Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 6, pp. 342-347 June 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.6.342
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

무연 완화형/정규 강유전체 복합소재 $[0.97Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3-0.03LaFeO_3]-Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$의 저전계 전계유기 변형 특성 연구

홍창효[1], 강진규[2], 조 욱[1], 이재신[2,a]
[1] 울산과학기술원 신소재공학부
[2] 울산대학교 첨단소재공학부

Tailoring Low-field Strain Properties of $[0.97Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3-0.03LaFeO_3]-Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ Lead-Free Relaxor/Ferroelectric Composites

Chang-Hyo Hong[1], Jin-Kyu Kang[2], Wook Jo[1], and Jae-Shin Lee[2,a]
[1] School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea
[2] School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received April 13, 2016; Accepted May 24, 2016)

Abstract: We investigated the effect of $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ (BNKT) modification on the ferroelectric and electric-field-induced strain (EFIS) properties of lead-free $0.97Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$-$0.03LaFeO_3$ (BNKTLF) ceramics as a function of BNKT content (x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, and 1). BNKT-modified BNKTLF powders were synthesized using a conventional solid-state reaction method. As the BNKT content x increased from 0 to 1 the normalized electric-field-induced strain (S_{max}/E_{max}) was observed to increase at relatively low fields, i.e., below the poling field. Moreover, BNKTLF-30BNKT showed about 460 pm/V as low as at 3 kV/mm, which is a considerably high value among the lead-free systems reported so far. Consequently, it was confirmed that ceramic-ceramic composite, a mixture of an ergodic relaxor matrix and embedded ferroelectric seeds, is a salient way to make lead-free piezoelectrics practical with enhanced EFIS at low field as well as less hysterical.

Keywords: Piezoelectric, Ceramics, Ferroelectric, Bismuth sodium titanate, Perovskite, Composite

1. 서 론

기계적 에너지를 전기에너지로 상호 변환할 수 있는 압전소재는 세라믹 발진자, 세라믹 변압기, 초정밀 액추에이터, 초음파 모터, 초음파 센서, 에너지 하베스팅 등과 같은 다양한 분야에 이용되고 있다 [1-5]. 현재 주로 이용되는 압전소재는 $Pb(Zr,Ti)O_3$를 주성분으로

a. Corresponding author; jslee@ulsan.ac.kr

Copyright ©2016 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.

하는 납산화물로 중량비로 약 60%의 납을 함유하고 있다. 그러나 납은 환경과 인체에 해로운 원소로 알려져 있으며, 이러한 이유로 지난 20여 년간 전기기계 소자 (device)와 다른 분야의 제품에서 납 (Pb)을 대체하기 위해 무연 대체소재에 대한 많은 연구가 진행되었다 [6-16].

여러 가지 무연 (lead-free) 압전 소재 중에서 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체는 능면정 (rhombohedral)-정방정 (tetragonal) 상경계 영역에서 비교적 높은 압전성과 유전성을 나타내어 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 여러 가지 불순물이나 ABO_3 변성제를 첨가하면 정규 강유전체 (ferroelectrics, FE)에서 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics, RFE)로 상전이가 일어나며 이때 거대한 전계유기 변형 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [17-20]. 전계 유기 변형 특성을 이용한 액추에이터 분야의 응용 가능성 측면에서 이러한 거대 변형 거동은 매우 매력적이나 거대 변형이 나타나는 전계가 5 kV/mm 이상으로 매우 높고, 전계를 인가할 때와 제거할 때의 전계-변형률 곡선 상에서의 이력이 매우 큰 문제점들이 실용화에 걸림돌이 되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 RFE 매질에 FE 입자를 분산하여 저전계에서의 변형 특성을 향상시키는 연구가 큰 관심을 받고 있다. 여기서 언급하는 저전계는 RFE의 분극전계 이하의 상대적으로 낮은 전계를 의미한다. Lee 등 [21,22]에 의해 소개된 무연 압전 세라믹 복합소재의 경우, 거대변형을 나타내는 RFE의 거동을 보이는 $BiAlO_3$-BNKT 매질에 FE의 BNKT를 분산하여 저전계 전계 유기 변형 특성이 향상됨을 입증하였다. 이 후 독일 다름슈타트 공대에서 BNT-0.06BT-0.02KNN 매질에 BNT-0.07BT를 분산한 복합소재로 저전계 변형 특성을 개선함을 입증하고 원리를 제안하였다 [23,24]. 그 이후 여러 가지 BNT계 무연 압전소재에서 복합 소재화 함으로써 특성 개선이 됨을 보였다 [24-26].

하지만 거대변형 특성을 나타내는 무연 압전세라믹스와 FE를 혼합하면 변형 특성이 향상된다는 결과들이 지속적으로 보고되고 있지만, 여전히 거대변형 특성을 최적화하기 위한 무연 RFE 매질의 화학적 조성, 첨가되는 FE의 조성, 분율, 입도 등에 대한 체계적 연구는 요원한 실정이다. 본 논문에서는 본 연구진이 과거에 발견한 거대변형을 나타내는 $LaFeO_3$로 변성한 BNKT 매질을 이용하여 복합소재를 제조하고 그 특성을 살펴보고자 하였다. 이 때, BNKTLF에 BNKT 세라믹스를 0, 10, 20, 30, 50, 100 wt%의 분율로 각각 혼합하였으며, 제작된 세라믹 복합소재의 결정구조와 전기적 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 $0.97[Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3]$-$0.03LaFeO_3$ (BNKTLF)와 $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ (BNKT) 조성을 가지는 두 가지 세라믹 분말을 하소 후 혼합하는 방법으로 복합소재 샘플을 제작하였다. 사용된 원료분말은 일본 고순도화학 사의 99% 이상의 시약급 분말로 Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, TiO_2, La_2O_3, 그리고 Fe_2O_3이다. 원료분말은 100℃에서 24시간 동안 건조하여 수분을 충분히 제거하였다. 건조된 분말은 칭량 뒤, 에탄올 용매와 ZrO_2 볼을 함께 넣고 24시간 동안 볼밀링을 하였다. 제조된 슬러리는 완전히 건조 후 850℃에서 2시간 동안 하소하였다.

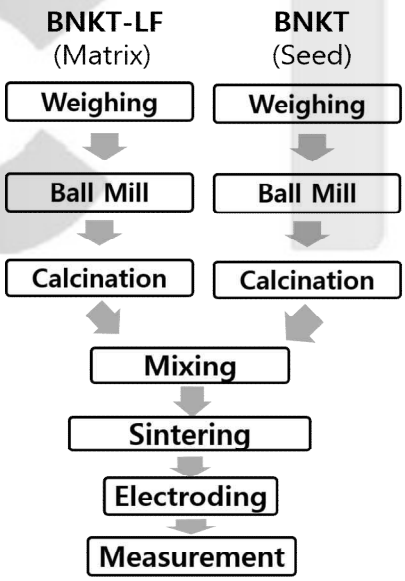

Fig. 1. A schematic diagram of the fabrication method of BNKT-BNKTLT ceramic-ceramic composite.

하소된 BNKT와 BNKTLF 분말 복합재료로 제작하기 위해, BNKT 분말의 함량을 0, 10, 20, 30, 50, 100 wt%로 변화시켜 6종의 시료를 제작하였다. 혼합된 분말은 결합제로 PVA를 적정량 첨가하여 196 MPa의 압력 하에서 건식가압 성형법으로 12 mm 직경의 원

판형 성형체를 제작한 다음, 알루미나 내화물에 담아 1,175℃에서 2시간 동안 소결하였다.

소결된 샘플은 X선 회절분석기 (XRD, RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 시료의 결정구조를 분석하였다. 전기적 특성 측정을 위하여 시료를 1 mm 두께로 표면을 연마하고 양면에 은 후막전극을 스크린인쇄법으로 도포한 다음, 700℃에서 30분간 열처리하였다. 샘플의 분극 특성 및 변형률은, 직접 제작된 saw-tower 및, linear variable differential transducer (LVDT, Mitutoyo, No. 271634, Japan) 회로를 이용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소결한 시료들의 XRD 패턴을 그림 2에 나타내었다. 모든 시료들이 perovskite 구조를 가진 것으로 확인되었으며 뚜렷한 제 2상이 관찰되지 않았다. 그러나 {111} 회절선을 자세히 관찰한 결과 BNKT 함량이 증가할수록 일관된 변화가 관찰되었다. BNKT가 첨가되지 않은 BNKTLF 단일상의 경우 {111} 회절선의 분리가 없어서 유사입방정으로 판단되었으나 BNKT 함량이 증가함에 따라 {111} 회절선의 분리가 일어나 능면정으로 판단되었다. 이러한 변화는 BNKT에 $LaFeO_3$를 고용한 경우 능면정에서 유사입방정으로 변화하는 이전 연구 결과와 매우 흡사한 경향이다. 이 결과만 본다면 BNKT와 BNKTLF가 완전히 상호 고용되어 단일상이 되었다고 볼 수도 있지만 두 상이 물리적으로 혼합된 복합소재의 경우에도 결정 구조가 매우 유사하여 일반적인 XRD로 두 가지 상을 구분하기 어려울 것으로 판단된다.

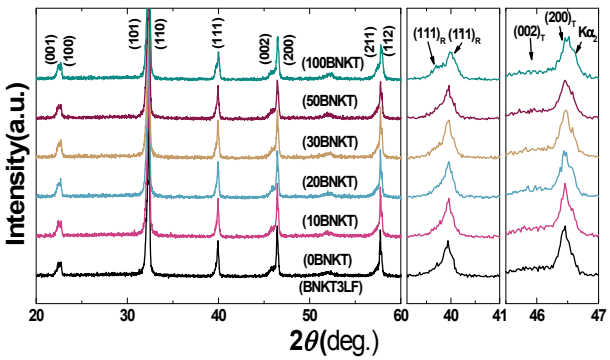

Fig. 2. X-ray diffraction results of BNKTLT-BNKT composite as a fuction of BNKT wt%.

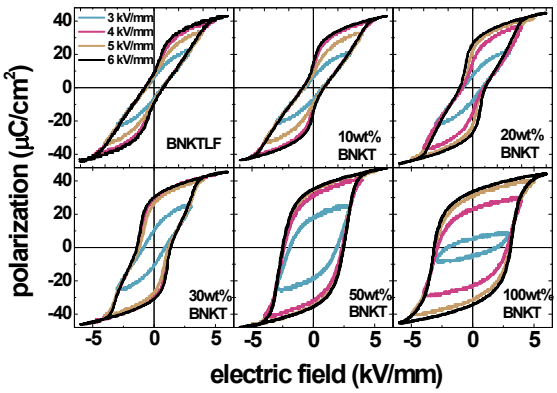

Fig. 3. Polarization hysteresis loops of BNKTLT-BNKT as a function of BNKT wt%.

BNKTLF-BNKT 세라믹 복합소재의 BNKT 함량 변화에 따른 P-E 이력곡선의 변화를 그림 3에 나타내었다. BNKTLF의 경우 이전의 연구결과 [16-19]와 일치하듯이 포화분극은 크지만 항전계와 잔류분극이 작아서 홀쭉한 이력곡선을 나타내고 있다. 이러한 결과는 많은 Bi계 무연 압전소재들에서 FE-RFE 상경계에서 유사한 P-E 이력곡선이 관찰되었으며, 초기 압전소재(incipient piezoelectrics)라고 분류되고 있다 [1,20]. 전계가 인가되지 않은 상태에서는 거시적인 분역이 존재하지 않지만 전계가 인가되면 분역이 발달되어 강유전성으로 상전이가 일어나기 때문이라고 이해하고 있다.

BNKTLF에 BNKT 함량이 증가함에 따라 포화분극을 일정하지만 잔류분극과 항전계가 증가하면서 마침내 50% 이상의 BNKT가 첨가될 때에는 P-E 이력곡선의 변곡점도 사라지고 완연한 강유전성 이력곡선을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 변화는 Lee 등 [21,22]과 Groh 등 [23,24]의 다른 Bi계 RFE/FE 복합소재에서도 발견된 바 있다.

최대 전계 E_{max}를 3 kV/mm에서 6 kV/mm까지 변화시키면서 측정한 쌍극성 변형률-전계 이력곡선을 그림 4에 나타내었다. 먼저 BNKTLF는 RFE에서 보이는 음의 변형률이 매우 적고 이력곡선 모양도 BNT계 완화형 강유전상에서 종종 나타나는 새싹 형상 (sprout shape)에 가까운 것을 알 수 있다. 그러나 그림의 가장 오른 편에 나타낸 BNKT의 이력곡선은 전형적인 강유전상에서 보이는 나비모양 (butterfly shape)을 나타내고 나비 꼬리에 해당하는 전계에서 음의 변형률이 명확하다. 이는 항전계에서 분역반전 시 나타나는 변형률 감소로 BNKT가 FE이라는 것을 의미한다.

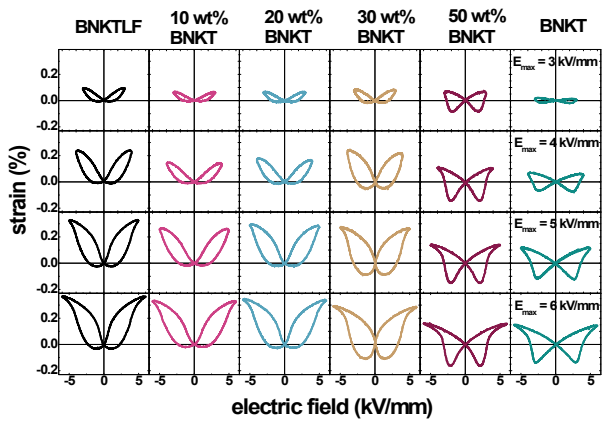

Fig. 4. Bi-polar *S-E* loop of BNKLLF-BNKT ceramics as function of BNKT concentration.

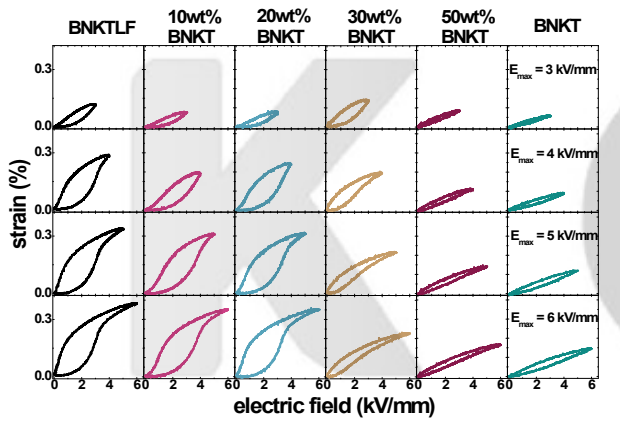

Fig. 5. Uni-polar *S-E* loop of BNKLLF-BNKT ceramics as function of BNKT concentration.

BNKTLF와 BNKT 이력곡선들의 중간에 위치한 BNKTLF/BNKT 복합소재들의 이력곡선을 살펴보면 새싹모양에서 나비모양으로 전이가 되는 것을 볼 수 있다. BNKT 함량이 30 wt%일 때까지는 음의 변형률이 거의 없는 완화형 강유전성을 나타내지만 BNKT 함량이 50 wt%에 이르면 정규 강유전성을 의미하는 나비모양으로 변화함을 볼 수 있다.

최대 전계 E_{max}를 3 kV/mm에서 6 kV/mm까지 변화시키면서 측정한 단극성 변형률-전계 이력곡선을 그림 5에 나타내었다. 먼저 순수한 BNKTLF의 이력곡선을 살펴보면 전계의 증가에 의해 최대 변형률이 증가하여 최대 전계가 6 kV/mm에 도달하면 약 0.4%의 거대 변형률을 나타냄을 볼 수 있다.

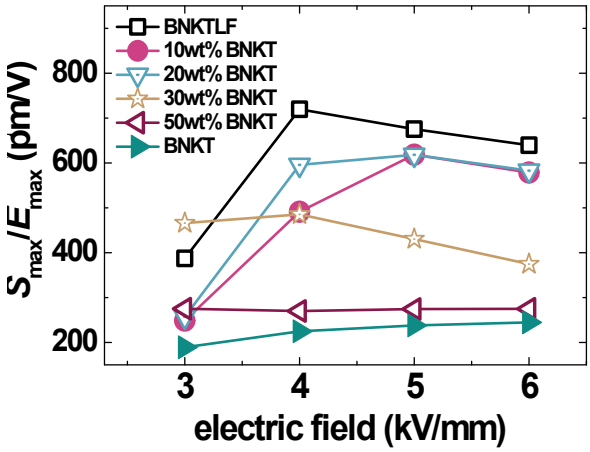

Fig. 6. S_{max}/E_{max} values of BNKLLF-BNKT of as function of electric field.

이러한 거대 변형 거동은 이전의 BNT계 소재에서 FE-RFE 상경계 부근의 RFE 상에서 많이 관찰되는 현상으로 전계 유기에 의해 RFE-FE 상전이가 일어남을 암시하는 것이다. 반면에 그림의 가장 오른 쪽에 위치한 강유전성 BNKT의 이력곡선을 보면 BNKTLF에 비해 이력도 매우 작고 변형률도 낮은 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 단극전계 하에서 폴링 과정 중에 회전한 강탄성 분역 (ferroelastic domains, non-180° domains)이 더 이상 기여할 수 없기 때문에, 외부 전계에 의한 전계유기 변형률은 가역적인 분역벽의 움직임 및 격자 변형에 의한 성분만 기여하므로 RFE 상의 전계 유기변형률보다 훨씬 낮은 것으로 이해되고 있다 [1,27].

BNKTLF와 BNKT 이력곡선들의 중간에 위치한 BNKTLF/BNKT 복합소재들의 이력곡선을 살펴보면 BNKT 함량이 20 wt%일 때까지는 BNKTLF와 유사하게 이력도 크고 최대 변형률도 큰 거동을 나타낸다. 그러나 BNKT 함량이 30 wt%일 때에는 3 kV/mm의 저전계에서는 다른 시료보다 가장 높은 최대 변형률을 나타내었다. 그러나 최대전계를 4, 5, 6 kV/mm로 점진적으로 높이면 최대 변형률은 다른 시료보다 낮고 이력 또한 줄어드는 것을 볼 수 있다. 전계 변화에 따른 최대 변형률의 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 최대 변형률은 BNKTLF가 4 kV/mm일 때 720 pm/V라는 값을 나타내었으며, BNKT를 첨가할수록 전반적으로 최대 변형률이 낮아지는 현상을 보였다. 그

러나 최대 인가전계가 3 kV/mm로 낮아지면 BNKTLF는 400 pm/V 이하로 낮아지는 반면에 30 wt%의 BNKT를 첨가한 시료는 460 pm/V로 더 우수한 값을 나타내었다. 이와 같이 강유전성 입자를 첨가하면 저전계 변형 특성이 개선되는 것은 RFE-FE 상전이를 촉진하는 것으로 보고 있는데 보다 정확한 기구는 더 깊은 후속연구가 필요하다고 판단한다.

4. 결 론

본 연구에서는 RFE인 BNLTLF와 FE인 BNKT를 복합소재로 만들어, 그에 따른 전계유기 변형 특성을 살펴보았다. 변형 정도의 조성과 전계 세기 의존도를 통해 동작 전계의 세기에 따라 최적 조성이 변함을 확인할 수 있었다. 동작 전계가 3 kV/mm인 경우, 최적 FE 첨가량은 30 wt%로 확인되었고, 이때, 460 pm/V에 달하는 S_{max}/E_{max}을 얻을 수 있었다.

본 연구 결과는 현상학적인 결과만을 설명한 것으로 매커니즘을 설명하기 위해서는 보다 심도 깊은 연구 및 논의가 필요하다. 주목할 만한 점은, 이러한 방식을 통해 RFE 특성을 가지는 BNT계 거대변형 소재들의 문제점인 저전계 변형 특성을 개선할 수 있는 길을 제시하는 것으로써, 공학적으로 매우 중요하다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제번호: 2013R1A1A2058917).

REFERENCES

[1] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, and J. Rödel, *J. Electroceram.,* **29**, 71 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3]

[2] S. H. Shin and J. H. Yoo, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **15**, 226 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2014.15.4.226]

[3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1659 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013]

[4] C. H. Hong, H. S. Han, J. S. Lee, K. Wang, F. Z. Yao, J. F. Li, J. H. Gwon, N. V. Quyet, J. K. Jung, and W. Jo, *J. Sensor Sci. & Tech.*, **24**, 228 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.5369/JSST.2015.24.4.228]

[5] C. H. Hong, H. P. Kim, B. Y. Choi, H. S. Han, J. S. Son, C. W. Ahn, and W. Jo, *J. Materiomics,* **2**, 1 (2016). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2015.12.002]

[6] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: http://dx.doi.org/10.1038/nature03028]

[7] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.,* **25**, 2693 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125]

[8] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceram.,* **19**, 113 (2007). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0]

[9] S. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, *J. Electroceram.*, **19**, 251 (2007). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9056-z]

[10] W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.,* **103**, 257602 (2009). [DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.257602]

[11] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.,* **92**, 1153 (2009). [DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x]

[12] K. Wang and J. F. Li. *J. Adv. Ceram.*, **1**, 24 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3]

[13] J. F. Li, K. Wang, F. Y. Zhu, L. Q. Cheng, and F. Z. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3677 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1111/jace.12715]

[14] B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak, J. Bernard, K. Wang, J. G. Fisher, and A. Benčan, *Materials*, **8**, 8117 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.3390/ma8125449]

[15] S. G. Bae, H. G. Shin, K. H. Chung, J. H. Yoo, and I. H. Im, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **16**, 179 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2015.16.4.179]

[16] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112906 (2007). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.2783200]

[17] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Sens. Actuat. A*, **158**, 84 (2010). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2009.12.027]

[18] K. N. Pham, A. Hussain, C. W. Ahn, W. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Lee, *Mater. Lett.*, **64**, 2219 (2010). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.048]

[19] V. Q. Nguyen, H. S. Han, K. J. Kim, D. D. Dang, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Alloys Compd.*, **511**, 237 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.043]

[20] H. S. Han, W. Jo, J. K. Kang, C. W. Ahn, I. W. Kim, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Appl. Phys.*, **113**, 154102 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4801893]

[21] D. S. Lee, D. H. Lim, M. S. Kim, K. H. Kim, and S. J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 062906 (2011). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.3621878]

[22] D. S. Lee, S. J. Jeong, M. S. Kim, and J. H. Koh, *J. Appl. Phys.*, **112**, 124109 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4770372]

[23] C. Groh, D. J. Franzbach, W. Jo, K. G. Webber, J. Kling, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, S. J. Jeong, J. S. Lee, and J. Rödel, *Adv. Funct. Mater.,* **24**, 356 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201302102]

[24] C. Groh, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1465 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1111/jace.12783]

[25] C. Groh, W. Jo, and J. Rödel, *J. Appl. Phys*., **115**, 234107 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4876680]

[26] H. Zhang, C. Groh, Q. Zhang, W. Jo, K. G. Webber, and J. Rödel, *Adv. Electr. Mater*., **1**, 1500018 (2015).

[27] W. Jo and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 042901 (2011). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.3615675]

KCI