

SrTiO<sub>3</sub> 바리스터의 유전특성강대하, 박일용\*, 심재구  
부경대학교Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub>-based varistorsD. H. Kang, I. Y. Park\*, J. G. Shim  
Pukyong National University

**Abstract** - In this study capacitance and dielectric loss factor were measured with low-voltage signal and the simulation of equivalent circuits for the data were conducted. As the result it was showed that the equivalent circuit model considered the grain-boundary structure with semiconducting layer, dielectric layer and depletion layer was well approximated with the observed data. Various parameters were determined by a optimum curve-fitting method and could be used to analyze the varistor-voltages and the nonlinear coefficient of varistors. It also seems that the proposed equivalent circuit model will be adopted for other BL type varistors.

## 1. 서 론

SrTiO<sub>3</sub>는 바리스터 특성 및 입계층 캐패시터(Grain Boundary Layer capacitor)특성을 나타내는 중요한 전자 세라믹 재료이다<sup>(1,2)</sup>.

전자 세라믹에 있어서 비선형 전기적 특성은 적당한 도핑(doping) 및 열처리를 통하여 입계(GB : Grain Boundary)를 적절히 형성시킴으로써 발생한다<sup>(3)</sup>. 이러한 전자 세라믹 재료의 바리스터 특성은 back-to-back 제너 다이오드에 가까운 전압-전류 특성과 유사하지만 훨씬 더 큰 전류용량과 에너지 조절능력을 가진다. 이러한 특성을 가진 바리스터는 얇은 절연성 산화물 장벽(barrier)이 도전성 결정립을 둘러싸고 있는 구조를 가지며 표준 세라믹 소결기법<sup>(4)</sup>에 의해 생산된다. 바리스터 작용의 발현을 설명하는 도전기구로서는 공간전하 제한전류(Space Charge Limited Current)설, 터널링 설 및 이중쇼트키 장벽설을 들 수 있다.

공간전하 제한 전류설은 Matsuoka에 의해 제안된 것<sup>(4)</sup>으로서 바리스터에 있어서 비직선성의 기원은 입계에 형성된 고저항의 석출층에 있다고 하는 설이다. 그러나, 입계층은 매우 얇고 고저항으로되지 않음이 판명되었으며<sup>(5)</sup>, 입계층 자체에서 비직선성의 기원을 구하는 것은 부정되고 있다.

터널링설은 Levinson<sup>(6)</sup>에 의해 제안된 것으로서 결정립을 분리하는 계층(intergranular layer)을 전류가 통과하는 tunneling을 포함하는 메카니즘이다.

이중쇼트키 장벽설은 반도체의 전기적 특성을 해석할 때 사용되는 에너지밴드를 사용하여 바리스터의 비직선성을 설명하는 것으로서 현재에는 거의 이 기구를 적용하고 있다<sup>(5,7,8)</sup>.

전자 세라믹 재료로서 구성되어 있는 바리스터는 하나의 유전체로 볼 수 있다. 그러나, 유전체 이론은 일반적으로 대부분 선형체에 대하여만 전개되어 있어서 항복영역(breakdown region)에서의 금속-산화물 바리스터를 다루는 데에는 응용할 수 없다.

만약, 항복전압보다 훨씬 낮은 인가전압에 국한한다면

일차적 근사화에 대하여는 바리스터가 ohm성이라 할 수 있다<sup>(9)</sup>.

이러한 제한조건을 고려하면 선형응답이론<sup>(10)</sup>을 이용하여 금속-산화물 바리스터의 주파수응답 및 유전손실 메카니즘을 분석할 수 있다. 이와 같은 유전이론을 바탕으로 바리스터의 등가회로<sup>(11)</sup>가 제안되었으며 현재에도 널리 이용되고 있다<sup>(12)</sup>.

그러나, 이 등가회로를 구성하고 있는 소자들(저항 및 정전용량)은 주파수 의존성이며, 이러한 소자의 값을 결정하는 데에는 일반적인 유전이론만으로는 결정할 수 없다.

본 연구에서는 GB영역에 있어서 공핍층(depletion layer), 반도체층(semiconducting layer) 및 유전층(dielectric layer)을 고려한 등가회로를 제안하여 시뮬레이션을 행하였다. 또한 시판중의 SrTiO<sub>3</sub>계 바리스터에 대하여 정전용량 및 유전손실(tan δ)을 측정하여 이 등가회로에 적용함으로써 바리스터 물질의 특성을 나타내는 회로정수를 구하였다.

## 2. 실험 및 검토

## 2.1 실험

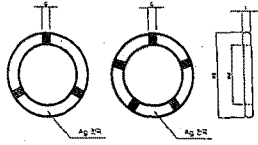
본 연구에서 사용된 SrTiO<sub>3</sub> 바리스터는 상용 링(ring) 바리스터로서 일본 다이요 유덴(Daiyo ynden)사에 의해 마이크로 모터용으로 제작된 것이다. 시료로 사용된 이 링 바리스터는 한쪽 표면에 3극 및 5극의 Ag 전극이 설치된 것으로서 각각 특성이 다른 2종류를 선택하였다. 그림2-1은 형상 및 치수를 나타낸 것이다. 이 링 바리스터는 전극 구조상 주로 전극이 설치된 쪽의 표면상태가 바리스터 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서, 주사전자현미경(SEM)에 의하여 각 시료의 표면에 대한 미세구조를 관찰하였다. 캐패시턴스와 유전손실은 LF Impedance Analyzer(Hewlett packard, 4192A)에 의하여 측정하였으며, 주파수범위는 10kHz~10MHz 하였다.

V-I 특성은 그림2-1과 같은 회로를 사용하여 측정하였다.

전원공급장치는 Dual Tracking Power Supply(Model 7025)이며, 전압측정에는 Digital Multimeter(Weston series 6400), Digital Electrometer(Keithle, 6011)를 사용하였다. 전류측정은 전압강하법을 이용하였으며, 저항 Rss는 표준저항으로서 100Ω을 사용하였다.

## 2.2 실험결과 및 검토

그림2-3, 그림2-4는 바리스터 시료 표면의 SEM 사진 예를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 결정립과 입계를 확실하게 구분할 수 있으며, 바리스터 전압이 높은 쪽이 입계의 폭이 넓어 경향이 있어 입계가 바리스터 전압에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한, 결정립의 크기는 불균일하게 분포되어 있다.



	SR3F	SR5F
∅D	12 mm	12 mm
∅d	6.75 mm	6.75 mm
T	1.05 mm	1.05 mm
G	12 mm	12 mm

그림2-1. 링 바리스터의 치수

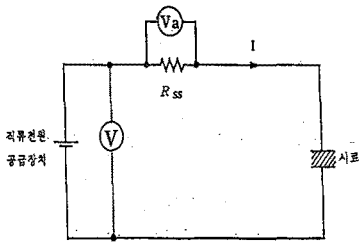


그림2-2. V-I 특성을 위한 측정회로



그림2-3. 3급 바리스터 표면의 SEM 사진 (바리스터 전압이 낮은 경우)



그림2-4. 3급 바리스터 표면의 SEM 사진 (바리스터 전압이 높은 경우)

유전특성 측정 데이터들은 그림2-5와 비슷한 양상으로 나타났다. 즉, 캐패시턴스는 주파수변화와 함께 급속한 분산적 감소현상을 나타내며 유전손실  $\tan \delta$ 는 피크(peak)현상을 수반한다. 이러한 현상은 ZnO바리스터에서도 발견되며<sup>(11)</sup>, 이것은 다음 식에 의한 등가병렬저항의 주파수의존성에 대한 직접적인 결과를 갖는다.

$$R_p = \frac{1}{\omega C \cdot \tan \delta} \quad (2-1)$$

Smyth<sup>(15)</sup>에 의하면,  $\tan \delta$ 의 피크는 불균일 도전율

분포, 이온분극과정 및 전자호핑(electronic hopping) 등에 의해 발생할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 데이터들을 바탕으로 등가회로에 대한 시뮬레이션을 행하고 그 회로정수를 구하여 바리스터 특성과의 관련성을 검토하였다.

바리스터의 미세구조는 결정립과 이것을 둘러싸고 있는 입계의 매트릭스로 되어있다. 바리스터의 주 구성요소인 결정립은 도전율이 높으므로 소신호응답의 경우에는 인가전압의 대부분이 입계에 걸리게된다. 바리스터 재료는 세라믹스로서 그 유전율은 매우 크며<sup>(11)</sup>, 반도체성 결정립과 입계로 구성되어 있는 것으로 간주할 수 있다. 바리스터를 하나의 등가회로로 취급할 경우는 저저항의 결정립, 입계의 반도체성, 유전성 및 고저항의 공핍층을 고려대상으로 해야한다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 고려사항을 다음과 같이 회로 소자화 하였다.

- (1) 결정립 : 저저항  $R_g$ 로서 입계와 직렬로 연결됨.
- (2) 반도체층 : 저저항  $R_s$  및 캐패시턴스  $C_s$ 의 병렬로 간주함.
- (3) 유전층 : 콘덕턴스  $G_D$  및 캐패시턴스  $C_D$ 의 병렬로 간주함.
- (4) 공핍층 : 고저항  $R_B$  및 캐패시턴스  $C_B$ 의 병렬로 간주함.

여기서,  $R_g, R_s, C_s, R_B, C_B$ 는 주파수 의존성이 없으나  $G_D$  및  $C_D$ 는 유전완화현상에 의하여 다음과 같은 주파수 의존성을 갖는다.

이때, 캐패시턴스 및 유전손실은 서로 종속적인 관계이므로 동일주파수에 대하여 동시조사가 필요하다. 본 연구에서는 실제 데이터에 대한 curve-fitting방법을 이용하여 다음과 같이 4가지 경우에 대하여 시뮬레이션을 행하였다.

- (1) 바리스터를 결정립과 전기쌍극자를 가진 입계의 조합으로 볼 경우(모델1)
- (2) 바리스터를 유전층, 공핍층 및 결정립의 직렬조합으로 볼 경우(모델2)
- (3) 바리스터를 반도체층, 공핍층 및 결정립의 직렬조합으로 볼 경우(모델3)
- (4) 바리스터를 반도체층, 유전층, 공핍층 및 결정립의 직렬조합으로 볼 경우(모델4)

이상의 4가지 경우 중 가장 실제 데이터와 잘 맞는 등가회로는 모델4의 경우로 나타났다.

이 등가회로에 대한 캐패시턴스  $C$  및 유전손실계수  $\tan \delta$ 의 주파수 변화는 그림2-5(b)의 점선과 같으며, 실제의 데이터와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 이상의 시뮬레이션 결과에 의하면 전향복영역의 소신호 응답시 바리스터의 미세구조는 결정립, 반도체층, 유전층 및 공핍층으로 구성되어있는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 이 시뮬레이션의 결과에 따라 실제의 데이터에 그림2-5(a)의 등가회로를 적용하여 각종 파라미터를 결정하였다.

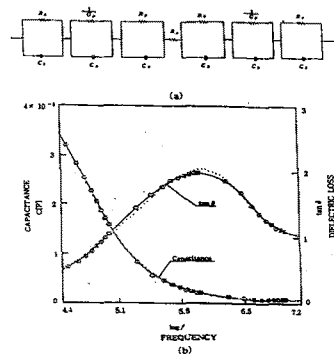


그림2-5. 모델4의 등가회로(a) 및 curve-fitting 결과(b)

이 등가회로에 대한 파라미터는  $R_s, C_s, R_p, C_B$  및  $R_g$  외에  $G_D$  및  $C_D$ 에 포함되어 있는  $\Delta C, \beta, \tau$ 를 합하여 8가지가 된다.  $\tau$ 는 유전완화 시간으로서 완화주파수  $f_m = \frac{1}{2\pi\tau}$ 의 관계가 있으므로  $f_m$ 을 파라미터로 하였다. 이들의 파라미터를 결정하는 방법으로서 curve-fitting 방법을 사용하였으며, 그림2-6은 이 방법의 개요를 나타낸다.

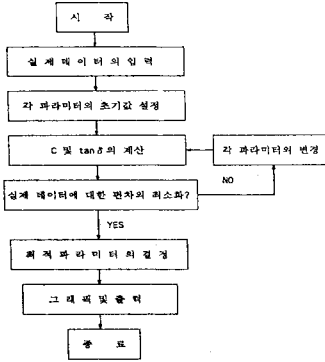


그림2-6. curve-fitting을 위한 프로그램의 블록 다이어그램

이 curve-fitting에 의해 결정된 각 파라미터를 사용하여 모델4의 등가회로에 대한 어드미턴스의 실수부를 취하면 바리스터의 콘덕턴스  $G$ 를 구할 수 있다. 따라서,  $G$ 의 역수를 취함으로써 바리스터 저항  $R$ 을 주파수 함수로 표현할 수 있다. 그림2-7은 시료에 대한 바리스터 저항의 주파수변화를 나타낸 것이며, 저항값이 주파수의 증가에 따라 감소함을 보여주고 있다. 이것은 ZnO바리스터에 대한 실측치<sup>(11)</sup>와 그 윤곽이 같다. 따라서, 본 연구에서 제안한 등가회로가 ZnO바리스터 등 입계를 이용한 바리스터에 적용될 수 있을 것으로 생각한다.

이 등가회로의 각 파라미터와 바리스터 특성과의 관련성을 검토하기 위하여 V-I 특성을 측정하였으며 바리스터 전압  $V_{10}$ 과 비선형 계수  $\alpha$ 를 결정하기 위하여

$$I = kV^\alpha \quad (2-2)$$

을 사용하여 curve-fitting을 행하였다. 그림2-8은 V-I 특성과 curve-fitting 예를 나타낸다.

이상과 같이 측정 데이터에 대한 등가회로 시뮬레이션 결과 등가회로의 각종 파라미터가 바리스터 특성과 깊이 관련되어 있는 것으로 나타났다.

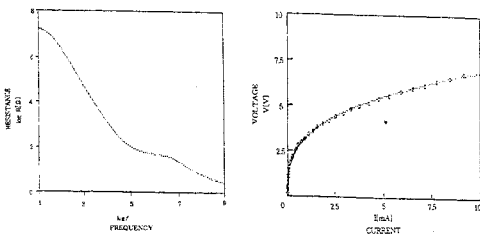


그림2-7 바리스터 시료의 저항-주파수 특성  
그림2-8. 시료의 V-I 특성에 대한 curve-fitting 결과

### 3. 결 론

본 연구에서는 SrTiO<sub>3</sub> 바리스터의 캐패시턴스 및 유전손실계수를 주파수 변화로 측정하여 이들의 데이터를 바탕으로 바리스터의 등가회로 모델에 대한 시뮬레이션

을 행하였다. 그 결과 바리스터의 입계층 구조로서 반도체 전층, 유전층, 공핍층을 고려한 등가회로 모델이 실제 데이터와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이 등가회로의 각종 파라미터는 최적 curve-fitting방법으로서 결정하였으며, 바리스터의 바리스터 전압 및 비선형 계수를 분석할 수 있는 자료로 이용할 수 있다. 또한 이 등가회로 모델은 ZnO바리스터 등의 입계형 바리스터에도 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

### (참 고 문 헌)

- [1] P. E. C. Frenken, M. P. A. Vieggers and A. P. Gehring, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Boundary-Layer Capacitor Materials", J. Am. Ceram. Soc. 64, pp. 687~690 (1981)
- [2] Masayuki Fujimoto and W. David Kingery, "Microstructures of SrTiO<sub>3</sub> Internal Boundary-Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties", J. Am. Ceram. Soc. 68, pp. 169~173 (1985)
- [3] V. Ravikumar, R. P. Rodrigues and V. P. Dravid, "An investigation of acceptor-doped grain boundaries in SrTiO<sub>3</sub>", J. Phys. D: Appl. Phys. 29, pp.1799~1806(1996)
- [4] M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Apple. Phys. 10(6), pp 73 6~746(1971)
- [5] 向江和郎, "ZnO 바리스타의 導電機構", エシクトロニク・セラミクス, '89. 5月号 바리스타特集, pp. 19~25. 1989(5)
- [6] G. D. Mahan, Lionel. M. Levinson and H. R. Philipp, "Theory of conduction in ZnO varistors", J. Appl. Phys.50(4), pp. 2799~2812, April 1979
- [7] P. L. Hower and T. K. Gupta, "A barrier model for ZnO varistors", J. Appl. Phys. 50(7), pp. 4847~4855, July 1979
- [8] David. R. Clake, "Varistors Ceramics", J. Am. Ceram. Soc.82(3), pp. 485~502 (1999)
- [9] Lionel. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of metal oxide varistors.", J. Appl. Phys. 46(2), pp. 1332~1340 march 1975
- [10] August Chelkowski : Dielectric Physics, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980
- [11] Lionel. M. Levinson and H. R. Philipp, "ac properties of metal-oxide varistors", J. Appl. Phys. 47(3), pp. 1117~1122, march 1976
- [12] S. A. Pinaro et al. "Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region", J. Mater. Sci. 30, pp. 133~141(1995)
- [13] G. E. Pike. "Semiconducting Polycrystalline Ceramics", Materials Science and Technology. 11, pp.731~754(1994)
- [14] 日本電氣學會 : 電氣物性と誘電体論, pp. 138~139, 昭和52年
- [15] D. M. Smyth : Oxides and oxide Films, edited by J. W. Diggle(Delker, New York). 2, pp. 95 (1973)