

BaTiO₃ 치환에 따른 NaNbO₃-LiNbO₃세라믹스의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Properties of NaNbO₃-LiNbO₃ Ceramics according to the BaTiO₃ Substitution

이상호¹, 류주현^{1,a}, 마석범², 김성구³

(Sangho Lee¹, Juhyun Yoo^{1,a}, Suk-Burm Mah², and Seong-Goo Kim³)

Abstract

In this study, in order to develop the composition ceramics for lead-free ultrasonic motor, (1-x-0.09)NaNbO₃-xBaTiO₃-0.09LiNbO₃ ceramics were fabricated using a conventional mixed oxide process and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the BaTiO₃ substitution. All the specimens showed orthorhombic phase structure without secondary phase. BaTiO₃ substitution enhanced density, dielectric constant(ϵ_r) and electromechanical coupling factor(k_p). However, mechanical quality factor was deteriorated. Curie temperature of specimens was observed as about 380 °C. At the BaTiO₃ substitution of 4 mol%, density, electromechanical coupling factor(k_p), dielectric constant(ϵ_r) and piezoelectric constant(d_{33}) of specimen showed the optimum value of 4.493 g/cm³, 0.236, 175, 70 pC/N, respectively.

Key Words : Lead-free, Electromechanical coupling factor(k_p), Dielectric constant(ϵ_r), Piezoelectric constant(d_{33})

1. 서 론

압전세라믹스는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환할 수 있는 대표적인 소자이다. 압전세라믹스 중 높은 에너지 변환 효율을 가지는 PZT계 세라믹스는 압전변압기, 압전액츄에이터 및 압전모터, 필터 및 레조네이터, 초음파 진동자 등에 넓게 응용되고 있다. 그러나 PZT계 세라믹스는 중량비의 60 %이상이 인체 및 환경에 유해한 Pb가 차지하고 있어 환경오염에 대한 문제가 제기되고 있는 실정이다[1].

이러한 PZT계 압전세라믹스를 대체할 세라믹스에 대한 연구로 Bi-layer type, BiNaKTiO₃, NaKNbO₃, Tungsten-Bronze type 압전세라믹스를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 일반적인 세라

믹스 제조법으로 대량생산이 가능한 BiNaKTiO₃계, NaKNbO₃계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 K의 큰 조해성과 소성중의 휘발 및 낮은 상전이 온도에 의한 특성의 변화 등으로 인해 실제적인 응용에 제한을 받고 있는 실정이다[2]. 또한 Bi-layer type, Tungsten-Bronze type 세라믹스들은 제조공정의 복잡성으로 인한 대량 생산의 문제점을 가지고 있다[3].

최근 보통소성법으로 NKN세라믹스의 소결성을 향상 시키고 비교적 높은 압전특성을 얻기 위해서 BaTiO₃, LiTaO₃, alkaline-earth(Mg, Ca, Sr, Ba) 등을 첨가한 논문들이 보고되고 있으며, 이러한 재료들의 k_p 는 대략 0.3-04를 나타내었다[4]. 그러나 K의 휘발문제와 낮은 상전이 온도로 인한 온도안정성 문제가 계속 제기되고 있는 실정이다[5]. 따라서 K를 포함하지 않는 새로운 비납계 압전세라믹스의 개발이 요구되고 있는 실정이다[5].

NaLiNbO₃ 세라믹스는 약 380 °C의 높은 큐리온도를 가지고 있으나 세라믹스로 제조 시 낮은 유전 및 압전특성을 보인다. BaTiO₃ 세라믹스는 높은 유전 및 압전특성을 나타내지만 약 120 °C의 낮은 큐리온도로 인해 사용에 제한을 받는다. 따라

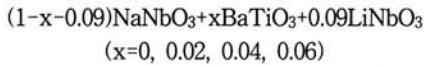
1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)
2. 용인송담대학 조명인테리어과
3. 삼성전자 반도체총괄
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2008. 12. 30
1차 심사 : 2009. 2. 13
심사완료 : 2009. 2. 20

서 NaLiNbO₃ 세라믹스에 BaTiO₃ 세라믹스를 치환하면 우수한 압전세라믹스 조성을 개발 가능할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 PZT계 압전세라믹스를 대체할 우수한 특성을 나타내는 초음파 모터용 압전세라믹스 개발하기 위해 NaLiNbO₃ 세라믹스에 BaTiO₃를 치환하여 BaTiO₃ 치환량에 따른 압전 및 유전특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 아래와 같은 조성식을 사용하여 실험하였다.



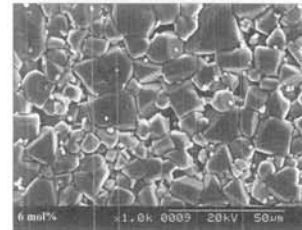
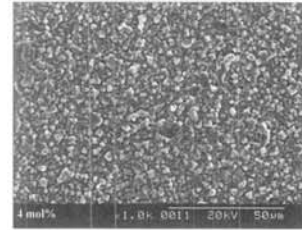
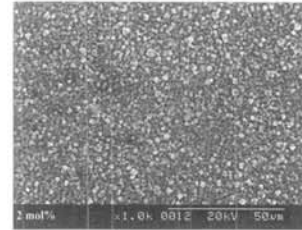
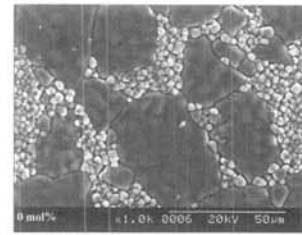
99 % 이상의 순도를 가지는 출발원료를 사용하여 조성식에 따라 10⁻⁴ g 까지 칭량하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간 지르코니아 불을 사용하여 불밀 하였다. 건조된 시료를 900 °C의 온도에서 3 시간동안 하소하였으며 하소된 파우더를 24 시간 불밀 하여 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 시료에 바인더를 첨가하여 직경 21 Φ의 몰드를 사용하여 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 성형된 시편을 1150~80 °C의 온도에서 2 시간동안 소성하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 연마하여 600 °C에서 10 분간 전극을 소부 시키고 120 °C의 실리콘 오일에서 30 kv/cm의 전계를 가해 30 분간 분극 하였다.

분극 된 시편을 24 시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD (X-Ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

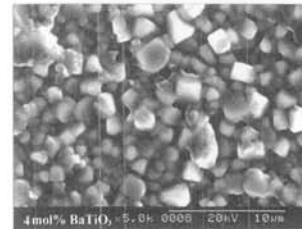
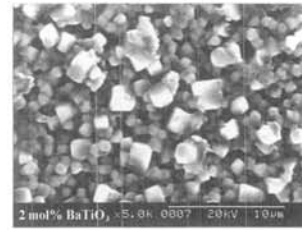
3. 결과 및 고찰

그림 1은 BaTiO₃ 치환 및 배율에 따른 에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 그림 1의 (a)에서 볼 수 있는 것처럼 BaTiO₃ 가 치환되지 않은 시편은 비정상적인 미세구조를 나타냄을 알 수 있다.

BaTiO₃가 2~4 mol% 치환된 시편의 경우 비교적 안정적인 미세구조를 보였으며 6 mol% 이상 치환 시 평균 결정립이 36 μm 이상으로 커지면서 비교적 치밀한 미세구조를 나타내었다.



(a) 1000배



(b) 5000배

그림 1. BaTiO₃ 치환에 따른 미세구조.

Fig. 1. Microstructure according to the BaTiO₃ substitution.

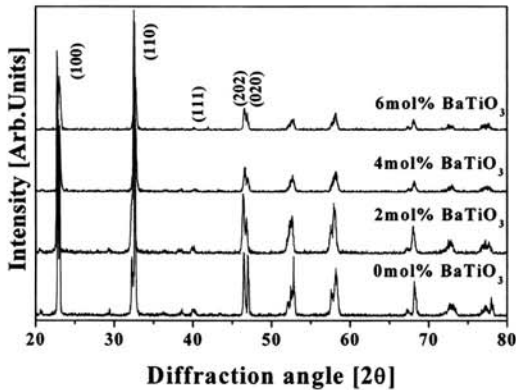


그림 2. BaTiO₃ 치환에 따른 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD pattern according to the BaTiO₃ substitution.

그림 1의 (b)는 같은 시편을 5000배의 배율로 관찰한 것이다. 2 mol%의 BaTiO₃ 치환 시 기공이 다수 존재하였으며 4 mol%의 BaTiO₃가 치환된 시편에서 비교적 치밀한 구조를 가지는 미세구조를 확인 하였다. 이러한 결과로 BaTiO₃의 치환이 시편의 미세구조와 소결성에 많은 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 비정상적인 입성장 및 미세구조는 차후 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 2는 BaTiO₃ 치환량에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 패턴은 이차상이 나타나지 않았으며 (202), (020) 피크를 보이는 orthorhombic 구조를 나타내었다. 또한 BaTiO₃의

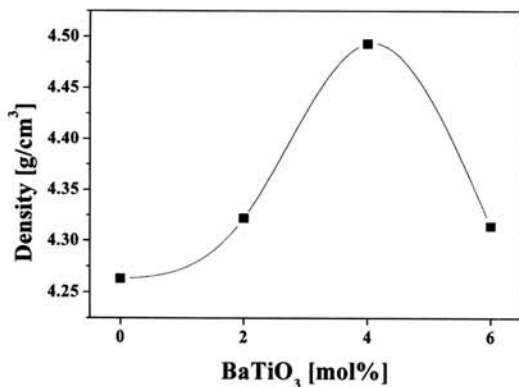


그림 3. BaTiO₃ 치환에 따른 밀도.
Fig. 3. Density according to the BaTiO₃ substitution.

치환량이 증가할수록 특성 피크가 작아지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 BaTiO₃가 NaLiNbO₃의 결정 격자내에 침투하여 격자상수가 변하기 때문으로 사료된다.

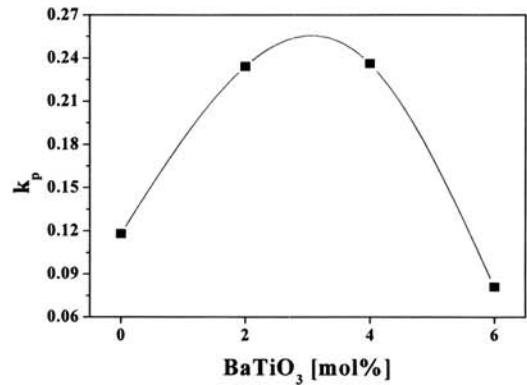


그림 4. BaTiO₃ 치환에 따른 전기기계결합계수 kp.
Fig. 4. Electromechanical coupling factor kp according to the BaTiO₃ substitution.

그림 3은 BaTiO₃ 치환량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. BaTiO₃의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 4 mol%까지 약간 증가하다가 6 mol%이후에 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 미세구조에서 나타난 결과와 같이 비정상적인 입성장과 함께 생성된 기공에 의한 밀도의 감소로 사료된다.

그림 4는 BaTiO₃ 치환량에 따른 시편의 전기기계결합계수 kp를 나타낸 것이다. BaTiO₃의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 전기기계결합계수도 증가하여 4 mol% BaTiO₃ 치환 시 0.236으로 최댓값을 보이고 이후에 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 그림 3의 밀도의 경향성과 일치하는 결과로 소결성의 증가 및 비교적 특성이 우수한 BaTiO₃ 치환에 따른 유전 및 압전특성의 개선으로 사료된다.

그림 5는 BaTiO₃ 치환량에 따른 시편의 유전상수 εr를 나타낸 것이다. 시편의 유전상수는 BaTiO₃ 치환량이 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타내었으며 BaTiO₃ 치환량이 6 mol% 일 때 271의 값으로 최댓값을 나타내었다. 이러한 유전상수의 증가는 고유전 재료인 BaTiO₃ 치환에 따른 결과로 사료된다.

그림 6은 BaTiO₃ 치환량에 따른 시편의 압전상수 d33를 나타낸 것이다. 압전상수 d33는 전기기계

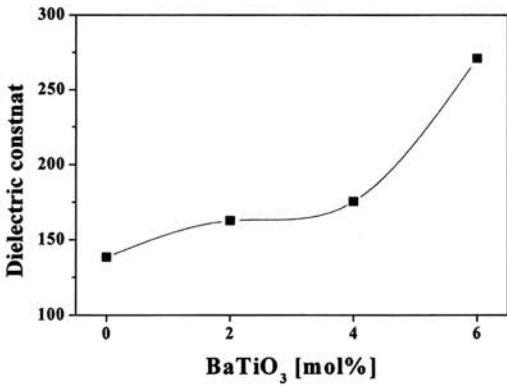


그림 5. BaTiO₃ 치환에 따른 유전상수 ε_r.
 Fig. 5. Dielectric constant ε_r according to the BaTiO₃ substitution.

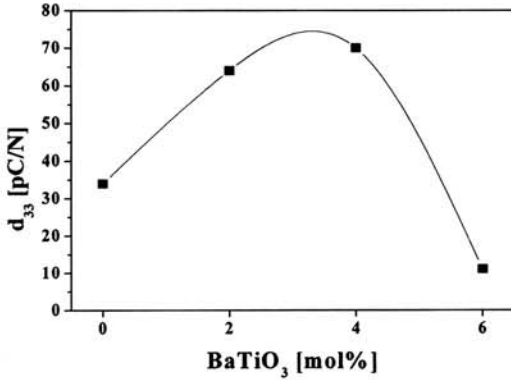


그림 6. BaTiO₃ 치환에 따른 압전상수 d₃₃.
 Fig. 6. Piezoelectric constant d₃₃ according to the BaTiO₃ substitution.

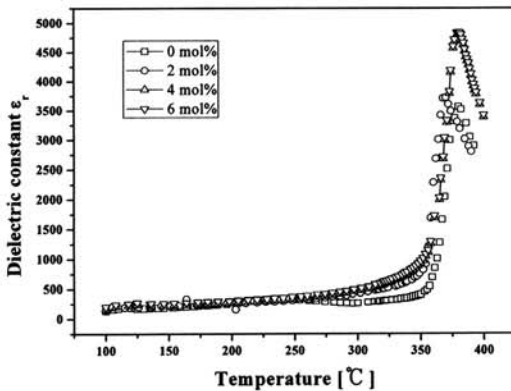


그림 7. 유전상수의 온도의존성.
 Fig. 7. Temperature dependance of dielectric constant.

결합계수와 같은 경향을 나타내고 BaTiO₃ 치환량이 4 mol%일 때 70 pC/N으로 최대 값을 보였다. 이러한 결과는 높은 유전율을 가지는 BaTiO₃ 치환 및 BaTiO₃ 치환에 따른 소결성의 개선의 영향이다.

그림 7은 BaTiO₃ 치환에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도는 약 380 °C로 BaTiO₃ 치환에 따른 변화를 보이지 않았으며 우수한 온도안정성을 보일 것으로 사료된다.

표 1에 시편의 물성을 나타내었다.

표 1. BaTiO₃ 치환에 따른 물성.

Table 1. Physical properties.

Sintering Temp. [°C]	BaTiO ₃ [mol%]	Density [g/cm ³]	ε _r	k _p	d ₃₃ [pC/N]
1150	0	4.263	138	0.118	34
	2	4.322	162	0.234	64
1180	4	4.493	175	0.236	70
	6	4.314	271	0.081	11

4. 결 론

본 연구에서는 PZT계 압전세라믹스를 대체할 우수한 특성을 나타내는 초음파 모터용 압전세라믹스 개발하기 위해 NaLiNbO₃ 세라믹스에 BaTiO₃를 치환하여 BaTiO₃ 치환량에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 시편은 orthorhombic 상을 가지며 이차상은 나타나지 않았다.
2. BaTiO₃의 치환은 소결성을 증가시키고 동시에 미세구조의 안정성을 높이는 작용을 하였으나 6 mol% 이상 치환 시 급격한 입성장이 발생하였다.
3. BaTiO₃ 치환에 따라 전기기계결합계수 및 압전상수가 개선되었으며 큐리온도의 변화는 발생하지 않았다.
4. BaTiO₃ 치환이 4 mol% 일 때 밀도 전기기계결합계수, 유전상수, 압전d상수는 각각 4.493 g/cm³, 0.236, 175, 70 pC/N으로 최적의 값을 보였다.

참고 문헌

[1] J. W. Wanders, "Piezoelectric Ceramics - Properties and Application, Philips Components", Eindhoven, 1991.
 [2] J. Yoo, K. Lee, K. Chung, S. Lee, K. Kim, J. Hong, S. Ryu, and C. Lhee, "Piezoelectric and

- dielectric properties of $(\text{LiNaK})(\text{NbTaSb})\text{O}_3$ ceramics with variation in poling temperature", *J.J.A.P.*, Vol. 45, No. 9B, p. 7444, 2006.
- [3] 이갑수, 류주현, 홍재일, 이석태, 김용운, 정희승, "Na/K 비 변화에 따른 무연 $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 세라믹스의 압전 및 유전특성", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 1호, p. 25, 2007.
- [4] Y. Chang, Z. Yang, L. Wei, and B. Liu, "Effects of AETiO_3 additions on phase structure, microstructure and electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 437, p. 301, 2006.
- [5] K. Kusumoto, "Dielectric and Piezoelectric Properties of NaNbO_3 - LiNbO_3 - SrTiO_3 Ceramics", *ISIF*, 2007.