

TiO₂의 유전성에 미치는 ZnO의 영향

윤 기 현 · 송 호 일 · 김 창 수*

연세대학교 요업공학과

*한국종합에너지연구소

(1980년 6월 4일 접수)

Effect of Zinc Oxide on the Dielectric Property of Rutile (TiO₂)

Ki-Hyun Yoon, Hyo-II Song, Chang-Soo Kim

Yonsei University

(Received June 4, 1980)

ABSTRACT

The effect of the additive on the dielectric property of TiO₂ containing 0-2.5 wt. % ZnO was investigated as a function of frequency 5×10^4 to 6.3×10^7 cps and temperature from 25 to 375°C. The dielectric constant decreased due to increasing density and grain size effect with increasing ZnO concentration.

I. 서 론

TiO₂(rutile)의 유전성에 관한 연구는 TiO₂를 base material로 사용하여 복합 산화물의 유전성을 다루기 때문에 대단히 중요시 되어 왔다¹⁻³⁾. 특히 첨가제가 TiO₂의 소결시에 어떠한 영향을 미치는가에 따라 TiO₂의 유전성이 크게 좌우되는 경향을 보여주었다 본 연구자는 이미 TiO₂에 밀도 감소제의 역할을 한 Sb₂O₃를 첨가한 TiO₂의 유전성에 관하여 연구한바 있으며³⁾ 이때 산소 공위(Vo)와 결정의 성장도가 TiO₂의 유전성에 큰 영향을 주었다는 결론을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 TiO₂의 소결시 밀도 증가의 요인이 되는 ZnO를 소량 첨가하므로써 유전성에 미치는 영향을 결정 구조 및 결정 성장면에서 관찰 분석하였다.

II. 실험

1. 시편 제조

본 실험 과정상의 자세한 점은 이미 발표된 저자의 논문³⁾에서 언급한 바와 같다.

시편 제조시 사용한 TiO₂(rutile) 및 ZnO는 순도 99.9%의 시약을 사용하였다. 0.25~2.5 wt. %의 ZnO를

첨가한 TiO₂ 분말을 600kg/cm²의 압력을 가하여 직경이 약 1.4cm, 두께가 약 1.5mm의 원추형 시편을 만든 다음 125°C에서 90분간 가열한후 서냉하였다. TiO₂와 TiO₂에 ZnO를 첨가하여 소결한 후의 X-선 분석 결과는 동일하였으며 시편의 밀도는 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다.

2. 전극 부착 및 유전성 측정

시편을 잘 연마한후 양면에 silver paste를 바른후 열처리한 다음 Q-meter(Hewlett-Packard Co., Model 4342 A)를 사용하여 주파수 및 온도의 변화에 따른 시편의 유전상수 및 유전 실수를 측정하였다.

3. 시편의 미세 구조 관찰

시편의 포면을 잘 연마한 다음 etching solution(진한 H₂SO₄와 HF를 1:1로 혼합한 용액)으로 시편 포면을 etching한 다음 증류수로 세척하였다. 시편을 건조시킨 후 Optomas Image Analyzer (England Micromasurement Co.)로 시편의 미세 구조의 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 보는 바와 같이 TiO₂에 ZnO의 첨가량이

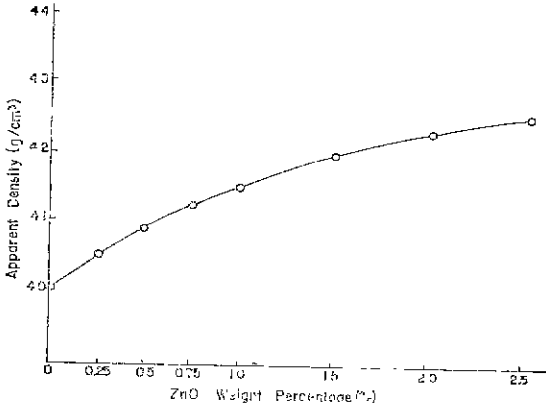


Fig. 1. Sintered Density as a Function of dopant Concentration in Rutile (TiO₂)

증가함에 따라 밀도는 증가하였다.

일반적으로 비 화학량론적인 모체 화합물(parent compound)에 불순물이 첨가되면 모체 화합물의 양이온의 원자가 및 불순물 양이온의 원자가와, 불순물 양이온이 이면 위치를 차지하느냐에 따라 모체 화합물의 고유 결함(native defects)의 농도에 크게 영향을 미친다⁴⁾ TiO₂는 산소 결핍 산화물이므로 TiO₂에 ZnO가 첨가될 때는 $ZnO + 2e + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons Zn_{Ti} + 2O_0$ 와 같은 결합 반응식으로 표시할 수 있다. 따라서 산소가 결핍된 TiO₂에 ZnO의 dissolution은 전자의 농도를 감소시키며, 또한 밀도의 증가의 요인이 된다. 이와같은 실험 결과는 Takahashi 등이 보고한 것⁵⁾과 잘 일치한다. 즉 그들은 TiO₂에 ZnO와 NiO 등을 첨가하였을 때 ZnO의 량이 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며 또한 비저항이 급격히 증가하였다고 보고하였다. 위식에서 표

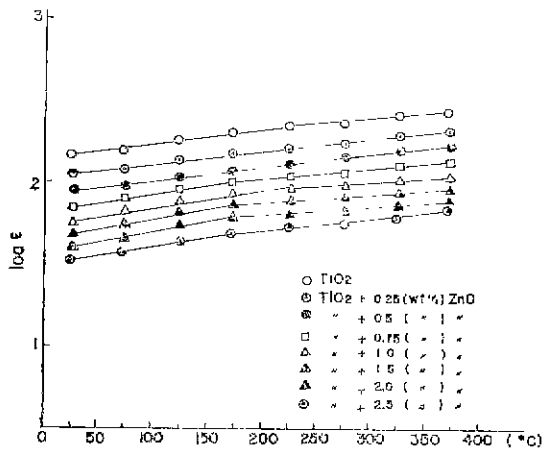


Fig. 2. Dielectric Constant versus Temperature of ZnO doped TiO₂ at 50 KHz

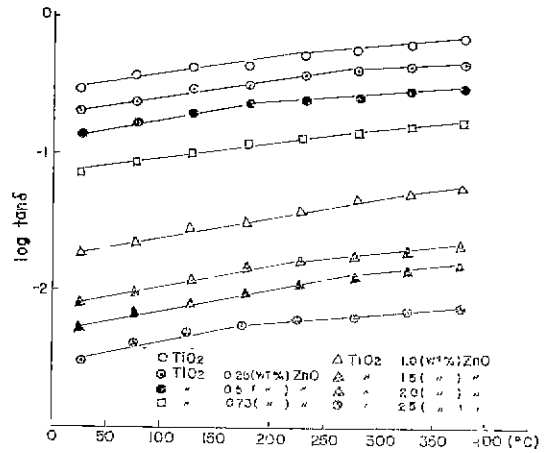


Fig. 3. Dielectric Loss Factor versus Temperature of ZnO doped TiO₂ at 50 KHz

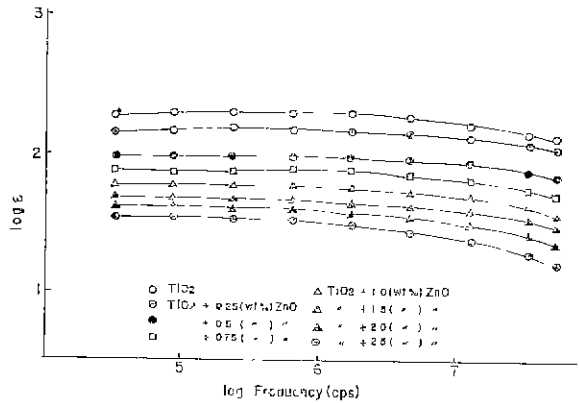


Fig. 4. Dielectric Constant as a Function of Frequency of ZnO doped TiO₂ at 25°C

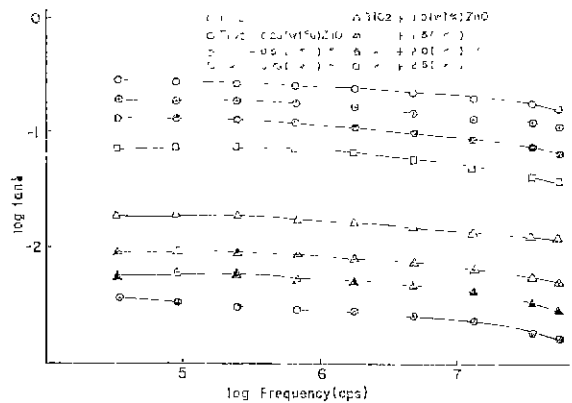


Fig. 5. Dielectric Loss Factor as a Function of Frequency of ZnO doped TiO₂ at 25°C

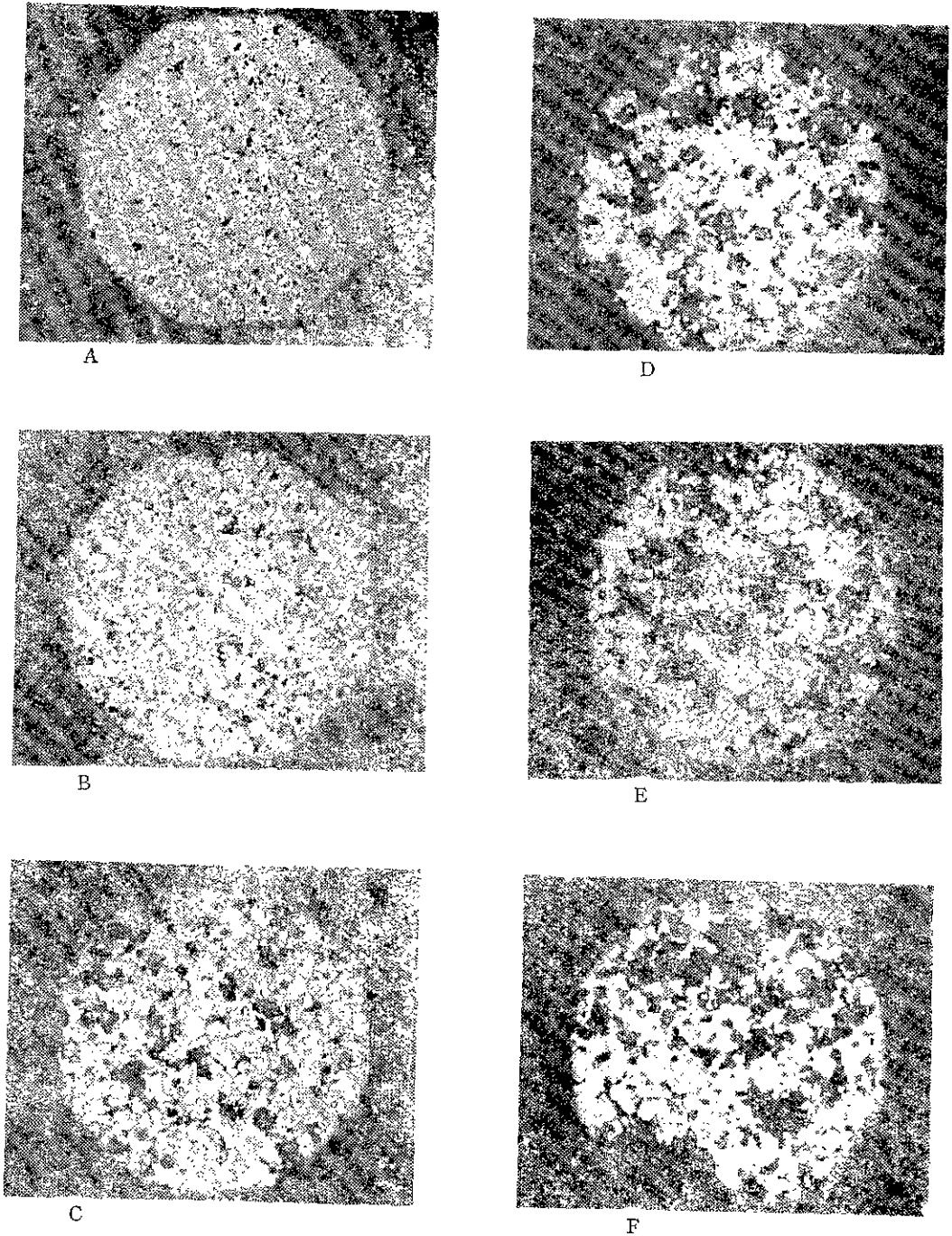


Fig. 6. Microstructures of ZnO doped TiO₂ sintered in air at 1,250°C for 90 mins.

- (A) Pure TiO₂ (x200)
- (B) 0.25wt. % ZnO doped TiO₂ (x200)
- (C) 1.0wt. % ZnO doped TiO₂ (x200)
- (D) 1.5wt. % ZnO doped TiO₂ (x200)
- (E) 2.0wt. % ZnO doped TiO₂ (x200)
- (F) 2.5wt. % ZnO doped TiO₂ (x200)

기한 막과 같이 전자의 농도의 감소는 비 저항의 증가를 유도하였다 하겠다. 특히 Takahashi 등은 TiO_2 에 ZnO를 첨가하였을때 빠른 치밀화 현상을 일으킨 것은 $TiO_2+2ZnO \rightarrow Zn_2TiO_4$ 에 의한 것이든지 혹은 첨가제가 급속한 미분말 입자의 응집을 불러일으키는 역할을 한것일 것이라고 설명하였으며 이러한 설명은 아직은 불확실한 것이다 하였다. Takahashi등은 TiO_2 에 ZnO를 10wt. % 첨가하였으나 본 실험에서는 ZnO의 첨가량이 최고 2.5wt. %였으며 X-선 분석 결과는 TiO_2 와 TiO_2 에 ZnO를 첨가시켰을 때 동일하였으므로 Zn_2TiO_4 의 생성은 생각할 수 있으며 저자의 결합 반응식에 의한 밀도의 증가 및 비 저항의 증가도 설명할 수 있겠다.

Fig. 2~5에서 보는 바와 같이 일반적으로 온도가 증가함에 따라 유전상수 및 유전손실은 증가하였으며 또한 주파수가 증가함에 따라 유전상수 및 유전 손실은 감소하였다. 특이한 점은 TiO_2 에 첨가한 ZnO의 량이 증가함에 따라 유전성은 감소하였다.

일반적으로 온도가 증가함에 따라 또는 낮은 주파수 범위에서 유전성은 시편의 결합 구조 및 결손분에 크게 영향을 받는다⁶⁾. 온도가 증가됨에 따라 전하의 운반자(change carrier)의 활동도 및 농도의 증가를 가져오게 되어 유전성이 증가되었다. 이와같은 결과는 많은 논문^{3, 5, 7-3)}에서 이미 주지되고 있다. 주파수가 증가됨에 따라 유전성이 감소하는 경향은 Debye식에 의거 유전 상수와 유전 손실은 각각 주파수 자승에 역 비례하기 때문이라 하겠다. 특히 불순물의 첨가시는 주파수의 증가에 따라 분극이 감소되어 유전성이 감소한다.

Fig. 6은 TiO_2 에 첨가된 ZnO의 량이 증가됨에 따라 grain size가 증가됨을 보여주고 있다. 그림에서 큰 흑색의 부분을 자세히 관찰하면 이는 pore가 아니고 시편 표면의 불 완전한 면마로 인한 grain층으로 이 부분에 특히 많은 광선이 흡수되어 흑색으로 나타났다. Okazaki⁷⁾ 등은 grain size가 감소됨에 따라 공간 전하층의 포인적이 증가되고 공간 전하계 및 패인된(locked-in) 강 유전성 분극이 동시에 증가되므로서 유전성이 증가된다고 설명하였다. 그들은 또한 밀도가 좀더 큰 세라믹에서는 밀도가 적은 세라믹에서 보다 주위의 grain의 공간 전하에 의하여 공간 전하계가 제거되므로 공간 전하계는 감소할 것이라고 하였다 본 실험에서는 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하였으며 유전상수는 감소를 보여 주었다. 이의 설명은 Okazaki 등의 설명과 같이 밀도가 증가함에 따라 공간

전하계가 제거되므로서 유전상수는 감소되었다.

한편 Egerton⁸⁾등은 grain size가 증가됨에 따라 격류장에 의한 domain의 재 배열위에 가해지는 속박(retaint)이 줄어들기 때문에 유전성은 감소한다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 TiO_2 에 첨가된 ZnO의 량이 증가됨에 따라 유전성이 감소하는 것은 grain size의 증가로 인한다고 설명할 수 있다.

IV. 결 론

- 1) TiO_2 에 첨가된 ZnO의 량이 증가됨에 따라 $ZnO+2e+1/2O_2(g) \rightleftharpoons Zn^{2+}+2O_0$ 의 식에 의거 밀도의 증가를 보여주었다.
- 2) 첨가된 ZnO의 량이 증가됨에 따라 grain size의 증가로 유전성은 감소하는 경향을 나타냈다.

References

1. A von Hippel, R.G. Beckenridge, F.G. Chesley and L. Tisza, "High Dielectric Constant Ceramics", *Ind. Chem.*, **38**, 1097 (1946)
2. L. Egerton and J. Jhomon, "Preparation of High Density Ceramic TiO_2 Having Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", *Am. Ceram. Bull.*, **56**, 921 (1971)
3. 윤기현, 김창수, 강영환, " TiO_2 의 유전성에 미치는 Sb_2O_3 의 영향" 요일학회지, **17**(2) 75 (1980)
4. P. Koistad, "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", P.20. John Wiley & Sons Inc., (1972)
5. J. Takahashi, I. Yamai and H. Saito, "Effect of Additives on the Sintering and the Electrical Conductivity of TiO_2 ", *Togyo-Kyokaiishi*, **83**, 539 (1975)
6. K.V. Rao and A. Smakula, "Dielectric properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals", *J. Appl. Phys.*, **36**, 3031 (1965)
7. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical properties of PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 82 (1973)
8. L. Egerton and S.E. Koonce, "Effect of Firing Cycle on structure and some Dielectric and some Dielect and Piezoelectric properties of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 412 (1955)