Sb/Bi비에 따른 5원계 바리스터의 소결거동 및 전기적 특성(I) : ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Mn₃O₄-Cr₂O₃

홍연우[†] · 이영진 · 김세기 · 김진호*

한국세라믹기술원 전자소재융합본부, *경북대학교 신소재공학부

Sintering and Electrical Properties According to Sb/Bi Ratio(I) : ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Mn₃O₄-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 11일 채택)

Abstract We aimed to examine the co-doping effects of 1/6 mol% Mn₃O₄ and 1/4 mol% Cr₂O₃ (Mn:Cr = 1:1) on the reaction, microstructure, and electrical properties, such as the bulk defects and grain boundary properties, of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBS; Sb/Bi = 0.5, 1.0, and 2.0) varistors. The sintering and electrical properties of Mn,Cr-doped ZBS, ZBS(MnCr) varistors were controlled using the Sb/Bi ratio. Pyrochlore (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄), α -spinel (Zn₇Sb₂O₁₂), and δ -Bi₂O₃ (also β -Bi₂O₃ at Sb/Bi $\leq$ 1.0) were detected for all of the systems. Mn and Cr are involved in the development of each phase. Pyrochlore was decomposed and promoted densification at lower temperature on heating in Sb/Bi = 1.0 system by Mn rather than Cr doping. A more homogeneous microstructure was obtained in all systems affected by α -spinel. In ZBS(MnCr), the varistor characteristics were improved dramatically (non-linear coefficient, α = 40~78), and seemed to form V_o (0.33 eV) as a dominant defect. From impedance and modulus spectroscopy, the grain boundaries can be seen to have divided into two types, i.e. one is tentatively assigned to ZnO/Bi₂O₃ (Mn,Cr)/ZnO (0.64~1.1 eV) and the other is assigned to the ZnO/ZnO (1.0~1.3 eV) homojunction.

Key words ZnO varistor, electrical properties, Mn₃O₄, Cr₂O₃, sintering.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 전자기기와 전력계통의 회로 등을 정 전기나 과전압 또는 각종 켜지(surge)로부터 보호하는 전자 세라믹 부품이다.¹⁻⁴⁾ ZnO 바리스터에서 액상 소결 첨가제인 Bi₂O₃를 사용한 계는 ZnO의 입성장을 제어할 수 있는 Sb₂O₃를 대부분 포함하고 있으며, Sb/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우한다.¹⁻⁸⁾ 기본계인 ZBS(ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃)계에 첨가하는 소량의 첨가물들(Mn, Co, Cr, Ni, Si 등)은 2차상인 파이로클로어(Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)의 생성과 분해반응 온도를 변화시키고 스피넬(Zn₇Sb₂O₁₂)의 생성에 영향을 주어 미세

구조를 제어할 뿐 아니라 바리스터 특성을 제어한다.⁵⁻⁸⁾ ZBS계에서 파이로클로어는 가열 중 700 °C 부근에서 생성되어 $2\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}(\text{Py}) + 17\text{ZnO} \rightleftharpoons 3\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}(\beta\text{sp}) + 3\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{liq.})$ 의 반응으로 약 950~1050 °C에서 β -스피넬과 Bi-rich 액상으로 분해하여 계의 치밀화를 촉진시킬 뿐 아니라 냉각 시 그 역반응에 의해 재합성된다.^{5,7)} 또한 ZnO 바리스터의 특성을 개선할 목적으로 첨가하는 다양한 전이금속 산화물은 파이로클로어나 스피넬의 구성원소로도 작용하여 이 상들의 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 α -스피넬을 안정화시켜 보

[†]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.

다 균일한 미세구조를 형성하게 하고, 0.5 mol% 이상 첨가 시 비선형 계수를 크게 높여준다.^{1,2,5,7)} Cr은 α -스피넬과 δ -Bi₂O₃를 우선적으로 생성시키고 파이로클로어의 분해 온도를 낮추어 계의 치밀화를 촉진하지만 이중입계를 형성하고 바리스터 특성은 크게 개선시키지 못하는 첨가제로 보고되고 있다.¹²⁾ ZnO 바리스터에서 나타나는 주된 도너 결함으로는 Zn_i와 V_o이 확인되며, 또한 계면 상태 준위는 크게 두 부류로 구분할 수 있다.^{1-4,13)} 이들은 ZnO/ZnO의 동종접합 계면과 ZnO/Bi-rich상/ZnO의 이종접합 계면으로서, 전자는 전류-전압의 비선형성을 나타내고, 후자는 누설 전류와 관련된다.^{3,8,12,13)} 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 있다.^{8,12-16)} 그러나 Mn과 Cr을 동시에 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi비를 달리한 후 Mn₃O₄와 Cr₂O₃를 각각 1/6 mol%와 1/4 mol%(Mn:Cr = 1:1)첨가한 5성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Mn과 Cr을 동시에 첨가함에 따른 그 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9%(고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, Mn₃O₄, Cr₂O₃를 사용하여 모상인 ZnO에 Sb/Bi = 2.0(1.0 mol% Bi₂O₃, 2.0 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Mn₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃), Sb/Bi = 1.0(1.5 mol% Bi₂O₃, 1.5 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Mn₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃), Sb/Bi = 0.5(2.0 mol% Bi₂O₃, 1.0 mol% Sb₂O₃, 1/6 mol% Mn₃O₄, 1/4 mol% Cr₂O₃)인 3 종류의 ZBS(MnCr) 조성을 선정하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합(조성 별로 배치당 50 g을 5 mm ϕ 의 YTZ 볼과 함께 250 ml의 PE 용기에 넣어 에탄올을 매체로 100 rpm으로 10 시간 습식 볼 밀링한 후 건조함)하여 출발 원료로 사용하였다. 소결을 위하여 성형체는 출발 원료를 11 mm ϕ 의 원통형 금형에 넣어 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1300 °C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 시 Sb의 산화를 위하여 500 °C에서 1시간 유지하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5 °C/min로 고정하였다. 소결 시편은 약 1.0 mm 두께로 가공하여 양면에 Ag 전극(ohmic contact용)을 직경이 6 mm ϕ 가 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, 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. 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(α)는 I - V 측정값에 시편의 전극 단면적과 두께를 대입한 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 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 0.8 V_b 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J - E 곡선의 기울기로부터 상온 비저항, $\rho_{gb}(\Omega\text{cm})$ 를 구하였다.

결함과 입계 특성 측정용 시편은 전기적 특성 측정용 시편과 동일하게 제작하였으며, 특성 측정을 위한 impedance and modulus spectroscopy(IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer(Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 100~780 K까지 20 K 간격으로 승온하면서 측정하였다. 각 유전 함수 별로 주파수 응답도(frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최대값에 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 (1)을 이용하여 입계 저항(R)과 정전용량(C)을 추출하였다.^{8,12,13)}

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (1)$$

이렇게 구한 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} , M''_{max} 는 아레니우스(Arrhenius)식($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, 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 이하의 값에서는 결함 준위(혹은 이온화 에너지, E_{bi})와 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지(E_a)를 구하는데 사용하였다.^{8,12,13)}

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

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

Fig. 1은 Sb/Bi비를 달리한 ZBS(MnCr)계((a) Sb/Bi = 2.0, (b) Sb/Bi = 0.5) 시편을 700~1300 °C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴이다. Sb/Bi = 1.0의 XRD 패턴은 Sb/Bi = 2.0과 0.5의 구성상과 유사하고 생성되는 온도만 다르기 때문에 생략하였으며, Table 1에는 그 결과를 제시하였다. Table 1은 Sb/Bi비(2.0, 1.0, 0.5)를 달리한 ZBS(MnCr)계 전체에 대한 2차상의 변화를

정리한 것이다. Sb/Bi비에 따라 생성상이 다르게 나타났으며, 미지의 상(unknown phase)이 Sb/Bi $\geq$ 1.0에서는 700 °C에서, Sb/Bi = 0.5에서는 700~800 °C에서 확인되었는데 이 상은 다양한 상을 형성하는 것으로 알려진 Bi₂O₃와 Cr₂O₃의 화합물로 사료된다.⁵⁾

Fig. 1과 같이 Sb/Bi = 2.0에서는 파이로클로어(Zn₂Sb₃-Bi₃O₁₄)와 α -스피넬(Zn₇Sb₂O₁₂) 및 δ -Bi₂O₃이 나타나며, Sb/Bi = 0.5에서는 파이로클로어, α -스피넬, β -Bi₂O₃(Bi_{7.38}-Cr_{0.62}O_{12+x}), δ -Bi₂O₃가 생성되었다(Table 1 참고). 1000 °C 이상에서 Sb/Bi비와 관계없이 모든 계에서 파이로클로어와 α -스피넬 및 δ -Bi₂O₃이 존재하였고, Sb/Bi $\leq$ 1.0일 때 β -Bi₂O₃이 함께 생성되었다. α -스피넬은 ZnO 바리스터에서 입성장을 제어하여 보다 균일한 미세구조를 형성하는 상으로 알려져 있기 때문에 Sb/Bi비와 큰 영향없이 균일한 미세구조를 형성할 것으로 판단된다.^{7,12,17)} ZBS계는 Sb/Bi비와 관계없이 β -스피넬을 형성하는 것과 다르며, 여기에 Mn이나 Cr을 첨가하면 전체적으로 α -스피넬을 형성하는 것과 동일한 경향을 가졌다.^{5-7,12)} 반면, Co 또는 Ni를 첨가한 ZBS계의 경우, Sb/Bi $\geq$ 1.0에서 모두 β -스피넬을 형성하고, Sb/Bi = 0.5에서 Co 첨가는 어떤 스피넬도 형성하지 않지만, Ni 첨가로 α -스피넬을 형성하는 것과도 차이가 나는 현상이다.^{17,18)} Bi-rich상에서는 ZBS에 Cr을 첨가할 때 Sb/Bi비와 무관하게 δ -Bi₂O₃를 형성하는 것과 동일한 거동이 나타났고, Sb/Bi $\leq$ 1.0일 때 ZBS계와 여기에 Mn이나 Co, Ni를 첨가한 계에서 생성되는 β -Bi₂O₃도 함께 나타났다.^{5-7,12,17,18)} 요약하면, Mn과 Cr은 α -스피넬의 생성과 안정화를 도모하는 역할을 하고, Co와 Ni는 그렇지 않다. 본 조성계와 같이 Mn과 Cr을 함께 첨가할 경우, α -스피넬의 생성과 안정화가 확실히 구현되었으며 Sb/Bi비와 무관하게 δ -Bi₂O₃를 형성하는 Cr의 역할과 Sb/Bi $\leq$ 1.0일 때 β -Bi₂O₃를 형성하는 Mn의 역할도 함께 나타났다. 따라서 ZBS계에 Mn과 Cr을 첨가하면 Mn과 Cr이 상발달과 관련된 각자의 역할을 동시에 수행하는 것을 알 수 있었다.

3.2 밀도 변화

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

1000 °C 이상에서 Sb/Bi비와 관계없이 일반적으로 알

Table 1. Secondary phases in ZBS(MnCr) (Sb/Bi = 2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py: Zn₂Sb₃Bi₃O₁₄, α sp: α -Zn₇Sb₂O₁₂, β : Bi_{7.38}Cr_{0.62}O_{12+x}, δ : δ -Bi₂O₃, U: unknown phase).

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

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

려진 소결 중 Bi-rich 액상의 휘발에 의한 상대밀도의 감소가 확인되었으며, 그 감소폭은 Sb/Bi비가 낮아질수록 커지는 경향으로 나타났다.¹⁸⁾ 반면 700~1000 °C 구간에서는 Sb/Bi비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 먼저 Sb/Bi = 2.0는 Fig. 1과 Table 1에서 보듯이 700 °C에서 생성된 파이로클로어(Py, $d = 7.86 \text{ g/cm}^3$)와 800 °C에서 생성된 스피넬(α_{sp} , $d = 6.25 \text{ g/cm}^3$)로 말미암아 900 °C까지 치밀화가 억제(상대밀도 ~59%)되고, 1000 °C에서 파이로클로어의 분해로 생성된 Bi-rich 액상($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $d = 8.46 \text{ g/cm}^3$)에 의해 치밀화가 촉진됨에 따라 상대밀도는 ~96%로 높아졌다. Sb/Bi = 1.0은 900 °C에서 치밀화가 진행되어 상대밀도가 약 87%에 도달하였다. 이는 900 °C에서 ZBS (Sb/Bi = 1.0)계의 상대밀도 59%와 여기에 Co, Cr, Ni 또는 Mn을 첨가한 계의 상대밀도(ZBSCo: 63%, ZBSCr: 80%, ZBSNi: 88%, ZBSMn: 89%)와 비교되는 수치로서 각 첨가제에 따라 크게 달라지는 것을 알 수 있다.^{7,12,17,18)} 따라서 Mn과 Cr을 동시에 첨가할 경우, Mn과 Cr은 모두 파이로클로어의 구성 원소로 작용하지만, Cr보다 Mn이 보다 낮은 온도에서 파이로클로어의 분해를 유도하여 Sb/Bi = 1.0의 치밀화를 촉진시킴을 알 수 있다.^{7,9,12)} Sb/Bi = 0.5는 800 °C에서 76%의 다소 높은 상대밀도를 보이지만 일반적으로 ZBS계와 여기에 Mn, Co, Ni 등을 첨가한 계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잔류 Bi_2O_3 에 의해 상대적으로 높은 상대밀도(85% 이상)를 나타내는 현상과 차이가 나는 거동으로서 800 °C에서 미지의 상에 의한 치밀화의 억제로 65%의 낮은 상대밀도를 나타내는 Cr 첨가 효과와 유사한 거동을 보였다.^{7,12)}

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

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

3.3 미세구조

Fig. 3은 ZBS(MnCr) (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 보이지만 Fig. 3(a)와 같이 파이로클로어가 α -스피넬 보다 더 옅은 회색으로 구분된다.^{6,7,12)}

Fig. 3(a)~(c)에서 보듯이 Sb/Bi비에 따라 시편의 미세 구조는 유사한 2차상(Fig. 1, Table 1 참고)으로 구성되기 때문에 초기 치밀화가 우선적으로 진행된 Sb/Bi = 0.5의 ZnO 평균입경이 크게 나타났다. 즉, Fig. 3에서 선형 교차법으로 계산한 ZnO의 평균입경은 각각 5.5 μm (Sb/Bi = 2.0), 6.9 μm (Sb/Bi = 1.0), 8.8 μm (Sb/Bi = 0.5)이다. 모든 계는 α -스피넬에 의한 미세구조 균일화 효과로 보다 균일한 미세구조를 형성하였다. 이는 Mn이나 Cr 또는 Ni를 첨가한 ZBS계 중 α -스피넬로 구성된 계의 미세구조 균일화 효과와 일치한다.^{7,12,17)}

따라서 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 Mn과 Cr을 동시에 첨가제로 사용할 경우, Sb/Bi비와 크게 무관하게 α -스피넬의 형성과 안정화에 크게 기여하는 Mn과 Cr의 역할이 그대로 반영되기 때문에 모두 균일한 미세구조를 확보할 것으로 판단된다.

3.4 I-V 특성

Fig. 4(a,b)는 각각 1000 °C에서 소결한 시편의 J - E 특

Fig. 4. (a) J - E characteristics of ZBS(MnCr) (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(MnCr) sintered at 1000 °C.

Sb/Bi ratio	α	V_{gb} (V)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ρ_{gb} (Ωcm)
2.0	54	4.8	13	4.0×10^9
1.0	62	4.8	2.6	6.2×10^9
0.5	61	4.1	5.2	2.3×10^9

성과 각 소결 온도별 J - E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(α)를 Sb/Bi비에 따라 그래프로 나타낸 것이다. 또한 Table 2는 1000 °C에서 소결한 시편의 J - E 특성을 요약한 것이다.

Fig. 4(a)와 Table 2에서 보듯이 1000 °C 시편에서 Sb/Bi비에 대해 전체적으로 우수한 바리스터 특성($\alpha = 54\sim 62$, $V_{gb} = 4.1\sim 4.8$ V, $J_L = 2.6\sim 13$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\rho_{gb} = 2.3\sim 6.2$ G Ω)을 가졌다. Fig. 4(b)에서 보듯이 ZBS에 Mn과 Cr을 동시에 첨가할 경우, Mn에 의해 보다 우수한 비선형 특성이 확보됨을 알 수 있다.^{4,12)} 특히 Sb/Bi ≥ 1.0 은 1200 °C까지 비선형 계수가 높아져 최고 $\alpha = 71\sim 78$ 까지 이르렀다가 1300 °C에서는 $\alpha = 56$ 으로 낮아졌다. 반면 Sb/Bi = 0.5는 소결온도가 높아짐에 따라 비선형 계수는 계속 떨어지는 경향을 보였다(1300 °C, $\alpha = 40$). ZBS계에 Mn과 Cr을 동시에 첨가한 ZBS(MnCr)는 Sb/Bi ≥ 1.0 일 때 상대적으로 균일하고 우수한 J - E 특성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 ZBS계에 Mn과 Cr을 동시에 첨가하여 우수한 바리스터 특성을 구현하려면 Sb/Bi ≥ 1.0 조성을 선택하여 1000~1200 °C 범위에서 소결하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

3.5 IS & MS 분석

Fig. 5는 ZBS(MnCr) (Sb/Bi = 0.5) 시편을 1300 °C에서 소결한 후 주파수와 온도에 따라 IS & MS 특성을 측정 한 것으로 (a) 220~300 K 영역의 M'' -log f 를, (b) Z'' -log f (500 K)와 M'' -log f (500~700 K)를, (c)는 $\ln\rho$ 와 $\ln\tau$ vs. $1,000/T$ 를, (d)는 저항(R_{1-3})과 정전용량(C_{1-3})을 계산하여 도시한 것이다.

Fig. 5(a)와 같이 상온 이하의 온도에서 측정한 M'' -log f 그래프는 특정 결함에 해당하는 P1이 확인되었고, 각 피크에 대하여 아레니우스 플롯하여 그 활성화 에너지(E_{bt})를 계산한 결과, 0.33 eV로 나타났는데(Fig. 5(c) 참고), 이는 주 결함이 V_{O} 임을 알 수 있다.^{1,4,8,12,18,19)} 또한 V_{O} 에 의해 발현하는 저항과 정전용량은 R_f 과 C_f 로 Fig. 5(d)와 같이 계산되었다. 결함으로 인해 발현하는 저항은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량은 $C_f(1.01 \rightarrow 0.80 \rightarrow 0.93$ nF, 감소 후 증가)은 다른 거동을 나타냈다.^{12,18,19)} 각 결함에 대한 등가 회로 해석에 대해서는 보다 깊이 있는 연구가 추후 진행되어야 할 것으로 사료된다.^{20,21)}

Fig. 5. Impedance and modulus spectroscopy of ZBS(MnCr) (Sb/Bi = 0.5) sintered at 1300 °C. (a) M'' - $\log f$ (220~300 K), (b) Z'' -, M'' - $\log f$ (500~700 K), (c) $\ln \rho$ and $\ln \tau$ vs. $1000/T$ plot and (d) resistance (R_{1-3}) and capacitance (C_{1-3}) with temperature.

Fig. 5(b)는 상온 이상의 온도에서 측정된 임피던스와 모듈러스 피크 중 Z'' - $\log f$ (500 K)와 M'' - $\log f$ (500~700 K)의 입계 특성을 보여 주고 있다. 여기서 모듈러스의 P2와 P3, 임피던스의 P_z 에 해당하는 3 종류의 피크를 볼 수 있는데, 결과적으로 본 조성계는 2 종류의 입계로 구성되어 있음을 알 수 있다.^{3,8,12,13,19} 각 피크에 대한 비저항과 시정수에 대하여 아레니우스 플롯으로 구한 각 입계의 활성화 에너지는 600~680 K 사이의 이상구간을 전후로 다르게 계산되었다(Fig. 5(c) 참고).^{8,17} P2는 온도 구간에 따라 (a) 0.64 eV (600 K 이하)와 (b) 1.1 eV (680 K 이상)로 계산되었다. P3는 (a) 1.3 eV (600 K 이하)와 (b) 1.3 eV (680 K 이상)로 같은 값을 가졌다(Fig. 5(c) 참고). P_z 는 이상구간을 전후로 (a) 1.0 eV와 (b) 1.1 eV로 비슷하게 계산되었다. 500 K에서 P2와 P3의 정전용량(C_2 와 C_3)은 각각 0.78 nF와 0.83 nF로 유사하며, P_z 의 저항은 357 k Ω 이며, P2에서 $\omega R_2 C_2 = 1$ 을 이용하여 계산한 저항(R_2)은 17 k Ω 으로 약 20배의 차이를 나타내었다. 이는 일반적으로 알려진 ZnO 바리스터의 입계가 등가 회로적으로 $R_2 C_2$ (병렬)과 $R_3 C_3$ (병렬)가 서로 직렬로 연결된 것과 일치한다.^{3,8,12,13,19}

따라서 P2는 Fig. 5(b,c,d)와 같이 온도에 대한 저항(R_2)과 정전용량(C_2)의 변화를 볼 때, 누설전류와 연관되는 ZnO/Bi₂O₃(Mn,Cr)/ZnO 계면으로 볼 수 있다. ZBSMn에서 0.4 eV의 입계와 ZBSCr의 0.95 eV의 입계와 동일

하다.^{12,19}

한편, P3은 P2와 비교하여 동일 온도(예, 500 K)에서 저항(R_3)이 약 20배 이상 높고, 정전용량(C_3)이 거의 동일한 것을 볼 때 ZnO/ZnO 입계로 볼 수 있다.^{3,8,12,13,19} P3과 P_z 에 해당하는 입계(1.0~1.3 eV)는 ZBSMn의 0.75~0.87 eV 보다 높고 ZBSCr의 1.1 eV와 유사하게 나타났다.^{12,19}

전체적으로 ZBS(MnCr)계의 입계는 두 종류로 구성된 이중 입계이며, 입계 저항($R_{2,3}$)은 측정 온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하지만, 정전용량($C_{2,3}$)은 ~0.8 nF으로 서로 거의 같은 값을 가지면서 온도에 대하여 증감을 반복하는 복잡한 경향을 가졌다. 이와 같은 현상은 ZBSMn계와 ZBSCr계와 유사하다.^{12,19} 따라서 ZBS계에 Mn과 Cr을 동시에 첨가할 경우, 입계는 Cr에 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. 결 론

Sb/Bi비를 달리한 ZBS계에 Mn₃O₄와 Cr₂O₃를 각각 1/6 mol%와 1/4 mol% 첨가한 ZBS(MnCr)계 바리스터의 소결 및 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같

은 결론을 얻었다.

ZBS(MnCr)계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi비에 의해 제어되었다. Sb/Bi비와 무관하게 파이로클로어와 α -스피넬 및 δ -Bi₂O₃를 형성하였으며, Sb/Bi $\leq$ 1.0에서 β -Bi₂O₃도 함께 생성하였다. 상발달과 관련하여 Sb/Bi비에 따라 Mn과 Cr은 각자 제역할을 감당하였다. Sb/Bi = 2.0은 파이로클로어와 α -스피넬의 생성으로 900 °C까지 치밀화가 억제되었으며, Sb/Bi = 1.0은 파이로클로어와 α -스피넬이 생성되지만 Cr보다 Mn에 의해 파이로클로어의 분해 온도를 낮추어 치밀화를 촉진시키는 효과가 나타났다. 모든 계에서 α -스피넬의 ZnO 입성장 제어 효과에 의해 보다 균일한 미세구조를 형성하였다. Mn과 Cr을 함께 첨가함에 따라 바리스터 특성(비선형 계수, α = 40~78)은 크게 개선되었고, 주된 결함으로 V_0 (0.33 eV)가 확인되었다. 입계는 Cr의 역할이 주도적으로 나타났으며, 누설전류와 관련된 ZnO/Bi₂O₃(Mn,Cr)/ZnO 계면(0.64~1.1 eV)과 바리스터 거동과 관련된 ZnO/ZnO 계면(1.0~1.3 eV)의 두 종류로 구성되었다. 각 입계의 저항은 ~20배의 차이를 보이면서 온도에 대하여 지수적으로 감소하였고, 정전용량은 ~0.8 nF에서 증감을 반복하는 복잡한 거동을 나타내었다.

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. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo and J. -H. Kim, J. KIEEME, **23**, 942 (2010) (in Korean).
13. A. R. West and M. Andres-Verges, 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. R. Gerhardt, J. Phys. Chem. Solids, **55**, 1491 (1994).
17. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo, J. -H. Kim and J. -H. Kim, J. KIEEME, **22**, 941 (2009) (in Korean).
18. Y. -W. Hong, H. -S. Shin, D. -H. Yeo and J. -H. Kim, J. KIEEME, **24**, 969 (2011) (in Korean).
19. Y. W. Hong and J. H. Kim, Ceram. Int., **30**, 1307 (2004).
20. B. S. Chiou and M. C. Chung, J. Electron. Mater., **20**, 885 (1991).
21. P. R. Bueno, J. A. Varela and E. Longo, J. Eur. Ceram. Soc., **28**, 505 (2008).