

Iron Oxide 가 $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ 세라믹스의 유전 및 압전특성에 미치는 영향

서병호¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Effect of Iron Oxide on the Dielectric and Piezoelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ Ceramics

Byeongho Seo¹ and Juhyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received April 22, 2010; Revised June 29, 2010; Accepted July 22, 2010)

Abstract: $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3+1.2$ mol% $K_4CuNb_8O_{23}$ ceramics doped with iron oxide (Fe_2O_3) were prepared by a conventional mixed oxide method. And then, their piezoelectric and dielectric properties were investigated as a function of Fe_2O_3 addition. X-ray diffraction studies reveal that Fe^{3+} diffuses into the NKN lattices to form a solid solution with a pure perovskite structure at room temperature. At the sintering temperature of 1,060°C, when 0.2 mol% Fe_2O_3 was doped, the piezoelectric constant (d_{33}), electromechanical coupling factor (K_p), and mechanical quality factor (Q_m) showed the excellent values of 131.67 pC/N, 0.436, and 696.36, respectively. Results show that Fe_2O_3 doped $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3+1.2$ mol% $K_4CuNb_8O_{23}$ lead-free piezoelectric ceramics are a promising lead free material for piezoelectric transformer applications.

Keywords: Lead-free piezoelectric ceramics, Electromechanical coupling factor, Piezoelectric constant

1. 서론

지난 반세기 동안 lead-zirconate-titanate (PZT)와 같은 이성분계와 PMN-PZT등과 같은 같이 우수한 압전 특성들이 보여지는 삼성분계 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 이유는 lead를 기본으로 한 세라믹은 정방정계와 삼방정계의 상경계 (MPB)부근에서 우수한 압전 특성과 높은 curie 온도를 가지고 있어 온도안정성이 좋기 때문이다. 그러나, 이 조성 세라믹스는 60%이상의 lead를 포함하기 있기 때문에 환경오염 및 인간 건강에 있어 큰 문제로 야기되고 있으며 경제적인 측면에서도 많은 문제점이 야기

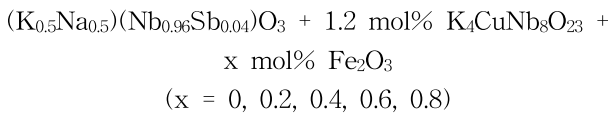
되어 최근에는 친환경적인 면을 고려해 무연 (Pb-free) 세라믹스에 대한 연구가 많이 진행 되고 있다. 다행스립계도 Smolenski에 의해 고안된 Perovskite형을 가진 $(B_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT)및 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) 등은 lead를 기본으로 한 세라믹과 비슷한 압전특성을 가져 유망한 후보자로 많은 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 그중 sodium potassoum niobate (NKN) 세라믹스는 우수한 압전 특성, 높은 Curie온도와 낮은 이방성 때문에 무연 압전 세라믹 재료로서 많은 응용이 되고 있다 [5]. 하지만 일반적으로 고밀도의 세라믹을 제작하기 어렵고 작은 화학양론적인 오차에도 특성변동 등을 일으키는 문제가 있다. 몇몇 연구에서는 고밀도의 세라믹을 얻고자 hot pressing, hot-forging,

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

spark plasma sintering (SPS)와 같은 특별한 기술을 이용함으로써 고밀도의 세라믹을 제작하였지만 이 방법들은 가격이 매우 비싸며 공정이 복잡하여 대량 생산을 하는데 있어서 경제적으로 매우 부적합하다. 따라서 일반적인 공정방법으로 고밀도의 세라믹을 제작하기 위해 $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN)이나 $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ (KCT)와 같은 소결조제를 첨가함으로써 고밀도의 세라믹을 얻는 연구가 많이 진행되고 있다 [6]. 따라서 본 연구는 일반적인 $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ 에 $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN)와 iron oxide (Fe_2O_3)의 첨가량 변화에 따른 압전 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음의 조성식에 따라 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.



첨가제를 제외한 $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ 조성은 순도 99% 이상의 원료를 사용하여 칭량 한 후 아세톤을 분산매로 사용하여 24시간 1차 볼밀 (ball mill)을 하였으며 첨가제인 $K_4CuNb_8O_{23}$ 도 24시간 같은 조건으로 혼합분쇄 하였다. $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ 조성 및 첨가제는 900°C의 온도에서 각각 6, 5시간 하소하였으며 하소된 시료는 조성식에 따라 1.2 mol% KCN, x mol% Fe_2O_3 로 볼비에 맞추어 첨가 후 2차 볼밀 (ball mill)을 하였다. 혼합분쇄된 시료는 PVA를 혼합하여 21 ϕ 의 몰더로 2 ton/cm²의 힘으로 성형하여 600°C에서 3시간 burnout 하였다. 제작된 시편은 1,060°C의 소결온도에서 5시간 동안 소결하였으며 특성측정을 위하여 두께 1 mm로 연마 후 Ag전극을 도포한 후 600°C에서 10분간 열처리를 하였다. 제작된 시편은 100°C의 실리콘 오일에서 40 KV/cm의 전계를 가하여 분극 처리를 하였으며 24시간 경과 후 제 측정 실시하였다.

제작된 시편의 정전용량 측정은 LRC meter로 1 kHz에서 측정을 하였으며 impedance analyzer를 이용 공진과 반공진을 찾고 이에 따른 전기기계결합계수와 기계적품질계수를 측정하였다. 또한 시편의 미세구조를 알아보기 위해 scanning electron microscope

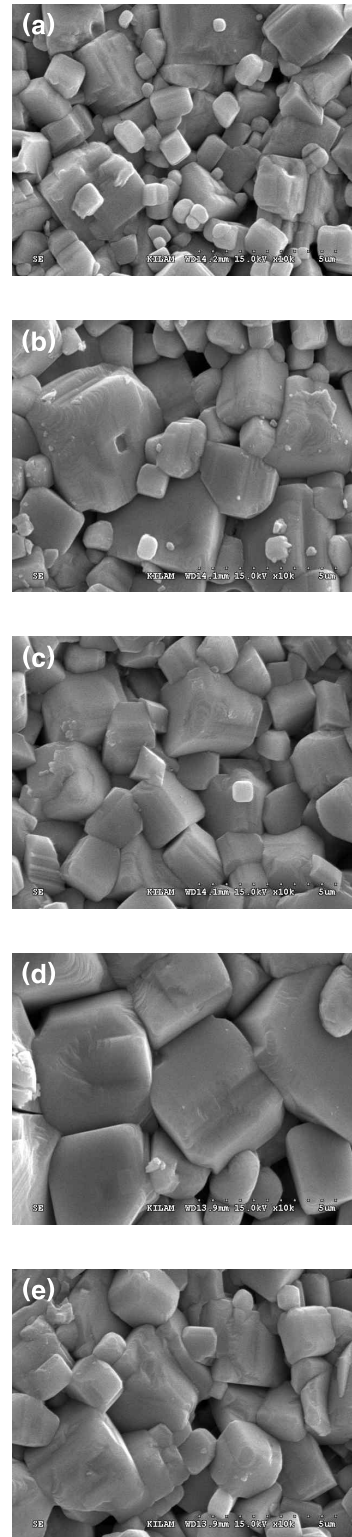


Fig. 1. Microstructure as a function of Fe_2O_3 addition. (a) 0 mol% Fe_2O_3 , (b) 0.2 mol% Fe_2O_3 , (c) 0.4 mol% Fe_2O_3 , (d) 0.6 mol% Fe_2O_3 , (e) 0.8 mol% Fe_2O_3 .

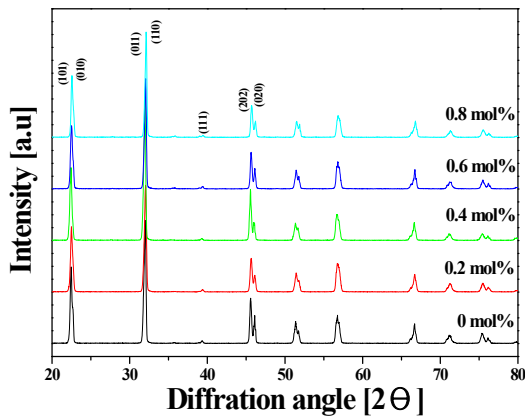


Fig. 2. XRD pattern as a function of Fe₂O₃ addition.

(SEM)을 이용하였고 결정 구조를 조사하기 위해 x-ray diffraction (XRD)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1,060°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 시편에 Fe₂O₃의 첨가함으로써 그레인 사이즈는 첨가 하지 않은 것 보다 훨씬 성장한 것을 볼 수 있다. Linear intercept technique으로 계산한 그레인 사이즈는 각각 2.07, 3.23, 3.14, 4.7, 2.99 μm으로 나타났다. 이러한 결과는 Fe³⁺이온이 ABO₃ perovskite구조에서 이온반경이 비슷한 Nb⁵⁺와 Sb⁵⁺에 치환 되므로 (이온반경: Fe³⁺:0.65, Sb⁵⁺:0.61, Nb⁵⁺:0.64 Å)전기적 중성을 유지하기위하여 산소 공공 (oxygen vacancies)이 생겨나 그레인 성장을 증진 시키는 결과로 사료된다. 그러나, 0.6 mol%이후에는 과잉치환에 의해 그레인경계에 편석이 일어나 소결성이 저하되어 오히려 그레인사이즈가 다소 감소하였다.

그림 2는 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 x-ray 회절 모양을 나타내고 있다. 첨가량에 따른 모든 시편은 순수한 페로브스카이트 구조를 가지고 있으며 첨가량에 따라 특별한 2차상은 발견 되지 않았다. (020),(202) 피크에서 확인할 수 있듯이 모든 시편은 사방정계 (orthorhombic)상 구조를 가진 것을 볼 수 있으며, orthorhombic 내부의 sub cell은 단사정계 (monoclinic)임을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 일반적으로 페로브스카이트 구조를 가지는 (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ 세라믹고용체를 형성하기 위하여 B site인 Nb,Sb에 Fe³⁺ 이온이 안정적으로 치환되고 있음을 알 수 있었다.

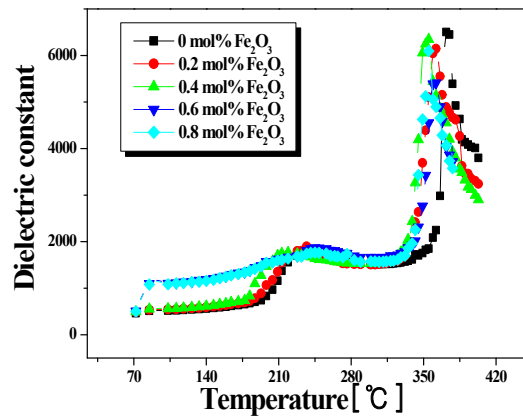


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant as a function of Fe₂O₃ addition.

그림 3은 Fe₂O₃의 첨가에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있다. 모든 시편은 180°C에서 260°C 사이에서 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 온도 (T_{o-t})인 1차 상전이이 일어나이며, 380°C 이상이 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 온도 (T_c)인 2차 상전이이 일어났다. 0 mol%에서 0.4 mol%까지 증가에 따라 1차 상전이 온도와 2차 상전이 온도는 각각 234°C, 232°C, 219°C와 372°C, 362°C, 355°C로 나타났다. 일반적으로 Fe₂O₃가 첨가된 경우가 첨가되지 않은 경우 보다 조금 낮게 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 역시 Fe³⁺이온이 이온반경이 비슷한 Nb⁵⁺와 Sb⁵⁺에 치환이 잘 이루어지고 있는 결과로 해석되며, 0.6 mol%이상 첨가 시에는 1차상전이이 확산상전이 (diffuse phase transition)을 보였는데, 이 이유는 추가 연구가 필요하다.

그림 4는 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타낸다. 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 첨가량의 증가에 따라 차차 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 또한 B-site 안에 Fe³⁺ 이온이 치환됨에 따라 산소 공공 (oxygen vacancies)이 생겨나 소결성이 향상된 것으로 사료된다.

그림 5는 Fe₂O₃ 첨가에 따른 기계적 품질 계수를 보여준다. 첨가량의 증가에 따라 상승하다가 0.2 mol% 이상 첨가시 감소하는 것을 볼 수 있다. 0.2 mol% 첨가시 기계적 품질계수는 696.36으로 나타났다. 이러한 결과는 B-site에 존재하는 Nb⁵⁺와 Sb⁵⁺이온 자리에 Fe³⁺ 이온이 치환 되므로써 하드너 작용을 한 것으로 사료된다. 하지만 0.2 mol% 이상에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

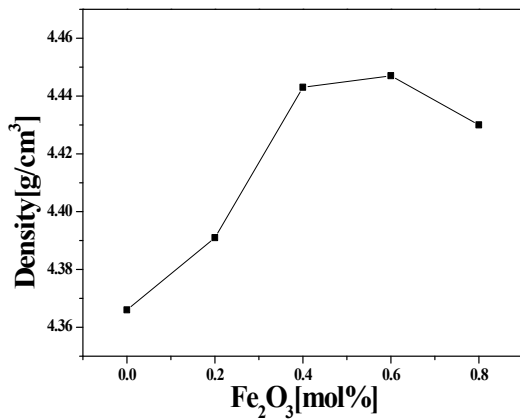


Fig. 4. Density as a function of Fe₂O₃ addition.

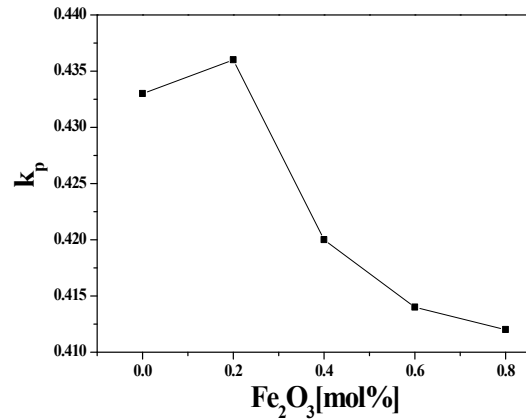


Fig. 6. Electromechanical coupling factor (K_p) as a function of Fe₂O₃ addition.

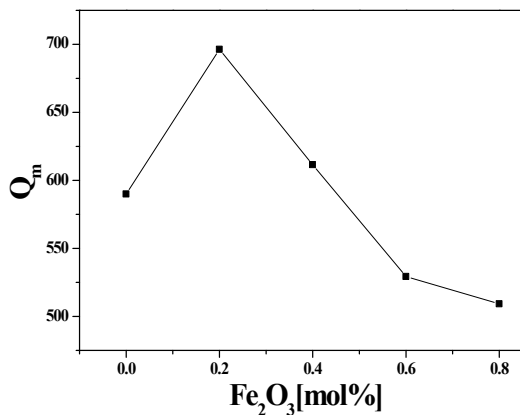


Fig. 5. Mechanical quality factor (Q_m) as a function of Fe₂O₃ addition.

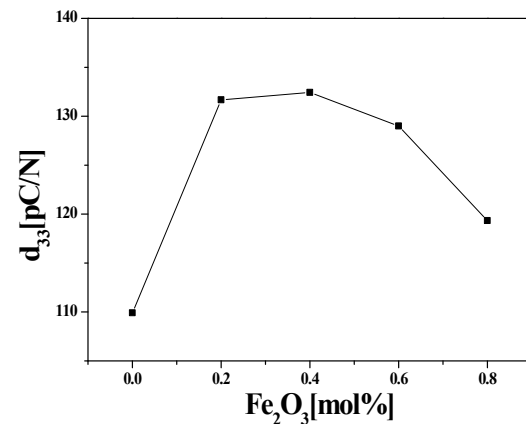


Fig. 7. Piezoelectric constant as a function of Fe₂O₃ addition.

그림 6는 Fe₂O₃ 첨가에 따른 전기기계 결합 계수를 보여준다. 기계적 품질계수와 마찬가지로 첨가량의 증가에 따라 상승하다가 0.2 mol% 이상 첨가 시 감소하는 것을 볼 수 있다. 0.2 mol% 첨가 시 전기기계 결합계수는 0.436으로 비교적 높은 값을 나타냈다.

그림 7는 Fe₂O₃ 첨가에 따른 압전상수 d₃₃ 를 보여주고 있다. 0.4 mol% 까지 압전상수 d₃₃ 는 증가하다가 그 이상 첨가 시 그 값은 감소되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 밀도와 미세구조에서 설명이 가능하다. Fe₂O₃가 첨가되지 않은 그레인보다 첨가된 그레인이 더 크게 성장한 것을 볼 수 있는데 일반적으로 그레인이 클수록 도메인 스위칭이 용이해져 압전상수가 상승하는 것으로 본 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ 세라믹스에 K₄CuNb₈O₂₃과 iron oxide (Fe₂O₃)를 첨가에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 보통 소결 방법으로는 고 밀도의 세라믹을 얻기 어려운 (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ 세라믹에 Fe₂O₃ 첨가로 인하여 소결성과 밀도는 개선되었다.
2. Fe₂O₃의 첨가에 따른 그레인 성장으로 압전상수 d₃₃ 특성이 매우 향상되었다.

3. 1차 상전이 온도와 2차 상전이 온도는 각각 200°C, 350°C 이상으로 높은 온도 안정성을 가지며 고온 압전 디바이스 응용에 적합할 것으로 사료된다.
4. 0.2 mol% Fe₂O₃ 첨가할때 K_p=0.436, Q_m=696.36, d₃₃=131.67 pC/N으로 비교적 우수한 압전특성이 나타났다.

REFERENCES

- [1] Y.-H. Lee, M.-H. Park, J.-R. Noh, J.-H. Yoo, I.-S. Kim, and J.-S. Song, *Proc. KIEEME Annu. Summer Conf. 2009* (KIEEME, Changwon, Korea, 2009) p. 160.
- [2] K. Lee, J. Yoo, J. Hong, S. Lee, Y. Kim, and H. Jeong, *J. KIEEME* **20**, 25 (2007).
- [3] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, *J. Alloys Comp.* **462**, 310 (2008).
- [4] S. Lee, J. Yoo, Y.-Y. Lee, H.-S. Song, S.-B. Mah, and S.-G. Kim, *J. KIEEME* **22**, 484 (2009).
- [5] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *J. Alloys Comp.* **461**, 273 (2008).
- [6] B. H. Seo, J. Yoo, S.-B. Mah, and Y.-H. Jeong, *J. KIEEME* **22**, 930 (2009).