

첨가제에 의한 BaTiO₃의 유전특성

The Dielectric Properties of BaTiO₃ by Additive Material

홍 경진*, 정우성*, 민용기**, 김태성*

Hong Kyung-Jin, Jung Woo-Sung, Min Yung-Ki, Kim Tae-Sung

* 전남대학교 전기공학과

** 광주대학교 전자공학과

* Dept. of Electrical Engineering, Chonnam National Univ.

** Dept. of Electronic Engineering, Kwangju Univ.

<Abstract>

The ceramic dielectrics were fabricated by mixing of MnO₂ and ZnO at (Ba_{0.85} Ca_{0.15})TiO₃ and studied for dielectric relaxation characteristics.

The dielectric relaxation time was increased by space charge polarization of palaelectric layer at the low temperature and frequency but it was decreased by interface polarization at the high temperature and frequency.

The remnant polarization and coercive field of ceramic dielectrics was decreased by rising temperature.

1. 서론

강유전체 재료는 고유전율을 갖는 전기적인 특성과 열에 안정한 기계적 특성을 갖고 있으며, 약간의 조성 변동에 의해서도 많은 화합물이 생성될 수 있다. BaTiO₃의 전기적 특성은 결정의 형태와¹⁾⁻³⁾ 산화물의 조성비 변동에 의해서 새로운 화합물이 생성되어 나타난다.

지금까지의 연구는 유전율의 안정성을 향상시키기 위해서 BaTiO₃에 Sr, Pb 등 다른 물질을 첨가하여 연구하였으나, 첨가제에 의해서 큐리점 온도의 이동과 입자의 크기만 제어하였을 뿐 온도 변화에 대한 유전완화 특성에 관한 연구 결

과는 미진한 상태이다⁴⁾.

본 연구에서는 입자의 절연특성을 향상시키기 위하여 (Ba-Ca)TiO₃에 첨가제를 혼합하여 세라믹 캐패시터를 제작하고 온도 및 전압의 변화에 따른 유전율의 안정성을 향상시키기 위하여 구조적 특성과 유전분극 현상 등 세라믹 유전체의 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험 및 방법

시료의 제작은 BaCO₃와 CaCO₃의 원료 분말을 0.85, 0.15의 몰비로 혼합 조성하였으며 (Ba, Ca)CO₃와 TiO₂는 1:1의 몰비로 혼합 평량하였다. 첨가제로는 ZnO와 MnO₂를 0.1~0.4의 몰비로 변화시켜 시료를 제작하였다. 표1은 분말 세라믹의 혼합조건이다.

Table 1. The Mixing Condition of Specimen.

Powder Sample	BaCO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	ZnO	MnO ₂
BCTM1	0.85	0.15	1	0	0.1
BCTM2	0.85	0.15	1	0	0.2
BCTM3	0.85	0.15	1	0	0.3
BCTM4	0.85	0.15	1	0	0.4
BCTZ1	0.85	0.15	0	0.1	0
BCTZ2	0.85	0.15	0	0.2	0
BCTZ3	0.85	0.15	0	0.3	0
BCTZ4	0.85	0.15	0	0.4	0

유전특성은 온도를 변화시킬 경우 자발분극이 발생 또는 소거되어 유전을 및 유전손실을 나타내기 때문에 큐리온도를 초과하는 범위까지 온도를 가변시켜서 유전완화의 변화를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 유전완화 특성

그림 1은 BCTM1의 온도와 주파수의 변화에 따른 유전완화 시간이다. 온도와 주파수의 증가에 의해서 유전완화 시간은 감소하였다. 저주파수와 저온에서는 공간전하의 분극과 자발분극에 의해서 유전완화 시간이 증가 한다고 생각된다. 그러나 고온과 고주파수의 범위에서는 주파수의 변화에 따라 분극의 형성 속도도 빨라지고 온도가 높기 때문에 열 운동에 의해 자유에너지가 최소로 되어 유전완화 시간이 감소한다.

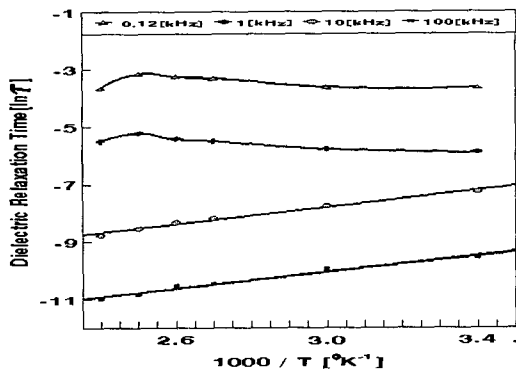


Fig. 1. The dielectric relaxation time for frequency and temperature in BCTM1.

3-2. 전계와 분극 특성

그림2는 실온에서 전계의 세기를 5[kV/cm]로

인가하고 주파수를 1[kHz]로 하여 분극[P]과 전계[E]를 측정 한 것이다. 강유전체인 BCTM과 BCTZ 세라믹 유전체는 외부전계가 존재하지 않는 경우 영구쌍극자가 평행하게 배열되어 결정 내에서 전체 분극은 나타나지 않는다. 그러나 외부에서 전계를 가하면 전계와 역방향의 자발분극을 갖는 분역은 소멸되고 단분역의 결정으로 되며, 전계의 방향을 반대로 하면 분역도 반전하여 자발분극과 평행한 방향과 직각인 방향으로 배열된다.

표 2는 BCTM과 BCTZ 세라믹 유전체의 잔류분극과 항전계를 나타낸 것이다. BCTM 세라믹 유전체는 BCTM2의 시료에서 잔류분극과 항전계가 최대로 되고 MnO₂의 첨가량의 증가에 의해서 잔류분극과 항전계는 감소하였다. BCTZ 세라믹 유전체는 ZnO의 첨가량의 증가에 의해서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였다.

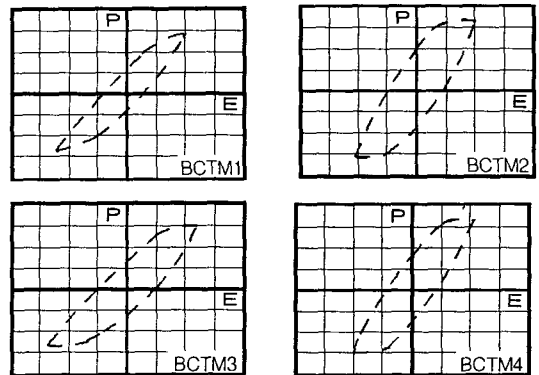


Fig.2. The polarization and electric field of ceramic dielectrics in 5[kV/cm] and 1[kHz].

강유전체는 온도의 변화에 따라 쌍극자의 상호 작용이 다르게 되는 특성이 있다. 저온에서는 쌍극자의 배열이 규칙적으로 정렬되며, 모든

분역이 전계의 방향으로 배열되면 전계의 세기가 증가할 수록 유기된 분극의 크기도 증가한다.

Table 2. The Remnant Polarization and Coercive Field of Ceramic Dielectrics.

Property Specimen	Room Temperature		130[°C]	
	R.P. [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	C.F. [kV/cm]	R.P. [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	C.F. [kV/cm]
BCTM1	57.6	1.125	56	1.0
BCTM2	70.4	2.75	69	2.6
BCTM3	65.4	2.5	65	2.3
BCTM4	60.0	1.75	59	1.6
BCTZ1	115	2.875	113	2.7
BCTZ2	162	2.5	160	2.35
BCTZ3	219	2.375	217	2.17
BCTZ4	219	2.375	216	2.15

그러나 전계를 제거하여도 분극은 소멸되지 않고 유한한 값인 잔류분극을 갖는다.

표2에서 잔류분극과 항전계는 온도의 증가에 의해서 감소하였는데 이것은 온도의 증가에 의해서 열산란이 발생하여 분극이 불규칙적으로 되면서 자발분극이 감소하였음을 의미한다.

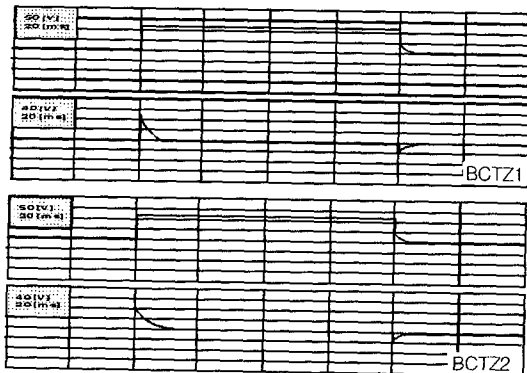


Fig.3. The charge current of BCTZ ceramic capacitor to supply D.C. voltage.

그러나 전계를 제거하면 온도에 의해서 영구쌍극자의 방향이 무질서하게 되어 배향분극은 소멸된다.

그림3은 BCTM, BCTZ 세라믹 유전체에 직류전계를 인가한 경우 충전전류를 나타낸 것이다. 충전전류의 값과 방전전류의 값이 차이는 전극으로부터의 전자주입에 의해서 순간적으로 많은 전류가 흐르게 되고 공간전하 분극에 의해서 전류의 흡수가 일어난다. 전계를 소거하면 유전체의 내부에 축적된 전하가 모두 방전되어야 하지만 유전체 내부의 등가저항 R_{gb} 에 의해서 주울열에 의해 손실을 일으키게 된다.

그림4는 직류전계 1100[V/cm]를 인가하여 실온에서 146[°C]까지 온도를 변화시킨 BCTZ 커패시터의 시정수값이다. BCTZ 커패시터는 흡수전류 영역에서 누설전류 영역으로 되는 시간이 증가하였다.

Zn의 몰비를 증가시키에 따라 시정수 값은 증가하다가 0.3[mol]을 기준으로 최대가 되었으며 0.4[mol]에서는 다시 감소하는 특성을 나타내었다.

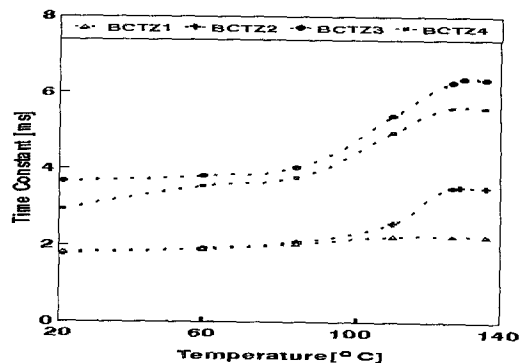


Fig.4. The time constant value according to temperature from R.T to 146[°C]

4. 결 론

본 연구에서는 (Ba Ca)TiO₃에 첨가제를 혼합하여 세라믹 유전체의 유전율의 안정성을 향상시키기 위하여 구조적 특성과 유전분산화 및 분극 현상 등 세라믹 유전체의 전기적 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 저주파수와 저온에서는 공간전하분극과 자발 분극에 의해서 유전완화 시간이 증가하였으며, 고온과 고주파수의 범위에서는 주파수의 변화에 따라 분극의 형성 속도도 빨라지고 열 운동에 의해 유전완화 시간이 감소하였다.
2. BCTM 세라믹 유전체는 BCTM2의 시료에서 잔류분극과 항전계가 최대로 되고 MnO₂의 첨가량의 증가에 의해서 잔류분극과 항전계는 감소하였다. BCTZ 세라믹 유전체는 ZnO의 첨가량의 증가에 의해서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였다.
3. 잔류분극과 항전계는 온도의 증가에 의해서 열산란이 발생하여 분극이 불규칙적으로 되면서 자발분극이 감소하였다.
4. BCTM, BCTZ 세라믹 유전체는 온도의 증가에 의해서 흡수전류 영역에서 누설전류 영역으로 되는 시간이 증가하였다.

5. 참고문헌

1. SUMITA, "Microstructure and Microwave Characteristics of Ba{(Mg,Co)_{1/3}Nb_{2/3}}O₃-Based Dielectrics", 日本 Ceramic 協會 學術 論文誌, 1991, pp. 649-653
2. EMOTO, "Sintering and Dielectric Properties of BaTiO₃-Ni Composite Ceramics", Journal of the Ceramic Society of Japan 100[4], 1992, pp.555-559
3. T.Ogawa, "Sol-Gel Barium Titanate Thin Films on Nickel Alloy Electrodes", ISAF94, 1994, pp.399-403
4. L.Eric Cross, "Electric Properties and Domain Structures in Ba(Ti,Sn)O₃ Ceramics", ISAF94, 1994, pp.218-221