

BT-BNT계에서 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 첨가에 따른 효과

Effect According to Additive $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ in BT-BNT System

이미재^{1,a}, 백종후¹, 김세기¹, 김빛남¹, 이우영², 이경희³

(Mi-Jai Lee^{1,a}, Jong-Hoo Paik¹, Sei-Ki Kim¹, Bit-Nam Kim¹, Woo-Yong Lee², and Kyung-Hee Lee³)

Abstract

Lead free positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ceramics based on BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ solid solution were prepared by a conventional solid state reaction method. The phase structure was showed single phase with perovskite structure regardless calcinations temperature and $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{TiO}_3$ structure was transformed from tetragonal to orthorhombic phase at $x \geq 0.15$ mole. The XRD peaks with $45^\circ \sim 46^\circ$ shifted in right the influence of crystal structure change and the intensity of peak was decreased with additive $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$. The curie temperature risen with additive $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ but disappeared for $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ addition more than 0.15 mole in TMA. In relative permittivity, the curie temperature by the transform of ferroelectric phase risen with additive $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ but decreased in relative permittivity. Also, the peak of new curie temperature showed the sample containing 0.025~0.045 mole of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ near 70°C caused by phase transform from ferroelectric to ferroelectric and the peak of new curie temperature disappeared at 0.045 mole of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$. In our study, it was found that the PTCR in BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ system was possible for 0~0.025 mole of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ and the maximum curie temperature by phase transition showed about at 145°C .

Key Words : PTC, Pb-free, Heater, BaTiO_3 , $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

1. 서론

PTC 써미스터는 낮은 비저항 값과 일정온도에서 저항이 수 order 이상 상승하는 특성을 가지고 있으며, 이때의 온도를 curie temperature (T_c)라고 한다. 이러한 특성을 이용하여 온도센서, 온도보상, 과열보호, 과전류보호 및 히터 등의 제품으로 사용되고 있다. 특히 히터용 제품으로는 발열하는 특성과 더불어 스스로 전류를 제한하는 전류제한 특성으로 자동차용 히터, 드라이어, 난방용, 미용기구 등 넓은 범위에서 적용되고 있다. 특히 기존차량의

엔진과 같은 차량용 난방을 담당하는 히터가 없는 하이브리드 자동차나 연료전지 자동차의 경우 차량에 장착하는 히터로 PTC 써미스터는 많은 주목을 받고 있다.

PTC(Positive Temperature Coefficient) 특성은 다결정체인 n-type 반도체 BaTiO_3 재료에서 나타나는 현상으로 강유전체의 전이온도(transition temperature) 근처에서 나타나는 강유전체의 특성이다. 일반적으로 BaTiO_3 의 전이는 5°C 에서 구조가 orthorhombic에서 tetragonal로 결정이 전이되고, 120°C 가 되면 tetragonal에서 cubic으로 구조의 전이가 나타난다. 여기에 Ba 대신 Sr, Ca, Pb 등의 cation을 치환시켜 구조가 변화하는 전이온도를 원하는 온도로 변화시킬 수 있다. 또한 PTC는 doping에 의해 나타나는 낮은 저항을 구조가 변화하는 상전이온도(curie temperature)에서 저항을 수 order로 상승하여 전류를 차단하는 특성을 갖고 있다. 이러한 특성으로 인해 상전이가 생기는 온도에

1. 요업기술원 전자부품소재본부
(서울시 금천구 가산동 233-5)

2. (주)하이엘 연구소

3. 명지대학교 신소재공학부

a. Corresponding Author : im1004@kicet.re.kr

접수일자 : 2008. 11. 24

1차 심사 : 2008. 12. 5

심사완료 : 2008. 12. 19

서 소자는 heating 하게 되어 heater로 적용이 가능하고, 이때의 상전이 온도는 heater의 사용온도를 결정하게 된다. 실제 PTC 써미스터를 heater로 사용하기 위해서는 상전이 온도를 원하는 온도로 조절이 가능하여야 하는데, 120 °C 이상의 고온으로 조절하기 위해서는 Ba site의 일부를 Pb등으로 치환하여 상전이온도를 고온으로 이동시켜야 한다. PTC 써미스터에 있어서 고온으로 상전이 온도를 이동시키는 재료로 Pb 이상의 특성을 가진 재료는 현재까지는 없는 실정이다.

이러한 요구에 의해 PTC 써미스터에 함유되어 있는 Pb를 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 그 물질은 Bi-Sr-Ti-O system, (V,Cr)₂O₃ system, Bi(TiNb)O₃ system, Ba-Bi-Na-Ti-O system, Ba-Bi-K-Ti-O system 등이 보고되고 있다[1-5]. 이 중 Ba-Bi-Na-Ti-O system은 가장 주목받는 system으로 (BiNa)TiO₃의 curie temperature가 약 320 °C이고, perovskite 구조를 갖고 있는 강유전체 재료로 curie temperature가 490 °C인 PbTiO₃와 매우 유사한 특성을 가지고 있는 재료이다[6,7].

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃에 Pb를 대체할 수 있는 물질로 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃를 선정하여 첨가량에 따라 생성된 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃의 결정상, 결정구조와 전이온도의 고온 상승효과를 평가하였다. 또한 이러한 평가를 통해 BNT의 Pb 대체 물질로서 가능 치환범위와 효과에 대해 규명하여 PTCR 효과를 예측하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 출발원료는 BaCO₃, TiO₂, Bi₂O₃, Na₂CO₃와 같은 산화물과 탄산염을 이용하여 고상반응법으로 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃를 합성하였으며, 공정도를 그림 1에 나타내었다.

출발 원료는 24시간 동안 에탄올과 함께 ball milling하여 혼합한 후 80 °C에서 20시간 동안 건조하였다. 건조한 분말은 열분석을 행하여 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃가 합성되는 온도를 확인한 후, 950 ~1100 °C까지 각각 2시간 동안 하소하였다. 이렇게 합성한 원료는 5 °/min.과 1 °/min.의 속도로 XRD를 측정하여 하소온도에 따른 결정상과 결정구조를 확인하였는데, 이때 측정한 XRD 결과를 JCPDS card와 crysfire 2002 version을 사용하여 Rietvelt법으로 결정구조를 분석하였다.

하소한 분말은 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가에 따른 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃의 전이온도(Tc)의 변화와 PTCR

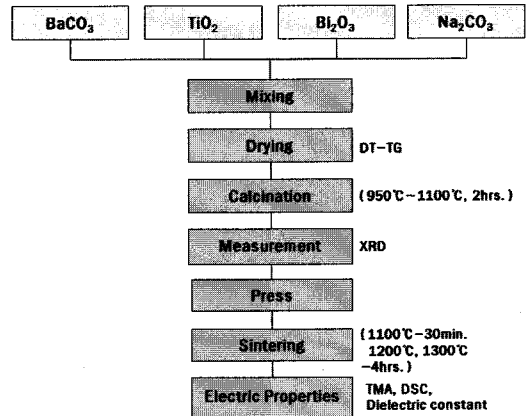


그림 1. 제조공정도.

Fig. 1. Flow chart.

특성을 살펴보기 위해 합성한 원료의 온도에 따른 열팽창계수와 유전율을 평가하였다. 온도에 따른 열팽창계수 차를 측정하기 위해서는 bar 형으로 시편을 성형하였고, 유전율 평가를 위해서는 pellet의 형태로 0.8 kg/cm²의 하중으로 성형하여 1300 °C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결한 시편은 유전율 측정을 위해 시편의 양면에 Ag 전극을 형성하여 2단자 법으로 25 °C~300 °C까지 100 °C/hr.의 속도로 승온하면서 100 Hz와 1 kHz에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석

그림 1의 제조공정에 의해 합성한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃의 열분석결과를 그림 2에 나타내었다.

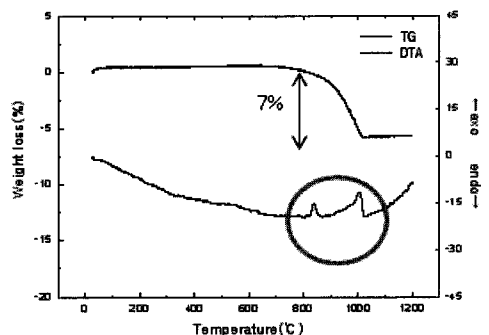
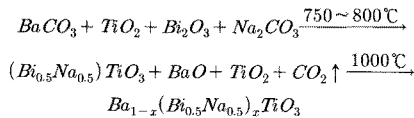


그림 2. Ba_{0.95}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.05}TiO₃의 열분석 곡선.

Fig. 2. DT-TGA curve of Ba_{0.95}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.05}TiO₃.

Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃에 있어서 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가량은 0~0.5 mole 첨가한 경우 모두 같은 경향의 열분석결과를 나타내었는데, 무게감량은 전체적으로 약 7 % 정도였다. 또한 그림에서 살펴보면 800 °C 부근과 1000 °C 부근에서 두 개의 발열 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 각각 산화물과 탄화물을 출발원료로 사용한 경우 750~800 °C 사이에서 먼저 Na₂CO₃의 CO₂ 가스가 휘발하여 감량이 시작되고, 이때 Bi₂O₃와 NaO의 반응에 의해 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 생성 peak가 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 합성된 BNT와 BaO, TiO₂가 반응하여 약 1000 °C 이상에서 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 단일상을 형성하는 peak가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이때 BaCO₃의 CO₂ 가스 휘발에 따른 감량이 진행되어 약 7 % 정도의 무게감량이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이때의 반응을 살펴보면 다음과 같다.



3.2 결정상 분석

1100 °C에서 2시간 하소한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말에 있어서 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가에 따라 생성된 결정상을 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 살펴보면 합성한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말은 하소온도에 상관없이 perovskite 구조의 단

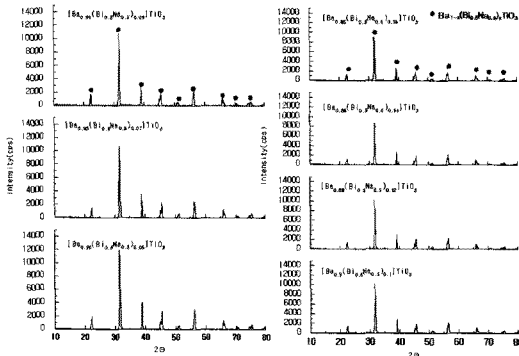


그림 3. 하소한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가량에 따른 결정상.

Fig. 3. XRD patterns of calcined Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ powder according to (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ additive.

일상을 나타내었으며, 첨가량을 점차 증가함에 따라 결정 peak의 intensity는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃가 합성될 때 ABO₃ perovskite 구조의 A site에 Ba²⁺ (r^{VI} = 1.42 Å)에 이온반경이 작은 Na⁺ (1.18 Å)과 Bi³⁺ (1.17 Å)이 치환되었기 때문이다[8].

1100 °C에서 2시간 동안 하소하여 tetragonal 구조를 갖는 단일상으로 보여지는 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 정확한 분석을 위해 XRD를 통하여 얻어진 결과를 이용하여 JCPDS card와 Rietvelt로 결정구조를 분석하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. 하소한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 XRD 결과를 통한 결정구조.

Table 1. Crystal structure from XRD result of calcined [Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO₃ powder.

Analysis Method \ X (mol)	Rietvelt	JCPDS
0	Tetragonal	Tetragonal
0.05	Tetragonal	Tetragonal
0.10	Tetragonal	Tetragonal
0.15	Tetragonal	Orthorhombic
0.20	Orthorhombic	Orthorhombic
0.25	Orthorhombic	Orthorhombic
0.30	Orthorhombic	Orthorhombic
0.35	Orthorhombic	Orthorhombic
0.40	Orthorhombic	Orthorhombic
0.45	Orthorhombic	Orthorhombic
0.50	Orthorhombic	Orthorhombic

표 1에서 살펴보면 Rietvelt에 의한 결과는 BNT 첨가량을 0.15 mole까지 증가시키면 tetragonal 구조를 형성하고 있다가, 점차 첨가량을 증가시키면 orthorhombic 구조만을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한, JCPDS card로 분석한 결과에서는 BNT 첨가량을 0.10mole까지 증가시키면 tetragonal 구조를 형성하고 있다가, 점차 첨가량을 증가시키면 orthorhombic 구조를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 결정상의 구조 차이를 좀 더 자세히 분석하기 위해 45° ~ 46° 범위에서의 결정을 확인하여 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 살펴보면 45°~46° 범위의 peak는 구조에 의한 영향으로 BNT 첨가량을 증가시킬수

록 오른쪽으로 shift되어 나타나고 있으며, peak의 intensity도 점차 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 BaTiO₃의 경우 tetragonal 구조(JCPDS 83-1880)의 대표적인 plane index인 분리된 (002) peak와 (200) peak가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었으나, Ba_{0.85}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.15}TiO₃ 부터는 (002) peak와 (200) peak 사이에서 (020) peak가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다.

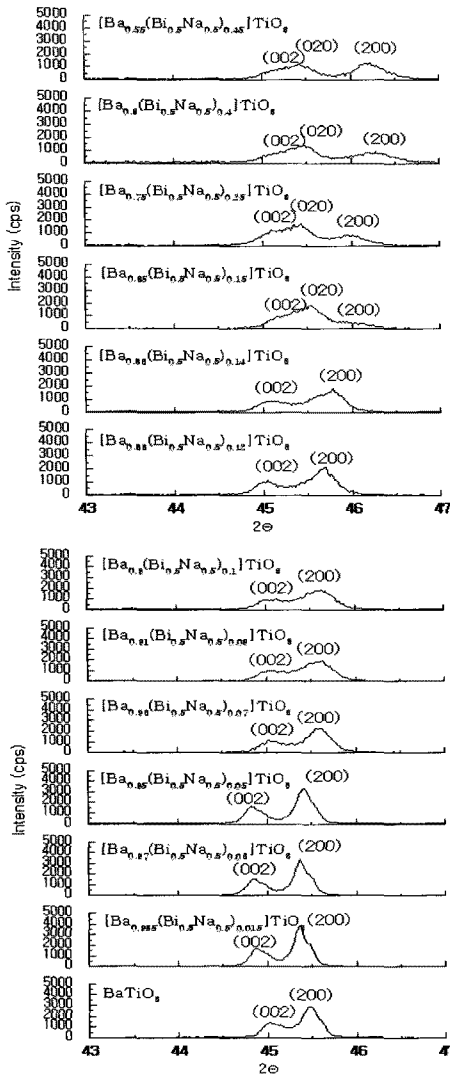


그림 4. 하소한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가량에 따른 면 지수.
Fig. 4. Plane index of calcined powder according to (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ additive.

이러한 (020) peak는 orthorhombic structure (JCPDS 79-1482)에서 나타나는 peak로 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 분말의 첨가량이 증가할수록 생성되는 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 결정상은 orthorhombic으로 변형되는 것을 의미한다. 이것은 기존에 발표된 논문의 결과와는 다른 결과로 기존 논문에서는 rhombohedral 구조를 갖는 BNT 첨가량이 증가할수록 (002) peak와 (200) peak가 하나로 겹쳐져 rhombohedral 구조의 peak로 보여 진다고 보고하고 있다[9]. 그러나 본 연구 결과에서는 (002) peak와 (200) peak가 BNT 첨가량에 의해 하나의 peak로 변화하는 것이 아니라 두 peak 사이에 (020) peak가 존재하므로, BNT 0.15 mole 첨가부터는 tetragonal에서 orthorhombic으로 구조가 변해가는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 TMA 분석

위의 결정상으로부터 얻어진 결과가 실제 PTC 써미스터에 어떤 특성을 나타내는지 확인하기 위해 소결한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃의 온도에 따른 열팽창계수를 측정하여 그림 5에 나타내었다.

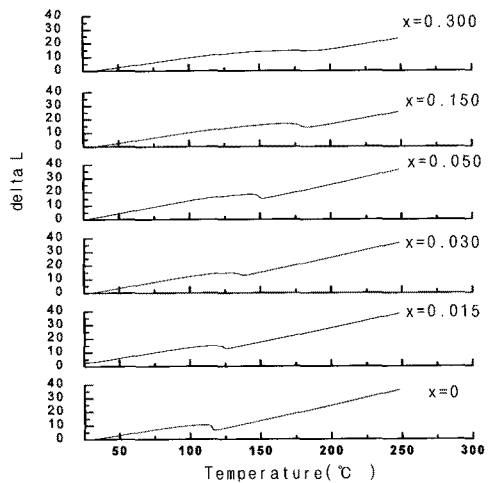


그림 5. 하소한 Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ 분말의 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가량에 따른 TMA.
Fig. 5. TMA of Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO₃ powder with (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ additive.

그림 5에서 살펴보면 BaTiO₃에 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 첨가에 따라 상이 전이되는 온도가 점차 상승되고 있는 것을 볼 수 있다. (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃가 첨가되지 않은 순수 BaTiO₃ 경우는 약 122 °C 정도에서 전

이를 나타내고 있으며, BNT를 0.15 mole 첨가한 $Ba_{0.85}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.15}TiO_3$ 의 경우는 약 177 °C에서 전이를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 의 첨가량을 증가시켜 0.3 mole 첨가한 경우는 상전이가 나타나는 변곡점은 사라지고 거의 직선에 가까운 그래프를 나타내고 있는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 앞의 결정상에서 확인한 결과와 유사한 결과로 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 의 첨가량이 증가될수록 orthorhombic으로 구조가 전이되면서 구조의 변이가 적어짐으로 인해 나타나는 현상으로 보인다.

3.4 Relative permittivity 분석

$Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO_3$ 의 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 첨가량을 변화시켰을 때 100 Hz와 1 kHz에서 측정된 relative permittivity를 그림 6에 나타내었다.

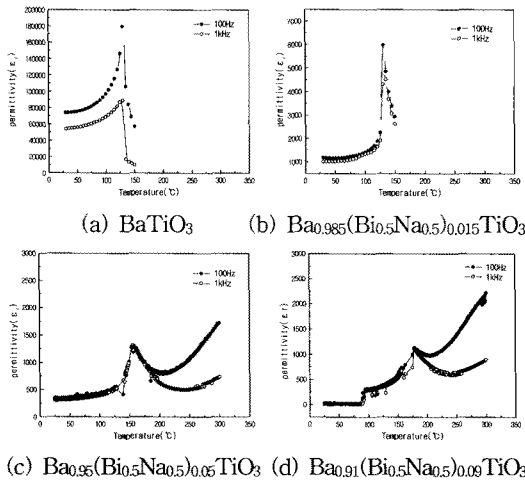
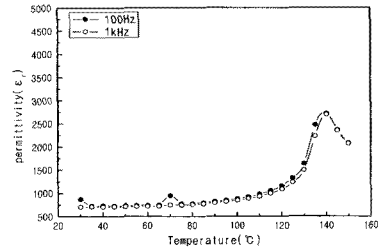


그림 6. 하소한 $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO_3$ 분말의 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 첨가량에 따른 유전율.

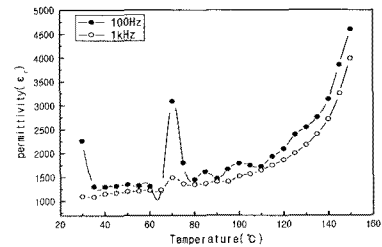
Fig. 6. Relative permittivity, ϵ_r for $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ with $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ additive

그림 6에서 살펴보면 $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 유전율은 BNT 첨가량을 증가시킨 경우 ferroelectric phase의 전이에 의한 상전이 온도가 점차 고온으로 이동하고, 이때 유전율의 값은 BNT 첨가량 증가에 따라 점차 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 7의 BNT를 0.025 mole에서 0.045 mole 까지 첨가한 경우 70 °C 부근 온도에서 새로운 상전이에 의한 유전율 peak가 나타났다 사라지는 것

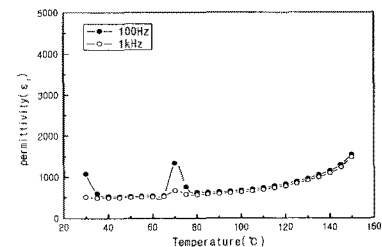
을 볼 수 있다. 이는 ferroelectric에서 ferroelectric으로 상이 전이에 의한 것으로, BNT 첨가량을 0.045 mole 이상 증가시켜 첨가한 경우는 다시 사라지는 것을 확인할 수 있었다.



(a) $Ba_{0.975}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.025}TiO_3$



(b) $Ba_{0.965}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.035}TiO_3$



(c) $Ba_{0.955}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.045}TiO_3$

그림 7. $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 0.025~0.045 mole 첨가에 따른 하소한 $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO_3$ 분말의 유전율.

Fig. 7. Relative permittivity, ϵ_r for $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ between from 0.025 mole to 0.045 mole with $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ additive.

이러한 결과는 앞의 결정상에서 확인한 것처럼 결정구조 변화에 따른 결과에 의한 것으로 $BaTiO_3$

에 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 첨가를 증가시킬수록 tetragonal 구조에서 나타나는 구조변이는 작아지고 이로 인해 낮은 relative permittivity를 나타내는 것으로 보인다. 이것은 tetragonal 구조($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)를 갖는 BaTiO_3 에 rhombohedral 구조($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$)를 갖는 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 첨가하면 orthorhombic 구조($a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)로 변하는 데, 이는 1.42 Å의 ion 반경을 가진 Ba^{2+} 에 비교적 작은 반경이 작은 Bi^{3+} (1.03 Å)과 Na^+ (1.02 Å)가 치환되면서 unit cell 구조를 distort하고 dipolar moment를 변화시키고, 격자 안에서 strain을 감소시켜 나타는 것으로 보여 진다. 이런 BNT 첨가량을 증가시킬수록 상전이 온도의 증가는 PTC 써미스터에 있어서 고온 히터로 적용이 가능하다는 것을 의미하지만, BNT 첨가량을 0.15 mole 이상 첨가한 경우 상전이 현상은 사라지고, 또한 0.025 mole에서 0.045 mole 사이에서 70 °C 부근에서 나타나는 다른 상전이가 나타나는 것으로 보아 실제 히터로 적용 시 저온에서의 높은 저항이 예상된다.

따라서 PbTiO_3 를 대체 물질로 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 사용한 BT-BNT 시스템에서 적용 가능한 BNT 첨가 범위는 0~0.025 mole로 상전이에 의한 최대 curie temperature는 약 145 °C로 보여진다

4. 결론

1. 1000 °C에서 2시간 하소하였을 때 perovskite 구조를 갖는 $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{TiO}_3$ 단일상을 얻었으며, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 0.015 mole 첨가하였을 때 가장 높은 결정상을 얻었다.

2. 1100 °C에서 2시간 하소한 분말의 경우 JCPDS card 결과는 tetragonal 단일상 만이 존재하였으나, Rietvelt 분석결과 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 0.15 mole 첨가하였을 때까지는 tetragonal structure를 나타내었고, 그 이상 첨가 시 orthorhombic structure를 나타내었다. 이러한 결과는 tetragonal에서 나타나는 (002) peak와 (200) peak가 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 0.15 mole 첨가한 경우부터 두 peak 사이에 (020) peak가 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

3. TMA 분석결과 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 를 0.15 mole 첨가한 경우까지 상전이가 나타나고 있었으나 그 이상 첨가 시 상전이 온도는 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다. 또한 relative permittivity 결과에서도 BNT 첨가에 따라 ferroelectric 전이에 따른 전이온도도 고온으로 이동하고 있었으며, 유전율은 감소하는 것을 볼 수 있었다.

4. BT-BNT 시스템에서 적용 가능한 BNT 첨가 범위는 0~0.025 mole로 상전이에 의한 최대 curie

temperature는 약 145 °C를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 주관하는 중기거점 기술개발사업에서 지원을 받았습니다.

참고 문헌

- [1] W. Huo and Y Qu, "Effect of $\text{Bi}_4\text{Na}_4\text{TiO}_3$ on the curie temperature and the PTC effects of BaTiO_3 -based positive temperature coefficient ceramics", Sensor and Acturators A, Vol. 128, p. 265, 2006.
- [2] J. shieh, K. C. Wu, and C. S. Chen, "Switching characteristics of MPB compositions of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics", Act. Mater., Vol. 55, p. 3081, 2007.
- [3] T. shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda, and T. Shiosaki, "Lead free PTCR ceramics and its electrical properties", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 27, p. 3877, 2007.
- [4] T. Takenaka, K. I. Maruyama, and K. Sakata, " $(\text{Bi}_4\text{Na}_4)\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics", Japan. J. App. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2236, 1991.
- [5] Y. Luo, X. Liu, X. Li, and J. Cheng, "PTCR effect in $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -doped BaTiO_3 ceramics", J. Mater Sci ; Mater Electron, Vol. 18, p. 883, 2007.
- [6] Z. Yang, B. Liu, L. Wei, and Y. Hou, "Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary", Mat. Research Bull., Vol. 43, p. 81, 2008.
- [7] T. Takenaka and H. Nagata, "Curent status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 2693, 2005.
- [8] H. Takdea, W. Aoto, and T. Shiosaki, " BaTiO_3 - $(\text{Bi}_4\text{Na}_4)\text{TiO}_3$ solid-solution semiconducting ceramics with $T_c > 130^\circ\text{C}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 102, 2005.
- [9] 김형욱, 김성철, 진병문, 안창원, 김일원, 김영혁, 이재신, " $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ 무연 세라믹의 유전 및 압전특성", 한국물리학회지, 53권, 1호, p. 56, 2006.