

분극조건에 따른 무연 NaKNbO₃ 세라믹스의 압전 및 유전 특성

이상호, 류주현, 이갑수
세명대학교

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of NaKNbO₃ ceramics
according to the poling condition

Sangho Lee, Juhyun Yoo, kabsoo Lee
Semyung Univ.

Abstract - In this study, in order to develop Pb-free piezoelectric ceramics, [Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O₃ ceramics were fabricated by conventional mixed oxide method and their piezoelectric characteristics were investigated according to the poling condition. The transition temperature from orthorhombic phase to tetragonal phase observed at 93[°C] and Curie temperature was 346[°C]. At 50 [°C] poling temperature, dielectric constant, electromechanical coupling factor k_p, piezoelectric d₃₃ const ant, coercive field E_c, remanent polarization Pr and mechanical quality factor Q_m showed the optimum value of 737, 0.45, 209[pC/N], 11.34[kV/μm], 7.14[μC/cm] and 205, respectively.

1. 서 론

최근들어, 환경문제가 크게 대두되면서 납을 포함하지 않은 친환경적인 무연 압전세라믹스의 개발이 활발히 연구되고 있다[1~3]. 무연 압전세라믹스중에 PZT계를 대체할 유력한 후보중 하나인 NaKNbO₃계 세라믹스는 강한 압전 및 유전특성으로 크게 관심 받고 있다. K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 에 LiTaO₃ 를 치환하여 우수한 압전특성을 가지는 조성이 개발되고 있지만, 보통 소성법으로 제조된 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ 세라믹스는 PZT계 세라믹스 만큼 특성이 개선되고 있지 않다. Saito 등은 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ 세라믹스를 RTGG 방법으로 제작하여, 전기기계결합계수 k_p = 0.61, d₃₃ = 416 [pC/N]을 가지는 무연압전세라믹스를 개발하였다[4]. 이러한 특성은 상용되는 PZT계 압전세라믹스의 특성보다 우수한 것이지만, RTGG 방법은 대량생산 시 문제점을 가지고 있으므로 이에 대한 보완이 필요하다.

K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ 세라믹스는 조성에 따라 상온에서 120[°C]의 온도사이에서 상전이가 발생되는데, orthorhombic phase에서 tetragonal phase로 전이하게 된다.

따라서, 본 연구에서는 AE 센서에 응용할 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 [Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O₃ 세라믹스를 제작하고 분극온도를 변화주어 상전이 및 분극온도에 따른 압전 및 유전특성을 관찰하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 (Li_{0.04}Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04}) O₃ + 0.3 wt% CuO의 조성을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다. 조성식에 따라 10⁻⁴[g]까지 평량하였으며, 지르코니아 불을 사용하여 아세톤을 매질로 24시간 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 시료를 전기오븐에서 완전히 건조시킨 후 800[°C]의 온도로 2시간동안 하소하였다. 하소된 시료는 2차 혼합분쇄하고 PVA

5[wt%] 수용액을 바인더로 첨가하여 21[g]의 몰더로 1[ton/cm²]의 힘으로 성형하였다. 성형된 시편은 600[°C]에서 3시간동안 burn-out 하였고, 1110[°C]의 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1[mm]의 두께로 연마한 뒤 Ag전극을 도포하여 600[μm]에서 10간간 소부 하였다. 전극을 부착한 시편을 각각 20, 50, 120[°C]의 silicon oil-bath에서 DC 30[kV/cm]의 전계를 가하여 분극 하였다.

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 imped ance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG43 04)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-Ray Diffraction) 를 이용하여 관찰하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1.은 시편의 XRD-pattern을 나타낸 것이다. 이차상은 발견되지 않았으며, orthorhombic 구조를 보였다. 그림 2.는 시편의 미세구조를 나타내었다. 평균 그레인 사이즈는 2.569[μm]이었으며, 밀도는 4.64[g/cm³]을 나타내었다.

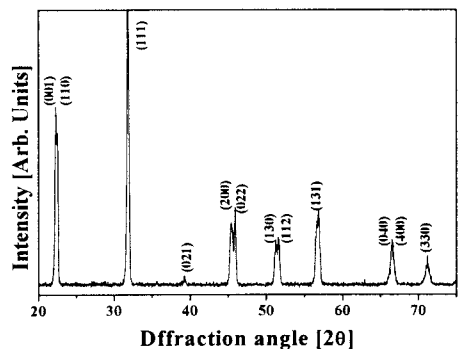


그림 1. 시편의 XRD-pattern
Fig 1. XRD-pattern of specimen

그림 3. a는 온도에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. 93[°C]에서 유전율이 작은 peak를 보이고 이후에 346[°C]에서 큰 peak를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이것은 93 [°C]온도에서 orthorhombic phase에서 tetragonal phase로 상전이가 일어나고 346[°C]에서 tetragonal phase에서 cubic phase로 상전이가 일어나기 때문이다. 즉, 본 조성은 346[°C]의 큐리온도를 가지고 있으며 93[°C]에서 1차 상전이가 발생함을 알 수 있다.

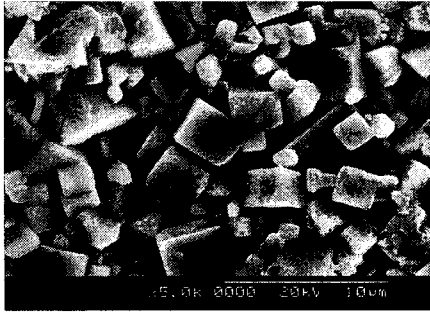
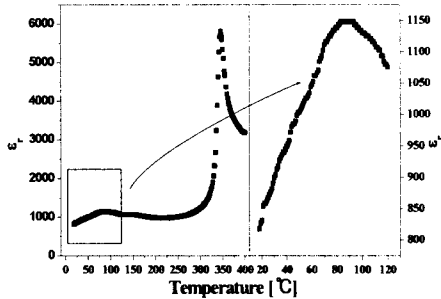
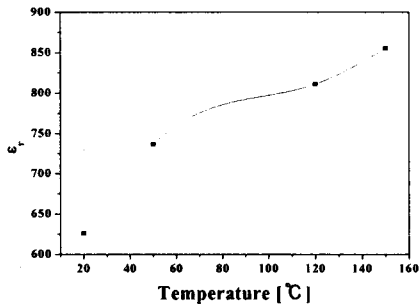


그림 2. 시편의 미세구조
Fig 2. Microstructure of specimen

그림 3의 b는 분극 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 분극온도가 상승 할수록 유전상수는 증가하는 경향을 보였다.



a. Temperature dependence of dielectric constant



b. Dielectric constant according to the poling temperature

그림 3. 분극온도와 온도에 따른 유전상수
Fig 3. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric constant according to the poling temperature

그림 4는 분극온도에 따른 히스테리시스 곡선을 나타내었다. 분극온도가 증가할수록 항전계는 작아지는 경향을 보이고 있으며, 잔류분극은 분극온도가 50[°C]일 때, 7.64[Pc/ε]으로 최대 값을 보였다.

그림 5는 분극온도에 따른 전기기계결합계수 k_p 를 나타내었다. 분극온도 50[°C]에서 0.445로 최고값을 보이고 있다. 이러한 결과는 그림 4에서 보인 것처럼 분극온도가 50[°C]일 때 잔류분극이 증가하기 때문으로 사료된다.

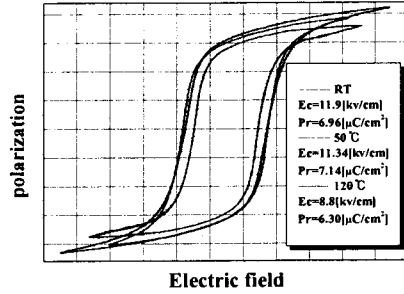


그림 4. 분극 온도에 따른 히스테리시스 곡선
Fig 4. Hysteresis loop according to the poling temperature

그림 6은 기계적품질계수 Q_m 을 나타내었다. 분극온도가 증가 할수록 기계적품질계수는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 분극온도에 따른 유전상수의 증가에 의한 상대적인 Q_m 값의 감소로 사료된다.

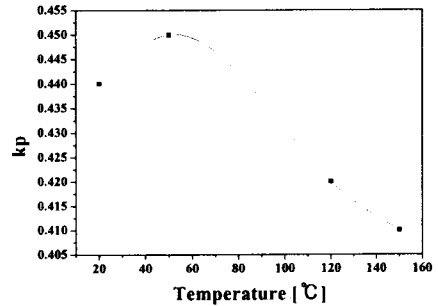


그림 5. 분극온도에 따른 전기기계결합계수 k_p
Fig 5. Electromechanical coupling factor k_p according to the poling temperature

그림 7에 분극에 따른 압전 d_{33} 상수를 나타내었다. 압전 d_{33} 상수는 분극온도가 50[°C]일 때 209[pC/N]으로 최고 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 분극 시 잔류분극이 증가하기 때문으로 사료된다.

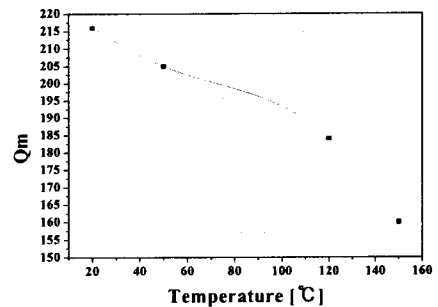


그림 6. 분극온도에 따른 기계적품질계수 Q_m
Fig 5. Mechanical quality factor Q_m according to the poling temperature

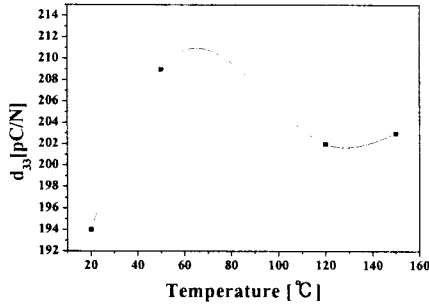


그림 7. 분극온도에 따른 압전 d_{33} 상수
 Fig 7. Piezoelectric d_{33} constant according to the poling temperature

표 1.에 이상의 결과를 정리 하였다.

표 1. 시편의 물성
 Table 1. Physical properties of specimen

Sintering temp. [°C]	Poling temp. [°C]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]	E_c [kV/cm]	Pr [μC/cm ²]	Transition temp. [°C]	T_c [°C]
20 (R1)			626	0.44	216	194	11.90	6.96		
1110	50	4.64	737	0.45	205	209	11.34	7.14	93	346
	120		811	0.42	184	202	8.81	6.30		
	150		855	0.41	160	203	8.43	6.09		

3. 결 론

본 연구에서는 $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.52})-(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})]\text{O}_3$ 세라믹스를 제작하여 분극온도를 변화주어 상전이 및 분극온도에 따른 압전 및 유전특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 93[°C]의 온도에서 orthorhombic phase에서 tetragonal phase로의 상전이가 일어났으며, 346[°C]의 큐리 온도를 보였다.
2. 분극온도 50[°C]에서 잔류분극이 7.14[μC/cm]으로 최대 값을 보였으며, 항전계는 11.34[kV/cm]을 나타내었다.
3. 분극온도 50[°C]에서 유전상수, 전기기계결합계수 k_p , 압전 d_{33} 상수, 기계적품질계수 Q_m 는 각각 737, 0.45, 209[pC/N], 205를 보였다.

[참 고 문 헌]

- [1] 이미영, 류성립, 류주현, 정광현, 정영호, 홍재일, 윤현상, "MnO₂ 첨가에 따른 무연 Bi(Na, K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 한국전기전자재료학회논문지, 제17권10호, pp.1056-1060, 2004
- [2] Juhyun Yoo, Jaeil Hong, Hyunseok Lee, Yeongho Jeong, Byungyoul Lee, Hyunseon Song and Junsik Kwon, "Piezoelectric and dielectric properties of La2O3 added Bi(Na, K)TiO3-SrTiO3 ceramics for pressure sensor application", Sensors and Actuators A: Physical, article in press.
- [3] Juhyun Yoo, Dongon Oh, Yeongho Jeong, Jaeil Hong and Moonyoung Jung, "Dielectric and piezoelectric characteristics of lead free Bi0.5(Na0.84K0.16)0.5TiO3 ceramics substituted with Sr", Materials Letters, Volume 58, Issue 29, Pages 3831-3835, November 2004.
- [4] Saito Yasuyoshi, Takao Hisaaki, Tani Toshihiko, Nonoyama Tatsuhiko, Takatori Kazumasa, Homma Takahiko, Nagaya Toshiatsu, Nakamura Masaya,