

ZnO 세라믹 소자의 결정립계와 바리스터 동작에 대한 일 고찰

○ 이 동 희 최 복 길 성 영 권
 고려대학교 고려대학교 고려대학교

A Study on the Grain Boundary and Varistor Action In ZnO Ceramics

Dong-Hee Rhie[○] Bok-Gil Choi Young-Kwon sung
 Korea University Korea University Korea University

1. 서론

Zinc Oxide계 바리스터는 ZnO를 주체로 하여 Bi₂O₃, Mn O₂와 같은 금속산화물을 첨가하여 소결시킨 소자로서(1), 그 전압-전류 특성상의 현저한 비선형성으로 인하여 이상전압 흡수소자(MOSA: Metal Oxide Surge Absorber)나 무공극식 피뢰기의 특성요소등 여러 분야에 응용되고 있다(2). 이와같은 Zinc Oxide계 바리스터에서의 균준한 비선형성을 해석하기 위하여 최근까지 많은 연구가 진행되고 있으나(3-8), 세라믹 소자 자체의 구조적 특성에 의하여 그 바리스터 동작(Varistor Action)에 대한 전기진도 이론은 아직 명확한 결론에 도달되어 있지 않은 실정이다.

본 논문에서는 ZnO 바리스터를 실험실에서 시작하여 이 소자의 전류-전압 특성과 그 온도 의존성을 296 - 423 K의 온도 범위에서 측정하고 또한 이 소자의 용량-전압 특성을 실측하여 이들 실측 결과로부터 이 소자의 바리스터 동작에 대한 기구(mechanism)를 실험적으로 고찰해 보았다.

2. 실험 및 실험결과

(1) 시료 제작

본 연구를 위해 일반적인 세라믹 제조공정을 이용하여 ZnO 바리스터 소자를 실험실에서 시작하였으며 그림.1에 그 제작과정을 나타내었다. 입경이 0.1 μm 전후인 순도 99.9% 이상의 ZnO 분말에 mol 비로 0.5 Bi₂O₃, 0.5 MnO₂, 1.0 Sb₂O₃, 0.5 Co₃O₄, 0.5 BaO를 혼합하여 진기로 내에서 700 °C로 2시간 동안 가소시킨 후 충분히 분쇄하고 여기에 결합제로서 PVA를 첨가하여 조립하였다. 조립한 원료는 유압 프레스를 이용하여 500 kg/cm²의 압력으로 원판상으로 성형시켜 대기 분위기에서 1250 °C의 온도로 1시간 동안 소결시킨 뒤 진기로 내에서 자연냉각시켰다. 소결된 시료는 연마기를 이용하여 표면연마한 후 진공으로 시료 양면에 silver paint를 소부시켰다. 제작된 시료소자의 전극면적은 약 0.5 cm², 두께는 약 1 mm였다.

(2) I-V 특성 및 C-V 특성

제작된 시료의 바리스터 동작 특성을 조사하기 위하여 직류전원장치와 DMM을 이용하여 10⁻¹⁰ [A]의 전류범위에 대해 이 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였다. 아울러 I-V 특성의 온도 의존성을 살펴보기 위하여 시료 소자의 주위온도를 실온(296K)에서 423K의 온도 범위에 걸쳐 변화시키면서 그 특성을 측정하여 그림.2에 그 결과를 나타내었다.

한편 시료 소자에 대한 정전용량-전압(C-V) 특성은 용량계를 이용하여 1[kHz]의 측정 주파수에서 인가 바이어스 전압을 변화시키면서 측정하였다. 이 C-V 특성은 실온에서 측정하였으며 그림.3에 그 실험결과를 나타내었다.

3. 실험결과 분석 및 검토

최근의 연구결과에 의하면(8, 9), ZnO는 산소 공극자점에 의한 그 비양론적 조성(non-stoichiometric composition)에 의하여 n형의 반도체성을 나타내며 ZnO 바리스터의 경우 이들 ZnO 결정립(grain)이 소결과정을 통해 상호 접촉된 구조를 이루면서 그 계면에는 불순물이나 공극자점 또는 격자부정(lattice mismatch)등과 같은 결합부가 존재할 것으로 생각된다. 결정립계(grain boundary)에서의 이들 계면 물질은 물리적으로 계면상태로 간주할 수 있으며 결정립계에 이와같은 계면상태가 존재하는 경우 결정립계 부위에서의 주가성이 두터짐으로 인하여 그 부위에 전위장벽이 나타나고 이 전위장벽이 다수 캐리어를 결정립계로 유인하게 작용한다면 그 부근에 공간전하가 형성되고 이 공간전하는 정상적인 캐리어 수송을 담당하게 될 것이다. 이 경우 단일 결정립계에 대한 전류 방정식은 다음 식과같이 주어지며(10),

$$J = A^* T^2 \exp\{-(\phi_0 + \phi_B)/kT\} \{1 - \exp(-qV/kT)\} \quad (1)$$

여기서 A*는 Richardson상수, T는 절대온도, k는 Boltzmann상수, φ₀는 유효장벽높이를 나타낸다. 그림.2의 I-V 특성을 해석하기 위해 식 (1)을 n개의 유효접합(effective junction)을 가지는 ZnO-ZnO 다결합 구조에 적용시켜 본다. 우선 식 (1)에서 V=0인 경우의 0 바이어스 콘덕턴스는 다음과 같이 주어지며

$$\lim_{V \rightarrow 0} (J/V) = G_0 = (qA^* T/k) \exp\{-(\phi_0 + \phi_B)/kT\} \quad (2)$$

여기서 φ_B=φ_B(V=0)로서 0 바이어스에서의 장벽높이이며 =kTln(N_C/N_V)로서 N_C와 N_V는 각각 ZnO 결정립의 유효 상태밀도 및 도너 농도이다. 또한 G₀는 측정치 G=I/V와 G₀=nGA의 관계를 가지며 A는 전극면적, n은 전극간 직렬접속 유효접합수로서 n=V_T/V₁의 관계를 가진다. 여기서 V_T는 공정 바리스터 전압으로서 1[ma]에서의 전압을 가리키며 본 실험결과에서 약 120[V]의 값을 얻었으며 V₁는 이 소자에 V_T전압 인가시 단일 결정립계에 인가되는 전압으로서 이 V₁는 약 3.5[V]의 값이 보고되고 있는바(11), 이로부터 n=34의 값을 얻었다. 따라서 식(2)를 고쳐쓰면

$$\phi_0 + \phi_B = kT \ln(qA^* AT/knG) \quad (3)$$

로 표시되며 식 (3)으로부터 그림.2의 실험결과에서 구한 φ₀+φ_B의 값이 온도에 대해 거의 선형특성을 가짐을 알 수 있다. 그림.4에 그림.2의 I-V 특성에서 구한 (φ₀+φ_B)-T 의존성을 도시하고 있으며 이로부터 실온에서 423K의 온도범위에서 (φ₀+φ_B)의 값이 거의 선형 특성을 가짐을 알 수 있다. 이와같은 φ₀+φ_B의 온도 의존성

은 $\phi_0(T) = x(T) = x_0 + \beta T$ 로 표시할 수 있으며 그림. 4에서 $x = 0.66 \pm 0.01$ [eV], $\beta = 1130 \pm 200$ [ppm]의 값을 얻었다.

한편 ZnO 결정립의 도너 농도 N_d 는 이 소자의 $1/C^2-V$ 특성으로부터 구할 수 있으며 그림. 5에 그림. 3에 나타낸 이 소자의 C-V 특성을 $1/C^2-V$ 관계로 도시한바 이 직선의 기울기로부터

$$N_d = (2n/q\epsilon_s\epsilon_0) \{dV/d(A^2/C^2)\} \quad (4)$$

의 관계식에 의해(12) N_d 를 구할 수 있다. 식 (4)에서 ϵ_s 는 ZnO의 비유전율, ϵ_0 는 진공중의 유전율, A는 전극면적이다. 따라서 그림. 5의 직선 기울기에서 $N_d = 2.1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 값을 얻었다. 또한 ZnO 결정립내의 전자 유효질량이 $m^*/m = 0.27$ 로 주어지므로(13), 전도대 유효상태밀도 N_c 는 $N_c = 3.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 값을 구할 수 있다. 따라서 이들 값과 ϕ_0 의 온도 의존성으로부터 실온에서의 ϕ_{00} 는 $\phi_{00} = 0.93$ [eV]의 값을 얻었다. 이상의 결과와 아울러 식 (2)를 0 바이어스 콘덕턴스 G_0 로 나타내면 다음과 같이 표시되며

$$J = (G_0 kT/q) \{ \exp(\phi_{00} - \phi_0)/kT \} [1 - \exp(-qV/kT)] \quad (5)$$

이 식을 ZnO 바리스터에서의 다짐할 구조를 고려하여 장벽높이 ϕ_0 에 대해 풀면

$$\phi_0 = \phi_{00} - kT \ln \{ qI/kTnG [1 - \exp(-qV/nkT)] \} \quad (6)$$

와 같이 주어진다. 식 (6)에 I-V 특성의 실험결과를 대입하여 장벽높이 ϕ_0 의 인가전압 V에 대한 의존성을 그림. 6에 나타내었으며 이로부터 30 [V]에서 80 [V]의 전압 범위에서 ϕ_0 가 인가 전압에 따라 근사적으로 직선 비례관계를 가짐을 알 수 있는 바 이는 $J \propto \exp(-\phi_0/kT)$ 의 관계를 가지는 이 소자의 파괴 전 구영역에서의 I-V 특성과 잘 일치하고 있다.

따라서 ZnO 바리스터의 파괴 전 구영역에서의 전기전도는 결정립계의 계면층에 존재하는 포획준위를 통과하는 다수 캐리어인 전자들의 일부가 계면상태를 점유함에 따라 순방향 바이어스된 전위장벽이 인가 전압에 따라 거의 선형적으로 감소함에 기인한다고 생각된다.

한편 그림. 2의 I-V 특성에서 ZnO 바리스터는 파괴영역에서 현저한 전류-전압 비선형성을 나타낸다. 그런데 ZnO-ZnO 결정립계를 통과하는 대부분의 전자는 광학 mode의 phonon에 의한 산란효과로 인하여 그 과잉에너지를 급격히 상실하여 공핍층 영역으로 이동해 왔을 때 ZnO 결정립의 전도대 하단 에너지 준위 E_C 부근에 머물게 된다. 그러나 $\tau_m(E)$ 와 $\tau_e(E)$ 를 각각 운동량 완화 시정수, 에너지 완화 시정수라 할때

$$\tau_m(E) < \tau_e(E) \quad (7)$$

의 조건이 만족되는 경우 다수 캐리어인 전자는 현저한 에너지 완화 효과없이 전계내에서 이동할 수 있다(14). 이와같은 lucky drift 효과에 의해 다수 캐리어인 전자는 충돌 전리작용을 일으킬 수 있으며 따라서 결정립계에 인가되는 전압이

$$(\phi_0 + eV) > (E_C - E_V) = 3.2 \text{ [V]} \quad (8)$$

의 조건을 만족하는 경우 이 lucky drift 효과에 의해, 결정립계를 통과해 나온 전자는 저수준 충돌전리기구(low level impact ionization)에 의해 가전자대로부터 전자-정공 쌍을 생성시키고 이때 생성된 정공은 결정립계에 있는 순 과잉전하를 감소시켜 결과적으로 입계층의 장벽높이를 감소시키게 작용한다. 이와같은 정공생성 효과는 ZnO 바리스터에 대한 그림. 3의 C-V 특성으로부터 실험적으로 확인할 수 있다. 즉 용량 측정주파수가 전자-정공 생성을보다 낮은 경우에는, 정공은 생성된 후 그 측정주기내에 결정립계 부위로 소인되어 반전층을 형성하게 되고 역바이어스된 공핍층은 차폐된다. 따라서 $Q_0 \approx \exp\{(1/2) \pi (\phi_0 + eV)\}$ 로 주어지는 반전층내의 정공은 결정립계의 계면전하 Q와 평형을 이루고 이 경우 순방향 바이어스된 공핍층 폭은 거의 0으로 되어 다음 식으로 표시되는 반전층 용량에 의해 지배된다(15).

$$C = dQ_0/d(\phi_0 + eV) \sim (1/2)\pi \exp\{(1/2) \pi (\phi_0 + eV)\} \\ \sim (1/2) \pi \exp\{(1/2) \pi V\} \quad (9)$$

식 (9)에 나타나 있는 바와같이 ZnO 바리스터의 결정립계 부근에 정공에 의한 반전층이 형성되면 인가전압에 따라 급증하는

C-V 이 나타날것이 예상되며 이는 그림. 3의 실험 결과와 잘 부합된다.

상술한 바와같이 ZnO-ZnO 결정립계에서 정공이 생성되는 경우 계면 준위에서의 전자 포획에 의한 ϕ_0 의 감소보다 더욱 급격한 장벽붕괴효과(barrier collapsing)가 일어날 것이 예상되며 전기한 바와같이 전류가 ϕ_0 에 대해 지수함수적으로 변화하는 열전자 방출기구를 고려할 때 저수준 충돌 전리기구에 의한 정공 생성은 결정립계에서의 장벽 붕괴와 정공을 통하여 I-V 특성에서의 비선형성을 현저히 증가시키는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구를 통해 ZnO 세라믹 소자의 바리스터 동작에 대한 기구(mechanism)를 실험결과로부터 추구하고자 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 다짐질 반도체의 결정립계에 대한 모델을 ZnO 세라믹 소자에 적용하여 그 I-V 특성 및 C-V 특성을 고찰해본 결과 이 소자의 전기전도 현상이 순방향 바이어스된 결정립계 전위장벽이 인가전압에 따라 감소함에 기인하는 열전자 방출 기구로 해석할 수 있었다.
- (2) ZnO 세라믹 소자의 바리스터 동작은 lucky drift 효과에 의한 충돌 전리현상에 의하여, 순방향 바이어스된 전위장벽이 계면준위에서의 전자포획에 의한 장벽강화 효과보다 더 급격히 감소함으로써 열전자 방출효과가 더욱 현저해짐에 기인한다고 생각된다.
- (3) 충돌전리에 의해 정공이 생성되는 현상은, 파괴영역에서 인가전압에 따라 급격히 증가하는 이 소자의 C-V 특성으로부터 간접적으로 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 10(6), 736-746 (1971)
2. L. M. Levinson, "ZnO Varistors for Transient Protection" IEEE Tran. PHP, PHP-13(4) 338-343 (1977)
3. L. M. Levinson, "The Physics of Metal Oxide Varistors," J. Appl. Phys., 46(3), 1332-1341 (1975)
4. J. Bernasconi, et al., "Investigation of Various Models for Metal Oxide Varistors," J. Electro. Mat., 5(5), 473-495 (1976)
5. P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors," J. Appl. Phys., 48(10), 4372-4384 (1977)
6. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., 49(5), 2964-2972 (1978)
7. A. Kusy, T. G. M. Kleinpenning, "Conduction Mechanism and 1/f Noise in ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 54(6), 2900-2906 (1983)
8. U. Schwing, B. Hoffman, "Model Experiments Describing the Microcontact of ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 57(12), 5372-5379 (1985)
9. W. Gopel, U. Lampe, "Influence of Defects on the Electronic Structure of Zinc Oxide Surfaces," Phys. Rev. B, 22(12), 6447-6462 (1980)
10. G. E. Pike, C. H. Seager, "The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain Boundary Resistance," J. Appl. Phys., 50(5), 3414-3422 (1979)
11. U. Schwing, B. Hoffman, "ZnO Single Crystals with an Intermediate Layer of Metal Oxides," J. Appl. Phys., 51(8), 4558-4561 (1980)
12. W. G. Morris, "Physical Properties of the Electrical Barriers in Varistors," J. Vac. Sci. Technol., 13(4), 926-931 (1976)
13. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," 2nd ed. (Wiley-Interscience, N. Y., 1981), 245-311
14. B. K. Ridley, "Lucky-Drift Mechanism for Impact Ionization in Semiconductors," J. Phys. C: Solid-State Phys., 16, 3373-3388 (1983)
15. L. F. Lou, "Semiconducting Properties of ZnO-Grain Boundary-ZnO Junctions in Ceramic Varistors," Appl. Phys. Lett., 36(7), 570-572 (1980)

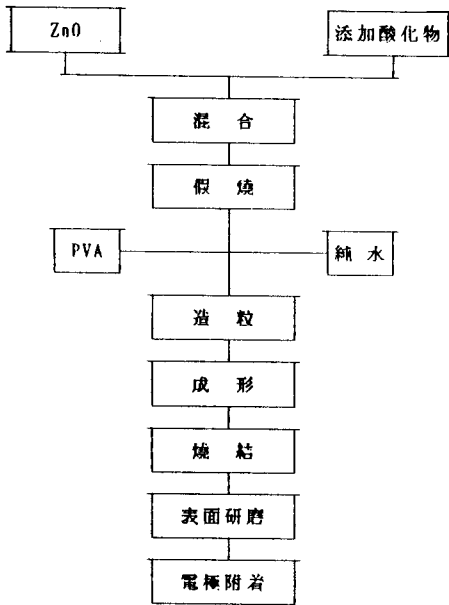


그림 1. ZnO 바리스터 試料素子の 製造過程

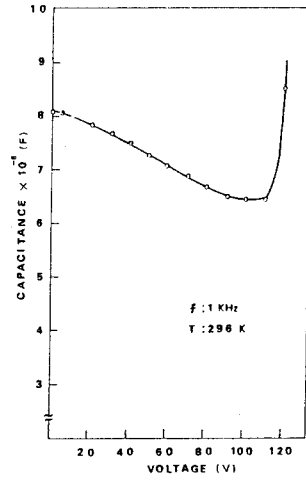


그림 3. ZnO 바리스터 試料素子の C-V特性

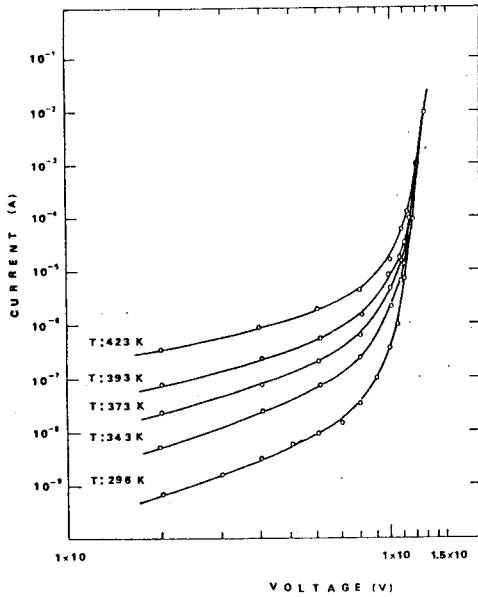


그림 2. 각 測定溫度에 대한 ZnO 바리스터

試料素子の I-V特性

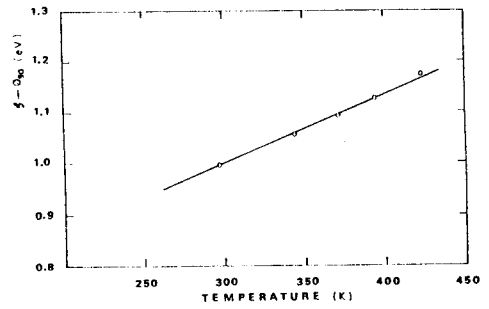


그림 4. I-V測定結果로부터 구한 $\zeta + \phi_{90}$ 의

溫度依存性

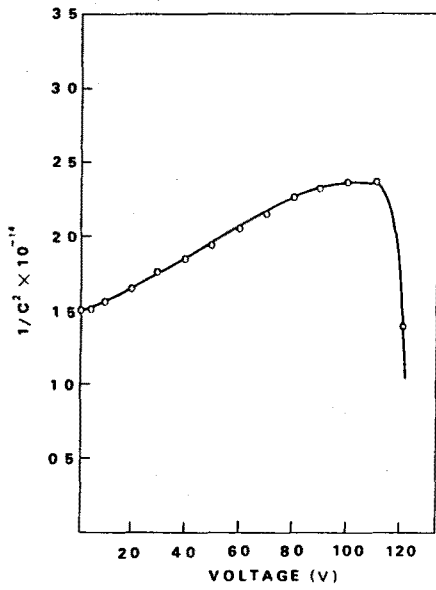


그림 5. ZnO 바리스터 試料素子에 대한 $1/C^2$ -V特性

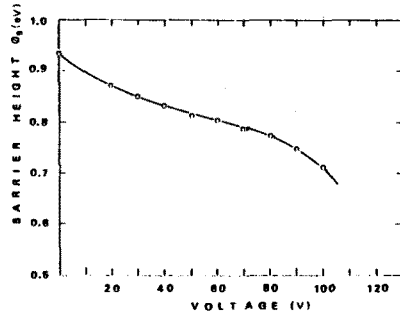


그림 6. 有効障壁高이 ϕ_b 의 印加電壓 依存性