

소성 온도가 (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

김유석¹, 류주현^{1,a}, 홍재일², 이지영³

¹ 세명대학교 전기공학과

² 동서울대학교 전기정보제어과

³ 세명대학교 컴퓨터학부

Effect of Sintering Temperature on the Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃ Ceramics

You-Seok Kim¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Jae-Il Hong², and Jie-Young Lee³

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

² Department of Electrical Information Control, Dong Seoul College, Sungnam 461-714, Korea

³ School of Computer Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received September 11, 2013; Revised September 27, 2013; Accepted October 23, 2013)

Abstract: In this study, (Na_{0.525}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O₃ + 0.10 wt%Bi₂O₃ + 0.35 wt%B₂O₃ ceramics were prepared by conventional solid-state sintering process. The specimens were sintered at temperature range from 1,060°C to 1,100°C. XRD (X-ray diffractron), SEM (scanning electron microscope) were used to analyze the crystal structure and microstructural sproperties of specimens. And also, T_{O-T}, T_C were observed by the mesurement of temperature dependence of dielectric constant. Excellect physical properties of the piezoelectric constant d₃₃= 170 pC/N, electromechanical coupling factor kp= 0.312, T_c= 315°C were obtained, respectively, from the specimen sintered at 1,080°C.

Keywords: Piezoelectric and dielectric properties, Sintering temperature, Lead-free, NKN

1. 서 론

Pb를 기반으로 하는 Pb(ZrTi)O₃계 세라믹스는 그들의 우수한 압전 특성과 유전 특성으로 인해서 변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 음향기기, 초음파기기, 통신기기, 계측기기 등 광범위한 분야에

응용되고 있다. 그러나 PbO를 60 wt% 이상 포함한 PZT계 압전 세라믹스는 소결동안에 급격한 PbO의 휘발로 환경오염 및 인체에 유해한 문제점들을 많이 발생시켜 최근 선진국들을 중심으로 Pb를 함유한 전기 전자제품의 생산이 제한받고 있는 실정이다. 반면, (Na,K)NbO₃계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전 재료로서 주목받고 있다 [1,2]. 그러나 Na 및 K는 높은 조해성과 고온에서 높은 휘발성을 가지기 때문에 치밀한 세라믹스를 얻기 어렵다고 알려져 있다. 따라서 Na와 K의 휘발을 억제하여 낮은 온도에

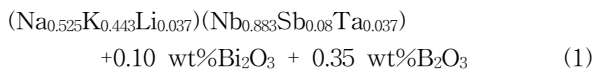
a. Corresponding author: juhyun57@semyung.ac.kr

서도 치밀한 밀도를 갖는 세라믹스를 얻기 위해서 hot-press, SPS (spark plasma sintering), RTGG (reactive templated grain growth)와 같은 방법을 사용하거나 다양한 불순물 및 SrTiO₃, BaTiO₃, LiTaO₃ 등의 화합물을 첨가하여 휘발 억제와 소결밀도 향상을 추구하는 방법이 연구되고 있다 [3,4]. Rim 등은 [5] 낮은 용점 (~420°C)을 갖는 B₂O₃의 첨가는 세라믹스의 소결 온도를 낮출 수 있다는 것을 보고하였고, Fu 등은 [6] 높은 압전 특성을 얻기 위해서 (Na_{0.52}K_{0.48-x})(Nb_{0.92-x}Sb_{0.08})O₃ - xLiTaO₃ (NKNS-xLT) 세라믹스의 특성을 조사하였으며 x= 0.03~0.04일 때 상이 공존하는 PPB (polymorphic phase boundary) 근처에서 가장 좋은 특성을 나타낸다는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 소결 온도에 따라서 우수한 압전 및 유전 특성을 가지는 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해서 (Na_{0.525}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O₃에 소결조제로 B₂O₃를 0.35 wt% 첨가하였으며, 소결 온도를 1,060°C~1,100°C로 하여 온도별로 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 우수한 압전 및 유전 특성을 가지는 무연 압전 세라믹스를 제작하기 위해 다음과 같은 (Na_{0.52}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037}) 조성 세라믹스 Na의 휘발을 보상하기 위해서 0.5 atom%Na를 과잉으로 하고 0.10 wt%Bi₂O₃와 0.35 wt%B₂O₃를 첨가한 식 (1)과 같이 하였다.



Na₂CO₃(99.5%), Nb₂O₅(99.9%), K₂CO₃(99.5%), Sb₂O₅(99.9%), Ta₂O₅(99.95%)를 출발 원료로 사용하였으며, 원료를 조성에 따라 10⁻⁴ g까지 칭량하였고, 아세톤은 분산매로 하여 3Φ zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄된 시료는 850°C에서 5시간 2번 하소하였으며, 하소된 시료들은 조성식과 같이 몰비와 wt%에 맞게 측량 후 2차 혼합 분쇄하였다. 건조된 시료에 poly vinyl alcohol (0.5 wt% 수용액) 5 wt%를 첨가하고 17Φ 성형틀에 1 ton/cm²의 힘을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 PVA를 태워버린 후, 승 하강 온도 구배를 5°C/min로 하여 1,060°C~1,100°C의 온도 범위에

서 3시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후, 600°C에서 10분간 열처리하였고, 120°C 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 직류 전계를 30분간 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 동안 에이징한 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter-(ANDO AG4304)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE의 규정에 따라 공진·반공진 주파수와 공진시의 저항을 측정하여 아래의 식을 이용해 계산하였다.

$$K_P = \left[\frac{0.395f_r}{(f_a - f_r) + 0.574} \right]^{-1/2}$$

여기서 f_r과 f_a는 공진과 반공진 주파수 (Hz)이다 [9].

3. 결과 및 고찰

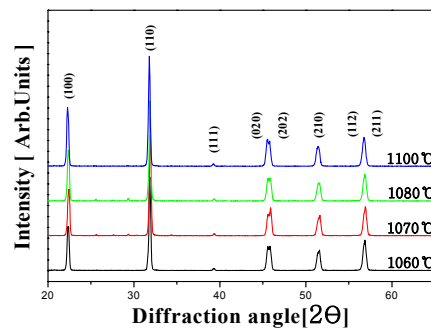


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of sintering temperature.

그림 1은 소성 온도 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 시편은 소성 온도의 증가에 따라서 이차상이 없는 단일 페로브스카이트 구조를 나타내고 있으며, 그림 1에서 보여지듯이 45° 부근의 회절각에서 (020)/(202) 피크를 나타내었고, 사방정계 (orthorh -ombic)상을 나타내었다 [6-8].

그림 2는 소성 온도 변화에 따른 시편의 미세 구조를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가할수록 입자의 치밀화가 이루어지고 입자 크기가 증가하였으며, 1,100°C (d)에서 소성된 시편은 평균 입경 크기가 작아지고, 기공이

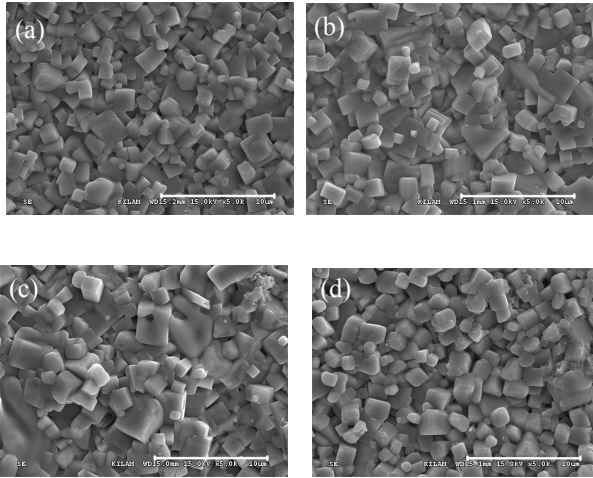


Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of sintering temperature (a) 1,060°C, (b) 1,070°C, (c) 1,080°C, (d) 1,100°C.

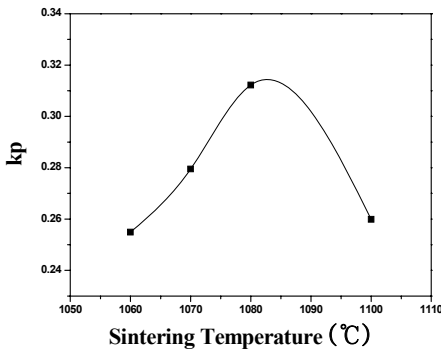


Fig. 3. Electromechanical coupling coefficient(k_p) of specimens as a function of sintering temperature.

관찰됨에 따라 과잉 소성되었기 때문으로 사료된다. 그림 2(c)는 1,080°C 소성된 시편의 미세 구조이며 평균 입경 크기는 2.52 μm 로 최댓값을 나타냈다.

그림 3은 소성 온도 변화에 따른 시편의 전기기계 결합계수 (k_p)를 나타낸 것이다. 시편을 1,080°C에서 소성했을 때 k_p 는 0.312로 최댓값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 미세 구조에서 확인한 바와 같이 1,080°C에서 소성시킨 시편에 미세 구조가 치밀하게 되어 최대 전기 기계 결합계수 (k_p) 특성이 나타난 것으로 사료된다. 또한 1,100°C에서는 감소하는 경향을 보이는데 이것은 과잉 소성되어 소결성이 떨어졌기 때문으로 사료된다.

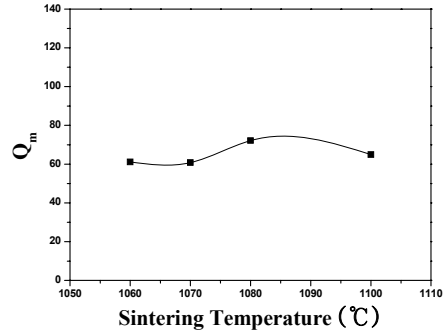


Fig. 4. Electromechanical quality factor (Q_m) of specimens as a function of sintering temperature.

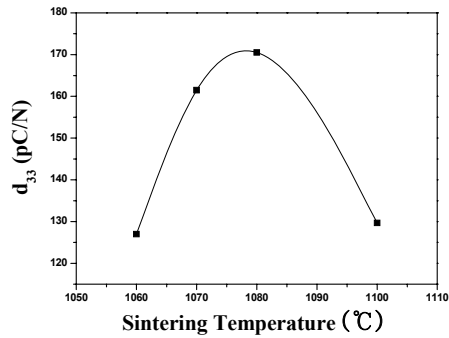


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of sintering temperature.

그림 4는 소성 온도 변화에 따른 시편의 기계적 품질 계수 (Q_m)를 나타낸 것이다. 1,080°C의 소성 온도에서 Q_m 은 71.14로 최댓값을 나타내었고, 소성 온도가 증가함에 따라서 감소하였다.

그림 5는 소성 온도 변화에 따른 시편의 압전상수 (d_{33})를 나타낸 것이다. d_{33} 는 170.5 pC/N으로 최댓값을 나타냈으며, 이는 전기기계결합계수 (k_p)의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다.

그림 6은 소성 온도에 따른 시편의 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 1,080°C의 소성 온도에서 orthorhombic-tetragonal (T_{O-T})와 curie온도 (T_c)는 각각 315°C와 145°C 부근에서 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 소성 온도가 증가할수록 T_c 도 같이 약간 증가하는 경향을 보였으며 1,080°C를 지나면 다시 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 다른 특성들과 마찬가지로 1,080°C가 최적의 소성 온도임을 나타내고 있으며

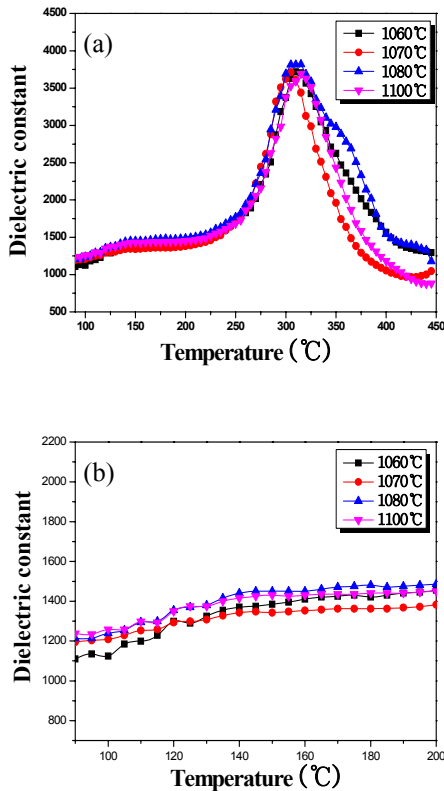


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric of specimens as a function of sintering temperature.

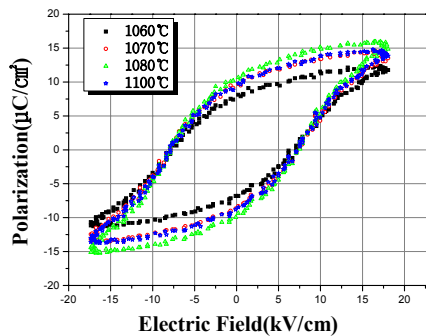


Fig. 7. P-E hysteresis loops as a function of sintering temperature.

이 역시 1,100°C에서는 과잉 소성된 것으로 사료된다. 또한, 소성 온도를 증가함에 따라 T_{O-T} 부근에서 완만한 상전이 (diffuse phase transition) 특성을 보이는 경향을 나타냈는데, 이에 대한 이유는 추가 연구를 통해서 규명할 필요가 있다고 생각된다.

그림 7은 소성 온도에 따른 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 소성 온도가 증가함에 따라서 잔류분극 (Pr)은 증가하였고 1,100°C에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 1,080°C의 소성 온도에서 잔류분극은 15.70 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]로 최댓값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 $(\text{Na}_{0.525}\text{K}_{0.443}\text{Li}_{0.037})(\text{Nb}_{0.883}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.037}) + 0.10 \text{ wt}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.35 \text{ wt}\% \text{B}_2\text{O}_3$ 시편의 소성 온도에 따른 미세 구조, 압전 및 유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성 온도가 증가함에 따라서 grain 크기는 증가하였으며, 1,080°C에서 1.11 μm 으로 최댓값을 나타내었고, 1,100°C에서 감소하였다.
2. 1,080°C에서 소성한 시편에서 전기기계결합계수 (k_p), 압전상수 (d_{33})는 각각 0.312, 170.5 pC/N으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.
3. 소성 온도가 증가할수록 잔류분극은 점차 증가하다가 1,100°C에서 감소되는 경향을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] S. M. Byeon and J. H. Yoo, *Ferroelectrics*, **425**, 98 (2011).
- [2] Y. H. Lee, S. D. Beak, E. S. Choi, J. S. Kim, and G. B. Bae, *Structure and Piezoelectric Properties of NKN-LST Ceramics with Sintering Temperature*, (KIEE, 2011) p. 1434.
- [3] D. H. Lee, S. H. Lee, S. G. Lee, K. T. Lee, and Y. H. Lee, *J. KIEEME*, **24**, 543 (2011).
- [4] T. H. Lee, J. H. Yeo, and S. G. Lee, *J. KIEEME*, **25**, 506 (2012).
- [5] S. M. Rhim, S. M. Hong, H. J. Bak, and O. K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 767 (1999).
- [6] J. Fu, R. Zuo, and Z. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 062901 (2011).
- [7] M. H. Park, K. S. Lee, J. H. Yoo, and W. S. Jeong, *J. KIEEME*, **26**, 104 (2013).
- [8] S. L. Ryu, K. H. Chung, J. H. Yoo, B. Y. Lee, and Y. H. Jeong, *J. KIEEME*, **18**, 821 (2005).
- [9] X. Chen, Y. Wang, F. He, H. Zhou, L. Fang, and L. Liu, *Ceram. Int.*, **39**, 3747 (2013).