

# ZnO 세라믹의 유전특성

## Dielectric characteristics of ZnO ceramics

김영달\*·임기조\*·채홍인\*·이재형\*·강명식\*\*  
(Y. D. Kim, K. J. Lim, H. I. Chae, J. H. Lee, M. S. Kang)

### 요 약

본 논문에서는 ZnO 바리스터의 유전특성에 대해 검토하였다. 25~75[°C]의 온도에서, 1 [kHz]~13[MHz]의 주파수 범위에서 LCR meter와 computer로 구성된 측정장치를 사용하여 정전용량-주파수, 및 손실계수-주파수의 관계를 측정하였다.

수학적 해석 방법에 의해 복소유전율의 실험결과로부터 3~4개의 Debye 피크를 추출할 수 있었다. 각 피크를  $\alpha, \beta, \gamma$  및  $\delta$ 라 할 때 활성화에너지는 각각 0.35~0.48, 0.62~0.99, 0.48 및 0.33~0.41[eV]이었고, 각 피크 중  $\gamma$ 는 공핍층에 형성된 도너준위,  $\alpha$  및  $\delta$ 는 결정립 계면준위,  $\beta$ 피크는 도너이온에 의한 것으로 추정된다.

### ABSTRACT

The dielectric properties of Zinc Oxide varistor were investigated. Their capacitance-frequency ( $C-f$ ) and dissipation factor-frequency ( $D-f$ ) characteristics of the samples were measured by a computerized system consisted of a LCR meter and computer, at 25~75[°C] and in the frequency range of 1[kHz]~13[MHz].

We could resolved three or four Debye peaks from the experimental results of complex dielectric permittivity by a numerical analysis. The activation energies of each peaks, so called  $\alpha, \beta, \gamma$ , and  $\delta$  peak could be deduced 0.35~0.48, 0.62~0.99, 0.48 and 0.33~0.41[eV], respectively. It is assumed that  $\gamma, \alpha$  and  $\delta, \beta$  peaks are originated from the donor level in the depletion layer, surface level in interface, and donor ions, respectively.

\* : 충북대학교 전기공학과  
\*\* : 대전공업대학 전기공학과

## 1. 서 론

바리스터는 인가전압에 따라 내부 저항 값이 변화하는 저항체로서 항복전압 이하에서는 저항이 매우 높아 전류는 거의 흐르지 못하나 항복전압 이상에서는 내부 저항이 급격히 감소하여 전류가 급증하는 소자이다.

ZnO 바리스터에 대한 연구는 1968년 Matsuoka의 발표 이래 많은 연구가 수행되었는데 바리스터 전압의 低 전압화 및 高 전압화를 위한 제조 조건, 미세 구조 관계, 정상 상태 또는 과도 상태의 전기 전도 특성 등에 대한 규명 등이 대부분 이었다.

한편 ZnO 바리스터의 유전 특성에 관한 연구로는 M. Matsuura와 H. Yamaoki에 의한 ZnO 세라믹의 유전 분산과 L. M. Levinson과 H. R. Philipp에 의한 금속 산화물계 바리스터의 ac특성 등 극히 소수의 논문이 발표되었으며 전기 전도 특성에 관한 이론의 축적에 비해 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 정전용량 및 손실 계수(dissipation factor)의 주파수 특성을 관측하고 그 유전특성을 검토 하였으며, 또한 실험 결과로부터 Debye 이론의 입장에서, 유전특성 규명에 중요한 파라미터인 유전 완화 시간을 자동 추출할 수 있는 소프트웨어를 개발하여 그 효용성을 검토 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시편제작

본 실험에 사용된 시편은 일반적인 세라믹 제조공정에 따라 제조하였으며, 실험에 사용한 시약은 GR급이다. 조성은 ZnO(97 mol%)와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 각각 1mol%씩 첨가하였으며, 볼밀로 4시간 동안 혼합 분쇄한 후, 800[°C]로 1시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 다시 볼밀로 분쇄하여 mesh(#500)로 여과시킨후 바인더로서 5[wt%]의 PVA를 혼합하여 540 [kg/cm<sup>2</sup>] 압력으로 성형하였다.

성형된 시편을 1100, 1150, 1200, 1300, 1350[°C]에서 각각 1시간 동안 대기중에서 소결한 후 상온까지 서냉시켰으며, 소결된 시편을 지름 20[mm], 두께 1[mm]의 디스크 형태로 연마하여 양면에 실버페이스트(SR-2150)를 균일하게 도포하고 전기로내에서 100[°C]로 30분간 열처리하였다. 또한 첨가제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 용융 온도가 낮고 증기압이 높기 때문에 소결과정에서 상당량이 증발하므로 이러한 영향을 최소화 하기 위해 고순도 알루미늄 내화갑내에서 소결하였다.

### 2-2. 실험방법

전자현미경(SEM)을 사용하여 소결 온도 별 각 시편의 파단면을 관측하였으며, 각 시편을 각각 25, 50, 75[°C]의 분위기 온도에서, 1[kHz]~13[MHz]의 주파수 범위에서 주파수에 따른 정전 용량과 손실 계수를 측정하였다.

측정장치는 L.F Impedance Analyzer(HP 4192A)를 컴퓨터(HP-85)에 연결시켜 구

성하였으며 IEEE 488로 인터페이스 시켰다. 시편에 인가되는 신호의 주파수는 컴퓨터에 의해 1[kHz]에서 부터 13[MHz]까지 스위프되도록 제어되며, 측정된 정전용량 및 손실계수는 컴퓨터에 자동 저장된다. 매 순간의 측정은 128회를 측정하고 그 평균치를 데이터로 취하도록 하였다.

### 3. 실험결과

#### 3-1. 미세구조

그림 1은 소결온도 1300, 1350[°C] 시편의 전자현미경 사진이다.

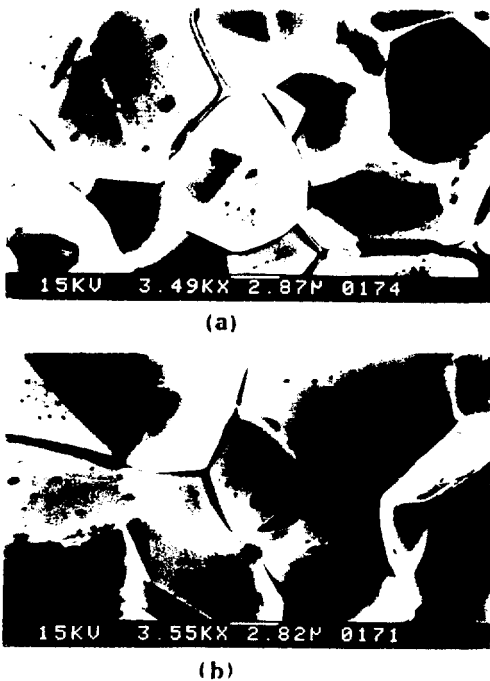


Fig. 1. ZnO 바리스터의 전자현미경사진  
(a) 1300 (b) 1350 [°C]

Fig. 1. SEM photographs of ZnO varistors sintered at various temperature. (a) 1300 (b) 1350 [°C]

이 사진에서 미세구조는 결정립과 이를 둘러싸고 있는 입계간층(intergranular layer) 및 불연속적 분포를 갖는 스피넬(spinel)구조 등 세개의 상(phase)으로 이루어지고 있음을 알 수 있다.

표 1. 평균 결정립크기

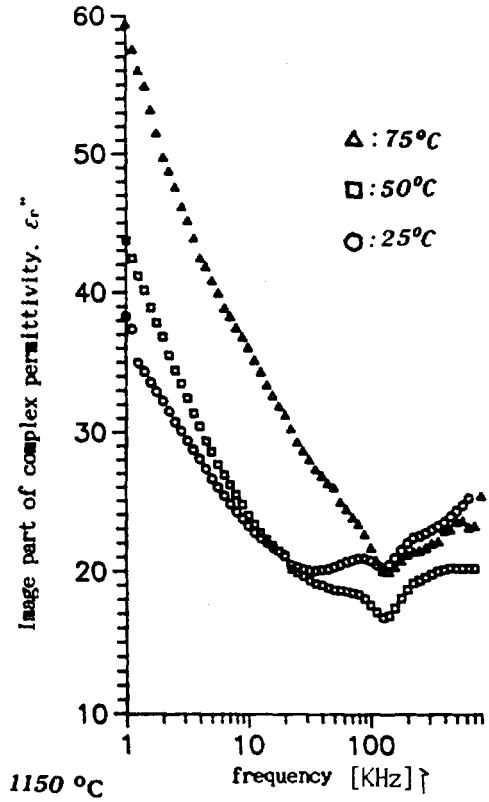
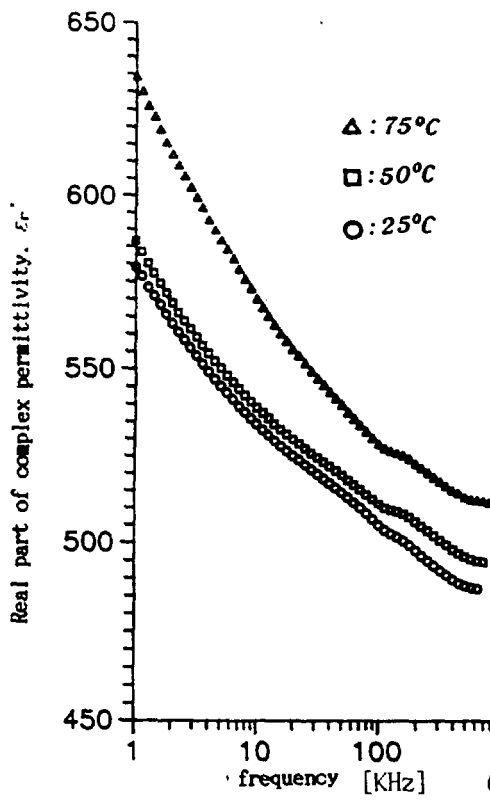
Table. The mean size of grain

소결온도(°C)	1100°C	1150°C	1200°C	1300°C	1350°C
평균입도(μm)	3.05	3.85	4.90	7.10	12.24

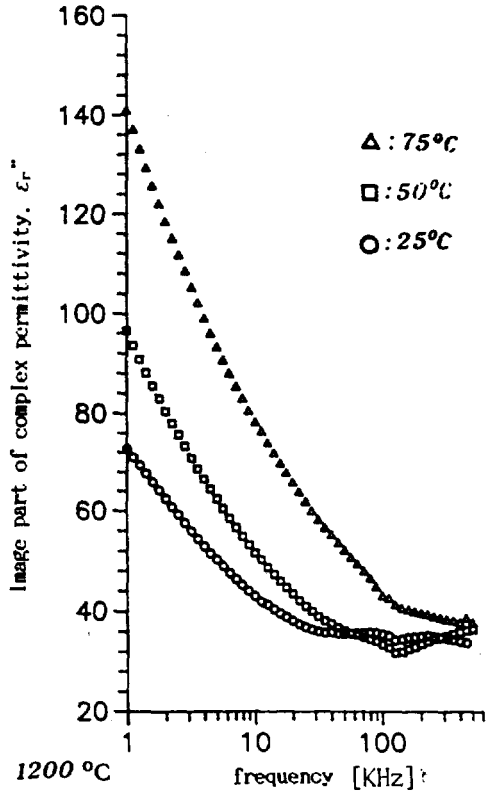
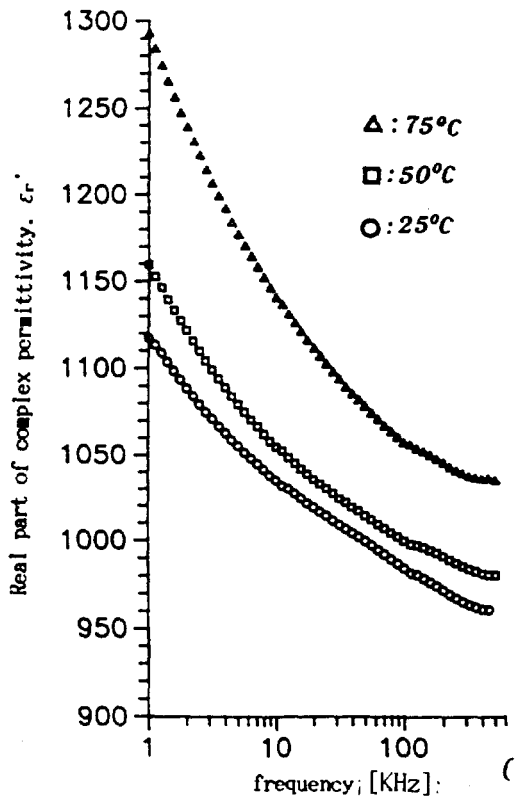
그림 1 및 표 1에서 결정립의 크기는 소결 온도가 증가할 수록 크게 성장되었고, 입계간층의 폭은 감소되고 있음을 알 수 있다. 이는 Matsuoka의 관측 사실과도 일치하며, 본 연구의 시편 제작 조건 범위내에서 소결온도가 높을 수록 결정립 성장 반응이 촉진되는 것으로 생각된다. 또한 스피넬구조는 소결 온도 1300[°C]이상에서 나타나고 있으며, 그 이하의 온도에서는 관측되지 않았다. 1350[°C]의 시편에서는 결정립내로 침투한 형태를 보여주고 있다. 입계간층은 1200[°C]까지는 넓어지고 1300[°C]이상에서는 좁아지는 경향을 보이고 있다.

#### 3-2. ε' 및 ε''의 주파수 의존성 특성

그림 2는 소결온도가 각각 1150, 1200, 1300[°C]의 정전용량 및 손실계수의 주파수 의존성 실측 결과로부터 구한 복소 비유전율(complex relative dielectric constants)의 실수부 ε' 및 허수부 ε''의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. ε', ε''는



(a) 1150 °C



(b) 1200 °C

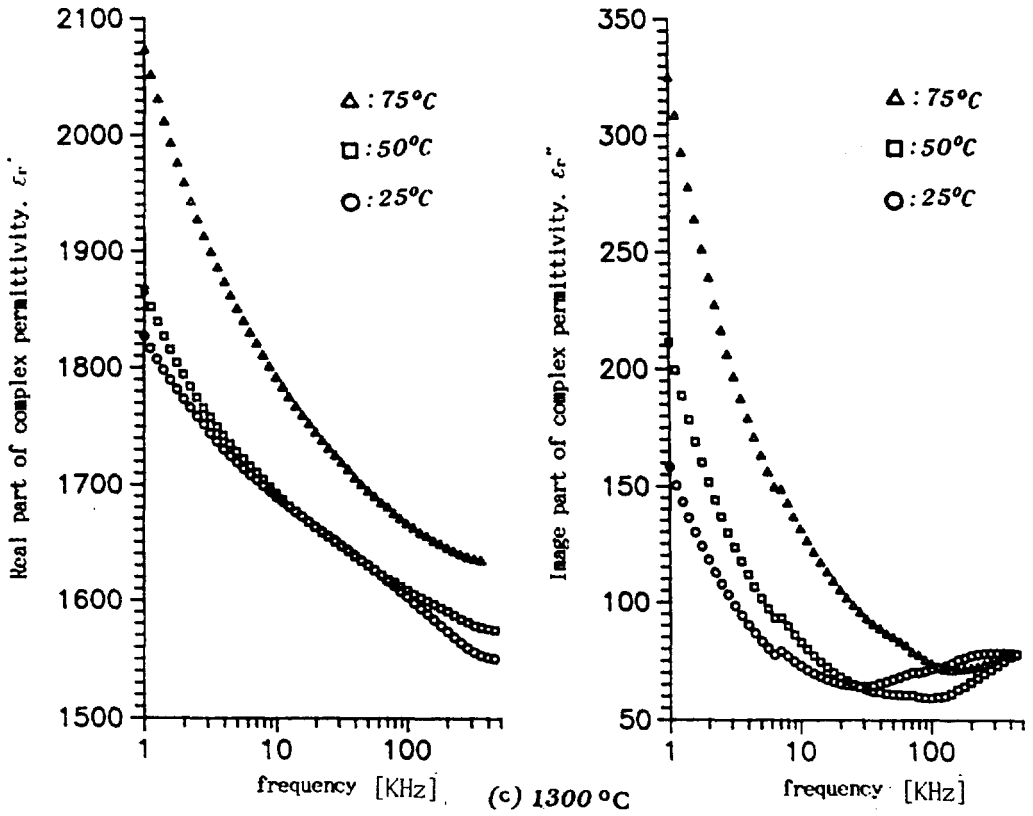


Fig. 2. 유전율 실수부 및 허수부의 주파수 의존성

Fig. 2. Frequency dependence of real part and image part of complex permittivity (a) 1150 (b) 1200 (c) 1300[°C]

소결 온도가 높을 수록 증가되는 경향을 나타내고 있는데 이것은 결정립 크기의 차이에 의한 것으로 보여진다. 즉, 시편에서 직접 측정된 전체의 정전용량 C는

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ob} S}{D} \dots\dots\dots(1)$$

이 된다. 여기서  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율,  $\epsilon_{ob}$ 는 관측 비유전율, S는 전극 면적, D는 시편의 두께이다.

또한 그림 1의 미세 구조에서 나타난 반도체의 결정립을 도체로 보고 절연층의 두께를 t, 비유전율을  $\epsilon_r$ , 결정립의 입도를 d 라하면  $d \gg t$ 일 경우, 측정 정전용량 C는

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{Dt/d} \dots\dots\dots(2)$$

된다. 식(1), (2)에서

$$\epsilon_{ob} = \epsilon_r \cdot d/t \dots\dots\dots(3)$$

가 되며,  $\epsilon_{ob}$ 가 재료의 실제 비유전율  $\epsilon_r$  보다 크게 나타나며 결정립이 클수록  $\epsilon_{ob}$ 가 커짐을 알 수 있다. 3-2절 이후에서 사용되는  $\epsilon_r'$ ,  $\epsilon_r''$ 는 식(3)으로 나타난 관측 비유전율의 실수부( $\epsilon_{ob}'$ ) 및 허수부( $\epsilon_{ob}''$ )를 각각 의미하고 있다.

또한  $\epsilon_r'$ 의 주파수 의존성 곡선을 보면 저주파 영역에서  $\epsilon_r''$ 은 주파수의 증가에 따라 감소하고 주위 온도 및 소결 온도가 높을수록 증가되고 있다. 한편, 고주파 영역에서  $\epsilon_r''$ 은 소결온도 및 주위온도에 따라 상대적으로 적은 차이를 나타내고 있으며 몇개의 피크점을 보이고 있다.

Maxwell-Wagner model이나 유전체내에 구형의 異種 유전체 미립자가 분포된 혼합 유전체의 유전율은 다음과 같이 주어진다<sup>10)</sup>.

$$\epsilon_r' = \epsilon_{roa} + \frac{\epsilon_{ro} + \epsilon_{roo}}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(4)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \frac{(\epsilon_{ro} - \epsilon_{roo}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(5)$$

식(5)에서 제 1 항은 도전율의 영향을 나타낸 것으로 저주파 영역에서 주된 역할을 하게되고, 제 2 항은 고주파 영역에서 피크를 나타낸다.

그림 2의 저주파 영역에서 나타나는 경향인 주위온도 및 소결온도에 따른 손실계수의 증가는 주위온도 및 소결온도가 높을수록 도전율이 커지기 때문에 상대적으로 큰 값을 보인 것으로 생각되며, 이러한 추정은 항복전압 이하에서의 누설 전류가 주위 온도 및 소결온도가 높을수록 크게 관측되고 있는 사실과도 일치한다.

한편, 고주파 영역에서 각 피크점의 분

석은 시편의 분극 특성을 이해하는데 필수적이라고 할 수 있으나 그림에서 피크점을 뚜렷하게 구별하기 어려운 점이 있다. 식(4), (5)에서 식(5)의 제 1 항 부분 즉, 주로 저주파 영역에서 도전율의 영향을 나타내고 있는 항을 제외시키면 이 식들은 단일 유전 완화를 고려한 Debye의 식과 원칙적으로 동일함을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 그림 3은 소결온도 1150[°C]의 시편에서 관측된  $\epsilon_r'$  ~  $\epsilon_r''$ 을 도시한 것이다. 이 그림에서 보듯이 반원으로 나타나는 단일 유전 완화의 특성과는 차이가 있다. 즉 Cole-Cole의 이론에 따르면 다수개의 완화시간을 갖는 복합 완화 현상의 경우라고 생각할 수 있다.

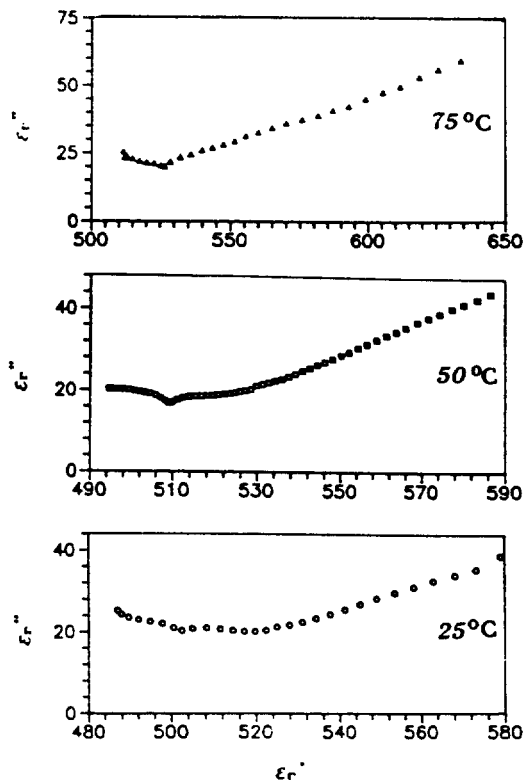


Fig. 3. 유전율의 실수부와 허수부의 관계

Fig. 3. The relation between the real part and timage part of complex permittivity

따라서 본 연구에서는 그림 3의 특성을 복합 완화 현상으로 보고 각각의 완화시간을 Debye이론에 입각하여 분리하고자 시도하였다. 즉, 그림 3의 결과를 원의 중심과 반경을 달리하는 다수개의 Debye 반원(semicircle)이 합성된 것으로 간주하고 실험결과로부터 여러 개의 Debye 반원을 분리함으로써 완화시간 및 그 분포를 얻고자 하였다.

실측된 결과치와 최소의 오차를 갖는 Debye 반원들을 컴퓨터에 의해 구하고, 이로부터 각 피크점의 완화시간을 산출하였으며, 그림 3의 결과치들은 최대 3~4개의 Debye 반원의 합성에 의한 것으로 가정하였다.

여기서 Debye 반원을 3~4개로 한정하는 것은 그림 2의 유전을 실수부 및 허수부의 주파수 의존성에서 소결 온도가 1200 [°C]이하인 시편의 실측 결과에서는 3개의 피크와 1300 [°C]이상의 경우에는 4개의 피크를 찾을 수 있었고, 또한 기존의 연구 보고 결과들이 1~4개의 완화시간을 제시하였기 때문에 본 연구에서는 3~4개로 한정하는 것이다.

개발된 프로그램을 통하여 각 Debye 반원을 분리하고 이 결과에서 추출된 완화시간  $\tau$ 를 식(6)에 따라 Arrhenius Plot하여 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\tau = A \exp(H/kT) \dots\dots\dots(6)$$

여기서 A는 상수, H는 활성화 에너지, T는 절대온도이다.

#### 4. Parameter를 구하기 위한 수학적 해석 및 프로그램개발

##### 4-1. 수학적 해석

$x, y$ 평면상에  $(x_0, y_0), (x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ 점이 있을때 이 점들로부터 최소오차를 갖는 원의 방정식을

$$(x-a)^2 + (y-b)^2 = R^2 \dots\dots\dots(7)$$

이라 하자. 이 원을 최소자승법에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다. 여기서, 계산을 간단히 하기위해  $R^2=c$ , 원의 중심이  $X$ 축상에 있어야 하므로  $b=0$ 의 조건으로 식(7)을 다음과 같은 함수로 나타낼 수 있다.

$$(x-a)^2 + y^2 - c = 0 \dots\dots\dots(8)$$

$x, y$ 평면상에서 최소오차를 갖는 원의 방정식의 오차 자승의 합 M은

$$M = \sum_{i=0}^n [(x-a)^2 + y^2 - c]^2 \dots\dots\dots(9)$$

이 된다. 따라서 미지수 a, c가 가장 확실한 값(most probable value)이 되려면 최소자승법에 의해 M을 최소로 하는 a, c를 구하면 된다. 식(9)으로 부터 편미분 계수는 다음과 같다.

$$\frac{\partial M}{\partial a} = \frac{\partial M}{\partial a} \cdot \partial a + \frac{\partial M}{\partial c} \cdot \partial c \dots\dots\dots(10)$$

$$\frac{\partial M}{\partial a} = -4 \sum_{i=0}^n [(x-a)^2 + y^2 - c]$$

$$(x-a) = 0 \dots\dots\dots(11)$$

$$\frac{\partial M}{\partial c} = -2 \sum_{i=0}^n [(x-a)^2 + y^2 - c]^2 = 0 \quad (12)$$

식(11), (12)에서 a, c를 구할 수 있다.

또한 복합 완화제라 볼 수 있는 실험 결과로 부터 여러개의 Debye원을 찾기 위해 경사법(Steepest descent method)을 도입하였다.

식(8)를 변형하면 다음과 같다.

$$y = [c - (x-a)^2]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

만일 원의 갯수가 i개 존재한다면

$$y_i = [c_i - (x-a_i)^2]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

이 되며, 또  $g_i(x) = y_i$ 로 놓으면 다음과 같다.

$$g_i(x) = y_i = [c_i - (x-a_i)^2]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

단,  $[a_i - c_i < x < a_i + c_i]$

식(15)에서 편미분계수는

$$\frac{\partial g_i}{\partial a_i} = [c_i - (x-a_i)^2]^{-1/2} \cdot (x-a_i) = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial c_i} = \frac{1}{2} [c_i - (x-a_i)^2]^{-1/2} = 0 \quad \dots\dots(17)$$

이 된다. 오차제곱의 합 M은

$$M = \sum_{j=0}^n \left[ \sum_{i=0}^n g_i(x) - y_j \right]^2 \quad \dots\dots\dots(18)$$

이며, 편미분계수는

$$\frac{\partial M}{\partial a_i} = 2 \sum_{j=0}^n \left[ \sum_{i=0}^n g_i(x) - y_j \right] \cdot \frac{\partial g_i}{\partial a_i} = 0 \quad \dots\dots(19)$$

$$\frac{\partial M}{\partial c_i} = 2 \sum_{j=0}^n \left[ \sum_{i=0}^n g_i(x) - y_j \right] \cdot \frac{\partial g_i}{\partial c_i} = 0 \quad \dots\dots(20)$$

이다. 여기서 기울기를

$$\nabla(\text{gradient}) = i \frac{\partial}{\partial a} + j \frac{\partial}{\partial c} \quad \dots\dots\dots(21)$$

이라하면 점  $P_0(a_0, c_0)$ 에서 grad M은 다음과 같이 쓸 수 있으며 이를 D라 하면

$$D = -\nabla M = - \left. \frac{\partial M}{\partial a} \right|_{a=a_0} i - \left. \frac{\partial M}{\partial c} \right|_{c=c_0} j \quad \dots\dots$$

$$\dots\dots\dots(22)$$

이다. 또, D 방향의 단위 벡터를 H라 하면

$$H = \frac{\left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)_i + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)_j}{\left[ \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)_i^2 + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)_j^2 \right]^{1/2}} \quad \dots\dots\dots(23)$$

이다.

점  $P_1(a_1, c_1)$ 과  $P_0(a_0, c_0)$ 의 선분벡터  $P_0 P_1$ 를 N이라 하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$N = (a_1 - a_0)i + (c_1 - c_0)j \quad \dots\dots(24)$$

그런데 N은 D선상에 있어야 하므로 t를 임의의 상수로 하면 다음과 같이 놓을 수 있다.(계산시 t를 10으로 하였음)

$$N = t \cdot H \dots\dots\dots(25)$$

식(23)과 식(24)를 식(25)에 대입하면

$$\frac{(a_1 - a_0)i + (c_1 - c_0)j - t \cdot \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right) i + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right) j \right]}{\left[ \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)^2 + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)^2 \right]^{1/2}} \dots\dots\dots(26)$$

이 된다.

식(26)에서 각 방향별의 성분이 같아야 하므로

$$(a_1 - a_0) = \frac{-t \cdot \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)}{\left[ \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)^2 + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)^2 \right]^{1/2}} \dots\dots(27)$$

$$(c_1 - c_0) = \frac{-t \cdot \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)}{\left[ \left( \frac{\partial M}{\partial a} \right)^2 + \left( \frac{\partial M}{\partial c} \right)^2 \right]^{1/2}} \dots\dots(28)$$

와 같이 반복식이 얻어진다.

따라서 식(27), (28)을 이용하여 반복계산 하면  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_i$ 와  $c_0, c_1, c_2, \dots, c_i$ 를 각각의 원의 갯수  $i$ 개 만큼 구할 수 있다.

구하여진  $a_i, c_i$ 를 식(7)에 대입하여 개발된 프로그램을 이용하여 반원을 작도하면 실험 결과와 거의 일치하는 Debye원을 plot하게 된다.

#### 4-2. 프로그램

4-1. 절의 수학적 해석에서 살펴본 내용을 실행하기 위해 프로그램을 작성하였으

며 그때 사용된 흐름도를 그림 4에 나타냈다.

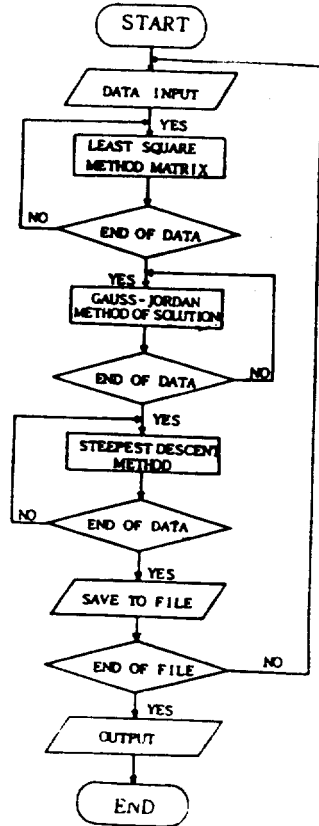


Fig. 4. 흐름도  
Fig. 4. Flow-chart

#### 4-3. 계산결과

그림 5는 소결온도 1150[°C]의 경우에 대하여 프로그램의 수행 결과에 의해 분리된 반원들과 이들 반원의 합성결과를 나타낸 것이다.

구하여진 모든 Debye 반원들을 합성한 결과와 실험결과가 고주파 영역에서는 비교적 잘 일치됨을 알 수 있다. 저주파 영

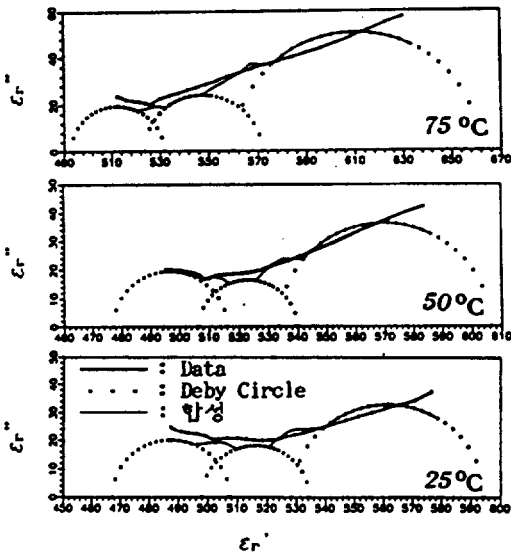


Fig. 5. Debye 반원의 분리  
Fig. 5. Separation of Debye's semicircle from complex permittivity

역으로 갈수록 오차가 커지고 있는데 이것은 앞에서 설명된 바와 같이 식(5)의 제 1 항 즉, 저주파 영역의 특성을 좌우하는 전도도의 영향함을 제외하고 계산된 결과이기 때문으로 사료된다.

프로그램에 의해 구한 시편의 주위 온도 및 소결온도별 각 완화시간을 표 2에 나타내었다. 유전 흡수 곡선에서 나타난 각 피크를 고주파에서 부터  $\alpha, \beta, \gamma$  및  $\delta$ 라 부르고 표 2와 식(6)에 의해 Arrhenius Plot ( $\ln \tau: 1/T$ )하여 각 피크의 활성화 에너지를 얻었으며, 이를 정리한 것이 표 3이다. 표 3에서  $f_m$  피크점의 주파수 즉, 완화주파수이며 H는 활성화 에너지이다.

### 5. 결과의 검토 및 고찰

그림 2의 흡수 곡선들에서 보이는 복합

Debye 완화 특성을 표 3의 결과를 토대로 검토하고자 한다.

이러한 Debye 완화특성을 D. M. Smyth는 다음 경우들에서 나타나는 현상이라고 설명하고 있다.

- 1) Maxwell-Wagner 효과
- 2) 이온성 공간전하분극
- 3) 일종의 전자 hopping

우선 Maxwell-Wagner 효과 입장에서 살펴보면  $\epsilon_r''$ 의 피크가 나타나는 주파수(완화주파수)는 다음과 같다.

$$f_m = \frac{1}{2\pi\tau} \approx \frac{1}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r\rho_{mo}} \left(\frac{t}{d}\right)^{1/2} \dots\dots(29)$$

여기서,  $\rho_{mo}$ 는 ZnO 결정립의 고유저항, d는 결정립 크기, t는 시편의 두께이다.  $\epsilon_r \approx 10, t/d \approx 10^3, \rho_{mo} \approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 취하면,  $f_m \approx 5 \times 10^{12} [\text{Hz}]$ 가 된다.

이 값은 표 3에 나타난 값들에 비해 매우 큰 값으로 Maxwell-Wagner 모델로 취급할 수 없음을 의미한다.

다음으로 이온성 공간 전하 분극의 입장에서 살펴보면 이 경우는 전자성인 경우에 비하여 일반적으로 활성화 에너지가 높은 것이 상례이다.<sup>22)</sup>

표 3의 피크중  $\beta$ 의 경우가 다른 피크에 비하여 높은 활성화 에너지를 보이고 있기 때문에 이 피크에 대하여 주목하여 본다. T. Hino의 ZnO 소결체를 대상으로 한 TSC 연구결과<sup>1)</sup>에서는 4개의 피크를 발견하고 제 4의 피크인  $I_4$ 를 이온성 피크로서 도너 이온의 이동에 의한 것으로 결론짓고 있으며, 활성화 에너지를 0.8~1[eV]를 제시했다. 본 연구에서 얻은  $\beta$ 피크의 활성화 에

표 2. 완화시간  
Table 2. relaxation time.

소결 온도	$\tau_1$ [ $\mu$ s]			$\tau_2$ [ $\mu$ s]			$\tau_3$ [ $\mu$ s]			$\tau_4$ [ $\mu$ s]		
	25 °C	50 °C	75 °C	25 °C	50 °C	75 °C	25 °C	50 °C	75 °C	25 °C	50 °C	75 °C
1100 °C	0.58	0.32	0.39	4.6	4.8	4.64	52.9	66.9	64.1			
1150 °C	0.28	0.34	0.28	3.71	4.47	5.12	74.9	83.1	76.8			
1200 °C	0.48	0.36	0.36	3.37	6.33	5.80	61.0	94.4	89.6			
1300 °C	0.45	0.45	0.59	2.54	5.56	5.83	18.4	21.4	26.0	235	252	231
1350 °C	0.45	0.40	1.05	2.96	5.51	3.89	49.0	59.0	46.3	310	292	401

표 3. 완화시간( $f_{m25}^{\circ}C$ ) 및  
활성화에너지(H)

Table 3. Relaxation frequency( $f_m$ 25°C) and  
actination energy(H) of each peaks

소결 온도	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$		$\delta$	
	$f_m$ (kHz)	H (eV)	$f_m$ (kHz)	H (eV)	$f_m$ (kHz)	H (eV)	$f_m$ (kHz)	H (eV)
1100 °C	217	0.48	18	0.88	(15)	0.48	•	•
1150 °C	270	0.43	15	0.99	(12)	0.49	•	•
1200 °C	296	0.40	16	0.92	(11)	0.49	•	•
1300 °C	313	0.35	18	0.62	4.3	0.48	(4)	0.41
1350 °C	338	0.36	20	0.69	3	0.48	(3)	0.33

•  $f_m$  중 ( )는 50 °C의 값임.

너지는 0.6~1[eV]로서 T. Hino가 보고한  $I_4$  피크의 활성화 에너지와 거의 같기 때문에  $\beta$  피크의 기원을 도너이온의 이동에 의한 공간 전하분극으로 볼 수도 있겠으나 정확한 규명을 하기 위해서는 후속 연구가

필요하다고 생각된다.

다음으로 전자 hopping의 입장에서 검토하고자 한다. 이 경우의 유전 완화 특성은 전자 에너지 준위와 관련되는 것으로 구체적으로 입계간층과 결정립의 계면에서의

표면 에너지상태 및 결정립에 형성된 공핍층에서의 전자준위가 검토의 대상이 된다.

표 3의  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  및  $\delta$ 피크에서  $\alpha$ 피크는 소결 온도가 높은 시편일 수록 활성화 에너지가 감소된 경향을 보이고,  $\gamma$ 피크는 거

의 일정하며,  $\delta$ 피크는 소결 온도 1200[°C]이하의 시편에서는 나타나지 않는 특성을 보이고 있다.

ZnO 소결체의 ZnO결정립은 n형 반도체로서 Zn 격자간 원자가 도너 불순물 역할

표 4. 기존의 연구 결과 종합

Table 3. A summary of previous papers on electric states in ZnO ceramics

연구자	측정	peak	$E_t$ (eV)	$\tau$ ( $\mu$ s)	기원	Ref.
T.Hino et al.	TSC	I <sub>1</sub> I <sub>2</sub> I <sub>3</sub> I <sub>4</sub>	0.15~0.3 0.25~0.35 0.4~0.6 0.8~1.2		계면준위 공핍층내도너 계면준위 공핍층내도너 이온의 이동	12
N.Shohata et al.	DLTS	L <sub>1</sub> T <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	0.12 0.24 0.40		공핍층내준위 " " " 계면준위	13
	TSC	L <sub>1</sub> L <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	• 0.26 0.40		• 공핍층내준위 계면준위	
	AC콘덕턴스	L <sub>1</sub> L <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	• 0.30 •		• 공핍층내준위 •	
J.F.Cordaro et al.	DLTS	T <sub>1</sub> T <sub>2</sub>	0.17 0.32	0.1~0.2 1 ~ 2		15
A.Rohatgi et al.	DLTS	L <sub>1</sub> L <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	0.17 0.26 0.2~0.3			16
M.A.Alim	DLTS	$\tau_1$ $\tau_2$ $\tau_3$	0.209 0.395 •	10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>		17
A.Nitayama	DLTS	1개	0.3			18
J.C.Simpson	DLTS	3개	0.18~0.36			19

을 한다고 알려져 있다. 이 경우 도너 준위는 첨가제의 종류나 소결 온도에 따라 변화하지 않을 것이다. 따라서, 거의 일정한 활성화 에너지를 갖는  $\gamma$  피크는 공핍층 내의 도너 준위와 관련된 것으로 보여진다.

또, 소결 온도가 증가될 수록 반응이 촉진되어 결정립은 커지고 상대적으로 결정립과 입계간층의 계면의 격자결합은 줄어들 것으로 생각된다.

따라서 소결온도에 따라 민감하게 달라지고 있는  $\alpha, \delta$  피크는 계면 준위와 관련된 것으로 사료된다. 특히  $\alpha$  피크는 소결온도가 증가될 수록 활성화 에너지가 감소되고 있는데 이는 소결온도가 높은 시편에서 상대적으로 얇은 계면준위가 형성됨을 의미한다.

전기전도와 관련해서 살펴보면 얇은 계면준위는 얇은 전자트랩이 되어 비직선지수의 값이 낮아지게 될 것이다. 즉, ZnO의 계면을 이중 Schottky 장벽 모델로 볼때 표면 상태 밀도가 증가되면 표면 전위 장벽이 감소되고 따라서 항복시 전류 급증의 정도를 나타내는 비직선계수가 감소하게 된다. 이는 ZnO의 전기전도 특성에 관한 연구 결과 와도 잘 일치하고 있다.

참고로 전자 준위와 관련된 기존의 보고들을 종합하면 표 4와 같다.

## 6. 결 론

ZnO 세라믹의 유전특성을 규명하기 위하여 ZnO에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 각각 1mol%씩 첨가하여 일반 세라믹 제조공정에 따라 1100~1350[°C]에서 소결시켜 시

편을 제작하였다. 제작된 시편의 미세 구조를 전자현미경에 의하여 관측하고, 정전 용량 및 손실 계수를 25~75[°C]의 온도, 1[kHz]~13[MHz]의 주파수범위에서 측정하였다. 이 측정된 결과를 다수개의 완화 시간을 갖는 복합 유전 완화 현상으로 간주하여 Debye이론에 입각하여 다수개의 Debye반원을 컴퓨터 처리에 의해 분리하고 각 피크의 특성을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 소결 온도가 증가할 수록 결정립은 성장되었고, 입계간층의 두께는 감소 되었으며, 1350[°C]에서 소결한 경우는 스피넬상이 결정립 내부로 침투한 것을 확인하였다.
2. 유전 분산 및 흡수 곡선에서 3~4개의 흡수 피크를 개발한 컴퓨터 프로그램에 의해 분리할수 있었고, 분리된 Debye 반원들의 합성결과는 실측결과와 고주파 영역에서는 좋은 일치를 보였다.
3. 분리된  $\alpha, \beta, \gamma$  및  $\delta$  피크들의 활성화 에너지는 0.35~0.48, 0.62~0.99, 0.48 및 0.33~0.41[eV]를 각각 얻었다.
4. 4개의 피크중  $\gamma$ 는 공핍층에 형성된 도너준위로,  $\alpha$  및  $\delta$ 는 결정립 계면 준위와 유관한 것으로 보여지며, 또한  $\beta$  피크는 명확하지는 않으나 도너이온과 관련있을 가능성이 있다고 추정된다.

본 연구에서는 복잡한 유전 스펙트럼에서 각각의 흡수 피크를 컴퓨터에 의해 자동 분리 추출해서 보다 미시적인 검토를 가능하게 해보자는 의도와 그 대상으로 산화아연 세라믹의 유전 특성을 검토함이 목적이었으나 산화아연 세라믹의 유전특성으로부터 분리된 각 피크에 대한 기원등의

자세한 해석은 앞으로 더 연구되어야 할  
과제로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 飯田義男, 増山勇: "ZnO Varistor의 原理と 應用", *Transistor 技術*, p. 217~222, 1968.
- 2) F. A. Selim, T. K. Gupta, P. L. Hower and W. G. Carlson, "Low voltage ZnO varistor : *Device process and defect model*", *J. Appl. phys.*, Vol. 51, No. 1, p. 765, 1980.
- 3) E. Olsson, L. K. L. Falk, G. L. Dunlop and R. Osterlund, "The microstructure of a ZnO varistor material", *J. of Material Science*, Vol. 20, p. 4091, 1985.
- 4) K. Eda, "Transient conduction phenomena in nonohmic zinc oxide cermics", *J. Appl. phys.*, Vol. 50, No. 6, p. 4436 1979.
- 5) Mikio Matsuura and Hideo Yamaoki, "Dielectric Dispersion and Equivalent Circuit in Nonohmic ZnO Cermics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 16, No. 7, p. 1261 1977.
- 6) L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Low-Temperature ac properties of metal-oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, p. 6142, 1978.
- 7) L. M. Levinson and H. R. Philipp, "ac properties of metal-oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 47. p. 1117, 1976.
- 8) EPRI, "Development of a New Type of Nonlinear Resistance Value Block for surge Arresters", EPRI. Final Report Project 425-1, *EPRI. EL-1647*, 1980.
- 9) M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Znic Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 10, No. 6, p. 736, 1971.
- 10) 日本電氣學會, "誘電體現象論", 日本電氣學會, 1975. 10.
- 11) G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Theory of Conduction in ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 4, p. 2799, 1979.
- 12) T. Hino et. al., "電氣 絶縁材料の 熱刺激電流", 日本電氣學會, 第 194 號, 1985.
- 13) Nobuaki Shohata, Takao Matsumura, Kazuaki Utsumi and Tomeji Ohno, "Properties of multilayer ZnO Ceramic Varistor", *Advance in Ceramics*, Vol. 1, p. 349, 1981.
- 14) K. Brantervik and G. A. Niklasson, "Dielectric properties of zinc oxide based varistors", *IEEE. 3rd ICSD Record*, p. 309, 1989.
- 15) J. F. Cordaro, Y. Shim and J. E. May, "Bulk electron traps in zinc oxide varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 12, p. 4186, 1986.
- 16) A. Rohatgi and S. K. Pang, "The deep level transient spectroscopy studies of a ZnO varistor as a function of annealing", *J. Appl. Phys.*, Vol. 63, No. 11, p. 5375, 1988.
- 17) M. A. Alim, "Complex plane analysis of trapping phenomena in zinc oxide based varistor grain boundaries", *J. Appl. Phys.*, Vol. 63, No. 7, p. 2337,

1988.

- 18) Akihiro Nitayama, Hiroyuki Sakaki and Toshiaki Ikoma, "Properties of deep levels in ZnO varistors and their effect on current-response characteristics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 19, No. 12, p. 743, 1980.
- 19) J. C. Simpson and J. F. Cordaro, "Characterization of deep levels in zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 63, No. 65, p. 1781, 1988.
- 20) D. M. Smyth, in *Oxide and Oxide Films*, edited by J. W. Diggle(Dekker, New York), Vol. 2, p. 95, 1973.

- 21) L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 46, No. 3, p. 1332, 1975.
- 22) J. Volger in *Progress in Semiconductors*, edited by A. F. Gibson(Wiley, New York), Vol. 4, 1960.
- 23) J. H. Lee, S. S. Lee, K. J. Lim and B. H. Kim, "Abnormal electrical conduction phenomena in Zinc Oxide ceramic", *IEEE. 3rd ICSD Record*, p. 313, 1989.

(1990년 10월 15일 접수)



김영달  
1957년 11월 5일생. 1986년 대전공업대학 전기공학과 졸업. 1990년 충북대 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1990년 - 현재 증경공전 전자과 강사.



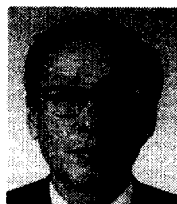
채홍인  
1960년 12월 2일생. 1984년 2월 충북대학 전기공학과 졸업. 1986년 2월 충북대학 전기공학과 석사. 1992년 2월 충북대학 전기공학과 박사수료. 1992년 현재 충북대학 전기공학과 시간강사.



임기조  
1952년 5월 20일생. 1973년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 한양대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1977년-1981년 국방과학연구소. 1981- 현재 충북대 공대 전기공학과 부교수.



이재형  
1948년 8월 19일생. 1986년 2월 대전공업대학 전자공학과 졸업. 1988년 8월 충북대학 대학원 공학석사. 1992년 현재 충북대학 전기공학 박사과정 한국원자력연구소 근무.



강명식  
1931년 5월 19일생. 1956년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 충북대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1964년-1984년 대전공업전문대학 교수.