

Appl. Phys. Vol. 36, 1997, pp. 6055~ 6057.

[3] Hajime Nagata, Tadashi Takenaka, "(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based Non-lead Piezoelectric Ceramics", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, February, 1998, pp. S1298~1300.

[4] Takahiro Wada, Kouji Toyoiike, Yousuke Imanaka, Yoshihiro Matsuo, "Dielectric and Piezoelectric Properties of (A_{0.5}B_{0.5})TiO₃-ANbO₃(A=Na,K) Systems" Jap. J. Appl. Phys. Vol. 40, 2001, pp. 5703~5705.

[5] Hui-Dong Li, Chu-DE Feng, Ping-Hua Xiang, "Electrical Properties of La³⁺-Doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, 2003, pp. 7387~7391.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력센터 육성양성사업에 의해 수행되었습니다.

ZnO첨가에 따른 무연 BNKT계 세라믹스의 압전 특성

류성림, 김주현, 이미영, 류주현, 서상현, 정광현
 충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환, 저장소재 및 부품 개발 연구센터,
 세명대학교, 동국대학교, 인하대학교

Piezoelectric properties of Pb-free BNKT ceramics with ZnO addition

Sunglim Ryu, Juhyun Kim, Miyoung Lee, Juhyun Yoo, Sanghyun Seo, Kwanghyun Chung
 Chungju Univ/ReSEM, Semyung Uni., Dongkuk Uni., Inha Uni.

Abstract

0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃]+0.04SrTiO₃+0.3wt%Nb₂O₅+0.2wt%La₂O₃+xwt%ZnO, were studied in order to develop the superior piezoelectric properties of Lead-free piezoelectric ceramics. With increasing amount of ZnO addition, density showed the maximum value of 5.79[g/cm³] at 0wt% ZnO addition, and electromechanical coupling factor(k_p) and dielectric constant decreased, and mechanical quality factor(Q_m) increased and showed the maximum value of 280 at 0.4wt% ZnO addition.

Key Words : Lead-free ceramics, piezoelectric properties, ZnO addition

1. 서론

PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)는 우수한 압전 특성을 가지고 있어 현재 많은 응용분야에서 사용되고 있다. 그러나 Pb를 기본재료로 사용하는 제품들은 제조과정 중에 PbO 휘발이 발생하여 조성의 변화로 인한 압전 특성의 저하가 나타나고, 또한 이를 방지하기 위하여 소결과정에서 PbO를 과잉 첨가하여 심각한 환경오염원의 하나가 되고 있다. 따라서 이에 대한 방지대책으로 저온소결조성 세라믹스나 Pb-free조성 세라믹스에 관한 연구 개발이 진행되고 있다.[1]

Smolenskii에 의해 알려진 perovskite형을 가지는 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전 세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다. 강한 압전성과 320°C 정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극을 가져 납을 기본조성으로 하는 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질 중 하나라고 여겨지고 있다. 그리고 BNT조성 세라믹스에 CeO₂, BiO₂, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시켜 화학적 개량으로 특성을 향상시키는 많은 연구가 수행되고 있으며, 이 중에서 Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5}TiO₃ (BNKT)조성 세라믹스에서 PZT의 상경계 특성과 유사한 높은 유전 및 압전성이 발견되었다.[2-6]

따라서, 본 연구에서는 BNKT조성 세라믹스에 압전 특성을 향상시키기 위하여 ZnO를 첨가하여 첨가량에 따른 시편을 제조하여 압전 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 조성은 다음과 같다.

0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃]+0.04SrTiO₃+0.3wt%Nb₂O₅+0.2wt%La₂O₃+xwt%ZnO (0 ≤ x ≤ 0.4)

조성에 따라 시료를 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 볼밀에서 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조하여 알루미나 도가니로 800°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소 후 24시간 동안 재혼합, 분쇄를 하고 건조한 시료에 PVA(5wt% 수용액)를 첨가하여 분말을 조립하였으며 1[ton/cm²]의 압력으로 성형을 한 후 1150°C에서 2시간동안 소결하였다. 특성 측정을 위해 1mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 소부한 다음, 상온의 실리콘 유층에서 40kV/cm의 전계를 15분간 인가하여 분극처리를 하였다.

Impedance Analyzer (HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 전기기계 결합계수(k_p) 및 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였고, SEM과 XRD를 이용하여 제작된 시편의 미세구조 및 결정구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

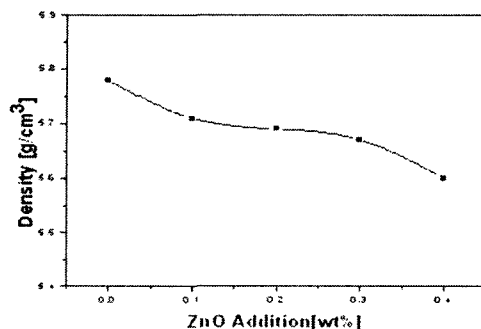
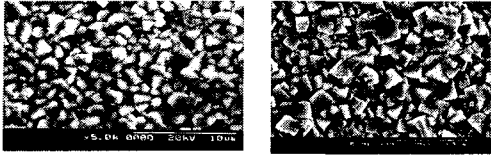
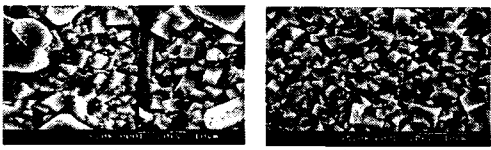


그림 1. ZnO 첨가에 따른 밀도.

그림 1은 ZnO첨가에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. ZnO가 첨가되지 않은 시편에서 5.79g/cm³으로 최대 값을 나타내었고 ZnO를 첨가함에 따라 밀도는 감소하는 경향을 나타내었다.



(a) 0wt% ZnO (b) 0.1wt% ZnO



(c) 0.2wt% ZnO (d) 0.3wt% ZnO

그림 2. ZnO 첨가에 따른 미세구조(SEM).

그림 2는 SEM사진으로 ZnO의 첨가에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 보이는 반면에 결정립이 불균일하게 성장하고 기공율이 증가하는 특성을 나타내었다. 따라서 밀도의 감소는 이러한 결정립의 성장특성과 기공의 증가에 의한 것으로 생각된다. 그림 3은 ZnO 첨가에 따른 X선회절 양상으로 모든 시편은 (200)피크를 나타내며 삼방정상의 상 특성을 나타내었고 ZnO 첨가에 따라 (200)피크의 크기가 점차 감소하는 특성을 보이며 삼방정상이 점차 약화되는 특성을 나타내었다. 이는 Zn²⁺이온이 격자에 치환하여 격자의 왜형을 증가시키는 것으로 판단된다.

그림 4는 ZnO 첨가에 따른 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수는 밀도와 같은 경향을 나타냈으며 기공의 증가에 의한 밀도의 감소로 분극효율이 감소한 것으로 생각된다. 반면에 기계적 품질계수는 이와 반대되는 특성으로

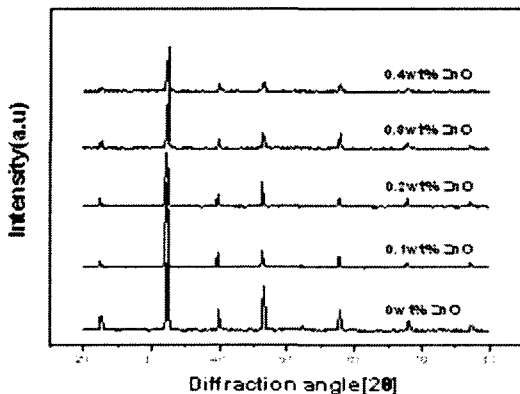


그림 3. ZnO 첨가에 따른 X선 회절 양상.

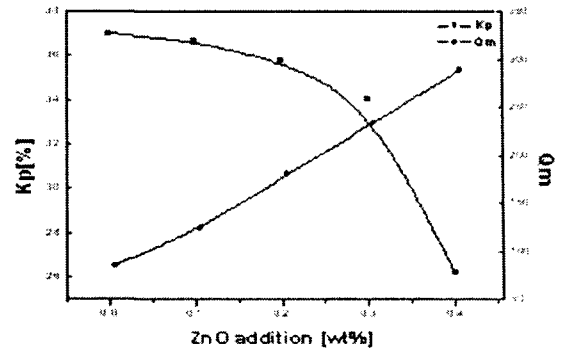


그림 4. ZnO 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k_p), 기계적 품질계수(Q_m).

표 1. ZnO 첨가에 따른 시편의 물성

ZnO[wt%]	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Density[g/cm ³]	5.78	5.71	5.69	5.67	5.6
k_p	38	36.6	35.7	34	26.2
Q_m	86	124	180	224	280
Dielectric constant	999	914	880	800	759

밀도의 감소에 의한 도메인 벽 이동도가 감소하여 증가하는 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

표 1은 ZnO 첨가량 변화에 따라 제작된 시편의 물성을 나타냈다. ZnO를 첨가에 따라 물성이 좋지 않은 결과를 보이고 있다.

4. 결론

본 연구에는 BNKT조성 세라믹스에 ZnO를 첨가시켜 첨가량에 따른 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 ZnO의 첨가에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 보이는 반면에 결정립이 불균일하게 성장하고 기공율이 증가하는 특성을 나타내었다. 따라서 밀도의 감소는 이러한 결정립의 성장특성과 기공의 증가에 의한 것으로 생각된다.
2. 전기기계 결합계수는 ZnO의 첨가에 따라 밀도와 같이 감소하는 특성을 나타냈다.

앞으로 BNKT조성에서 ZnO는 첨가하는 연구는 그다지 바람직하지 못하다.

참고 문헌

[1] Patrick J.F, "APEC 2002 Environmental Issues In Power Electronics(Lead Free)", 2002 IEEE.
 [2] Hajime Nagata, Tadashi Takenaka, "Lead-Free Piezoelectric ceramics of (Bi_{1-x}Na_{1-x/2})TiO₃-1/2(Bi₂O₃ · Sc₂O₃)System, Jap. J.