

Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ 세라믹스의 A-site 비화학양론이 유전 및 전기적 특성에 미치는 영향

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

¹ 한국세라믹기술원 전자소재융합본부 지능형전자부품팀

A-site Non-stoichiometric Effects of Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ Ceramics on the Dielectric and Electrical Properties

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

¹ Intelligent Electronic Component Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
 Seoul 153-801, Korea

(Received September 2, 2014; Revised November 4, 2014; Accepted November 5, 2014)

Abstract: Bi_{0.5+x}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5-3x}TiO₃ ceramics with an excess Bi³⁺ and a deficiency of Na⁺ and K⁺ were synthesized by a conventional solid state reaction method. The structure and morphology of Bi_{0.5+x}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5-3x}TiO₃ ceramics were characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The electric polarization and mechanical strain induced by external electric field, and the temperature dependence of dielectric constant were investigated. These results demonstrated that an ergodic relaxor phase can be induced by controls of the mole ratio of Bi³⁺, Na⁺ and K⁺. A phase boundary between non-ergodic and ergodic relaxor phases can be observed at ambient temperature. The ergodic relaxor phase can be transferred to the ferroelectric phase by application of the electric field. The stability of the induced ferroelectric phases strongly depends on the mole ratio of Bi³⁺, Na⁺ and K⁺. The maximum strain of 0.31% was observed in Bi_{0.51}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.47}TiO₃ ceramics sintered at 1,150°C for 2 h.

Keywords: Lead-free, Dielectric function, Electrical properties, Bi_{0.5+x}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5-3x}TiO₃

1. 서 론¹⁾

최근 친환경에 대한 선진 각국의 관심과 규제에 대한 노력은 갈수록 증가되고 있으며, 전자산업 분야로

의 여파도 크게 작용하여 납을 비롯한 유해원소의 환경 부하는 프레온 다음으로 큰 환경문제로 인식되고 있다. 특히, 현재의 압전 세라믹스를 이용한 대부분의 전자부품은 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)를 기본으로 하여 제조되기 때문에 향후 환경 문제에 대한 대책으로 lead-free계 압전 세라믹스는 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다 [1-4]. 여러 가지 lead-free 압전 소재들 중에서 능면정 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 가지는 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ (BNT)는 잔류분극이 38

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.

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이며 큐리온도가 320°C 인 장점이 있지만, 항전계가 $7.3 \text{ kV}/\text{mm}$ 로 높아서 분극화가 어려운 단점이 있었다 [5,6]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 다른 페로브스카이트 화합물로 상호 고용체를 형성하는 방법이 많이 시도되었다. 그 중 정방정 구조를 가진 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})/\text{TiO}_3$ (BKT)를 16~20 mol% 고용하면 능면정 (rhombohedral)-정방정 (tetragonal)의 상경계 (morphotropic phase boundary)가 형성되고, PZT와 유사하게 상경계 영역에서 유전 및 압전 특성이 높아지는 현상이 발견되었으며 [7], 상경계 영역을 조금 벗어나 BKT가 22 mol% 고용된 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ (BNKT78) 조성에서 최대 전계유기 변형률 (electric field induced strain)과 최저의 항전계를 갖는 것으로 보고되었다[8].

BNT의 탈분극 (depolarization) 온도에 대한 학계의 견해들은 약 2가지로 나눌 수 있다. 하나는 강유전상에서 반강유전상으로의 상전이 온도로의 해석이며, 이러한 BNT의 반강유전상의 실험적 근거로서 Dorect 등은 전자회절패턴 (electron diffraction pattern)의 측정 결과를 바탕으로 $200\sim 320^\circ\text{C}$ 에서의 상을 반강유전상으로 보고한 바 있지만 [9], 아직 반강유전상이라는 것에 대한 실험적 결과의 뒷받침이 부족한 상태이다. 두 번째는 BNT는 완화형 강유전체라는 견해이며, 완화형 강유전체의 특징은 탈분극 온도를 비에르고드 (non-ergodic)와 에르고드 (ergodic)의 상경계로 보는 것이며 [10], 이를 뒷받침하는 실험적 결과로서 Synchrotron X선 회절법, 중성자 회절법, 전계 하에서 직접적인 TEM 분석 등이 보고되고 있다 [11-14].

본 연구에서 우리는 비교적 높은 전계유기 변형률을 갖는 BNKT78 조성의 Bi^{3+} 의 휘발성을 보상해 주기 위해 Bi^{3+} 를 과잉 첨가함과 동시에 ABO_3 페로브스카이트 구조 내에 A-site 공공을 생성해 주기 위한 목적으로 Na^+ , K^+ 의 양을 부족하게 조절하여 탈분극 온도를 저온으로 이동시켰으며, 그에 대한 유전 및 전기적인 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

$\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ 세라믹 혼합 분말의 제조는 일반적인 고상반응법 (conventional solid state reaction method)에 의해 이루어졌다. Bi_2O_3 (high purity, 99.9%), Na_2CO_3 (high purity, 99%), K_2CO_3

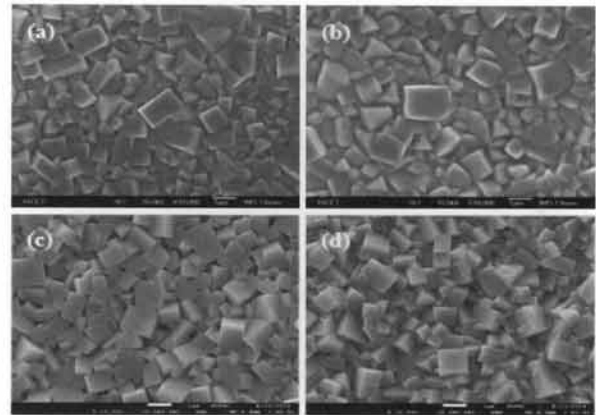


Fig. 1. SEM images of $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics: (a) $x=0$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0.01$, and (d) $x=0.02$.

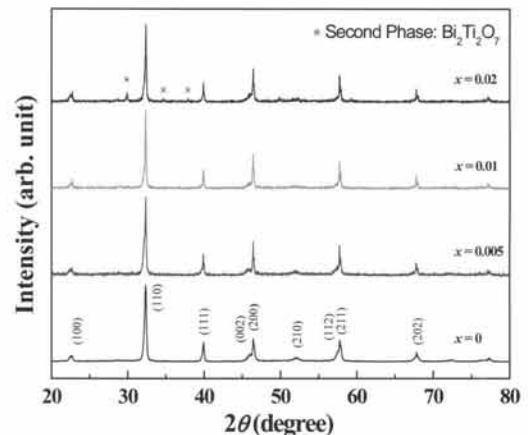


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics sintered at $1,150^\circ\text{C}$ for 2 h.

(high purity, 99%), TiO_2 (high purity, 99.9%)를 출발 원료로 사용하였다. 정확한 조성의 혼합 분말을 제조하기 위해 전자저울을 이용하여 10^{-4} g 까지 칭량한 시료를 에탄올을 용매로 지르코니아 볼과 함께 HDPE (high density polyethylene) 용기에 주입한 후 24시간 습식 혼합, 분쇄하고 건조한 후 하소하였다. 하소는 건조된 파우더를 알루미늄 도가니에 넣어 800°C 에서 2시간 하였고, X-선 회절분석기 (RAD III, Rigaku)를 통하여 페로브스카이트상 합성 여부를 확인 후 5 wt% polyvinyl alcohol 수용액을 5 wt% 첨가하여 #100체로 분급하였다. 분급한 분말을 $10 \text{ } \phi$ disk mold에 넣고 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력 하에서 성형하였다. 성형된 시편들은 600°C 에서 4시간 열처리하여 결

합체를 연소한 후 1,150°C에서 2시간 동안 5°C/min의 승온 속도로 소결하였다. 소결된 시편의 밀도를 Archimedes법으로 측정하였고, X-선 회절분석기 (RAD III, Rigaku)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 시편의 표면 미세구조를 관찰하는데 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM; JSM-6700F, Jeol)을 이용하였다. 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께가 1 mm가 되도록 연마 후 은(Ag) 전극 (SAJ-43-251, Sung Jee Tech. Co.)을 도포하고, 700°C에서 10분 간 열처리하여 전극을 형성하였다. 은전극을 도포한 시편의 교류전계 하에서 분극 이력곡선은 강유전 측정기 (RT66A, Radiant Tech. Inc.)와 고전압 증폭기 (RT6000 HVA, Radiant Tech. Inc.)를 사용하였고, 교류전계 하에서 변형률 이력곡선은 변형률 측정기 (MTI-2100, MTI Instruments Inc.)를 사용하여 1 Hz에서 측정하였다. 온도 변화에 따른 유전율 및 유전 손실은 LF임피던스 분석기 (HP4192A, Agilent Tech. Inc.)와 고온 챔버 (DELTA9023, Deata Design Inc.)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 의 함량을 변화시켜 제조한 $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 표면 미세구조를 나타내었다. 전체적으로 치밀한 미세구조를 나타내어서 소결과정에서 치밀화가 잘 진행되었음을 확인할 수 있다. 또한, 선형교차법 (linear intercept method)에 의해 측정된 결과 평균 입자 사이즈는 x 가 증가할수록 (Bi^{3+} 과잉, (Na^+ , K^+) 부족하게 첨가될수록) 1.1 μm ($x=0$)에서 0.9 μm ($x=0.02$)로 점차적으로 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향성은 BNT에서 Bi^{3+} 를 과잉으로 또는 Na^+ 부족하게 양 조절한 연구에서도 보고된 바 있다 [15,16].

그림 2는 Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량을 변화시켜 제조한 시편의 X선 회절상의 변화를 나타낸 것이다. 측정 결과는 $x=0\sim 0.01$ 의 조성에서는 단일 페로브스카이트상을 갖지만, $x=0.02$ 조성에서는 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF: 32-0118)의 2차상이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 양 조절이 되지 않은 $x=0$ 조성에서는 40° 부근에 (111) 단일 회절면, 그리고 46° 부근에 (002) 회절면이 (002)/(200) 회절면으로 분리가 되어 정방정 구조임을 알 수 있다 [17]. 하지만, Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량 변화가 증가한 $x=0.005$, $x=0.01$ 조성에서는 점차 (002) 회절면의 강도

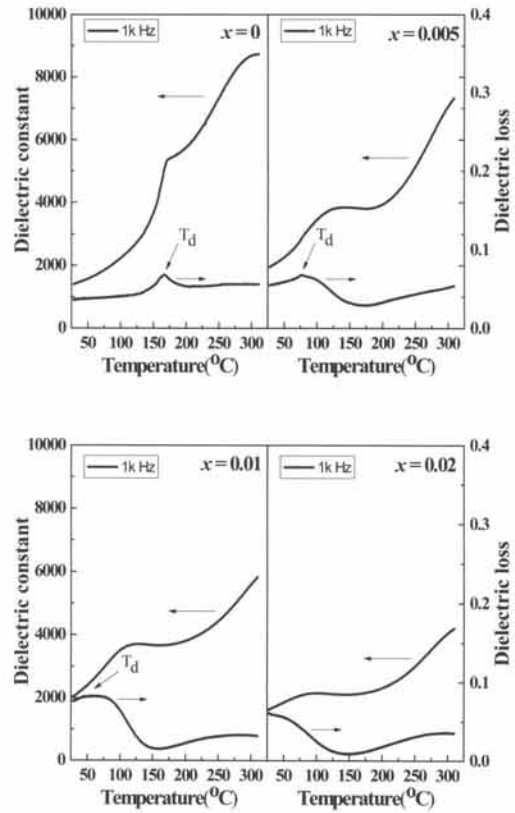


Fig. 3. Dielectric constant and loss of poled $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics as function of temperature at 1 kHz.

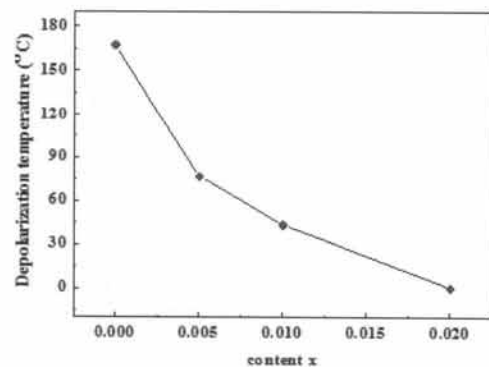


Fig. 4. Depolarization temperature of $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics.

가 약해지는 것을 볼 수 있는데, 이를 통하여 Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량 변화가 정방정에서 유사입방정으로 상 전이를 일으킴을 알 수 있다. 정방정에서 유사입방정으로의 상전이 현상을 더욱 자세히 조사하기 위해 온

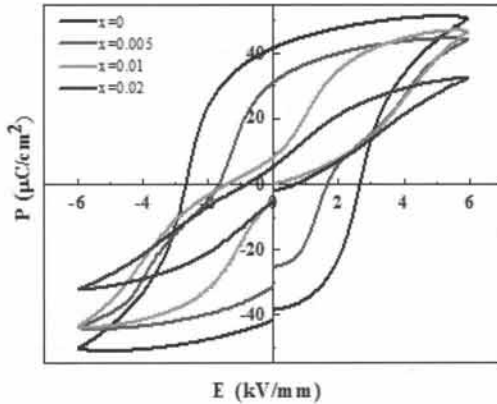


Fig. 5. P-E hysteresis loops of $\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics at room temperature and 1 Hz.

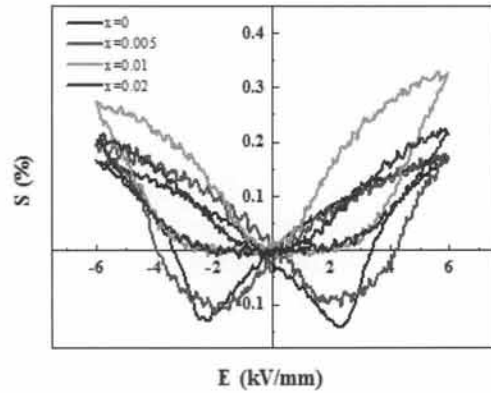


Fig. 6. Bipolar S-E hysteresis loops of $\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ ceramics at room temperature and 1 Hz.

도별 유전율과 유전손실 값을 측정하였다.

그림 3은 분극화한 $\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 온도변화에 따른 유전율과 유전손실 값을 나타낸 것이다. 온도를 증가시키에 따라 유전손실 값이 증가하다 떨어지는 첫 번째 온도가 탈분극 온도이며, 탈분극 온도는 비에르고드와 에르고드 완화체의 상경계라고 보고된 바 있다 [10]. 비에르고드 완화체의 경우 외부에서 인위적으로 전기장을 가하면 비가역적으로 강유전체로의 상전이를 일으키며, 유도된 강유전상은 시료를 탈분극 온도 이상으로 가열해 주어야만 제거할 수 있다. 하지만, 에르고드 완화체의 경우 구성하고 있는 극나노 영역 (polar nano region)의 동적 특성으로 인해 특정 크기 이상의 전기장이 인가되면 쉽게 강유전상으로 전이되지만, 전기장을 제거하면 이내 처음 에르고드 완화체로 되돌아가는 특성을 갖고 있다 [10].

그림 4는 그림 3의 온도별 유전손실로부터 구한 탈분극 온도이다. 이 탈분극 온도는 x 가 증가함에 따라 낮아지는 것을 볼 수 있으며, $x=0.01$ 조성에서는 탈분극 온도가 상온 부근으로 내려온 것을 확인할 수 있지만, $x=0.02$ 조성에서는 더 이상 측정 온도 내에서는 탈분극 온도를 확인할 수 없었다. 이러한 결과는 이전에 BNT를 기본으로 한 고용체에서 Bi^{3+} 함량을 과잉 또는 Na^+ 함량을 부족하게 조절한 연구들에서도 보고된 바 있다 [18,19]. 이에 근거하여, BNKT78 고용체에서 휘발성이 높은 Bi^{3+} 를 과잉 첨가하고 그와 동시에 ABO_3 페로브스카이트 구조 내에 A-site 공공을 만들어 주기 위한 목적으로 Na^+ , K^+ 의 함량을 부족

하게 조절하였다. 이러한 함량 조절을 통해, 휘발로 인한 비스무스의 손실이 보상되고 그와 동시에 Na^+ , K^+ 이온이 부족하게 되면서 A-site 공공이 생성되어 진다. 이러한 공공에 의해 격자 내에 defect field가 생성되고, long range ferroelectric order를 약하게 만들게 되어 탈분극 온도를 저온으로 이동시키는 것이다. 이 현상은 $x=0$ 조성의 탈분극 온도에서 유전율의 급격한 변화보다 $x=0.005$ 조성의 탈분극 온도에서의 유전율의 변화가 적어지는 것으로 판단할 수 있다 [20].

그림 5에 Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량 변화에 따른 전계유기분극 이력곡선을 나타내었다. 함량을 변화시키지 않은 $x=0$ 조성에서는 $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류분극과 $2.7 \text{ kV}/\text{cm}^2$ 의 높은 항전계를 나타내어 명백한 강유전성을 가짐을 알 수 있다. 그러나 x 가 증가함에 따라 항전계가 줄어들고 잔류분극이 점점 감소하여, $x=0.01$, 0.02 조성에서는 일명 pinched 타입의 이력곡선이 나타나고 있는 것을 확인할 수 있고, 이 결과는 탈분극 온도가 저온으로 내려오면서 나타나는 일반적인 전계유기분극 이력 특성과 일치하는 결과이다 [21]. 하지만, $x=0.02$ 조성은 최대분극이 급격히 줄어들고 있는데 이는 XRD 회절선의 2차상과 연관이 있다. Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량 변화가 전계유기변형 거동에 미치는 영향을 그림 6에 나타내었다. 함량 변화를 주지 않은 $x=0$ 조성에서는 강유전체에서 전형적으로 관찰되는 나비모양의 이력곡선을 나타내었지만, x 가 증가함에 따라 음의 변형률은 감소하고 양의 변형률이 증가하여, $x=0.01$ 조성에서 양의 변형률이 최대값을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 탈분극 온도가 상온 부근으로

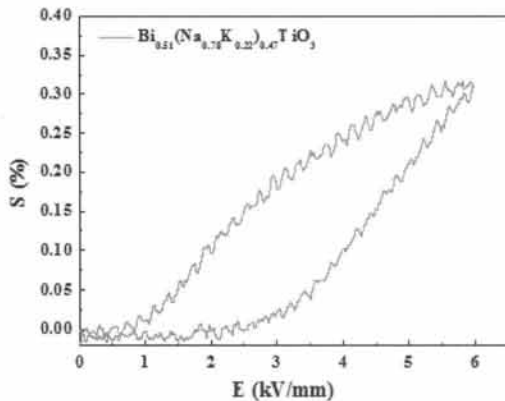


Fig. 7. Unipolar S-E hysteresis loop of $\text{Bi}_{0.51}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.47}\text{TiO}_3$ ceramic at room temperature and 1 Hz.

내려온 에르고딕 완화체의 특성이며, 극나노영역의 동적 특성으로 인해 특정 전계 하에서 강유전상으로 전이되고, 다시 전계를 제거하면 유도되어진 강유전상에서 에르고딕 완화체로 상전이가 일어나는데, 이러한 가역적인 메커니즘에 의해 높은 양의 변형률을 나타내는 것이다 [10]. 또한, 이렇게 전계를 가해 유도되어진 강유전상의 안정성은 Bi^{3+} , Na^+ , K^+ 함량 변화를 통하여 조절할 수 있게 된다 [18]. 하지만, $x=0.02$ 조성에서는 양의 변형률이 급격히 감소하는데, 이는 전계유기분극 이력곡선과 마찬가지로 XRD 회절선 상에 나타나는 2차상에 기인한 것으로 판단된다.

그림 7은 최대 양의 변형률을 갖는 $x=0.01$ 조성의 단극성 전계유기 변형률 이력곡선을 나타낸 것이다. 6 kV/mm 전계 하에서 정규화된 변형률 (normalized strain) S_{\max}/E_{\max} 값은 533 pm/V로 높은 변형률을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 BNT-BKT계 세라믹스에 도핑이나 ABO_3 페로브스카이트 화합물의 고용 이외에도 비화학양론적인 방법으로 거대 변형을 유도할 수 있다는 점과 비압계 압전액추에이터 적용을 위한 실험으로서 고무적인 결과라 할 수 있다.

4. 결론

고상반응법을 이용하여 $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ 세라믹스를 제조하였다. XRD 회절분석 결과 $x=0, 0.005, 0.01$ 조성에서는 단일 페로브스카이트상을 갖

지만 $x=0.02$ 조성에서는 2차상이 발견되었다. Bi^{3+} 과잉 그리고 Na^+ , K^+ 함량을 부족하게 조절함에 따라 결정구조가 정방정에서 유사입방정구조로 점진적인 상전이가 일어나는 것이 확인되었다. 온도별 유전손실 측정 결과, 탈분극 온도는 함량 조절이 증가함에 따라 감소하였고, $x=0.02$ 조성은 측정온도 범위 내에 탈분극 온도가 발견되지 않았다. Bi^{3+} 를 과잉 그리고 Na^+ , K^+ 를 부족하게 함량을 조절할수록 ABO_3 구조에서 A-site 공공이 증가하고, 그에 따라 defect field가 생성되어 long range ferroelectric order를 약화시킨다. 그러므로 A-site 공공은 $\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 탈분극 온도를 저온으로 이동시키게 되며, 이때 탈분극 온도는 비에르고드와 에르고드 완화체의 상경계 온도이다. $x=0.01$ 조성인 $\text{Bi}_{0.51}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.47}\text{TiO}_3$ 조성의 탈분극 온도는 상온 부근으로 감소하였으며, 상온에서 측정된 전계유기분극 이력곡선은 전형적인 에르고드 완화체의 특성을 나타내었다. 6 kV/mm의 전계 하에서 가역적인 강유전상과 에르고드 완화체의 상전이에 의하여 0.31%의 거대 변형이 일어났으며, 이때 정규화된 변형률 S_{\max}/E_{\max} 값은 533 pm/V로 측정되었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2693 (2005).
- [2] N. B. Do, H. D. Jang, I. Hong, H. S. Han, D. T. Le, W. P. Tai, and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, 38, S359 (2012).
- [3] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1153 (2009).
- [4] J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. H. Nam, J. S. Yun, and Y. J. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 101501 (2013).
- [5] G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, 2, 2651

- (1961).
- [6] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2236 (1991).
- [7] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 5564 (1999).
- [8] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 4493 (2006).
- [9] V. Dorect, G. Trolliard, and P. Boullay, *Chem. Mater.*, 20, 5061 (2008).
- [10] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zhang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel, *J. Electrochem.*, 29, 71 (2012).
- [11] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, and J. L. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 032904 (2009).
- [12] G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 3445 (2010).
- [13] M. Hinterstein, M. Knapp, M. Hölzel, W. Jo, A. Cervellino, H. Ehrenberg, and H. Fuess, *J. Appl. Crystallogr.*, 43, 1314 (2010).
- [14] J. Kling, X. Tan, W. Jo, H. J. Kleebe, H. Fuess, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2452 (2010).
- [15] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, and T. G. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 012902 (2011).
- [16] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do, and S. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 022901 (2010).
- [17] A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, and I. W. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 1367 (2010).
- [18] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, and R. L. Withers, *Phys. Rev. B*, 83, 054118 (2011).
- [19] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, and B. H. Kim, *J. Alloys Compd.*, 471, 310 (2009).
- [20] Y. Guo, M. Gu, and H. Luo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 1350 (2011).
- [21] F. Ni, L. Luo, X. Pan, W. Li, and J. Zhu, *J. Alloys Compd.*, 541, 150 (2012).