

(1-x)(SrPb)(CaMg)TiO₃-xBi₂O₃·3TiO₂ 세라믹의

하전입자 거동에 관한 연구

A Study on the Behavior of Charged Particles of
(1-x)(SrPb)(CaMg)TiO₃-xBi₂O₃·3TiO₂ Ceramics

김충혁*, 최운식, 정일형, 정규희, 이준웅
광운대학교 전기공학과

Chung-Hyeok Kim, Woon-Shik Choi, Il-Hyung Jung, Kue-Hye Chung, Joon-Ung Lee
Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

Abstract

In this paper, the (SrPb)(CaMg)TiO₃-Bi₂O₃·3TiO₂ ceramics with paraelectric properties were fabricated by the mixed oxide method. In order to investigate the behavior of charged particles, the characteristics of electrical conduction and thermally stimulated current were measured respectively.

As a result on characteristics of the electrical conduction, the leakage current was increased as measuring temperature was increased. At room temperature, the conduction current was divided into the three steps as a function of DC electric field. The first step was Ohmic region due to ionic conduction, below 15[kV/cm]. The second step was showed a saturation which seems to be related to a depolarizing field occurring in field-enforced ferroelectric phase, between 15[kV/cm] and 40[kV/cm]. The third step was attributed to Child's law related to space charge which injected from electrode, above 40[kV/cm].

Thermally stimulated currents(TSC) spectra with various biasing fields exhibited three distinguished peaks that were denoted as α , α' and β peak, each of which appeared at nearby -30, 20 and 95[$^{\circ}$ C] respectively.

It is confirmed that the α peak was due to trap electron trapped in the grainboundary, and α' peak that was observed above only 1.5[kV/mm] was attributed to field-enforced ferroelectric polarization. The origin of β peak was identified as ion migration which caused the degradation.

I. 서론

세라믹스를 유전체로 한 캐패시터의 연구는 1920년경 미국, 독일 등에서 연구가 시작되어 그동안 BaTiO₃를 비롯한 많은 세라믹체료가 개발되었다[1][2].

이들 세라믹 유전체는 절연성의 측면에서 고분자계 유전체보다 뛰어나 유전특성에서는 고분자계 유전체보다 훨씬 우수하기 때문에 지금까지 사용되어온 고분자계 유전체료를 세라믹 유전체료로 교체하고 있다.

특히, 고압용 세라믹 캐패시터에 있어서는 그동안 합침지 콘덴서 등이 사용되었으나 최근 상온에서 상유전특성을 나타내며, 유전특성의 전압에 대한 안정성이 좋은 (SrPb)TiO₃계 세라믹 캐패시터가 개발되어 실용화되었다[3]. 이러한 세라믹 캐패시터는 유전율이 높고, 유전손실이 적으며 높은 절연내력이 요구되는데 이들 세라믹 유전체 내부에는 그 구조의 복잡성과 함께 여러가지 하전입자가 존재하여 이들이 유전 및 전기적특성에 나쁜 영향을 미치게 된다.

그러므로 하전입자의 미시적거동을 조사하는 것은 재료의 물성을 연구하는데 있어 매우 중요하고 기초적인 과제가 되며, 이러한 연구는 주로 전기전도, 절연 파괴, 유전특성 및 열자극전류법 등을 통하여 수행될 수 있다.

본 연구에서는 전압-전류 곡선의 기울기와 활성화에너지를 비롯하여 하전입자의 기원과 거동을 밝히기 위하여 전기전도특성을 관측하였으며, 긴 완화시간 동안에 일어나는 현상을 단시간에 측정할 수 있고, 발생원인이 다른 유전완화현상이 서로 다른 온도에서 단일 실험과정으로 관

측될 수 있는 열자적전류법을 이용하여 하전입자의 기원과 거동을 관측하였으며, 이러한 하전입자에 의해 일어나는 열화기구를 해석하였다.

II. 실험

2-1. 시편의 제작

본 실험에 사용된 시편은 $(1-X)(\text{Sr}_{1-y}\text{Pb}_{2y})(1-y)(\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})_y\text{TiO}_3-X(\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2)$ ($X=0.04[\text{mol}], y=0.145$)로 조성하여 일반 세라믹 제조과정을 거쳐 소성하였으며, 시편의 제조공정은 그림 2-1과 같다.

2-2. 측정

DC 전압-전류특성은 전극단(electrode edge)을 1.5[mm]로 하여 직류고압발생장치(PeschelInstrument, Co.), 전위계(electrometer) (Keithley Instruments, 602)를 그림 2-2와 같이 연결하여 측정하였다. 시료의 온도제어장치로서는 온도조절이 가능하게 설계된 항온조를 사용하여 측정온도를 26[°C]에서부터 200[°C]까지로 하였으며, 5~6개의 측정값을 평균하여 결과값으로 하였다.

한편, 열자적전류특성은 전기전도특성에서의 같은 전극 처리한 후, 바이어스전계와 형성온도의 변화에 따른 열자적전류를 관찰하였다.

III. 실험 결과

3-1. 전압-전류특성

그림 3-1은 시편 양단에 DC전압을 인가하여 500[V/s]의 일정속도로 승압하면서 전압-전류특성을 측정한 결과이다. 그림에서 측정온도가 상승함에 따라 누설전류는 점진적으로 증가하였으며, 약 15[kV/cm]이하의 전계가 시료 양단에 인가되었을 때 누설전류는 거의 직선적으로 증가하였다. 그러나 그 이상의 전계에서 누설전류는 급격히 비직선적으로 증가하여 최종적으로 절연과피에 이르고 있음을 알 수 있다.

한편, 상온(26[°C])에서 관측한 전압-전류특성은 전계가 약 15~40[kV/cm]의 범위에서는 포화하다가 그 이상에서는 전계의 2승에 비례하여 비직선적으로 증가하였다.

3-2. 열자적 전류(Thermally Stimulated Current)특성

3-2-1. 바이어스 전계에 따른 열자적 전류(TSC)

그림 3-3은 형성온도(T_f)를 50[°C], 형성시간(t_f)을 20분으로 일정하게 유지하고 바이어스전계(E_f)를 각각 0.3~

2[kV/mm]까지 변화시키면서 -100[°C]에서 160[°C]의 온도 범위에서 승온속도를 5[°C/min]로 하여 관측한 열자적전류(TSC) 스펙트럼이다.

저온으로부터 각각 α , α' 및 β 피이크가 관측되었는데, 인가전계에 따른 각 피이크의 특성을 검토하고자 한다. 실온이하의 영역에서 관측된 α 피이크는 E_f 를 증가함에 따라 최대전류온도(T_m)는 거의 일정하며 최대전류(I_m)는 계속 증가하다가 E_f 가 1.5[kV/mm]이상이 인가되었을 때 포화하여 2[kV/mm]에서는 오히려 감소하고 있다. α' 피이크는 E_f 가 1.5[kV/mm]이상에서만 관측되고 있으며 T_m 과 I_m 은 일정하다.

또한, β 피이크의 T_m 은 E_f 의 증가에 따라 저온측으로 이동하고 있으며 I_m 은 E_f 의 증가에 따라 계속 증가함을 보이다가 1.5[kV/mm]이상에서 포화함을 나타내고 있다.

3-2-2. 형성온도에 따른 열자적전류

그림 3-4는 형성온도를 -45[°C]~150[°C]까지 변화시키면서 E_f 를 1[kV/mm], t_f 를 5분으로 하여 바이어스 전계에 따른 측정법과 같은 방법으로 관측한 TSC 스펙트럼이다.

그림에서 α 피이크의 T_m 은 -10[°C]~30[°C]의 넓은 온도범위에서 관측되며, T_f 의 증가에 따라 I_m 은 증가되고, T_m 은 고온측으로 이동하고 있다. 또, β 피이크는 T_f 가 50[°C] 이상에서만 관측되며, T_f 의 증가에 따른 I_m 의 변화량은 α 피이크의 경우보다 매우 작고, TSC의 진폭도 α 피이크 보다 작다.

그림 3-5는 800[°C]의 온도에서 2[h]동안 열처리된 시편과 열처리하지 않은 시편의 TSC 스펙트럼이다. 열처리된 시편은 그림에서 보는 바와 같이 열처리를 행하지 않는 시편보다 오히려 훨씬 낮은 TSC를 나타내며 안정되어 있다[4].

V. 결론

본 연구에서는 (SrPb)(CaMg)/TiO₃-Bi₂O₃·3TiO₂ 세라믹을 일반적인 세라믹 제조과정을 거쳐 소성한 후 전기전도특성과 열자적전류를 측정하여 하전입자의 거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

전압-전류특성에서는

- 1) 전계가 15[kV/mm] 이하인 제 I 영역에서는 전계에 비례하는 이온성 전도전류가 흘렀으며,
- 2) 전계가 15~40[kV/cm]의 제 II 영역에서는 전계에 의해 강요된 강유전성 분극의 반전계(depolarizing field)에 의하여 전류의 포화현상이 나타났다.

- 3) 한편, 전계가 40[kV/cm] 이상의 제 III영역에서는 전극으로 부터 주입된 공간전하에 기인한 전도전류가 전계의 2승에 비례하여 비직선적으로 증가하였으며, 열자극전류특성에서는
- 4) 저온(-30[°C] 부근)에서 관측된 α 피이크는 입계에 트랩된 전자의 탈트랩에 기인하였으며,
- 5) 바이어스 전계가 1.5[kV/mm] 이상에서만 나타나는 α 피이크는 전계에 의해 강요된 강유전성 분극의 탈분극에 기인하였고,
- 6) 고온(90°C 부근)에서 나타난 β 피이크의 기원은 이동이온이었다.
- 7) 한편, 열처리를 행한 시편에서 TSC는 안정화되어 열화의 원인이 시편내부의 이동이온임을 밝힐 수 있었다.

참고 문헌

- 1) 編集委員會編, “コンテ”ンサ最新技術と材料 '86年版”, pp.13-136 (1986)
- 2) 坂部行雄, “コンテ”ンサ用セラミックス”, 電子材料, 11, pp.42-47, p.115 (1982)
- 3) S.Nishigak, K.Murano and A.Ohkoshi, “Dielectric properties of ceramics to the system $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ and their applications in a high voltage capacitor”, J. Amer. Ceram. Soc., 65, pp.554-560 (1982)
- 4) K.Eda, A.Lga, M.Matsuoka, “Degradation mechanism of non-Ohmic zinc oxide ceramics”, J. Appl. Phys., Vol.51, No.5, pp.2678-2284 (1980)

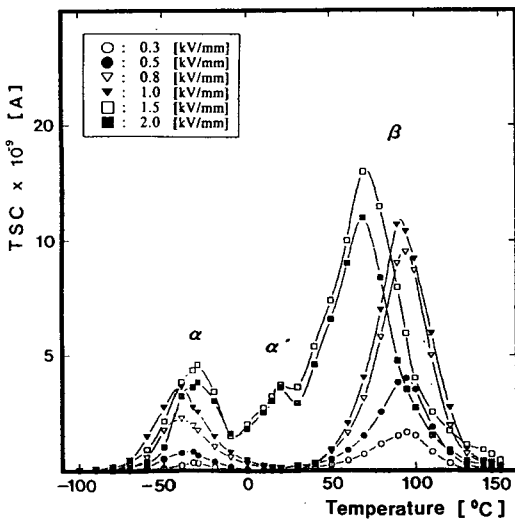


그림 3-3. 바이어스전계에 의한 열자극전류 스펙트라
Fig. 3-3. TSC spectra due to biasing fields.

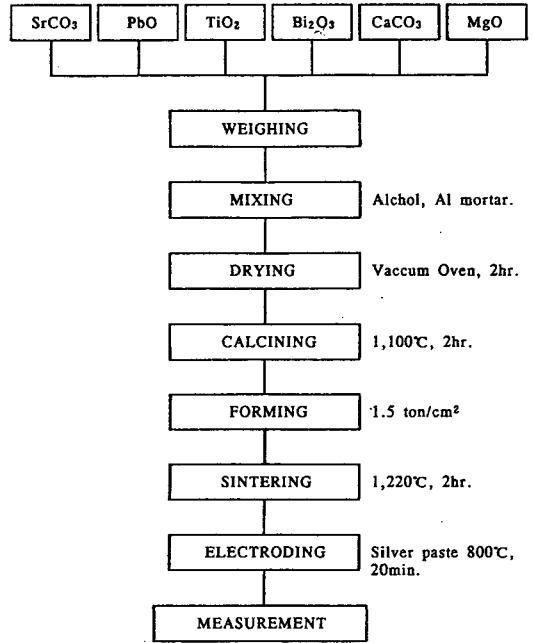


그림 2-1. 시편의 제조공정

Fig 2-1. Processing diagram of the specimens.

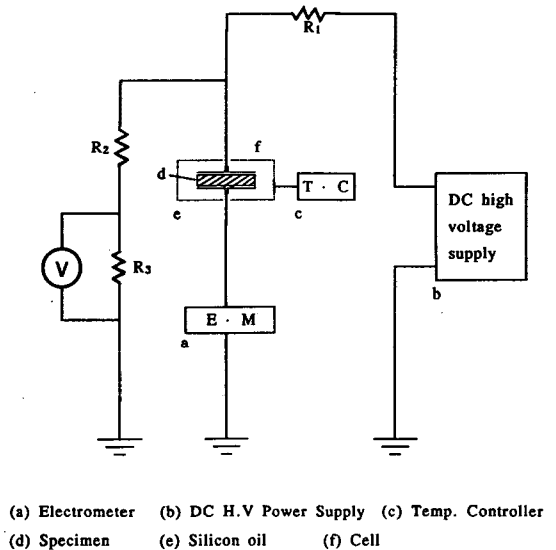


그림 2-2. 전기전도 실험장치의 블럭선도

Fig. 2-2. Block diagram of electrical conduction experimental devices.

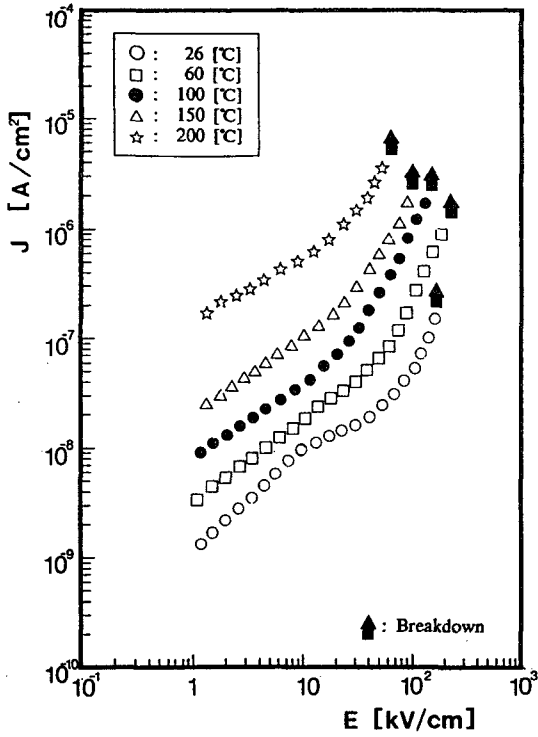


그림 3-1. 온도변화에 따른 전압-전류곡선(4[mol%])
 Fig.3-1. Characteristics of conduction current vs electric field with variation of temperature(4[mol%]).

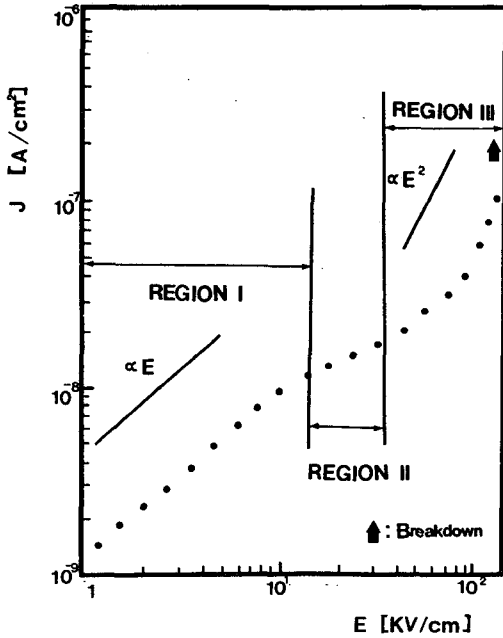


그림 3-2. 26[°C]에서의 Bi₂O₃-3TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류곡선
 Fig. 3-2. Characteristics of conduction current vs electric field with contents of Bi₂O₃-3TiO₂ at 26[°C].

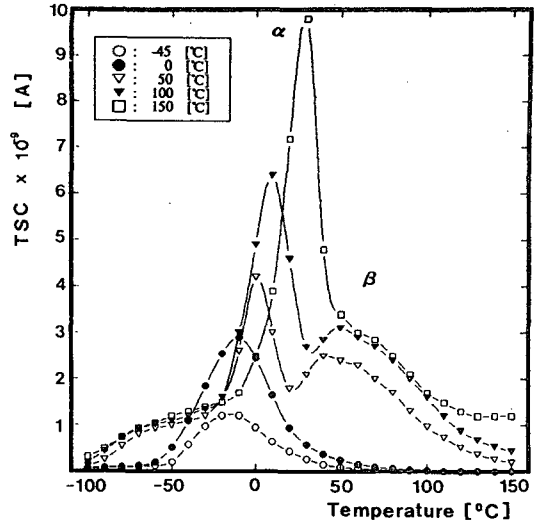


그림 3-4. 형성온도에 의한 열자극전류 스펙트라
 Fig. 3-4. TSC spectra due to forming temperatures.

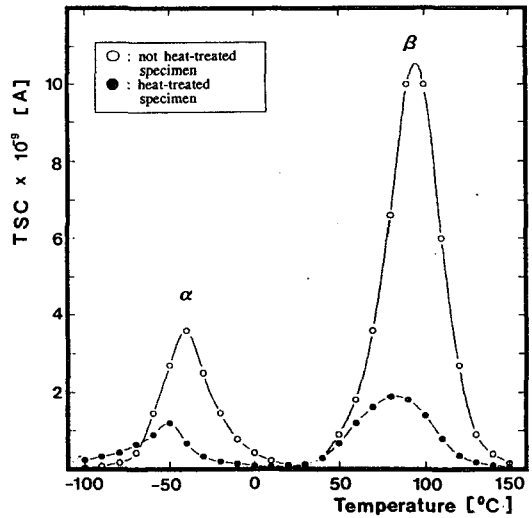


그림 3-5. 원래의 시편과 열처리된 시편의 열자극전류 스펙트라
 Fig. 3-5. TSC spectra of the heat-treated and not heat-treated specimens.