

# ZnO 바리스터의 하소과정에서 $Sb_2O_3$ 의 거동

## (Behavior of $Sb_2O_3$ in the Calcination Process of ZnO Varistor)

崔 珍 奭\*, 馬 在 坪\*, 白 壽 鉉\*

(Jin Seog Choi, Jae Pyung Mah and Su-Hyon Paek)

### 要 約

$Sb_2O_3$ 의 存在有無에 따라 여러 온도에서 하소시키고 소결하여 제작한 ZnO 바리스터의 전류-전압 특성을 SEM 미세구조 관찰 및 X-선 회절 분석의 결과와 관련시켜 고찰하였다.

하소는 800°C 까지의 여러 온도에서 2 시간씩 그리고 소결은 1200~1300°C에서 1 시간씩 행하였다. 그 후 DC200V까지 가하여 100mA까지의 전류를 측정하였다.

$Sb_2O_3$ 가 첨가되지 않은 시편은 Spinel상을 형성할 수 없어 하소온도 및 소결온도에 관계없이 큰 grain을 보여 낮은 非直線抵抗을 나타냈고,  $Sb_2O_3$ 를 첨가한 것은 일반적 하소온도에서 pyrochlore 및 spinel상을 형성할 수 있음이 X-선상 분석을 통해 밝혀졌다. 이때 형성된 spinel상과 소결과정에서 pyrochlore 상으로부터 변태된 spinel상은 ZnO grain의 성장을 억제하여 非直線抵抗의 변화를 야기함을 SEM 미세구조 관찰에 의해 알 수 있었다.

ZnO grain 성장 조절의 기반은 하소과정에서의  $Sb_2O_3$  거동에 의해 크게 좌우됨을 알았다.

### Abstract

The current-voltage characteristics of the ZnO varistor with and without  $Sb_2O_3$  which were fabricated with the various calcination and sintering temperatures were discussed by comparing the results of SEM-microstructures and X-ray diffraction analysis.

The samples were calcined at the temperatures up to 800°C for 2 hours and they were sintered at 1200 - 1300°C for 1 hour. Then, we applied the power up to dc 200 volt to the samples and measured the output current up to 100mA.

The samples without  $Sb_2O_3$  had lower nonlinear resistances at the all calcination and sintering temperatures due to the large grains because of not forming Spinel phase. The other samples contained  $Sb_2O_3$  could form Pyrochlore and Spinel phases at the all calcination temperatures by X-ray diffraction phase analysis. We found that the Spinel phases which were formed at the calcination process inhibit growth of ZnO grain and give rise to the change of nonlinear resistances by SEM-microstructures.

And we found that the base of ZnO grain growth control is strongly dependent on the behavior of  $Sb_2O_3$  in calcination process.

### I. 序 論

\*正會員, 漢陽大學校 材料工學科  
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)  
接受日字: 1986年 6月 9日

母回路 보호용 소자인 바리스터는 1957년 이래 ZnO를 주성분으로 하는 금속산화물계에 대해 주로 연구되어 왔는데, 1970년대초에 Matsuoka 등은 ZnO에 미

량의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 非直線抵抗 (C)은  $100\text{V/mm}$  이상이지만 非直線指數 ( $\alpha$ )가 50에 이르는 바리스터를 제작할 수 있다고 보고하였다.<sup>14</sup>

일단 실용화의 단계에 이르면서 이러한 현상과 미세구조와의 관계에 대한 연구에서<sup>2-8)</sup> ZnO바리스터는 Co, Mn가 고용된 ZnO grain, pyrochlore를 비롯한 Bi-rich相 및 spinel相으로 이루어져 있다고 보고되었다.<sup>5-7)</sup> 또 이러한相들과 첨가된 산화물의 관계에 관한 보고에 의해 Bi, Co, Mn가  $\alpha$ 의 증가에 기여하고 Sb는  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 의 spinel相을 형성하며 Cr은 spinel相을 안정화시키는 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.<sup>9)</sup> 한편 Wong은 pyrochlore相이 ZnO grain을 감싸고 있는 intergranular相으로서 바리스터 거동에 직접적으로 관계하며, spinel相은 주로 grain들 사이에 불연속적인 faceted crystal 형태로 분포하여 grain 성장을 억제하는 2차적인 역할을 한다고 보고하였다.<sup>15)</sup> 즉, ZnO 바리스터의 전류-전압 특성에 대해서, pyrochlore相은 breakdown정도인  $\alpha$ 값에 기여하며 spinel相은 grain의 크기를 작게하는 효과를 일으켜 C값의 증가에 기여할 것으로 보았다. Wong은 또 고온소결 과정에서 pyrochlore相이 spinel相으로 변태한다고 하였다.<sup>15)</sup> 그런데 이와같은 여러 보고에서는 완성된 바리스터로써 조사되어 왔다.

그러나, ceramic분말을 사용하는 바리스터 제작의 초기공정에서 calcination(하소)을 반드시 거치며 이를  $700^\circ\text{C}$  또는 그 이상의 온도에서 시행하고 있다. 그런데 이때 ZnO바리스터의 한 성분인  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 는 용점이  $656^\circ\text{C}$ 여서 하소과정에서 이미 일시적으로 액화하여 충분한 유동으로 ZnO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 결합하여 pyrochlore나 spinel相을 형성하는 근원이 마련될 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 하소과정에서의  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 거동을 전기적 성질 및 구조적 특성과 비교하여 조사하고 소결하는 동안에 이들이 ZnO grain의 성장에 미치는 영향을 고찰함으로써, 하소과정과  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 역할을 관련시켜, 소결과정을 거쳐 완성된 바리스터의 특성 조절에 미치는 하소와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 영향을 밝히고자 한다.

II. 실험방법

1. 시편제작

一級試藥의 ZnO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 표 1 과 같은 組成으로, 즉  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 것(type AS)과 첨가하지 않은 것(type NS)의 두 종류로 크게 나누어 화학칭으로  $10^{-4}\text{gm}$ 까지 칭량하였다. 이것을

표 1. 시편의 조성

Table 1. Composition of the Samples.

	type AS	type NS
ZnO	97.0m/o	98.0
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.5	0.5
$\text{Co}_2\text{O}_3$	0.5	0.5
MnO <sub>2</sub>	0.5	0.5
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.5	0.5
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1.0	0.0

methyl alcohol과 plastic ball을 넣은 원통형의 plastic 용기에서 3 시간 동안 혼합시킨 후  $180^\circ\text{C}$ 의 oven에서 24 시간 동안 건조시켰다.

한편 하소온도의 영향을 알아보기 위해 type AS와 type NS 각각의 시료에 대해 하소시키지 않은 것과  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 2 시간 동안 하소시킨 4 종류씩의 시편을 만들었다(표2). 이를 분쇄하여 다시 습식으로 10시간 동안 혼합하고 oven에서 충분히 건조시킨 다음 상온에서  $0.8\text{ton/cm}^2$ 의 압력으로 양단 압축시켜 지름이 11mm이고 두께가 2mm인 disc 모양의 성형체를 만들었다. 이어  $400^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 예비 소결시킨 후 siliconit전기기로 넣어  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$ 에서 각각 1 시간씩 소결시킨 다음  $600^\circ\text{C}$ 까지 냉각 후 공냉하였다. 온도 상승 및 하강속도는  $200^\circ/\text{hr}$ 로 하였다.

표 2. 하소온도에 따른 시편번호

Table 2. . Sample #'s with calc. temp.

type	Specimen #	calc. temp.
	AS 0	(not calcined)
AS	AS 5	$500^\circ\text{C}$
	AS 7	$700^\circ\text{C}$
	AS 8	$800^\circ\text{C}$
	NS 0	(not calcined)
NS	NS 5	$500^\circ\text{C}$
	NS 7	$700^\circ\text{C}$
	NS 8	$800^\circ\text{C}$

2. 전류-전압 특성 측정

균일한 전류 특성을 얻기위해, 연마시킨 시편의 양쪽 표면에 silver paste를 바른 후  $300^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 동안 유지시켜서 전극으로 이용하였고, 200volt까지 가할 수 있는 직류전원을 만들어  $10^{-4}\sim 10^{-7}\text{ampere}$ 까지

의 전류를 측정하였다. 여기서 얻어진 전류-전압 특성 곡선에서 非線型 관계를 나타내는 breakdown region에서의 전압 및 그에 따른 전류값을 취하여  $\alpha$  및 C값을 다음의 경험식으로부터<sup>11)</sup> 계산하였다.

$$I = (V/C)^\alpha$$

여기서 C는 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐를 때 단위길이당의 전압(V/mm)으로 정의하는 非直線抵抗이며,  $\alpha$ 는 非直線指數로서 다음식에서 구하는데 본 연구에서는 I<sub>2</sub>와

$$\alpha = \frac{dI/I}{dV/V} = \frac{\Delta(\log I)}{\Delta(\log V)} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

I<sub>1</sub>을 각각 10mA, 1mA로 취하고 상응하는 전압을 각각 V<sub>2</sub>, V<sub>1</sub>으로 하여 얻었다.

### 3. 미세구조 관찰 및 X-선 분석

여러 시편들을 각각 1200°C 및 1300°C에서 소결하여 잘 연마시킨 후 HClO<sub>4</sub> 1/1000 용액에서 50초동안 etching하여 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다.

아울러 하소과정에서의 pyrochlore 및 spinel 相의 형성가능성 여부를 알기 위해 두 相의 성분이 되는 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만을 사용하여 50 : 25 : 25의 무게 비율로 model시편을 만들어 X-선 회절 peak를 조사하여 그 存在有無를 확인하고자 하였고 또 peak의 세기로서 spinel相의 양이 각 하소조건에서 어떻게 변화하는가도 조사하였다.

## III. 결 과

### 1. 전류-전압 특성과 미세구조

하소온도에 따른 AS형 시편들의  $\alpha$ 값은 각 소결온도에 따라 그림 1 과 같이 나타났다. 여기서 1200°C에서 소결한 시편만이 20내외의 양호한  $\alpha$ 값을 보여 본

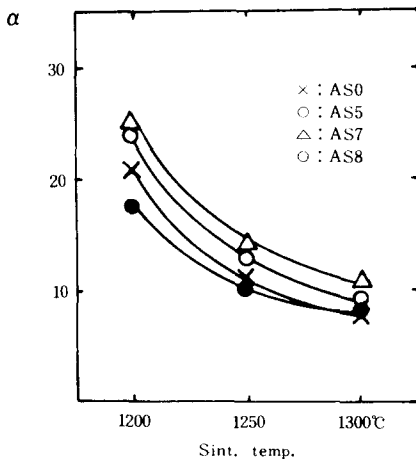


그림 1. AS형 시편의  $\alpha$ 값  
Fig. 1.  $\alpha$  Values of Type AS Samples.

실험조건에서의 적정 소결온도는 1200°C임을 알 수 있었으며, 이어 1200°C에서 소결시킨 시편들의 하소온도에 따른 C값을 조사해본 결과 그림 2와 같이 나타났다. 여기서 C값은 하소온도의 증가에 따라 700°C까지는 증가하고 800°C에서는 다시 감소하는 경향을 보였다.

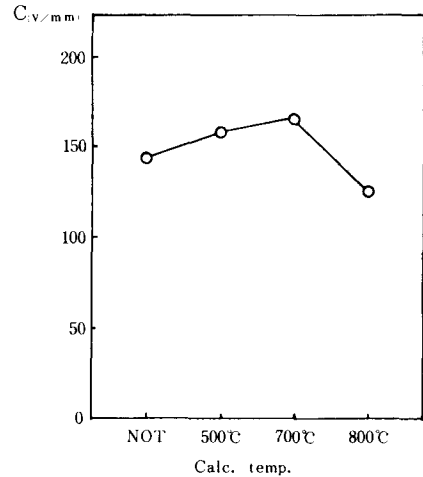


그림 2. 1200°C에서 소결시킨 AS형 시편의 하소온도에 따른 C값  
Fig. 2. C Values with calc. temp. of Type AS Samples Sintered at 1200°C.

또 그림 2에서 AS8이 AS0에 비해 더 낮은 C값을 나타낸 것은, 656°C의 융점을 갖는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 하소과정에서의 거동을 생각해 보면 알 수 있다. 즉 하소과정에서 이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 AS0의 경우 상온에 방치되어 증발 손실이 무시할 정도인 반면 AS8은 융점보다 약 150°C 정도 높은 조건에 처하여 AS0에 비해 훨씬 큰 증발 손실을 보여, 차후의 소결과정에서 spinel相의 형성에 필요한 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 상대적으로 작아져서 나타난 현상으로 생각되었다. 한편 그림 1에서  $\alpha$ 는 AS7 > AS5 > AS0 > AS8의 순서로 작아지는 경향을 나타내어, 최대의  $\alpha$ 값을 보이는 조건은 700°C에서 하소시켜 1200°C에서 소결한 경우임을 알 수 있었다.

1200°C 소결시편의 전류-전압 곡선은 하소조건에 대해 그림 3으로 나타났는데, breakdown voltage는 A AS7 > AS5 > AS0 > AS8의 순서를 보였다.

또 이상과 같은 전기적 성질을 나타낸 AS시편 중에서 하소에 의한 효과를 살펴보기 위해 각각 1200°C와 1300°C에서 소결시킨 AS0 및 AS7 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과 사진 1과 같았다. AS0의 경우 grainboundary가 뚜렷하지 않고 소결온도의 상

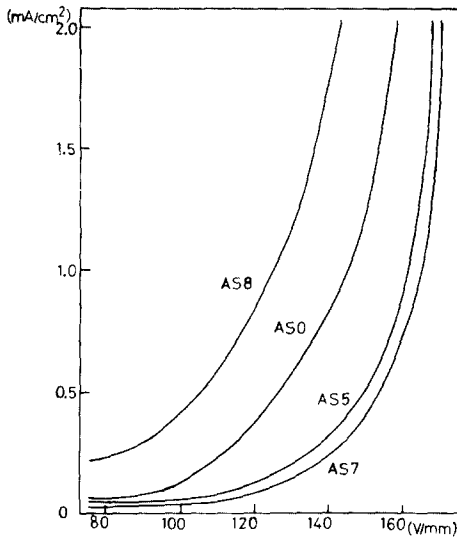
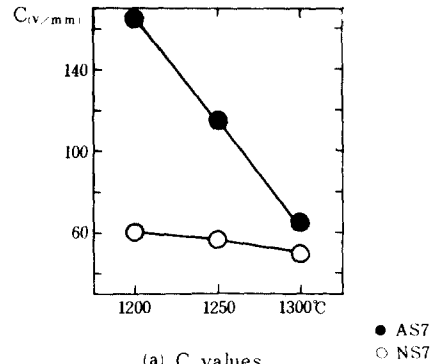
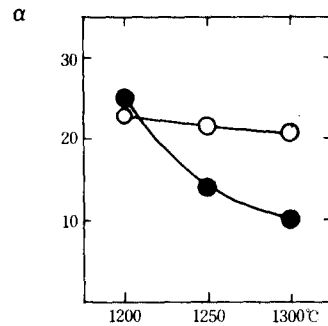


그림 3. 1200°C 에서 소결한 AS형 시편의 전류-전압 곡선  
 Fig. 3. I-V Curves of Type AS Samples Sintered at 1200°C.

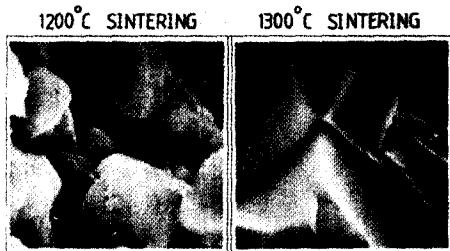


(a) C values

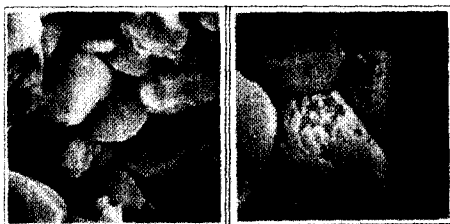


(b) alpha values

그림 4. AS7 과 NS7 시편의 C 및 alpha 값  
 Fig. 4. C and alpha Values of AS7 and NS7 Samples.



(a) not calcined (AS0)



(b) 700°C calcined (AS7)

사진 1. 1200°C 와 1300°C 에서 소결한 AS0와 AS7 의 미세구조

Photo 1. Microstructures of AS0 and AS7 Sintered at 1200°C and 1300°C.

승에 따라 grain이 매우 크게 성장한 반면, AS7은 grainboundary가 명확하여 안정된 바리스터구조를 이루고 있다고 보여졌으며 소결온도의 상승에 대해서도 그 grain이 크게 성장하지는 않는 것으로 나타났다.

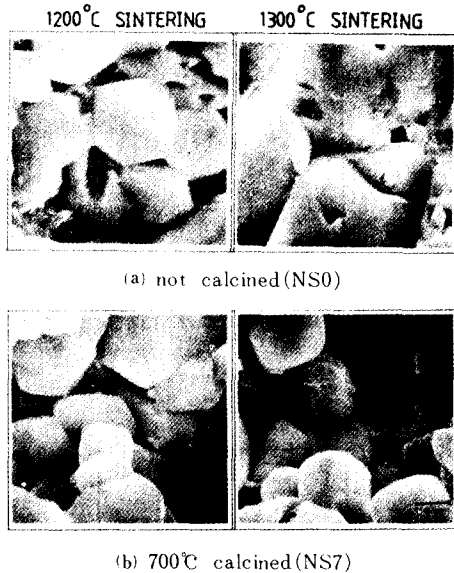
NS7 시편들의 소결온도에 따른 C 및 alpha값은 그림 4(a), (b)와 같이 나타났는데, 비교를 위해 AS7 시편들의 값을 동시에 나타내었다.

그림 4(a)에서 NS7의 C값은 60~50V/mm로서 AS7에 비해 매우 낮게 나타났으며 모든 열처리조건에 대해 차이를 거의 나타내지 않는 특징을 보였다.

그림 4(b)의 alpha값도 역시 유사한 경향을 보여 NS7의 경우 소결온도에 관계없이 22~23을 나타내는 등 모든 시편이 소결조건에 관계없이 거의 대등한 값을 나타냈다.

한편 하소온도에 따라서도 유사한 경향을 보였는 바, 예로서 1200°C 에서 소결시킨 NS7과 NS0는 61V, 60V의 C값 및 22, 23의 alpha값을 각각 나타내었다.

미세구조로써 비교, 검토하기 위하여 NS0와 NS7 시편을 각각 1200°C 와 1300°C 에서 소결하여 SEM으로 관찰한 결과 사진 2(a), (b)와 같이 나타났다. 사진 2에서, 동일한 소결온도에 대해 NS0와 NS7이 유사한 크기의 grain을 나타내고 소결온도의 증가에 대해서도 비슷한 정도로 크게 성장한 grain을 보이고 있다.



(a) not calcined (NSO)

(b) 700°C calcined (NS7)

사 진 2. 1200°C와 1300°C에서 소결시킨 NSO와 NS7의 미세구조

Photo 2. Microstructures of NSO and NS7 Sintered at 1200°C and 1300°C.

## 2. X-선 상분석

하소과정에서의 spinel 및 pyrochlore相의 생성 가능성을 확인하기 위하여 제작한 model시편을 일반적 하소온도인 700°C에서 하소시켜 X-선회절에 의한 상분석 실험을 한 결과 그림5와 같이 나타났다. 여기서, fcc구조인 spinel과 pyrochlore相의<sup>5</sup> peak가 나타나, 하소과정에서 이미 spinel 및 pyrochlore相이 생성될 수 있다는 새로운 사실을 알 수 있었다.

아울러 역시 model시편을 500°C, 700°C, 800°C에서 각각 하소시켜 동일한 조건으로 X-선 상분석 실험을 한 결과, 모든 경우에 대해 spinel 및 pyrochlore相의 peak가 발견되었으며 700°C에서 하소시킨 경우가 가장 큰 상대강도를 나타냈다.

## IV. 고찰

각 하소조건에서의  $Sb_2O_3$ 의 유동 가능성으로써 다음과 같이 고찰할 수 있겠다. 즉, 분말형태의 시료는 bulk에 비해 훨씬 넓은 입자경계 (particle boundary)를 보유하여 500°C에서도 비교적 활발한 표면화산을 일으켜  $Sb_2O_3$ 가 다른 산화물들과 결합하여 새로운 화합물을 형성할 수 있고,  $Sb_2O_3$ 의 용점인 656°C보다 약간 높은 온도인 700°C에서는  $Sb_2O_3$ 가 일단 액화하여 앞서 500°C에서의 고체 표면화산의 경우보다는 훨씬 활발한 유동으로써 ZnO나  $Bi_2O_3$ 와 결합하여 最多량의

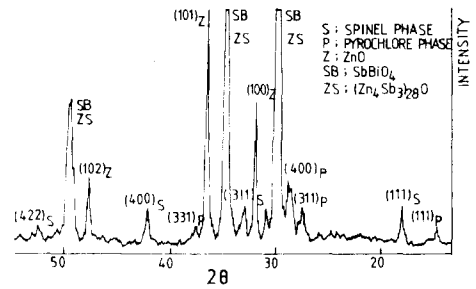


그림 5. 700°C에서 하소시킨 모델시편의 X-선 회절 피크

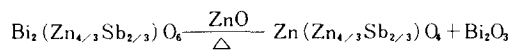
Fig. 5. X-ray Diffraction Peaks of Model-Sample at 700°C for 2hr.  $CuK\alpha$  30-20 was used 0.90Kv. S. S. 4°/min. C. S. 4 cm/min.

spinel 및 pyrochlore 相을 형성할 수 있으며, 800°C에서는  $Sb_2O_3$ 가 역시 액화에 의한 유동 가능성이 매우 크지만 용점보다 상당히 높은 온도 조건에 처하는 경우이므로 그 증발 손실되는 양이 700°C의 경우에 비해 상대적으로 많게되어 X-선회절 peak의 상대강도가 더 작게 나타난 것으로 생각된다.

이와같이 하소과정에서 형성되는 spinel 및 pyrochlore相은 차후 소결과정에서의 grain 성장과 그로 인한 바리스터 특성에 큰 영향을 미칠 것이다.

AS0의 경우 소결전까지는 모든 구성물들이 mechanical mixture 상태로서 primary spinel이나 pyrochlore相을 포함하지 않고 소결과정에 들어가게 되어, 소결과정에서 갑자기 용점보다 훨씬 高温의 상태에 놓이는  $Sb_2O_3$  및  $Bi_2O_3$  각각의 일부가 증발손실될 가능성이 크다. 아울러 액체상태로 존재하는 나머지의 산화물들도 새로운 相들을 형성할 가능성은 있지만 소결시간이 1시간에 불과하여 大量형성이 불가능하다. 이와같이 grain성장 억제 역할을 하는 spinel相의 양이 상대적으로 부족하게 되어 AS0는 소결온도의 상승에 대해 사진 1(a)에서와 같이 큰 grain성장을 야기하여 그림2 및 그림3에 나타난 바와같이 비교적 낮은 C 값 및 breakdown voltage를 나타낸 것으로 생각된다. 또 위와같은 이유로 pyrochlore相 등이 부족하게 되어 사진 1(a)의 뚜렷하지 못한 미세구조와 그림1과 같이 비교적 낮은  $\alpha$ 값을 나타낸 것으로 생각된다.

AS5와 AS7에서는 하소과정에서 각각  $Sb_2O_3$ 의 고체 화산과 액상유동에 의해 spinel 및 pyrochlore相이 多量 형성되어 소결과정에서 이 primary spinel은 물론 다음과 같은 상변태<sup>15</sup>에 의한 새로운 spinel相이



생성, 성장하여 사진 1(b)와 같이 소결온도의 상승에

따른 grain성장이 크게 억제되어 그림 1, 2와 그림 3에 각각 나타난 바와같이 높은  $\alpha$  및 C값과 높은 breakdown voltage를 나타낸 것으로 보인다.

AS8의 경우는 前述한 바와같이 3시간의 긴 하소과정에서  $Sb_2O_3$ 의 일부를 상실하여 spinel과 pyrochlore相의 量이 비교적 작게되고 따라서 grain성장을 충분히 억제하지 못하여 그림 1, 그림 2와 그림 3에서와같이 낮은  $\alpha$  및 C값과, 낮은 breakdown voltage를 각각 나타낸 것으로 생각된다.

AS시편의 경우, 이상과같이 하소온도의 변화가 primary spinel 및 pyrochlore相의 量變化를 야기하여 바리스터 특성에 커다란 영향을 미치므로, 각 용도에서 요구하는 breakdown voltage를 갖는 바리스터의 제작이 가능함을 알 수 있다.

한편 NS시편은, ZnO바리스터의 grain성장에 직접 또는 간접으로 영향을 미치는 spinel과 pyrochlore相의 형성 원소인  $Sb_2O_3$ 의 不在로 그러한 相들이 존재할 수 없어서 사진 2(a), (b)에서와 같이 하소조건에 관계없이 소결온도의 상승에 따라 급격한 grain 성장을 나타내어 그림 4(a)와 같이 대단히 낮은 C값을 나타내고 또 소결중에 前述한 바와같은  $Sb_2O_3$ 를 포함하는 상변태가 일어날 수 없으므로 그림 4(b)와 같이 큰 차이가 없는  $\alpha$ 값을 나타낸 것으로 생각된다.

## V. 結 論

$Sb_2O_3$ 를 포함하지 않아서 spinel相의 형성이 불가능한 ZnO바리스터系는 활발한 grain 성장을 일으켜 전반적으로 낮은 非直線抵抗을 나타냈다.

$Sb_2O_3$ 를 포함하는 系에서는 일반적 하소과정에서 이미 pyrochlore 및 spinel相이 형성됨이 밝혀졌고, 이때 형성되는 spinel相과 소결하는 동안에 pyrochlore相으로부터 변태되는 spinel相이 ZnO grain의 성장을 억제하여 ZnO바리스터의 非直線抵抗에 큰 영향을 끼침을 알았다. 하소온도의 변화에 따른  $Sb_2O_3$ 의 거동 변화에 의해 primary spinel相의 量이 조절되어 ZnO grain성장 조절의 기반이 결정되고, 따라서 각 용도에

필요한 breakdown voltage를 갖는 바리스터의 제작이 가능함을 알았다.

## 參 考 文 獻

- [1] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 736-746, June 1971.
- [2] W.G. Morris, "Electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 56, no. 7, pp. 360-364, July 1973.
- [3] J. Wong, "Nature of intergranular phase in nonohmic ZnO ceramics containing 0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 57, no. 8, pp. 357-359, August 1974.
- [4] J. Wong and W.G. Morris, "Microstructure and phases in nonohmic ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", *Ceram. Bulletin*, vol. 53, no. 11, pp. 816-820, 1974.
- [5] J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly non-Ohmic metal oxide varistor ceramic", *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, pp. 1653-1659, April 1975.
- [6] M. Inada, "Crystal phases of nonohmic zinc oxide ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 1-10, January 1978.
- [7] A.T. Santhanam, T.K. Gupta and W.G. Carlson, "Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics", *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 2, pp. 852-859, February 1979.
- [8] M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 409-419, March 1980.
- [9] K. Eda, "Transient conduction phenomena in non-ohmic zinc oxide ceramics", *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 6, pp. 4436-4442, June 1979.