

## 비납계 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 강유전 세라믹 재료의 유전 및 압전 특성

국민호 · 김명호<sup>†</sup> · 조정아 · 성연수 · 송태권 · 배동식 · 정순중\* · 송재성\*  
창원대학교 나노·신소재 공학부, \*한국전기연구원 전자기소자그룹

## Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ferroelectric Ceramics

Min-Ho Kuk, Myong-Ho Kim<sup>†</sup>, Jung-A Cho, Yeon-Soo Sung, Tae Kwon Song,  
Dong-Sik Bae, Soon-Jong Jeong\* and Jae-Sung Song\*

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University

\*Korea Electrotechnology Research Institute, Electric and Magnetic Devices Research Group

(2005년 9월 2일 받음, 2005년 10월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** The structural, piezoelectric and ferroelectric properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  (BNT-BT) ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, \text{ and } 0.10$ ) ceramics were investigated. A gradual change in the crystal and microstructures with the increase of  $\text{BaTiO}_3$  (BT) concentration was observed. The  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) samples show unusual properties as ferroelectric relaxor materials. We observed a phase transition in BNT solid solutions with BT having normal ferroelectric phase transition. At room temperature, BNT presents a single phase without the morphotropic phase boundary (MPB). In the case of samples doped with 4~8 mol% BT, rhombohedral-tetragonal MPB was formed and the piezoelectric properties were improved.

**Key words** bismuth sodium titanate, phase transition, morphotropic phase boundary, BNT-BT solid solution.

### 1. 서 론

현재까지 강유전(ferroelectric) 세라믹 재료로서  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT)계열의 세라믹재료가 널리 사용되고 있다. 이는 우수한 유전 및 압전 특성을 가지고 있어 전자세라믹의 응용분야로서 많이 쓰이고 있다. 그러나 이 재료는 납(Pb)을 원료로 하여 제조되기 때문에 그 제조 과정에서 많은 유해 물질이 발생되어 환경오염의 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 본 실험에서는 PZT를 대체할 대표적인 비납계(lead-free) 강유전 세라믹인  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT)를 기본으로 하여 그 특성을 연구하였다.

1960년 Smolenskii에 의해 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 강유전 세라믹인 BNT가 발견되었다.<sup>1)</sup> BNT는 상온에서  $\text{ABO}_3$  구조를 갖는 능면대칭(rhombohedral symmetry) 구조를 가지며 A 자리에  $\text{Bi}^{3+}$ 와  $\text{Na}^{1+}$ 가 동시에 들어가는 A 위치 복합 페로브스카이트 구조를 갖는다. BNT는 상온에서 강한 강유전 특성을 나타내며, 비교적 큰 잔류분극(remnant polarization,  $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )과 항전기장(coercive field,  $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ )을

가지고 있다.<sup>2-9)</sup> BNT는 높은 항전기장과 낮은 절연 파괴 전압(breakdown voltage)을 가지고 있어서 단일 분역화(poling)가 어렵기 때문에 압전 특성을 가지는 시편을 제조하기가 힘들며, 상온에서 단일상인 능면정상(rhombohedral)으로 존재하기 때문에 MPB(morphotropic phase boundary)영역을 가지지 않는다. 이는 PZT 재료가 MPB 영역에서 높은 유전 및 압전 특성을 나타내는데 비해, 순수 BNT는 PZT 보다 낮은 유전 및 압전 특성을 나타낸다.

따라서, 본 실험에서는 강유전 특성을 가지며 상온에서 정방정(tetragonal) 구조를 가지는  $\text{BaTiO}_3$  (BT)을 BNT에 소량 첨가하여 BNT-BT 고용체를 형성함으로써, 상온에서 능면정상과 정방정상이 같이 존재하는 MPB 영역을 형성하여 압전 및 유전 특성을 향상시키고자 하였다.

### 2. 실험 방법

출발 원료로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Aldrich 99.9%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Aldrich 99.95%),  $\text{TiO}_2$ (Aldrich 99.9%),  $\text{BaCO}_3$ (Aldrich 99.98%)를 사용하였으며, 일반적인 세라믹 제조법인 고상반응법으로 시편을 제작하였다. 시편의 조성은  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$

<sup>†</sup>E-Mail : mhkim@changwon.ac.kr

$\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  (BNT-BT)로서  $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  (BNBT0, BNBT2, BNBT4, BNBT6, BNBT8, BNBT10)이다. 각각의 분말을 원하는 조성으로 칭량하여  $\text{ZrO}_2$  볼(ball)과 함께 에탄올(ethanol)을 사용하여 24시간 밀링(milling)하였다. 밀링 후 건조과정을 거쳐 얻어진 분말을  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소(calcination)하였다. 하소된 분말을 분쇄하기 위하여 다시 한 번 밀링(re-milling)한 후 성형을 위해 결합제로서 PVA를 첨가하였다. 이렇게 분쇄된 분말은 체가름법(sieving)으로 선별한 뒤 일축 가압성형(pressing)법으로 직경 18 mm, 두께 1 mm의 원판형 시편으로 성형하였다. 성형된 시편은  $1150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결(sintering)하였다. 시편의 소결밀도는 electronic densimeter(MIRAGE, ED-120T)를 이용하여 대기 중에서의 평균질량을 구하고, 증류수 속에서의 평균질량을 측정하는 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용하여 측정하였다. 시편의 상분석은 XRD(X'Pert APD System, Philips)분석을 통하여 확인하였으며, BT의 고용량에 따른 시편내의 미세구조 변화는 SEM(scanning electron microscope, Hitachi, S-2400)을 통하여 관찰하였다.

각 시편의 유전 및 압전 특성평가를 위하여 시편의 양면에 은(Ag) 전극을 부착한 후,  $650^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리하였다. 또한 압전 특성평가를 위해서 시편을  $25^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일(silicone oil) 속에서 15분간 4 kV/mm의 직류 전압을 가하여 분극(poling) 처리하였다. 분극 처리를 행한 후 24시간의 시효처리를 거쳐 상온에서 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194A)로 공진주파수(resonance frequency) 및 반공진주파수(antiresonance frequency)와 1 kHz에서의 정전용량(capacitance)을 측정하여 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor,  $k_p$ )와 기계적 품질계수(mechanical quality factor,  $Q_m$ )를 계산하였으며, Piezo  $d_{33}$ -meter(Channel products Inc. CADT)를 이용하여 압전상수(piezoelectric constant)를 측정하였다.

온도에 따른 유전상수  $\epsilon(T)$ 와 유전손실( $\tan\delta$ )의 변화를 측정하기 위하여 전기로 내부에 시편을 위치시킨 후 백금(Pt)선으로 전기로 외부의 측정선과 연결하였다. 이후  $700^\circ\text{C}$ 에서  $20^\circ\text{C}$ 까지 온도를 냉각시키면서 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194A)로 주파수 변화에 따른 정전용량과 유전손실의 변화를 측정하였다.

강유전 이력곡선(P-E hysteresis loop)을 관찰하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 구성하고, 60 Hz에서 가능한 최대전압인 4.0 kV/cm 교류전압을 가하여 전기장에 따른 자발분극( $P_s$ )으로 인한 잔류분극( $P_r$ ) 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

BNT는 상온에서 능면 대칭구조를 가지는 강유전체이

다. BNT의 경우 상전이 온도( $T_c$ )가 고정되어 있지 않고, 상전이가 넓은 온도 영역에 걸쳐 나타나는 완만형 상전이(diffuse phase transition)거동을 보이므로, 다른 완만형 강유전체(relaxor ferroelectrics)와 유사한 경향을 보일 것으로 예상되어진다. 하지만, 지금까지 잘 알려진  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN),  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) 등의 완만형 강유전체와는 다른 A 위치 복합 페로브스카이트 구조이므로,  $\epsilon(T)$  곡선의 변화로부터 완만형 강유전체와는 또 다른 거동을 관찰할 수 있다.<sup>10,11)</sup>

순수 BNT는 온도가 증가함에 따라 능면정(rhombohedral)상-정방정(tetragonal)상-입방정(cubic)상으로 상전이 하며, 그 온도는 각각 약  $210^\circ\text{C}$ 와  $520^\circ\text{C}$ 이다. 즉, 상온에서 능면정상을 가지며 강유전(ferroelectric) 특성을 나타내다가 정방정상이 되면, 반강유전(antiferroelectric)특성을 나타낸다. 이후 입방정이 되면 상유전(paraelectric) 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나  $210^\circ\text{C}$ 에서 모두 정방정상으로 상전이 되는 것이 아니라 실질적으로, 약  $320^\circ\text{C}$ 까지는 능면정상과 정방정상이 공존하는 것으로 알려져 있다. 이후  $320^\circ\text{C}$ 가 지나면 비로소 정방정상으로 상변이 된다.<sup>2)</sup>

Fig. 1은  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ,  $x=0.00, 0.02$ ,

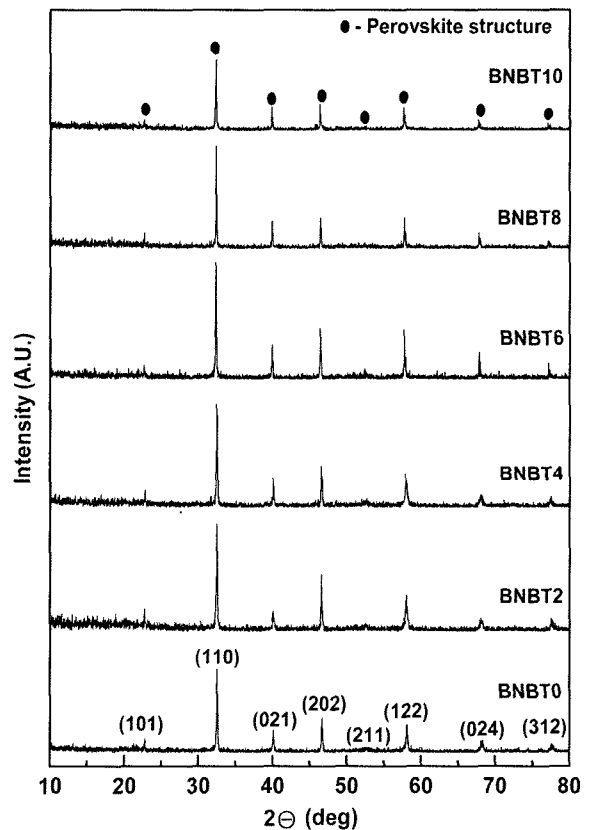


Fig. 1. XRD patterns of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  ceramics.

0.04, 0.06, 0.08, 0.10(BNBT0, BNBT2, BNBT4, BNBT6, BNBT8, BNBT10)에서 첨가량  $x$ 에 따른 XRD 분석을 나타낸 것이다. 모든 조성에서 페로브스카이트 구조를 나타냈으며, XRD 상에서 이차상(second phase)은 발견되지 않았다. Fig. 2는 이들의 상경계 조성을 더욱 자세히 관찰하기 위하여 각각  $2\theta$  범위를  $38\sim 42^\circ$ 와  $45\sim 48^\circ$ 에서 미세 측정하였다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이  $x \leq 0.02$  일 때 능면정상을 가지며,  $x \geq 0.10$  일 때 정방정상을 갖는다. 이는 능면정상일 때 (003)/(021) 피크(peak)

가 우세하며, 정방정상 일 때는 (111) 피크가 우세한 것을 관찰함으로써 알 수 있다.  $0.04 \leq x \leq 0.08$ 에서는 능면정상과 정방정상이 공존하는 상경계 조성(morphotropic phase boundary, MPB)임을 알 수 있다. Fig. 2(b)에서는 능면정상인 (202) 피크가 MPB 영역에서 정방정상인 (002)/(200) 피크로 분리되는 것을 관찰할 수 있다. 또한 BT 첨가량  $x$ 가 증가함에 따라 피크의 모양이 전체적으로 왼쪽으로 이동함을 알 수 있다.

Fig. 3은 각 시편의 미세구조 변화를 관찰한 SEM 결

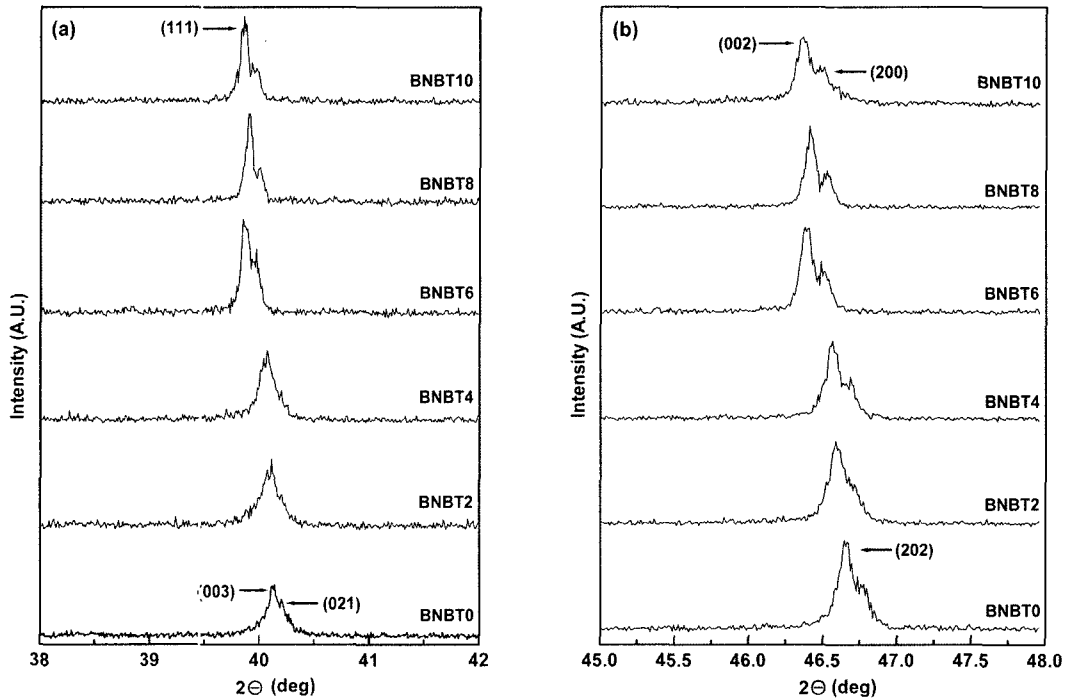


Fig. 2. XRD patterns of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  ceramics in the  $2\theta$  ranges of (a)  $38^\circ\sim 42^\circ$  and (b)  $45^\circ\sim 48^\circ$ .

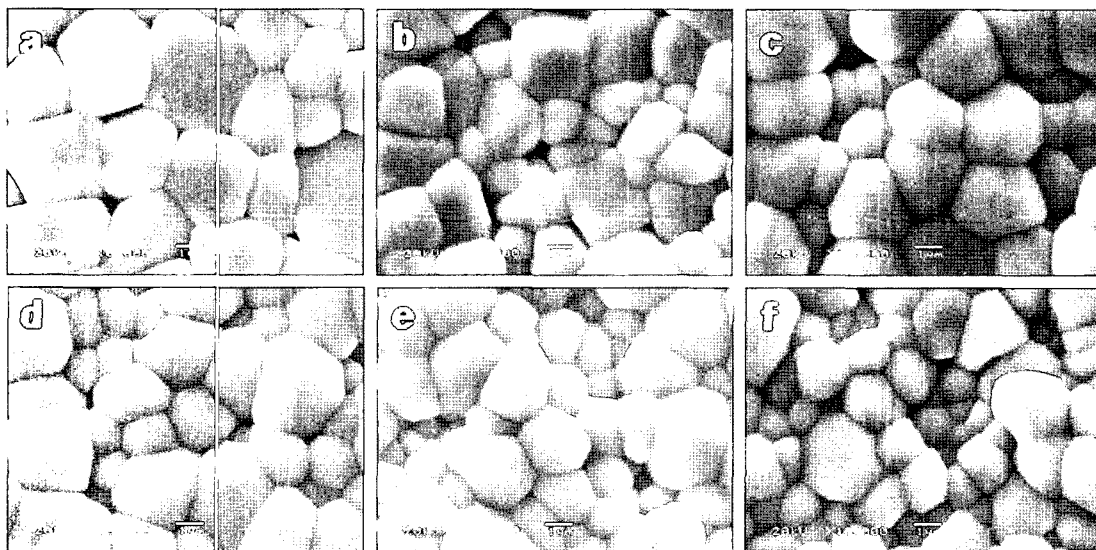


Fig. 3. SEM micrographs for  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  ceramics of  $x=(a) 0.00$ , (b) 0.02, (c) 0.04, (d) 0.06, (e) 0.08 and (f) 0.10.

**Table 1.** Electrical properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  ceramics.

Property	Materials					
	BNBT0	BNBT2	BNBT4	BNBT6	BNBT8	BNBT10
Relative density (%)	98.1	98.5	98.1	97.9	97.9	97.2
Dielectric constant, $\epsilon$ (at Room Temp.)	620	779	937	1733	1771	1725
Dielectric loss, $\tan\delta$ (% at Room Temp.)	4.8	4.1	4.5	5.7	6.0	6.0
Depolarization temp., $T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	230	208	130	112	102	122
Dielectric constant of $T_d$ , $\epsilon_d$	1730	3045	2799	3245	3314	3733
Temperature of $\epsilon_m$ , $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	340	288	286	284	290	290
Maximum dielectric constant, $\epsilon_m$	2758	4090	4437	5209	5571	6850
Electromechanical coupling factor, $k_p$	16.7	19.2	23.6	33.1	15.6	16.9
Piezoelectric constant, $d_{33}$ (pC/N)	75	86	102	152	123	144
Mechanical quality factor, $Q_m$	268.7	266.4	180.4	135.2	48.5	79.7
Remanent polarization, $P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	13.1	22.7	16.1	-	-	18.1
Coercive field, $E_c$ (kV/cm)	37.6	38.4	31.8	-	-	9.6

과이다. BNT에 BT첨가량  $x$ 가 증가함에 따라 입자(grain)의 모양이 둥글고 크기가 조금씩 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 소결(sintering)후 각 시편의 상대밀도(relative density)는 모두 95% 이상이었으며, 그 값은 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4는  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ 에서 첨가량에 따라 각 시편의 온도에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 첨가량에 따라  $\epsilon(T)$ 곡선의 최대값이 관찰되는 온도와 유전율의 최대값에서 모두 차이를 나타내고 있지만 모두 유사한 모양의  $\epsilon(T)$ 곡선을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 4(a)에서 순수 BNT의 강유전 상전이는 완만한 거동을 보이며, 약  $340^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ , maximum dielectric constant temperature) 부근에서  $\epsilon(T)$  곡선의 최대값이 존재한다. 그러나 다른 완만형 상전이 거동을 보이는 화합물에서와 마찬가지로  $\epsilon(T)$ 의 최대값에서 구조의 변화나 분역구조의 변화 등과 같은 상전이의 표시가 나타나는 것은 아니며, 따라서  $\epsilon(T)$ 곡선의 극대값이 상전이 온도( $T_c$ )로 정의 될 수도 없다. 또한 Fig. 4(a)의  $230^{\circ}\text{C}$  부근인 탈분극 온도( $T_d$ , depolarization temperature : 강유전에서 반강유전으로의 전이점)에서  $\epsilon(T)$ 곡선의 기울기가 약간 변하는 것을 관찰할 수 있다. BNT의 상전이에서는 이  $230^{\circ}\text{C}$  부근의 변화가 능면정상-정방정상의 거시적인 구조변화가 관찰되는 전이온도와 밀접한 관련이 있어서,  $230^{\circ}\text{C}$  이하에서는 능면대칭 구조가 관찰되고,  $230^{\circ}\text{C}$  이상에서는 정방정 구조가 관찰되는 영역이다. 그러나 이러한 구조의 변화는 외관상으로 관찰되는 구조의 변화일 뿐 실은  $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 에 능면상과 정방정이 공존하는 것으로 받아들여지고 있다. 이후  $510^{\circ}\text{C}$  근처에서  $\epsilon(T)$ 곡선의 기울기가 다시 한번 약간 변하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는  $510^{\circ}\text{C}$ 을 전·후에서 정방정상-입방정(Cubic)상으로의 변화가 있음

을 나타낸다.<sup>2,10,11)</sup> Fig. 4에서 BT 첨가량  $x$ 가 많아질수록 상온에서의 유전율은 증가하며, BNBT8에서 최고값을 나타낸다. 이후 BNBT10이 되면 유전율은 다시 떨어지는데, 이는  $0.04 \leq x \leq 0.08$ 인 MPB 영역에서 향상된 유전 및 압전 특성을 보이며, MPB 영역을 벗어난  $x \geq 0.10$  이상에서 유전율이 다시 감소하는 것으로 보인다. 또한 BT 첨가량  $x$ 가 많아질수록 탈분극 온도(depolarization temperature,  $T_d$ )는 감소하는 경향을 나타내며, BNBT8에서 최저값을 나타낸다. 유전손실의 경우 상온에서 BT 첨가량  $x$ 가 많아질수록 점점 증가하는 것을 알 수 있고, 이는 BT의 증가가 전기전도도의 증가로 이어지는 것이다.

Fig. 5는 각 시편의 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor,  $k_p$ )와 압전상수(piezoelectric constant,  $d_{33}$ )를 측정한 그래프이다. BT 첨가량  $x$ 가 증가할수록 전기기계 결합계수와 압전상수는 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 BNBT6에서  $x=0.06$ 인 MPB 영역에서 향상된 압전특성을 나타내는 것이라 생각되며, BNBT8에서 감소하다가 BNBT10인  $x=0.10$ 에서 다시 증가하는데, 이는 BT의 강유전특성이 더 크게 작용 했으리라 생각된다.

Fig. 6은 각 시편의 강유전 이력곡선(P-E hysteresis loops)을 관찰한 그래프이다. BNBT6과 BNBT8을 제외한 다른 시편에서는 강유전 특성을 나타냈으며, BNBT6과 BNBT8에서는 반강유전특성을 나타냈다. 우리가 예상한 MPB 영역에서 강유전 특성을 나타내지 못하고 반강유전 특성을 나타낸 이유는 BNBT6과 BNBT8이 탈분극 온도인  $T_d$  점이 상온 쪽으로 이동하여  $100^{\circ}\text{C}$  정도의 감소를 보였는데, 이것이 반강유전의 성질을 나타내게 한 원인이라 생각된다. 다시 BNBT10에서  $T_d$  점이 증가하자 강유전 특성을 나타낸 것은 이를 뒷받침 한다.

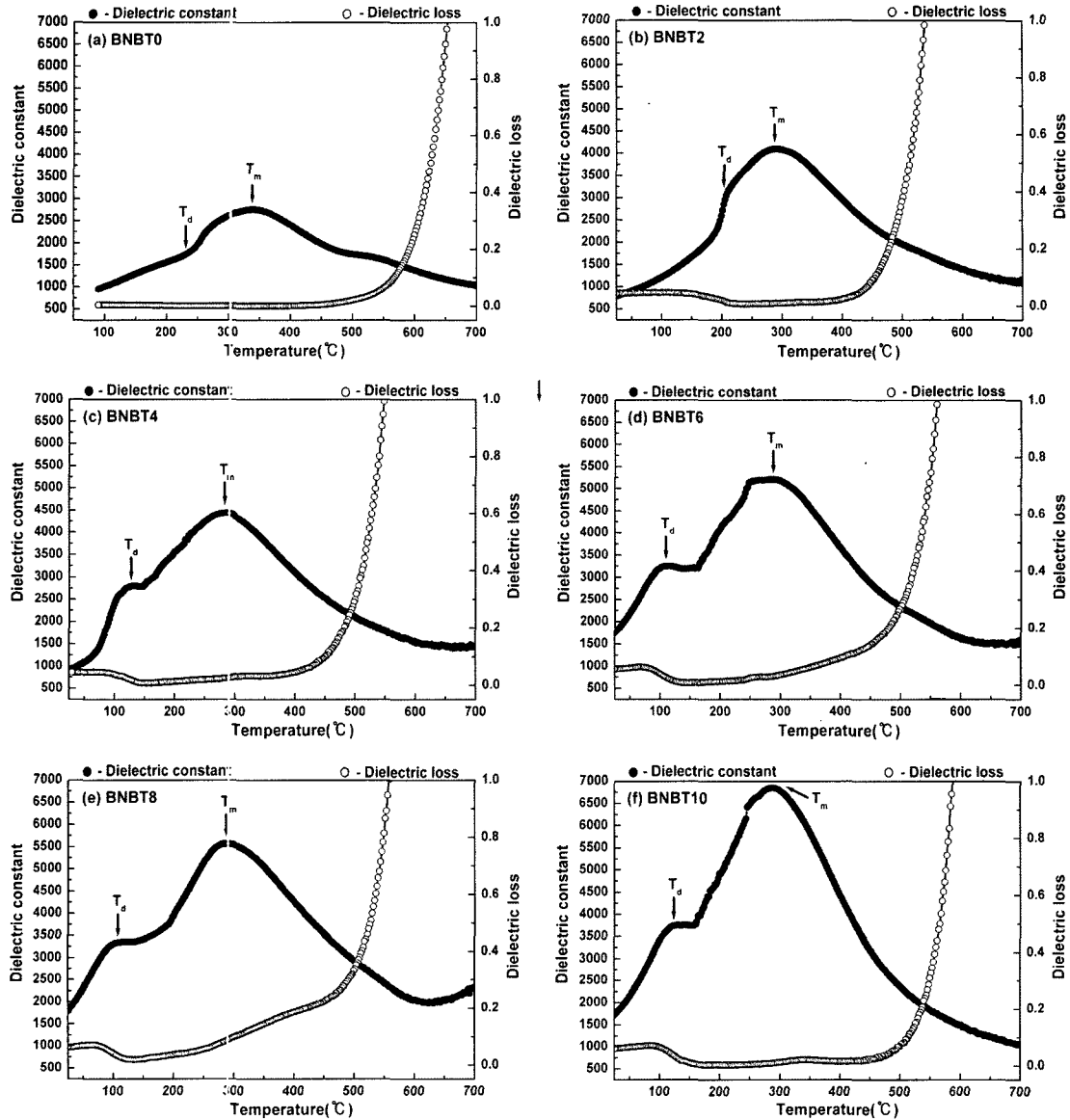


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and loss of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  ceramics of  $x =$  (a) 0.00, (b) 0.02, (c) 0.04, (d) 0.06, (e) 0.08 and (f) 0.10.

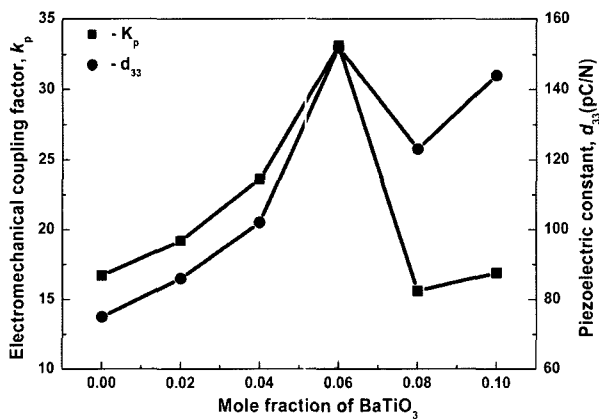


Fig. 5. Piezoelectric properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  ceramics as a function of BT concentration  $x$ .

Table 1에 본 실험에서 측정된  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  세라믹 시편의 유전 및 압전 특성에 대하여 정리하였다.

#### 4. 결 론

비납계 강유전 세라믹인  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 에  $\text{BaTiO}_3$ 를 첨가하여 BNT-BT 고용체를 형성하였다. X-ray 회절 분석 및 전기적 특성평가를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 순수 BNT에 고용체 BT를 0.40~0.80 mol% 첨가하였을 때 능면정상과 정방정상이 공존하는 MPB 영역을 형성하였다.

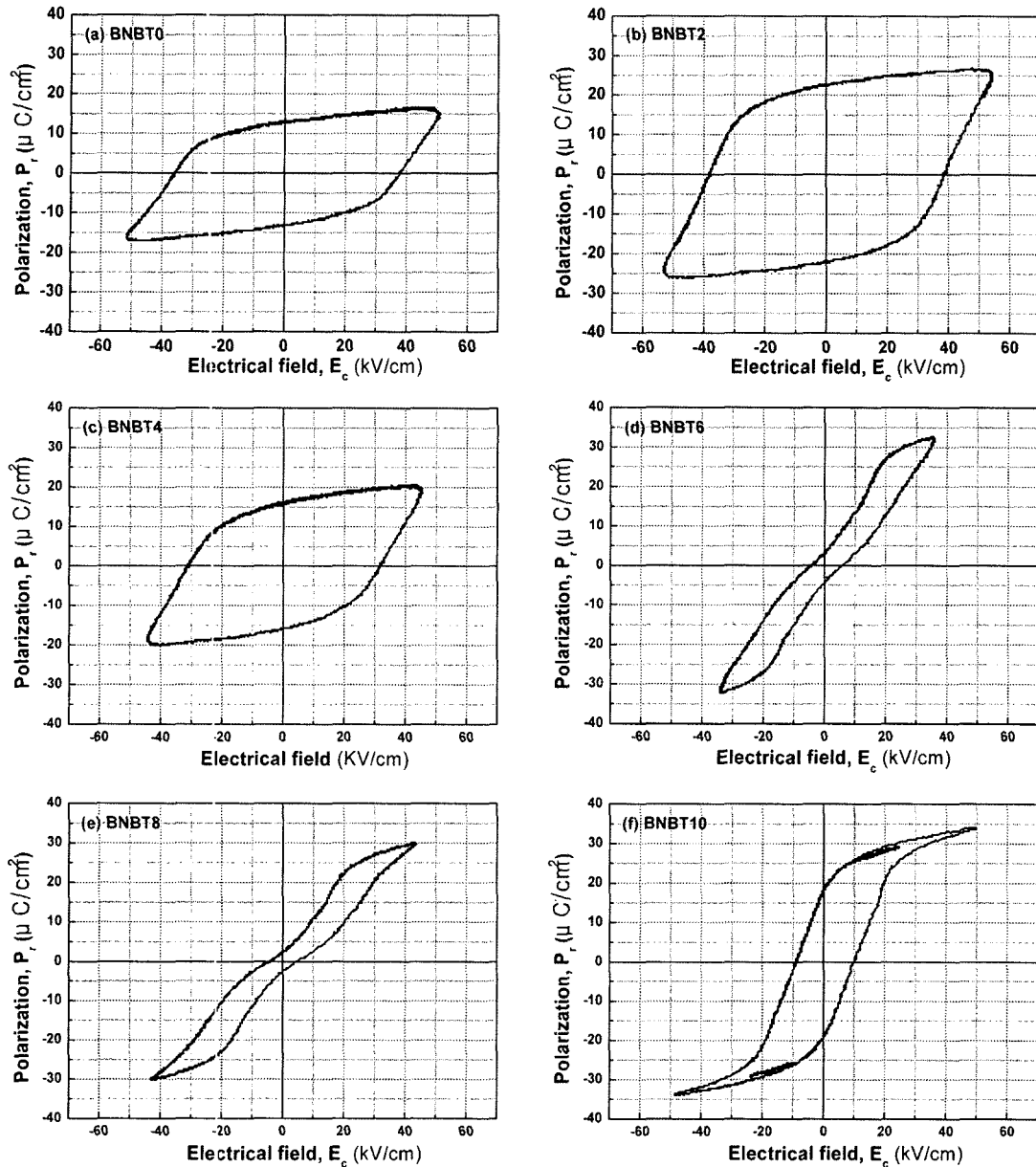


Fig. 6. P-E hysteresis loops measured at 60 Hz for  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics of  $x=(a)$  0.00, (b) 0.02, (c) 0.04, (d) 0.06, (e) 0.08 and (f) 0.10.

2) BT 고용량이 증가 할수록, 유전율 및 압전 특성은 증가하다가 MPB 영역을 지나면 서부터 그 값은 낮아진다.

3) 강유전 이력곡선(P-E hysteresis loops)에 의하면  $x=0.06$ 과  $x=0.08$ 에서 반강유전 특성을 나타내는데, 이와 같은 측정결과는  $T_d$ (탈분극) 온도의 감소에 의한 것으로 생각 된다.

### 감사의 글

본 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 대학부설 중

점 연구소 지원(KRF-2004-005-D00099)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Kranik, *Sov. Phys. Solid State(Engl. Transl.)*, **2**(11), 2651 (1961).
2. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2236 (1991).
3. N. Ichinose and K. Udagawa, *Ferroelectrics*, **169**, 317 (1995).
4. T. Takenaka, T. Okuda and K. Takegahara, *Ferroelectrics*,

- 196, 175 (1997).
5. A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(11), 2954 (1997).
  6. T. Takenaka, *Ferroelectrics*, **230**, 87 (1999).
  7. H. Nagata and T. Takenaka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1299 (2001).
  8. B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li and Q. R. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2115 (2002).
  9. Y. G. Wu, H. L. Zhang, Y. Zhang, J. Y. Ma and D. H. Xie, *J. Mater. Sci.*, **38**(5), 987 (2003).
  10. I. P. Pronin, P. P. Syrnikov and V. A. Zaitseva, *Ferroelectrics*, **25**, 395 (1980).
  11. V. A. Isupov, I. P. Pronin and T. V. Kruzina, *Ferroelectrics Letters*, **2**, 205 (1984).