

# (Sr · Ca)TiO<sub>3</sub> 세라믹의 정전용량-전압특성에 관한 연구

## A Study on the Capacitance-Voltage Properties of the (Sr · Ca)TiO<sub>3</sub> Ceramic

김진사\*<sup>○</sup>, 최운식\*, 신철기\*, 정일형\*, 김용주\*\*, 이준웅\*

\* 광운대학교 전기공학과

\*\* 충주산업대학교 전기공학과

Jin-Sa Kim\*<sup>○</sup>, Woon-Shik Choi\*, Chul-Ki Shin\*,

Il-Hyung Jung\*, Yong-Ju Kim\*, Joon-Woog Lee\*

\* Kwangwoon Univ. Electrical Eng.

\*\* Chungju Industrial Univ.

### Abstract

*In this study, the capacitance-voltage properties of the (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>m</sub>TiO<sub>3</sub> ( 0.05 ≤ x ≤ 0.2, m = 0.996, 1, 1.004 ) ceramics were investigated.*

*The results of the capacitance-voltage measurements indicated that the grain boundary was composed of the continuous insulating layers. The capacitance is almost unchanged below about 20[V] but it decreases slowly about 20[V]. The thick of the effective depletion layer was calculated by using the average grain size, it was in the range of 760 ~ 3400[Å].*

### I. 서 론

최근 BL 세라믹의 입계특성을 제어하여 용량성 바리스타 기능을 갖는 캐패시터(복합기능소자; Multi Functional Ceramics, MFC)가 연구 개발되고 있다. MFC는 통상의 상태에서는 입계절연형 반도체 세라믹캐패시터로서 기능하고 있으나 회로중에 노이즈(noise)가 입력되면 순간적으로 바리스타 특성을 나타내어 회로를 보호하는 것이다. 이 MFC는 입계 절연형의 구조를 적극적으로 이용하여 복수의 기능을 조합한 것으로 SrTiO<sub>3</sub>계의 세라믹스가 적극적으로 이용되고 있다. 이런 세라믹제의 전기특성은 입계에 기인하고 있기 때문에 입계에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, Franken씨나 Fujimoto씨는 분석전자 현미경을 이용하여 입계의 구조·조성을 분석하

였으며, Park씨는 C-V특성을 측정함으로써 입계의 전기적 모델을 고찰하였다.

따라서, 본 연구는 전자기기의 소형화, 고성능화에서 요구되는 높은 신뢰성을 충족시키기 위하여 유전율은 조금 낮으나 온도특성면에서 우수한 특성을 나타내는 (Sr · Ca)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적특성을 고찰함으로써 입계의 전기적 등가모델을 제시하고자 하였다.

### II. 실험

#### II-1. 시편 제작

사용된 시료는 SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>와 반도체화제로서 미량의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용하였으며, 각 시료는 기본 조성식 (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> + yNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>( 0.05 ≤ x ≤ 0.2, 0.004 < y < 0.008 )에 따라 전자천칭을 사용하여 칭량하였으며, 메칠 알-콜을 분산매로 하여 알루미늄 유발에서 혼합·분쇄한 후 1100[°C]에서 2시간동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미늄 유발에서 재분쇄한후 유기 바인더(P.V.A.:polyvinyl alcohol)를 2[wt%]를 혼합하여 원통형 금형(φ:20[mm])에 약 3[g]씩 넣고 1500[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 1350[°C]에서 3시간 동안 질소(N<sub>2</sub>)분위기에서 소결하므로써 반도체 세라믹을 제작하였다. 소결로부터 얻은 반도체 시편은 두께 0.5~1[mm]로 연마(polishing)하여 초음파 세척한 후 표면에 CuO를 도포하여 1100[°C]에서 2시간 동안 열처리함으로써 입계를 절연화시켰다. 열처리된 시편의 양면에 은전극을

증착하여 전극으로 사용하였다. 이와같이 제작된 각 시편에 대하여 정전용량-전압(C-V)특성을 측정하였다. 그림 1은  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3+y\text{Nb}_2\text{O}_5$  시편의 제작공정을 나타낸 것이다. 표 1에 측정에 사용된 시편의 번호를 나타낸다.

## II-2. 측정

### (1) 정전용량-전압(C-V) 특성

캐리어의 밀도를 구하기 위하여 전압인가에 따른 정전용량-전압특성을 직류전압(0~40[V])을 인가하면서 LCR meter로 측정하였다.

### (2) 전기전도 특성

열처리하여 제작된 각 시편의 전압-전류특성을 측정하는 온도는 25~125[°C]이었으며, 각 온도에서 전압 인가후 6분 경과후의 값을 정상전류로 하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

일반적으로 GBL구조를 갖는 세라믹 입계의 등가구조와 전기적 등가회로는 그림 2와 같이 입계층은 제2상층과 확산층으로 나뉘어지며, 제 2상층은 소결후  $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$  결정립 주위의 입계에 분포된 과잉의  $\text{TiO}_2$ 가 외부에서 침투된 제 2상과 반응하여 형성된 절연층이며, 확산층은 Sr vacancy가 입계로부터 결정립으로 확산되면서 얇은 반도체성 결정립이 절연층으로 바뀐 층이다. 따라서 GBL 구조를 갖는 세라믹의 정전용량은 이 두층에 의하여 결정된다.

그림 3은 본 실험으로부터 얻은 C-V특성 결과이다. 인가전압이 증가하여도 정전용량은 거의 변하지 않았으나, 20[V] 이후 전압이 증가함에 따라 약간의 감소를 나타내는데 이는 입계에 연속적으로 분포된 절연층이 존재하고 있기 때문이라고 생각된다. 또한 제 2 상의 입계층에는 전자포획중심(electron trap center)으로 작용하는 불순물이나 격자 결함이 존재할 것으로 추측되므로 그림 4와 같은 밴드모델(band model)을 생각할 수 있다. 그림 4로부터 제 2상의 입계층,  $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$  산화층(절연층) 및 전하 공핍층(depletion layer)의 정전용량을 각각  $C_b$ ,  $C_o$ ,  $C_d$ 라 하면 입계당 정전용량은 다음식으로 표시된다<sup>11</sup>.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_b} + \frac{2}{C_o} + \frac{2}{C_d} \quad (1)$$

식 (1)로부터 전체 정전용량은 작은 정전용량을 갖는 여러 층들에 의해서 결정됨을 알 수 있으며, 본 실험의 C-V 특성의 결과로부터 전압 의존성을 갖는 전하 공핍층의 정전용량은 전체 정전용량에 크게 기여하고 있지 못함을 알 수 있는데 이는 공핍층의 두께가 두 절연층의 두께에 비해 매우 작기 때문이라고 생각된다.

본 연구에 사용된  $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$ 계 세라믹을 환원 분위기 중에서 소결한 후 표면으로부터  $\text{CuO}$ 를 열화산 시킨 시편의 경우의 입계구조는  $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$  조성을 갖는 반도체

체(grain)부분, 열처리시 결정립 내부로 확산 산화층을 형성시킨  $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$  산화층 및 표면으로부터 열화산시킨 산화물로 구성된 절연층(boundary layer)인 제 2 상의 등가용량 및 등가 저항이 직렬로 결합된 것으로 생각할 수 있으며, 벌크(bulk)에서는 용량과 저항이 3차원망목상으로 결합된 구조를 형성하고 있을 것으로 생각되므로 기본 에너지밴드(biased energy band)는 그림 4와 같이 나타낼 수 있었다. 또한 전극 양단에 전압이 인가된경우 그림 5에서 보는바와 같이 전위장벽의 높이가 변할것이므로 그림 4는 그림 5과 같이 나타낼 수 있다.

그림 5는 이온화된 도너에 의하여 쇼트키장벽이 형성되고 있음을 나타내며,  $E_c$ ,  $E_F$ ,  $E_T$ 는 각각 전도대, 페르미 준위, 벌크트랩 준위이다. 또한  $\phi = E_c - E_F$ ,  $\phi$ 는 전위장벽 높이이다.

그림 5의 밴드구조로부터 전도특성에 영향을 미치게될 인자들로서 이온화된 도너, 트랩전자 혹은 계면준위를 형성하는 각종 불순물들을 고려할 수 있다. 불순물들의 양에 따라 변하게될 공핍층의 두께 및 도너밀도등을 전압인가에 따른 정전용량의 변화를 관찰함으로써 고찰하였다.

용량-전압(C-V)법은 시료의 공핍층 용량 C와 인가전압 V의 관계에서 직접 도너(donor)밀도  $N_D$ 를 구하는 방법으로서 잘 알려져 있다<sup>21</sup>. 쇼트키 장벽에 전압을 인가하면 일종의 고저항층으로 보게되는 공핍층 두께가 변화하고, 이때문에 용량도 변화한다. C와 V의 관계는

$$\frac{1}{C^2} = 2(V_{bi} - V - kT/q)q\epsilon N_D \quad (2)$$

로 표시된다. 여기서, q는 전자의 전하량,  $\epsilon$ 은 반도체의 유전율,  $V_{bi}$ 는 내부전압, V는 인가전압이다.  $N_D$ 가 쇼트키 장벽 근방에서 일정하게 분포할 때 식 (2)에서  $N_D$ 를 구할 수 있다.

그러나 세라믹등의 다결정체 입계에 존재하는 쇼트키 장벽은 그림 4와 같은 2중 쇼트키 장벽으로 되어 있고, 식 (2)에 기술한 것만으로는 불충분하므로 좌우 장벽의 공핍층 용량을 고려한 다음식을 사용해야한다.

$$\frac{1}{C} = \sqrt{\frac{2}{q\epsilon N_D}} \cdot (\sqrt{\phi - V_1} + \sqrt{\phi - V_2}) \quad (3)$$

여기서,  $\phi$ 는 전위장벽높이,  $V_1$ 은 부(-)측의 전위장벽 높이의 감소,  $V_2$ 는 정(+)측의 전위장벽 높이의 증가를 나타낸다. 일반적으로 세라믹의 경우 계면준위밀도가 크므로  $\phi - V_1 \sim \phi$ , 인가전압  $V \sim V_2$ 로 되며, 이것에 의하여 다음식으로 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2(\phi + qV)}{q\epsilon N_D} \quad (4)$$

여기서, C,  $C_0$ 는 입계 1층당의 용량이다. 또,  $C_0$ 는  $V=0$ 일때의 값이고,

$$\frac{1}{C_0} = 2\left(\frac{2\phi}{q\epsilon N_D}\right)^{1/2} \quad (5)$$

의 관계가 있다. 식 (4)에서  $N_D$ 와  $\phi$ 를 구할 수 있다.

C-V법에서는 비과피 도너밀도, 전위장벽높이를 구하는 것이 가능하다. 그러나 C-V법에서 구해진 도너밀도, 전위장벽높이는 입계밀도 1층당의 특성으로 환산하여 구해진 불성값이므로 평균입계의 신뢰도가 중요하게 된다.

그림 6에 물분율 및 Ca의 치환량에 따른  $(1/C-1/2C_0)^2 - V$ 의 그림을 나타낸다. 그림 6에서 직선의 관계가 성립하므로 그 기울기와 절편으로부터 식 (4)에 의하여 도너밀도와 전위장벽의 높이를 구할 수 있다. 또한 결정립과 입계층 사이의 계면에서의 표면상태 밀도( $N_{IS}$ )와 도너밀도, 전위장벽의 높이 사이에는 다음의 관계가 성립한다<sup>33,41</sup>.

$$N_{IS} = \sqrt{\frac{2N_D \epsilon \phi}{q}} \quad (6)$$

따라서, 식 (4)로부터 구한  $N_D$ 와  $\phi$ 를 식 (6)에 대입하면  $N_{IS}$ 를 구할 수 있다.

그림 6의 기울기와 식 (4)로부터 구한 도너밀도( $N_D$ ), 전위장벽 높이( $\phi$ ) 및 표면전하밀도( $N_{IS}$ )를 표 2에 나타낸다. 표 2로부터 Ca의 첨가량이 15mol%를 경계로  $N_D$ ,  $\phi$ ,  $N_{IS}$ 가 변하고 있음을 알 수 있다.

1[kHz], 1[V<sub>rms</sub>]에서 비유전율(관측비유전율:  $\epsilon_{APP}$ )을 계산하면 대부분의 시편에 있어서 20000이상의 큰값을 갖는다. 이 값은 실제 재료의 비유전율((Sr·Ca)/TiO<sub>3</sub>:250~300)보다 훨씬 크게된다. 이것은 다음식

$$C = \epsilon_o \epsilon_{APP} \times \frac{S}{t} \quad (7)$$

에서 시편 전체의 두께  $t$ 를 적용하여 계산하였기 때문이다. 따라서 결정립을 도체, 입계층과 결정립 내의 산화층을 절연층이라 하고 그 두께를  $D$ , (Sr·Ca)/TiO<sub>3</sub>의 평균 결정립의 크기를  $d$ 라 하면  $d \gg D$  이므로

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r S}{\left(\frac{dD}{d}\right)} \quad (8)$$

로 된다. 식 (7)과 식(8)로부터

$$\epsilon_{APP} = \epsilon_r \left(\frac{d}{D}\right) \quad (9)$$

로 된다. 따라서 시편의 유효 공핍층의 두께  $D$ 는

$$D = \frac{\epsilon_r d}{\epsilon_{APP}} \quad (10)$$

로 구할 수 있다. 본 연구에서 면적법으로 구한 평균결정립의 크기를 사용하여 계산된 유효공핍층의 두께를 표 2에 나타낸다. 표 2로부터 절보기 비유전율은 Ca의 첨가량 및 공핍층의 두께에 크게 영향받고 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

(Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>+yNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.05 ≤ x ≤ 0.2, 0.004 < y < 0.008)계 입계층 세라믹을 제작하여 정전용량-전압 특성을 연구한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) C-V특성 분석 결과 (Sr.Ca)TiO<sub>3</sub> 산화층과 제 2 상 사이에 공핍층이 존재하고 있으나 전체 정전용량에는 크게 기여하지 못하였다.

2) C-V 특성으로부터 본연구에 사용된 입계층 세라믹의 등가회로에 대한 기본 에너지 밴드를 제시할 수 있었다.

3) 평균결정립의 크기를 사용하여 계산된 유효공핍층의 두께는 대부분의 시편에 있어서 Ca의 치환량이 15[mol%] 일 때 가장 크게 나타났으며, SCTN156시편의 도너밀도( $N_D$ ), 일함수( $\phi$ ) 및 표면상태밀도( $N_{IS}$ )는 각각  $12.26 \times 10^{18}$ [cm<sup>-3</sup>], 4.426[eV],  $8.659 \times 10^{13}$ [cm<sup>-2</sup>]이었다.

#### 참고문헌

- 1] C. Walters & R. C. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", J. Phys. Chem. Solids, Vol.28, p.239, 1967.
- 2] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Wiley Interscience, New York, 1969.
- 3] Kazuo Eda, "Capacitance vs. Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol.50(6), pp.4475~4476, 1979.
- 4] K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs Voltage characteristic of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol.50(6), p.4475, 1979.

표 1 시편의 번호

Table 1. Number of specimens.

A : B A-site Sr:Ca	0.996 : 1 (SCT)	1 : 1 (SCTN)	1.004:0.996 (SC)
0.95:0.05	SCT05	SCTN05	SC05
0.90:0.10	SCT10	SCTN10	SC10
0.85:0.15	SCT15	SCTN15	SC15
0.80:0.20	SCT20	SCTN20	SC20

여기서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따라 각 시편의 번호 뒤에 4, 6, 8을 병기함.

예: SCTN 15 6

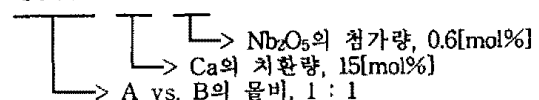


표 2 각 시편의  $\epsilon_{APP}$ ,  $N_D$ ,  $\phi$  및  $N_{IS}$

Table 2.  $\epsilon_{APP}$ ,  $N_D$ ,  $\phi$  and  $N_{IS}$  of specimens respectively.

specimen	SCT			SCTN			SC		
	10G	15G	20G	10G	15G	20G	10G	15G	20G
Factor									
$C_{20}[nF]$	9.83	7.18	23.19	18.12	18.1	6.65	4.09	7.85	5.85
$\epsilon_{APP}$	14155	10340	33394	26086	26065	9583	7333	11298	8425
$D[A]$	1700	2240	762	1260	1630	3340	3400	2400	2850
$N_D[cm^{-3}] \times 10^{18}$	6.795	21.69	14.10	17.09	12.26	3.318	5.640	12.26	15.24
$\phi[eV]$	1.499	5.486	1.139	3.714	4.426	2.657	3.652	2.513	3.352
$N_{IS}[cm^{-2}] \times 10^{13}$	3.751	12.82	4.712	9.366	8.659	3.490	5.335	6.525	8.403

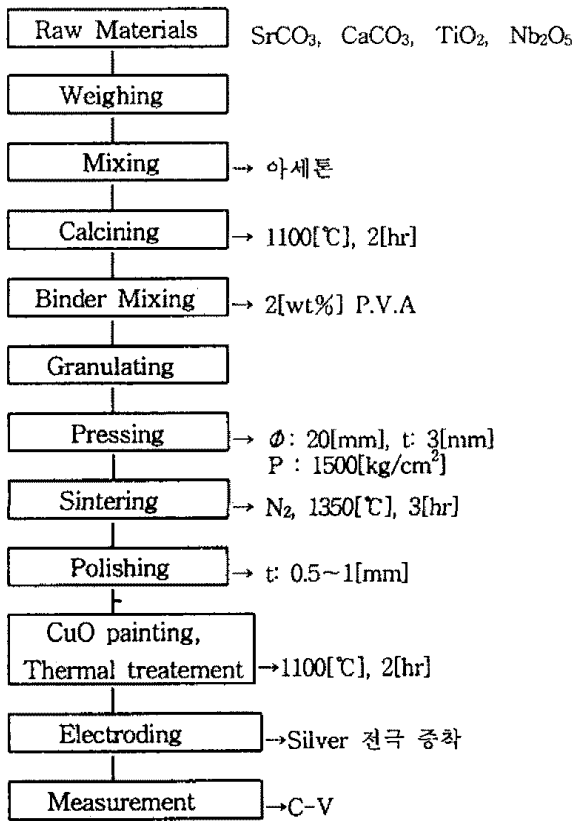


그림 1  $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3+yNb_2O_5$  시편의 제작공정  
Fig. 1. Processing diagram of the  $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3+yNb_2O_5$  specimens.

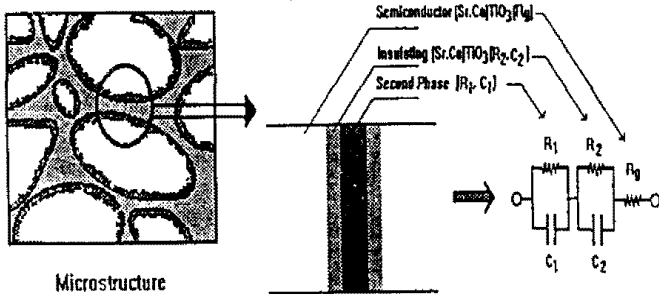


그림 2 입계층 세라믹의 입계구조와 그 등가회로  
Fig. 2. Boundary structure and equivalent circuit of boundary layer ceramics.

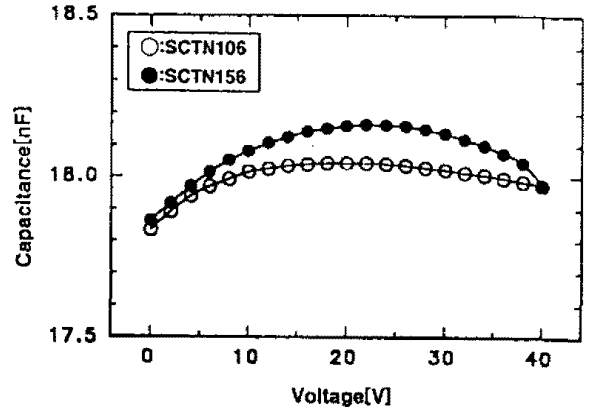


그림 3 정전용량-전압특성  
Fig. 3. Capacitance-Voltage Characteristic.

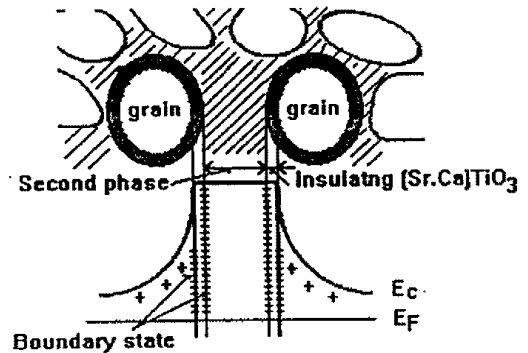


그림 4  $(SrCa)TiO_3$  세라믹의 기본 밴드모델  
Fig. 4. Basic band model of  $(SrCa)TiO_3$  ceramic.

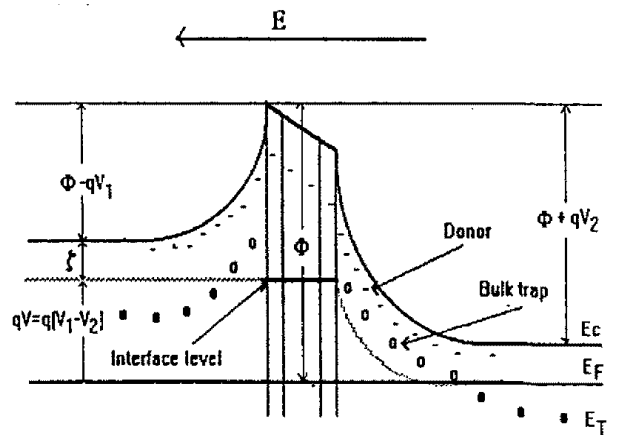
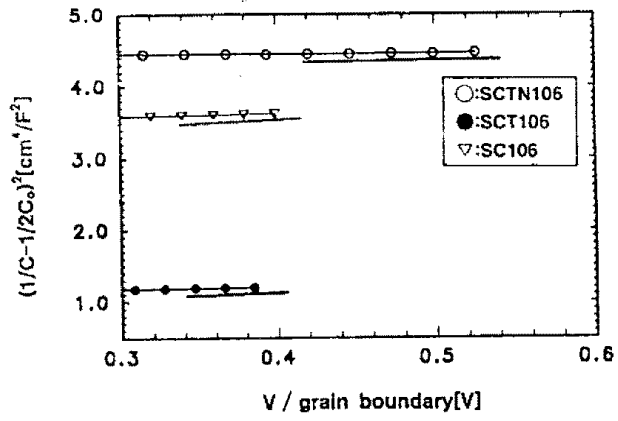
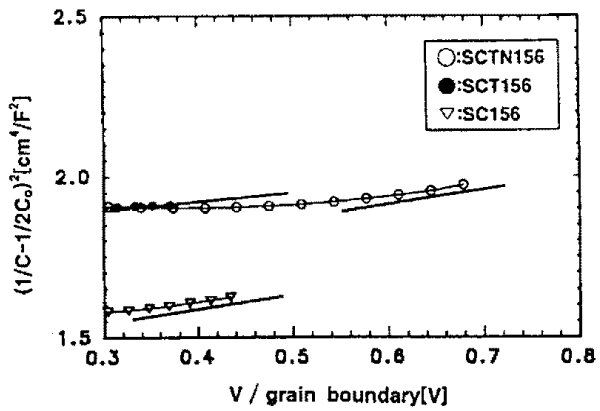


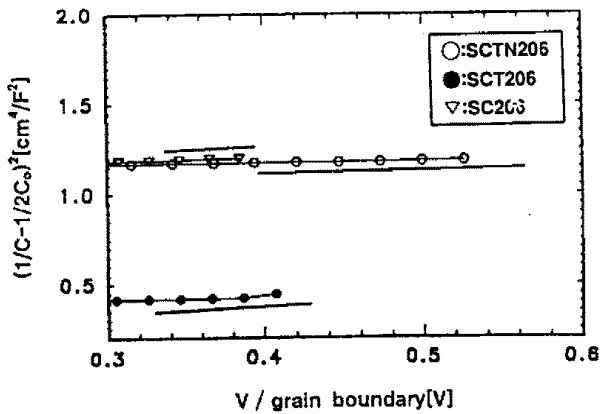
그림 5 전압이 인가된 입계의 에너지 밴드 구조  
Fig. 5. Energy band structure of boundary layer applied voltage.



(a)



(b)



(c)

그림 6  $(1/C-1/2C_0)^2$ 와 입계층당 전압과의 관계  
 Fig. 6. The Relation of  $(1/C-1/2C_0)^2$  vs. V/grain boundary layer.