Sb/Bi비에 따른 5원계 바리스터의 소결거동 및 전기적 특성(II) : ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₃O₄-Cr₂O₃

홍연우[†] · 이영진 · 김세기 · 김진호*

한국세라믹기술원 전자소재융합본부, *경북대학교 신소재공학부

Sintering and Electrical Properties According to Sb/Bi Ratio(II) : ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₃O₄-Cr₂O₃ Varistor

Youn-Woo Hong[†], Young-Jin Lee, Sei-Ki Kim and Jin-Ho Kim*

Electronic Materials Convergence Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

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

(2012년 10월 26일 접수 : 2012년 12월 7일 최종수정 : 2012년 12월 10일 채택)

Abstract In this study we aimed to examine the co-doping effects of 1/6 mol% Co₃O₄ and 1/4 mol% Cr₂O₃ (Co:Cr = 1:1) on the reaction, microstructure, and electrical properties, such as the bulk defects and the grain boundary properties, of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS; Sb/Bi = 0.5, 1.0, and 2.0) varistors. The sintering and electrical properties of Co,Cr-doped ZBS, ZBS(CoCr) varistors were controlled using the Sb/Bi ratio. Pyrochlore (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄), α -spinel (Zn₇Sb₂O₁₂), and δ -Bi₂O₃ were formed in all systems. Pyrochlore was decomposed and promoted densification at lower temperature on heating in Sb/Bi = 1.0 by Cr rather than Co. A more homogeneous microstructure was obtained in all systems affected by α -spinel. In ZBS(CoCr), the varistor characteristics were improved (non-linear coefficient, α = 20~63), and seemed to form Zn_i^{••} (0.20 eV) and V_o[•] (0.33 eV) as dominant defects. From impedance and modulus spectroscopy, the grain boundaries were found to be composed of an electrically single barrier (0.94~1.1 eV) that is, however, somewhat sensitive to ambient oxygen with temperature. The phase development, densification, and microstructure were controlled by Cr rather than by Co but the electrical and grain boundary properties were controlled by Co rather than by Cr.

Key words ZnO varistor, electrical properties, Co₃O₄, Cr₂O₃, sintering.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 전자기기와 전력계통에서 정전기나 과전압 또는 각종 켜지(surge)로부터 회로를 보호하는 전자 세라믹 부품이다.¹⁻⁴⁾ Bi₂O₃계 ZnO 바리스터는 Sb₂O₃ (ZnO 입성장 제어)를 대부분 포함하고 있고 Sb/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우한다.¹⁻⁸⁾ ZBS(ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃)에 소량 첨가하는 Mn, Co, Cr, Ni 등은 2차상인 파이로클로어(Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)의 생성과 분해반응 온도를 변화시키고 스피넬(Zn₇Sb₂O₁₂)의 생성에 영향을 주어 미세구조를 제어할 뿐 아니라 바리

스터 특성을 제어한다.⁵⁻⁸⁾ ZBS계에서 파이로클로어는 가열 중 700 °C 부근에서 생성되어 2Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄(Py) + 17ZnO $\rightleftharpoons$ 3Zn₇Sb₂O₁₂(β sp) + 3Bi₂O₃(liq.)의 반응으로 약 950~1050 °C에서 β -스피넬과 Bi-rich 액상으로 분해하여 계의 치밀화를 촉진시키고 냉각 시 역반응으로 재합성된다.^{5,7)} ZnO 바리스터에 첨가하는 다양한 천이금속 산화물은 파이로클로어나 스피넬 및 Bi-rich 상의 구성원소로 작용하여 이 상들의 열역학적 특성에 영향을 줄 뿐 아니라 바리스터 특성에도 영향을 준다.^{5,9-11)} Co는 0.1 mol% 이상 첨가 시 비선형 계수를 20 이상으로 높여주며, 그 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO의 비저항을 높

[†]Corresponding author

E-Mail : hyw-kea@kicet.re.kr (Y. -W. Hong, KICET)

© Materials Research Society of Korea, 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.

여 고전류 영역(반전영역, up-turn region)의 비선형성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다.^{2,12,13} Cr은 α -스피넬과 δ -Bi₂O₃를 우선적으로 생성시키고 파이로클로어의 분해 온도를 낮추어 계의 치밀화를 촉진하지만 이중입계를 형성하고 바리스터 특성은 크게 개선시키지 못하는 첨가제로 최근 보고되고 있다.¹⁴ ZnO 바리스터의 주 결함은 Zn_i 와 V_o 로 확인된다.^{4,8,14,15} 또한 계면 상태 준위는 크게 두 가지로 구분할 수 있다.^{1-4,8,14,15} 이들은 각각 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO/Bi-rich상/ZnO의 이종접합 계면으로서, 전자는 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 누설 전류와 관련된다.^{3,8,14,15} 복잡한 미세구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 입내 및 입계 특성은 다양한 유전 함수(dielectric functions : Z^* , Y^* , M^* , ϵ^* , $\tan\delta$)를 함께 사용하여 측정 주파수 대역과 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{8,13-18} 그러나 Co와 Cr을 동시에 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi비를 달리한 후 Co₃O₄와 Cr₂O₃를 각각 1/6 mol%와 1/4 mol% (Co:Cr = 1:1) 첨가한 5성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Co와 Cr을 동시에 첨가함에 따른 그 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료 분말은 순도 99.9%(고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄, NiO를 사용하여 ZnO에 Sb/Bi = 2.0(1.0 mol% Bi₂O₃, 2.0 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Co₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃), Sb/Bi = 1.0(1.5 mol% Bi₂O₃, 1.5 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Co₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃), Sb/Bi = 0.5(2.0 mol% Bi₂O₃, 1.0 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Co₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃)인 3 종류의 ZBS(CoCr) 조성을 선정하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합(각 조성별로 50 g을 칭량하여 5 mm ϕ 의 YTZ 볼과 에탄올을 함께 250 ml의 PE에 넣고 100 rpm으로 10 시간 볼밀한 후 건조함)하여 출발 원료로 사용하였다. 출발 원료를 11 mm ϕ 의 원통형 금형에 넣어 25 MPa로 1축 성형 후 98 MPa로 정수압 처리한 성형체를 700~1300 °C에서 1시간 공기 중에서 소결하였다(승온·냉각 속도, 5 °C/min). 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 양면을 연마한 후 양면에 Ag 전극(ohmic contact용)을 도포하여 소성로에 넣고 600 °C에서 10분 열처리하여 전기적 특성 측정용 시편으로 준비하였다.

각 조성의 소결 상변화는 X-선 회절 분석기(M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 측정 조건은 Cu-target, 전력 30 kV-30 mA, FT 모드(counting time: 1.0 sec., step width: 0.016 deg.), $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 로 하였다.

밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 미세구조는 0.4% 염산 수용액으로 화학 에칭하여 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, 대략적인 상의 분포를 살펴보기 위하여 BEI(Backscattered Electron Image: RBH-4200 5MC, Robinson, Australia)로 관찰하였다.

전류-전압(I - V) 특성은 High voltage source meter(Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 바리스터의 비선형 계수(α)는 전류밀도-전기장(J - E) 곡선으로부터 $J = CE^\alpha$, $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 에 따라 구하였다. 여기서 $J_1 = 1(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $J_2 = 10(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 이며, E_1 과 E_2 는 각각 J_1 과 J_2 에서의 전장의 세기(V/cm)이다. 입계당 항복전압(V_{gb})은 항복전압(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 0.8 V_b 에서의 전류 밀도로 구하였으며, 상온 비저항 $\rho_{gb}(\Omega\text{cm})$ 은 항복전압영역(pre-breakdown region)의 J - E 곡선의 기울기로부터 구하였다.

결함과 입계 분석을 위한 시편은 전기적 특성 측정용 시편과 동일하게 제작하였으며, 측정을 위한 Impedance and modulus spectroscopy(IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer(Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 100 Hz~15 MHz와 100~780 K(20 K 간격) 영역에서 수행하였다. 측정된 값들은 주파수 응답도(frequency explicit plot)형식으로 나타내어 각 피크의 최대값에 대한 온도 T_p 와 주파수 f_{max} 를 구하고, 임피던스와 모듈러스에서 각 허수부의 최대값 Z''_{max} 와 M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 $Z''_{max} = R/2$, $M''_{max} = C_0/(2C)$ 를 이용하여 입계 저항(R)과 정전용량(C)을 계산하였다.¹⁵ 여기서 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} , M''_{max} 는 아레니우스(Arrhenius)식($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, τ = 완화시간, ρ = 비저항(Ωcm), $E_a = \tau$ 혹은 ρ 에 대한 활성화 에너지, k = 볼츠만 상수($8.62 \times 10^{-5}(\text{eV/K})$), T = 온도(K))를 이용하여 각각 $\ln\tau$ vs. $1000/T$ 및 $\ln\rho$ vs. $1000/T$ 그래프를 통하여 그 기울기로부터 상온 이하에서 결함 준위(이온화 에너지, E_{bt})와 상온 이상에서 입계 활성화 에너지(E_a)를 구하는데 사용하였다.¹⁵

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 특성

Fig. 1은 ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, 0.5)계를 700~1300 °C로 소결한 후 측정된 XRD 패턴 중 1300 °C 자료이다. Table 1은 Sb/Bi비에 따른 ZBS(CoCr)계 소결체 전체의 2차상의 변화를 정리한 것이다. 미량의 미지의 상(unknown phase)은 Sb/Bi = 1.0(700 °C)과 Sb/Bi = 0.5(800 °C 이하)에서 생성되었지만 Sb/Bi = 2.0에서는 생성되지

Fig. 1. XRD patterns of ZBS(CoCr) sintered at 1300 °C with Sb/Bi (= 2.0, 1.0, and 0.5).

않고 상대적으로 Bi_2O_3 의 함량이 많은 조성에서 보다 높은 온도까지 나타나는 것으로 볼 때 이 상은 다양한 상을 형성하는 것으로 알려진 Bi_2O_3 와 Cr_2O_3 의 화합물 중 하나로 사료된다.⁵⁾ 또한 1000 °C 이상의 2차상은 동일한 종류로 구성되었다. Sb/Bi비와 무관하게 1300 °C 소결체는 모두 파이로클로어($\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$)와 α -스피넬($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) 및 δ - Bi_2O_3 로 동일한 2차상으로 구성되지만 그 함량은 달리 나타났다(Fig. 1에서 상대적인 피크 강도로 대략적으로 판단할 수 있음). 여기서 α -스피넬은 ZnO 바리스터에서 입성장을 제어하여 보다 균일한 미세구조를 형성하는 상이기 때문에 Sb/Bi비가 높을수록 α -스피넬의 생성량이 많아지므로 보다 균일한 미세구조를 형성할 뿐 아니라 ZnO의 평균입경이 작아질 것이라 예상할 수 있다. 따라서 Sb/Bi = 0.5는 다소 불균일한 미세구조를 형성할 것으로 판단된다.^{7,14)} 또한 본 실험 조성이 나타내는 α -스피넬의 생성 양상은 ZBS계에 Co를 첨가할 때 Sb/Bi비에 따라 β -스피넬을 형성하든지 아니면 아예 스피넬 자체를 형성하지 않는 경향과는 다르며, Mn 또는 Cr을 첨가 시 전체적으로 α -스피넬을 형성하는 것과는 동일한 현상이다.^{7,13,14)} Bi-rich상의 경우, 본 실험의 조성은 단순 ZBS와 여기에 Mn이나 Co 또는 Ni를 첨가할 때 β - Bi_2O_3 를 형성하는 것과 다르지만, Cr을 첨가할 때 δ -

Fig. 2. Relative density of ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures.

Bi_2O_3 를 형성하는 것과 동일한 경향을 보였다.^{7,13,14,19)} 즉, ZBS계의 상발달은 Mn과 Cr에 의해 α -스피넬의 생성과 안정화를 도모할 수 있지만 Co와 Ni는 그러한 경향을 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 본 실험에서와 같이 Co와 Cr을 함께 첨가할 경우, Cr의 주도적인 역할로 말미암아 2차상의 구성은 Cr을 단독으로 첨가한 계와 동일하게 형성함을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 따라서 ZBS계는 Sb/Bi비와 각 첨가제의 종류와 그 조합에 따라 상발달의 차이로 말미암아 계의 치밀화 거동이 사뭇 달라질 것이라 예상할 수 있다.

Fig. 2는 ZBS(CoCr)계의 소결 온도별 상대 밀도를 계산한 것이다. 1100 °C 이상에서 Sb/Bi비와 관계없이 일반적으로 알려진 소결 중 Bi-rich 액상의 휘발에 의한 상대밀도의 감소가 확인되었으며, 그 감소폭은 Sb/Bi비가 낮을 때 커지는 경향으로 나타났다.¹³⁾ 반면 700~1000 °C 구간에서는 Sb/Bi비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. Sb/Bi = 2.0는 700 °C에서 생성된 파이로클로어(Py, $d = 7.86 \text{ g/cm}^3$)와 800 °C에서 생성된 스피넬(αsp , $d = 6.25 \text{ g/cm}^3$)로 말미암아 900 °C까지 치밀화가 억제(상대밀도 59%)되고(Table 1 참고), 1000 °C에서 파이로클로어의 분해로 생성된 Bi-rich 액상(δ - Bi_2O_3 , $d = 8.46 \text{ g/cm}^3$)에 의해 치밀화가 촉진됨에 따라 상대밀도는 90%로 높아지고, 1100

Table 1. Secondary phases in ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py: $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$, αsp : α - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, δ : δ - Bi_2O_3 , U: unknown phase).

Sb/Bi \ Temp.	700 °C	800 °C	900 °C	1000~1300 °C
2.0	Py	Py + αsp	Py + αsp	Py + αsp + δ
1.0	Py + U	Py + αsp	Py + αsp	Py + αsp + δ
0.5	Py + U	Py + U	Py + αsp + δ	Py + αsp + δ

Fig. 3. Microstructure of ZBS(CoCr) (Sb/Bi = (a) 2.0, (b) 1.0 and (c) 0.5) systems sintered at 1000 °C (T.B.: twin boundary).

°C에서 95% 이상 치밀화가 완료되었다. Sb/Bi = 1.0은 Sb/Bi = 2.0과 비슷하지만 900 °C에서 치밀화가 약간 진행되어 상대밀도가 73%에 도달하고 1000 °C에서 97%로 나타났다. 이는 900 °C에서 ZBS(Sb/Bi = 1.0)계의 상대밀도 59%와 여기에 Co를 첨가한 ZBSCo(Sb/Bi = 1.0)의 상대밀도 63%보다 높지만, Cr이나 Ni 또는 Mn을 첨가한 계(ZBSCr: 80%, ZBSNi: 88%, ZBSMn: 89%)보다 낮은 값이다.^{7,13,14,19} 따라서 Co와 Cr을 동시에 첨가하면 Co와 Cr은 모두 파이로클로어의 구성 원소로 작용하지만, Co보다 Cr이 보다 낮은 온도에서 파이로클로어의 분해를 촉진시킴에 따라 Sb/Bi = 1.0의 치밀화가 촉진됨을 알 수 있다.^{13,14} Sb/Bi = 0.5는 800 °C에서 다소 낮은 75%의 상대밀도를 보이는데 이는 일반적으로 ZBS계와 여기에 Mn, Co, Ni 등을 첨가한 계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잔류 Bi₂O₃에 의해 상대적으로 높은 상대밀도를 나타내는 현상과 상당한 차이를 보이는 것으로 오히려 Cr을 단독으로 첨가한 계와 유사하다.¹⁴ 이는 Table 1에서와 같이 미지의 상에 의한 치밀화 억제 효과로 볼 수 있겠다.¹⁴ 따라서 ZBS계에 Co와 Cr을 동시에 첨가할 경우, 그 밀도 변화는 Sb/Bi비에 의해 달라졌으며, Co보다 Cr의 역할이 상대적으로 크게 나타났다.

Fig. 3은 ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, 0.5)계를 1000 °C에서 1 시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립은 상대적으로 짙은 회색, Bi-rich 상은

흰색, 파이로클로어와 α-스피넬은 모두 ZnO 보다 옅은 회색으로 구분할 수 있다.^{6,7,13,14,19}

Fig. 3에서 보듯이 Sb/Bi비와 관계없이 1000 °C에서 모두 동일한 2차상(Table 1 참고)으로 구성되기 때문에 초기 치밀화가 우선적으로 진행된 계의 ZnO 평균입경이 크게 나타났다. 즉, Fig. 3에서 선형 교차법으로 계산한 ZnO의 평균입경은 각각 4.1 μm(Sb/Bi = 2.0), 8.7 μm(Sb/Bi = 1.0), 10.2 μm(Sb/Bi = 0.5)이다. 특별히 Sb/Bi = 2.0의 미세구조는 파이로클로어와 α-스피넬 및 상대적으로 낮은 Bi₂O₃ 함량에 의한 초기 치밀화 억제 효과에 의한 것이다. Sb/Bi비가 높을수록 미세구조는 α-스피넬에 의한 미세구조 균일화 효과로 보다 균일한 미세구조를 확보할 수 있는 것으로 확인된다. 이는 Mn이나 Cr 혹은 Ni를 첨가한 ZBS계 중 α-스피넬로 구성된 계의 미세구조 균일화 효과와 동일하다.^{7,14,19} 따라서 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 Co와 Cr을 동시에 첨가제로 사용할 경우, 소결온도를 낮추기 위해서는 Sb/Bi ≤ 1.0 조성을 선택하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

3.2 전기적 특성

Fig. 4(a)는 1000~1300 °C 소결체의 J-E 특성 중 1000 °C 시편의 J-E 곡선을, (b)는 각 소결 온도별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(α)를 Sb/Bi비에 따라 그래프로 나타낸 것이다. Table 2는 1000 °C에서 소결한 시

Fig. 4. (a) J - E characteristics of ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1000°C . (b) Non-linear coefficient α with sintering temperature.

Table 2. Summary of J - E characteristics of ZBS(CoCr) sintered at 1000°C .

Sb/Bi ratio	α	$V_{gb}(\text{V})$	$J_L(\mu\text{A/cm}^2)$	$\rho_{gb}(\Omega\text{cm})$
2.0	35	4.0	7.9	6.7×10^9
1.0	20	4.2	91	1.6×10^9
0.5	63	3.5	0.6	9.5×10^9

편의 J - E 특성을 요약한 것이다.

Fig. 4(a,b)와 Table 2에서 보듯이 1000°C 시편에서 바리스터 특성은 Sb/Bi = 0.5($\alpha = 63$, $V_{gb} = 3.5 \text{ V}$, $J_L = 0.6 \mu\text{A/cm}^2$, $\rho_{gb} = 9.5 \text{ G}\Omega$)에서 상대적으로 높게 나타났다. 이는 Sb/Bi ≥ 1.0 의 경우 1000°C 에서 Py의 분해에 의한

Bi-rich 액상의 생성량이 소량이고 또한 냉각 시 비선형성을 높이는 Co의 분포를 균일하게 하지 못하고 급히 Py로 재합성($\sim 900^\circ\text{C}$)되는 데 소모됨에 따라 입계에서 보다 균일한 이중 Schottky 장벽을 형성하지 못하기 때문으로 사료된다.¹⁾ 이는 Fig. 4(a)의 J - E 곡선에서 항복이 일어나는 부분이 보다 완만하게 진행되는 것으로 판단할 수 있을 뿐 아니라 1100°C 에서 비선형 계수가 높아지는 것으로도 확인된다. 1000°C 의 시편을 제외하면 소결온도가 높아짐에 따라 비선형성은 낮아지며 Sb/Bi비가 낮을수록 비선형성은 높게 나타났다(Fig. 4(b)). 따라서 Co와 Cr을 동시에 첨가한 ZBS(CoCr)계는 Sb/Bi비가 낮을 때 상대적으로 균일하고 우수한 바리스터 특성을 확

Fig. 5. Impedance and modulus spectroscopy of ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 0.5) sintered at 1300°C . (a) M'' - $\log f$ (160~240 K), (b) Z'' -, M'' - $\log f$ (500~780 K), (c) $\ln \rho$ and $\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot and (d) resistance(R_{1-3}) and capacitance(C_{1-3}) with temperature.

보할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 1300 °C에서 소결한 ZBS(CoCr) (Sb/Bi = 0.5) 시편에 대한 *IS* & *MS* 특성을 측정한 것으로 (a) 160~240 K 범위에서 M'' -log f 를, (b) Z'' -log f (500 K)와 M'' -log f (500~780 K)를, (c)는 ln ρ 와 ln τ vs. 1000/ T 를, (d)는 저항(R_{1-3})과 정전용량(C_{1-3})을 계산하여 나타낸 것이다.

상은 이하의 M'' -log f (160~240 K)에서 P1과 P2가 확인되었으며 각각의 활성화 에너지(E_a)는 0.20 eV(P1)와 0.33 eV(P2)로 계산되었는데(Fig. 5(a)와 (c) 참고), 이는 주 결합이 각각 Zn_i^+ 와 $V_o^{\cdot}$ 임을 의미한다.^{1,4,8,13,14} Zn_i^+ 와 $V_o^{\cdot}$ 이 갖는 저항과 정전용량은 각각 R_1 과 C_1 및 R_2 와 C_2 로 Fig. 5(d)와 같이 계산되었다. 결합으로 인해 발현하는 저항은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량은 C_1 의 경우 2.0 nF에서 1.8 nF으로 소폭 감소하고, C_2 는 1.0 nF으로 온도에 대하여 거의 일정한 값을 나타내었다.^{13,14,20} 결합에 대한 등가 회로 해석에 대해서는 보다 깊이 있는 연구가 추후 진행되어야 할 것으로 사료된다.^{21,22}

Fig. 5(b)는 상온 이상의 온도에서 측정한 임피던스와 모듈러스 피크 중 Z'' -log f (500 K)와 M'' -log f (500~780 K)로써 입계 특성을 나타내고 있다. 500 K에서 모듈러스의 P3과 임피던스의 P_Z는 동일한 입계에 대한 응답으로서 0.55 nF과 340 kΩ으로 단일 입계임을 알 수 있다.^{3,8,13,14} 다만 P3의 피크들이 온도가 높아짐에 따라 그 높이가 감소하다가 증가하는 경향을 보인다. 각 피크에 대한 시정수와 저항에 대하여 아레니우스 플롯으로 구한 입계의 활성화 에너지(Fig. 5(c))는 P3의 경우 (a) 0.94 eV와 (b) 1.1 eV, P_Z는 (a) 0.97 eV와 (b) 1.1 eV로 각각 계산되었다. 여기서 (a)와 (b)로 입계 활성화 에너지가 다르게 계산되는 것은 540~600 K 영역에서 입계가 공기 중 산소의 흡탈착에 의해 영향을 받기 때문이다.^{8,13,14,19} 이러한 현상은 Fig. 5(d)의 입계 저항(R_3)과 정전용량(C_3)의 온도 변화에서도 관찰되고 있다. R_3 은 온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하되 540 K 이상에서 그 기울기가 바뀌고 있으며, C_3 또한 0.55 nF(520 K)에서 0.63 nF(600 K)까지 증가하다가 다시 소폭으로 낮아졌다. 특별히 이 온도 구간(540~600 K)에서 일어나는 입계의 산소 흡탈착에 대한 정확한 기구(mechanism)는 복잡하고 난해한 것으로 보고되고 있어 보다 깊이 있는 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.^{23,24}

따라서 ZBS(Sb/Bi=0.5)계에 Co와 Cr을 동시에 첨가할 경우, 입계는 Co 또는 Cr을 단독으로 첨가한 ZBSCo와 ZBSCr계의 *IS* & *MS* 결과와 같이 이중 입계를 형성하는 Cr의 첨가 효과보다는 단일 입계를 형성하는 Co의 효과가 더 크게 작용함을 알 수 있다.^{13,14} 또한 540~600 K 범위에서 주위 산소의 영향을 받는 입계를 형성하였다. ZnO 바리스터에서 입계는 첨가하는 도펀트의 종류와 그

조합에 따라 활성화 에너지와 저항 및 정전용량이 다양하게 달라지는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

ZBS(Sb/Bi = 2.0, 1.0, 0.5)계에 Co₃O₄와 Cr₂O₃를 각각 1/6 mol%와 1/4 mol% 첨가한 ZBS(CoCr)계 바리스터의 소결과 전기적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBS(CoCr)계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi비에 의해 제어되었다. 상발달은 1000 °C 이상에서 Sb/Bi비와 무관하게 파이로클로어와 α -스피넬 및 δ -Bi₂O₃를 형성하였다. 계의 치밀화는 Sb/Bi = 2.0에서 파이로클로어와 α -스피넬의 생성으로 900 °C까지 억제되었으며, Sb/Bi = 1.0은 파이로클로어와 α -스피넬이 생성되지만 Co 보다 Cr에 의해 파이로클로어의 분해 온도를 낮추어 치밀화를 촉진시켰다. Sb/Bi = 0.5는 미지의 상에 의해 치밀화는 억제되었다. α -스피넬의 ZnO 입성장 제어 효과에 의해 균일한 미세구조를 형성하였다. Co와 Cr의 복합 첨가로 바리스터 특성(비선형 계수, α = 20~63)은 크게 개선되었으며, 소결온도가 높아짐에 따라 낮아지는 경향을 보였다. 주 결합으로 Zn_i^+ (0.20 eV)와 $V_o^{\cdot}$ (0.33 eV)가 확인되었으며 이들의 정전용량은 측정 온도에 따라 감소하거나 일정한 경향을 나타냈다. 입계는 단일 입계(E_a = 0.94~1.1 eV)를 형성하였지만 주위 산소의 영향을 받았다. 따라서 상발달과 치밀화 및 미세구조는 Co 보다 Cr에 의해 제어되었으나 전기적 특성과 입계 특성은 Cr 보다 Co에 의해 크게 향상되었다.

참 고 문 헌

1. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 485 (1999).
2. K. Eda, IEEE Electr. Insul. Mag., **5**(6), 28 (1989).
3. R. Einzinger, Annu. Rev. Mater. Sci., **17**, 299 (1987).
4. F. Greuter and G. Blatter, Semicond. Sci. Technol., **5**, 111 (1990).
5. M. Inada and K. Matsuoka, Advances in Ceramics; Vol. 7, p. 91, edited by M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, USA (1984).
6. J. Kim, T. 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) (in Korean).
8. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo, J. -H. Kim and J. -H. Kim, J. KIEEME, **21**, 738 (2008) (in Korean).
9. L. Karanović, D. Poleti and D. Vasović, Mater. Lett., **18**, 191 (1994).
10. A. Mergen and W. E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc., **17**, 1049 (1997).

11. Z. Branković, G. Branković, D. Poleti and J. A. Varela, *Ceram. Int.*, **27**, 115 (2001).
12. H. R. Philipp, *Materials Science Research: Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, Vol. 20, p. 481, edited by R. E. Tressler, G. L. Messing and C. G. Pantano, Plenum Press, London, UK (1987).
13. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo and J. -H. Kim, *J. KIEEME*, **24**, 969 (2011) (in Korean).
14. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo and J. -H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 942 (2010) (in Korean).
15. A. R. West and M. Andres-Verges, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997).
16. K. A. Abdullah, A. Bui and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4046 (1991).
17. I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125 (1976).
18. R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 1491 (1994).
19. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo, J. -H. Kim and J. -H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 941 (2009) (in Korean).
20. Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1307 (2004).
21. B. S. Chiou and M. C. Chung, *J. Electron. Mater.*, **20**, 885 (1991).
22. P. R. Bueno, J. A. Varela and E. Longo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 505 (2008).
23. M. Takata, D. Tsubone and H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 4 (1976).
24. Y. Nakano and N. Ichinose, *J. Mater. Res.*, **5**, 2910 (1990).