

(Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃계 세라믹스의 소성시간이 압전특성에 미치는 영향

김승원, 류주현^a

세명대학교 전기공학과

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

Seung-Won Kim and Ju-Hyun Yoo^a

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received January 17, 2017; Revised January 31, 2017; Accepted February 21, 2017)

Abstract: In this paper, in order to develop excellent composition ceramics for a piezoelectric energy- harvesting device, we synthesized 0.99(Na_{0.52} K_{0.443} Li_{0.037})(Nb_{0.883} Sb_{0.08} Ta_{0.037})O₃ + 0.01(Sr_{0.95} Ca_{0.05})TiO₃ + 0.3 wt% Bi₂O₃ + 0.3 wt% Fe₂O₃ + 0.3 wt% CuO (abbreviated as NKN-SCT) ceramics with different sintering times, using the ordinary solid-state reaction method. The effect of sintering time on the microstructure and piezoelectric properties was investigated. The ceramics with the sintering time of 7 h have the optimum values of the piezoelectric constant (d_{33}), piezoelectric voltage constant (g_{33}), planar piezoelectric coupling coefficient (k_p), mechanical quality factor (Q_m), and dielectric constant (ϵ_r): d_{33} = 314 [pC/N], g_{33} = 20.07 [10^{-3} mV/N], k_p = 0.442, Q_m = 93, ϵ_r = 1,768, all being suitable for a piezoelectric energy-harvesting device.

Keywords: NKN, Sintering time piezoelectric

1. 서 론

최근 들어, PZT계 압전 소자가 이들의 우수한 압전 특성 및 유전특성들 때문에, 스마트 폰의 햅틱 액추에이터, 자동차의 후방 및 측방 감지용 초음파 센서, 소나 등과 같은 다양한 분야에서 응용되고 있다 [1-4]. 그러나 이 PZT계 압전세라믹 조성의 60% 이상이 납(PbO)으로 구성되어 있다. 일반적으로 PZT계의 소성온도가

1,200°C 이상이기 때문에 PbO가 있는 물질은 1,000°C 이상의 온도부근에서 급격한 휘발하는 문제점을 가지고 있어서 환경오염을 유발시키며, 인체에 치명적으로 해롭다 [5-8]. 그러므로 PZT계 압전세라믹스를 대체하기 위하여, 납(PbO)이 포함되지 않은 친환경적이면서 PZT계 압전세라믹스의 우수한 특성과 비교할만한 특성을 갖는 무연 압전세라믹스의 조성 개발이 시급한 것이 현실이다 [9,10]. 무연 압전세라믹스들 중에 2004년 Satio 등에 의해 보고된 (K, Na) NbO₃ (NKN)계 세라믹스가 우수한 압전특성 d_{33} =416 [pC/N]과 높은 큐리온도 (TC=460°C)를 가지므로, PZT계 세라믹스의 대체자로 주목을 받고 있다 [11-13]. 그러나, 높은 온도에서의 소결과정 중에 K와 Na의 alkaline 전자들의 휘발과 높은

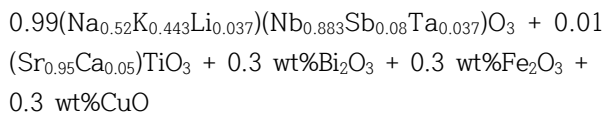
^a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

Copyright ©2017 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.

조해성 때문에 치밀화된 세라믹스를 얻기가 어렵다 [14]. 따라서, NKN계 세라믹스에 저융점을 갖는 첨가물들인 Fe_2O_3 , ZnO , CuO 등을 첨가하여 저온에서 액상형성을 유도함으로써 치밀화를 촉진시켜 저온 소결을 유도하면 K와 Na의 휘발을 억제시켜 소결성의 향상으로 인한 치밀화가 가능하다. 우수한 압전특성을 갖는 저온 소결 압전세라믹스의 조성을 개발하기 위하여 0.99 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.443}\text{Li}_{0.037})(\text{Nb}_{0.883}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.037})\text{O}_3 + 0.01(\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{CuO}$ 세라믹스를 소결 시간을 변화를 주어 그에 따른 압전특성 및 미세구조 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 10~4 g까지 칭량하였고, 분산매를 아세톤으로 하여 24시간 동안 3 ϕ zirconia ball을 사용하여 혼합·분쇄하였다. 혼합·분쇄된 시료는 850°C에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료에 첨가제 Bi_2O_3 , CuO 와 Fe_2O_3 를 첨가하여 2차 혼합·분쇄 후 건조하였다. 건조된 시료에 PVA수용액을 5 wt% 첨가하고 직경 17 ϕ 의 몰드로 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 1,020°C에서 1, 3, 5, 7, 9시간 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리하였다. 상온의 실리콘유 속에서 3 kV/mm 직류전계를 인가하여 30분 동안 분극하였다. 분극된 시편은 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 공진·반공진 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (Instek LCR-819)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE의 규정에 따라 공진·반공진법을 이용하여 계산하였다. 시편의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진은 일본 히타치 S-4300을 이용하여 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

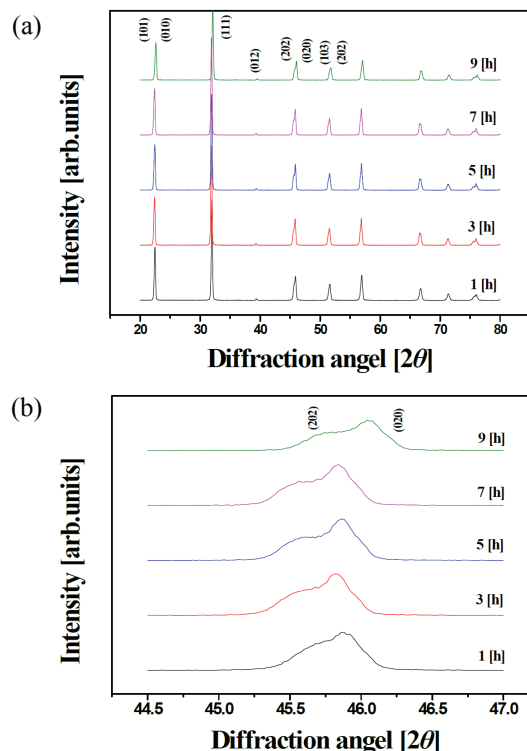


Fig. 1. (a) TX-ray diffraction patterns (XRD) of specimens with sintering time and (b) enlarged X-ray diffraction patterns (XRD) of specimens with sintering time in the 2θ range of $42 \sim 47^\circ$.

그림 1(a)는 소성시간 변화에 따른 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. 그림에서 보이듯, XRD 회절 패턴 분석 결과는 모든 시편은 전형적인 순수한 perovskite 구조를 보이며, 이차상(secondary phase)은 관찰되지 않았다.

그림 1(b)는 44.5°에서 47°까지 확대한 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편은 (202)/(020) 피크를 보이는 사방정계상(orthorhombic phase)으로 사료된다.

그림 2는 소성시간의 변화에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. 소성시간의 증가에 따라 입자는 점차 성장하는 특성을 보이다가 감소하는 특성경향을 나타낸다. 소성시간을 증가시킬수록 평균 입자의 사이즈는 1.84 μm , 4.05 μm , 9.68 μm , 5.49 μm , 5.18 μm 로 각각 나타났으며, 그림 2(c)에서 보이듯이, 5시간 소성된 시편에서 최댓값 9.68 μm 를 나타내었으며, 미세구조가 치밀화된 모습을 관찰

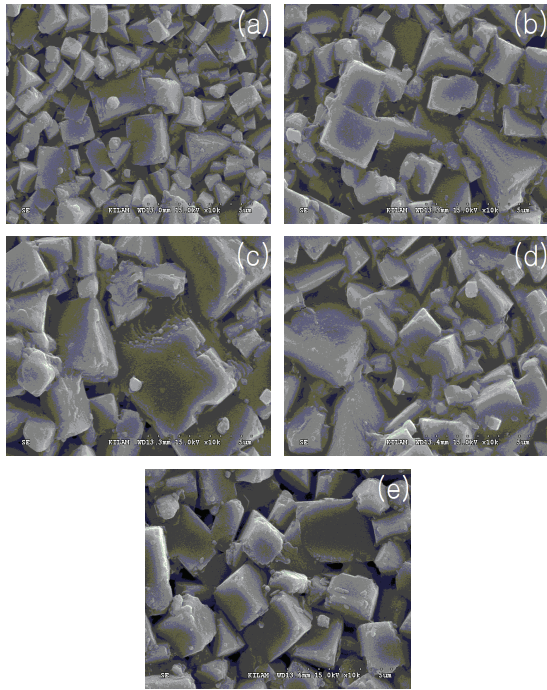


Fig. 2. The scanning electron microscopy (SEM) of specimens with sintering time (a) 1 hour, (b) 3 hour, (c) 5 hour, (d) 7 hour, and (e) 9 hour.

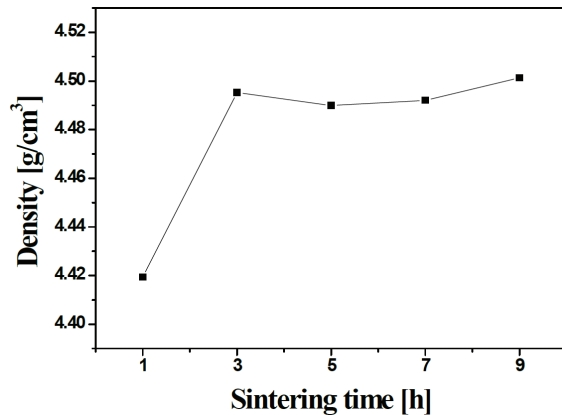


Fig. 3. Density of specimens with sintering time.

할 수 있다. 이러한 결과는 소결조제로 첨가한 저융점을 갖는 Bi_2O_3 (817°C), CuO ($1,060^\circ\text{C}$)와 Fe_2O_3 (730°C)가 소결과정 중에 액상을 형성한다. 형성된 액상들이 액상소결을 유도하여, 소결성의 개선으로 기공이 줄어들면서 치밀화되었고, 7시간 이상 시 소결로 오히려 형성된 액상들이 휘발하여 평균 입자사이즈가 감소한 것으로 사료된다.

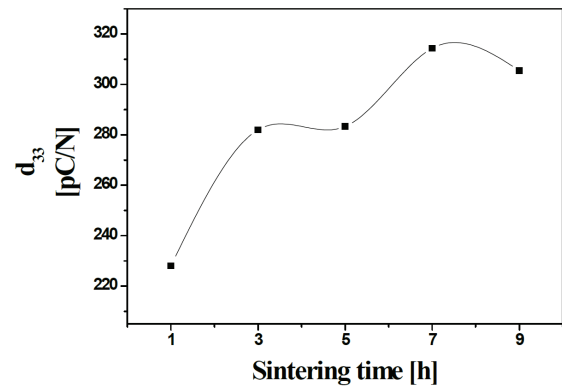


Fig. 4. Piezoelectric constant (d_{33}) of specimens with sintering time.

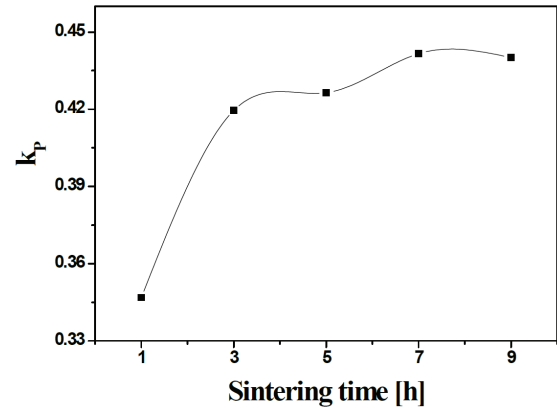


Fig. 5. Electromechanical coupling factor (k_p) of specimens with sintering time.

그림 3은 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 소성 시간이 증가함에 따라 입자의 성장으로 인해 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 9시간 소성된 시편에서 4.5 g/cm^3 로 최댓값을 나타내었다. 이는 그림 2에서 설명하였듯이, 오랜 시간 소성할수록 소결과정 중에 액상이 형성되어 소결성을 향상시켰기 때문에 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 소성시간의 변화에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 소성시간이 7시간까지 증가할수록 압전상수는 증가하였다가 그 이후 감소하는 경향을 나타냈다. 7시간 소성된 시편에서 314 pC/N 의 최댓값을 나타내었다. 이러한 결과는 소성시간이 증가할수록 시편에서 입자가 성장하는데, 일반적으로 입자가 클수록

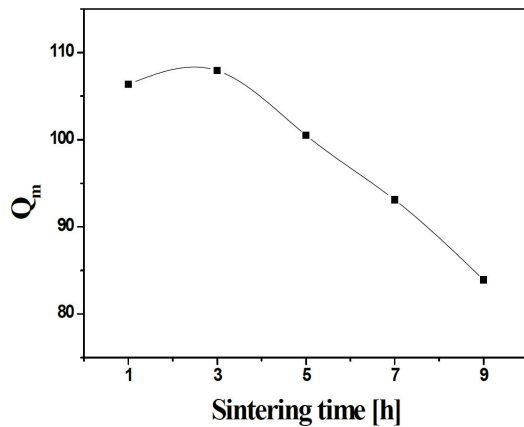


Fig. 6. Mechanical quality factor (Q_m) of specimens with sintering time.

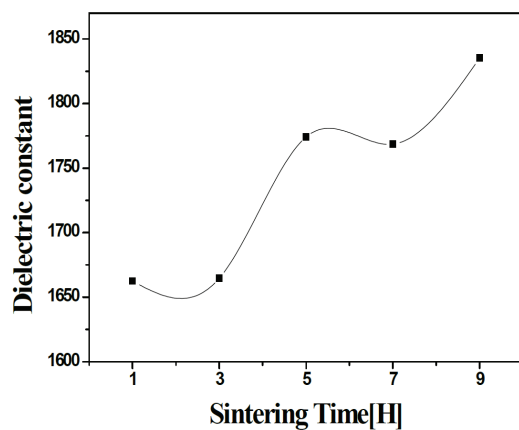


Fig. 7. Dielectric constant (ϵ_r) of specimens with sintering time.

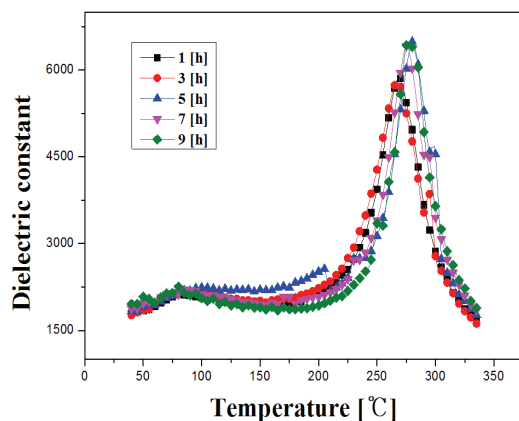


Fig. 8. Temperature dependence of Dielectric constant of specimens with sintering time.

Table 1. Physical properties of specimens as a function of sintering time.

Sintering time [h]	ρ [g/cm ³]	k_p	ϵ_r	Q_m	d_{33} [pC/N]	g_{33} [10 ⁻³ mV/N]	$d_{33} \cdot g_{33}$ [pm ² /N]
1	4.419	0.347	1,662	106	228	15.49	3.531
3	4.495	0.420	1,664	107	282	19.13	5.395
5	4.489	0.426	1,774	103	283	18.03	5.349
7	4.501	0.442	1,768	93	314	20.07	6.309
9	4.519	0.440	1,835	83	305	18.80	5.743

도메인 스위칭이 용이해져 분극효율이 높아지므로 압전상수가 증가하는 것으로 사료되며, 그림 2의 미세구조와 그림 3의 밀도의 경향과 같다.

그림 5는 소성시간의 변화에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 압전상수와 마찬가지로 전기기계결합계수는 소성시간의 증가에 따라 특성이 증가하다가 감소하는 경향을 나타낸다. 7시간 소성된 시편에서 0.442의 최댓값을 나타냈다. 이러한 결과는 액상 소결에 따른 효과로 입자의 성장을 이끌어 특성이 증가하였다.

그림 6은 소성시간의 변화에 따른 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 것이다. 소성시간이 증가할수록 기계적 품질계수(Q_m)는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 소성시간 증가가 압전상수 d_{33} 와 전기기계결합계수증가를 유도하여 소재의 soft 재료특성을 촉진시켜 Q_m 을 감소시키는 것으로 사료된다.

그림 7은 소성시간 변화에 따른 유전상수(ϵ_r)를 나타낸 것이다. 9시간 소성된 시편에서 1,835의 최댓값을 나타냈으며, 소성시간이 증가시킬수록 역시 soft 재료특성을 촉진시켜 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 8은 소성시간 변화에 따른 제작된 시편의 유전상수 온도 의존성을 나타낸 것이다. 소성시간이 7시간까지 증가함에 따라 1차상전이온도(T_{O-T})는 80°C에서 100°C까지 증가하다 9시간 소성된 시편에서 85°C의 1차상전이온도(T_{O-T})를 보였다. 큐리온도(TC)는 1시간 소성되었을 때, 270°C 부근에서 나타났으며, 소성시간이 증가함에 따라 265~275°C 사이에서 큐리온도(TC)가 나타났다.

표 1은 소성시간 변화에 따른 제작된 시편의 물성을 정리한 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 갖는 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 $0.99(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.443}\text{Li}_{0.037})(\text{Nb}_{0.883}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.037})\text{O}_3 + 0.01(\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{ wt}\%\text{CuO}$ 조성에 소성시간에 변화를 주어 NKN-SCT 세라믹스의 소성시간이 미세구조, 상구조 그리고 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 시편은 (202)/(020) 피크를 보이는 사방정계상(orthorhombic phase)을 나타내었다.
2. 소성시간을 증가시킬수록 평균 입자의 사이즈는 $1.84 \mu\text{m}$ (1 h), $4.05 \mu\text{m}$ (3 h), $9.68 \mu\text{m}$ (5 h), $5.49 \mu\text{m}$ (7 h), $5.18 \mu\text{m}$ (9 h)로 각각 나타났으며, 5시간 소성된 시편에서 최댓값 $9.68 \mu\text{m}$ 를 나타내었다.
3. 소성 시간을 증가시킬수록 전기기계결합계수(k_p)와 압전 d상수가 증가하였다.
4. 7시간 소성된 시편에서 압전상수(d_{33}), 압전 전압상수(g_{33}), 전기기계결합계수(k_p), 기계적품질계수(Q_m), 유전상수(ϵ_r)는 각각 314 pC/N, 20.07 10^{-3} mV/N, 0.442, 93, 1768으로 에너지 하베스팅 소자 응용에 적합한 값을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2016년 세명대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌음.

REFERENCES

- [1] L. Chen, H. Fan, M. Zhang, C. Yang, and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **492**, 313 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.084>]
- [2] C. Zhang, Z. Chen, W. J. Ji, L. Wang, Y. B. Chen, S. H. Yao, S. T. Zhang, and Y. F. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2425 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.037>]
- [3] F. Azough, M. Wegrzyn, R. Freer, S. Sharma, and D. Hall, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 569 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.033>]
- [4] R. Zuo, Z. Xu, and L. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1728 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.01.003>]
- [5] B. H. Seo and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **23**, 617 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2010.23.8.617>]
- [6] R. Zuo, C. Ye, and X. Fang, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 230 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.08.066>]
- [7] Y. S. Kim, J. H. Yoo, J. I. Hong, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 806 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.11.806>]
- [8] R. Zuo, Z. Xu, and L. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1728 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.01.003>]
- [9] Y. Zhao, Y. Zhao, R. Huang, R. Liu, and H. Zhou, *Mater. Lett.*, **75**, 146 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.021>]
- [10] X. Chao, Z. Yang, Z. Li, and Y. Li, *J. Alloys Compd.*, **518**, 1 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.104>]
- [11] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature03028>]
- [12] H. Wang, J. Wu, X. Cheng, D. Xiao, and J. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **585**, 748 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.016>]
- [13] J. J. Zhou, J. F. Li, L. Q. Cheng, K. Wang, X. W. Zhang, and Q. M. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 3575 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.019>]
- [14] J. Du, Z. Xu, B. Deng, R. Chu, X. Yi, L. Zheng, and Y. Li, *Ceram. Int.*, **40**, 4319 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.098>]