

논문 20-1-5

Na/K 비 변화에 따른 무연 $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 세라믹스의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Lead Free $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ Ceramics with the Variations of Na/K Ratio

이갑수¹, 류주현^{1,a}, 홍재일², 이석태³ 김용운⁴, 정희승⁵
(Kabsoo Lee¹, Juhyun Yoo^{1,a}, Jaeil Hong², Seoktae Lee³, Yongwoon Kim⁴, and Hoyseung Jeong⁵)

Abstract

In this paper, lead-free $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ($y=0.4-0.58$) ceramics were manufactured using conventional mixed oxide method for acoustic emission(AE) sensor application and their dielectric and piezoelectric properties were investigated with the variations of Na/K ratio. The samples in the composition Na/K=54/46 exhibited excellent electrical properties of $d_{33}=300$ pC/N and $k_p=0.49$. Taking into consideration above piezoelectric properties, it can be concluded that the $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ system ceramics are the promising lead-free materials capable of substituting PZT system ceramics.

Key Words : Lead-free ceramics, Piezoelectric constant, Piezoelectric planer coupling factor, Dielectric properties

1. 서론

PZT계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전특성으로 초음파센서, 압전변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다. 그러나, 압전성이 우수한 세라믹스들은 무게의 60% 이상 PbO가 포함되어 있기 때문에 1000 °C 이상에서 다량의 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 납을 함유하

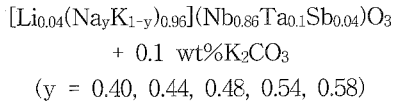
지 않은 무연 환경친화형 압전세라믹스가 주목받고 있다[1-4]. 현재 무연 조성 세라믹스에는 텅스텐-브론즈 형, 비스머스 레이어 형, 페로브스카이트 형 등이 있으며, 그 중 페로브스카이트 형을 제외하고는 보통 소성법 조제시 낮은 압전특성을 갖는다. 이를 향상시키기 위해 Hot-pressing, RTGG (Reactive Temp lated Grain Growth) 와 같은 방법을 사용한다. 이는 무연 세라믹스의 대량 생산 과정에서 어려운 문제를 가지고 있고, 저가격 관점에서 볼 때 보통소성법이 보다 바람직하다. 무연 세라믹스 중에서 (Na, K)NbO₃계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로서 주목받고 있다[5-7]. 그러나 현재까지 PZT계 세라믹스에 비해 (Na, K)NbO₃계 세라믹스에 대한 체계적인 연구가 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 발전소 밸브 유체 누설감지를 위한 AE센서를 개발하기위해 (Na, K)NbO₃계 세라믹스의 Na/K 비를 변화한 시편을 제작하여 압전 및 유전특성을 분석하였다.

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)
2. 동서울대학 전기정보제어과
3. 세명대학교 전자공학과
4. 세경대학 소방안전관리과
5. 주성대학 의용전자기기연구소
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2006. 10. 27
1차 심사 : 2006. 11. 8
심사완료 : 2006. 12. 18

2. 실험

본 실험의 기본 조성식은 다음과 같으며, 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성식에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} g까지 평량 하였으며, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 불을 이용해 24시간동안 혼합분쇄 하였으며, 혼합분쇄한 시료를 전기오븐에서 완전히 건조시킨 후 800 °C의 온도로 5시간동안 하소하였다. 하소된 시료에 K_2CO_3 를 0.1 wt%를 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합분쇄 후 PVA 5 wt% 수용액을 바인더로 첨가하여 21 mmφ의 몰더로 2 ton/cm²의 힘으로 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3시간동안 burn-out 하였고, 1080 °C의 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag전극을 screen printing법으로 도포하여 600 °C에서 10분간 열처리하였다. 적극이 형성된 시편을 50 °C의 silicon oil-bath에서 30분 동안 DC 30 kv/cm의 전계를 가하여 분극 하였다. 분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCD meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서 규정에 따라 공진 및 반공진법을 이용하여 계산 하여었으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Na/K 비가 40/60 일때 밀도는 4.69 g/m³으로 최대값으로 44/56까지 유지하다가 이상 일 때는 제작된 시편의 밀도는 점차 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 원자량이 작은 Na (22.99 g)가 K(39.10 g)보다 많은 양이 치환되었기 때문으로 사료된다. 그림 2는 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사한 것이다. Na/K 비의 증가에 따라 그래인이 점차 성장하는 특성을 보였다. Na/K 비가

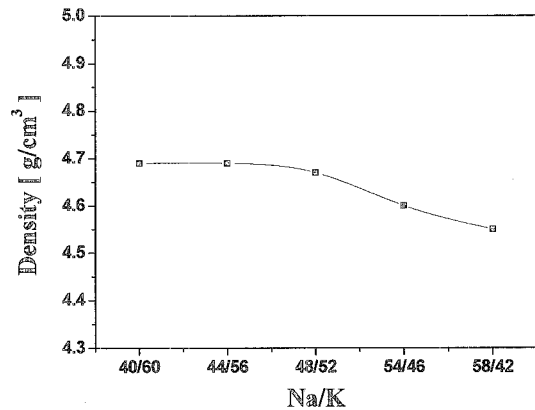


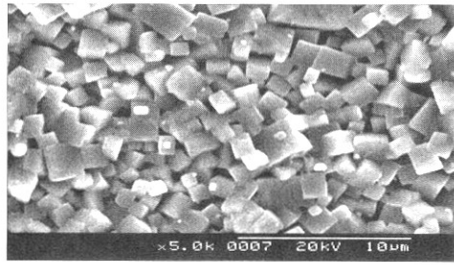
그림 1. Na/K 비의 변화량에 따른 밀도.
Fig. 1. Density with the variations of Na/K ratio.

54/56~58/42일 때 입경은 3.31 μm로 최대 크기를 보였다.

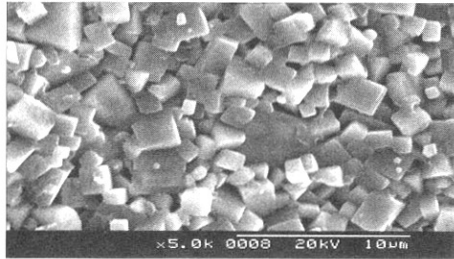
그림 3은 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 X-ray 회절모양을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편은 pseudo Tetragonal phase로써 회절각(2 θ) 45° 부근에서 (002), (200) 피크가 분리된 Tetragonal phase을 나타냈다. Na의 비가 증가할수록 (111) 피크가 증가하는 것을 보였다. 이는 이온반경이 작은 Na⁺(0.93 Å)가 이온 반경이 큰 K⁺(1.33 Å)보다 많은 양이 치환되면서 격자의 뒤틀림이 커져 (111) peak가 약간 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수(k_p)는 Na/K 비가 증가하면서 계속적으로 증가하여 Na/K 비가 44/56~54/46일 때 0.49 으로 최대값을 보이고, 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였다

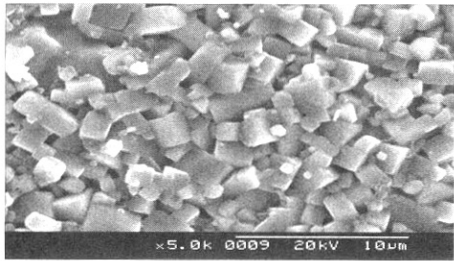
이는 분극온도가 50 °C이었기 때문에 이온도에서 사방정상과 정방성이 많이 혼재된 조성이 Na/K=48/52-54/46부근으로 분극효율이 증가하여 전기기계결합계수가 증가한 것으로 생각된다. 그림 5은 Na/K 비의 변화량에 따른 상온에서의 유전상수를 나타낸 것이다. Na/K 비가 증가할수록 유전상수는 감소하는 경향을 보이는데 이는 또한, Na⁺가 K⁺보다 더 많이 치환되면서 원자량이 작은 Na (22.99 g)가 K(39.10 g)보다 많은 양이 치환되어 밀도가 감소하여 유전상수도 감소한 것이라 생각된다.



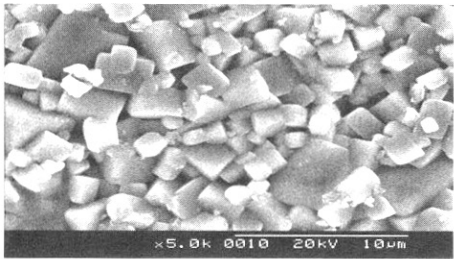
(a) 40/60



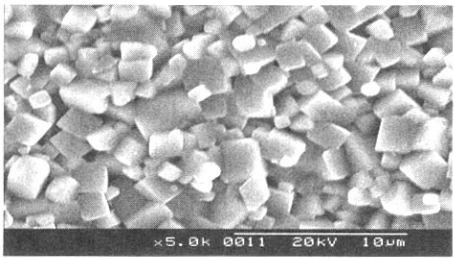
(b) 44/56



(c) 48/52



(d) 54/46



(e) 58/42

그림 2. Na/K 비의 변화량에 따른 미세구조.
Fig. 2. Microstructure of specimens with variations of Na/K ratio.

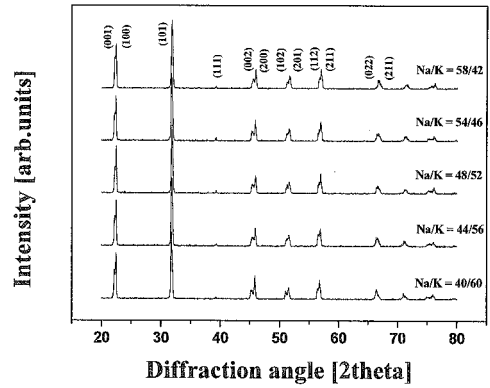


그림 3. Na/K 비의 변화량에 따른 XRD 패턴.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern with variations of Na/K ratio.

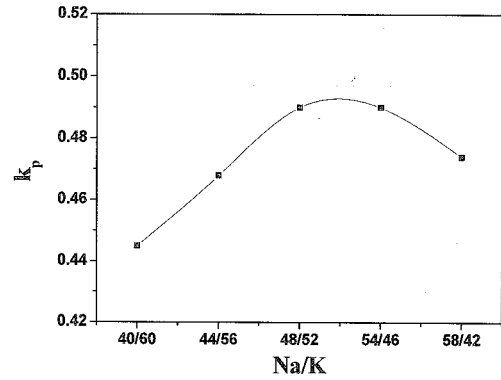


그림 4. Na/K 비의 변화량에 따른 전기기계결합 계수(k_p).
Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) with variations of Na/K ratio.

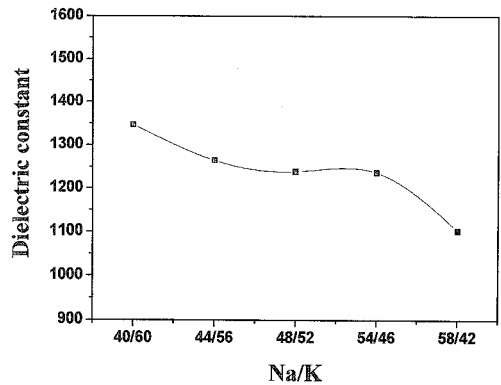


그림 5. Na/K 비의 변화량에 따른 유전상수.
Fig. 5. Dielectric constant with variations of Na/K ratio.

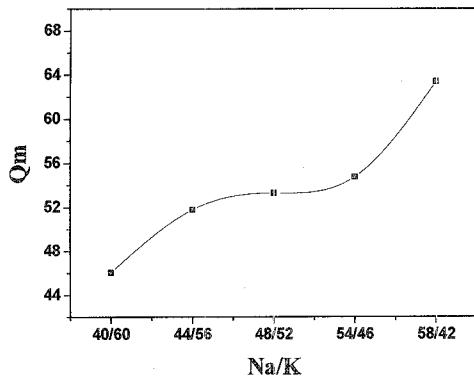


그림 6. Na/K 비의 변화량에 따른 기계적품질계수(Qm).

Fig. 6. Mechanical quality factor(Qm) with variations of Na/K ratio.

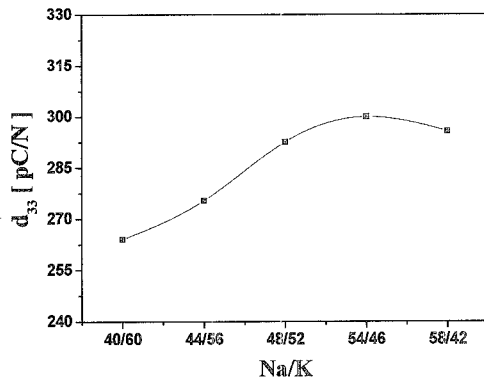
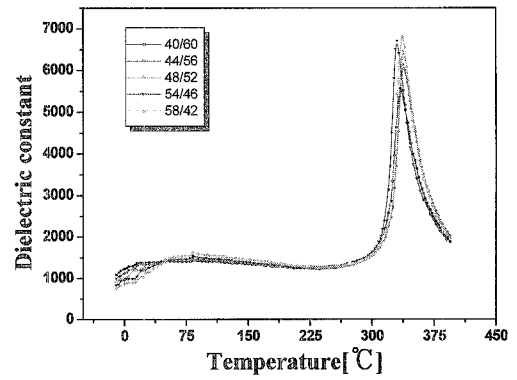


그림 7. Na/K 비의 변화량에 따른 압전상수(d₃₃).
Fig. 7. Piezoelectric constant(d₃₃) with variations of Na/K ratio.

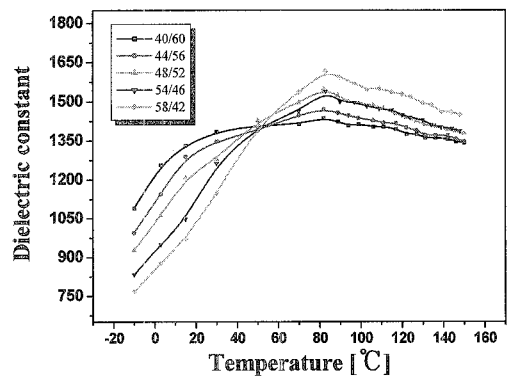
그림 6는 Na/K 비의 변화량에 따른 기계적품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 그림에서 기계적품질계수(Qm)는 Na/K 비가 증가하면서 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 유전상수의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

그림 7은 Na/K 비의 변화량에 따른 압전상수(d₃₃)을 나타낸 것이다.

압전상수는 전기기계결합계수(k_p)의 경향과 일치한다. Na/K 비가 증가 할수록 압전 d₃₃ 상수가 증가하는 경향을 보이고, Na/K 비가 54/46일 때 300 pC/N으로 최대값을 얻었다. 이러한 결과는 k_p의 결과와 일치하였다.



(a)



(b)

그림 8. Na/K 비와 온도변화에 따른 유전상수.

Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant with variations of Na/K ratio.

그림 8은 각 시편의 온도변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 그림 (a)에서 모든 시편이 82 °C 부근과 338 °C 부근에서 상이 변하는 것을 확인 할 수 있다. 82 °C 부근에서는 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 온도이고, 338 °C 부근에서는 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 온도로서 큐리온도이다. 그림 (b)는 1차 상전이 온도 부근을 확대하여 그린 것이다. 그림 (b)에서 Na/K의 비가 증가할수록 상온에서의 유전상수는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 상전이 온도에서의 유전상수는 Na/K의 비가 40/60일때는 완만한 경사를 보이고, Na/K의 비가 증가할수록 급격하게 변하는 것을 확인할 수 있다. 그림 9는 온도 변화에 따른 각 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 50 °C 부근까지는 전기기계결합계수(k_p)는 미세하게 증가 하고, 그

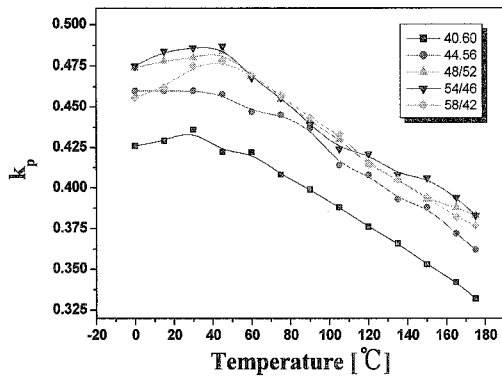


그림 9. Na/K 비와 온도 변화에 따른 전기기계 결합계수(k_p).

Fig. 9. Temperature dependent of electromechanical coupling factor(k_p) with variations of Na/K ratio.

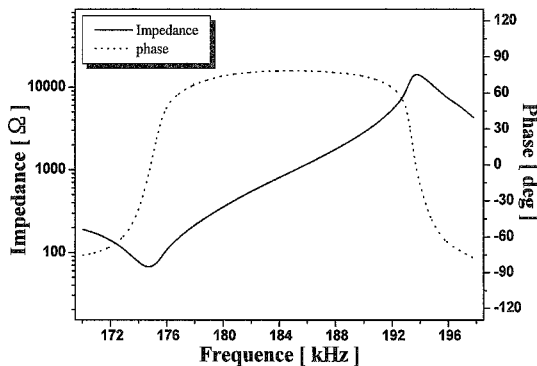


그림 10. Na/K 비가 54/46인 시편의 임피던스 특성.
Fig. 10. Impedance characteristics of Na/K ratio (54/46).

이상의 온도로 증가하면 전기기계 결합계수(k_p)가 급격하게 감소하는 특성을 보이고 있다. 이것은 1차 상전이 온도와 관련이 있는 것으로 사료된다. Na/K 비가 40/60 일 때 전기기계 결합계수(k_p)가 40 °C 부근에서 감소하기 시작했고, 54/46일 때는 55 °C 부근에서 감소하기 시작했다. Na/K 비가 증가 할수록 전기기계 결합계수(k_p)가 감소하기 시작하는 온도가 올라가는 특성을 보였다.

그림 10은 Na/K의 비가 54/46인 시편의 임피던스 특성을 나타낸 것이다. 이 시편의 공진주파수는 174 kHz에서 나타났으며 반공진주파수는 193 kHz에서 나타났다. 이때의 공진저항은 33.91 Ω이다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimens.

Sintering temp. [°C]	Na/K ratio	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]
1080	40/60	4.69	1346.97	0.445	46.05	264
	44/56	4.69	1264.83	0.468	51.82	275
	48/52	4.67	1238.79	0.490	53.31	292
	54/46	4.60	1237.00	0.490	54.76	300
	58/42	4.55	1102.66	0.474	63.39	295

표 1은 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 물성 측정값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 $[Li_{0.04}(Na_yK_{1-y})_{0.96}](Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ 의 기본조성식에 0.1 wt%의 K_2CO_3 를 첨가하여 Na/K 비의 변화량에 따른 시편의 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na/K 비가 40/60~44/56까지 시편은 4.69 g/cm³의 밀도를 보이고, 그 이상 치환되면서 밀도는 선형적으로 감소하는 특성을 나타냈다.
2. Na/K 비가 54/46일 때 전기기계 결합계수 k_p , 압전 d_{33} 상수는 각각 0.49, 300 pC/N으로 최고 값을 나타냈다
3. Na/K의 비가 증가함에 따라 기계적 품질계수 Q_m 은 지속적으로 증가하고, 유전상수는 지속적으로 감소하는 특성을 나타냈다.
4. 제작된 시편은 82 °C 부근에서 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 변하고, 338 °C 부근에서 tetragonal 상에서 cubic 상으로 변하는 것을 확인할 수 있다.
5. 제작된 시편에서 55 °C 이상의 온도에서 전기기계 결합계수(k_p)가 감소하는 특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 전력산업 연구개발 산업 (과제번호 : No.R-2005-7-097)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] J. W. Waanders: Piezoelectric Ceramics-properties and Application, Philips Components, Eindhoven, 1991.

- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe: Piezo-electric Ceramics, Academic. New York, 1971.
- [3] 이미영, 류성립, 류주현, 정광현, 정영호, 홍재일, 윤현상, "MnO₂ 첨가에 따른 무연 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1056, 2004.
- [4] J. H. Yoo, J. I. Hong, H. S. Lee, Y. H. Jeong, B. Y. Lee, H. S. Song, and J. S. Kwon, "Piezoelectric and dielectric properties of La₂O₃ added Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ ceramics for pressure sensor application", Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 126, Iss. 1, p. 41, 2006.
- [5] Y. Guo, K.-I. Kakimoto, and H. Ohsato, "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrTiO₃ ceramics", Solid State Communications 129, p. 279, 2004.
- [6] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1299, 2001.
- [7] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ systems", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.