

LaFeO₃ 함량에 따른 (1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃-xLaFeO₃의 강유전, 압전 특성

박춘길^{1,a}, 임지호¹, 박정수²

¹ 인하대학교 신소재공학과

² 한국세라믹기술원 전자소재부품

Effect of LaFeO₃ Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ Lead-Free Piezoceramics

Chun-Kil Park^{1,a}, Ji-Ho Lim¹, and Jung-Soo Park²

¹ Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

² Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received January 19, 2017; Revised January 30, 2017; Accepted February 1, 2017)

Abstract: (1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃-xLaFeO₃ ceramics were fabricated using a solid state reaction method. The microstructural, ferroelectric and piezoelectric properties were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and polarization hysteresis loops (P-E). XRD results indicated that BNKT ceramic crystal structure modified by LaFeO₃ was transformed from a ferroelectric tetragonal to a non-polar pseudo-cubic phase with increased LaFeO₃ content. The improved piezoelectric properties resulted from the addition of LaFeO₃ up to 3 mol%. The LaFeO₃ 3mol% sample showed markedly improved piezoelectric and strain behaviors in comparison with pure BNKT ceramic.

Keywords: Piezoelectric, Ferroelectric, (1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃-xLaFeO₃

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계 세라믹스는 우수한 압전특성 및 유전 특성을 가지고 있어 액츄에이터와 고속도 센서, 그리고 초전성을 이용한 적외선센서, 적외선 감지 소자 등에 널리 쓰여지고 있다 [1,2]. 그러나 납(Pb)은 인체에 유해할 뿐만 아니라, 환경오염 등의 문제를 야

기한다 [3]. 그래서 최근 선진국들을 중심으로 납이 들어간 물품들에 대한 규제가 강화됨에 따라 납을 사용하지 않는 비납계 압전체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [4,5].

비납계 물질로는 KNbO₃[KN], BaTiO₃[BT], (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃[BKT], (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃[BNT] 등과 같은 물질들이 있다. 연구되는 비납계 물질대부분은 강유전체재료로 특정 온도에서 상유전체로 변화하는 상전이 온도(curie temperature, T_c)를 지니고 있다 [6,7]. 따라서 넓은 영역의 온도에서 사용하기 위해서는 높은 상전이온도가 요구된다. 예를 들면, BT는 높은 압전 특성과 좋은 강유전특성이 관찰되지만, 강유전상에서 상유전상으로

a. Corresponding author; chunkilpark@naver.com

Copyright ©2017 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.

변하는 상전이 온도(temperature, $T_c=120$) 120°C로 매우 낮아 실제 산업적인 응용에 제한이 있다. BNT는 높은 잔류분극(remnant polarization)과 높은 큐리 온도($T_c=320$)를 나타냄으로써 큰 움직임을 요구하는 액추에이터의 응용을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. BNT계를 액추에이터 적용하게 되면 액추에이터 소자가 작동할 때 힘과 관련된 blocking force가 PZT계와 유사하며 적당한 물질을 도핑하거나 고용시키게 되면 non-ergodic relaxor에서 ergodic relaxor 상태로 전이되면서 전기장인가에 따른 변형(strain)이 크다는 장점을 가지고 있다. 반면 BNT 기반 소재들의 가장 큰 문제점은 PZT 기반의 압전 소재에 비해 낮은 압전 계수와 항전계(coercive electric field)가 너무 크다 [8]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 항전계가 낮으면서 압전계수가 큰 다른 강유전체 재료를 BNT와 혼합하여 상호 고용체를 형성하거나, 다른 원소를 첨가하여 결정구조와 재료 특성을 변화시키는 방법이 많이 시도되고 있다 [9,10]. 본 논문에서는 BNT에 K를 첨가한 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 perovskite 구조를 가지는 LaFeO_3 (LF)를 고용한 조성에서의 강유전, 압전특성을 연구하였다. K의 함량이 22 mol%일 경우 BNT의 결정구조가 상경계(morphotropic phase Boundary)에서 정방정계(tetragonal)로 변화하며 가장 우수한 압전특성이 나타난다 [11,12]. 그런데, K가 첨가된 BNT를 소결할 때 A-site에 위치한 Bi와 Na 이온의 높은 휘발성으로 인하여 높은 소결밀도를 얻기 어려우며, 세라믹스의 전기적 특성 또한 저하된다. 본 연구에서는 이온 분극도가 Bi와 유사하고 높은 휘발 온도를 갖는 La 계열의 ABO_3 구조를 갖는 LaFeO_3 (LF)를 BNKT에 첨가하여 결정구조 변화와 전기적 특성에 대해 연구하였다 [13].

2. 실험 방법

본 연구에서는 고상법을 이용하여 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ($x=0\sim 0.05$) 조성의 시편을 제작하여 LaFeO_3 의 함량이 BNKT 세라믹스의 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 순도 99% 이상의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , La_2O_3 (Aldrich, USA) 분말을 조성에 따라 각각 칭량한 후, 지르코니아 불을 이용해서 알코올을 넣고 24시간 볼밀링하였다. 혼합된 분말을 100°C에서 12시간 이상 건조한 후, 5°C/min의 승온 속도로 800°C로 가열한 후 2시간 동안 하소하였다. 하소된 BNKT에 LF를 약 1~5 mol% 첨가하

여 24시간 볼밀로 재혼합 및 건조한 후 다시 800°C에서 2시간 하소하여 상합성하였다. 하소된 분말을 원통형 금형에 넣고, 1 ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 5°C/min 승온속도로 650°C 가열한 후 4시간 열처리하여 유기물을 제거한 후 다시 1,150°C로 가열하여 2시간 소결하였다. 소결된 시편들의 결정구조는 XRD (Rigaku Corporation, D, max 2200 V, Japan)를 사용하여 관찰하였으며, SEM (Jeol, JSM-6700F, Japan)을 이용하여 소결체의 미세구조를 분석하였다. 강유전, 압전 특성을 분석하기 위하여 소결 시편을 약 1 mm 두께로 연마한 후에 시편의 상, 하부 표면에 은(Ag) 전극을 프린팅하고 700°C에서 10분 동안 열처리하였다. 시편의 P-E (polarization-electric field)와 S-E (strain-electric field) standard ferroelectric test system (Radiant Technology Co, P-LC-K, USA) 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LF 함량을 변화시켜 제조한 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ 의 표면 미세구조의 SEM 이미지다. 소결 과정의 치밀화로 인해 전체적으로 치밀한 미세구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그림 1(a)

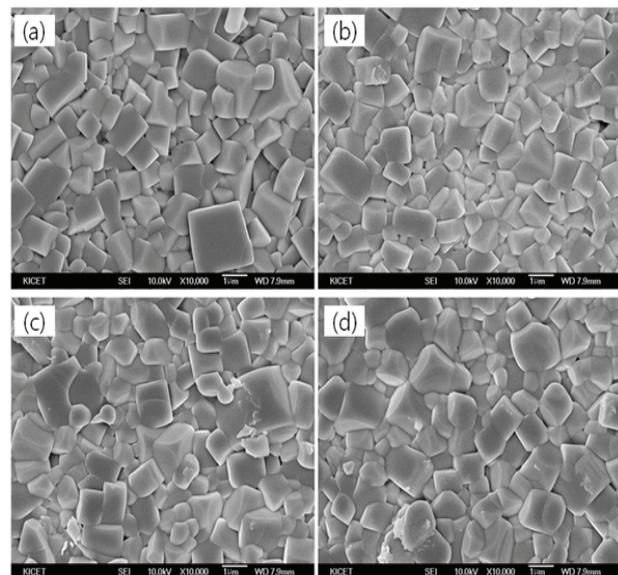


Fig. 1. The SEM images of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ceramics sintered at 1,150°C: (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$, and (d) $x=0.05$.

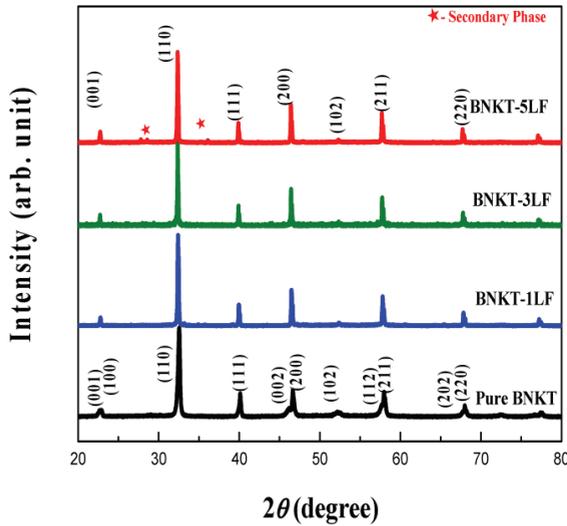


Fig. 2. The XRD patterns of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ceramics sintered at $1,150^\circ\text{C}$.

의 경우에는 결정입자의 모서리가 뚜렷하게 각진 직사각형의 형태를 보였으나 그림 1(b)~(d)와 같이 LF 함량이 점점 늘어날수록 모서리가 곡선형태인 직사각형으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 삼성분계 소재인 LF의 La^{3+} 가 A-site으로 La가 치환이 일어나고, 4가인 B-site에서 3가인 Fe^{3+} 가 고용되면서 전하 불균형이 발생하면서 격자 결함이 발생하며, 이로 인해 BNKT 미세구조 변화가 발생한 것으로 해석된다 [14,15].

그림 2는 순수한 BNKT와 LF의 함량에 따른 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ 의 XRD 패턴이다. 3 mol% LF 이하의 시편에서는 단일상의 perovskite구조가 나타났으나 5 mol%인 시편은 고용한계를 넘어서 2차상이 나타난다. 함량이 증가함에 따라 XRD의 peak가 왼쪽으로 다소 이동하는 즉, 격자상수가 증가하면서 결정구조가 바뀌는 것을 확인할 수 있다. XRD 상의 $45^\circ\sim 48^\circ$ 에서 결정구조를 분석하면, 순수한 BNKT의 경우 상경계(MPB)에서 정방계(tetragonal)구조(002)/(200)에 가깝게 형성되지만, LF의 첨가 함량이 증가 할수록 두 Peak 간격이 줄어들어 하나의 회절선으로 변하는, 즉 의사입방정(pseudo-cubic)으로 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있었다 [16].

그림 3(a)와 (b)는 순수한 BNKT와 LF 함량에 따른 시편의 P-E Hysteresis loops 곡선과 이로부터 측정된 잔류분극(P_r , remnant polarization)과 항전계(E_c , coercive electric field)변화의 나타난 그래프이다. Hysteresis loops 곡선 측정에는 standard ferroelectric

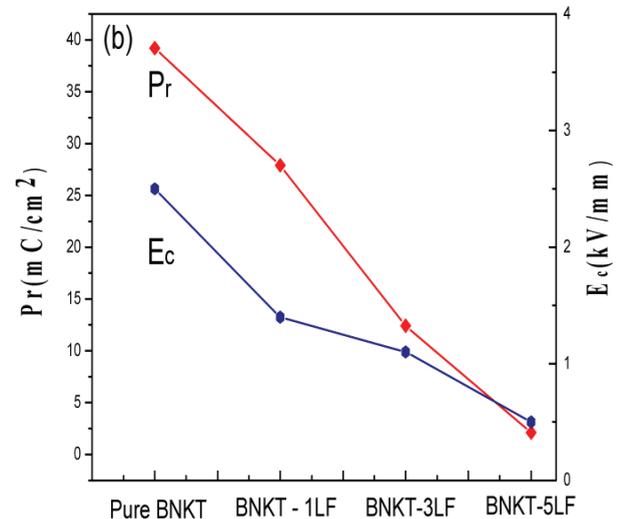
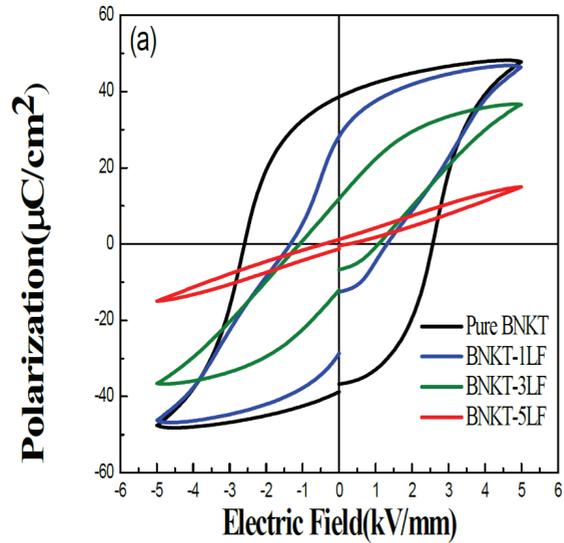


Fig. 3. (a) P-E loops and (b) remnant polarization (P_r) and coercive electric field (E_c) of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ceramics.

test system (Radiant Technology Co, P-LC-K, USA) 장비를 이용하였으며 측정 주파수 범위는 1 Hz로 고정하여 시편에 최대 5 kV/mm까지 electric field를 인가하여 측정하였다. 그림 3에서 순수한 BNKT 시편의 잔류분극은 $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 전형적인 강유전체 특성을 가지고 있다. 그러나 LF 1 mol%가 첨가되면서 잔류분극과 항전계가 감소되는 현상을 보이기 시작했고 LF함량이 증가하면서 지속적으로 잔류분극과 항전계의 값이 감소하였다. 자발분극을 가지는 정방정계 구조의 BNKT에 무극성(상유전체)의 입방정구조

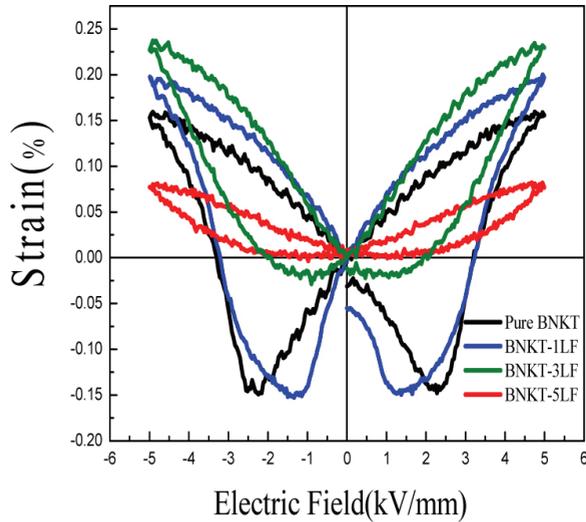


Fig. 4. The electric field induced strain curves of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ceramics.

를 가진 LF가 고용됨에 따라 무극성상인 의사입방정으로 결정구조로 변화가 된 것이 강유전 특성을 감소시킨 원인으로 볼 수 있다. LF 5 mol%에서는 이력곡선이 나타나지 않고 전기장에 대해 분극이 직선적으로 변화하는 상유전체 형태를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

그림 4는 LF 함량의 증가에 따른 BNKT의 양극성 (bipolar electric field induced strain) 유도 변형 특성 곡선을 나타낸 것이다. Electric field는 5 kV/mm, 주파수는 1 kHz를 인가하여 주었다. 순수한 BNKT의 시편은 전형적인 나비모양의 강유전체 특성의 형태를 보였고 또한 전계가 항전계에서 나타나는 음의 변형률 (negative strain, S_{neg})도 약 -0.15% 정도로 큰 것을 확인할 수 있었다. 그러나 LF 1 mol%에서 음의 변형률(S_{neg})이 소폭 감소하기 시작하였고, LF 3 mol% 첨가되었을 때는 급격히 감소하면서 음의 방향으로 변형은 거의 나타나지 않고 최대 변형률(S_{max})에서는 LF 3 mol%가 최대 0.24%를 나타내었다. LF 5 mol%에서는 최대 변형률(S_{max})이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 BNKT에 LF 첨가량에 따른 단극성 유도 변형(unipolar electric field induced strain) 특성 곡선이다. 5 kV/mm의 전기장을 가했을 때, 순수한 BNKT는 최대 변형률이 약 0.18% 정도를 나타내었다. 그리고 같은 전기장세기에서 LF 1 mol% 시편은 0.22% 정도의 변형을 보였으며, LF 3 mol%로 증가함에 따라 0.31% 정도로 증가 하면서 최대 변형률을 나

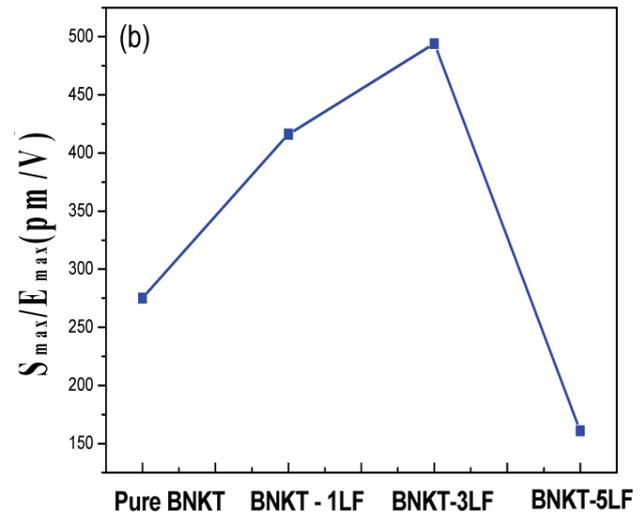
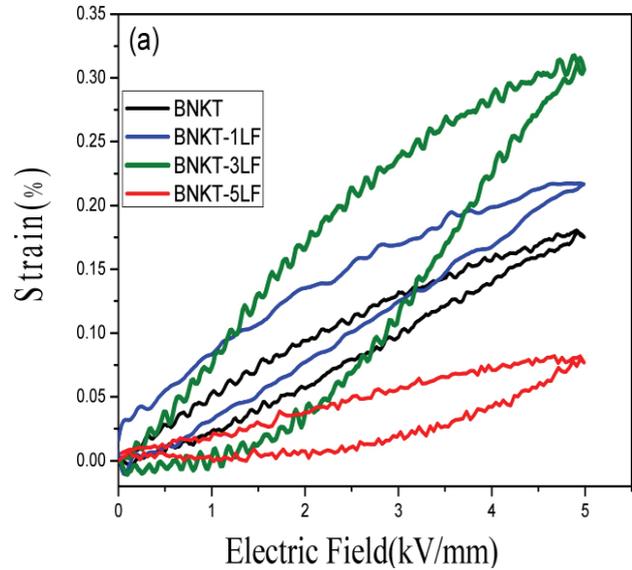


Fig. 5. (a) Unipolar S-E loops and (b) normalized strain (S_{max}/E_{max}) of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ ceramics.

타났다. 이는 강유전상에서 반강유전 상으로 전이가 일어나는 과정에서 전계유기 변형률이 급격하게 증가한 것으로 생각된다. 이러한 거대 변형 거동은 BNT-BT-KNN에서도 유사하게 나타났으며, 액추에이터 모듈에 적용하기 적합하다는 것으로 판단된다 [17]. 그러나 LF 5 mol%에서는 0.07%로 급격하게 변형률이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 LF 첨가되면서 강유전체가 무극성인 의사입방정상으로 상전이가 일어나기 때문이다. LF 3 mol%에서는 S_{max}/E_{max} 에서는 값이 500 pm/V로 비교적 높게 나타났다 [18,19].

4. 결론

본 연구에서는 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{LaFeO}_3$ 조성을 기본으로 하여 LaFeO_3 함량에 따른 결정구조 변화, 강유전, 압전특성을 평가하였다. BNKT는 정방계 구조를 가지고 있으며, 입방정구조를 가지는 LF 첨가로 인해 결정구조가 정방정에서 의사입방정계로 변화함을 확인하였다. 전기장에 따른 분극 이력곡선결과에서도, LF의 함량에 따라 강유전체 특성인 항전계와 잔류 분극이 감소하였다. 또한 LF 양이 증가함에 따라 전기장에 따른 변형곡선도 강유전체거동에서 상유전체거동으로 변화함을 보였으며, LF가 3 mol%일 때 5 kV/mm의 전기장에서 최대 변형률 0.31%를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] J. Rodel, K. Webber, R. Dittmer, W. Jo, and M. Kimura, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1659 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>]
- [2] C. Hong, H. Kim, B. Choi, H. Han, J. Son, C. Ahn, and W. Jo, *J. Materiomics.*, **2**, 1 (2016).
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03028>]
- [4] X. Zheng, J. Li, and Y. Zhoi, *Acta Mater.*, **52**, 3313 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.047>]
- [5] J. S. Yun, C. K. Park, J. H. Cho, J. H. Paik, Y. H. Jeong, J. H. Nam, and K. R. Hwang, *Mater. Lett.*, **137**, 178 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.139>]
- [6] D. H. Lee, S. H. Lee, S. G. Lee, K. T. Lee, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 543 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.7.543>]
- [7] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Pi, and H. Chen, *J. Alloys Compd.*, **526**, 79 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.114>]
- [8] R. Sumang, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, *Ceram. Int.*, **39**, 409 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.104>]
- [9] F. Ni, L. Luo, X. Pan, W. Li, and J. Q. Zhu, *J. Alloys compd.*, **541**, 150 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.129>]
- [10] C. Peng, J. F. Li, P. Jing, and W. Gong, *Mater. Lett.*, **59**, 1576 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.026>]
- [11] J. S. Park, K. T. Lee, J. h. Cho, Y. H. Jeong, J. H. Paik, and J. S. Yun, *J. Korea. Ceram. Soc.*, **51**, 527 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2014.51.6.527>]
- [12] A. Hussain, C. W. Ahn, A. Ullah., J. S. Lee, and I. W. Kim, *Ceramics. Int.*, **38**, 4142 (2012).
- [13] J. Rodel, W. Jo, Klaus T. P. Seifer, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>]
- [14] Y. Zhang, A. L. Ding, P. S. Qiu, X. Y. He, X. S. Zheng, H. R. Zeng, and Q. R. Yin, *Mater. Sci. Eng.*, **B99**, 361 (2003).
- [15] K. N. Pham, T. H. Dinh., H. Y. Lee, Y. M. Kong, and J. S. Lee, *J. Korean. Ceramics*, **49**, 267 (2012).
- [16] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 041054 (2010).
- [17] A. Ullah, A. Ullah, I. Kim, D. Lee, S. Jeong, and C. Ahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 2476 (2014).
- [18] N. Do, H. Lee, C. Yoon, J. Kang, and J. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, 12 (2011).
- [19] C. Hong, J. Kang, W. Jo, and J. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 6 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.1.6>]