

$(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{1-0.10-x}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

변선민¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{1-0.10-x}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ Ceramics

Sun-Min Byeon¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

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

(Received June 8, 2011; Revised June 17, 2011; Accepted June 28, 2011)

Abstract: Lead-free piezoelectric ceramics with the composition of $(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{1-0.10-x}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ ($x=0\sim 8$ mol%) were fabricated by normal sintering at 1,090°C for 5 h. The phase structure, microstructure and electrical properties were investigated with an emphasis on the influence of the Sb content. All samples exhibit a single perovskite phase over the whole compositional range. For the ceramics with $x=4$ [mol%], two phase transitions are observed at 75°C and 366°C, corresponding to the phase transitions of orthorhombic to tetragonal (T_{o-t}) and tetragonal to cubic (T_c), respectively. High electrical properties of $d_{33}=210.83$ pC/N, $k_p=40\%$, $\epsilon_r=1,091.35$, $\rho=4.54$ g/cm³ were obtained from the specimen with $x=4$ [mol%], which suggests that the composition ceramics is a promising lead-free piezoelectric material.

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

1. 서론

PZT($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) 압전 세라믹스는 MPB (morphotropic phase boundary) 조성에 가까운 우수한 전기적 특성에 기인하여 압전변압기, 액추에이터, 센서 및 많은 전자디바이스에서 중요한 역할을 해왔다. 하지만, 1,000°C에서 급속도로 많은 휘발을 하며 60 wt% 이상의 PbO를 함유하고 있어 이는 인체에 치명적인 중독문제와 이에 따른 심각한 환경문제를 발생시키며 납 휘발 억제 시설 구비에 따른 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있다. 이러한 이유로, PbO를 포함하지 않은 무연계 세라믹스 조성에 대한 연구가 활발히 진

행되어 왔다 [1,2]. 그 중 BNT (bismuth sodium titanate)에 관한 연구가 주를 이루어왔으나, PZT물질에 비해 압전특성이 떨어지고 상전이 온도가 낮은 문제점을 나타내었다. 반면, (Na,K)NbO₃계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로써 주목받으며 많은 연구가 진행되어 오고 있다. NKN계 세라믹스는 오스롭빅 (orthorhombic) 상에서 테트라고날 (tetragonal) 상으로 변하는 1차 상전이 온도 (T_{o-t})와 테트라고날 (tetragonal) 상에서 큐빅 (cubic) 상으로 변하는 T_c , 두 개의 상전이 온도를 가지고 있다. NKN계 세라믹스에서 1차 상전이 온도 (T_{o-t})에서 압전특성이 변하는 특성이 있기 때문에 T_{o-t} 가 높아야 온도 안정성이 우수하다 [3,4].

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

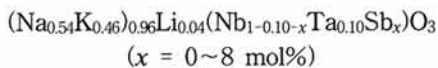
NKN의 주요 성분인 K의 높은 조해성 때문에 일반적인 고상반응법으로는 고밀도의 세라믹을 얻기 힘들뿐 아니라 낮은 상전이 온도 때문에 응용에 많은 제약이 가해졌다. 이러한 세라믹의 단점을 보완하고자 hot pressing, spark plasma sintering, RTGG (reactive templated grain growth) 등 과 같은 특수한 소결방법을 사용하여 고밀도의 세라믹을 제작하여왔지만 이 방법들은 복잡한 제조과정과 함께 대량생산에 있어서의 경제적으로 매우 비효율적이라고 판단되어왔다. 그러므로 NKN조성에 (Li,Sb,Ta)를 첨가하여 PZT에 필적할만한 압전특성을 이루고자 많은 노력을 하여왔으며 416 [pC/N]의 높은 압전상수를 갖는 조성이 보고된바 있다. 일반적으로 (Na,K)NbO₃계 세라믹스 조성에 전기적특성의 변화를 이끄는 LiNbO₃, LiTaO₃, LiSbO₃를 첨가하여 특성을 관찰해왔다 [5-7].

따라서 본 연구에서는 PZT계 세라믹스를 대체할 우수한 전기적특성을 갖는 세라믹스를 개발하고자 (Na_{0.54}K_{0.46})_{0.96}Li_{0.04}(Nb_{1-0.10-x}Ta_{0.10}Sb_x)O₃ 조성에 x(Sb 치환)변화가 NKLNT ((Na,K,Li)(Nb,Ta)O₃)세라믹스의 미세구조, 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험은 다음의 조성을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다.



99% 이상의 순도를 갖는 원료를 조성에 따라 10⁻⁴[g]까지 칭량하였으며, 1차 혼합은 아세톤을 분산매로 하여 3 φ의 zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합·분쇄하였고, 혼합·분쇄된 시료를 80℃의 전기오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 100 mesh로 조립한 후 알루미나 도가니에서 900℃에서 6시간 동안 하소하였다. 분쇄된 시료에 PVA (poly vinyl alcohol)(5 wt% 수용액)를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 mm 몰더를 사용하여 2 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3시

간 동안 결합제를 태워버린 뒤, 1,090℃에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고 Dupont사의 실버페이스트(#3,288)를 스크린 프린팅 법으로 도포한 뒤, 650℃에서 10분 간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극이 형성된 시편들은 120℃의 실리콘 오일 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분 간 가하여 분극처리를 하여 상온에서 24시간 경과한 후 제반 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4,304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전상수를 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 4,294 A)로 공진 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(Kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

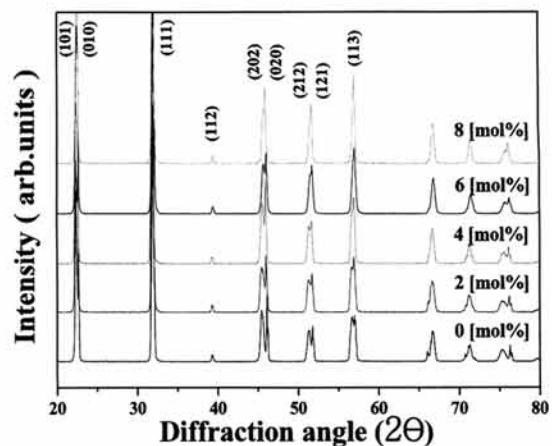


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of Sb substitution.

그림 1은 Sb 치환량에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 Sb 치환량에 상관없이 페로브스카이트 (perovskite)구조를 나타내었다. 시편의 45°부분 회절모양은 Sb 치환량의 증가에 따라 202

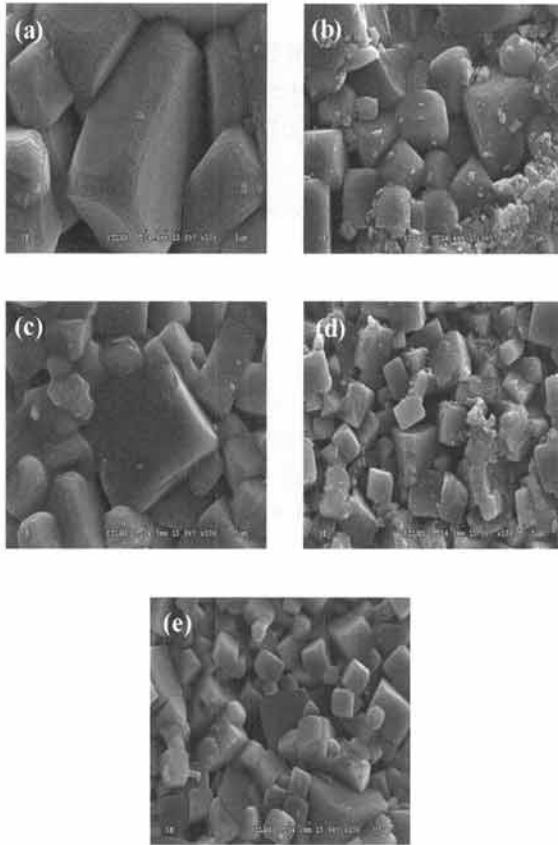


Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of Sb substitution. (a)-0mol%Sb, (b)-2mol%Sb, (c)-4mol%Sb, (d)-6mol%Sb, and (e)-8mol%Sb.

와 020 피크가 매우 접근해있는 것을 볼 수 있다. 이것은 NKN과 LiBO_3 (B= Nb, Sb, Ta)의 다른 구조가 이유일 수가 있다. NKN은 perovskite 구조를 가지고 있고 동시에 LN, LT, LS는 lithium niobate 구조를 가진다. 이에 따라 Sb 치환량이 증가함과 함께 이 조성은 orthorhombic 구조에서 pseudocubic 상이 되려는 경향을 가지고 있는 것으로 사료된다 [1].

그림 2는 1,090°C의 소성온도에서 Sb의 치환량에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Sb의 mol%가 증가함에 따라 입경의 크기가 감소하여 그 크기가 균일하여지는 경향을 보였다.

그림 3은 Sb의 치환량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Sb의 치환량이 증가함에 따라 grain이 작아지면서 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 경향을 보였으며 Sb가 4 [mol%] 치환된 시편에서 4.54 [g/cm^3]로 최대값을 나타내었다. 이는 시편의 소결성이 향상되었기 때문으로 사료된다. 그림 3에서 알 수

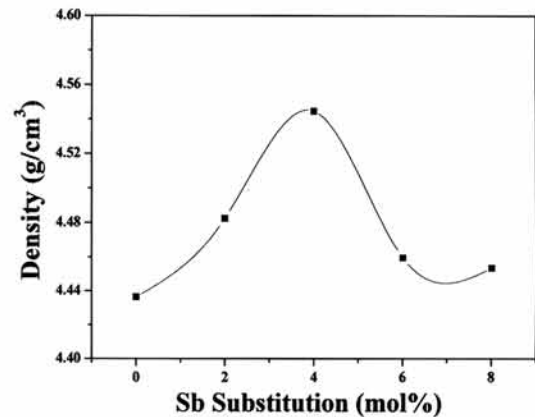


Fig. 3. Density of specimens as a function of Sb substitution.

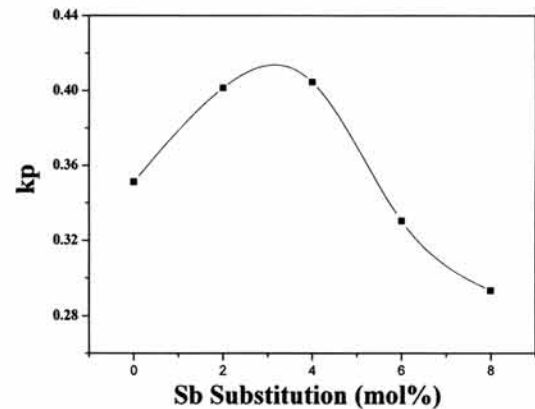


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient(kp) of specimens as a function of Sb substitution.

있듯이 Sb의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 Sb가 6 [mol%]치환되었을 때 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Sb가 치환되면서 소결성이 향상되어 입성장이 균일해지다가 고용한계에 따른 입성장의 저하가 발생하였기 때문에 밀도가 감소된 것으로 사료된다.

그림 4는 Sb의 치환량에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타낸 것이다. 1,090°C의 소성온도에서 Sb 치환량이 4 [mol%]일 때 전기기계결합계수(kp)는 0.4047로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 역시 소결성이 향상되었기 때문으로 생각되며, 이후에 6 [mol%]이상 치환된 시편에서는 kp가 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 이 후에 과잉의 Sb가 치환되면서 소결되는 온도가 더 높아져 최적의 소결온도에

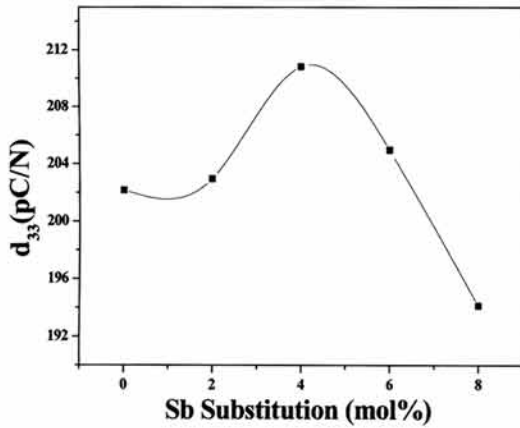


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d_{33}) of specimens as a function of Sb substitution.

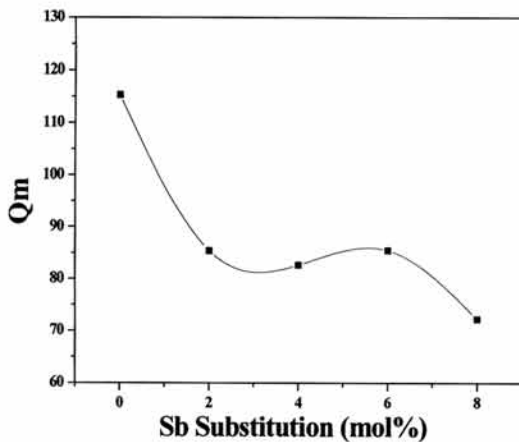


Fig. 6. Electromechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of Sb substitution.

서 벗어난 것으로 사료되며, 또한, 적은 Sb^{5+} 이온이 사방 정계구조를 무질서 (disorder)하게 하여 MPB 같은 영역이 나타나 압전특성의 향상 효과로써도 해석이 가능하리라 생각된다.

그림 5는 Sb의 치환량에 따른 시편의 압전상수(d_{33})를 낸 것이다. d_{33} 는 k_p 와 밀도의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다. 압전상수는 전기기계 결합계수와 마찬가지로 4 [mol%]에서 MPB 같은 효과로 210.83 [pC/N]의 최대값을 나타냈다.

그림 6은 Sb의 치환량에 따른 시편의 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 1,090°C의 소성온도에서 Sb가 0 [mol%] 일 때 Q_m 은 115.32로 최대값을 나타

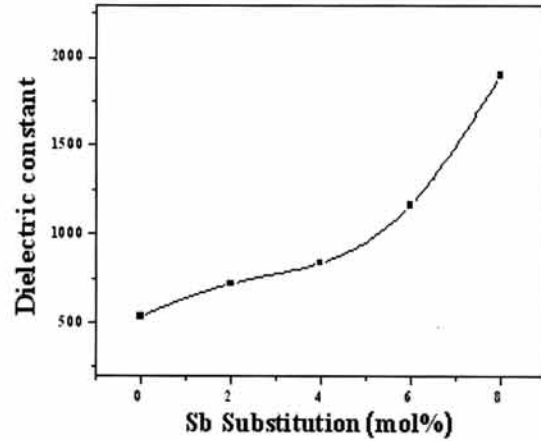


Fig. 7. Dielectric constant of specimens as a function of Sb substitution.

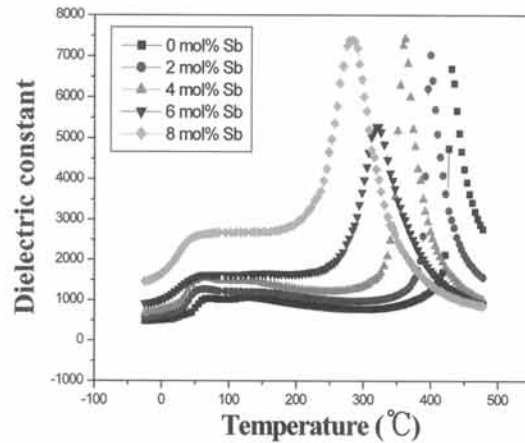


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of Sb substitution.

내었고, Sb의 치환량이 증가하면서부터 4 [mol%] 치환될 때 까지 Q_m 값이 감소하다가 약간 증가하면서 다시 낮아지는 결과를 볼 수 있다. 이는 PZT 시스템에서 MPB 영역에서 Q_m 이 가장 낮게되는 특성과 일치하고 있으며, 8 mol%에서 다시 낮아지는 것은 소결성저하와 상이 pseudocubic 상으로 가까워 졌기 때문으로 해석된다.

그림 7은 Sb의 치환량에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Sb가 치환되면서 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Sb^{5+} 이온이 치환되면서 softening효과를 나타내기 때문인 것으로 사료된다.

그림 8은 1,090°C의 소성온도에서 Sb의 치환량에

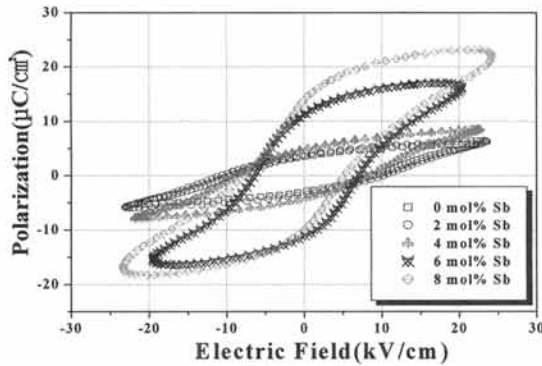


Fig. 9. P - E hysteresis loops of specimens as a function of Sb substitution.

Table 1. Physical properties of specimens as a function of Sb substitution.

Sintering Temp. [°C]	Sb [mol%]	Density [g/cm ³]	k_p	Q_m	Dielectric Constant	d_{33} [pC/N]	g_{33} [10^{-3} V·m/N]	T_{o-t}	T_c
1090°C	0	4.43	0.35	115.32	534.32	202.17	37.85	75	431
	2	4.48	0.40	85.39	718.99	202.97	28.24	65	400
	4	4.54	0.40	82.63	835.54	210.83	25.23	65	362
	6	4.45	0.33	85.46	1164.01	204.97	17.61	55	323
	8	4.45	0.29	72.25	1902.68	194.13	10.20	55	284

다른 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다.

Sb의 mol% 치환량이 증가함에 따라 1차 상전이 온도 (orthorhombic-tetragonal, T_{o-t})는 비교적 감소폭이 작으나 curie온도 (T_c)는 감소폭이 매우 컸으며 상전이가 완만해지는 것을 확인할 수 있다. Sb가 4 [mol%] 치환된 시편에서 T_{o-t} 는 65°C 부근에서 나타났으며 T_c

는 362°C 부근에서 일어나는 것을 관찰할 수 있었으며 사방정계와 정방정계의 상전이(T_{o-t})가 애매해지는 것을 관찰할 수 있다. 이 현상은 역시 적은 Sb⁵⁺이온이 사방정계구조를 무질서 (disorder)하게 하여 MPB 같은 영역이 나타나는 사실로써 설명될 수 있다.

그림 9는 Sb가 치환된 시편의 P - E hysteresis loop를 나타낸 것이다. Sb가 8 [mol%] 치환된 시편의 잔류분극(P_r)은 13.77 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]로 가장 큰 값을 나타내었다. 즉, Sb 치환량이 증가할수록 softening 효과로 항전계가 감소하고, 잔류분극은 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 표 1은 Sb 치환량에 따른 시편의 물성값을 종합적으로 나타낸 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 $(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{1-0.10-x}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ 조성에서 Sb를 치환하여 Sb양이 NKLNT 세라믹스의 미세구조, 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sb의 치환량이 증가함에 따라 grain 크기는 점차 감소하여 균일하여지는 경향을 보였다.
2. Sb의 치환량이 증가함에 따라 grain이 작아지면서 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 경향을 보였으며 Sb가 4 [mol%] 치환된 시편에서 4.54 [g/cm^3]로 최대값을 나타내었다.
3. 4 [mol%] Sb가 치환된 시편에서 전기기계결합 계수(k_p)와 압전상수(d_{33})는 각각 0.4047와 210.83 [pC/N]의 값으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.
4. Sb치환량이 증가할수록 softening 효과로 항전계가 감소하고, 잔류분극은 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

"This work was supported by Basic Science Research Program through NRF funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2010-0022117) ".

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] Y. Saito, H. Takkao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [6] Z. Qian, Z. Bo-Ping, L. Hai-Tao, and S. Peng-Peng, *J. Alloys comp.*, 490, 260 (2010).
- [7] J. Fu, R. Zuo, D. lv, Y. Liu, and Y. Wu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 21, 241 (2010).