

Electrical Properties and Stability of La₂O₃ Doped ZnO-Pr₆O₁₁-Based Varistor Ceramics

Choon-Woo Nahm[†]

Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Received May 29, 2006; Accepted June 15, 2006)

La₂O₃ Doped ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터 세라믹스의 전기적 성질 및 안정성

남 춘 우[†]

동의대학교 전기공학과
(2006년 5월 29일 접수; 2006년 6월 15일 승인)

ABSTRACT

The varistor properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-based varistors were investigated at different La₂O₃ contents in the range of 0~2.0 mol%. The varistors doped with 0.5 mol% La₂O₃ exhibited good nonlinearity, with 81.6 in nonlinear coefficient. Increasing the La₂O₃ content further to 2.0 mol% caused the sintered density to increase, and the breakdown voltage and nonlinearity to decrease abruptly. The varistors with 0.5 mol% La₂O₃ exhibited the high electrical stability, with -1.14% in variation rate of breakdown voltage, -3.7% in variation rate of nonlinear coefficient, and +100% in variation rate of leakage current for specified DC accelerated aging stress condition (95% of breakdown voltage/150°C/24 h).

Key words : Varistors, Nonlinearity, Stability, DC accelerated aging stress

1. 서 론

아연 과잉의 비화학적 양론에 따른 n형 산화물 반도체인 ZnO는 다양한 첨가물과의 혼합조성에 기인하는 흥미로운 전기적, 광학적 특성 때문에 전기, 전자, 정보통신 분야에서 광범위하게 응용되고 있다.

ZnO 바리스터는 써지보호소자로서 전기, 전자, 정보통신 기기가 점차 고집적화, 소형화됨에 따라 다양한 경로를 통해 유입되는 써지로부터의 피해를 방지하는데 사용된다. ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO에 소량의 바리스터 형성산화물과 특성 개선용 산화물을 혼합하여 만들어진 반도체 세라믹스 소자이다. 미세구조적으로 ZnO 바리스터의 내부는 비직선성을 나타내는 최소단위인 마이크로 바리스터가 체적만큼 존재하는데, 이것은 ZnO 결정립-입간층-ZnO 결정립의 구조로 구성되어 있다. 이런 반도체-절연체-반도체(SIS) 구조에서 전류-전압 특성인 비선형성 뿐만 아니라 우수한 에너지 흡수성이 나타난다. 이러한 이유로 ZnO 바리스터는 고전압에서 저전압에 이르기까지 다양하게 응용되고 있다. 대개 피보호 소자나 기기의 전단부 및 전원부에 병렬로 연결되어 써지 침입시 순간

적으로 접지로 써지를 방전시키게 된다.¹⁻⁵⁾

ZnO 바리스터와 관련된 연구는 SnO₂⁶⁾나 WO₃⁷⁾와 같은 새로운 바리스터 소재, ZnO계에 있어서 Pr₆O₁₁⁸⁾나 V₂O₅⁹⁾와 같은 새로운 바리스터 형성산화물, 기존의 ZnO-Bi₂O₃계 바리스터 재료에 대한 비선형성 및 안정성을 개선시키기 위한 연구가 주류를 이루고 있다. 바리스터는 전도 특성에서 비선형성이 가장 본질적인 요소가 되며, 다른 세라믹스 소자와는 달리 높은 에너지를 처리해야 하기 때문에 안정성과 관련된 신뢰성이 대단히 중요하다. 아무리 안정성이 뛰어나다고 하더라도 비선형성이 나쁘다든지, 아무리 비선형성이 우수하다고 하더라도 안정성이 낮다면 좋은 바리스터라고 할 수 없다. 이러한 측면에서 특성 개선에 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁰⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 소결시간에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃계 바리스터의 전기적 특성 및 DC 가속열화 특성에 La₂O₃ 첨가가 미치는 영향을 조사하여 그 응용 가능성을 고찰하였다.

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% La₂O₃(x=0, 0.5, 1.0, 2.0) 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg의 오차범위까지 칭

[†]Corresponding author : Choon-Woo Nahm
E-mail : cwnahm@deu.ac.kr
Tel : +82-51-890-1669 Fax : +82-51-890-1669

량한 다음, 지르코니아 불과 분산매의 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 혼합하였다. 120°C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 마노유발을 이용하여 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 1300°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm되게 양면에는 전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

2.2. 미세구조 관찰

시편의 한 면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 경면가공한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, 표면을 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로 구하였다.¹⁶⁾

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \quad (1)$$

여기서 C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정되었다. 조직상의 변화는 XRD(D/max 2100, Rikaku)를 이용하여 4°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 20~80°의 범위에서 X-선 회절 분석을 행하였다. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도 측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스원리에 의한 식 (2)로 계산하였다.

$$\rho = \rho_o \cdot \frac{W}{W - W_o} \quad (2)$$

여기서 ρ_o 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_o 는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3. 전기적 특성 측정

전압-전류(V-I) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 항복전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA} 에서의 전류로 정의되었으며, 비선형 계수(α)는 식 (3)으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{10mA}/V_{1mA})} \quad (3)$$

여기서 V_{1mA} 와 V_{10mA} 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 도너밀도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 Mukae 등¹⁷⁾에 의해 제안된 식 (4)를 이용하여 각각 직선의 기울기 및 교점으로부터 구하였다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{bo}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V_{gb})}{q\epsilon N_d} \quad (4)$$

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 ϵ_o)이다. 입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 도너밀도와 장벽높이를 이용한 식 (5)로 계산하였으며,¹⁷⁾ 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(t)은 식 (6)으로 구하였다.¹⁸⁾

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi_b N_d}{q}} \quad (5)$$

$$N_d \cdot t = N_t \quad (6)$$

2.4. DC 가속열화 시험

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가전 V-I 특성을 측정한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스-0.85 $V_{1mA}/115^\circ\text{C}/24$ h

2차 스트레스-0.90 $V_{1mA}/120^\circ\text{C}/24$ h

3차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/125^\circ\text{C}/24$ h

4차 스트레스-0.95 $V_{1mA}/150^\circ\text{C}/24$ h

1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 그 바리스터에 다시 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 열화를 계수(K_T)는 식 (4)로 계산하였다.¹⁹⁾

$$I_L = I_{L_o} + K_T \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

여기서 I_L 은 시간 t 에서 누설전류, I_{L_o} 은 $t=0$ 에서 I_L 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 La₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터 세라믹스의 SEM 사진이다. 외견상 ZnO 결정립과 제2상이 존재하는 것으로 보인다. 제2상은 Fig. 2에 나타낸 회절분석결과 Zn보다 이온반경이 큰 Pr 산화물과 La₂O₃가 입계로 편석되어 상을 이룬 것이다. 이것은 희토류 산화물 첨가된 바리스터에서 흔히 볼 수 있다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 ZnO 결정립은 커지고, 기공의 분포가 적어짐을 알 수 있다. 소결밀도는 첨가량에 따라 4.71~5.77 g/cm³로 증가하나 1.0 mol% 이후부터는 포화되는 것으로 나타났다. 평

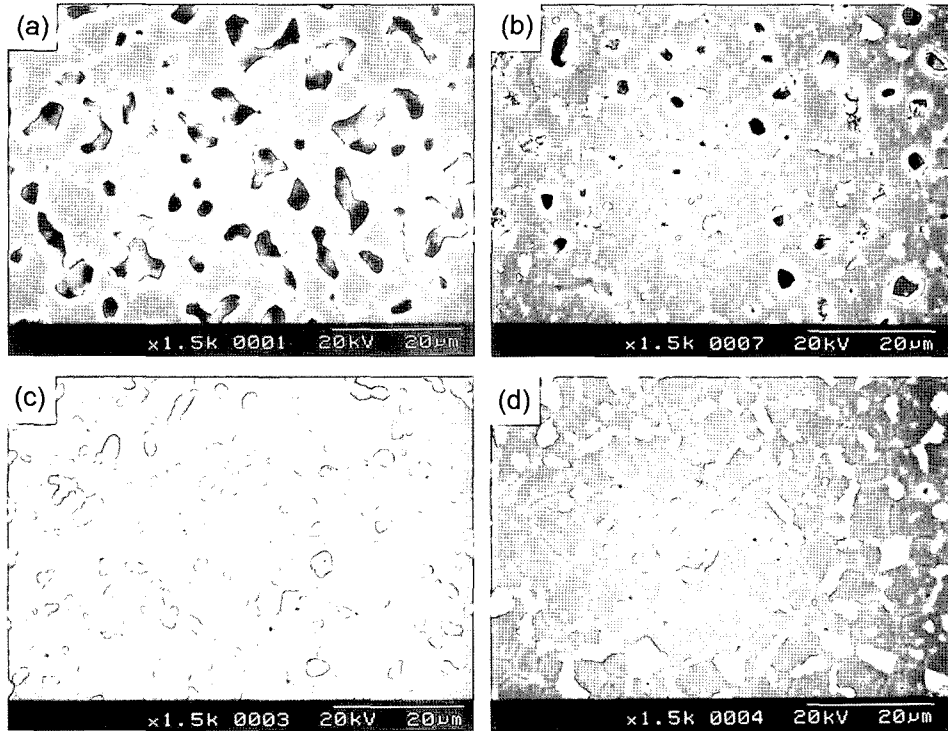


Fig. 1. SEM micrographs of the varistor ceramics for different La₂O₃ contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

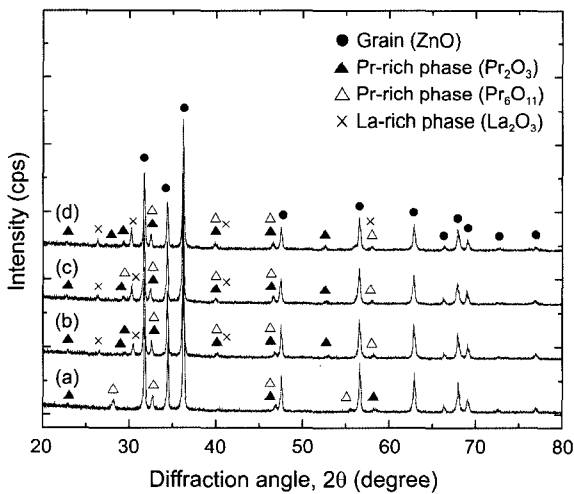


Fig. 2. XRD patterns of the varistor ceramics for different La₂O₃ contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

균결정립 크기(d)는 각각 4.50~8.51 μm 범위로 증가하였다. 고상소결에서의 특징은 대개 희토류 산화물이 첨가되는 경우 첨가량의 증가에 따라 소결성이 크게 떨어지는 것으로 나타나며, 결정립 크기가 급격히 작아지는 현상을 보인다. 그러나 이 경우에는 오히려 밀도 및 결정립 크기가 증가하고, 어느 임계값에서 소결밀도가 포화되는 것으

Table 1. Microstructure and V-I Characteristic Parameters of the Varistors for Different La₂O₃ Contents

La ₂ O ₃ content (mol%)	ρ (g/cm ³)	d (μm)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _L (μA)
0.0	4.71	4.0	503.5	2.0	63.0	2.1
0.5	5.40	6.9	427.2	2.0	81.6	0.2
1.0	5.77	7.9	108.0	0.8	7.1	50.6
2.0	5.77	8.5	9.4	0.08	3.1	100.2

로 보아 La₂O₃가 액상소결제로 작용한 것으로 추정된다. 자세한 미세구조 파라미터를 Table 1에 요약하였다.

Fig. 3은 La₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터의 전계(E)-전류 밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 전도특성은 앞서 언급한 바와 같이 임계값 이전에는 바리스터가 절연체로 전류를 거의 흘리지 않으며, 이후에는 도체로서 바리스터를 통해서 큰 전류를 흘린다. 이것은 크게 두 영역으로 특성이 나누어짐을 의미하는 것이다. 두 영역은 (1) 바리스터 두 단자에 전압을 인가하면 임계치에 해당하는 항복전압 이전까지는 전류가 선형적으로 증가하는 오음성 특성을 보인다. (2) 그러나 더욱더 전압을 증가시키면 전류가 갑자기 급격히 증가하는 소위 항복특성을 보인다. 이러한 특성이 두드러지게 나타나는 경우가 일차적으로 우수한 바리스터라고 할 수 있다. 그러나 0.0, 0.5 mol% La₂O₃와는

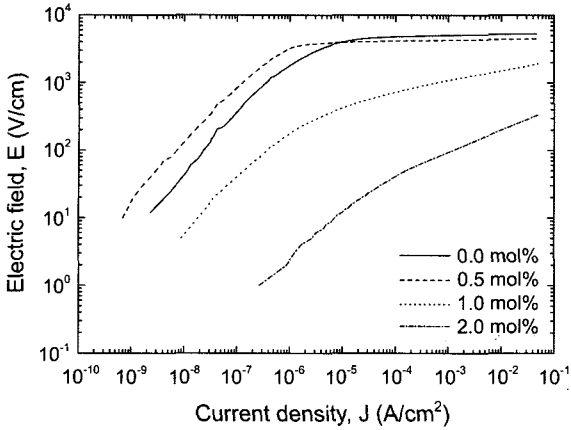


Fig. 3. E-J characteristics of the varistors for different La₂O₃ contents.

달리 1.0, 2.0 mol%인 경우에는 두 영역 구분이 분명하지가 않다. 즉, 좋은 바리스터 특성을 나타내지 않을 것으로 예상해 볼 수 있다. 전반적인 전도특성의 파라미터를 Table 1에 나타내었다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 항복전압 503.5~9.4 V/mm로 크게 감소하였다. 특히 0.5 mol% 이상 첨가시 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 바리스터 항복전압은 입계당 항복전압의 합으로서 첨가량의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하면 입계 수가 감소하여 항복전압이 감소할 수 있고, 입계당 항복전압이 일반적인 값 2~4 V/gb 보다 훨씬 작다면 항복전압이 감소할 것이다. 비선형 계수(α)는 La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 0.5 mol%까지는 81.6까지 증가하였다. 실제로 이 값은 매우 우수한 비선형을 보여주는 것으로 쉽게 얻어지는 것이 아니다. 1.0 mol% La₂O₃만 첨가하도 α 는 7에 불과할 정도로 매우 크게 감소하였다. 첨가량에 매우 민감함을 보여주는 것이다. 누설전류(I_L)는 0.5 mol% La₂O₃에서 0.2 μ A로 최소치를 나타내었으며, 첨가량이 증가하면 전류는 크게 증가하는 것으로 나타났다. 비선형 계수와 누설전류의 관계는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 모두 입계에서 장벽높이와 관계되는 것으로 비선형 계수가 커지면 누설전류는 감소하는 상반되는 결과를 보여주는 것이 일반적이다. 그러나 이 현상에 벗어나는 경우도 종종 나타난다.

Fig. 5는 바리스터의 정전용량(C)-전압(V) 관계를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 입계부위의 여러 가지 특성 정보를 얻을 수 있다. 바리스터는 반도체 버랙터(varactor)와 같이 인가전압에 따라 공핍층 폭이 변하기 때문에 정전용량이 변하게 된다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 정전용량은 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 결정립 크기의 증가에 따라 다음과 같은 식에서 알 수 있는 바와 같이 실효유전상수 증가에 따른 결과이다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_g \left(\frac{d}{t} \right) \frac{S}{D} \quad (8)$$

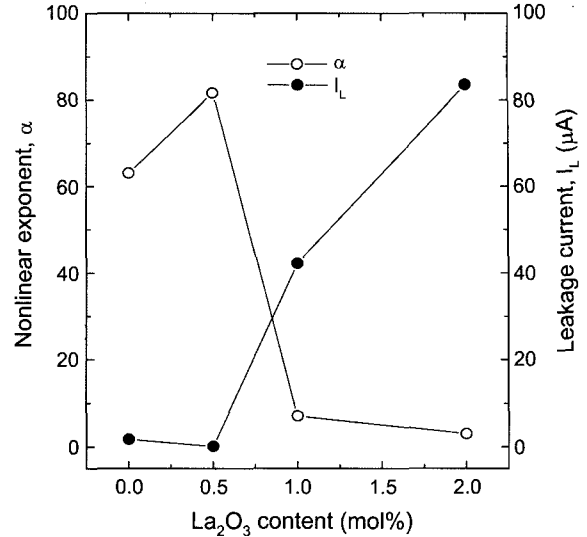


Fig. 4. Variation of nonlinear and leakage current the varistors for different La₂O₃ contents.

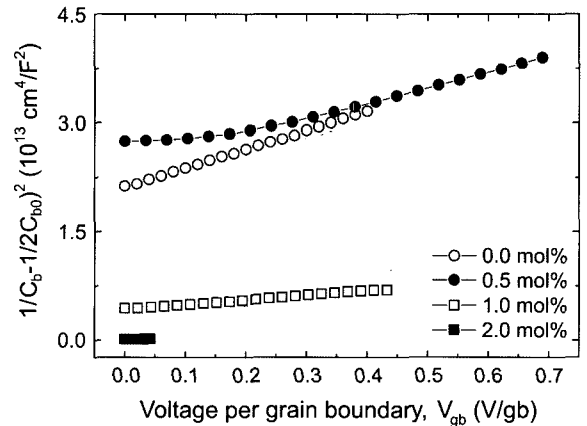


Fig. 5. C-V characteristics of the varistors for different La₂O₃ contents.

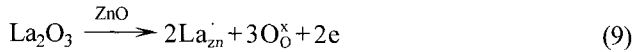
Table 2. C-V Characteristic Parameters of the Varistors for Different La₂O₃ Contents

La ₂ O ₃ contents (mol%)	N _d (10 ¹⁸ /cm ³)	N _t (10 ¹² /cm ²)	ϕ_b (eV)	t (nm)
0.0	0.64	2.21	0.82	34.6
0.5	0.94	3.60	1.47	38.4
1.0	2.59	4.04	0.67	15.6
2.0	16.89	5.16	0.17	3.1

여기서 ϵ_g 는 ZnO 유전상수(8.5), d는 결정립 크기, t는 공핍층 폭, S는 전극면적, D는 시편두께이다.

La₂O₃ 첨가량에 따른 C-V 특성 파라미터를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 도너밀도(N_d)는 점점 (0.64~16.89) $\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 범위에서 증가하는 경향을

나타내었다. La의 이온반경(1.06 Å)이 Zn의 이온반경(0.74 Å)보다 크기 때문에 한계고용 범위 내에서 치환될 수 있다. 따라서 다음과 같은 결합 반응식에 따라 La₂O₃ 첨가는 전자를 생성시킬 수 있기 때문에 농도의 증가가 일어난다.



일반적으로 도너밀도가 증가하면 공핍층 폭은 감소하게 된다. 그러나 이것은 입계의 계면상태나 장벽높이와 무관하지 않기 때문에 농도에 의해서만 절대적으로 결정되는 것은 아니다. 본 연구에서도 La₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터와 0.5 mol% 첨가된 것을 비교해 보더라도 알 수 있다. La₂O₃가 첨가된 바리스터에 한해서 입계를 중심으로 한쪽 부위에 공핍층 폭(t)은 38.4~3.1 nm 범위로 감소하였다. La₂O₃ 첨가량의 증가는 계면상태밀도(N_t)를 (2.21~5.16) $\times 10^{12}/\text{cm}^2$ 범위에서 증가시켰다. 이것은 La가 입계로 편석되는 양이 증가함으로써 상태결함을 증가시키는 것으로 보인다. 장벽높이(ϕ_b)는 La₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 0.5 mol% 첨가에서 최대치(1.47 eV)를 정점으로 0.17 eV까지 크게 감소하였다. 이와 같이 장벽높이가 감소됨으로써 바리스터의 전도특성의 비선형성이 0.1 mol% 이상에서 La₂O₃ 첨가량 증가에 따라 나빠진다는 것을 앞에서 언급한 바 있다.

Fig. 6은 비선형성이 우수한 La₂O₃가 첨가되지 않은 바

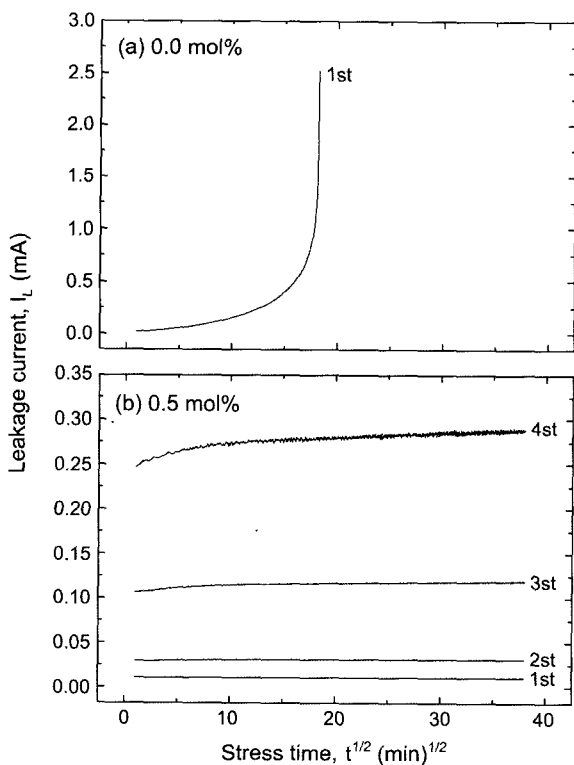


Fig. 6. Leakage current of during DC accelerated aging stress of the varistors for different La₂O₃ contents.

리스터와 0.5 mol% La₂O₃가 첨가된 바리스터의 DC 가속 열화 스트레스 동안의 누설전류를 나타낸 것이다. 비선형성이 좋지 않은 바리스터는 스트레스에 의해 이미 열화된 것과 거의 같기 때문에 여기에서는 생략하였다. 바리스터의 가속열화 시험에는 전력용으로 응용시에는 AC 가속열화시험이 중요하나, 전자기기나 통신용, 소자보호용일 경우는 DC 가속열화 특성이 매우 중요하다. La₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 1차 스트레스 조건에서 인가된 스트레스에 의해 전류가 증가하는 추세에서 어느 시점에서 갑자기 증가하여 열폭주 현상을 초래하였다. DC 스트레스에 대한 저항력은 세라믹스의 소결밀도, 누설전류와 깊은 관계가 있다. 이 바리스터의 경우 누설전류는 낮아 큰 문제가 없는 것으로 보이나 밀도가 이론 밀도의 80% 정도로 낮기 때문에 세라믹스 내의 입계의 수 감소로 입계면적이 작게 된다. 이렇게 되면 전도경로가 한정되게 되어 입계당 누설전류밀도가 높아져 열화가 쉽게 일어나게 된다. 이에 반해서 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 누설전류도 작거나와 소결밀도가 높아 4차 걸친 소정의 스트레스 조건에서 높은 안정성을 보여주고 있다. 스트레스에 따른 노화율 계수(K_T)는 0.05, 0.24, 1.48, 4.65 $\mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 순으로 증가함으로써 스트레스강도가 증가함에 따라 열화 정도가 큼을 알 수 있다.

0.5 mol% La₂O₃가 첨가된 바리스터의 스트레스에 따른 전도특성 파라미터의 변화량을 살펴보면 항복전압 변화율($\% \Delta V_{1\text{mA}}$)은 4차 스트레스 후에 -1.14%로서 대단히 만족할 만한 결과를 나타내었다. 실제로 상용제품의 신뢰성 시험에서 사용되고 있는 조건은 0.85 $V_{1\text{mA}}/85^\circ\text{C}/1000 \text{ h}$ 에서 $\pm 10\%$ 이내로 하고 있다. 적용조건이 다르긴 하지만 1~4차까지의 조건을 살펴보면 결코 약한 조건은 아니다. 비선형 계수의 변화율($\% \Delta \alpha$)도 4차 스트레스 후에 -3.7%에 불과하다. 실제로 일부 상용 바리스터에 대해 특성의 변화를 조사한 결과로는 $\% \Delta \alpha$ 는 $\% \Delta V_{1\text{mA}}$ 와는 달리 그 변화 정도 5~10%로서 대체로 큰 것으로 나타났다. 따라서 스트레스에 대한 비선형의 저항 정도가 매우 우수하다고 할 수 있다. 다만 누설전류 변화율($\% \Delta I_L$)이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 세가지의 전도특성 파라미터 중에서 누설전류의 변화율이 큰 것이 특징이었다. 본 연구에

Table 3. Leakage Current During DC Accelerated Aging Stress of the Varistors for Different La₂O₃ Contents

Stress state	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	$\% \Delta V_{1\text{mA}}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$
Before	427.2	0	81.6	0	0.2	0
1st	424.7	-0.59	81.2	-0.5	0.1	-50
2nd	424.0	-0.75	80.1	-1.8	0.1	-50
3rd	423.2	-0.94	78.1	-4.3	0.2	0
4th	422.3	-1.14	78.6	-3.7	0.4	100

서 대략 +100%이긴 해도 누설전류 절대값은 0.4 μ A로서 낮게 나타났다. 일반적으로 초기 누설전류가 낮을수록 스트레스가 진행함에 따라 누설전류 절대값이 조금만 변해도 변화율이 크게 나타난다.

4. 결 론

La_2O_3 가 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 전기적 성질 및 안정성이 미치는 영향을 조사하였다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결밀도는 증가하였으며, 대략 1.0 mol% 첨가보다 많은 경우에는 포화되는 경향을 나타내었다.
 2. 항복전압은 감소하였으며, 대략 1.0 mol% 첨가보다 많은 경우에는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.
 3. 비선형 계수는 0.5 mol%에서 최대치 81.6을 정점으로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.
 4. 도너밀도가 증가함으로써 La는 도너로 작용하는 것으로 나타났다.
 5. 비선형성이 가장 우수한 0.5 mol% 첨가된 바리스터는 소정의 DC 가속열화 시험(0.95 $\text{V}_{\text{lmA}}/150^\circ\text{C}/25\text{ h}$)에서 항복전압 변화율이 -1.14%, 비선형 계수 변화율이 -3.7%로 높은 안정성을 나타내었다.
- 따라서 이 조성물은 다양한 바리스터 제품개발에 실용 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. L. M. Levinson and H. R. Pilipp, "Zinc Oxide Varistor-A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [4] 639-46 (1986).
2. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 1817-40 (1990).
3. D. R. Clarke, "Varistors Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 485-502 (1999).
4. K. Mukae, K. Tsuda, and S. Shiga, "Development of Advanced Arresters for GIS with New Zinc-Oxide Elements," *IEEE Trans. Pow. Deliv.*, **3** [2] 591 (1988).
5. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, "Development of Advanced Arresters for GIS with New Zinc-Oxide Elements," *IEEE Trans. Pow. Deliv.*, **13** [2] 465 (1998).
6. M. S. Castro and C. M. Aldao, "Characterization of SnO_2 -Varistors with Different Additives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [14] 2233-39 (1998).
7. V. O. Makarov and M. Trontelj, "Sintering and Electrical Conductivity of Doped WO_3 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** [7] 791-94 (1996).
8. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Nonohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide Co_3O_4 Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** [8] 1361-68 (1977).
9. J.-K. Tsai and T.-B. Wu, "Non-Ohmic Characteristics of ZnO- V_2O_5 Ceramics," *J. Mater. Sci., J. Appl. Phys.*, **76** [8] 4817-22 (1994).
10. C.-W. Nahm, "ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Er_2O_3 Based-Ceramic Varistors with High Stability of Nonlinear Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** [3] 201-04 (2002).
11. C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of Cooling Rate on Stability of Nonlinear Properties of ZnO- Pr_6O_{11} -Based Varistor Ceramics," *Mater. Lett.*, **57** [9-10] 1544-49 (2003).
12. C.-W. Nahm, "Microstructure and Electrical Properties of Y_2O_3 Doped ZnO- Pr_6O_{11} -Based Varistor," *Mater. Lett.*, **57** [7] 1317-21 (2003).
13. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of Sintering Time on Electrical Properties and Stability Against DC Accelerated Aging of Y_2O_3 -Doped ZnO- Pr_6O_{11} -Based Varistor Ceramics," *Ceram. Internation.*, **30** [1] 9-15 (2004).
14. C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of Sintering Time on Electrical Characteristics and DC Accelerated Aging Behaviors of Zn-Pr-Co-Cr-Dy Oxide-Based Varistors," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **16** [11-12] 725-32 (2005).
15. C.-W. Nahm, "Influence of Cobalt Oxide Addition on Nonlinear Properties of ZnO- Pr_6O_{11} -Based Varistor Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **40** [5] 1265-67 (2005).
16. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [12] 109-11 (1972).
17. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50** [6] 4475-76 (1979).
18. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects," *Ellis Horwood*, **22** (1994).
19. J. Fan and R. Freer, "Deep Level Transient Spectroscopy of Zinc Oxide Varistors Doped with Aluminum Oxide and/or Silver Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [10] 2663-68 (1994).