

Piezoelectric Properties and Phase Transition behaviors of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Ceramics

Yong-Hyun Lee^{*,**†}, Jeong-Ho Cho^{**}, Byung-Ik Kim^{**}, and Duck-Kyun Choi^{*}

^{*}Department Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{**}Department of Ceramic Building Materials Research, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received April 3, 2008; Accepted May 13, 2008)

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 압전 특성 및 상전이 거동

이용현^{*,**†} · 조정호^{**} · 김병익^{**} · 최덕균^{*}

^{*}한양대학교 신소재공학과

^{**}요업(세라믹)기술원

(2008년 4월 3일 접수; 2008년 5월 13일 승인)

ABSTRACT

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics have been intensively studied as lead-free piezoelectric ceramics. In this study, the piezoelectric properties and phase transition behaviors of BNT based solid solution $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($X=0.01\sim 0.25$) were investigated. The morphotropic phase boundary(MPB) zone which BNT is transformed from rhombohedral to cubic structure was appeared by adding CaTiO_3 with 0.12 mol by the measurement of permittivity and X-ray diffraction. The behavior which ferroelectric BNT with adding CaTiO_3 was changed to antiferroelectric and paraelectric state was confirmed by the measurement of hysteresis loop and depolarization temperature as a function of temperature. As CaTiO_3 concentration was increased, the phase transition temperature was decreased. The piezoelectric properties were highest at 0.01 mol of CaTiO_3 concentration. The electromechanical coupling factor(K_t) and mechanical quality factor(Q_m) were 42% and 254, respectively.

Key words : Lead Free, Piezoelectric, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, Phase transition, Ferroelectric

1. 서 론

최근 친환경에 대한 선진 각국의 관심과 규제에 대한 노력은 갈수록 증가되고 있으며, 전자산업 분야로의 여파도 크게 작용하여 납을 비롯한 유해원소의 환경부하는 프레온 다음으로 큰 환경문제로 인식되고 있다. 특히, 현재의 압전 세라믹스를 이용한 대부분의 전자부품은 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT)를 기본으로 하여 제조되기 때문에 향후 환경문제에 대한 대책으로 Lead Free계 압전세라믹스는 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} Bi계열의 Lead Free 압전세라믹스로는 perovskite, illmenite, layer-structure, tungsten-bronz-type 등 매우 다양한 구조를 가지고 있으며, 그중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 부분은 perovskite 구조와 layer-structure(층상구조)이다. Perovskite 구조는 coercive field가 커 poling이 어려우며, layer-structure는 격자 이방성이 크기 때문에 hot-forging이나 templated grain growth (TGG)와 같은 후처리 공정이 필요하다는 문제점이 있다.³⁻¹¹⁾

Bi계열의 perovskite 구조로 대표적인 물질은 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (이하 BNT)로 coercive field가 7.3 kV/mm이며 능면격자 비틀림(lattice distortion)은 $0.4^\circ(\alpha=89^\circ36'\pm 3')$ 정도이고, 상온에서 rhombohedral 구조이며 온도에 따른 상전이가 일반적인 perovskite 화합물과는 다른 복잡한 양태를 보인다고 보고되고 있다. 또한, curie temperature(T_c)는 320°C 이고, 강유전상에서 반강유전상으로 바뀌는 온도는 200°C 이며 격자비틀림(lattice distortion)이 관찰되면 강유전성이나 반강유전성을 가지는 다른 페로브스카이트 화합물과는 다른 거동을 나타낸다.¹²⁻¹⁴⁾

BNT에 대한 연구는 T. Takenaka³⁾ 등 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으나 A, B site의 치환에 따른 전기적 특성 관찰 외에는 상전이에 대한 연구는 없었다. 따라서 본 연구에서는 Lead Free 압전세라믹스로서 Bi계열의 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 에 CaTiO_3 를 고용시킴에 따라 변하는 상온 상전이 거동과 고온에서의 상전이 변화를 X선 회절도와 유전율의 변화로부터 관찰하였다. 또한 CaTiO_3 의 고용량에 따라 고온 반강유전상이 나타나는 온도를 depolarization과 온도변화에 따른 P-E 이력곡선(polarization-electric field hysteresis curve)으로 관찰하고 이러한 반강유전상(anti-ferroelectric)이 압전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]Corresponding author : Yong-Hyun Lee

E-mail : amclab@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7766 Fax : +82-2-3282-7816

2. 실험 방법

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0\sim 0.25$ mol) 세라믹 혼합 분말의 제조는 일반적인 산화물 혼합법(Mixed Oxide Process)에 의해 이루어졌다. Bi_2O_3 (Junsei, 99%), Na_2CO_3 (High Purity, 99%), CaCO_3 (High Purity, 99%), TiO_2 (High Purity, 99.9%)를 출발 원료로 사용하였다. 정확한 조성의 혼합분말을 제조하기 위해 전자저울을 이용하여 10^{-4} g까지 평량한 시료를 에탄올을 분산매로 지르코니아 볼과 함께 high density polyethylene(HDPE) 용기에 주입한 후 24시간 습식 혼합, 분쇄하고 건조한 후 하소하였다. 하소(Calcination)는 알루미나 도가니에 넣어 800°C 에서 2시간 하였고 X-선 회절기(Enraf-Nonius Co.)를 통하여 perovskite상 합성 여부를 확인 후 5 wt% polyvinyl alcohol (PVA) 수용액을 5 wt% 첨가하여 #100체로 분급한 후, 10ϕ disk mold에 넣고 1 ton/cm^2 의 압력하에서 성형하였다. 성형된 시편들은 600°C 에서 5시간 열처리하여 결합제를 연소한 후 소결을 하였다. 소결은 1150°C 에서 2시간 동안 5°C/min 의 승온속도로 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께가 1 mm가 되도록 연마 후은 페이스트(Sung Jee Tech. co., SJT-41-252)를 도포하고 600°C 에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극이 형성된 시편은 분역의 방향성을 부여하기 위하여 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일 속에서 4 kV/mm 의 직류전계를 30분간 가하여 분극을 하였으며 분극 후 24시간이 경과한 후 시편의 특성을 측정하였다. 유전율은 LF 임피던스 분석기(HP4192A)를 사용하여 1 kHz에서의 정전용량 C 를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\epsilon_r = C \times \frac{A}{\epsilon_0 \times d}$$

압전특성은 Electronic Material Manufacture Association Standard-6003 (EMAS-6003)에 근거한 공진-반공진법에 의해서 Network Analyzer(Agilent Technologies., HP5100A)와 LF 임피던스 분석기를 사용하여 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor, k_t)와 기계적 품질계수(quality factor, Q_m)을 다음과 같이 구하였다.

$$k_t = \sqrt{\frac{\pi}{2} \times \frac{f_r}{f_a} \times \tan\left(\frac{\pi}{2} \times \frac{f_a - f_r}{f_a}\right)}$$

$$Q_m = \left\{ 2\pi f_r \cdot Z_r \cdot C \left(\frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \right) \right\}^{-1}$$

이때, C 와 R 은 각각 1 kHz에서 소자의 정전용량과 공진 시 소자의 저항 값이다.

온도변화에 따른 유전율의 변화는 LF 임피던스 분석기와 고온 챔버(Data Design Inc., DELTA9023)를 이용하여

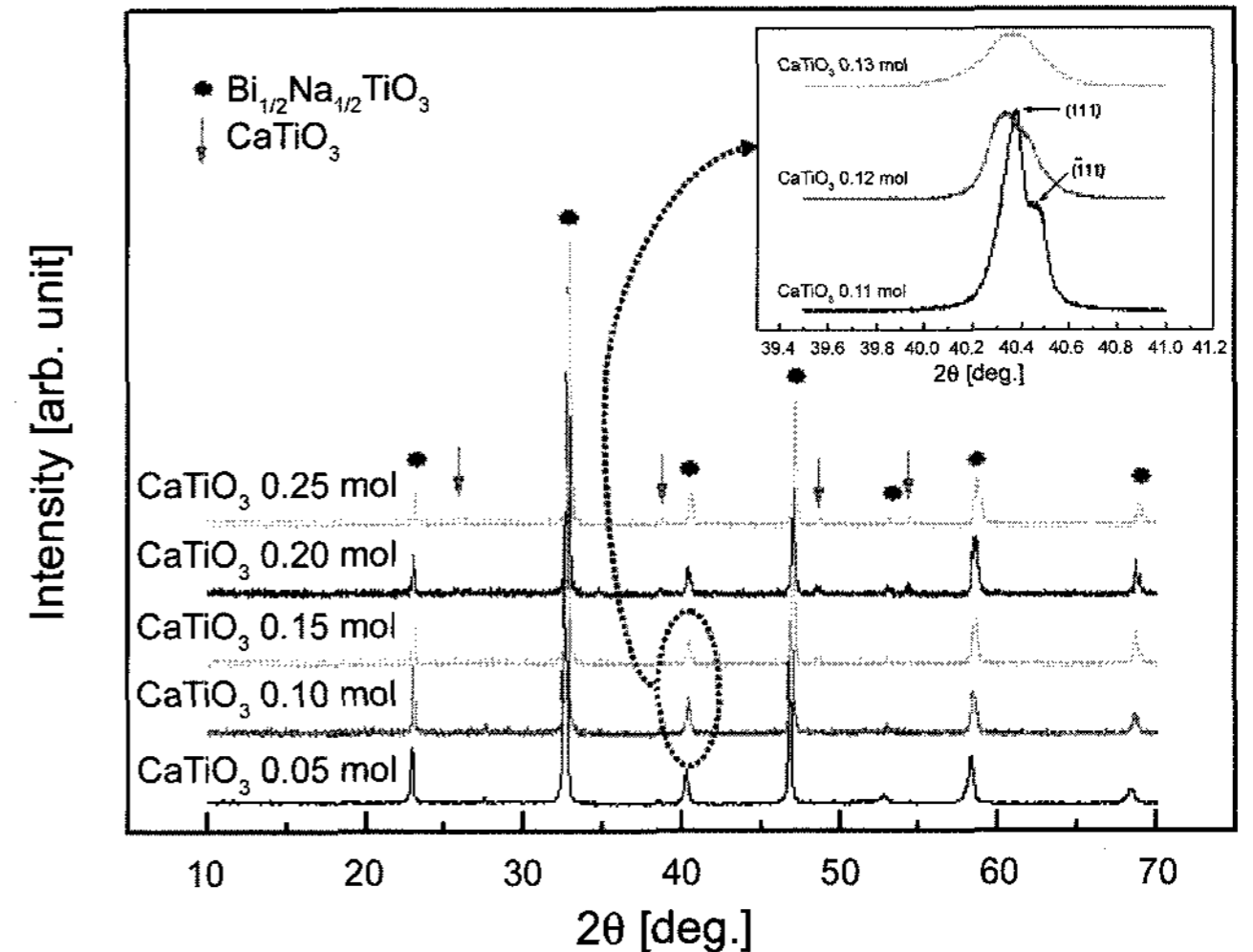


Fig. 1. XRD patterns of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics sintered at 1150°C . ($x=0.05\sim 0.25$)

측정하였으며, depolarization은 Network Analyzer와 고온 챔버를 이용하여 측정하였다. P-E 이력곡선은 강유전 측정기(Radiant Technologies, Inc., RT66A)와 고전압 증폭기(Radiant Technologies, Inc., RT6000 HVA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1150°C 에서 소결한 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 고용량 x 의 변화에 따른 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. CaTiO_3 의 첨가량이 0.10 mol까지는 perovskite상의 회절 peak 이외에 다른 상의 peak는 존재하지 않으나, 0.15 mol부터는 CaTiO_3 의 제 2상의 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Ca^{2+} 이온이 BNT 격자내로 고용이 되다가 0.15 mol 이상 첨가시에는 더 이상 고용되지 못하고 석출되면서 CaTiO_3 인 제 2상을 석출시키기 때문이다. 상경계 조성을 더욱 자세히 관찰하기 위하여 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.11\sim 0.13$) 세라믹스의 (111)면의 회절선만을 고분해능 X선 회절기(HR-XRD)를 이용하여 low scan하여 Fig. 1에 내삽하여 나타내었다. CaCO_3 첨가량이 0.11 mol까지는 능면정상(rhombohedral structure) 대칭에 의한 (111)면과 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면의 peak 분리가 일어나나 0.13 mol부터는 하나로 합쳐지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 rhombohedral 구조를 갖는 BNT에 CaTiO_3 가 고용됨에 따라 cubic structure로 상전이(phase transition)하는 것으로 판단되며 CaTiO_3 고용량 0.12 mol 조성이 rhombohedral-cubic phase boundary를 갖는데, 이와 같은 결과는 T.Takenaka⁷⁾의 보고와도 일치한다.

Fig. 2는 시편에 전계를 가하기 전의 상온 유전율을 측정 한 것이다. CaTiO_3 를 고용시킴에 따라 유전율은 증가하다

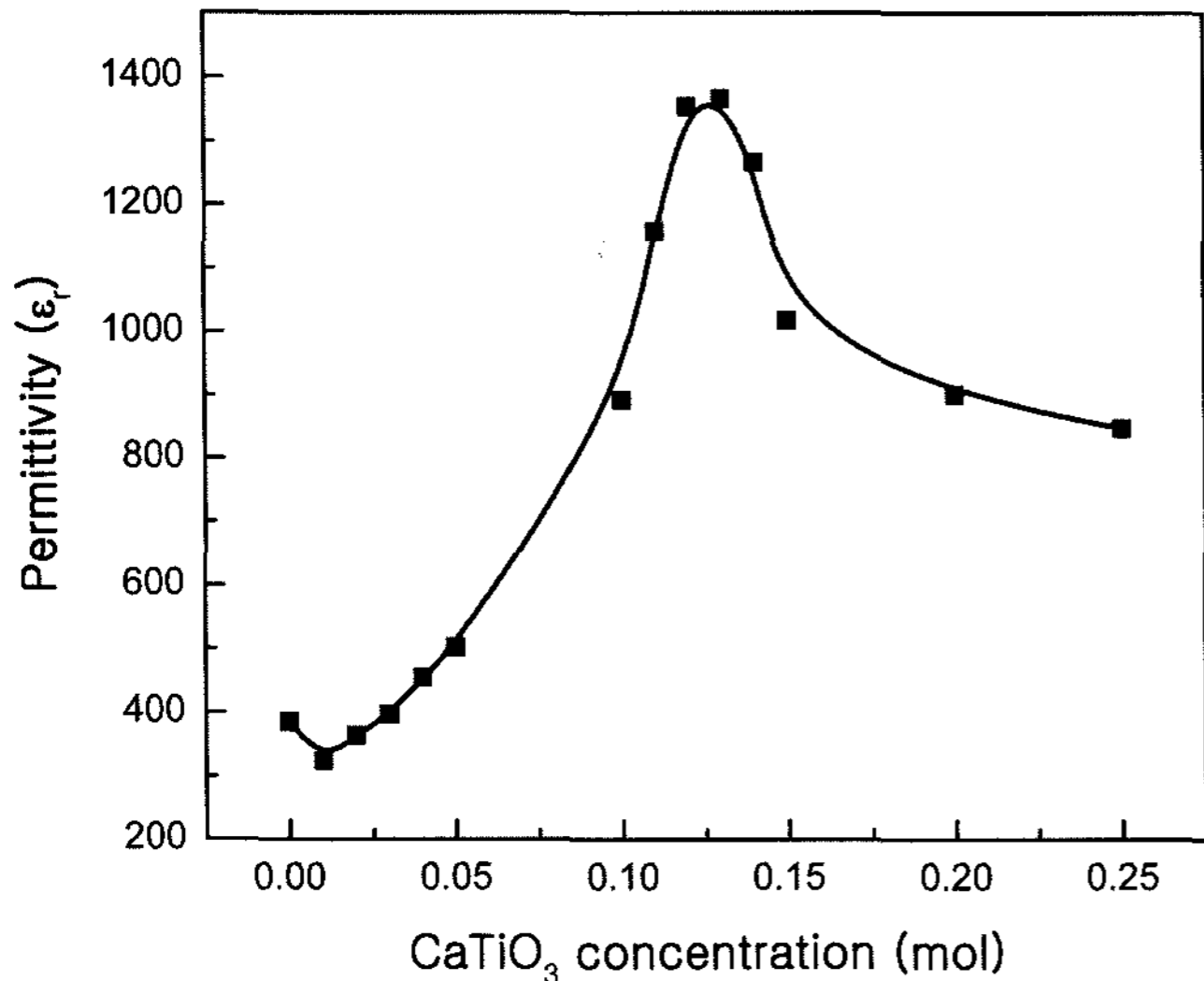


Fig. 2. Variation of dielectric constant as a function of CaTiO₃ concentration at room temperature.

0.13 mol 첨가시 1366으로 최대치를 나타내며, 고용량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}Ca_xTiO₃ 세라믹스의 온도 변화에 따른 유전율은 Fig. 3에 나타내었다. CaTiO₃ 0.01 mol 첨가한 시편의 Curie온도 (T_c)는 290°C 정도였으며 이때의 유전율은 2117이었다. CaTiO₃의 고용량이 증가할수록 상온에서의 유전상수는 증가하나 고온에서의 유전상수와 T_c는 감소하였다. (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}Ca_xTiO₃ 세라믹스의 상온유전율과 고온유전율 측정 결과 강유전체인 BNT에 상유전체인 CaTiO₃를 고용시킴에 따라 CaTiO₃는 저온으로 T_c의 shift역할과 유전율을 떨어뜨리는 depressor의 역할을 하였으며 강유전성을 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.99}Ca_{0.01}TiO₃ 세라믹스의 온도 변화에 따른 주파수 특성(frequency sweep/10°C)과 전기기계 결합계수(K_p)를 나타낸 것이다. 그림과 같이 불요진동은

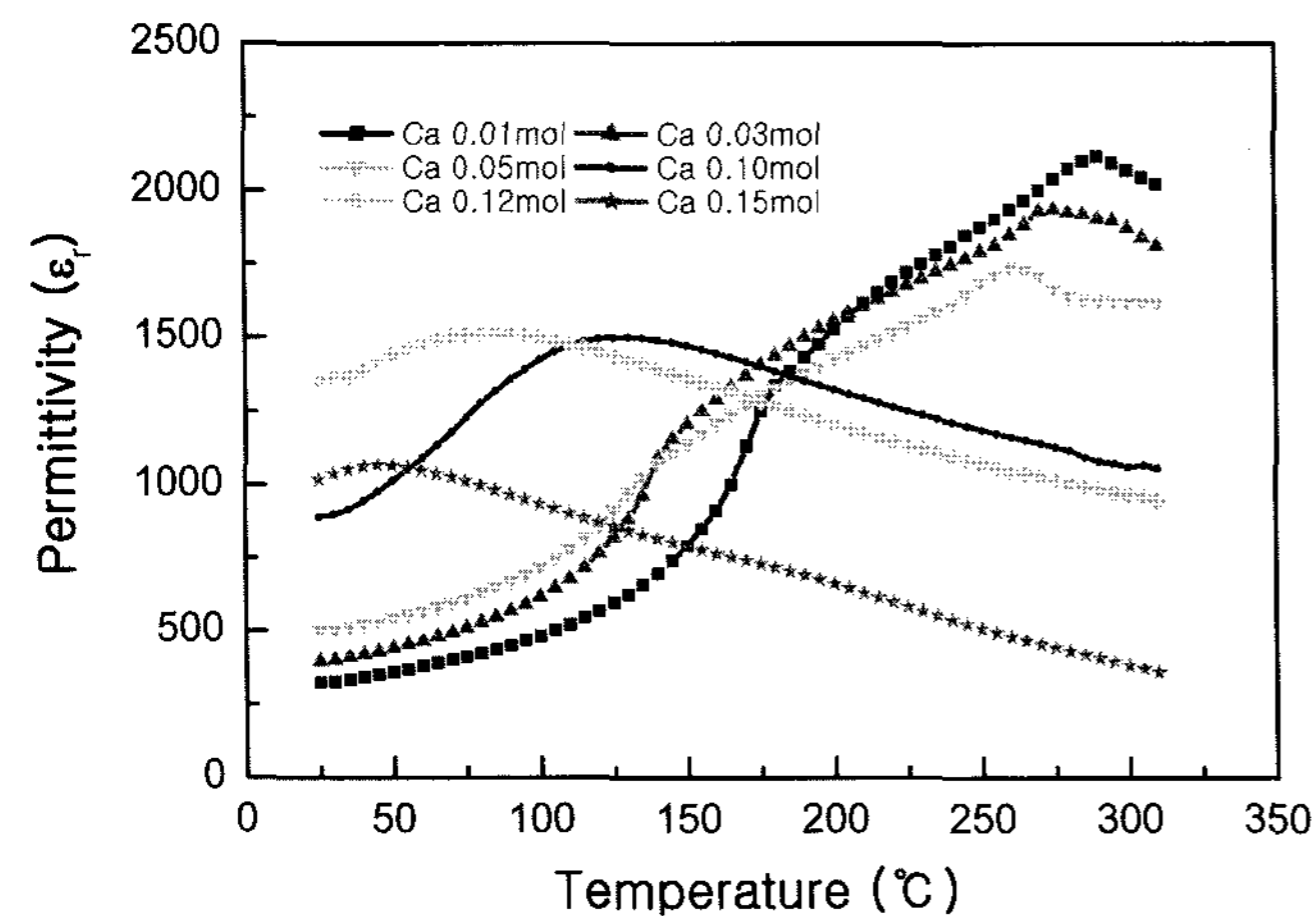


Fig. 3. Dielectric constant change of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{1-x}Ca_xTiO₃ ceramics (x = 0.01 ~ 0.15) as a function of temperature.

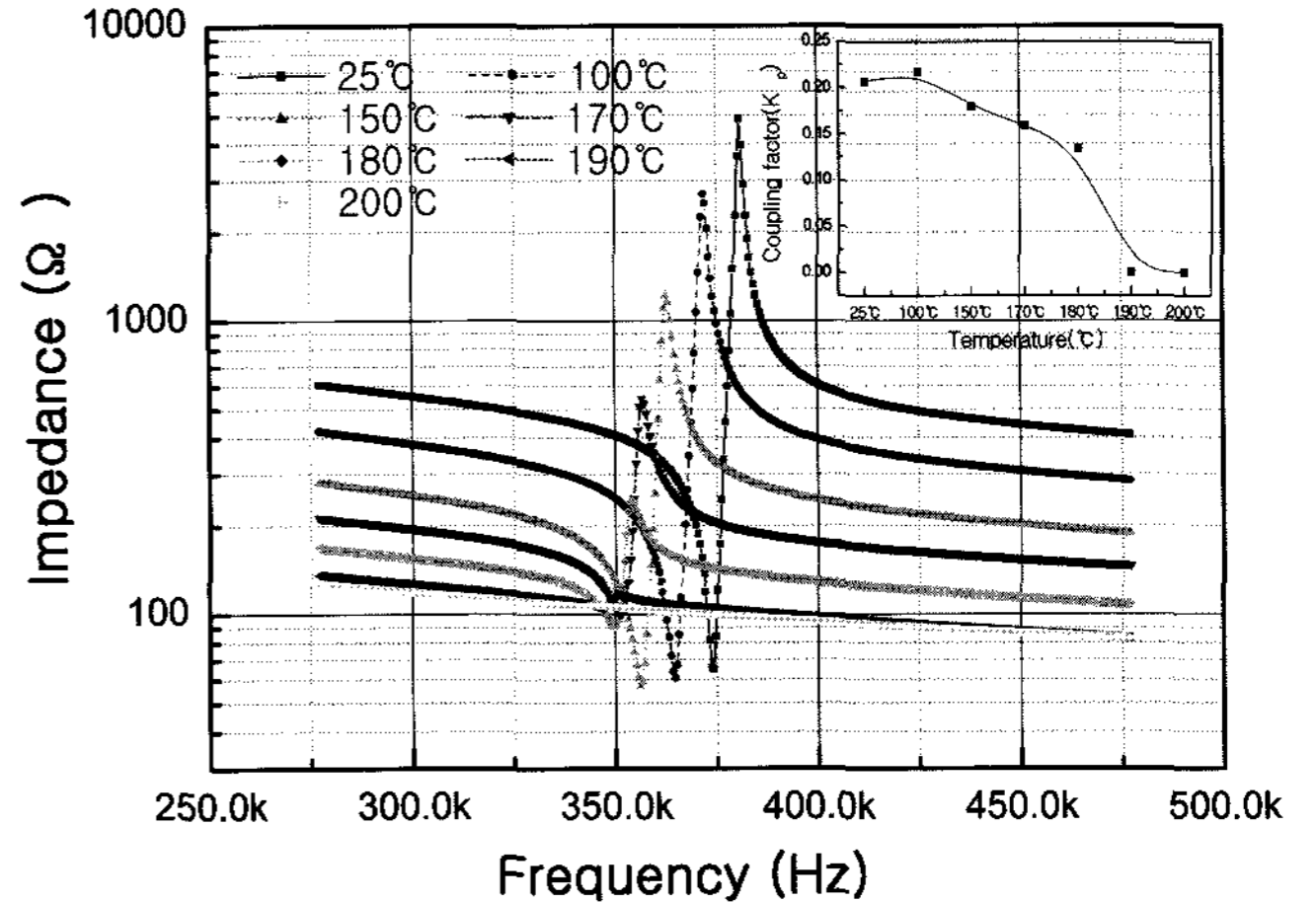


Fig. 4. Impedance characterization and electromechanical coupling factors(K_p) of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.99}Ca_{0.01}TiO₃ ceramics as a function of temperature.

발생되지 않으며 온도의 증가에 따라 전기기계 결합계수(K_p)가 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 전기기계 결합계수(K_p) 측정결과 배향 분극이 완전히 소멸되는 온도(depolarization temperature)는 약 190°C 정도로 나타났다.

Fig. 5는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.99}Ca_{0.01}TiO₃ 세라믹스의 온도 변화에 따른 P-E 이력곡선을 나타내었다. 상온에서의 잔류분극(remanent polarization, P_r)과 항전계(coercive electric field, E_c)는 각각 36.9 μC/cm²과 46.5 kV/cm 였다. 150°C까지의 P-E 이력곡선은 전형적인 강유전상(ferroelectric)의 이력곡선을 나타내고 있으며 200°C부터는 K. Sakata^{15,16} 등이 제시한 double hysteresis loop의 반강유전상(antiferroelectric)의 이력곡선 특성을 나타내고 있다. 강유전상에서 반강유전상으로 전이되는 온도는 depolarization 온도와 거의 일치하는 것으로 나타났으며 Curie온도 (T_c),

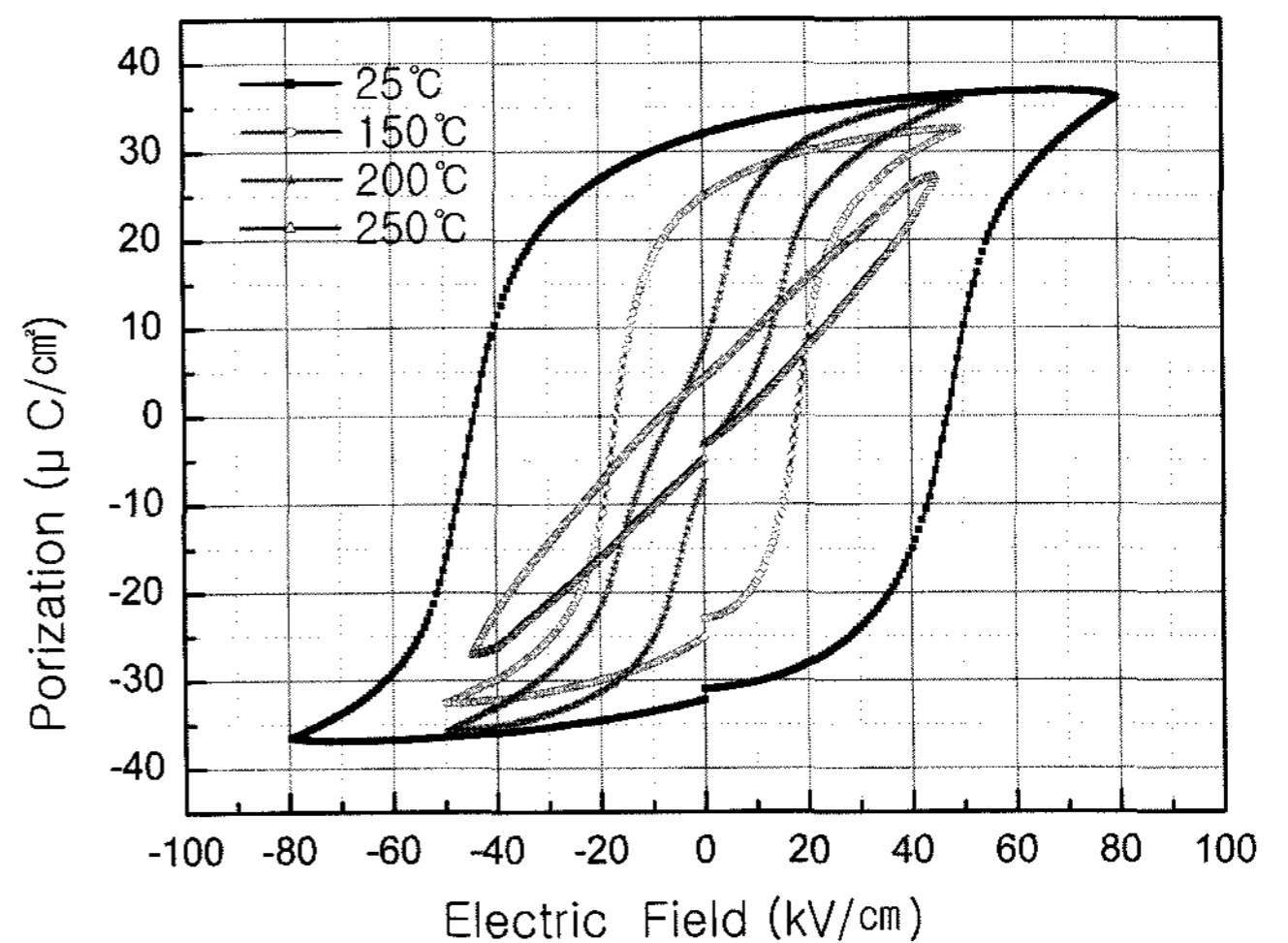


Fig. 5. P-E hysteresis loops of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.99}Ca_{0.01}TiO₃ ceramics as a function of temperature.

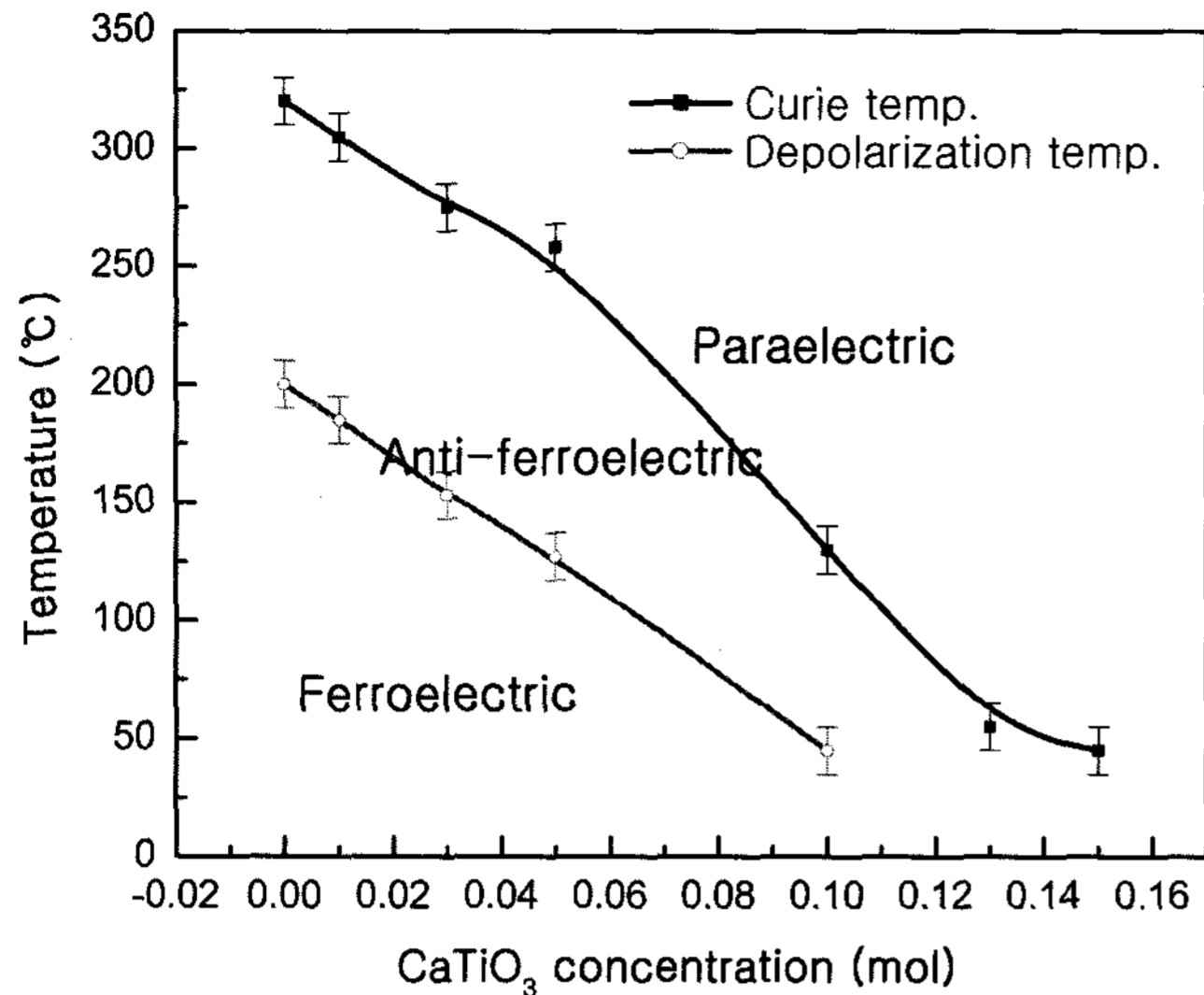


Fig. 6. Phase transition of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics as functions of temperature and CaTiO_3 concentration.

depolarization 온도 측정 및 P-E 이력곡선 측정결과 넓은 온도 범위에서 상변태가 일어나는 diffuse 특성을 확인 할 수 있었다.

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따른 Curie온도 (T_c), depolarization 온도 측정 및 P-E 이력곡선 측정결과를 근거로 Fig. 6과 같은 상태를 나타낼 수 있었다. 그림과 같이 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따라 강유전상(ferroelectric)에서 반강유전상(antiferroelectric)과 상유전상(paraelectric)으로 상전이를 일으키며, 고용량의 증가에 따라 상전이가 일어나는 온도 또한 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따른 전기-기계 결합계수(electromechanical coupling factor, k_t) 및 기계적 품질계수(quality factor, Q_m)의 값을

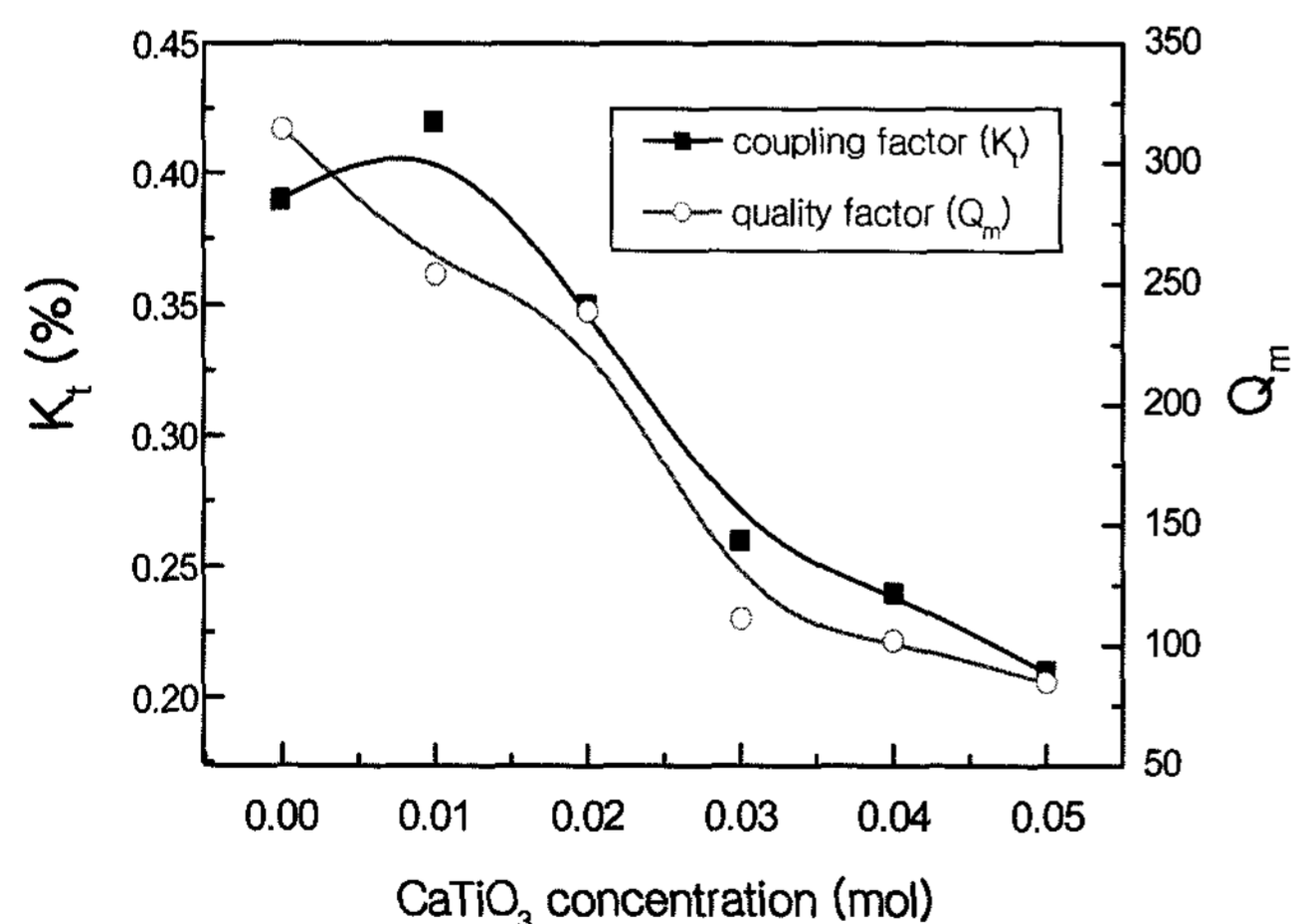


Fig. 7. Electromechanical coupling factors and quality factors of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics ($x=0\sim 0.05$) as a function of CaTiO_3 concentration.

나타내었다. CaTiO_3 고용에 따른 전기기계 결합계수(K_t)는 0.01 mol 첨가시 42%로 가장 높게 나타났으며 고용량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 기계적 품질계수(Q_m)는 CaTiO_3 고용량이 증가할수록 감소하였다.

4. 결 론

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따른 강유전능면상과 강유전입방정상의 상온 상경계는 0.13 mol 조성에서 존재하며 이때의 유전율은 1366으로 나타났다. CaTiO_3 고용량의 증가와 온도 변화에 따라 강유전상(ferroelectric)에서 반강유전상(antiferroelectric)과 상유전상(paraelectric)으로 상전이를 일으키며, 반강유전상(antiferroelectric)이 넓은 온도 범위에서 관찰되었다. CaTiO_3 고용량이 증가할수록 상전이가 일어나는 온도는 감소하는 경향을 나타냈다. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따른 Curie온도 (T_c), depolarization temperature 측정 및 P-E 이력곡선 측정으로 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 상태를 나타낼 수 있었다. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 세라믹스의 CaTiO_3 고용에 따른 압전특성은 0.01 mol 조성에서 가장 크게 나타났으며, 그때의 잔류분극(remanent polarization, P_r), 항전계(coercive electric field, E_c), 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor, k_t) 및 기계적 품질계수(quality factor, Q_m)는 각각 $36.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 46.5 kV/cm, 42%, 254로 나타났다.

REFERENCES

1. Y. Jyouno and Y. Tomikawa, "Application of Multilayered Ceramic Capacitor to Pb-Free Electromechanical Transducer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** 5619-22 (2000).
2. A. Kerfah, K. Taibi, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, and J. Ravez, "New Oxyfluoride Lead-Free Ferroelectric Relaxors in the BaTiO_3 - BaZrO_3 - BaLiF_3 System," *Mater. Lett.*, **42** 189-93 (2000).
3. T. Takenaka, T. Okuda, and K. Takegahara, "Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ," *Ferroelectrics*, **196** 175-78 (1997).
4. J. Ravez and A. Simon, "Relaxor Ferroelectricity in Ceramics with Composition $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$," *Mater. Lett.*, **36** 81-4 (1998).
5. T. Takenaka, "Piezoelectric Properties of Some Lead-Free Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **230** 87-98 (1999).
6. M. Kimura, T. Minamikawa, A. Ando, and Y. Sakabe, "Temperature Characteristics of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** 6051-54 (1997).
7. T. Takenaka, K. Sakata, and K. Toda, "Acoustic Wave Characteristics of Lead-Free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ Piezoelectric Ceramic," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** Suppl. 59-62 (1989).
8. T. Takenaka, K. Marnyama, and K. Sakata, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Jpn.*

- J. Appl. Phys.*, **30** [1] 2236-39 (1991).
9. N. Kaewkamnerd, T. Takenaka, K. Sakata, and K. Toda, "Material Characterization of (Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ Ceramic as a Lamb Wave Device Substrate," *Sensors and Materials*, **9** [1] 47-55 (1997).
 10. H. Nagata and T. Takenaka, "Lead-Free Piezoelectric Ceramics of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-1/2(Bi₂O₃Sc₂O₃) System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** 6055-57 (1997).
 11. T. Tani, "Crystalline-Oriented Piezoelectric Bulk Ceramics with a Perovskite-Type Structure," *J. Kor. Phys. Soc.*, **32** s1217-20 (1998).
 12. N. Ichinose and K. Udagawa, "Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ Based Ceramics," *Ferroelectrics*, **169** 317-25 (1995).
 13. C. F. Buhrer, "Some Properties of Bismuth Perovskites," *J. Chem. Phys.*, **36** 798-803 (1962).
 14. F. S. Galasso, "Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds," pp. 25, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1969.
 15. K. Sakata, "Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-SrTiO₃ Solid Solution Ceramics," *Ferroelectrics*, **7** 347-49 (1974).
 16. K. Sakata, T. Takenaka, and Y. Naitou, "Phase Relations, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ceramics in the System (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-PbTiO₃," *Ferroelectrics*, **131** 219-26 (1992).