

창립
40주년학술대회
논문 87-G-20-3

TiO₂의 첨가가 ZnO계 세라믹 바리스타에 미치는 전기적인 영향

이상석⁰ 장경옥 이준용
 광운 대학원 박사과정⁰ 광운 대학원 석사과정 광운 대학 교수

(Influence of the Conduction Properties on ZnO-Based Ceramic
 Varistor with TiO₂ Additives)

S. S. Lee⁰ K. U. Jang J. U. Lee

Dep. of Elect. Engin. Kwang Woon Gradu. Dep. of Elect. Engin. Kwang Woon Univ.

Abstract

In this paper, the used specimen composition was added basic additives (Bi₂O₃ 1mol%, Sb₂O₃ 1mol%, CoO 0.5 mol%, MnO 0.5mol%) to ZnO powder, and TiO₂ (1, 2, 3, 4 mol%) to the above basic composition.

It appears that there are four regions of conduction current depended upon the strength of the applied electric field ; Ohmic region, Poole-Frenkel region, Schottky region and Tunneling region.

Increasing of TiO₂ mol%, the breakdown voltages of ZnO ceramic varistors are decreased .

The decrease of breakdown voltages was explained with the decrease of potential barrier height.

Moreover, V-I characteristics with temperature dependence are decreased with increasing of TiO₂ mol%.

1. 서론

최근 고온 조건도체는 세계각국에서 연구되어지고 있는데 이들재료는 세라믹을 기본조성으로 하고 있음을 주지의 사실이다.

특히 세라믹바리스타는 ZnO 소결계에서 비오염성이 발견된 이래, ZnO 계 세라믹에 주목하여 연구 되고있다.¹⁾

한편 세라믹 바리스타의 전도기구는 많이 알려져 있지만 상변화 및 캐리어의 성질에 관해서는 아직까지 만족할만하게 규명되지 못하고있다.²⁾

일반적으로 세라믹바리스타는 입자와 입자사이에 존재하는 입계층에 의 하여 바리스타특성이 나타난다고 알려져있다.³⁾

본 논문에서는 ZnO 계 세라믹 바리스타의 파괴전압을 제어할 목적으로 TiO₂를 mol% 로 첨가하였다.

온도 25°C, 60°C, 90°C, 120°C 에서 측정된 바리스타의 V-I 특성에 관한 전도기구를 소개한다.

2. 실험

(1) 시편제작

ZnO 계 Ceramic Varistor의 조성은 ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO 를 기본시약으로 하여 파괴전압을 제어할 목적으로 TiO₂를 1mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol% 혼합하여 일반 세라믹 제조 공정에 따라 그림 1과같이 제작하였다.¹⁾ 제작된 시편은 두께 1[mm]로 연마하여 반경 6[mm]의 크기로 Silver Paint 를 도포하여 전극으로 사용하였다.

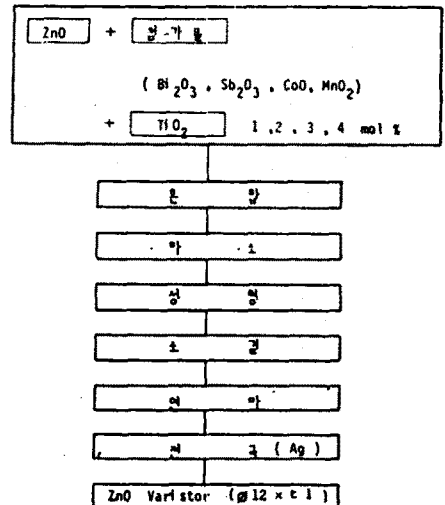


그림 1. 시편 제작 과정
 Fig. 1. Sample preparation procedure.

2) 전압-전류 특성과 정전용량의 측정

1) 작된 시편의 전압-전류 측정을 위한 블록 선도를 그림 2
1 나타냈는데, D C Power supply [KIKUSEI Elec.
o. Model PAB(JAPAN)]와 Digital Electro meter
Keithley Model 619]로 구성 되어있다.

2) 온도의존성(온도 측정 범위 25°C~120 °C)을 측정하기
3) 하여 진공 항온조(Vacuum oven 1x10⁻² torr) 를 사용하였다.
4) 그리고 정전용량을 측정하기위한 블록선도는 그림 3 과 같
5) 으며 Impedance Bridge[H P model 5024A]를 사용하여
6) 주파수 1kHz, Oscillatoion voltage 1V에서 측정하였다.

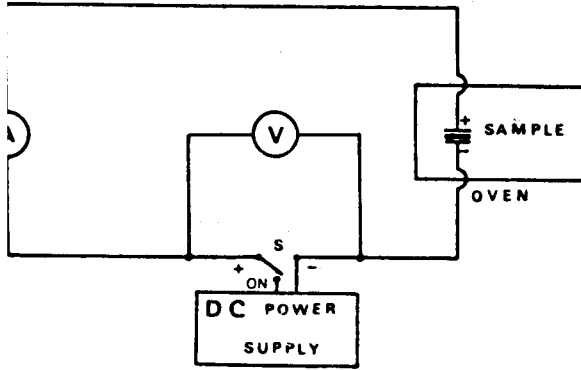


그림 2. 전압-전류 측정 장치도
Fig. 2. Block diagram of the measuring device for V-I characteristics.

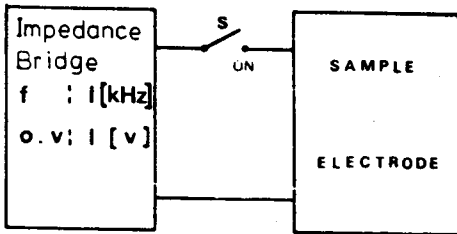


그림 3. 정전 용량 측정 장치도
Fig. 3. Block diagram of device for the measurement of capacitance.

3. 실험 결과

제작된 시편의 V-I특성은 그림 4와 같다. 그림 4에서 알수

있는 것과 같이 TiO₂ mol%가 증가 할수록 파괴 전압이 낮아
짐을 알수있다. 한편 TiO₂의 Mol%에 따른 정전 용량의
값은 그림5와 같은데 TiO₂의 Mol%가 증가함에 따라 정전
용량의 값이 증가함을 알수있다.

4. 실험결과및고찰

TiO₂의 mol% 변화에따른 파괴전압;그림 4 에서와같이
TiO₂의 mol%가 증가함에따라 파괴전압이 감소함을
알 수 있는데 이는 그림 6(a)와 같은 model 을 도입하면
쉽게 설명할 수 있다.

일반적으로 파괴전압과 , 입자와 입계층 사이 계면의
수의 관계는

$$V_{B,D} = N_b \cdot V_b \quad \text{---(1)}$$

여기서 $V_{B,D}$: 파괴전압
 N_b : 전극 사이 직렬로 배열된 계면의 수
 V_b : 계면당 파괴전압(일반적으로 2 ~ 4V)
한편 계면의 수 N_b 는 H 를 시편의 두께 , A를 평균입자의
크기라 하면

$$N_b = H/A \quad \text{---(2)}$$

의 관계가 성립한다.

식(1),(2) 에서 평균입자의 크기

$$A = \frac{H}{V_{B,D}} \cdot V_b \quad \text{---(3)}$$

로 나타낼 수 있다.

식(3)에서 예측할수 있듯이 본 실험에서도 TiO₂의 mol%
증가에 따른 평균 유효 입자의 크기를 계산한 결과 표1
과같이 커짐을 알 수 있다.

표 1 에서 평균 유효입자 크기로 고려한 이유는 TiO₂ 를
ZnO계 세라믹 바리스타에 첨가한경우 입자가 침상의 형태로
존재하므로 평균입자크기를 산출하기 곤란하기때문이다.

식(3)에서 구한 평균 유효 입자 크기를 고려하여 그림(6
a)와 같이 전체 시편의 두께 H중에서 평균 유효 입자
들이 직렬로 연결된 두께를 H-L, 시편중 직렬로 연결된
공핍층의 두께를 L로하여 그림 6(b)와 같은 모델을 가정
하였다.

그림 6(b)와 같은 모델에서 공핍층의 두께 L에 연가되는

TiO₂의 첨가가 ZnO계 세라믹 바리스타에 미치는 전기적인 영향

관계 E [V/M]와 전류밀도 J [A/M²]를 도시하면 그림 7 과 같다.

일반적으로 바리스타의 전도 기구 해석은 연구자에 따라 여러학설이 제시되었는데⁴⁾⁵⁾ 일반적으로 Prebreakdown region을 Poole-Frenkel, Schottky 기구 또는 두기구의 합으로 해석하고 있으나 두 기구의 분리는 대단히 어려운 것으로 보고 되고 있으며, Breakdown region은 Tunneling 기구로 해석하고 있다.

본 연구에서는 Prebreakdown region의 전도기구는 먼저 Poole-Frenkel 효과가 일어난후 Schottky효과에 의한 전도를 거쳐 Tunneling효과로 이행됨을 확인할 수 있었는데 그결과를 다음과 같다.

즉 그림 7의 V-I 특성을 다음과같은 4 개의 영역으로 구분하였다.

1] A 영역 : Ohmic region.

일반적으로 Ohmic 영역에서의 전도전류는 Arrhenius 법칙에 따라

$$J = J_0 \exp(-U/kT)$$

로 된다.

여기서 J : 전도 전류 밀도

k : Boltzmann 상수

U : 활성화에너지

이 식에서 $\ln J$ 와 $1/T$ 를 도시한 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있는데 본 실험에서는 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 활성화 에너지의 값은 감소함을 알 수 있다.

2] B영역 : Poole-Frenkel region.

관계식 $\sigma = \sigma_0 \exp(\beta_{pf} E^{1/2} / 2kT)$ 에서 $\ln \sigma$ 와 $E^{1/2}$ 를 도시하여 그 기울기로부터 β_{pf} 및 ϵ_r 등의 상수 및 donor level 을 구하였으며, barrier height는 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

3] C 영역 : Schottky region

$$J = AT^2 \exp((\beta_s E^{1/2} - \phi) / kT)$$

에서 $\ln J$ 와 $E^{1/2}$ 를 도시하여 그 기울기로부터 β_s , ϵ_r

및 donor level 을 구하였으며, barrier height 는 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

4] D 영역 : Fowler-Nordheim tunneling region.

관계식 $J = ((q^3 E^2 / 8\pi h_{eff}^3) \exp(-4k\phi_{eff}^{3/2} / 3qE))$ 에서 $\ln J/E^2$ 와 $1/E$ 를 도시하여 그 기울기로부터 donor level 을 구하였으며, barrier height 는 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

이상을 정리하면 표 2 와 같다.

이상을 종합해 볼때 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 활성화에너지와 barrier height 의 감소는 결국 ZnO 세라믹 바리스타의 breakdown voltage감소를 초래할것 이라는 것으로 이해할 수 있다.

5. 결 론

ZnO 계 Ceramic Varistor에 TiO₂를 Mol%로 첨가하여 V-I 측정 한 결과,

1) V-I 특성에서 TiO₂의 mol%가 증가함에 따라 파괴전압 감소하였다.

2) TiO₂ mol% 증가에 따른 파괴전압의 감소를 barrier height의 감소로 설명할 수 있었다.

3) V-I의 온도의존성에서 TiO₂의 mol%가 증가하 온도의존성이 감소함을 알 수 있었다.

4) V-I특성을 Ohmic, Poole-Frenkel, Schottky, Tunneling 영역으로 구분하여 해석할 수 있었다.

REFERENCES

1. Michio Matsuoka, Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. J. Appl. Phys. 10(6) pp 736~746 June 1971.
2. G.D. Mahan et al, Theory of conduction in ZnO Varistors. J. Appl. Phys. 50(4) pp 2799~2812 April 1979.
3. Lionel M. et al, AC properties of metal oxide varistors. J. Appl. Phys. 47(3) pp 1117~1122 March 1976.
4. R.C. Neville et al, Tunneling currents in zinc oxide. J. Appl. Phys. 41(13) pp 5285~5290 Dec. 1970.
5. Lionel M. Levison et al, The physics of metal oxide varistors. J. Appl. Phys. 46(3) pp 1332~1341 March 1975.

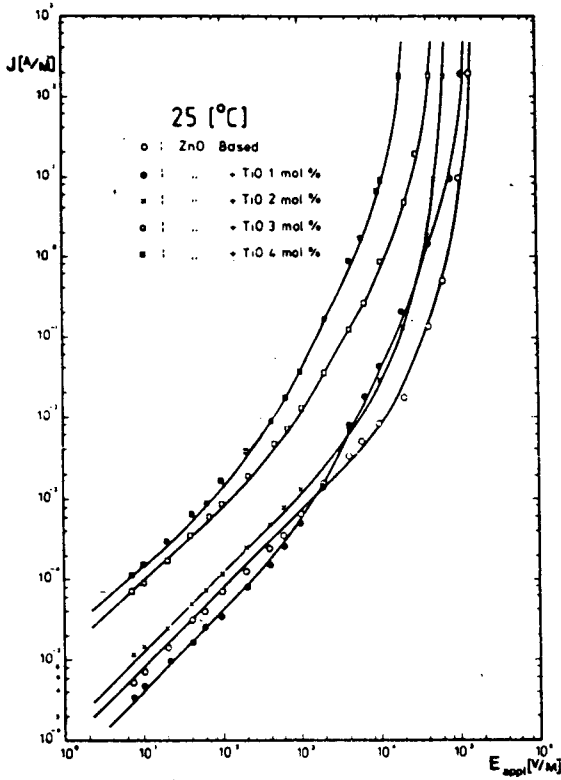


그림 4. TiO₂ 첨가에 따른 ZnO Ceramic 바리스타의 전압-전류 특성
Fig. 4. Voltage-Current characteristics of ZnO ceramic with increasing of TiO₂ mol%.

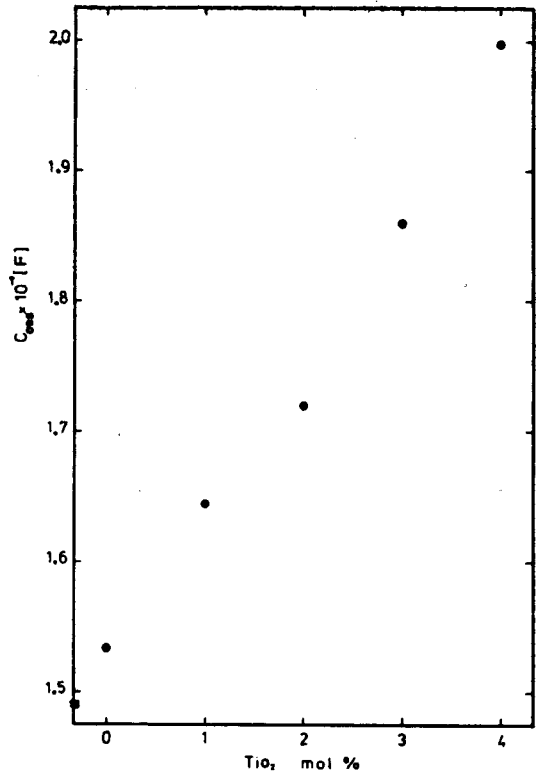


그림 5. TiO₂ 첨가에 따른 ZnO 세라의 바리스타의 정전 용량 특성
Fig. 5. Capacitance characteristics of ZnO ceramics with increasing of TiO₂ mol%.

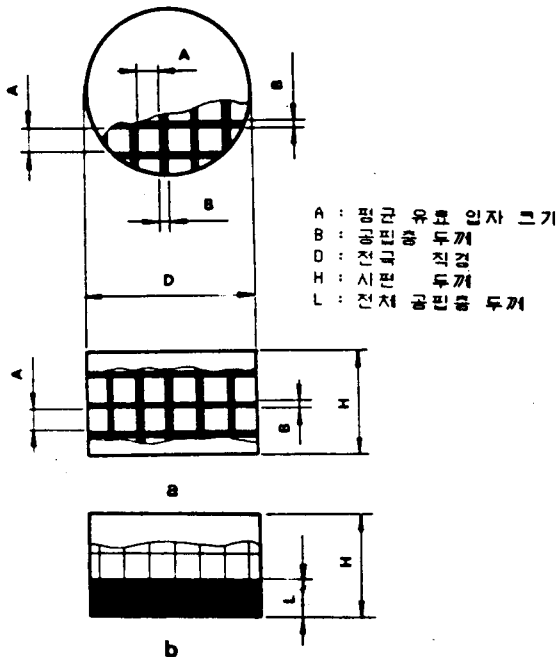


그림 6. 전압-전류 특성을 해석하기 위한 모델
Fig. 6. The model of ZnO ceramic varistor to analyze V - i characteristics.

표 1. 파괴 전압과 평균 유효 입자 크기와의 관계
Table 1. The relation of breakdown voltage and mean grain size.

TiO ₂ mol%	V [V]	A [μm]
ZnO-Based	102	22
1	90	25
2	50	45
3	25	90
4	11	173

* V_b = 2.25V

TiO₂의 첨가가 ZnO계 세라믹 바리스타에 미치는 전기적인 영향

표 2. 각 영역에서 얻은 값
Table 2. The various value gained from the four region.

TiO ₂ mol %	region (0)		region 2 (P - F)				region 3 (Schottky)				region 4 (F-N)			
	E [V/M]	U [eV]	E [V/M]	β_{PF}	ϵ_{rPF}	ϕ_{PF} [eV]	ϕ_{PF} [eV]	E [V/M]	β_s	ϵ_{rs}	ϕ_s [eV]	$\Delta\phi_s$ [eV]	E [V/M]	ϕ_{FN} [eV]
ZnO-Based	3×10^4	0.38	1.6×10^7	3.07×10^{-24}	15.67	0.700	0.077	3.6×10^7	1.53×10^{24}	15.67	0.300	0.058	7.4×10^7	0.410
1	3×10^4	0.31	1.6×10^7	3.95×10^{-24}	13.08	0.450	0.088	4.2×10^7	1.68×10^{24}	12.87	0.160	0.071	7.8×10^7	0.350
2	3×10^4	0.27	1.6×10^7	3.9×10^{-24}	9.74	0.440	0.097	4.9×10^7	1.94×10^{24}	9.826	0.154	0.085	7.4×10^7	0.290
3	3×10^4	0.17	1.6×10^7	5.17×10^{-24}	5.53	0.230	0.129	3.6×10^7	2.57×10^{24}	5.57	0.15	0.096	6.3×10^7	0.196
4	3×10^4	0.13	1.6×10^7	5.79×10^{-24}	4.41	0.204	0.145	3.6×10^7	2.9×10^{24}	4.40	0.13	0.1	6.4×10^7	0.127

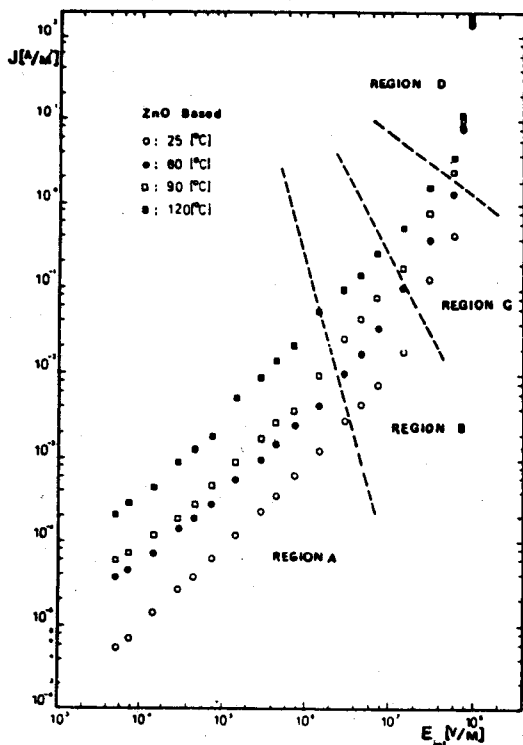


그림 7. 전체 공핍층 두께에 인가되는 V-I 특성
Fig. 7. V-I characteristics of the total depletion layer.