

## Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 강유전 특성에 미치는 나트륨 과잉 효과

박정수<sup>1,2</sup>, 김성원<sup>1</sup>, 정영훈<sup>1</sup>, 윤지선<sup>1</sup>, 백종후<sup>1</sup>, 이성갑<sup>2</sup>, 조정호<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 전자소재부품센터

<sup>2</sup> 경상대학교 재료공학과

### Effects of Sodium Excess on Ferroelectric Properties of Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

Jung-Soo Park<sup>1,2</sup>, Seong-Won Kim<sup>1</sup>, Young-Hun Jeong<sup>1</sup>, Ji-Sun Yun<sup>1</sup>, Jong-Hoo Paik<sup>1</sup>, Sung-Gap Lee<sup>2</sup>, and Jeong-Ho Cho<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Gyeong-Sang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 13, 2016 ; Revised November 5, 2016; Accepted November 7, 2016)

**Abstract:** To investigate excess Na<sup>+</sup> effect, Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78+x</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.05) (BNKT) ceramics were prepared by using a conventional solid-state reaction method. The structure and ferroelectric properties of BNKT ceramics were characterized by XRD (X-ray diffraction) and polarization dependence by external electric field. Also, the temperature dependence of dielectric constant and loss were studied. From these results, it was found that appropriate excess Na<sup>+</sup> into BNKT ceramics compensate the volatility and induce dense ceramics. The enhanced piezoelectric coefficient (158 pC/N) and depolarization temperature (202°C) were obtained for the x=0.01 composition.

**Keywords:** Lead free, Ferroelectric, Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, Actuator

### 1. 서 론

압전현상이란 기계적 에너지와 전기적 에너지 간 상호 전환을 가능하게 하는 물리적 현상으로 액추에이터, 센서, 나노 positioners, 초음파 모터 등 다방면에 유용하게 활용되고 있다 [1]. 압전체에 이용되고 있는 대부분의 소재들은 납(Pb)을 기반으로 하여 제조되기 때문에 환경 문제에 대한 대책이 시급한 상태이며, 이에 대한 방안으로써 비스무스(Bi)를 기반으로 한 압전체 연구가 활발히 진행되어져 왔다 [2-4]. 여러 가지 비스

무스 기반 압전 소재들 중에서 능면정 페로브스카이트 구조를 가지는 Bi<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BNT)는 잔류분극이 38 μC/cm<sup>2</sup>이며 큐리 온도가 320°C로 높은 장점이 있지만, 항전계가 7.3 kV/mm로 높아서 분극이 어려운 단점이 있었다 [5,6].

이러한 단점을 해결하고자 다른 페로브스카이트 화합물로 상호 고용체를 형성하는 방법이 시도되었다. 정방정 구조를 가진 Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BKT)를 16~20 mol% 고용하면 능면정-정방정 상경계(morphotropic phase boundary)가 형성되어 압전 특성이 향상 되었으며 [7], 상경계 영역을 조금 벗어나 BKT가 22 mol% 고용된 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BNKT) 조성에서 최대 전계유기변형률과 최저의 항전계를 갖는 것이 확인되었다 [8]. 이러한 비스무스(Bi)기반 압전체의 특성 향상에도 불구하고 실질적으로 납계 압전체를 대체하기

a. Corresponding author; goede@kicet.re.kr

위해서는 압전 상수(Piezoelectric coefficient) 및 온도 안정성에 영향을 주는 탈분극 온도(Depolarization temperature)가 더 높아 저야만 한다.

본 논문에서는 열처리 과정 중 발생하는 나트륨의 휘발성을 억제하여 치밀한 세라믹스를 얻고, 탈분극 온도를 증가시켜 온도 안정성을 향상시키고자 나트륨 과잉 첨가에 따른 BNKT 세라믹스의 압전 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 세라믹스 혼합 분말의 제조는 일반적인 고상반응법에 의해 이루어졌다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (high purity, 99.9%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (high purity, 99%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (high purity, 99%),  $\text{TiO}_2$  (high purity, 99.9%)를 출발 원료로 사용하였다.

정확한 조성의 혼합분말을 제조하기 위해 전자저울을 이용하여  $10^{-4}$  g까지 평량한 시료를 에탄올을 용매로 지르코니아 볼과 함께 HDPE (high density polyethylene) 용기에 주입한 후 24시간 습식 혼합, 분쇄하고 건조한 후 하소하였다. 하소는 혼합분말을 알루미늄 도가니에 넣어  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하였고, X-선 회절분석기(Rigaku RAD III)를 통하여 페로브스카이트 상 합성 여부를 확인하였다. PVA (polyvinyl alcohol) 수용액을 1 wt% 첨가하여 #100체로 분급하여 과립화한 후, 10 mm disk mold에 넣고 98 Mpa의 압력 하에서 성형하였다. 성형된 시편들은  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하여 결합제를 연소한 후  $1,150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다. Archimedes 방법으로 소결된 시편의 밀도를 측정하였고, X-선 회절분석기를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께가 1 mm가 되도록 연마 후 은(Ag) 페이스트(Sung Jee Tech. co., SAJ-43-251)를 도포하고  $700^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극이 형성된 시편은 분역의 방향성을 부여하기 위하여  $80^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일 속에서 4 kV/mm의 직류 전계를 10분간 가하여 분극 한 후 24시간 후에 시편의 특성을 측정하였다. 은 전극을 도포한 시편의 P-E 이력 곡선은 강유전 측정기(Radiant Technologies, Inc., RT66A)와 고전압 증폭기(Radiant Technologies, Inc., RT6000 HVA)를 사용하였으며, 압전 상수는 압전 측정기(PIEZOTEST, Inc., ZJ-6B)를 사용하였고, 온도변화에 따른 유전율 및 유전손실은 LF임피던스 분석기(HP4192A)와 고온

챔버(Delta Design Inc., DELTA9023)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

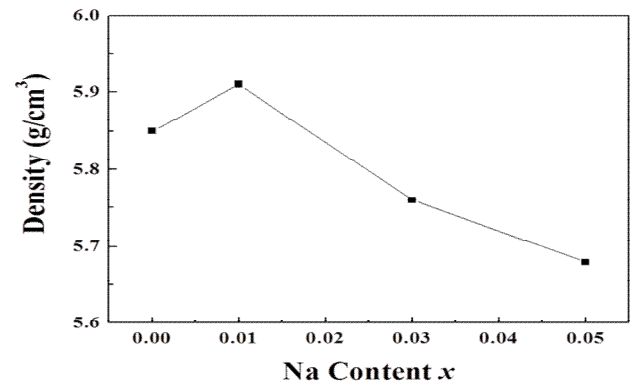


Fig. 1. The density of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics.

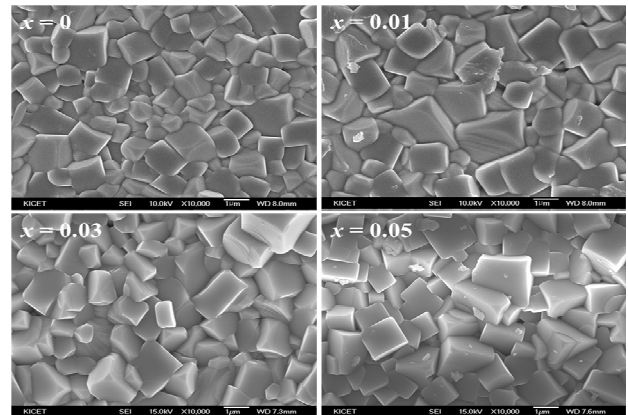


Fig. 2. The SEM images of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics.

그림 1은 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 소결 밀도를 나타내고 있다. 함량을 변화시키지 않은  $x=0$  조성의 밀도는  $5.85 \text{ g/cm}^3$ 이며,  $x=0.01$  조성의 밀도는  $5.91 \text{ g/cm}^3$ 로 향상된 것을 확인할 수 있다. 밀도의 향상 원인은 휘발성 물질로 알려진 나트륨이 과잉 첨가에 의해 보상되면서 치밀한 세라믹스를 형성한 것으로 판단된다 [9]. 하지만 나트륨 함량이 비화학양론적으로 더욱 증가함에 따라 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 그림 2에는 나트륨 함량변화에 따른 BNKT 세

라믹스의 미세구조를 나타내었으며 모든 조성에서 치밀한 구조를 보이고 있다. 선형교차법으로 입자 크기를 구해본 결과 나트륨 함량이 증가함에 따라 전체적으로 입자사이즈가 증가한 것으로 나타났다.

그림 3에 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 조성에서 단일 페로브스카이트 결정상을 보이고 뚜렷한 2차상이 관찰되지 않았으며, 40도 부근의 (111) 단일 회절면과 46도 부근의 (002)/(200) 회절면의 분리를 통하여 정방정 구조에 해당함이 확인되었다 [7,10]. 나트륨 함량 증가에 따라 (002) 회절면의 강도가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 점진적인 유사입방정으로의 상전이를 의미한다.

또한 그림 4에는 X-선 회절 패턴으로부터 Scherrer 방정식을 이용하여 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 평균 결정 크기를 나타내었다 [11].  $x=0.01$  조성에서 증가된 결정 크기를 나타냈으며, 나트륨 함량이 더욱 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 것이 확인되었다. 이는 나트륨의 휘발성 보상 이후 계속된 비화학양론적인 과잉 첨가에 따라 입계에 석출되는 함량이 점진적으로 증가하여 결정 성장을 억제한 것으로 판단된다 [12].

그림 5는 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 상온에서 측정한 강유전 이력 곡선을 나타내고 있다. 나트륨 함량을 변화시키지 않은  $x=0$  조성은  $26.10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 비교적 큰 잔류분극과  $2.65 \text{ kV}/\text{cm}^2$ 의 높은 항전계를 나타내어 뚜렷한 강유전성을 갖는 것을 알 수 있었으며 나트륨의 휘발성이 보상된  $x=0.01$  조성은 잔류분극과 항전계가 더욱 증가하여 더 큰 강유전성을 나타내고 있다. 하지만 나트륨 함량이 더욱 증가한  $x=0.03, 0.05$  조성에서는 낮아진 잔류분극과 항전계를 통하여 강유전성이 감소하였음이 확인되었다.

강유전성의 특징을 더욱 자세히 조사하기 위해, 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 온도별 유전율과 유전손실 값을 측정하였고 그림 6에 나타내었다. 온도에 따른 유전손실 곡선을 살펴보면 온도가 증가함에 따라 첫 번째 변곡점이 나타나는데, 이때의 온도를 탈분극 온도라고 한다. 비스무스 기반 압전 세라믹스는 탈분극 온도를 전후로 강유전체에서 에르고딕 릴렉서(ergodic relaxor)로 상전이가 일어나게 되는데, 이 때문에 압전 상수의 급격한 감소가 발생하게 되어 탈분극 온도는 중요한 의미를 갖는다 [13].

나트륨 함량을 변화시키지 않은  $x=0$  조성은 탈분극 온도가  $169^\circ\text{C}$ 이며, 탈분극 온도 이하에서 주파수 의존성

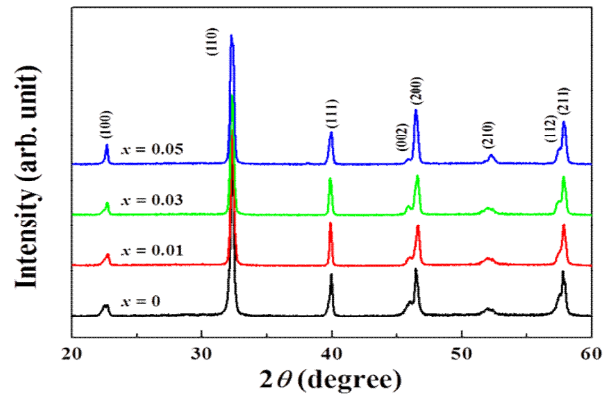


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics in  $2\theta$  ranges of  $20\text{--}60^\circ$ .

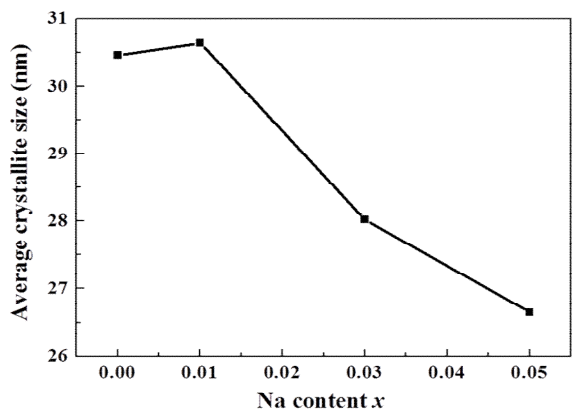


Fig. 4. Average crystallite size of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics.

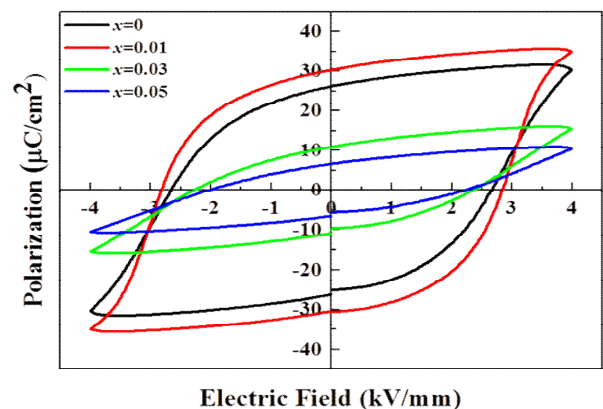
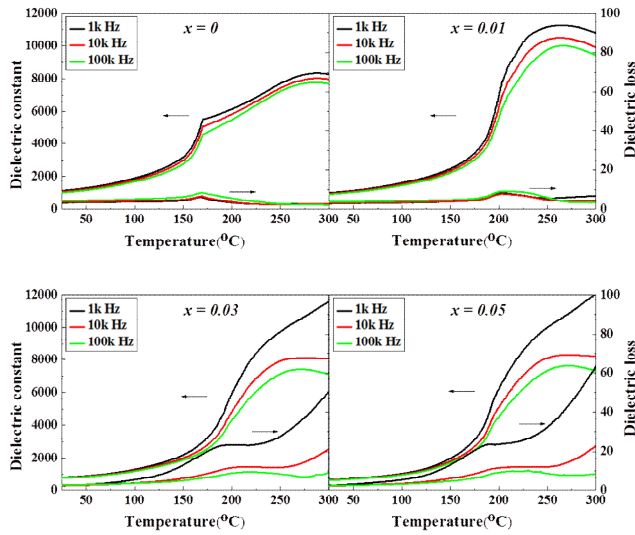


Fig. 5. Ferroelectric hysteresis loops of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics measured at room temperature.



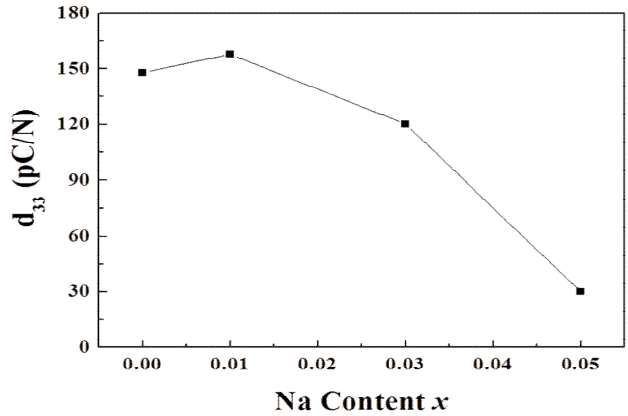
**Fig. 6.** Dielectric constants and losses of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})\text{TiO}_3$  ceramics as a function of temperature and frequency.

이 나타나지 않는 것으로 보아 뚜렷한 강유전체 특성을 나타내고 있다. 나트륨 함량을 증가시킨  $x=0.01$  조성은 탈분극 온도가  $202^\circ\text{C}$ 로 증가하였고  $x=0$  조성과 마찬가지로 탈분극 온도 이하에서 주파수 의존성이 나타나지 않고 있다.

하지만 나트륨 함량이 더욱 증가한  $x=0.03, 0.05$  조성은 탈분극 온도가 감소했을 뿐 아니라 탈분극 온도 이하에서 주파수 의존성도 나타남을 알 수 있다. 이는 나트륨의 휘발성 보상 이후, 계속된 함량 증가로 페로브스카이트 구조내의 전기적 중성을 유지하기 위해 생성되는 A-site 또는 B-site 공공의 영향으로 강유전 분극에 결정적 요인으로 작용하는  $\text{TiO}_6$  산소팔면체간 상호작용이 약화되면서 나타나는 현상으로 사료되며, 이는 기존에 보고된 논문과 일치하는 결과이다 [12,14].

그림 7은 나트륨 함량 변화에 따른 BNKT 세라믹스의 압전 상수 변화를 나타내고 있다. 그래프에서 볼 수 있듯이 나트륨 함량 변화에 따라 압전 상수가 증가했다가 다시 감소하는 것을 확인할 수 있다.  $x=0.01$  조성의 압전 상수는  $158 \text{ pC/N}$ 로 최대값을 나타내고 있으며, 이는 밀도 및 결정 크기 변화 양상과 일치하고 있다.

표 1은 다양한 압전 특성 측정 자료를 보여주고 있다. 표에서 볼 수 있듯이  $x=0.01$  조성에서 밀도, 압전



**Fig. 7.** Piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics.

**Table 1.** The piezoelectric properties of the  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics.

Composition	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.03$	$x=0.05$
$d_{33}$ (pC/N)	148	158	120	30
$T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )	169	202	189	187
$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	5.85	5.91	5.75	5.68
$P_r$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	26.10	30.21	11.03	6.58
$P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	30.37	35.17	15.36	10.35
$E_c$ (kV/mm)	2.65	2.85	2.40	2.22

$158 \text{ pC/N}$ ,  $202^\circ\text{C}$ ,  $35.17 \mu\text{C/cm}^2$ 으로  $x=0$  조성에 비해 향상된 값을 가지며, 특히 탈분극 온도가 증가하여 온도안정성을 향상시킬 수 있다는 점을 시사하고 있다.

#### 4. 결론

과잉 나트륨 첨가가  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78+x}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  세라믹스에 미치는 영향을 연구하기 위하여 일반적인 고상반응법으로 실험을 진행하였다. X-선 회절 패턴 분석 결과, 모든 조성에서 단일 페로브스카이트상을 갖는 것이 확인되었다. 전계에 따른 강유전 이력 곡선 측정 결과, 나트륨 함량 변화에 따라 잔류 분극 및 항전계가 증가하였다가 다시 감소함을 보였고, 온도별 유전손실 측정 결과 또한 나트륨 함량 변화에 따라 탈분극 온도가 증가하였다가 다시 감소함을 나타내었다. 압전 특성 측정결과 항전계, 잔류 분극 및 탈분극 온도가 증가한  $x=0.01$  조성에서  $158 \text{ pC/N}$ 의 최대 압전 상수 값을

열을 수 있었고, 이는 휘발성 물질로 알려진 나트륨이 과잉 첨가에 의해 보상되면서 밀도 및 결정 크기가 증가한 것에 기인한다. 하지만  $x=0.03$ ,  $0.05$  조성의 압전 상수 감소는 나트륨의 휘발성 보상 이후 계속된 함량 증가로 생성되는 공공에 영향으로  $\text{TiO}_6$  산소팔면체 간 상호작용이 약화되면서 나타난 것으로 판단된다. 본 실험을 통하여 BNKT 세라믹스에 미치는 나트륨 과잉 첨가 효과를 관찰하였고 나트륨을 과잉 첨가하였을 때 압전 특성 및 온도 안정성이 향상된 것을 확인하였다.

### 감사의 글

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

### REFERENCES

- [1] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997).
- [2] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, **19**, 111 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9095-5>]
- [3] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009).
- [4] P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, **44**, 5049 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>]
- [5] C. Zhou, X. Liu, and W. Li, *J. Mater. Sci. Eng. B*, **153**, 31 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.09.032>]
- [6] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2236 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236>]
- [7] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 5564 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5564>]
- [8] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4493 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.4493>]
- [9] M. Naderer, D. Schütz, T. Kainz, K. Reichmann, and F. Mittermayr, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2299 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.031>]
- [10] Z. Yang, B. Liu, L. Wei, and Y. Hou, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 81 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.02.016>]
- [11] C. J. Jeon, W. J. Yeo, and E. S. Kim, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **118**, 1079 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.1079>]
- [12] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, and B. H. Kim, *J. Alloys Compd.*, **471**, 310 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.078>]
- [13] J. S. Park, C. J. Jeon, Y. H. Jeong, J. S. Yun, and J. H. Cho, *Mater. Lett.*, **167**, 218 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.011>]
- [14] F. Ni, L. Luo, X. Pan, W. Li, and J. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **541**, 150 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.129>]