

소결 온도에 따른 0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O₃+0.01wt%ZnO 세라믹스의 압전 특성

이동현¹, 이승환¹, 이성갑², 이규탁¹, 이영희^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 경상대학교 세라믹공학과

Piezoelectric Properties of 0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O₃+0.01 wt%ZnO Ceramics with a Sintering Temperature

Dong-Hyun Lee¹, Seung-Hwan Lee¹, Sung-Gap Lee², Ku-Tak Lee¹, and Young-Hie Lee^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received April 21, 2011; Revised June 13, 2011; Accepted June 14, 2011)

Abstract: We studied sintering temperature to enhance the piezoelectric properties of 0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O₃+0.01wt%ZnO (hereafter NKN-LST+ZnO) lead free piezoelectric ceramics. The synthesis and sintering method were the conventional solid state reaction method and sintering was executed at 1,080~1,120°C. We found that NKN-LST+ZnO ceramics at optimal sintering temperature showed the improved piezoelectric properties at the optimal sintering temperature. The NKN-LST+ZnO ceramics show good performance with piezoelectric constant $d_{33}=153$ pC/N sintered at 1,090°C. The results reveal that NKN-LST+ZnO ceramics are promising candidate materials for lead-free piezoelectric application.

Keywords: Sintering temperature, Piezoelectric properties, Lead free, 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 있다. 압전재료의 활용은 통신기기, 의료기기,

LCD 백라이트용 트랜스포머, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 초음파 세척기, 센서뿐만 아니라, nergy harvesting 과 같은 에너지 분야 등 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용 될 수 있다. 이러한 압전 세라믹스에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속되어 왔다 [1].

그러나 현재 압전 세라믹스의 주류를 이루는 압전 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT], Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O₃ [PMN], Pb(Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃ [PZN]등의 납을 기본으로 한 강유전체 화합물이며, 그 이유는 압전 및 유전특성이 큰 장점이 있기 때문이다. 그러나 PZT계

a. Corresponding author: yhlee@kw.ac.kr

의 압전 세라믹스는 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며, 제조과정 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 분역들을 정렬하는 분극처리(poling) 과정이 요구된다. 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 (Na,K)NbO₃ [NKN], (Bi,Na)/TiO₃ [BNT], BaTiO₃ [BT] 등과 같은 물질들이 있고 비납계 압전 재료의 대표물질로는 NKN계와 BNT계가 있다 [2-6]. BNT는 상온에서 강유전 물질로써 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 [7-10]. 하지만 potassium(K)과 sodium (Na)은 세라믹스 제조 시 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 SrTiO₃, BaTiO₃, LiTaO₃등을 첨가하여 휘발억제와 밀도향상을 추구하는 방법이 연구되고 있다 [11]. 본 연구에서는 NKN에서 Na와 K의 휘발을 억제하고 밀도를 향상시키기 위하여 NKN-LST 세라믹스를 기본물질로 하고 소결성 향상을 위해 ZnO를 첨가한 NKN-LST+ZnO 세라믹스를 제조하였다. 그리고 소결 온도에 따른 압전 특성을 조사하여, NKN-LST+ZnO 세라믹스의 최적 소결 온도를 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제조

$0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{Li}(\text{Sb}_{0.17}\text{Ta}_{0.83})\text{O}_3 + 0.01\text{wt}\%\text{ZnO}$ 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조 방

법을 사용하였으며, 출발 물질로 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Sb₂O₅, Ta₂O₅ 분말을 사용하였다. 분산매로 알코올을 사용하였고, 분산매체로 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼밀로 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 분말을 건조한 후, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 600°C 에서 1시간 동안 열처리 후 850°C 에서 3시간 동안 하소하였다. 그리고 ZnO를 0.01 wt% 첨가하고 10시간 동안 재 혼합 및 분쇄하고 하소하였다. 하소 후 분쇄한 분말을 원통형 금형($\Phi = 12.8 \text{ mm}$)에 넣고, $1,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온하여 600°C 에서 2시간 동안 열처리 후 $1,080^\circ\text{C} \sim 1,120^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결하였다.

2.2 후 공정 및 측정

NKN-LST+0.01 wt%ZnO 세라믹스의 결정구조의 변화 및 MPB 영역의 존재를 고찰하고자 X-선 회절 분석을 하였다. XRD (x-ray diffraction)은 CuK α 1($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 회절각(2θ) $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 범위에서 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05 deg. , 5 deg./min. 로 하였다. 또한 전기적 특성은 두께 1 mm로 연마한 후 양면에 은(Ag) 페이스트를 사용하여 전극을 프린팅하고 400°C 에서 10분 간 열처리하였다.

그리고 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 측정하였다. 또한 압전 특성을 측정하기 위하여 시편을 120°C 의 실리콘 오일이 담긴 비커 안에서 $4 \text{ kV}/\text{mm}$ 의 직류 전계를 가하여 20분 간 분극 처리 한 후, 시편들은 d_{33} meter로 압전상수 (d_{33})값을 측정하였고, 임피던스 분석기(HP 4194A)로 공진 주파수와 반공진 주파수를 측정하여 아래 수식으로 전기기계 결합계수 (k_p)값을 계산하였다.

$$k_p = \sqrt{\frac{f_a - f_r}{0.395f_r + 0.574(f_a - f_r)}} \quad (1)$$

(f_a : antiresonant frequency

f_r : resonant frequency)

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결 온도에 따른 NKN-LST+ZnO 세라믹

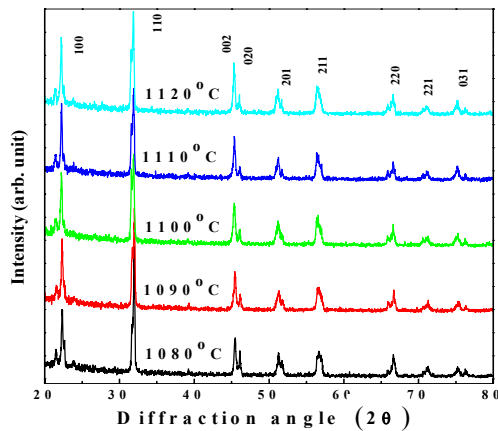


Fig. 1. XRD pattern of the NKN-LST+ZnO ceramics with a sintering temperature.

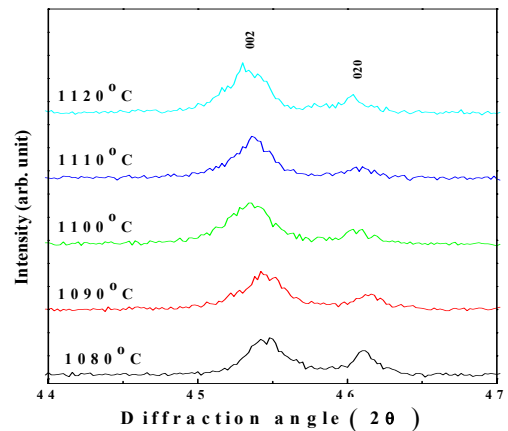


Fig. 2. XRD θ - 2θ scans of the NKN-LST+ZnO ceramics near the 002 and the 020 plants.

스의 X선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 NKN-LST+ZnO 세라믹스는 이차상이 없는 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. 또한 소결 온도 변화에 따른 회절 모양의 변화는 사방정계 구조의 미세한 변화와 결정립의 성장의 차이로 설명할 수 있다.

그림 2는 45.5° 부분의 002, 020 피크를 자세히 나타냈다. 1,080°C로 소결한 NKN-LST+ZnO 세라믹스의 45°부분 회절 피크는 020 피크가 강하게 나타났다. 그러나 020 피크의 모양이 날카롭지 못하게 나타났다. 1,090°C로 소결한 NKN-LST+ZnO 세라믹스는 002, 020 피크 모두 날카로운 피크를 나타냈다. 그 이상의 소결 온도에서도 NKN-LST+ZnO 세라믹스의 피크의 강도는 1,090°C로 소결한 NKN-LST+ZnO 세라믹스보다 낮았다. 이러한 소결온도에 따른 NKN-LST+ZnO 세라믹스의 피크의 강도와 모양으로 결정화 정도를 추측할 수 있다. 그리고 1,090°C의 소결 온도에서 NKN-LST+ZnO 세라믹스의 결정 구조가 가장 안정화 되는 것으로 생각된다.

그림 3은 소결 온도에 따른 NKN-LST+ZnO 세라믹스의 이력 특성을 나타냈다. 소결 온도가 증가할 때 잔류 분극은 점점 증가하여 1,090°C에서 가장 높은 잔류 분극 값을 나타냈고, 1,090°C 이상의 소결 온도에서 잔류 분극은 감소하였다. 이것은 1,080°C에서 소결한 NKN-LST+ZnO 세라믹스는 낮은 소결온도로 인하여 입자 성장이 충분히 일어나지 않았고, 그 결과 낮은 잔류분극을 나타낸 것으로 사료된다. 소결

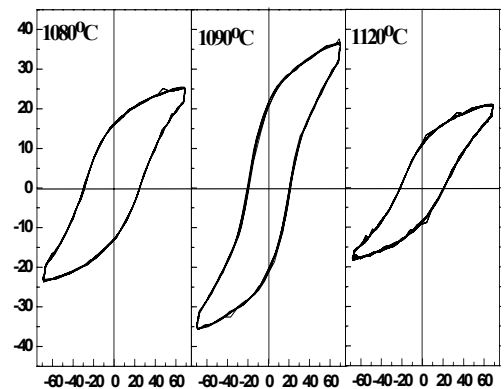


Fig. 3. Hysteresis loops of the NKN-LST+ZnO ceramics with a sintering temperature.

온도가 증가하여 1,090°C로 소결하였을 때 잔류분극 값이 크게 증가하였는데 이것은 결정립이 충분히 성장하여 나타난 결과로 생각된다. 그리고 1,090°C 이상의 소결 온도에서는 과잉 소결로 인하여 결정립이 용융되어 오히려 잔류 분극 값이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 4는 상대 밀도, 전기기계결합계수, 압전 상수, 유전 상수를 나타낸 그래프이다. 상대 밀도, 전기기계결합계수, 압전 상수, 유전 상수가 비슷한 경향성을 나타냈다. 1,090°C의 소결 온도까지는 각 특성 값이 증가하여 1,090°C의 소결 온도에서 최적의 특성을 나타내었는데 상대 밀도, 압전 상수, 유전 상수는 각각 97.97%, 153 pC/N, 499를 나타냈다. 그리고 그 이상의

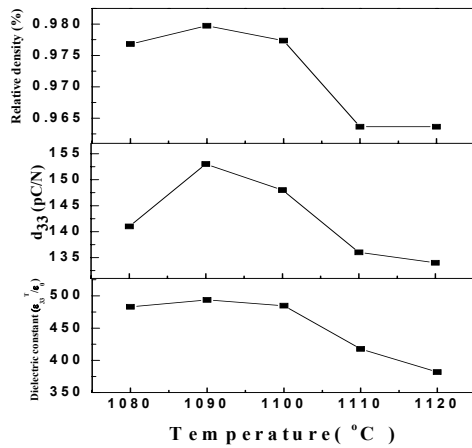


Fig. 4. Relative density, k_p , d_{33} and dielectric properties of the NKN-LST+ZnO ceramics with a sintering temperature.

소결 온도에서는 특성은 감소하였는데 이것은 1,090°C 이상의 소결 온도에서 과잉 소결로 인한 결정립 경계의 용융으로 상대 밀도와 함께 전기적 특성이 감소된 것으로 사료된다.

4. 결론

NKN-LST+0.01wt%ZnO 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. 1,090°C의 소결 온도에서 잔류분극 21.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 상대 밀도 97.9%, 유전율 493.45 그리고 압전 상수 153 pC/N 으로 가장

높은 특성을 나타냈다. 그리고 1,090°C 이상에서는 특성이 감소했다. 따라서 NKN-LST+ZnO 세라믹스 최적의 소결 온도는 1,090°C로 생각된다. 또한 소결 온도의 시간을 정밀하게 조절한다면 결정립의 균일한 성장으로 더 높은 압전 특성을 기대할 수 있다.

REFERENCES

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [2] R. Zuo and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2010 (2006).
- [3] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, and J. S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1072 (2004).
- [4] Z. X. Chen, Y. Chen, and Y. S. Jiang, *J. Phys. Chem.*, **B106**, 9986 (2002).
- [5] B. Q. Min, J. F. Wang, P. Qi, and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054103 (2007).
- [6] Y. H. Kim, D. Y. Heo, W. P. Tai, and J. S. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **45**, 363 (2008).
- [7] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 3580 (2008).
- [8] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, K. Uchino, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Sensor. Actuat.*, **A136**, 255 (2007).
- [9] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, and J. H. Koh, *J. Korean Phys. Soc.*, **56**, 399 (2010).
- [10] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
- [11] R. J. Xie, Y. Akimune, R. Wang, N. Hirosaki, and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7404 (2003).