

Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 Dy₂O₃ 첨가의 영향

남춘우[†] · 박종아
동의대학교 전기공학과

Influence of Dy₂O₃ Addition on Microstructure and Electrical Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistor Ceramics

Choon-Woo Nahm[†] and Jong-Ah Park

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busanjin-Gu, Busan 614-714, Korea

(2003년 7월 31일 받음, 2003년 9월 25일 최종수정본 받음)

Abstract The microstructure and electrical characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics composed of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based ceramics were investigated with Dy₂O₃ content in the range of 0.0~2.0 mol%. As Dy₂O₃ content was increased, the average grain size was decreased in the range of 18.6~4.7 μm and the density of the ceramic was decreased in the range of 5.53~4.34 g/cm³. While, the varistor voltage was increased in the range of 39.4~436.6 V/mm and the nonlinear exponent was in the range of 4.5~66.6 with increasing Dy₂O₃ content. The addition of Dy₂O₃ highly enhanced the nonlinear properties of varistors, compared with the varistor without Dy₂O₃. In particular, the varistor with Dy₂O₃ content of 0.5 mol% exhibited the highest nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 66.6 and the leakage current is 1.2 μA. The donor concentration and the density of interface states were decreased in the range of (4.19~0.33) × 10¹⁸/cm³ and (5.38~1.74) × 10¹²/cm², respectively, with increasing Dy₂O₃ content. The minimum dissipation factor of 0.0302 was obtained from 0.5mol% Dy₂O₃.

Key words Microstructure, Pr₆O₁₁-based ZnO varistor, Dy₂O₃, Nonlinear properties

1. 서 론

현대사회의 요구에 의해 첨단기술로 생산되는 전자기 기 및 제어시스템은 경박단소화된 외형으로 저소비 전력 화, 고속화, 고성능화 및 다기능화가 가능해졌다. 그러나 필연적으로 저전압 동작과 저내전압을 수반하여 종전과 동일한 뇌씨지나 개폐씨지에 대해서도 실장된 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번하게 발생하고 있다. 이와 같은 과도 이상전압인 씨 지로부터 피보호기의 안전대책으로 기기의 내전압을 증 가시키기보다는 바리스터를 사용하는 것이 소형화, 경량 화, 경제성 측면을 고려할 때 보다 효과적이다.

ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO에 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁ 등의 비직선성 유발 산화물외에 특성 개선용 금속산화물을 미 량 첨가하여 소결시킨 반도체 세라믹 소자이다. ZnO 바 리스터는 전압의존성 저항체로 항복전압 이전영역에서는 유사 절연체로서 동작하고, 이후에서는 유사 도체로서 동 작하여 높은 비직성의 전류-전압관계를 대칭적으로 나타 낸다. 이러한 특성을 나타내는 미세구조적 최소단위인 마

이크로바리스터가 일정한 크기내에 3차원적으로 무질서 하게 결합되어있는 바리스터는 비직선성 및 에너지 흡수 성이 우수하다. 따라서 과도이상전압이나 뇌씨지로부터 전 자장치 및 제어시스템을 보호하는 씨지 흡수기로서 뿐만 아니라, 발·변·송·배전, 전철 차량용 등의 다양한 전 력 시스템을 보호하는 전력용 피뢰기의 핵심소자로 널리 응용되고 있다.¹⁻³⁾

ZnO 바리스터는 비직선성을 유발시키는 첨가제에 따라 크게 Bi₂O₃계 또는 Pr₆O₁₁계로 분류되며 현재까지 상용되 는 대부분의 바리스터는 Bi₂O₃계이다. 그러나 액상소결에서 나타나는 Bi₂O₃ 자체의 휘발성과 반응성으로 발생하는 몇 가지 문제점을 해결하기 위해서 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,17)} 특히 4성분계 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃ 바리스터에 희토류 산화물 첨가시 바 리스터 특성이 우수해지는 것으로 보고되고 있다.^{14,16)}

본 연구에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Dy₂O₃ 등 5성분계 세라믹스로 구성된 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터 세라 믹스의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조 및 전기적 특성 을 조사하여 응용 가능성을 조사하였다.

[†]E-Mail : cwnahm@dongeui.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

(98.0-x) mol% ZnO, 0.5 mol% Pr₆O₁₁, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr₂O₃, x mol% Dy₂O₃ (x = 0.0~2.0) 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 상승·하강율로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 조직상의 변화는 XRD(D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 20~80°의 범위에서 X선 회절분석을 하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차

기법에 의한 식, $d = 1.56C_{\text{eff}}/MN_{\text{eff}}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 test-line과의 유효교차수)로 결정되었다.¹⁸⁾ 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도 측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식, $\rho = W\rho_0/(W-W_0)$ (ρ_0 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 High Voltage Source- Measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm² 일 때의 전압으로, 누설전류(I_{ℓ})는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1/\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}})$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 $V_{1\text{mA}}$ 와 $V_{10\text{mA}}$ 는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량-전압(C - V) 특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)와 일렉트로미터(Keithley 617)를 사용하여 1 kHz/1 Vrms 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 Mukae 등¹⁹⁾에 의해 제안된 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$ 식으로 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다. 여기서 C_b 는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bo} 는 입계당 인가전압 $V_{gb} = 0$ V일 때 C_b , q 는 전자의 전하량, ϵ 은 ZnO의 유전율($8.5\epsilon_0$)이다. 입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 $N_t = (2\epsilon\phi_b N_d/q)^{1/2}$ 식으로 구하였다. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(t)은 $N_d \cdot t = N_t$ 관계식으로부터 구하였다.²⁰⁾

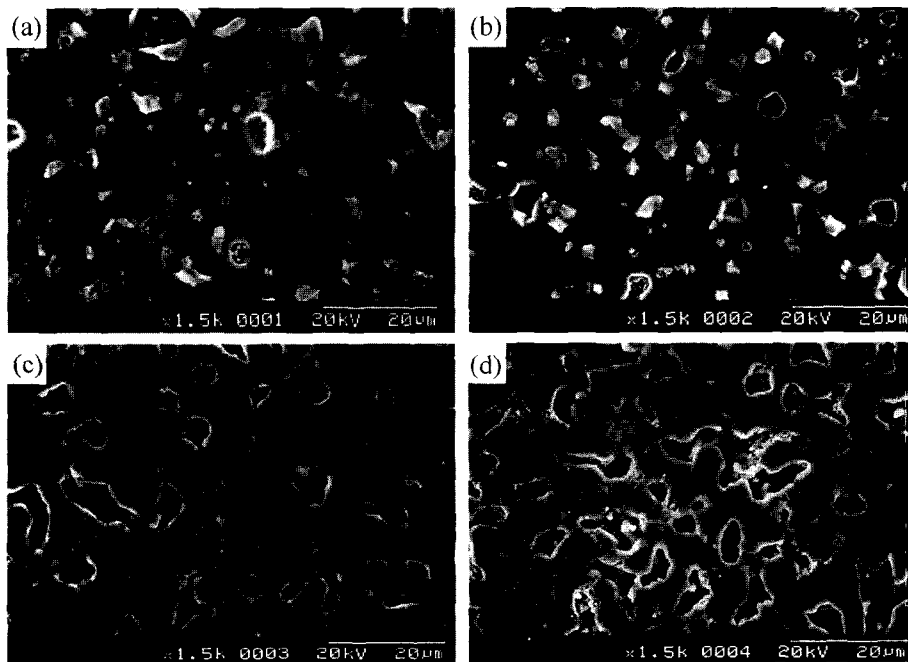


Fig. 1. SEM micrographs of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents. (a) 0.0 mol% (b) 0.5 mol% (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%

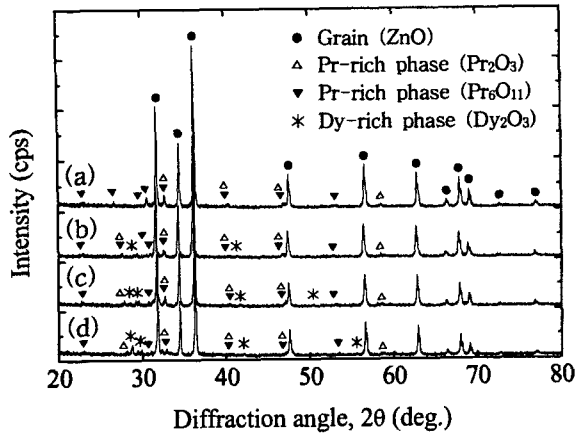


Fig. 2. XRD of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.

유전특성은 100~1 MHz 범위의 주파수를 갖는 1 V_{rms}의 소신호로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계 교차점에 벌크 입간상이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간상(intergranular phase)은 Fig. 2에 나타낸 X-선 회절분석으로부터 Pr 및 Dy 과다상인 것으로 확인되었으며, 이는 Pr의 이온반경(1.01Å)과 Dy의 이온반경(0.91Å)이 Zn의 이온반경(0.74Å)보다 커 결정립내 한계고용량 외의 대부분의 Pr과 Dy가 입계로 편석되어 생긴 상이다. 첨가량이 증가할수록 기공의 증가로 인해 Table 1에 나타낸 바와 같이 밀도(ρ)는 5.53~4.34 g/cm³ 범위로, 평균 결정립 크기(d)는 18.6~4.7 μ m 범위로 크게 감소하였다. 결정립 크기의 감소는 Dy₂O₃가 첨가될수록 입계 교차점으로 편석되는 Pr-과다상 및 Dy-과다상 등에 의한 피닝효과(pinning effect)에 의해 입계 이동이 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 Dy₂O₃의 첨가는 ZnO 결정립 성장을 억제시키고, 치밀성을 저하시킴을 알 수 있다. 또한 기공율이 큰 시편은 전기적으로 응용함에 있어서 매우 제한을 받기 때문에 적절한 첨가량의 선택이 요구된다.

Fig. 3은 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 곡선의 knee 부분이 라운드형이나 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 각형의 knee로 변형됨으로서 바리스터 특성이 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 바리스터의 전계-전류밀도 곡선은 예비항복영역과 항복영역으로 구분됨으로서 전형적인 바리스터의 비직선성을 보여준다. 바리스터 전압은 Dy₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 39.4~436.6 V/mm 범위로 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로

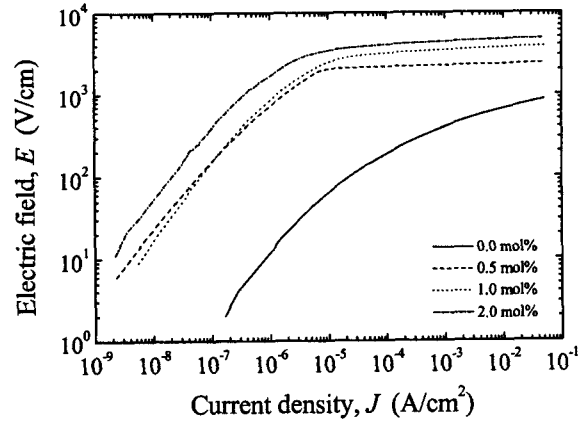


Fig. 3. The E - J characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

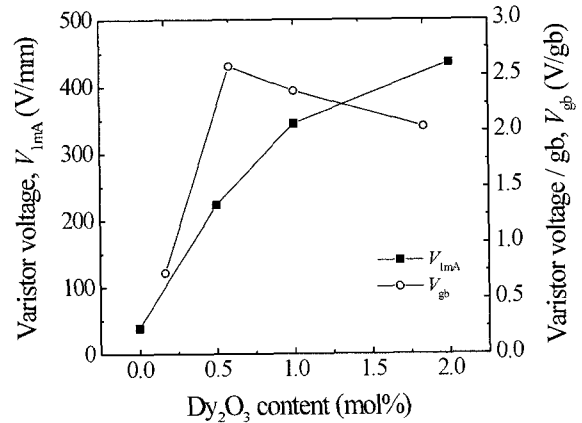


Fig. 4. The varistor voltage and the voltage per grain boundary of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

바리스터 전압은 제한된 두께(1 mm) 내의 입계 수에 의해 결정된다. 따라서 상기 바리스터의 입계가 일반적으로 알려진 2~3 V/gb의 입계당 전압을 나타는 활성입계라는 가정하에 Dy₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 V_{1mA} 의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 의한 입계 수의 증가에 따른 것이다.

Fig. 4는 첨가량에 따른 바리스터 전압(V_{1mA})과 입계당 바리스터 전압(V_{gb})의 변화를 나타낸 것이다. 항복영역에서의 입계당 전압은 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 관계식으로 구할 수 있는데, 여기서 n 은 입계의 수, D 는 시편두께, d 는 평균 결정립 크기이다. Dy₂O₃가 첨가된 바리스터의 V_{gb} 는 2.0~2.6 V/gb 범위로서 입계가 활성입계임을 알 수 있다. 특히 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가시 2.6 V/gb로서 가장 높은 값을 나타내었다. 일반적으로 이 값은 2~3 V/gb 범위²¹⁾로서 이 값에서 낮아지게 되면 바리스터의 비직선성이 점점 나빠지게 된다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 0.7 V/gb로서 1.0 V/gb 이하인 경우에는 비직선성이 극히 나쁘다는 것을 Fig. 5에서 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 비직선 지수(α)와 누

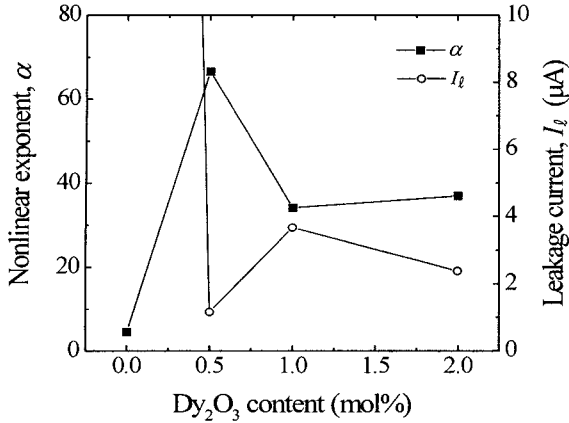


Fig. 5. The nonlinear exponent and the leakage current of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

설전류(I_l) 변화를 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 비직선 지수는 4.5, 누설전류는 87.9 μ A로 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 이것은 상술한 바와 같이 inactive 입체로부터 오는 결과이다. 반면 Dy₂O₃가 첨가된 경우, 비직선 지수가 30 이상으로 현저하게 증가하였고, 누설전류는 4 μ A 이하로 크게 감소한 것으로 나타났다. 특히 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터는 비직선 지수 66.6과 누설전류 1.2 μ A로서 우수한 비직선성을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 Dy₂O₃가 비직선성을 개선시키는 첨가제임을 알 수 있다. 이것은 동일 소결조건 및 첨가량에 대해 기 보고된^{7,8)} Er₂O₃와 Y₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 V-I 특성보다 우수한 것으로 나타났다. 한편 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 비직선 지수는 감소하고, 누설전류는 증가하는 경향을 보였다. 자세한 V-I 특성 파라미터를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 6은 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} 관계를 나타낸 것이다. 자세한 C-V 특성 파라미터를 Fig. 7과 Table 2에 나타내었다. ZnO 결정립의 도너는 격자간 아연 (Zn_i), 산소공공 (V_o), Zn과 치환된 불순물 (D_{Zn}) 등²²⁾인데, 도너농도(N_d)는 일반적으로 $\sim 10^{18}$ cm⁻³ 정도이다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 도너농도는 $(4.19 \sim 0.33) \times 10^{18}$ /cm³ 범위로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 첨가량이 증가할수록 도너농도가 감소하는 것은 Dy가 Zn과의 이온반경 차이로 인해 대부분이 입체 교

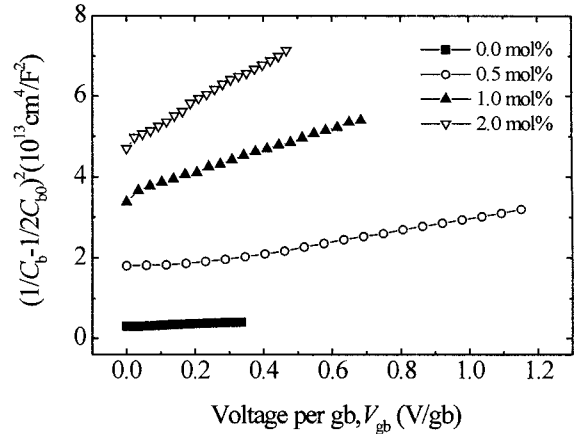


Fig. 6. $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2$ vs. V_{gb} of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

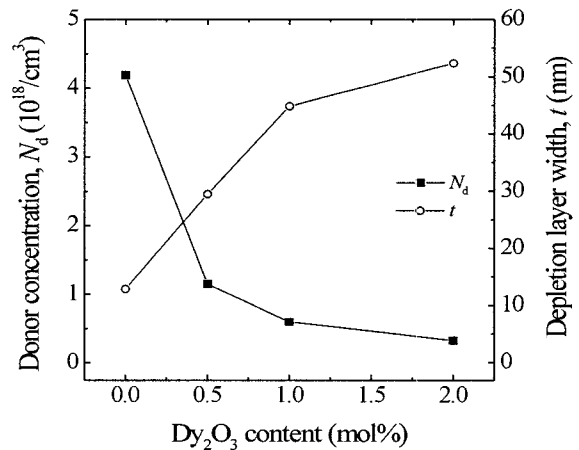
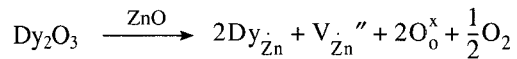


Fig. 7. The donor concentration and the depletion layer width of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

차점 및 입체로 편석되지만, ZnO 결정립내에 존재하는 한계 고용량의 Dy가 아래와 같은 결합 반응식에 따라 Zn과의 치환과정에서 발생하는 산소 분압과 관련이 있는 것으로 판단된다.



여기서는 Dy_{Zn} 격자자리 Zn에 치환된 +1가 Dy, V_{Zn}''

Table 1. The microstructural and the V-I characteristic parameters of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	d (μm)	ρ (g/cm ³)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _l (μA)
0.0	18.6	5.53	39.4	0.7	4.5	87.9
0.5	11.5	5.43	223.8	2.6	66.6	1.2
1.0	6.8	4.64	345.4	2.4	34.2	3.7
2.0	4.7	4.34	436.6	2.0	37.0	2.4

Table 2. The C-V and dielectric characteristic parameters of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	N_d ($10^{18}/\text{cm}^3$)	N_t ($10^{12}/\text{cm}^2$)	ϕ_b (eV)	t (nm)	ϵ_{APP}	$\tan\delta$
0.0	4.19	5.38	0.74	12.9	5982.3	0.3423
0.5	1.15	3.40	1.07	29.5	1477.5	0.0302
1.0	0.60	2.68	1.28	44.8	545.8	0.1053
2.0	0.33	1.74	0.97	52.3	373.6	0.0757

는 -2가 Zn 공공, O_o^x는 중성의 격자자리 산소이다. 즉 산소($\frac{1}{2}\text{O}_2$)는 비화학 양론으로 나타나는 자연도너인 침입형 Zn과 산소공공²²⁾과 결합하여 자연도너의 수를 감소시키는 결과를 가져오므로, 결과적으로 Dy₂O₃ 첨가량의 증가는 산소 분압을 증가시킨다. 도너농도는 $N_d \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 또는 $N_d \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 관계로부터 산소분압이 증가하면 도너농도는 감소하게 된다. 따라서 Dy₂O₃는 도너농도를 감소시키는 억셉터로 작용함을 알 수 있다.

계면상태밀도(N_t)는 도너농도와 동일하게 Dy₂O₃ 첨가에 따라 (5.38~1.74) $\times 10^{12}/\text{cm}^2$ 범위로 감소하였다. 이러한 현상은 입계 영역에 존재하는 Dy₂O₃가 공핍층의 격자간 Zn의 이동 활성화 에너지를 감소시켜, 격자간 Zn²²⁾이 입계에 존재하는 Zn 공공과의 결합반응으로 Zn 공공이 감소했기 때문인 것으로 사료된다. 쇼트키 장벽높이(ϕ_b)는 $\phi_b \propto N_t^2/N_d$ 관계로부터 계면상태밀도(N_t)의 감소비율보다 도너농도의 감소비율이 크기 때문에 Dy₂O₃ 1.0 mol%까지는 증가하였으나 그 이상에서는 감소하였다. 한편 Dy₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 공핍층 폭(t)의 증가는 $N_d \cdot t = N_t$ 의 관계식으로부터 도너농도의 감소율이

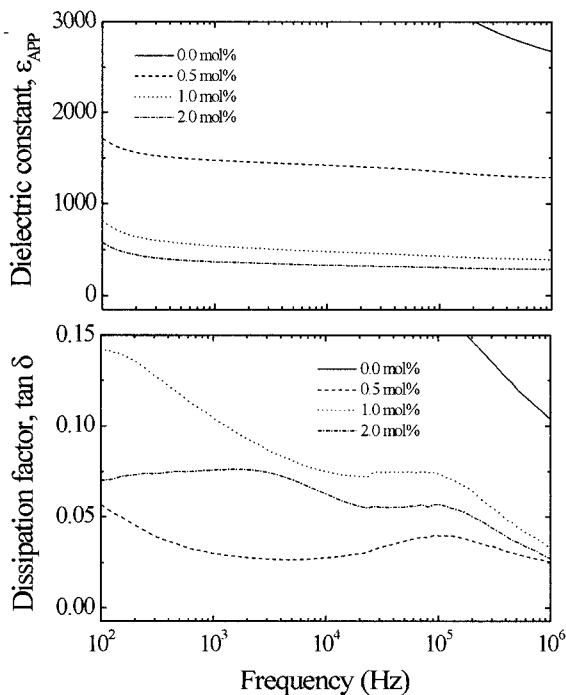
계면상태밀도에 비해 상대적으로 크기 때문이며, 대부분의 경우 도너농도가 낮아지면 공핍층 폭은 증가하게 된다.

Fig. 8은 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수(ϵ_{APP})와 유전손율($\tan\delta$) 등의 유전특성을 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 ϵ_{APP} 는 매우 낮은 감소율로 감소하였다. 이것은 증가하는 주파수에 따라 여러 가지 분극기온에서 배향분극의 감소에 따른 결과로 판단된다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 전 주파수 범위에서 ϵ_{APP} 는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Dy₂O₃ 첨가량이 증가하면 결정립 크기가 감소함으로써 그 만큼 입계의 수가 많아지고, 전극 사이의 전체의 공핍층 폭의 합이 넓어짐으로서 나타나는 결과이다. $\tan\delta$ 는 ϵ_{APP} 와 달리 보다 복잡한 양상을 보이고 있다.²³⁾ $\tan\delta$ 는 누설전류에 의한 주울열 손실과 여러 가지 쌍극자 회전 등에 의한 마찰손으로 구성되어 있는데 전 주파수 범위에 걸쳐서 누설전류 변화경향과 일치함으로써 누설전류의 영향이 보다 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃의 4성분계 조성에서 Dy₂O₃를 0.0~2.0 mol%까지 첨가하여 제작한 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Dy₂O₃는 결정립 성장 억제 산화물로 작용하여 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기와 밀도가 감소하여 치밀성이 저하되었다.
- 2) Dy₂O₃의 첨가는 비직선성을 향상시키는 특성 개선 산화물임을 확인할 수 있었으며, 첨가량이 증가할수록 바리스터 전압은 증가하였다.
- 3) Dy₂O₃의 첨가량이 0.5 mol%일 때 비직선 지수는 66.6, 누설전류는 1.2 μA 로 가장 우수한 값을 나타내었으며, 비직선 지수와 누설전류는 전반적으로 상반되는 경향을 보였다.
- 4) Dy₂O₃와 ZnO의 치환반응에서 발생하는 산소분압으로 인해 도너농도가 감소함으로써 Dy₂O₃가 억셉터로 작용함을 알 수 있었다.
- 5) Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 계면상태밀도는 감소하였으며, 공핍층 폭은 도너농도의 감소로 인하여 증가하였다.
- 6) Dy₂O₃ 첨가량이 0.5 mol%일 때 손실계수가 가장 작은 0.0302를 나타내었다.

**Fig. 8.** The dielectric characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

참고 문헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
3. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi and S. Ishibe, *IEEE Trans. Pow. Deliv.* **13**, 465 (1998).
4. A. B. Alles and V. L. Burdick, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6883 (1991).
5. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **76**, 2098 (1993).
6. Y.-S. Lee, K.-S. Liao and T.-Y. Tseng, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **79**, 2379 (1996).
7. C.-W. Nahm and C.-H. Park, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3037 (2000).
8. C.-W. Nahm, *Mater. Lett.*, **47**, 182 (2001).
9. C.-W. Nahm, Y.-C. Jung, H.-S. Kim, *J. of KIEEME (in Korean)*, **15**, 244 (2002).
10. C.-W. Nahm, H.-S. Kim, *J. of KIEEME (in Korean)*, **15**, 664 (2002).
11. C.-W. Nahm, H.-S. Kim, *J. of KIEEME (in Korean)*, **15**, 776 (2002).
12. C.-W. Nahm, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 201 (2002).
13. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, *Mater. Lett.*, **56**, 379 (2002).
14. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, *Sci.: J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **13**, 111 (2002).
15. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, *Mater. Lett.*, **57**, 1544 (2003).
16. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, *Mater. Lett.*, **57**, 1322 (2003).
17. C.-W. Nahm, *Mater. Lett.*, **57**, 1317 (2003).
18. J. C. Wurst and J. A. Nelson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 109 (1972).
19. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979).
20. L. Hozer, *Semiconductor ceramics: grain boundary effects*, Ellis Horwood, **21** (1994).
21. L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
22. G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3825 (1983).
23. C.-W. Nahm, Y.-C. Jung, *Kor. J. Mat. Res.*, **7**, 1033 (1997).