

# Sr 치환에 따른 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

오동언, 류주현, 박창엽, 윤현상\*, 정영호\*\*, 정문영\*\*\*

세명대학교 전기공학과, 경문대학 전기공학과\*, 한전전력연구원\*\*, 세명대학교 자원환경공학과\*\*\*

## Dielectric and Piezoelectric Characteristics of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics with the variations of Sr Substitution

Dong-On Oh, Ju-hyun Ryu, Chang-Yub Park, Hyun-Sang Yoon\*, Yeong-Ho Jeong\*\*

and Moon-Young Jung\*\*\*

Semyung Uni, Kyungmon Col., KEPRI\*\*, Semyung Univ\*\*\*

### Abstract

In this study, lead-free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$  system ceramics were fabricated with the variations of Sr substitution and their dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. With the increase of Sr substitution, dielectric constant increased linearly and Curie temperature decreased slightly. Also, the temperature dependence curve of dielectric constant was moved to left-ward. At 4mol% Sr substitution,  $T_c$  of 292,  $k_p$  of 34.03%,  $k_t$  of 45.32% and  $\epsilon_r$  of 868 were shown, respectively.

**Key Words** : lead-free ceramics, Sr substitution,  $k_p$ ,  $T_c$

### 1. 서 론

최근 엄격한 환경오염 규제에 따라 비납계(lead free) 압전세라믹스 개발이 중요시 되고있다. Smolenskii 등[1] 에 의해 알려진 perovskite 구조를 가지는  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)세라믹스는 강한 강유전성 및 높은 큐리온도( $T_c=320^\circ\text{C}$ )등의 이유로 납을 기본조성으로 하는 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질로 고려되고 있다. 그러나 이 BNT 세라믹스는 낮은 온도에서의 상전이를 가지며 또한 분극의 어려움을 가지고 있어 이를 개선시키고자  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$  등의 여러 물질을 사용하여 특성을 개선시키려는 연구가 많이 진행되었다[2-5]. 이중  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{TiO}_3$  [6] 에서  $X=0.16$  일때 상경계를 보이며 PZT의 상경계와 유사한 특성을 가지며 적당한 압전특성이 보고되었다. 따라서 본 연구에서는  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNBT)에 Sr을 치환시켜 제작하여 그에 따

른 유전, 압전특성을 조사하여 압전 세라믹으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

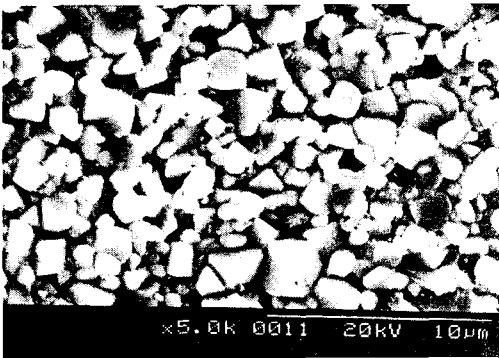
### 2. 실험

본 실험에서 사용한 조성식은 다음과 같다.  
 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3+x\text{SrTiO}_3+0.3\text{wt}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$   
, 여기서,  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$   
99%이상의 출발원료를 사용하여 보통 소성법으로 소결하였다. 조성에 따른 시료를 아세톤을 분산매로하여 지르코니아불을 사용하여 24시간 분쇄, 혼합하였으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소하였으며, PVA(5wt%수용액)을 5wt% 첨가하여 직경이 13, 21mm인 물더를 사용하여  $1[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 으로 일축성형 하였다. 성형된 시편을  $1150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결 하였으며, 두께 1.1, 1mm로  $k_t$  및  $k_p$  mode로 제작하였다. 스크린 프린팅법으로 전극을 도포하였으며,  $25\sim 120^\circ\text{C}$  실리콘유에서  $40[\text{kV}/\text{cm}]$ 으로 분

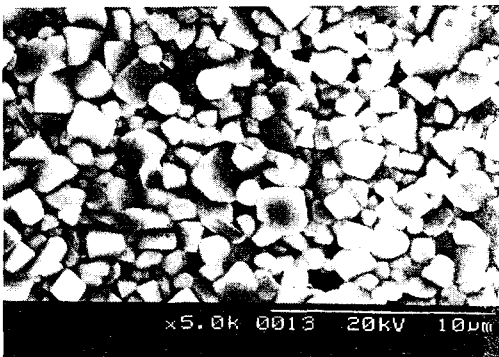
극치리 하였으며, 24시간경과 후 impedance analyzer(Agilent 4294A)을 사용하여 공진반공진법으로 압전특성을 산출하였다. 또한 유전상수의 온도 의존성을 측정하기 위해 20~350[°C]범위에서 LCR meter(ANDO AG-4004)로 1[kHz]에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 산출하였다..

### 3. 결과 및 고찰

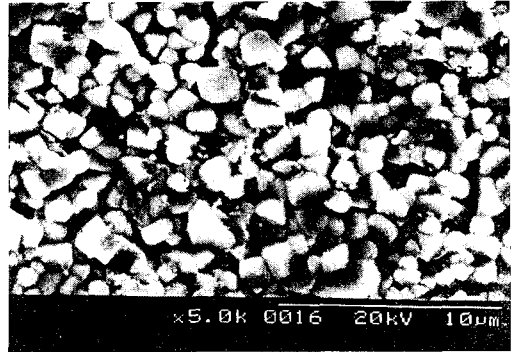
그림 1과 2는 각각 Sr 치환에 따른 미세구조 및 밀도이다. Sr 치환량이 증가함에 따라서 입경은 다소 감소하는 경향을 보였으며, 밀도는 거의 일정하였다. 그러나 Sr 치환에 따라서 유전 및 압전특성을 매우 다른 변화를 보였다. PZT계에서 Sr 치환과 유사하게 Sr 치환량이 증가할수록 유전상수는 mol%당 약 90 정도씩 선형적으로 증가하는 경향을 보였으나 큐리온도는 PZT계에서는 mol%당 9.5°C씩 크게 감소[7]하는 것과는 달리 그림 3에서 볼 수 있는 것처럼 조금 감소하는 경향을 보였다.



(a) Sr 0 mol%



(b) Sr 4 mol%



(c) Sr 10 mol%

그림 1. Sr 치환에 따른 SEM.

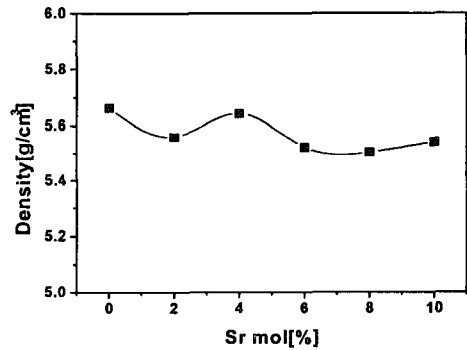


그림 2. Sr 치환에 따른 밀도.

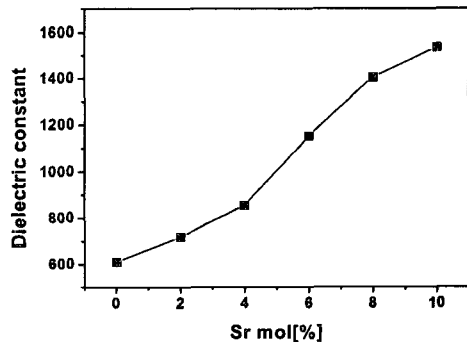


그림 3. Sr 치환에 따른 유전상수.

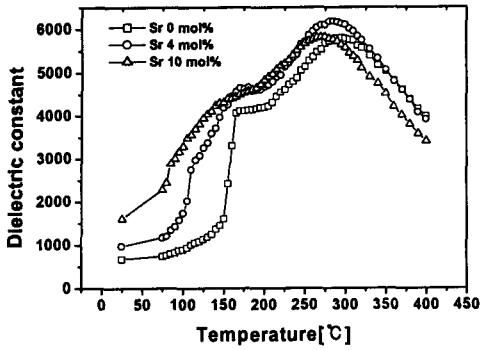
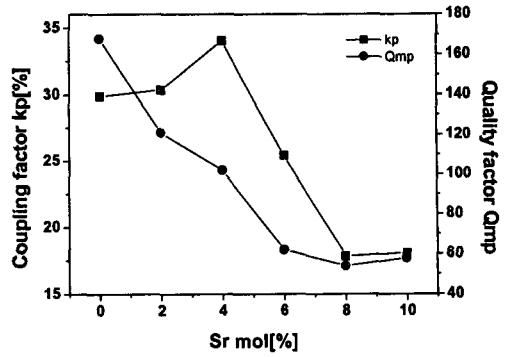


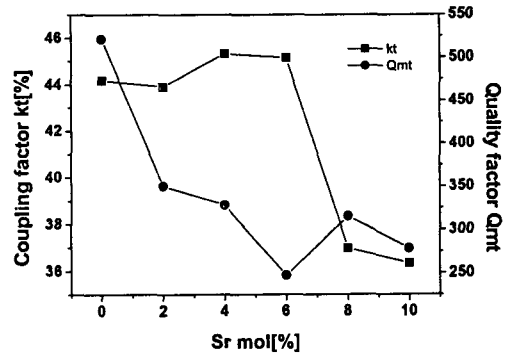
그림 4. Sr 치환에 따른 유전상수의 온도의존성.

며 3mol%에서 최대 유전peak을 보였는데 이는 보다 구조적인 연구가 필요하다 하겠다. 유전상수의 온도의존성 그래프가 좌측으로 이동함에 따라서 Sr 치환량이 2mol% 이후부터는 120°C에서 상온에 걸쳐 분극처리를 하였으나, 100°C 이상에서는 분극이 이루어지지 않았으며, 상온에서의 분극이 가장 좋은 압전특성을 보였다.

그림 5는 Sr 치환에 따른 전기기계 결합계수와 품질계수이다. Sr 치환량이 증가할수록 품질계수는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 전기기계 결합계수는 Sr 치환량이 4mol% 까지 다소 증가하였으며 이후 감소하는 경향을 보였다. 이는 PZT 상경계 영역에서의 Sr 치환과 유사하며, 이는 이온반경이 1.27Å인  $Sr^{2+}$ 이 이온반경이 1.14Å인  $Bi^{3+}$ 로 비슷하여 전량 치환이 이루어 지며,  $Q_m$ 이 감소한 것은 유전상수 증가로 유전손실이 증가한 것으로 사료되며, 4mol% 이후 알칼리 토금속  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  등의 치환효과 같이 다량의 치환은 압전특성을 약화시킨 것으로 생각된다. 본 실험에서는 정방정계-삼방정계의 상경계 영역의 조성을 사용하였으므로 Sr 치환에 따른 상경계 영역의 변동[8]을 조사할 필요가 있다 하겠다. BNBT 세라믹스에서 Sr 치환량이 4mol% 일때의 적당한 압전특성을 보인 제반 특성을 표 1에 나타내었다.



(a)



(b)

그림 5. Sr 치환에 따른 전기기계 결합계수와 품질계수; (a) kp mode, (b) kt mode.

표 1. Sr 치환량이 4mol% 일때의 BNBT 세라믹스의 물성.

Dielectric constant	$\epsilon_{33}^T/\epsilon$	868
Curie temperature	$T_c$ (°C)	292
Frequency constant	$N_p$ (Hz · m)	3483
	$N_t$ (Hz · m)	2327
Density	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.64
Coupling factor	$k_p$ (%)	34.03
	$k_t$ (%)	45.32
Quality factor	$Q_{m_p}$	102
	$Q_{m_t}$	328

#### 4. 결론

본 연구에서는  $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$  세라믹스에 Sr을 치환시켜 유전, 압전특성을 조사하여 다음과

같은 결론을 얻었다.

- 1) Sr 치환량이 증가할수록 유전상수는 선형적으로 증가하였다.
- 2) 큐리온도는 다소 감소하는 경향을 보였으며, 유전상수의 온도의존성 그래프는 좌측으로 이동하는 경향을 보였다.
- 3) Sr 치환량이 4mol%에서  $\epsilon_r=868$ ,  $k_p=34.03\%$ ,  $Q_m=102$ ,  $T_c=292$  을 보였다.

### 참고 문헌

- [1] B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic press, p. 205, 1971
- [2] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Skkata, "(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phy., Vol. 30, No. 9B, p. 2236, 1991.
- [3] X. Wang, H. L. Chan and C. C, "Piezoelectric and dielectric properties of CeO<sub>2</sub>-added (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics", Solid State Communication. Vol. 125, p. 395, 2003.
- [4] T. Takenaka, United States Patent, No. 6004474, 1999.
- [5] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1299, 2001.
- [6] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> systems", Jpn. J. Appl. Phy., Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.
- [7] B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic press, p. 148, 1971
- [8] Yuhuan Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland, p. 130, 1991.