

Na₂CO₃ 첨가에 따른 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ 세라믹스의 압전 특성

Effect of Na₂CO₃ Addition on Piezoelectric Properties in (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ Ceramics

김민수^{1,a}, 오 석², 이대수¹, 박언철¹, 정순종¹, 송재성¹

(Min-Soo Kim^{1,a}, Seok Oh², Dae-Su Lee¹, Eon-Cheol Park¹, Soon-Jong Jeong¹, and Jae-Sung Song¹)

Abstract

Dense 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiTaO₃ (NKN-5LT) ceramics were developed by conventional sintering process. Sintering temperature was lowered by adding Na₂CO₃ as a sintering aid. The electrical properties of NKN-5LT ceramics were investigated as a function of Na₂CO₃ concentration. When the sample sintered at 1000 °C for 4 h with the addition of 1 mol% Na₂CO₃, electro-mechanical coupling factor (k_p) and piezoelectric coefficient (d₃₃) of NKN-5LT ceramics were found to reach the highest values of 0.43 and 190 pC/N, respectively.

Key Words : Microstructure, Piezoelectric, Ceramics, Lead-free, Sodium-potassium niobate

1. 서론

Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) 는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로써, 압전효과와 역압전효과를 이용한 압전 액추에이터, 압전트랜스듀서, 센서, 레조네이터 등의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1,2]. 그러나 압전성이 우수한 PZT 세라믹스들은 납 성분이 포함되어 있기 때문에 환경오염뿐 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 유해원소인 납을 포함하지 않는 친환경 압전 세라믹스에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-9].

특히, 무연압전세라믹 중 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) 은 높은 상전이 온도 (420 °C), 낮은 항전계 (5 kV/cm), 높은 잔류분극 (30 μC/cm²) 등의 특성을 가지고 있어 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹

스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨지고 있다[3-5]. 그러나 Na₂CO₃, K₂CO₃ 등의 원료물질들의 높은 흡습성과 소결 중의 휘발로 인하여 일반 상용소결방법으로 높은 밀도를 가진 NKN계 소결체를 제조하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 기존의 NKN계 세라믹스의 물성 연구는 Hot Press, Spark Plasma Sintering 등과 같은 고가의 제조공정을 이용하여 수행되었으며[3-5], 최근 들어 NKN에 여러 원소들을 첨가하고 상용소결법을 이용하여 압전특성이 향상된 다양한 새로운 조성이 발표되고 있다[6-9]. 그 중, Guo 등은 NKN에 5 mol% LiTaO₃ 가 고용되면 상경계를 이루며 높은 압전특성을 보인다고 발표하여 주목을 받고 있다[9]. 그러나 NKN계 세라믹스가 산업체에 직접 응용되기에는 아직 소결성이 부족하여 이에 관한 연구가 더 필요한 실정이다.

납 산화물 압전세라믹스의 경우 납의 휘발성이 문제가 되어, 이를 해결하기 위해 과잉의 납을 첨가하는 방법이 제안되었다[10,11]. 이와 유사한 접근으로, NKN계 세라믹스에서 휘발이 일어나는 perovskite 구조의 A-site 이온들 중 Na를 과잉으로 첨가하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 0.95

1. 한국전기연구원 전자기소재연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 창원대학교 세라믹공학과

a. Corresponding Author : minsoo@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 9. 12

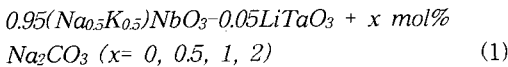
1차 심사 : 2006. 9. 21

심사완료 : 2006. 10. 9

($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3$ (NKN-5LT) 세라믹스를 Na_2CO_3 를 과잉으로 첨가하여 상용소결방법으로 제조하고, 그 첨가량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하여, 납 산화물을 대체할 무연압전세라믹스 소재로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 식 (1)의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 를 출발물질로 NKN-5LT 조성의 세라믹 분말을 칭량하였고, 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄 후 건조하였다. 준비된 분말을 알루미늄 도가니를 이용하여 850도에서 5시간 동안 하소하였고, 보다 완벽한 상합성을 위하여 분쇄, 건조, 하소공정을 각각 두 번 반복하였다. 제조된 NKN-5LT 분말에 Na_2CO_3 를 식 (1)에 나타낸 바와 같이 과잉으로 첨가하여 다시 혼합, 분쇄 후 건조하여 최종분말을 얻었다. 최종분말에 PVA를 첨가, 조립하여 disk 형태로 성형한 후, Box furnace 안에서 알루미늄도가니와 Pt plate를 이용하여 소결하였다. 원료분말의 흡습성이 높기 때문에 모든 시편 공정에서 수분과의 접촉을 최대한 억제하였다.

최종분말 및 소결된 시편을 XRD 분석을 통하여 상을 확인하였고, SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 소결된 시편의 상대밀도를 측정하기 위하여 ASM Metall Handbook에 표기된 점분석법을 사용하였다[12]. 본 실험의 경우 과잉 첨가된 Na_2CO_3 로 인하여 소결 중 반응이 일어나고, 미반응물과 확인할 수 없는 반응물이 발생하므로 이 방법이 가장 적합하다고 생각된다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포하여 열처리 한 후, 150도에서 30분간 30 kV/cm 직류 전계로 분극처리 하였다. 압전 특성은 Berlincourt type의 d_{33} 측정기로 측정하였으며, 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수를 산출하였다. 유전특성은 1 kHz 주파수에서 LCR meter를 이용하여 측정하였다.

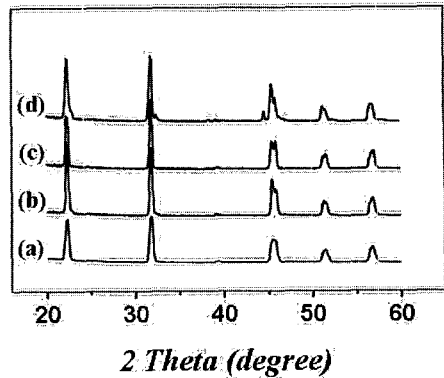


그림 1. Na_2CO_3 과잉 첨가에 따른 NKN-5LT 시편의 X-선 회절패턴 - (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 mol%.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NKN-5LT samples as a function of Na_2CO_3 contents - (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 mol%.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 과잉 Na_2CO_3 첨가에 따른 NKN-5LT 조성의 분말을 1000도에서 4시간 동안 소결한 시편의 XRD 분석결과를 나타내었다. 모두 perovskite 구조의 peak이 관찰되었으며, 과잉의 Na 첨가로 인한 이차상의 형성 및 상의 변화가 예상되지만, 본 실험조건에서의 조성 범위에서는 상분해나 이차상의 형성은 관찰되지 않았다.

그림 2는 각 조성의 소결된 시편의 미세구조를 나타낸다. 소결된 시편의 상대밀도는 각각 93.9 % (그림 2(a)), 94.2 % (그림 2 (b)), 95.8 % (그림 2(c)), 96.3 % (그림 2(d)) 로 측정되었고, 과잉 Na의 첨가량이 증가할수록 상대밀도가 향상되었다. 즉, 적정 소결온도가 낮아지게 되고, 이는 낮은 용점을 지닌 과잉의 Na_2CO_3 가 액상을 형성하여 소결성을 향상시키는 것으로 판단된다.

Na_2CO_3 가 첨가되지 않았을 경우와(그림 2(a)) 0.5 mol% 과잉 첨가되었을 경우에 시편의 미세조직은 sub-micron 크기의 입자를 가지며 입자크기 분포는 균일하다. Na_2CO_3 가 첨가됨에 따라(그림 2(c), (d)) 입자의 모양은 각져 있고 크기는 전형적인 bimodal 분포를 가지는 비정상입자성장양상을 보인다. 이러한 미세조직의 변화는 비정상입자성장 임계구동력의 변화로 인하여 발현되는 전형적인 비정상입자성장양상을 보여준다. 재료의 계면구조에 따른 입자성장양상 변화에 대해서 그동안 많은 연구가 이루어져 왔다[10,11,13-16]. 재료의 계면이

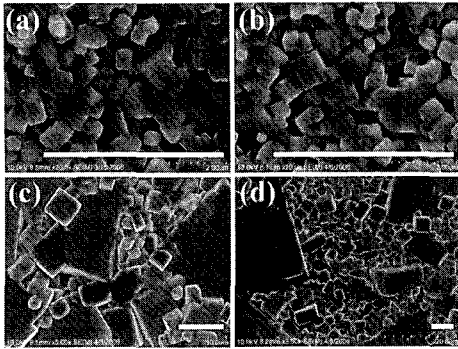


그림 2. Na_2CO_3 과잉 첨가에 따른 NKN-5LT 시편의 미세구조. (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 mol%. scale bar: 5 μm .

Fig. 2. Microstructures of NKN-5LT samples as a function of Na_2CO_3 contents - (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 mol%. scale bar: 5 μm .

둥근(curved) 경우에는 정상입자성장이 일어나고, 재료의 계면이 각진(faceted) 경우에는 비정상입자성장이 일어나게 된다[13,14]. 특히, 계면이 각진 경우에 비정상입자성장의 임계구동력의 크기에 따라 정상입자크기분포, 비정상입자크기분포, 입자성장억제 등 다양한 미세조직을 보인다[11,15,16]. 그림 2의 결과는 각진 계면과 입자크기 분포를 살펴 보았을 때, Na의 첨가에 따른 비정상입자성장의 임계구동력 변화로 설명될 수 있을 것이다. 보다 자세한 계면구조에 따른 입자성장양상변화와 미세조직 제어에 관한 연구는 추후 수행될 예정이다.

그림 3은 Na_2CO_3 의 첨가에 따른 시편의 압전특성을 나타낸다. 첨가량이 증가 할수록 전기기계결합계수는 증가하며 1 mol% 첨가 시에 0.43으로 최고치를 나타내지만, 첨가량에 따른 큰 변화는 없다. 그러나 압전상수는 크게 증가하여 1 mol% 첨가 시에 190 pC/N으로 최고값을 나타내며 그 후로 현저히 감소한다. 이는 과량 첨가된 Na_2CO_3 의 양이 증가하면, 그림 1의 미세조직에서 나타난 것과 같이 소결성이 개선되어 물성이 향상 되지만, 첨가량이 일정량을 넘으면 세라믹스 내에서 불순물로의 영향이 커져 특성 저하를 가져오는 것으로 사료된다. NKN-LT 세라믹스는 NKN-5LT 조성에서 상계계를 이루며 소결온도는 1100도 이상에서 높은 압전특성이 보고되었으나[9], 본 연구에서는 Na_2CO_3 첨가물을 이용하여 소결온도를 향상시켜 소결온도를 1000도로 낮추었고, 높은 압전상수를 얻을 수 있었다.

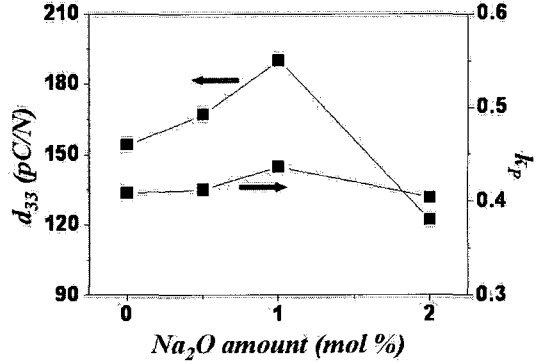


그림 3. Na_2CO_3 과잉 첨가에 따른 시편의 압전상수 및 전기기계결합계수.

Fig. 3. Piezoelectric constants and electro-mechanical coupling factors of NKN-5LT ceramics as a function of Na_2CO_3 contents.

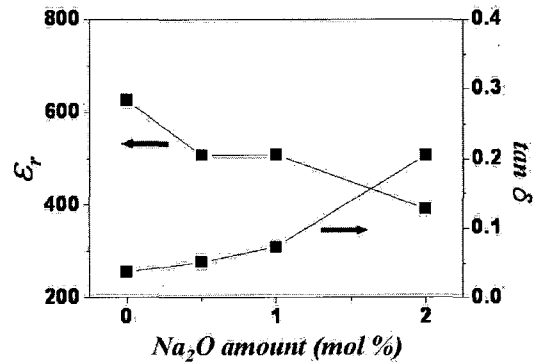


그림 4. Na_2CO_3 과잉 첨가에 따른 시편의 유전율 및 유전 손실.

Fig. 4. Relative dielectric constants and dielectric losses of NKN-5LT ceramics as a function of Na_2CO_3 contents.

Na_2CO_3 의 첨가에 따른 시편의 유전율과 유전손실을 그림 4에 나타내었다. 1 mol% 까지 Na_2CO_3 첨가량이 증가하더라도 유전율과 유전손실의 변화는 크지 않지만, 2 mol% 첨가되면 유전율이 낮아지며 유전손실은 증가하였고, 이는 2 mol% 첨가하였을 때의 압전특성 저하를 설명해 주는 결과이며, 앞에서 보인바와 같이 과잉 첨가된 Na_2CO_3 가 불순물로 작용했음을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiTaO₃에 Na₂CO₃를 과잉 첨가하고 상용소결법으로 세라믹스를 제조하여 Na₂CO₃의 첨가량에 따른 시편의 소결성과 압전특성을 조사하였다. Na₂CO₃의 첨가에 따라 미세구조는 전형적인 비정상입자성장양상을 보이며, 1 mol% Na₂CO₃를 첨가하여 1000도에서 4시간 소결 하였을 때 압전 상수 190 pC/N, 전기기계 결합계수 0.43, 상대유전율 520 으로 우수한 특성을 보였다. 이러한 결과는 뛰어난 특성에 비하여 소결성이 낮아 응용을 기대하기 어려웠던 나이오베이트계 친환경 압전세라믹스를 첨가물을 이용하여 저온-상용소결법으로 우수한 특성의 소결체를 제조할 수 있음을 보인 것으로, 기존의 납 산화물 압전세라믹스 대체물질로 나이오베이트계 세라믹스의 응용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate - lead titanate solid-solution ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 25, p. 809, 1954.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and J. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, p. 135, 1971.
- [3] R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot pressing of potassium-sodium niobates", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, p. 209, 1962.
- [4] G. H. Haertling, "Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, p. 329, 1967.
- [5] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirotsaki, and M. Itoh, "Piezoelectric properties of spark-plasma-sintered (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - PbTiO₃ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 7119, 2002.
- [6] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, "Ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO₃ ceramics containing small amounts of LaFeO₃", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, p. 6102, 2003.
- [7] A. Castro, B. Jimenez, T. Hungria, A. Moure, and L. Pardo, "Sodium niobate ceramics prepared by mechanical activation assisted methods", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, p. 941 2004.
- [8] S. Tashiro, H. Nagamatsu, and K. Nagata, "Sinterability and piezoelectric properties of KNbO₃ ceramics after substituting Pb and Na for K", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 7113, 2002.
- [9] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics", Mater. Lett., Vol. 59, p. 241 2005.
- [10] J.-B. Lee, T.-M. Hur, H.-Y. Lee, K. Choi, and D.-Y. Kim, "Effect of excess PbO on grain growth and densification of (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, p. 673, 2000.
- [11] M.-S. Kim, J. G. Fisher, H.-Y. Lee, and S.-J. L. Kang, "Grain growth control and solid-state crystal growth by Li₂O/PbO addition and dislocation introduction in the PMN - 35PT system", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, p. 1237, 2006.
- [12] E. E. Underwood, "Quotation metallography", ASM Metal Handbook, Vol. 9, p. 123, 1985.
- [13] Y.-I. Jung, S.-Y. Choi, and S.-J. L. Kang, "Grain-growth behavior during stepwise sintering of barium titanate in hydrogen gas and air", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86, p. 2228, 2003.
- [14] S.-Y. Choi and S.-J. L. Kang, "Sintering kinetics by structural transition at grain boundaries in barium titanate", Acta Mater., Vol. 52, p. 2937, 2004.
- [15] B. K. Lee, S. Y. Chung, and S.-J. L. Kang, "Grain boundary faceting and abnormal grain growth in BaTiO₃", Acta Mater., Vol. 48, p. 1575, 2000.
- [16] C. W. Park and D. Y. Yoon, "Abnormal grain growth in alumina with anorthite liquid and the effect of MgO addition", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, p. 1585, 2002.