

La 기반의 ABO_3 구조를 갖는 첨가물에 따른 $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ 의 압전 및 전기적인 특성 향상 연구

이규탁¹, 박정수¹, 윤지선^{1,a}, 조정호¹, 정영훈¹, 백종후¹

¹ 한국세라믹기술원 전자소재융합본부

The Study on the Improvement of Piezoelectric and Electrical Characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ Ceramics Modified by the La-based ABO_3 Pervskite Structure

Ku Tak Lee¹, Jung Soo Park¹, Ji Sun Yun^{1,a}, Jeong Ho Cho¹, Young Hun Jeong¹,
 and Jong Hoo Paik¹

¹ Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received September 1, 2014; Revised October 24, 2014; Accepted October 24, 2014)

Abstract: The $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3 - 0.01LaAlO_3$, $0.01LaMnO_3$ or $0.01LaFeO_3$ ($0.99BNKT - 0.01LA$, $0.01LM$ or $0.01LF$) ceramics were prepared by a conventional mixed method. The structure and morphology of the lead free ceramics were characterized by XRD (X-ray diffraction) and FE-SEM (field emission scanning electron microscopy). XRD results indicated that the BNKT ceramics modified by LA, LM or LF induced a transition from a ferroelectric tetragonal to a non-polar pseudo-cubic phase, leading to decrease in the remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) in the P-E hysteresis loops. The effects of the BNKT ceramics modified by La-based ABO_3 pervskite structure on the electric-field induced strain were investigated, and the largest normalized unipolar strain (S_{max}/E_{max}) was found in BNKT-0.01LF ceramic.

Keywords: $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$, La-based ABO_3 , Piezoelectric materials, Actuator, Lead-free

1. 서 론

압전 세라믹스는 압력이 가해졌을 때 세라믹 소재 내에 분극현상을 이용한 압전 특성을 응용하는 기술

a. Corresponding author: susubin@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로, 통신기기, 의료기기, LCD 백라이트용 액츄에이터, 트랜스포머, 초음파 모터, 초음파 세척기, 적외선 센서 [1] 뿐만 아니라 energy harvesting과 같은 에너지 분야 등의 다양한 분야에서 응용 가능하며, 이러한 압전 세라믹스에 대한 연구 개발이 지난 수십 년 간 지속되어 왔다 [2]. PZT ((Pb,Zr)TiO₃)로 대표되는 납계 압전 세라믹스는 높은 압전계수 (d_{33})를 비롯한 우수한 전기적인 특성 등 산업 전반에서 요구되는 성능들이 뛰어난 편이나 납을 기반으로 제작함에 따라 인

체에 유해하고 환경문제를 야기한다는 문제점이 있어 최근 납의 사용에 대한 규제가 나날이 강화됨에 따라 무연계 (lead-free) 기반의 압전 세라믹스 연구가 활발히 진행 중이다. 현재 무연 압전 세라믹스로 사용되고 있는 물질로는 강유전 소재인 NKN, BNT, BKT ((Bi,K)TiO₃) 기반의 소재가 주로 사용되어지고 있으며, 그 외에 BT (BaTiO₃), BZT ((Ba,Zr)TiO₃) 등 BT 기반의 소재 등 다양한 세라믹 기반 소재를 통한 연구가 진행 중이다. 그러나 BT 기반의 소재들은 상전이 온도가 약 120°C [3]로 압전 소재를 응용한 액츄에이터 모듈 등에 적용하기에 발열 현상 등의 문제로 한계를 가진다. 반면, BNT 계열의 무연 압전 소재는 높은 잔류분극 특성과 높은 큐리 온도 (Curie temperature, $T_c = 320^\circ\text{C}$)를 나타냄으로써 [4] 차세대 모바일 스마트 정보기기 등에 응용되는 부품소재로 각광받고 있다. 그러나 BNT 기반 소재들의 가장 큰 문제점은 PZT 기반의 압전 소재에 비해 낮은 압전 계수 (d_{33})와 항전계 (coercive electric field)가 너무 크다는 단점이 존재한다 [5].

이와 같은 단점들을 극복하고자 최근 BNT 소재의 상경계 (morphotropic phase boundary, MPB)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃(BNT-BKT) 구조를 갖는 소재 중 K의 함량이 약 16~22 mol%가 첨가될 경우 높은 압전 특성과 우수한 강유전 특성을 보이며, 특히 K의 함량이 약 22 mol%가 될 경우 소재의 결정구조가 상경계에서 정방정계 (tetragonal)에 가깝게 형성되는 것으로 보고되어지고 있다 [6]. 따라서 본 연구에서는 K 함량이 약 22 mol%의 조성인 Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ 소재를 선정하였고, A-site에 위치하는 Bi와 Na 이온 등의 낮은 휘발 온도를 인하여 소결 시 일부분 휘발될 가능성이 있어, 이러한 휘발성을 억제하기 위해 산화물 상태에서 이온 분극률 (polarizability of ions)이 Bi와 유사하고 높은 휘발 온도를 갖는 La [7]을 기반으로 한 ABO₃ perovskite 구조를 갖는 소재 (LaAlO₃, LaMnO₃, LaFeO₃)를 각각 1 mol%를 첨가 및 BNKT 세라믹스의 전기적인 특성 개선 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 BNKT에 La-기반 삼성분계 조성의 첨가가 미치는 영향을 분석하고자 순수한 BNKT와

0.99Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃-0.01LaAlO₃, 0.01LaMnO₃ 또는 0.01LaFeO₃ (0.99BNKT-0.01LA, 0.01LM 또는 0.01LF) 세라믹스를 제작하였다. 이를 위하여 순도 99% 이상의 Na₂CO₃, K₂CO₃, Bi₂O₃, TiO₂, La₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ 분말을 사용하였다. BNKT 각각의 산화물을 조성에 따라 물분율로 계산하여 평량 후 알코올에 혼합 및 24시간 불밀을 통하여 혼합/분쇄하였다. 분말을 100°C에서 12시간 이상 건조한 후, 소결로에서 5°C/min로 승온하여 800°C에서 2시간 동안 하소 과정을 진행하였다. 하소된 BNKT에 LA, LM 또는 LF 각각의 산화물을 평량하여 첨가하고 24시간 불밀로 재혼합 및 건조 후 다시 800°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 순수한 BNKT와 0.99BNKT-0.01LA, 0.01LM 또는 0.01LF는 원통형 금형 ($\Phi = 10$ mm)에 넣고, 1,000 kg/cm²의 압력으로 성형 후, 5°C/min 승온하여 650°C에서 4시간 열처리 및 1,150°C에서 2시간 소결하였다. 소결이 완료된 시편들은 XRD (Rigaku Corporation/D/max 2,200V/PC/Japan)를 이용하여 결정구조 및 SEM (Jeol/JSM-6700F/Japan)을 이용하여 미세구조를 분석하였다. 소재의 유전 특성과 전기적 특성 분석을 위해 시편의 두께를 약 1 mm로 연마한 후 시편의 상, 하부에 은 (Ag) 전극을 프린팅하고 700°C에서 10분 간 열처리하였다. 열처리 과정이 끝난 세라믹스 시편은 standard ferroelectric test system (Radiant Technology Co./P-LC-K/USA)을 이용하여 P-E와 S-E 이력곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1,150°C에서 소결된 순수한 BNKT와 BNKT-LA, BNKT-LM 그리고 BNKT-LF의 SEM 이미지이다. 전체적으로 각 (rectangular)인 grain의 모양에 치밀화가 잘 진행되었으며 과소결에 의한 불순물상은 보이지 않았다. 그림 1(a)와 같이 순수한 BNKT의 경우 평균입도 크기가 약 0.9 μm 이었으나 그림 1(b-d)와 같이 La-기반의 LA, LM, LF가 첨가됨에 따라 평균입도 크기는 LA는 약 0.97 μm , LM은 약 1.01 μm , LF는 약 1.03 μm 로 증가하였다. 이러한 현상은 순수한 BNKT의 A-site는 Bi³⁺, Na¹⁺, K¹⁺가 혼합되어 2개의 구조로 형성되어있으나 이 A-site에 La³⁺가 치환되고, Ti⁴⁺ 이온이 위치한 B-site에 3가인 Al³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺가 고용되면서 전하 불균형으로 인한 격자 결함이 생기면서 상호 확산을 촉진시킨 결과로 판단된다 [8,9].

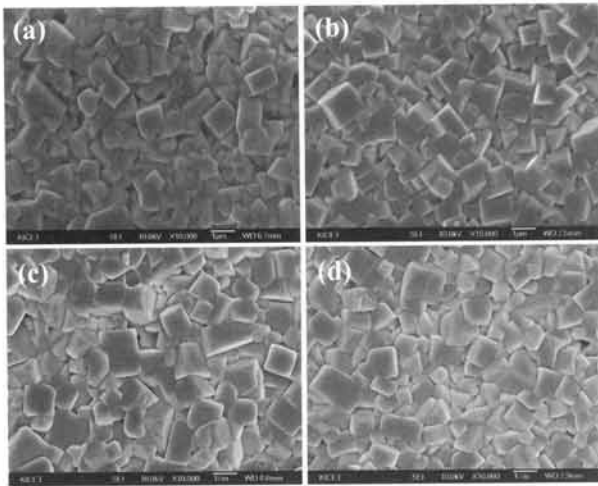


Fig. 1. SEM images of (a) pure BNKT, (b) 0.99BNKT - 0.01LA, (c) 0.99BNKT - 0.01LM, and (d) 0.99BNKT - 0.01LF sintered at 1,150°C.

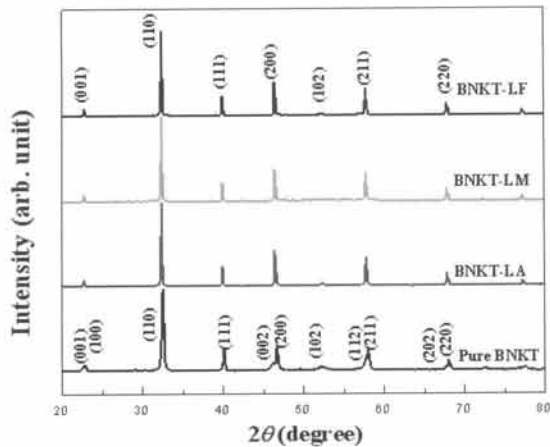


Fig. 2. XRD patterns of pure BNKT, 0.99BNKT-0.01LA, 0.99BNKT - 0.01LM and 0.99BNKT - 0.01LF ceramics sintered at 1,150°C.

1,150°C에서 소결된 순수한 BNKT와 BNKT-LA, BNKT-LM 그리고 BNKT-LF의 XRD 그래프 (그림 2)에서는 모든 시편에서 2차상 없이 perovskite 결정상이 나타나는 것으로 BNKT에 첨가한 1 mol%의 LA, LM, LF가 BNKT에 적절히 고용되었음을 알 수 있다. XRD 상의 45°~48°에서의 결정구조를 분석하면 순수 BNKT의 경우 상정계 (MPB)에서 정방정계 (tetragonal)에 가깝게 형성되는 것으로 나타나지만 [6], La-기반의 LA, LM, LF가 첨가됨에 따라 결정구조가

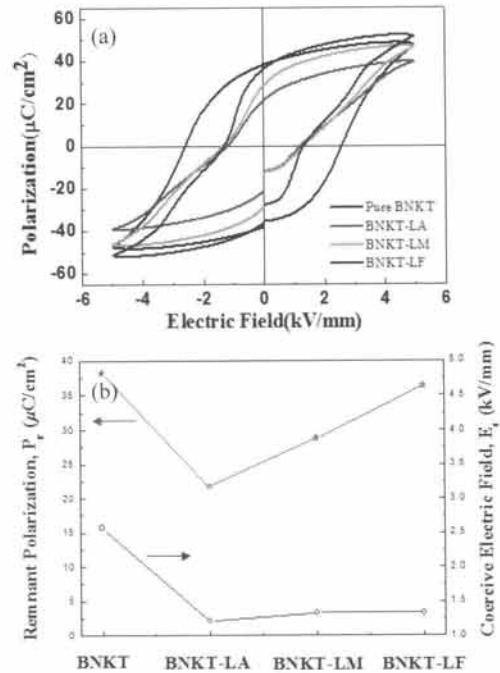


Fig. 3. (a) P-E loops and (b) remnant polarization (P_r) and coercive electric field (E_c) of La-based ABO_3 modified BNKT ceramics.

순수 BNKT에서 나타난 정방정계의 구조를 나타내는 (002)/(200)의 XRD 피크 간격이 줄어들고 하나의 회절선으로 변하여 의사입방정 (Pseudo-cubic)으로 상전이가 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 결정구조의 변화는 BNKT에 BMS ((Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃) [9] 또는 Hf [10]을 첨가하였을 때 관찰된 현상과 유사한 결과이다.

그림 3은 La-기반의 삼성분계 조성의 첨가가 BNKT의 강유전 특성에 미치는 영향에 대한 P-E 이력곡선 (그림 3(a))과 이로부터 측정된 잔류분극 (P_r , Remnant polarization)과 항전계 (E_c , coercive electric field) 변화 (그림 3(b)) 그래프이다. 순수한 BNKT 시편의 경우 38.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 높은 잔류분극과 2.57 kV/mm의 높은 항전계 갖는 전형적인 강유전체의 특성을 가지지만, LA, LM, LF가 첨가되면서 잔류분극과 항전계가 감소함을 알 수 있다.

이러한 변화는 그림 2의 XRD 결과에서 알 수 있듯이 La-기반의 삼성분계 조성의 첨가가 정방정계를 갖는 BNKT에 고용됨에 따라 무극성상인 의사입방정

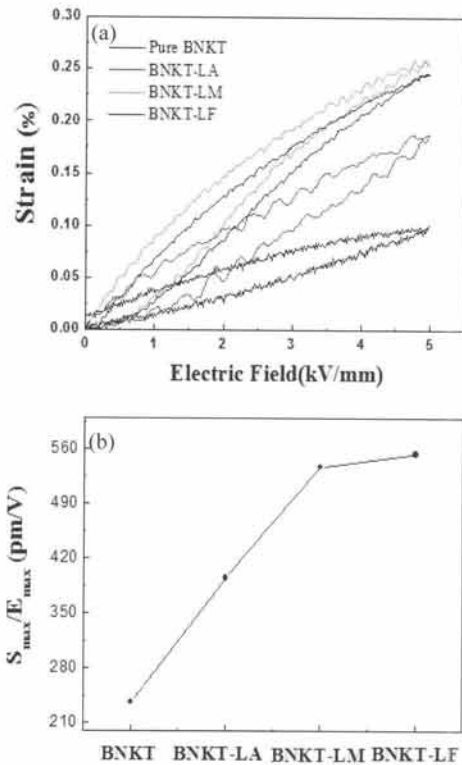


Fig. 4. (a) Unipolar S-E loops, (b) normalized strain (S_{max}/E_{max}) of La-based ABO_3 modified BNKT ceramics.

으로 결정구조가 변화하였기 때문으로 보인다. 특히 BNKT-LF의 경우 최대 분극 (P_m , maximum polarization) 이 순수한 BNKT보다 증가하였는데 이러한 현상은 Fe^{3+} 이온의 이온 반경은 약 0.65 Å로 [11]B-site에 위치한 Ti^{4+} (0.61 Å)의 이온 반경 [12]보다 크기 때문에 B-site에 고용 시 Ti 이온을 치환하면서 외부전계 인가 시 결정구조 내의 diopole들의 분극 현상이 더 크게 발생하여 P_m 이 증가한 것으로 판단된다 [13].

압전 액추에이터는 단극성 전계 하에서 압전소재의 신뢰성이 보다 높고 비례제어가 용이하기 때문에 양극성 (bipolar) 전계보다 단극성 (unipolar) 전계 하에서 전계 유기 변형 특성을 주로 적용된다. 이러한 이유로 그림 4에는 La 기반의 삼성분계 조성의 첨가에 따른 BNKT 소재의 단극성 S-E 이력곡선과 정규화된 변형률(normalized strain) S_{max}/E_{max} 를 나타내었다. 그림 4(a)의 단극성 S-E 이력곡선의 경우, pure BNKT는 최대 변형률이 0.1%로 낮은 반면, BNKT-LA,

BNKT-LM, 그리고 BNKT-LF의 경우 각각 0.19%, 0.25%, 0.26%로 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 경향성은 이를 기반으로 계산한 S_{max}/E_{max} 결과 (그림 4(b))에서도 뚜렷하게 보이고 있다. 이러한 현상은 XRD 및 P-E 이력곡선에서도 관찰되듯이 La-기반 ABO_3 가 첨가되면서 강유전체 특성에서 무극성상으로 상전이가 일어나기 때문이다.

특히 BNKT-LM과 BNKT-LF에서는 S_{max}/E_{max} 값이 500 pm/V 이상으로 매우 높게 형성되어 산업전반에 응용되는 액추에이터 모듈로 적용되었을 때 매우 유망할 것으로 판단된다.

4. 결론

$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ 조성을 기본으로 하여 $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3 - 0.01LaAlO_3$, $0.01LaMnO_3$ 또는 $0.01LaFeO_3$ 세라믹스를 제조하여 구조적인 특성과 전기적인 특성 분석을 진행하였다. XRD 데이터를 통하여 순수한 BNKT는 정방정계 구조를 갖는 것으로 확인되었으나 La-기반의 삼성분계 조성이 첨가되면서 결정구조가 의사입방정계 구조로 변화한 것을 알 수 있었다.

SEM 분석 결과 grain의 모양에는 큰 변화는 없지만 평균 입도 크기는 증가한 것으로 확인되었다. P-E 이력곡선의 변화는 La-기반의 삼성분계 조성의 첨가 유무에 따라 강유전 특성에서 항전계와 잔류분극이 감소한 반강유전 특성이 나타난 것으로 확인되었으며 BNKT-LF와 같은 일부 시편의 경우 항전계는 감소하고, 최대 분극이 증가하여 가장 우수한 전기적 특성이 나타난 것으로 측정되었다.

단극성 S-E 이력곡선을 통하여 La-기반 ABO_3 첨가를 통하여 전계인가에 따른 변형률이 크게 증가함을 확인하였다. 이를 통하여 압전 액추에이터 모듈 적용 시 낮은 인가전압 대비 높은 전기적 특성을 기대할 수 있을 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 전략적핵심소재기술개발사업 (과제번호: 10047764, 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발)으로 부터 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Y. S. Kim, J. C. Kim, T. H. Jeong, S. P. Nam, S. H. Lee, H. K. Kim, and K. T. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 15, 100 (2014).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [3] H. Gong, X. Wang, S. Zhang, H. Wen, and L. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 1733 (2014).
- [4] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Pi, and H. Chen, *J. Alloys. Compd.*, 526, 79 (2012).
- [5] R. Sumang, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, *Ceram. Int.*, 39, S409 (2013).
- [6] A. Hussain, C. W. Ahn, A. Ullah, J. S. Lee, and I. W. Kim, *Ceram. Int.*, 38, 4143 (2012).
- [7] J. Rodel, W. Jo, Klaus T. P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1153 (2009).
- [8] Y. Zhang, A. L. Ding, P. S. Qiu, X. Y. He, X. S. Zheng, H. R. Zeng, and Q. R. Yin, *Mater. Sci. Eng. B*, 99, 360 (2003).
- [9] K. N. Pham, T. H. Dinh, H. Y. Lee, Y. M. Kong, and J. S. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 49, 266 (2012).
- [10] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 041054 (2010).
- [11] M. Zou, H. Fan, L. Chen, and W. Yang, *J. Alloys. Compd.*, 495, 280 (2010).
- [12] N. B. Do, H. B. Lee, C. H. Yoon, J. K. Kang, I. W. Kim, and J. S. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 12, 64 (2011).
- [13] A. Maqbool, A. Hussain, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim, J. Lee, and M. H. Kim, *Ceram. Int.*, 40, 11905 (2014).