

Nb₂O₅ 첨가에 따른 (Na,K)(Nb,Ta,Sb)O₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

변선민¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na,K)(Nb,Ta,Sb)O₃ Ceramics doped with Nb₂O₅

Sun-Min Byeon¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

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

(Received July 24, 2012; Revised September 28, 2012; Accepted October 8, 2012)

Abstract: In this study, in order to develop excellent lead free piezoelectric ceramics for piezoelectric actuators application, Li_{0.04}(Na_{0.50}K_{0.50})_{0.96}[(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})_{0.994}Co_{0.015}]O₃+0.0025SrO + 0.15 wt%K₂CO₃ + x wt%Nb₂O₅ (x = 0 - 0.5 wt%) (abbreviated as LNKNTSCS-xN) ceramics were fabricated by a conventional sintering technique. the phase structure, microstructure and electrical properties were investigated with a emphasis on the influence of the Nb₂O₅ content. High electrical properties of d₃₃= 234 pC/N, k_p= 0.392, ε_r= 1,395, ρ= 4.70 g/cm³ were obtained from the specimen with x= 0.4 wt%, which suggests that the composition ceramics is a promising lead-free piezoelectric material.

Keywords: NKN, Nb₂O₅, Lead-free ceramics, Piezoelectric constant

1. 서론

압전 액츄에이터는 전기적 에너지를 가하면 기계적 진동을 발생하는 역압전 효과를 이용함으로써 에너지 손실이 적고 응답속도가 빠르며 소요면적이 작고 저전력으로 구동이 가능하다는 장점이 있다. 최근에, 이러한 압전 액츄에이터는 햅틱 액츄에이터와 모바일 폰 카메라의 자동 초점 조절과 광학 줌 기능을 담당하는 모듈로서 그 사용이 널리 보급화되고 있다 [1,2]. 현재 널리 사용되고 있는 압전 액츄에이터는 우수한 압전특성을 가지는 PZT계 압전 세라믹스를 재료로 사용하고 있다. 그러나 PZT계 세라믹스는 중량비의 60% 이상이 인체 및 환경에 유해한 Pb가 차

지하고 있어 환경오염 및 인체 중독에 대한 문제가 제기되고 있는 실정이다 [3]. 따라서 이러한 문제들을 해결하기 위하여 납을 포함하지 않는 무연계 친환경 압전 세라믹스에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으나 압전 특성은 아직 PZT에 미치지 못하고 있는 현실이다 [4,5]. 최근 (Na,K)NbO₃계 압전 세라믹스는 높은 큐리 온도와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전 재료로서 주목받으며 많은 연구가 이루어지고 있다. (Na,K)NbO₃계 세라믹스는 약 1,140℃ 이하에서 구조적으로 안정한 상태를 가지며 Na 및 K가 고온에서 높은 휘발성을 가지기 때문에 일반적인 소성 방법으로는 치밀한 세라믹스를 얻기 어렵다고 알려져 있다. 또한 K 및 Na의 높은 조해성 (deliquescence)으로 인해 조성의 변동으로 인한 단점을 가지고 있다 [6,7]. 이를 개선하기 위

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

한 방법으로 공정상에서 hot-press, SPS (spark plasma sintering), RTGG (reactive templated grain growth)와 같은 방법을 사용하여 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으나 높은 제작 비용 때문에 산업 상에 적용하기가 쉽지 않았다 [8,9].

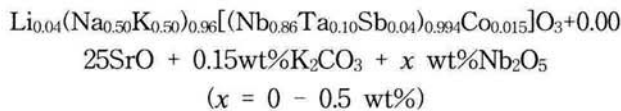
그러므로 NKN 조성에 (Li,Sb,Ta)를 첨가하여 PZT에 필적할 만한 압전 특성을 이루고자 많은 노력을 하여왔으며 416 [pC/N]의 높은 압전 상수를 갖는 조성이 보고된 바 있다. 일반적으로 (Na,K)NbO₃계 세라믹스 조성에 전기적 특성의 변화를 이끄는 LiNbO₃, LiTaO₃, LiSbO₃를 첨가하여 특성을 관찰해왔다 [10].

따라서 본 연구에서는 소결온도를 낮추면서 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹스를 개발하고자 Li_{0.04}(Na_{0.50}K_{0.50})_{0.96}[(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})_{0.994}Co_{0.015}]O₃+0.0025SrO + 0.15 wt%K₂CO₃ + x wt%Nb₂O₅ 조성에 Nb₂O₅ 첨가량 변화에 따른 세라믹스의 상구조와 미세구조, 압전 및 전기적 특성을 고찰해보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제조 및 실험 방법

본 실험은 다음의 조성을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다.



99% 이상의 순도를 갖는 원료를 조성에 따라 10⁻⁴ g까지 칭량하였으며, 1차 혼합은 아세톤을 분산매로 하여 직경 3 mm의 zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합·분쇄하였고, 혼합·분쇄된 시료를 80℃의 전기 오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 100 mesh로 조립한 후 알루미늄 도가니에서 900℃에서 6시간 동안 하소하였다. 분쇄된 시료에 PVA (5 wt% 수용액)를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 17 mm 물더를 사용하여 2 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 뒤, 1,080℃에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고 Dupont사의 실버페이스트 (#3288)를 스크린 프린팅 법으로 도포한 뒤, 600℃에서 10분 간 열처리하여 전극을 형성하

였다. 전극이 형성된 시편들은 120℃의 실리콘 오일 속에서 2.5 kV/cm의 전계를 30분 간 가하여 분극 처리를 하여 상온에서 24시간 경과한 후 제반 특성을 측정하였다.

2.2 측정 방법

유전 특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)을 통해 분석하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수 (k_p)와 기계적 품질계수 (Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

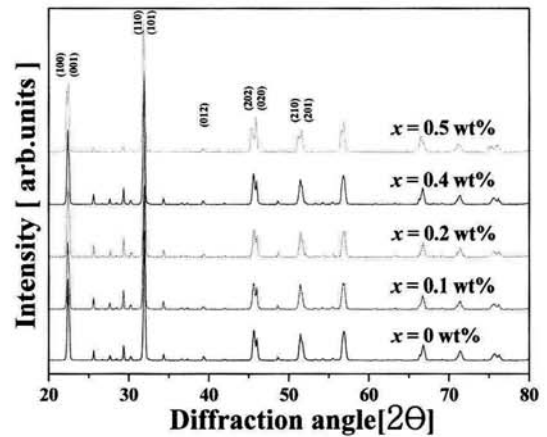


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of Nb₂O₅ content.

그림 1은 Nb₂O₅ 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 나타내었으며 2차상이 관찰되었다. 시편의 회절각 (2θ) 45° 회절 부근에서 (202)와 (020) 피크가 분리된 사방정 (orthorhombic) 상을 나타냈다. 하지만 Nb₂O₅의 첨가량이 0.4 [wt%]로 증가함에 의해 사방정과 정방정 (tetragonal)상이 공존하는 MPB상을 형성하였다. 이 결과 Nb₂O₅의 첨가량의 증가는 상구조에 영향을 미치며 적절한 Nb₂O₅가

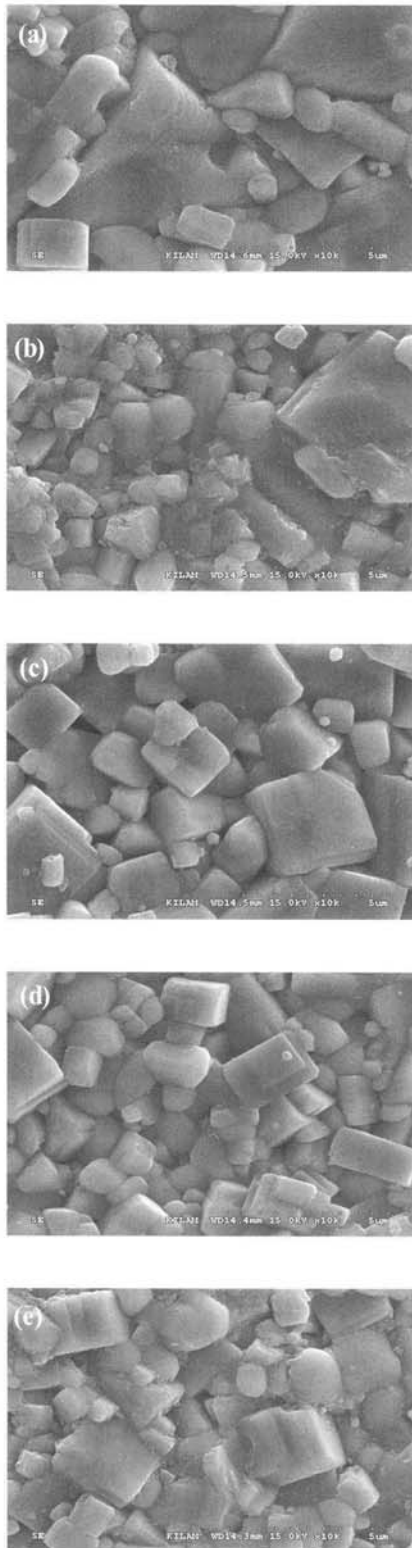


Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of Nb_2O_5 content. (a)- 0 wt% Nb_2O_5 , (b)-0.1 wt% Nb_2O_5 , (c)-0.2 wt% Nb_2O_5 , (d)- 0.4 wt% Nb_2O_5 , and (e)-0.5 wt% Nb_2O_5 .

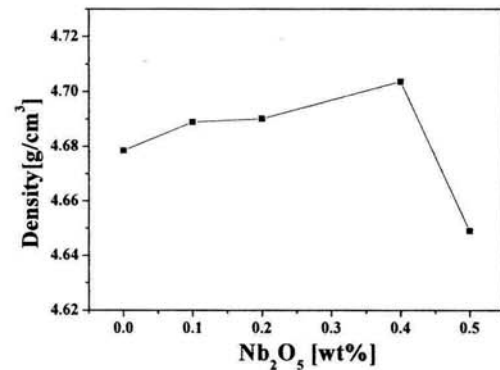


Fig. 3. Density of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

Nb_2O_5 와 K_2CO_3 가 함께 소결 과정 중에 액상을 형성하는 것 이외에, LNKNTSCS 결정격자 안에 일부 고용되면서 격자의 뒤틀림이 커졌기 때문에 결정구조에 영향을 미친것이라 사료된다.

그림 2는 1,080°C의 소성 온도에서 Nb_2O_5 의 첨가에 따른 시편의 미세 구조를 나타낸 것이다. Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 입경의 크기가 감소하면서 그 크기가 균일해져짐으로 인해 미세구조가 치밀화된 모습을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 SrO와 CoO가 첨가된 LNKNTS 조성 안에 Nb_2O_5 와 K_2CO_3 가 첨가되면서 소결과정 중에 액상을 형성하여 소결반응을 촉진시킨 것이라 사료된다. 이때의 평균 입경 크기는 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$ wt%일 때 각각 4.28, 3.02, 2.94, 1.9, 2.13 μm 을 나타내었다. $x = 0.4$ wt%일 때 가장 작은 입경크기를 나타낸 것은 액상의 영향으로 기공이 줄어들면서 조밀한 입경구조를 나타낸 것으로 생각된다.

그림 3은 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 입경이 작아지면서 밀도가 서서히 증가하는 경향을 보였으며, Nb_2O_5 가 0.4 wt% 첨가된 시편에서 밀도는 4.70 g/cm^3 으로 최댓값을 나타내었다. 이는 K_2CO_3 와 Nb_2O_5 가 첨가되면서 액상소결을 지원하여 소성 시 소결 작용을 촉진시키기 때문에 소결 밀도가 높게 나온 것이라 사료된다. 그림 3에서 알 수 있듯이 Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 Nb_2O_5 가 0.5 wt% 첨가되었을 때 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Nb_2O_5 가 첨가되면서 소결성이 향상되어 입성장이 균일해지다가 고용 한계에 따른

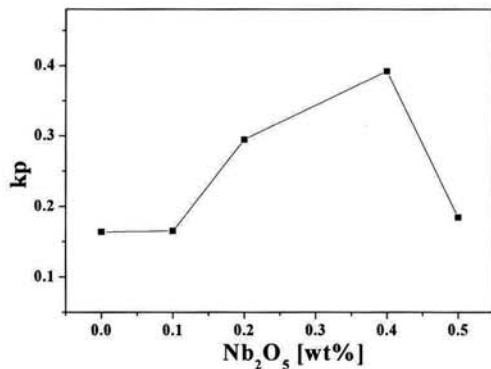


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient (k_p) of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

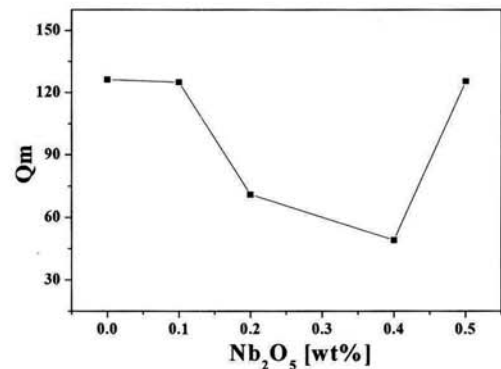


Fig. 6. Electromechanical quality factor (Q_m) of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

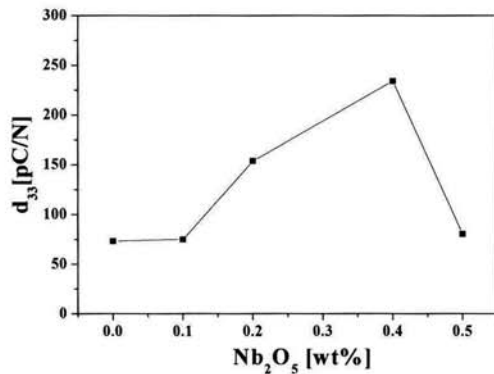


Fig. 5. Piezoelectric coefficient (d_{33}) of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

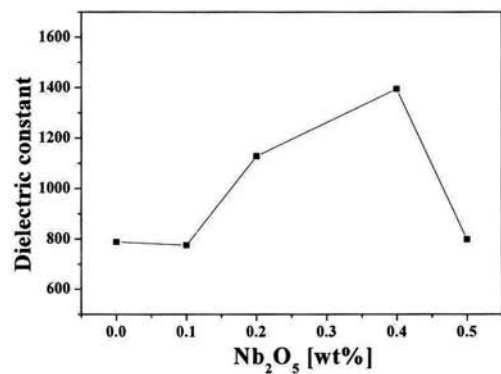


Fig. 7. Dielectric constant of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

입성장의 저하가 발생하였기 때문에 밀도가 감소된 것으로 사료된다.

그림 4는 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수 (k_p)를 나타낸 것이다. 1,080°C의 소성 온도에서 Nb_2O_5 치환량이 증가할수록 k_p 는 서서히 증가하였다. Nb_2O_5 가 0.4 wt%일 때 전기기계결합계수 (k_p)는 0.392로 최댓값을 나타내었다. 이러한 결과는 K^+ (1.33 Å), Na^+ (1.39 Å), Sr^{2+} (1.27 Å)의 비슷한 이온반경으로 인하여 소결과정 동안 K와 Na가 휘발한 자리에 적절한 Sr이 들어가 도너작용을 하는 동시에 Nb^{5+} (0.69 Å)의 B-site 첨가량이 증가하면서 각의 뒤뜰림을 억제시켰기 때문에 분역벽의 이동을 용이하게 하여 분극효율이 높아졌기 때문이라 사료된다.

그림 5는 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 압전상수 (d_{33})를 낸 것이다. d_{33} 는 k_p 와 밀도의 변화와 일치하는

경향을 나타내었다. 압전상수는 전기기계 결합계수와 마찬가지로 Nb_2O_5 가 0.4 wt%일 때 234 pC/N의 최댓값을 나타냈다. 이 결과는 첨가량의 증가에 따라 소결성이 향상됨과 함께 첨가된 K^+ 이온과 Nb^{5+} 이온이 사방정계 구조를 무질서하게 하면서 MPB (morphotropic phase boundary) 영역을 이루어 압전 특성의 향상에 영향을 미쳤다고 생각해볼 수 있다. 또한, 적절한 소결 온도에 기인하여 분극 공정에서도 작은 누설전류와 시편의 원활한 분극 공정에 영향을 미쳤기 때문에 압전 특성이 향상되었다고 생각된다.

그림 6은 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 기계적 품질계수 (Q_m)를 나타낸 것이다. 1,080°C의 소성 온도에서 $x=0$ wt%일 때 Q_m 은 127로 최댓값을 나타내었고, Nb_2O_5 의 첨가량이 증가하면서부터 $x=0.4$ wt% 첨가될 때까지 Q_m 값이 감소하는 결과를 볼 수 있다. 이는 PZT를 기반으로 한 세라믹스가 MPB 영역에서

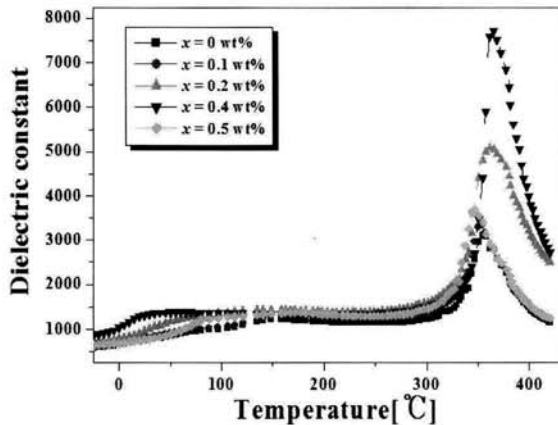


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

는 Q_m 이 낮아지는 특성과 일치하는데, 이 또한, 결정 구조가 정방정 (tetragonal) 상으로 가까워지는 영향 때문으로 해석된다. Q_m 이 증가하는 것은 과잉첨가에 따른 소결성 저하와 상변화에 따른 영향 때문이라 생각되어진다.

그림 7은 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Nb_2O_5 가 첨가되면서 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Sr이 A-site 공간에 부분 치환되고, Co가 치환되어있는 LNKNTS 세라믹스의 조성에 Nb_2O_5 와 K_2CO_3 가 첨가되면서 K^+ 이온과 Nb^{5+} 이온이 충분히 보완되어 소결성을 개선시켰기 때문인 것으로 사료된다. 이후 Nb_2O_5 가 0.5 wt%로 첨가량이 증가함에 따라 유전상수도 함께 감소하였는데 이는 B-site에 작용하는 Nb_2O_5 첨가량이 과잉되면서 시편의 압전 특성에 영향을 미치며 유전상수도 감소한 것이라 사료된다.

그림 8은 1,080°C의 소성 온도에서 Nb_2O_5 의 첨가량에 따른 시편의 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 1차 상전이 온도 (orthorhombic-tetragonal, T_{o-t})는 160°C 부근에서 점차적으로 상온 쪽으로 이동하는 모습을 보였으며, Curie 온도 (T_c)는 360°C 부근에서 형성된 모습을 관찰할 수 있다. Curie 온도는 Nb_2O_5 의 첨가량이 증가할수록 약간 높은 온도로 이동하는 것이 관찰되었다. Nb_2O_5 의 첨가량이 0.4 wt%일 때, T_{o-t} 는 약 60°C 부근에서 관찰되었는데 이는 적절한 Nb_2O_5 의 첨가로컬 조성 영역의 격자 안에서 뒤틀림을 원만히 유도하여 상전이 거동에 영향을 미친 것이라 사료된다.

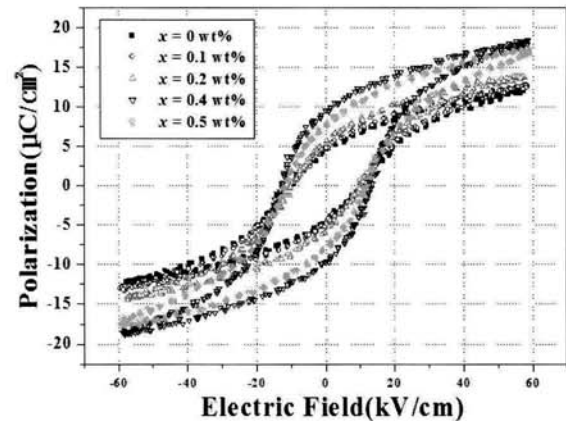


Fig. 9. P - E hysteresis loops of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

Table 1. Physical properties of specimens as a function of Nb_2O_5 content.

Sintering Temp[°C]	Nb_2O_5 [wt%]	ρ [g/cm^3]	k_p	Q_m	ϵ_r	d_{33} [pC/N]
1,080	0	4.67	0.169	126	788	73
	0.1	4.68	0.165	125	775	75
	0.2	4.69	0.295	71	1,128	154
	0.4	4.70	0.392	49	1,395	234
	0.5	4.64	0.184	125	799	81

그림 9는 Nb_2O_5 가 첨가된 시편의 P - E hysteresis loop를 나타낸 것이다. $x=0.4$ wt% 첨가된 시편의 항전계와 잔류 분극은 각각 13.4 kV/cm, 9.71 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. 즉, Nb_2O_5 첨가량이 증가할수록 항전계와 잔류 분극은 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

표 1은 Nb_2O_5 첨가량에 따른 시편의 물성값을 종합적으로 나타낸 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹스를 개발하고자 $\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})_{0.96}[(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.01})_{0.99}\text{Co}_{0.01}]\text{O}_3 + 0.0025\text{SrO} + 0.15 \text{ wt}\% \text{K}_2\text{CO}_3 + x \text{ wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 조성에 Nb_2O_5 를

첨가하여 Nb₂O₅양이 LNKNTSCS 세라믹스의 상구조와 미세구조, 압전 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 입경 크기는 점차 감소하여 균일하여지는 경향을 보였다.
2. Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 증가함에 따라 grain이 작아지면서 기공이 감소하면서 밀도가 증가하는 경향을 보였으며 Nb₂O₅가 0.4 wt% 첨가된 시편에서 4.70 g/cm³으로 최댓값을 나타내었다.
3. 0.4 wt% Nb₂O₅가 첨가된 시편에서 전기기계결합 계수 (k_p)와 압전상수 (d₃₃)는 각각 0.392와 234 pC/N의 값으로 최적의 특성을 나타내었다.
4. Nb₂O₅ 첨가량이 증가할수록 항전계와 잔류분극은 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

This paper was supported by the Semyung University Research Grant of 2012.

REFERENCES

- [1] Y. Ming-Ru, H. Cheng-Shong, T. Cheng-Che, and C. Sheng-Yuan. *J. Alloys Comp.*, 488, 169 (2009).
- [2] Y. H. Lee, J. H. Yoo, K. B. Lee, I. S. Kim, J. S. Song, and Y. W. Park. *J. Alloys Comp.*, 506, 872 (2010).
- [3] Q. Peng, W. Jin-Feng, M. Bao-Quan, W. Chun-Ming, and L. Xing-Hua. *Chin. Phys. Lett.*, 24, 3535 (2007).
- [4] B. H. Seo, K. S. Lee, and J. H. Yoo. *J. KIEEME*, 24, 285 (2011).
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London, 1971). p. 135.
- [6] Y. Saito, H. Takkao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [7] Y. K. Oh and J. H. Yoo, *Mater. Lett.*, 79, 180 (2012).
- [8] Z. Qian, Z. Bo-Ping, L. Hai-Tao, and S. Peng-Peng. *J. Alloys Comp.*, 490, 260 (2010).
- [9] J. Fu, R. Zuo, D. lv, Y. Liu, and Y. Wu. *J Mater. Sci. Mater. Electron.*, 21, 241 (2010).
- [10] S. M. Byeon and J. H. Yoo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 09MD12 (2012).