

소결조제 Li_2CO_3 첨가에 따른 저온소결 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 세라믹스의 압전 및 유전 특성

Piezoelectric and Dielectric Properties of Low Temperature Sintering $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics according to Sintering Aid Li_2CO_3

이일하¹, 류주현^{1,a}
(Ilha Lee¹ and Juhyun Yoo^{1,a})

Abstract

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) ceramics doped with Li_2CO_3 as sintering aids were manufactured in order to develop the low temperature sintering ceramics for piezoelectric device. The sintering aids were proved to lower the sintering temperature of doped NKN ceramics due to the effect of Na_2CO_3 - Li_2CO_3 liquid phase. All the specimens showed the orthorhombic phase without secondary phase. And also, the piezoelectric properties of specimens were improved with increasing Li_2CO_3 contents. At sintering temperature of 930 °C, the density, electromechanical coupling factor (k_p), mechanical quality factor (Q_m) and dielectric constant(ϵ_r), piezoelectric constant of 0.3 wt.% Li_2CO_3 added specimen showed the optimum values of 4.255 g/cm³, 0.37, 234, 309, 136 pC/N, respectively.

Key Words : $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, Sintering aid Li_2CO_3 , Low temperature sintering

1. 서론

우수한 압전특성을 보이는 PZT계 압전 세라믹스는 압전변압기, 초음파센서, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용된다. 그러나 PZT계 압전 세라믹스는 60 %이상의 산화납을 포함하고 있기 때문에 고온소결(1000 °C 이상)시 다량의 산화납이 휘발되어 조성의 변화를 가져와 세라믹 특성을 저해시키고, 유해한 납 성분이 환경오염의 원인이 되는 등 문제점을 가지고 있다[1-4].

Lead-free 압전 세라믹스는 이런 PZT계 세라믹스를 대체할 물질로 오래전부터 최근에 이르기까지 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔다. NKN 조

성의 Lead-free 압전 세라믹스는 MPB영역에서 우수한 압전 특성 및 전기적 특성을 나타내고 높은 큐리온도를 가진다. 또한, 200 °C 부근에서 orthorhombic에서 tetragonal로, 420 °C 부근에서는 tetragonal에서 cubic 구조로 변하는 두 개의 상전이 온도를 가지고 있다. 일반적인 소성법에 의해 소성된 NKN 세라믹스는 보통 $d_{33} \sim 80$ pC/N, $k_p \sim 36$ -40 %, $Q_m \sim 130$, 그리고 실온에서 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 290$ 의 전기적 특성을 가진다. 이러한 결과는 일반 소성에 의해서는 밀도를 높이기 어렵기 때문이다. 그리하여 소결조제 첨가나 alkaline 또는 rare-earth 원소로 도핑하는 등의 방법을 통하여 NKN 세라믹스의 밀도를 향상시킬 수 있다. 게다가, orthorhombic에서 tetragonal 상으로의 변하는 상전이영역 때문에 Li, Ta, Sb 등의 적은 양으로 도핑하여도 확실히 압전특성을 향상시킬 수 있다[5-9].

본 연구에서는 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 세라믹스에 소결조제 Li_2CO_3 의 첨가량을 변화시켜 그에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2008. 8. 19
1차 심사 : 2008. 9. 5
심사완료 : 2008. 9. 24

2. 실험

일반적인 세라믹 제조공정을 통하여 시편을 제작하였으며, 본 실험에서 사용된 조성을 다음과 같다.

$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 + 0.1 \text{ wt.}\%MnO_2 + 0.2 \text{ wt.}\%CuO +$
sintering aids($0.2 \text{ wt.}\%Na_2CO_3 + X \text{ wt.}\%Li_2CO_3$)

조성식에 따라 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , MnO_2 , CuO 산화물을 10^{-4} g 까지 칭량하여 24시간 불밀한 후에 건조시켰다. 건조된 파우더를 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 하소한 후 Na_2CO_3 , Li_2CO_3 를 소결조제로 첨가하여 다시 24시간 밀링하였다. 이때 Li_2CO_3 는 0.1 wt.%에서 0.3 wt.%까지 변화를 주었다. 밀링한 시료를 건조 후, PVA 0.5 wt.%를 첨가하여 21 mm Φ 몰더를 사용하여 1 ton/cm³의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편을 $930 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소성한 후 1 mm두께로 연마하였고, 분극처리를 하기위해서 시편의 양면에 Ag paste로 전극을 입힌 후, 전극을 시편에 접착시키기 위하여 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 열처리하였다. 시편의 분극 처리는 분극장치를 이용하여 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 절연 실리콘 오일 속에서 30분 동안 3 kV/mm의 직류 전압을 인가하였다. 분극된 시편을 24시간 aging 시킨 후, Impedance analyzer(Agilent 4294)를 사용하여 주파수 및 임피던스 특성을 측정하였고 LCR meter (ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 유전 및 압전 특성을 IEEE표준방법에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 결정립크기는 Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 각각 3.36 μm , 3.94 μm , 4.32 μm 를 나타냈다. Li_2CO_3 가 0.1 wt.%첨가되었을 때는 비균일한 결정립을 보이다 그 이상 첨가 시 입성장을 보이며 균일해 지는 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 보통 NKN세라믹스는 상온에서 사방정계를 나타내고 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 정방정계를 나타낸다. 제작된 모든 시편에서는 Li_2CO_3 첨가에 상관없이 45° 부근의 회절각에서 분리된 (002), (200)피크를 나타냈고, 40° 부근에서 (111) 피크를 보이며 orthorhombic phase의 결정구조를 나타냈다. 또한 이차상은 보이지 않았다.

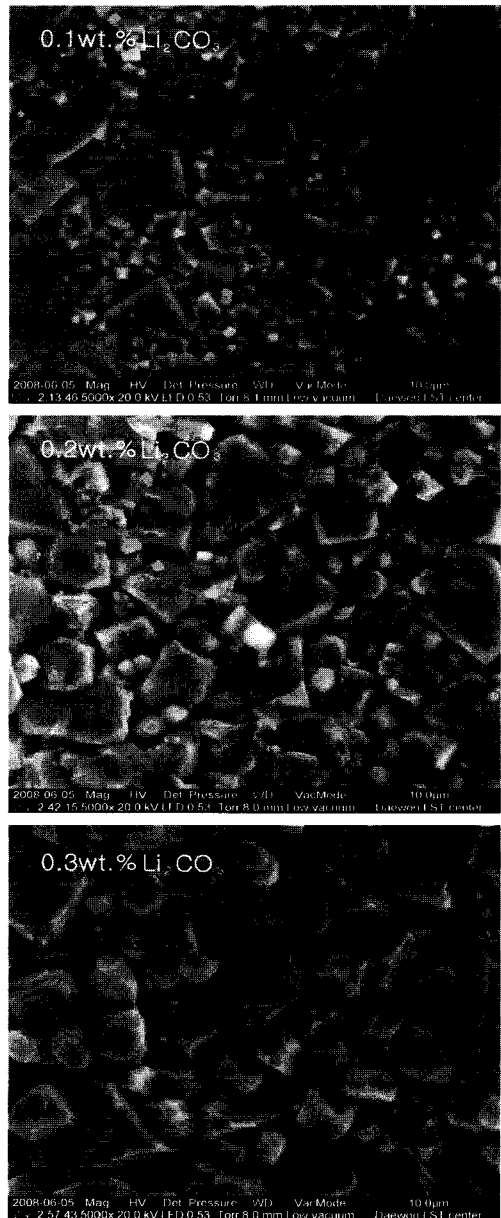


그림 1. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of the specimens according to sintering aid Li_2CO_3 .

대다수 세라믹 조성 계(system)의 경우에 처음 액상이 형성되기 이전에 상당량의 치밀화가 고상 확산에 의해서 일어나며, 그 이후의 치밀화는 액상량에 의존하게 된다. 즉, 액상량이 세라믹스의 물성을 향상시키는 요인으로 작용한다고 볼 수 있다.

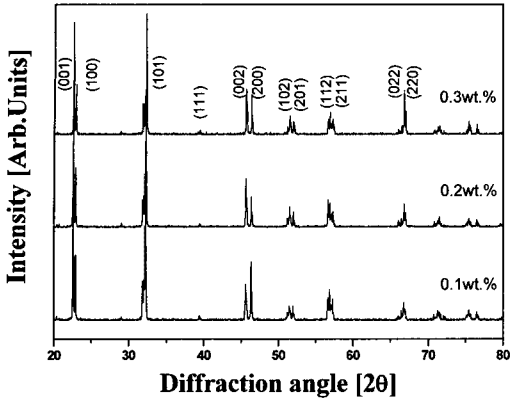


그림 2. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 X선 회절패턴.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the specimen.

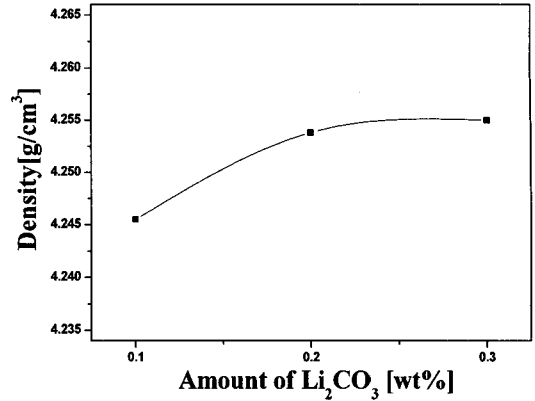


그림 4. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 밀도.
Fig. 4. Density of the specimens according to sintering aid Li_2CO_3 .

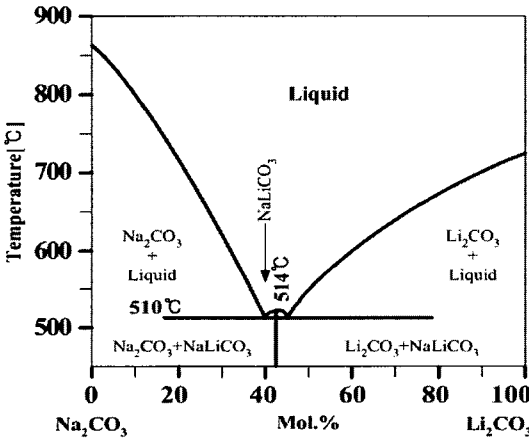


그림 3. Na_2CO_3 - Li_2CO_3 상태도.
Fig. 3. Phase diagram of Na_2CO_3 - Li_2CO_3 .

본 실험에서는 소결조제로 첨가한 NaLiCO_3 의 액상이 시편의 물성을 증가시킨 요인 중 하나라고 사료된다. 그림 3의 Na_2CO_3 - Li_2CO_3 [10]의 상태도를 보면 Li_2CO_3 mol.%가 증가함에 따라 액상이 되는 온도가 낮아지고 NaLiCO_3 의 액상이 증가함을 알 수 있다. Na_2CO_3 와 Li_2CO_3 가 6:4정도의 비율을 가질 때가 공정온도 514 °C로서, 이 때가 최저온도로 많은 양의 액상을 형성한다. 그림 4는 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 0.3 wt.%에서 4.26 g/cm^3 로 최대값을 나타낸다. 0.2 wt.%이후에는 포화특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 Li_2CO_3 의 첨

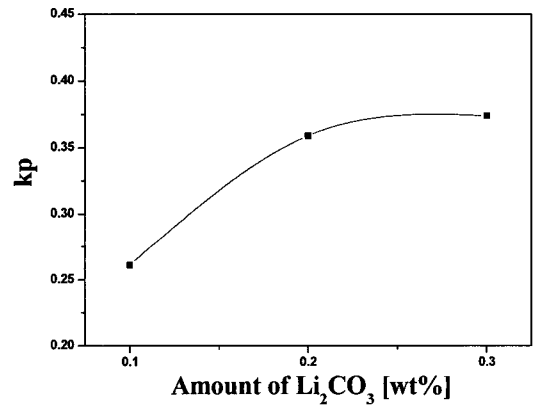


그림 5. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp).
Fig. 5. Electromechanical coupling factor(kp) of the specimens according to sintering aid Li_2CO_3 .

가량 증가로 인하여 많은 액상이 치밀화를 도와 밀도가 상승한 것으로 사료된다. 또한 균일한 입성상을 보이고 치밀화되었음을 미세구조사진을 통하여 확인 할 수 있었다.

그림 5은 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 전기기계결합계수 (kp)를 나타낸 것이다. Li_2CO_3 첨가량이 0.3 wt.%일때 kp가 0.375로 최대값을 나타낸다. 이는 밀도 그래프의 경향과 비슷하며 액상소결의 향상과 밀도 증가의 영향으로 kp가 상승했다고 사료된다.

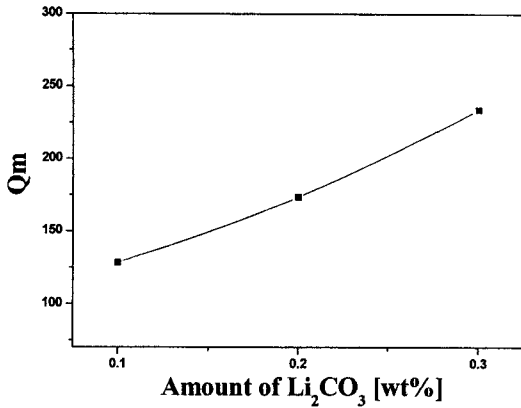


그림 6. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 기계적품질계수(Q_m).

Fig. 6. Mechanical quality factor(Q_m) of the specimens according to sintering aid Li_2CO_3 .

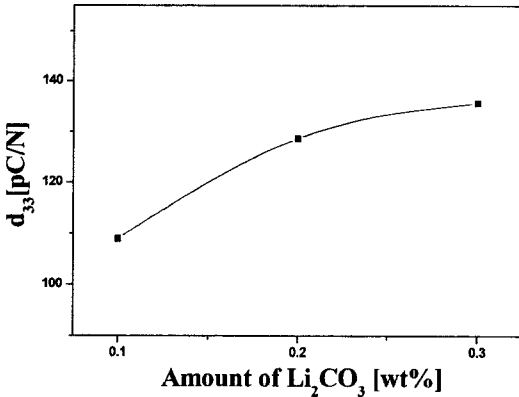


그림 7. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 압전상수.

Fig. 7. Piezoelectric constant of the specimens according to sintering aid Li_2CO_3 .

그림 6는 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 기계적품질계수 (Q_m)을 나타낸 것이다. Li_2CO_3 가 0.3 wt.%일 때 Q_m 은 236의 최대값을 나타낸다. 이러한 결과 또한 소결성 향상과 밀도상승에 기인하였다고 볼 수 있으며, Q_m 의 상승과 유전상수의 감소로 볼 때 역시, Li_2CO_3 첨가가 그림1의 미세구조에서도 알 수 있는 것처럼 그레인크기의 균일도가 증가하여 치밀해진 미세구조원인으로서 해석할 수 있다.

그림 7은 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 압전상수를

나타낸 것이다. 압전상수는 Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 k_p 의 경향과 비슷하게 증가하다가 0.3 wt.%에서 136 pC/N의 최대값을 나타낸다. 이러한 결과는 Li_2CO_3 의 첨가로 밀도 상승과 k_p 증가에 기인한 것으로 사료된다.

표 1은 930 °C에서 소성한 시편의 물성을 나타낸 것이다. 유전상수를 제외하고는 Li_2CO_3 를 첨가함에 따라 증가하였고 특히, Li_2CO_3 를 0.3 wt.% 첨가하였을 때 가장 높은 특성을 나타냈다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Li_2CO_3 Addition [wt%]	Density [g/cm^3]	ϵ_r	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]
0.1	4.246	337	0.26	128	109
0.2	4.254	344	0.36	173	129
0.3	4.255	309	0.37	234	136

4. 결론

본 연구에서는 압전 디바이스에 응용하기 위해 ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 세라믹스에 소결조제 Li_2CO_3 를 0.1 wt.%~0.3 wt.%까지 변화시켜 그 압전 및 유전 특성을 조사하였다. 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정립은 Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 입성장을 보였다. 결정립 크기는 Li_2CO_3 를 0.1 wt.%~0.3 wt.% 첨가했을 때 각각, 3.36 μm , 3.94 μm , 4.32 μm 를 나타냈다.

2. 모든 시편에서 orthorhombic phase를 보이며, 이차상이 없는 순수한 perovskite 구조를 나타냈다.

3. Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 시편의 물성이 증가하는 경향을 나타냈으며, Li_2CO_3 가 0.3 wt.% 첨가되었을 때 최대값을 나타냈다.

4. 930 °C에서 소성되고, Li_2CO_3 가 0.3 wt.% 첨가된 시편에서 밀도, k_p , Q_m , 유전상수, 압전상수가 각각, 4.255 g/cm^3 , 0.38, 236, 309, 136 pC/N으로 최적의 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업 (과제번호 : KRF-2005-041-D003707)의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics", J. Mater. Lett., Vol. 59, p. 241, 2005.
- [2] 노영우, 유영배, 손세모, 정수태, "(Na,K,Cd)NbO₃ 무연 세라믹스의 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 8호, p. 717, 2006.
- [3] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, and L. Li, "Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO piezoelectric ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, p. 2010, 2006.
- [4] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrTiO₃ ceramics", Soli. Sta. Comm., Vol. 129, p. 279, 2004.
- [5] R. Zuo, C. Ye, and X. Fang, "Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-BiFeO₃ lead-free piezoelectric ceramics", J. Phys. Chem. Soli., Vol. 69, No. 1, p. 230, 2008.
- [6] S. H. Park, C. W. Ahn, S. N., and J. S. Song, "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, p. L1072, 2004.
- [7] B. Mail, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, "Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics", Vol. 25, p. 2707, 2005.
- [8] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase transsitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 4121, 2004.
- [9] J. H. Yoo, C. B. Lee, Y. H. Jeong, K. H. Chung, D. C. Lee, and D. S. Paik, "Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li₂CO₃ addition", Mat. Chem. Phys., Vol. 90, No. 2-3, p. 386, 2005.
- [10] The American Ceramic Society, INC., "Phase Diagrams for Ceramists, Compiled at the National Bureau of Standards", p. 322, 1964.