

조성비에 따른 (1-x)(Na,K)NbO₃-xBa(Zr,Ti)O₃ 세라믹스의 압전 특성

이영희*, 이동현*, 배선기**, 이상철*, 최달해*
 광운대*, 인천대**

Piezoelectric properties of (1-x)(Na,K)NbO₃-x(Ba,Zr)TiO₃ ceramics with composition

Young-Hie Lee*, Dong-Hyun Lee*, Seon-Gi Bae**, Sang-Chul Lee*, Dal-Hae Choi
 KwangWoon University*, University of Incheon**

Abstract - (1-x)(Na,K)NbO₃-xBa(Zr,Ti)O₃ lead free piezoelectric ceramics were synthesized to enhance the piezoelectric properties of (Na,K)NbO₃. The synthesis and sintering method were the conventional solid state reaction method and general sintering method in air atmosphere. We report the improved piezoelectric properties in the perovskite structure composed of the NKN and BZT ceramics. We investigated the effects of NKN, BZT on the structural and electrical properties of the NKN-BZT ceramics. The NKN-BZT ceramics show good performance with piezoelectric constant d₃₃=155pC/N. The results reveal that (1-x)(Na,K)NbO₃-xBa(Zr,Ti)O₃ ceramics are promising candidate materials for lead-free piezoelectric application.

을 측정하기 위하여 두께를 1mm로 연마하였으며, Ag 전극을 양면에 도포하여 400°C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리콘 오일에서 20분 동안 DC 4.0kV/mm 전계를 가하여 분극 처리 하였다. FE-SEM으로 시편의 단면의 미세구조를 관찰하였다. 시편의 상온에서 유전 특성은 HP4154A를 사용하여 측정하였다. Hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric system(model:RT-66A, Hadian Technology Co)을 이용하여 virtual ground model에서 측정 하였다.

1. 서 론

우수한 압전 및 유전특성을 가지는 PZT계 세라믹스는 초음파 센서, 압전 변압기, 액추에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다. PZT는 ABO₃ Perovskite 구조를 가지고 있으며 Zr과 Ti의 비율에 따라 여러 가지 상이 존재하는 것으로 알려져 있다[4]. 이러한 PZT의 우수한 특성은 rhombohedral과 tetragonal이 공존하는 MPB(Morphotropic Phase Boundary)영역에서 나타나는 것으로 알려져 있어 압전 세라믹스의 연구는 MPB에 집중되고 있다. 그러나 PZT계 압전 세라믹스는 60wt% 이상 PbO가 함유되어 있기 때문에 1000°C 이상에서 소결시 다량의 PbO가 휘발되는 현상 때문에 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 납을 함유하지 않은 무연 압전 세라믹스 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 무연 세라믹스에는 tungsten-bronze계 bi-layer계, perovskite 등이 연구되고 있으며, 그 중 perovskite 구조를 가지는 (Na,K)NbO₃ (이하 NKN)계 세라믹스는 높은 큐리 온도와 우수한 압전 특성으로 주목 받고 있다[1-3]. 그러나 고온에서 potassium과 sodium의 휘발성과 제조시 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성에 의해 양질의 세라믹스를 제조하기 어려운 단점이 있다[5-7]. 이를 개선하기 위한 방법으로 NKN계 세라믹스에 첨가물에 따른 조성변화와 공정개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 BZT를 (0.01≤x≤0.05)까지 NKN 조성에 고용시켜 NKN-BZT를 일반적인 산화물 혼합법 및 일반적인 소결법으로 제조하여 유전 및 압전 특성을 향상 시키고자 하였다.

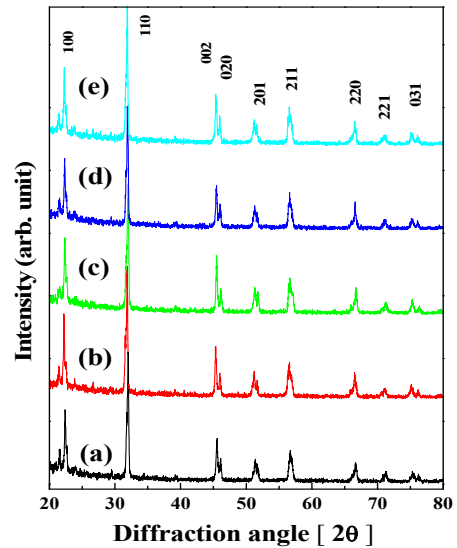
2.2 결과 및 고찰

그림 1은 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 X선 회절 모양을 나타냈다. NKN-BZT 세라믹스는 이차상이 없는 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. (Na0.5K0.5)⁺ 자리에 Ba²⁺이온 그리고 Nb⁵⁺ 자리에 Zr⁴⁺와 Ti⁴⁺ 이온이 확산되어 NKN 격자에 균질한 고용체를 형성하기 위해 BZT의 비율을 점점 증가하였다. 그 결과 45.5°의 피크를 보면 갈라진 모양이지만 (c)는 왼쪽의 피크가 발달한 것을 볼 수 있다. 따라서 BZT 0.03mol 에서 사방정계 구조의 특성 변화가 있는 것으로 생각된다.

2. 본 론

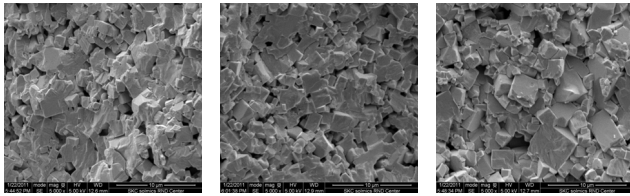
2.1 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다. (1-x)(Na,K)NbO₃-xBa(Zr,Ti)O₃ 조성에서 K₂CO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, BaCO₃, ZrO₂, TiO₂를 출발원료로 사용하였으며, x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05mol로 변화를 주었다. 조성에 따른 시료는 정확한 몰비에 맞게 10⁻³까지 평량하였으며, 에틸알콜(Ethyl Alcohol)을 분산매로 하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄 하였으며, 혼합 분쇄한 시료는 100°C에서 24시간 건조 시킨 후 알루미나 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 과우더를 알루미나 유발을 사용하여 분쇄하고 제거를 한 후, 12.8mm 원형몰드를 사용하여 1000kg/cm²의 압력을 가해 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간 동안 burn-out 하였고, 1100°C에서 4시간동안 소결하였다. 시편의 전기적 특성

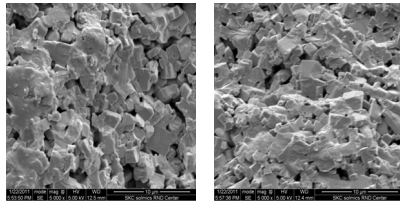


〈그림 1〉 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 X선 회절모양 : (a)x=0.01, (b)x=0.02, (c)x=0.03, (d)x=0.04, (e)x=0.05

그림 2는 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 미세구조를 나타냈다. (a)는 직사각형 형태의 결정립 크기가 1~2um 정도로 성장하였으며, 비교적 균일한 크기이지만 충분히 성장을 못한 것으로 보인다. (b)는 결정립 크기가 2~2.5um 정도로 균일하고, (a)보다 조금 더 성장했다. (c)는 3um 정도로 비교적 결정립이 가장 크고, 명확하게 성장했다. (d)는 결정립이 3um 정도로 성장하였으며, 용융된 부분이 나타났다. (e)는 결정립 크기가 1~3um 정도로 성장했고, 결정립이 용융되어 결정립 경계가 사라진 부분도 있다. 따라서 결정립 경계가 사라진 것은 녹는 점이 811°C로 낮은 BaCO₃의 함유량이 증했기 때문으로 사료된다.



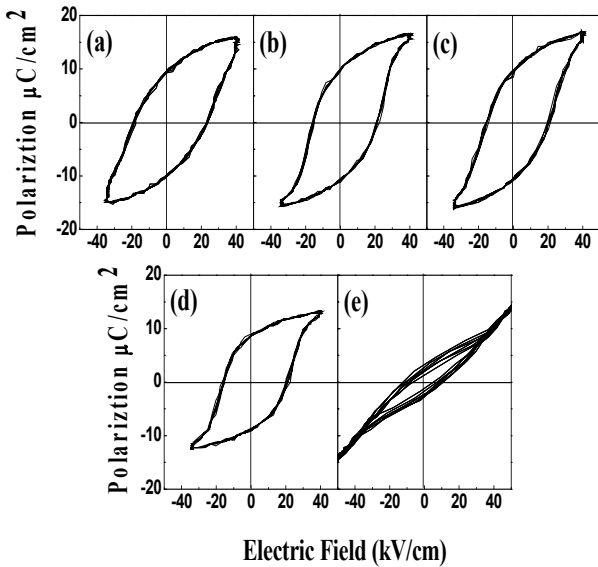
(a) (b) (c)



(d) (e)

〈그림 2〉 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 미세구조 : (a)x=0.01, (b)x=0.02, (c)x=0.03, (d)x=0.04, (e)x=0.05

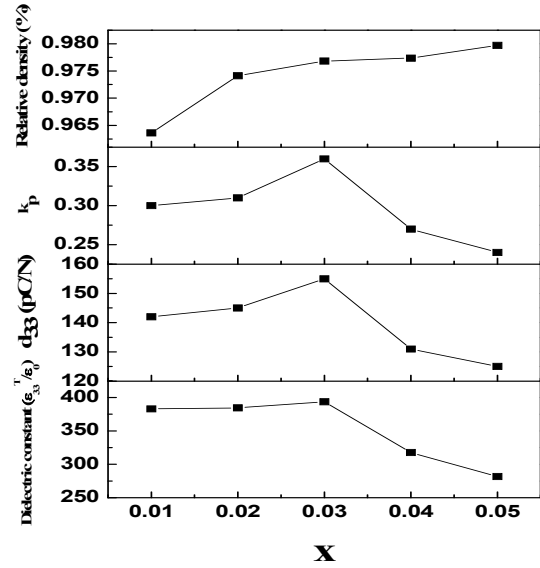
그림 3은 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 이력 특성을 나타냈다. BZT의 함량이 점점 증가할 때, (a), (b), (c)는 잔류분극과 항전계가 거의 비슷하지만, (a)는 내부 면적이 비교적 커서 손실이 많을 것으로 생각한다. 그리고 (c)는 항전계가 줄어 내부면적이 감소하여 (b)보다 손실이 감소된다고 생각한다. (d)는 잔류분극이 감소한 것을 볼 수 있다. 그리고 (e)는 더욱더 잔류분극이 감소하였다. 따라서 BZT의 함량이 0.3mol 일 때 까지 특성이 향상되고, 0.4mol 이상에서 특성이 감소할 것으로 사료된다. 또한 (d), (e)에서 특성이 감소한 것은 SEM이랑 비교하여 BaCO₃의 용융이 영향을 준 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 이력 특성 : (a)x=0.01, (b)x=0.02, (c)x=0.03, (d)x=0.04, (e)x=0.05

그림 4는 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT 세라믹스의 상대 밀도, 압전 특성, 유전 특성을 비교한 그래프이다. BZT의 함량이 증가할 때 상대 밀도는 증가하며, x=0.03mol 까지 압전 특성, 유전 특성이 증가하고 가장 높은 압전 특성을 가지며, 압전 상수는 155pC/N, 전기기계 결합계수는 0.36을 나타냈다. 그리고 x=0.04mol부터 모든 전기적 특성은 감소했다. 아래 그래프에서 나타난 3가지 특성은 같은 경향성을 보인다. 또

한 위의 이력 특성과 같은 결과를 나타냈다. 따라서 이러한 경향성을 보이는 것은 BZT의 함량이 증가할 때 x=0.04mol에서 용융에 의한 구조적인 변화가 시작된 것으로 생각된다.



〈그림 4〉 조성비에 따른 (1-x)NKN-xBZT (x=0.01-0.05)세라믹스의 상대 밀도, 압전 특성, 유전 특성

3. 결 론

NKN-BZT 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. BZT의 함량비가 증가함에 따라 BZT 0.03mol까지 유전, 압전 특성이 증가하는 경향을 보여 본 실험에서 가장 우수한 압전 상수 155pC/N, 전기기계 결합계수 0.36을 나타냈고, 그 이상 BZT 함량비에서 모든 전기적 특성이 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 BaCO₃의 함량이 증가하여 나타난 결정립의 용융으로 인한 결정 구조의 변화 때문으로 사료된다. 따라서 NKN 압전 세라믹스에 BZT 확산은 구조적 보완으로 향상된 압전 특성을 나타낸다.

[참 고 문 헌]

- [1] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, Toshiatsu Nagaya, and Masaya Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol.432, pp. 84-87, 2004.
- [2] Ruzhong Zuo and Jürgen Rödel, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric ceramics" Journal American Ceramic Society., 89[6] 2010-2015 (2006)
- [3] Seung-Ho Park, Cheol-Woo Ahn, Sahn Nahm and Jae-Sung Song, "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No.8B, pp. L1072-L1074, 2004.
- [4] Zhao-Xu Chen, Yi Chen, and Yuan-Sheng Jiang, "Comparative study of ABO₃ perovskite Compounds. 1. ATiO₃(A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites", J. Phys. Chem. B, 106, 9986-9992, 2002.
- [5] Wood, A., "Polymorphism in potassium niobate. sodium niobate, and other ABO₃ compounds.", Acta Crystallogr, 4, p.353-362, 1951.
- [6] Bührer C F, "Some properties of bismuth perovskite.", Chem Phys 36, p.798-803, 1962.
- [7] Scot, B. A., Giess, E. A., Burn, G. & O'Kane, D. F., "Alkali-rare earth niobates with the tungsten bronze type structure." Mater. Res. Bull. 3, p.831-842, 1968.