

La₂O₃ 첨가에 따른 무연 BNKT세라믹의 압전 특성

이현석, 이창배, 류주현, 정영호*, 홍재일**, 정광현***
세명대학교, 동서울대학*, 인하대학교**

Piezoelectric properties of Pb-free BNKT ceramics with the amount of La₂O₃ addition

Hyun-Seok Lee, Chang-bae Lee, Ju-Hyun Yoo, Yeong-Ho Jeong*, Jael-Il Hong**, Kwang-Hyun Chung***
Semyung univ., KEPRI*, Dongseoul college**, Inha univ.***

Abstract

In this study, lead-free piezoelectric ceramics were investigated for pressure sensor applications as a function of the amount of La₂O₃ addition at BNKT system. With increasing amount of La₂O₃ addition, density and dielectric constant were increased up to 0.9wt% addition and decreased after 0.9wt% addition, electromechanical coupling factor(k_p) and mechanical quality factor(Q_m) showed the maximum values at 0.2wt% addition and decreased after 0.2wt% addition. The k_p , density, dielectric constant and Q_m were showed the optimum values of 0.40, 5.71g/cm³, 768 and 118 at La₂O₃ 0.2wt% addition, respectively.

Key Words : lead-free ceramics, Electromechanical coupling factor(k_p), Mechanical quality factor(Q_m)

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로써 많이 이용되고 있다. PbTiO₃와 PbZrO₃의 고용체에서 정방정계-삼방정계의 상경계(MPB)에서 강한 압전성을 가지며 390℃의 Curie 온도를 가지는 PZT 고용체가 발견됨에 따라서 이 세라믹스를 이용해서 압전 정효과, 역효과를 이용한 액추에이터나 압전트랜듀서, 센서, 레조네이터등 압전세라믹스의 활용에 대한 연구가 광대하게 이루어졌다[1]. 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 1000℃이상에서 급격하게 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위해 excess로 PbO를 첨가시켜제조하고 있다. 이는 환경오염을 야기시킴은 물론이요 가격 경쟁력 측면에도 많은 문제를 가지고 있어 Pb-free 조성 세라믹스개발에 관한 연구가 활발히 진행되

고 있다.

Smolenskii[2]에 의해 알려진 perovskite 형을 가지는 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다. 강한 압전성과 320℃정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극(Pr:remnant polarization)을 가져 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질 중 하나라고 여겨지고 있다. 그러나 이 BNT세라믹스는 200℃부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73kV/cm의 항전계(Ec:coercive field), 분극과정중 높은 도전성으로 분극처리의 어려움 등을 가져 이 BNT세라믹스에 BaTiO₃, CeO₂, BiO₂, ScO₂ [3-6]등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량으로 많은 연구가 수행 되어졌다.

이중에서 Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5} TiO₃(BNKT) 세라믹스에서 x=0.16~0.2 부근에서 삼방정상인(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃와 정방정상인 (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ 사이의 상경계가 존재하며 이 상경계 부근에서 PZT의 상경계 특성

과 유사한 높은 유전 및 압전성이 발견되었다.[7]

따라서, 본 연구에서는 BNKT 세라믹스에 압전 특성을 증가시키기 위해 알칼리 토금속인 Sr과 희토류 금속인 La를 각각 치환,첨가시켜 제조하여 그에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 비압전 압력센서로서의 응용성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에서는 다음과 같은 기본 조성식을 사용하여 실험을 하였다.

$0.96\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 0.04\text{SrTiO}_3(\text{BNKT}) + y\text{wt}\%$
 La_2O_3 . 우선 $\text{Bi}_2\text{O}_3(99\%)$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(99.5\%)$, $\text{TiO}_2(99\%)$, $\text{K}_2\text{CO}_3(99.5\%)$, $\text{SrCO}_3(99.9\%)$, $\text{Nb}_2\text{O}_5(99.9\%)$, $\text{La}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 를 출발원료로 사용하였다. y 를 0~1.2wt%까지 변화를 주어 조성에 따른 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아볼을 사용하여 24시간 혼합, 분쇄하였으며, 볼밀한 시료를 80℃에서 10시간동안 건조하였으며, 건조된 분말을 100mesh로 조립한 후 알루미나 도가니에서 800℃에서 1시간 하소하였다. 하소 후 1차 밀링과 동일하게 24시간 혼합, 분쇄하고, 80℃에서 10시간동안 건조하였다. PVA(5wt%수용액)을 5wt% 첨가하여 직경이 13, 21mm 로 1[ton/cm²]의 힘으로 일축 성형하였다. 성형된 시편을 1150℃에서 2시간동안 소결을 하였고, 두께를 1mm로 연마하였다. 은전극을 부착시켜 25~120℃에서 실리콘유에 넣어서 15분간 4kV/mm의 전계를 가해 분극 하였다. 분극한 시편을 24시간 경과 후 특성을 측정하였다. 유전특성을 측정하기 위해 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였으며, Impedance analyzer (Agilent 4294)를 사용하여 IRE 공진-반공진 법에 따라 시편의 압전 특성을 계산하였다. 시편의 미세구조와 결정구조분석은 각각 SEM 및 XRD 분석장비를 사용하여 측정하였다

3. 결과 및 고찰

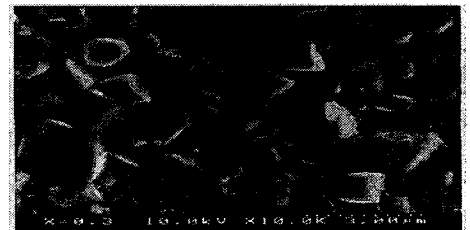
그림 1은 La_2O_3 첨가에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 시편의 그레인 크기는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 그러나 그레인과 그레인 사이의 입계층이



BNKT



BNKT+0.2wt% La_2O_3



BNKT+0.3wt% La_2O_3



BNKT+1.2wt% La_2O_3

그림 1. La_2O_3 첨가에 따른 시편의 미세구조.

치밀화되어 기공의 분포는 점차 감소하는 특성 보였다. 따라서 La_2O_3 의 첨가에 따른 밀도의 증가는 그레인크기의 감소로 인한 입계층의 치밀화에 의하여 나타난 것으로 사료된다.

그림 2는 La_2O_3 첨가에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸다.첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하여 0.9wt%이상 첨가시에는 오히려 밀도가 감소하고 있는 데 이는 과잉첨가로 인한 이상발생으로 생각된다.

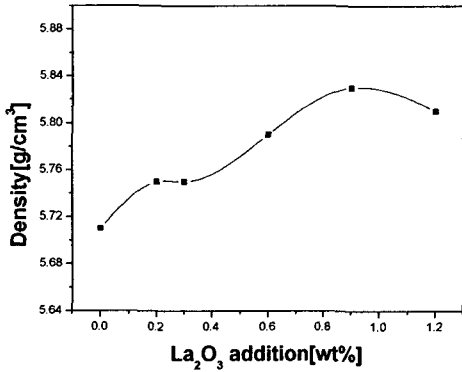
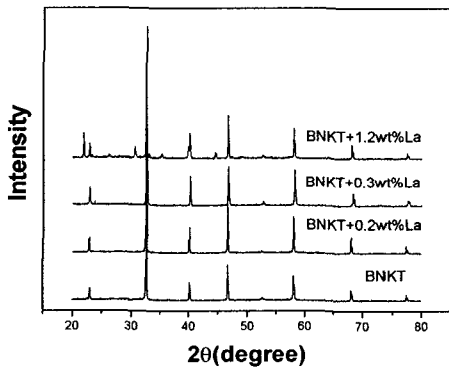
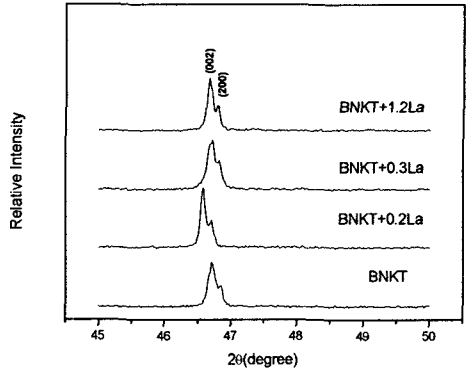


그림 2. La₂O₃ 첨가에 따른 시편의 밀도.

그림 3은 La₂O₃ 첨가에 따라 제작된 시편의 결정 구조 분석을 나타낸다. La₂O₃ 첨가량에 따른 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 1.2wt%에서는 과잉첨가로 인하여 미반응물에 의한 2차상이 측정되었다.



(a) 넓은 각도범위



(b) 좁은 각도범위

그림 3. La₂O₃ 첨가에 따른 X-ray 회절 패턴.

그림 4는 La₂O₃ 첨가에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 0.2wt%첨가에서의 전기기계결합계수는 0.40으로 최대값을 보이며 증가하는 특성을 나타내었고, 그 이상의 첨가시에는 선형적으로 감소하는 특성을 나타냈다. 그림 5는 La₂O₃ 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 La₂O₃첨가

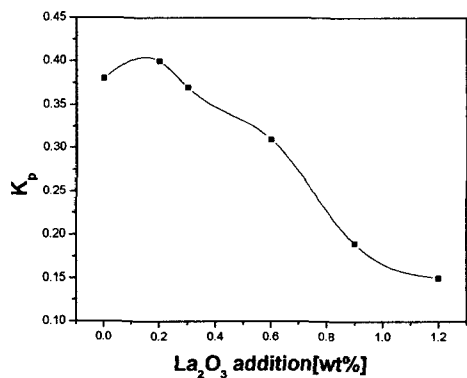


그림 4. La₂O₃ 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p).

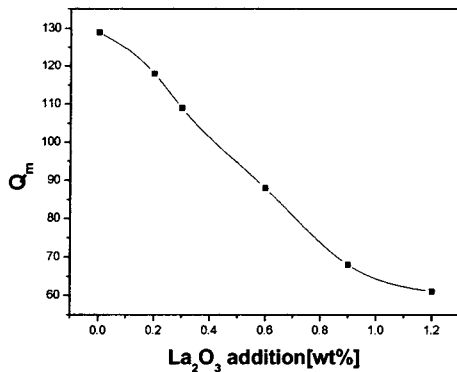


그림 5. La₂O₃ 첨가에 따른 기계적품질계수(Q_m).

에 따라 1.06Å의 이온반경을 갖는 La³⁺이온이 이온 반경이 비슷한 1.02Å의 이온반경을 갖는 Na¹⁺자리에 치환되어 일반적인 소프트너로서의 작용을 보인 것으로 사료되며, 0.2wt%이상 첨가시에 나타난 전기기계결합계수의 감소는 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상변화를 보이는 BN KT세라믹스가 La₂O₃첨가에 의하여 강유전상-반강유전상의 상전이 온도가 감소하여, 분극효율이 감소함으로써 나타난 것으로 사료된다.

그림 6는 La₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸다. La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 점차 증가하다가 0.9wt%에서 1310으로 최대값을 보이며, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 0.9wt%첨가 미만에서는 밀도의 특성과 같이 La₂O₃첨가량을 증가시킴에 따라 입계층의 치밀

표 1. La₂O₃ 첨가에 따른 시편의 물성

| La wt% | 0 | 0.2 | 0.3 | 0.6 | 0.9 | 1.2 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Density [g/cm ³] | 5.71 | 5.75 | 5.75 | 5.79 | 5.83 | 5.80 |
| Qm | 129 | 118 | 109 | 88 | 68 | 61 |
| Kp | 0.38 | 0.40 | 0.37 | 0.31 | 0.19 | 0.15 |
| Dielectric Constant | 696 | 768 | 795 | 948 | 1310 | 1281 |

화에 의하여 밀도가 증가함으로써 저유전율층인 기공이 감소하여 나타난 특성으로 사료된다. 또한,

0.9wt%이상에서는 역시 이상이 나타나기 때문이다. La₂O₃ 첨가에 따른 압전 및 유전특성을 표 1에 정리하여 나타내었다.

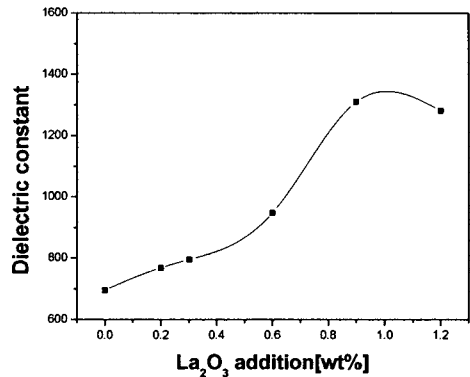


그림 6. La₂O₃ 첨가에 따른 유전상수.

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. 0.2wt%의 La₂O₃ 첨가시에 전기기계결합계수, k_p는 0.4로 최대값을 나타내었으며, La₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수, Q_m은 감소하는 특성을 나타내었으며, 유전상수는 증가하는 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2003-B-340)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "piezoelectric ceramics", Academic Press London, p. 115, 1971
- [2] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agronovskaya and N. N Krainik, Sov. Phys.-Solid State(Engl. Transl.) 2, p.2651, 1961.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] T. Takenaka, United State Patent, No. 6004474, 1999.
- [6] 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.