

비납계 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 의 강유전 및 압전 특성에 미치는 Nb-doping 효과

여홍구 · 성연수 · 송태권 · 조종호 · 정순중* · 송재성* · 김명호†

창원대학교 나노·신소재 공학부

*한국전기연구원 전자기소사그룹

Nb-doping Effects on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Pb-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

Hong-Goo Yeo, Yeon-Soo Sung, Tae-Kwon Song, Jong-Ho Cho, Soon-Jong Jeong*,
Jae-Sung Song* and Myong-Ho Kim†

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam 641-773, Korea

*Korea Electrotechnology Research Institute, Electric and Magnetic Devices Research Group,
Changwon, Gyeongnam 641-120, Korea

(2006년 9월 29일 받음, 2006년 11월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Nb was doped to Pb-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) by a solid state mixing process to form $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.05$) (BNTNb) and its doping effects on ferroelectric and piezoelectric properties of BNT were investigated. The BNTNb solid solutions were formed up to $x=0.01$ with no apparent second phases while grain sizes decreased. As x increased, coercive field (E_c) and mechanical quality factor (Q_m) decreased but piezoelectric constant (d_{33}) increased, which indicates Nb acts as a donor for BNT.

Key words bismuth sodium titanate, ferroelectric, P-E hysteresis loop, coercive field.

1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지고 있는 대표적인 강유전체 재료인 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)는 우수한 압전 특성으로 변압기 및 압전 액추에이터로서 널리 사용되고 있다.¹⁾ 그러나 70% 이상의 질량비를 차지하는 납으로 인해 환경 및 건강에 심각한 문제를 야기하고 있다. 이러한 문제점 등으로 인해 PZT체를 대신할 환경 친화적인 재료의 개발이 필요하다.

1960년 Smolenskii 등²⁾에 의해 발견된 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT)는 상온에서 ABO_3 형태의 능반대칭 구조를 가지며, A 자리에 Bi^{3+} 와 Na^+ 가 동시에 들어가는 A위치 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 대표적인 비납계(lead-free) 강유전체 재료로서, 압전 혹은 초전성 소자로서의 응용 가능성에 대하여 주목 받고 많은 연구사들에 의해 연구되어 오고 있다. 이러한 BNT는 상온에서 강한 강유전 특성을 나타내며, 큰 잔류분극(remnant polarization, P_r)을 가지고 있지만, 높은 항전기장(coercive field, E_c)과 낮은 절연 파괴 전압(breakdown voltage)을 가지고 있어서

단일 분극화(poling)가 어려운 문제점을 가지고 있다. 지금까지 이러한 문제들을 해결하기 위해 BNT 조성을 바탕으로 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , NaNbO_3 , Sc_2O_3 와 La_2O_3 같은 물질을 치환 또는 doping을 통해 BNT의 압전 특성을 개선하고자 하였다.³⁻⁶⁾

하지만 이러한 조성은 대부분이 A 자리에 치환을 고려하는 것들로서 B 자리의 치환을 통한 여러 가지 특성의 변화에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 고용 한도(solubility limit)내에서 donor 형태의 Nb^{5+} 이온 첨가를 통해 P-E 이력곡선(P-E hysteresis loop) 및 압전 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

순도 99.9% 이상인 Aldrich사의 Bi_2O_3 와 Na_2CO_3 , TiO_2 그리고 Nb_2O_5 원료를 이용하여 일반적인 고상반응법을 통해 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (BNTNb) 세라믹스를 제조하였다. 화학식에 맞게 $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01, 0.05$ 로 칭량된 분말은 에탄올을 용매로 사용하여 24시간 동안 ball milling을 하였다. milling한 시료를 오븐에서 건조한 후 800°C 에서 3시간 동안 하소하

†E-Mail : mhkim@changwon.ac.kr

였다. 하소한 분말을 다시 remilling 과정을 통해 분쇄한 후 여기에 PVA(poly vinyl alcohol)를 첨가하여 일축 가압성형을 통해 지름 10 mm 크기의 디스크 형태의 시편으로 성형하였으며 이를 1150°C에서 2시간동안 소결하였다. 이들 시편의 압전 및 유전 특성 측정을 위해 silver paste를 양면에 도포한 후 650°C에서 30 min 동안 열처리를 하였으며, 압전 특성 측정을 위해 상온에서 20분간 4 kV/mm에 DC 전압을 가하여 분극화 시켰다. 이렇게 분극처리한 시편은 Impedance Gain Phase Analyzer (HP4194A)을 통해 공진주파수(resonance frequency) 및 반공진주파수(antiresonance frequency)와 1 kHz에서의 정전용량(capacitance)을 측정하였다. 이를 통해 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor, K_p)와 기계적 품질계수(mechanical quality factor, Q_m)의 값을 얻을 수 있었다. 또한 Piezo d_{33} -meter(Institute of Acoustics, ZJ-6B)를 이용하여 압전상수(piezoelectric constant, d_{33})를 측정하였다.

강유전 이력곡선을 관찰하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 사용하였으며, 60 Hz의 교류 전기장을 인가하여 전기장에 따른 잔류분극 및 항전기장의 변화를 오실로스코프를 사용하여 관찰하였다.

제조한 시편의 X-ray diffraction (X'Pert APD System, Philips)분석을 통하여 상을 확인하였으며, Nb의 고용량에 따른 시편 표면의 미세구조 변화는 SEM(scanning electron microscope, Jeol, JSM5610)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조 (XRD pattern and SEM microstructure)

Fig. 1은 BNT에 Nb의 첨가량에 따라 이차상 형성 여

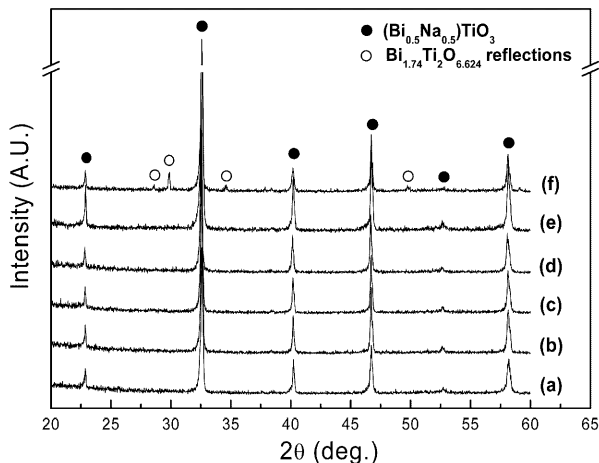


Fig. 1. XRD patterns of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics heat treated at 1150°C for 2 h in air with various x : (a) 0.002, (b) 0.004, (c) 0.006, (d) 0.008, (e) 0.01 and (f) 0.05 mol.

부를 보여주는 X-ray 회절 패턴이다. $x=0.05$ 을 제외한 모든 시편에서는 이차상으로 여겨지는 피크를 발견하지 못하였으며, 0.01 mol 이하의 BNTNb 시편에서는 능면정계상을 가지는 순수한 BNT 조성의 피크와 일치하였다. 이를 통해 이 영역 내에서는 Nb^{5+} 이온이 완전 고용이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Nb가 doping된 BNTNb의 미세 구조 사진으로서 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 grain 크기는 감소되는 경향을 보여주고 있다. 이는 Nb doping에 따른 빈자리가 grain boundary에 존재하여 입자 성장을 억제하는 것으로 여겨진다. 아직까지 BNT의 결함구조에 대한 구체적인 연구 결과는 보고된 바가 없지만 대표적인 페로브스카이트 물질인 BaTiO_3 ⁹⁾를 고려하면, 양이온 빈자리가 grain 내부에서 보다 grain boundary에서 열역학적으로 안정된 상태로 존재한다고 보고되었으며, BNT 역시 양이온 빈자리가 grain boundary에 주로 존재할 것으로 생각된다. 따라서 이 양이온 빈자리는 grain boundary의 이동도를 감소시킨다고 생각되며, 이러한 이동도의 감

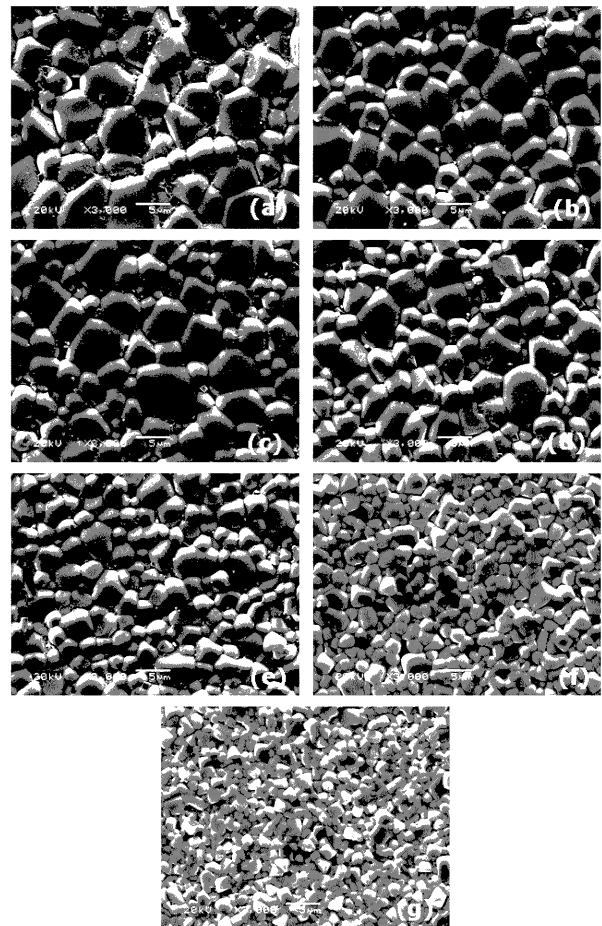


Fig. 2. SEM micrographs of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics with various x : (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, (e) 0.008, (f) 0.01 and (g) 0.05 mol.

소는 A 자리 치환형 donor인 La_2O_3 을 첨가한 BNT에서도 나타난다. 이는 쿨롱 상호 작용에 따른 La^{3+} 이온과 양이온 빈자리 쌍이 grain boundary 부근에 형성될 것이며, 이러한 쌍은 grain boundary의 이동을 억제하여 입자 성장 속도를 감소시킨다.¹⁰⁾ 또한 이러한 grain 크기 감소는 동일한 결정구조를 갖는 PZT에 Nb을 첨가한 시편에서도 같은 경향을 보여주고 있다.¹¹⁾

3.2 압전 및 강유전 특성(ferroelectric and piezoelectric properties)

Fig. 3은 BNT에 Nb을 첨가한 BNTNb 시편을 상온에서 60 Hz 주파수로 측정된 P-E 이력곡선으로서 강유전

체의 전형적인 이력특성을 보여주고 있다. Nb^{5+} 이 첨가되지 않은 BNT의 경우 Park¹²⁾에 의해 보고된 단결정 BNT와 유사한 항전기장 값 ($E_c=41.3$ kV/cm)을 가졌다. 이러한 BNT 조성에 Nb을 0.002 mol 첨가한 경우 항전기장 값이 30.9 kV/cm을 가졌으며, 0.01 mol 첨가시에 24.3 kV/cm까지 항전기장이 감소하였다. 즉 BNT 시편에 Nb 첨가량이 증가함에 따라 항전기장이 점점 감소됨을 확인하였다. 이러한 경향은 PZT에서 donor를 첨가함에 따라 야기되는 A 자리 빈자리 형성에 의해 나타나는 전형적인 특징 중의 하나인 항전기장의 감소 현상과 일치한다.

결정구조적인 측면에서 살펴보면 BNT에서 이온 반경

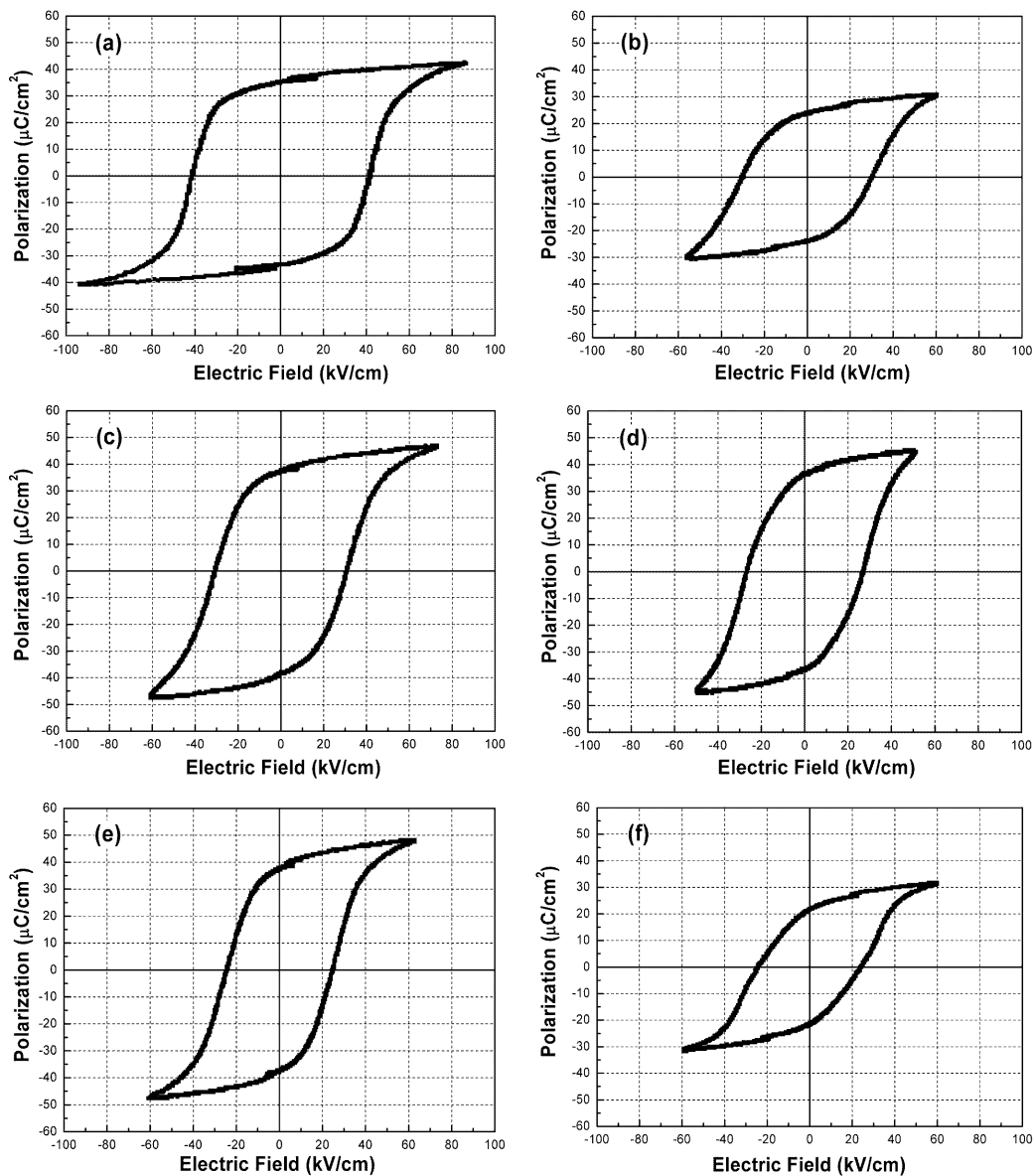


Fig. 3. P-E hysteresis loops of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics at 60 Hz with various x : (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, (e) 0.008 and (f) 0.010 mol.

이 64 pm인 Nb^{5+} 는 이온 반경이 61 pm인 Ti^{4+} 이온 반경과 유사할 뿐만 아니라 일반적으로도 ABO_3 구조에서 A 자리는 +1부터 +3의 가전자를 가진 양이온이 B 자리는 주로 +4에서 +6의 가전자를 가지는 양이온이 자리한다.

또한 PZT인 경우 역시 $(Zr, Ti)^{4+}$ 자리에 Nb^{5+} 와 W^{6+} 그리고 Ta^{5+} 가 치환되는 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 따라서 같은 결정구조인 BNT에서 donor 타입의 Nb^{5+} doping시 이온 반경이 비슷한 Ti^{4+} 자리에 치환되는 것으로 생각된다.

이러한 경우에 치환은 전하를 보상하기 위하여 A 자리에 빈자리가 형성될 것으로 예상되며 아래와 같은 결합반응식으로 나타낼 수 있다.

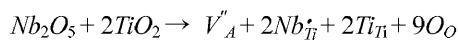


Fig. 4는 상온에서 4 kV/cm로 poling한 시편을 이용하여 BNT계에서 Nb의 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수(K_p)와 기계적 품질계수(Q_m)을 측정된 값을 나타내는 그래프이다. 첨가량에 따라 전기기계 결합계수는 큰 변화를 보이지 않았으며, 기계적 품질 계수는 점점 감소하는 경향을 보였다. 이러한 낮아지는 기계적 품질 계수는 donor를 첨가한 PZT 계에서 일반적으로 나타나는 현상으로서 donor를 첨가한 PZT 압전 세라믹스의 경우 poling이 손쉬우며 이는 domain의 재배열이 용이하여 기계적 품질 계수 값을 감소하게 한다.¹⁴⁾

Fig. 5는 압전상수(d_{33})를 측정된 그래프로서 Nb 첨가량이 증가함에 따라 d_{33} 값 역시 선형적으로 증가함을 보여주고 있다. 이러한 압전상수 값의 증가는 비록 각 시편들마다 똑같은 조건하에서 일정하게 전압을 가하여 분극처리 하였지만, P-E 이력곡선에서 Nb를 첨가함에 따라 BNTNb 시편들은 점점 낮은 항전기장 값을 가졌으며, 이런 낮은 항전기장을 가지는 시편들은 상대적으로 높은 항전기장을 가지는 시편에 비해 주어진 전압에서 분

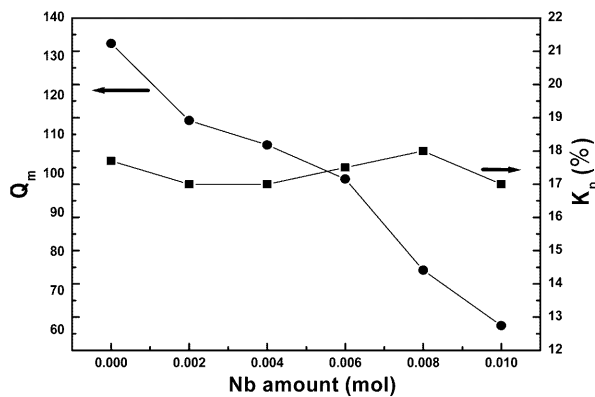


Fig. 4. Mechanical quality factor (Q_m) and electromechanical coupling factor (K_p) of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{1-x}Nb_xO_3$ ceramics with various x.

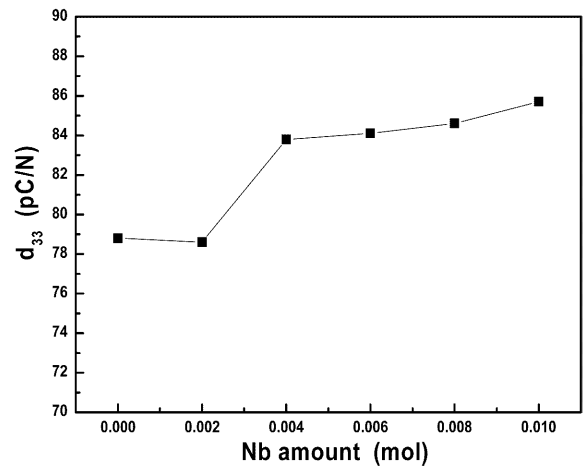


Fig. 5. The piezoelectric constant (d_{33}) of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{1-x}Nb_xO_3$ ceramics with various x.

극을 충분히 일으키게 하여, 압전상수를 증가시키는 것으로 생각한다. 이러한 경향은 donor 첨가함에 따라 생성되는 상대적으로 큰 A 양이온 빈자리에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

비납계 강유전 세라믹인 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 에 donor 타입의 Nb를 첨가하여 BNTNb 제조하였다. 이들 시편을 X-ray 회절 분석 및 SEM 관찰 그리고 압전 및 강유전 특성평가를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 순수 BNT에서 Nb를 0.002~0.01 mol 첨가하였을 경우 모든 시편에서 능면정계 (rhombohedral) 상인 BNT 상만이 관찰되었으며, 이를 통해 0.01 mol 이하의 BNTNb 시편들은 완전 고용됨을 확인하였다.

2) 강유전 이력곡선에서 0.01 mol 이하의 Nb 첨가시 Nb^{5+} 농도가 증가함에 따라 항전계 값이 감소하였다. 이는 Ti^{4+} 자리에 Nb^{5+} 이온이 치환됨에 따른 전하보상을 위한 A 자리의 양이온 빈자리 형성에 의한 것으로 보여진다.

3) 고용한도 내에서 Nb의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질 계수는 점차적으로 감소한 반면 압전상수는 상대적으로 개선되었다.

감사의 글

본 논문은 한국 학술진흥재단의 지원(KRF-2004-005-D00099)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., 25,

- 809 (1954).
2. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Kravik, *Sov. Phys. Solid State*(Engl. Transl.), **2**(11), 2651 (1961).
 3. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5564 (1999).
 4. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2236 (1991).
 5. T. Takenaka, T. Okuda and K. Takegahara, *Ferroelectrics*, **196**, 175 (1997).
 6. Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun and R. Xu, *Mater. Sci. Eng. B*, **112**, 5 (2004).
 7. H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6055 (1997).
 8. A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(11), 2954 (1997).
 9. G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 555 (1985).
 10. J. Y. Yi, J. K. Lee and K. J. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(12), 3004 (2002).
 11. P. G. Lucuta, I. Constantinescu and D. Barb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 533 (1985).
 12. S. E. Park S. J. Chung, I. T. Kim and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2641 (1994).
 13. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, p154, Academic Press, New York, (1971).
 14. C. L. Huang and B. H. Chen, *Solid State Communications*, **130**, 19 (2004).