

BNKZ치환된 (Na,K)NbO₃계 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성

한종대, 류주현^a

세명대학교 전기공학과

Microstructure and Piezoelectric Properties of (Na,K)NbO₃ System Ceramics Substituted with BNKZ

Jong-Dae Han and Ju-Hyun Yoo^a

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received August 10, 2017; Revised August 18, 2017; Accepted August 23, 2017)

Abstract: In this study, (1-x)(Na_{0.52}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O₃-x(Bi_{0.5}(Na_{0.7}K_{0.3})_{0.5}ZrO₃) ceramics were fabricated by BNKZ substitution using a conventional solid-state method to develop excellent lead-free piezoelectric ceramics for piezoelectric actuators; their dielectric and piezoelectric properties were then investigated. All specimens were in the orthorhombic phase. NKL-NSTO₃ ceramics with x=0.01 showed excellent piezoelectric properties. The density (ρ), piezoelectric charge constant (d_{33}), planar piezoelectric coupling coefficient (k_p), mechanical quality factor (Q_m), and dielectric constant (ϵ_r) had optimized values of 4.56 g/cm³, 208 pC/N, 0.43, 96, and 975, respectively.

Keywords: NKN, BNKZ, Planar piezoelectric coupling coefficient (k_p), Piezoelectric constant (d_{33})

1. 서론

오늘날, 납 기반 PZT계열 압전 소자들이 친환경 에너지 개발 경향에 발맞추어 에너지 하베스팅(energy harvesting) 소자로 관심이 고조되고 있다. 더불어 이들의 우수한 압전 특성 때문에, 스마트폰의 촉각발생을 위한 액추에이터와 초음파 센서 등과 같은 여러 분야에서 응용되고 있다 [1-4]. 그러나, 이 PZT계열의 세라믹은 60% 이상이 납(PbO)으로 구성되어 있기 때문에,

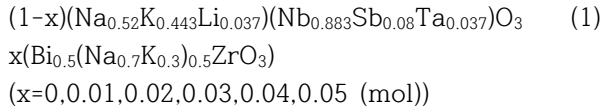
소성 중 PbO의 환경오염을 발생시키며, 인체에 해롭다 [5]. 따라서, 이를 대체하기 위하여, 납(PbO)이 포함되지 않은 친환경적이면서 PZT계 압전세라믹스의 우수한 특성과 비교할만한 특성을 갖는 Pb-free 압전세라믹스의 조성 개발이 시급한 것이 현실이다 [6]. 무연 세라믹 중 (K,Na)NbO₃ (NKN)계 세라믹스가 우수한 압전 특성에 힘입어 PZT계 세라믹스의 대체제로 주목 받고 있다 [7]. (K,Na)NbO₃(NKN)세라믹스는 orthorhombic-tetragonal 공존 영역인 polymorphic phase boundary (PPB)에서 압전 및 유전특성이 우수하다. 본 연구에서는 (Na,K)(Nb,Ta)O₃ 조성에 PPB를 변화시키고 우수한 압전 특성과 온도 안정성이 좋게하기 위하여 Bi_{0.5}(Na_{0.7}K_{0.3})_{0.5}ZrO₃ (이하 BNKZ) 치환량 변화에 따른 유전, 압전 및 미세구조특성을 관찰하였다.

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99% 이상의 고순도를 가지는 원료를 칭량하였고, 분산매를 아세톤으로 하여 24시간 동안 zirconia ball을 사용하여 혼합·분쇄하였다. 혼합·분쇄된 시료는 850°C에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료에 소결조제 ZnO와 CuO로 첨가하여 2차 혼합·분쇄 후 건조하였다. 건조된 시료에 PVA수용액을 5 wt% 첨가하고 직경 17φ의 몰더로 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 1,080°C에서 10시간 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고, Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 상온에서 3 kV/mm 직류전계를 인가하여 시편을 30분 동안 분극하였다. 분극된 시편은 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 공진·반공진 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (instek LCR-819)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE의 규정에 따라 공진·반공진법을 이용하여 계산하였다. 시편의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진은 일본 히타치 S-4300을 이용하여 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 1,080°C의 소결온도에서 BNKZ 치환량에 따른 시편의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 시편은 단일 페로브스카이트 구조를 보였으며, BNKZ의 치환에 따른 이차상을 발견되지 않았다. 확대된 XRD 패턴(b)에서 보이는 것처럼, 명확히 사방정계 상(orthorhombic phase)으로 사료된다. 결정상의 변화는 크게 나타나지 않았다.

그림 2는 1,080°C의 소결온도에서 BNKZ 치환량에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 사진이다. SEM 사진은 일반적인 바이모달 그래인 사이즈로 분포된 밀집도를 나타낸다. 각 시편의 평균 입자 크기는 BNKZ 치환량이 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며 BNKZ 치환량이 0.03일 때

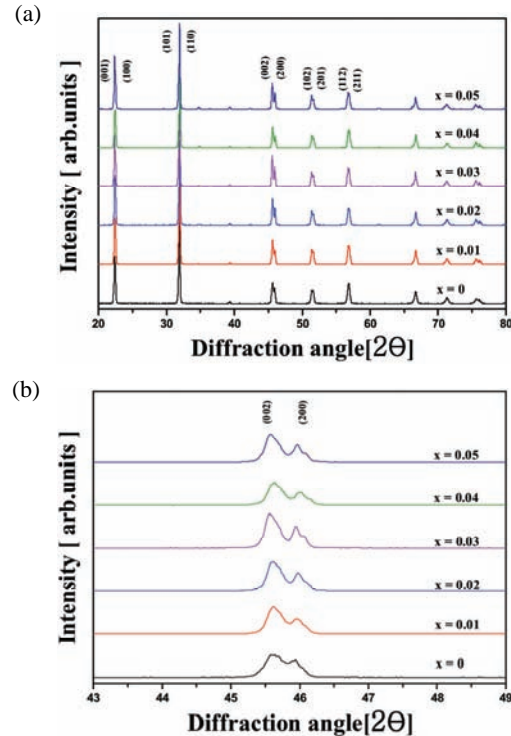


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns (XRD) of specimens with BNKZ substitution and (b) enlarged X-ray diffraction patterns (XRD) of specimens with BNKZ substitution in the 2θ range of $42\sim 47^\circ$.

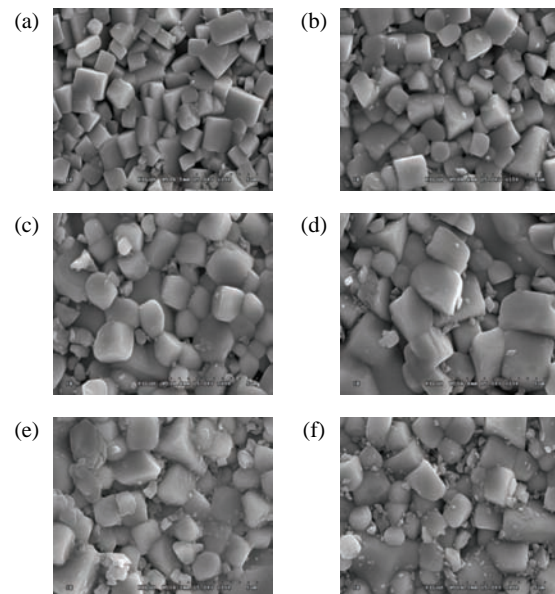


Fig. 2. The SEM (scanning electron microscopy) of specimens with BNKZ substitution. (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, and (f) $x=0.05$.

2.45 μm 의 입경크기를 보이면서 상당히 발달한 미세 구조를 보여준다. 이러한 결과는 NKNS 조성안에 BNKZ가 치환이 되면서 적절한 소결 온도안에서 소결 성이 개선되면서 점차적으로 치밀화가 증가한 것이라 사료된다.

그림 3은 BNKZ 변화에 따른 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. BNKZ 치환량이 증가함에 따라, 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, BNKZ가 0.05 치환되었을 때 4.56 g/cm^3 로 최댓값을 나타내었다. 이는 BNKZ가 치환이 되면서 소성 시 소결성을 촉진시키기 때문에 소결밀도가 증가한 것이라 사료된다.

그림 4는 BNKZ 변화에 따른 압전 전하 상수(d_{33})를 나타낸 것이다. BNKZ 치환량의 증가에 따라 증가하였다 감소하는 경향을 나타내었다. $x=0.01$ 치환된 시편에서 208 pC/N 의 최댓값을 나타내었다. 이러한 결과는 역시소결성의 개선에 의한 입자의 성장으로 인하여 입자가 클수록 도메인들의 스위칭이 용이해져 분극효율이 극대화 되므로 압전상수가 증가하는 것으로 사료된다.

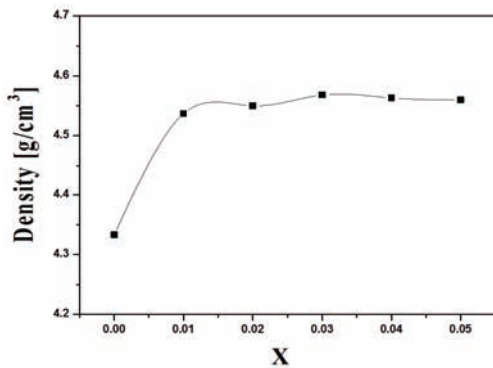


Fig. 3. Density of specimens with BNKZ substitution.

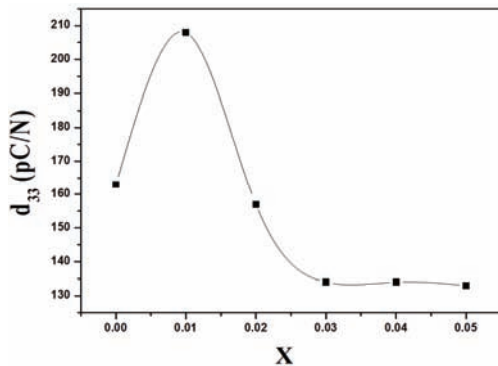


Fig. 4. Piezoelectric constant (d_{33}) of specimens with BNKZ substitution.

그림 5는 BNKZ 변화에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. BNKZ 치환량이 증가함에 따라, 전기기계결합계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, BNKZ가 0.01 치환되었을 때 0.43로 최댓값을 나타내었다. 이는 BNKZ가 치환이 되면서 소성시 소결작용을 촉진시키기 때문에 소결밀도가 증가한것이라 생각되며, BNKZ가 0.01 이후부터는 전기기계결합계수가 약간 감소하는 결과를 나타내었다.

그림 6은 BNKZ 변화에 따른 유전상수(ϵ_r)의 온도의 의존성을 나타낸 것이다. BNKZ 치환량이 증가함에 따라, 1차 상전이온도(orthorhombic-tetragonal: T_{o-t})는 약간 높은 온도로 이동하는 모습을 보였으며 큐리 온도(tetragonal-cubic: T_c) 또한 약간 높은 온도로 이동하였다. 0.01의 BNKZ가 치환된 시편에서, 1차 상전이(orthorhombic-tetragonal: T_{o-t}) 온도와 큐리 온도(tetragonal-cubic: T_c)는 약 195°C 와 324°C 를 각각 보여주었다.

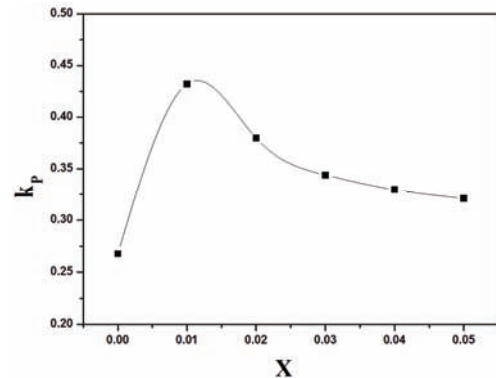


Fig. 5. Electromechanical coupling factor (k_p) of specimens with BNKZ substitution.

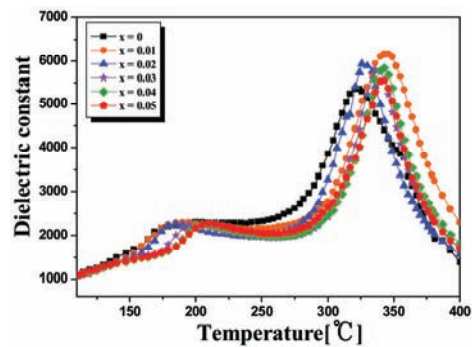


Fig. 6. Temperature dependence of Dielectric constant of specimens with BNKZ substitution.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 갖는 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 $(1-x)(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.443}\text{Li}_{0.037})(\text{Nb}_{0.883}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.037})\text{O}_3-x(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})_{0.5}\text{ZrO}_3)$ 세라믹스에 BNKZ 변화를 주어 미세구조, 상구조, 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 BNKZ 치환량이 증가함에 따라 증가하였으며, BNKZ 치환량이 0.04에 도달하였을 때 4.56 g/cm^3 로 최댓값을 나타내었다.
2. $1,080^\circ\text{C}$ 의 소결 온도에서 BNKZ가 $x=0.01$ 치환된 시편에서 전기기계결합계수 $k_p=0.43$, 압전상수 $d_{33} = 208 \text{ pC/N}$ 우수한 압전특성을 나타내었다.
3. $1,080^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 BNKZ가 $x=0$ 치환된 시편에서 유전상수 $\epsilon_r=1,172$ 값을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] C. Zhang, Z. Chen, W. J. Ji, L. Wang, Y. B. Chen, S. H. Yao, S. T. Zhang, and Y. F. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2425 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.037>]
- [2] L. Chen, H. Fan, M. Zhang, C. Yang, and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **492**, 313 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.084>]
- [3] F. Azough, M. Wegrzyn, R. Freer, S. Sharma, and D. Hall, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 569 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.033>]
- [4] R. Zuo, Z. Xu, and L. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1728 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.01.003>]
- [5] B. H. Seo and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **23**, 617 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2010.23.8.617>]
- [6] Y. Zhao, Y. Zhao, R. Huang, R. Liu, and H. Zhou, *Mater. Lett.*, **75**, 146 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.021>]
- [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03028>]