

$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 $(\text{SrPb})(\text{CaMg})\text{TiO}_3$ 세라믹의 전기적 특성

논문
11-2-6

The Electrical Properties of $(\text{SrPb})(\text{CaMg})\text{TiO}_3$ Ceramics with Contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$

김충혁*
(Chung-Hyeok Kim)

Abstract

In this paper, the $(\text{SrPb})(\text{CaMg})\text{TiO}_3$ ceramics with paraelectric properties were fabricated by the mixed oxide method. It was investigated that which the variation of contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ effects on structural, dielectrical and electrical properties of specimens.

As a result, the grain size were grown with increasing the contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$. The relative dielectric constants were increased up to 4[mol%] of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$, and decreased more or less at a low temperature in the specimens which had more than. But the temperature coefficient of capacitance were showed $\pm 25[\%]$. The dielectric loss were less than 0.05 in all specimens which had more than 4[mol%] of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$.

In order to investigate the behavior of charged particles, the characteristics of electrical conduction were measured. As a result, 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].

Key words(중요용어) : Paraelectric properties(상유전 특성), Depolarizing field(반전계), Field-enforced ferroelectric phase(전계에 강요된 강유전상), Child's law(차일드 법칙)

1. 서 론

세라믹유전체의 비유전율을 높이는 것은 캐패시터의 소형,대용량화에 유리하지만 유전손실과 유전율의 온도,전압의존성이 크게 되는 부적합함이 따르게 된다. BaTiO_3 와 같은 강유전성 물질은 유전율은 높으나 유전특성의 바이어스 전압에 대한 불안정성 때문에 저전압에서만 사용할 수 밖에 없는 한계가 있다. 그러므로 상유전체이면서 고전압특성이 우수

한 SrTiO_3 와 함께 $(\text{SrBa})\text{TiO}_3$ 복합체 등을 개발하여 이러한 단점을 극복하려는 시도가 계속되었다.^{1,2)} 그후, 보다 높은 유전상수를 가지며 저전압 의존성을 지닌 재료의 개발이 요구되어 상온에서 상유전특성을 나타내는 $(\text{SrPb})\text{TiO}_3\cdot \text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 세라믹을 개발하여 정격 DC 50[KV]급의 고압용 세라믹캐패시터를 실용화 하기에 이르렀다.³⁾

본 연구에서는 고유전율이면서 상온에서 상유전특성을 나타내는 $(\text{SrPb})\text{TiO}_3$ 계 세라믹을 기초로 $(1-X)(\text{SrPb})(\text{CaMg})\text{TiO}_3-X(\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2)$ ($0 \leq X \leq 8[\text{mol}\%]$) 세라믹을 제작하여 다음과 같이 연구를 수행하였다.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 첨가량의 변화에 따른 구조적 특성을 관찰하기 위하여 각각 XRD, SEM 및 소결밀도를 측

* : 광운대학교 전기공학과(신기술연구소)
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax:02-916-4751
E-mail: hyeokkim@daisy.kwangwoon.ac.kr)
1997년 9월 13일 접수, 1997년 12월 10일 심사완료

정하였으며, 이러한 구조적 특성이 유전 및 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 측정하여 유전특성을 관찰하였다. 또한, 전기전도특성을 관찰하기 위하여 측정온도를 변화시키면서 인가전계에 따른 전류밀도를 측정하여, V-I곡선의 기울기와 활성화에너지로부터 캐리어의 기원을 조사하였다.

이상과 같이 Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가가 구조적, 유전적 및 전기전도특성에 미치는 영향을 조사하여 최적의 Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가량을 밝히고, 상유전특성을 나타내면서 높은 유전상수를 지닌 고압용 세라믹캐패시터의 개발을 위한 기초 물성자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 미세구조 특성 측정

본 연구에 사용된 시편은 표 1과 같은 조성원료를 사용하여 일반 세라믹 제조과정을 거쳐(1-X)(Sr_{7/9}Pb_{2/9})(1-y)(Ca_{1/5}Mg_{4/5})_yTiO₃-X(Bi₂O₃·3TiO₂)(0 ≤ X ≤ 8[mol%], y=0.145)세라믹을 제작하였으며 그 과정은 생략하였다.

표 1. 시편의 조성원료와 특성

Table 1. Raw materials and attributes of specimen

조성시료	특 성
SrTiO ₃	Shifter, 실온에서 상유전체 (T _c = -100°C, ε _r = 320)
PbTiO ₃	Shifter, 실온에서 강유전체(T _c = 490°C, ε _r = 350), 저온소결
MgTiO ₃	확산제(depressor), 상유전체, 비유전율의 온도보상 특성
CaTiO ₃	확산제, 상유전체(ε _r = 160)
Bi ₂ O ₃ ·3TiO ₂	소결촉진제(액상소결), 확산제, 고전압하에서 Shifter(T _c = 127°C)

본 시편의 결정립 크기는 Jeffries의 면적측정법⁴⁾을 이용하여 구했으며, Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가량의 변화에 따른 각 시편의 소결성을 조사하기 위하여 소결밀도를 구하였다.

또한 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 결정구조 및 격자상수의 변화등을 관찰하기 위하여 소결된 시편에 대해 CuKα를 타겟으로한 X선 회절장치(D-Max3,

Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.2 전기적 특성 측정

2.2.1 유전특성

각 시편의 비유전율은 Test Chamber (4210A) 와 4274A Multifrequency LCR Meter (YHP, Tokyo, Japan)를 사용하여 온도변화에 따른 정전용량(Capacitance)을 측정한 후,

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

여기서, ε_r : 비유전율, C : 정전용량 [F]
 d : 시편의 두께 [m],
 S : 시편의 면적 [m²]
 ε₀ : 진공중의 유전율 [F/m]

에 대입하여 구하였다.

온도 변화에 따른 유전상수의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)는 측정온도범위 -30~+85[°C]에 대하여 정전용량을 측정한 후

$$TCC = \frac{C_t - C_{25}}{C_{25}} \times 100 [\%/^{\circ}\text{C}] \quad (2)$$

여기서, TCC : 정전용량의 온도계수[%/°C]
 C₂₅ : 25°C에서의 정전용량 [F]
 C_t : t°C에서의 정전용량 [F]

로부터 구하였다.

2.2.2 전기전도 특성

DC 전압-전류특성은 Bi₂O₃·3TiO₂가 0, 2[mol%]의 시편에 대한 구조적, 유전적특성이 나쁘므로 4, 6, 7, 8 [mol%]첨가된 시편에 대해서만 전극단(electrode-edge)을 1.5[mm]로 하여 직류 고압발생장치 (Peschel Instrument, Co.), 전위계(Electrometer, Keithley Instruments, 602)를 사용하여 측정하였다. 시료의 온도제어장치로서는 온도조절이 가능하게 설계된 항온조를 사용하였으며, 측정온도는 26[°C]에서부터 200[°C]까지로 하였다.

DC 전압-전류 특성은 같은 조성의 시편에 대해서 5~6개의 측정값을 평균하였으며 전극주위의 매질에 의한 연면부분방전을 방지하기 위하여 실리콘오일 (Shin-Etsu Co., Ltd. KF-96) 속에 시편을 넣고, 설

정된 각각의 온도에 대하여 전압을 500[V/s]의 일정한 속도로 승압하여 전위계(electrometer)를 사용하여 전도전류를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

3.1.1 미세구조

그림 1은 시편의 조성변화에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량을 0, 2, 4, 6, 7, 8 [mol%], 소결온도를 1,230[°C]로 하여 제작한 시편의 표면사진이다.

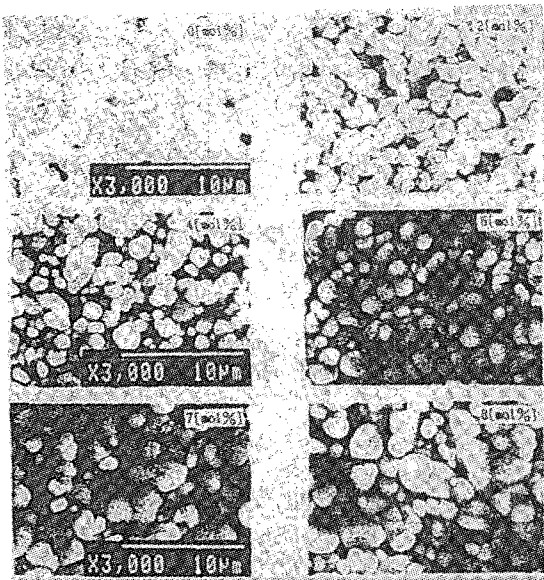


그림 1. Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량에 따른 전자현미경 사진.
Fig. 1. SEM photo. with contents of Bi₂O₃3TiO₂

Bi₂O₃3TiO₂가 첨가되지 않은 시편의 구조는 많은 기공이 존재하는 스폰지(sponge)상을 이루고 있으며, 2[mol%] 첨가한 시편에서는 기공이 급격히 감소하고 있다. 또한, Bi₂O₃3TiO₂의 양이 4[mol%]가 첨가되었을 때 기공은 줄어들고 치밀한 소결체가 얻어졌으며, 그이상 첨가시에는 결정립은 다소 성장하며 소결밀도는 오히려 저하 하였다. 이것은 K. Uematsu⁶⁾가 보고한 바와같이 Bi₂O₃3TiO₂의 과잉첨가에 의하여 입계의 이동도가 증가하여 기공이 많아지기 때문으로 생각된다.

일반적으로 소결이란 계의 표면에너지나 계면에너지가 감소하는 물질이동과정이라 할 수 있다. 치밀

화가 시작되는 소결의 초기단계에서는 기공은 입자 사이의 넥크(Neck) 부분에 존재하다가 치밀화가 진행되면 입자사이에 독립기공으로 존재하게 된다. 이와같은 기공을 소멸시키기 위해서는 입계의 이동속도 즉, 입성장의 억제가 필요하게 된다. 입성장이 현저하게 빠르게 진행되는 경우에는 기공은 입계의 진행을 따라 가지 못하고 결정립내에 남게된다. 반대로 입계의 이동도가 낮으면 입계와 기공은 동시에 움직이고 이 사이에 기공내의 가스(gas)는 입계확산에 의하여 서서히 소멸하여 기공은 줄어들게 된다. ZnO에 Al₂O₃를 첨가 했을때 고밀도 소결체가 얻어진 것 처럼 미량의 불순물 첨가에 의해 소결의 치밀화가 이루어지는 것은 불순물이 입계이동의 저항으로서 작용하는 불순물의 고용장해 때문이다.

입계의 이동도 M은 단위 구동력당 입계의 이동속도로서 다음과 같이 정의된다.

$$M = \frac{dG}{dt} \frac{\gamma}{G} \quad (3)$$

입성장이 식(6)에 따르는 경우

$$G^n - G_0^n = kt \quad (4)$$

가 되며, (7)식을 미분하여 (6)식에 대입하면

$$M = \frac{k}{n \gamma_b G^{n-2}} = \frac{G^2(1 - (G_0/G)^n)}{n \gamma_b t} = \frac{G^2}{n \gamma_b t} \quad (5)$$

여기서, k = 입성장의 활성화에너지를 포함한 계수

G₀ = 초기의 결정립 크기

G = t시간 후의 결정립 크기

γ_b = 입계의 에너지

n = 상수 (2~3)

이 된다.

그러므로 본 조성의 시편에 첨가된 Bi₂O₃3TiO₂는 소결과정중 액상의 상태로 입계부에 존재하여 입성장을 억제시키고 소결밀도를 향상시키는 것으로 생각된다.

그림 2는 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량에 따른 소결밀도를 나타낸 것으로 Bi₂O₃3TiO₂가 4 [mol%] 첨가될때까지는 급격히 증가하다가 그 이상에서는 대체로 완만한 감소를 나타내고 있다. 소결밀도는 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 4[mol%]인 시편에서 5.38 [g/cm³]으로 최

대를 나타냈으며, 이는 이론밀도 $5.76[\text{g}/\text{cm}^3]$ 의 90 [%]이상에 해당하는 것으로 양호하였다.

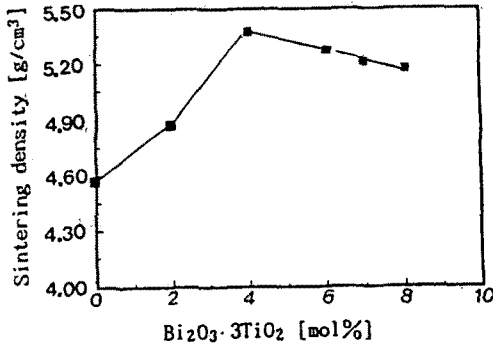


그림 2. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 소결밀도
Fig. 2. Sintering density with contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$.

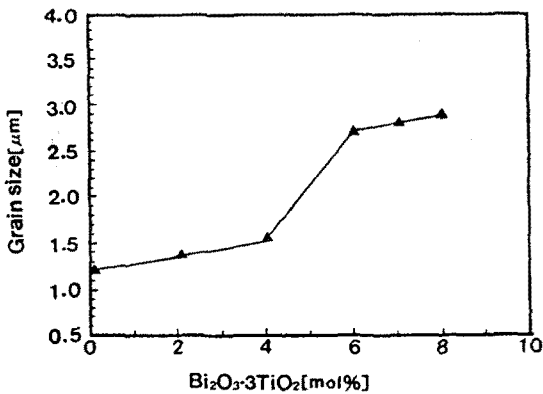


그림 3. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 결정립의 크기
Fig. 3. Grain size with contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$

또, Jeffries의 면적 측정법⁴⁾을 사용하여 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 결정립의 크기를 구하여 그림 3에 나타냈다.

한편, Yamamoto 등³⁾은 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 가 5[mol%] 첨가된 $(\text{SrPb})\text{TiO}_3$ 계 세라믹에 있어서 분석전자현미경을 사용하여 미세구조를 관찰한 결과, 입계층은 존재하지 않던가, 존재한다고 하여도 그 두께는 10[nm] 이하로 얇기 때문에 상유전성을 나타내는 전기적 특성은 입계보다는 결정립의 영향을 주로 받는다고 하였다.

3.1.2 X선 회절 분석

그림 4는 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 X-ray 회절 분석 결과이다. 그림에서 보는바와 같이 회절각의 폭이 좁고, 미반응 물질에 대한 회절피이크가 나타나지 않은 것으로 보아 완전한 고상 반응이 이루어졌음을 알 수 있으며, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따라 회절 피이크는 변화를 나타내지 않았으나

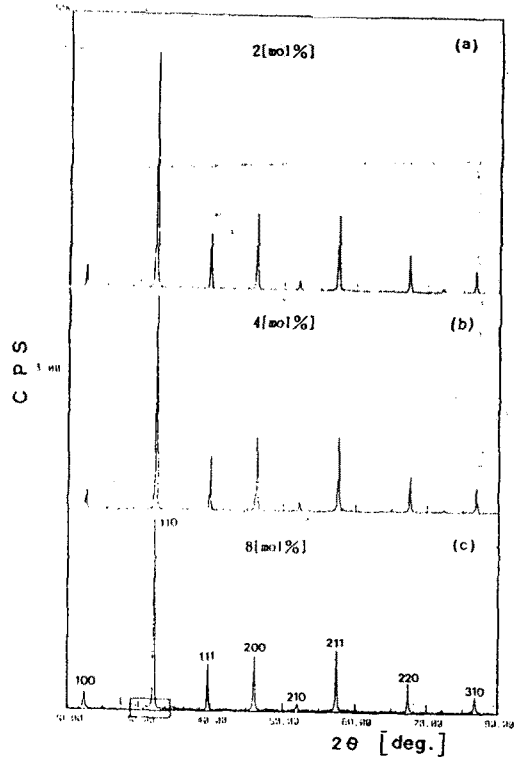


그림 4. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 X선 회절
Fig. 4. X-ray diffraction with contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$.

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 가 파임첨가된 8[mol%]에서는 그림 4(c)의 □에서 미량의 혼입물순물이 존재하는 것을 나타내는 미지의 회절선이 다수 관측되었다. 각 회절선의 면지수(hkl)는 X선 분석 결과로부터 얻은 회절각(θ)과 면간거리(d)를 이용하여 계산했으며, 각 조성의 시편이 입방정 페로브스카이트(cubic perovskite) 구조를 가졌음을 확인 하였다.

그림 5는 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 격자상수는 X선 분석결과로부터 얻은 d값을

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [A] \quad (6)$$

여기서, d: 면간 거리[A]
 a: 격자상수 [A]
 h,k,l: 면지수

에 대입하여 구하였다.

격자상수는 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 6[mol%]까지는 단조롭게 증가하다가 그 이상에서는 포화하고 있다. 이것은 Bi₂O₃3TiO₂가 격자구조에 고용되다가 포화함을 나타낸다.

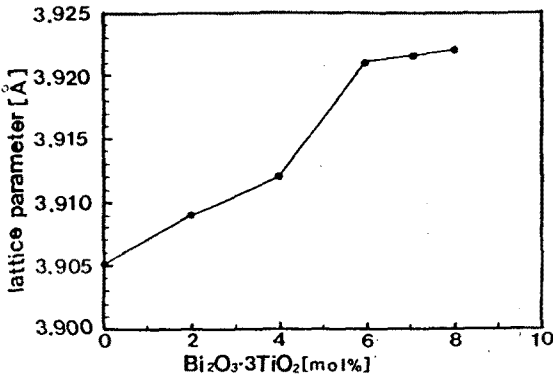


그림 5. Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량에 따른 격자상수
 Fig. 5. Lattice parameter with contents of Bi₂O₃3TiO₂.

3.2 유전특성

각 시편의 비유전율은 식 (1)에 의하여 계산 하였으며, 첨가량에 따른 비유전율의 온도특성을 그림 6에 나타냈다. 비유전율은 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 4[mol%]까지는 급격히 증가하고 있으며, 그 이상에서는 다소 감소 하였으나 저온부의 온도특성이 안정되고 있음을 알 수 있다. 이것은 Smolenskii 등⁷⁾이 SrTiO₃-Bi₂O₃3TiO₂계에서 보고한 바와 같이 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 증가하므로써 고온쪽으로 이동하는 넓은 큐리영역을 갖는 확산형상전이(diffuse phase transition) 때문으로 생각된다.

이러한 확산형 상전이는 조성의 불균일성, 구조적인 무질서, 열적변형, 결함, 내부 변형력 등에 의하여 넓은 큐리 영역을 갖기 때문이라 생각되며, 상당히 무질서한 결정구조를 갖고 있는 SEM 사진을 관찰한 결과와 잘 일치하고 있다. Johnson 등⁸⁾은 Sr²⁺, Pb²⁺ 및 Ca²⁺와 같은 2가 이온들이 Bi³⁺ 이온들에 의

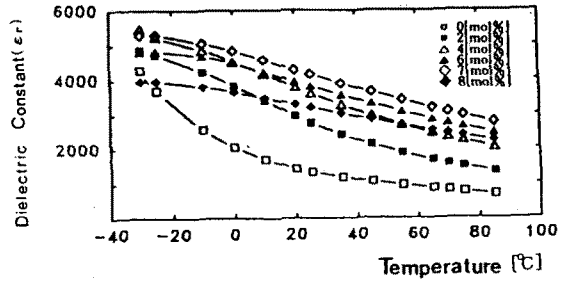


그림 6. Bi₂O₃ 3TiO₂ 첨가량에 따른 유전상수
 Fig. 6. Permittivity with contents of Bi₂O₃ 3TiO₂

해 치환되므로써 A-자리(site) 결핍의 구조적 결함이 일어난다고 하였으며, Gubkin 등⁹⁾도 넓은 큐리영역을 갖는 확산형상전이는 부격자(sublattice)에서 양이온의 랜덤 분포(random distribution)에 의하여 일어나는 조성의 불균일성에 의한다고 하였다.

또한, 유전체중의 공공이 비유전율에 미치는 영향으로서는 공공에 의한 단위체적당 쌍극자능률의 감소와 반전계(depolarizing field)의 증대를 생각할 수 있다.

그림 7에 나타낸 바와 같이 비유전율 ε_r을 갖는 유전체내에 일정 크기의 공공이 균일하게 분포하고 있다고 하면 외부전계 E_e가 가해질 때 유전체 내부의 평균전계 E_n는 공공에 의한 반전계 E_p에 의하여 E_e 보다도 감소할 것이므로

$$E_n = E_e - E_p \quad (7)$$

로 된다.

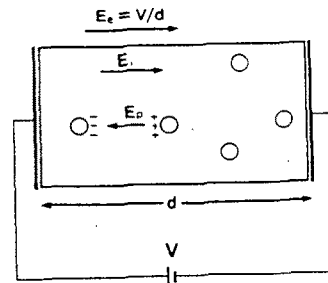


그림 7. 공공이 분포한 유전체의 모델
 Fig. 7. Simple model of dielectrics with pores

그림에 나타낸 바와 같이 공공에 의한 반전계란 공공의 양측에 정(+), 부(-)의 전하를 일으키는 것에 의해 발생하는 것으로 인가전계와는 역방향이 된다. 또, 평균내부전계 E_i는 유전체 내부에서

$$P_o = (\epsilon_r - 1) \epsilon_o E_i \quad (8)$$

와 같은 평균분극을 일으킬 것이다.

또, 반전계는 평균분극에 비례한다고 생각할 수 있으므로

$$E_p = N_i P_o / \epsilon_o \quad (9)$$

여기서, N_i = 반전계 계수,

P_o = 유전체내의 평균분극(공공을 포함한 단위체적당 쌍극자능률)이 된다.

가 된다.

그러므로 분극 P는 공공의 체적분 만큼 작지 않으면 안 되므로

$$P = (1-p)P_o \quad (10)$$

가 된다. 여기서 p는 공공의 체적비(volume fraction of porosity)이다.

겉보기 비유전율을 ϵ_{app} 라 할 때, $(\epsilon_{app} - 1)$ 은 분극을 외부전계에 할당한 것이므로

$$\epsilon_{app} - 1 = \frac{(1-p)P_o}{\epsilon_o E_e} \quad (11)$$

가 된다. 식 (7)~(9)를 정리하면

$$\epsilon_{app} = \frac{(1-p)(\epsilon_r - 1)}{[1 + N_i(\epsilon_r - 1)]} + 1 \quad (12)$$

로 되므로 비유전율이 일정한 유전체내의 겉보기 비유전율은 공공에 의하여 감소하게 된다. 그러므로, Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 비유전율이 증가하다가 6[mol%] 이상 첨가된 시편에서 감소하는 것은 그림 2에서 알 수 있는 바와같이 4[mol%]까지는 소결밀도가 증가하나 6[mol%] 이상 첨가된 시편에서는 공공이 증가하고 소결밀도가 감소하여 단위체적당 쌍극자 능률이 감소하고 공공에 의한 반

전계에 의하여 실효 인가전계가 줄어들기 때문이다.

각 시편의 온도 변화에 따른 정전용량의 온도계수를 그림 8에 나타냈다. Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가할수록 정전용량의 온도계수는 급격히 감소함을 알 수 있으며, 6[mol%] 이상 첨가된 시편에서는 첨가량에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

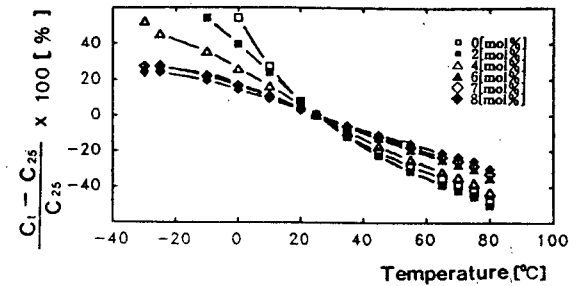


그림 8. Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가량에 따른 정전용량의 온도특성

Fig. 8. Temperature characteristics of capacitance with contents of Bi₂O₃·3TiO₂

고유전을 세라믹캐패시터서의 용량 변화율의 범위는 -700~+30[%](JIS규격)이다. 그림에서 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 0[mol%] 일때는 -30~+200[%]의 큰 변화율을 나타내고 있으나, 첨가량이 증가됨에 따라 점차 안정된 온도계수를 나타내어 6 [mol%] 이상에서는 -25~+25[%]의 안정된 온도특성을 나타내고 있다. Bi₂O₃·3TiO₂가 첨가되지 않은 시편에서 정전용량의 변화율이 큰것은 SEM사진에서 보는 바와 같이 시편에 많은 기공을 포함하고 있고, 유전율의 온도특성이 저온부의 Curie점 부근에서 급격한 변화를 나타내기 때문이다. 또한, Bi₂O₃·3TiO₂의 양이 증가할수록 Curie온도 부근의 피크가 낮아지고 확산형상전이를 일으키면서 전반적인 비유전율의 온도특성이 안정되며, 그에 따라 온도계수가 안정되어가는 것으로 생각된다. 결국 정전용량의 온도계수는 확산제(depressor)인 Bi₂O₃·3TiO₂의 양에 크게 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다.

그림 9는 유전손실의 온도 특성을 나타낸 것이며, 유전손실은 0[°C] 이하에서 급격히 증가하고 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 유전손실은 전하의 변위가 격자의 진동을 일으키기 때문이며 미세구조가 복잡한 세라믹에 있어서는 그 원인은 보다 다양하다.

즉, 내부 변형력(internal strains)과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결함 및 석출물 등 구조적 특성에 민감하다.

그러므로 본 실험에서 저온부의 유전손실이 크게 상승하고 있는 것은 T_c 에 근접함에 따른 결정구조의 불안정성에 의한 것으로 생각된다. 또, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 4[mol%]인 시편에서 가장 낮은 손실곡선을 나타낸 것은 미세구조의 관찰 결과와 같이 가장 치밀하면서도 안정된 결정구조를 갖기 때문으로 생각된다. 한편, 모든 시편에 있어서 유전손실이 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있으며, 실온 이상에서 0.05 이하의 양호한 값을 나타내고 있다.

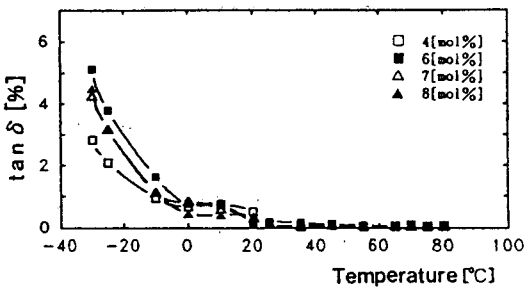


그림 9. $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 첨가량에 따른 유전손실
Fig. 9. Dielectric loss with contents of $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$

3.3 전압-전류 특성

시편 양단에 DC전압을 인가하여 500[V/s]의 일정 속도로 승압하면서 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 가 각각 4, 6, 7, 8 [mol%] 첨가된 시편의 전압-전류특성을 온도변화에 따라 측정하였다.

그림 10은 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 6[mol%]인 시편의 전압-전류특성으로써 측정온도가 상승함에 따라 누설전류는 점진적으로 증가하였으며, 약 15[kV/cm]이하의 전계가 시료양단에 인가 되었을 때 누설전류는 거의 직선적으로 증가하였다. 그러나 그 이상의 전계에서 누설전류는 급격히 비직선적으로 증가하여 최종적으로 절연파괴에 이르고 있음을 알 수 있다.

한편, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 를 4~ 8[mol%] 첨가한 시편에 대해 상온(26°C)에서 관측한 전압-전류특성을 그림 11에 나타냈다. 그림에서와 같이 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 전도전류는 전체적으로 증가하였으며, 전계가 약 15~40[kV/cm]의 범위에서는 포

화하다가 그 이상에서는 전계의 2승에 비례하여 증가하였다.

그림에서와 같이 인가전계가 15[kV/cm] 이하인 제 I 영역과 15[kV/cm] ~ 40[kV/cm] 사이의 제 II 영역 및 40[kV/cm] 이상의 제 III 영역으로 나눌 수 있는데, 이들 각 영역의 전도기구에 대하여 고찰하여 보면 다음과 같다.

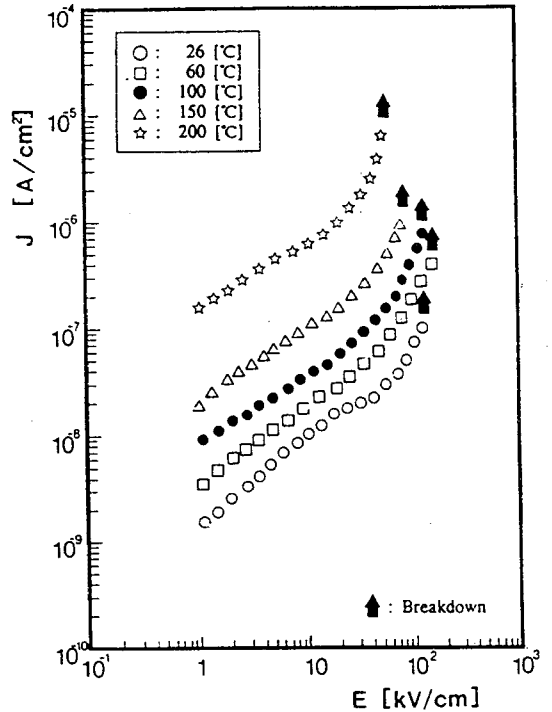


그림 10. 온도변화에 따른 전압-전류곡선
Fig. 10. Characteristics of conduction current vs electric field with variation of temperature

① 제 I 영역

일반적으로 유전세라믹스의 전도현상은 그 구조의 복잡성과 함께 캐리어가 주로 이온과 전자의 혼합형태이기 때문에 정확한 캐리어의 기원을 밝히는 데 어려움이 많다.

그림 11과 같이 시료 양단에 인가된 전계가 15[kV/cm]이하인 저전계영역(제 I 영역)에서는

$$J = ena\nu \exp(-U/kT) \cdot eEa/kT \quad (13)$$

여기서, n: 전하밀도, a: 이온의 도약거리,

μ : 이온의 진동수,
 K: 볼츠만상수, E: 인가전계이다.

인 이온전도전류가 홀러 오음의 법칙(Ohm's law)이 성립하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾

이와같은 이온들은 시료제작시 첨가된 각종 불순물의 영향으로 나타나게 되는데 이들 이온들의 전도 기구는 Bi³⁺ 이온이 Sr²⁺, Pb²⁺ 및 Ca²⁺ 이온과의 부분치환에 의한 격자결함을 통하여 이동 활성화 되는 것으로 생각된다.

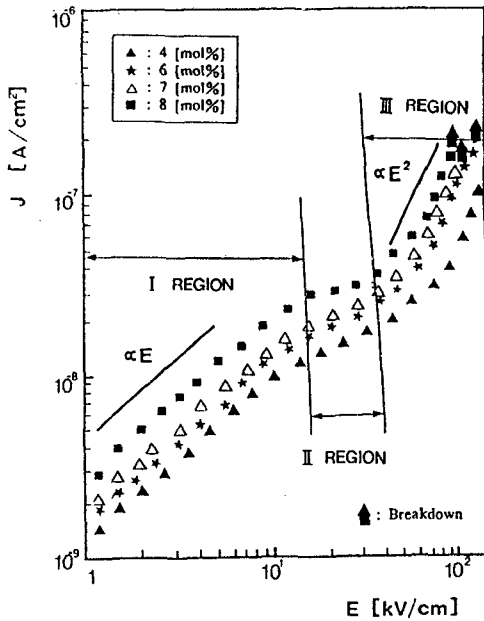


그림 11. 26[°C]에서의 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류곡선
 Fig. 11. Characteristics of conduction current vs electric field with contents of Bi₂O₃·3TiO₂ at 26[°C]

한편, 이온전도는 이온이 이동할 수 있는 격자결함의 존재에 의존하여 인가전계 방향으로 계속해서 구조적결함을 통하여 이동한다고 하였으며¹¹⁾, 이온물질의 전기전도성은 주로 결함구조와 이온의 이동성으로 설명된다고 하였다.¹²⁾ 또한, 이 영역에서는 불순물의 영향을 강하게 받는다고 알려져 있다.¹³⁾

그림 12는 15[kV/cm]의 전계에 있어서 ln σ 와 1/T를 Arrhenius plot하여 얻었다. 각 시편마다 도전율의 값은 거의 같으며 150[°C]를 경계로하여 직선의

기울기가 변하고 있는데 이들 온도영역에서, 직선의 기울기로 부터 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따라 구한 활성화 에너지는 표 2와 같다.

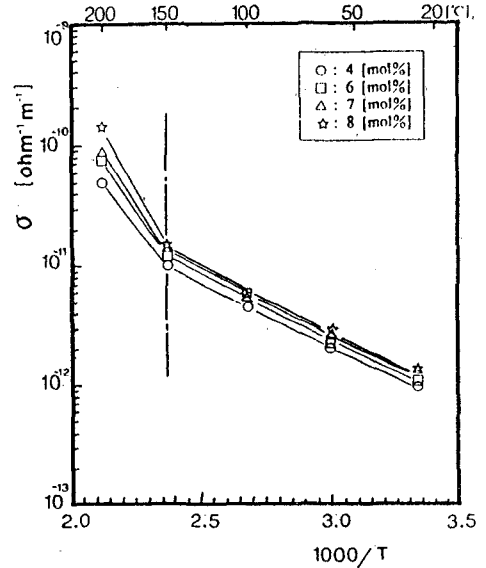


그림 12. 오음영역에서의 활성화 에너지 곡선
 Fig. 12. Plot of activation energy in Ohmic region

표 2. 오음영역에서의 활성화에너지
 Table 2. Activation energy in Ohmic region

온도 영역	Bi ₂ O ₃ ·3TiO ₂ 의 첨가량			
	4[mol%]	6[mol%]	7[mol%]	8[mol%]
26[°C]~150[°C]	0.21[eV]	0.22[eV]	0.21[eV]	0.20[eV]
150[°C]~200[°C]	0.54[eV]	0.62[eV]	0.66[eV]	0.80[eV]

일반적으로 활성화에너지의 값은 캐리어의 종류와 이동도에 관계하게 되므로 활성화에너지의 값이 다른 고온영역과 실온영역에 있어서는 전기전도 기구가 다를것으로 생각된다.

실온영역에 있어서는 활성화에너지가 약 0.2[eV]로 비교적 작은 값을 나타내므로 이온성전도 외에 전자성전도도 포함 되었으리라 생각되며, 고온영역에 있어서는 활성화에너지가 각 시편에 따라서 0.54~0.80[eV]로 실온영역보다 비교적 큰 값을 나타내는 것으로 부터 전기전도에 기여하는 캐리어는 이온이

라고 생각된다.

② 제 II 영역

이 영역에서의 전도전류는 전계의 증가에 따라 증가비율이 둔화하여 포화하고 있다. 이러한 현상은 모든 시편에서 나타났으며, 자발분극을 갖는 강유전체의 전압-전류특성에서 흔히 볼수있는 특징이다.¹³⁾ 본 실험에서 사용된 시편과 같은 (SrPb)TiO₃계 세라믹에 있어서 Bi₂O₃3TiO₂가 첨가 되었을때 나타나는 현상으로서 DC전계가 인가되면 전계에 강요된 강유전상이 나타난다고 보고하고 있으며¹⁴⁾, 또한 S.Nishigaki 등¹⁵⁾도 같은조성의 시편에서 DC 전계의 인가에 의한 큐리온도의 뚜렷한 증가를 보고하고 있다.

따라서, 본 시편에서 전압-전류 특성의 포화현상은 실온에서 전계가 약 15[kV/cm]~40[kV/cm]까지 인가된 경우 큐리온도가 측정온도 이상으로 이동하여(유전특성에서 비유전을 피크에 의해 관측된 큐리온도는 -40[°C]~-30[°C] 부근이었다) 자발분극을 갖는 강유전체로 변이되며, 자발분극의 배열에 따른 강유전분극에 의하여 생기는 반전계(depolarizing field) 때문에 전기전도에 기여하는 하전입자에 가해지는 실효전계가 인가전계에 비례하지 않기 때문이다. 그러나 60[°C] 이상의 경우에 있어서 이러한 전류포화현상이 나타나지 않는 것은 S. Nishigaki 등¹⁵⁾이 보고한 바와 같이 전계에 의한 큐리온도의 증가가 60[°C] 이상으로는 되지 않기 때문으로 생각된다.

③ 제 III 영역

전계가 40[kV/cm] 이상 인가된 이 영역에서의 전도전류는 전계의 2승에 비례하여 비직선적으로 증가하다가 최종적으로 절연파괴가 일어남을 알 수 있다. 고체 유전체에서 저전계전도는 이온성 전도성분이 주체를 이루는 경우가 많지만 전계가 상승하여 이와 같이 고전계 영역에 들어서면 전자성전도가 급증하여 절연파괴에 이르는 경우가 많게 된다.¹⁶⁾

이 영역에서 인가전계에 따라 전류가 비직선적으로 급증하여 가는것은 캐리어밀도가 전계에 의하여 증가하는 것에 기인하며, 고전계에서 자유전자 밀도는 일반적으로 유전체(bulk)내의 전자전류 I_b와 전극으로부터의 주입전류 I_e와의 평형으로 결정된다.

이때 저전계 일때는 I_e<I_b가 성립되어 양(兩)전극을 중심으로 헤테로(hetero)전하층이 형성되고, 비교적 고전계일때는 I_e>I_b로 되어 양(兩)전극을 중심으로 호모(homo)전하층이 유기되는데 이 제 III 영역의 전도기구는 고전계하에서 음극으로부터 전자의 주입이 이루어져 이 주입된 호모공간전하에 의하여 전

도전류는 제한되고, 결국 차일드의 법칙(Child's law)인 전계의 2승에 비례하여 증가하다가 파괴에 도달하는 것으로 사료된다.

또한, 이러한 사실들은 岡崎清 등¹³⁾이 보고한 BaTiO₃ 세라믹의 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 즉, 큐리온도 이상과 이하의 온도에서 절연파괴가 일어날 때 까지의 전압-전류 특성을 측정할 결과 서로 상이한 결과를 얻었는데, 큐리온도 이상의 상유전성 영역에서는 이온이나 공격자점등의 완만한 이동에 의한 공간전하분극의 영향을 받아 고전계 영역에서의 전류는 전계의 증가와 함께 비직선적으로 증가하여 파괴되고, 큐리온도 이하의 강유전성 영역에서는 공간전하분극은 형성되지 않고 자발분극의 반전계에 의하여 전도전류는 포화하다가 즉각적인 파괴가 일어남을 보고하고 있다.

한편, Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 도전율이 상승하는 것은 미세구조에서 알 수 있는 바와 같이 소결밀도의 감소로 기공율이 높고, 결정립이 성장함에 따라 고저항성분인 입계가 줄어들므로 시편의 체적저항율이 감소하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 (1-X)(Sr_{7/9}Pb_{2/9})_(1-y)(Ca_{1/5}Mg_{4/5})_yTiO₃-X(Bi₂O₃3TiO₂)(0≤X≤8[mol%],y=0.145)세라믹을 일반적인 세라믹 제조과정을 거쳐 제작한 후 Bi₂O₃3TiO₂ 첨가량의 변화에 따른 구조적, 유전적 특성 및 전기전도 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였으며, 소결밀도는 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 4[mol%]일 때 5.38[g/cm³]으로 최대를 나타냈다.

2) 비유전율은 Bi₂O₃3TiO₂의 첨가량이 4[mol%]까지는 급격히 증가하였고, 그 이상에서는 다소 감소하였으며, 소결온도가 증가할 수록 비유전율도 증가하였다. 확산제인 Bi₂O₃3TiO₂가 4[mol%] 이상 첨가 시에는 T_c 근방의 비유전율 피크값을 현저히 낮춤으로써 정전용량의 온도계수는 ±25[%]정도의 양호한 값을 나타내었다.

3) 전기전도 특성에서 전계가 15[kV/cm] 이하인 제 I 영역에서는 전계에 비례하는 이온성 전도전류가, 제 II 영역에서는 전계에 의해 강요된 강유전성분극의 반전계(depolarizing field)에 의하여 전류의 포화현상이, 전계가 40[kV/cm] 이상의 제 III 영역에

서는 전극으로부터 주입된 공간전하에 기인한 전도 전류가 전체의 2승에 비례하여 비직선적으로 증가하였다. 한편 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 전도전류는 점진적으로 증가하였다.

이상과 같은 결과로 부터 본 실험에 사용된 (SrPb)(CaMg)TiO₃ 세라믹은 적당량의 Bi₂O₃·3TiO₂를 첨가하여 소결한 결과 구조적, 유전적 및 전기적 특성의 향상을 이룰 수 있었으며, 소결속진과 확산제 역할을 하는 Bi₂O₃·3TiO₂가 4~6[mol%] 첨가 되었을 때 특히 안정된 유전특성과 전기전도특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 97학년도 광운대학교 교내연구비에 의하여 연구 되었음.

참 고 문 헌

- 1) 山本博孝, 藤原 忍, セラミックス; 20, pp.488-95 (1985)
- 2) 山本博孝, セラミックス, 18, pp.268-69 (1983)
- 3) 山本博孝, 小笠原 正, 渡邊義春, 藤原 忍, "高誘電率 (Sr,Pb)TiO₃系 誘電體 セラミックス材料의開發"; 日本セラミックス協會學術論文誌, 97 [6], pp.619-22 (1989)
- 4) 小野吉雄 外, "セラミックス キャクター 세션 ーシヨン 技術", 窯業學會, pp. 1-10 (1987)
- 5) 浜野健也, "セラミックス의微構造と物性", 세라미ックス, 17, 8, pp.582- 589 (1982)
- 6) K.Uematsu. et. al., "Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics", Ed. by S.Somiya and Somiya and S. Saito, p.190 (1978)
- 7) G.Smolenskii, V.Isupov, A.Agranovskaya, S. Popov, "Ferroelectrics with diffuse phase transitions", Sobiet physics solid state Vol.2, No.11, PP. 2584-2594 (1961)
- 8) W.Johnson, L.E.Cross, F.A.Hummel, "Dielectric Relaxation in strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions", J. Appl. Phys., Vol.41, pp.2828 -2833 (1970).
- 9) A.N.Gubkin, A.M.kashtanova, G.I.Skanavi, "Dielectric Properties of Strontium Bismuth Titanates at Low Temperature". Fiz. Tverd. Teia. Vol.3, No.4, pp.1110-1116 (1961)
- 10) R.Waser, T.Baiatu, K.Hardtl, "Degradation of Dielectric Ceramics", Mat. Sci. Eng. A, 109, pp.171-182 (1989)
- 11) A.J.Moulsion, J.M.Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, (1990)
- 12) W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, p.165 (1975)
- 13) 岡崎 清, セラミック誘電體工學, 學獻社, pp. 203-204 (1983)
- 14) J.M.Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, Inc., pp.55-56 (1985)
- 15) S. Nishigaki, K. Murano and A. Ohkoshi, "Dielectric properties of ceramics to the system (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO₃-Bi₂O₃·3TiO₂ and their applications in a high voltage capacitor", J. Amer. Ceram. Soc., 65, pp. 554-560 (1982)
- 16) O.Tufte, P.Chapman, "Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate", Phyl. Review. Vol.155, No.3, pp.796-802 (1967)