

논문 22-6-6

SrTiO₃ 치환에 따른 (Na,K)NbO₃계 세라믹스의 유전 및 압전특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na,K)NbO₃ Ceramics as a Function of SrTiO₃ Substitution

이상호¹, 류주현^{1,a}, 이의용¹, 송현선¹, 마석범², 김성구³

(Sangho Lee¹, Juhyun Yoo^{1,a}, Yeu-yong Lee¹, Hyun-Seon Song¹, Suk-Burm Mah², and Seong-Goo Kim³)

Abstract

In this study, in order to develop the lead-free piezoelectric ceramics with high piezoelectric and dielectric properties, [(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})]O₃ ceramics were fabricated using Ag₂O as sintering aid and a conventional mixed oxide process and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the SrTiO₃ substitution. SrTiO₃ substitution enhanced density, dielectric constant(ϵ_r) and electromechanical coupling factor(k_p). However, mechanical quality factor was deteriorated. And also, Curie temperature (T_c), and phase transition temperature(T_p) were rapidly decreased. At the 0.5 mol% SrTiO₃ substitution, density, electromechanical coupling factor(k_p), dielectric constant(ϵ_r) and piezoelectric constant(d_{33}) of specimen showed the optimum value of 4.437 g/cm³, 0.457, 1294, 265 pC/N, respectively.

Key Words : Lead-free ultrasonic motor, Electromechanical coupling factor, Piezoelectric constant

1. 서 론

압전세라믹스는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환할 수 있는 대표적인 소자이다. 압전세라믹스 중 높은 에너지 변환 효율을 가지는 PZT계 세라믹스는 압전변압기, 압전액츄에이터 및 압전모터, 필터 및 레조네이터, 초음파 진동자 등에 넓게 응용되고 있다. 그러나 PZT계 세라믹스는 중량비의 60 % 이상이 인체 및 환경에 유해한 Pb가 차지하고 있어 환경오염에 대한 문제가 제기되고 있는 실정이다 [1,2]. PZT계 압전세라믹스를 대체할 세라믹스에 대한 연구로 Bi-layer type, (BiNaK)TiO₃, (NaK)NbO₃, Tungsten-Bronze type 압전세라믹스를 중심

으로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 일반적인 세라믹스 제조법으로 대량생산이 가능한 (BiNaK)TiO₃계, (NaK)NbO₃계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 K의 큰 조해성과 소성중의 휘발 및 낮은 상전이 온도에 의한 특성의 변화 등으로 인해 실제적인 응용에 제한을 받고 있다[3]. 최근 (NaK)NbO₃계 세라믹스에 AETiO₃ (AE: Alkaline earth)를 치환하여 온도 특성이 우수하며 압전특성이 뛰어난 개량된 조성들이 보고되고 있으며 K의 휘발을 막기 위한 다양한 방법들이 보고되고 있다[3,4].

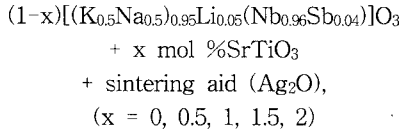
Wang등은 NKN세라믹스에 SrTiO₃를 치환하여 압전특성을 개선시켰으며, Kosec 등은 NKN세라믹스에 SrTiO₃를 치환하여 유전특성을 크게 개선시켰다[5,6]. 또한, Guo등은 SrTiO₃가 NKN 세라믹스의 소결성을 개선한다고 발표하였다[7].

따라서 본 연구에서는 온도안정성이 좋으며 우수한 무연 압전세라믹스를 개발하기 위해 (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})]O₃ 세라믹스에 SrTiO₃를 치환하고 Ag₂O를 소결조제로 첨가하여 압전 및 유전특성을 관찰하였다.

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 세명로 117)
2. 용인송담대학 조명인테리어과
3. 삼성전자 반도체총괄
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2009. 3. 23
1차 심사 : 2009. 4. 20
심사완료 : 2009. 5. 1

2. 실험

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 Φ Zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 볼 밀 한 시료를 건조한 뒤, 900 °C에서 6시간 하소하였다. 하소된 시료는 Ag₂O를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(0.5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 21 Φ의 몰더로 1ton/cm²의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 1050 °C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600 °C에서 10분간 열처리하였고 150 °C의 실리콘유 속에서 4 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다.

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope; Hitachi, S-2400)과 XRD (X-Ray Diffraction; Rigaku, D/MAX-2500H)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. SrTiO₃ 치환량이 증가함에 따라 큐리온도와 1차상전이 온도가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 큐리온도 및 상전이 온도의 감소는 SrTiO₃가 극저온의 큐리온도를 가지고 있기 때문이다. SrTiO₃가 치환되지 않은 시편에서 1차 상전이 온도는 약 55 °C였으며 0.5 mol% SrTiO₃가 치환된 시편의 상전이 온도는 약 35 °C였다. 1.5 mol% 이상의 SrTiO₃을 치환 시 상전이온도는 실온 이하에서 존재하였다.

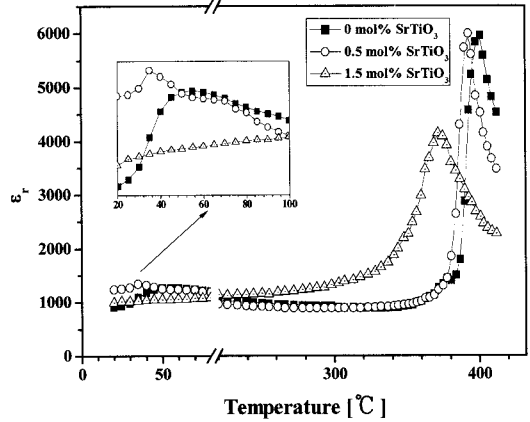


그림 1. 유전상수의 온도의존성.

Fig. 1. Temperature dependence of dielectric constant.

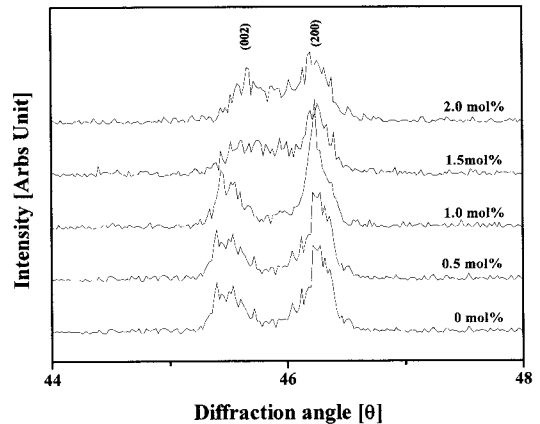
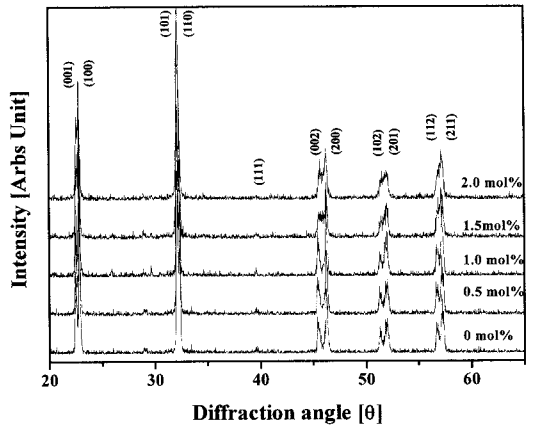


그림 2. X 선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern.

그림 2는 SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. X선 파장은 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 인 Cuka를 이용하여 분말법에 의해 회절각 2θ 가 $20 \sim 80^\circ$ 사이에서 조사하였다. SrTiO₃ 치환량이 1 mol% 까지의 XRD 패턴은 tetragonal-orthorhombic의 상경계를 보였으며 SrTiO₃의 치환량이 증가함에 따라 tetragonal 상으로 상전이를 나타내었다.

이러한 결과는 본조성의 상전이온도가 실온부근에 존재하여 상온에서 tetragonal-orthorhombic의 MPB(Morphotropic Phase Boundary)를 가지고 SrTiO₃ 치환에 따라 상전이 온도가 낮아져 tetragonal 상으로 상전이 발생하기 때문이다.

그림 3은 SrTiO₃ 치환에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 미세구조는 시편에 백금을 코팅하여 5000배의 비율로 관찰하였다. SrTiO₃가 치환되지 않은 시편에서 비교적 많은 기공이 존재하였으며 SrTiO₃가 0.5 mol% 치환된 시편에서 그레인의 입 성장과 함께 그레인 사이즈의 균질성이 높아지는 것을 확인 할 수 있었다.

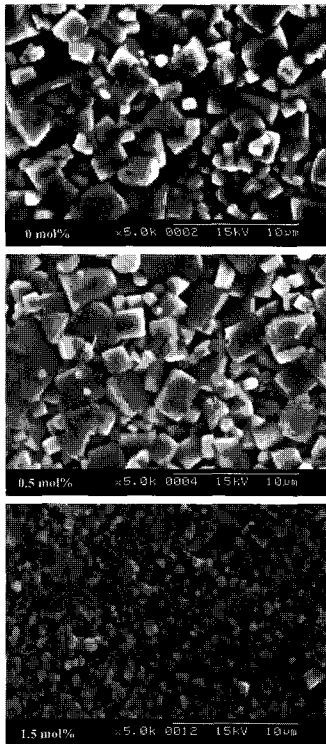


그림 3. SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 미세구조.
Fig. 3. Microstructure of specimens as a function SrTiO₃ substitution.

또한 1.5 mol% 이상 치환 시에는 급격한 그레인 사이즈의 감소가 발생하였다. 시편의 미세구조로 미루어 0.5 mol%의 SrTiO₃의 치환이 본 조성에서 최적의 치환조건으로 사료된다.

1.5 mol% 이상 SrTiO₃ 치환시의 그레인 사이즈의 급격한 감소는 본조성의 비교적 낮은 소결온도를 감안 할 때 1300 °C 이상의 비교적 높은 소결온도를 가지는 SrTiO₃의 치환의 고용한계가 크기 않기 때문으로 사료된다.

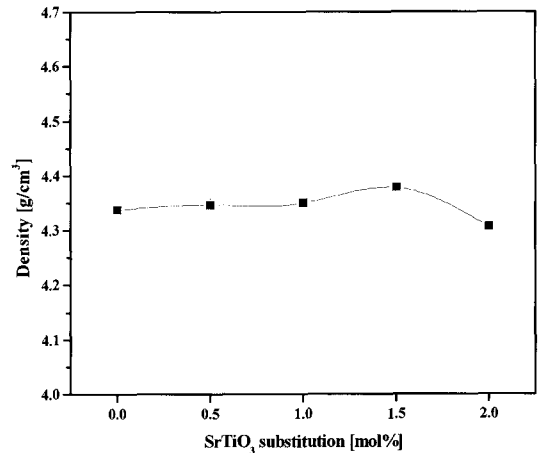


그림 4. SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 밀도.
Fig. 4. Density of specimens as a function of SrTiO₃ substitution.

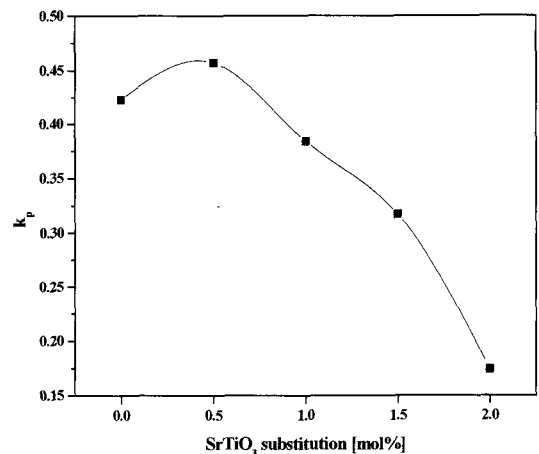


그림 5. SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 전기기계결합 계수 k_p.
Fig. 5. Electromechanical coupling k_p of specimens as a function of SrTiO₃ substitution.

그림 4는 SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. SrTiO₃의 치환량에 따라 큰 변화를 보이지 않았다.

그림 5는 SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 전기기계 결합계수 k_p를 나타낸 것이다. k_p는 0.5 mol% SrTiO₃가 치환된 시편에서 0.457로 최대값을 보이고 급격히 감소하였다. 이러한 k_p의 증가는 시편의 미세구조에서 보이는 입성장과 XRD pattern에서 보이는 상경계 영역에 따른 분극효율의 개선으로 인한 결과로 사료된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp. [°C]	SrTiO ₃ [mol%]	Density [g/cm ³]	ε _r	k _p	Q _m	d ₃₃ [pC/N]
1050	0	4.338	1125	0.423	49	230
	0.5	4.347	1294	0.457	54	265
	1	4.350	1207	0.384	65	199
	1.5	4.378	1018	0.317	93	143
	2	4.307	903	0.174	89	79

그림 6, 7은 SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 압전상수 d₃₃ 및 유전상수 ε_r을 나타낸 것이다. d₃₃ 및 ε_r은 k_p와 비슷한 경향을 나타냈다. SrTiO₃ 치환량이 0.5 mol% 일 때 d₃₃ 및 ε_r의 특성의 개선 또한 분극효율이 높은 상경계 효과와 입성장에 의한 결과로 사료되며 0.5 mol% 이후 특성의 급격한 감소는 SrTiO₃의 고용한계에 의한 결과로 사료된다.

표 1에 시편의 물성을 나타내었다.

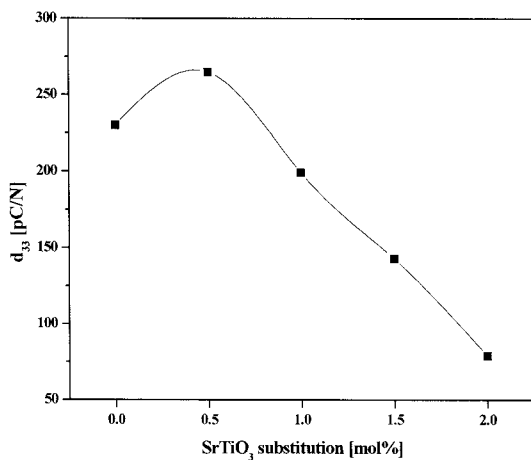


그림 6. SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 압전상수 d₃₃.
Fig. 6. Piezoelectric constant d₃₃ of specimens as a function of SrTiO₃ substitution.

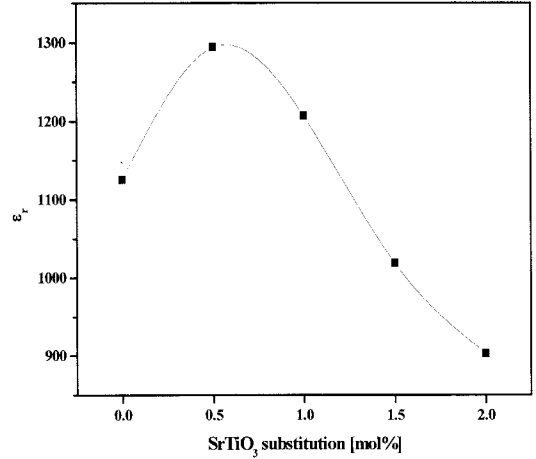


그림 7. SrTiO₃ 치환에 따른 시편의 유전상수 ε_r.
Fig. 7. Dielectric constant ε_r of specimens as a function of SrTiO₃ substitution.

4. 결론

본 연구에서는 온도안정성이 좋으며 압전특성이 우수한 무연 압전세라믹스를 개발하기 위해 (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ 세라믹스에 SrTiO₃를 치환하고 Ag₂O를 소결조제로 첨가하여 압전 및 유전특성을 관찰하였다. 본 조성에서 SrTiO₃의 미세한 치환은 전기기계결합계수 k_p, 압전상수 d₃₃, 유전상수 ε_r을 개선시켰으나 낮은 고용한계를 보였다. 또한 SrTiO₃의 치환은 큐리온도 및 상전이 온도를 감소시키는 특성을 나타내었다. 0.5 mol%의 SrTiO₃가 치환된 조성에서 밀도 = 4.347 g/cm³, k_p = 0.457, d₃₃ = 265, ε_r = 1294로 최적의 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] Y. H. Jeong, J. H. Yoo, S. H. Lee, and J. I. Hong, "Piezoelectric characteristics of low temperature sintering Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃ according to the addition of CuO and Fe₂O₃", Sensors and Actuators A, Vol. 135, No. 1, p. 215, 2007.
- [2] S. H. Lee, J. H. Yoo, I. S. Kim, and J. S. Song, "Piezoelectric characteristics of low

- temperature sintering $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics as a function of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ substitution", Journal of Electroceramics, Online.
- [3] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, "Piezoelectric properties of (Li, Ag, Sb) modified $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics", J. Alloys Comp., Vol. 462, p. 310, 2008.
- [4] 이갑수, 류주현, 홍재일, 이석태, 김용운, 정희승, "Na/K 비 변화에 따른 무연 $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.94}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.2}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 세라믹스의 압전 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 1호, p. 25, 2007.
- [5] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusak, H. Bando, and M. Itoh, "Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium - sodium niobate solid solution", Phys. Stat. Sol., Vol. 202, No. 6, p. R57, 2005.
- [6] M. Kosec, V. Bobnar, M. Hrovat, J. Bernard, B. Malic, and J. Holc, "New lead-free relaxor based on the $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution", J. Mater. Res., Vol. 19, No. 6, p. 1849, 2004.
- [7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics", Sol. Stat. Comm., Vol. 129, p. 279, 2004.