

비납계 압전 페로브스카이트 재료의 상전이

글 _ 송태권
창원대학교 나노신소재공학부

1 서론

환경이나 인체에 나쁜 영향을 미치는 납을 포함하는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 압전 재료를 대체하기 위한 비납계 압전재료의 개발이 아주 중요한 주제이다. 액추에이터 등의 응용을 위한 변위형 압전체 재료는 큰 압전계수를 보여야 하는데 아직은 PZT를 대체할 만큼 성능이 우수한 재료의 개발이 만족스럽지는 않다. 압전 재료의 응용을 위해서는 우수한 압전 특성 뿐만 아니라 압전 소자의 동작 환경 조건을 만족시키기 위한 다른 조건들이 비납계 압전 재료의 개발에 중요한 요소이다.

변위형 압전재료로 응용하기 위하여 PZT를 대체할 물질은 크게 세 가지 물질들로 연구되어져 왔으며 모두 페

로브스카이트 구조를 갖는 것이다. 페로브스카이트는 Fig. 1과 같은 구조를 가지고 있으면 ABO_3 의 형태로 표시된다. A-위치와 B-위치에 어떤 이온들이 배치되는가에 따라 큰 물성의 변화를 보여주고 있다. 전기 중성을 맞추어주기 위하여 A-이온과 B-이온의 원자가의 합이 6+가 되도록 구성되어야만 안정적인 페로브스카이트 구조를 가진다. 더불어 이온의 크기나 질량도 결정구조나 물성을 결정하는 중요한 요소이다.

한편 압전 소자의 응용을 위해서는 좋은 압전 특성 뿐만 아니라 압전 동작 중의 발열 현상 등으로 인하여 압전 특성을 보이는 강유전 온도 영역이 상온에서 상당히 높은 온도일 필요가 있다. 그래서 대체로 압전계수 (Piezoelectric coefficient, d_{33})는 200 pC/N 이상, 상전이 온도는 200°C 이상이 되어야지만 비납계 압전 재료로 안정적으로 사용할 수 있을 것이라고 주장되기도 한다. 이렇게 강유전 상전이 온도는 상온에서의 압전 특성뿐만 아니라 소자의 실제 동작을 결정하는데 아주 중요한 요소이다.

본고에서는 비납계 압전재료로 개발되고 있는 페로브스카이트 강유전 재료들에 대하여 상전이 온도와 압전 특성 그리고 이에 바탕한 압전 소자의 동작과 관련하여 기본적인 물리 원리로부터 최근의 연구 결과들을 제시하고자 한다.

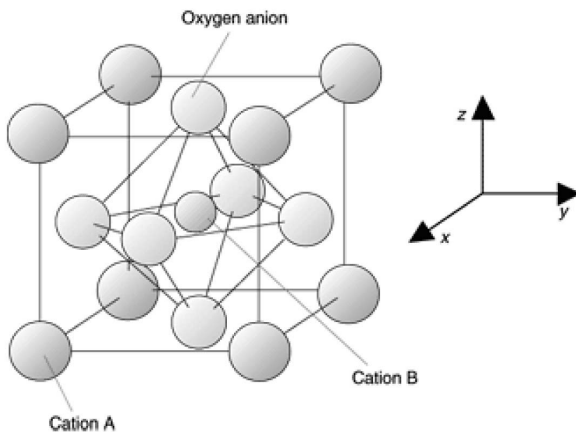


Fig. 1. Crystal structure of perovskite.

2 본론

2.1. 비납계 압전 재료 후보 재료들

PZT를 대체하기 위한 비납계 압전재료 후보들은 크게 3가지 종류로 나누어지는데 모두 페로브스카이트 구조를 가지고 있다. 첫 번째 후보는 PZT와 같이 A-위치에는 2가 원소가 B-위치에는 4가 원소로 구성되어 있는 재료들이다. 페로브스카이트 강유전체 물질 중에서 가장 널리 알려진 BaTiO₃ (BT)가 가장 대표적인 재료들이다. 그러나 BT의 경우 강유전 및 압전 특성을 잃어버리는 강유전 상전이 온도가 130°C 정도 밖에 되지 않아 대체로 높은 압전 특성에도 불구하고 실제 응용에는 사용되지 못한다.

두 번째 후보 재료들은 B-위치에는 4가 원소인 Ti으로 구성된 Ti-산화물로서 A-위치에 들어갈 수 있는 원소가 제한되어 있기 때문에 납 (Pb) 정도로 무거운 원소인 Bi 원소가 포함되어 있는 재료들이다. 그런데 Bi는 3가이기 때문에 전체적으로 A-위치에 2가를 맞추어주기 위하여 Bi와 1가 원소인 Na이나 K이 같은 비율로 포함된다. (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)나 (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ (BKT)가 대표적인 재료들이다. 세 번째 후보는 B-위치에 5가 원소인 Nb이 들어가는 Nb-산화물이다. B-위치에 5가 이므로 A-위치는 1가 원소가 들어가게 되는데 KNbO₃ (KN)와 NaNbO₃ (NN)가 반씩 들어있는 (K,Na)NbO₃ (KNN)이 가장 널리 연구되고 있다. 여기에서는 이러한 비납계 압전재료 후보 물질들에 대하여 제조 공정 등의 문제에

대해서는 다른 곳에서 다루고 있으므로 자세히 다루지 않고 상전이 온도와 관련된 압전 특성에 대하여 자세히 다루고자 한다.

2.2. BaTiO₃과 관련 재료들

A-자리에 2가 원소를 가지는 산화물은 강유전체 재료 중에서 가장 널리 연구되고 응용되고 있는 재료들이다. A-위치에는 Sr, Ba, Pb와 같은 2가 원소들이 들어가고 B-위치에는 Ti나 Zr이 들어갈 수 있다. 강유전 상전이 온도와 관련하여 A-위치에 크고 무거운 원소가 들어감에 따라 강유전 상전이 온도가 높아진다. SrTiO₃ (ST)는 이른바 양자 상유전체로서 큐리 온도는 약 30 K 정도 되지만 아주 낮은 온도에서는 양자 요동에 의하여 안정된 강유전 상전이가 일어나지 않고 아주 낮은 온도에 까지 상유전상을 유지한다.¹⁾

A-위치에 무거운 원소가 들어감에 따라 상전이 온도가 차츰 높아지는데 BT와 ST가 섞여있는 고용체인 BST의 상전이 온도가 조성이 일정하게 변하는 것을 볼 수 있다. Pb의 경우 Ba에 비하여 이온의 크기는 약간 작으나 원자량이 더 커서 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 PbTiO₃ (PT)는 490°C의 높은 강유전 상전이 온도를 갖는다.²⁾ B-위치에 Ti 대신에 더 무겁고 큰 Zr이 들어가면 Fig. 2의 PZT에서와 같이 Ba(Ti,Zr)O₃의 경우에도 상전이 온도가 낮아지기 때문에 응용에 더 큰 어려움이 있다. 이렇게 일반적인 A-자리 2가 이온, B-자리 4가 이온으로 이루어지는 페로브스카이트 강유전체는 A-자리 이온의 크기가 크고 무거울수록 상전이 온도가 높아지며, B-자리 이온의 경우 A-자리와 반대로 무거울수록 상전이 온도가 낮아진다. 그런데 BT의 상전이 온도와 관련하여 우리가 선택할 수 있는 무거운 2가 원소가 거의 없다는 점이 상전이 온도를 높이는데 따르는 가장 큰 어려움이다.

압전재료로 사용하기에는 너무 낮은 상전이 온도를 갖는 BT의 상전이 온도를 올리기 위한 방법은 여러 가지 다른 원소를 첨가하는 방법이다.²⁾ Fig. 3에서와 같이 납을 제외한 대부분의 치환 이온에 대하여 BT에서의 강유전 상전이 온도는 내려가는 것으로 알려져 있다. 그래서 비납계 압전재료 응용을 위한 BT의 연구는 최근에 거의

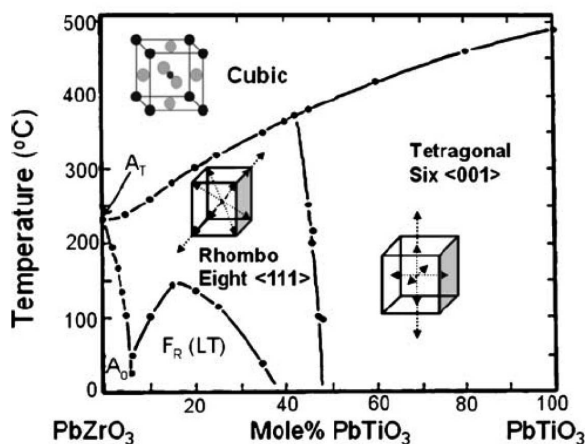


Fig. 2. Phase diagram of Pb(Zr,Ti)O₃.²⁾

이루어지지 않는 형편이다.

그런데 BT의 강유전 상전이 온도를 올릴 수 있는 방법의 가능성의 하나는 A-위치에 Bi를 갖는 페로브스카이트 재료를 치환하는 방법이다. 최근 $PbTiO_3$ (PT)에 $BiScO_3$, $BiFeO_3$, 혹은 $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ 를 치환하였을 때

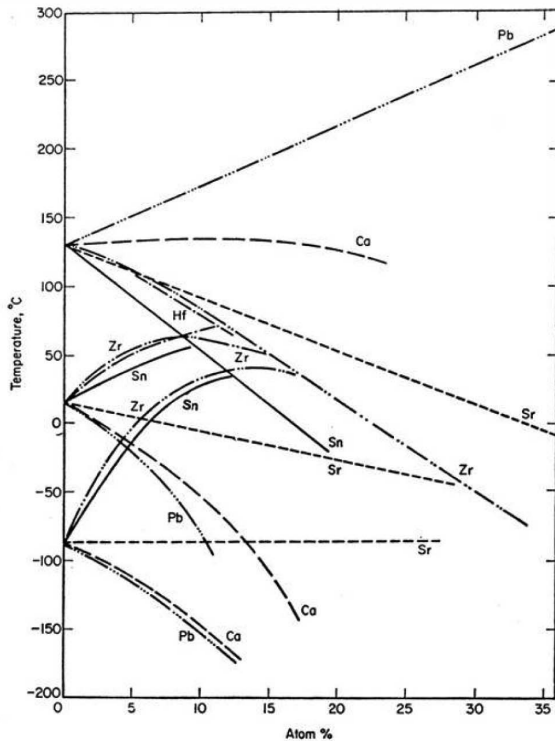


Fig. 3. Effects of several isovalent substitutions on transition temperatures of ceramic $BaTiO_3$.²⁾

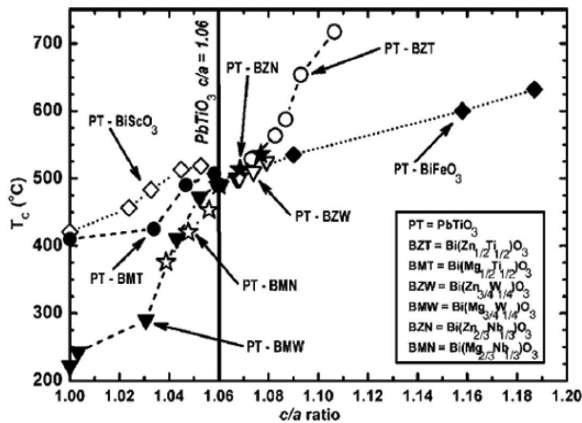


Fig. 4. Dependence of the Curie temperature on the c/a ratio in various PT-Bi(B' B'') O_3 systems.⁵⁾

강유전 상전이 온도가 올라가는 현상이 보고되었는데, 이는 A-자리의 Bi가 분극성이 크기 때문에 강유전 상전이 온도가 올라갈 수 있다고 주장되고 있다.^{3,5)} 그런데 같은 재료를 BT에 치환하였을 때는 강유전 상전이 온도가 올라가지 않고 오히려 낮아지는 것이 보고되었다.^{6,7)} 이렇게 강유전 상전이 온도는 치환 재료 뿐만 아니라 원 재료에 따라 그 성질이 달라지므로 강유전 상전이 온도와 관련된 물리 현상의 이해를 바탕으로 BT 재료의 상전이 온도에 대한 연구를 통하여 높은 상전이 온도의 강유전 재료를 개발한다면 최근에 부족한 연구에도 불구하고 BT 재료도 비납계 압전재료로서 충분한 가능성이 있을 것으로 예상된다.

2.3. $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ 과 관련 재료들

A-위치에 Bi와 Na를 함께 갖는 BNT 시스템의 경우, 약간의 조성 차이에도 불구하고 BT에서와는 아주 다른 상전이 현상을 보여주고 있다. BNT의 경우 BT와 비교하여 A-자리에 Pb 대신에 무거운 Bi가 들어가서 상전이 온도가 아주 높아질 것으로 생각할 수 있으나 문제가 그렇게 간단하지는 않다. 조성을 맞추어주기 위하여 가벼운 1가 알칼리 이온들을 A-자리에 함께 포함하여야 한다는 점이다. 이런 이유 때문에 BNT계의 상전이와 다른 경향을 보여준다. BT의 경우 상유전상에서는 입방정(cubic) 결정구조를 상온 강유전상에서는 정방정(tetragonal) 결정구조를 갖는데 비하여 BNT는 340°C 이상에서

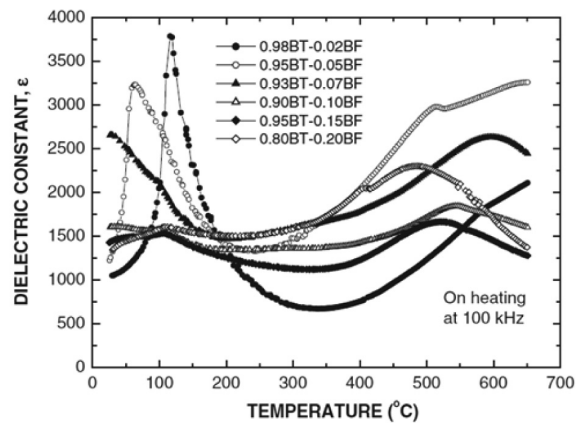


Fig. 5. Temperature dependent dielectric constant of BT-BF system.⁶⁾

는 상유전상이고 230°C 이하에서는 능면정계(rhombohedral)의 결정구조를 갖는 강유전상을 갖는다. 그런데 상유전상과 강유전상 사이의 온도에서는 강유전성을 잃어버리고 반강유전상과 비슷한 특성을 보여주고 있다.^{8,9)} 그래서 강유전상과 반강유전상의 전이를 보이는 온도를 탈분극 온도(depolarization temperature)라고 부른다.^{10,11)} 특히 압전 특성을 향상시키기 위하여 BT와 같은 다른 물질을 치환하여 상경계 영역(MPB, Morphotropic phase boundary)을 경우 탈분극 온도가 더 낮아져서 BT의 강유전 상전이 온도인 130°C 보다도 더 낮아지기도 한다.

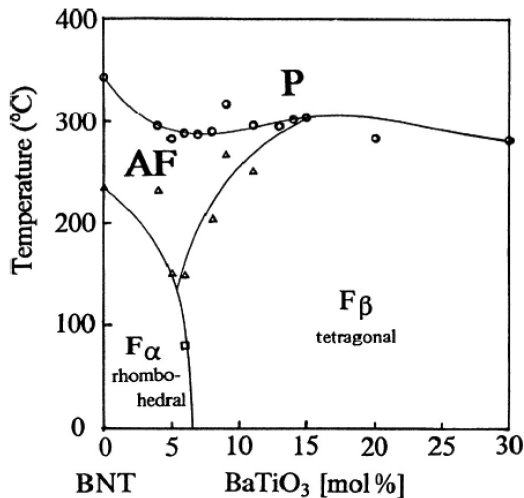


Fig. 6. Phase diagram for the BNT-BT system.⁸⁾

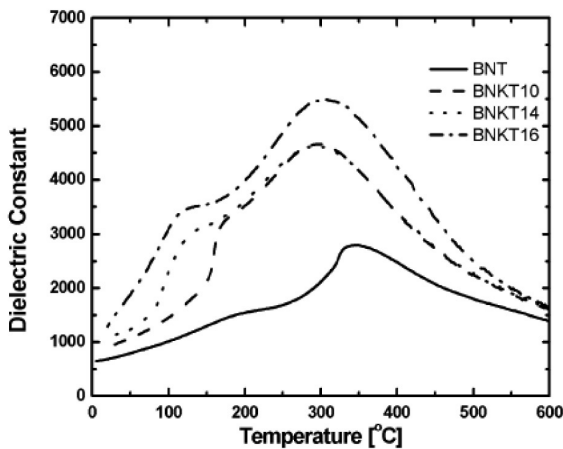


Fig. 7. Transition temperatures and piezoelectric properties of BNT-BKT system.¹⁰⁾

그래서 BNT 계 비납계 압전재료의 개발에서도 중요한 요소는 압전 특성을 개선하면서 탈분극 온도를 동시에 높이는 방법을 찾는 데 있다.^{12,13)}

그리고 BNT 계에서 한 가지 지적할 사항은 B-위치 복합 페로브스카이트 즉 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 등에서 보이는 완화형 강유전(relaxor ferroelectric) 현상과 달리 확산된 상전이를 보이지 않는다는 점이다. 이렇게 BNT계의 상전이 현상은 일반적인 페로브스카이트계와는 달리 독특한 상전이를 보여준다. 그러므로 BNT계 강유전체 재료를 압전재료로 응용하기 위해서는 강유전 상전이와 압전 현상과 같은 기본 물리 현상으로부터 체계적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

2.4. (K,Na)NbO₃과 관련 재료들

2004년 Nature 지에 발표된 이후로 KNN 계는 비납계 압전재료로서 가장 연구가 많이 진행되고 있는 재료이다.¹⁴⁾ KNN이 속해있는 Nb-산화물 페로브스카이트는 Ti-산화물에서 보이는 상전이와 전혀 다른 상전이 현상을 보이는데 A-위치에 무거운 Ag가 들어간 $AgNbO_3$ 의 경우 높은 상전이 온도가 기대되나 Fig. 9와 같이 아주 독특하고 재미있는 상전이를 보여준다.¹⁵⁾ 그리고 좋은 압전 특성도 보여주지 못한다.

KNN계도 상전이가 압전 특성에 큰 영향을 미치는데 Fig. 10에 보여진 상태도에서와 같이 KNN은 410°C 주위에서 강유전 상전이를 한 이후에 다시 200°C 정도에서

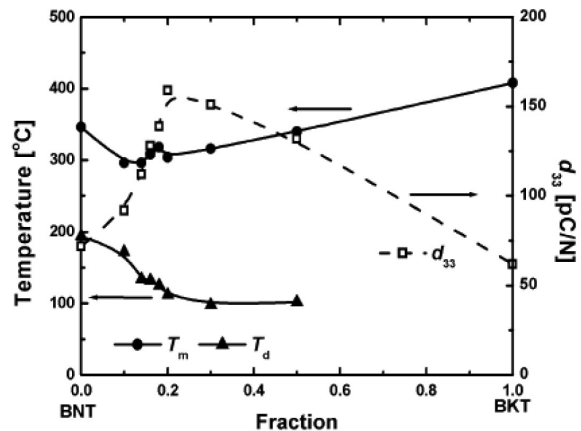


Fig. 8. Temperature-dependent dielectric constant of BNT-BKT system.¹⁰⁾

정방정계(tetragonal)에서 사방정계(orthorhombic)로 결정 구조가 바뀌는 상전이를 한 번 더 한다는 점이 상온 주위의 압전 특성에 큰 영향을 미친다. LiNbO_3 와 같은 물질을 치환하였을 때 이 정방정-사방정 상전이 온도가 상온 주위로 낮아지고 이 상전이가 압전 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{16,17} 그래서 한 때는 PZT에서와 같이 상경계 영역(MPB)로 불려지기도 하였으나 조성의 변화에 따른 변화가 아니라 온도 변화에 따른 상전이이므로 최근에는 다형 상전이(PPT, Polymorphic phase transition)로 불려지고 있다. 상온 주위의 상전이를 잘 조절함으로써 압전 특성의 변화를 볼 수 있는데, 강유전 상전이 온

도 뿐만 아니라 정방정-사방정 상전이 온도도 치환 물질 뿐만 아니라 소결 온도, 화학 조성에 따라 변하는 것이 알려져 있다.^{18,19}

Fig. 11에서와 같이 $0.93(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1+x)}\text{NbO}_3-0.07\text{LiNbO}_3$ 의 조성에서 알칼리 금속이 약 1 mol% 과량으로 들어갔을 때 정방정-사방정 상전이 온도가 상온에 가장 가까워지며 이 때 압전 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이렇게 KNN계에서의 정방정-사방정 상전이가 압전 특성에 영향을 미치는데 이런 현상은 압전 특성의 온도 안정성에는 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

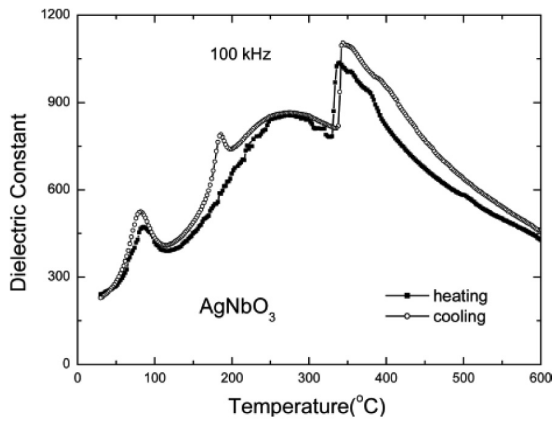


Fig. 9. Temperature dependent dielectric constant of AgNbO_3 ceramic.¹⁵⁾

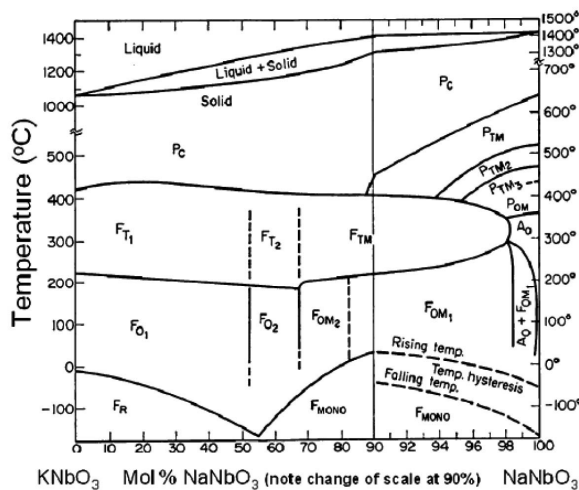


Fig. 10. Phase diagram for the KNbO_3 - NaNbO_3 system.^{2,17)}

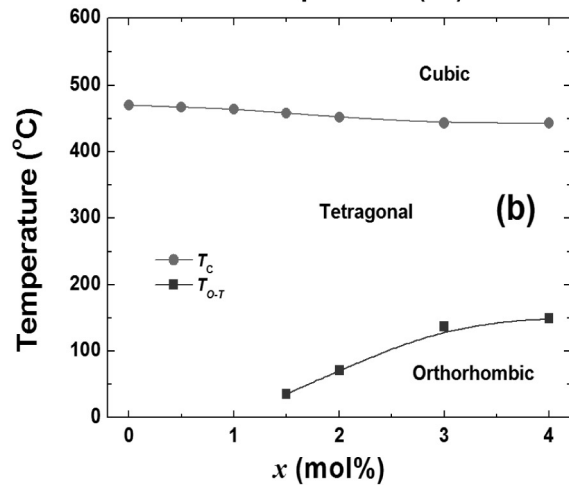
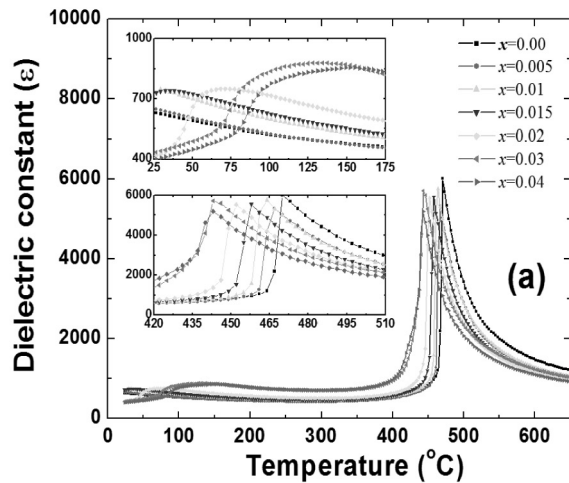


Fig. 11. (a) Temperature dependent dielectric constants and (b) phase diagram of $0.93(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1+x)}\text{NbO}_3-0.07\text{LiNbO}_3$ ceramics with alkali metal excess composition.¹⁹⁾

3. 결론

지금까지 살펴본 바와 같이 페로브스카이트 비납계 압전 재료의 대표적인 후보 재료들의 압전 특성은 여러 가지 상전이 현상과 직접적으로 관련되어 있다. 그러므로 응용 가능한 비납계 압전재료의 개발을 위해서는 상온에서의 압전 특성의 향상이라는 단면적인 접근 뿐 만 아니라 상전이 현상이라는 보다 근본적인 물질 현상의 이해를 바탕으로 체계적인 연구가 필요하다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천 기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. T. K. Song *et al.*, *Solid State Commun.*, **97** 143 (1996).
2. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971.
3. R. E. Eitel *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 2099 (2002).
4. M. R. Suchomel *et al.*, *Appl. Phys., Lett.* **86** 262905 (2005).

5. D. M. Stein *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** 132907 (2006).
6. K. H. Ryu *et al.*, *Integrated Ferroelectrics*, **84** 31 (2006).
7. C-C. Huang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **104** 024117 (2008).
8. T. Takenaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** 2236 (1991).
9. T. Takenaka *et al.*, *J. Electroceram.*, **19** 259 (2007).
10. T. K. Song *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.*, **51** 697 (2007).
11. Hong-Goo Yeo *et al.*, *J. Kor. Phys. Soc.*, **54** 896 (2009).
12. Wen Du *et al.*, *Sae Mulli (Korean)*, **56** 283 (2008).
13. Y. S. Sung *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **94** 062901 (2009).
14. Y. Saito *et al.*, *Nature*, **432** 84 (2004).
15. K. H. Ryu *et al.*, *Ferroelectrics*, **338** 57 (2006).
16. Y. Guo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85** 4121 (2004).
17. T. R. Shrout *et al.*, *J. Electroceram.*, **19** 111 (2007).
18. S. C. Lee *et al.*, *Ferroelectrics*, **381** 176 (2009).
19. S. C. Lee *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.*, accepted.

●● 송태권



- 1984-1988 서울대학교 물리학과 학사
- 1988-1990 서울대학교 물리학과 석사
- 1990-1995 서울대학교 물리학과 박사
- 1995-1996 KIST post-doc.
- 1996-1998 미국 Univ. of Maryland, Research Associate
- 2000-현재 창원대학교 나노신소재 공학부 교수