

SrO의 첨가에 따른 [Li_{0.04}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}](Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃세라믹스의 유전 및 압전 특성

박민호¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of [Li_{0.04}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}](Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ Ceramics Doped with SrO

Min-ho Park¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

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

(Received January 31, 2012; Revised February 16, 2012; Accepted February 24, 2012)

Abstract: In this study, [Li_{0.04}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}](Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ + xSrO (x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075) ceramics were synthesized by the conventional mixed oxide method. The X-ray diffraction patterns demonstrated that ceramics possessed single perovskite structure. The SEM images indicate that microstructure can be obviously affected by a small amount of added SrO. The phase transition temperature tetragonal-cubic(T_c) and orthorhombic -tetragonal(T_{o-t}) shifts downward and upward with the increase of Sr addition, respectively. The excellent piezoelectric properties of d₃₃=170[pC/N], k_p=0.37, Q_m=64.12, T_{o-t}=153°C and T_c=370°C were obtained from the 0.25 mol% Sr added ceramics sintered at 1,120°C for 1 h.

Keywords: Lead-free, Piezoelectric properties, Cold isostatic pressing(CIP), NKN, SrO

1. 서론

압전 세라믹스는 초음파 센서, 압전 변압기, 트랜스듀서 그리고 액추에이터 등 많은 분야에 응용이 되고 있다 [1-3]. 현재까지, 압전세라믹스의 소자로 PZT(Pb(Zr,Ti)O₃) 계열이 우수한 유전 및 압전특성으로 인하여 여러 나라에서 사용되고는 있지만 높은 온도에서 소결하는 동안 60% 이상 포함되어 있는 PbO의 휘발이 환경오염을 초래하며 인체에 유해하다는 결과가 보고됨에 따라 점차 사용이 법으로 규제되고 있는 추세이다 [4-6]. 그 결과 납이 포함되지 않은 조성의 개발에 많은 연구가 시행되고

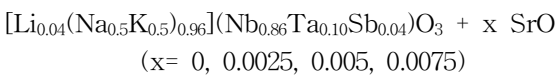
있으며 그 중 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃(NKN), Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃(BNT), BaTiO₃(BT)의 조성이 우수한 특성으로 가진 것으로 보고되며 많은 관심을 받고 있다. 그 중 특히 NKN세라믹스는 높은 큐리온도 (T_c~420°C), 우수한 압전특성 (d₃₃~160 pC/N, k_p~46%) 등으로 인하여 납을 대체할 소자로 중요하게 여겨지고 있다 [7,8]. 하지만 NKN세라믹스는 소결과정 동안 Na, K의 휘발과 수분과 쉽게 반응하는 문제점 때문에 일반적인 소결과정을 통해서는 높은 밀도를 얻기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 대표적으로 소결과정에 변화를 주는 방법이 있다. 소결과정에 변화를 주는 방법으로는 HIP (hot isostatic pressing), hot pressing, SPS (spark plasma sintering) 그리고

PAS (pressure assisted sintering) 등이 있다 [9]. 하지만 이들의 방법은 복잡한 제조방법과 비싼 비용으로 인하여 산업 상에 적용하기는 어렵다는 이유 때문에 그 외의 방법으로 문제점을 개선하는 방법이 논의되고 있다. 이 외의 개선방법으로 성형과정에 변화를 주거나 NKN세라믹스에 다른 첨가물을 넣어 특성을 개선시키는 방법이 연구되고 있다. 그 중 성형과정을 개선시키는 방법으로는 주로 CIP (cold isostatic pressing)가 많이 사용되고 있다. CIP는 냉간 등방 가압법으로 가소성이 있는 용기에 봉입하여 고압용기 속에서 각 방향에서 시편의 전면에 균일한 정수압을 가하여 일정한 밀도를 얻도록 성형하는 방법이다. 이 방법은 높은 소결온도에서 NKN세라믹스의 시편에 금이 가거나 기계적으로 휘는 현상을 억제할 수 있는 것으로 알려져 있어 많은 주목을 받고 있는 방법이다 [10]. 그리고 NKN세라믹스에 소량의 첨가물을 넣어 특성을 개선시키는 방법으로 대표적인 첨가물로는 BaTiO_3 , SrO , LiNbO_3 , LiTaO_3 , CuO 그리고 ZnO 등이 있다. 그 중 Sr^{2+} (1.27 Å)은 NKN세라믹스의 기본구조인 ABO_3 구조의 A-site의 K^+ (1.33 Å)와 Na^+ (1.39 Å)의 비슷한 이온반경으로 인하여 K와 Na의 휘발에 따라 Sr이 그 자리에 치환됨에 따라 소프트너 효과를 보이며 유전상수, 전기기계 결합 계수 그리고 큐리온도 등의 감소의 특성을 보이는 것으로 알려져 있다 [6].

본 논문은 $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.96}](\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 의 조성에 CIP를 시편내부에 금이 가거나 기계적으로 휘는 현상을 억제하였으며 SrO의 첨가량의 변화에 따른 유전 및 압전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 아래의 조성식을 사용하여 실험하였다.



99%이상의 순도를 가지는 원료를 사용하여 조성식에 따라 10^{-4} 까지 칭량하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간 지르코니아 볼을 사용하여 볼밀 하였다. 80°C 에서 12시간 이상 건조 후 건조된 시료를 750°C 의 온도에서 5시간 동안 하소하였으며 하소된 파우더를 다시 24시간 볼밀하여 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 시료에 0.5 wt%의 바인더를 첨가하여 직경21 Φ

몰더를 사용하여 0.2 ton/cm^2 의 압력으로 1차 성형하였으며, 그 후 CIP를 통하여 20,000 PSI를 압력을 주어 다시 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 승하강 온도구배를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 $1,120^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 연마하였으며 시편의 양면에 Ag전극으로 도포한 뒤 600°C 에서 10분 간 열처리하였다. 분극은 120°C 의 실리콘유 속에서 3 kv/mm의 직류전계를 30분 간 인가하여 주었다.

분극된 시편은 상온에서 24시간 aging시킨 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 압전 및 유전특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

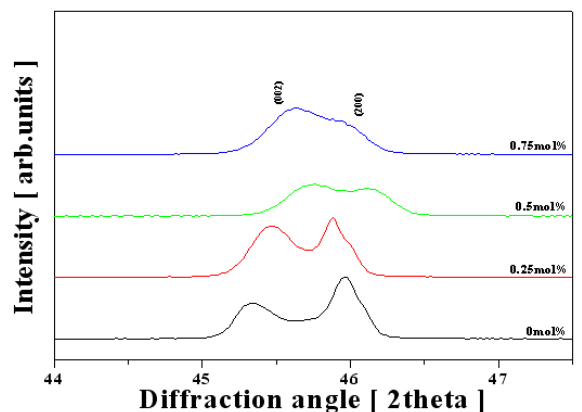
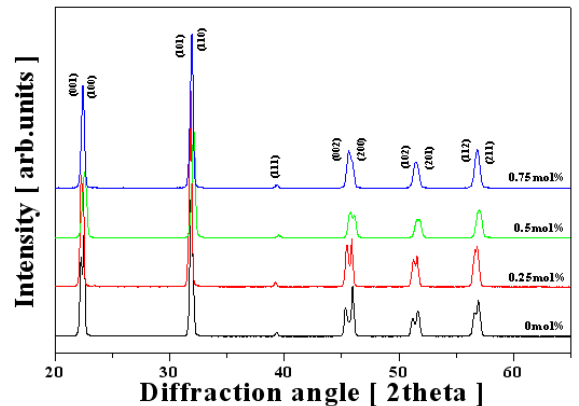


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of SrO content.

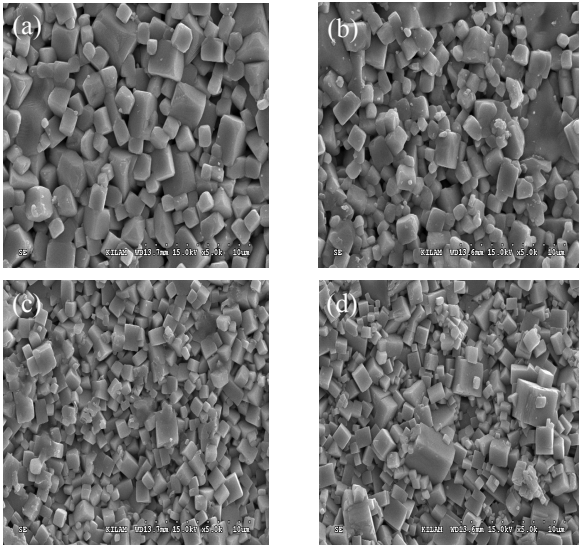


Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of SrO content. (a)x=0;(b)x=0.25;(c)x=0.5(d)x=0.75 mol%.

그림 1은 SrO의 첨가량의 변화에 따른 X-rd 패턴이다. x 가 0 mol%의 시편은 사방정 (orthorhombic) 상을 갖는 단일 페로브사이트상 (single perovskite)이 확인되어졌다 [11,12]. 하지만 SrO의 첨가량이 0.25 mol%로 증가함에 따라 사방정과 정방정 (tetragonal) 상이 공존하는 MPB상을 형성하게 되었으며 그 결과 시편의 유전 및 압전특성이 크게 향상되는 결과가 나타났다. 그리고 첨가량이 0.75 mol% 이상으로 증가됨에 따라 (002/200)피크는 하나로 합쳐지는 경향이 나타났으며 첨가량이 0.75 mol%에 도달하였을 때 두 개의 피크는 하나의 피크로 합쳐지며 의사입방정 (pseudo cubic)상으로 변화하였다. 이 결과는 SrO의 첨가량의 증가는 상구조에 영향을 미치며 과잉첨가는 상 구조를 사방정상에서 의사입방정상으로 변화 시키고 X-rd 패턴에 큰 영향을 미친다는 것이 나타났으며 그에 따라 의사입방정상이 나타난 SrO가 0.75 mol%가 첨가된 시편은 유전 및 압전특성이 매우 감소하였다.

그림 2는 SrO의 첨가량의 변화에 따른 SEM이미지이다. 첨가량이 증가함에 따라 0.25 mol%까지 입도는 증가 후 감소하였다. 이 결과는 0.25 mol%의 첨가량이 최적의 첨가량으로 사료되며 그 이상으로 첨가량의 증가에 따라 과잉 치환으로 인하여 그레인 사이즈가 감소하였다. 이때 그레인 사이즈는 각각 0, 0.25, 0.5, 0.75 mol%에서 3.23, 3.29, 2.35, 2.39 μm 로 나타났다.

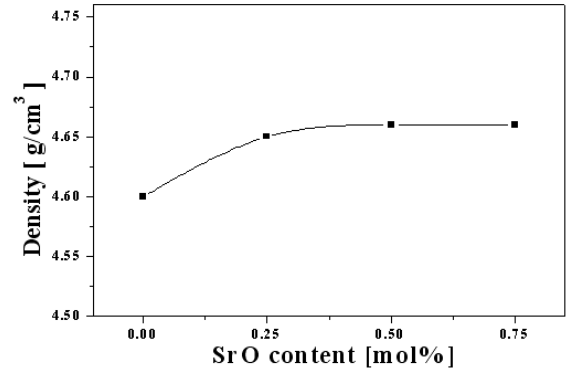


Fig. 3. Density of specimens as a function of SrO content.

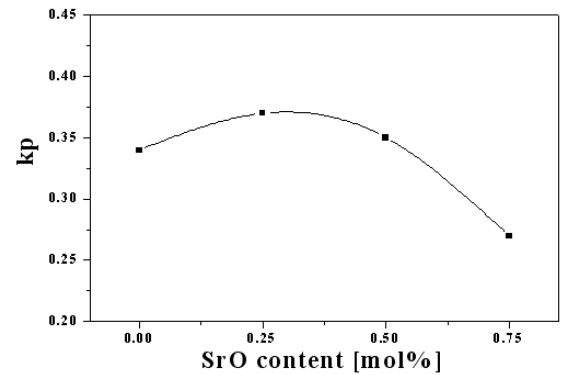


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient(k_p) of specimens as a function of SrO content.

또한 첨가량이 0.75 mol%에서는 0.5 mol% 보다는 입도는 약간 성장하였으며 과잉 첨가로 인하여 바이모달입도가 나타났으며 그로 인하여 유전 및 압전특성을 낮추는 결과로 나타났다. 그림 3은 SrO의 첨가량의 변화에 따른 밀도의 변화이다. 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타냈다. 밀도는 SrO가 0.25 mol% 첨가됨에 따라 입자가 균일해지고 그 이상으로 첨가량이 증가함에 따라 입자사이의 감소에 따라 기공이 감소하여 밀도가 증가하게 된 것으로 사료된다.

그림 4는 SrO의 첨가량의 변화에 따른 전기기계결합계수(k_p)이다. SrO의 첨가량의 증가에 따른 k_p 는 0.25 mol%까지 증가 후 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 K^+ (1.33 Å), Na^+ (1.39 Å)와 Sr^{2+} (1.27 Å)의 비슷한 이온반경으로 인하여 소결과정 동안 K와 Na의 휘발한 자리에 Sr이 부분 치환되어 donor-type 불

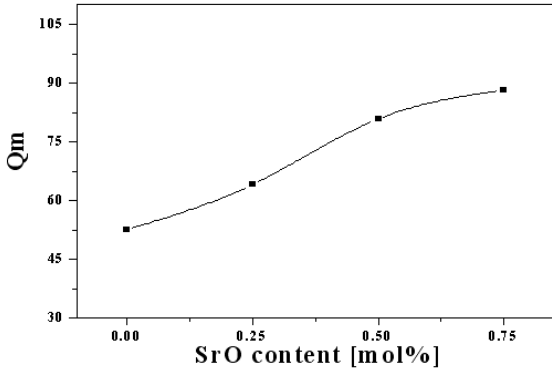


Fig. 5. Electromechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of SrO content.

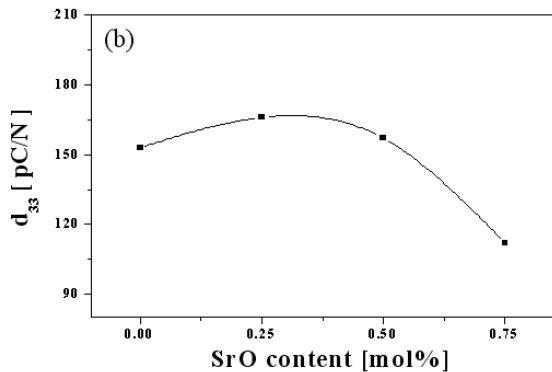
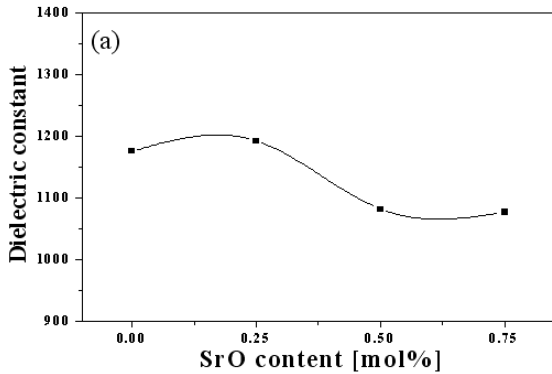


Fig. 6. Dielectric constant and piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of SrO content.

순물로 작용한 것으로 사료된다.

이에 따라 소프트너 효과를 보이며 분역벽의 이동이 용이하게 되고 분극이 쉬워지며 k_p 가 증가한 것으로 사료된다. 하지만 첨가량이 0.25 mol%를 넘어섬에 따라 Sr의 과잉 첨가로 인하여 k_p 는 다시 감소하는 경

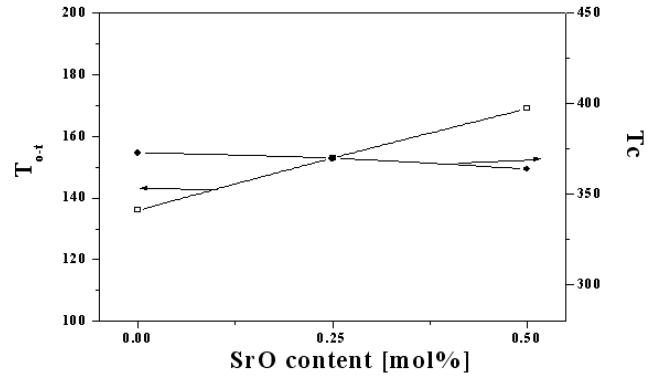
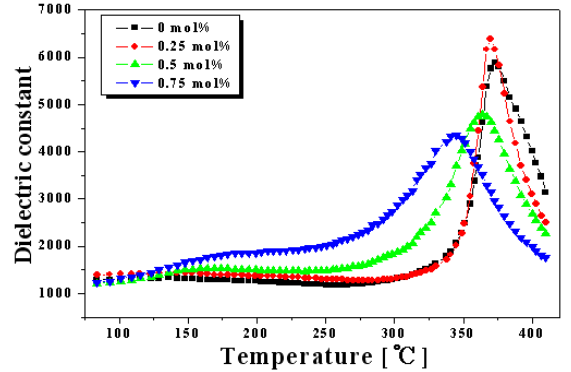


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of SrO content.

향을 보였다. 그림 5는 SrO의 첨가량의 변화에 따른 기계적품질계수 (Q_m)이다. 첨가량의 증가에 따라 Q_m 은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이 결과는 소프트너효과 보다는 입자사이의 감소에 의한 도메인 억제효과가 크게 나타난 것으로 생각된다.

그림 6은 SrO의 첨가량의 변화에 따른 유전상수와 압전계수(d_{33})이다. 첨가량의 증가에 따라 유전상수와 d_{33} 는 0.25 mol%까지 증가한 후 다시 감소하였다. 이 결과는 첨가량의 증가에 따라 소결성이 개선되어 입자사이가 상승하였으며 k_p 와 마찬가지로 SrO의 A-site의 K와 Na자리의 부분치환에 따른 소프트너 효과의 탓으로 유전 및 압전특성이 증가하게 된 것으로 사료된다. 하지만 첨가량이 증가함에 따라 A-site에 치환되는 양을 초과하며 입도가 감소하며 특성이 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 SrO의 최적의 첨가량은 0.25 mol% 라고 사료된다. 그림 7은 SrO의 첨가량의 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성이다. 150°C 부근에서 orthorhombic상에서 tetragonal 상으로 변하는 1차 상전이 온도 (T_{0-1})를 확인할 수 있으

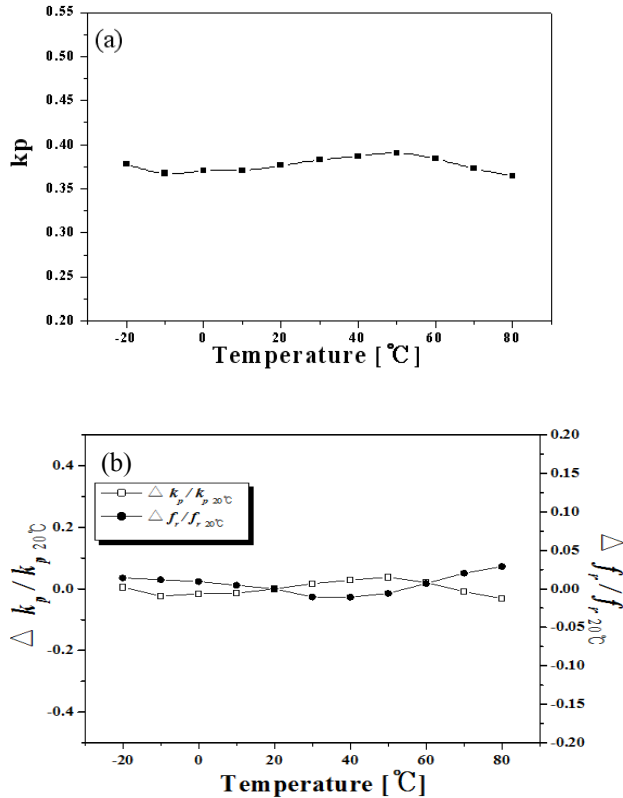


Fig. 8. Temperature stability of electromechanical coupling coefficient(k_p) of specimens as a function of SrO content.

며 370°C 부근에서 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 큐리온도(T_c)를 확인할 수 있다. 순수한 NKN세라믹스에 비하여 T_c 는 많이 감소하였으며 첨가량의 증가에 따라 T_{0-} 는 증가하였으며 T_c 는 감소하였다. 일반적으로 A-site의 Li^+ 의 부분 치환은 T_c 를 증가시키며 Sr^{2+} 은 T_c 를 감소시킨다고 알려져 있으며 Sb^{3+} 의 부분치환은 Sr^{2+} 과 마찬가지로 T_c 를 감소시킨다고 알려져 있다 [13]. 그에 따라 Sr^{2+} 의 첨가량의 증가함에 따라 A-site의 치환의 증가하여 T_c 는 감소하는 경향이 나타나게 된 것으로 사료된다. 이 결과는 Sr^{2+} 이 본 조성의 T_c 에 중요한 영향을 미쳤다는 것을 암시한다.

그림 8은 가장 우수한 특성을 가진 것으로 사료되는 SrO의 첨가량이 0.25 mol%일 때의 전기기계결합 계수의 온도안정성이다. 온도가 -20~80°C의 범위에서 변하는 동안 k_p 는 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있으며 이 결과는 0.25 mol%일 때의 조성이 우수한 온도안정성을 가졌다는 결과로 사료

Table 1. Temperature stability of electromechanical coupling coefficient(k_p) of specimens as a function of SrO content.

0.25mol% SrO	F_r	F_a	k_p
-20	192.45	204.30	0.378
-10	192.00	203.10	0.367
0	191.55	202.80	0.370
10	190.65	201.90	0.370
20	189.75	201.30	0.376
30	187.75	199.60	0.382
40	187.70	199.85	0.387
50	188.65	201.10	0.390
60	191.05	203.20	0.383
70	193.60	205.15	0.372
80	195.25	206.35	0.364

Table 2. The physical properties of specimens as a function of SrO content.

Sintering Tem [°C]	SrO mol%	Density [g/cm ³]	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]	Dielectric Constant
1120	0	4.60	0.345	52.61	152	1176
	0.25	4.65	0.372	64.12	166	1193
	0.5	4.66	0.356	80.87	157	1082
	0.75	4.66	0.279	88.28	112	1075

된다. 또한 -20~80°C까지의 온도변화에 따른 $\Delta k_p/k_{p,20°C}$ 의 최댓값은 50°C에서 0.0377로 나타났으며 $\Delta fr/fr_{20°C}$ 의 최댓값은 80°C에서 0.0289로 우수한 온도안정성을 나타냈다.

4. 결론

본 논문에서는 높은 d_{33} 와 우수한 온도안정성을 갖는 압전 액츄에이터 제작을 위한 무연 압전세라믹스 조성을 개발하기 위하여 NKN의 조성 세라믹스에 SrO의 첨가에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. SrO가 첨가되지 않은 시편의 X-rd는 단일 페로브스카이트 구조를 갖는 오솔롬빅상을 보유 하였지만 첨가량의 증가에 따라 MPB상을 형성하였다. 하지만 SrO의 과잉첨가에 따라 슈도큐빅상으로의 상변화를 나타내었다.

2. 시편의 전기기계결합계수는 SrO의 첨가의 증가에 따라 A-site의 부분 치환에 따라 소프트너 작용에 의하여 0.25mol%까지 증가하다가 감소하였으며 1차 상전이 온도와 큐리온도는 각각 증가하고 감소하였다.

3. CIP를 통하여 성형 후 1,120°C에서 1시간 동안 소결된 시편의 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전계수, 1차 상전이 온도 그리고 큐리온도 각각 $k_p=0.37$, $Q_m=64.12$, $d_{33}=170[pC/N]$, $T_{o-t}=153^\circ C$, $T_c=370^\circ C$, $=50^\circ C$ 로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 2010T100100282)

REFERENCES

[1] C. Zhang, Z. Chen, W. Ji, L. Wang, Y. Chen, S. Yao, S. Zhang, and Y. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**, 2425 (2011).

[2] M. Sutapun, C. Huang, D. Cann, and N. Vittayakorn, *J. Alloys Compd.*, **479**, 462 (2009).

[3] Y. Satio, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 24 (2004).

[4] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2693 (2005).

[5] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2701 (2005).

[6] J. Yoo, D. Oh, Y. Jeong, J. Hong, and M. Jung, *Mater. Lett.*, **58**, 3831 (2004).

[7] Z. P. Yang, Y. F. Chang, and L. L. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 042911 (2007).

[8] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 209 (1962).

[9] Q. Y. Yin, S. G. Yuan, Q. Dong, and C. Tian, *J. Alloys Compd.*, **491**, 340 (2010).

[10] S. Lee, S. Lee, and H. Lee, *Current Appl. Phys.*, **11**, S6 (2011).

[11] X. Chen, J. Wu, X. Cheng, B. Wu, W. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *Current Appl. Phys.*, **12**, 752 (2012).

[12] X. Pang, J. Qiu, K. Zhu, and J. Du, *Ceram. Int.*, **38**, 2521 (2012).

[13] J. Hao, R. Chu, Z. Xu, G. Zang, and G. Li. *J. Alloys Compd.*, **479**, 376 (2009).