

비스무스 페라이트계 무연 압전 세라믹스

최진홍¹, 김현아², 한승호³, 강형원³, 이형규³, 김정석¹, 천채일^{1,2,a}

¹ 호서대학교 반도체 디스플레이공학과

² 호서대학교 신소재공학과

³ 전자부품연구원 전자소재응용연구센터

BiFeO₃-based Lead-free Piezoelectric Ceramics

Jin-Hong Choi¹, Hyun-Ah Kim², Seung-Ho Han³, Hyung-Won Kang³, Hyeung-Gyu Lee³,
Jeong-Seog Kim¹, and Chae-Il Cheon^{1,2,a}

¹ Department of Semiconductor & Display Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

² Department of Materials Science & Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

³ Electronic Materials and Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute,
Seongnam 463-816, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 26, 2012)

Abstract: Recently, many lead-free piezoelectric materials have been investigated for the replacement of existing Pb-based piezoelectric ceramics because of globally increasing environmental interest. There has been remarkable improvement in piezoelectric properties of some lead-free ceramics such as (Bi,Na)TiO₃-(Bi,K)TiO₃-BaTiO₃, (Na,K)NbO₃-LiSbO₃, and so on. However, no one still has comparable piezoelectric properties to lead-based materials. Therefore, new lead-free piezoelectric ceramics are required. BiFeO₃ has a rhombohedrally distorted perovskite structure at room temperature and a very high Curie temperature ($T_C = 1,100$ K). And a very large electric polarization of $50 \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ has been reported both in epitaxial thin film and single crystal BiFeO₃. Therefore, a high piezoelectric effect is expected also in a BiFeO₃ ceramics. The recent research activities on BiFeO₃ or BiFeO₃-based solid solutions are reviewed in this article.

Keywords: Lead-free, Piezoelectric, BiFeO₃, Bismuth ferrite, Ceramics

1. 서론

BiFeO₃는 상온에서 강유전성 (ferroelectricity)과 반강자성 (antiferromagnetism)이 동시에 나타나는 다강체 (multiferroic) 물질로 높은 상전이 온도 ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$, $T_N \sim 370^\circ\text{C}$)를 가지고 있어, 최근 세계적으로 많은 관심을 받고 있다 [1,2]. BiFeO₃ 소재는 이론적

인 흥미뿐만 아니라 새로운 개념의 메모리 소자, 스피트로닉스 소자, 자기 센서 등에 적용될 수 있으므로 응용 소자로의 개발도 활발하게 진행되고 있다 [1-3]. 또한, 낮은 광학 밴드 갭 (약 2.1 eV)과 가스 감도로 인하여 광전 소자 (photovoltaic devices)나 가스 센서 물질로의 응용도 검토되고 있다 [4,5].

Wang 등은 단결정 기판 위에 펄스 레이저 증착법으로 성장된 에피택셜 BiFeO₃ 박막에서 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 잔류 분극 (remanent polarization) 값을 측정하였으며, 이는 그 전에 보고된 단결정의 잔류

a. Corresponding author: cicheon@hoseo.edu

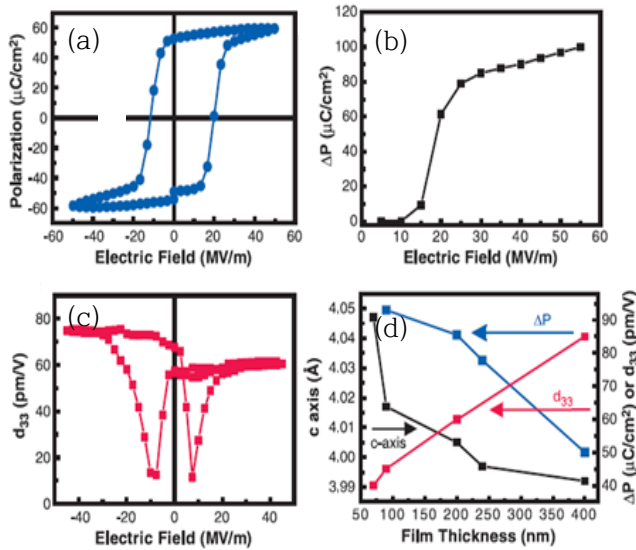


Fig. 1. Properties of a BiFeO₃ epitaxial thin film: (a) a ferroelectric hysteresis loop, (b) pulsed polarization ΔP versus electric field, (c) a small signal d_{33} , (d) a summary of the thickness dependence of out-of-plane lattice parameter, polarization, and d_{33} . [3].

분극보다 10배 이상으로 매우 큰 값이었다 [3].

또한, 이들은 BiFeO₃ 박막의 압전 변위 계수 (d_{33})는 80 pm/V 이상을 갖는다고 보고하였으며, 이는 BiFeO₃가 무연 압전 재료로 응용될 수 있는 가능성을 제시한 것이다 [3] (그림 1). 이후 BiFeO₃ 재료의 강유전성, 강자성, 자기전기 결합 효과 (magnetoelectric coupling effect) 등에 대한 학문적, 응용적 관심이 급증하기 시작했고, 최근에는 BiFeO₃ 박막뿐만 아니라 다양한 모양의 나노 입자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [6-12]. 특히, BiFeO₃ 나노 입자는 단결정이나 세라믹 재료 등의 벌크 소재와는 다른 특성을 가지고 있음이 확인되고 있어, 많은 연구자의 관심의 대상이 되고 있다. 단결정 기판 위에 성장된 BiFeO₃ 박막에서 관찰된 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 잔류 분극은 초기에는 기판과의 격자상수 차이에 의한 격자 변형에 의한 것으로 이해되었으나, 그 후 이론적 계산 값과 일치하여 [13] BiFeO₃ 재료가 가진 고유의 특성임이 밝혀진 바 있다. 또한, 최근 BiFeO₃ 단결정 재료에서 이론값과 거의 일치하는 높은 분극 값이 측정되어 [14] 이를 뒷받침하였다 (그림 2).

한편, 전통적인 고상 반응법으로 합성하는 BiFeO₃

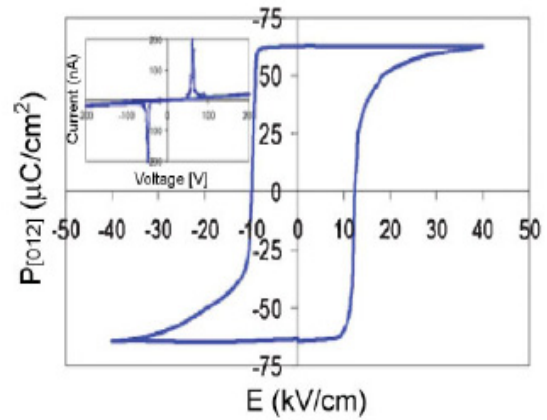


Fig. 2. A ferroelectric P-E hysteresis loop of a BiFeO₃ single crystal [14].

세라믹 다결정 재료는 누설 전류가 포함된 P-E 이력 곡선 (polarization-electric field hysteresis loop)을 보이거나 매우 낮은 잔류 분극 값을 갖는데, 그 원인은 고온 소결 공정에서 비스무스나 산소가 휘발로 인한 불순물 상의 생성 및 많은 이온 결합의 발생으로 전기 저항이 낮기 때문이라고 보고되고 있다 [15-25]. 단일 상의 BiFeO₃ 세라믹 재료를 제조하기 위하여 질산으로 불순물 상을 에칭하는 방법 [15], 급속 액상 소결법 [16-19], 스파크 플라즈마 소결법 [20], 화학적으로 균일한 나노 입자를 이용한 소결법 [21-23] 등 다양한 방법들이 시도되고 있다. 급속 액상 소결법 (rapid liquid phase sintering)은 불순물 상이 합성되는 것을 적절하게 제어하면서 동시에 비교적 높은 절연 저항을 얻을 수 있는 가장 효과적인 방법으로 보고되고 있다 [16-19,26,27]. 또한, Rogac 등은 고에너지 밀을 이용하여 반응성이 매우 큰 나노 입자를 제조하고, 이를 출발 원료로 사용하여 높은 절연 저항과 우수한 강유전성 및 압전 특성을 지닌 BiFeO₃ 세라믹스를 얻었다고 보고한 바 있다 [28].

BiFeO₃ 세라믹 재료의 불순물 상의 형성을 억제하고, 전기적 성질을 향상시킬 수 있는 또 다른 방법으로 PbTiO₃ 등과 같은 다른 페로브스카이트 화합물과의 고용체 형성 또는, La, Ti, Mn 등의 첨가가 효과적이라고 보고되고 있다 [16,29-33]. BiFeO₃-PbTiO₃ 고용체 세라믹스의 경우 큰 압전 상수와 높은 상전이 온도를 가지고 있으며, 기존의 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계 압전 재료보다 환경 유해 물질인 납의 함량이 낮은 장점이 있어 고온용 압전 소자에 적용되고 있으나,

여전히 많은 양의 납을 함유하고 있어 친환경 재료로는 부적합하다. 최근, BiFeO_3 - BaTiO_3 고용체 세라믹스의 압전 상수, d_{33} 가 100~150 pC/N으로 보고되어 무연 압전 재료로의 가능성을 보여 주었다 [32,33].

본 논문에서는 주로 BiFeO_3 세라믹스와 BiFeO_3 - ABO_3 고용체 세라믹스의 강유전 및 압전 특성에 관한 최근 연구 결과를 검토하고, 이로부터 무연 압전 재료로의 응용 가능성을 평가해 보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 BiFeO_3 세라믹스

2.1.1 BiFeO_3 재료의 구조 및 상평형

BiFeO_3 결정은 그림 3과 같이 두 개의 비틀린 페로브스카이트 결정이 체심 대각선 방향, 즉 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 연결되어 능면체정 단위 셀을 가지는 결정 구조이다. 이 구조에서 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 연결된 두 개의 산소 팔면체는 $\langle 111 \rangle$ 방향을 축으로 각각 시계 방향과 반 시계 방향으로 $\pm 13.8^\circ$ 만큼 회전되어 있으며, Fe 이온은 산소 팔면체의 중심에서 같은 결정 축 방향으로 약 0.135 Å 만큼 이동되어 있다 [34]. 강유전성은 FeO_6 팔면체에 대한 Bi 이온의 큰 변위(displacement)에 의하여 나타난다. 상온에서 BiFeO_3 소재는 능면체정(rhombohedral) 구조를 가지며(점군은 $R3c$), 페로브스카이트 구조의 단위 셀은 격자상수가 3.965 Å이며, 대각선 각은 89.3 - 89.4° 이고, 강유전 분극 방향은 $[111]_{\text{pseudocubic}}$ 이다. 능면체정 단위 셀의 격자상수 ($a=b=c$)는 5.63 Å이며, 능면체 각 ($\alpha=\beta=\gamma$)은 59.6° 이다.

또한, 단위 셀은 육방정(hexagonal) 구조로 표현할 수 있으며, 육방정 c-축이 페로브스카이트 입방정의 대각선과 평행하며, 육방정 격자상수는 $a_{\text{hex}} = 5.58$ Å, $c_{\text{hex}} = 13.90$ Å이다. BiFeO_3 는 그림 3(d)에서 볼 수 있는 것처럼 G-형 반강자성체이고, 상전이 온도(neel temperature)는 약 673 K이며, 주기가 약 620 Å인 사이클로이드 스핀 자기 구조를 가지고 있다.

이러한 스핀 구조는 결정격자와 맞지 않으며(incommensurate), 반강자성 배열에 중첩되어 있다. Bi_2O_3 - Fe_2O_3 2성분계의 상태도는 그림 4와 같다 [35]. BiFeO_3 는 고온에서 출발 물질인 Bi_2O_3 와 Fe_2O_3 로 다시 분해될 수 있다. 또한, 그림 4에서 볼 수 있는

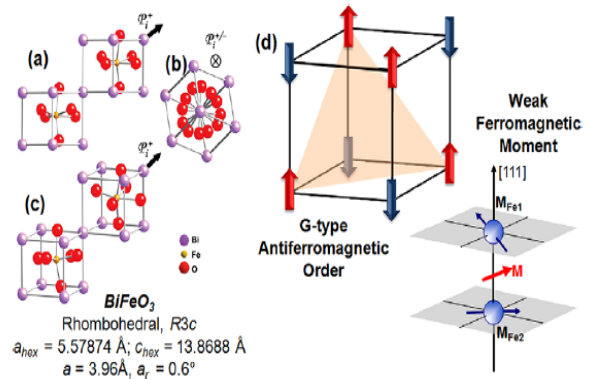


Fig. 3. (a) Structure of BiFeO_3 shown looking (a) down the pseudocubic-[110], (b) down the pseudocubic-[111]-polarization direction, and (c) a general three-dimensional view of the structure, (d) the magnetic structure of BiFeO_3 showing G-type antiferromagnetic ordering [34].

것처럼 BiFeO_3 는 고온에서 포정 반응(peritectic reaction)으로 액상과 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 상으로 분해되며, 여러 단계의 포정 반응이 존재하며, 각 단계의 포정 온도는 830°C 근처에서 900°C 이상까지 보고되는 등 논문마다 서로 일치하지 않고 있어 정밀한 연구가 필요할 것으로 판단된다 [36]. 또한, BiFeO_3 는 합성된 후에도 Bi 또는 Bi_2O_3 의 휘발에 의하여 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 등으로 일부 분해가 발생하기 때문에 열역학적으로 안정한 상의 범위를 결정하기가 더욱 어렵다. 또한, Bi_2O_3 와 Fe_2O_3 를 출발 원료로 사용하여 고온에서 합성하는 일반적인 세라믹 공정에서는 중간 화합물로 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 등이 먼저 생성되고, 이들은 더 높은 온도에서 BiFeO_3 상의 합성이 거의 완료된 후에도 완전히 사라지지 않고 불순물로 남아 있다고 알려져 있다.

즉, BiFeO_3 상을 소결하는 과정에서 불완전한 합성 반응이나 고온에서의 비스무스의 휘발 등에 의하여 여러 가지 파생되는 상(parasitic phases)이 쉽게 생성되고, 이러한 상들이 BiFeO_3 상과 함께 존재하기 쉽다.

전술한 바와 같이 불순물 상이 존재하지 않는 단일 상의 BiFeO_3 세라믹 소재를 얻기 위한 다양한 방법이 제시되었다.

먼저, BiFeO_3 를 합성한 후 다시 묽은 질산으로 처리하여 Bi_2O_3 등의 불순물 상을 제거하여 단일 상의 BiFeO_3 를 제조할 수 있다 [15]. 스파크 플라즈마 소결법을 이용하여도 단일 상의 BiFeO_3 세라믹 소재를 제조할 수 있다고 보고되고 있다 [20].

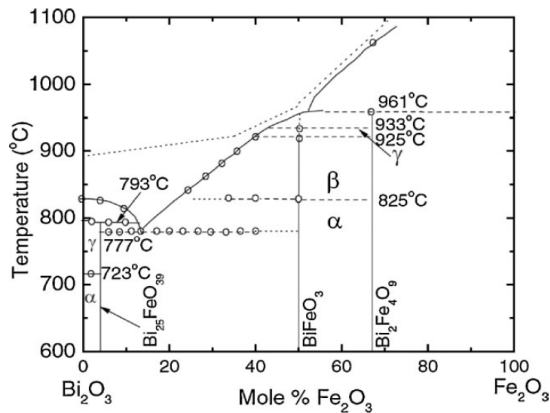


Fig. 4. Binary phase diagram of Bi₂O₃-Fe₂O₃ [35].

또 다른 방법으로는 공침법, 졸겔법, 수열합성법 등 습식 화학법 (wet chemical method)으로 합성한 균일한 조성의 나노 입자를 소결하여 단일 상의 BiFeO₃ 세라믹 소재를 제조하는 방법이 제안되고 있다 [20-23]. 하지만, 전기적 성질이 우수하고, 상업화 측면에서 가장 효과적인 방법은 급속 액상 소결법 (rapid liquid phase sintering)을 이용하는 것이다 [16-19]. 급속 액상 소결법은 출발 물질로 Bi₂O₃와 Fe₂O₃ 분말을 이용하며, 일반적인 세라믹 제조 공정은 다르게 BiFeO₃상의 합성 과정인 하소 공정을 생략하고, 출발 물질을 성형하여 바로 소결한다. 이때, 승온을 초 당 수백도 (°C)로 매우 빠르게 하고, 소결온도에서의 유지시간도 수 분 이내로 하여, 소결 과정에서 Bi₂O₃가 빠르게 용융되어 소결을 촉진 시키므로 치밀한 소결체를 만들면서 동시에 BiFeO₃의 합성이 일어난다. 또한, 승온 속도가 빠르고 소결 시간이 짧기 때문에 불순물 상 및 이온 결함의 생성이 거의 발생하지 않는다고 보고되고 있다. 일반적인 전기료에서 가능한 속도 (승온: 30°C/분, 냉각: 100°C/분)로 조절하여도 이러한 효과가 적용되어 우수한 전기적 성질을 가진 세라믹스가 제조된다는 보고도 있다 [27]. 한편, 고에너지 밀을 이용하여 기계화학적 반응성을 크게 한 BiFeO₃ 나노 분말을 합성하고, 이를 비스무스의 휘발이 발생하지 않는 낮은 온도인 760°C에서 6시간 소결하면 전기적 성질이 우수한 단일 상의 지닌 세라믹스를 얻어진다고 보고된 바 있다 [28].

2.2 강유전 및 압전 특성

BiFeO₃의 강유전 분극 축은 페로브스카이트 단위 셀의 대각선 방향, [111]이다. 1960년대와 70년대에 BiFeO₃ 벌크 소재의 강유전성이 보고되었으며, Teague 등은 BiFeO₃ 단결정의 잔류 분극이 약 6 μC/cm² 라고 보고하였다. 2003년 Science에 BiFeO₃ 단결정 박막 소재에서 매우 큰 분극이 보고되었으며, BiFeO₃ 박막의 큰 분극은 처음에는 잔류 응력에 의한 격자의 변형에 의한 것이라고 생각되었다 [3]. 하지만, 그 후 양질의 BiFeO₃ 단결정 소재에서 (001)에 수직인 방향으로 60 μC/cm²의 잔류 분극이 측정되었으며, 이는 분극 축인 [111]_{psedocubic} 방향으로 환산하면 100 μC/cm²에 해당하는 매우 큰 값이다 [14]. 또한, 제 일 원리를 이용한 이론적 계산의 결과도 BiFeO₃의 분극이 본질적으로 매우 큰 값 (90~100 μC/cm²)을 가지며, 격자 변형에 크게 영향을 받지 않는다고 보고되었다 [13].

BiFeO₃의 분극에 대한 이론적인 계산 값과 BiFeO₃ 에피 박막과 단결정 재료에서 측정된 분극 값은 현재 압전 재료로 주로 사용되고 있는 PZT 보다 큰 값으로 BiFeO₃를 무연 압전 세라믹 재료로 응용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 전술한 바와 같이 PFM (piezoelectric force microscope)을 이용하여 BiFeO₃ 단결정 에피 박막이 국부적으로 압전성을 보임이 확인되었고, 압전 상수, d₃₃가 약 80 pm/V임이 측정되었다. 하지만, BiFeO₃ 벌크 재료에서는 낮은 절연 저항 등에 의하여 압전 특성에 대한 보고가 거의 없으며, 최근 여러 가지 제조 방법을 이용하여 단일 상의 고저항 BiFeO₃ 세라믹스를 제조하고 이에 대한 연구 결과가 보고되고 있다.

급속 액상 소결 (rapid liquid phase sintering)법을 이용하여 제조한 BiFeO₃ 세라믹스의 경우 소결 조건에 따라 강유전 특성의 큰 편차를 보인다. 그 중에서 승온 속도를 30°C/분으로 급속 액상 소결법 (100°C/초 이상) 보다는 작지만, 일반적인 소결 (5°C/분 이하)보다는 훨씬 크게 한 변형된 급속 액상 소결법으로 제조한 세라믹스에서 우수한 강유전 및 압전 특성이 보고된 바 있다 [27]. 그림 5에서 볼 수 있듯이 잔류 분극 (P_r)이 10 μC/cm² 이상으로 매우 큰 값을 보이는 우수한 강유전 이력곡선이 얻어졌으며, 100 KV/cm 이상의 높은 전기장을 인가하여 분극 (poling)하였을 때 약 45 pC/N의 압전 상수 (d₃₃)가 얻어졌다. 이 값은 급속 액상 소결법으로 제조된 BiFeO₃ 세라믹스 중에서 가장 큰 값이며, 또한, 90 μC/m²K의 비교적 큰 초전 계수 (pyroelectric coefficient)

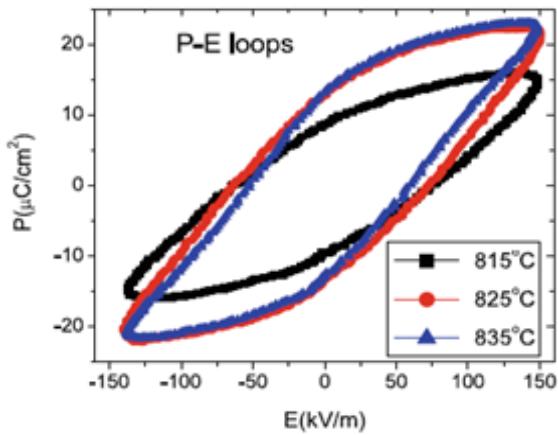


Fig. 5. Ferroelectric P-E hysteresis loops of BiFeO₃ ceramics prepared by a modified rapid liquid phase sintering method [27].

가 측정되었다. 또한, 고에너지 밀을 이용하여 기계화학적 반응성을 크게 한 분말을 이용하여 비스무스 등이 휘발하지 않는 800°C 이하의 낮은 소결 온도에서 제조한 BiFeO₃ 세라믹스는 높은 절연 저항과 우수한 강유전 및 압전 특성을 보인다고 보도된 바 있다 [28]. 고에너지 밀을 이용하여 반응성을 크게 한 분말을 760°C에서 소결한 BiFeO₃ 세라믹스의 강유전 특성을 그림 6에 나타내었다. 소결 후 측정한 강유전 이력곡선은 전기장이 '0'인 부근에서 분극이 감소되는 억제한 모양 (pinched shape)을 보이지만, 900°C에서 열처리한 후 급냉한 시편은 그림에서 볼 수 있는 것처럼 매우 잘 발달된 이력곡선과 약 20 μC/cm²의 매우 큰 잔류 분극을 보여주고 있다. 또한, 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 고전압에서 분극하였을 때, 최대 약 41 pC/N의 압전 상수 (d_{33})를 보이고, 60 KV/cm의 전기장을 인가하였을 때, 약 0.06%의 압전 변형을 얻을 수 있었다. 수열 합성법으로 합성한 BiFeO₃ 단일 상 분말을 질소 분위기에서 소결하면, 높은 절연 저항 ($1.37 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$)을 가진 BiFeO₃ 세라믹스가 얻어진다고 보고된 바 있다 [37]. 이 재료에서 전형적인 나비 모양의 압전 변형-전기장 이력곡선 (strain-electric field hysteresis curve)이 얻어졌으며 (그림 8), S-E 곡선의 기울기로부터 구한 압전 상수 (d_{33})는 약 45 pC/N으로 고에너지 밀링한 분말을 이용한 시편과 비슷한 값을 보였다 [37].

이와 같이 순수한 BiFeO₃ 벌크 재료의 압전 상수는 아직 다른 무연 압전 소재와 비교하여 크지 않으며,

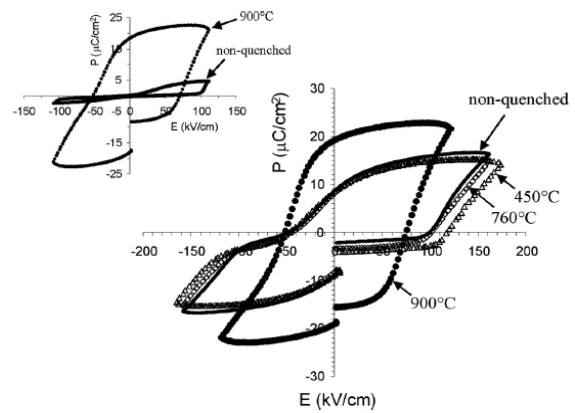


Fig. 6. Ferroelectric P-E hysteresis loops of BiFeO₃ ceramics prepared with high-energy-milled powder [28].

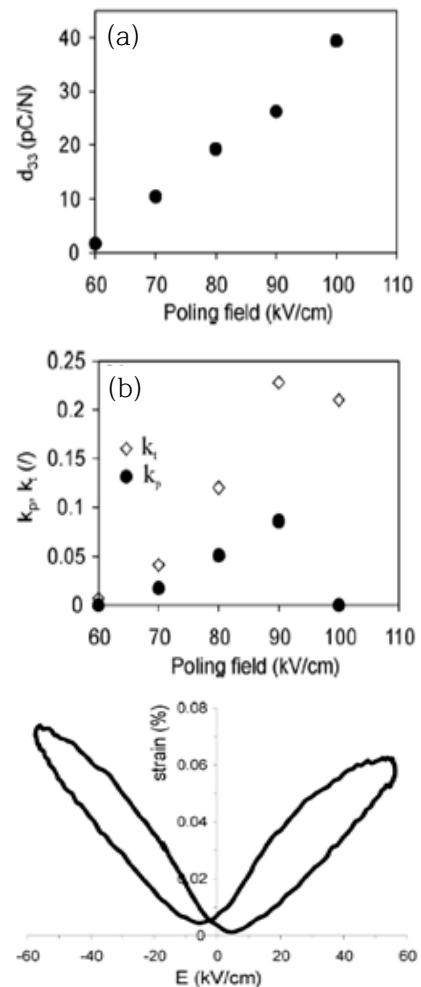


Fig. 7. Piezoelectric properties of BiFeO₃ ceramics prepared with high-energy-milled powder [28].

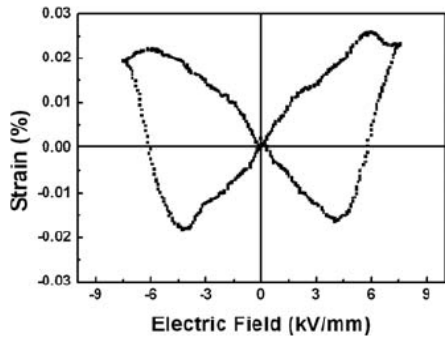


Fig. 8. A ferroelectric S-E hysteresis loop of the BiFeO₃ ceramic sintered in nitrogen atmosphere [37].

분극 전압이 매우 높기 때문에 범용적인 무연 압전 재료로 실용화되기 위해서는 압전 특성의 향상 및 분극 조건의 개선이 선행되어야 할 것으로 생각된다. 하지만, BiFeO₃ 세라믹스는 유전 상수가 100 내외로 매우 작기 때문에 초전 소자, 압전 에너지 하베스팅 소자 등 작은 유전상수를 필요로 하는 분야에 선택적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

3. BiFeO₃ -ABO₃ 고용체 세라믹스

전술한 바와 같이 BiFeO₃는 압전 특성이 PZT 등 다른 압전 세라믹스와 비교하면 낮은 값을 보이고 있다. 하지만, 능면체정 결정구조를 가진 BiFeO₃는 다른 결정구조를 가진 다른 페로브스카이트 화합물과 고용체를 형성할 경우 강유전 상경계 (morphotropic phase boundary, MPB) 조성에서 높은 압전 특성을 보일 것으로 기대되며, 실제 능면체정 (rhombohedral) 결정구조를 가진 BiFeO₃에 정방정 (tetragonal) 결정구조의 PbTiO₃를 고용시키면, 약 0.3PbTiO₃ 조성에서 결정구조가 능면체정에서 정방정으로 바뀌는 상경계 (MPB)가 존재하고, 이 근처 조성에서 높은 압전 특성을 보이는 것이 확인되었다 [38,39]. BiFeO₃에 친환경적인 무연 화합물인 SmFeO₃, BaTiO₃ 등과의 고용체를 형성시킬 경우에도 순수한 BiFeO₃ 소제보다 큰 압전 특성을 보이는 것이 확인되었지만 [32,33,40], 아직 (K,Na)NbO₃, (Bi,Na)TiO₃ 등 다른 무연 압전 세라믹스에 미치지 못하고 있어, 새로운 고용체 조성 또는 적절한 첨가제에 의한 특성 개선이 필요하다.

3.1 BiFeO₃ - (Bi,K)TiO₃ 고용체

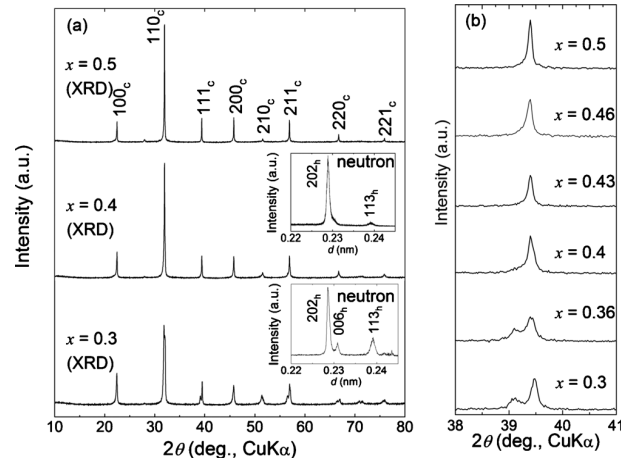


Fig. 9. (1-x)BiFeO₃-x(Bi,K)TiO₃ solid solution: (a) X-ray and neutron (insets) diffraction patterns, (b) X-ray and neutron diffraction patterns of 2θ = 38°~41° [42].

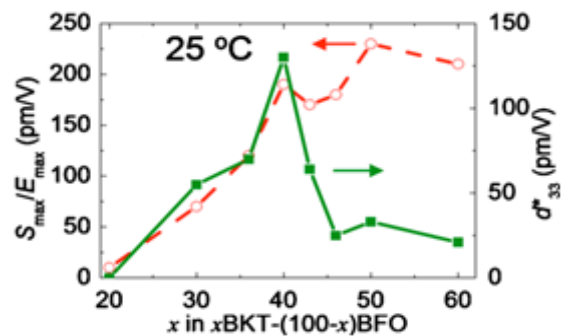


Fig. 10. Compositional dependence of S_{max}/E_{max} and low field piezoelectric constant (d_{33}^*) in (1-x)BiFeO₃-x(Bi,K)TiO₃ solid solution [42].

(Bi,K)TiO₃는 상온에서 정방정 (tetragonal) 결정구조를 가진 페로브스카이트 화합물이며, 상전이 온도 (T_c)가 380°C 근처라고 알려져 있다 [41].

또한, 일반적인 세라믹스 제조 공정으로는 고밀도의 단일 상을 얻기 힘들며, hot press법으로 고밀도의 세라믹스를 제조할 경우 잔류분극, 전기기계결합계수 (k_{33}), 압전 상수(d_{33})가 각각 22.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 0.28, 70 pC/N 라고 보고되어 있어 [41], 능면체정 결정구조를 가진 BiFeO₃와 MPB를 형성하여, 우수한 압전 특성을 보일 가능성이 큰 후보 물질이다. Matsuo 등은 FCM 법으로 100 nm 크기의 (1-x)BiFeO₃-x(Bi,K)TiO₃ 고용체 분말을 합성하고, 이를 소결하여 고밀도의 세라믹스를 제조하였으며, 그림 9와 같이 (Bi,K)TiO₃의 양

이 약 40 mole% 근처인 조성에서 결정구조가 능면체정에서 의사입방정 (pseudocubic)으로 상전이가 발생한다고 보도되었다 [42].

또한, 상 경계 근처 조성인 $x = 0.4$ 에서 잘 발달된 강유전 이력곡선이 측정되었으며, 그림 10에서 볼 수 있는 것처럼 압전상수 (d_{33})가 130 pm/V로 비교적 큰 값이 측정되었다. 또한, S-E 곡선에서 계산된 유효 압전상수 (d_{33})는 230 pm/V로 고전압에서 더 큰 값을 보였다. 또한, 상 경계 조성 ($x = 0.4$) 보다 $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 가 많은 영역은 의사입방정 구조를 가지며, 투과 전자 현미경 분석으로부터 의사 입방정 기지에 나노 크기의 극성 구조인 능면체정 강유전상이 존재하며, 이 때문에 유전 완화 거동 (relaxor dielectric behavior)을 나타낸다고 보고된 바 있다 [42,43].

하지만, $\text{BiFeO}_3-(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 고용체는 고상 반응법을 이용한 일반적인 세라믹스로는 합성이 어렵고, 우수한 전기적 특성을 얻기 힘들다. 최근 Cheon 등은 마모 밀을 이용하여 일반적인 세라믹스 제조 공정으로 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 세라믹스를 소결하여, $x = 0.4$ 인 조성에서 나노 입자를 이용하여 제조한 $\text{BiFeO}_3-(\text{Bi,K})\text{TiO}_3$ 고용체 세라믹스와 유사한 강유전 및 압전 특성을 얻었다고 보고한 바 있다 [44].

3.2 $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ 고용체

BaTiO_3 는 상온에서 정방정 (tetragonal) 결정구조를 가진 페로브스카이트 화합물이며, 잔류 분극 값이 $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 우수한 강유전 및 압전 특성을 가지고 있는 대표적인 압전 재료이다. 하지만, 상전이 온도 (T_c)가 130°C 근처로 낮기 때문에 응용이 제한된다. 따라서 능면체정 구조이며, 상전이 온도가 830°C 로 매우 높은 강유전체인 BiFeO_3 와의 고용체는 상전이 온도가 높고, 우수한 압전 특성을 가질 것으로 기대된다. $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ 고용체의 결정구조와 강유전성 및 자성에 관한 연구는 비교적 오래 전부터 시작되었으나, 현재까지 명확하게 밝혀지지 않고 있다 [29-32].

그림 11(a)에서 볼 수 있는 것처럼 Kumar 등은 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 고용체에서 BaTiO_3 의 양, 즉 x 가 증가함에 따라 $x = 0.33$ 에서 고용체의 결정구조가 능면체정에서 입방정으로 전이하며, $x = 0.92$ 가 되면 다시 정방정으로 전이한다고 보고한 바 있다. Kim 등은 중성자 회절 패턴을 정밀화하여 $x < 0.4$ 인 조성 범위에서는 능면체정으로 존재하며, 0.5 이상이 조성 범위에서는 정방정으로 존재한다고 주장하였다 [31].

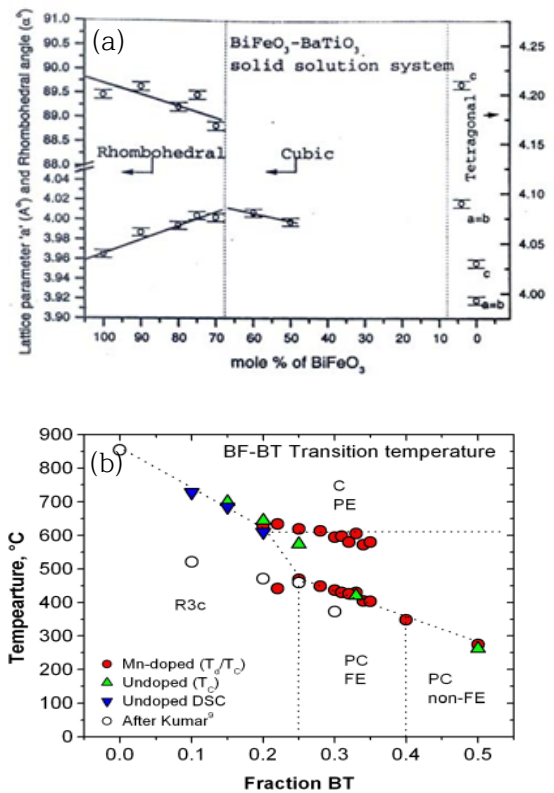


Fig. 11. Phase diagram of $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ solid solution presented by (a) Kumar *et al.* [30] and (b) Leontsev *et al.* [32].

Leontsev 등은 그림 11(b)에서 볼 수 있는 것처럼, $x < 0.25$ 인 조성 범위에서는 능면체정으로 존재하며, $0.25 < x < 0.4$ 인 조성 범위에서는 강유전성을 가진 의사 입방정으로 x 가 0.4 이상이면, 강유전성이 없는 의사 입방정으로 존재한다고 주장하였다. $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 고용체의 결정 구조는 중간 조성, 특히 BaTiO_3 의 양이 0.25 이상인 조성에서 서로 일치하지 않은 결과들이 보고되고 있으며, 명확한 이해를 위해서는 더욱 상세한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 최근, Leontsev 등은 이 조성영역에서는 의사 입방정 기지에 나노 크기의 강유전 능면체정 상이 분산되어 있는 구조이며, 이러한 이유로 유전 완화 현상과 전기장에 의한 상전이가 발생하여 매우 큰 변형이 일어난다고 보고한 바 있다 [45].

한편, Leontsev 등은 고에너지 진동 밀링을 한 분말을 하소하여 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 고용체를 합성하고, 여기에 0.1 wt% MnO_2 를 첨가한 후 소결하여

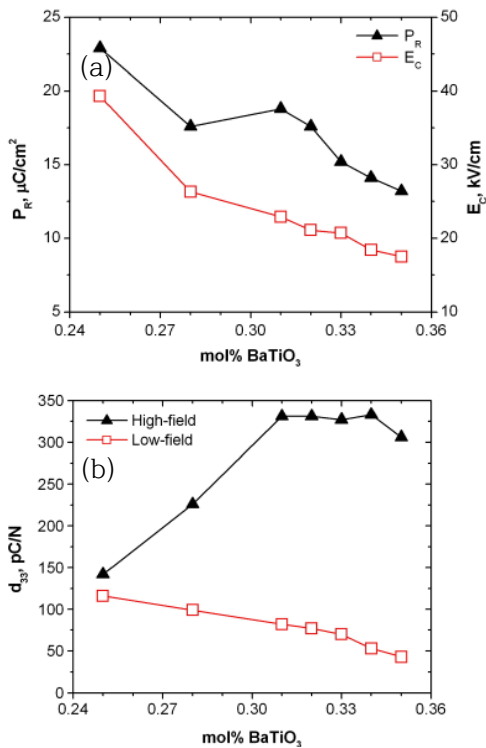


Fig. 12. Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ solid solution: (a) remnant polarization (P_r) and coercive electric field (E_c), and (b) piezoelectric constant (d_{33}) [32].

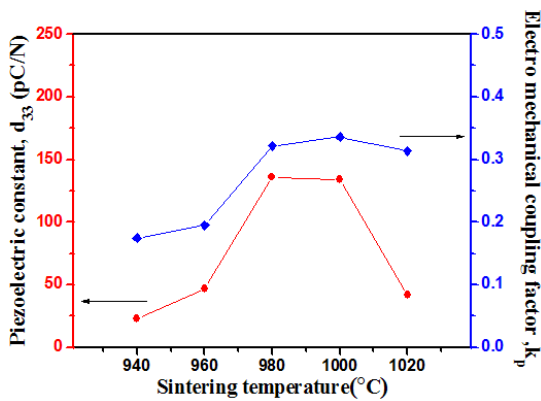


Fig. 13. Piezoelectric constant (d_{33}) and electromechanical coupling coefficient (k_p) of BiFeO₃-BaTiO₃ solid solution [33].

높은 절연 저항을 가진 고용체 세라믹스를 제조하였으며, 그림 12와 같은 비교적 우수한 강유전 및 압전 상수를 얻었다 [32]. 그림 12에서 볼 수 있는 것처럼, (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 고용체는 상경계 조성인

x = 0.25에서 가장 우수한 강유전 및 압전 특성을 가졌다.

또한 그림 12(b)에서 저전압 압전상수 (d_{33})는 x = 0.25에서 116 pC/N으로 최댓값을 보였으며, S-E 이력곡선에서 계산한 고전압 압전상수 (d_{33})는 x가 0.3 이상인 조성에서 300 pm/V 이상의 매우 큰 값을 보였다 [32]. x가 0.3 이상인 조성에서 관찰된 매우 큰 전계 유도 변형은 전기장에 의한 상전이에 기인된 것이라고 보고된 바 있다 [45]. 하지만, MnO₂를 첨가하지 않은 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 고용체에서는 낮은 절연 저항 때문에 MnO₂를 첨가한 시편보다 낮은 압전 특성을 보였다.

또한, Cheon 등은 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ 고용체의 소결 온도에 따른 물리적 및 전기적 성질을 조사한 후 최적 소결 조건에서 MnO₂를 첨가하지 않고도 그림 13과 같은 우수한 압전 특성을 얻었다고 보고하였다 [33].

이들은 그림 13에서 볼 수 있는 것처럼 0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃ 세라믹스의 압전 상수 (d_{33})와 전기기계결합계수 (k_p)가 134 pC/N, 0.322로 매우 큰 값을 보였다.

하지만, BiFeO₃-BaTiO₃ 고용체 세라믹스는 현재 연구개발이 많이 진행된 (K,Na)NbO₃계 또는 (Bi,Na)TiO₃계 고용체 세라믹스의 압전 특성에 미치지 못하고 있다. 따라서 BiFeO₃계 압전 세라믹스가 압전 소자에 응용되기 위해서는 공정 조건의 최적화, 적절한 도판트 첨가, 새로운 페로브스카이트 화합물과의 2원 또는 3원 고용체 형성 등에 관한 연구를 통한 특성 향상 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

BiFeO₃는 매우 큰 분극 (polarization) 값을 가지고 있어 ($P_r \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 높은 압전 효과를 가진 무연 압전 세라믹스로의 응용이 기대되는 물질이다. 하지만, 순수한 BiFeO₃ 세라믹스는 항전계와 분극 (poling) 전계가 매우 크고, 압전 상수 (d_{33})가 약 45 pC/N으로 크지 않기 때문에 범용 압전 소자로 응용하기에는 적절하지 않다고 판단된다. 하지만, 유전상수가 100 이하로 매우 작기 때문에 적절한 도판트 첨가에 의해 약간의 압전 특성의 향상이 이루어진다면, 초전 소자, 에너지 하베스팅 소자 등 작은 유전상수를 요구하는 분야에 제한적으로 응용이 가능할 것으로

판단된다. BiFeO₃계 세라믹스의 압전 특성의 향상을 위해서는 BiFeO₃에 적절한 페로브스카이트 화합물을 고용시켜 강유전 상경계 (MPB)를 가진 2원 또는 3원 고용체를 형성하는 것이 가장 효과적일 것으로 생각된다. 최근, BiFeO₃-(Bi,K)/TiO₃와 BiFeO₃-BaTiO₃ 등의 고용체 세라믹스에서 100 pC/N 이상의 압전 상수 (d_{33})가 보고되고 있으며, 그 이상의 특성 향상이 기대된다. 아직까지는 PZT계 뿐만 아니라, (K,Na)NbO₃계 또는 (Bi,Na)TiO₃계 무연 압전 세라믹스의 압전 특성에 미치지 못하고 있지만, 이들과 비교하여 관련 연구가 많이 진행되지 않은 점을 고려하면, 향후 지속적인 연구 개발을 통하여 이들에 버금가는 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*, **442**, 7595 (2006).
- [2] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.*, **21**, 2463 (2009).
- [3] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003).
- [4] T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, *Science*, **324**, 63 (2009).
- [5] F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J. M. Liu, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 102506 (2006).
- [6] T. J. Park, Y. Mao, and S. S. Wong, *Chem. Comm.*, **23**, 2708 (2004).
- [7] X. Y. Zhang, C. W. Lai, X. Zhao, D. Y. Wang, and J. Y. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 143102 (2005).
- [8] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, and H. S. Maiti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1349 (2005).
- [9] T. J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, *Nano Lett.*, **7**, 766 (2007).
- [10] J. T. Han, Y. H. Huang, X. J. Wu, C. L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang, and J. B. Goodenough, *Adv. Mater.*, **18**, 2145 (2006).
- [11] S. H. Han, K. S. Kim, H. G. Kim, H. G. Lee, J. S. Kim, and C. I. Cheon, *Ceram. Int.*, **36**, 1365 (2010).
- [12] S. H. Han, K. S. Kim, H. G. Kim, H. G. Lee, C. I. Cheon, and J. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 6650 (2010).
- [13] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, and M. Viret, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 022907 (2007).
- [14] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, *Phys. Rev.*, **B71**, 014113 (2005).
- [15] M. Kumar, K. L. Yadav, and G. D. Varma, *Mater. Lett.*, **62**, 1159 (2008).
- [16] Y. P. Wang, L. Zhou, M. Zhang, X. Y. Chen, J. M. Liu, and Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1731 (2004).
- [17] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *J. Appl. Phys.*, **97**, 093903 (2005).
- [18] G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu, and J. M. Liu, *Solid State Commun.*, **138**, 76 (2006).
- [19] G. L. Yuan, Y. Yang, and S. W. Or, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 122907 (2007).
- [20] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, and A. Sen, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 555 (2009).
- [21] J. C. Chen and J. M. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 182903 (2007).
- [22] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimhirun, and S. Maensiri, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 062904 (2009).
- [23] A. Y. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, H. G. Lee, J. S. Kim, and C. I. Cheon, *Ceram. Int.*, **38**, S397 (2012).
- [24] W. Luo, D. Wang, F. Wang, T. Liu, J. Cai, L. Zhang and Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202507 (2009).
- [25] S. J. Kim, S. H. Han, H. G. Kim, A. Y. Kim, J. S. Kim, and C. I. Cheon, *J. Kor. Phys. Soc.*, **56**, 439 (2010).
- [26] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 262907 (2005).
- [27] Y. Yao, B. Ploss, C. L. Mak, and K. H. Wong, *Appl. Phys.*, **A99**, 211 (2010).
- [28] T. Rojac, M. Kosec, B. Budic, N. Setter, and D. Damjanovic, *J. Appl. Phys.*, **108**, 074107 (2010).
- [29] Y. Jun, W. Moon, C. Chang, H. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim, and S. Hing, *Solid State Commun.*, **135**, 133 (2005).
- [30] M. Kumar, A. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *J.*

- Appl. Phys.*, **87**, 855 (2000).
- [31] J. S. Kim, C. I. Cheon, C. H. Lee, and P. W. Jang, *J. Appl. Phys.*, **96**, 468 (2004).
- [32] S. O. Leontsev and R. E. Eitel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2957 (2009).
- [33] Y. J. Lee, J. S. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, H. G. Lee, and C. I. Cheon, *J. Kor. Phys. Soc.*, "submitted".
- [34] L. W. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C. H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, *J. Phys. Condens. Matter.*, **20**, 434220 (2008).
- [35] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **B77**, 014110 (2008).
- [36] M. I. Morozov, N. A. Lomanova, and V. V. Gusarov, Russian, *Journal of General Chemistry*, **73**, 1676 (2003).
- [37] A. Y. Kim, Y. J. Lee, J. S. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, H. G. Lee, and C. I. Cheon, *J. Kor. Phys. Soc.*, **60**, 83 (2012).
- [38] T. Leist, W. Jo, T. Comyn, A. Bell, and J. Roedel, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 120205 (2009).
- [39] V. F. Freitasw, I. A. Santos, E. Botero, B. M. Fraygola, D. Garcia, and J. A. Eiras, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 754 (2011).
- [40] S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S. H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, and I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202904 (2008).
- [41] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5040 (2005).
- [42] H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, and M. A. Watanabe *J. Appl. Phys.*, **108**, 104103 (2010).
- [43] T. Ozaki, Hiroki M., Y. Noguchi, M. Miyayama, and S. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 09MC05 (2010).
- [44] J. H. Choi, H. A. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, H. G. Lee, J. S. Kim, and C. I. Cheon, *The 12th Japan-Korea International Seminar on Ceramics* (Okayama, Japan, 2011), EC-O-3.
- [45] S. O. Leontsev and R. E. Eitel, *J. Mater. Res.*, **26**, 9 (2011).