

ZnO 첨가량에 따른 비납계 $(\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.52})\text{Nb}_{0.84}\text{O}_3\text{-Li}_{0.04}(\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$ 세라믹스의 압전 특성

논 문
59-11-15

Piezoelectric Properties of lead free $(\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.52})\text{Nb}_{0.84}\text{O}_3\text{-Li}_{0.04}(\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics with ZnO Addition

이 동 현* · 이 승 환** · 남 성 필*** · 이 영 희†
(Dong-Hyun Lee · Seung-Hwan Lee · Sun-Pill Nam · Young-Hie Lee)

Abstract - Electrical and structural properties were investigated on the effects of ZnO and the lead-free NKN-LST ceramics with the addition of ZnO were fabricated by a conventional mixed oxide method. A gradual change in the crystal and microstructure was observed with the increase of ZnO addition. For the NKN-LST-ZnO ceramics sintered at 1050°C, bulk density increased with the addition of ZnO and showed maximum value at addition 2.0mol% of ZnO. Curie temperature of the NKN-LST-ZnO ceramics slightly decreased with adding ZnO. The dielectric constant, piezoelectric constant (d_{33}) and electromechanical coupling factor (k_p) increased at the small amount of ZnO addition, which might be due to the increase in density. The high piezoelectric properties = 153 pC/N, electromechanical coupling factor = 0.484 and dielectric constant = 2883 were obtained for the NKN-LST+0.5ZnO ceramics sintered at 1050°C for 2h.

Key Words : Piezoelectric properties, Lead-free, ZnO addition, Dielectric properties

1. 서 론

전자 산업의 발전은 그 구성 재료인 부품소재에 크게 의존하고 있으며, 부품소재의 발달이 전자산업을 이끌어 가고 있다. 그 중 압전 재료는 세라믹스의 압전 현상을 이용하는 기술로써 전자분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용은 통신기기, 의료기기, LCD 백라이트용 트랜스포머, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 초음파 세척기, 센서뿐만 아니라, Energy harvesting 과 같은 에너지 분야 등 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용 될 수 있고 따라서 이러한 압전 세라믹스에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속되어 왔다.[1-4] 그러나 현재 압전 세라믹스의 주류를 이루는 압전 재료로는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT], $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [PMN], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [PZN] 등의 납을 기본으로 한 강유전체 화합물이며, 그 이유는 압전 및 유전특성이 큰 장점이 있기 때문이다.[5] 그러나 PZT계의 압전 세라믹스는 인체에 치명적인 중독 문제를 야기 시키며, 제조공정 중 납의 휘발은 환경오염을 유발시킬 수 있다. 그리고 기존의 PZT재료의 경우 상유전상에서 강유전상으로의 상전이 과정에서 자발 분극의 방향이 서로 90도가 되는 90도 분역(domain)이 생기게 되어 좋은 압전 특성이나

강유전 특성을 얻기 위해서는 높은 전압을 걸어주어 분역을 정렬하는 분극처리(poling) 과정이 요구된다.[6-8] 따라서 납과 90도 분역이 포함되지 않은 재료 개발의 필요성이 대두되고 있다. 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위한 방향으로 환경 친화적인 전자재료의 개발에 대한 관심이 고조되고 있으며, 국내·외적으로 중요한 산업적 비중을 가지고 있는 기존의 납(Pb)을 기본으로 한 PZT 계열의 압전 세라믹스 부품소재를 대체하기 위한 비납계 압전 소재의 개발에 대한 중요성이 증가하고 있다. 비납계 압전 재료로는 $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ [NKN], $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ [BNT], BaTiO_3 [BT] 등과 같은 물질들이 있고 비납계 압전 재료의 대표물질로는 NKN계와 BNT계가 있다.[9-11] BNT는 상온에서 강유전 물질로서 높은 Curie temperature ($T_c=320^\circ\text{C}$), 잔류분극 ($P_r=38\mu\text{C}/\text{cm}^2$), 항전계 ($E_c=73\text{kV}/\text{cm}$)를 가지는 장점이 있지만 900°C 이상에서 bismuth(Bi)가 휘발되는 단점을 갖고 있다. NKN은 높은 상전이 특성과 전기기계 결합계수를 가지고 있어, 최근 비납계 압전체 연구에서 주목을 받고 있는 압전 재료이다. 하지만 potassium(K)과 sodium (Na)은 세라믹 제조시 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성이 있어 높은 밀도의 세라믹스를 제조하기 어렵고 또한 휘발되는 단점을 가지고 있다. NKN의 휘발을 억제하여 낮은 온도에서도 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 위하여 Hot pressing, spark plasma sputtering 방법과 SrTiO_3 , BaTiO_3 , LiTaO_3 등을 첨가하여 휘발억제와 밀도향상을 추구하는 방법이 연구되고 있다.[12-13] 본 연구에서는 NKN에서 Na와 K의 휘발을 억제하고 밀도를 향상시키기 위하여 NKN-LST 세라믹스를 기본물질로 하고 소결성 향상을 위해 ZnO를 첨가한 NKN-LST-xZnO 세라믹스를 제조하여 유전 및 압전 특성에 대해 연구하였다.

* 준 회원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 석사과정

** 준 회원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 박사과정

*** 정 회원 : 경상대 공대 세라믹공학과 박사후 연구원

† 교신저자, 펠로우회원 : 광운대 전자재료공학과 교수

E-mail : yhlee@kw.ac.kr

접수일자 : 2010년 8월 24일

최종완료 : 2010년 9월 27일

2. 본 론

2.1 실험 방법

(Na_{0.44}K_{0.52})Nb_{0.84}O₃-Li_{0.04}(Sb_{0.06}Ta_{0.1})O₃ 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조 방법을 사용하였으며, 출발 물질로 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Sb₂O₃, Ta₂O₅ 분말을 사용하였다. 분말은 분산매로 알코올을 사용하였고, 분산매체로 지르코니아 불을 사용하였으며 불필로 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 분말을 건조한 후, ZnO를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mol%씩 각각 첨가하고 10시간 동안 재 혼합 및 분쇄하였다. 5°C/min으로 승온하여 600°C에서 1시간 동안 열처리 후 820°C에서 5시간 동안 하소하였으며, 하소 후 분쇄한 분말을 원통형 금형(Φ=12.8mm)에 넣고, 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 5°C/min 승온하여 600°C에서 2시간 동안 열처리 후 1050°C에서 2시간 동안 소결하였다. NKN-LST-xZnO 세라믹스의 결정구조의 변화 및 MPB 영역의 존재를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 회절각(2θ) 20°~80°의 범위에서 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 세라믹스의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 을 사용하였다. 세라믹스의 유전특성을 측정하기 위하여 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 유전특성을 계산하였다. Hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric test system (model: RT-66A, Radiant Technology Co.)을 이용하여 virtual ground mode에서 측정 하였다. 또한 압전특성은 두께 0.8mm로 연마한 후 양면에 은(Ag) 페이스트를 사용하여 전극을 프린팅하고 400°C에서 10분간 열처리하였다. 시편을 110°C의 실리콘 오일이 담긴 비커 안에서 4kV/mm의 전계를 가하여 20분간 분극 처리 한 후, 시편들은 d₃₃ meter로 압전상수 (d₃₃)값을, 임피던스 분석기(HP 4194A)로 전기기계 결합계수 (K_p)값을 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 X선 회절 모양을 나타내고 있다. NKN-LST 세라믹스는 이차상이 없는 정방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. 또한 ZnO를 첨가하였을 때 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타낸다. 모든 NKN-LST -xZnO 세라믹스의 조성에서 회절 강도의 위치와 모양은 크게 변하지 않았다. 따라서 ZnO가 첨가된 NKN-LST 세라믹스는 첨가량에 따라서 정방정계에서 사방정계 페로브스카이트 구조로 상전이를 나타낸다. 이것은 NKN-LST 세라믹스의 B-site에 위치한 Nb(1.43Å)가 Zn(1.33Å)으로 치환되기 때문으로 설명 될 수 있다. 그림 2는 NKN-LST 세라믹스의 MPB 조성 형성을 고찰하기 위하여 X선 회절의 2θ=41-50°를 확대한 그림이다. ZnO가 첨가되지 않은 NKN-LST 세라믹스는 정방정계를 나타내는 002 피크와 200 피크가 존재한다. 그러나 ZnO가 0.5mol% 첨가된 NKN-LST 세라믹스는 사방정계를 나타내는 020 피크와 정방정계를 나타내는 200 피크가 공존하는 것을 통하여 중간상정계 (MPB) 조성을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 ZnO 첨가량이 0.5mol% 이상에서

는 202 피크와 020 피크만 존재하는 것을 통하여 사방정계 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

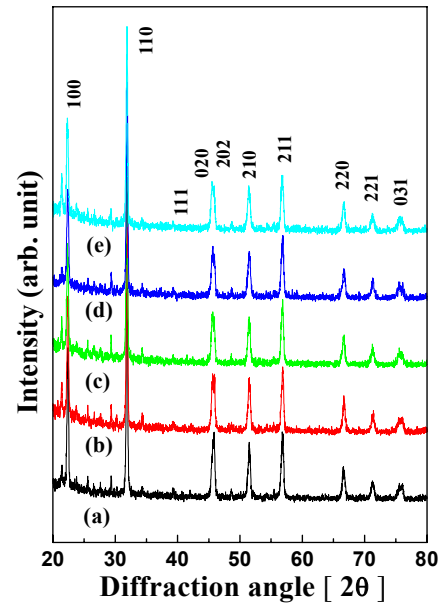


그림 1 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 X선 회절 모양 : (a) NKN-LST, (b) 0.5mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5mol%, (e) 2.0mol%

Fig. 1 XRD pattern of the NKN-LST ceramics with ZnO addition : (a) NKN-LST, (b) 0.5mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5mol%, (e) 2.0mol%

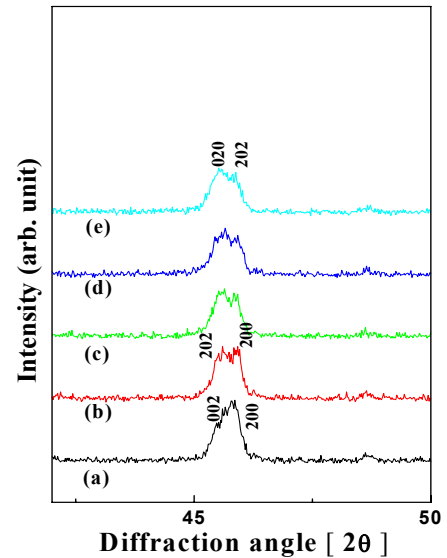


그림 2 41-50°에서의 NKN-LST 세라믹스의 X선 회절모양 : (a) NKN-LST, (b) 0.5mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5mol%, (e) 2.0mol%

Fig. 2 XRD pattern of the NKN-LST-xZnO ceramics in the range of 41-50° : (a) NKN-LST, (b) 0.5mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5mol%, (e) 2.0mol%

그림 3은 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST+xZnO 세라믹스의 미세 구조이다. NKN-LST 세라믹스 (a)는 약 1 μ m 정도로 다공질의 구조를 나타냈고, ZnO가 0.5mol% 첨가된 (b)는 약 2 μ m로 입자가 성장하였다. 또한 ZnO를 각각 1.0, 1.5mol% 첨가한 (c), (d)는 기공이 상당히 감소한 것을 나타내는데 이는 입자들의 충분한 성장과 Zn의 Nb 자리로의 치환으로 인해 기공을 감소시키는 것으로 사료된다. ZnO를 2.0mol% 첨가한 (e)는 기공이 감소되어 밀도는 향상된 것으로 나타났다. 그러나 NKN-LST-xZnO 세라믹스 입자의 고유형태를 발견할 수 없었다. 이것은 ZnO를 적당량 첨가하였을 경우 일정한 크기와 형태로 조밀한 구조를 보이며, 소결성을 향상 시켜 특성이 개선되는 결과를 나타내지만 첨가량이 지나치게 많을 경우 밀도는 향상되지만 과잉 소결로 인하여 고유의 입자 형태가 상실 되는 것으로 사료된다.

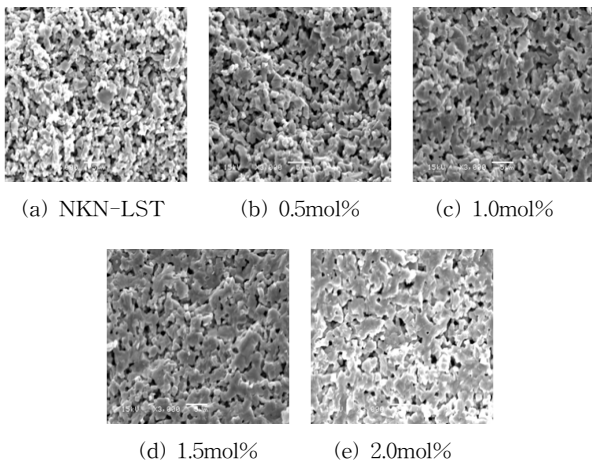


그림 3 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 미세 구조
Fig. 3 SEM images of NKN-LST ceramics with ZnO addition

그림 4는 1 kHz에서 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST+xZnO 세라믹스의 유전상수와 유전손실을 나타냈다. ZnO 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 상당히 증가하였고, 유전손실도 증가하였다. 또한 ZnO 첨가량이 1.5mol%까지 증가할 때 상전이온도 (T_c)는 감소하는 경향을 나타냈는데 낮은 상전이온도에 의해 NKN-LST-xZnO의 T_d (depolarization temperature)를 조절할 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 ZnO가 2mol% 첨가되었을 때 유전상수와 유전손실이 오히려 감소하였다. 이는 과잉소결에 의하여 NKN-LST-xZnO 세라믹스 고유의 입자형태가 사라졌던 그림 3과 일치하는 것을 보여준다. 그림 5는 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선을 나타낸 그림이다. ZnO 첨가량이 증가함에 따라 NKN-LST 세라믹스의 잔류 분극이 점점 증가하여 ZnO의 첨가량이 1mol% 되었을 때 포화분극에 이르게 됩니다. 1.0mol% 이상의 ZnO를 첨가했을 때에도 1.0mol% 첨가했을 때랑 비슷한 잔류분극 값을 나타내는 이유는 0.8mm의 얇은 시편이 4.8kV 이상의 전압을 가해주었을 때 증가하는 누설 전류를 시편이 견딜 수 없을 것으로 생각되어 충분히 높은 전압으로 분극 처리를 하지 못했기 때문으로 사료됩니다.

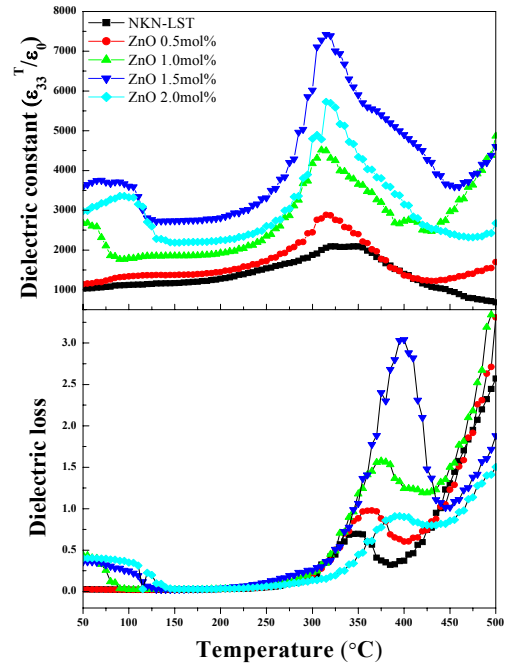


그림 4 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 유전상수와 유전손실
Fig. 4 Dielectric properties of the NKN-LST ceramics with ZnO addition at frequency of 1kHz

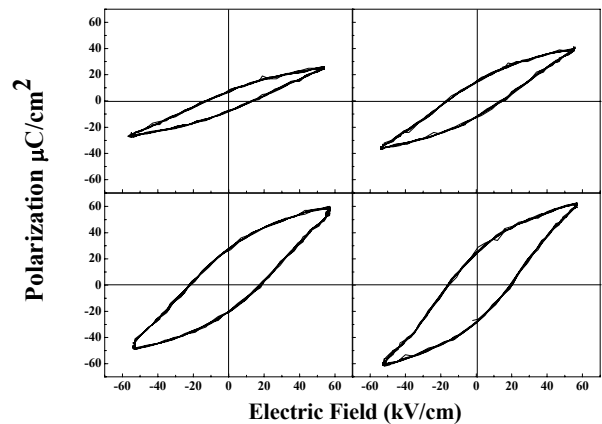


그림 5 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선
Fig. 5 Hysteresis loops of the NKN-LST-ZnO (x mol%) ceramics (a) NKN-LST, (b) 0.5mol%, (c) 1.0mol%, (d) 2.0mol%

그림 6은 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST+xZnO 세라믹스의 상대밀도, 압전상수 (d_{33}) 그리고 전기기계 결합계수 (k_p)를 나타냈다. ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도는 점점 증가하였다. 따라서 ZnO는 밀도 향상시키는 것을 알 수 있다. 그러나 압전상수와 전기기계 결합계수와 같은 전기적 특성에서는 같은 경향성을 보이지 않았다. ZnO가 0.5mol% 첨가 되었을 때까지 증가하였다. 그러나 첨가량이 0.5mol% 이상에서 압전상수와 전기기계 결합계수 값은 감소하였다. 이것은 ZnO가 밀도 향상에 관한 특성은 우수하며

또한 소량 첨가되었을 때는 전기적 특성을 향상시킨다. 그러나 0.5mol%이상 첨가되었을 때 NKN-LST 세라믹스의 소결 밀도에만 영향을 주는 것이 아니라 구조적으로 영향을 주어 압전상수, 전기기계 결합계수와 같은 전기적 특성을 감소시키는 것으로 사료된다.

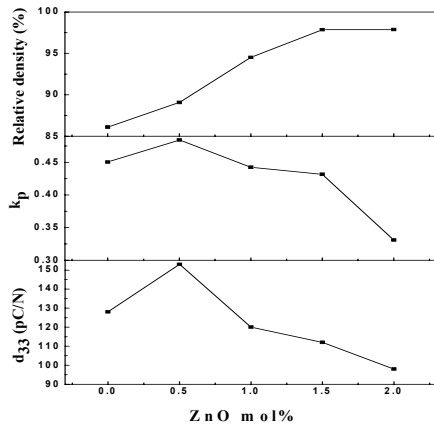


그림 6 ZnO 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 상대밀도, 압전특성

Fig. 6 Relative density, piezoelectric properties of NKN-LST ceramics with ZnO addition

3. 결 론

NKN-LST 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. ZnO 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도, 유전특성, 압전특성이 향상되는 경향을 보였다. 첨가량이 0.5mol% 일때 가장 우수한 압전특성을 나타냈으며 압전상수 (d_{33}) 와 전기기계 결합계수 (k_p)의 값은 각각 153 pC/N 과 0.484를 나타냈다. 하지만 0.5mol% 이이상의 ZnO를 첨가하였을때 압전상수와 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 ZnO가 첨가물로의 역할만 하는것이 아니라 NKN-LST 세라믹스의 Nb 자리에 치환되어 NKN-LST 세라믹스의 구조에 변화를 초래하기 때문이며, 그 결과, 0.5mol%의 ZnO를 첨가한 NKN-LST 세라믹스에서 우수한 압전 특성이 나타난다. 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

참 고 문 헌

[1] Seung-Ho Park, Cheol-woo Ahn, Sahn Nahm and Jae-Sung Song, "Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 Ceramics", The Japan Society of Applied Physics, Vol. 43, pp. L1072-L1074, 2004.

[2] Ruzhong Zuo, Jurgen Rodel Renzheng Cen, and Longtu Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 89[6], 2010-2015, 2006.

[3] Bao-Quan Min, Jin-Feng Wang, Peng Qi, and

Guo-Zhong Zang, "Piezoelectric Properties of (Li, Sb, Ta) modified (Na, K) NbO_3 lead-free ceramics", Journal of Applied Physics, 101, 054103, 2007.

[4] Young-Hyeok Kim, Dae-Young Heo, Weon-Pil Tai, and Jae-Shin Lee, "Effects of High Energy Ball Milling on the Piezoelectric Properties of Lead-free ($\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}$) ($\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}$) -0.04 LiSbO_3 Ceramics", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.45, No.6, pp. 363-367, 2008.

[5] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, Toshiatsu Nagaya, and Masaya Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol.432, pp. 84-87, 2004.

[6] Seok-Jung Park, Hwi-Yeol Park, Kyung-Hoon Cho, Sahn Nahm, Hyeung-Gyu Lee, Duk-Hee Kim, and Byung-Hyun Choi, "Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of lead-free $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -0.05 CaTiO_3 ceramics", Materials Research Bulletin 42 3580-3586, 2008.

[7] Cheol-Woo Ahn, Hwi-Yeol Park, Sahn Nahm, Kenji Uchino, Hyeung-Gyu Lee, and Hwack-Joo Lee, "Structural variation and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -0.05 BaTiO_3 ceramics", Sensors and Actuators A, 136, pp. 255-260, 2007.

[8] Zhao-Xu Chen, Yi Chen, and Yuan-Sheng Jiang, "Comparative study of ABO_3 perovskite Compounds. 1. ATiO_3 (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites", J. Phys. Chem. B, 106, 9986-9992, 2002.

[9] Sang-Ho Moon, Yong-Su Ham, Young-Hie Lee, Song-Min Nam, Jung-Hyuk Koh, "The ferroelectric and piezoelectric properties of Li_2O -Excess ($\text{Na}_{0.51}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.02}$)($\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}$) O_3 Ceramics", J. Korean Phys. Soc. Vol. 56, No. 1 399-401, 2010.

[10] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - iNbO_3 Ceramics," Appl. Phys. Lett., 85 [18] 4121 - 4123, 2004.

[11] R. J. Xie, Y. Akimune, R.Wang, N. Hirotsaki, and T. Nishimuna, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium-Substituted $\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., 42 [12] 7404 - 7409 2003.

[11] C. Zaldo, D.S Gild, R. W. Eason, J. Mendiola, and P. J. Chandler, "Growth of KNbO_3 Thin Films on MgO by Pulsed Laser Deposition," Appl. Phys. Lett., 65 [4] 502 - 504, 1994.

[12] K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima, and T. Matsumura, "Theoretical and Experimental Study of Superhigh Electromechanical Coupling Surface Acoustic Wave Propagation in KNbO_3 Single Crystal," Electron. Lett., 33 [3] 193 - 194, 1997.

[13] L. Egerton and D. M. Dillon, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System

Potassium Sodium Niobate," J. Am. Ceram. Soc., 42
[9] 438 - 2, 1959.

저 자 소 개



이 동 현 (李東泫)

2009년 수원대학교 전자공학과 졸업.
현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과
석사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : heny1945@nate.com



이 승 환 (李承桓)

2008년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
2010년 동 대학원 전자재료공학과 졸업
(석사).
현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과
박사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : inyoungezz@nate.com



남 성 필 (南成必)

2009년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
(박사)
현재 경상대학교 대학원 세라믹공학과
박사후 연구원.
Tel : 055-751-5333
E-mail : redheart@kw.ac.kr



이 영 희 (李永熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업.
1975년 동 대학원 전기공학과 졸업
(석사).
1981년 동 대학원 전기공학과 졸업
(공학박사).
현재 광운대 전자정보대 전자재료공학과
교수.
Tel : 02-940-5164
Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@kw.ac.kr