

Reactive Templated Grain Growth법에 의해 제조된 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 압전 특성

안병국[†]

Piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ ceramics prepared by reactive templated grain growth method

Byung-Guk Ahn[†]

Abstract

Crystallographically {h00}-oriented 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ (0.94BNT-0.06BT) ceramics was prepared by the Reactive Templated Grain Growth (RTGG) method using the Bi₄Ti₃O₁₂ template. The sheets prepared by tape-casting of slurries containing the templates and starting materials are cut, laminated, and pressed. Then burn-out and sintering was conducted. Also, to compare with the 0.94BNT-0.06BT ceramics prepared by the RTGG method another 0.94BNT-0.06BT ceramics was prepared by the solid-state method.

In the optimum of this experiments range, the degree of orientation of the 0.94BNT-0.06BT ceramics prepared by the RTGG method was texture fraction $\approx 92\%$ and the piezoelectric constant(d_{33}) and coupling factor(k_p) was obtained to $d_{33} \approx 205$ pC/N, $k_p \approx 0.33\%$, respectively.

Key Words : RTGG, template, texture fraction, piezoelectric constant, coupling factor

1. 서 론

Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃계 재료는 높은 Curie 온도, 잔류분극을 가지므로 비연계 압전재료^[1-4]로서 각광을 받고 있으며, 또한 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃(이하, BNT-BT라 약칭)의 상경계 부근에서 높은 압전상수를 가진 것으로 보고^[5,6]되어 환경적인 문제 때문에 사용이 제한되는 Pb가 함유된 압전재료를 대체할 유망한 재료중 하나이다.

최근 비연계 압전재료의 특성을 향상시킬 목적으로 Reactive Templated Grain Growth(이하 RTGG라 약칭)법을 이용하여 우선 배향된 압전재료에 대한 연구^[7-12]가 보고되고 있다. RTGG법은 이방성이 큰 template를 출발물질과 반응시켜 압전특성이 향상된 최종물질을 얻는 제조법으로서, tape-casting으로 평행하게 배열된 template로 인해 통상적인 소결법보다 높은 배향도를

얻을 수 있어, 단결정에 근접한 압전특성을 부여할 수 있다. 일반적으로 단결정은 품질 면에서는 우수하지만, 제조상의 어려움과 고가이므로 그 응용에는 한계가 있다. 그러나 다결정체는 저가로 제조하기 쉬우며 다양한 크기 및 형태로 제조할 수 있기 때문에 입체 및 기공의 존재로 인하여 비록 물성에 불리한 측면이 있지만 실제 응용 가능성은 크다.

따라서 본 연구에서는 용융염 합성법에 의해 제조된 Bi₄Ti₃O₁₂ template를 이용하여 RTGG법으로 BNT-BT를 제조한 후, 최적 소결조건과 특성을 도출하기 위하여 조직 및 구조에 의한 소결특성, 압전특성을 조사하여 비교·검토하였다.

2. 실험 방법

Bi₄Ti₃O₁₂ template(이하 BiT라 약칭)는 용융염 합성법^[13]에 의해 제조되었다. 이들 Bi₂O₃, TiO₂를 화학양론에 맞춰 평량하고 산화물 분말과 염(NaCl-KCl)의 무게비를 1:1로 하여 에탄올과 함께 24 h동안 지르코니

전북대학교 신소재공학부 (Department of Advanced Materials Engineering Chonbuk National University)

[†]Corresponding author: bkahn@chonbuk.ac.kr

(Received : March 6, 2007, Accepted : April 7, 2007)

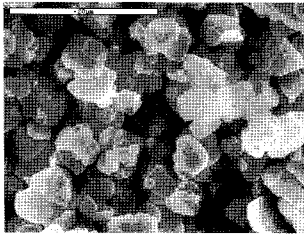


그림 1. BiT template의 SEM 사진
Fig. 1. SEM image of BiT templates.

아 불을 사용하여 ball-milling하였다. 그 후, 건조시키고 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1050°C 에서 1 h 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 반응물은 유발을 이용하여 분쇄하고 염을 제거하기 위해 탈이온수로 세척하였다. 세척하고 건조된 BiT template의 조직을 그림 1에 나타내었다. BiT template는 plate 형태이고, 평균직경 $5\ \mu\text{m}$, 평균두께가 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하였다.

본 연구에서는 BNT-BT계에서 가장 양호한 압전특성을 나타내는 Morphotropic phase boundary 조성인 0.94BNT-0.06BT를 선택하였다. 제조된 BiT template와 출발물질 Na_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 를 원하는 최종물질을 얻을 수 있도록 화학양론에 맞춰 평량한 후에 출발물질 내 BiT template들이 고르게 분포될 수 있도록 에탄올과 함께 24 h 동안 지르코니아 불을 넣고 ball-milling하여 혼합물을 건조시켰다. 그 후 Green sheet를 제조하기 위하여 분말과 바인더의 비를 6:4로 혼합하여 다시 ball-milling하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리내의 기체를 로터리펄프를 이용하여 제거한 다음, doctor blade를 이용하여 두께 $100\ \mu\text{m}$ 의 sheet를 제조하였다. 제조된 sheet는 소정의 크기로 절단한 후에 적층하고 80°C 로 가열하였다. 적층된 시료를 $25^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온속도로 가열하고 600°C 에서 1 h 동안 burn-out을 하였으며 유기물질을 연소시킨 후, $1050\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 2~10 h 동안 소결하였다. 소결한 시료는 연마한 후, 은전극을 도포하고 600°C 에서 30 min 동안 열처리한 후, 80°C 의 silicon oil속에서 $30\sim 50\ \text{kV}/\text{cm}$ 로 30 min 동안 분극처리하였다.

X선 회절분석기($\text{Cu-K}\alpha$, $40\ \text{kV}\text{-}40\ \text{mA}$)를 이용하여 결정상을 조사하였다. 또한 XRD 피크의 Intensity를 이용하여 배향율(textured fraction)을 계산하였다.

고상법과 RTGG법에 의해 제조된 시료의 미세구조의 특성을 비교하기 위하여 SEM(Jeol, JSM 6400)을 통해 1000~5000배의 배율에서 각각의 제조법에 대한 조직을 관찰하였다. 압전상수(d_{33})는 d_{33} meter(Academia Sinica, ZJ-4B)를 이용하여 측정하였고 전기기계결합계수(kp)는 HP 3577A network analyzer를 이용하여

공진-반공진 주파수를 측정하여 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 조직 및 XRD에 의한 RTGG 특성 평가

그림 2에 tape casting된 mono sheet의 단면사진을 나타내었다. 캐스팅방향에 수직인 (b)의 경우, BiT template들이 출발물질 사이에 캐스팅방향으로 정렬되어 있었음을 확인할 수 있었다.

그림 3에 RTGG법에 의해 제조된 BNT-BT의 소결 온도에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 모든 시료의 조직은 tape casting 방향에 대하여 수직면을 관찰하였다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 1150°C 까지는 BNT-BT 결정들이 배향된 것을 확실하게 관찰할 수 없었으

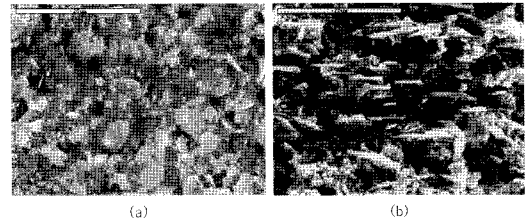


그림 2. 테이프 캐스팅에 의해 제조된 mono sheet, 캐스팅 방향에 대한 (a) 수평면, (b) 수직면
Fig. 2. SEM images of (a) parallel plane and (b) perpendicular plane to the casting direction of mono sheet by tape casting.

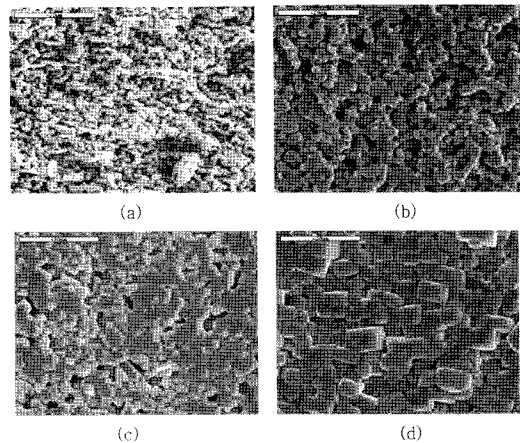
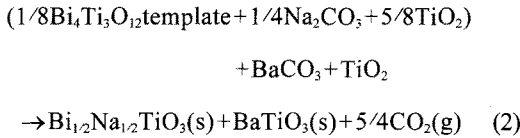
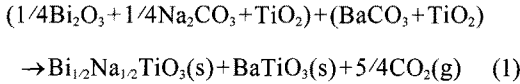


그림 3. 배향된 0.94BNT-0.06BT 세라믹의 소결온도에 따른 SEM 사진 (a) 1050°C , (b) 1100°C , (c) 1150°C , (d) 1200°C (소결시간 2시간)
Fig. 3. SEM images of textured 0.94BNT-0.06BT ceramics at sintering temperatures (a) 1050°C , (b) 1100°C , (c) 1150°C , (d) 1200°C for 2 h.

나 1200 °C에서 tape casting 방향에 평행하게 배열된 결정들을 확인할 수가 있다. 1200 °C에서의 조직은 sheet상에 평행하게 배열된 template에 기인한 것으로써 RTGG 제조법에서 전형적으로 관찰할 수 있는 형태이다. 고상법과 RTGG법의 소결과정의 반응식은 식 (1) 및 (2)와 같다.



식 (1)은 BiT template를 사용하지 않은 고상법에서 제조된 소결반응으로 0.94BNT-0.06BT 결정들의 배향이 무질서하게 형성되어지는 반면에 식 (2)는 RTGG법에서 BiT template와 출발물질과의 반응으로 최종 생성물인 BNT-BT가 생성되는 반응으로 결정들이 케스팅 방향에 평행하게 배향된다.

그림 4은 1200 °C에서 소결시간에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 소결시간이 길어질수록 결정이 크게 성장된 것을 나타내고 있으며 특히 10 h의 소결 시간에서 큰 결정들이 상대적으로 작은 주변의 결정들을 흡수하여 성장된 것으로 생각된다.

그림 5는 소결온도와 소결시간에 따른 XRD 패턴을

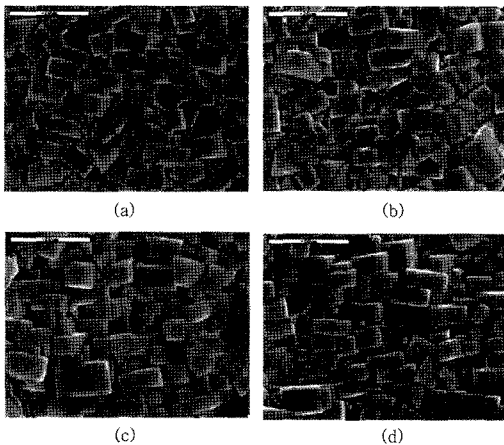


그림 4. 배향된 0.94BNT-0.06BT 세라믹의 소결시간에 따른 SEM 사진 (a) 4시간, (b) 6시간, (c) 8시간, (d) 10시간(소결온도 1200 °C)

Fig. 4. SEM images of textured 0.94BNT-0.06BT ceramics at 1200 °C sintering temperatures for (a) 4 h, (b) 6 h, (c) 8 h, (d) 10 h.

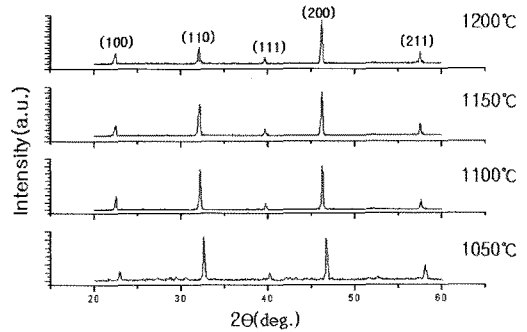


그림 5. 배향된 0.94BNT-0.06BT 세라믹의 소결온도에 따른 XRD 패턴(소결시간 2시간)
Fig. 5. XRD patterns of textured 0.94BNT-0.06BT ceramics with the sintering temperatures at 2 h.

나타낸 것이다. 무배향된 고상소결법으로 제조된 시편은 주피크가 {hk0} 피크인 반면, RTGG법으로 제조된 시편은 {h00}가 주피크를 이루고 있었으며, 소결온도가 증가함에 따라 주 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

고상법으로 제조된 경우에는 통상적인 JCPDS 데이터에 근거한 (008), (0014), (117) 피크가 주피크를 이루는 0.94BNT-0.06BT XRD 패턴이었지만, RTGG법으로 제조된 경우에는 {h00}으로 배향된 XRD 패턴을 나타내 그림 3, 4의 조직과 그림 5의 XRD 패턴 결과 분석을 통하여 template에 의한 {h00}의 성장을 성공적으로 유도할 수 있었음을 확인할 수 있다.

표 1은 1200 °C에서 소결시간에 따라 BNT-BT의 배향율의 변화를 나타낸 것이다. 배향율은 Lotgering법^[14]으로 아래와 같은 식 (3)으로 계산하였다.

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

여기서 $P : \Sigma I(h00) / \Sigma I(hkl)$

$P_0 : \Sigma I_0(h00) / \Sigma I_0(hkl)$

ΣI : 배향된 시료의 XRD peak intensity의 총합

ΣI_0 : 무배향된 샘플의 XRD peak intensity의 총합

표 1. 소결온도 1200 °C에서 소결시간에 따른 BNT-BT 세라믹스의 배향율

Table 1. Texture fraction of BNT-BT ceramics as a function of sintering time at 1200 °C.

Texture fraction / %	Sintering time / h				
	2	4	6	8	10
	74	80	87	90	92

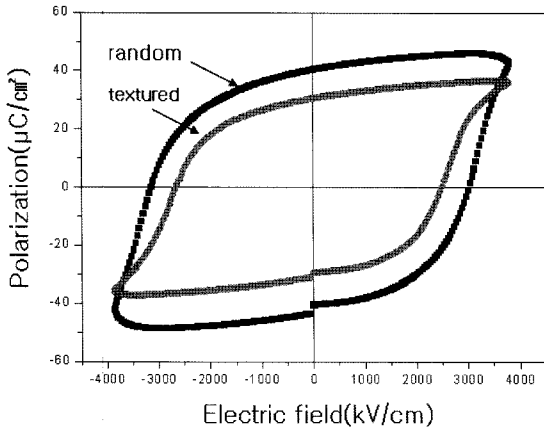


그림 6. 무배향 및 배향된 0.94BNT-0.06BT 세라믹스의 이력곡선

Fig. 6. Hysteresis curves of random and textured 0.94BNT-0.06BT ceramics.

배향율은 소결시간 2 h에서 급격히 증가하였으나, 소결시간이 2 h 이상인 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 서서히 증가하였다. 2 h에서 배향율의 급격한 증가는 template와 출발물질의 크기 차이로 인해 결정성장의 구동력이 활발했기 때문으로 생각되며, 그 이후 소결시간부터는 결정성장에 대한 구동력이 거의 소진되어 배향율의 증가폭이 감소^[8]하는 것으로 생각된다.

3.2. RTGG에 의한 압전특성 평가

그림 6은 1200 °C에서 10 h동안 소결하였을 때 무배향된 시료와 배향된 시료의 전계에 대한 잔류분극의 이력곡선을 나타낸 것이다. 무배향된 시료의 항전계 (coercive field, E_c)와 잔류분극(remanent polarization, P_r)은 각각 30 kV/cm, 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고, 배향된 시료는 각각 25 kV/cm, 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 무배향된 시료보다 낮은 항전계와 잔류분극을 가졌다. 배향된 시료의 항전계가 낮은 이유로는 <001>으로 배열되어 있는 결정상에서 domain의 이동이 무배향된 결정보다는 더욱 용이하기 때문에 낮은 항전계를 나타내는 것^[9]으로 생각된다. 그리고 배향된 시료가 잔류분극이 낮은 이유로는 무배향된 시료의 경우 <001>을 가진 결정들이 무질서하게 분포되어 있어서 측정방향과 분극방향(<111>) 사이가 0~54.7°로써 다양한 각도를 가지고 있으며 그 사이에 동등한 pole density가 존재하는 반면, 배향된 시료는 측정방향(texture direction)과 분극방향(<111>)이 약 54.7°로써 무배향된 시료보다 평균적으로 낮은 pole density를 가지기 때문^[9]으로 생각된다.

고상법과 RTGG법에 의해서 1200 °C에서 2시간동안

표 2. 배향율에 따른 BNT-BT 세라믹스의 d_{33} 및 k_p
Table 2. d_{33} , k_p and density of BNT-BT ceramics as a function of texture fraction

	Texture fraction / %					
	5	74	80	87	90	92
$d_{33} // \text{pC/N}$	117	170	186	195	203	205
$k_p / \%$	12	26	27	30	31	33
density / %	97	94	95	95	95	95

소결하여 제조된 BNT-BT를 50 kV/cm에서 전압을 인가하여 분극처리한 후, 압전상수(d_{33})와 전기기계결합계수(k_p)를 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다. Texture fraction이 높을수록 압전상수는 증가되었고 최대 압전상수는 texture fraction이 92 %일 때 50 kV/cm에서 205 pC/N 이었다. 전기기계결합계수도 texture fraction이 높을수록 증가된 수치를 나타냈으며 최대 압전상수가 나타났던 동일 조건에서 33 %를 나타낸다. 이는 texture fraction이 높을수록 결정들이 (h00)으로 증가된 배향을 하고 있으며 그 결정들내 domain의 방향이 용이하게 이동할 수 있는 위치에 있기 때문^[9]으로 생각된다.

표 2에 나타낸 바와 같이 RTGG법으로 제조한 시료는 고상법으로 제조한 시료와 비교하여 밀도를 제외하고 압전상수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p)가 향상된 특성을 나타내고 있다. 대다수의 왜곡된 능면체를 갖는 perovskite 구조는 <001>에서 높은 전기기계적인 특성을 나타내므로 <001> 단결정뿐만 아니라 <001>로 배향된 결정을 다수 포함하는 다결정의 경우에도 높은 전기기계적인 특성을 기대할 수 있다. 따라서 본 실험에서 RTGG법으로 제조된 시료 역시 캐스팅 방향에 수직인 단면의 조직사진을 관찰했을 때 무배향된 시료보다 <001>로 배향된 다수의 결정들을 갖고 있기 때문에 표 2에서 보여주는 것처럼 향상된 특성을 나타낸 것으로 생각된다. BaTiO_3 를 포함한 세라믹의 상 경계 부근 <001>단결정의 압전상수(d_{33})는 450 pC/N로, 본 연구에서 RTGG법으로 제조한 다결정은 단결정의 50 % 정도, 무배향 다결정의 175 % 정도의 값을 얻었다. 이는 본 연구에서 미세분말을 사용하여 결정성장의 구동력을 증대시킨 결과로 Tani의 결과^[15]보다 압전상수의 증가율이 5 % 이상 높은 결과이다. 이는 미세분말을 사용하여 RTGG의 결정성장 효과가 양호하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.94($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $\text{TiO}_3\text{-0.06BaTiO}_3$ 세라믹

스를 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ template를 이용하여 Reactive Templated Grain Growth법으로 제조하여 동일 조성의 고상법으로 제조한 시료와 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 조직과 XRD의 분석결과로부터 $\{h00\}$ 으로 92%의 높은 배향도를 가진 세라믹스를 제조할 수 있었다.
2. RTGG법으로 제조된 시료에서 d_{33} 와 k_p 가 texture fraction에 비례하여 상승하였고 최적조건에서 205 pC/N, 33%의 값을 얻었다.
3. RTGG법으로 제조된 시료의 잔류분극과 항전계는 고상법으로 제조한 시료보다 20% 정도 낮은 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $25 \text{ kV}/\text{cm}$ 을 각각 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술 연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음. (KRF-2005-003-D00125)

참고 문헌

- [1] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, no. 11, p. 2651, 1961.
- [2] A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu, and G. Stoica, "BNT ceramics synthesis and characterization", *Materials Science and Engineering*, vol. B109, pp. 183-187, 2004.
- [3] S. E. Park, S. J. Chung, I. T. Kim, and K. S. Hong, "Nonstoichiometry and long-range cation ordering in crystals of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 10, pp. 2641-2647, 1994.
- [4] G. O. Jones and P. A. Thomas, "The teragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -a new variant of the perovskite structure", *Structural Science*, ISSN 0108-7681, 1998.
- [5] T. Takenaka and Nagata, "Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics", *Key Engineering Materials*, vol. 157-158, pp. 57-64, 1999.
- [6] H. Nagate and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1299-1302, 2001.
- [7] T. Takeuchi and T. Tani, "Texture engineering of lead-containing perovskite-type ceramics by RTGG method", *Key Engineering Materials*, vol. 216, pp. 3-6, 2002.
- [8] H. Yilmaz, S. T.-Mckinstry, and G. L. Messing, "(Reactive) Templated grain growth of textured sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3) ceramics-I processing", *J. Electroceramics*, vol. 11, pp. 207-215, 2003.
- [9] H. Yilmaz, S. T.-Mckinstry, and G. L. Messing, "(Reactive) Templated grain growth of textured sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3) ceramics-II dielectric and piezoelectric properties", *J. Electroceramics*, vol. 11, pp. 217-226, 2003.
- [10] T. Kimura, Y. Sakuma, and M. Murata, "Texture development in piezoelectric by templated grain growth using heterotemplates", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2227-2230, 2005.
- [11] S. Tajima, T. Tani, S. Isobe, and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramics processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method", *Materials Science and Engineering*, vol. B86, pp. 20-25, 2001.
- [12] H. Amorin, A. L. Kholkin, and M. E. V. Costa, "Texture development and dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics processed by templated grain growth", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2453-2456, 2005.
- [13] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, and A. C. Willis, "Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})$ ", *Acta Crystallographica*, vol. B46, pp. 474-487, 1990.
- [14] F. K. Lotgering and J. Inorg. Nucl. Chem., "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structure", *J. Inorg. Nucl. chem.*, vol. 9, no. 113, 1959.
- [15] T. Tani, "Highly textured piezoelectric ceramics by RTGG method", *R&D Review of Toyota CRDL*, vol. 36, no. 3, pp. 19-26, 2001.



안 병 국

- 1982년 전북대학교 금속공학과 졸업 (공학사).
- 1985년 연세대학교 대학원 금속공학 졸업 (공학석사).
- 1991년 일본 토호쿠대학 대학원 금속공학과 졸업(공학박사).
- 2003년~현재 전북대학교 공과대학 신소재공학부 조교수
- 주관심분야 : 에너지변환재료 및 합성