

CeO₂첨가에 따른 무연 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 압전 특성

이현석, 류주현, 박창엽, 정영호, 홍재일, 임인호, 윤현상
세명대학교, 한국전력연구원, 동서울대학, 삼화콘덴서, 경문대학

Piezoelectric Properties of Pb-free Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ Ceramics with the Amount of CeO₂ Addition

Hyun-Seok Lee, Ju-Hyun Yoo, Chang-Yub Park, Yeong-Ho Jeong, Jae-IL Hong, In-Ho Im,
Hyun-Sang Yoon
Semyung univ, KEPRI, Dongseoul college, Samwha capacitor, Kyungmoon college

Abstract

In this study, lead-free piezoelectric ceramics were investigated for pressure sensor applications as a function of the amount of CeO₂ addition at Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ system. With increasing the amount of CeO₂ addition, the density and dielectric constant increased. Electromechanical coupling factor(k_p) showed the maximum value(k_p, 0.39) at 0.1wt% CeO₂ addition and decreased above 0.1wt% CeO₂ addition. Density, dielectric constant(ε_r) increased but mechanical quality factor(Q_m), piezoelectric constant(d₃₃) decreased in CeO₂ addition, respectively.

Key Words : Pb-free ceramics, Electromechanical coupling factor(k_p), CeO₂

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로써 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, 레조네이터 등의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.[2-4] 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 800°C 이상에서 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.

Smolenskii[5]에 의해 알려진 perovskite형을 가지는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전세라믹스

에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다. 강한 압전성과 320°C 정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극(Pr) 특성을 가지고 있어서 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨되고 있다. 그러나, BNT 세라믹스는 200°C 부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73kV/cm의 항전계(E_c), 분극과정중 높은 도전성으로 인한 분극처리의 어려움 등을 가지고 있어서 이 BNT 세라믹스에 BaTiO₃, CeO₂, BiO₂, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량으로 비납계 세라믹스의 압전특성을 향상시키는 연구가 활발히 수행되고 있다.[6-9] 이 중에서 Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{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 특성과 유사한 높은 유전 및 압전특성이 발견되었다.[10]

따라서, 본 연구에서는 Bi(Na,K)TiO₃ 세라믹스에 압전특성을 향상시키는 것으로 알려진 알칼리 토금속인 Sr을 치환하고 불순물로서 CeO₂를 첨가

시켜, 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.

$0.96\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3+x\text{SrTiO}_3+y\text{wt}\%\text{CeO}_2$.
 위 조성에서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , SrCO_3 와 CeO_2 를 출발원료로 사용하였으며, $x=0.04$ 로 고정시키고 $y=0\sim 0.9$ 로 변화를 주었다. 조성에 따른 시료는 10^{-4}g 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 800°C 에서 1시간 하소하였다. 하소된 파우더를 24시간동안 제 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 5%를 첨가하고 21mmφ 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 $1150[^\circ\text{C}]$ 의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650°C 에서 10분간 열처리하고 25°C 의 절연유 속에서 $40[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 직류전계를 15분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

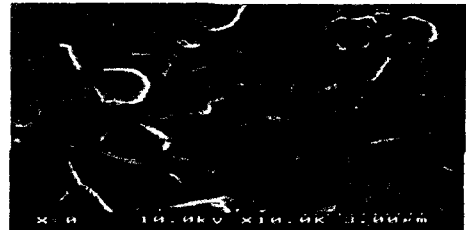
2.2 측정방법

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.

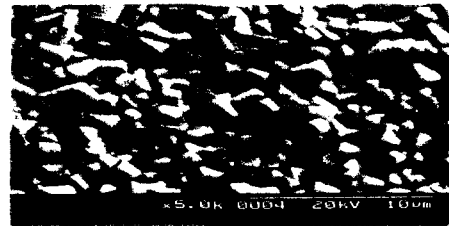
3. 결과 및 고찰

그림 1은 CeO_2 첨가에 따라 제조된 시편의 미세구조를 나타낸다. CeO_2 첨가량이 증가함에 따라

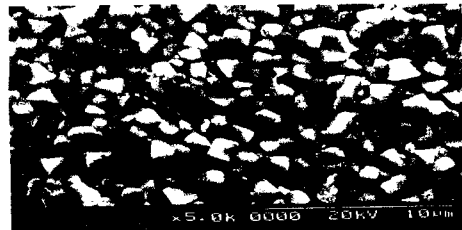
시편의 그레인 크기는 조금 감소하는 특성을 나



(a) BNKT



(b) BNKT+0.1wt%CeO₂



(d) BNKT+0.3wt%CeO₂

그림 1. CeO_2 첨가에 따른 시편의 미세구조

타내었다. 그러나 그레인과 그레인 사이의 입계

층이 치밀화되어 기공의 분포는 점차 감소하는 특성을 보였다.

그림 2는 CeO_2 첨가에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸다. CeO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 제작된 시편의 밀도도 점차 증가하는 것을 보였다. 따라서 CeO_2 의 첨가에 따른 밀도의 증가는 그레인크기의 감소로 인한 치밀한 그레인의 형성에 의하여 나타난 것으로 사료된다.

그림 3은 CeO_2 첨가에 따라 제작된 시편의 결정구조 분석을 나타낸다. 좁은각도로 확대하여 나타난 X-ray 회절패턴에서 알수 있듯이 CeO_2 첨가량에 따라 제작된 시편의 결정구조는 모두 (002), (200) 피크가 사라지는 것을 볼 수 있는데 이것은

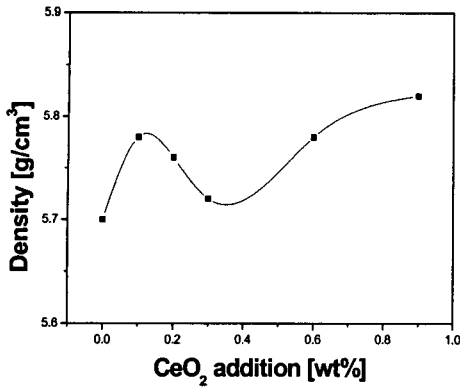
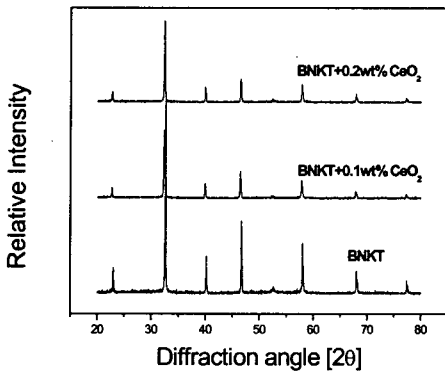
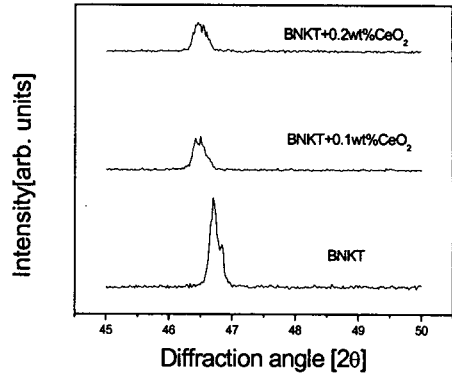


그림 2.. CeO₂ 첨가에 따른 시편의 밀도.

정방정상에서 능방정상으로 상이 변하는 것을 볼수 있다. 또한, 정방성(c/a)은 작아지는 경향을 보였다. 그림 4는 CeO₂ 첨가에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸다. Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스는 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상전이 특성을 나타냈으며, CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도는 점차 감소하는 특성을 나타내었다.



(a) 넓은 각도



(b) 좁은 각도

그림 3. CeO₂ 첨가에 따른 X-ray 회절 패턴.

그림 5는 CeO₂ 첨가에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸다. CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 0.1wt%첨가시에 0.39로 최대값을 보이며 증가하는 특성을 나타내었고, 그 이상의 첨가시에는 선형적으로 감소하는 특성을 나타냈다. 이것은 Ce³⁺ 또는 Ce⁴⁺ 이온이 Na¹⁺ 혹은 K¹⁺ 에 치환되어 소프트너 작용을 한 것으로 보인다. 그림 6은 CeO₂ 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸다. CeO₂ 첨가량이 0.3wt%시에 161로 최대값을 보이다 그 이상의 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 CeO₂의 첨가에 의해 그레인 사이즈는 작아지므로 도메인 속박작용이 증가하여 기계적품질계수가 증가하는 것으로 사료된다. 0.1wt%이상 첨가시에 나타난 전기기계결합계수의 감소는 유전상수의 온도의존성에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상변화를 보이는 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스가 CeO₂첨가에 의하여 강유전상-반강유전상의 상전이 온도가 감소하여, 분극효율이 감소함으로써 나타난 것으로 사료된다.

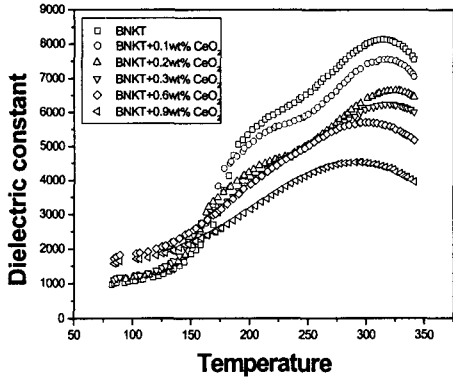


그림 4. CeO₂첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.

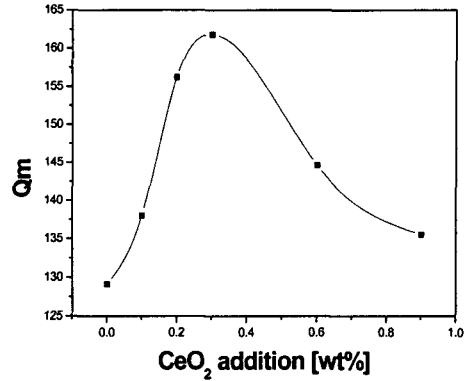


그림 6. CeO₂ 첨가에 따른 기계적품질계수(Q_m).

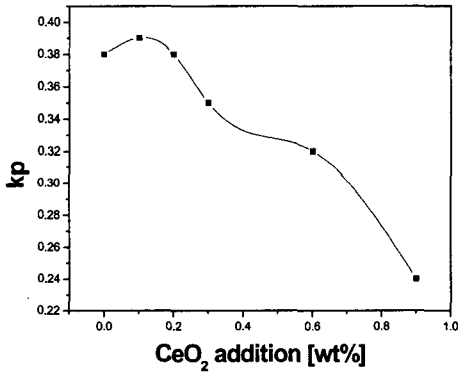


그림 5. CeO₂ 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p).

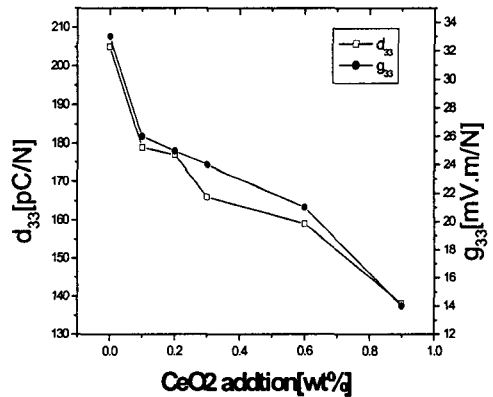


그림 7. CeO₂ 첨가에 따른 압전상수.

그림 7은 CeO₂ 첨가에 따른 압전상수(d_{33} , g_{33})를 나타낸다. 압전전하계수(d_{33})와 압전전압계수(g_{33})는 CeO₂ 첨가량에 따라 유전상수의 증가로 인하여 점차 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 8은 CeO₂ 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸다. CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 점차 증가한다는 것을 볼 수 있는데 이것은 밀도의 특성과 같이 CeO₂첨가량을 증가시키에 따라 입계층의 치밀화에 의하여 밀도가 증가함으로써 저유전율층인 기공이 감소하여 나타난 특성으로 사료된다. CeO₂ 첨가에 따른 압전 및 유전특성을 표 1에 나타내었다.

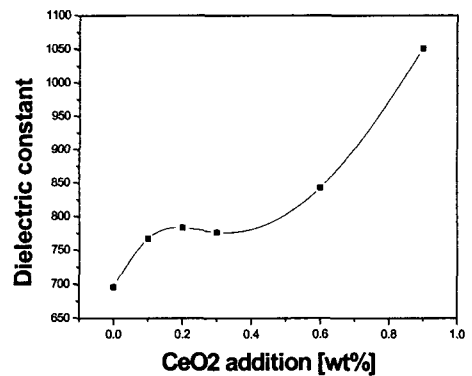


그림 8. CeO₂ 첨가에 따른 유전상수.

표 1. CeO₂ 첨가에 따른 시편의 물성.

| Ce wt% | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.6 | 0.9 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Density [g/cm ³] | 5.7 | 5.78 | 5.76 | 5.72 | 5.78 | 5.82 |
| Qm | 129 | 137 | 156 | 161 | 144 | 135 |
| Kp | 0.38 | 0.39 | 0.38 | 0.35 | 0.32 | 0.24 |
| Dielectric Constant | 696 | 767 | 783 | 776 | 843 | 1051 |
| Tc | 314 | 318 | 325 | 316 | 299 | 294 |
| d ₃₃ | 205 | 179 | 177 | 166 | 159 | 138 |
| g ₃₃ | 33 | 26 | 25 | 24 | 21 | 14 |

4. 결론

본 연구에서는 0.96Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}+0.04SrTiO₃의 기본조성식에 CeO₂를 첨가시켜 첨가량에 따른 시편의 미세구조와 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CeO₂ 첨가에 따라 그레인 크기는 감소하고 밀도는 증가하는 특성을 나타내었다.
2. CeO₂ 첨가량에 따른 시편의 결정구조는 능방정상의 상특성을 나타내었고, 상전이는 나타나지 않았다.
3. 0.1wt%의 CeO₂ 첨가시에 전기기계결합계수는 0.39로 최대값을 나타내었으며, CeO₂ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수와 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] 이수호, 류주현, "전왜 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, Sov. Phys.-Solid State(Eegl.Tranl.) 2, 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. ppl. Phy., 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, United State Patent, 6004474, 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. Phy., Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.