

## Effects of A-site Vacancies on the Piezoelectric Properties of 0.97Bi<sub>0.5+x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LaFeO<sub>3</sub> Lead-free Piezoelectric Ceramics

Jung Soo Park, Ku Tak Lee, Jeong Ho Cho, Young Hun Jeong, Jong Hoo Paik, and Ji Sun Yun<sup>†</sup>

Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea  
(Received September 17, 2014; Revised November 7, 2014; Accepted November 11, 2014)

### A-site Vacancy가 0.97Bi<sub>0.5+x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LaFeO<sub>3</sub> 무연압전 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향

박정수 · 이규탁 · 조정호 · 정영훈 · 백종후 · 윤지선<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 전자소재융합본부

(2014년 9월 17일 접수 ; 2014년 11월 7일 수정 ; 2014년 11월 11일 채택)

#### ABSTRACT

0.97Bi<sub>0.5+x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LaFeO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics were fabricated by a solid state reaction method. LaFeO<sub>3</sub> additives were added to Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> for volatile compensation of bismuth and sodium ions in the sintering process. To create A-site vacancies, the mole ratio and charge valence of A-site ions (Bi<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) were controlled. The improved piezoelectric properties were observed by addition of LaFeO<sub>3</sub> and control of A-site vacancies. In particular, a d<sub>33</sub><sup>\*</sup>(S<sub>max</sub>/E<sub>max</sub>) value of 614pm/V and an electric field induced strain of 0.33% was observed in 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LaFeO<sub>3</sub> ceramic.

**Key words :** BNKT, A-site vacancy, LaFeO<sub>3</sub>, Dielectric function, Piezoelectric properties

#### 1. 서 론

정보통신기술의 발달에 따라 전자제품 및 기계소자의 정밀제어를 요구하는 고성능 압전 액추에이터의 개발이 관심을 받고 있다. 압전 액추에이터는 세라믹스 내의 쌍극자 분극에 영향을 받으며, 빠른 주파수 응답 특성과 낮은 구동전압을 소비하는 것이 특징이다.<sup>1)</sup> 이러한 압전 액추에이터 모듈에 사용되는 압전 소재는 전계에 따른 변형율이 큰 소재가 유리하고 이런 목적으로는 페로브스카이트 결정의 고용체가 적합하다. 이에 따라, 디바이스의 정밀제어를 위한 높은 신뢰성을 갖고 우수한 변형율을 갖는 압전 소재들에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)로 대변되는 Pb(Ni,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PNN-PZT)<sup>2)</sup>과 Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PZN-PT)<sup>3)</sup> 등이 높은 압전상수(d<sub>33</sub>)와 전기기계결합계수(K<sub>p</sub>)를 가진 소재로서 압전 액추에이터 모듈을 비롯한 초음파 센서, 압전 스피커 등 많은 전자기기 모듈에 응용되어 왔지만, 납 성분이 포함되어 있어 인체에 유독하고 또한 환경 오염을

야기시킨다는 단점 때문에 최근에는 이러한 PZT 소재를 대신할 무연 압전 소재가 주목 받고 있다. 대표적인 무연 압전 소재로는 강유전 소재인 (Na,K)NbO<sub>3</sub> (NKN)와 (Bi,Na)TiO<sub>3</sub> (BNT) 기반의 소재가 주로 사용되어 지고 있으며, 그 중, NKN<sup>4)</sup> 소재는 무연 압전 소재 중에서는 170 pC/N 내외의 비교적 높은 압전 상수를 갖고 40% 내외의 우수한 전기기계결합계수 특성을 가지지만 액추에이터에 응용되는 EFIS (Electric Field Induced Strain) 특성에서 액추에이터 모듈에 응용 시 필요한 인가전압이 높다는 단점을 갖는다. 이에 반해, BNT 계열의 소재의 경우, 잔류분극(Remnant Polarization, P<sub>r</sub>=38 μC/Cm<sup>2</sup>) 특성이 우수하고 높은 큐리온도(Curie Temperature, T<sub>c</sub>=320°C)<sup>5)</sup>를 갖고 있으며 특정 조성에서 응답속도가 빠르고 거대변형이 가능하여, 큰 움직임을 요구하는 액추에이터로의 응용으로 유망한 물질이다. 이러한 이유로 현재 압전 액추에이터 모듈 및 모바일 정보기기 등에 응용되는 부품 소재로서 BNT 계열의 소재에 관한 연구가 많이 진행 중이다. 하지만 BNT 기반의 소재들의 가장 큰 문제점은 상전이 온도보다 낮은 온도에서 탈분극(depolarization) 온도가 관찰되어 실제 산업 전반에 응용하기 어렵다는 문제 및 항전계(Coercive Electric Field) 역시 너무 크다는 단점<sup>6)</sup>이 있어, 이를 극복하기 위하여 A-site와 B-site의 이온들의

<sup>†</sup>Corresponding author : Ji Sun Yun

E-mail : susubin@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7775 Fax : +82-2-3282-7816

함량을 적정량 조절을 통해 항전계를 낮추고 전계에 따른 높은 변형율을 갖는 재료 개발에 대한 개발이 진행 중이다.<sup>7)</sup>

본 논문에서는 BNT에 K를 첨가하여  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) 조성을 구성하였다. BNKT의 A-site에 K의 함량이 약 22 mol%일 경우 결정구조가 상경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB)에서 정방정계(tetragonal)에 가깝게 형성되어 BNT 조성 중 우수한 전기적인 특성이 보고된 바 있다<sup>8)</sup>. 또한 비스무스(Bi), 소듐(Na), 포타슘(K)의 함량을 몰비에 따라 Bi의 함량을 과량 첨가하고 Na와 K의 함량을 저량 첨가하여 A-site vacancy를 나타냈으며 소결 시, Bi와 Na의 저온에서의 휘발성으로 인한 세라믹스의 전기적인 특성 저하를 고려하여 이온 분극도가 Bi와 유사한 La 계열의  $\text{ABO}_3$  구조를 갖는 삼성분계 소재인  $\text{LaFeO}_3$ (LF)를 첨가하여 BNKT 세라믹스에 첨가하여 구조적인 변화와 전기적인 특성에 대한 연구를 진행하였다.

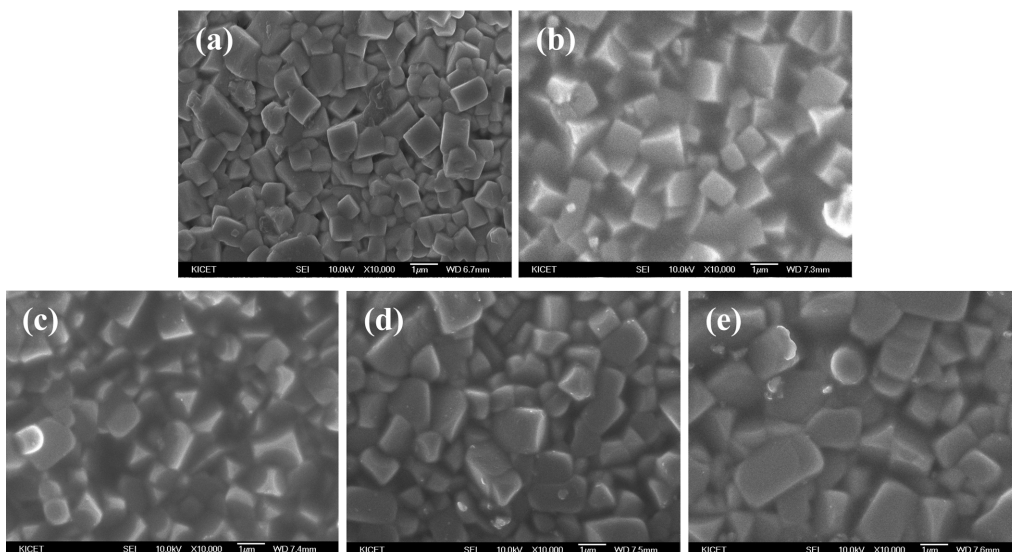
## 2. 실험 방법

순수한 BNKT와  $0.97\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3-0.03\text{LaFeO}_3$  ( $x = 0 \sim 0.02$ )를 고상반응법(solid-state reaction method)으로 시편을 제작하여 A-site vacancy와  $\text{LaFeO}_3$ 가 BNKT 세라믹스의 전기적인 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 순도 99% 이상의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말을 각각의 조성에 맞게 칭량 후, 분산매로 알코올과 분산매체로 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )분을 사용하여 24시간 볼밀을 통한 혼합 및 분쇄하였다. 분말을  $100^\circ\text{C}$ 에서 12시간 이상 건조한 후, 소결로에서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여  $800^\circ\text{C}$ 에

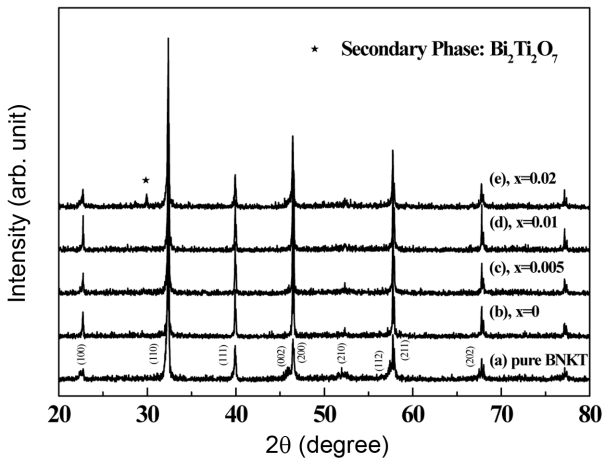
서 2시간 동안 하소 과정을 진행하였다. 하소된 BNKT 분말에 LF를 약 3 mol% 칭량하여 첨가하고 24시간 동안 볼밀로 재혼합, 건조 그리고  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 BNKT-LF 분말을 원통형 금형( $\Phi = 10$  mm)에 넣고,  $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  승온하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 열처리 후  $1150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결이 완료된 시편의 결정구조는 X-ray diffractometer (Rigaku Corporation, D, max 2200V, Japan)와 SEM (Jeol, JSM-6700F, Japan)을 이용하여 분석하였다. 시편의 유전특성과 전기적 특성 분석을 위해 시편의 두께를 약 1 mm로 연마한 후 시편의 상, 하부에 은(Ag) paste를 사용하여 전극을 프린팅하고  $700^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리 과정을 진행하였다. 열처리 과정이 끝난 세라믹스 시편을 LCR meter (HP 4284A)를 사용하여 온도에 따른 유전특성을 측정하였으며 전기적 특성 분석을 위한 인가전계에 따른 P-E, S-E 이력곡선은 standard ferroelectric test system (Radiant Technology Co, P-LC-K, USA)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 BNKT와 A-site의 이온들의 함량을  $x = 0 \sim 0.02$ 까지 변화시켜 제조한  $0.97\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3-0.03\text{LaFeO}_3$ (이하  $0.97\text{Bi}_{0.5+x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$ )의 표면 미세구조를 나타내었다. 전체적으로 치밀한 미세구조를 갖는 것을 통하여 소결과정 중 치밀화가 잘 진행되었음을 알 수 있었다. Fig. 1(a)와 (b)에 나타냈듯이 순수한 BNKT와 BNKT에 LF가 3 mol% 첨가된  $0.97\text{Bi}_{0.5}$



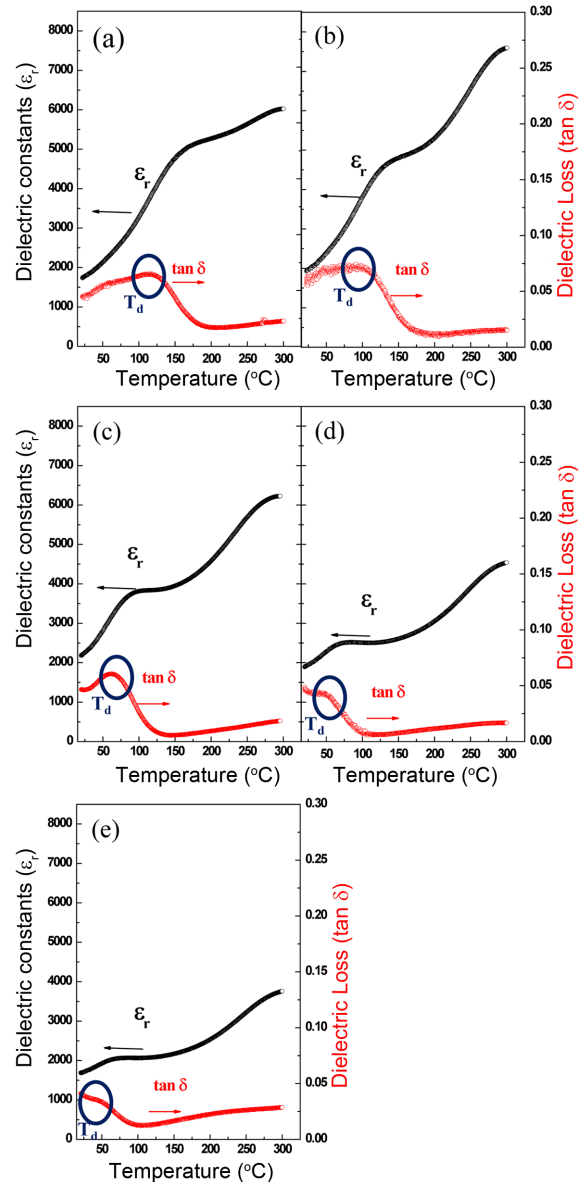
**Fig. 1.** The SEM images of pure BNKT and  $0.97\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$  ceramics sintered at  $1150^\circ\text{C}$ : (a) Pure BNKT, (b)  $0.97\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$  ( $x = 0$ ), (c)  $0.97\text{Bi}_{0.505}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.485}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$  ( $x = 0.005$ ), (d)  $0.97\text{Bi}_{0.51}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.47}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$  ( $x = 0.01$ ), and (e)  $0.97\text{Bi}_{0.52}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.44}\text{TiO}_3-0.03\text{LF}$  ( $x = 0.02$ ).



**Fig. 2.** The XRD pattern of pure BNKT and 0.97Bi<sub>0.5-x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF ceramics sintered at 1150°C.

(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF의 결정입자는 rectangular 형태를 가지고 있으나 Fig. 1(c)~(e)와 같이 A-site의 함량 조절의 양이 커질수록 결정입자의 형태가 rectangular에서 round 형태로 변화하였다. 이는 Bi<sup>3+</sup>과 Na<sup>1+</sup>와 K<sup>1+</sup>가 절반씩 혼합되어 형성된 2가 이온의 자리인 A-site에 3가인 Bi<sup>3+</sup>가 과량 첨가되고 Na<sup>1+</sup>와 K<sup>1+</sup>가 소량 첨가되면서 A-site vacancy가 형성되고 삼성분계 소재인 LaFeO<sub>3</sub>의 La<sup>3+</sup>가 A-site에 치환됨과 동시에, 4가인 B-site에 3가인 Fe<sup>3+</sup>가 고용되면서 전하 불균형으로 인한 격자 결합이 생기면서 BNKT 미세구조에 변화(distortion)를 일으킨 결과로 보인다.<sup>9,10)</sup>

Fig. 2는 순수한 BNKT와 A-site의 이온들의 함량을 변화시킨 0.97Bi<sub>0.5+x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF의 XRD 패턴이다. A-site의 함량변화를 2 mol%의 변화를 준 시편을 제외하고 나머지 시편에서의 XRD 패턴에서 secondary phase가 검출되지 않은 것으로 보아 2 mol% 이하의 양 조절 후에는 페로브스카이트 구조가 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 2(e)에 나타났듯이 A-site의 함량변화를 2 mol%를 준 시편의 경우에는 이온들의 과도한 양의 변화가 있어 secondary phase가 나타난 것으로 사료된다. 또한 함량의 변화량이 0에서 0.02까지 증가할수록 전체적인 peak가 왼쪽으로 이동하였는데, 이러한 현상은 Bragg's law에 따라 순수한 BNKT에 비하여 LF가 첨가된 시편 (Fig. 2(b))의 경우 Bi(1.03 Å)의 이온반경보다 La(1.06 Å)의 이온반경이 더 크기 때문에 전체적인 결정구조의 크기가 증가할 뿐만 아니라<sup>11)</sup> Na(1.02 Å)의 이온반경보다 Bi의 이온반경이 크기 때문에 A-site의 함량 변화가 클수록 전체적인 XRD peak가 저 각도로 움직인 것으로 판단된다. 결정구조의 상전이 거동을 좀 더 면밀히 분석하기 위해 XRD 패턴 데이터 중 43~48° 부근의 결정구조를 분석하면 순수 BNKT의 경우 상정계(MPB)에서 정방정계



**Fig. 3.** The temperature dependent dielectric constant and dielectric loss of pure BNKT and 0.97Bi<sub>0.5-x</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF ceramics: (a) Pure BNKT, (b) 0.97Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF (x=0), (c) 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF (x=0.005), (d) 0.97Bi<sub>0.51</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.47</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF (x=0.01), and (e) 0.97Bi<sub>0.52</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.44</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF (x=0.02).

(tetragonal)에 가깝게 형성되는 것으로 나타난다.<sup>8)</sup> 하지만 A-site의 함량변화와 함께 LF가 첨가됨에 따라 결정구조가 순수 BNKT의 X-ray 회절상에서 나타난 정방정계 구조를 나타내는 (002)/(200)의 X-ray 회절선이 하나의 회절선으로 변하여 의사입방정(Pseudo-Cubic)으로 상전이가 일어남을 알 수 있다.<sup>12)</sup>

Fig. 3은 각 시편들의 온도에 따른 유전율과 유전손실

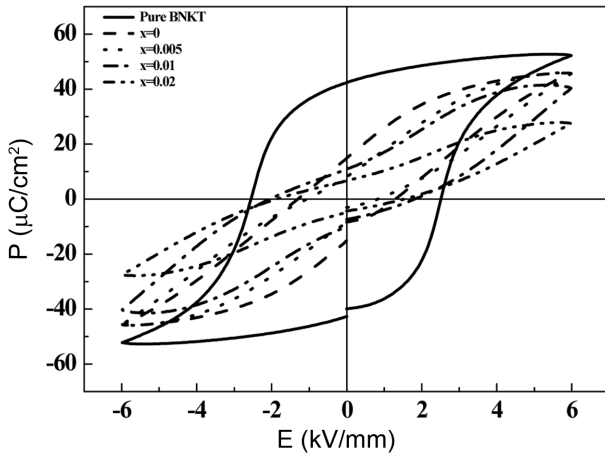


Fig. 4. The hysteresis loops of pure BNKT and  $0.97\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_{3-0.03}\text{LF}$  ceramics.

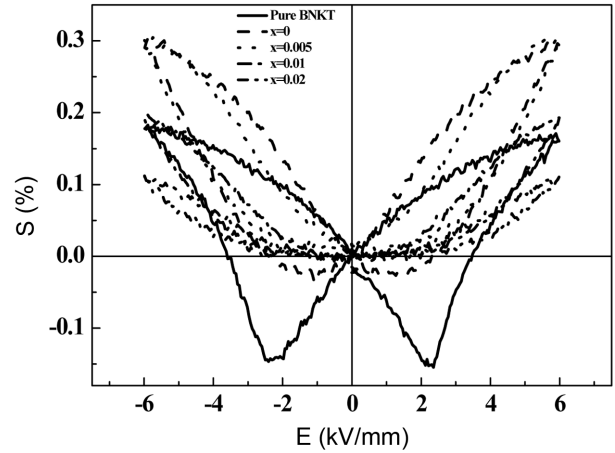


Fig. 5. The electric field induced strain curves of pure BNKT and  $0.97\text{Bi}_{0.5-x}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-3x}\text{TiO}_{3-0.03}\text{LF}$  ceramics.

을 나타내었다. Fig 3(a)~(e)의 유전손실을 분석해 보면, 모든 시편들의 유전손실 값은 상온에서 약 4~6% 정도로 낮아 각 시편들이 안정적으로 제작된 것으로 판단된다. 온도가 증가함에 따라 손실값이 증가하다가 감소하는 경향이 보이는데 이 온도구간이 이른바 탈분극 온도 (Depolarization Temperature,  $T_d$ ) 구간으로 순수한 BNKT의 경우 약  $150^\circ\text{C}$  부근에서  $T_d$  구간이 명확하게 형성된 반면, LF의 함량이 증가할수록  $T_d$  구간이 광범위하게 확산되고 저온으로 이동하는 현상을 볼 수 있다. Fig. 2에서의 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 BNKT의 A-site의 함량조절과 LF의 첨가가 X-ray 회절 패턴이 강유전상을 나타내는 정방정계에서 무극성상을 나타내는 의사입방정으로 상전이가 일어나면서 순수한 BNKT의 long range ferroelectric order를 저하시키면서 강유전특성이 저하되고 이로 인해  $T_d$  구간이 저온으로 이동하게 되는 것이다. 이러한 현상은  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT)에  $\text{BaZrO}_3$ (BZ)를 첨가하였을 때 유사한 현상이 보고된 바 있다.<sup>8)</sup>

순수한 BNKT와  $\text{LaFeO}_3$ 를 3 mol% 첨가한 BNKT의 A-site의 이온들의 함량조절이 시편의 강유전 특성에 미치는 영향에 대한 P-E (Hysteresis loops) 특성 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 순수한 BNKT 시편의 잔류분극(Remnant Polarization)은  $42.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 전형적인 강유전체의 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 LF 3 mol%가 첨가되면서 잔류분극과 항전계가 감소하는 현상이 나타났다. 또한 추가적으로 A-site의 함량조절을 함으로써 지속적으로 잔류분극과 항전계 특성이 저하되는 이른바, 완화형 강유전체(Relaxorferroelectric)의 특성이 나타나는 것으로 확인 되었다. 이러한 변화는 Fig. 2에 나타난 X-ray 회절 분석 결과에서 LF의 첨가가 정방정계를 갖는 BNKT에 고용됨에 따라 결정구조내의 dipole들이 외부전계에 따라 극성을 갖는 정방정계 구조에서 dipole들의 극성이 없는 의

사입방정으로결정구조가 변화하였기 때문으로 보인다. 결정구조의 변화가 일어나는 현상은  $\text{Zr}^{13)}$ ,  $\text{Ta}^{14)}$ ,  $\text{Nb}^{15)}$  등의 이온들이 BNKT의 A-site, B-site에 도핑(doping) 되었을 때 관찰된 바가 있다.

Fig. 5는 A-site 이온들의 함량을 조절한 3 mol%의 LF를 첨가한 BNKT의 양극성(Electric Field Induced Strain) 유기 변형 특성 곡선을 나타냈다. 순수한 BNKT의 시편은 전형적인 나비모양(Butterfly Shape)의 강유전체 특성 곡선을 보였고 또한 전계가 항전계에 도달했을 때 나타나는 음의 변형률(Negative Strain,  $S_{\text{neg}}$ )도 약  $-0.12\%$  정도로 큰 것을 알 수 있다. 이러한 음의 변형률은 결정구조내의 domain이 인가전계에 따라 방향이 바뀌었을 때 일반적으로 나타내는 특성으로 Fig. 4에서의 순수한 BNKT의 강유전체 Hysteresis loops 특성과 일치하는 것이다. 하지만 3 mol%의 LF가 첨가되면서 음의 변형률( $S_{\text{neg}}$ )이 크게 감소하였고, A-site 이온들의 함량조절이 약 0.5 mol%의 변화가 있었을 때 음의 변형률( $S_{\text{neg}}$ )은 거의 소멸하였다. 또한 최대 변형률( $S_{\text{max}}$ )도 A-site 이온의 함량조절이 된  $0.97\text{Bi}_{0.505}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.485}\text{TiO}_{3-0.03}\text{LF}$ 일 때 최대가 되어 0.33%를 나타냈다. 이와 같이 강유전상에서 반강유전상으로 전이가 일어나는 과정에서 전계유기 변형률이 급증하는 현상은 BNT-BT-KNN계에서도 유사하게 발견되었으며,<sup>8,16)</sup> 전계유기 변형율이 순수한 BNKT에 비해 상당히 높은 값이 나타나기 때문에 산업전반에 응용되는 액추에이터 모듈로 적용되었을 때 매우 유망함을 보여준다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 나타난 A-site 이온들의 함량을 조절하여 3 mol%의 LF를 첨가한 BNKT의 인가 전계에 따른 유기 변형 특성 곡선 중 순수한 BNKT와 유기 변형 특성이 우수한  $0.97\text{Bi}_{0.505}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.485}\text{TiO}_{3-0.03}\text{LF}$ 와  $0.97\text{Bi}_{0.505}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.485}\text{TiO}_{3-0.03}\text{LF}$ 의 인가전계에 따른 단극성(Unipolar Strain) 특성 곡선을 나타냈는데 Pure BNKT의

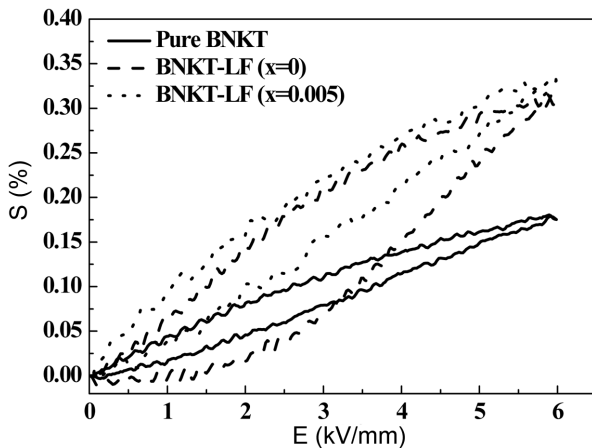


Fig. 6. The unipolar strain curves of pure BNKT, 0.97 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF and 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF ceramics.

Table 1. The  $d_{33}^*$  ( $S_{\max}/E_{\max}$ ) of Pure BNKT (Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>), 0.97Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF and 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF

	$d_{33}^*$ ( $S_{\max}/E_{\max}$ )
Pure BNKT (Bi <sub>0.5</sub> (Na <sub>0.78</sub> K <sub>0.22</sub> ) <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> )	254
0.97Bi <sub>0.5</sub> (Na <sub>0.78</sub> K <sub>0.22</sub> ) <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.03LF	595
0.97Bi <sub>0.505</sub> (Na <sub>0.78</sub> K <sub>0.22</sub> ) <sub>0.485</sub> TiO <sub>3</sub> -0.03LF	614

소재는 최대 변형률이 약 0.17% 정도로 볼 수 있다. 그러나 A-site 이온의 함량조절이 되지 않은 3 mol%의 LF가 첨가된 BNKT 시편과 약 0.5 mol%의 함량조절이 된 후 3 mol%의 LF가 첨가된 BNKT의 시편은 최대 변형률이 증가하여 변형률이 약 0.31%, 0.33%로 나타내었다.

이를 토대로 Table 1에 Fig. 6에 나타난 단극성 특성 곡선을 기반으로  $d_{33}^*(S_{\max}/E_{\max})$ 를 나타내었다. 순수한 BNKT의 경우  $d_{33}^*$ 값이 237 pm/V로 측정되었고 LF의 첨가와 A-site의 함량조절에 따라  $S_{\max}/E_{\max}$ 가 증가하는 현상이 나타났으며, 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF의 경우  $d_{33}^*(S_{\max}/E_{\max})$ 가 약 614 pm/V로 상당히 높은 값이 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 조성을 기본으로 하여 3 mol%의 LF를 첨가하여 전기적인 특성 개선을 이루었으며, 여기에 A-site의 함량조절을 통해 A-site의 이온들이 BNKT 시편에 미치는 영향을 분석하였다. 본 세라믹스의 구조적인 특성을 X-ray 회절과 SEM 이미지를 토대로 분석한 결과, 순수한 BNKT는 정방정계 구조를 갖는 것으로 확인되었으나 LF의 첨가와 A-site의 함량조절이 결정구조를 의사입방정계 구조로 전이 시키는 것으로

나타났다. 히스테리시스 이력곡선의 변화는 LF의 첨가와 A-site의 함량조절에 따라 강유전 특성에서 항전계와 잔류 분극이 감소한 완화형 강유전체 특성이 나타난 것으로 확인되었으며 0.97Bi<sub>0.505</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.485</sub>TiO<sub>3</sub>-0.03LF와 같은 시편의 경우 항전계는 감소하고 인가전계에 따른 유기변형률이 가장 우수한 것으로 측정되었다. 또한 단극성 특성 곡선과 이를 기반으로 수치화 한  $d_{33}^*(S_{\max}/E_{\max})$ 값을 나타낸 결과  $d_{33}^*$ 이 약 614 pm/V로 상당히 높은 값을 나타낸 만큼 압전 액추에이터 모듈 적용 시 낮은 인가전압대비 높은 전기적 특성을 기대할 수 있을 것으로 예측된다.

#### REFERENCES

1. D. Viehland and J. F. Li, "Investigations of Electrostrictive Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics under High-power Drive Conditions: Importance of Compositional Fluctuations on Residual Hysteresis," *J. Appl. Phys.*, **89** [3] 1826-35 (2001).
2. K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando, and Y. Sakabe, "Piezoelectric Characteristic of Low Temperature Fired Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Ni,Nb)O<sub>3</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** 5609-13 (2000).
3. G. Du, R. Liang, J. Wang, L. Wang, W. Zhang, G. Wang, and X. Dong, "Evidence of Macro-micro Domain Transition in Poled PMN-PZT Ceramics," *Ceram. Int.*, **39** [8] 9299-303(2013).
4. D. H. Lee, S. H. Lee, S. G. Lee, K. T. Lee, and Y. H. Lee, "Piezoelectric Properties of 0.98(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.02Li(Sb<sub>0.17</sub>Ta<sub>0.83</sub>)O<sub>3</sub>+0.01wt%ZnO Ceramics with a Sintering Temperature(in Korean)," *J. Kieeme.*, **24** [7] 543-46 (2011).
5. B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Pi, and H. Chen, "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of (Bi<sub>1-x</sub>Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>La<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Lead-free Ceramics," *J. Alloys Compd.*, **526** 79-84 (2012).
6. R. Sumang, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, "Crystal Structure, Microstructure and Electrical Properties of (1-x-y)Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-yBiFeO<sub>3</sub> Ceramics Near MPB Prepared via the Combustion Technique," *Ceram. Int.*, **39** S409-13 (2013).
7. F. Ni, L. Luo, X. Pan, W. Li, and J. Q. Zhu, "Effects of A-site Vacancy on the Electrical Properties in Lead-free Non-stoichiometric Ceramics Bi<sub>0.5+x</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5-3x</sub>TiO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.5+y</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *J. Alloys Compd.*, **541** 150-56 (2012).
8. A. Hussain, C. W. Ahn, A. Ullah, J. S. Lee, and I. W. Kim, "Dielectric, Ferroelectric and Field-Induced Strain Behavior of K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-modified Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Lead-free Ceramics," *Ceram. Int.*, **38** [5] 4143-49 (2012).
9. Y. Zhang, A. L. Ding, P. S. Qiu, X. Y. He, X. S. Zheng, H. R. Zeng, and Q. R. Yin, "Effect of La Content on Characterization of PLZT Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **B99** [1-3] 360-62 (2003).
10. K. N. Pham, T. H. Dinh, H. Y. Lee, Y. M. Kong and J. S.

- Lee, "Effects of  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3$  Modification on the Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}\text{TiO}_3$  Ceramics (in Korean)," *J. Korean Ceram. Soc.*, **49** [3] 266-71 (2012).
11. K. S. Lee and J. H. Koh, "Characterization of Ag doped  $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3$ - $0.1\text{LiTaO}_3$  Ceramics (in Korean)," *J. Kieeme.*, **23** [7] 517-20 (2010).
  12. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, "Effects of Hafnium Substitution on Dielectric and Electromechanical Properties of Lead-free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})\text{O}_5(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_3$  Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** 041054 (2010).
  13. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, "Large Electric-Field-Induced Strain in Zr-Modified Lead Free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  Piezoelectric Ceramics," *Sens. Actuators, A*, **158** [1] 84-89 (2010).
  14. N. B. Do, H. B. Lee, C. H. Yoon, J. K. Kang, J. S. Lee, and I. W. Kim, "Effect of Ta-Substitution on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  Ceramics," *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12** 64-67 (2011).
  15. K. N. Pham, H. B. Lee, H. S. Han, J. K. Kang, J. S. Lee, A. Ullah, C. W. Ahn, and I. W. Kim, "Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of Nb-Substituted  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  Lead-Free Ceramics," *J. Kor. Phys. Soc.*, **60** [2] 207-11 (2012).
  16. Y. Zhang, A. L. Ding, P. S. Qiu, X. Y. He, X. S. Zheng, H. R. Zeng, and Q. R. Yin, "Effect of La Content on Characterization of PLZT Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **B99** [1-3] 360-62 (2003).