

BiTiO₃ 첨가에 따른 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

논 문
60-11-15

Structural and Electrical Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Ceramics with Addition of BiTiO₃

이 태 호* · 김 대 영** · 조 서 현** · 정 광 호** · 이 성 갑†
(Tae Ho Lee · Dae Young Kim · Seo Hyeon Jo · Gwang-Ho Jeong · Sung-Gap Lee)

Abstract - In this study, lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-BiTiO₃ ceramics were fabricated by a conventional mixed oxide method. Structural and electrical properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics with the variation of BiTiO₃ were investigated. The results of X-ray diffraction analysis showed a typical polycrystalline perovskite structure without presence of the second phase in all specimens. Sintered density increased with an increasing of BTO and the specimen added with 0.07 mol% of BiTiO₃ showed the maximum value of 97.8%. Average grain size decreased and densification increased with an increasing of BiTiO₃ contents. The electromechanical coupling factor of the 0.01 mol% BiTiO₃ doped NKN specimens was 0.32. Dielectric constant, dielectric loss and Curie temperature of the 0.07 mol% BiTiO₃ doped NKN specimens were 1185, 0.145% and 400°C, respectively.

Key Words : Electrical properties, NKN, BTO, Piezoelectric, Dielectric constant

1. 서 론

현대 전자 산업의 발전은 그 구성 재료인 부품소재에 크게 의존하고 있으며, 부품소재의 발달이 전자산업을 이끌어가고 있다하여도 과언이 아니다[1]. 부품 소재 중에서 압전 세라믹 재료는 소재에 인가된 기계적 에너지가 전기적 에너지로 또는 그 역으로 변환하는 압전성(piezoelectricity)을 나타내는 재료로서, 초음파센서, 압전 변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터 등과 같은 여러 분야에서 이용되고 있으며, 특성 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [2-4]. 현재 일반적으로 활용되고 있는 대표적인 압전 세라믹 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 물질이다[5]. PZT는 조성 및 불순물 첨가에 따른 우수한 압전특성을 나타내는 재료이지만, 기본 조성에 인체에 유해한 납(Pb) 성분을 포함하고 있으며, 최근 환경문제에 대한 우려로 인해 이에 대한 대체물질의 개발이 시급한 실정이다. 최근 PZT를 대체할 무연계 (lead-free) 압전 세라믹스 물질로 BaTiO₃(BT), SrBi₂Ta₂O₉(SBT), (Bi,Na)TiO₃ (BNT) 및 (Na,K)NbO₃ (NKN) 등 다양한 물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[6-8]. 특히 NKN계 세라믹스는 높은 상전이 특성과 우수한 전기기계 결합계수를 가지고 있어, 최근 비납계 압전체 재료의 대체 물질로서 주목을 받고 있는 재료이다. 그러나 기본 조성의 Na (T_{b,p}=1177 K)와 K (T_{b,p}=1043 K) 성분은 공기중의 수분을 흡수하는 조해성

과 시편 제조 시 낮은 분해온도로 인해 휘발되는 단점을 가지고 있다. 따라서 NKN 물질의 압전 세라믹 재료로의 응용을 위해, 시편 제작시 Na, K 원소의 휘발 억제와 소결밀도를 높이기 위한 방향으로 연구가 진행되었으며, 이를 위해 다양한 불순물 및 SrTiO₃, BaTiO₃, LiTaO₃ 등의 화합물을 첨가 한 고용체를 제작하여 구조적, 전기적 특성을 조사하였다. 본 연구에서는 NKN 세라믹스의 소결밀도향상에 따른 우수한 구조적, 전기적 특성을 얻기 위해 BiTiO₃ (BTO)를 고용시킨 NKN-BTO 시편을 일반소성법으로 제작하였으며, 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하여 실용소재로서의 응용 가능성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 NKN-BTO 시편 제작을 위해 Na₂CO₃ (99%), K₂CO₃(99%), Nb₂O₅(99%), Bi₂O₃(99%), TiO₂(99%)를 원료 물질로 사용하였으며, (1-x)(Na,K)NbO₃-xBiTiO₃ 조성식에 따라 BTO 첨가량을 0.01~0.07 mol% 변화시켰다. 먼저 시료를 전자저울을 이용하여 칭량 한 후, 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아(ZrO₂) 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100°C에서 24시간동안 건조시킨 후 알루미늄 도가니로 950°C에서 2시간 하소 하였다. 하소한 분말은 다시 분쇄하고 PVA를 3wt% 만큼 섞어 혼합 하였다. 혼합한 시료를 원통형 몰더 (Φ=12mm)에 넣고, 1000kg/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하였으며, 일축 가압된 시편은 CIP(cold isostatic press)를 이용해 30MPa의 압력을 가해주었다. 시편의 소결조건은 1110°C에서 2시간으로 하였다. 소결된 시편은 0.5 mm의 두께로 연마하였으며, 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 전극을 형성한 후 600°C에서 10분간 열처리하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위

* 준 회원 : 경상대 공대 세라믹 공학과

** 준 회원 : 경상대 공대 세라믹 공학과 석사과정

† 교신저자, 시니어회원 : 경상대 공학원 세라믹 공학과 교수

E-mail : lsgap@gnu.ac.kr

접수일자 : 2011년 9월 26일

최종완료 : 2011년 10월 25일

해 모든 시편에 대해 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 행하였다. 미세구조 및 결정 구조를 분석하기 위해 SEM(scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 이용해 관찰하였으며, LCR 메타(Fluke 6306, USA)를 사용하여 유전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 NKN 세라믹스에 BiTiO₃의 첨가량에 따른 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편은 전형적인 다결정성 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, 우선 배향성과 2차상 또는 미반응 물질 등은 관찰되지 않았다. 그림 2는 2θ

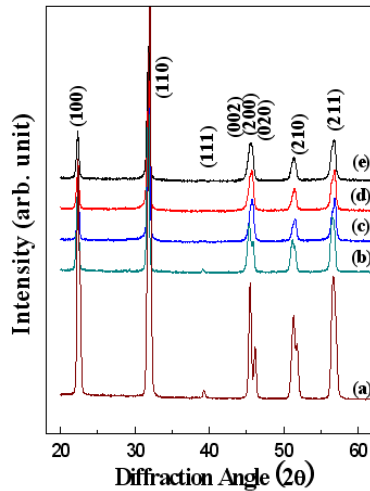


그림 1 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 X-선 회절 모양: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.03 (d) x=0.05 (e) x=0.07.
 Fig. 1 XRD patterns of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.03 (d) x=0.05 (e) x=0.07.

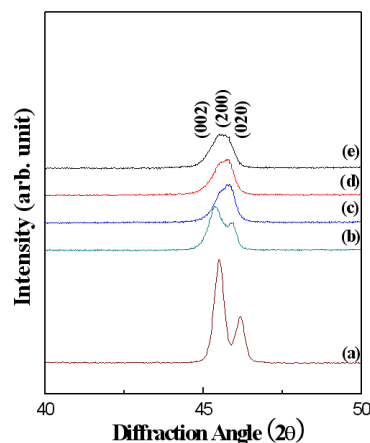


그림 2 2θ=40~50° 부근에서 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 X-선 회절 모양: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.03 (d) x=0.05 (e) x=0.07.
 Fig. 2 XRD pattern of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens in the range of 2θ=40~50°: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.03 (d) x=0.05 (e) x=0.07

=44~46° 부근의 피크를 확대한 것으로, 순수한 NKN에서는 전형적인 정방정계상의 (002)/(200) 피크 분리가 관찰되었다. 그러나 BTO의 첨가량이 증가함에 따라 (002)/(200) 피크는 단일 피크로 변화되었으며, 이는 첨가된 BTO 원소가 NKN의 기본 구조에 혼입함에 따른 결정구조의 변화에 기인한 것으로 판단된다.

그림 3은 NKN 세라믹스에 BTO 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. BTO 첨가량이 증가 할수록 평균 결정립의 크기가 감소하고 미세구조가 치밀해지는 것을 알 수 있다. 이는 첨가된 낮은 용점을 갖는 BTO 물질이 일부는 NKN 기본 조성과 치환하고, 일부는 결정입계층에 분포함에 따라 Na, K 원소의 휘발 억제 및 치밀화를 향상시킨 것으로 판단된다.

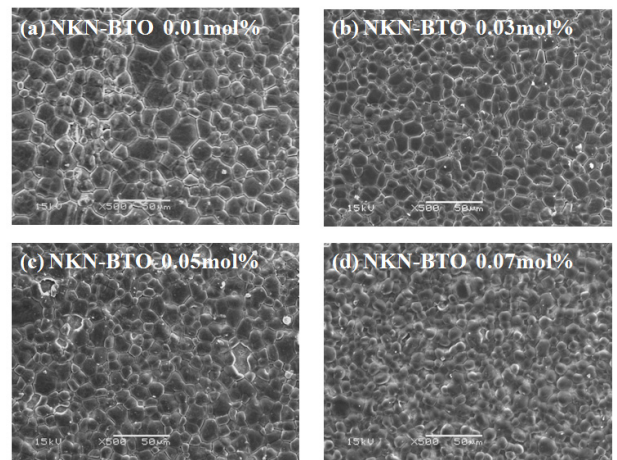


그림 3 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 표면 미세구조: (a) x=0.01 (b) x=0.03 (c) x=0.05 (d) x=0.07
 Fig. 3 Surface microstructure of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens: (a) x=0.01 (b) x=0.03 (c) x=0.05 (d) x=0.07

그림 4는 NKN 세라믹스의 BTO 첨가량에 따른 소결밀도와 상대밀도를 나타낸 그래프이다. BTO 첨가량이 증가할수록 시편의 소결밀도가 증가하는 특성을 나타내었으며, 0.07 mol%첨가한 경우 이론밀도의 약 97.8%의 양호한 특성

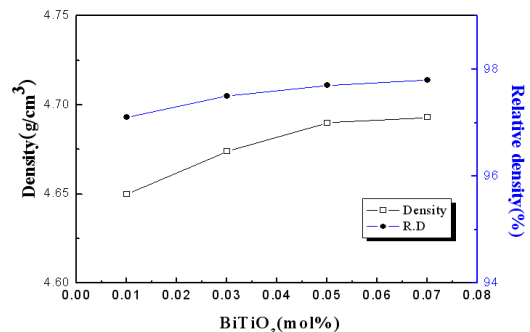


그림 4 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 소결밀도 및 상대 밀도: (a) x=0.01, (b) x=0.03 (c) x=0.05 (d) x=0.07.
 Fig. 4 Sintered and relative density of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens: (a) x=0.01, (b) x=0.03 (c) x=0.05 (d) x=0.07.

을 나타내었다. 이러한 특성은 그림 3의 표면 미세구조에서 나타난 바와 같이 BTO 첨가량이 증가함에 따라 Na, K 원소의 휘발 억제 및 치밀도 향상에 기인한 것으로 판단된다.

그림 5는 NKN 세라믹스에 BTO의 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. BTO 첨가량이 0.01 mol%일 때 전기기계결합계수는 0.32로 최대값을 나타내었으며, 그 이상의 첨가한 경우에는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 페로브스카이트 구조를 갖는 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 조성의 A-자리에 있는 $\text{Na}^+(0.95\text{\AA})$ 이온에 상대적으로 큰 이온반경을 가지는 $\text{Bi}^{3+}(1.20\text{\AA})$ 이온이 치환됨에 따라 단위격자가 왜곡됨에 따라 B-자리 Nb^{5+} 이온의 변위공간이 감소하였기 때문으로 판단된다.

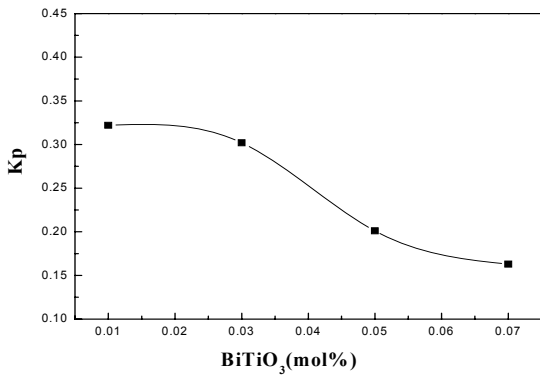


그림 5 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 BiTiO₃ 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(K_p)

Fig. 5 Electromechanical coupling factor (K_p) of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens with variation of BiTiO₃ contents.

그림 6은 NKN 세라믹스의 BTO 첨가량에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. BTO 첨가량이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실이 증가하는 특성을 나타내었다. 그림 3의 미세구조와 비교하여 볼 때, BTO 첨가량이 증가

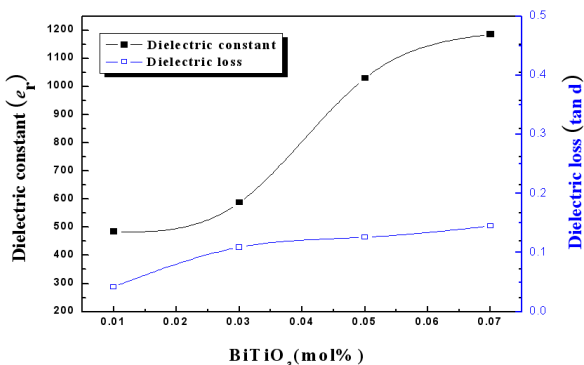


그림 6 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 BiTiO₃ 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens with variation of BiTiO₃ contents.

함에 따라 평균 결정립의 크기가 감소함에도 불구하고 유전상수가 증가한 것은 BTO의 첨가에 의해 낮은 분해온도를 갖는 Na, K 원소의 휘발이 억제됨에 따른 미세구조의 치밀성에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구를 통해 시편의 유전상수 특성에 대해 결정립의 크기보다는 시편 내부에 분포한 미세 기공이 더욱 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 유전손실특성은 BTO 첨가량이 증가함에 따라 조금 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 비정질 결정구조를 갖는 결정입계층의 분포가 증가하였기 때문으로 생각된다. 그러나 모든 시편에서 0.2 이하의 매우 양호한 특성을 나타내었다.

그림 7은 NKN 세라믹스의 BTO 첨가량 및 온도 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이며, 모든 시편에서 상전이온도 부근에서 급격한 상전이 특성을 나타내었다. BTO 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 0.07 mol% 첨가된 시편에서 약 400°C의 큐리온도를 나타내었다. 이는 첨가된 BTO 물질의 일부가 NKN 조성과 치환함에 의한 단위격자 구조내 B-자리 이온의 변위 억제 및 저유전상의 BTO 조성이 결정입계층에 분포함에 기인한 것으로 판단된다.

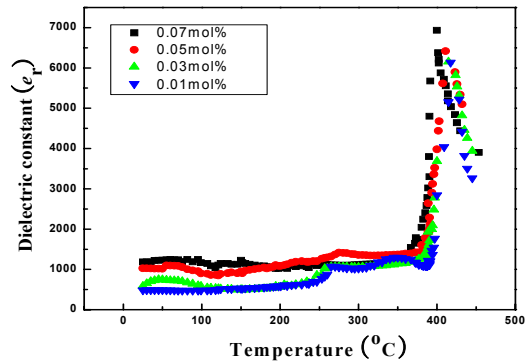


그림 7 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ 시편의 BiTiO₃ 첨가량 및 온도에 따른 유전상수

Fig. 7 Dielectric constant of 1-x(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiTiO₃ specimens with variation of BiTiO₃ contents and temperature.

4. 결 론

본 논문에서는 NKN 세라믹스의 저온 소결 및 치밀성 증대를 위해 BTO 물질을 첨가하였으며, 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. BTO 첨가량이 증가함에 따라 NKN 시편의 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.07 mol% 첨가한 시편에서 최대 97.8%의 양호한 특성을 얻었다.
2. 시편의 전기기계 결합계수는 BFO를 0.01% 첨가한 시편에서 0.32의 최대값을 나타내었다.
3. BTO 첨가량이 증가함에 따라 유전상수와 유전손실은 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.07 mol% 첨가한 시편에서 각각 1185와 0.145%의 양호한 특성을 얻었다.

- 4. BTO 첨가량이 증가함에 따라 상전이온도는 감소하였으며, 0.07 mol% 첨가한 시편에서 400°C의 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2011년 정부 (교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-03-2011-0223)

참고 문헌

[1] 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", The Japan Society of Applied Physics, Vol. 43, pp. L1072-L1074, 2004

[2] Ruzhong Zuo, Jurgen Rodel Renzheng Cen, and Longtu Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 89[6], 2010-2015, 2006.

[3] Bao-Quan Min, Jin-Feng Wang, Peng Qi, and Guo-Zhong Zang, "Piezoelectric Properties of (Li, Sb, Ta) modified (Na,K)NbO₃ lead-free ceramics", Journal of Applied Physics, 101, 054103, 2007.

[4] Young-Hyeok Kim, Dae-Young Heo, Weon-Pil Tai, and Jae-Shin Lee, "Effects of High Energy Ball Milling on the Piezoelectric Properties of Lead-free (K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO₃ Ceramics", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.45, No.6, pp. 363-367, 2008.

[5] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications" (North holland, Amsterdam, 1911) p. 101.

[6] Sang-Ho Moon, Yong-Su Ham, Young-Hie Lee, Song-Min Nam, Jung-Hyuk Koh, "The ferroelectric and piezoelectric properties of Li₂O-Excess (Na_{0.51}K_{0.47}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ Ceramics", J. Korean Phys. Soc. Vol. 56, No. 1 399-401, 2010.

[7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ - iNbO₃ Ceramics," Appl. Phys. Lett., 85 [18] 4121-4123, 2004.

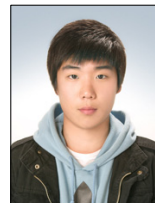
[8] R. J. Xie, Y. Akimune, R.Wang, N. Hirosaki, and T. Nishimuna, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium-Substituted Sr_{1.9}Ca_{0.1}NaNb₅O₁₅ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 42 [12] 7404 - 7409 2003.

저 자 소 개



이 태 호 (李 泰 昊)

현재 경상대학교 세라믹 공학과 학부 과정
Tel : 010-3841-6160
E-mail : lth12313@hanmail.net



김 대 영 (金 大 永)

2011년 경상대학교 세라믹 공학과 졸업.
현재 경상대학교 세라믹 공학과 석사 과정
Tel : 010-2447-8476
E-mail : kimvsyoung@nate.com



조 서 현 (趙 誦 賢)

2011년 경상대학교 세라믹 공학과 졸업.
현재 경상대학교 세라믹 공학과 석사 과정
Tel : 010-6250-1512
E-mail : musicjsh@gmail.com



이 성 갑 (李 成 甲)

1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업
1987년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사), 1992년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 경상대학교 세라믹 공학과 교수.
Tel : 055-751-5333
E-mail : lsgap@gnu.ac.kr



정 광 호 (趙 誦 賢)

2011년 경상대학교 세라믹 공학과 졸업.
현재 경상대학교 세라믹 공학과 석사 과정
Tel : 010-9291-3886
E-mail : anijgh@naver.com