

무연 BNBТ 세라믹스의 압전특성에 미치는 La_2O_3 의 영향

손영진 · 윤만순 · 어순철[†]

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 · 저장 소재 및 부품개발 연구센터

Effects of La_2O_3 on the Piezoelectric Properties of Lead-Free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ Piezoelectric Ceramics

Young-Jin Son, Man-Soon Yoon and Soon-Chul Ur[†]

Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials (ReSEM), Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2005년 9월 15일 받음, 2005년 11월 4일 최종수정본 받음)

Abstract A lead free piezoelectric material, bismuth sodium barium titanate $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (BNBT), was considered as an environment-friendly alternatives for the current PZT system. A perovskite BNBT was synthesized by conventional bulk ceramic processing technique. In order to improve piezoelectric properties, La_2O_3 as a dopant was incorporated into the BNBT system up to 0.025 mol, and the effects on subsequent the piezoelectric and dielectric properties were systematically investigated. With increasing La_2O_3 contents, the equilibrium grain shape was remarkably evidenced and sintered density was increased. Piezoelectric and dielectric properties were shown to have maximum values at the La_2O_3 contents of 0.02 mol. La^{3+} ions seemed to act as a softener in the BNBT system and to enhance dielectric and piezoelectric properties in this study.

Key words BNBТ, Lead-free piezoelectric, La_2O_3 doping.

1. 서 론

일반적인 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT]를 기본으로 한 산화납계 페로브스카이트계 압전세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성을 갖으며 이러한 특성을 이용하여 압전변압기, 액츄에이터, 트랜스듀서, 센서, 레조네이터, 필터 등의 용도로 매우 광범위하게 응용되고 있다.¹⁾ 그러나 중량비 65% 이상의 Pb를 함유하고 있는 PZT계 세라믹스는 공정 중 휘발하는 Pb와 Pb 산화물의 인체 및 환경에 대한 유해성으로 인해 최근 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment)와 RoHS (Restriction of Hazardous Substances)와 같은 환경 규제 대상으로서 논의가 진행되고 있으며, 이에 따라 PZT의 대체소재로서 비납계 압전세라믹에 대한 연구·개발이 일본과 유럽을 중심으로 활발히 진행되고 있다.^{2,3)} 대표적인 비납계 압전세라믹스에는 Smolenskii⁴⁾에 의해 제안된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)계가 있으며, 이 소재를 기본으로 압전·유전특성의 향상을 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾ 연구결과에 따르면 BNT조성에 6 mol%의 BaTiO_3 를 첨가할 경우 상경계(morphotropic phase boundary; MPB)가 얻어지며, 비납계 소재 가운데 상대적으로 높은 전기기

계결합계수 (k_{33} , k_p)와 주파수 정수 N_p ($\approx 3000 \text{ Hz} \cdot \text{m}$)를 갖고, 비교적 우수한 기계적 강도를 나타내고 있으므로, 초음파센서로의 응용이 기대되는 재료이다.⁶⁾ 본 연구에서는 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 무연 압전세라믹스 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (이하 BNBТ)조성에 La_2O_3 를 첨가하여, 페로브스카이트 상의 합성율을 증대시키고자 하였으며, 압전·유전특성을 향상시키기 위하여 첨가량에 따른 소결 특성 및 전기적 특성을 측정·평가하였다.

2. 실험 방법

$(\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (이하 BLNBТ) ($0 \leq x \leq 0.025 \text{ mol}$)의 조성이 되도록 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , TiO_2 및 La_2O_3 원료분말을 지르코니아 볼과 증류수를 이용하여 24시간 볼 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 100 mesh 이하로 분급한 후 고순도 알루미늄나 도가니를 이용하여 1123 K에서 2시간 하소하였다. 하소 후 분말을 알루미늄나 유발에서 조분쇄한 후 99.9%의 고순도 알코올을 사용하여 72시간 습식분쇄를 행하였다. 분쇄가 끝나기 2시간 전에 결합제로 PVB(polyvinyl butyral co-vinyl)를 첨가하였으며, 분쇄가 끝난 후 결합제가 첨가된 slurry를 가열·교반하여 완전히 건조시킨 후 건조된 분

[†]E-Mail : scur@chungju.ac.kr

말을 80 mesh로 분급하였다. 이와 같이 제조된 분말을 직경이 25 mm인 금형을 이용하여 100 MPa의 성형압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형된 원판형 시편을 923 K에서 2시간 동안 결합제를 제거한 후, 밀폐된 알루미늄도가니 속에서 성형된 시편위에 동일 조성의 분말을 덮어 1423 K에서 2시간 동안 소결을 행하였다. X-선 회절 분석기(XRD; Rigaku D/MAX-2500H)를 사용하여 소결체의 상을 확인하였으며, 시편을 연마하여 1403 K 온도에서 thermal etching시킨 다음 주사전자현미경(SEM; Hitachi S-2400)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전극 형성을 위해 소결 시편의 양쪽 면을 연마한 후, 전도성 silver paste(Metech Inc. #3288)를 도포하여 923 K에서 20분간 소부하였다. 전극이 소부된 시편을 333 K로 유지한 실리콘 오일 항온조에서 7.5 kV/mm의 전계를 가하여 40분간 분극 처리하였다. 분극 처리된 시편을 24시간 동안 공기 중에서 상온 방치한 후, impedance/gain phase analyzer(HP 4194A)를 사용하여 압전 세라믹스 특성측정에 관한 IRE 표준 공진-반공진(resonance-antiresonance)방법에 따라 압전 특성을 측정하였다.⁷⁾ 주파수의 변화에 따라 임피던스를 측정하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a)를 구하였고, 공진주파수에서 임피던스 값인 공진저항(R)을 측정하였다. 이로부터 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였으며, 또한 1 kHz에서의 정전용량(C)을 측정하여 비유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

하소온도를 예측하기 위하여 초기 혼합분말을 채취한 후 TG/DTA 실험을 행하였다. Fig. 1은 온도에 따른 BLNBT 분말의 TG/DTA 분석 결과이다. 고용화 반응은 935.7 K에서 시작된 후 1115.8 K에서 완료된 것으로 판단되었으며, 이에 따라 하소온도는 반응완료 온도보다 약간 높은 1123 K로 결정하였다.

Fig. 2는 BLNBT 조성계에서 La₂O₃ 첨가량에 따른 X-선 회절시험(XRD) 결과를 나타내고 있다. 모든 조성의 시편에서 2차상, pyrochlore상 등이 존재하지 않는 페로브스카이트 고용체상이 합성된 것을 알 수 있다. 또한, La₂O₃ 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 $2\theta=46\sim 47.2^\circ$ 부근에서 scan speed를 0.01/min, 0.01/step으로 하여 측정하였으며, 그 결과 Fig. 2(b)와 같이 0.015 mol 이상의 La₂O₃가 첨가된 시편에서부터 정방정상에 기인한 회절 피크의 분리가 관찰되었다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 능면정상과 정방정상이 공존하는 영역⁸⁾이 나타나는데, 그 결과 능면정상과 정방정상이 등비로 공존하는 상경계영역이 존재하게 되므로 유효분극수가 증가하여 압전 및 유전특성을 증가시키는 것이 가능한 것으로 판단된다.

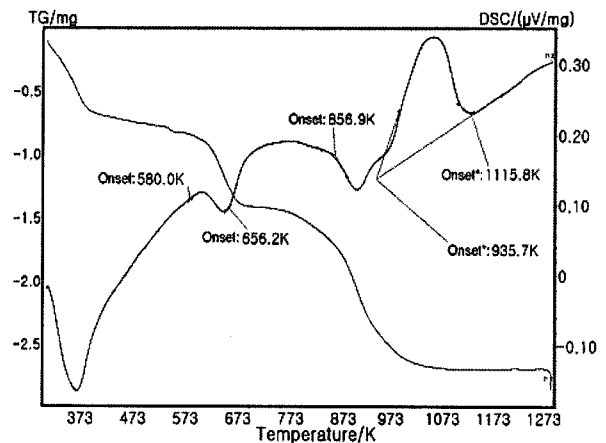


Fig. 1. TG/DSC curves of as-mixed (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ powders.

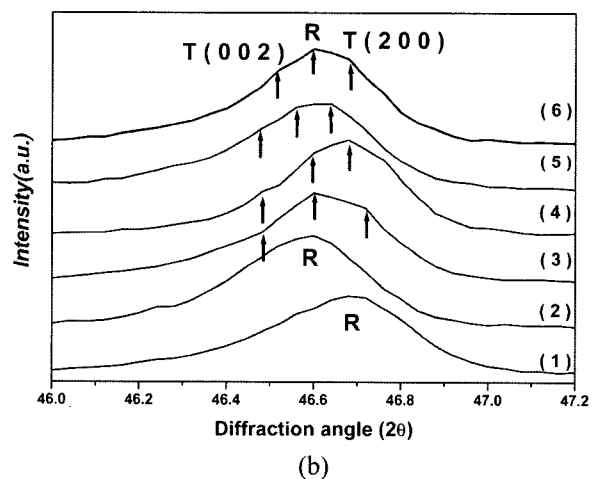
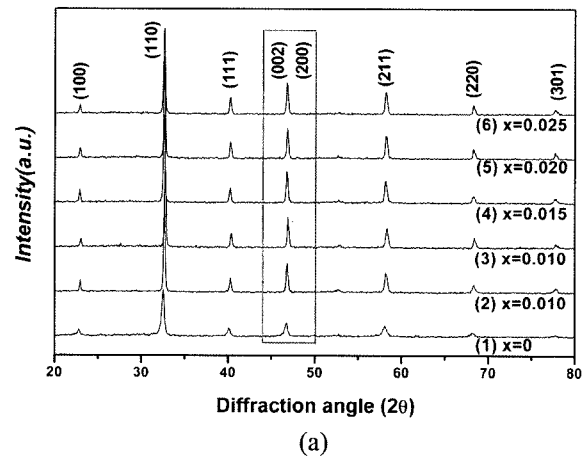


Fig. 2. (a) XRD patterns of BLNBT as a function of La₂O₃ contents, (b). Enlarged section of XRD patterns between 46~47.2 (scan speed : 0.01/min., 0.01/step)

Fig. 3은 1423 K에서 2시간 동안 소결한 시편을 경면 연마하여 1403 K에서 20분간 thermal etching한 다음 주

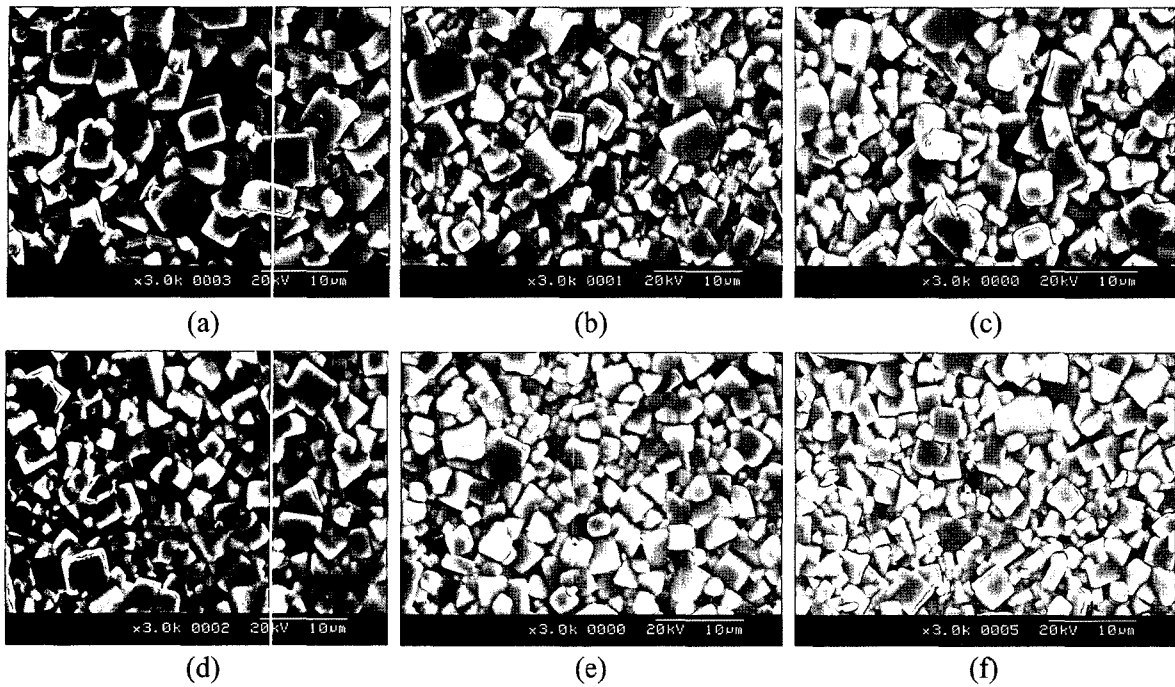


Fig. 3. Scanning Electron micrographs of BLNBT sintered at 1423 K for 2 hr with various La_2O_3 molar contents : (a) $x=0$ mol, (b) $x=0.005$ mol, (c) $x=0.010$ mol, (d) $x=0.015$ mol, (e) $x=0.020$ mol and (f) $x=0.025$ mol.

사전자현미경으로 관찰한 미세구조 결과이다. La_2O_3 첨가량의 증가와 함께 결정립크기가 균일하게 되며, 결정립의 평형형상⁹⁾이 명확해지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 La_2O_3 첨가에 따른 BNBT 조성의 비유전상수와 밀도 변화를 나타내고 있다. La_2O_3 첨가가 증가함에 따라 비유전상수와 밀도가 증가하였으며 0.025 mol에서 비유전율은 478, 밀도는 5.82 g/cm^3 로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 3의 미세구조 관찰결과와 일치하는 것으로 La_2O_3 첨가에 따라 유전율이 낮은 기공의 감소와 치밀한 입계의 형성에 따른 밀도의 증가로 해석되어진다.¹⁰⁾

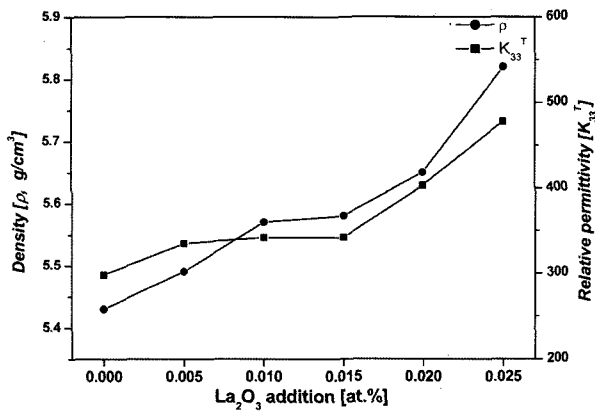
Fig. 4(b)는 La_2O_3 첨가에 따른 BNBT의 전기 기계 결합 계수(k_p)와 기계적 품질 계수(Q_m)를 나타낸다. 기계적 품질 계수는 La_2O_3 첨가량의 증가와 함께 감소하고 있으며, 이러한 현상은 분역 활동도의 증가와 비유전율의 증가에 기인한 현상으로 해석될 수 있다. 한편, 전기 기계 결합 계수는 La_2O_3 가 0.020 mol 첨가될 때 까지 증가하여 최대값 14.2%를 나타낸 후 감소하고 있다. 이상의 결과로부터 Bi^{3+} 자리에 치환된 La^{+3} 이온은 능면정상과 정방정상이 공존하는 상경계 영역을 유도하고 유효 분역수를 증가시키는 것으로 판단되며, 이에 따라 분극 효율이 증가되어 전기 기계 결합 계수가 증가하는 것으로 사료된다.^{11,12)}

Fig. 5는 La_2O_3 첨가에 따른 BNBT 조성의 압전전하상수(d_{31})의 변화를 나타내고 있다. Fig. 4의 전기 기계 결합

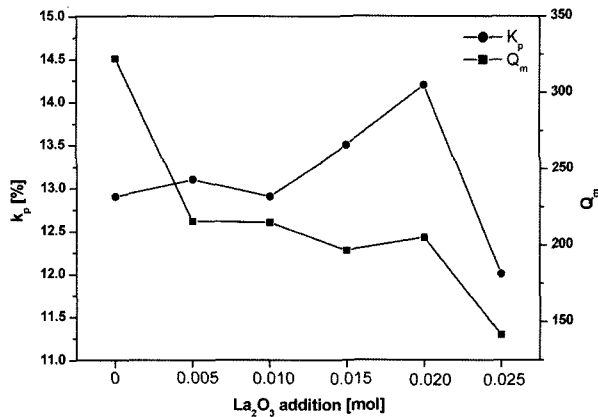
계수의 결과와 유사하게 압전전하상수는 0.020 mol의 La_2O_3 첨가시 18.4 pC/N의 최대값을 갖는다. 이상의 결과로부터 능면정상을 갖는 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 조성계에 정방정상을 유도하는 La_2O_3 를 첨가함에 따라 상경계 영역인 0.02 mol에서 최대 압전상수 값이 나타나는 것으로 판단된다. 한편, La_2O_3 의 첨가량이 0.025 mol로 증가한 경우 Fig. 4, 5의 결과와 같이 압전특성의 감소가 나타나고 있다. 이러한 현상은 La^{+3} 의 첨가에 의하여 분극효율은 증가하지만,^{11,12)} 소결역치효과에 의하여, 결정립 크기가 감소하여 분역 속박 효과가 지배적으로 발생함으로써 발생하는 현상으로 판단된다.

4. 결 론

$(\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 조성의 압전 세라믹스를 고상반응법에 의해 합성하였으며, 2차상과 pyrochlore 상이 존재하지 않는 단일 페로브스카이트 고용체상을 얻었다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 능면정상과 정방정상이 공존하는 상경계 영역이 존재하였다. 미세구조변화는 La_2O_3 첨가량의 증가와 함께 기공율의 감소를 보이고, 결정입계의 형성도가 증가함에 따라 소결 밀도는 최대 5.82 g/cm^3 나타내었다. La_2O_3 첨가량에 따른 압전특성을 분석한 결과, 0.020 mol 첨가시 압전상수(d_{31})와 전기 기계 결합 계수(k_p)는 각각 18.4 pC/N, 14.2%로 최대값을 나타낸 반면 기계적 품질계수는 La_2O_3 첨가에 따른 분역 활동도의 증



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Density (ρ) and relative permittivity (k_{33}^T), (b) electromechanical coupling factor (k_p) and mechanical quality factor (Q_m) as a function of La₂O₃ content in BLNBT composition sintered at 1423 K for 2 hr.

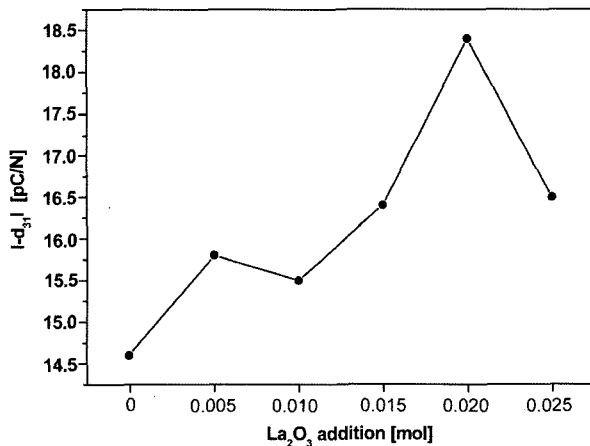


Fig. 5. Piezoelectric charge constant (d_{31}) as a function of La₂O₃ content in BLNBT composition sintered at 1423 K for 2 hr.

가와 비유전율의 증가로 인하여 급격히 감소하였다. 이와 같이 비납계 BNBT세라믹스는 La₂O₃ 첨가에 의해 압전 및 유전특성이 향상되었으며, 향후 공중 초음파 소자로서 활용가능성이 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터(RRC)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Long, H. Chen and Z. Meng, Mater. Sci. and Eng. **B99**, 445 (2003).
2. N. Setter, Piezoelectric Materials in Devices, Ceramics Laboratory, EPFL, Swiss, p.389 (2002).
3. H. Nagata and T. Takenaka, J. of Euro. Ceram. Soc., **21**, 1299 (2001).
4. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, Sov. Phys. -Solid State (Engl. Transl.), **2**, 2651 (1961).
5. B.-J. Chu, D.-R. Chen, G.-R. Lia and Q.-R. Yin, J. of Euro. Ceram. Soc., **22**, 2115 (2002).
6. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. of Appl. Phys., **30**, 2236 (1991).
7. IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Measurements of Piezoelectric Ceramics, Proc., **49**, 1161 (1961).
8. C. Peng, J.-F. Li and W. Gong, Mater. Letters, **59**, 1576 (2005).
9. D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd Edition, Chapman & Hall, p.115 (1989)
10. B. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, New York, p.237, (1971).
11. T. Yamamoto, Am. Ceram. Soc. Bull., **71**, 978 (1992).
12. M. J. Kim and S. C. Choi, J. Kor. Ceram. Soc., **36**, 1108 (1999).