

## 볼-밀 시간에 따른 SBN-BTN 세라믹의 강유전 특성

### Ferroelectric properties of SBN-BTN ceramics with variation of the ball-milling time

이원섭\*, 이성갑\*, 배선기\*\*  
(Won-sub Lee\*, Sung-gap Lee\*, Seon-gi Bae\*\*)

#### Abstract

( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ )<sub>0.5</sub>-( $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ )<sub>0.5</sub> ceramics were fabricated by the mixed-oxide method, and the structural and electrical properties with variation of ball-milling time were investigated. All SBN-BTN specimens showed the typical polycrystalline X-ray diffraction patterns without the presence of the second phase. The SBN-BTN specimen sintered at 1200°C and ball-milled for 168h showed the average grain size of 16  $\mu\text{m}$ . The dielectric constant and dielectric loss of the SBN-BTN specimen sintered at 1150°C and ball-mill for 72h were 225, 0.4% at 1KHz, respectively.

**Key Words** : ( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ )<sub>0.5</sub>-( $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ )<sub>0.5</sub>, mixed-oxide method, dielectric constant, dielectric loss

#### 1. 서론

PZT계 세라믹은 우수한 유전, 압전 및 초전특성을 가지고 있으며, 이러한 특성을 이용하여 압전 변환소자, 비냉각 적외선 검출기 및 광학 재료 등 각종 전기·전자 디바이스로의 활용을 위한 활발한 연구가 이루어져 왔다[1]. 그러나 최근 세계적으로 환경문제에 대한 관심의 증가와 이러한 경향은 산업현장에서 환경유해물질의 사용을 제한하고 있는 상황이다. 따라서 지금까지 압전 및 강유전 세라믹의 재료로서 널리

제작되어 오던 PZT계 세라믹의 사용은 제한을 받을 것이며, 이로 인한 전자 세라믹 산업에 대한 영향도 매우 클 것으로 생각된다.

최근 세계적으로 PZT 세라믹의 우수한 전기적 특성을 대체한 새로운 물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 환경유해물질인 Pb 원소를 사용하지 않는 신물질, 신소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Aurivillius형 결정구조를 가지는 ( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ )-( $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ )계 (SBN-BTN)세라믹은 상전이 온도가  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 세라믹 보다 높은 강유전체 재료로서[2-3], 조성비 변화에 따른 다양한 전자기적 특성을 이용하여 비휘발성 FeRAM 소자, 압전 변환소자 및 고온 발열소자 등으로 응용을 위한 연구가 진행되고 있다[4,5].

본 연구에서는 산화물 혼합법을 이용하여

\* 서남대학교 전자전기공학부  
전북 남원시 광치동 720  
FAX : 063-620-0211  
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr  
\*\* 인천대학교 전기공학과

SBN-BTN 세라믹을 제작하고자 하며, 특히 ball-mill 시간의 변화에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하여 전자기 소자로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에서는  $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{0.5}-(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{0.5}$  조성식에 따라  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$  시료를 전자저울을 이용하여 각각 평량한 후, 일반 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아볼로 각각 24, 72, 120 및 168시간 동안 혼합 분쇄하였다, 혼합 분쇄된 시료를 100°C의 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 재분쇄하여 850°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA를 1wt% 첨가한 후, 알루미나 유발을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후, #80 mesh로 체가름 하였다. 제작된 분말은  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여, 1100°C~1200°C에서 2시간 동안 소결하여 시편을 제작하였다. 혼합된 분말의 온도 변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA)을 수행하였다. 제작된 시편의 결정립 형태, 결정입계, 기공 등의 미세구조를 관찰하기 위해 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 혼합 분말, 하소 분말 및 소결된 시편의 결정구조 및 고용체 형성 과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 또한 시편 표면의 양면을 연마한 후 Ag-paste를 이용하여 전극을 형성시키고 실온에서 DC 60KV/cm의 직류전압을 30분간 인가하여 분극처리를 행한 후 전기적 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 혼합된 SBN-BTN 분말의 온도 변화에 따른 물리, 화학적 변화와 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 30°C에서 850°C까지의 온도 범위에서 볼-밀 시간에 따른 시차 열분석 결과이다. 그림 1의 (a)와 (b) 각각 볼-밀 시간이 24시간과 168시간의 분말이며, 250°C~400°C 부근의 발열 피크는 볼-밀 과정 중 혼합된 유기물과 시료 불순물의 연소에 기인한 피크이다. 그림 1 (a)의 700°C 부근에서의 발열피크는 결정화에 기인한 것으로 사료되며, 그림 (b)에서는 이러한 피크가 관찰되지 않았으며, 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

그림 2는 볼밀 시간에 따른 혼합한 분말, 하소한 분말 그리고 소결한 시편의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 그림 2 (a)의 혼합된 분말의 경우, 볼-밀 시간

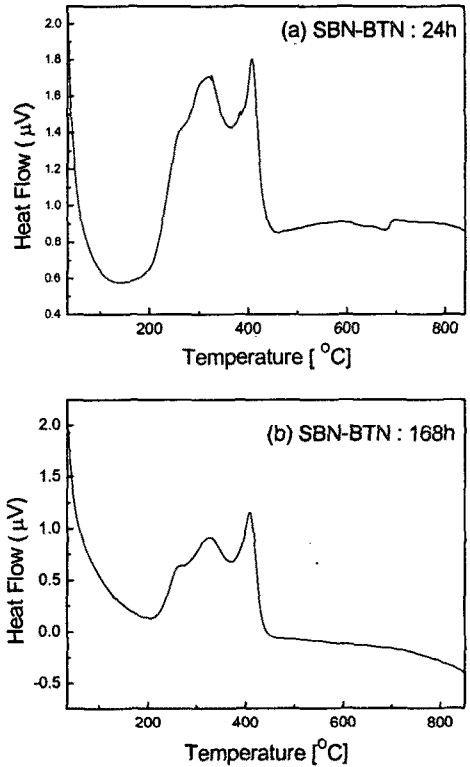


그림 1. 볼-밀 시간에 따른 SBN-BTN 분말의 시차 열분석 곡선 : (a) 24시간, (b) 168시간

Fig. 1. DTA curves of SBN-BTN powders with ball-milling time : (a) 24h, (b) 168h

이 증가함에 따라 X-선 회절 피크의 강도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 분쇄 시간이 증가함에 따라 각 시료의 미분쇄에 따른 결정의 응집에 기인한 결과로 사료된다. 하소된 분말과 소결된 시편의 X-선 회절 피크는 볼-밀 시간이 증가함에 따라 강도가 다소 증가하였으며, 이는 동일한 열처리 조건하에서 미분쇄에 따른 각 입자간의 접촉 면적이 증가하여 입자간의 반응성이 증가하였기 때문으로 사료된다. 소결된 모든 시편에서 미반응 물질 또는 2차상 등이 존재하지 않는 균일한 다결정성의 전형적인 X-선 회절 모양을 나타내었다.

그림 3은 SBN-BTN 시편의 볼-밀 시간과 소결 온도에 따른 미세 구조를 나타낸 것이다.

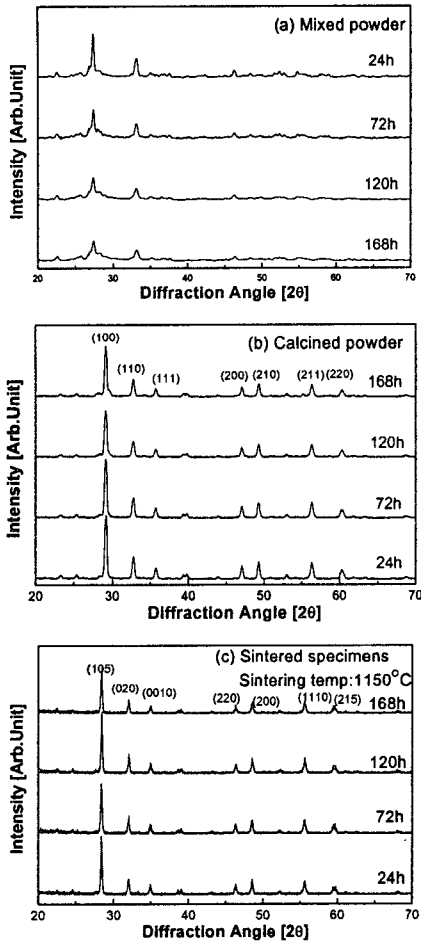


그림 2. 볼-밀 시간에 따른 SBN-BTN의 X-선 회절 모양 : (a)혼합 분말, (b)하소 분말, (c)소결한 시편

Fig. 2. XRD pattern of SBN-BTN with ball-milling time : (a)mixed powder, (b)calcined powder,(c)sintered specimens

시편의 소결 온도와 볼-밀 시간이 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 168시간 동안 볼-밀한 시편에서 약  $16\mu\text{m}$ 의 최대 평균 결정립의 크기를 나타내었다. 일반적으로 볼-밀 시간이 증가할수록 혼합 분쇄된 입자의 평균크기는 감소하게 되며, 시편 소결시 각 입자간의 접촉면적의 증대로 원소간의 이동이 용이함에 따라 결정립의 크기가 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 볼-밀 시간이 증가함에 따라

시편내에 기공 발생이 증가하는 현상을 나타내었다.

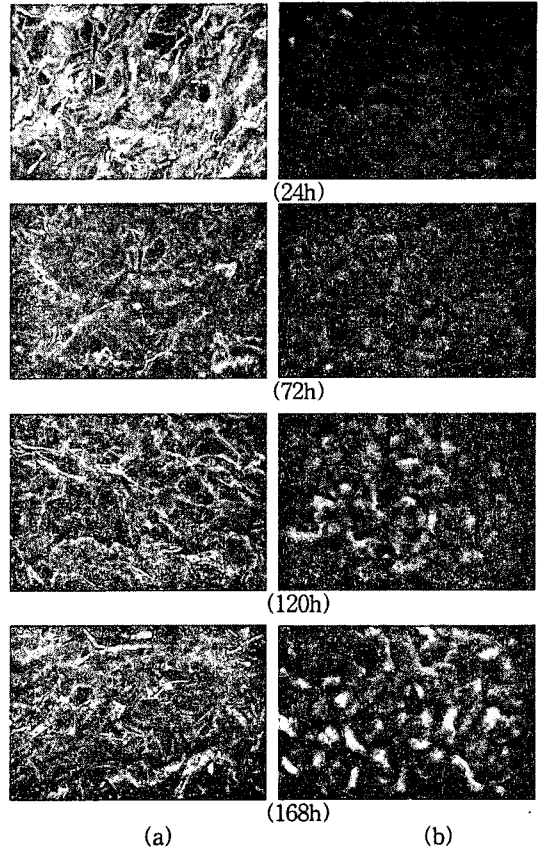


그림 3. 볼-밀 시간과 소결온도에 따른 SBN-BTN 시편의 표면 미세구조 : (a) 1200°C, (b) 1150°C

Fig. 3. Surface microstructure of SBN-BTN specimens with variation of the sintering temperature and ball-milling time : (a) 1200°C, (b)1150°C

그림 4는 SBN-BTN 시편의 볼-밀 시간에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이며, 상은 1KHz에서 측정된 것이다. 볼-밀 시간이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 그림 3의 미세구조에서 나타낸 바와 같이 미분쇄에 따른 각 입자간의 응집 현상이 발생하여 시편내 기공이 발생하였기 때문으로 사료된다. 볼-밀 시간이 72시간인 시편에서 유전상수와 유전손실은 각각 225, 0.4%의 최대 값을 나타내었다.

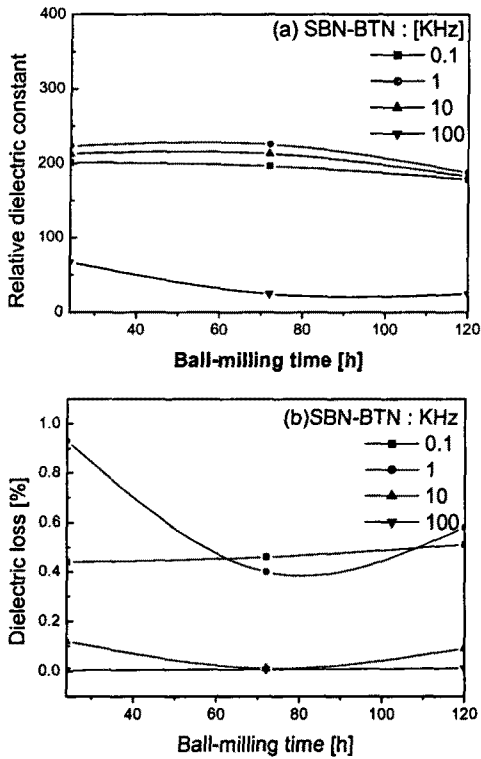


그림 4. 볼-밀 시간에 따른 SBN-BTN 시편의 비 유전상수와 유전손실

Fig. 4. Relative dielectric constant and dielectric loss of SBN-BTN specimens with ball-milling time

#### 4. 결론

본 연구에서는  $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{0.5}-(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{0.5}$  조성의 시편을 선택하여 일반 소성법으로 시편을 제작한 후, 볼-밀 시간에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였다. X-선 회절 결과, 모든 시편에서 우선 배향성 및 2차상 등이 없는 전형적인 다결정성의 회절 모양을 나타내었으며, 소결 온도 및 볼-밀 시간이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 168시간 동안 볼-밀한 후 1150°C에서 소결한 시편에서 약  $16\mu\text{m}$ 의 가장 큰 평균 결정립 크기를 나타내었다. 볼-밀 시간이 168시간인 경우 시편내 많은 기공이 존재하였으며, 이는 입자간 미분쇄됨에 따라 표면에너지의 증가로 입자간의 응집현상이 발생하였

기 때문에 사료된다. 시편의 유전상수는 볼-밀 시간이 72시간의 경우 225의 최대 값을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] O.Ise, K. Satoh and Y. Mamiya. "High power Characteristics of Piezoelectric Ceramics in  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  system", Jpn. J. Appl. Vol. 38. pp. 5531-5534, 1999
- [2] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, and J. F. Scott, "Fatigue-Free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes," Nature (London), 374, 627-29 (1995).
- [3] T. Sumi, N. Moriwaki, G. Nakane, T. Nakamura, Y. Judai, Y. Uemoto, Y. Nagano, S. Hayashi, M. Azuma, T. Otsuki, G. Kano, J. D. Cuahiaro, M. C. Scott, L.D. McMillan, and C. A. Paz de Araujo, "256Kb Ferroelectric Non-volatile Memory Technology for 1T/1C Cell with 100ns Read/Write Time at 3V", Integr. Ferroelectr., 6 [1] 1-13 (1995).
- [4] Kazushi Kodama, Mitsue Takahashi, Dan Ricinschi, Alexandru Ionut Lerescu, Minoru Noda and Masanori Okuyama, "Improved Retention Characteristics of Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor Structure Using a Post-Oxygen-Annealing Treatment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) 2639-2644
- [5] Takehiro Noguchi, Takashi Hase and Yoichi Miyasaka, "Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Films on the Composition and Process Temperature", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35(1996) 4900-4904.