

## NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 압전 및 유전특성

이승환<sup>1</sup>, 남성필<sup>2</sup>, 이성갑<sup>2,a</sup>, 이영희<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 경상대학교 세라믹공학과

### Piezoelectric and Dielectric Properties of NKN-(1-x)BNT-xBT Ceramics

Seung-Hwan Lee<sup>1</sup>, Sung-Pill Nam<sup>2</sup>, Sung-Gap Lee<sup>2,a</sup>, and Young-Hie Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>2</sup> Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received August 11, 2010; Revised September 10, 2010; Accepted September 17, 2010)

**Abstract:** In this study, piezoelectric and dielectric properties of the  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  [NKN-(1-x)BNT-xBT] ceramics were investigated. The lead-free NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics were fabricated by a conventional mixed oxide method. The results indicate that the addition of  $\text{BaTiO}_3$  significantly influences the sintering, microstructure, phase transition and electrical properties of NKN-BNT ceramics. A gradual change in the piezoelectric and dielectric properties was observed with the increase of BT contents. The dielectric constant, piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) and electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) increased at the morphotropic phase boundary (MPB). The  $d_{33}=184$  pC/N,  $k_p=0.38$ , dielectric constant=1455 with dielectric loss value of less than 1% were obtained for the NKN-0.95BNT-0.05BT ceramics sintered at 1150°C for 2h. These results demonstrate that the NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics is an attractive candidate for lead-free piezoelectric materials.

**Keywords:** Piezoelectric properties, Dielectric properties, NKN-BNT-BT, Lead-free, MPB

#### 1. 서 론

전자 산업의 발전은 그 구성 재료인 부품소재에 크게 의존하고 있으며, 부품소재의 발달이 전자산업을 이끌어 가고 있다 [1]. 그 중 압전 재료는 세라믹의 압전 현상을 이용하는 기술로써 전자분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용은 레조네이터 등의 통신기기, 초음파 혈류계 등의 의료기기, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 센서뿐만 아니라, 에너지하베스팅 (energy harvesting)과 같은 에너지 분야 등 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용되고 있다. 또한 이러한 압전 세라믹에 대한 연구개발은 지난 수십 년

간 계속되어 왔다 [2-5]. 그러나 현재 압전 세라믹스의 주류를 이루는  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  [PZT]계 물질을 기본으로 한 페로브스카이트 구조의 강유전체 화합물이며, 그 이유는 비 납계 재료에 비교하여 압전 및 유전특성이 큰 장점이 있기 때문이다 [6-8]. 그러나 PZT계 물질들은 인체에 치명적인 중독 문제와 제조공정 중 납의 휘발은 환경오염을 유발시킬 수 있기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위한 방향으로 환경 친화적인 전자재료의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 비납계 압전 재료로는  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  [NKN],  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$  [BNT] 등과 같은 물질들이 있다 [9,10]. 따라서 본 연구에서는 NKN-BNT를 기본 물질로 하고 Na, K, Bi의 휘발 억제를 위하여 BT를 첨가한  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

a. Corresponding author: lsgap@gnu.ac.kr

[NKN-(1-x)BNT-xBT] 세라믹스를 제조하여 압전 및 유전 특성을 분석하였다 [11].

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 NKN-(1-x)BNT-xBT ( $x=0\sim 0.08$ ) 세라믹스를 제조하기 위하여 출발원료로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 를 사용하여 화학식량에 맞게 혼합한 후, 에틸알콜 (ethyl alcohol)을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 NKN-(1-x)BNT-xBT를  $100^\circ\text{C}$  전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 분당  $5^\circ\text{C}$ 의 승온속도로  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 알루미늄 유발을 사용하여 분쇄하고 체가름한 후, 원통형 금형( $\Phi=12.8$  mm)에 넣고,  $1000$  kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형한 시료는 분당  $5^\circ\text{C}$ 의 승온속도로  $1150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간동안 소결하였다. NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 결정구조의 변화 및 MPB (morphotropic phase boundary)의 존재를 고찰하고자 XRD (Rigaku, Japan)분석을 하였다. X-선은  $\text{CuK}\alpha_1$ ( $\lambda=1.542$  Å)을 사용하였으며, 회절각( $2\theta$ )  $20^\circ\sim 60^\circ$ 의 범위에서 스텝 폭과 주사속도는 각각  $0.05$  deg,  $5$  deg/min로 하였다. 세라믹스의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM (Hitachi S-4300, Japan)을 사용하였다. 세라믹스의 유전특성을 측정하기 위하여 LCR meter 6303 (fluke, USA)를 사용하여 유전특성을 계산하였다. Hysteresis loop 특성은 P-E 이력측정 system (Sky innotek Co.)을 이용하여 측정 하였다. 또한 압전특성은 두께  $0.8$  mm로 연마한 후 양면에 은(Ag) 페이스트를 사용하여 전극을 프린팅하고  $400^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 시편을  $110^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일이 담긴 비커 안에서  $4\text{kV/mm}$ 의 전계를 가하여 20분간 분극 처리 한 후, 시편들은  $d_{33}$  meter (ZJ-3A, Institute of Acoustics Academic Sinica, China)로 압전상수 ( $d_{33}$ )값을, Impedance Analyzer (Agilent, USA)로 전기기계 결합계수 ( $k_p$ ) 값을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $1150^\circ\text{C}$ 에서 소결한 NKN 세라믹스에 (1-x)BNT-xBT를 첨가한 X-선 회절 패턴을 나타

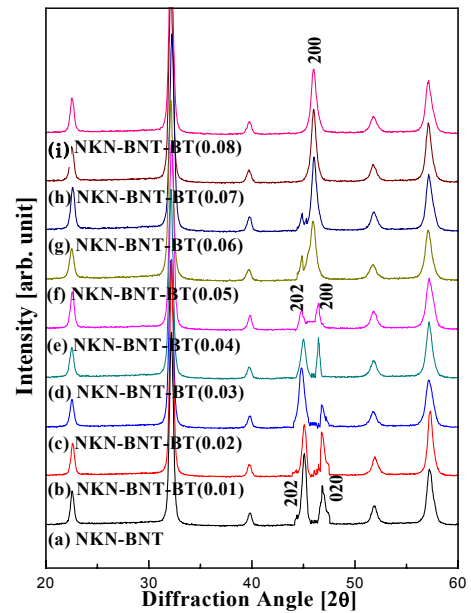
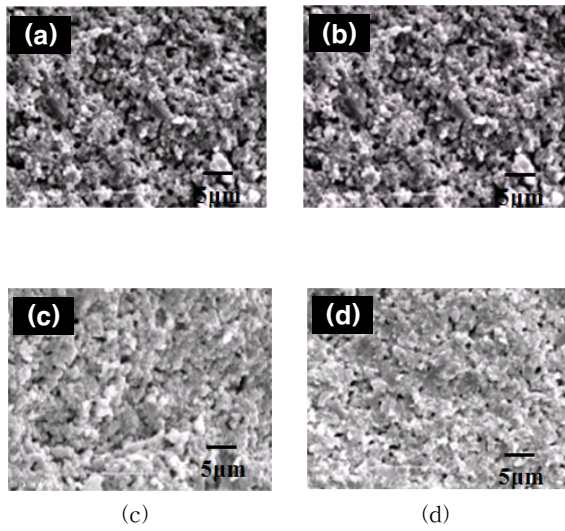


Fig. 1. XRD patterns of NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics.

내고 있다. NKN-BNT 세라믹은  $2\theta=45^\circ$  부근에서 (202)/(200)피크가 공존하고 있지 않다. 하지만 BT의 첨가량이 증가하여  $0.04\leq x\leq 0.05$ 의 조성에서는 사방정계와 정방정계 피크인 (202)/(200)피크가 공존하고 있는 것으로 중간상정계(MPB) 조성임을 알 수 있다. 하지만 BT의 첨가량이  $x\leq 0.07$ 에서는 정방정계 피크인 (200)피크만 존재하여 완벽한 상전이가 일어난 것을 알 수 있다. 이것은 A자리의  $\text{Bi}^{3+}$ 와  $\text{Na}^+$ 이  $\text{Ba}^{2+}$ 로 치환되고 B자리의  $\text{Nb}^{5+}$ 가  $\text{Ti}^{4+}$ 로 치환되기 때문으로 사료된다.

그림 2는 NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 미세구조를 나타내고 있다. BT 첨가량이 증가함에 따라 기공과 결정립의 크기는 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이것은 BT의 녹는점이  $1625^\circ\text{C}$ 로써 소결온도가  $1300^\circ\text{C}$ 이상인 것을 고려할 때, 본 실험에서의 소결온도인  $1150^\circ\text{C}$ 는 상대적으로 낮은 온도에서 소결되었다. 따라서 BT 첨가량이 증가할수록 낮은 온도에서 소결된 BT는 충분한 입자성장이 되지 못하여 전체적인 입자의 크기가 작아진 것으로 생각된다. 또한  $\text{Ba}^{2+}$ 가  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  자리에 치환되고,  $\text{Ti}^{4+}$ 가  $\text{Nb}^{5+}$  자리에 치환되어 NKN-BNT 세라믹스보다 치밀한 구조를 나타내어 유전특성에 영향을 줄 것으로 사료된다. 소결 후 각 시편의 상대밀도는 모두 97% 이상을 나타내고 있었으며, NKN-BNT-0.01BT, 0.03BT,

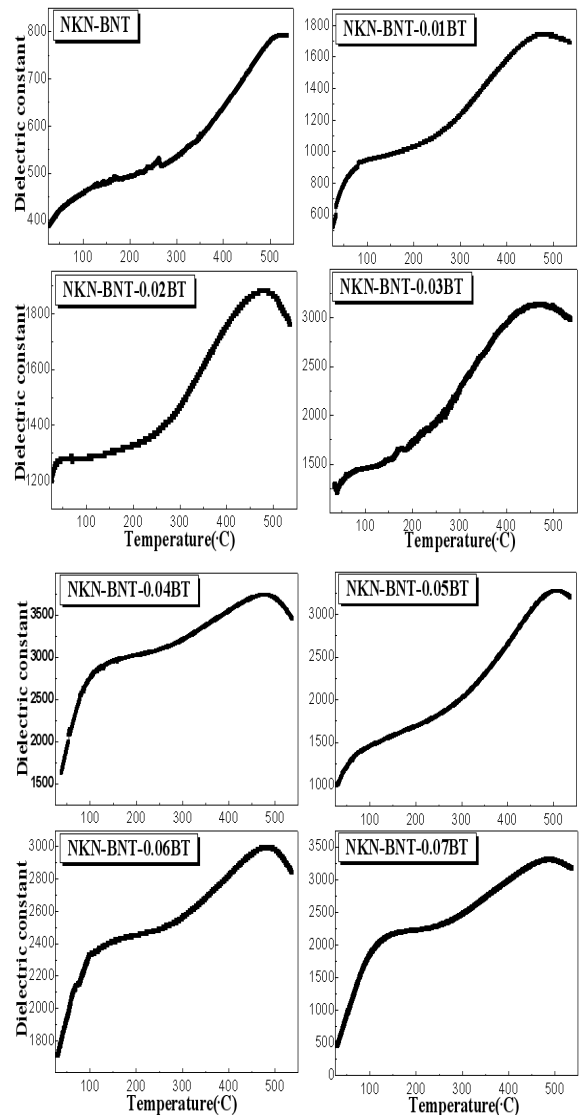


**Fig. 2.** SEM image of NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics. (a) NKN-BNT-0.01BT, (b) NKN-BNT-0.03BT, (c) NKN-BNT-0.05BT, (d) NKN-BNT-0.07BT

0.05BT, 0.07BT의 입자크기는 각각 1.48 μm, 1.22 μm, 1.01 μm, 0.836 μm의 값을 나타내었다.

그림 3은 온도에 따른 NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 유전상수를 나타내고 있다. 순수한 NKN-BNT 세라믹스의 경우  $T_c$  (curie temperature)는 약 500°C를 나타내고 것은 tetragonal상에서 cubic 상으로 변화가 있음을 나타내고 있다. 그러나 BT 첨가량이 증가함에 약 450°C의 온도에서  $T_d$ 를 나타내고 있다. 이것은 BT 상의 낮은  $T_c$ 로 인하여 NKN-BNT의  $T_d$ 를 낮춘 것으로 사료된다. 높은  $T_c$ 를 가지는 MPB 영역을 가지는 NKN-0.95BNT-0.05BT 세라믹의 경우 완만한  $T_c$ 를 나타내고 있다. 또한 BT의 낮은 상전이 온도로 인하여  $T_c$ 를 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

그림 4는 NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 온도에 따른 유전 손실을 나타내고 있다. 모든 조성에서 온도가 증가함에 따라 유전 손실이 증가 하는 경향을 보이고 NKN-0.95BNT-0.05BT에서는 약 1%이하의 손실값을 갖는다. BT함량이 증가 할수록 유전 손실 값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 BT가 A-site의  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Bi^{3+}$ 의 결핍을 억제시키며,  $Ba^{2+}$ 에 의한 보상으로 격자결함이 낮아지게 되어 유전손실을 낮출 수 있는 것으로 사료된다. 또한 BT의 양이 증가함에 따라 약 200°C에서 orthohombic에서 tetragonal 구조로 상이 변하는  $T_d$  (depolarization



**Fig. 3.** Dielectric constant of NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics.

temperature) 영역에서 손실이 감소하다 증가하는 경향을 나타내고 있다. NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 P-E 이력곡선을 그림 5에 나타내었다. NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의  $P_r$ 은 각각 15.11  $\mu C/cm^2$ , 5.89  $\mu C/cm^2$  이다. BT의 함량에 비례하여  $P_r$ 이 증가하는 이유는 BT의 보상에 의해  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Bi^{3+}$  휘발에 따른 격자 결함이 감소하기 때문으로 사료된다. 이 결과는 그림 1의 X-선 회절분석에서 페로브스카이트 구조의 회절피크의 강도가 증가하는 것과 일치하는 것을 나타낸다.

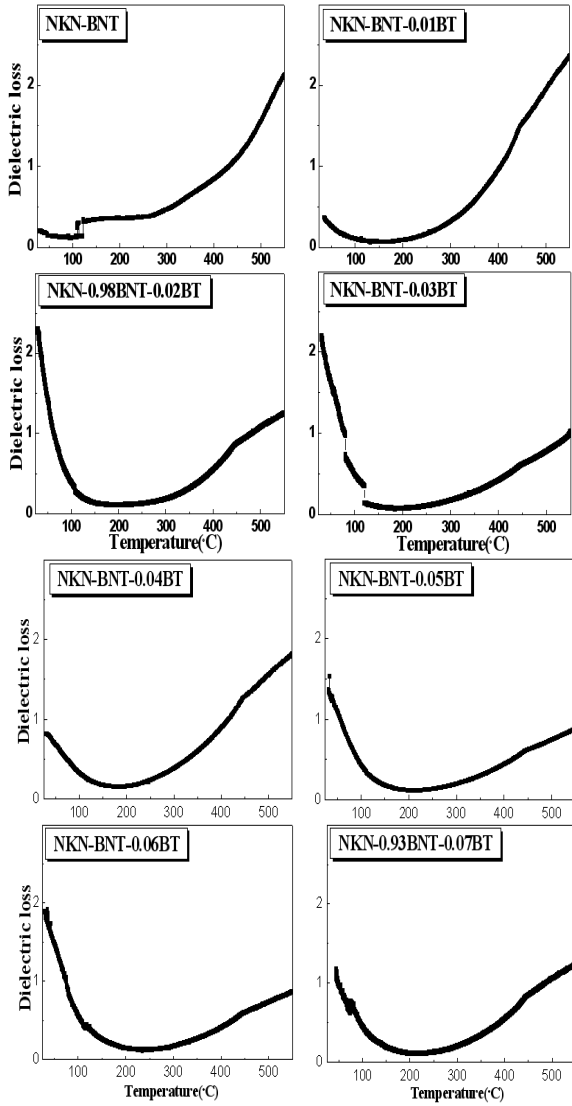


Fig. 4. Dielectric loss of NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics.

그림 6은 BT 첨가량에 따른 NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 압전특성을 나타냈다. 압전상수 ( $d_{33}$ )와 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )는 BT가 0.05 mol% 첨가 될 때까지 증가하였다. 그러나 0.05 mol%이상에서 압전 특성은 감소하였다. 이것은 BT가 밀도 향상에 관한 특성은 우수하여 소량 첨가되었을 때 압전 특성을 향상시키지만 0.05 mol%이상 첨가되었을 때 NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스의 소결 밀도에만 영향을 주는 것이 아니라 구조적으로 영향을 주어 압전 특성을 감소시키는 것으로 생각된다.

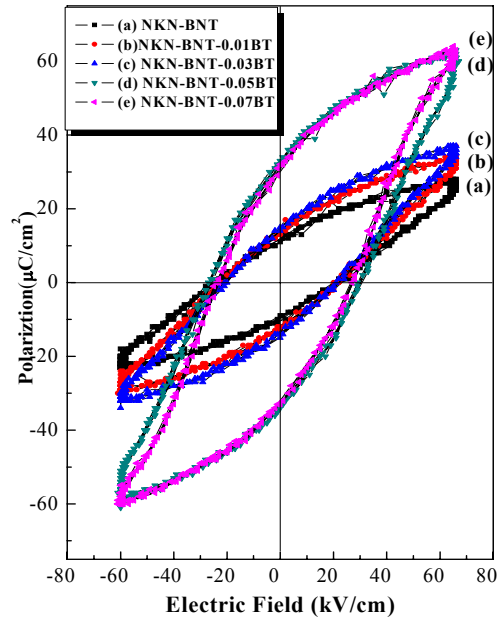


Fig. 5. Hysteresis loop of NKN-(1-x)BNT-xBT ceramics.

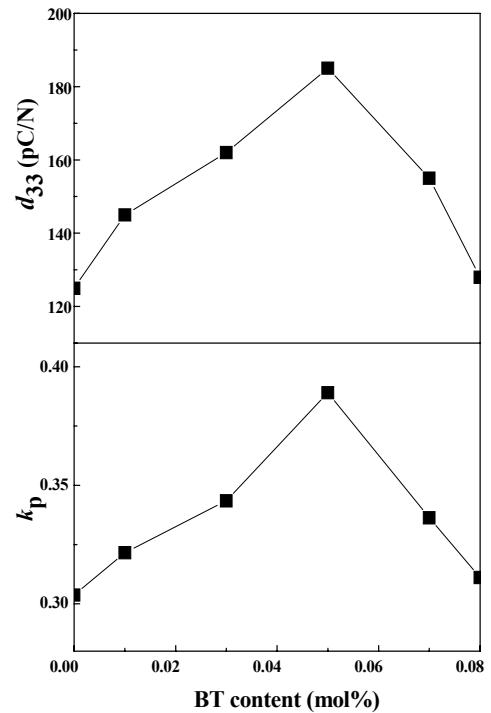


Fig. 6. Piezoelectric properties of NKN-(1-x) BNT-xBT ceramics.

#### 4. 결 론

NKN-(1-x)BNT-xBT 세라믹스를 일반소성법으로 제조하여 1150°C 온도에서 2시간 동안 소결한 후, 압전 및 유전 특성에 대해 고찰하였다. X-선 회절분석 결과 모든 조성에서 페로브스카이트 구조를 나타내었다. BT의 조성이  $0.04 \leq x \leq 0.05$ 에서는 사방정계와 정방정계를 나타내는 (202)피크와 (200)피크가 분리되어 있는 것으로 중간상경계(MPB) 조성임을 알 수 있다. 또한 BT의 첨가량에 증가할수록 기공과 결정립 크기가 감소하였다. NKN-0.95BNT-s0.05BT 세라믹스는 압전 상수와 전기기계 결합계수로 184 pC/N, 0.38%를 나타내고 유전상수와 유전손실 값은 1455와 1%이하의 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

#### REFERENCES

- [1] H. Abicht, D. Völtzke, and H. Schmidt, *Chem. Phys.* **51**, 35 (1997).
- [2] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, and W. Cao, *Thin Solid Films*, **406**, 113 (2002).
- [3] Ya. I. Alivov, F. Agara, B. Xiao, S. Chevtchenko, H. Morkoc, and J. G. Yoon, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 1982 (2008).
- [4] J. G. Yoon, K. O. Jung, H. J. Kim, and K. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2033 (2008).
- [5] P.-H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162 (2008).
- [6] K.-T. Kim, C.-I. Kim, and S.-G. Lee, *Microelectron. Eng.* **66**, 662 (2003).
- [7] H. Takeda, W. Aoto, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 102 (2005).
- [8] X. X. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Solid State Commun.* **125**, 395 (2003).
- [9] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7401 (2003).
- [10] C. Peng, J. F. Li, and W. Gong, *Mater. Lett.* **59**, 1576 (2005).
- [11] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, and Q. R. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2115 (2005).
- [1] H. Abicht, D. Völtzke, and H. Schmidt, *Chem.*