

NiO, Cr₂O₃를 첨가한 0.02PYW-0.98PZT세라믹의 전기적특성에 관한 연구

A study on the electrical characteristic of 0.02PYW-0.98PZT ceramics dopped with NiO, Cr₂O₃

김진섭, 김현철, 손효승, 임인호, 배선기

(Kim Jean-Shop, Kim Hyun-Chul, Son Hyo-Seung, Im In-Ho, Bae Seon-Gi)

인천대학교 전기공학과, 연세대학교 전기공학과

(Department of Electrical Engineering University of Incheon, Yonsei University)

ABSTRACT

In consideration of Dielectric loss and Temperature stability, 3-element system dopped with NiO, Cr₂O₃, well-known as Hardner and Stabilizer whose primary element is PZT was eximanated its structure, Temperature Coefficient of Capacitor, relative resistivity for Temperature Compensation condensor study. dopping with Nio, Cr₂O₃, Temperature Charac teristic is developed, Dielectric loss largely represented usefull small values in specimens dopped with NiO 0.2wt%, and specimence sintered at 1100℃ dopped with Cr₂O₃, 0.1wt% also relative resistivity largely showed tendency of decrement According to dopping NiO more

Key Words(중요용어) : TCC(정전용량온도계수), XRD(X선회절분석), MPB(상경계)

1.서론

세라믹콘덴서에 대한 연구는 1946년 V.Hippel등에 의해 BaTiO₃를 연구과정에서 강유전성을 확인하며 서부터 고유전율 세라믹콘덴서에 대한 연구가 진행되기 시작했다.

고유전율 콘덴서는 고주파용으로는 저손실 완화주파수계와, 온도보상용으로는 온도계수가 작은것등으로 구별되어져 왔다.

그러나 BaTiO₃은 높은 유전율에 비해 온도안정성 대한⁽¹⁾ 문제가 고려 되어 왔다. 따라서 다소 높지는 않지만 고유전율을 갖고, 온도에 대해 안정적

인 특성을 가지며 주파수에도 안정적인 콘덴서를 찾기위해 연구되어 왔다.

그러던 중 P.Jaffe⁽²⁾에 의해 Zr/Ti에 상경계(MPB) 부근에서 유전율의 극대치를 보임이 밝혀짐에 따라 이성분계 PZT세라믹스의 연구가 활발히 진행 되었왔으며, Smolensky⁽³⁾에 의해 이성분계 PZT에 또다른 산소팔면체, perovskite구조를 고용하는 3 성분계 세라믹의 연구가 진행되어 왔다.

따라서 고유전율 온도보상용 콘덴서연구를 위하여 0.02PYW-0.98PZT에 상경계 Zr/Ti 비= 52 : 48 인 3성분계 0.02Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃ -0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})에 온도계수와 주파수안정성, 비저항에 대한 특성을 고

려하여 Acceptor형 치환효과를 나타내는 NiO⁴와 강유전체의 취약점인 온도의존성에 개선하기 위해 Cr₂O₃를⁵ 첨가한 원판형세라믹스의 유전상수와 비저항을 및 손실과 그것들의 온도특성과 주파수 특성에 대해 고찰 연구하고자 한다.

2. 실험

Type ER - 180A 전자천평을 사용하여 평량하여 볼밀에서 아세톤을 분산매로 하여 12시간 동안 120rpm 혼합 분쇄하였다. 이 시료를 100°C로 유지된 오븐 속에 10시간동안 건조하였다. 건조가

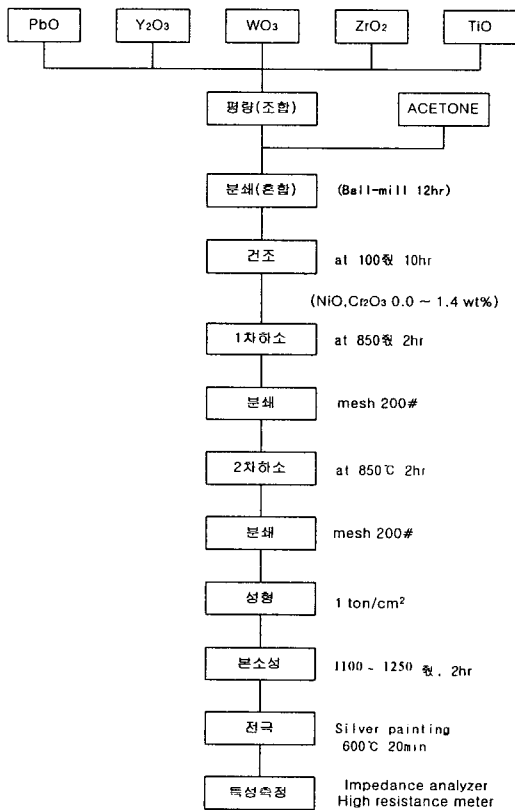


그림 1 시편의 제조공정 및 측정

Fig. 1 Manufacturing Process of Specimen and measurement

완료된 시료는 알루미늄 유발로 재분쇄하여 NiO와 Cr₂O₃를 각각 첨가하여 혼합한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850°C로 2시간, 두번 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 유발로 재분쇄하여 200 mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 1.5 [wt%] PVA 용액을 바인더로 넣은 다음 원통형

mould(Φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형한후 3중 도가니를 사용하여 1100, 1150, 1200, 1250[°C]에서 2시간 동안 소결하였다.

시편의 양면에 실크스크린법으로 실버페이스트(SR-2150 Hokuriku Tokyo, Co Ltd)를 균일하게 도포하여 전기로에서 600[°C]로 20분간 열처리하였다.

그런 다음 Impedance analyzer(HP 4194A)로 유전율 및 유전손실tan δ, High resistance meter(HP 4339A)로 비저항을 측정하였으며 항온항습조를 이용하여 그것의 온도특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조분석

그림 2는 NiO 첨가에 따른 조성별 X선 회절곡선이며, 표. 1은 X선 회절분석 결과 얻어진 격자상수와

NO.	NiO wt%	Lattice Constant			Cell Volume [Å ³]	Crystal Structure	c/a
		a[Å]	α[°]	c[Å]			
1	0	4.140	90.84		70.959	Rhombo	
2	0.2	4.046	89.79		66.259	Rhombo	
3	0.5	4.089	90.06		68.409	Rhombo	
4	0.8	4.089	90.04		68.409	Rhombo	
5	1.1	4.091	90.07		68.497	Rhombo	
6	1.4	4.105	90.10		69.208	Rhombo	

표. 1 NiO첨가한 0.98PZT-0.02PYW XRD분석

Table.1 XRD analysis of 0.98PZT-0.02PYW doped with NiO

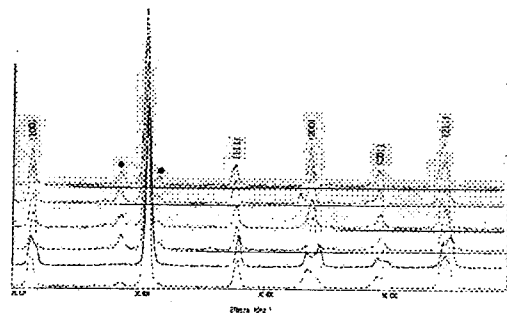


그림 2 NiO를 첨가하여 1200°C에 소결한 시편의 XRD패턴

Fig. 2 XRD patterns of Specimens sintered at 1200°C, doped with NiO

결정구조이다.

NiO첨가한 시편은 (100), (110), (111), (200), (201), (211)면에 대응하는 강유전상 회절피크가 분명히 나타나고 있어 비교적 소결이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 NiO가 0.5wt%이상 첨가되면서 pyro-chlore상이 보여지기 시작한다.

이는 NiO가 과잉으로 첨가되어 고용한계를 넘었기 때문으로 판단된다. α [°]값이 90 °에 가까운 약한 능면체 정계를 나타내고 있다.

3.2 유전율의 온도특성 및 손실

그림3은 NiO 및 Cr₂O₃에 첨가량에 따른 0.02PYW-0.98PZT시편의 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다. 온도에 대한 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(TCC)는 식(1)을 사용하여 계산하였다.

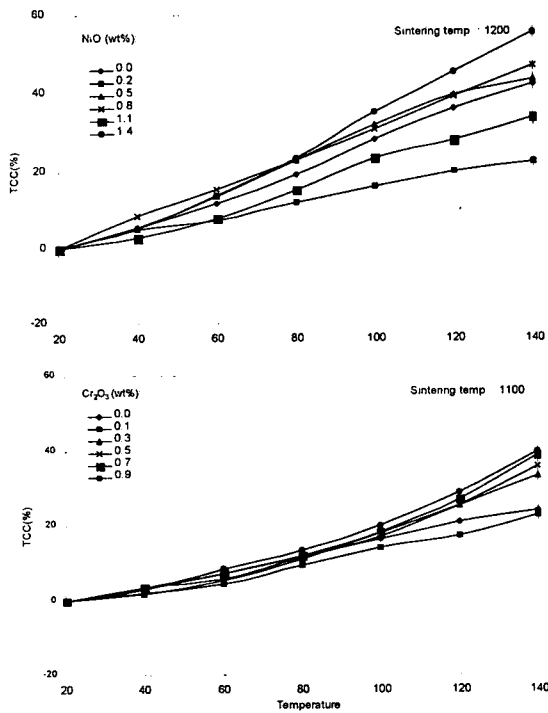


그림 3 첨가물량에 따른 정전용량의 온도계수
Fig. 3 TCC against additive

$$TCC = \frac{C(t^{\circ}C) - C(20^{\circ}C)}{C(20^{\circ}C)} \times 100[\%] \quad \text{--(1)}$$

TCC : 정전 용량의 온도 계수 [%]

C(20°C) : 20°C에서의 정전 용량 [F]

C(t°C) : t°C에서의 정전용량 [F]

NiO 및 Cr₂O₃에 첨가량에 따른 0.02PYW-0.98 PZT의 유전상수에 값은 전반적으로 NiO 및 Cr₂O₃를 첨가하지 않은 시편보다 첨가한 시편이 유전상수의 값이 대체적으로 작게 나타났지만, NiO 및 Cr₂O₃를 첨가한 시편들에서는 TCC값이 첨가치 않은 시편보다 작은값을 보였다.

NiO첨가한 시편은 1200°C에 0.2wt%에서 상온에서 유전상수값이 8.21×10^2 , TCC는 0.19%/°C의 값을 나타내었으며, Cr₂O₃를 첨가한 시편은 1100°C에 0.1 wt%에서 상온에서 유전상수값이 8.49×10^2 , TCC는 0.19%/°C를 나타내었다.

유전손실은 NiO를 첨가한 시편의 경우, 대체적으로 0.2wt%첨가한 경우 유전손실이 낮은 값을 나타내었으며, Cr₂O₃에 첨가한 시편의 경우 1100°C, 0.2 wt%에서 최소값 1.1%를 나타내었다.

이는 Acceptor형 치환효과를 나타내는 첨가제에 의해 발생하는 산소공공의 발생에 의해 기인한다고 사료되어 진다.

Cr₂O₃첨가한 시편의 경우, 1100°C에 0.1wt%에서 최소값 1.5%를 나타내었다.

또한, 0.02Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃-0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃계 세라믹스는 T_c가 0~200°C 범위밖에 존재하므로 응용시 상전이 온도에 대해 안정성을 가진다.

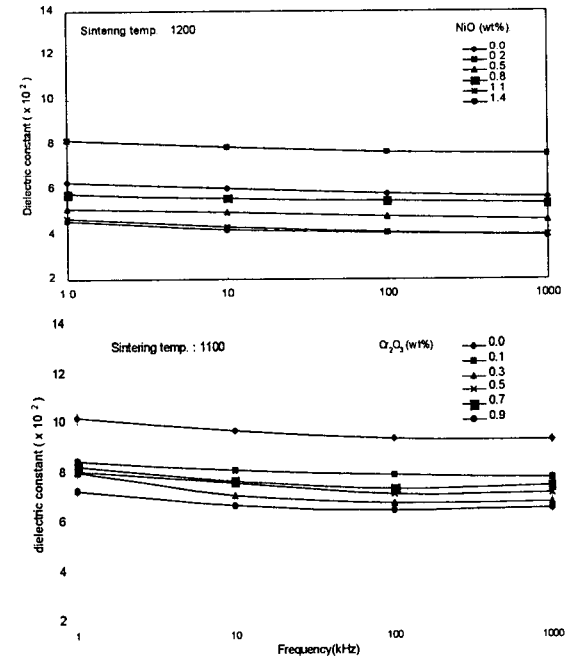


그림 4 주파수에 따른 유전상수변화
Fig. 4 Variation of dielectric constant against Frequency

3.3 주파수특성

그림 4는 NiO 및 Cr₂O₃에 첨가량에 따른 0.02PYW-0.98PZT시편의 주파수에 따른 유전상수의 변화이다.

NiO를 첨가한 시편은 1200℃에 0.8wt%에서 가장 완만한 기울기인 4.50×10^{-5} /Hz를 나타내었고, Cr₂O₃를 첨가하여 1100℃에서 소결한 시편의 경우에는 0.1wt%에서 가장 완만한 기울기인 6.71×10^{-5} /Hz를 나타내었다.

주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 현상은 완화물(relaxor material)의 전형적인 특징으로 주파수 증가에 따라 계면 분극이나 공간전하 분극이 감소하기 때문이다.

3.4 비저항 특성

NiO 및 Cr₂O₃에 첨가량에 따른 0.02PYW-0.98PZT시편은 온도가 높아질수록 비저항값이 대체적으로 감소한다.

이것은 캐리어이동에 의한 이온전도로 인하여 부온도 특성이 나타나며, 온도가 높아지면 이온전도가

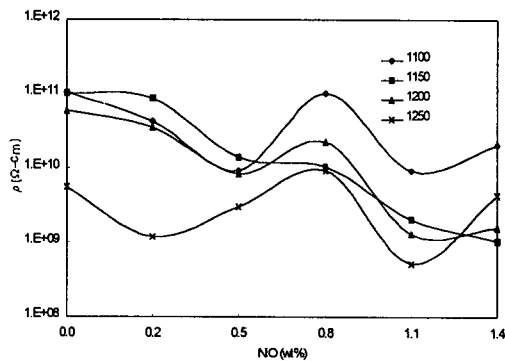


그림 5 NiO 첨가량에 따른 비저항
Fig. 5 relative resistivity with NiO

활발하게 이루어지므로 부온도 특성을 나타낸다. 그림 5는 NiO에 첨가량에 따른 0.02PYW-0.98PZT시편의 첨가량에 따른 상온에서의 비저항을 나타낸 것이다. NiO를 첨가하지 않은 시편이 첨가한 시편보다 대체적으로 높은 값을 보였다. 이는 NiO가 PZT의 B-site에 치환되어 산소공공이 유발되므로, 그로 인해 비저항이 감소되어 진다고 사료된다.⁶

NiO를 1.1wt%첨가하여 1250℃에서 소결한 시편의 경우, $5.11 \times 10^8 [\Omega\text{-cm}]$ 로 가장 작은 값을 나타내었

며, 0.0wt%에 1250℃에서 소결한 시편의 경우 $1.02 \times 10^{11} [\Omega\text{-cm}]$ 로 가장 큰 값을 나타내었다.

Cr₂O₃를 0.9wt%첨가하여 1100℃에서 소결한 시편의 경우, $2.39 \times 10^7 [\Omega\text{-cm}]$ 로 가장 작은 값을 나타내었으며, 0.1wt%에 1200℃에서 소결한 시편의 경우 $5.53 \times 10^9 [\Omega\text{-cm}]$ 로 가장 큰 값을 나타내었다.

4. 결론

1. XRD분석에 의하면 NiO첨가하여 1200℃에서 소결한 시편의 경우, 0.5wt%부터 고용한계가 시작됨이 관찰되었다.
2. 정전용량의 온도계수는 NiO첨가한 시편은 1200℃에 0.2wt%에서 TCC가 0.19%/℃를, Cr₂O₃를 첨가한 시편은 1100℃에 0.1wt%에서 0.19%/℃를 나타내었으며 유전손실값은 NiO첨가한 시편의 경우, 대체적으로 0.2wt% 첨가한 경우 유전손실값이 낮은 값을 나타내었으며, Cr₂O₃를 첨가한 시편은 1100℃에 0.1wt%에서 가장 낮은 값을 나타내었다.
3. 주파수에 따른 유전상수값의 변화는 NiO를 첨가한 시편은 1200℃에 0.8wt%에서 4.50×10^{-5} /Hz, Cr₂O₃를 첨가하여 1100℃에서 소결한 시편의 경우는 0.1wt%에서 6.71×10^{-5} /Hz로 가장 완만한 기울기를 나타내었다.
4. 0.02Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃-0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 비저항은 온도변화에 따라 감소하는 부온도특성을 나타내었으며 NiO를 첨가에 따라 대체적으로 비저항이 감소하는 특성을 보였다.

참고문헌

- 1) 岡崎清 - 세라믹 유전체공학 大光文化社 pp55 (1994)
- 2) B. Jaffe, R.S.Roth, and S.Marzullo, "Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide : Tin Oxide and Titanate - Lead Hafnate", J. Res. Natl. Std., Vol. 55, pp.239, 1955
- 3) G. A. Smolensky : SovietPhys. Solide State, 1 ,pp150(1959)
- 4) 김호기 - 전자세라믹재료, 半島出版社 pp76 (1994)
- 5) 박창엽 - 압전세라믹스, 김영출판사 pp57 (1987)
- 6) B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press(1971)