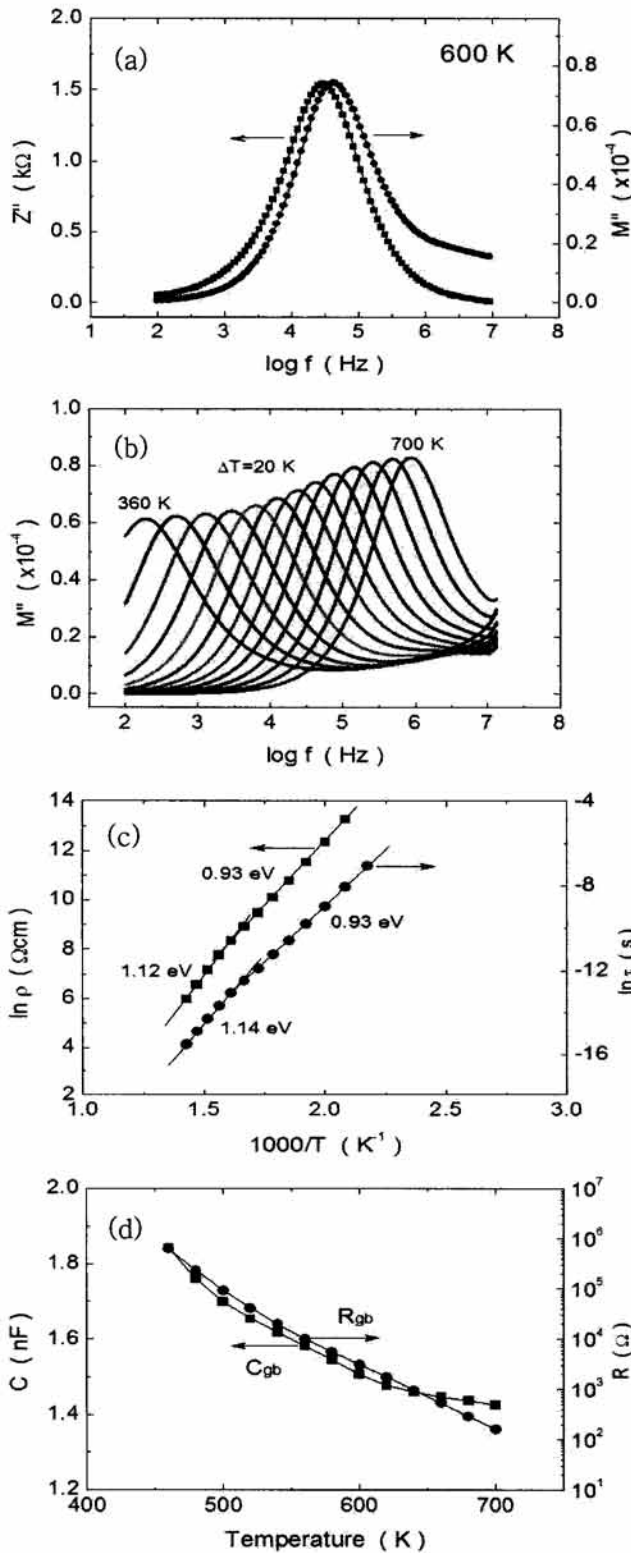


Fig. 4. IS and MS for ZBCo sintered at 1,300°C. (a) Z'' , M'' - $\log f$ (600 K), (b) M'' - $\log f$ (360~700 K), (c) $\ln \rho$, $\ln \tau$ vs. $1,000/T$ plot, (d) resistance (R_{gb}) and capacitance (C_{gb}) of grain boundaries.

에 따라 그 값은 측정 온도가 높아짐에 따라 다양한 입계 거동 (감소 혹은 증감)을 나타내는 것을 알 수 있다.

입계 활성화 에너지는 그림 4(c)와 같이 460~580 K에서 0.93 eV, 보다 높은 온도인 620~700 K에서 1.13 eV로 소위 ZnO 바리스터에서 주위 산소의 흡탈착에 의해 발현하는 이상구간을 전후로 입계 활성화 에너지가 변하는 현상과 유사하게 나타났다 [8]. 이와 같은 현상은 Cr을 첨가한 ZB계가 갖는 0.67 eV와 1.2 eV [9], Mn을 첨가한 ZB계가 갖는 0.79 eV와 1.08 eV [11], ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계에서 Sb/Bi 비에 따라 다양한 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) [8], ZBS계에 Mn을 첨가한 ZBSM(Sb/Bi=0.5)계의 0.4 eV와 0.75~0.87 eV [15], ZBS계에 Ni를 첨가한 ZBSN(Sb/Bi=0.5)계의 저온에서의 1.3 eV와 고온에서 0.95 eV와 1.3 eV로 두 입계로 분리되는 현상 [12]과도 차이를 갖는 것이다. 따라서 ZnO-Bi₂O₃계에 각종 도펀트를 소량 첨가할 경우 그 입계의 활성화 에너지는 다양하게 변한다는 사실을 확인할 수 있다.

한편 그림 5(a)는 1,300°C에서 소결한 ZBCo 시편의 600 K에서의 입계 완화 시간(τ)에 대한 분포함수를 이용하여 Z'' - $\log f$ 그래프로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 입계 분포 파라미터 즉, heterogeneity factor (α -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. α -factor는 600 K에서 0.11로 매우 낮은 값을 가졌다. 그림 5(b)는 측정온도에 대하여 α -factor를 도시한 것으로 비교를 목적으로 ZB계의 값도 함께 제시하였다. α -factor값이 낮을수록 입계 전위장벽은 균일하다고 말할 수 있으며, 측정 온도에 대하여 그 값이 일정할 때 안정하다고 판단할 수 있다 [8]. ZBCo계의 α -factor는 온도에 대하여 0.104(480 K)→0.116(580 K)→0.09(700 K)로 소폭의 증감을 나타냈지만, 2성분계인 ZB계 보다 560 K 이상의 온도에서 큰 값의 차이로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 특별히 ZBCo계의 α -factor(0.09~0.116)는 Cr을 첨가한 ZnO계의 0.14 보다 낮으며 [16], ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃계에서 Sb/Bi 비에 따라 다양(0.07~0.28)하게 나타나는 것과 차이를 보이며 [8], α -factor가 0.126으로 온도에 대하여 일정한 Mn을 첨가한 ZB계와도 차이를 나타내는 것이다 [11]. 따라서 ZnO-Bi₂O₃계에 Co를 1 at% 첨가할 경우, 입계의 전위장벽은 보다 균일해지고, 온도에 대한 안정성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

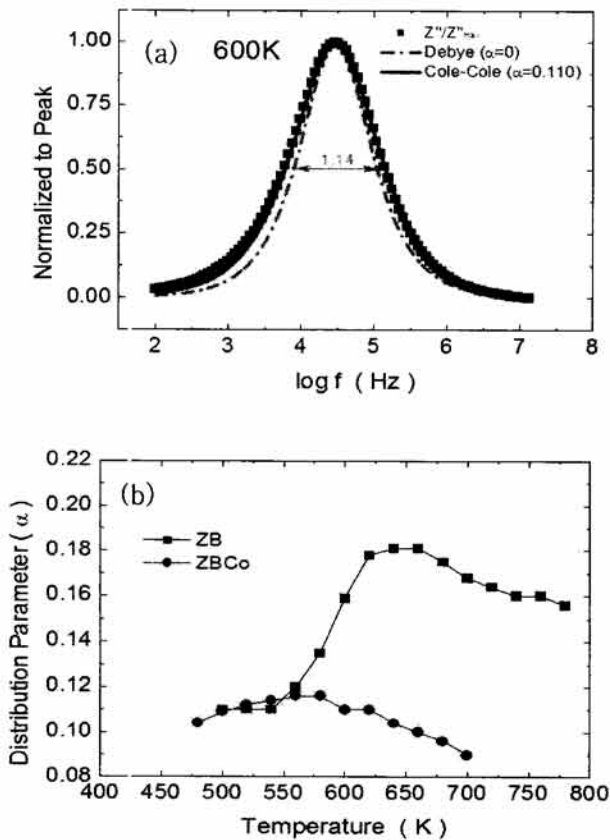


Fig. 5. (a) experimental and simulated data of normalized $Z''/Z''_{\max}-\log f$ (Debye model $\alpha=0$, Cole-Cole model $\alpha=0.110$) at 600 K, (b) distribution parameter (or α -factor) for ZBCo sintered at 1,300°C.

4. 결론

ZB계에 Co_3O_4 를 1/3 mol% 첨가한 ZBCo의 전기적 특성과 결합 및 입계 특성에 대하여 각종 유전함수를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZB계에 Co를 첨가할 경우, I-V 특성에서 비선형성은 ~32로 크게 높아졌으며, 900°C에서 1,300°C로 소결온도가 높아짐에 따라 입계 비저항이 $18.4 \rightarrow 0.6 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 거의 지수적으로 감소하는 경향성을 나타냈다. 본 조성계에서 발견되는 결합으로는 AS와 유전함수를 함께 이용할 경우 각 함수의 종류에 따라 선택적으로 결합 준위들이 확인되었으며, z_{Ni} (0.16~0.18 eV)와 V_{O} (0.28~0.33 eV)이 주결함으로 나타났다.

ZBCo계의 입계는 단일 입계로 확인되었지만, 측정 온도 구간에 따라 소폭의 입계 활성화 에너지의 변화가 관찰되었다. 즉, 보다 낮은 온도에서 0.93 eV와 보다 높은 온도에서 1.13 eV의 입계 활성화 에너지를 가졌다. 입계 정전용량 C_{gb} 는 1.3~1.8 nF으로 측정 온도의 증가에 다소 따라 낮아졌으며, R_{gb} 는 지수적으로 감소하였다. ZBCo계의 α -factor는 측정온도에 따라 0.09~0.116 범위에서 증감을 보였다. 따라서 ZB계에 Co를 첨가할 경우, 보다 균일한 입계를 형성하고 온도 안정성이 크게 향상되는 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] Y. W. Hong, *Bull. KIEEME*, 24, 3 (2011).
- [6] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 111 (1990).
- [7] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, 1, 125 (1997).
- [8] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, 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*, 23, 368 (2010).
- [10] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 942 (2010).
- [11] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 936 (2010).
- [12] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 22, 941 (2009).
- [13] 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.
- [14] R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 1491 (1994).
- [15] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, 30, 1307 (2004).
- [16] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 22, 949 (2009).
- [17] W. Cao and R. Gerhardt, *Solid State Ionics*, 42, 213 (1990).