

소결온도가 ZPCCL계 바리스터의 전기적, 유전적 안정성에 미치는 영향

남 춘 우[†]

동의대학교 전기공학과

Sintering Temperature Effect on Electrical and Dielectric Stability of ZPCCL-Based Varistors

Choon-Woo Nahm[†]

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

(2006년 7월 8일 접수, 2006년 7월 24일 최종수정본 접수)

Abstract The electrical, dielectric properties, and its stability of ZPCCL-based varistors were investigated for different sintering temperatures in the range of 1230~1300°C. As the sintering temperatures increased, the varistor voltage decreased in the range of 777.9~108 V/mm, the nonlinear coefficient decreased in the range of 77.9~7.1, and the leakage current increased in the range of 0.3~50.6 μ A. The stability of electrical and dielectric characteristics was obtained from sintering temperature of 1260°C. the varistors sintered at 1260°C marked the high electrical and dielectric stability, with $\% \Delta V_{1mA} = +1.9\%$, $\% \Delta \alpha = -10.6\%$, $\% \Delta I_L = +20\%$ and $\% \Delta \tan \delta = +9.9\%$ for DC accelerated aging stress state of $0.95 V_{1mA} / 150^\circ C / 24 h$.

Key words Sintering temperature, Electrical properties, Stability, DC accelerated aging stress, ZPCCL-based varistors.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 보호되어야 할 소자 또는 회로에 병렬로 연결되어 정상전압이 인가시에는 미소의 누설전류만 흐르는 절연체로 동작하나 과도이상전압이나 써지인 가 동안은 매우 높은 도전성으로 스위칭되어 높은 전류를 대지로 방전시킨다. 그리고 다시 정상상태로 스위칭된다. 이는 ZnO 바리스터가 높은 미선형성의 전류-전압 성질을 가지고 있기 때문이다. 이를 이용하여 ZnO 바리스터는 크기에 따라 각종 전자기기의 반도체 소자 및 회로시스템이나 발·송·배전 및 전천 차량용 전력선비를 각종 써지로부터 보호하는데 응용된다.^{1,4)}

오늘날 시스템의 대부분이 외형적으로는 소형화, 경량화 되고, 기능적으로는 반도체화로 고성능화되었지만, 그에 따른 전자기구나 실비의 절연내력은 필연적으로 저하되고, 서전압 동작에 따른 내써지력이 저하하여 써지로부터 보호 필요성이 한층 커졌다. 이런 이유로 전기적 특성이 우수하고 각종 스트레스에 대해 안정성이 우수한 바리스터를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 바리스터는 전도특성에서 미선형성이 가장 본질적인 요소가 되며, 다른 세라믹스 소자와는 달리 높은 에너지를 저

리해야하기 때문에 안정성과 관련된 신뢰성이 대단히 중요하다. 아무리 안정성이 뛰어나다고 하더라도 미선형성이 나쁘다든지, 아무리 미선형성이 우수하다고 하더라도 안정성이 낮다면 좋은 바리스터라고 할 수 없다. 이러한 측면에서 특성개선에 많은 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻¹⁵⁾ 따라서 바리스터를 개발함에 있어서 실험변수에 따른 다양한 기초연구가 절실히 요구된다.

본 연구에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, La₂O₃로 구성된(이하 ZPCCL계) 바리스터의 전기적, 유전적 특성 및 그 안정성에 소결온도가 미치는 영향을 고찰하여 적절한 소결온도를 찾는 데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

순도 99.99%의 시료 산화아연, 프라세오디뮴 산화물(0.5 mol%), 코발트 산화물(1.0 mol%), 크롬 산화물(0.5 mol%) 및 판타 산화물(1.0 mol%)을 정확히 칭량하여 지르코니아 볼과 아세톤이 든 용기에 넣어 24시간동안 불길 한 후 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시료를 마노-유발을 이용하여 재분쇄한 다음, 성형조계 PVA를 시료부계의 2 wt.% 첨가시킨 후, 균일하게 혼합하여 80 MPa의 압력으로 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되는 원판형으로 성

[†]E-Mail : cwnahm@deu.ac.kr

형한 다음, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 1230, 1245, 1260, 1300°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편은 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 직경이 5 mm로써 양면에 은전극을 도포하고, 600°C에서 10분간 열처리하여 오음성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 단면을 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울 연마한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 에칭한 후, SEM (S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법¹⁶⁾에 의한 식 (1)로 결정하였다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{eff}}{MN_{eff}} \tag{1}$$

여기서 C_{eff}는 테스트 선의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입체와 테스트 선과의 유효교차수이다. 세라믹스의 소결밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식 (2)로 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \tag{2}$$

여기서 ρ₀는 불의 밀도, W는 공기속에서 시편의 무게, W₀는 불속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 Keithley 237 Unit를 사용하여 측정하였다. 바리스타 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm² 일 때의 전압이고, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA}에서 전류로 측정되었으며, 미선형 계수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_2 - \log V_1} \tag{3}$$

여기서 V₁와 V₂는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

2.4. DC 가속열화 시험

안정성을 평가하기 위해서 스트레스 인가 전 VI 특성을 측정한 소자에 다음과 같은 각각의 DC 가속열화 스트레스를 인가하였으며, 각 스트레스 인가시 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

- 1차 스트레스-0.85V_{1mA}/115°C/24h
- 2차 스트레스-0.90V_{1mA}/120°C/24h
- 3차 스트레스-0.95V_{1mA}/125°C/24h
- 4차 스트레스-0.95V_{1mA}/150°C/24h
- 1차 DC 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측

정하였으며, 계속적으로 2, 3, 4차 스트레스를 바리스타에 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다. 스트레스 인가동안 스트레스 시간에 따른 누설전류의 변화인 열화율 계수(K_T)는 식 (4)로 계산하였다.¹⁷⁾

$$I_L = I_{L0} + K_T \cdot \sqrt{t} \tag{4}$$

여기서 I_L은 시간 t에서 누설전류, I_{L0}는 t=0에서 I_L이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소결온도에 따른 바리스타의 미세구조를 나타낸 것이다. 바리스타 세라믹스의 구조상은 Pr₆O₁₁계에서 다른 희토류 산화물이 첨가된 조성계와 다른 바 없는 ZnO 결정립과 제2상인 입간층(intergranular layer)으로 구성된 단순한 미세구조를 나타내었다. 입간층은 미량의 한 세고용량 외에 La₂O₃와 Pr₆O₁₁이 입체로 편석하여 생긴 것으로 사료된다. 소결온도가 증가할수록 입체부위에 제2상의 크기가 커짐을 알 수 있다. 소결밀도는 소결온도에 따라 5.50~5.77 g/cm³로 증가하였으며, 1300°C에서 소결체의 밀도는 이론 (5.78g/cm³)에 접근하는 높은 값을 나타내었다. 다른 희토류 산화물(Er₂O₃, Y₂O₃, Dy₂O₃)이 첨가된 조성계⁹⁻¹⁴⁾에서 1300°C이하에서 소결시 이와 같은 밀도를 얻기란 사실상 어렵다. 소결밀도는 바리스타 안정성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 평균 결정립 크기(d)는 각각 4.1~7.9 μm 범위로 증가하였다. 바리스타 세라믹스에서 결정립 크기는 직접적으로 바리스타 전압에 크게 영향을 미치는 미세구조적 파라미터이다. 상세한 미세구조 파라미터는 Table 1에 나타내었다.

Fig. 2는 소결온도에 따른 바리스타의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 바리스타의 전도특성은 knee부위를 중심으로 낮은 전계범위의 누설전류영역과 높은 전계영역의 항복영역으로 나눌 수 있다. 그 부분이 분명할수록 미선형성이 우수한 것으로 볼 수 있다. 소결온도가 1230~1260°C 범위에서는 미선형이 양호하나 그 이상 증가하면 급격히 미선형성이 감소하는 것으로 나타났다. Table 1에는 바리스타의 전도특성 파라미터를 요약하여 나타내었다. 바리스타는 두께소자로서 두께방향으로 입체당 바리스타 전압과 결정립 크기에 따라 바리스타 전압(V_{1mA})이 결정된다. 입체당 전압은 입체가 환형적일 때 2~3 V/gb로서 그 이하이면 바리스타 전압은 여러 가지 변수에 따라서 변하게 된다. 소결온도가 증가함에 따라 바리스타 전압은 777.9~108 V/mm의 범위로 감소하였는데 특히 1300°C에서 소결된 바리스타는 바리스타 전압이 108 V/mm로 크게 감소하였다. 이것은 결정립 크기가 큰데도 그 원인이 있지만 Table 1에 나

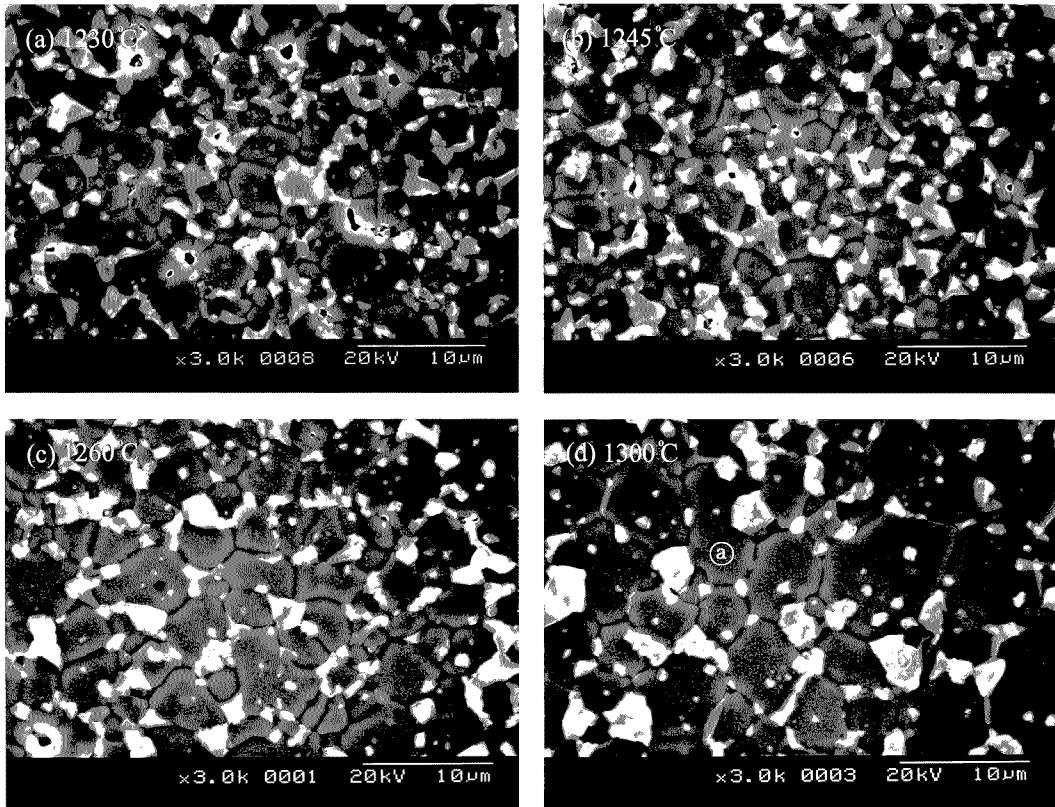


Fig. 1. SEM micrographs of the varistors for different sintering temperatures; (a) ZnO grain, (b) Intergranular layer.

Table 1. Microstructure and V-I characteristic parameters of the varistors for different sintering temperatures.

Sintering temperature (°C)	ρ (g/cm ³)	d (µm)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _L (µA)
1230	5.50	4.1	777.9	3.2	77.9	0.4
1245	5.64	4.5	665.7	3.0	57.1	0.7
1260	5.70	5.2	525.1	2.7	49.2	1.0
1300	5.77	7.9	108.0	0.9	7.1	50.6

타낸 바와 같이 입계당 전압(V_{gb})이 0.9 V/gb에 불과하기 때문이다. 입계당 전압은 다음과 같이 계산된다.

$$V_{1mA} = N_{gb} \cdot V_{gb} = \left(\frac{D}{d}\right) \cdot V_{gb} \tag{5}$$

여기서 N_{gb}는 입계의 수, D는 바리스터 시편 두께, d는 평균 결정립 크기이다.

바리스터의 비선형 계수(α)는 비전도 상태에서 전도 상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느 정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지수로서 전도기구에서 터널링 기구가 열전자 방출기구보다 어느 정도 우세한가와 관계된다. 소결온도가 증가

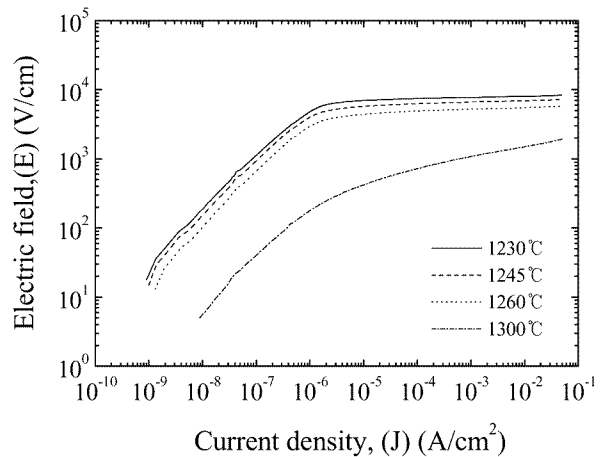


Fig. 2. Electric field-current density characteristics of the varistors for different sintering temperatures.

함에 따라 α 는 감소하는 경향을 보였다. 앞에서 언급한 바와 같이 1230~1260°C에서 소결된 바리스터의 α 는 50 이상으로서 우수한 비선형성을 보였지만 소결온도가 1300°C인 경우엔 10이하로 급격히 작아지는 결과를 나타내었다. 1300°C에서 낮은 α 를 보이는 것은 입계 부위의 장벽높이가 크게 낮아져 상술한 전도기구에서 열전

자방출기구에 의한 전류가 상대적으로 크게 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 누설전류(I_L)도 1230~1260°C에서 소결된 바리스터에서는 1 μ A 이하로 좋은 값을 나타내었지만 소결온도가 1300°C인 경우엔 50 μ A 이상으로 급격히 증가하는 결과를 나타내었다. α 가 커지면 I_L 는 감소하는 상반되는 결과를 보여주는 것이 일반적이다. 그러나 이 현상에 벗어나는 경우도 종종 나타난다. 소결온도에 따라 α 와 I_L 이 변하는 것은 모두 입계에서 장벽 높이와 관계되는 것이다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 유전상수(ϵ_{APP})와 손실계수($\tan\delta$)의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 유전현상은 전계에 따라 정. 부전하가 역방향으로 변위하는 즉, 전기쌍극자가 형성되기 때문인데 소결온도에 관계없이 주파수 증가에 따라 ϵ_{APP} '는 200 Hz까지 감소하였으나 그 이후에는 감소율이 극히 낮아 거의 일정한 것으로 나타났다. 주파수 증가에 따라 ϵ_{APP} '의 감소는 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 캐리어가 감소하는 유전분산현상으로 볼 수 있다. 전 주파수 범위에서 소결시간이 증가함에 따라 ϵ_{APP} '는 증가하는 것으로 나타났다. Table 2에 나타낸 바와 같이 1 kHz에서 ϵ_{APP} '는 1230~1260°C의 범위에서 소결온도 증가에 따른 387.9→475.5→583.8 값으로 증가하였으나 1300°C에서 소결시에는 2129.5로 크게 증가하였다. ϵ_{APP} '는 다음 식에서 알 수 있는 바와

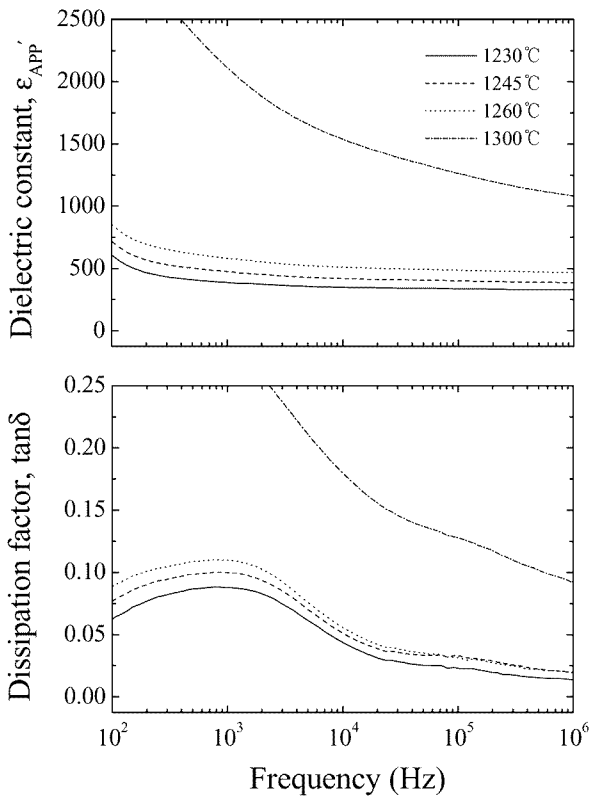


Fig. 3. Dielectric characteristics of the varistors for different sintering temperatures.

Table 2. Dielectric parameters of the varistors for different sintering temperatures.

	Sintering temperature(°C)			
	1230	1245	1260	1300
ϵ_{APP}' (1 kHz)	387.9	475.5	583.8	2129.5
$\tan\delta$ (1 kHz)	0.0879	0.0999	0.1097	0.2839

같이 ZnO 결정립 크기(d)와 공핍층 폭(t)에 의해서 결정된다.

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_g \frac{d}{t} \tag{6}$$

여기서 ϵ_g 는 ZnO 유전상수(8.5)이다. 이 식으로부터 소결온도에 따른 ϵ_{APP}' 의 증가는 d가 t보다 상대적으로 증가율이 크기 때문이다. $\tan\delta$ 는 손실계수로서 재료의 누설전류에 의한 주울열 손실과 와 쌍극자 분극에 기인하는 점성저항에 의한 마찰열 손실로 구성된다. $\tan\delta$ 의 피크치는 1 kHz 부근에서 나타났다. 이것은 희토류 산화물이 첨가된 다른 바리스터의 100 kHz에서 나타나는 것과 비교시 매우 낮은 주파수에서 일어난 것이다. Table 2에 나타낸 바와 같이 1 kHz에서 $\tan\delta$ 값이 다른 희토류 산화물이 첨가된 바리스터의 $\tan\delta$ 값보다 대체로 거의 2배 이상 높다. 이것은 이 바리스터의 누설전류는 그다지 높지 않은 양호한 상태이나 마찰열 손실에 의한 영향이 큰 것에서 오는 현상으로 사료된다. 따라서 이 바리스터의 점성저항이 상대적으로 높은 것으로 판단된다. 소결온도에 따른 $\tan\delta$ 값이 증가하는 것은 누설전류의 경향과 일치하고 있다.

Fig. 4는 여러 DC 가속열화 스트레스에 따른 누설전류의 변화추이를 나타낸 것이다. 바리스터가 실제 시스템에 적용되기 위해서 비선형성 특성에 못지않게 중요한 것이 신뢰성이다. 가속열화시험을 통해서 신뢰성을 시험할 수 있다. 본 논문에서는 1300°C에서 소결된 바리스터는 비선형 계수가 작아서 큰 것과 비교하여 마치 열화가 된 것과 같기 때문에 가속열화시험 자체가 무의미하므로 조사를 생략하였다. 1230, 1245°C에서 소결된 바리스터는 1~3차 스트레스까지는 누설전류의 증가율이 그렇게 높지 않은 비교적 안정된 모습을 보였다. 안정성은 $t_L^{-1/2}$ 곡선으로부터 누설전류의 기울기 값을 조사하면 예측가능하다. 곡선으로부터 기울기 값이 열화율 계수(K_T)로서 낮을수록 안정성이 우수한 바리스터이다. 1230°C에서 소결된 바리스터는 1~3차 스트레스 범위에서 K_T 는 0.04→0.72→7.31 μ A·h^{-1/2}로 증가했으나 1245°C에서의 경우에는 0.09→0.25→2.05 μ A·h^{-1/2}로 증가함으로써 1245°C에서 소결된 바리스터가 1230°C에서 소결된 바리스터보다 안정하다고 할 수 있다. 그러나 보다 스트레스 강도가 높은 4차에서는 모두 열폭주 현상을 나타내

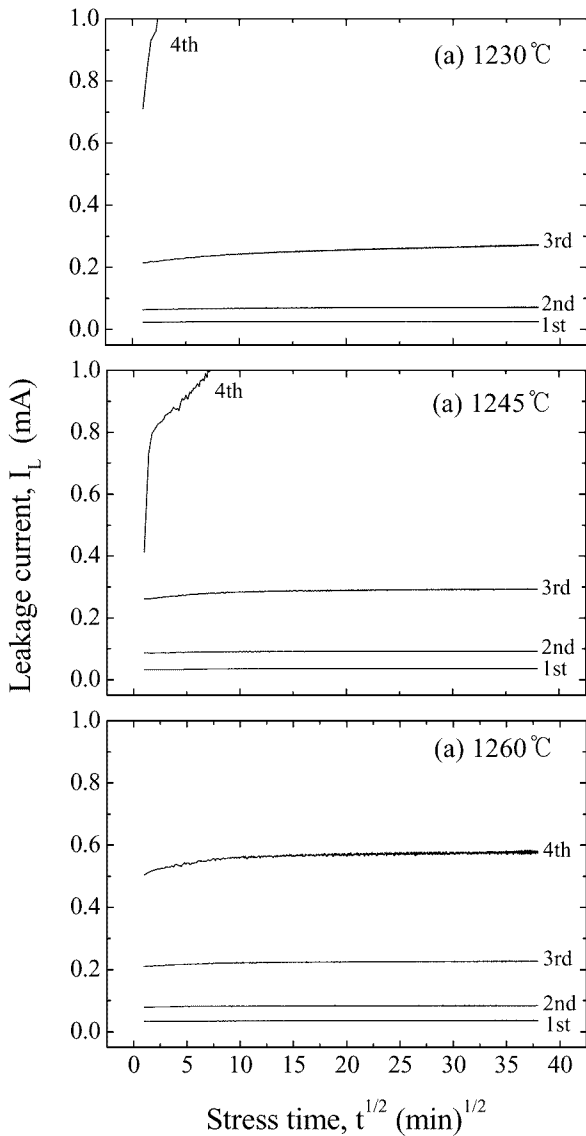


Fig. 4. Variation of leakage current during DC accelerated aging stresses of the varistors for different sintering temperatures.

었다. 반면에 1260°C에서 소결된 바리스터는 4차 스트레스까지 안정된 변화추이를 보여준다. 4차 스트레 후의 K_T 값은 $3.84 \mu\text{A} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 에 불과하다. 스트레스 강도가 증가함에 따라 누설전류가 증가하는 것은 입계에서 장벽에 대한 Field assisted thermionic emission 전도기구가 강하게 작용하기 때문이다.

소결온도별 가속열화 스트레스를 받은 바리스터의 전도특성 변화를 Table 3에 요약하여 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 1230, 1245°C에서 소결된 바리스터는 비록 4차에서 열폭주 현상을 나타내긴 했지만 3차까지만 보면 바리스터 전압 변화율($\% \Delta V_{1\text{mA}}$)이 1%에도 미치지 못하는 안정한 상태를 보였다. 나머지 비선형 계수

변화율($\% \Delta \alpha$), 누설전류 변화율($\% \Delta I_L$)도 그다지 크지 않았다. 한편 1260°C에서 소결된 바리스터의 $\% \Delta V_{1\text{mA}}$ 는 4차 스트레스에서도 1.9%에 불과하였다. $\% \Delta \alpha$ 는 10%로 다소 비선형 계수가 크게 변한 것으로 나타났으나, $\% \Delta I_L$ 는 다른 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 세라믹스와 비교시 양호한 것으로 나타났다.

스트레스에 따른 열화의 근본적인 원인은 입계부근의 공핍층 내에 있는 격자간 Zn 이온의 거동이다.¹⁸⁾ 즉 격자간 Zn 이온이 입계로 이동하여 Zn공공과 결합함으로써 계면에서 장벽높이를 저하시킴으로서 안정성이 낮아지게 된다. 열화를 억제시킬 수 있는 방법은 Zn보다 이온반경이 큰 불순물을 첨가시켜 Zn 이온의 생성을 억제시키거나 첨가제에 의한 Zn 이온의 이동도를 억제시키는 것이다. 1230, 1245, 1260°C에서 소결된 바리스터의 안정성을 비교한 결과로 볼 때 1260°C에서 소결된 바리스터가 상대적으로 안정성이 높다는 것은 입계부근의 활성화된 Zn이온을 보다 안정화시킨 것으로 볼 수 있다. 다른 관점에서 소결밀도와 누설전류가 안정성에 크게 영향을 미치는 경우가 있다. 즉 소결밀도가 낮다면 입계의 수가 감소하게 되고 그에 따라 전도경로가 한정되어 국부적으로 전류가 집중됨으로서 입계당 전류밀도가 높아진다. 따라서 높은 전류는 주열 열에 의해서 악순환이 지속된다면 열화에 대한 저항력은 떨어질 수밖에 없다. 본 연구의 바리스터는 소결밀도나 누설전류가 양호하기 때문에 안정성에 절대적으로 영향을 미쳤다고 볼 수는 없다.

한편 소결온도별 스트레스에 따른 유전특성의 변화를 Table 4에 요약하여 나타내었다. 여기에서도 알 수 있는 바와 같이 1230, 1245°C에서 소결된 바리스터는 유전파라미터는 3차까지는 그 변화정도가 10% 미만으로 안정된 유전특성을 보였다. 1260°C에서 소결된 바리스터는 4차 스트레스에서 손실계수의 변화는 10% 미만이었으나 유전상수가 크게 감소한 것으로 나타났다. 이상에서 고찰한 바와 같이 적절한 소결온도에 의해 바리스터의 안정성이 개선될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 소결온도에 따른 바리스터의 전기적, 유전적 특성 및 그 안정성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 바리스터 전압은 소결온도가 증가함에 따라 777.9~108 V/mm의 범위로 감소하였다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 비선형 계수는 77.9~7.1 범위로 증가하였으며, 누설전류는 0.3~50.6 μA 의 범위로 증가하였다.
3. 높은 전기적, 유전적 안정성은 소결온도 1260°C로부터 얻어졌다.

Table 3. Variation of V-I characteristic parameters of the varistors after DC accelerated aging stress for different sintering temperatures.

Sintering temperature (°C)	Stress state	K_T ($\mu A \cdot h^{-1/2}$)	V_{1mA} (V/mm)	$\% \Delta V_{1mA}$	α	$\% \Delta \alpha$	I_L (μA)	$\% \Delta I_L$
1230	before	-	777.9	0	77.9	0	0.4	0
	1st	0.04	775.0	-0.4	77.6	-0.4	0.2	-50
	2nd	0.72	773.9	-0.5	76.7	-1.5	0.2	-50
	3rd	7.31	771.5	-0.8	73.2	-6.0	0.2	-50
	4th	Thermal runaway						
1245	before	-	665.7	0	57.1	0	0.7	0
	1st	0.09	663.1	-0.4	55.8	-2.3	0.8	14.3
	2nd	0.25	661.8	-0.6	56.4	-1.2	0.8	14.3
	3rd	2.05	660.2	-0.8	54.3	-4.9	0.8	14.3
	4th	Thermal runaway						
1260	before	-	525.1	0	49.2	0	1.0	0
	1st	0.22	523.1	-0.4	48.5	-1.4	1.0	0
	2nd	0.23	521.9	-0.6	48.2	-2.0	0.9	-10
	3rd	1.17	520.6	-0.9	47.3	-3.9	1.1	10
	4th	3.84	534.9	1.9	44.0	-10.6	1.2	20

Table 4. Variation of dielectric parameters of the varistors after DC accelerated aging stress for different sintering temperatures.

Sintering temperature (°C)	Stress state	ϵ_{APP}'	$\% \Delta \epsilon_{APP}'$	$\tan \delta$	$\% \Delta \tan \delta$
1230	Before	387.9	0	0.0879	0
	1st	390.1	0.6	0.0897	2.1
	2nd	394.8	1.8	0.0908	3.3
	3rd	396.9	2.3	0.0930	5.8
	4th	Thermal runaway			
1245	Before	475.5	0	0.0999	0
	1st	487.3	2.5	0.1145	14.6
	2nd	491.0	3.3	0.0005	11.6
	3rd	498.4	4.8	0.1087	8.8
	4th	Thermal runaway			
1260	Before	583.8	0	0.1097	0
	1st	591.7	1.4	0.1234	12.5
	2nd	605.3	3.7	0.1241	13.1
	3rd	613.1	5.0	0.1219	11.1
	4th	302.0	-48.3	0.1206	9.9

4. 1260°C에서 소결된 바리스티의 DC 가속열화 스트레스 0.95 V_{1mA}/150°C/24 h에서 바리스티 전압 변화율은 +1.9%, 비선형 계수의 변화율은 -10.6%, 누설전류 변화율은, +20% 손실계수의 변화율은 +9.9%였다.

참 고 문 헌

1. L. M. Levinson and H. R. Philipp, Amer. Ceram. Soc. Bull., **65**, 639 (1986).
2. T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 1817 (1990).
3. K. Mukae, K. Tsuda, and S. Shiga, IEEE Trans. Pow. Deliv., **3**, 591 (1988).
4. S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, and S. Ishibe, IEEE Trans. Pow. Deliv., **13**, 465 (1998).
5. K. Mukae, Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1329 (1987).
6. A. B. Alles and V. L. Burdick, J. Appl. Phys., **70**, 6883 (1991).
7. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 2098 (1993).
8. Y.-S. Lee, K.-S. Liao and T.-Y. Tseng, J. Amer. Ceram. Soc., **79**, 2379 (1996).

9. C.-W. Nahm, *Mater. Lett.*, **47**, 182 (2001).
10. C.-W. Nahm, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **15**, 29 (2004).
11. C.-W. Nahm, *Mater. Lett.*, **57**, 1317 (2003).
12. C.-W. Nahm, B.-C. Shin and B.-H. Min, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 157 (2003).
13. C.-W. Nahm, *Mater. Lett.*, **58**, 2252 (2004).
14. C.-W. Nahm, J.-A. Park, B.-C. Shin, and I.-S. Kim, *Ceram. International.*, **30**, 1009 (2005).
15. H. H. Hng and K. M. Knowles, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1143 (2002).
16. J. C. Wurst and J. A. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 109 (1972).
17. J. Fan and R. Freer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2663 (1994).
18. T. K. Gupta and W. G. Carlson, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3487 (1985).