

La₂O₃첨가에 따른 무연 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 압전 특성

Piezoelectric Properties of Pb-free Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ Ceramics with the Amount of La₂O₃ Addition

류주현^{1,a}, 이현석¹, 박창엽¹, 정광현², 이덕출², 정영호³, 홍재일⁴

(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Hyun-Seok Lee¹, Chang-Yub Park¹, Kwang-Hyun Chung², Duck-Chool Lee², Yeong-Ho Jeong³, and Jae-Il Hong⁴)

Abstract

In this study, lead-free piezoelectric ceramics were investigated for pressure sensor applications as a function of the amount of La₂O₃ addition at Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ system. With increasing the amount of La₂O₃ addition, the density and dielectric constant increased up to 0.9 wt% La₂O₃ addition and decreased above 0.9 wt% La₂O₃ addition. Electromechanical coupling factor(k_p) showed the maximum value at 0.2 wt% La₂O₃ addition and decreased above 0.2 wt% La₂O₃ addition. Electromechanical coupling factor(k_p), density, dielectric constant(ε_r), piezoelectric constant(d₃₃) and curie temperature(T_c) showed optimum value of 0.40, 5.75 g/cm³, 768, 215 pC/N and 320 °C at 0.2 wt% La₂O₃ addition, respectively.

Key Words : Pb-free ceramics, Piezoelectric constant(d₃₃), Electromechanical coupling factor(k_p), La₂O₃

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로서 많은 응용분야에서 이용되고 있다. PbTiO₃와 PbZrO₃의 고용체에서 정방정계-삼방정계의 상경계(MPB)에서 강한 압전성을 가지며 390 °C의 Curie 온도를 가지는 PZT 고용체[1]가 발견됨에 따라서 이 세라믹스를 이용해서 압전 정효과, 역효과를 이용한 압전액츄에이터, 압전트랜듀서, 센서, 레조네이터등의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[2-4]. 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에

1000 °C이상에서 급격하게 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 비납계 세라믹스 조성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

Smolenskii에 의해 알려진 perovskite형을 가지는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다[5]. 강한 압전성과 320 °C정도의 높은 상전이점, 38 μC/cm²의 잔류분극(Pr)특성을 가지고 있어서 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨되고 있다. 그러나, BNT세라믹스는 200 °C부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73 kV/cm의 항전계(E_c), 분극과정중 높은 도전성으로 인한 분극처리의 어려움등을 가지고 있어서 이 BNT세라믹스에 BaTiO₃, CeO₂, BiO₂, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량으로 비납계세라믹스의 압전특성을 향상시키는 연구가 활발히 수행되고 있다[6-9]. 이중에서

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)
2. 인하대학교 전기공학과
3. 한전전력연구원
4. 동서울대학 전기정보제어과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2004. 5. 17
1차 심사 : 2004. 6. 4
심사완료 : 2004. 6. 10

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT)세라믹스에서 $x=0.16\sim 0.2$ 부근에서 삼방정상인 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 와 정방정상인 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 사이의 상경계가 존재하며, 이 상경계 부근에서 PZT의 상경계 특성과 유사한 높은 유전 및 압전특성이 발견되었다[10].

따라서, 본 연구에서는 $\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$ 세라믹스에 압전특성을 향상시키는 것으로 알려진 알칼리 토금속인 Sr을 치환하고 불순물로서 La_2O_3 를 첨가시켜, 첨가량에 따라 제조된 시편의 압전 및 유전 특성을 조사하여 무연 압전압력센서로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$0.96\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3+x\text{SrTiO}_3+y\text{wt}\%\text{La}_2\text{O}_3$ 위 조성에서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , SrCO_3 와 La_2O_3 를 출발원료로 사용하였으며, $x=0.04$ 로 고정시키고 $y=0\sim 1.2$ 로 변화를 주었다. 조성에 따른 시료는 10^4 g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 800°C 에서 1시간 하소하였다. 하소된 파우더를 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 5 %를 첨가하고 21 mm ϕ 몰더로 $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600°C 에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1150°C 의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650°C 에서 10분간 열처리하고 25°C 의 절연유 속에서 40 kV/cm의 직류전계를 15분간 인가하여 분극처리하였다. 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

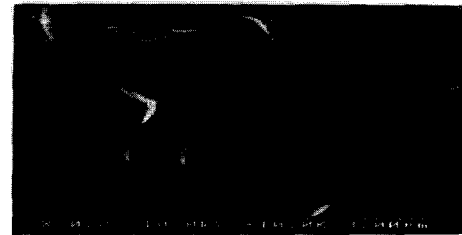
유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM(Hitachi, S-2400)과 X선 회절기(Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

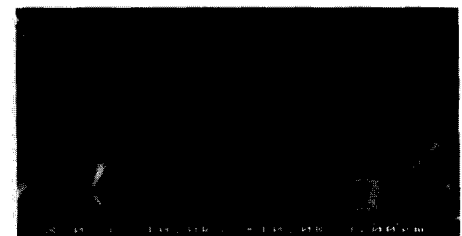
그림 1은 La_2O_3 첨가에 따라 제조된 시편의 미세구조를 나타낸다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 시편의 그레인 크기는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 그러나 그레인과 그레인 사이의 입계층이 치밀화되어 기공의 분포는 점차 감소하는 특성을 보였다.



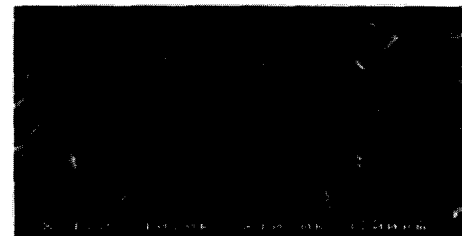
(a) BNKT



(b) BNKT+0.2 wt% La_2O_3



(c) BNKT+0.3 wt% La_2O_3



(d) BNKT+1.2 wt% La_2O_3

그림 1. La_2O_3 첨가에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with La_2O_3 addition.

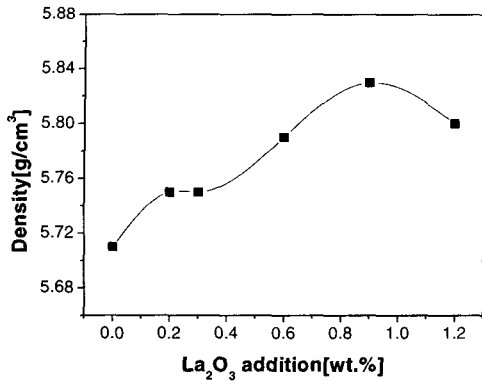
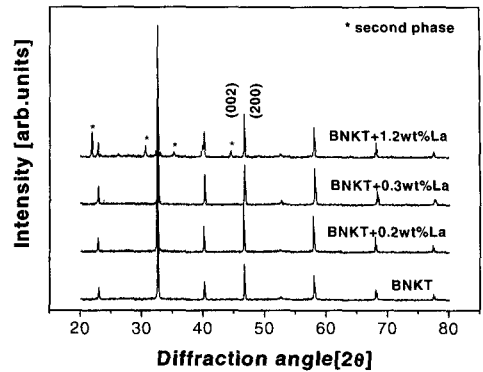


그림 2. La₂O₃ 첨가에 따른 시편의 밀도.

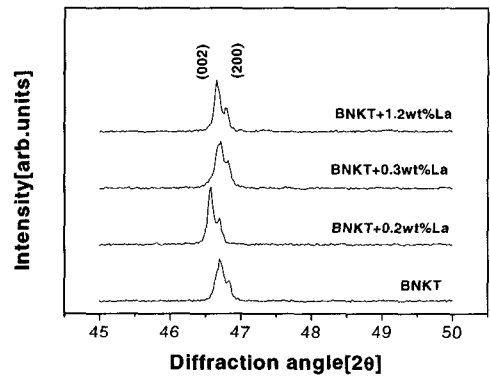
Fig. 2. Density with La₂O₃ addition.

그림 2는 La₂O₃ 첨가에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸다. La₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 제작된 시편의 밀도는 점차 증가하여 0.9 wt% 첨가 시에 5.83 g/cm³으로 최대값을 보이고 그 이상 첨가 시에는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서 La₂O₃의 첨가에 따른 밀도의 증가는 그레인 크기의 감소로 인한 치밀한 그레인의 형성에 의하여 나타난 것으로 사료되며, 0.9 wt% 이상의 첨가에서는 과잉첨가로 인한 일부 비반응물들이 그레인 경계에 많이 편석되어 소결을 억제시키므로서 밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

그림 3은 La₂O₃ 첨가에 따라 제작된 시편의 결정구조 분석을 나타낸다. 좁은각도로 확대하여 나타낸 X-ray 회절패턴에서 알수 있듯이 La₂O₃ 첨가량에 따라 제작된 시편의 결정구조는 모두 (002), (200) 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 나타내었고, 상전이는 나타나지 않았다. 또한, 정방성 (c/a)은 거의 같은 크기를 보였다. 그러나, La₂O₃ 첨가량이 1.2 wt%에서는 밀도특성과 같이 과잉첨가로 인한 비반응물의 형성에 의하여 2차상이 측정되었다. 그림 4는 La₂O₃ 첨가에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸다. Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스는 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상전이 특성을 나타냈으며, La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도 부근에서의 유전상수의 피크는 완화되는 특성을 보였고, 큐리온도는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 La₂O₃ 첨가에 의한 La³⁺이온이 페로브스카이트 구조(ABO₃)인 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 A 위치에서 이온치환을 발생시킨 것으로 사료된다.



(a) 넓은 각도



(b) 좁은 각도

그림 3. La₂O₃ 첨가에 따른 X-ray 회절패턴.

Fig. 3. XRD pattern with La₂O₃ addition.

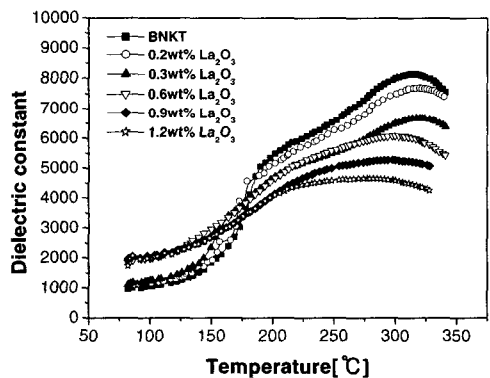


그림 4. La₂O₃ 첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.

Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant with La₂O₃ addition.

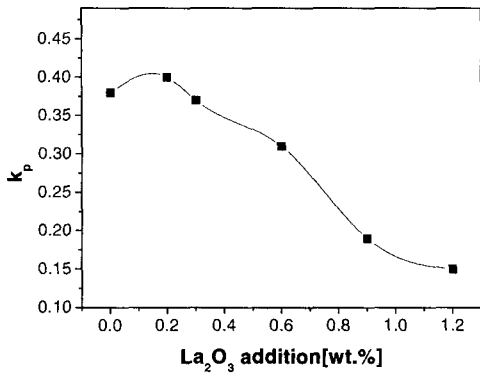


그림 5. La₂O₃ 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p).
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with La₂O₃ addition.

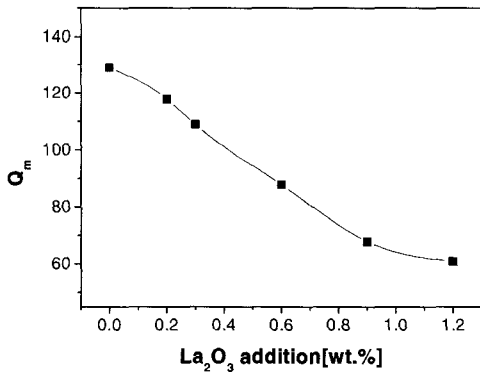


그림 6. La₂O₃ 첨가에 따른 기계적품질계수(Q_m).
Fig. 6. Mechanical quality factor with La₂O₃ addition.

그림 5는 La₂O₃ 첨가에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 0.2 wt% 첨가시에 0.40으로 최대값을 보이며 증가하는 특성을 나타내었고, 그 이상의 첨가시에는 선형적으로 감소하는 특성을 나타냈다. 그림 6은 La₂O₃ 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 La₂O₃

첨가에 따라 1.06 Å의 이온반경을 갖는 La³⁺이온이 이온반경이 비슷한 1.02Å의 이온반경을 갖는 Na¹⁺자리에 치환되어, 일반적으로 전기기계결합계수와 유전상수는 증가하고 기계적품질계수는 감소하는 소프트너로서의 작용을 보인 것으로 사료되며, 0.2wt%이상 첨가시에 나타난 전기기계결합계수의 감소는 유전상수의 온도의존성에서 알수 있듯이 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상변화를 보이는 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스가 La₂O₃첨가에 의하여 강유전상-반강유전상의 상전이 온도가 감소하여, 분극효율이 감소함으로서 나타난 것으로 사료된다.

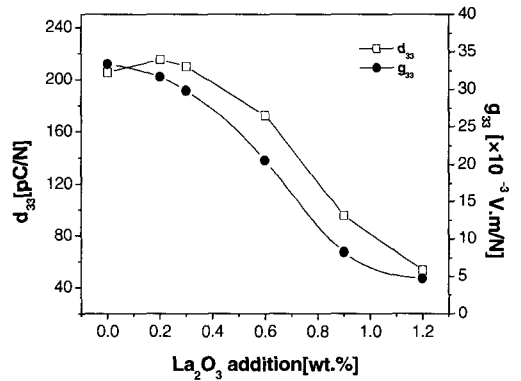


그림 7. La₂O₃ 첨가에 따른 압전상수.
Fig. 7. Piezoelectric constant with La₂O₃ addition.

그림 7은 La₂O₃ 첨가에 따른 압전상수(d₃₃, g₃₃)를 나타낸다. 압전전하계수(d₃₃)는 전기기계결합계수의 특성과 같은 경향을 보이며 0.2 wt% 첨가시에 215 pC/N로 최대값을 나타냈으며, 압전전압계수(g₃₃)는 La₂O₃ 첨가량에 따라 유전상수의 증가로 인하여 점차 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 8은 La₂O₃ 첨가량에 따른 상온에서의 유전상수를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 점차 증가하다가 0.9 wt%에서 1310으로 최대값을 보이며, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이것은 밀도의 특성과 같이 La₂O₃첨가량을 증가시키기에 따라 입계층의 치밀화에 의하여 밀도가 증가함으로서 저유전율층인 기공이 감소하여 나타난 특성으로 사료된다. La₂O₃ 첨가에 따른 압전 및 유전특성을 표 1에 나타내었다.

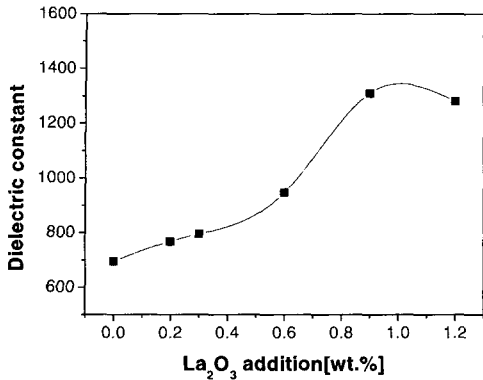


그림 8. La₂O₃ 첨가에 따른 유전상수.
Fig. 8. Dielectric constant with La₂O₃ addition.

표 1. La₂O₃ 첨가에 따른 시편의 물성.
Table 1. Physical properties of specimen with La₂O₃ addition.

La ₂ O ₃ [wt. %]	Density [g/cm ³]	Grain size [μm]	k _p	Q _m	ε _r	d ₃₃ [pC/N]	g ₃₃ [mV·m/N]	T _c [°C]
0	5.71	1.77	0.38	129	696	205	33	314
0.2	5.75	1.43	0.40	128	768	215	31	320
0.3	5.75	1.29	0.37	109	795	210	29	317
0.6	5.79	1.19	0.31	88	948	172	20	300
0.9	5.83	1.05	0.19	68	1310	95	8	298
1.2	5.8	0.94	0.15	61	1281	53	4	274

4. 결론

본 연구에서는 0.96Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}+0.04SrTiO₃의 기본조성식에 La₂O₃를 첨가시켜 첨가량에 따른 시편의 미세구조와 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La₂O₃ 첨가에 따라 그레인 크기는 감소하고 밀도는 증가하는 특성을 나타내었다.
2. La₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 결정구조는 정방정상의 상특성을 나타내었고, 상전이는 나타나지 않았다.
3. 0.2 wt%의 La₂O₃ 첨가시에 전기기계결합계수는 0.40로 최대값을 나타내었으며, La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 감소하는 특성을 나타내었으며, 유전상수는 증가하는 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(과제관리번호:-2003-B-340)주관으로 수행된 과제임

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press London, p. 115, 1971.
- [2] 이수호, 류주현, "전액 액츄에이터의 특성 및 기술동향", 전기전자재료학회지, 11권, 2호, p. 164, 1998.
- [3] 민석규, 류주현, "전극직경크기에 따른 SMD형 PbTiO₃계 세라믹 공진자의 전기적특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 671, 2002.
- [4] 정영호, 홍재일, 류주현, 박창엽, "부분방전검출용 결합진동모드 음향방출센서의 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 12호, p. 1195, 1999.
- [5] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agrano vskaya, and N. N. Krainik, "New ferroelectrics of complex composition IV", Sov. Phys.-Solid State(Eegl. Transl.), Vol. 2, No. 11, p. 2651, 1961.
- [6] T. Takenaka, K. Maruyama and K. SaKata, "(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2236, 1991.
- [7] X. Wang, H. L. Chan and C. Choy, "piezoelectric and dielectric properties of CeO₂-added(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics", Solid State Communication. Vol. 125, p. 395, 2003.
- [8] T. Takenaka, "Piezoelectric Ceramic Composition", United State Patent, No.: 6,004, 474, 1999.
- [9] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1299, 2001.
- [10] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ systems", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.