

## Sb/Bi비가 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 바리스터의 소결과 입계 특성에 미치는 영향

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

### Effect of Sb/Bi Ratio on Sintering and Grain Boundary Properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Varistor

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 September 28, 2012; Revised October 22, 2012; Accepted October 23, 2012)

**Abstract:** In this study we aim to examine the co-doping effects of 1/3 mol% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1:1) on the reaction, microstructure, and electrical properties such as the bulk defects and grain boundary properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZBS; Sb/Bi=0.5, 1.0, and 2.0) varistors. The sintering and electrical properties of Mn,Co-doped ZBS, ZBS(MCo) varistors were controlled by Sb/Bi ratio. Pyrochlore (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) was decomposed and promoted densification at lower temperature on heating in Sb/Bi=1.0 by Mn rather than Co. Pyrochlore on cooling was reproduced in all systems however, spinel ( $\alpha$ - or  $\beta$ -polymorph) did not form in Sb/Bi=0.5. More homogeneous microstructure was obtained in Sb/Bi $\geq$ 1.0. In ZBS(MCo), the varistor characteristics were improved drastically (non-linear coefficient,  $\alpha=30\sim 49$ ), and seemed to form  $Zn_i^{\bullet}$  (0.17 eV) and  $V_o^*$  (0.33 eV) as dominant defects. From impedance and modulus spectroscopy (*IS* & *MS*), the grain boundaries have divided into two types, i.e. the one is tentatively assigned to ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn,Co)/ZnO (0.47 eV) and the other ZnO/ZnO (0.80~0.89 eV) homojunctions.

**Keywords:** ZnO varistor, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sintering, Electrical properties

#### 1. 서론

ZnO 바리스터에서 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/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우한다

[1-8]. 기본계인 ZBS (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계에 첨가하는 소량의 첨가물들 (Mn, Co, Cr, Ni, Si 등)은 2차상인 파이로클로어 (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>)의 생성과 분해반응 온도를 변화시키고 스피넬 (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)의 생성에 영향을 주어 미세구조를 제어할 뿐 아니라 바리스터 특성을 제어한다 [5-8]. ZBS계에서 파이로클로어는 가열 중 700℃ 부근에서 생성되어  $2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}(Py) + 17ZnO \rightleftharpoons 3Zn_7Sb_2O_{12}(\beta sp) + 3Bi_2O_3(liq.)$ 의 반응으로

a. Corresponding author; [hyw-kea@kicet.re.kr](mailto:hyw-kea@kicet.re.kr)

약 950~1,050°C에서  $\beta$ -스피넬과 Bi-rich 액상으로 분해하여 계의 치밀화를 촉진시킬 뿐 아니라 냉각 시 그 역반응에 의해 재합성된다 [5,7]. 이러한 반응은 다양한 첨가제에 의해 변하며 그 분해 온도와 재합성 여부도 달라진다 [5-7]. 또한 ZnO 바리스터의 특성을 개선할 목적으로 첨가하는 다양한 천이금속 산화물은 파이로클로어나 스피넬의 구성원소로도 작용하여 이상들의 열역학적 특성에 영향을 줄 뿐 아니라 바리스터 특성에도 영향을 준다 [5,9-11]. 첨가제 중 Mn과 Co는 모두 계면 상태 준위를 형성하여 바리스터의 비선형 계수를 높인다 [1-4]. Mn은  $\alpha$ -스피넬을 안정화시켜 보다 균일한 미세구조를 형성하게 하고, 0.5 mol% 이상 첨가 시 비선형 계수를 크게 높여준다 [1,2,5,7]. Co는 0.1 mol% 이상 첨가 시 비선형 계수를 20 이상으로 높여주며, 그 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO의 비저항을 높여 고전류 영역 (반전 영역, up-turn region)의 비선형성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다 [2,12]. ZnO 바리스터에서 나타나는 주된 결함으로는  $Zn_i$ 와  $V_o$ 이 확인되며, 또한 ZnO 바리스터에서 확인되는 계면 상태 준위는 크게 두 부류로 구분할 수 있다 [1-4,8,13]. 이들은 ZnO/ZnO의 동중점합 계면과 ZnO/Bi-rich상/ZnO의 이중점합 계면으로서, 전자는 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 누설 전류와 관련된다 [3,8,13]. 복잡한 미세구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 입내 및 입계 특성은 다양한 유전 함수 (dielectric functions:  $Z^*$ ,  $Y^*$ ,  $M^*$ ,  $\epsilon^*$ ,  $\tan\delta$ )를 함께 사용하여 측정 주파수 대역과 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있다 [8,13-17]. 그러나 Mn과 Co를 동시에 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi비를 다르게 한 후  $Mn_3O_4$ 와  $Co_3O_4$ 를 1:1 비율로 그 함이 1/3 mol%되도록 첨가한 5성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Mn과 Co를 동시에 첨가함에 따른 그 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9% (고순도 화학, 일본)의 ZnO,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ 를 사용하여 모상인 ZnO에 Sb/Bi=2.0 (1.0 mol%  $Bi_2O_3$ , 2.0 mol%  $Sb_2O_3$ , 1/6 mol%  $Mn_3O_4$ , 1/6 mol%  $Co_3O_4$ ), Sb/Bi=1.0(1.5

mol%  $Bi_2O_3$ , 1.5 mol%  $Sb_2O_3$ , 1/6 mol%  $Mn_3O_4$ , 1/6 mol%  $Co_3O_4$ ), Sb/Bi=0.5(2.0 mol%  $Bi_2O_3$ , 1.0 mol%  $Sb_2O_3$ , 1/6 mol%  $Mn_3O_4$ , 1/6 mol%  $Co_3O_4$ )인 3 종류의 ZBS(MCo) 조성을 제작하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 소결을 위하여 성형체는 출발 원료를  $\phi 11$  mm의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1,300°C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 시 500°C에서 Sb의 산화를 위하여 1시간 유지하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 제작한 후 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이  $\phi 6$  mm가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 전기적 특성 측정용 시편으로 준비하였다.

각 조성의 소결 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기 (M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 또한 소결 시편의 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( $a$ )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/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. 입계당 항복전압( $V_{gb}$ )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 구하였다. 누설 전류 밀도(leakage current density:  $J_l$ )는 0.8 $V_b$ 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의  $J$ - $E$  곡선의 기울기로부터 상온 비저항,  $\rho_{gb}$  ( $\Omega$ cm)를 구하였다.

결합과 입계 특성을 살펴보기 위한 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 100~720 K까지 20 K 간격으로 승온하면서 측정하였다. 각 유전 함수 별로 주파수 응답도 (frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최댓값에 대한 피크 온도

$T_p$ 와 피크 주파수  $f_{max}$ 를 구하고, 임피던스와 모듈러스에서 각 허수부의 최대값  $Z''_{max}$ 와  $M''_{max}$ 를 그래프 상에서 구하여 식 (2)를 이용하여 입계 저항 ( $R_{gb}$ )과 정전용량 ( $C_{gb}$ )을 추출하였다 [13].

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (2)$$

이렇게 구한  $T_p$ 와  $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ,  $Z''_{max}$ ,  $M''_{max}$ 는 아레니우스(Arrhenius)식 ( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\tau$ -완화시간,  $\rho$ -비저항 ( $\Omega\text{cm}$ ),  $E_a = \tau$  혹은  $\rho$ 에 대한 활성화 에너지,  $k$ =볼츠만 상수 ( $8.62 \times 10^{-5}$  (eV/K)),  $T$ =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,  $E_{bi}$ )와 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하는데 사용하였다 [13].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XRD 분석

그림 1은 Sb/Bi비를 달리한 ZBS(MCo)계((a) Sb/Bi=2.0, (b) Sb/Bi=0.5)) 시편을 700~1,300°C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴이다. 표 1은 Sb/Bi비 (2.0, 1.0, 0.5)를 달리한 ZBS(MCo)계 전체에 대한 2차상의 변화를 정리한 것이다.

그림 1과 같이 Sb/Bi=2.0에서는 파이로클로어 ( $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ )와  $\alpha$ -스피넬 ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ) 및 극미량의  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 나타나며, Sb/Bi= 0.5에서는 파이로클로어,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 생성되었다 (표 1 참고). 표 1에서 보듯이 Sb/Bi비에 따라 2차상의 종류가 다르게 나타났다. 다만 Sb/Bi비와 관계없이 모든 계에서 파이로클로어가 냉각 중 재생성되었으며, 잔류 Bi-rich 상은  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 로 존재하였다. Sb/Bi $\geq$ 1.0은 소결온도에 따라 그 구성상이 동일하였지만, Sb/Bi=0.5는 특별히  $\alpha$ -스피넬이 생성되지 않았다. 이  $\alpha$ -스피넬은 ZnO 바리스터에서 입성장을 제어하여 보다 균일한 미세구조를 형성하는 상이지만,  $\beta$ -스피넬은 오히려 막대형의 불균일한 미세구조를 형성하는 상으로 알려져 있기 때문에 Sb/Bi=0.5인 계는 다소 불균일한 미세구조를 형성할 것으로 판단된다 [7,18-20]. ZBS계는 Sb/Bi비와 관계없이  $\beta$ -스피넬을 형성하고, 여기에 Mn이나

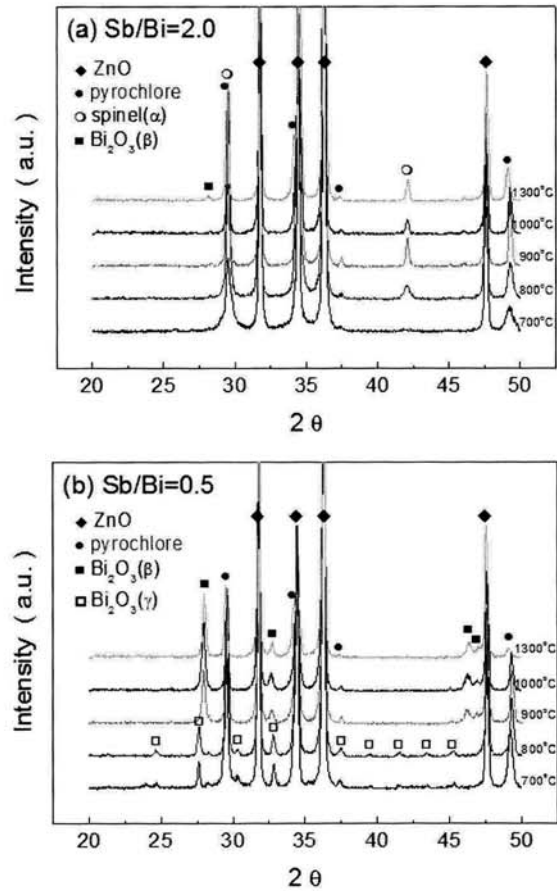


Fig. 1. XRD patterns of ZBS(MCo) system (a) Sb/Bi=2.0 and (b) Sb/Bi=0.5 with sintering temperatures.

Table 1. Secondary phases in ZBS(MCo) (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py:  $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ , asp:  $\alpha$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ :  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ( $\beta$ ): trace of  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

Temp.	700°C	800°C	900°C	1,000~1,300°C
Sb/Bi				
2.0	Py	Py+asp	Py+asp+( $\beta$ )	
1.0				
0.5		Py+ $\gamma$		Py+ $\beta$

Cr을 첨가 시 전체적으로  $\alpha$ -스피넬을 형성하는 것과는 차이가 나는 현상이다 [7,20]. 반면, Co 혹은 Ni를 첨가한 ZBS계의 경우, Sb/Bi $\geq$ 1.0에서 모두  $\beta$ -스피넬을 형성하고, Sb/Bi= 0.5에서 Co 첨가는 어떤 스피넬도 형성하지 않지만, Ni 첨가로  $\alpha$ -스피넬을 형성하는 것과는 차이가 나는 현상이다 [18,19]. 특별히 Ni를 첨가한 ZBS계가 1,000°C 이상의 소결온도에서

Sb/Bi비와 관계없이 파이로클로어를 형성하지 않는 것보다 비교된다 [19]. 뿐만 아니라 Bi-rich 상의 경우, 본 조성계는 단순 ZBS와 여기에 Mn이나 Co 혹은 Ni를 첨가한 조성계와 같은  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 형성하지만, Cr을 첨가할 때  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 형성하는 것보다 차이가 난다 [7,18-20]. 요약하면, Mn과 Cr은  $\alpha$ -스피넬의 생성과 안정화를 도모하는 역할을 하는 반면, Co와 Ni는 그렇지 않다. 본 조성계와 같이 Mn과 Co를 함께 첨가할 경우, Sb/Bi $\geq$ 1.0일 때 Mn이 주도적인 역할을 하지만, Sb/Bi= 0.5인 경우 Co가 주도적인 역할을 하는 것으로 결론내릴 수 있겠다.

따라서 상발달과 관련하여 ZBS에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, Sb/Bi비와 관계없이 파이로클로어가 냉각 시 재생성 되었으며, Bi-rich 상은  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 로 존재하였고,  $\alpha$ -스피넬은 Sb/Bi $\geq$ 1.0에서 생성되지만, Sb/Bi= 0.5에서는 생성되지 않았다. 즉, Mn은 Sb/Bi $\geq$ 1.0에서  $\alpha$ -스피넬의 생성과 안정화에 주도적 역할을 하고, Co는 Sb/Bi= 0.5에서 스피넬 생성을 억제하는 역할을 하였다. 결국, 각 첨가제의 종류에 따라 상발달의 차이로 말미암아 계의 치밀화 거동이 사뭇 달라질 것이라 예상할 수 있다.

### 3.2 밀도 변화

그림 2는 Sb/Bi비에 따른 ZBS(MCo)계의 소결 온도별 상대 밀도를 계산한 것이다.

1,000 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 Sb/Bi비와 관계없이 일반적으로 알려진 소결 중 Bi-rich 액상의 휘발에 의한 상대밀도의 감소가 확인되었으며, 그 감소폭은 Sb/Bi비가 낮아질수록 커지는 경향으로 나타났다. 반면 700~1,000 $^{\circ}\text{C}$  구간에서는 Sb/Bi비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 먼저 Sb/Bi= 2.0는 그림 1과 표 1에서 보듯이 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 생성된 파이로클로어 (Py,  $d=7.86 \text{ g/cm}^3$ )와 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 생성된 스피넬 (asp,  $d=6.25 \text{ g/cm}^3$ )로 말미암아 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 치밀화가 억제 (상대밀도 ~60%) 되고, 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 파이로클로어의 분해로 생성된 Bi-rich 액상 ( $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $d= 9.17 \text{ g/cm}^3$ )에 의해 치밀화가 촉진됨에 따라 상대밀도는 ~97%로 높아졌다. Sb/Bi=1.0은 Sb/Bi=2.0과 비슷하지만 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 치밀화가 약간 진행되어 상대밀도가 약 75%에 도달하였다. 이는 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 ZBS(Sb/Bi=1.0)계의 59%와 여기에 Co를 첨가한 ZBSCo(Sb/Bi=1.0)의 63%보다 높지만, Cr이나 Ni 혹은 Mn을 첨가한 계(ZBSCr: 80%, ZBSN: 88%, ZBSM: 89%) 보다 낮은 값이다

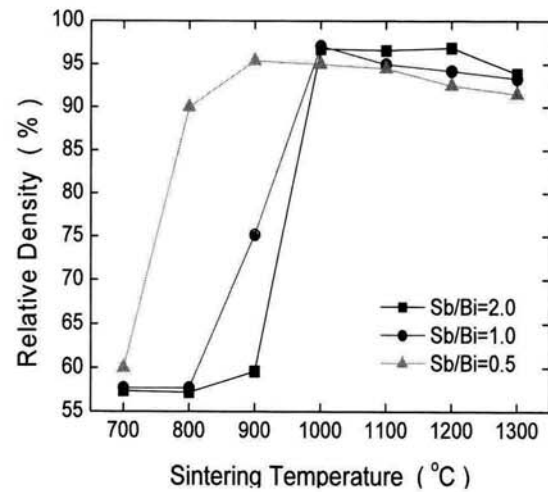


Fig. 2. Relative density of ZBS(MCo) (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures.

[7,18-20].

따라서 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, Co와 Mn은 모두 파이로클로어의 구성 원소로 작용하지만, Co보다 Mn이 보다 낮은 온도에서 파이로클로어의 분해를 촉진시킴에 따라 Sb/Bi=1.0의 치밀화가 촉진됨을 알 수 있다 [7,9,18]. Sb/Bi=0.5는 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90%의 높은 상대밀도를 보이는데 이는 일반적으로 ZBS계와 여기에 Mn, Co, Ni 등을 첨가한 계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잔류  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에 의해 상대적으로 높은 상대밀도를 나타내는 현상과 동일한 거동이며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미지의 상에 의한 치밀화의 억제로 65%의 낮은 상대밀도를 나타내는 Cr 첨가 효과와는 차이를 보인다 [7,18-20].

따라서 ZBS계에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, 그 밀도 변화는 Sb/Bi비에 의해 달라졌으며, Co보다 Mn의 역할이 상대적으로 크게 나타났다.

### 3.3 미세구조

그림 3은 ZBS(MCo)(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계를 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립은 상대적으로 짙은 회색, Bi-rich 상은 흰색, 파이로클로어와  $\alpha$ -스피넬은 모두 ZnO 보다 옅은 회색으로 보이지만 그림 3(a)와 같이 파이로클로어가  $\alpha$ -스피넬 보다 더 옅은 회색으로 구분된다 [7,18-20].

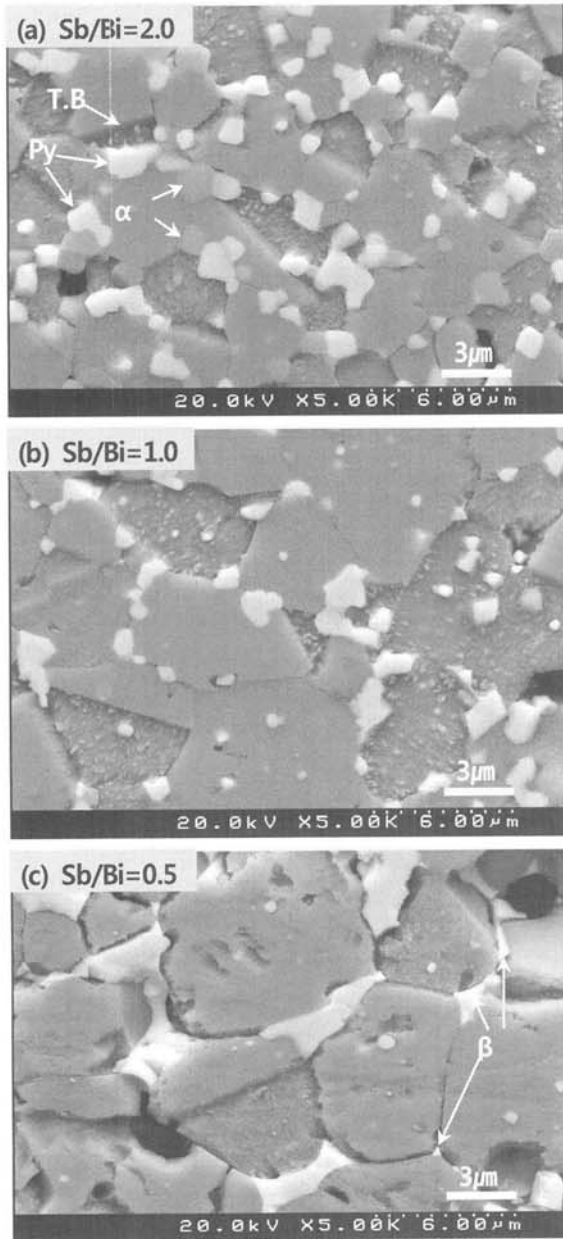


Fig. 3. Microstructure of ZBS(MCo) (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1,000°C (T. B.: twin boundary).

그림 3(a)와 (b)에서 보듯이 Sb/Bi≥1.0인 시편의 미세구조는 동일한 2차상 (그림 1, 표 1 참고)으로 구성되기 때문에 초기 치밀화가 우선적으로 진행된 Sb/Bi=1.0의 ZnO 평균입경이 크게 나타났다. 즉, 그림 3에서 선형 교차법으로 계산한 ZnO의 평균입경은 각각 3.1 µm (Sb/Bi=2.0), 6.6 µm (Sb/Bi=1.0), 11.0 µm (Sb/Bi=0.5)이다. Sb/Bi≥1.0의 미세구조는 α-스피넬에 의한 미세구조 균일화 효과로 보다 균일한 미세구

조를 확보할 수 있는 것으로 확인된다. 이는 Mn이나 Cr 혹은 Ni를 첨가한 ZBS계 중 α-스피넬로 구성된 계의 미세구조 균일화 효과와 일치한다 [7,19,20]. 그림 3(c)와 같이 Sb/Bi=0.5의 미세구조는 뚜렷이 그 균일성을 확인할 수 없지만, 계 내에 파이로클로어와 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 만으로 구성되기 때문에 상대적으로 불균일한 미세구조를 갖게 될 것으로 판단된다 [7,18].

따라서 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 Mn과 Co를 동시에 첨가제로 사용할 경우, α-스피넬을 형성하는 Sb/Bi≥1.0 조성을 선택하는 것이 미세구조의 균일화를 확보하는데 유리할 것으로 판단된다.

### 3.4 I-V 특성

그림 4는 1,000°C에서 소결한 시편의 J-E 특성과 각 소결 온도 별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(α)를 Sb/Bi비에 따라 그래프로 나타낸 것이다. 또한 표 2는 1,000°C에서 소결한 시편의 J-E 특성을 요약한 것이다.

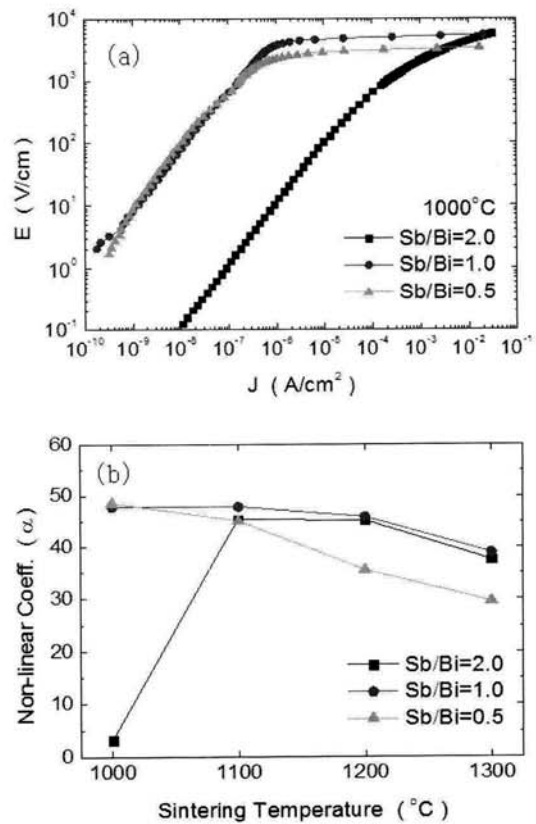


Fig. 4. (a) J-E characteristics of ZBS(MCo) (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1,000°C. (b) Non-linear coefficient α with sintering temperature.

**Table 2.** Summary of  $J$ - $E$  characteristics of ZBS(MCo) sintered at 1,000°C.

Sb/Bi ratio	$\alpha$	$V_{gb}$ (V)	$J_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho_{gb}$ ( $\Omega\text{cm}$ )
2.0	3	0.7	577	$1.2 \times 10^7$
1.0	48	3.4	1.7	$7.4 \times 10^9$
0.5	49	3.5	2.6	$1.0 \times 10^{10}$

그림 4(a)와 표 2에서 보듯이 1,000°C 시편에서 Sb/Bi=2.0의 경우 바리스터 특성이 거의 나타나지 않지만 ( $\alpha = 3$ ), Sb/Bi $\leq$ 1.0의 경우 우수한 바리스터 특성( $\alpha \geq 48$ ,  $V_{gb} \sim 3.4$  V,  $J_L < 3$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $\rho_{gb} > 7$  G $\Omega$ )이 나타났다 [18]. 특히 Sb/Bi= 2.0은 Sb/Bi= 1.0과 구성상과 상대밀도 및 미세구조가 거의 동일하지만 바리스터 특성이 나쁘게 나타나는데 이는 1,000°C에서 Py의 분해에 의한 Bi-rich 액상의 생성량이 극미량이고 또한 냉각 시 충분히 ZnO 입계를 적시지 못하고 급히 Py로 재합성 ( $\sim 900^\circ\text{C}$ )되는 데 소모됨에 따라 입계에서 이중 Schottky 장벽을 형성하여 바리스터 특성을 발현하게 하는 역할을 하지 못하기 때문으로 사료된다 [1]. 그림 4(b)에서 보듯이 ZBS에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우 우수한 바리스터 특성을 확보할 수 있음을 알 수 있으며, 소결온도가 높아짐에 따라 Sb/Bi $\geq$ 1.0의 비선형 계수는 소폭으로 감소하지만, Sb/Bi=0.5의 경우 49에서 30으로 상대적으로 다소 크게 낮아지는 것을 볼 수 있다 (단, 1,000°C Sb/Bi=2.0 제외).

따라서 Mn과 Co를 동시에 첨가한 ZBS(MCo)계는 Sb/Bi $\geq$ 1.0일 때 상대적으로 균일하고 우수한  $J$ - $E$  특성을 확보할 수 있음을 알 수 있다 (단, 1,000°C Sb/Bi=2.0 제외).

### 3.5 IS & MS 분석

그림 5는 ZBS(MCo)(Sb/Bi=0.5) 시편을 1,300°C에서 소결한 후 주파수와 온도에 따라 IS & MS 특성을 측정된 것으로 (a) 160~240 K 영역에서의  $M''$ - $\log f$ 를, (b)  $Z''$ - $\log f$ (480 K)와  $M''$ - $\log f$  (480~600 K)를, (c)는  $\ln \rho$ 와  $\ln \tau$  vs. 1,000/ $T$ 를, (d)는 저항 ( $R_1$ - $J$ )과 정전용량 ( $C_1$ - $J$ )을 계산하여 도시한 것이다.

그림 5(a)와 같이 상온 이하의 온도에서 측정된  $M''$ - $\log f$  그래프는 특정 결합에 해당하는 P1과 P2가

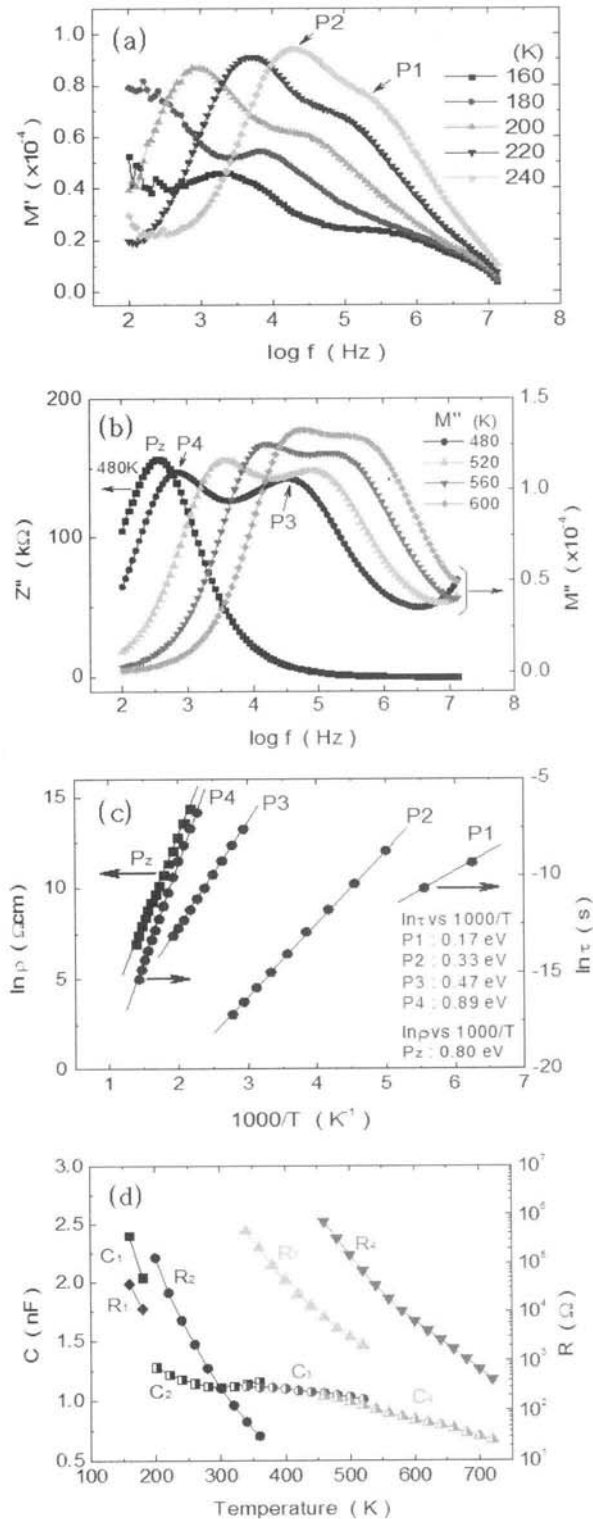
확인되었고, 각 피크에 대하여 아레니우스 플롯하여 그 활성화 에너지( $E_{bt}$ )를 계산한 결과, 0.17 eV(P1)와 0.33 eV(P2)로 나타났는데(그림 5(c) 참고), 이는 주결합이 각각  $Zn_i^{2+}$ 와  $V_o^*$ 임을 알 수 있다 [14,8,18-21].

또한  $Zn_i^{2+}$ 와  $V_o^*$ 에 의해 발현하는 저항과 정전용량은 각각  $R_1$ 과  $C_1$  및  $R_2$ 와  $C_2$ 로 그림 5(d)와 같이 계산되었다. 결합으로 인해 발현하는 저항은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량은  $C_1$ (2.4 $\rightarrow$ 2.0 nF, 감소)과  $C_2$ (1.2~1.3 nF, 감소 후 증가)는 다소 다른 거동을 나타냈다 [18,20,21]. 각 결합에 대한 등가회로 해석에 대해서는 보다 깊이 있는 연구가 추후 진행되어야 할 것으로 사료된다.

그림 5(b)는 상온 이상의 온도에서 측정된 임피던스와 모듈러스 피크 중  $Z''$ - $\log f$ (480 K)와  $M''$ - $\log f$  (480~600 K)의 입계 특성을 보여 주고 있다. 여기서 모듈러스의 P3과 P4, 임피던스의 P $_2$ 에 해당하는 3 종류의 피크를 볼 수 있는데, 결과적으로 본 조성계는 2 종류의 입계로 구성되어 있음을 알 수 있다 [3,8,13,20,21]. 각 피크에 대한 저항과 시정수에 대하여 아레니우스 플롯을 통하여 각 입계의 활성화 에너지를 계산한 결과, P3은 0.47 eV, P4는 0.89 eV, P $_2$ 는 0.80 eV를 가졌다 (그림 5(c) 참고). 480 K에서 P3의 저항과 정전용량은 각각 4.4 k $\Omega$ 과 1.0 nF을, P4는 각각 0.3 M $\Omega$ 과 1.0 nF으로 저항은 약 70배의 차이를 보이지만 정전용량은 거의 동일한 값을 가지고 있다. 이는 일반적으로 알려진 ZnO 바리스터의 입계가 등가 회로적으로  $R_3C_3$  (병렬)과  $R_1C_1$  (병렬)가 서로 직렬로 연결된 것과 일치한다 [3,8,13,20,21].

따라서 P3은 그림 5(b,c,d)와 같이 온도에 대한 저항( $R_3$ )과 정전용량( $C_3$ )의 변화를 볼 때, 누설전류와 연관되는 ZnO/Bi $_2$ O $_3$ (Mn,Co)/ZnO 계면으로 볼 수 있으며, ZBSM(Sb/Bi=0.5)에서 Mn에 의해 발현하는 0.4 eV의 입계와 동일하다고 할 수 있지만, 다만  $R_3$  값이 ZBSM 계보다 10배 정도 더 높다 [21]. 반면, 본 조성계의 P3 입계의 활성화 에너지 (0.47 eV)는 이중 입계를 갖는 조성계 중 ZBS(Sb/Bi=0.5)의 1.02 eV, 상용 바리스터에서 확인되는 0.64 eV, Ni를 첨가한 ZBSN(Sb/Bi=0.5)의 0.95 eV, Cr을 첨가한 ZBSCr(Sb/Bi=0.5)의 0.95 eV, Cr을 첨가한 ZBCr계의 1.2 eV 보다 낮은 값을 가졌다 [8,13,19,20,22].

한편, P4는 P3과 비교하여 동일 온도에서 저항( $R_4$ )이 약 70배 (480 K) 이상 높고, 정전용량 ( $C_4$ )이 거의 동일한 것을 볼 때 ZnO/ZnO 입계로 볼 수 있다 [3,8,13,21,22]. P4와 P $_2$ 에 해당하는 입계는 ZBSM



**Fig. 5.** Impedance and modulus spectroscopy of ZBS(MCo) (Sb/Bi=0.5) sintered at 1,300°C. (a)  $M''$ - $\log f$  (160~240 K), (b)  $Z''$ -,  $M''$ - $\log f$  (480~600 K), (c)  $\ln \rho$  and  $\ln \tau$  vs.  $1,000/T$  plot, (d) resistance ( $R_{1-4}$ ) and capacitance ( $C_{1-4}$ ) with temperature.

계의 0.87 eV 및 0.75 eV와 거의 같지만, ZBS의 1.02 eV, ZBSCo의 0.93 eV, ZBSN의 1.3 eV, ZBSCr의 1.1 eV, ZBCr의 1.2 eV 보다 낮게 나타났다 [8,18-22].

전체적으로 ZBS (MCo)계의 입계는 두 종류로 구성된 이중 입계이며, 입계 저항 ( $R_{3,4}$ )은 측정 온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량 ( $C_{3,4}$ )은 서로 거의 같은 값을 가지면서 온도에 대하여 소폭 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 입계 저항이 1,600배 이상 차이가 나고, 정전용량이 1.0 nF으로 거의 같은 이중 입계를 가진 Mn을 첨가한 ZBSM계와 유사하다 [21]. 그러나 Co를 첨가한 ZBSCo계가 단일 입계 ( $C_{gb} \sim 0.6$  nF)를 갖는 것과는 차이가 난다 [18]. 따라서 ZBS계에 Mn과 Co를 동시에 첨가할 경우, 입계는 Mn에 의해 주도적으로 제어됨을 확인하였다. 또한 ZnO 바리스터에서 입계는 첨가하는 도펀트의 종류에 따라 그 활성화 에너지와 저항 및 정전용량이 다양하게 달라지는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

Sb/Bi비를 달리한 ZBS계에  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 1:1 비율로 그 합이 1/3 mol% 첨가한 ZBS(MCo)계 바리스터의 소결 및 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBS(MCo)계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi비에 의해 제어되었다. 상발달과 관련하여 Sb/Bi비에 따라 Mn과 Co의 역할이 달리 나타났다. Sb/Bi=2.0은 파이로클로어와  $\alpha$ -스피넬의 생성으로 900°C까지 치밀화가 억제되었으며, Sb/Bi=1.0은 파이로클로어와  $\alpha$ -스피넬이 생성되지만 Co보다 Mn에 의해 파이로클로어의 분해 온도를 낮추는 효과가 나타났다. 한편 Sb/Bi=0.5는 스피넬 ( $\alpha$  또는  $\beta$ )의 생성 자체를 없게 하는 Co의 역할이 주도적으로 나타났다. 모든 계에서 파이로클로어가 냉각 시 재생성되었으며, Sb/Bi $\geq$ 1.0인 조성에서  $\alpha$ -스피넬의 ZnO 입성장 제어 효과에 의해 보다 균일한 미세구조를 형성하였다. Mn과 Co를 함께 첨가함에 따라 바리스터 특성 (비선형 계수,  $\alpha=30\sim 49$ )은 크게 개선되었고, 주된 결함으로  $Zn_i^{\bullet}$  (0.17 eV)와  $V_o^{\bullet}$  (0.33 eV)가 확인되었으며 이들의 정전용량은 측정 온도에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 입계에서는 Mn의 역할이 주도적으로 나타났으며, 누설전류와 관련된 ZnO/Bi $_2$ O $_3$ (Mn,Co)/ZnO ( $E_a=0.47$  eV) 계면과 바리스터 거동과 관련된 ZnO/ZnO ( $E_a=0.80\sim 0.89$

eV) 계면의 두 종류로 구성되었다. 각 입계의 저항은 약 70배의 차이를 보이면서 온도에 대하여 지수적으로 감소하였고, 정전용량은 거의 일정 (0.7~1.1 nF) 하지만 온도에 대하여 소폭 감소하는 경향을 보였다.

## REFERENCES

- [1] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 485 (1999).
- [2] K. Eda, *IEEE Elec. Insulation Mag.*, 5, 28 (1989).
- [3] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 17, 299 (1987).
- [4] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 111 (1990).
- [5] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) 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, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 21, 738 (2008).
- [9] L. Karanović, D. Poleti, and D. Vasović, *Mater. Lett.*, 18, 191 (1994).
- [10] A. Mergen and W. E. Lee, *J. Euro. 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* (eds. R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, and R. E. Newnham) (Prenum Press, New York/London, 1987) p. 481.
- [13] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, 1, 125 (1997).
- [14] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, 69, 4046 (1991).
- [15] I. M. Hodge, M. D. Ingram, and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, 74, 125 (1976).
- [16] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 2005) p. 1
- [17] R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 1491 (1994).
- [18] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 24, 969 (2011).
- [19] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 22, 941 (2009).
- [20] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 942 (2010).
- [21] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, 30, 1307 (2004).
- [22] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 368 (2010).