[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 17, No. 2 (2007)

비납계 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ 압전 세라믹 재료의 최적 조성

성연수† · 여홍구 · 조종호 · 송태권 · 정순종* · 송재성* · 김명호
창원대학교 나노신소재 공학부
*한국전기연구원 전자기소자그룹

Optimum Compositions for Piezoelectric Properties of Pb-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ Ceramics

Yeon Soo Sung†, Hong Goo Yeo, Jong Ho Cho, Tae Kwon Song, 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 12월 29일 받음, 2007년 2월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Optimum compositions for piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics were investigated in the range of x=0~0.1 covering rhombohedral to tetragonal phase regions. No impurity phases other than a perovskite phase were found and the grain size decreased with increasing x. A two-phase coexisting morphotropic phase area rather than boundary dividing rhombohedral and tetragonal phase regions appeared to exist at x=0.05~0.08. As for piezoelectric properties within morphotropic phase compositions, the piezoelectric constant (d_{33}) and the electromechanical coupling factor (K_p) showed peak values at x=0.065, 192 pC/N and 34%, respectively, indicating x=0.065 as an optimum composition for piezoelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics.

Key words Pb-free bismuth sodium barium titanate, Morphotropic phase compositions.

1. 서 론

$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 계열의 세라믹 재료들은 우수한 압전 특성을 갖지만 납(Pb)을 포함하기 때문에 인체에 해롭고 환경오염을 야기하는 문제가 있다. 이를 근본적으로 해결하기 위한 방안으로 원천적으로 납을 포함하지 않는 비납(Pb-free)계 재료들의 활용을 고려할 수 있는데 현 시점에서 비납계 재료들은 그 특성들이 기존의 PZT를 대체할 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

비납계 재료들 중에서 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT)[1-4]는 실온에서 능면정(rhombohedral) 상구조의 강유전체로서 A자리에 Bi^{3+}와 Na^{1+}이 공존하는 A위치 복합 ABO_3 페로브스카이트(perovskite) 물질이다. 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization, Pr=38 $\mu C/cm^2$)[5]을 갖는 장점이 있지만 항전계(coercive field, Ec=73 kV/cm)[5]이 높고 절연 파괴 전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극(poling)이 어렵다는 단점 등으로 인하여 실용적인 소재로 활용되기에는 제반 압전 특성들이 미흡하다.

B위치 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 PZT 계통의 재료들의 경우 기본적으로 정방정(tetragonal) 상구조를 갖는 $PbTiO_3$에 사방정(orthorhombic) 상구조를 갖는 $PbZrO_3$를 혼합하는 조성 조절을 통하여 궁극적으로 정방정과 능면정의 2상이 공존하는 상경계(Morphotropic Phase Boundary, MPB) 조성에서 비로소 단일상의 영역보다 높은 압전 특성들이 얻어졌음을 감안할 때 BNT의 경우에서도 2상 공존의 MPB 조성의 형성이 특성개선을 위한 유력한 방안이 되겠다. 즉 실온에서 능면정의 단일상으로 존재하기 때문에 MPB를 가지지 않는 BNT에 실온에서 정방정 상구조를 가지는 $BaTiO_3$(BT)[5] 또는 $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$(BKT)[6]를 첨가하여 BNT와의 고용체를 형성시켜 능면정상과 정방정상이 공존하는 MPB 조성 형성이 가능하다면 그에 따른 압전 특성들의 향상이 기대된다.[7-21]

BNT와 BT의 고용체인 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$(BNBT) 세라믹의 경우 MPB 조성으로 0.055[12], 0.06~0.07[13] 또는 0.04~0.08[7,9]의 보고들이 있는데 본 논문에서는 실용

†Corresponding author
E-Mail : yssung@changwon.ac.kr (Y. S. Sung)

적인 BNBT 세라믹소재 개발을 위한 압전 특성들의 극대화를 위하여 최우선적으로 선결되어야 할 문제인 정확한 MPB조성에 관한 연구결과를 보고한다.

2. 실험 방법

원료 분말들로서 Bi_2O_3(99.9%), Na_2CO_3(99.95%), $BaCO_3$(99.98%), TiO_2(99.9%)를 사용하여 고상반응법(solid-state process)으로 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$(BNBT) 시편을 제작하였다. 시편들의 조성은 x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06, 0.065, 0.07, 0.075, 0.08, 0.09, 0.1 (BNBT0, BNBT3, BNBT4, BNBT5, BNBT5.5, BNBT6, BNBT6.5, BNBT7, BNBT7.5, BNBT8, BNBT9, BNBT10)로 조정하였다. 분말의 혼합은 원하는 조성 비율의 분말을 Yttria-stabilized zirconia(YSZ) 볼(ball)들과 함께 무수(anhydrous) ethanol을 사용하여 2시간 동안 습식 밀링(milling) 하였다. 밀링 후 80°C 오븐에서 건조시키고 800°C에서 2시간 동안 하소(calcination) 하였는데 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링, 건조, 하소의 과정을 2회 반복하였다. 최종 하소된 분말을 다시 습식 밀링하고 건조시킨 후 성형을 위한 결합제로서 Polyvinyl Alcohol(PVA) 5 wt.% 수용액을 분말에 0.5 wt.% 첨가하고 150 μm sieve로 체가름을 하였다. 성형은 1축으로 150 MPa을 가하여 직경 10 또는 18 mm, 두께 ~1 mm의 원판 형으로 제작하였다. 성형된 시편은 대기 중에서 1150°C에서 2시간 동안 소결(sintering)하였다.

소결된 시편의 겉보기밀도는 대기 중에서의 질량과 증류수 속에서의 질량을 측정 비교하는 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용하여 산출하였다. 시편의 연마는 400, 800, 1200 연마지(emery paper)로 최종 두께가 0.5 mm가 되도록 양면 연마하였다. 시편의 상분석은 X-Ray diffraction (XRD) 패턴(pattern)분석을 통하여 확인하였으며 Ba의 고용량에 따른 시편의 미세구조 변화는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 관찰하였다.

압전 특성들의 측정을 위하여 연마된 시편의 양 면에 은(Ag) paste를 도포한 후 650°C에서 30분간 열처리를 하였다. 시편의 분극(poling)은 실온의 실리콘 oil 속에서 4 kV/mm의 직류 전압을 30분간 인가하여 실행하고 24시간의 시효(aging) 처리를 하였다. 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor, K_p)와 기계적 품질계수(mechanical quality factor, Q_m)는 실온에서 impedance gain phase analyzer HP4194A를 사용하여 공진주파수(resonance frequency) 및 반공진주파수(antiresonance frequency)와 1 kHz에서의 정전용량(capacitance)을 측정하여 계산하였고 압전상수(piezoelectric constant, d_{33})는 piezo d_{33} meter를 사용하여 측정하였다.

3. 결 과

소결 전과 후 시편들의 질량 변화는 ~1 wt.% 이하였고 시편들의 겉보기밀도는 모두 95% 이상이었다. Fig. 1은 각 시편의 표면 미세구조 변화를 나타내는 SEM image들로서 BNBT의 형성에서 (Bi,Na)에 대한 Ba 치환량 x가 증가함에 따라 grain들의 크기가 작아지는 경향을 보이고 1000~3000 배율 상에서 BNBT 이외의 다

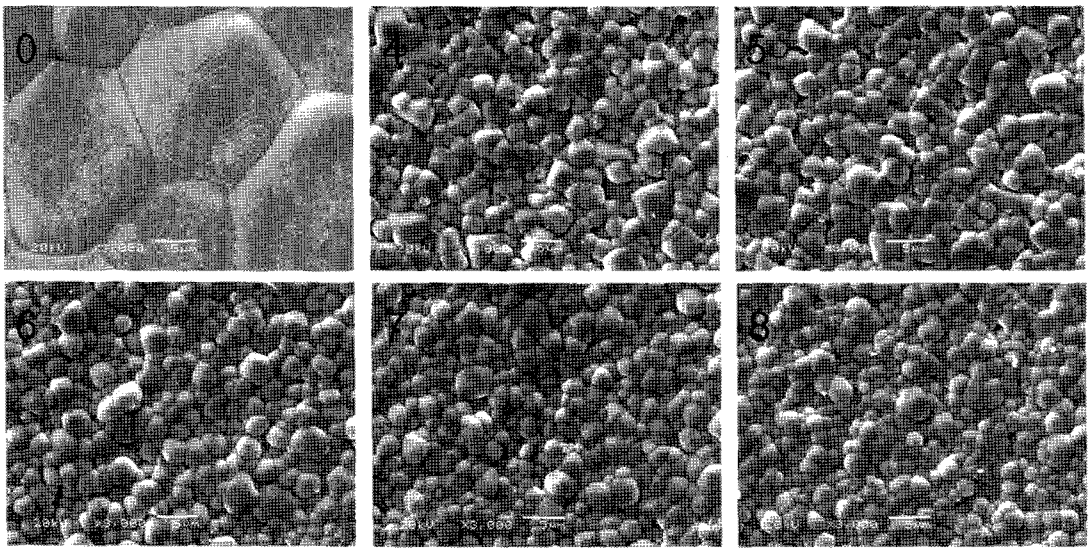

Fig. 1. SEM secondary electron images of the surfaces of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics with x=0, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, and 0.08 (BNBT0, 4, 5, 6, 7, and 8) after sintering at 1150°C for 2 hr in air. The grain size apparently decreased as x increased. No second phases were found.

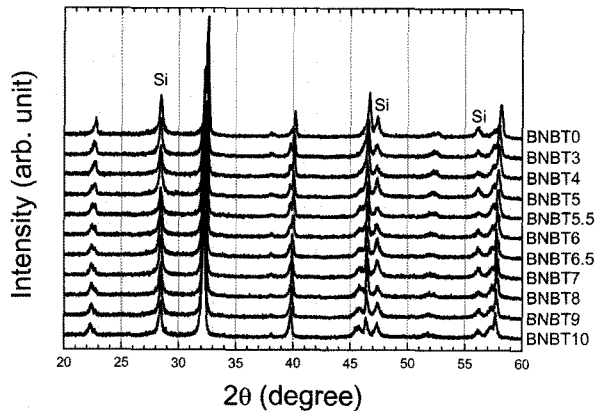

Fig. 2. XRD patterns taken from the surfaces of bulk $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics with x=0~0.10 (BNBT0~BNBT10) showing no impurity peaks other than a perovskite phase formed after sintering at 1150°C for 2 hr in air. Indicated as Si were peaks from 5N Si used as an internal standard. The surfaces of samples were ground with #400, 800, and 1200 emery papers to remove surface layers. X-ray was set at 40 kV and 30 mA with Cu Kα lines (λ=1.541838 Å).

른 불순물상들은 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 Ba 치환량 x에 따른 상(phase)형성을 나타내는 XRD 패턴으로서 시험된 모든 조성에서 BNBT 페로브스카이트 구조의 회절피크들을 보이고 있으며 불순물상의 회절피크들은 나타나지 않았다. Fig. 3은 MPB 조성을 더욱 자세히 관찰하기 위한 2θ=39~47° 구간의 XRD 패턴으로서 능면정상의 BNT(BNBT0)로부터 Ba이 고용됨에 따라 능면정(R)의 상구조에서 점진적으로 정방정(T)의 상구조로 상전이 됨을 보이고 있다.

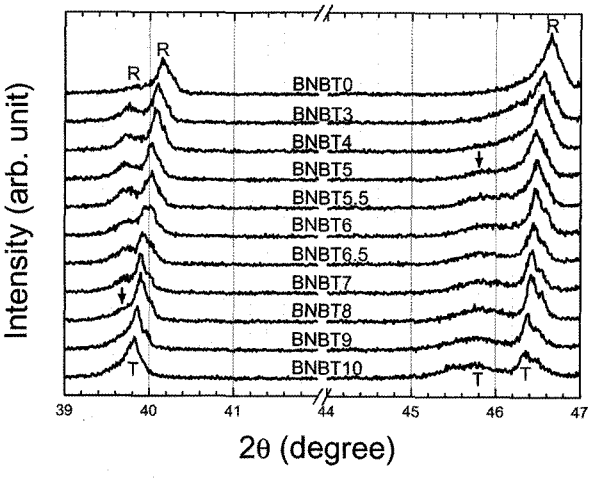

Fig. 3. Detailed XRD patterns of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics shown in Fig. 2 revealing the variation in shapes and positions of peaks with x. MPB appears to exist in the range of x=0.05~0.08 (BNBT5~BNBT8) marked by arrows. R=rhombohedral and T=tetragonal peaks.

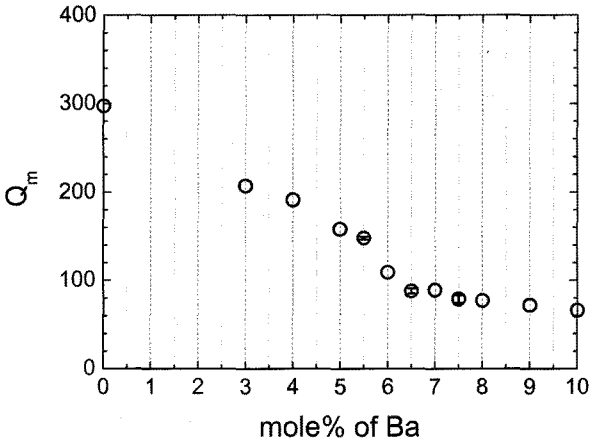

Fig. 4. Mechanical quality factors (Q_m) of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics decreasing with mole% of Ba. The samples were poled under 4 kV for 0.5 hr in silicone oil at room temperature.

Fig. 4는 Ba 치환량에 따른 기계적 품질계수(Q_m)의 결과로서 x가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 5는 압전상수(d_{33})와 전기기계 결합계수(K_p)의 결과로서 Ba 치환량에 따라 증가하다가 최대치로 각각 192 pC/N과 34%를 보이고 나서 감소하는 경향을 보이고 있다.

4. 고 찰

실온에서 BNT는 능면정[1-4] 상구조의 강유전체이고 BT는 정방정[5] 상구조의 강유전체인데 Fig. 1과 Fig. 2에서 보인 바와 같이 Ba치환량 $0 \le x \le 0.1$ 조성 범위에서 불순물상을 형성하지 않고 완전 고용되어 단일 페로브스카이트 상구조를 형성하였음을 알 수 있다. BNBT 세라믹의 XRD 패턴 상에서 능면정상과 정방정상은 ~40°의 회절피크와 ~46.5°의 회절피크로 구분할 수 있다. 전체적으로 정방정상의 패턴일 경우 ~40° 회절피크는 (111) single 피크로 나타나게 되고 ~46.5° 회절피크는 (200)와 (002) double 피크로 나타나게 된다. 그에 반하여 능면정상의 패턴일 경우 ~40° 회절피크는 pseudo-cubic 구조로 가정하여 (111) single 피크이겠지만 능면정상의 90°-α로 인하여 피크 분리 또는 shoulder가 있는 피크로 나타나고 ~46.5° 회절피크는 (200) single 피크로 나타나게 된다.[7-10,16,19,21] 이를 근거로 Fig. 3을 분석하면 x<0.05의 조성에서는 능면정상이 우세하고 x>0.08의 조성에서는 정방정상이 우세함을 알 수 있다. 한 편 $0.05 \le x \le 0.08$의 조성 범위 이내에서는 화살표로 표시한 바와 같이 x가 증가함에 따라 정방정상의 회절피크가 나타나기 시작 또는 x가 감소함에 따라 능면정상 회절피크가 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다. 여기서 각 회절피크들의 오른쪽에 위치하는 intensity가 주회절피크들의 절반 정도의 기

저피크들은 Cu $K\alpha_2$ line(λ=1.544390 Å)에 의한 회절피크들이다. 주목할 점은 일반적으로 MPB조성은 2상이 각각 50%씩 존재하는 상경계 선(line)을 의미하는데 Fig. 3의 결과는 능면정상과 정방정상이 공존하는 상경계 선이기 보다 2상 공존의 상경계 영역(area)의 존재를 의미하는 것으로 해석할 수 있다는 점이다. 한편 Ba 치환량 x가 증가함에 따라 회절피크들의 위치가 전체적으로 왼쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이는 상대적으로 이온반경이 큰 Ba이 작은 (Bi,Na) 위치에 자리 잡음으로서 단위정(unit cell)의 크기가 증가하였기 때문이겠다.

압전 특성으로서 Q_m은 Fig. 4에 보인 바와 같이 x가 증가함에 감소하는 경향을 보였기에 Q_m을 위한 최적 조성의 x를 정할 수 없었다. 그와는 대조적으로 d_{33}와 K_p는 Fig. 5에서처럼 x=0.065에서 최대치를 보였다. 이는 2상 공존의 상태에서 단일상의 영역에서보다 분극화가 용이해지기 때문이다. 즉 분극 방향을 고려할 때 능면정 상구조의 경우 <111>로서 총 8 방향이고 정방정 상구조의 경우 <001>로서 총 6 방향임에 비하여 MPB 조성의 경우 능면정과 정방정 공존의 상구조로서 도합 14 방향이 가용될 수 있기 때문이다.[5] MPB를 갖는 $Pb(Zr,Ti)O_3$계 세라믹의 경우 MPB조성과 그 외의 조성에서의 압전 특성들은 매우 현저하게 차이가 나지만 본 실험의 결과는 현저한 차이를 보이지 않고 최대치를 정점으로 점진적인 감소를 보이고 있다. 이 또한 앞서 언급한 XRD의 결과와 결부시켜 고려할 때 MPB적인 상경계선이 아닌 Morphotropic Phase Area (MPA) 즉 2상 공존의 상경계 영역의 존재에 기인한 결과로 해석할 수 있겠다.

XRD 결과의 측면에서 MPA조성은 $0.05 \leq x \leq 0.08$의 범위를 갖고 압전 특성들이 최대치가 되는 최적 조성은 그 중에서 x=0.065이라고 할 수 있는데 이 결과는 문헌상에 보고된 0.055,[12] 0.06~0.07,[13] 또는 0.04~0.08[7,9]과는 차이가 나는 결과이다. 이는 전체적인 공정 변수들 중에서 내재적인 요인들과 외래적인 요인들 예를 들어 분말의 순도, 흡습성, 하소의 정도, 입도, 형상, 소결온도, 산소분압, 휘발 등에 의존하여 압전 특성들이 크게 좌우될 수 있음을 고려할 때 공정의 각 단계별로 정확성뿐만 아니라 일관성 유지가 매우 중요함을 의미한다. 본 연구에서 얻어진 d_{33} 192 pC/N과 K_p 34%는 지금까지 보고된 비납 Bi계 강유전체들의 수치들 중에서 가장 높은 수치인 231 pC/N과 41%[20]에는 미치지 못하지만 205 pC/N과 37%[21]과는 비교되는 결과이다. 하지만 이 수치들이 순수 BNBT로부터 얻어진 수치들이 아니고 압전 특성 향상을 위하여 BNT-BKT 또는 BNT-BKT-BT에 Li이 추가된 system에서 얻어진 수치들임을 감안하면 보다 정밀한 조성 조절을 통하여 보다 향상된 압전 특성들이 얻어질 가능성이 충분히 있다고 판단된다.

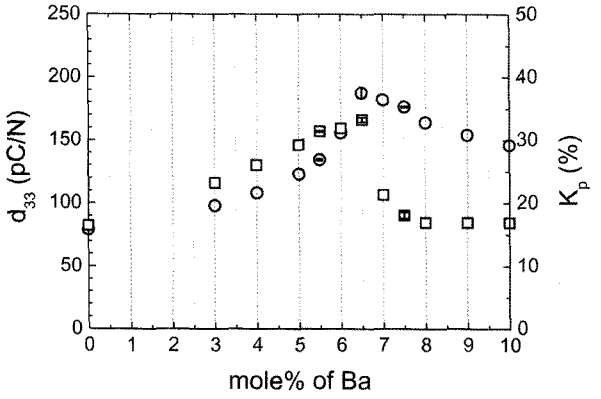

Fig. 5. Composition dependent behaviors of piezoelectric constants (d_{33}, circle symbols) and electromechanical coupling factors (K_p, square symbols) of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics showing peak values at 6.5 mole% of Ba substitution (x=0.065), 192 pC/N and 34%, respectively.

5. 결 론

BNBT 세라믹에서 능면정상과 정방정상의 공존 영역의 조성은 x=0.05~0.08로 확인되었다. 기계적 품질계수 Q_m은 Ba 치환량 x가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈고 압전상수 d_{33}와 전기기계 결합계수 K_p는 x=0.065에서 최고치로 각각 192 pC/N와 34%를 나타냈다. 이는 BNBT 세라믹의 압전 특성을 위한 최적 조성은 x=0.065 즉 Ba이 6.5 mol% 치환된 조성임을 의미한다.

감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2004-005-D00099)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. E. Park and S. J. Chung, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 1290 (1996).
2. J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostins and J. V. Zvirgzde, Ferroelectrics, **40**, 75 (1982).
3. I. P. Pronin, N. N. Parfenova, N. V. Zaitseva, V. A. Isupov and G. A. Smolenskii, Sov. Phys. Solid State, **24**, 1060 (1982).
4. I. P. Pronin, P. P. Syrnikov, V. A. Isupov, V. M. Egorov, N. V. Zaitseva and A. F. Ioffe, Ferroelectrics, **25**, 395 (1980).
5. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics (Academic, New York, 1971).
6. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 5040 (2005).
7. M. H. Kuk, M. H. Kim, J. A. Cho, Y. S. Sung, T. K. Song, D. S. Bae, S. J. Jeong and J. S. Song, Kor. J. Mater. Res.,

15, 683 (2005).
8. Q. Xu, S. Wu, S. Chen, W. Chen, J. Lee, J. Zhou, H. Sun and Y. Li, Mater. Res. Bull., **40**, 373 (2005).
9. Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Lee, J. Zhou, H. Sun and Y. Li, J. Alloys Comp., **381**, 221 (2004).
10. H. Yilmaz, S. Trolier-Mckinstry and G. L. Messing, J. Electroceramics, **11**, 217 (2003).
11. B. J. Chu, A. R. Chen, G. R. Li and Q. R. Yin, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 2115 (2002).
12. Y. Chiang, G. W. Farrey and A. N. Soukhojak, Appl. Phys. Lett., **73**, 3683 (1998).
13. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2236 (1991).
14. 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, Kor. J. Mater. Res., **15**, 639 (2005).
15. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 5564 (1999).
16. Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu and S. Fang, Mater. Chem. Phys., **94**, 328 (2005).
17. T. Takenaka and H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc., **25**, 2693 (2005).
18. H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 7401 (2003).
19. X. X. Wang, X. G. Tang and H. L. Chan, Appl. Phys. Lett., **85**, 91 (2004).
20. D. Lin, D. Xiao, J. Zhu and P. Yu, Appl. Phys. Lett., **88**, 062901 (2006).
21. D. Lin, D. Xiao, J. Zhu and P. Yu, Phys. Stat. Sol. (a), **202**, R89 (2005).