BiTiO3 첨가에 따른 (Na0.5K0.5)NbO3 세라믹스의 구조적 전기적 특성

이태호, 김대영, 조서현, 정광호, 이성갑, *남성필, **김영곤
경상대학교, *한국전기연구원, **조선이공대학

Structural and Electrical Properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ ceramics addition with $BiTiO_3$

Tae Ho Lee, Dae young Kim, Seo Hyeon Jo, Gwang-Ho Jeong, Sung- Gap Lee, *Sung-Pill Nam, **Young-Gon Kim
Gyeongsang Univ, *Korea Electrotechnology Research Institute, **Chosun Univ

Abstract - We have studied structural and electrical properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ ceramics addition with $BiTiO_3$. The $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BiTiO_3$ ceramics were fabricated by the conventional mixed oxide method,their dielectric and piezoelectric properties were investigated with the variations of additvie amount $BiTiO_3$. At the sintering temperature of 1130℃, the density, dielectric constant, grain size of 0.05mol% $BiTiO_3$ specimen showed the values of 4.69 g/cm^3 ,898 and 24.8μm.

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O_3계 압전 세라믹스는 오늘날 초음파 진동자 , 압전 스피커, 적외선 센서, 의료용 초음파기기, 군수용 SONAR 등에 광범위하게 응용되고 있다.

Pb(Zr,Ti)O_3계 압전체 세라믹스는 납계 물질등의 납을 기본으로 한 페로브스카이트 구조의 강유전체 화합물이며, 비 납계 재료에 비교하여 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수 등이 큰 장점이 있다. 그러나 압전 세라믹스의 주류를 이루는 Pb(Zr,Ti)O_3계 압전 세라믹스는 환경문제 및 인체에 유해한 PbO를 다량 함유하고 있어 심각한 문제를 일으키고 있다.

이에 따라 PbO가 함유되지 않은 친환경적 비납계 압전세라믹스의 개발에 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다. 이중에서 페로브스카이트 구조의 $(Na_{0.5},K_{0.5})NbO_3$ (NKN) 세라믹스는 높은 큐리온도와 좋은 강유전 특성 및 압전 특성 때문에 PZT계 세라믹스를 대체할 유력한 후보재료중 하나로 고려되고 있다.

그러나, NKN계 세라믹스는 원료의 주요성분 중 하나인 탄산 칼륨(K_2CO_3)의 큰 조해성과 높은 휘발성 때문에 보통의 소결공정으로는 소결이 잘 되지않고 치밀한 세라믹스를 얻기 또한 매우 어렵다. 이러한 이유로 NKN계 세라믹스의 치밀성과 소결성을 개선시키기 위해 여러 가지 방법들을 이용하여 고밀도의 압전세라믹스를 제조 하고있지만 가격면과 대량 생산면을 고려하면 바람직하지 않다. 그러므로 보통 산화물 혼합법을 이용한 공정으로도 NKN계 세라믹스의 소결성을 향상시킴과 동시에 우수한 압전특성을 얻기위해 많은 연구가 진행 되어지고 있다. 그중에서도 소결조제를 첨가하여 소결성을 향상시키고 압전특성을 개선시키는 방법과 $AETiO_3$(AE:Alkali Earth)의 이성분을 치환하여 온도안정성을 높이며 압전 특성을 개선하는 방법들이 크게 주목 받고 연구되고 있다. 따라서 최근 주목 받고 있는 $(Na_{0.5},K_{0.5})NbO_3$ (NKN)계 세라믹스의 특성을 향상시키고자 $BiTiO_3$ (BTO)를첨가하여 A-site와 B-site에 각각 Bi이온과 Ti이온을 치환하여 세라믹스를 제조 하였으며 첨가량에 따른 구조적 특성과 유전특성의 변화를 연구하였다.

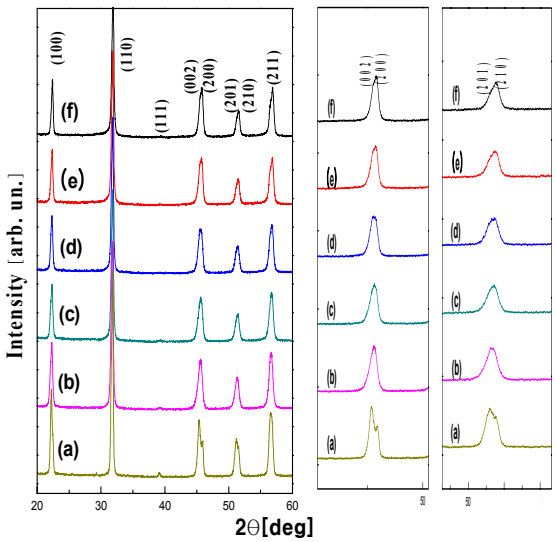
2. 본 론

본 실험에서 사용된 NKN-BTO분말은 Na_2CO_3(99%), K_2CO_3(99%), Nb_2O_5(99%), Bi_2O_3(99%), TiO_2(99%)를 이용하여 조성식에 따라 첨가량을 0.01mol%-0.1mol%만큼 시료를 평량 한 후, 에틸알콜 (EthylAlcohol)을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100℃에서 24시간 건조시킨 후 950℃에서 2시간 하소 하였다. 하소한 분말은 다시 분쇄하고 PVA를3wt% 만큼의 섞어 혼합 한다. 혼합한 시료를 원통형 금형 (Φ=12mm)에 넣고, 1000kg/cm^{2}의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 일축 가압된 시편은 다시한번 CIP를 이용해 30MPa의 압력을 가해주었다. 시편 분당 5℃의 승온속도로 1130℃ 의 온도에서 각각 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편은 0.5mm의 두께로 연마하였고, 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 전극을 형성한 후 600℃에서 10분간 열처리하였다. 열처리한 시편은 1.5kV로 30분간 분극 하였다. 시편의 미세구조는 SEM을 이용해 관찰하였고, 상온에서 주파수 별로 유전율 및 손실 측정하였다.

3. 결 론

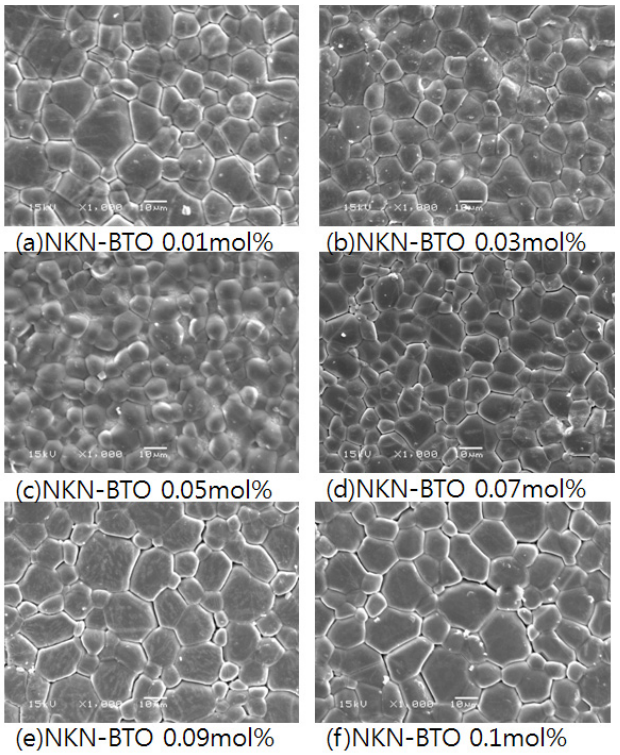
Fig. 1은 $BiTiO_3$ 첨가량을 0.01mol%에서 0.1mol% 까지 $BiTiO_3$ 첨가량 변화에 따른 NKN-BTO 세라믹스의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 시편에서 페로브스카이트형 구조를 나타내었으며, NKN-BTO 세라믹스는 첨가량 0.01mol%~0.1mol%에서 동일한 고용체를 형성한 것을 알 수 있었다. $BiTiO_3$ 첨가량이 증가할수록 Peak이 더 크게 성장하다 (c)0.05mol% 에선 두 peak이 하나의 peck 으로 나타났다. 그이후 첨가량이 증가할수록 peak이 성장해 오른쪽의 peak이 솟은 peak을 나타내었다. 0.05mol%에서 치환이 잘된 것으로 판단된다.

모든 NKN-BTO 세라믹스에 orthorhombic과 tetragonal이 공존하는 MPB 영역이 존재하였으며 이것은 유전율 및 압전성 등 전기적인 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다.



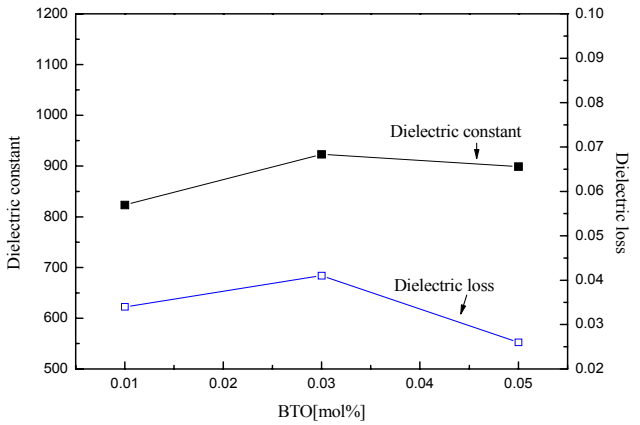
<Fig. 1> X-ray diffraction pattern of specimens according to the BTO addition (sinterign temperature:1130℃)
(a)NKN-BTO 0.01mol% (b)NKN-BTO 0.03mol%
(c)NKN-BTO 0.05mol% (d)NKN-BTO 0.07mol%
(e)NKN-BTO 0.09mol% (f)NKN-BTO 0.1mol%

Fig. 2는 $BiTiO_3$ 첨가량에 따른 NKN-BTO 세라믹스 표면 미세구조를 나타내고 있다. 첨가량이 증가에 따른 NKN-BTO 세라믹스의 미세구조다. XRD 자료와 비교해서 보면 첨가량이 0.05mol%까지 증가함에 따라 미세구조가 치밀해 지면서 그레인 사이즈가 균일해 지는것을 알수있다. 첨가량이 0.07mol%이상이 되면 다시 그레인 사이즈가 불규칙해지는것을 알수있다.. 이는 $BiTiO_3$ 첨가량이 증가함에 따라 NKN물질과 치환하다가 $BiTiO_3$ 양이 많아지면서 치환되지 못한 상이 나타나는 것으로 판단된다. 0.01mol%부터 0.1mol%까지의 결정의 크기는 34.㎛,24.83㎛,24.8㎛,27.9㎛,33㎛,33㎛ 이다.



<Fig. 2> SEM surface images of NKN-BTO

Fig. 3은 $BiTiO_3$ 첨가량 0.01mol%wq 1KHz 유전 상수값과 손실값을 나타낸다. 1KHz에서 유전상수 값과 손실값은 각각 1049, 0.026 값을 가진다. 주파수가 증가할수록 유전상수값이 감소하는 전형적인 주파수 특성을 확인 할수 있었다.



<Fig. 3> Dielectric constant and loss by additive amount BTO

4. 결 론

본 실험에서는 NKN 재료에 $BiTiO_3$를 첨가한 후 , 첨가량에 따른 구조적 및 전기적 특성을 연구 하였다. SEM 분석을 보면 Grain size가 첨가량이 증가함에따라 0.05mol% 까지 미세해 지면서 크기가 일정하다. 그 이후 다시 크기는 불균일 해진다. 이 결과 $BiTiO_3$ 입자가 0.05mol% 까지 치환되다가 그이상 첨가를 하면 $BiTiO_3$ 입자가 성장하는 것으로 알 수 있다. 이것은 XRD peak 분석을 통하여 알 수 있다. 0.01mol%일 때 이차상이던 peak 는 점차 $BiTiO_3$의 첨가량이 늘어갈수록 하나의 peak로 되었다가 0.07mol% 이상이 되면 다시 2개의 peak이 되는 것을 알 수 있다. 상온에서 0.05mol% 첨가한 시편의 1KHz 에서의 유전 상수값과 손실값은 1049,0.026 값을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

[1] Y.P.Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato,"Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$LiNbO_3$ Ceramics," Appl.Phys.Lett.,85,4121-3, 2004

[2] Y.P.Guo,K.Kakimoto,and H. Ohsato,"$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$LiNbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics," Mater. Lett.,59,241-4, 2005

[3] E.Hollenstein, M.Davis, D.Damjanovic, and N. setter, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-Modified $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Ceramics," Appl. Phys. Lett., 87,, 182905, 2005

[4] P. Zhao, B.-P. Zhang, and J.-F. Li, "High Piezoelectric d_{33} Coefficient in Li-Modified Lead-Free (K,Na)NbO_3 Ceramics Sintered at Optimal Temperature,"Appl. Phys. Lett., 90, 242909, 2007

[5] P. Zhao, B.-P. Zhang, and J.-F. Li, "Enhancing Piezoelectric d_{33} Coefficient in Li/Ta-Codoped Lead-Free (K,Na)NbO_3 Ceramics by Compensating Na and K at a Fixed Ratio," Appl. Phys. Lett.,91, 172901, 2007

[6] P. Zhao, B.-P. Zhang, and J.-F. Li, "Enhanced Dielectric Piezoelectric Properties in $LiTaO_3$-Doped Lead-Free (K,Na)NbO_3 Ceramics by Optimiaing Sintering Temperature," Scripta Mater., 58, 429-32, 2008

[7] Y.H Zhen and J.-F. Li, "Normal Sintering of (K,Na)NbO_3 -Based Ceramics:Influence of Sintering Temperature on Densification, Microsturcture, and Electrical Properties," J. Am. Ceram. Soc., 89, 3669-75, 2006