[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 15, No. 10 (2005)

비납계 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ 세라믹의 유전 및 압전 특성

조정아 · 국민호 · 성연수 · 이수호 · 송태권 · 정순종* · 송재성* · 김명호†
창원대학교 나노·신소재공학부
*한국전기연구원 전자기소자그룹

Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ Ceramics

J. A. Cho, M.-H. Kuk, Y. S. Sung, S. H. Lee, T. K. Song, S. J. Jeong*, J. S. Song* and M.-H. Kim†
School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University
*Korea Electrotechnology Research Institute, Electric and Magnetic Devices Research group

(2005년 8월 24일 받음, 2005년 9월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Lead-free $[Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3]$ (x=0~1.0) ceramics were prepared using a solid state reaction method and their structural and electrical characteristics were investigated. X-ray investigations indicated that the rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary(MPB) of the $[Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3]$ ceramics exists in the range of x=0.16~0.20. The optimum values of piezoelectric constant(d_{33}), dielectric constant, and electromechanical coupling factor(k_p) were obtained at x=0.16~0.20 of the MPB region.

Key words Lead-free, morphotropic phase boundary, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$, $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$.

1. 서 론

현재 유전 및 압전체 등의 전자 세라믹 응용분야에서 납(Pb)을 기본으로 한 페로브스카이트 화합물 즉, $Pb(Zr,Ti)O_3$가 대부분 사용되고 있다. 그러나 납은 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며, 제조 공정 중의 납은 환경오염을 유발할 수 있는 문제점 등으로 인해 환경친화적인 재료 개발의 필요성이 대두되고 있다. 비납계 압전재료로 제안되고 있는 방법 중의 하나가 Bi계 압전 세라믹 조성의 개발이다.[1-5]

$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (이하 BNT)는 A 위치 복합 페로브스카이트 물질로 완만한 상전이 거동을 보인다. BNT는 높은 자발분극 값(38 $\mu C/cm^2$)을 가지며, 높은 항전기장 값(73 kV/cm)을 가지는 것으로 알려져 있다.[6,7] 이 항전기장은 세라믹스에 대한 값들로 단결정의 경우에는 이보다 작은 값을 가진다. BNT는 항전기장이 높고 절연 파괴 전압(breakdown voltage)이 낮아서 단일 분역화(poling)가 어렵기 때문에 응용이 힘들고 기계적 강도는 높은 반면 전기 기계 결합 계수가 낮다는 단점이 있다. 따라서 BNT에 다른 물질을 첨가하여 고용체를 만듦으로써 상전이 거동의 변화를 관찰하고 이제까지 알려진 BNT의 상전이 거동을 바탕으로 하여 좀 더 정확한 정보를 얻고 부족한 물성을 보완하고자 하는 연구들이 활발히 진행 중이다.[8-15]

따라서 본 연구에서는 상온에서 능면정(rhombohedral) 결정구조를 갖는 BNT와 정방정(tetragonal) 결정구조를 갖는 $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ (이하 BKT) 고용체 사이의 상경계 영역(morphotropic phase boundary, MPB)을 조사하고, 이들의 조성비가 유전 및 압전 특성 변화에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ (이하 BNKT) 세라믹은 일반적인 고상반응법으로 제조하였다. 출발 원료로 Bi_2O_3(Aldrich 99%), Na_2CO_3(Aldrich 99%), TiO_2(Aldrich 99%), K_2CO_3(Aldrich 99%)를 사용하여 Table 1과 같은 조성을 갖는 세라믹 시편을 제조하였다. 각 분말을 몰 비율에 따라 혼합시켜 에탄올을 첨가하여 24시간 볼 밀링시켰다. 이로부터 얻어진 분말들은 80°C의 oven에서 건조 후, 800°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말의 응집체를 분쇄시키기 위해 재밀링한 뒤 결합제(PVA)를 첨가하고, 건조시켜 체가름하였다. 이 분말을 일축가압성형법(1.2 Mgf/cm^2, 10초)으로 각각 직경 8과 15 mm, 두께 1 mm의 펠렛으로 성형하여 1000~1150°C에서 2시간 소결하였다. 소결체의 전기적 특성 평

†E-Mail : mhkim@changwon.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics

Sample	Chemical Composition
BNT	$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$
BNKT10	$Bi_{0.5}(Na_{0.90}K_{0.10})_{0.5}TiO_3$
BNKT14	$Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5}TiO_3$
BNKT16	$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$
BNKT18	$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$
BNKT20	$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$
BNKT30	$Bi_{0.5}(Na_{0.70}K_{0.30})_{0.5}TiO_3$
BNKT50	$Bi_{0.5}(Na_{0.50}K_{0.50})_{0.5}TiO_3$
BKT	$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$

가를 위해 시편의 양면에 은 페이스트를 이용하여 은전극을 부착한 후, 650°C에서 30분간 열처리를 행하였고, 80°C 이하의 실리콘 오일 속에서 30분간 35 kV/cm의 직류전압을 가하는 분극처리를 행하여 압전 세라믹스를 제작하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 시료의 특성 분석을 위하여 X-선 회절(XRD)을 이용하여 상형성 여부를 파악하였으며, 전기적 특성은 분극처리를 행한 후 24시간 정도의 시효처리를 거쳐 상온에서 임피던스 분석기(Impedance Gain Analyzer, HP4194A)를 사용하여 공진 및 반공진 주파수와 1 kHz에서 정전용량을 측정하여 이로부터 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 계산하였으며, d_{33}-meter를 이용하여 압전상수를 측정하였다. 또한 넓은 주파수 범위(100 Hz~15 MHz)에서 온도(상온~600°C)에 따른 유전상수를 측정하여 상전이 온도를 관찰하였다. P-E 이력곡선 측정을 위해 Sawyer-Tower 회로를 사용하였으며, 교류 전기장을 인가하여 오실로스코프를 사용하여 컴퓨터와 연결하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BNKT 세라믹에서 고용량 x의 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 페로브스카이트 구조를 보였으며, 이차상은 나타나지 않았다. 또한 이들의 상경계 조성을 관찰하기 위하여 Fig. 2(a)와 (b)에서는 시료들의 XRD 패턴을 2θ=39~41°와 45~48°의 회절각 범위에서 나타내고 있다. $0.16 \leq x \leq 0.20$ 조성의 고용체는 능면정(rhombohedral) 구조에 의한 (003)과 (021) 피크의 분리 및 정방정(tetragonal) 구조에 의한 (002)와 (200) 피크의 분리를 함께 관찰할 수 있다. 그러므로 Fig. 2(a)와 (b)로부터 $0.16 \leq x \leq 0.20$ 조성의 고용체는 능면정과 정방정 결정 구조를 모두 가지고 있을 것을 예상할 수 있으며, 이처럼 두가지 결정구조가 한 화합물에 동시에 존재하는 이 조성영역이 상경계 (morpho-

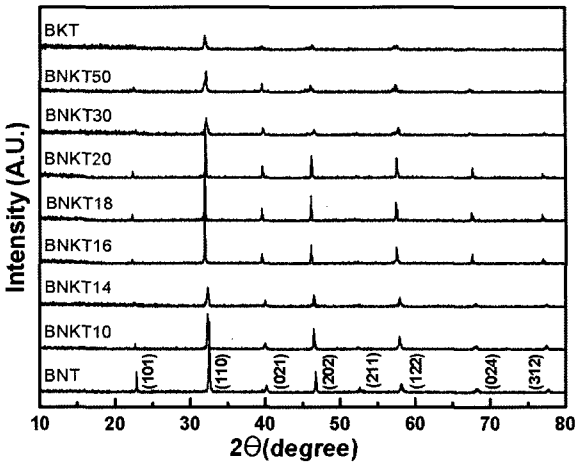

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics.

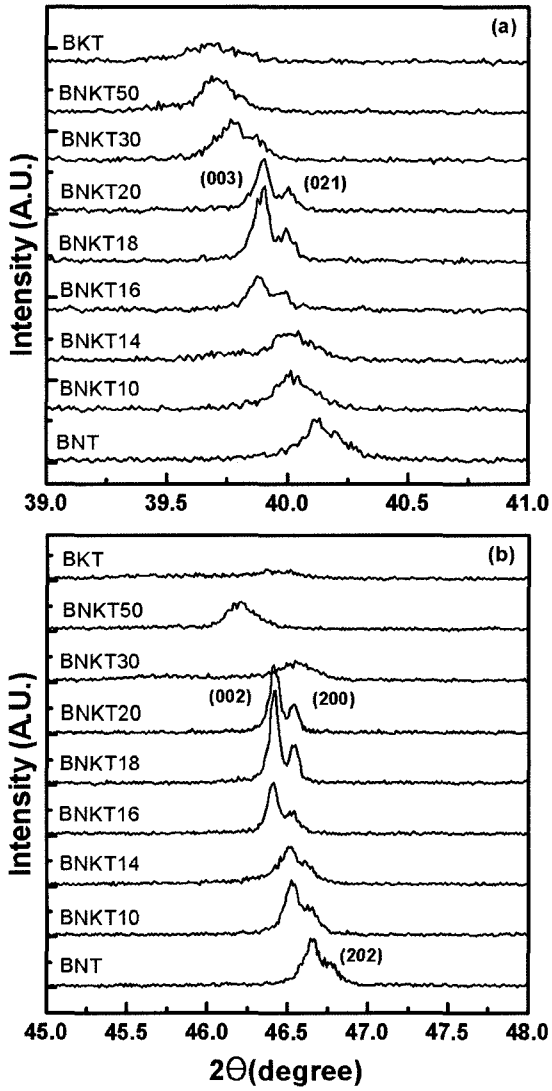

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics in the ranges of (a) 39~41° and (b) 45~48°.

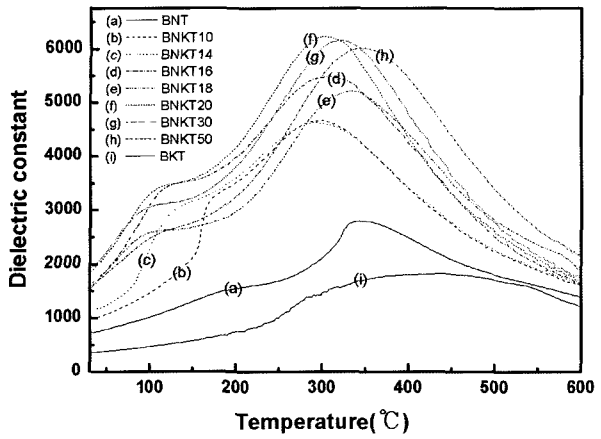

Fig. 3. Dielectric constants of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics as functions of temperature measured at 100 kHz.

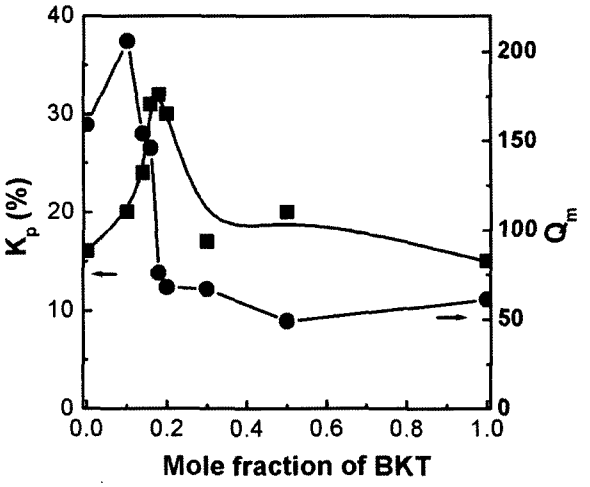

Fig. 5. Electromechanical factor (k_p) and mechanical quality factor (Q_m) of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics as a function of BKT concentration.

tropic phase boundary, MPB) 영역임을 의미한다.

Fig. 3은 BNKT 세라믹 시료들이 온도에 따른 유전상수의 변화를 보여주고 있다. 온도에 따른 유전상수의 측정으로부터 상전이 온도(T_c) 및 탈분극 온도 (depolarization temperature, T_d; 강유전에서 반강유전으로의 전이점)가 고용량 x의 양에 의존하는 것을 볼 수 있다. 순수 BNT의 경우, T_d점이 194°C에서 나타났으며 K의 양이 증가할수록 온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한 BNT에서 BKT로 갈수록 상전이 피크가 넓은 온도 범위에서 나타나는 데서 볼 수 있듯이, 릴랙서(relaxor) 강유전체에서 보이는 확산된 상전이(diffused phase transition)와 비슷한 경향을 보이고 있다. 더욱이 BKT로 갈수록 상온 및 고온에서도 높은 유전상수 값을 보이고 있다.

Fig. 4는 BNKT 세라믹 시료들의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. 전체적으로 각진 형태의 결정립을 보이며, K의 고용량이 많을수록 결정립들의 크기가 작아짐을 볼 수 있다. BNKT 세라믹에서 $x > 0.30$ 시료의 경우, 약간 액상의 경향을 보이는데 이러한 현상은 비교실험을 위하여 같은 열처리 조건을 사용하였기 때문이며 이들 시료의 경우 보다 낮은 소결 온도가 필요한 것으로 예상된다. Fig. 5는 BNKT 세라믹 시료들의 전기기계 결합계수(k_p) 및 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 고용량 x의 양이 증가할수록 전기기계 결합계수는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 k_p의 거동은 고용량 x가 적을 때 능면정의 단일상을 이루다가 두 상이 공존하는 MPB영역에서 최대의 k_p ($x=0.18$, $k_p=31\%$)를 유지하다가 그 이상 고용량이 증가할수록 정방정의 단일상을 형성하여 k_p값이 점차 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 BNKT 세라믹 시료들의 압전계수(d_{33})를 나타낸 것이다. 압전계수 역시 k_p와 유사한 경향성을 보이

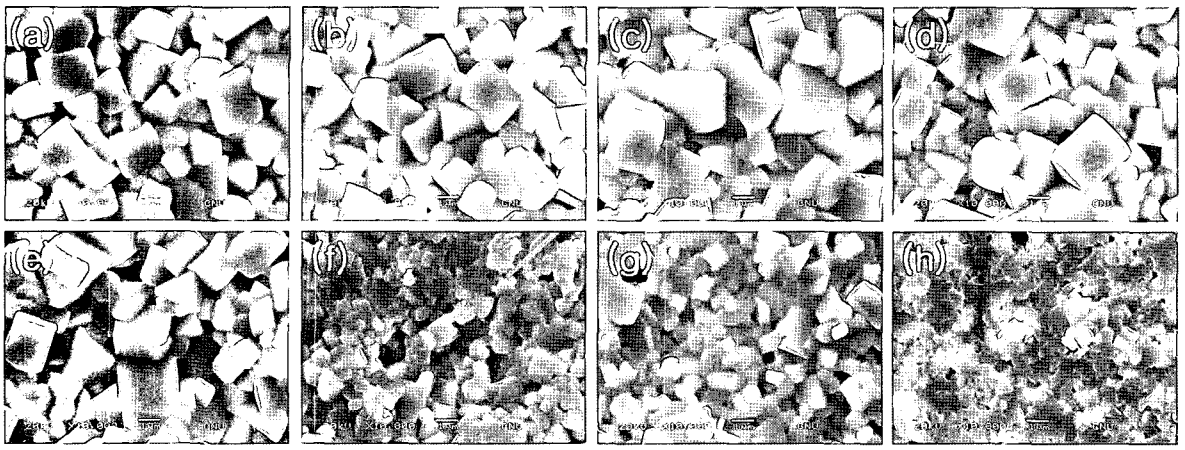

Fig. 4. SEM micrographs of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics of different BKT concentrations x=(a) 0.10 (b) 0.14 (c) 0.16 (d) 0.18 (e) 0.20 (f) 0.30 (g) 0.50, and (h) 1.0.

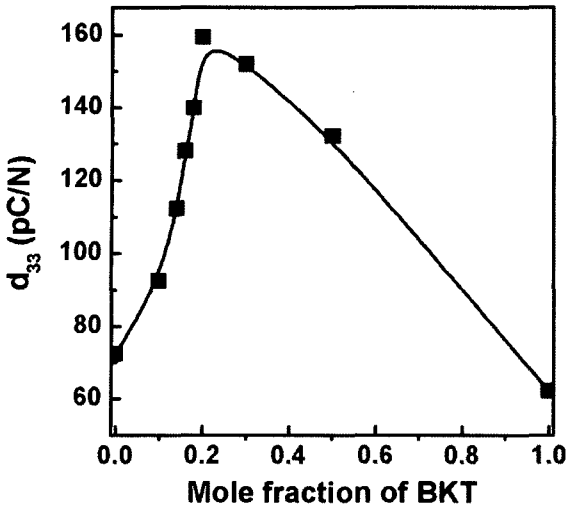

Fig. 6. Piezoelectric constant (d_{33}) of the $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics as a function of BKT concentration.

며, MPB 영역에서 최대 d_{33}(x=0.20, d_{33}=159)를 가지는 것을 알 수 있다. Fig. 7(a)와 (b)는 각각 상온에서 순수 BNT 및 BNKT18 세라믹의 강유전 이력곡선을 나타낸 것이다. BNT에서는 선형적인 이력곡선이 관찰되는 반면 BNKT18 세라믹에서는 일반적인 강유전 이력곡선이 관찰되어진다. 이것은 순수 BNT의 경우 항전기장 값이 이력곡선 측정시 인가한 전기장 값 (40 kV/cm)보다 높아서 이 실험에서는 이력곡선이 나타나지 않은 것으로 보인다. Table 2에 BNKT 세라믹 시료들의 유전 및 압전 특성을 정리하여 나타내었다.

4. 결 론

비납계 BNT-BKT 세라믹을 일반적인 고상 반응법으로 제조하여 유전 및 압전 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) XRD를 통해 순수 BNT에 BKT를 0.16~0.20 mol% 치환하였을 때 MPB영역이 형성되는 것을 확인하였다.

2) MPB영역에서 유전 및 압전 특성이 향상되는 것을 확인하였다. k_p의 경우, BNT 일 때 16%에서 BNKT18 일 때 32%로 최대값을 가졌으며, d_{33}의 경우는 BNT일 때 72에서 BNKT20일 때 159로 최대값을 가졌다.

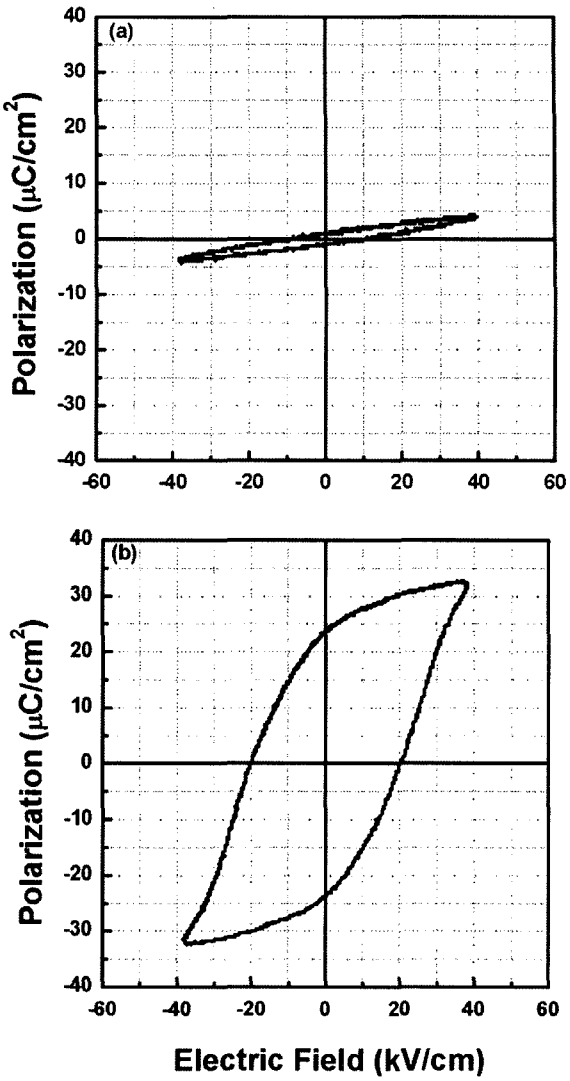

Fig. 7. P-E hysteresis loop of (a) BNT and (b) $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ceramics with a maximum field of 4 kV/mm at room temperature.

Table 2. Ferroelectric and piezoelectric characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics

	$Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$								
x	0.00	0.10	0.14	0.16	0.18	0.20	0.30	0.50	1.00
Density(g/cm^3)	5.84	5.82	5.80	5.86	5.81	5.82	5.81	5.74	5.74
ε(at RT)	720	960	1120	1230	1330	1540	1876	1570	360
T_d(°C)	194	172	134	132	125	112	98	102-	
Tm (°C)	346	296	296	308	318	304	316	340	408
k_p (%)	16	20	24	31	32	30	17	20	15
Q_m	159	206	154	146	76	68	67	49	61
d_{33}	72	92	112	128	139	159	151	132	62

참 고 문 헌

1. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 5564 (1999).
2. J. H. Yoo, D. O. Oh, Y. H. Jeong, J. I. Hong, and M. Y. Jung, Mater. Lett., **58**, 3831 (2004).
3. D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, H. Yan, and L. Li, Mater. Lett., **58**, 615 (2004).
4. B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li and Q. R. Yin, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 2115 (2002).
5. Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. J. Wu, J. H. Lee, J. Zhou, H. Sun and Y. Li, J. Alloys Comp., **381**, 221 (2004).
6. Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun and M. Liao, Ceram. Int., **31**, 139 (2005).
7. H. Nagata and T. Takenaka, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 1299 (2001).
8. J. R. Gomah-pettry, S. Said, P. Marchet and J. P. Mercurio, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 1165 (2004).
9. H. Yan, D. Xiao, P, Yu, J. Zhu, D. Lin and G. Li, Mater. Design, **26**, 474 (2005).
10. K. S. Hong, S. Y. Cho and S. E. Park, J. Kor. Ceram. Soc., **32**, 915 (1995).
11. S. Said and J. P. Mercurio, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 1333 (2001).
12. X. X. Wang, X. G. Tang and H. L. W. Chan, Appl. Phys. Lett., **85**, 91 (2004).
13. Z. F. Li, L. Wang, W. L. Zhong, J. C. Li and M. L. Zhao, J. Appl. Phys., **94**, 2548 (2003).
14. Ch. H. Yang, Zh. Wang, H. Y. Xu, Zh. H. Sun, F. Y. Jiang, J. P. Zh and J. R. Han, J. Crystal Growth, **262**, 304 (2004).
15. Y. Hou, M. Zhu, L. Hou, J. Liu and J. Tang, J. Crystal Growth, **273**, 500 (2005).