

저온소결 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 세라믹스의 분극전계에 따른 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Properties of Low Temperature Sintering (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics with the Variation of Poling Electric Field

이일하¹, 류주현^{1,a}, 정영호²
(Ilha Lee¹, Juhyun Yoo^{1,a}, and Yeongho Jeong²)

Abstract

In this paper, the influences of poling electric field on piezoelectric properties of 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O₃ (abbreviated as KNN-LSN) ceramics were investigated. The specimens was sintered at sintering temperature of 1050 °C. They showed orthorhombic phase structure without secondary phase. Electromechanical coupling factor (kp), dielectric and piezoelectric constant(d₃₃) increased with poling electric field. However, mechanical quality factor (Qm) decreased. Take into account of poling conditions and piezoelectric properties of KNN-LSN ceramics, the optimum poling condition for KNN-LSN ceramics was poling electric field of 4.5 kV/mm. At the time, kp of 0.458, Qm of 43.97, d₃₃ of 278 pC/N, and dielectric constant of 1079 were shown, respectively.

Key Words : (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃, Poling field, Lead-free, Low temperature sintering

1. 서론

PZT계 세라믹스는 액츄에이터, 트랜스듀서, 압전 변압기 등 여러 디바이스에 널리 응용되고 있다. PZT계 세라믹스는 약 60 %이상의 납을 포함하고 있어 고온 소성 시 PbO 휘발에 따른 세라믹의 특성저하와 환경오염의 원인이 되고 있다. Lead-free계 세라믹스는 PZT계 세라믹스를 대신할 물질로 오래전부터 최근에 이르기까지 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔다. Lead-free 압전 세라믹 중 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (이하 KNN) 압전 세라믹스는 400 °C이상의 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성 및 전기적 특성을 나타낸다. 순수한 KNN 세라믹스는 일반적인 소성법으로는 밀도를 높이기 어렵지만 BaTiO₃, SrTiO₃, LiNbO₃, LiSbO₃,

LiTaO₃, K₄CuNb₈O₂₃, K_{5.4}CuTa₁₀O₂₉ 등을 첨가함으로써 밀도 및 전기적 특성을 높일 수 있다[1-4].

KNN계 세라믹스는 perovskite 구조(ABO₃)를 가지며 전계 인가시 A,B 자리 양이온과 O²⁻ 이온이 미세 이동함으로써 자발 분극이 발생한다. 큐리온도에서 상유전상에서 강유전상으로의 상전이에 의해 자발 분극이 발생하지만 분역들은 분극이 반전되거나 회전함으로써 상전이에 의해 야기된 내부응력을 상쇄한다. 따라서 각 분역의 분극방향이 무질서하기 때문에 전체 분극은 0이 되어 순분극은 존재하지 않는다. 그러므로 압전 및 전왜 특성을 부여키 위해서는 반드시 분극처리 과정을 거쳐야 한다. 분극처리는 압전 세라믹스 내의 도메인(domain)을 일정한 방향으로 배향(orientation)시키는 과정으로서 인가전계의 크기, 시간 그리고 온도 등이 주요한 변수이다. 일반적으로 PZT계 세라믹스의 경우 2~3 kV/mm의 직류 전계를 인가하여 분극 처리하면 분역들이 단분역에 가깝게 정렬되어 압전성이 발생하며, 고 전계로 분극 처리할수록 전기적인 물성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 과정에서 내부 응력이 발생하여 입계와

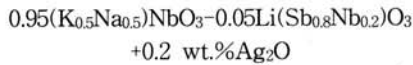
1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)
2. 충주대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2008. 9. 11
1차 심사 : 2008. 10. 13
심사완료 : 2008. 10. 24

입내에 기계적, 전기적 breakdown 현상이 발생하며 이방성 내부 응력의 원인이 되는 분역의 반전은 강유전체 세라믹스의 거시적인 특성에 영향을 미치게 되므로 전계에 따른 분역의 동적 거동에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔다[5-7].

그동안 PZT계 압전세라믹스는 분극조건이 정립되어 산업계에서 적용되고 있지만 비납계 압전세라믹스에 대해서는 그 연구가 극히 미흡한 실정이다 따라서, 본 연구에서는 분극조건을 확립하고자 압전특성이 비교적 우수한 $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.05Li(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ 세라믹스를 사용하여 분극전계에 따른 압전 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

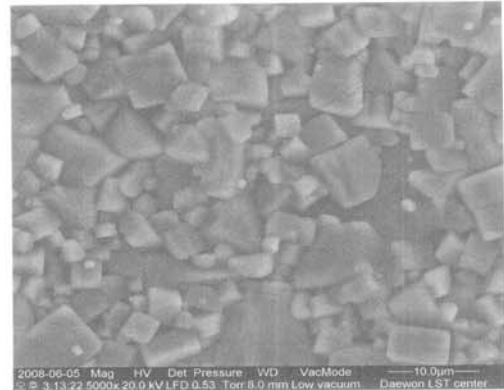
본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



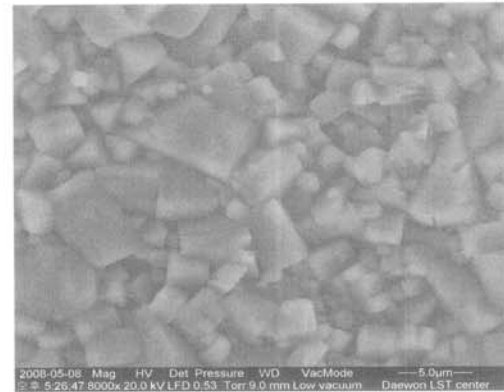
조성식에 따라 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , Sb_2O_5 산화물을 10^{-4} g까지 칭량하여 24시간 불밀한 후에 건조시켰다. 건조된 파우더를 $850^\circ C$ 에서 6시간동안 하소한 뒤 저온소결을 위해 0.2 wt.% Ag_2O 산화물을 소결제로 첨가하여 다시 24시간 밀링하였다. 밀링한 시료를 건조시킨 후 PVA(0.5 wt.% 수용액) 0.5 wt.%를 첨가하여 21 mm Φ 몰더를 사용하여 1 ton/cm³의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편을 $1050^\circ C$ 에서 5시간 소성한 후 1 mm두께로 연마하였고, 시편의 양면에 Ag전극으로 도포한 뒤 $650^\circ C$ 에서 10분간 열처리 하였다. 분극전계에 따른 시편의 특성을 측정하기 위해서 DC 전압 1~5 kV/mm 전계를 인가하였다. 분극은 $150^\circ C$ 의 실리콘유에서 30분간 하였다. 분극된 시편을 24시간 aging 시킨 후, Impedance analyzer(Agilent 4294)를 사용하여 공진주파수 및 임피던스 특성을 측정하였고 LCR meter (ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 유전 및 압전 특성을 IEEE표준방법에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며, 히스테리시스 곡선을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower회로를 구성하여 P-E 이력곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

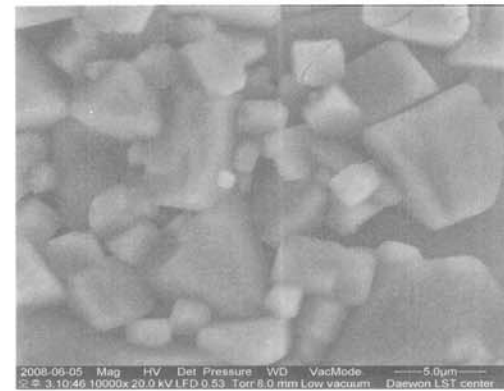
그림 1은 $1050^\circ C$ 에서 소성한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 배율의 증가에 따른 결정립을 관찰한 결과 비교적 치밀한 구조를 나타냈다.



(500배율)



(800배율)



(10000배율)

그림 1. 미세구조.

Fig. 1. Microstructure.

그림 2는 $1050^\circ C$ 에서 소성한 시편의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. XRD상에서 확인 할 수 있듯이 이차상은 보이지 않았으며 상온에서 orthorhombic 구조를 나타내었다.

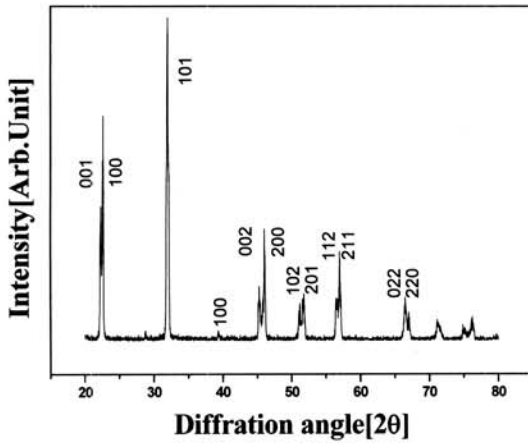


그림 2. X선 회절 패턴.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern.

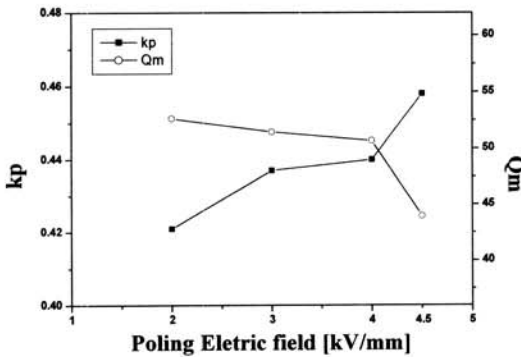


그림 3. 분극전계에 따른 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm).
Fig. 3. Electromechanical coupling factor(kp) and mechanical quality factor(Qm) with poling electric field.

그림 3은 분극전계에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 분극전계가 증가함에 따라 kp는 증가하는 반면에 Qm은 감소하는 경향을 나타낸다. kp는 4.5 kV/mm에서 0.458의 최대값을 보이고, Qm은 2 kV/mm에서 52.63으로 최대값을 보인다. kp가 높으면 전기에너지와 기계적에너지간에 변환효율이 좋아지게 된다. 또한, 그림 3과 같은 결과는, 분극전계가 높아질수록 도메인의 배향정도가 향상되어 에너지 변환효율이 좋아져서 kp가 상승한 것으로

사료되고 kp상승에 의해 상대적으로 Qm은 감소하는 특성을 보인 것으로 사료된다. 4.5 kV/mm이상의 전계하에서는 분극을 할 수 없었는데, 과도한 분극전압으로 전기적 breakdown현상이 발생된 것으로 생각된다.

그림 4는 분극전계에 따른 유전 및 압전 상수를 나타낸 것이다. kp의 경우와 마찬가지로 분극전계가 증가함에 따라 유전상수와 압전상수는 증가하는 경향을 나타낸다. 모두 4.5 kV/mm에서 각각 최대값 1079, 278 pC/N의 값을 보인다. 이러한 결과 역시 분극전계가 증가하면서 도메인의 배향정도가 향상되어 유전 및 압전 상수의 상승 요인이 된 것으로 사료된다.

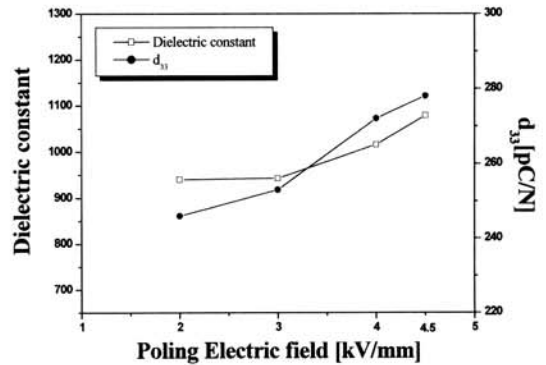


그림 4. 분극전계에 따른 시편의 유전 및 압전 상수.
Fig. 4. Dielectric and piezoelectric constant with poling electric field.

그림 5는 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 A, B 두 곳에서 상전이 온도가 나타나는 것을 확인할 수 있다. A부분에서는 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로의 상전이를 보이고 B부분에서는 tetragonal 상에서 cubic 상으로 상전이를 보인다. 한편, 큐리온도는 405 °C로 높게 나타났다.

그림 6은 kp의 온도의존성을 나타낸 것이다. kp는 온도가 증가함에 따라 80 °C까지 천천히 감소하다 그 이후부터 현저히 감소하는 경향을 나타낸다. 그림 5의 A에서 확인 하였듯이 약 80 °C부근에서 orthorhombic에서 tetragonal로의 상전이현상 때문에 kp의 특성이 감소하는 것으로 사료된다. 그러므로 이러한 특성저하를 개선하기위해서 좀 더 추후에 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

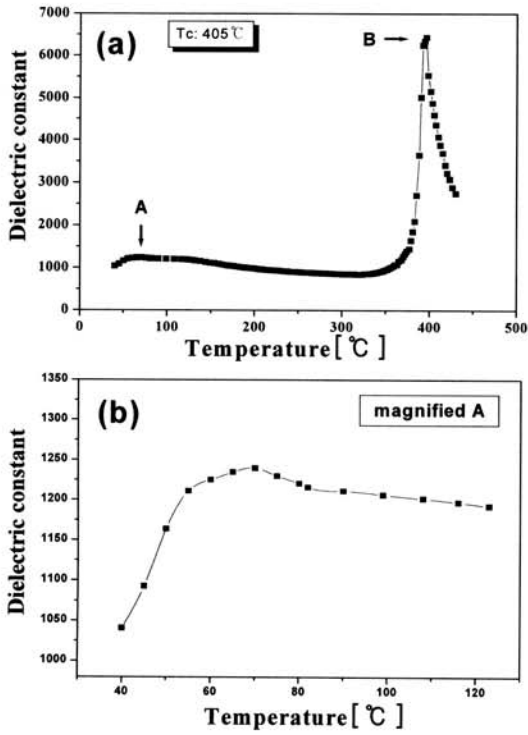


그림 5. 유전상수의 온도의존성(a)과 A부분의 확대(b).
 Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant(a) and magnified A(b).

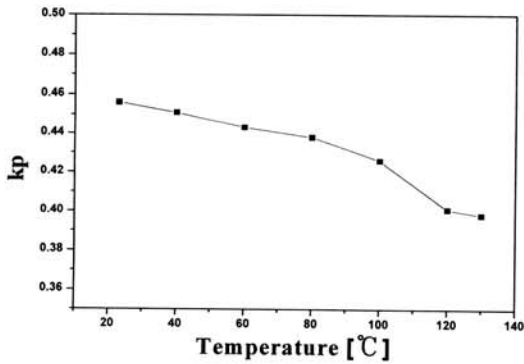


그림 6. 시편의 kp의 온도 의존성.
 Fig. 6. Temperature dependence of electro-mechanical coupling factor(kp).

그림 7은 온도에 따른 시편의 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다. 상온에서의 잔류분극보다 70

℃, 100 ℃에서의 잔류분극이 다소 높다. 상온에서의 잔류분극이 약 $8.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고, 70 ℃, 100 ℃에서는 약 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극을 보이고 있다. 항전계는 상온, 70 ℃, 100 ℃에서 각각 17.48 kV/cm, 16.43 kV/cm, 16.28 kV/cm로 상온에서 다소 높게 나타나고 있다.

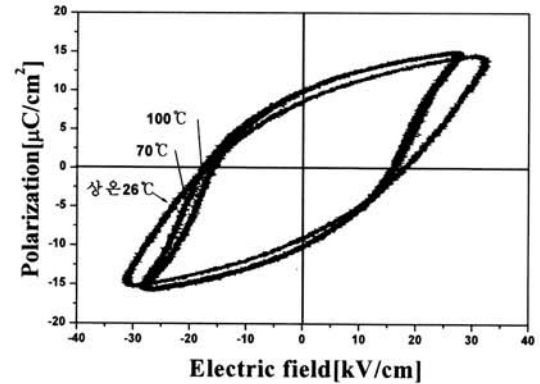


그림 7. 시편의 히스테리시스 곡선.
 Fig. 7. Hysterisis curve of specimens.

표 1에 분극전계에 따라 제작된 시편의 물성을 나타낸 것이다. 결과적으로 표 1에서 확인할 수 있듯이 분극전계가 증가함에 따라 Qm을 제외한 모든 물성이 증가한다. 이번 실험에서는 4.5 kV/mm로 분극했을 때가 최적의 압전특성을 나타낸다고 사료된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Poling field [kV/mm]	Dielectric constant	kp	Qm	d ₃₃ [pC/N]
2	940	0.421	52.63	246
3	943	0.437	51.45	253
4	1016	0.440	50.68	272
4.5	1079	0.458	43.97	278

4. 결론

본 연구에서는 분극전계가 $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $0.05\text{Li}(\text{Sb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ +0.2 wt.%Ag₂O 세라믹스에 미치는 영향을 알아보기 위해 1050 ℃에서 소성한

시편을 가지고 1~5 kV/mm까지 분극전계를 변화 주어 실험 하였다. 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1050 ℃에서 소성한 시편은 기공이 없는 치밀한 미세구조를 보였다.
2. X-ray 회절 패턴 분석결과, 이차상이 없는 orthorhombic구조를 보였다.
3. 분극전계가 증가함에 따라 k_p , 유전 및 압전 상수는 증가하는 반면 Q_m 은 감소하였다.
4. 유전상수의 온도의존성에서 두 곳의 상전이 가 나타남을 확인할 수 있었다.
5. 본 실험에서는 4.5 kV/mm의 분극전계를 가했을 때 유전상수, k_p , Q_m , d_{33} 가 각각 1079, 0.458, 43.97, 278 pC/N으로 최적의 물성을 나타낸다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] H. Du, F. Tang, Fa Luo, W. Zhou, S. Qu, and Z. Pei, "Effect of poling condition on piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. 137, p. 175, 2007.
- [2] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, "Effects of MnO_2 on the microstructure and electrical properties of $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ lead-free ceramics", *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 109, p. 455, 2008.
- [3] J. Wu, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and W. Wu, "Piezoelectric properties of $LiSbO_3$ -modified $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$ lead-free ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, No. 11, p. 7375, 2007.
- [4] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, and K. Uchino, "Structural variation and piezoelectric properties of $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05BaTiO_3$ ceramics", *Sensor&Actuators*, Vol. 136, p. 255, 2007.
- [5] 정광현, 유경진, 류주현, 조봉희, 윤현상, 백동수, "저온소결 $Pb_{0.76}Ca_{0.24}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$ 세라믹스의 분극전계에 따른 압전특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 3호, p. 228, 2006.
- [6] 이홍립, 권종오, 한봉석, "Poling 강도 변화에 따르는 PZT 세라믹스의 강도와 균열성장 의존성", *한국세라믹학회지*, 34권, 8호, p. 877, 1997.
- [7] D. Hong-liang, T. Fu-sheng, L. Zhi-min, Z. Wan-cheng, Q. Shao-bo, and P. Zhi-bin, "Effect of poling condition on piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 16, p. s462, 2006.
- [8] H. Du, F. Tang, F. Luo, W. Zhou, S. Qu, and Z. Pei, "Effect of poling condition on piezoelectric propterties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. 137, p. 175, 2007.