

NKN 무연압전 액추에이터의 신뢰성 연구

채문순¹, 이규탁¹, 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

An Investigation on the Aging Properties of NKN Lead-free Piezoelectric Multi-layer Ceramic Actuators

Moon-Soon Chae¹, Ku-Tak Lee¹, and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

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

(Received September 15, 2011; Revised September 23, 2011; Accepted September 24, 2011)

Abstract: 1 mol% Li₂O excess 0.9(Na_{0.52}K_{0.48})NbO₃-0.1LiTaO₃ lead-free piezoelectric multilayer ceramic actuators were investigated to determine their aging properties. To reduce the thermal aging behavior, we applied a rectified unipolar electric field of 5 kV/mm to the specimen to accelerate the electric aging behavior. By employing a rectified unipolar electric field for the piezoelectric actuators, we could remove undesirable heating from the relaxation current in the motion of the ferroelectric domain. To accelerate the aging test, the applied electric fields had a frequency of 900 Hz. To have enough time for charging and discharging, we employed an accurate time constant to design the equivalent circuit model for the aging tester. To extract exact aging behavior, we measured the pseudo-piezoelectric coefficient before and after the aging process. We also measured the electro-mechanical coupling coefficient, the frequency-dependent dielectric permittivity, and the impedance to compare with fresh and aged specimen.

Keywords: Lead-free piezoelectric, Ferroelectric, Actuator

1. 서 론

기술의 발달에 따라 고성능의 특성을 지닌 각종 정밀 압전 액추에이터의 개발이 관심을 받고 있다. 이에 따라, 압전 소자의 신뢰성 측정에 대한 중요도가 높아지고 있다. 신뢰성 테스트는 소자 또는 부품이 사용되고자 하는 상황과 시간에서 기능을 얼마나 적절히 수행할 수 있는지를 측정하는 것이다.

이러한 압전 액추에이터의 신뢰성 평가를 위해서는 먼저 압전 액추에이터의 특성을 알아보는 것이 필요하다. 압전 액추에이터 세라믹스는 쌍극자 분극에 영향을 받으며, 아주 빠른 주파수 응답 특성과 낮은 전

력을 소비하는 것이 특징이다 [1,2]. 대개, 압전 세라믹스의 변형률은 0.1% 정도이며, 이 변형률은 바이어스에 의해 제어된다. 그러므로 적층형 압전 액추에이터는 적절한 전기적 시스템과 정확성을 필요로 한다.

최근까지 Pb(Ni,Nb)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ (PNN-PZT) [3]과 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PZN-PT) [4], Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) [5], Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ (PMN-PZT) [6]과 같은 높은 압전 계수 (d_{33})와 전기기계결합계수 (K_p)를 가진 압전 소재들이 연구되어져 왔다. 하지만, 현재 많이 연구되는 대부분의 소재들이 포함하고 있는 납은 매우 독성이 강하고, 환경을 파괴하기 때문에, 납 성분을 포함하지 않는 무연 압전 소재가 주목을 받고 있다.

이러한 무연압전 세라믹스들 중에서 (Na,K)NbO₃

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

(NKN)계열의 소자는 높은 압전 계수와 전기기계결합 계수를 가지고 있어서 최근에 많은 연구가 진행되고 있다 [7]. 그러나 NKN 계열의 시스템은 습도에 매우 민감하며, 밀도가 높지 못하다는 단점이 있다. 최근에는 NKN계열 무연 압전 세라믹스에 첨가제를 넣어 압전 특성을 향상시킨 연구들이 활발히 진행되고 있다 [8,9].

본 실험에서는 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 소재를 이용하여 제작한 적층형 세라믹 액추에이터의 신뢰성에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

이번 실험에서는 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 분말을 슬러리 상태로 만들어 압전 액추에이터를 제작하는 공정을 진행하였다. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 그리고 Ta_2O_5 가 기본 재료로 사용되었다. 이 분말들에 에틸알코올을 혼합하고 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 볼밀을 하였다. 균일하고 좋은 특성의 결정 구조를 얻기 위하여 가열 방법을 두 단계로 하였다. 850°C 에서 5시간 동안 하소를 하였고, 이 분말들을 다시 24시간 동안 볼밀과 건조를 하였다. 건조된 분말을 100 mesh의 체로 걸러내었으며, 결합제인 폴리비닐알코올을 첨가하였다. 테이프 캐스팅 방법을 이용하여, $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 공정을 진행하였다. $\text{Ag}_{70}\text{-Pd}_{30}$ 전극을 $100\ \mu\text{m}$ 두께의 스크린을 통하여 시편에 도포하였다. 시편을 $5\ \text{mm}^3$ 의 크기의 형태로 잘라내었고, $1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결을 하였다. 교류 전계를 $5\ \text{kV/mm}$ 에 $900\ \text{Hz}$ 의 상태로 시편에 인가하여 신뢰성 평가를 진행하였다. $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 구조적인 분석을 하기 위해 x-ray diffractometer (D/MAX-2500 V/PC, Rigaku, Japan)를 사용하여 XRD를 분석하였다. 전기기계결합 계수와 임피던스를 분석하기 위해 HP 4194 impedance analyzer를 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $1\ \text{mol}\%$ Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 x-ray diffraction을 나타낸 그래프이다. 원하지 않는 Ag-Pd의 전극 peak를 없애기

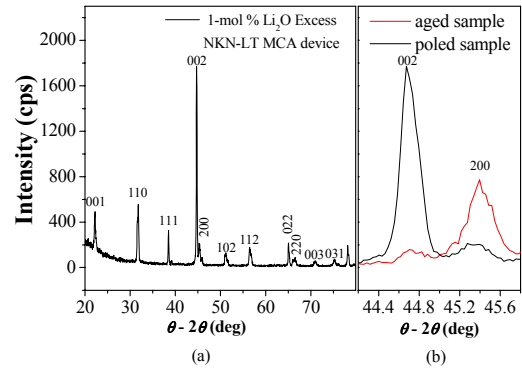


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of 1 mol% Li_2O excess $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric multi-layer ceramic actuators.

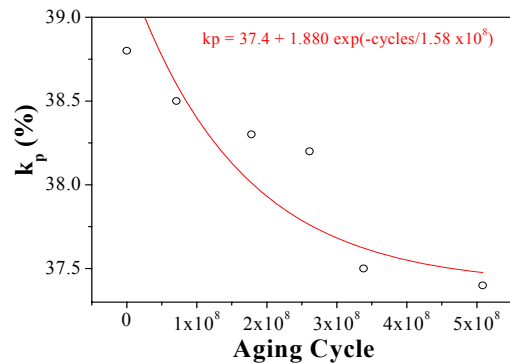


Fig. 2. Cycling-dependent electromechanical coupling factor of a 1 mol% Li_2O excess $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric multi-layer ceramic actuators under an applied electric field of $5\ \text{kV/mm}$.

위해 측정 전에 전극을 제거하였다. 그림 1(a)에서 $1\ \text{mol}\%$ Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터는 결정이 잘 나타나 있는 tetragonal 구조를 나타내었다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이, XRD 분석에서 pyro phase가 나타나지 않았으며, (002)와 (200) peak의 intensity 비율을 비교해보면 $I_{(200)}/I_{(002)}$ 는 8.32를 나타내었다. 반면, 약 10^{12} cycle의 전계를 시편에 인가한 후에는 (002) peak의 intensity 비율이 0.2값을 가졌다. 이것은 수많은 횟수의 고전계를 시편에 인가하였을 경우 폴링 상태가 점차 나빠져 특성이 약화되었다는 것을 알 수 있었다.

그림 2는 $1\ \text{mol}\%$ 의 Li_2O 를 첨가시킨 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 누적 사이클에 대한 전기기계

결합계수를 나타낸 그래프이다. 전기기계결합계수의 계산식은 다음과 같다 [10].

$$k_p \cong \sqrt{2.529 \times \frac{(f_a^2 - f_r^2)}{f_r^2}} \quad (1)$$

k_p 는 전기기계결합계수이며, f_a 와 f_r 은 반공진 주파수와 공진 주파수를 나타낸다. k_p 값은 신뢰성 테스트 시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 주파수에 따른 전기기계결합계수의 변화량은 3.6%였으며, 이전에 다른 연구에서 보여준 PMN-PZT 액추에이터와 비교하여 신뢰성을 볼 때 큰 차이가 없다 [11].

PMN-PZT 적층형 세라믹 액추에이터의 경우, 누적 주파수를 5.4×10^8 사이클 이상으로 가한 후 전기기계결합계수의 감소량은 20.5% 이었으며, 이것은 1 mol% Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터가 PMN-PZT 액추에이터의 대체 소자로 사용할 수 있는 가능성이 있을 것으로 사료되고 있다. 열화된 시편의 압전상수가 다음의 식으로 나타낼 수 있으므로, 전기기계결합계수를 지수함수 형태로 나타내면 다음과 같다 [12].

$$k_p = k_\infty + k_1 \exp[-(t/\tau)] \quad (2)$$

t 는 열화 시간(사이클)이며, k_1 은 열화 시간에 따른 재료상수의 일부분을 나타낸다. 또한 k_∞ 는 전기기계결합계수를 의미하며, τ 는 시상수를 의미한다.

그림 3은 주파수에 따른 1 mol% Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 열화시간에 따른 임피던스 변화를 나타낸 그래프이다. 공진 주파수와 반공진 주파수 사이의 간격은 소자의 압전 특성을 의미하는 것으로, 본 연구에서는 신뢰성 테스트의 누적 사이클이 증가함에 공진과 반공진 주파수 사이의 간격이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 1 mol% Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 압전 특성이 주파수의 증가에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 테스트 반복 횟수의 증가에 따라 공진 주파수가 점차 높은 주파수 대역으로 이동하게 되었는데, 이것은 적층형 세라믹 액추에이터의 커패시턴스 값이 감소한다는 것을 보여준다. 이유는 공진주파수 f_r 은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있는데, 식에서 보는 바와 같이 공진 주파수의 증가는 커패시턴스의 감소와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

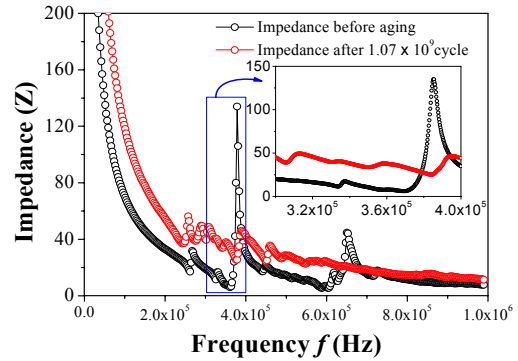


Fig. 3. Cycling-dependent impedance of a 1 mol% Li_2O excess $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric multi-layer ceramic actuators under an applied electric field of 5 kV/mm.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3)$$

4. 결론

이번 실험에서는 1 mol%의 Li_2O 를 첨가시킨 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터에 5 kV/mm의 전계를 인가하여 신뢰성 평가를 하였다. 전기기계결합계수의 변화량은 3.6%로 신뢰성 테스트 누적 사이클의 증가에 따라 감소하는 것을 관찰하였다. 1 mol%의 Li_2O 를 첨가시킨 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터의 임피던스와 정전용량, 압전 특성도 이와 비슷한 경향을 나타내었다. 이것으로 1 mol% Li_2O 가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3-0.1\text{LiTaO}_3$ 적층형 세라믹 액추에이터는 PMN-PZT 적층형 세라믹 액추에이터의 대체소자로 활용할 가능성이 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] J. S. Song and S. J. Jeong, *Mater. Sci. Forum*, **48**, 2225 (2003).
- [2] D. Viehland and J. F. Li, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1826 (2001)
- [3] K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando, and Y. Sakabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5609 (2000).
- [4] A. Halliyal and A. Safari, *Ferroelectrics*, **158**, 295 (1994).
- [5] Y. Guo, H. Luo, K. Chen, H. Xu, X. Zhang, and Z. Yin, *J. Appl. Phys.*, **92**, 6134 (2002).
- [6] H. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1459 (1999).
- [7] Y. Saito, H. Takkao, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [8] R. E. Jeager and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 209 (1962).
- [9] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirotsaki, and M. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 7119 (2002).
- [10] M. Onoe and H. Jumonji, *J. Acoust. Soc. Am.*, **41**, 974 (1967).
- [11] J. H. Koh, S. J. Jeong, M. S. Ha, and J. S. Song, *Sensor. Actuat.*, **A112**, 232 (2004).
- [12] Q. M. Zhang, J. Zhao, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3181 (1996).