

KNbO₃ 치환이 (Li,Na,K)(Nb,Sb,Ta)O₃계 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

노정래¹, 류주현^{1,a}, 이상돈²

¹ 세명대학교 전기공학과

² 강릉원주대학교 전기공학과

Effects of KNbO₃-Substitution on the Dielectric and Piezoelectric Properties of (Li,Na,K)(Nb,Sb,Ta)O₃ System Ceramics

Jungrae Noh¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, and Sang-Don Lee²

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-701, Korea

² Department of Electrical Engineering, Gangneung-Wonju National University, Wonju 220-711, Korea

(Received January 28, 2013; Revised February 5, 2013; Accepted February 12, 2013)

Abstract: In this study, KNbO₃-substituted (Li,Na,K)(Nb,Sb,Ta)O₃ ceramics were investigated to develop Pb-free composition ceramics for multilayer actuator and energy harvester applications. The X-ray diffraction analysis indicated that all samples were pure perovskite phase and no secondary phase was found. A tetragonality as a function of KNbO₃ substitution showed the maximum value at 1.5 mol% KNbO₃ and then decreased. The SEM image analysis showed the maximum grain size of 3.14 μm at 1.5mol% KNbO₃. In the composition ceramics with 1.5 mol% KNbO₃ sintered at 1,100°C, excellent properties of density= 4.75 g/cm³, electromechanical coupling factor (k_p)= 0.50 and piezoelectric constant(d_{33})= 290 pC/N were obtained, respectively, suitable for piezoelectric actuator and energy harvester applications.

Keywords: NKN, Pb-free, KNbO₃, Multilayer actuator, Energy harvester

1. 서론

압전 액츄에이터 및 에너지하베스터에 응용되는 압전 세라믹스는 Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스가 주류를 이루었으나, PbO가 포함되어 있는 물질은 1,000°C 부근에서 급격한 휘발에 따른 손실과 그에 따른 조성의

변화로 인하여 압전 특성의 감소와 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며, 환경오염에 관한 문제로 인하여 WEEE (waste electrical and electronic equipment), RoHS (restriction of hazardous substance) 등에 따른 환경규제 정책에 따라 Pb를 함유한 전기 전자제품의 생산이 제한받고 있는 실정이다 [1]. 따라서, 이 PZT계 조성세라믹스를 대체할 무연 압전 세라믹스 개발이 필요하다

현재, Lead-free 세라믹스 중 압전 특성이 우수한 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN)을 기반으로 한 조성 세라믹스에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

NKN계 조성을 일반적인 소결 방법에 의해 소결

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

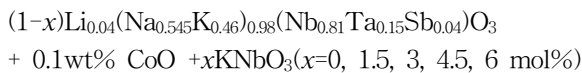
하였을 경우 PZT계 조성에 비하여 낮은 유전 및 압전 특성 ($d_{33}= 80[\text{pC/N}]$, $k_p= 36\sim 40\%$, $Q_m= 130$)을 보이고 있다. 이러한 이유는 조성에 포함되는 K_2CO_3 (891°C)와 Na_2CO_3 (851°C)의 낮은 휘발온도가 원인으로 작용하여 충분히 치밀화된 세라믹스를 얻기 어렵기 때문이다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 여러 가지 방법들이 소개되어지고 있다 [2,3]. 그 중에서, SPS (spark plasma sintering), hot pressing, hot forging, and RTGG (reactive template grain growth)와 같은 특별한 소결 공정은 높은 성능의 세라믹스를 제조하기 위하여 활용되어져 왔다 [4-7].

그러나 이러한 특별한 소결 공정은 제조비가 매우 비싸다. 그러므로 고성능 세라믹스의 제조를 위한 새로운 방법은 Bi, Li, Ta, Sb, BiFeO_3 , KNbO_3 [8-10] 등의 치환과 CuO, ZnO 등과 같은 산화물 소결 조제의 첨가를 통하여 NKN 세라믹스의 밀도를 향상시킬 수 있고 또한 KNbO_3 자체는 용융점이 1,054°C로 낮기 때문에 NKN 조성에 용융점이 낮은 화합물을 치환시키는 법을 통해 유전 및 압전 특성 또한 확실히 향상시킬 수 있다는 것이 입증되어져 왔다.

본 연구에서는 $(1-x)(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.545}\text{K}_{0.46})_{0.98}(\text{Nb}_{0.81}\text{Ta}_{0.15}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt}\% \text{ CoO} + x\text{KNbO}_3$ 의 조성에 대하여 KNbO_3 변화에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 우수한 압전 특성을 가지는 무연 압전 액추에이터용 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 $(\text{Li,Na,K})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$ 조성 세라믹스에 KNbO_3 치환량에 따른 유전 및 압전 특성을 관찰하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 시료를 조성에 따라 10^{-4} g까지 측정하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 Φ zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료는 900°C, 6시간 동안 하소하였다. 하소된 시료들은 첨가제로 0.1 wt% CoO와 KNbO_3 ($x= 0, 1.5, 3, 4.5, 6$)를 mol%에 맞게 측정 후 2차 혼합 분쇄하였다. 건조된 시료에 PVA (0.5 wt% 수용액) 5 wt%를 첨가하고 17 Φ 성형틀에 2 ton/cm^2 의 힘을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안

PVA를 태워버린 후, 승하강 온도 구배를 5°C/min로 하여 1,100°C에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤 600°C에서 10분간 열처리하였고, 120°C 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 직류 전계를 10분간 인가한 후 온도를 상온까지 내리면서 30여분에 걸쳐 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 이용하여 1 KHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진 법을 이용하여 계산하였으며, 시편의 미세 구조 및 결정 구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 KNbO_3 치환량에 따른 시편의 XRD 회절 분석을 나타낸 그림이다. XRD 회절 분석 결과 그림 1(a)에서 보이듯이 모든 샘플에서 단일 페로브 스키이트 구조를 보이며 tetragonal (정방정계) 대칭 구조를 나타내고 있다. 이차 상은 발견되지 않았다. KNbO_3 치환은 조성에 대하여 등가 치환이므로 상의 변화 또한 발견되지 않았다. 그림 1(b)는 43°에서 48°까지의 확대된 그림이다.

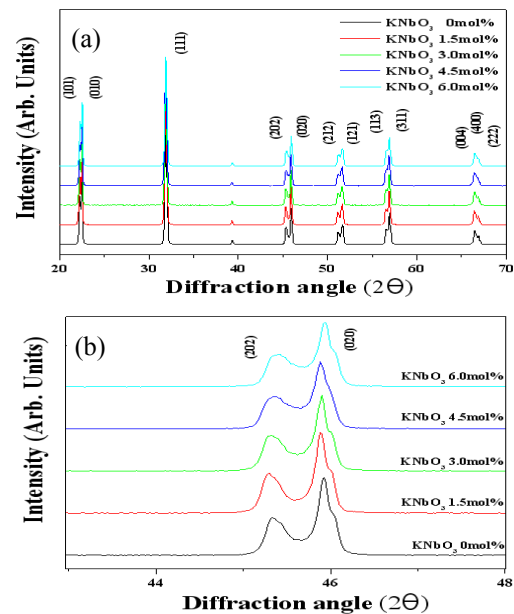


Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of specimens as a function of the amount of KNbO_3 substitution.

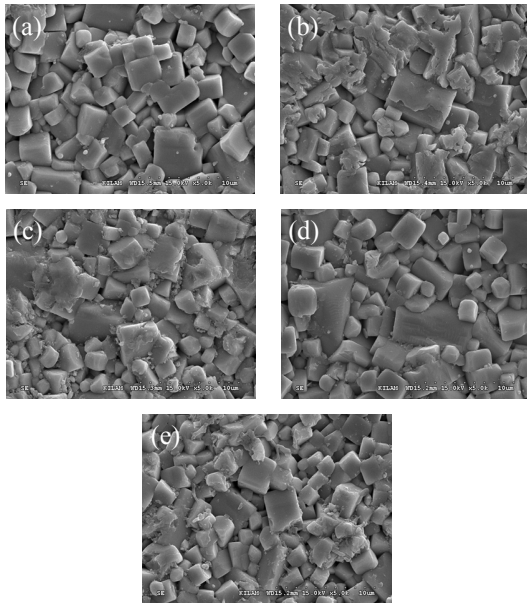


Fig. 2. The scanning electron microscopy (SEM) of specimens as a function of the amount of KNbO₃ substitution (0, 1.5, 3, 4.5, 6 mol% KNbO₃).

KNbO₃ 치환량에 증가에 따라 tetragonality는 증가하여 1.5 mol% KNbO₃에서 가장 높은 값 1.012을 보인 후 이후 감소하는 경향을 보였다. 그림 2는 KNbO₃ 치환량에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경 (SEM)으로 나타낸 사진이다. KNbO₃ 치환량이 증가함에 따라, grain size (입경)은 점차 증가하여 1.5 mol% KNbO₃에서 가장 높은 값 3.14 μm 을 보인 후 서서히 감소한다. Grain size (입경)의 증가 원인으로 KNbO₃는 기본 조성식에 하소 후 치환된 것으로서 KNbO₃에서 K⁺이온은 소결 중 휘발하는 A-site의 K⁺ 이온 자리에 등가 치환되어 K⁺ 이온을 보충하여 소결성을 개선하였고, 더불어 1,054°C의 낮은 녹는 점을 가지는 KNbO₃가 소결과정 중 액상을 형성하여 액상 소결하여 이 또한 소결 성을 개선시켜 주었기 때문에 사료된다. 이 후 감소하는 이유로는 액상의 과도한 형성이 grain의 성장을 억제하였기 때문으로 보인다.

그림 3은 KNbO₃ 치환량에 따른 시편의 밀도 특성을 보여준다. KNbO₃ 치환량의 증가에 따라, 밀도는 서서히 증가하여 3 mol% KNbO₃에서 최대의 값 4.766 g/cm³을 나타낸 후 감소한다. 증가하는 이유로 KNbO₃ 치환에 따른 액상의 형성, 액상은 소결의 초

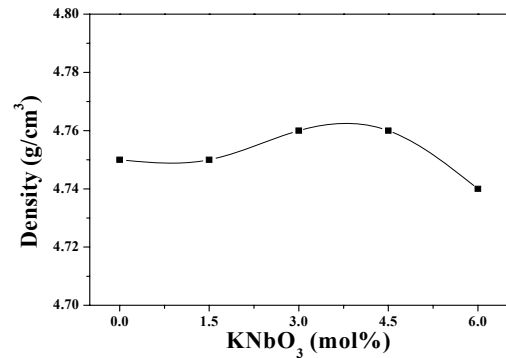


Fig. 3. Density of specimens as a function of the amount of KNbO₃ substitution.

기 단계에 입자 배열을 향상시켜 grain 성장에 영향을 미친 것으로 보이며, 감소하는 이유로는 과도하게 생성된 액상이 grain의 성장을 억제하였기 때문으로 사료 된다. KNbO₃ 치환량이 증가함에 따라, 전기기계결합계수 (k_p), 압전 상수(d_{33})의 물성 값들은 유사한 경향을 보였다. 전기기계결합계수(k_p)와 압전상수(d_{33})는 KNbO₃ 치환량이 증가함에 따라 1.5 mol% KNbO₃까지 증가 후 감소한다.

그림 4는 KNbO₃ 치환량에 따른 시편의 유전 및 압전 특성을 보여준다. 이러한 결과는 KNbO₃ 치환량이 1.5 mol% 이하일 때에는 입계에 액상을 형성하여 기공의 감소와 소결성의 개선에 기인한 것이라 보이며, 또 다른 이유로 결정 구조의 특성에서 확인하였듯이 1.5 mol% KNbO₃에서 가장 높은 tetragonality를 나타내고 있기 때문으로 사료된다. 이 후 급격히 감소하는 이유는 KNbO₃ 과잉 치환에 따른 원인으로 사료된다. 전기기계결합계수 (k_p)와 압전상수(d_{33})는 KNbO₃ 치환량이 1.5 mol%일 때 0.5와 290 pC/N의 최적의 값을 각각 보였다.

반면에, 기계적 품질계수(Q_m)는 전기기계 결합계수(k_p)와 압전 상수(d_{33})의 반대되는 경향을 보이고 있다. 6 mol% KNbO₃ 치환량을 갖는 시편에서 기계적 품질계수(Q_m)은 66의 최댓값을 나타내었으며 유전상수는 KNbO₃ 치환량의 증가에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 2 미세구조 특성과 그림 3 밀도 특성에서 확인하였듯이 grain size (입경)의 감소에 따른 변화로 사료된다. Grain size (입경)의 감소에 따라 세라믹은 더 치밀하고 단단해지며 기계적품질계수(Q_m)의 증가 원인이 된다.

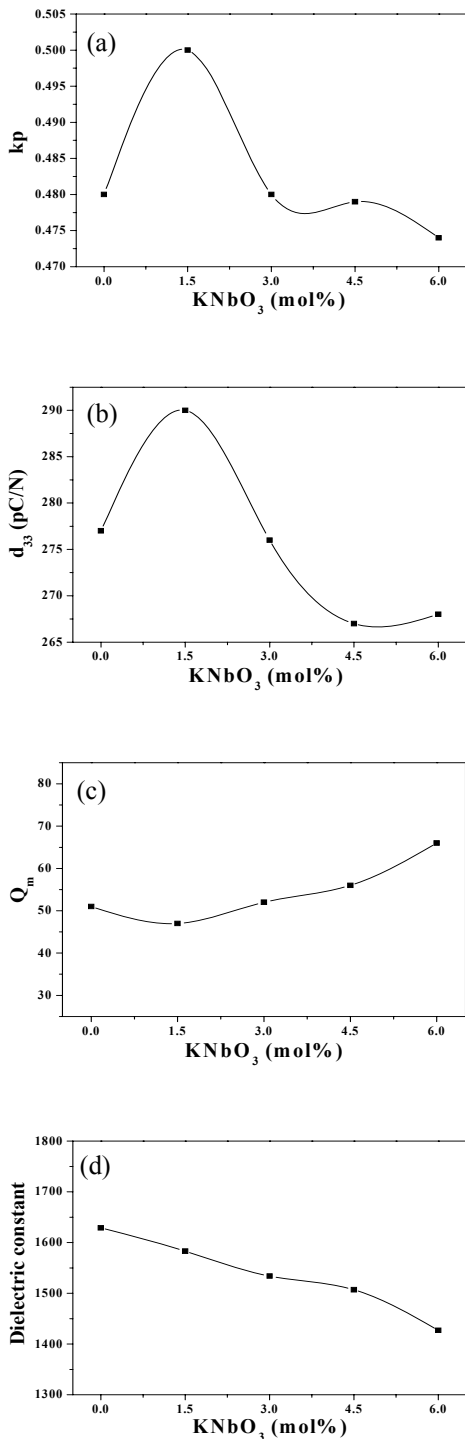


Fig. 4. Dielectric and piezoelectric properties of the ceramics as a function of the amount of KNbO₃ substitution [(a) electromechanical coupling factor k_p , (b) piezoelectric constant d_{33} , (c) mechanical quality factor Q_m , and (d) dielectric constant ϵ_r].

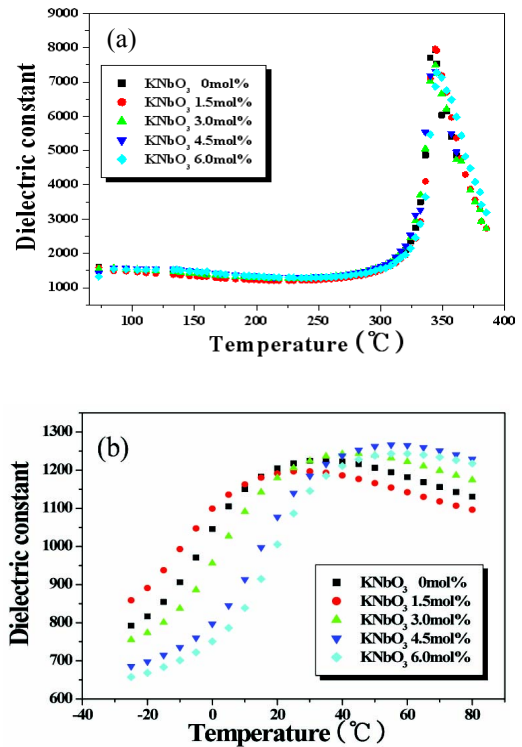


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant as a function of the amount of KNbO₃ substitution.

일반적으로, 기계적 품질계수(Q_m)의 증가 감소는 결합계수 (k_p), 압전 상수(d_{33})의 증가 감소와 반비례 관계를 보이는 경향이 있다.

그림 5는 KNbO₃ 첨가량에 따른 유전상수의 온도 의존성을 보여준다. 유전상수의 온도의존성은 1 kHz의 주파수에서 측정되었다. KNbO₃ 치환량의 증가에 따라, 유전상수는 큰 변화를 보이지 않았다. 반면에, 1차 상전이 (orthorhombic-tetragonal: T_{o-t}) 온도는 KNbO₃ 치환량이 증가함에 따라 약간 더 높은 온도 쪽으로 이동하였으며 큐리온도 (tetragonal-cubic, T_c)는 거의 이동하지 않았다. 1.5 mol% KNbO₃가 치환된 시편에서, 1차 상전이 (orthorhombic-tetragonal: T_{o-t}) 온도와 큐리온도 (tetragonal-cubic: T_c)는 약 30°C와 344°C를 각각 보여주었다.

그림 6은 KNbO₃ 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선을 보여준다. KNbO₃ 첨가량의 증가에 따라 잔류분극은 증가하여 1.5mol% KNbO₃에서 최댓값 6.3 μ C/cm²을 보인 후 감소하였으며, 항전 계는 KNbO₃ 첨가량의 증가에 따라 계속해서 감소하는 경향을 보였다.

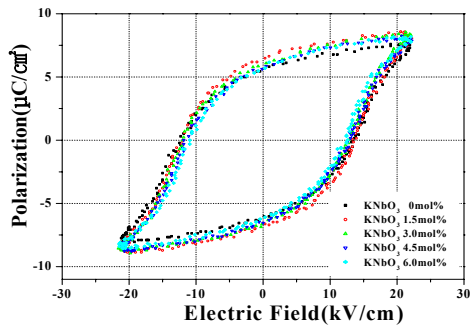


Fig. 6. P-E hysteresis loops as a function of the amount of KNbO₃ substitution.

잔류 분극(P_r)과 항전계(E_c)는 $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $6.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $5.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $13.95 \text{ kV}/\text{cm}$, $13.5 \text{ kV}/\text{cm}$, $12.75 \text{ kV}/\text{cm}$, $12.6 \text{ kV}/\text{cm}$, $12.45 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 각각 조사되었다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 무연 압전 액츄에이터 및 에너지하베스터용 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 (Li,Na,K)(Nb,Ta,Sb)O₃ 조성 세라믹스에 KNbO₃를 치환시켜 치환량에 따른 유전 및 압전 특성을 관찰하였으며 조사한 결과는 다음과 같다.

1. KNbO₃ 치환량에 증가에 따라 tetragonality는 증가하여 1.5mol% KNbO₃에서 가장 높은 값 1.012을 보인 후 이후 감소하는 경향을 보였다.

2. 전기기계결합계수(k_p)와 압전상수(d_{33})는 KNbO₃ 치환량이 증가함에 따라 1.5 mol% KNbO₃에서 최적의 값 0.5, 290 pC/N의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 KNbO₃ 치환량이 1.5 mol%일 때 입계에 액상을 형성하여 소결성의 개선에 기인한 것으로 보인다.
3. 모든 시편들은 1,100°C의 온도에서 소결되었으며 KNbO₃ 치환량이 1.5 mol%일 때 밀도, 전기기계결합계수, 기계적 품질계수, 유전상수 및 압전상수는 각각 $4.75 \text{ g}/\text{cm}^3$, 0.5, 47, 1,583, 290 pC/N으로 최적의 특성 값을 보였다.

REFERENCES

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nagamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [2] Y. Zhao, Y. Zhao, R. Huang, R. Liu, and H. Zhou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 656 (2011).
- [3] H. Mgbemere, R. Herber, and G. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 2009 1729.
- [4] Y. Lee, D. Kim, J. Yoo, I. Kim, J. Song, and J. Hong, *J. Kor. Phys. Soc.*, **22**, 489 (2009).
- [5] B. Seo and J. Yoo, *J. Kor. Phys. Soc.*, **23**, 617 (2010).
- [6] Y. Lee, J. Yoo, K. Lee, I. Kim, J. Song, and Y. Park, *J. Alloys Comp.*, **506**, 872 (2010).
- [7] D. Kim, J. Yoo, I. Kim, and J. Song, *J. Appl. Phys.*, **105**, 061642 (2009).
- [8] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 3182905 (2005).
- [9] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
- [10] H. Wang, X. Zhang, and Y. Dai, *Mater. Lett.*, **67**, 145 (2012).
- [11] J. Noh and J. Yoo, *International Conference on Advanced Electromaterials*, FM778 (2011).