

Na₂O 첨가에 따른 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ 세라믹스의 압전특성

김민수, 오석*, 이대수, 박언철, 정순중, 송재성
한국전기연구원, *창원대학교

Effect of Na₂O Addition on Piezoelectric Properties in (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ Ceramics

Min-Soo Kim, Suk Oh*, Dae-Su Lee, Eon-Cheol Park, Soon-Jong Jeong and Jae-sung Song
KERI, *Changwon Univ.

Abstract : Dense 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiTaO₃ (NKN-LT) ceramics were developed by conventional sintering process. Sintering temperature was lowered by adding Na₂O as a sintering aid. The electrical properties of NKN-LT ceramics were investigated as a function of Na₂O concentration. When the sample sintered at 1000°C for 4h with the addition of 1 mol% Na₂O, electromechanical coupling factor (k_p) and piezoelectric coefficient (d₃₃) of NKN-LT ceramics were found to reach the highest values of 0.43 and 190 pC/N, respectively.

Key Words : piezoelectric, ceramics, lead-free, sodium-potassium niobate.

1. 서론

PZT는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로서 많은 응용분야에서 이용되고 있다. 압전효과, 역압전효과를 이용한 압전 액추에이터, 압전트랜스듀서, 센서, 레조네이터 등의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 환경오염뿐 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 비납계 세라믹스의 조성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

무연압전 세라믹 중 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃은 높은 상전이 온도(420°C), 낮은 항전계(5kV/cm), 높은 잔류분극(30μC/cm²) 등의 특성을 가지고 있어 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨지고 있다. 특히 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃에 5 mol% LiTaO₃가 고용되면 MPB를 이루며 높은 압전특성을 보인다고 알려져 더욱더 각광받고 있다. 그러나 Na₂CO₃, K₂CO₃ 등의 원료물질들의 높은 흡습성과 소결 중의 휘발로 인하여 일반 상용소결방법으로 높은 밀도를 가진 알칼라인 나이오베이트계 소결체를 제조하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 기존의 물성 연구는 Hot Press, Spark Plasma Sintering 등과 같은 고가의 제조공정을 이용하여 수행되었으며, 상용소결법을 이용한 소결성 향상에 관한 연구는 아직 미흡하다.

납 산화물 압전세라믹스의 경우 납의 휘발성이 문제가 되어 과잉의 납을 첨가하게 되는데, 이와 유사한 접근으로 휘발이 일어나는 A-site 이온들 중 Na를 과잉 첨가하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-5LiTaO₃ (NKN-SLT) 세라믹스를 Na₂O를 소결조제로 이용하여 상용소결방법으로 제조하고, 그 첨가량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하여, 납 산화물을 대체할 무연압전세라믹스 소재로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Ta₂O₅를 출발물질로 NKN-SLT 조성의 세라믹 분말을 제조하였다. 에탄올과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 불밀하고 건조한 후 850도에서 5시간 하소하였다. 보다 완벽한 상합성을 위하여 분쇄, 건조, 하소를 두 번 반복하였다. 제조된 NKN-SLT 분말에 소결조제로 Na₂CO₃를 과잉으로 첨가하여 다시 분쇄, 건조하여 최종분말을 얻었다. 최종분말에 PVA를 첨가하여 disk 형태로 성형한 후, 열처리하였다. 원료분말의 흡습성이 높기 때문에 모든 공정에서 수분과의 접촉을 최대한 억제하였다.

최종분말 및 소결된 시편을 XRD분석을 통하여 상을 확인하였고, SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포하여 열처리 한 후, 150도에서 30분간 30kV/cm 직류 전계로 분극처리 하였다. 압전 특성은 Berlincourt type의 d₃₃ 측정기로 측정하였으며, 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Na₂O 첨가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸다. 1000도에서 4시간 동안 소결하였으며, Na₂O가 첨가되지 않았을 때에는 sub-micron 크기의 입자를 가지며 크기 분포는 균일하다. Na₂O가 첨가됨에 따라 비정상성장입자의 수와 크기가 증가하고, 평균 입자 크기도 증가하였다. 입자의 모양은 각져있고 크기는 bimodal 분포를 가지는 전형적인 비정상성장입자성장을 보인다. 각 시편의 XRD 분석결과 모두 perovskite 구조의 peak이 관찰되었고, 상분해나 이차상의 형성은 관찰되지 않았다.

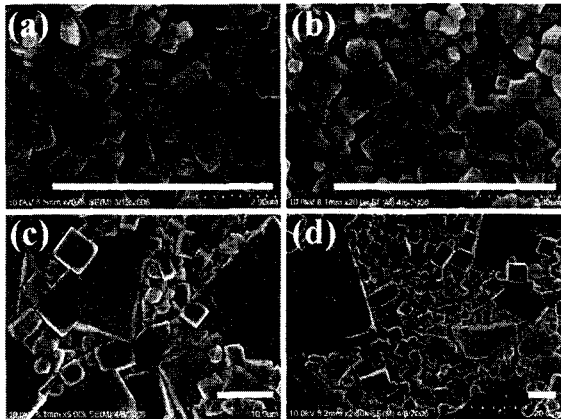


그림 1. Na₂O 과잉 첨가에 따른 시편의 미세구조. (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 mol%, scale bar: 5 μm.

그림 2는 Na₂O의 첨가에 따른 시편의 압전특성을 나타낸다. 첨가량이 증가 할수록 전기기계결합계수는 증가하며 1 mol% 첨가시에 0.43으로 최고치를 나타내지만, 첨가량에 따른 큰 변화는 없다. 그러나 압전상수는 크게 증가하여 1 mol% 첨가시에 190 pC/N으로 최고값을 나타내며 그 후로 현저히 감소한다. 이는 과량 첨가된 Na₂O양이 증가하면, 그림 1의 미세조직에서 나타난 것과 같이 소결성이 개선되어 물성이 향상 되지만, 첨가량이 일정량을 넘으면 세라믹스 내에서의 불순물로의 영향이 커져 특성 저하를 가져오는 것으로 사료된다. NKN-LT 세라믹스는 NKN-5LT 조성에서 MPB를 이루며 소결온도는 1100도 이상에서 높은 압전특성이 보고되었으나, 본 실험에서는 Na₂O 첨가물을 이용하여 소결성을 향상시켜 소결온도를 1000도로 낮추었고, 높은 압전상수를 얻을 수 있었다.

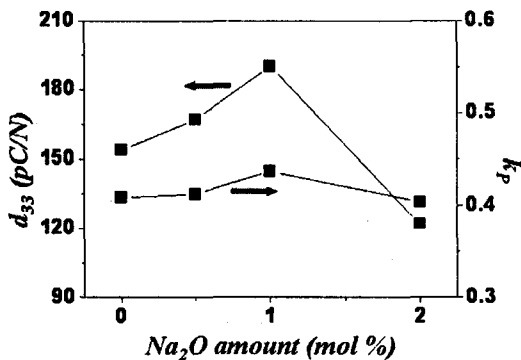


그림 2. Na₂O 과잉 첨가에 따른 시편의 압전상수 및 전기기계결합계수

그림 3은 Na₂O의 첨가에 따른 시편의 유전율과 유전손실을 나타낸다. 1 mol% 까지 Na₂O 첨가량이 증가하더라도 유전율과 유전손실의 변화는 크지 않지만, 2 mol% 첨가되면 유전율이 낮아지며 유전손실은 증가하였고, 이는 2 mol% 첨가하였을 때의 압전특성 저하를 설명해 주는 결과이다.

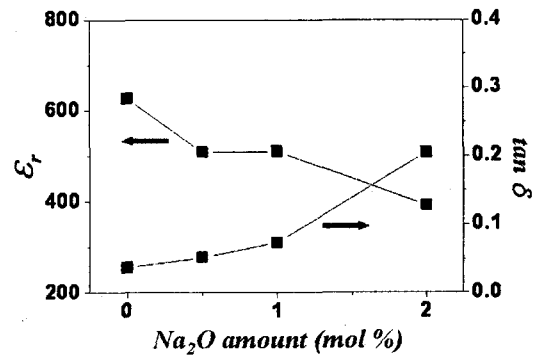


그림 3. Na₂O 첨가에 따른 시편의 유전율 및 유전 손실.

4. 결론

본 연구에서는 95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-5LiTaO₃에 Na₂O를 소결조제로 첨가하고 상용소결법으로 세라믹스를 제조하여 Na₂O의 첨가량에 따른 시편의 소결성과 압전특성을 조사하였다. Na₂O 과잉 첨가에 따라 미세구조는 전형적인 비정상입자성장양상을 보이며, 1mol% Na₂O 를 과잉 첨가하여 1000도에서 4시간 소결 하였을 때 압전 상수 ~190 pC/N, 전기기계 결합계수 ~0.43 으로 우수한 특성을 보였다. 우수한 특성에 비하여 소결성이 낮아 응용을 기대하기 어려웠던 나이오베이트계 무연압전세라믹스를 첨가물을 이용하여 저온-상용소결법으로 제조함으로써, 기존의 납 산화물 대체물질로의 응용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., Vol. 25, p. 809, 1954.
- [2] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, p. 329, 1967.
- [3] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirotsaki and M. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 7119, 2002.
- [4] K. Kakimoto, I. Masuda and H. Ohsato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, p. 6102, 2003.
- [5] J. G. Fisher, M.-S. Kim, H.-Y. Lee and S.-J. L. Kang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, p. 937, 2004.
- [6] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Nature, Vol. 432, p. 84, 2004.
- [7] S.-Y. Choi and S.-J. L. Kang: Acta Mater. Vol. 52, p. 2937, 2004.
- [8] M.-S. Kim, J. G. Fisher, H.-Y. Lee and S.-J. L. Kang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, p. 1237, 2005.
- [9] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Mater. Lett., Vol. 59, p. 241, 2005.