

무연 0.74(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.26SrTiO₃ 압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화

김성현, 이상훈, 한형수, 이재신 

울산대학교 첨단소재공학부

Piezoelectric Characteristics of Lead-Free 0.74(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.26SrTiO₃ Ceramics According to Calcination Temperature

Seong-Hyun Kim, Sang-Hun Lee, Hyoung-Su Han, and Jae-Shin Lee

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received September 5, 2018; Revised October 18, 2018; Accepted October 19, 2018)

Abstract: In this study, we investigated the optimum calcination temperature of lead-free 0.74(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.26SrTiO₃ (BNST) piezoelectric ceramics by analyzing the crystal structure, dielectric properties, and electric field-induced strain behavior. BNST ceramics prepared by conventional solid-state reaction methods at various calcination temperatures according to the industrial standard. All samples of BNST ceramics were subsequently sintered at 1,175°C for 2 h. Crystal structure classification of the ceramics showed a single perovskite phase, with no second phase detectable for the samples calcined at 750°C or higher. BNST samples calcined at 850°C exhibited the most optimal values for itsand the common physical parameters of density = 5.518 g/cm³, $\epsilon = 1,871.837$, $\tan\delta = 0.047$, and $d_{33}^* = 874$ pm/V.

Keywords: Piezoelectric, Lead-free ceramics, Calcination temperature

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃를 기본 소재로 하고 있는 압전 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성을 가짐으로써 압전 센서와, 액추에이터 등의 여러 응용분야에 널리 사용되고 있다 [1]. 하지만 PZT 세라믹스에서 60% 이상 함유된 납은 인체와 환경에 유해한 원소로 세계적으로 환경 규제가 엄격해짐에 따라 납을 대체하기 위한 친환경 무연 압전 세라믹스의 개발이 활발히 진행되고 있다 [2-4].

페로브스카이트(perovskite)형을 가지는 다양한 무연 압전 소재 중 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT)는 강한 압전성

과 320°C의 높은 큐리온도(T_c), 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류 분극(P_r) 특성을 가지고 있어 납 기반의 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 소재 중 하나로 여겨지고 있다 [5]. 하지만 높은 항전계(E_c), 높은 도전성으로 인해 분극이 어렵다는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT) 조성에 여러 가지 불순물이나 ABO₃ 변성체를 첨가하는 실험이 많이 진행되었는데 그중 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT)에 SrTiO₃(ST)를 첨가하여 강유전체(ferroelectrics)에서 릴렉서(relaxor)로 상전이를 일으키는 실험이 활발히 진행되었다 [6,7]. 이 실험 중 상경계가 나타나는 조성에서 유전 및 압전 특성은 물론 저전계 특성이 크게 향상되는 것으로 알려졌다 [8].

하지만 이 뛰어난 변형특성을 나타내는 조성에 대해서도 같은 조성 상에서 공정의 변수에 따라 특성이 크게 달라질 수 있다 [9,10]. 따라서 압전 특성에 대해

✉ Jae-Shin Lee; jslee@ulsan.ac.kr

조성에 따른 효과를 알아보기 전에, BNT-ST 세라믹스에서 최적의 공정 조건을 찾는 데에 주목할 필요성이 있다. 이에 본 실험에서는 각각 다른 온도에서 하소 처리된 BNT-ST 세라믹스의 구조와 특성을 살펴봄으로써 하소온도의 변화가 BNT-ST 세라믹스의 결정구조와 미세구조, 변형특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서의 조성은 다음과 같으며 일반적인 고상 반응법으로 세라믹 분말을 제조하였다.



위 조성에서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 와 SrCO_3 를 출발 원료로 사용하였으며 사용된 원료분말은 모두 순도 99% 이상의 시약 급 분말로 4가지 분말의 제조회사는 일본의 고순도 화학(Kojundo Chemical)이다. 원료의 평량은 위의 식과 같이 진행되었고 에탄올과 지르코니아볼을 분산매체로 사용하여 24시간 동안 볼밀링법으로 혼합, 분쇄한 뒤 건조하였다. 건조된 분말을 6분류로 나누어 650~900°C 범위로 각 50°C씩 하소온도에 변화를 주어 각각 2시간씩 진행하였다. 이 중 900°C에서 하소된 분말은 변색되었으며 분쇄 등 분말 가공에 어려움이 있어 본 연구에는 포함하지 않았다. 하소된 분말을 재혼합, 분쇄 후 건조하여 PVA를 적정량 첨가하고 12 mm 직경의 몰더를 이용하여 196 MPa의 압력하에서 일축가압법으로 건식 성형하여 성형체를 제작하였다. 이러한 방법으로 성형된 각 분말의 시편을 1,175°C의 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위해 두께 1 mm로 연마한 시편에 Ag전극을 스크린도포법을 이용하여 양면에 도포한 뒤 700°C에서 30분간 소분 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

$0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ 의 조성을 가지는 세라믹스의 공정조건에서 하소조건 중 온도를 변화시켜 1,175°C에서 2시간 동안 소결하여 제작한 시편들의 수축률 변화를 그림 1에 나타내었다. 하소온도는 650~850°C 범위로 변화시켰으며 하소온도가 증가할수록 약간씩 수축률이 감소하는 것으로 보이나 모든 조건에서

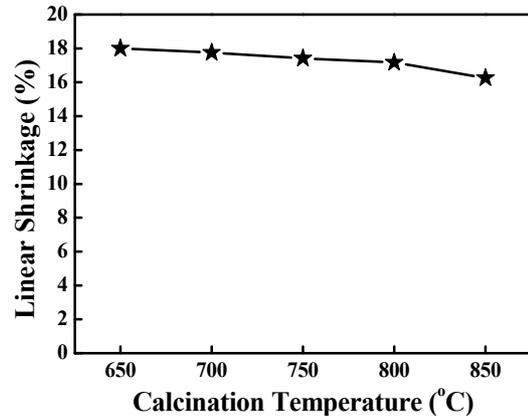


Fig. 1. Linear shrinkage with calcination temperature.

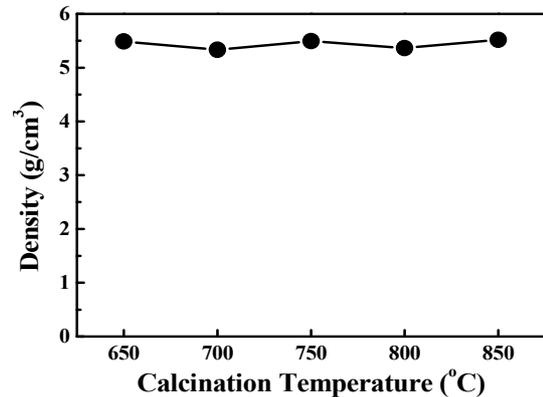


Fig. 2. Density with calcination temperature.

압전 세라믹스의 적정 소결 수축률을 만족시키는 것으로 확인할 수 있었다.

하소온도를 변화시킨 시편들의 밀도를 아르키메데스법을 사용하여 그림 2에 나타내었다. 본 실험에서 제작된 모든 하소조건에서의 BNST26 시편들의 5.331~5.518 g/cm³의 범위에 위치해 있으며 일정하게 증가하거나 감소하는 경향 없이 적정 범위에 분포되어 있음을 확인하였다.

그림 3은 하소온도의 변화에 따라 제조된 분말들의 X선 회절모양을 나타낸 것이다. 850°C, 750°C의 하소온도 분말에서 제2상을 가지지 않는 페로브스카이트 구조를 가지는 것으로 확인되었으나 700°C와 650°C의 온도에서 하소된 분말의 경우 페로브스카이트 구조를 가지는 분말의 피크와 함께 본 실험에서 사용된 SrCO_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 분말에서 나타나는 피크가 함께 보였다. 따라서 700°C와 650°C의 하소온도에서는 평량된 모든 분말이 제대로 합성되었다고 보긴 힘들며 X선 회절 분

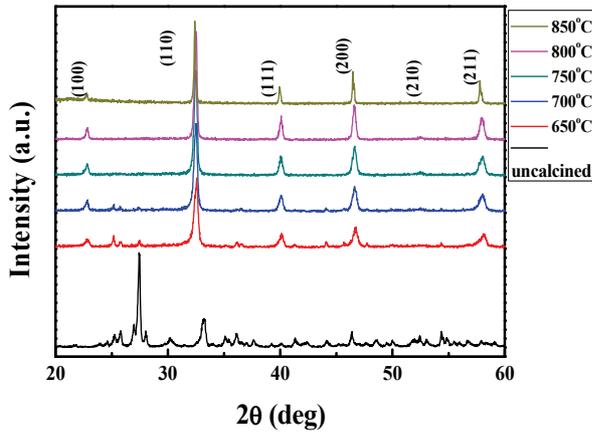


Fig. 3. X-ray diffraction patterns with calcination temperature.

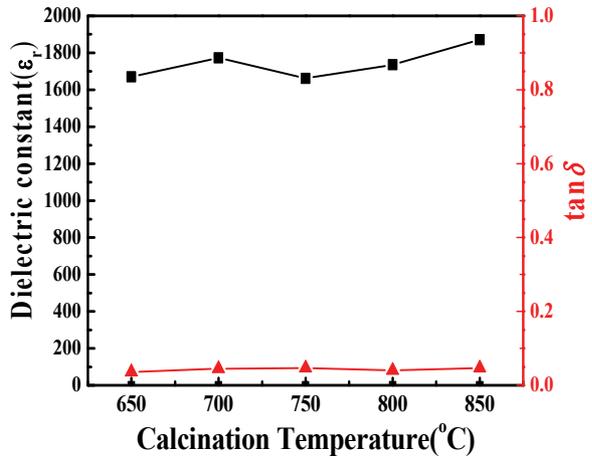


Fig. 4. Dielectric constant and $\tan\delta$ with calcination temperature.

석상에서 보이는 최소 하소온도는 700°C에서 750°C 범위 내에 있는 것으로 확인되었다.

그림 4는 공정 조건 중 하소온도 변화에 따라 제작된 시편의 상온에서의 유전상수와 유전 손실 값($\tan\delta$)을 나타낸 것이다. 하소온도가 650°C에서 850°C로 증가할수록 대체로 증가하는 특성을 나타냈으며 850°C의 하소온도에서 1,872로 최대의 유전 상수 값을 나타냈다. 또한 750°C에서 약간 감소하였다가 증가하였으나 모든 하소조건 사이에서 큰 차이를 보이지 않았다. 유전 손실은 약 3~4% 범위로 모두 정상적인 유전체 특성을 나타내었다.

그림 5와 그림 6은 BNT-ST의 제조과정 중 하소온도의 변화가 전계유기 변형 거동에 미치는 영향을 나타낸 것이며 최대 전계(E_{max})를 2 kV/mm, 3 kV/mm, 4 kV/mm로 변화를 주며 측정을 진행하였다.

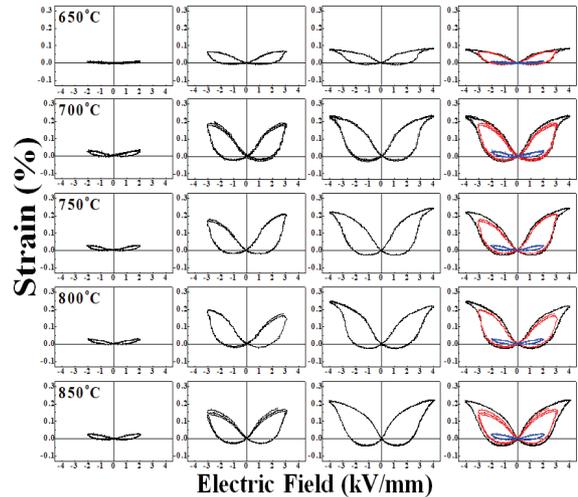


Fig. 5. The bipolar S-E loops with calcination temperature.

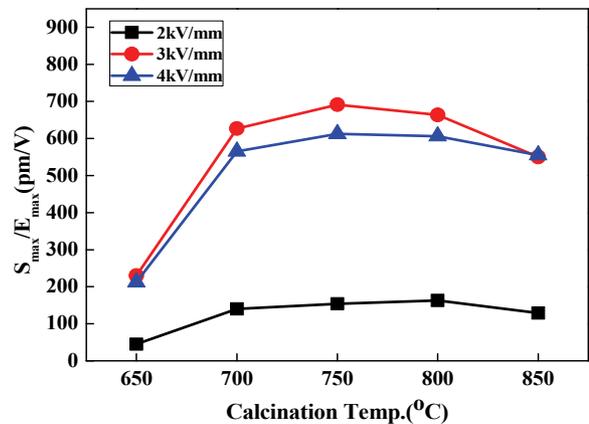


Fig. 6. S_{max}/E_{max} in the bipolar with calcination temperature.

그림 5는 하소온도에 따라 쌍극성 변형률-전계 이력 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 650°C의 하소온도로 제작된 시편의 경우 변형률이 다른 시편들에 비해 현저히 감소하였다. 반면에 700°C 이상의 시편에서는 일반적으로 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ 조성의 시편에서 보이는 강유전체와 락렉서의 상경계의 거대 변형특성을 나타내었으며 하소온도 변화에 따른 뚜렷한 변화는 보이지 않았다.

그림 7은 하소온도에 따라 단극성 변형률-전계 이력 곡선을 나타낸 것이다. 쌍극성 변형률-전계 이력곡선에서 나타난 650°C에서의 현저한 특성 저하는 나타나지 않았으며 하소온도가 650°C에서 850°C로 점차 증가함에 따라 최대 전계 3 kV/mm, 4 kV/mm에서의 최대 변형률이 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있었다.

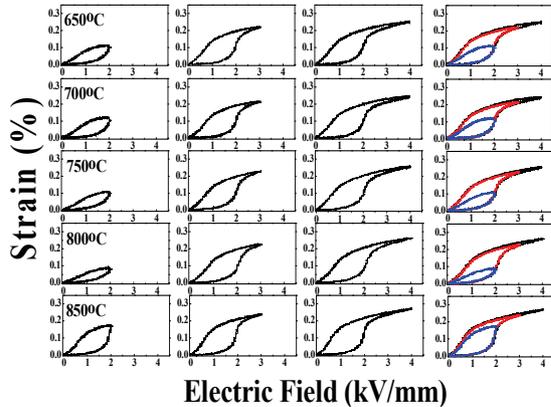


Fig. 7. The unipolar S-E loops with calcination temperature.

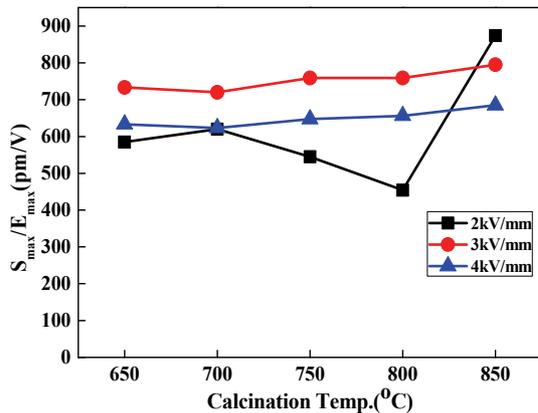


Fig. 8. S_{max}/E_{max} in the unipolar with calcination temperature.

반면에 최대 전계가 2 kV/mm일 때, 650°C와 700°C로 하소온도가 증가하였을 때 최대 변형률이 약간 증가하는 현상을 보였다가 700°C에서 800°C로 하소온도가 증가함에 따라 최대 변형률이 감소하는 현상을 나타내었다가 850°C의 하소온도로 제작된 시편에서 급격히 큰 변형률을 보여주었다.

하소온도의 변화에 따라 측정된 각 전계에서의 최대 변형률을 그림 8에 나타내었다. 3가지 최대 전계에서의 변형률 변화 중 최대 전계가 2 kV/mm에서의 저전계 특성의 변화가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 3 kV/mm에서 하소온도가 650°C에서 850°C로 점차 증가함에 따라 S_{max}/E_{max} 값이 733 pm/V에서 795 pm/V로 조금씩 증가하였고 4 kV/mm에서도 마찬가지로 633 pm/V에서 685 pm/V로 조금씩 증가하였으나 두 전계 모두 700°C에서는 S_{max}/E_{max} 값이 소폭 감소하는 경향을 보였다.

반면에 2 kV/mm에서는 650°C의 하소온도에서 585

Table 1. Characteristics of specimens.

Calcination temp. (°C)	Shrinkage (%)	Density (g/cm ³)	Dielectric constant (ϵ_r)	Dielectric loss ($\tan\delta$)	d_{33}^* (pm/V) (at 2 kV/mm)
650	18.00	5.488	1669.834	0.0365	585
700	17.75	5.311	1772.994	0.0451	620
750	17.42	5.494	1661.777	0.0471	545
800	17.17	5.365	1735.355	0.0405	454
850	16.25	5.518	1871.837	0.0471	874

pm/V로 시작하여 700°C까지 소폭 증가하였다. 이후 점차 감소하여 800°C에서 454 pm/V로 가장 낮은 특성이 나타났다가 850°C에서 874 pm/V로 큰 폭으로 증가한다. 결과적으로 변형률에 미치는 영향을 봤을 때 5가지 온도 중 유일하게 850°C의 하소온도에서 저전계로 갈수록 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 850°C의 하소온도에서 제작된 시편이 측정된 모든 전계에서 가장 우수한 변형률 특성을 나타낸 것으로 보아 650°C 이상 850°C 이하의 하소온도에서 제작된 BNT-ST 세라믹스 시편 중 850°C의 하소온도에서 최적의 변형 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 0.74(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.26SrTiO₃ 조성의 무연 압전 세라믹스의 제조 공정 과정 중에 하소 단계에서의 온도 변화에 따른 결정구조, 전계 유기 변형률을 분석하여 최적의 하소온도를 찾는 실험을 진행하였다. 결론적으로 본 실험에서 진행한 하소온도 650~850°C 중 850°C의 하소온도에서 제작된 시편의 특성이 각 최대 전계 2 kV/mm, 3 kV/mm, 4 kV/mm에서 874 pm/V, 795 pm/V, 685 pm/V로 가장 우수한 특성이 나타났다. 이러한 결과로 0.74(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.26SrTiO₃ 조성을 가지는 무연 압전 세라믹스의 최적의 하소조건을 찾아낼 수 있었다. 하지만 좀 더 정확한 최적의 조건을 찾기 위해서는 더 넓은 범위의 변화나 좀 더 다양한 공정조건 변화의 통한 더욱 자세한 후속 연구가 필요할 것으로 보인다.

ORCID

Jae-Shin Lee

<https://orcid.org/0000-0001-9907-2650>

감사의 글

이 논문은 2018년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지역대학우수과학자지원사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호: 2016R1D1A3B01008169).

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London, 1971) p. 115.
- [2] C. H. Hong, H. P. Kim, B. Y. Choi, H. S. Han, J. S. Son, C. W. Ahn, and W. Jo, *J. Mater.*, **2**, 1 (2016).
- [3] M. H. Lee and T. K. Song, *Ceramist*, **17**, 32 (2014).
- [4] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009).
- [5] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2651 (1961).
- [6] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira, and K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1827 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.001>]
- [7] B. Parija, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, S. Panigrahi, E. Longo, and N. C. Batista, *Appl. Phys. A*, **109**, 715 (2012).
- [8] M. Acosta, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1937 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12884>]
- [9] J. Koruza, V. Rojas, L. Molina-Luna, U. Kunz, M. Duerschnebel, H. J. Kleebe, and M. Acosta, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 1009 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.046>]
- [10] X. Liu, Z. Chen, D. Wu, B. Fang, J. Ding, X. Zhao, H. Xu, and H. Luo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 071501 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.071501>]