

상용 소결법을 이용한 ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ 세라믹스의 압전 및 유전 특성

김민수, 김신웅*, 오석*, 정순종, 민복기, 송재성
한국전기연구원, *창원대학교

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ Ceramics using Conventional Solid State Sintering method

Min-Soo Kim, Sin-Woong Kim*, Seok Oh*, Soon-Jong Jeong, Bok-Ki Min and Jae-sung Song
KERI, *Changwon Univ.

Abstract : Dense ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ ceramics were developed by conventional sintering process. The electrical properties of ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ ceramics were investigated as a function of Li substitution. When the sample sintered at 1100 °C for 4 h with the substitution of 2 mol% Li, electro-mechanical coupling factor (k_p) and piezoelectric coefficient (d₃₃) were found to reach the highest values of 0.42 and 210 pC/N, respectively.

Key Words : piezoelectric, ceramics, lead-free, sodium-potassium niobate.

1. 서 론

현재 사용하고 있는 압전성이 우수한 PZT 세라믹스들은 납 성분이 포함되어 있기 때문에 환경오염에 따른 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 유해원소인 납을 포함하지 않는 친환경 압전 세라믹스에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 무연 압전세라믹 중 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃는 높은 상전이 온도 (420 °C), 낮은 항전계 (5 kV/cm), 높은 잔류분극 (30 μC/cm²) 등의 특성을 가지고 있어 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨지고 있다. 그러나 원료물질들의 높은 흡습성과 소결 중의 휘발로 인하여 일반 상용소결방법으로 높은 밀도를 가진 NKN계 소결체를 제조하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 기존의 NKN계 세라믹스의 물성 연구는 Hot Press, Spark Plasma Sintering 등과 같은 고가의 제조공정을 이용하여 수행되었으며, 최근 들어 NKN에 여러 원소들을 첨가하고 상용소결법을 이용하여 압전특성이 향상된 다양한 새로운 조성이 발표되고 있다. 특히 ((Na,K)Li)(Nb,Ta)O₃ 시스템이 다양한 조성에서 높은 특성을 보여 주목을 받고 있다. 그러나 NKN계 세라믹스가 산업체에 직접 응용되기에는 아직 소결성이 부족하여 산소분위기 열처리, CIP 공정, 소결조제 등을 사용하고 있는 실정이다. 한편, 일반적으로 압전세라믹스 조성물은 상경계를 이루는 조성에서 압전특성을 비롯한 전기적, 기계적 특성이 우수하다 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 ((Na,K)Li)(Nb,Ta)O₃ 시스템 중에서 ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ 조성물의 세라믹스를 택하여 CIP 공정이거나, 소결조제를 사용하지 않고, 열처리 분위기도 air를 이용한 상용 소결법으로 시편을 제조하였다. Li 치환량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하여, 납 산화물을 대체할 무연압전세라믹스 소재로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 ((Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ (x = 0 ~ 5) 분말을 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Ta₂O₅를 출발물질로 각 조성의 세라믹 분말을 칭량하였고, 에탄올과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄 후 건조하였다. 준비된 분말을 알루미늄이나 도가니를 이용하여 850도에서 5시간 동안 하소하였고, 보다 완벽한 상합성을 위하여 분쇄, 건조, 하소공정을 각각 두 번 반복한 후 다시 혼합, 분쇄 후 건조하여 최종분말을 얻었다. 최종분말에 PVA를 첨가, 조립하여 disk 형태로 성형한 후, Box furnace 안에서 알루미늄도가니와 Pt plate를 이용하여 1100 도에서 4시간 소결하였다.

최종분말 및 소결된 시편을 XRD 분석을 통하여 상을 확인하였고, SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포하여 열처리 한 후, 150도에서 30분간 30 kV/cm 직류 전계로 분극처리 하였다. 압전 특성은 Berlincourt type의 d₃₃ 측정기로 측정하였으며, 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합 계수를 산출하였다. 유전특성은 1 kHz 주파수에서 LCR meter를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

XRD 분석결과 모두 perovskite 구조의 peak이 관찰되었으며, Li 치환량이 2~3 mol% 부근이 상경계영역임을 확인할 수 있었다. 제작된 시편의 밀도를 그림 1에 나타내었다. 오차범위를 고려하면 밀도 차이는 크지 않으나 Li 치환량이 증가할수록 감소하는 경향이 보인다.

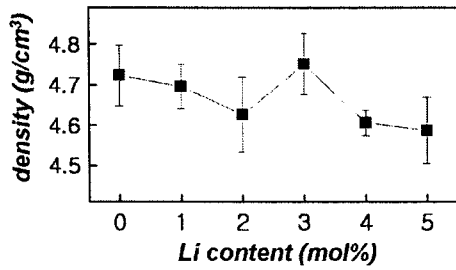


그림 1. Li 치환량에 따른 밀도.

그림 2는 각 조성의 소결된 시편의 미세구조를 나타낸다. 모두 각진 입자를 보이고 있으며, Li 치환량이 증가함에 따라 입자크기도 다소 증가하였다. 흥미로운 점은 Li 치환량이 2 mol% 일 때에 입자크기가 상당히 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 소결성이 낮은, 즉 치밀화와 입자성장이 어려운 NKN계 세라믹스에서는 주목할 만한 결과이다. 상경계 영역 부근에서 미세조직에 관한 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

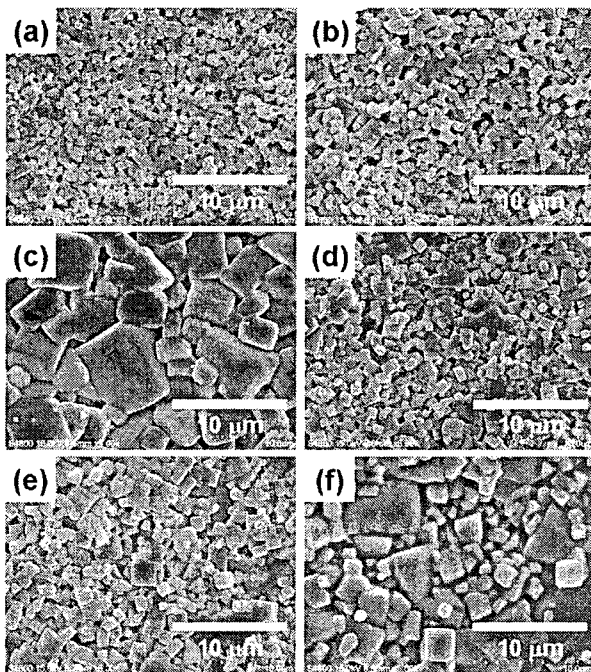


그림 2. Li 치환량에 따른 NKN-5LT 시편의 미세구조.
(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 mol%.

Li 치환량에 따른 시편의 특성을 그림 3에 나타내었다. 압전상수와 전기-기계 결합계수는 Li 치환량이 2 mol% 일 때에 각각 210 pC/N, 42 %으로 최대값을 보이고, 이후에 감소하는 경향을 보였다. 상온에서의 유전상수는 Li 치환량이 3 mol% 일 때에 1110으로 최고값을 보였으며 이후 점진적으로 감소하였다. 이러한 결과들은 Li 치환량이 2~3 mol% 일 때에 상경계를 이룬다는 것을 증명해 준다.

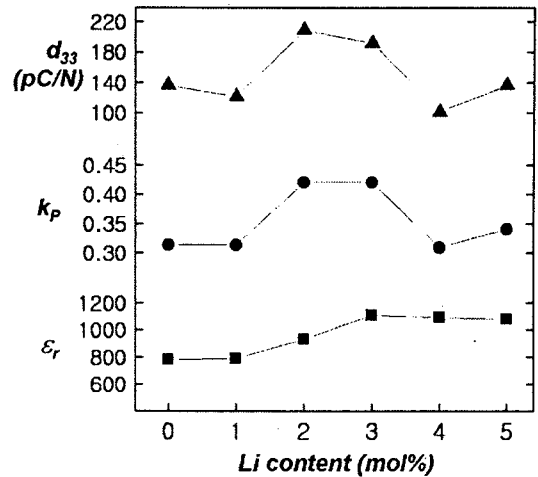


그림 3. Li 치환량에 따른 압전 및 유전 특성

4. 결론

본 연구에서는 $((\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x})\text{Li}_x(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ 세라믹스를 CIP 공정이나, 소결조제를 사용하지 않고, 열처리 분위기도 air를 이용한 상용 소결법으로 시편을 제조하였다. Li 치환량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하였고, 치환량이 2 ~ 3 mol% 일 때에 상경계를 이루며 우수한 특성을 보였다. 이러한 결과는 나이오베이트계 친환경 압전세라믹스를 상용소결법으로 우수한 특성의 소결체를 제조할 수 있음을 보인 것으로, 기존의 납 산화물 압전세라믹스 대체물질로 나이오베이트계 세라믹스의 응용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook and J. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, p.135, 1971.
- [2] R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot pressing of potassium-sodium niobates", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, p. 209, 1962.
- [3] G. H. Haertling, "Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, p. 329, 1967.
- [4] S. Tashiro, H. Nagamatsu and K. Nagata, "Sinterability and piezoelectric properties of KNbO_3 ceramics. after substituting Pb and Na for K", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 7113, 2002.
- [5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol. 432, p. 84, 2004.
- [6] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 lead-free piezoelectric ceramics", Mater. Lett., Vol. 59, p. 241 2005.