

소결온도에 따른 NKN-LST 세라믹스의 구조 및 압전 특성

이영희\*, 백상돈\*, 최의선\*, 김재식\*, 배기범\*  
 광운대학교\*

Structure and piezoelectric properties of NKN-LST ceramics with sintering temperature

Young-Hie Lee\*, Sang-Don Beak\*, Eui-Sun Choi\*, Jae-Sik Kim\*, Gi-Beom Bae\*  
 Kwangwoon University\*

**Abstract** - In this study, NKN-LST ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method and their structure and piezoelectric properties were investigated with the variations of sintering temperature. It was observed that the various sintering temperatures influenced the electrical properties and structural properties of the NKN-LST ceramics. It was found that the piezoelectric properties of NKN-LST ceramic sintered at 108 0°C for 4h has a piezoelectric constant and a planar electromechanical coupling coefficient of 161pC/N and 0.311% respectively. This ceramics look very promising as possible, practicable, lead-free replacements for lead zirconate titanate.

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 그들의 우수한 압전 특성으로 인해 음향기기, 초음파기기, 통신기기, 계측기기 등 광범위한 분야에 응용되고 있습니다 [1-2]. 그러나 현재 압전 세라믹 재료로 널리 이용되고 있는 PZT, PT 등의 납(lead)계 소재는 다량의 Pb를 함유하고 있어서 환경오염과 인체에 유해한 문제점들의 원인이 되어 최근 선진국을 중심으로 수입이 제한되고 있으며, 환경 친화적인 재료의 개발에 대하여 관심이 고조되고 있다[3-5]. 최근 들어 친환경적인 면을 고려해 PZT계 세라믹스를 대체할 무연(Lead-free) 압전 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서 alkali niobate를 기초로 한 페로브스카이트 구조의 (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (NKN) 세라믹스는 높은 큐리온도와 좋은 강유전 특성 및 압전특성 때문에 PZT계 세라믹스를 대체할 가장 잠재성 있는 후보 재료 중의 하나로 고려되고 있다[6]. 그러나, NKN계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)의 큰 조해성과 높은 휘발성 때문에 보통의 소결 공정으로는 소결이 잘 되고 치밀한 세라믹스를 얻기가 매우 어렵다. 이러한 이유로, NKN계 세라믹스의 치밀성과 소결성을 개선시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark Plasma Sintering)와 같은 여러 가지 방법들을 이용하여 고밀도의 압전 세라믹스를 제조하고 있지만, 위와 같은 방법은 대량생산 과정에 있어서 고비용 문제를 가지고 있기 때문에 저가격에 따른 대량 생산면을 고려하면 바람직하지 않다. 그러므로 보통 산화물 혼합법을 이용한 공정으로도 NKN계 세라믹스의 소결성을 향상시키고 동시에 우수한 압전특성을 얻기 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다[7-10]. 본 연구에서는 NKN-LST 세라믹스를 제조하여 순수한 NKN 세라믹스와 NKN-LST 세라믹스와의 유전 및 압전 특성을 분석하였다.

2. 본 론

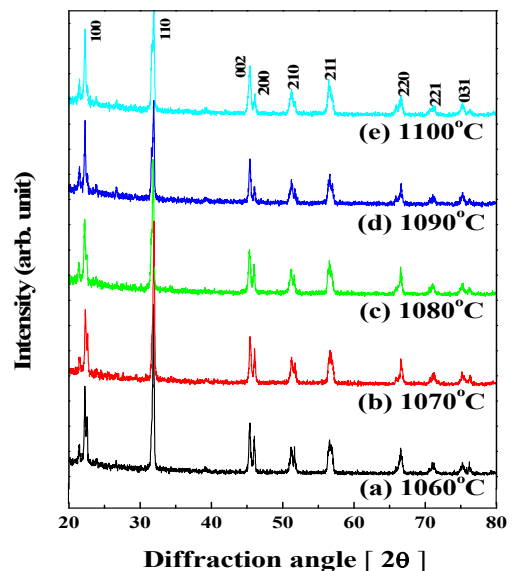
2.1 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다. 0.98(Na<sub>0.49</sub>,K<sub>0.49</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.02Li(Sb<sub>0.0166</sub>,Ta<sub>0.0034</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 출발원료로 사용하였다. 조성에 따른 시료는 정확한 몰비에 맞게 평량 하였으며, 에틸알콜(EthylAlcohol)을 분산매로 하여 지르코니아 불을 사용하여 12 시간 동안 혼합분쇄 하였으며, 혼합 분쇄한 시료는 100°C에서 24 시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850°C에서 3시간 하소하였다. 하소된 파우더를 알루미늄 유발을 사용하여 분쇄하고 제거를 한 후, (Φ=12.8mm) 원형몰드를 사용하여 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 일축가압 성형 하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간 동안 burn-out 하였고, 1060°C~1100°C에서 4시간 동안 소결 하였다. 각 시편의 구조적 결정구조 변화 및 MPB(morphotropic

phase boundary)영역의 존재를 고찰하고자 X-선 회절 분석을 하였다. X-선은 CuKα1(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 회절각(2θ) 20°~80°의 범위에서 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.02deg, 5deg/min로 하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 두께를 1mm로 연마하였으며, Ag 전극을 양면에 도포하여 400°C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리콘 오일에서 20분 동안 직류 4.0kV/mm 전계를 가하여 분극 처리한 후, 시편들은 d<sub>33</sub> meter (ZJ-3A, Institute of Acoustics Academic Sinica, China)로 압전상수 (d<sub>33</sub>)값을, 유전 특성을 측정하기 위하여 LCR meter(PM6306, Pluke)로 측정하였고, Hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric system (model:RT-66A, Hadian Technology Co)을 이용하여 virtual ground model에서 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

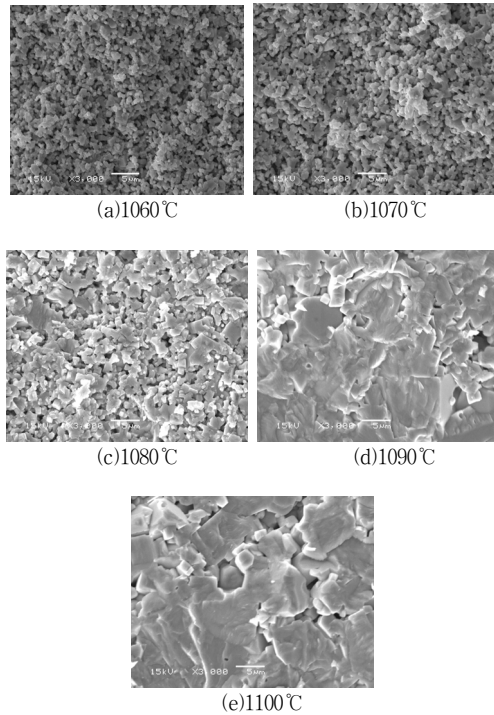
그림1은 NKN-LST 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 회절피크의 이동 없이 페로브스카이트 구조의 NKN-LST 단일상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 모든 NKN-LST 세라믹스의 조성에서 회절강도의 위치와 모양은 크게 변하지 않았다. 대략 2θ=45° 부근에서 피크가 저각도로 이동한 것을 알 수 있었다. 이것은 브래그법칙인 nλ=2dsinθ에 의해서 면간거리가 증가했다는 것을 알 수 있다. 소결온도가 증가할수록 알카리 금속 산화물인 Na(이온반경0.95Å)과 K(이온반경1.33Å)이온이 휘발됨에 따라 그 자리에 Li(이온반경0.68Å)이 치환되어 면간거리가 증가한 것으로 사료된다.



<그림 1> 소결온도에 따른 NKN-LST 세라믹스의 X-선 회절모양

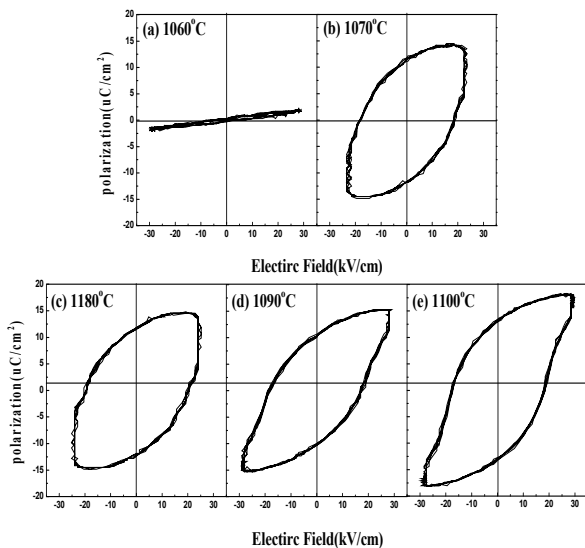
그림2는 NKN 그리고 NKN-LST의 미세구조를 나타냈다. 1060°C의 NKN의 표면을 보면 기공이 많고 입자 크기가 작으며 완전한 소결이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 그러나 LST를 첨가하여 소결온도가 증가할수록 입자의 치밀화가 이루어지고 입자 크기가 증가하다가 1080°C 이상의 소결온도에서 입자고유의 형태가 사라졌다. 1080°C 이상

의 소결온도에서는 과잉소결로 인해 용융점을 넘겨 과다액상이 생성되었기 때문에 사료된다.



〈그림 2〉 소결온도에 따른 NKN-LST 세라믹스의 미세구조

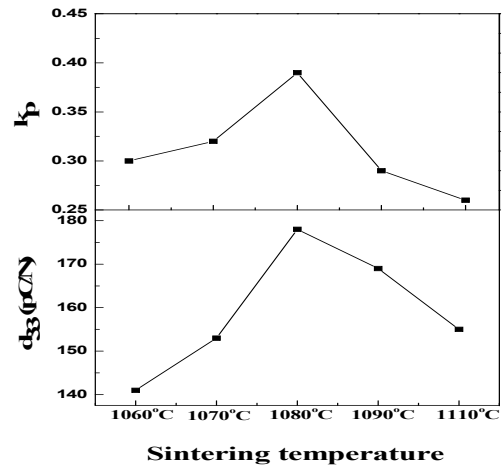
그림3은 NKN-LST 세라믹스의 P-E 이력곡선을 나타낸 그림이다. 1060°C ~ 1100°C로 소결온도가 증가함에 따라 NKN-LST 세라믹스의 잔류 분극이 점점 증가하며 1080°C 소결온도의 세라믹스는 잔류분극 (Pr) 과 항전계 (Ec) 값으로 약 14.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 19kV/cm를 나타낸다. 그러나 포화분극에서 잔류분극을 떨어지는 폭 또한 크기 때문에 많은 손실이 발생 하게 된다.



〈그림 3〉 소결온도에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선

그림4는 NKN-LST 세라믹스의 소결온도에 따른 압전상수 ( $d_{33}$ ), 전기기계결합계수 ( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 압전 특성과 전기기계결합계수가 점점 증가하였다. 따라서 소결온도가 증가 할수록 보다 더 치밀한 구조를 이룬 것으로 사료된다. 1080°C일 때 가장 우수한 전기적 특성을 나타냈다. 하지만 1080°C이상의 소결온도에서는 압전상수와 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 과잉

소결로 인해 용융점을 넘겨 입자의 고유형태가 사라진 것으로 사료된다.



〈그림 4〉 소결온도에 따른 NKN-LST 세라믹스의 전기기계 결합계수, 압전상수

### 3. 결 론

NKN-LST 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. 소결온도가 증가할수록 압전상수, 전기기계결합계수가 향상되는 경향을 보였다. 소결온도가 1080°C일 때 가장 우수한 압전 특성을 나타냈으며 압전상수 ( $d_{33}$ )와 전기기계결합계수 ( $k_p$ )의 값은 각각 178pC/N과 0.392를 나타냈다. 하지만 1080°C이상의 소결온도에서는 압전상수와 전기기계 결합계수는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 과잉소결로 인해 용융점을 넘겨 입자의 고유형태가 사라졌기 때문이며, 그 결과, 1080°C의 적당한 소결온도에서 NKN-LST 세라믹스는 우수한 압전 특성이 나타난다. 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Seung-Ho Park, Cheol-woo Ahn, Sahn Nahm and Jae-Sung Song, "Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) Ceramics", The Japan Society of Applied Physics, Vol. 43, pp. L1072-L1074, 2003
- [2] Ruzhong Zuo, Jurgen Rodel Renzheng Cen, and Longtu Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  Piezoelectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 89[6], 2010-22015, 2006.
- [3] Bao-Quan Min, Jin-Feng Wang, Peng Qi, and Guo-Zhong Zang, "Piezoelectric Properties of (Li,Sb,Ta) modified ( $\text{Na}_x$ ) $\text{NbO}_3$  lead-free ceramics", Journal of Applied Physics, 101,054103, 2007K
- [4] Young-Hyeok Kim, Dae-Young Heo, Weon-Pil Tai, and Jae-Shin Lee, "Effects of High Energy Ball Milling on the Piezoelectric Properties of Lead-free  $0.96(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52})-(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.10})-0.04\text{LiSbO}_3$  Ceramics", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.45, No.6, pp. 363-367, 2008
- [5] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, Toshiatsu Nagaya, and Masaya Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol.432, pp. 84-87, 2004.
- [6] L. Egerton and D. Dillom, J. Am. Ceram. Soc., 42, 438 (1958).
- [7] B. Seo, J. Yoo, S. Ma h, and Y. Jeong, J. KIEEME 22,930 (2009).
- [8] J. Noh, J. Yoo, and Y. Jeong, J. KIEEME 23, 379 (2010).
- [9] Y. Lee, D. Kim, J. Yoo, I. Kim, J. Song, and J. Hong, J. KIEEME 22, 489 (2009)
- [10] D. Gao, K. Kwok, D. Lin, and H. Chan, J. Mater Sci., 44, 2466 (2009).