

# 비화학양론 $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$ 과 $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$ 세라믹의 유전 및 압전 특성

조정아 · 박성은 · 송태권<sup>†</sup> · 김명호 · 이호섭\*

창원대학교 세라믹공학과  
\*창원대학교 물리학과

## Dielectric and Piezoelectric Properties of Nonstoichiometric $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$ and $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$ Ceramics

J. A. Cho, S. E. Park, T. K. Song<sup>†</sup>, M. H. Kim and H.-S. Lee\*

Department of Ceramic Science and Engineering,

\*Department of Physics, Changwon National University, Changwon, Kyongnam 641-773

(2003년 4월 4일 받음, 2003년 6월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$  and  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$  ceramics were prepared by a solid state reaction method. X-ray diffraction analysis indicated that single-phase of Bi-layered perovskite was obtained. According to Sr/Bi content ratio, Curie temperature( $T_C$ ), electromechanical factor( $K_p$ ) and mechanical quality factor( $Q_m$ ) were measured. The Curie temperature of SBN(SBT) rose from 414°C(314°C) to 494°C(426°C) when Sr/Bi content ratio was increased. In the case of Sr/Bi content ratio = 0.55/2.3, the maximum value of the mechanical quality factor  $Q_m$  of SBT and SBN were obtained 3320 and 1010, respectively.

**Key words** Bi-layered perovskite, Curie temperature, electromechanical factor, mechanical quality factor

### 1. 서 론

현재 유전체이나 압전체 등의 전자 세라믹 응용 분야에서 납(Pb)을 기본으로 한 페로브스카이트 화합물들 즉  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT)가 대부분 사용되고 있다. 그러나 납은 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며, 제조 공정 중의 납은 환경오염을 유발할 수 있다. 그리고 기존의 PZT 재료의 경우 상유전상에서 강유전상으로의 상전이 과정에서 자발 분극의 방향이 서로 90도가 되는 90도 분역(domain)이 생기게 되어 좋은 압전 특성이나 강유전 특성을 얻기 위해서는 높은 전압을 걸어주어(poling) 분역들을 정렬하는 분극 처리과정이 요구된다. 따라서 납과 90도 분역이 포함되어 있지 않은 재료의 개발의 필요성이 대두되고 있다. 그 중 제안되고 있는 방법 중 하나가 비휘발성 기억소자(FRAMs) 재료로서 최근 많이 연구되고 있는 비스무스 층구조형 강유전 재료를 들 수 있다.<sup>1-10)</sup>

$SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)나  $SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN)은  $(Bi_2O_2)^{2+} + (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 로 표기되어지며,<sup>11)</sup>  $m = 2$ 인 비스무스 층구조형 강유전 재료로서 PZT에 비해 높은 상전이 온도( $T_C$ )를 갖는다. 그리고 이들의 상전이 온도나 자발분극 등과 같은 강유전 특성은 Sr/Bi의 화학적 조성에 많은 영

향을 받는다. 화학양론 조성일 때보다 Sr-부족/Bi-과다인 비화학양론 조성에서 우수한 강유전 특성이 나타난다고 보고되고 있다.<sup>12,13)</sup> 이러한 비스무스 층구조형 강유전체 재료에 관한 연구는 강유전 기억 소자의 응용을 위하여 주로 연구되어 자발 분극과 같은 강유전 특성이 주된 연구 관심사였다. 비스무스 층구조형 강유전 재료의 압전 특성은 이들이 PZT 비하여 낮은 전기기계결합계수( $K_p$ ) 값을 갖는데 비하여 높은 기계적 품질 계수( $Q_m$ )를 갖기 때문에 정밀 발진기(fine tolerance oscillator)의 응용에 적합한 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ ,  $Sr_{0.7}Bi_{2.2}Ta_2O_9$ ,  $SrBi_2Ta_2O_9$ ,  $Sr_{1.2}Bi_{1.8}Ta_2O_9$  그리고  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ ,  $Sr_{0.7}Bi_{2.2}Nb_2O_9$ ,  $SrBi_2Nb_2O_9$ ,  $Sr_{1.2}Bi_{1.8}Nb_2O_9$  각 각의 조성을 갖는 세라믹 시편을 준비하여 비화학양론 조성이 결정구조, 상전이 온도 및 유전 및 압전 특성 등에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 SBT와 SBN 세라믹은 일반적인 고상반응법으로 제조되었다. 출발원료로는 SrO(Aldrich 99%),  $Bi_2O_3$ (Aldrich 99%),  $Nb_2O_5$ (Aldrich 99%),  $Ta_2O_5$ (Aldrich 99%)를 사용하여 각 각의 분말을 몰 비율에 따라 혼합시켜 메탄올을 첨가하여 24시간 불필시킨 후,

<sup>†</sup>E-mail: tksong@changwon.ac.kr

80°C의 oven에서 건조하고 900~1000°C의 온도에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말의 응집체를 분쇄시키기 위해 메탄올을 사용하여 24시간 재밀링한 후 10 wt%의 결합제(PVA)를 첨가, 건조시켜 체가름하였다. 준비된 시료를 일축가압성형법(1200 kgf/cm<sup>2</sup>, 10초)으로 직경 8 mm, 두께 1 mm의 시편을 제조한 후 1150~1250°C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결체의 강유전 압전 특성 측정을 위해 시편의 양면에 은(Silver Paste)전극을 바른 후, 650°C에서 30 분간 열처리하였으며, 압전특성 측정을 위해 110°C 이상의 실리콘 오일 속에 3.5 kV/mm의 직류전압을 30분 동안 가하여 분극처리(poling) 하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 시료의 특성 분석으로 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer; XRD, X-Pert APD System, Philips)를 이용하여 상형성 여부를 파악하였다. 또한 Sr/Bi 조성에 따른 시편표면의 입자의 형태와 크기를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM, Hitachi, S-2400)을 사용하였다. 전기적 특성은 분극처리를 행한 후 24시간 정도의 시효처리를 거쳐 상온에서 임피던스 분석장치(HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수와 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 이로부터 전기기계결합계수(K<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 계산하였다. 또한 100 Hz에서 10 MHz의 주파수 범위와 30~700°C의 온도 범위에서 온도에 따른 유전상수를 측정하여 Sr/Bi 조성에 따른 상전이 온도(T<sub>c</sub>) 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SBT와 SBN 세라믹 시료들의 XRD 패턴을 2θ = 10°~80°의 회절각 범위에서 나타내고 있다. 모든 시편에서 비스무스 층 구조를 나타내는 (115) 피이크 및 c-축 방향의 피이크들이 나타났고, 뚜렷한 이차상은 보이지 않았다. 그리고 SBT의 경우 Sr-부족/Bi-과다상일 때 (00 l) 피이크들이 상대적으로 크게 나타났다. 이 실험결과는 SBT이나 SBN의 비화확양론 조성이 비스무스 층상형 페로브스카이트 결정구조에는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 보인다.

Fig. 2는 100 kHz의 주파수에서 SBT와 SBN 시료들의 온도에 따른 유전 상수의 변화를 보여주고 있다. 온도에 따른 유전 상수의 측정으로부터 상전이 온도가 Sr<sup>2+</sup>/Bi<sup>3+</sup>의 양에 의존하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(a)는 Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 시료들의 온도에 따른 유전상수 변화를 나타낸 것으로, 화학양론적인 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 상전이 온도는 314°C에서 나타났으며, Sr의 양이 적을수록 날카로운 상전이 피이크의 특성을 보였으며 Sr의 양이 증가하고 Bi의 양이 감소할수록 상전이 온도는 Sr<sub>0.55</sub>Bi<sub>2.3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>과 Sr<sub>0.7</sub>Bi<sub>2.2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에서 각각 426°C와 390°C로 증가하는 것을 알 수 있다. Sr/Bi = 1.2/1.8의 시료에서는 상전이 피이크가 넓은 온도 범위에서 나타나서 이른바 릴렉서(relaxor) 강유전체에서 보이는 확산된 상전이(diffused phase tran-

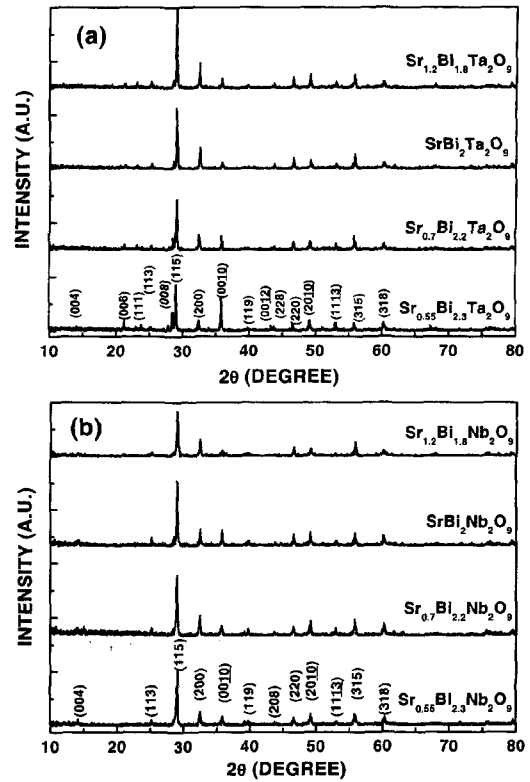


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of the Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics and (b) X-ray diffraction patterns of the Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics.

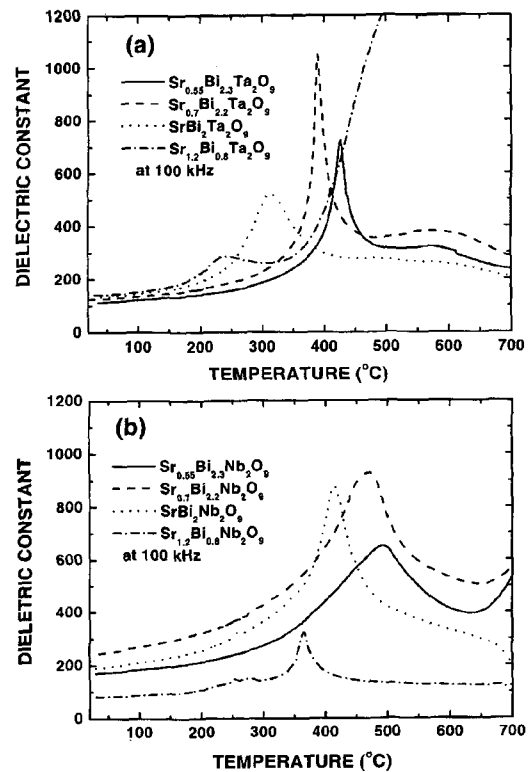


Fig. 2. (a) Dielectric constant of Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics as a function of temperature measured at 100 kHz and (b) Dielectric constant of Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics as a function of temperature measured at 100 kHz.

sition)와 비슷한 경향을 보이고 있다. 더욱이 이 시료의 경우 400°C 이상의 높은 온도에서 큰 이온 전도에 의한 높은 유전 상수 값을 보이고 있다.<sup>12)</sup> Fig. 2(b)는 100 kHz의 주파수에서  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$  시료들의 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것으로, 화학양론적인  $SrBi_2Nb_2O_9$ 의 상전이 온도가 414°C에서  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ 과  $Sr_{0.7}Bi_{2.2}Nb_2O_9$ 에서 각각 470°C와 494°C로 Sr-부족/Bi-과다일수록 상전이 온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한  $Bi^{3+}$ 의 양이 많아지면서 완화 현상이 두드러짐을 볼 수 있다.<sup>14)</sup>  $Sr_{1.2}Bi_{0.8}Nb_2O_9$  시료의 경우 다른 모든 시료들의 밀도가 이론 밀도의 95% 이상으로 나왔던데 비하여 같은 조건에서도 소결이 잘되지 않아서 밀도가 이론 밀도의 85% 정도로 측정되었다. 그래서 시료의 유전 상수 값도 다른 시료들에 비하여 작은 값을 보였다. 이

러한 현상은 비교실험을 위하여 같은 열처리 조건을 사용하였기 때문이며 이 시료의 경우 보다 높은 소결 온도가 필요한 것으로 나타났다. 이러한 상전이온도의 변화는 페로브스카이트 구조 내의 O-Nb(Ta)-O chain에 의해 나타나며, 뒤틀림의 정도가 크면 상전이 온도가 증가한다고 알려져있다.<sup>15)</sup> 비화학양론적인 조성이 상전이 온도에 미치는 영향은 SBT와 SBN의 결정 구조에서 기인한다. Sr은 강유전성을 보이는 부분인 페로브스카이트 층을 형성하는데 비하여 Bi는 강유전성과는 직접적인 관련이 없는  $(Bi_2O_2)^{2+}$  층을 구성한다. Sr-부족/Bi-과다 상의 경우 Sr-공공의 생성으로 산소 팔면체의 뒤틀림의 증가할 것으로 예상되며 이것이 상전이 온도를 상승시키는 원인으로 생각된다.

Fig. 3과 Fig. 4는  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$ 와  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$

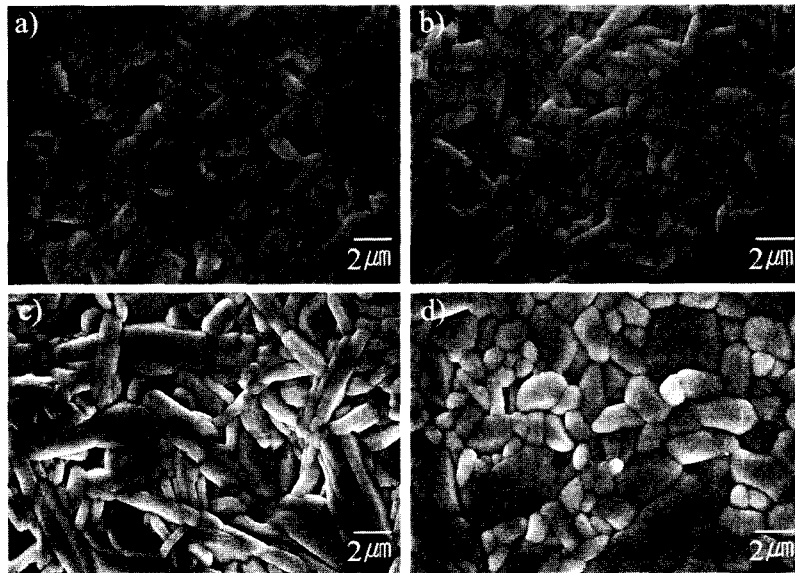


Fig. 3. SEM micrographs of (a)  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ , (b)  $Sr_{0.7}Bi_{2.2}Ta_2O_9$ , (c)  $SrBi_2Ta_2O_9$ , and (d)  $Sr_{1.2}Bi_{0.8}Ta_2O_9$  ceramics.

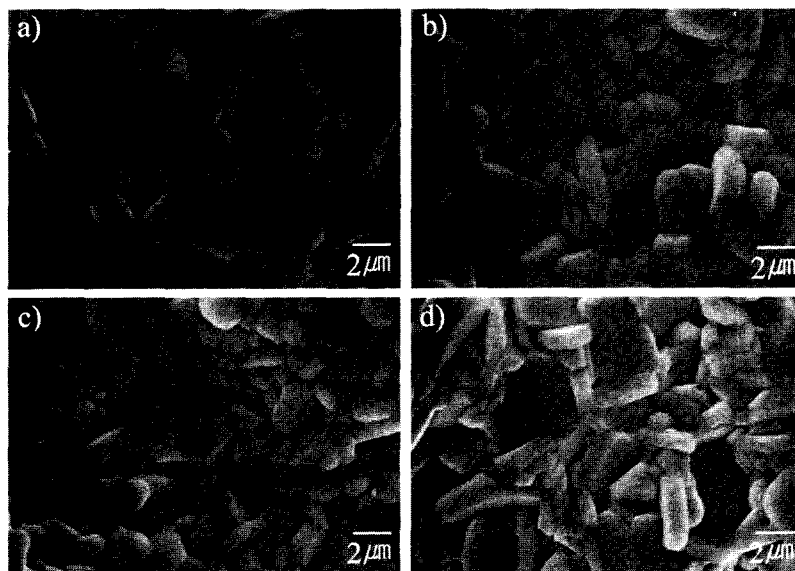


Fig. 4. SEM micrographs of (a)  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ , (b)  $Sr_{0.7}Bi_{2.2}Nb_2O_9$ , (c)  $SrBi_2Nb_2O_9$ , and (d)  $Sr_{1.2}Bi_{0.8}Nb_2O_9$  ceramics.

세라믹 시료들의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. 두 종류의 세라믹에서 Sr/Bi의 비가 낮으면 원형의 결정립 모습을 보이다가 화학양론적인 SBT 혹은 SBN 시료일 때 막대 모양의 결정립들이 많아짐을 볼 수 있다. 그리고 Sr-과다/Bi-부족 조건일 때 결정립들의 크기가 커짐을 볼 수 있다. 이러한 조성변화에 대한 결정립의 거동은 비스무스 층구조 재료에서 보이는 일반적인 모습과 일치한다.<sup>16)</sup> 그런데 비스무스 층구조형 강유전체의 미세구조에 대한 체계적인 연구는 아직 자세히 이루어지지 않았으며 특히 Sr/Bi비에 따른 변화는 앞으로 SBT와 SBN의 소결 현상과 관련하여 자세히 연구되어야 할 것이다.

Fig. 5는  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$ ,  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$  시편들의 전기기계 결합계수( $K_p$ ) 및 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다. SBN과 SBT의  $K_p$ 는 PZT계와 달리 단지 3~9% 정도 낮은 값을 나타내었으나, 기계적 품질계수는 높

은 값을 나타내었다. SBN의 경우  $Bi^{3+}$ 의 양이 증가할수록  $K_p$ 는 증가하고,  $Q_m$ 은 감소하는 것을 알 수 있으며, SBT의 경우 화학양론조성일 경우 최대  $K_p$ 를 가지며, Sr/Bi의 비가 0.55/2.3인 경우 기계적 품질계수는 3320을 보여 최대값을 나타냈다. 이것은 일반적인 압전 재료로 사용되는 PZT와 비교해 볼 때, 상대적으로 매우 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다.<sup>17)</sup> 이로부터 정밀 발진자 응용을 위한 SBT, SBN 세라믹 재료는 두 종류 모두 Sr/Bi 비가 낮을수록 좋은 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 특히 이러한 Sr-부족/Bi-과다 상은 높은 상전이 온도를 보여주기 때문에 상온에서 높은 자발 분극 값과<sup>11)</sup> 압전 특성에서 공진 주파수의 온도 의존성도 크지 않을 것으로 예상된다.<sup>5)</sup> Table 1에 Sr/Bi의 비에 따른 강유전 및 압전 특성을 정리하여 나타내었다.

#### 4. 결 론

강유전 SBT 및 SBN 세라믹을 일반적인 고상 반응법으로 제조하여 유전 및 압전 특성을 연구하였다. XRD를 통해 단일상의 비스무스 층형 페로브스카이트 구조가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 Sr/Bi의 조성비에 따라 상전이 온도가 SBN의 경우,  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ 일 때 494°C에서  $Sr_{1.2}Bi_{1.8}Nb_2O_9$ 일 때 364°C로, SBT의 경우  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ 일 때 426°C에서  $Sr_{1.2}Bi_{1.8}Ta_2O_9$ 일 때 244°C로 각각 감소하였다. 압전 특성으로는  $K_p$ 의 값은 SBN의 경우,  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ 일 때 3.7%에서  $Sr_{1.2}Bi_{1.8}Nb_2O_9$ 일 때 8.1%로, SBT의 경우  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ 일 때 3.4%에서  $SrBi_2Ta_2O_9$ 일 때 8.7%로 Sr/Bi의 조성비에 따라 각각 증가하였다. 반면에  $Q_m$ 은 감소하였으며, Sr/Bi의 비가 0.55/2.3일 때  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Nb_2O_9$ 과  $Sr_{0.55}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ 은 각각 1013과 3320의 최대값을 가졌다.

#### 감사의 글

본 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 대학부설 중점연구소지원(KRF-2000-005-Y00070)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Shibata, K. Shoji and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys.,

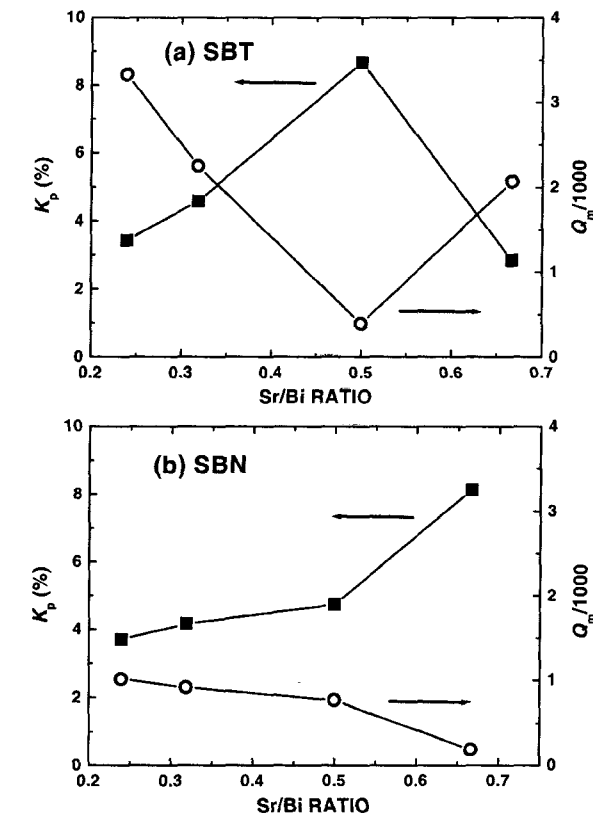


Fig. 5. (a)  $K_p$  and  $Q_m$  of  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$  ceramics as functions of Sr/Bi content ratio and (b)  $K_p$  and  $Q_m$  of  $Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$  ceramics as functions of Sr/Bi content ratio.

Table 1. Ferroelectric and piezoelectric characteristics of SBN and SBT ceramics

Sr/Bi ratio	$Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Nb_2O_9$				$Sr_{1\pm x}Bi_{2\pm y}Ta_2O_9$			
	0.55/2.3	0.7/2.2	1/2	1.2/1.8	0.55/2.3	0.7/2.2	1/2	1.2/1.8
$T_c$ (°C)	494	470	414	364	426	390	314	244
$K_p$ (%)	3.7	4.2	4.7	8.1	3.4	4.6	8.7	2.9
$Q_m$	1013	918	771	185	3325	2246	390	2066
$\epsilon$ (at RT)	171	245	192	82	112	126	133	141
$\tan\delta$ (at RT)	0.95	1.5	1.2	1.5	1.0	0.9	1.2	0.1

1. **40**, 5719 (2001).
2. M. Nanao, M. Hirose and T. Tsukada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5727 (2001).
3. Ogawa, M. Kimura, A. Ando and Y. Sakabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5715 (2001).
4. T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5703 (2001).
5. A. Ando, M. Kimura, T. Sawada, K. Hayashi and Y. Sakabe, *Ferroelectrics*, **268**, 65 (2002).
6. H. Nagata and T. Takenaka, *Ferroelectrics*, **273**, 359 (2002).
7. E. B. Brzozowski, A. C. Caballero, J. F. Fernandez and M. Villegas, *Ferroelectrics*, **268**, 321 (2002).
8. M. Villegas, A. C. Caballero and J. F. Fernandez, *Ferroelectrics*, **267**, 165 (2002).
9. C. W. Ahn, I. W. Kim, M. S. Ha, W. K. Seo, J. S. Lee and A. S. Yi, *Ferroelectrics*, **273**, 261 (2002).
10. L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos and J. F. Fernandez, *Ferroelectrics*, **273**, 309 (2002).
11. K. Kato, C. Zheng, Jeffrey M. Finder and Sandwip K. Dey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1869 (1998).
12. Jeong Seog Kim, Chae-il Cheon, Hae-sub Shim and Chang Hee Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1295 (2001).
13. Y. Torii, K. Tato, A. Tsuzuki, H. J. Hwang and S. K. Dey, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 827 (1998).
14. M. J. Forbess, S. Seraji, Y. Wu, C. P. Nguyen and G. Z. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2934 (2000).
15. Y. Wu and G. Cao, *J. Mat. Sci. Lett.*, **19**, 267 (2000).
16. J. K. Kim, S. S. Kim, E. K. Choi, J. Kim, T. K. Song and I. S. Kim, *Korean J. Mat. Res.*, **11**, 960 (2001).
17. J. H. Park, J. G. Park, B. K. Kim and Y. H. Kim, *Korean J. Mat. Res.*, **11**, 6 (2001).