

# (Sr<sub>0.85</sub>·Ca<sub>0.15</sub>)<sub>m</sub>TiO<sub>3</sub> 입계층 세라믹의 하전입자 거동 Behavior of Charged Particles of (Sr<sub>0.85</sub>·Ca<sub>0.15</sub>)<sub>m</sub>TiO<sub>3</sub> Grain Boundary Layer Ceramics

김 전사<sup>○</sup>, 정 동효<sup>\*\*</sup>, 김 상남<sup>\*\*</sup>, 박 재세<sup>\*\*</sup>, 최 운식<sup>\*</sup>, 이 준웅<sup>\*</sup>

\* : 광운대학교 전기공학과

\*\* : 시립인천전문대학 전기과

Jin-Sa Kim<sup>○</sup>, Dong-Hyo Joung<sup>\*\*</sup>, Sang-Nam Kim<sup>\*\*</sup>, Jai-Se Park<sup>\*\*</sup>,  
Woon-Sik Choi<sup>\*</sup>, Joon-Ung Lee<sup>\*</sup>

Dept. of Electrical Engineering, Kwangwoon Univ.  
Electrical Department, Junior College of Incheon

## Abstract

In this paper, the (Sr<sub>0.85</sub>·Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> of paraelectric grain boundary layer (GBL) ceramics were fabricated.

The characteristics of electrical conduction and the thermally stimulated current(TSC) were measured respectively. The region I below 200[V/cm] shows the ohmic conduction, the region II between 200[V/cm] and 1000[V/cm] can be explained by the Pool-Frenkel emission theory, and the region III above 2000[V/cm] is dominated by the tunneling effect. As a result, The origins of these peaks are that the  $\alpha$  peak observed at -20[°C] looks like to be ascribed to the ionization excitation from donor level in the grain, and the  $\alpha'$  peak observed at 20[°C] appears to show up by detrapp of the trapped carrier of border between the oxidation layer and the grain, and the  $\beta$  peak observed at 80[°C] seems to be resulted from hopping conduction of existing carrier in the trap site of the border between the oxidation and second phase.

## 1. 서론

반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로의 부품소재로 사용되는 세라믹 캐패시터(Ceramic Capacitor)의 수요가 크게 증가하고 있으며, 이들 캐패시터는 소형화, 박막화, 고성능화 및 고신뢰화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되어 왔다. 이러한 전기·전자회로의 급속한 소형화에 따른 고용량성의 캐패시터를 개발하기 위하여, 세라믹에 반도체성을 부여한 후 얇은 유전층을 형성시키는 GBL (Grain Boundary Layer) 캐패시터의 제작방법이 연구되어 왔다.

초기에는 강유전성의 BaTiO<sub>3</sub>계 캐패시터가 주류를 이루었으나, 최근에는 큰 정전용량을 가지면서 유전손실이 작고 온도특성이 양호한 상유전성 특성의 SrTiO<sub>3</sub>계 GBL 캐패시터의 개발이 활발히 연구되고 있다.<sup>1,2)</sup>

한편, 이들 세라믹 캐패시터 내부에는 그 구조의 복잡성과 함께 여러가지 불순물 및 하전입자가 존재하여 유전 및 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다. 그러므로 하전입자의 미시적 거동을 조사하는 것은 재료의 물성을 연구하는데 있어 매우 중요하고, 이러한 연구는 주로 전기전도, 유전특성 및 열자극전류 등을 통하여 수행될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 (Sr<sub>0.85</sub>·Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>계 세라믹을 제작하여 전기물성의 이론적 정보를 제공하기 위하여 전기전도 특성을 측정하였으며, 온도에 따른 전기전도 특성에서 구한 활성화 에너지로부터 하전입자의 기원과 거동을 관측하였다. 또한 바이스 전계와 온도를 변화시켜 일렉트렛트를 형성하여 급냉, 동결 시킨 후 일정한 온도로 승온하면서 열자극전류를 측정하여 하전입자의 기원과 거동을 밝히 집압-전류특성에서 나타난 캐리어의 기원과 거동에 대한 정보를 뒷받침하고 열화기구에 대한 진단을 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편 제작

각 시료는 기본 조성식 (Sr<sub>0.85</sub>·Ca<sub>0.15</sub>)<sub>m</sub>TiO<sub>3</sub>+0.006Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.996 ≤ m ≤ 1.004)에 따라 전자천평을 사용하여 칭량하였으며, 메칠알콜을 분산매로 하여 알루미늄 유발에서 혼합한 후 1100[°C]에서 2시간 동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 유기 바인더(P.V.A:polyvinyl alcohol)를 2[wt%] 혼합하여 원통형 금형(φ:20[mm])에 3[g]씩 넣고 1500[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 전기기로

남이 1350[°C]에서 3시간 동안 N<sub>2</sub> 분위기에서 1차 소결하므로써 반도체 세라믹을 제작하였다. 이때 온도상승률은 200[°C/hr]였다. 1차 소결로 부터 얻은 반도체 시편을 두께 1[mm]로 연마(polishing)하고 표면에 CuO를 도포하여 1100[°C]에서 2시간 동안 2차 열처리함으로써 입계를 절연화 시켰다. 2차 열처리된 시편의 양면에 Silver를 증착하여 전극으로 사용하였다.

## 2.2. 측 정

전압-전류특성은 저류전압발생기(HARRISON 6521A DC Power Supply), 전위계(Keithley Electrometer, 610C)를 그림 1와 같이 연결하여 측정하였다. 열자력전류 측정 실험에서는 항온조(Toyo Seiki사), 온도 조절 장치(UTP-137-340) 및 직류전압 발생기(HARRISON 6521A, DC Power Supply) 및 전위계(Keithley Electrometer, 610C)와 기록계(J.J. Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503)를 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 전압-전류 특성

그림 2에서와 같이 전도특성은 전도양상에 따라 제 I 영역, 제 II 영역, 제 III영역으로 나눌수 있는데 이들 각 영역의 전도기구에 대하여 고찰하면 다음과 같다.

#### (1) 제 I 영역

이 저전계 영역에서의 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 이온전도 이론식으로 부터 저전계 ( $eEa \ll kT$ ) 일때는  $J \propto E$ 이므로 이영역의 전류밀도는 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있다. 또한 측정온도의 증가에 따라 전류도 크게 증가하고 있는 것으로부터 전계보다는 온도에 크게 영향받고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성으로부터 이 영역의 전도기구는 열에 민감한 이온에 의한 것으로 생각된다.

#### (2) 제 II 영역

이 영역에서의 전압-전류 특성은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 증가함을 알 수 있다. 전도특성은 온도에 의한 이온 및 불순물들의 활성화에 의한 기여보다는 공핍층에 포획되어 있던 전자들이나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로 생각된다.

Poole-Frenkel 방출이론에 의하면 식 (1)로부터 전도도  $\ln \sigma$ 와 전계  $E^{1/2}$  사이에 직선적인 관계가 성립하며 직(正)의 기울기를 나타낸다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{2kT}\right] \quad (1)$$

#### (3) 제 III 영역

이 고전계 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이러한 사실들은 岡崎滿等<sup>7)</sup>이 보고한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 연구결과와도 잘 일치하고 있다.

즉, 이 영역에서의 파괴에 이르는 현상은 인가전계의 증가에 따라 가전자대에 있던 전자들이 터널효과에 의해서 전도대로 친이(遷移)하게 되고, 결국 전도대의 전자수를 급증시켜 종극에는 파괴에 이르는 것이라 설명할 수 있다.<sup>8)</sup>

### 3.2. 열자력전류 피이크의 기원

형성전계 의존성과 형성온도 의존성에 대하여 그림 3, 그림 4에 각각 나타냈다.

#### ① $\alpha$ 와 $\alpha'$ 피이크의 기원

TSC 스펙트라의 각 피이크 특성과 활성화 에너지로 부터 각 피이크의 기원에 대하여 고찰하기 위해 TSC 해석방법으로 사용되는 활성화 에너지를 형성전계에 따른 TSC 스펙트라에서 초기상승법으로 구하여 표 1에 나타냈다. 표 1에서 알 수 있는 바와같이  $\alpha$  피이크의 활성화 에너지는 형성전계에 따라 0.148~0.109[eV]이며,  $\alpha'$  피이크는 0.290~0.285[eV]이다. 또한 그림 3로 부터 알 수 있는 바와같이  $\alpha$  피이크는 인가전계가 증가함에 따라  $T_m$ 이 저온측으로 약간 이동함을 알 수 있고,  $\alpha'$  피이크의  $T_m$ 은 인가전계가 증가함에 따라 거의 일정함을 보이고 있다. 이와 같이 활성화 에너지와 피이크 특성이 다르기 때문에  $\alpha$ ,  $\alpha'$  피이크의 기원은 서로 다르다고 생각된다.<sup>13)</sup>

만약, TSC 피이크의 기원이 쌍극자에 의한 것이라 하면 다음 식과 같이 QTSC는

$$Q_{TSC} = \frac{Nd\mu d^2}{3kT_f} E, \quad (2)$$

이므로  $I_m$ 은 형성전계에 비례하여 계속 증가하는 그림 5(b)의 직선과 같이 되어야 하며, 형성온도의 변화에 대해서도 피이크 온도는 일정해야 한다. 그러나  $\alpha$ ,  $\beta$  피이크는 형성전계의 증가에 따라  $I_m$ 이 비례하지 않고, 형성전계의 증가에 따라  $T_m$ 은 약간 고온측으로 이동하고 있다. 그러므로 이들 피이크의 기원은 쌍극자로는 설명할 수 없기 때문에 dondr 준위로 부터의 ion화 여가이든지 이온에 의한 Hopping 일것으로 생각된다.

한편,  $\alpha'$  피이크의  $I_m$ 은 저전계에서 보다는 고전계에서 더욱 뚜렷하게 관측할 수 있었으며, 형성온도 90[°C]까지는 증가를 나타내다가 130[°C]에서는 포화됨을 알 수 있었다. 그러므로  $\alpha'$  피이크는 전계에 의해 강요된 결정입자와 산화층경계부에서 트래네 트랩전자들의 탈트래네에 기인된 것이라 생각된다.<sup>11)</sup>

#### ② $\beta$ 피이크의 기원

고온영역에서 관측된  $\beta$  피이크는  $\alpha$  피이크보다 활성화 에너지가 크고 형성전계의 증가에 따라  $T_m$ 은 1000[V/cm]까지는 일정하다 2000[V/cm]에서 증가를 나타내고, 형성온도의 증가에 따라서는  $T_m$ 이 고온측으로 이동하다가 다시 포화되는 것으로 부터 이동이온에 의한 피이크로 생각된다. 일반적으로 세라믹에 있어서 열처리효과는 입계의 결정상(crystalline phase)이 변하거나 결정입계가 조잡한 상태(coarse state)로 변하며, 또 미지의 결정상이 형성되기도 한다. 이러한 현상을 본 실험에 사용된 시편의 열처리 효과에 적용할 수 있다면 시편 제작시 첨가된 각종 불순물 이온, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>이온과 산소 이온들은 TSC의 안정성에 영향을 미친다고 가정할 수 있다. 이러한 불순물 이온들은 결정입계에서 결합을 통하여 쉽게 확산 이동할 수 있다. 그러므로 열화에 대한 열처리의 효과는 이러한 양이온들이 열처리하는 동안 개면으로 확산하여 산소이온들과 결합하기 때문에 결국 양이온의 감소에 의한 것으로 설명할 수 있다. 그러므로 이동이온이 결정립계에서 공간전하의 분포에 크게 영향을 미치고 전위장벽의 변화를 일으켜 열화의 원인이 된다고 생각된다.<sup>15)</sup>

또한, 고전계 인가시 전위장벽의 경사가 급해져서 Poole-Frenkel에 의해 전위장벽의 감소와 두께가 얇아져서 tunneling이 되는 것으로 생각되고 tunneling 이후에는 trap site가 무시되어 방전 TSC가 감소되어 나타난다.

## 4. 결 론

$(\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_m\text{TiO}_3 + 0.006\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0.996 \leq m \leq 1.004$ ) 세라믹을 제조하여 전기전도특성 및 열자극전류특성을 측정하여 하진입사의 기원과 거동에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

### 1. 전기전도 특성으로 부터

(1) 제 1 영역에서의 전도특성은 전류가 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있었다.

(2) 제 2 영역에서의 전도특성은 입계층의 불순물 준위 또는 트랩을 고려하여 제시된 Poole-Frenkel 방출이론으로 해석할 수 있었다.

(3) 제 3 영역에서의 전도특성은 온도의 영향을 거의 받지 않는 터널전류가 급증하여 파괴에 이르는 양자역학적인 터널이론으로 해석할 수 있었다.

### 2. 열자극전류 특성으로 부터

(1)  $\alpha$ 의 피이크는 결정입자에서 donor 준위로 부터의 ion화 여기에 기인하였다.

(2)  $\alpha'$ 의 피이크는 결정입자와 산화층 경계면의 트랩 캐리어들의 hopping 전도에 기인하였다.

(3)  $\beta$ 의 피이크는 산화층과 제 2상 사이에 있는 경계면의 내부전계 증가에 의한 trap site에서 tunneling 전도에 기인하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) P.E.C.FRANKEN, M.P.A.VIEGERS, and A.P.GEHRING "Microstructure of  $\text{SrTiO}_3$  Boundary-Layer Capacitor Materials", J.Am.Ceram.Soc., Vol.64, No.12, pp.687-690 (1981)
- 2) NOBUTATSU YAMAOKA "SrTiO<sub>3</sub>-Based Boundary Layer Capacitor" CERAMIC BULLETIN, Vol.65, No.8, pp.1150-1152 (1986)
- 3) A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, (1990)
- 4) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, p.165 (1975)
- 5) T. L. Chu, et al, "Electrical Properties of Cds/CdTe Heterojunctions", J.Appl. Phys., Vol. 64, No. 3, 1 August, (1988)
- 6) H. C. Chou et al, "Effects of Cu on CdTe/CdS Heterojunction Solar Cells with Au/Cu Contacts" J. Electrochem. Soc. Vol. 142, No.1, January (1995)
- 7) 岡崎 清, "セラミック誘電體工學", 學嶽社, pp.200~204, (1992).
- 8) J. D. Levine, "Theory of varistor electronic properties", CRC Crit. Rev. Solid State Sci., Vol.5, p.597 (1975).
- 9) Martin M.Pertman, "Thermally Stimulated Currents and Voltages and Dielectric Properties " J.Electrochem. Soc., Vol.119, No.7, pp. 892-898 (1972)
- 10) C.Bucci, R.Fieshi, G.Guidi, "Ionic Thermocurrents in Dielectrics", Phys. Rev. 148, pp. 816-823 (1966)
- 11) S.Pickard, M.V.Davis "Analysis of Electron Trapping in Trapping Using Thermally Stimulated Electrical Current" J.Appl.Phys., Vol.41, No.6, pp.2036-2243 (1970)
- 12) Y.Inuishi, "Effect of Space Charge and Structure on Breakdown of Liquid and Solid", IEEE, Vol.EI-17, NO.6, pp.488-492 (1982)
- 13) 김중희 "(Sr,Pb)TiO<sub>3</sub>계 세라믹의 유전, 전기전도특성 및 하진입사의 거동에 관한연구" 광운대학교 pp.77-86 (1992)
- 14) Akira Ito "Evaluation of Activation Energies for Polarization in Glass from Thermally-Stimulated Depolarization Currents" J.J.Appl.Phys., Vol.21, No.7, pp.987-989 (1982)
- 15) Kazuo Eda, Atsushi Iga, and Michio Matsuoka "Degradation mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramic" J.Appl.Phys., Vol.51, No.5, pp.2678-84 (1980)

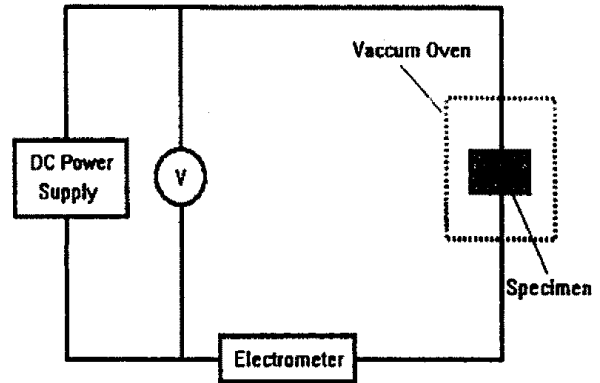


그림 1 전기전도 실험장치의 블록선도

Fig. 1 Block diagram of electrical conduction experimental devices

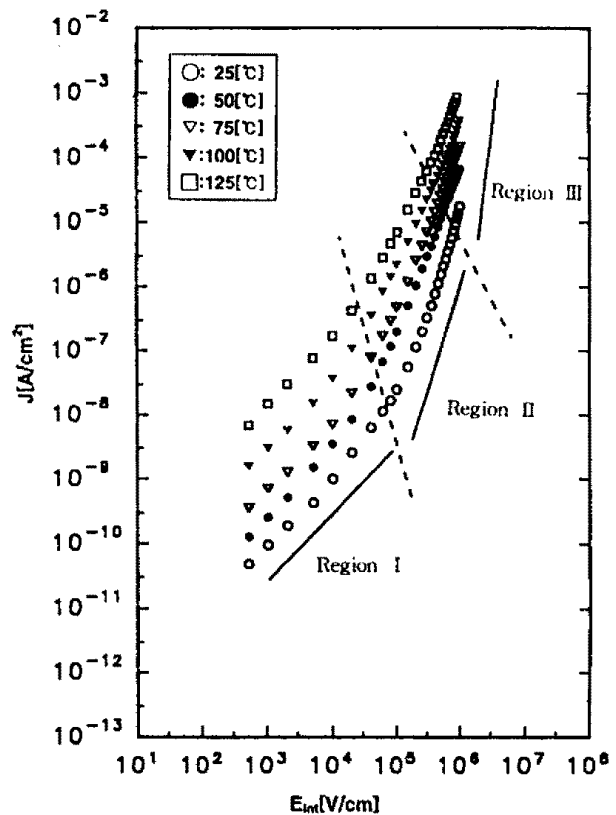


그림 2 SCTN156 시편의  $\ln J$ 와  $E_m$ 와의 관계

Fig. 2 Relation between the SCTN156 specimen

표 1 초기상승법으로 얻은 활성화 에너지  
Table 1 The activation energy obtained by initial rise method

조건	형성전계( $E_f$ )[V/cm]		
	500	1000	2000
피이크 $\alpha$	0.148	0.019	0.109
$\alpha'$	0.290	0.249	0.285
$\beta$	0.435	0.340	0.353

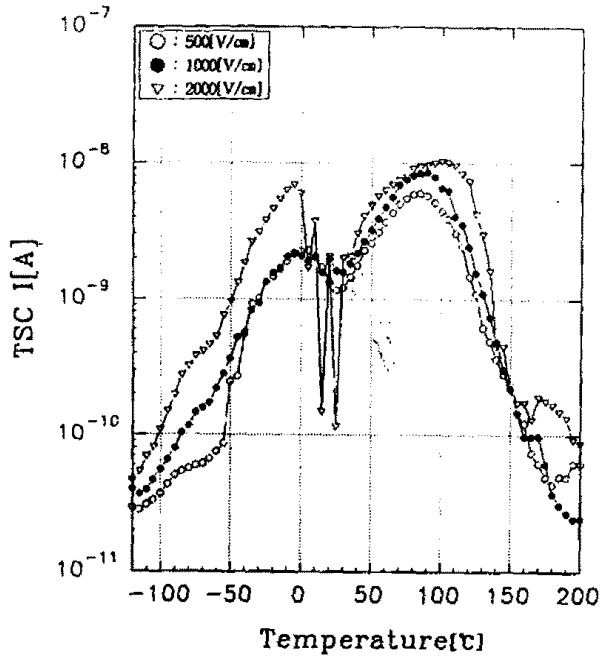


그림 3 형성전계에 따른 TSC 스펙트라  
Fig. 3 TSC Spectra due to forming field

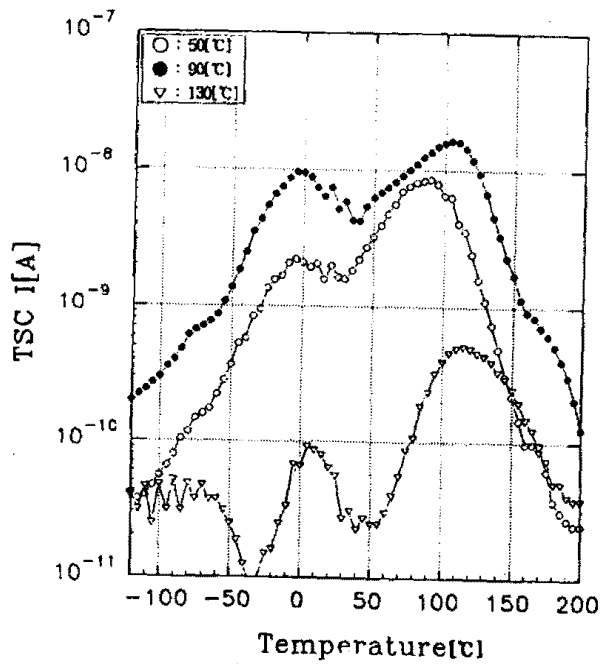


그림 4 형성온도에 따른 TSC 스펙트라  
Fig. 4 TSC Spectra due to forming temperature

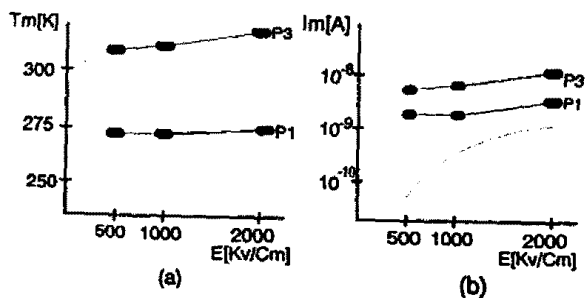


그림 5 형성전계에 따른  $T_m$ ,  $I_m$ 의 변화  
Fig. 5 Variation of  $T_m$ ,  $I_m$  with forming field