비납계 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹의 압전 및 변위 특성

류정호 · 정대용*[†]

재료연구소 기능세라믹 그룹, *인하대학교 신소재공학부

Piezoelectric and Strain Properties of Lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics

Jungho Ryu and Dae-Yong Jeong*[†]

Functional Ceramics Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

*School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2011년 10월 15일 접수 : 2011년 11월 8일 최종수정 : 2011년 11월 9일 채택)

Abstract Studies on lead-free piezoelectrics have been attractive as means of meeting environmental requirements. We synthesized lead-free piezoelectric $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BNT-BCN) ceramics, and their dielectric, piezoelectric, and strain behavior were characterized. As BCN with a tetragonal phase was incorporated into the rhombohedral BNT lattice, the lattice constant increased. A small amount of BCN increased the density and dielectric constant forming the complete solid solution with BNT. However, BCN above 10 mol% was precipitated into a separate phase, and which was detected with XRD. In addition, EDX measurement revealed that Cu in BCN was not distributed homogeneously but was accumulated in a certain area. A lower density with a large amount of BCN was attributed to the nonsinterable property of BCN with large tetragonality. The dielectric constant vs the temperature change and the strain vs the electric field indicated that the ferroelectric property of BNT was diminished and paraelectric behavior was enhanced with the BCN addition. BNT-7.5BCN showed a 0.11% unimorph strain with a 9.0 kV/mm electric field with little hysteresis.

Key words piezoelectric, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, lead free, strain.

1. 서 론

전기장을 가했을 때 변위가 발생하며, 외부에서 응력을 가했을 때 전하량의 크기가 변화하는 압전재료는 액츄에이터, 센서, 에너지하베스터, 초음파 모터 등에 널리 응용되고 있다. 여러 조성의 압전재료 중에서 Pb가 함유되어 있는 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)계열의 압전재료는 가장 우수한 특성을 나타내어 많은 전자기기에 활용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그런데, PZT계열의 압전재료를 제작할 때, Pb-산화물은 녹는점이 낮아 높은 소결온도에서 Pb가 휘발되는 문제가 발생한다. 이렇게 제조공정에서 발생할 수 있는 Pb는 인체에 치명적이며 환경오염을 유발하여 전 세계적으로 규제가 강화되고 있는 실정이다. 특히, 유럽에서는 Pb가 함유된 재료를 사용하는 전자부품의 수입을 금지하고 있어, 납이 들어가지 않으면서 압전특성이 우수한 재료개발이 시급하게 요구되고 있으며 이에 관한 많은 연

구가 전 세계적으로 진행되고 있다.⁴⁾

PZT는 tetragonal 상인 PbTiO_3 와 rhombohedral 상인 PbZrO_3 를 혼합하여 고용체를 만들며, 이때 rhombohedral 상과 tetragonal상이 공존하는 상경계면(morphotropic phase boundary)에서 매우 우수한 유전, 압전 특성이 나타난다.⁵⁾ 이러한 PZT특성을 이용하여, 서로 다른 상(phase)을 가지는 재료를 혼합하여 고용체를 제조하는 방향으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다.^{4,6-11)}

BNT는 perovskite구조로 상온에서 rhombohedral (R3C)를 가지고 있으며, 전기결합계수가 0.15, 큐리온도가 (T_c) 320°C이며, 잔류분극의 크기가 $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 가지는 압전 특성이 우수한 재료로 알려져 있다.^{12,13)} 본 연구에서는 rhombohedral 상을 가지고 있는 강유전체BNT에 tetragonal 상을 가지고 있으며 납성분이 들어 있지 않는 $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 혼합하여 BNT-BCN 고용체에 대한 물성을 관찰하고자 하였다. BCN은 다른 tetragonal 상을 가지는 물질에 비해 매우 큰 tetragonality ($c/a = 1.035 - 1.038$)를 가지며 T_c 가 520°C 높은 특징이 있다.^{14,15)} 제작한 BNT-BCN 소결체의 유전, 압전, 변위 특성은 고용체의 구조 및

[†]Corresponding author
E-Mail : dyjeong@inha.ac.kr (D. -Y. Jeong)

밀도특성과 관련지어 설명하였다.

2. 실험 방법

비납계압전재료 $1-x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - x\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 조성에서, $x = 0 \sim 0.25$ 의 범위에서 일반적인 세라믹 고상 반응법을 이용하여 시편을 제작하고 특성을 평가하였다. 원료분말로 시약급의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 , CuO , Nb_2O_5 (99.9%, all from Aldrich, Milwaukee, WI)를 칭량한 뒤 YSZ (3 mol% Yttria Stabilized Zirconia) 불과 에틸알콜을 사용하여 24시간 볼밀을 통하여 분쇄, 혼합하였고, 회전 응축기를 이용하여 건조시켰다. 건조된 분말은 850°C , 4시간 동안 공기 중 하소하여 상을 합성하였다. 분말의 결정상은 X-Ray 회절분석기(XRD, Rigaku, Japan)를 이용하여 결정구조를 확인하였다. 하소한 분말은 일축 가압성형과 200 MPa 압력의 냉간정수압 성형을 이용하여 직경 약 12 mm, 두께 약 2 mm의 성형체로 제작하였으며, 1200°C 에서 2시간 동안 소결하였다. 각각의 조성에 대하여 6개 이상의 시료를 Archimedes 법으로 Xylene (밀도 = 0.861 g/cm^3 at 20°C)을 이용하여 소결 밀도를 측정하였다. 소결한 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, JSM-5800, Jeol Co., Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 소결체의 결정상은 XRD를 이용하여 평가하였다. 또한, 비납계압전재료 합성에 사용된 원소의 분포를 관찰하기 위해 EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하였다.

시편의 전기적인 특성을 평가하기 위해, 각 시편이 두께를 약 0.5 mm 두께로 연마한 후 은전극(Ag) 페이스트를 스크린 프린팅하고 800°C 에서 약 10분 열처리하여 전극을 형성시켰다. 전극이 형성된 시편은 130°C 로 가열된 실리콘 오일에 넣고 4 kV/mm에 해당되는 직류전압을 가하여 분극하였다. 분극된 시편의 유전특성은 LCR 측정기(HP 4192A)를 이용하여 평가하였으며, 각 시편의 온도에 따른 유전특성 및 상전이 온도 (큐리온도, T_c)의 변화 거동은 자동화된 온도조절기를 가지는 로(furnace)와 LCR 측정기를 활용하여 평가하였다. 시편의 압전상수(piezoelectric coefficient, d_{33})는 Berlincourt-type d_{33} 측정기(PM300, Piezotest, UK)를 이용하여 측정하였으며, 전기-기계결합계수(k_p)와 품질계수(Q_m)은 주파수의 변화에 따른 임피던스 측정결과로부터 계산하였다. 전기장의 크기에 따른 변위특성은 레이저변위센서(Keyence LK-10, Tokyo, Japan, resolution ~ 10 nm)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BNT-BCN을 1125°C 에서 2시간 소결한 시편의

Fig. 1. XRD patterns of BNT-BCN ceramics sintered at 1200°C for 2 hr.

Fig. 2. Apparent density of BNT-BCN ceramics sintered at 1200°C for 2 hr.

XRD 결과이다. BCN이 증가함에 따라 전체적인 피크의 위치가 왼쪽으로 이동하고 있으며, 이것은 BCN을 첨가함에 따라 BNT의 격자상수가 증가함을 나타내고 있다. BCN의 양이 10 mol% 정도까지는 BCN이 rhombohedral 상을 가지는 BNT에 고용되어 단일한 상을 보이는 것으로 나타나며, 15 mol% 이상의 BCN은 BNT의 고용범위를 넘어서서 31° 근처에서 석출되는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 BCN의 양을 변화시킨 후 1125°C 에서 2시간 소결한 세라믹 시편의 밀도를 나타내었다. 10 mol% 미만의 범위에서는, BCN의 양이 증가함에 따라 밀도가 약간 증가하며, BCN의 양이 10 mol% 이상에서는 밀도가 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. BCN은 tetragonality가 커서 세라믹소결체를 얻을 수 없다고 알려져 있는데, 본 연구에서도 15 mol% 이상에서 석출된 BCN이 소결을 방해한 것으로 판단된다. Fig. 3에서 BCN의 양이 5 mol% 이

Fig. 3. SEM images of BNT-BCN ceramics with different BCN contents and sintered at 1200°C for 2 hr. (a) 0, (b) 1, (c) 2.5, (d) 5, (e) 7.5, (f) 10, (g) 15, (h) 20 and (i) 25 mol%.

Fig. 4. SEM and element image of BNT-15BCN ceramics sintered at 1200°C for 2 hr. (a) microstructure, (b) total elements, (c) Bi, (d) Na (e) Ti, (f) Ba, (g) Cu and (h) Nb.

하의 소량일 때는 매우 치밀한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. Grain의 크기를 살펴보면, 순수한 BNT는 10 μm

크기의 Grain을 보이고 있으나, BCN이 첨가됨에 grain의 크기가 3 μm 이하로 급격하게 감소함을 알 수 있다. 또

Fig. 5. Dielectric constants and losses of BNT-BCN ceramics (a) for the different frequency and (b) at 1 kHz.

한, BCN의 양이 2.5 mol%까지는 비교적 큰 크기의 grain과 작은 크기의 grain이 혼합되어 나타나고 있으나, BCN의 양이 증가할수록 비교적 균일한 분포의 작은 크기의 grain이 나타남을 알 수 있다. 서로 결정구조가 다른 BCN과 BNT의 고용체에서 BCN고용의 균일도를 확인하기 위해 각 원소의 분포를 BNT-15BCN시편에서 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 Cu 원소를 특별히 살펴보면, 대부분의 Cu는 고르게 분포되어 있지만 일부 Cu는 특정부분에 몰려 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 15 mol% 이상 BCN영역에서 고용되지 못한 BCN이 관찰된 XRD결과와 유사함을 알 수 있다.

Fig. 5는 주파수의 변화에 따른 소결시편의 유전상수 및 손실 및 1 kHz에서 각 조성에 따른 유전상수와 손실값을 나타내었다. BCN의 양이 5 mol%까지 증가함에 따라 1 kHz에서 유전상수는 증가하며 손실은 거의 일정함을 알 수 있다. 그러나, 5 mol%이상에서는 유전상수값은 큰 변화량이 없는 것으로 보이나, 손실은 BCN의 양이 증가함에 따라 증가하고 있다. 순수한 BCN의 유전상수가 알려져 있지 않지만, BCN양이 증가함에 따라 고용체의 유전상수 증가하는 결과로부터 BCN의 유전상수가 BNT의 유전상수보다 큰 것으로 추정된다. 그러나, 5 mol% 이

Fig. 6. (a) Piezoelectric and piezoelectric voltage constant and (b) electro-mechanical coefficient and quality factor of BNT-BCN ceramics according to the BCN content.

상의 BCN양에서는, BCN의 양이 증가함에 따라 이론적인 유전상수값은 증가할 것으로 판단되나, 소결밀도가 감소하여 전체적인 유전상수에는 큰 변화량이 없는 것으로 추정된다. 그러나, 유전손실값은 BCN의 양이 증가함에 따라 증가하였다. Fig. 6에는 BCN의 양에 따른 압전 특성을 나타내었다. 본 연구에서 제작한 순수한 BNT의 압전상수는 82 pC/N이며, BCN의 양이 2.5 mol%까지 증가함에 따라 약 100 pC/N로 증가하였으며, 5 mol% 이상의 BCN 영역에서는 압전상수가 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 6(a)의 전기-기계결합계수와 품질계수도 5 mol% 이상의 BCN에서 급격하게 감소함을 알 수 있다. BCN의 첨가에 따른 압전특성의 변화는 결정구조 및 소결체의 미세구조의 변화와 관련이 있을 것으로 판단되며, 온도에 따른 소결시편의 유전상수값 변화와 상전이 온도 거동을 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. 순수한 BNT는 320°C 큐리온도를 가지고 있는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서 제작한 시편은 약 350°C 근처에서 유전상수 최대값 5800을 가지는 전형적인 강유전체 특성을 나타내고 있다. 그러나, 7.5 mol% BCN 시편은 순수한 BNT에 비해 유전상수 최대값이 낮아지며 뚜렷한 상전이 온도를 보이지 보다는 매우 완만한 피크를 보임을

Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant and loss of BNT and BNT-7.5BCN ceramics at 1 kHz.

Fig. 8. (a) Bipolar strain of pure BNT and BNT-7.5BCN ceramics and (b) unipolar strain of BNT-7.5BCN ceramic.

알 수 있다. 이러한 결과는 BCN이 다량 고용되면서 강 유전체인 BNT가 상유전체로 전이되는 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 순수한 BNT와 7.5 mol% BCN고용체의 전기장에 따른 변위거동을 나타내었다. 순수한 BNT는 일

반적인 강유전체 변위 특성을 나타내고 있으며, 7.5 mol% BCN 시편은 (-)방향으로 변위가 적게 나타나는, 즉 강 유전체특성과 상유전체특성이 혼합되어 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 8(a)의 단방향 변위에서는 9.0 kV/mm의 전기장에서 약 0.11%의 비교적 큰 변위를 나타내었다. BNT-BCN의 우수한 변위 특성은 보다 정밀한 조성변화와 첨가제에 따라 보다 향상되어 실제 액추에이터 제작에 사용될 수 있을 것으로 판단되며, 이에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

Rhombohedral상을 가지는 perovskite 구조의 BNT에 tetragonal상의 BCN을 반응시켜 BNT-BCN 고용체를 제조하고 유전, 압전, 변위특성을 평가하였다. BCN이 BNT에 고용되어 결정구조가 변화되었으며, 단일상을 만들 수 있는 BCN의 최대 고용량은 ~10 mol%으로 나타났다. 소결밀도는 10 mol% BCN에서 최대값을 보였으며, BCN의 양이 더욱더 증가함에 따라 석출된 BCN이 소결밀도를 감소시키는 것으로 나타났다. BNT-BCN 고용체의 유전 상수는 5 mol% BCN에서 1750의 최대값을 보였으며, 유전손실은 BCN의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 압전 상수와 전기-기계결합계수, 품질계수는 5 mol% BCN에서 급격히 감소하였으며, 이러한 결과는 BCN이 고용됨에 따라 나타나는 상유전체 특성으로 해석되었다. 본 연구에서 제작한 7.5 mol% BCN시편은 강유전체와 상유전체의 혼합된 변위특성을 보였으며, 9.0 kV/mm의 전기장에서 약 0.11%의 비교적 큰 변위를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 일반연구지원사업 (2011-0027290, 2011-0010905)에 의해 지원 받았으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
2. E. -G. Lee and J. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(7), 391 (2011) (in Korean).
3. J. Ryu, J. J. Choi, B. D. Hahn, D. S. Park, W. H. Yoon and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 152901 (2007).
4. M. Demartin Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Electroceramics*, **13**, 385 (2004).
5. K. Uchino and J. Giniewicz, *Micromechatronics*, p. 106-

- 110, Marcel Dekker Inc., New York, USA (2003).
6. H. C. Song, K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park and H. G. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(6), 1812 (2007).
7. Y. Chang, Z. Yang, L. Wei and B. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, **437**, 301 (2006).
8. H. Muthurajan, H. H. Kumar, V. Samuel, U. N. Gupta and V. Ravi, *Ceram. Int.*, **34**, 671 (2008).
9. Y. Guo, K. Kamimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
10. E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182905 (2005).
11. D. Y. Jeong, S. H. Lee, H. C. Song, K. H. Choi, and J. H. Cho, *J. Kor. Phys. Soc.*, **58**(3), 663 (2011).
12. M. Kobune, K. Teraoka, H. Nishioka, H. Yamaguchi and K. Honda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 09ND08 (2011).
13. S. E. Park, S. J. Chung, I. T. Kim and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2641 (1994).
14. S. Priya, A. Ando and Y. Sakabe, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1171 (2003).
15. D. Maurya, C. W. Ahn, S. Zhang and S. Priya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(5), 1225 (2010).