새로운 친환경 압전재료 BiFeO₃-BaTiO₃ 개발*

DOI: 10.3938/PhiT.24.021

이명환 · 송태권

Development of a New Lead-free Piezoelectric Ceramic Bismuth Ferrite-Barium Titanate System

Myang Hwan LEE and Tae Kwon SONG

Here, we introduce a new environment-friendly lead-free piezoceramic system, a bismuth ferrite-barium titanate solid solution. As candidates for lead-free piezoceramics, the potassium sodium niobate (KNN) and the bismuth sodium titanate (BNT) systems have been extensively studied to replace the widely-used lead zirconate titanate (PZT). A new system, a bismuth ferrite-barium titanate (BF-BT) ceramic, has recently received much attention as a lead-free piezoceramic, as well as a multiferroic material. Because this system has a high phase-transition Curie temperature compared with other lead-free piezoelectric systems, its piezoelectric properties have a potential to be improved through delicate control of its composition and the process parameters.

납이 인체나 환경에 미치는 영향은 대체로 잘 알려져 우리 일상에서 납이 들어있었던 제품들이 사라지고 있다. 대표적인 사례가 휘발유(무연)와 페인트 등이 있다. 최근에는 납이 들어 있지 않는 창틀에 대한 광고가 텔레비전에 자주 나온다. 전자 부품을 기판에 붙이는 방법인 '납땜'은 실제로는 요즘에 납이 전혀 들어가지 않는다. 이렇게 납이 들어가는 재료들 중에서 압전 재료가 있다.

현재 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)를 중심으로 한 납이 들어 있는 압전 재료는 연료분사기 등의 다양한 정밀 액추에이터 응용에 널리 사용되고 있으나 무게의 60% 이상을 차지하는 중금속 납(Pb)

저자약력

이명환 박사는 창원대학교 신소재공학과 박사(2014)로서 2014년부터 창원대학교 박사후 연구원으로 재직 중이다.

송태권 교수는 서울대학교 물리학과 이학박사(1995)로서 2000년부터 창원대학교 신소재공학부 교수로 재직 중이며 물리학회 '물리학과첨단기술' 실무위원을 맡고 있다. (tksong@changwon.ac.kr)

Fig. 1. Time table of discoveries of various superconductors.(Fig. 2 of Ref. [1]).

이 제조과정 중에 환경오염을 일으킨다든지, 인체에 직접 사용하기에는 나쁜 영향을 미칠 수 있다는 문제 때문에 납과 같은 중금속이 들어 있지 않은 비납계(무연계) 압전재료의 개발이 최근 아주 중요한 문제로 활발하게 연구되고 있다. 특히 큰 압전 계수 값을 가지는 재료는 PZT와 같은 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 재료에서 기대되기 때문에 현재 주로 연구되고 있는 비납계 압전재료들도 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 재료들에 집중되어 있다.

이러한 비납계 친환경 압전재료의 개발은 압전재료의 개발과정에서 인공화합물인 BaTiO₃(BT)의 발견으로부터 시작되어 PZT로 이어지는 강유전/압전 재료의 개발 과정에서 재료의 물성에 대한 더욱 기본적인 이해를 요구하고 있다. 즉 BT에 비하여 PbTiO₃(PT)의 상전이는 왜 높아지는지, PT와 PbZrO₃(PZ)와의 고용체에서 왜 다양한 물성의 변화를 보이는지, 특히 PT와 PZ가 약 반반씩 들어 있는 상경계 영역(MPB, Morphotropic Phase Boundary)에서 왜 우수한 압전 특성을 보이는지 등에 대한 이해가 필요하다. 지금까지 현상적으로 어느 정도 이해되었던 부분도 좀 더 근본적인 이해가 가능해야만 새로운 친환경 압전재료의 달성이라는 목표를 달성할 수 있을 것으로 생

* 본 원고는 한국세라믹학회에서 발행되는 세라미스트 17(2), 32-37 (2014)에 발표된 내용을 수정 보완하였다.

각된다.

이런 연구 방향은 최근 새롭게 관심을 끌고 있는 철기반 고온 초전도체의 개발과정과 유사한 측면이 있다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)와 같은 대체로 잘 알려진 고온 초전도체의 경우 모두 구리(Cu)를 포함하고 있어 구리가 고온 초전도 현상을 필수 사항으로 생각될 수 있으나, 그림 1에 나타난 바와 같이 최근에 개발된 철기반 고온 초전도체는 아직 YBCO 수준은 아니지만 상당히 높은 상전이 온도를 가지고 있으며 고온 초전도 현상에 대한 보다 깊은 이해를 가능하게 하고 있다.^[1] 비납계 친환경 압전재료의 개발은 고온 초전도체에 비하여 산업이나 사회의 요구 측면에서 그 중요성이 결코 낮다고 볼 수 없는 주제이다.

친환경 압전 재료 개발에 대한 정리는 이미 ‘물리학과 첨단기술’ 2013년 1/2호 특집으로 다루어진 바가 있으며 다른 자료나 책으로도 발표되어 있어,^[2-4] 또다시 자세히 언급할 필요가 있을 것으로 생각되지 않는다. 여기에서는 이전의 친환경 압전재료 개발 현황을 간단하게 정리하고, 최근에 큰 관심을 끌고 있는 새로운 계인 $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ -BT계에 대하여 기존의 비납계 압전재료 후보들과의 차이점들을 중심으로 설명하고자 한다.

BT나 PZT는 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트 결정에서 A 자리는 2가 원소인 Ba이나 Pb가 들어가고 B자리에는 4가인 Ti이나 Zr이 들어가는 경우이다. 페로브스카이트 구조라는 이름이 나온 광물인 CaTiO_3 의 경우도 이런 계에 속한다고 할 수 있으며 가장 널리 연구되고 응용되는 페로브스카이트 재료이다. BT는 현재 축전기(capacitor)의 재료로서 다층세라믹축전기(MLCC)에 널리 사용되며, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST)는 상전이 온도가 조성에 따라 일정하게 변하기 때문에 마이크로파 응용 등에 널리 연구되고 있다. 최근 BT를 중심으로 한 재료에서 발견된 MPB는 MPB에 대한 이해를 높이는 데는 큰 기여를 하였으나 여전히 낮은 상전이 온도 때문에 실제 응용에는 한계가 있는 것으로 판단된다.^[5]

친환경 압전재료의 첫 번째 후보 계는 B자리는 같은 원소를 가지면서, 이미 2가 원소로 모두 연구된 A자리에 3가 원소와 1가 원소가 반반씩 섞여서 결과적으로 2가를 가지게 되는 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)와 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT)와 같은 재료이다. 이 재료들은 A자리에 두 가지 원소가 있어서 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)와 같은 현상을 보인다는 주장도 있으나, 가장 큰 문제점은 낮은 온도에서 탈분극온도가 있어서 실제 응용에는 활용되기 어렵다는 문제가 있다. 다른 후보는 B자리에는 Nb나 Ta와 같은 5가 원소가 차지하고 A자리에는 Na, K와 같은 1가 원소가 있는 계이다. A자리에 Li이 들어가는 LiNbO_3 나 LiTaO_3 의 경우에는 페로브스카이트 결정구조를

가지지 않으며 우수한 강유전 특성 등으로 단결정의 형태로 응용되고 있으나 압전 특성은 우수하지 않다. NaNbO_3 (NN)와 KNbO_3 (KN)의 고용체인 KNN을 바탕으로 한 비납계 압전 재료는 가장 많이 연구되고 활용가능성이 높은 재료로 관심을 끌고 있으며 특히 2004년에 Nature에 발표된 Saito 등의 논문은 비록 복잡한 공정을 필요로 하지만 KNN을 바탕으로 하는 재료가 상용 PZT에 육박하는 특성을 보이는 것으로 보고하고 있다.^[6] 그러나 Na와 K와 같은 알칼리 금속 원료의 흡습성 문제로 인한 조성 조정의 어려움이 여전히 문제가 되고 있다. 그리고 KNN계의 경우 상온 근처 Orthorhombic-Tetragonal 상전이 온도 주위에서 좋은 압전 특성을 보이는데 이 특성을 활용할 경우 오히려 압전 특성의 온도 의존성이 나빠질 가능성이 있어서 응용의 측면에서 항상 유리한 것은 아니다.

이렇게 기존의 비납계 압전재료의 개발 전략은 우선 페로브스카이트 결정 구조를 유지하면서 높은 상전이 온도를 가지도록 조성을 찾고 여기에 비슷한 구조의 다른 재료를 섞음으로써 MPB를 형성하여 우수한 압전특성을 갖는 재료를 개발하는 방법이다. 이때 MPB를 형성하는 과정에서 일반적으로 상전이 온도가 낮아지기 때문에, 이런 전략이 성공하기 위해서는 우선 높은 상전이 온도를 가지는 조성을 갖는 재료를 찾는 것이 선결과제이다.

위에서 언급된 비납계 압전재료의 개발이 후막공정의 개발이나 큰 변위 특성과 같은 특별한 경우의 연구는 꾸준히 이루어지고 있으나 새로운 돌파구를 찾지 못하고 있는 가운데 최근에 관심을 끌고 있는 계가 BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 혼합결정계이다.^[7,8] BT는 2차 세계대전 직후에 발표되어 상전이 현상, 스위칭 현상 등과 관련하여 가장 널리 알려진 강유전체 재료이다. 그러나 강유전 상전이 온도가 120 °C 정도이기 때문에 압전 재료를 응용한 액추에이터 응용에는 발열 현상 등의 문제로 한계를 가진다. 그렇지만 스위칭을 이용하지 않는 축전기나 마이크로파 응용에는 널리 활용되고 있다.

BF는 강유전성과 함께 (반)강자성 특성을 함께 가지는 이른

REFERENCES

- [1] Y. K. Kim *et al.*, Physics & High Technology **22**(1/2), 24 (2013).
- [2] S. Priya and S. Nahm, *Lead-Free Piezoelectrics* (Springer, New York, 2012).
- [3] T. K. Song *et al.*, Ceramist, **17**(2), 32 (2014).
- [4] T. K. Song *et al.*, Physics & High Technology **22**(1/2), 2-23 (2013).
- [5] W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009).
- [6] Y. Saito *et al.*, Nature **432**, 84 (2004).
- [7] S. O. Leontsev and R. E. Eitel, Sci. Technol. Adv. Mater. **11**, 044302 (2010).
- [8] M. M. Kumar *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 855 (2000).

Fig. 2. Phase diagram for the BF-BT solid solution (after ref. [7]).

바 다강성 재료로서 큰 관심을 끌고 있는 재료이다. 그러니까 강유전 분극을 외부 자기장을 이용하여 스위칭시킬 수 있다든가 혹은 반대로 강자성 특성을 전기장을 이용하여 바꿀 수 있어서, 기억소자나 센서 등의 다양한 응용에 활용될 수 있는 가능성뿐만 아니라 물성 자체로도 아주 흥미있는 재료이다. 그렇지만 덩어리 세라믹으로 제조하였을 때, Bi의 휘발 문제나 Fe이 가지는 다양한 원자개로 인하여 세라믹을 만드는 과정에서 이차상이 생기며 그로 인한 큰 누설전류 값을 보이게 되어 일반적인 세라믹 응용에 큰 어려움이 따르게 된다. 그래서 BF의 경우 세라믹 형태보다는 박막의 형태로 제작된 BF의 경우 비록 항전기장(E_c)이 크기는 하지만 아주 큰 자발 분극값(P_s)을 보이며 강유전 및 강자성 영역이 서로 상호작용하는 것이 관찰되기도 하여 상온 다강성 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다. 이렇게 BF 자체에 대한 연구는 세라믹보다는 박막에서 압전 특성보다는 강유전 및 상온 다강성을 중심으로 연구되었다.^[9]

BF 자체의 압전 특성은 크게 우수하지 않기 때문에 주된 관심사가 아니었다. 그렇지만 BF의 경우 A위치의 Bi가 큰 분극성(polarizability)을 가지기 때문에 큰 분극값과 높은 상전이 온도를 가짐이 이론적으로 계산되었고 박막에서 실험적으로 확인되었다.^[10] 이러한 특성을 활용하여 일반적인 PZT의 상전이보다 높은 상전이 온도를 가지는 고온 응용 압전재료 개발을 위하여 Eitel 등이 PbTiO₃(PT)와의 혼합결정(BF-PT)에서 PT보다도 높은 상전이 온도를 가지며 MPB 형성을 통하여 우수한 압전 특성을 가지는 재료들을 보고하였다.^[11] 여기서 BF 대신에 A자리에 Bi를 가지는 BiScO₃와 같은 재료에서도 비슷한 특성이 보이는 것이 보고되었으며, 다른 여러 재료들에 대하여 다양한 MPB 형성에 대한 논의들이 진행되었다.^[12] 그런데 이

런 결과는 상당히 재미있고 큰 가능성을 가지는 결과이다. 왜냐하면 일반적으로 강유전재료에 다른 재료를 섞을 경우 강유전 상전이 온도가 낮아지는 것이 일반적이기 때문이다. 그런데 여기에 이용된 A자리에 Bi가 있는 페로브스카이트 재료들은 일반적인 세라믹공정으로는 잘 형성되지 않아 소결과정에 높은 압력을 가하는 등의 공정이 요구되어 그 자체로 강유전 특성이나 압전 특성에 대한 연구는 거의 연구되어 있지 않다.

이러한 높은 상전이 온도와 우수한 강유전 특성 때문에 BT와의 혼합 결정을 통하여 BT의 상전이 온도를 높이거나 강유전 압전 특성을 향상시키고자 하는 연구가 시도되었으나 BT에 BF를 섞었을 때 오히려 강유전 상전이 온도가 더 낮아지는 현상이 보고되었다.^[13] 이런 현상을 좀 더 체계적으로 살펴보기 위하여 PZT 중에서 Ti가 많은 Tetragonal 상을 가지는 조성에서 BF를 섞었을 때, Ti의 몰비율이 80% 이상에서만 상전이 온도가 올라가고 Ti의 몰비율이 그보다 적을 때는 상전이 온도가 낮아지는 것이 보고되었다.^[14] 이런 결과는 분극성을 가지는 Bi가 있더라도 강유전성이 어느 정도 이상의 큰 값을 가질 때만 모 재료의 강유전 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 말해주는 것으로써 A자리의 Bi의 역할에 대한 보다 깊은 연구를 요구하고 있다.

BF-BT계의 최근 압전 특성에 대한 연구는 그림 2의 상태도가 보여주는 바와 같이 BF가 많은 조성 쪽이다. 상온에서 BF는 Rhombohedral 상을 BT는 Tetragonal 상을 가지기 때문에 완전한 고용체를 형성하기는 어려울 것이 예상된다. BF에 BT를 섞어줌에 따라 강유전 상전이온도는 차츰 낮아지며 강유전 이력곡선도 E_c 가 아주 큰 굳은(hard) 강유전성에서 차츰 이력곡선의 모양이 얇아지는 무른(soft) 강유전성이 보이는 것이 관측된다. 더불어 압전 특성도 차츰 좋아져서 높은 상전이온도와 우수한 압전 특성을 함께 가지게 된다. 그래서 BT의 조성이 20~35 mol% 정도에서 Rhombohedral 상이 Pseudocubic 상으로 변하는 MPB를 형성하게 되고 가장 우수한 압전 특성을 보이는 것으로 알려졌다. 이 보고에 의하면 BT가 더 많은 조성에서는 이른바 Pseudocubic 상을 가지면 강유전성을 보이지 않는다고 하였으나 최근 본 연구진의 결과에 의하면 50 mol%까지는 여전히 강유전 이력곡선을 관찰할 수 있었다. 여기서

REFERENCES

- [9] J. Wang *et al.*, Science **299**, 1719 (2003).
- [10] J. B. Neaton *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 014113 (2005).
- [11] R. E. Eitel *et al.*, Jap. J. Appl. Phys. **40**(1), 5999 (2001).
- [12] M. R. Suchomel and P. K. Davies, J. Appl. Phys. **96**, 4405 (2004).
- [13] K. H. Ryu *et al.*, Int. Ferroelectrics **84**, 31 (2006).
- [14] L. Wang *et al.*, Mater. Chem. Phys. **129**, 322 (2011).

잘 알려진 강유전체 BT 대신에 비슷한 재료인 SrTiO_3 나 CaTiO_3 와의 혼합 결정의 경우도 생각해 볼 수 있으나 아직은 BF-BT계에서와 같은 현상들이 발견되지는 않았다. 최근에는 BF-BT 조성외에 Mn과 같은 다른 첨가물을 이용하여 압전 특성의 향상을 연구하고 있다.

여기에서 BF-BT계 덩어리 압전 세라믹 재료 개발과정의 어려움이나 장단점을 몇 가지 짚고 넘어가고자 한다. 첫째, BF 세라믹의 경우와 마찬가지로 Bi의 휘발이나 전이금속 Fe의 다양한 원자가 문제로 조성 조절 및 이차상 형성의 어려움이 여전하다는 것이다. 그렇지만 BF-BT계의 경우 다른 비납계 압전 재료보다 낮은 소성온도($<1,000^\circ\text{C}$)로도 상이 잘 형성되기 때문에 세라믹 공정상의 장점을 가질 수 있다. 특히 휘발 문제를 줄여주기 위하여 급냉공정(quenching)을 도입함으로써 보다 쉽게 재료를 만들 수 있다는 장점을 가질 수 있다. 이때 최적 조건을 가지는 소성온도의 범위가 아주 좁다는 것도 어려움 중의 하나로서 BF 박막 연구에서도 우수한 특성을 가지는 박막의 증착 온도 범위가 아주 좁다는 특징을 보이고 있다. 둘째, BNKT나 KNN계 제조에서 필요한 출발 물질 중의 탄화물(K_2CO_3 , Na_2CO_3)이 갖는 흡습성의 문제가 없기 때문에 이 측면에서는 상대적으로 조성 조절의 어려움이 적다는 장점을 가지고 있다. 이 문제는 만들어진 압전 재료의 경우에도 조성이 정확하지 않을 경우 흡습성을 가질 수 있기 때문에 인체 응용이나 신뢰 특성 등에 문제를 가질 수 있다는 문제가 상대적으로 BF-BT 계에서는 적게 된다.

이런 장점에 비하여 BF 자체가 갖는 높은 누설전류는 강유전 상전이 현상을 연구하는데 큰 어려움을 야기한다. 특히 강유전 상전이 온도보다 약간 낮은 온도에서 저항이 급격하게 줄어드는 상전이가 있는 것이 보고되어 온도 변화에 따른 유전 상수의 변화에서 관찰되는 피크를 통하여 알 수 있는 상전이 현상에 대한 연구가 BF-BT계의 경우 어렵게 된다.^[15] 그래서 마치 강유전 상전이 외에 다른 상전이가 있는 것으로 보고되기도 하나 온도에 따른 결정 구조의 변화와 같은 다른 실험 결과와 비교하여 상전이 현상에 대한 다양한 실험 방법을 활용함으로써 BF-BT계의 상전이에 대한 연구를 보다 체계적으로 진행할 필요가 있다. 그렇지만 어떤 경우에도 강유전성을 보이는 온도가 기존의 PZT계와 유사할 정도로 높기 때문에 BNT나 KNN계에서 보이는 낮은 상전이 온도의 문제는 상당히 극복할 수 있을 것으로 기대된다. 이럴 경우 Saito 등이 제시한 그림 3에서와 같이 상전이온도도 높으면서 우수한 압전 특성을 가져서 상용 PZT에 육박하는 압전재료를 특별한 공정을 사용하지 않더라도 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

새로운 비납계 압전재료인 BF-BT계는 단순히 하나의 조성을 말하는 것이 아니라 새로운 조성계를 뜻하기 때문에 아직

Fig. 3. Comparison of the piezoelectric charge sensor d_{33} constants as a function of Curie temperature (after ref. [6]).

연구되어야 할 다양한 조성이 많이 있는 계라는 측면에서 가능성과 함께 연구의 어려움이 있다. BF-BT 계의 경우 우수한 압전 특성을 갖는 조성을 찾기 위한 다양한 시도들이 여러 측면에서 진행되어야 할 것이다.^[16] 이 과정에서 우수한 특성을 가지는 비납계 압전재료 개발 가능성이 높아 보인다. 현재 비납계 압전재료의 개발에서 대체로 고상반응법을 이용한 세라믹 제조 방법이 활용되고 있으나 실제 응용을 위해서는 후막공정의 개발이 필요하다.

이 후막공정에서 BF-BT계는 두 가지 정도의 장점을 갖는다. 우선 낮은 소결온도를 갖기 때문에 싼 가격의 내부 전극을 활용할 수 있는 가능성이 높다. 더불어 소결공정이 빠르고 에너지 소비가 적을 수 있다. 또 다른 장점은 결정 알갱이의 정렬을 위해 활용되는 템플레이트 알갱이 성장(Template Grain Growth) 과정에서 KNN의 경우 복잡한 공정을 통하여 판상의 NN 템플레이트를 제조하여야 하지만 BF-BT계의 경우 널리 알려진 강유전체인 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 결정이 판상을 가지면서 화학 조성이 BF-BT를 모두 포함할 수 있기 때문에 템플레이트로서 쉽게 활용되고 쉽게 제조할 수 있다는 장점을 가질 수 있다. 혹은 BF-BT계의 경우 템플레이트를 활용하지 않더라도 우수한 특성을 보일 수 있을 것으로 생각된다. 이런 후막공정에 대한 연구는 새로운 조성 개발과 더불어 이루어져야 할 것이다.^[17] 이런 템플레이트를 이용한 알갱이 성장에 관한 연구는

REFERENCES

- [15] R. Palai *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 014110 (2008).
- [16] C. Zhou *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 032901 (2012).

압전 재료의 알갱이를 정렬하는데 있어서 알갱이 계면에서의 상호작용에 대해 높은 이해를 요구하고 있다.

BF-BT계에 대한 연구에서 관심을 끌고 있는 부분이 박막 제조 및 물성 평가에 대한 연구이다. 박막의 압전 물성 평가가 강유전 특성 평가에 비하여 압전 박막에 대한 연구가 상대적으로 어렵다. BF-BT 박막에 대한 연구는 기존의 BF가 우수한 강유전 특성에 비하여 다강성 재료로서 결합 특성이 약하다는 단점을 가지고 있다. 그런데 BF-BT계에서 압전 특성이 향상된다면 우수한 압전 특성이 결합 특성을 강화시켜 줄 가능성이 있기 때문에 압전 특성뿐만 아니라 다강성 재료로서도 BF-BT 박막에 대한 연구는 앞으로 다양한 측면에서 꾸준히 연구될 것으로 판단된다.

지금까지 살펴본 바와 같이 친환경 비납계 압전재료의 개발은 환경 친화적인 재료 개발이라는 일반적인 의미뿐만 아니라

구체적인 산업규제와 직접적으로 관련되어 있기 때문에 개발에 따른 산업적 파급력은 아주 크다고 할 수 있을 것이다. 이와 관련하여 보다 많은 관심과 지원이 필요하다. 그리고 친환경 압전재료의 개발은 강유전 특성이나 압전 특성에 대한 보다 근본적인 이해를 요구하고 있다. 직접적인 규제에 대응하기 위한 산업의 요구에 대하여 기초과학의 근본적인 문제까지 연구하기를 요구받고 있다. 앞으로 제기되는 많은 문제들도 기초과학과 응용 개발이라는 분리된 방법으로는 해결하기 어려울 것으로 예상된다. 더욱 더 융합된 연구 방법만이 새롭게 제기되는 문제 해결 성과를 달성할 수 있을 것이다.

REFERENCES

- [17] S. Su *et al.*, J. Alloys and Compounds **519**, 25 (2012).