

## Ta 치환이 $(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}(\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

노정래<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

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

Jungrae Noh<sup>1</sup> and Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-701, Korea

(Received June 3, 2011; Revised July 6, 2011; Accepted July 11, 2011)

**Abstract:**  $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}(\text{Nb}_{1-0.04-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics have been prepared by normal sintering at 1,100°C for 5 h. X-ray diffraction analysis indicated that specimens demonstrate orthorhombic symmetry when  $\text{Ta} \leq 5$  mol%. While transforming into tetragonal symmetry when  $x \geq 20$  mol%. These suggest that the orthorhombic and tetragonal phases co-exist in the ceramics with 5 mol%  $\langle \text{Ta} \rangle < 20$  mol% at room temperature. All samples have high density, ranging from 4.46 to 4.79 g/cm<sup>3</sup>. As the result of SEM images, the grain growth was decreased with the increase of Ta substitution. The ceramics become 'softening', leading to improvements in  $k_p$ ,  $\epsilon_r$  and  $d_{33}$ , but a decrease in  $Q_m$ . Excellent properties of  $k_p = 0.46$ ,  $d_{33} = 293$  pC/N,  $\epsilon_r = 1,583$  and  $T_c = 340^\circ\text{C}$  were obtained when  $\text{Ta} = 15$  mol%.

**Keywords:** Lead-free, Ta, LNKNS, MPB

#### 1. 서 론

최근 들어, 에너지하베스팅소자, 압전액츄에이터, 초음파모터 등으로 활발히 응용되고 있는 압전 세라믹스가 연구자들에 의해 많은 관심을 받고 있다. 그 동안 이들 소자에 응용되는 압전 세라믹스는  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 세라믹스가 주류를 이루었으나, WEEE (waste electrical and electronic equipment), RoHS (restriction of hazardous substance) 등에 따른 환경규제 정책에 따라 Pb를 함유한 전기 전자제품의 생산이 제한받고 있는 실정이다 [1]. 따라서, 이 PZT( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ )계 조성세라믹스를 대

체할 무연 압전 세라믹스 개발이 필요하다. 현재, lead-free 중 압전 특성이 우수한  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  (NKN)을 기반으로 한 조성에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

일반적인 소결방법으로 소성된 NKN 세라믹스는 보통 압전상수  $d_{33} = 80$  pC/N, 전기 기계 결합계수  $k_p = 36\text{--}40\%$ , 전기적 품질계수  $Q_m = 130$ 의 전기적 특성을 가진다. 그러나 이러한 방법으로 소결되어진 NKN 세라믹스는 충분한 밀도를 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있다 [2].

이러한 단점을 보완하기 위하여 산화물 소결조제의 첨가 또는 특별한 소결 과정에 의하여 NKN 세라믹스

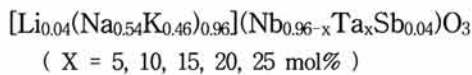
a. Corresponding author: juhyun57@semyung.ac.kr

의 밀도를 향상시킬 수 있다. 더욱이, 이 NKN 세라믹스 orthorhombic에서 tetragonal 상으로의 변하는 상전이영역 때문에 Bi, Li, Ta, Sb, [4-9] KCT [10] 등의 적은 양으로 도핑 하여도 확실히 압전 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 방법 이외에도 소결성을 높이기 위한 연구가 계속 진행되어지고 있다 [11-14].

본 연구에서는  $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}](\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 의 조성에서 Ta의 치환량의 변화를 주어 그에 따른 압전 및 유전 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 다음과 같은 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법에 의해 시편을 제조하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 시료를 조성에 따라  $10^{-4}$  Φg까지 측정하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 Φ zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료는 900℃ 6시간 동안 하소하였다. 하소된 시료들은 조성식과 같이 물비에 맞게 평량 후 2차 혼합 분쇄하였다.

건조된 시료에 PVA (poly vinyl alcohol)(0.5 wt% 수용액) 5 wt%를 첨가하고 21 Φ 성형 틀에 2 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3시간 동안 PVA를 태워버린 후, 승하강 온도 구배를 5℃/min로 하여 1,100℃에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 스크린 프린트 법으로 도포한 뒤, 600℃에서 10분 간 열처리하였고 120℃ 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 직류 전계를 30분간 인가하여 분극하였다.

분극된 시편을 24시간 경과 후 impedance analyzer (Agilent 4,294)를 이용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4,304)를 이용하여 1 KHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며 [15], 시편의 미세 구조 및 결정 구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ta의 mol% 치환에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 페로브스카이트(perovskite) 구조 나타내고 있다. XRD 패턴의 결과로 보아 Ta가 5 mol% 치환된 시편에서는 orthorhombic상을 보이고 10~15 mol% 치환된 시편에서는 orthorhombic상과 tetragonal상이 동시에 존재하며 20 mol% 이상에서는 tetragonal상으로 전이되었다. 이 같은 결과는 Ta가 10~15 mol% 치환된 조성에서 orthorhombic상과 tetragonal상이 동시에 존재하는 MPB (morphotropic phase boundary)인 것으로 사료된다. 일반적으로 MPB에서 압전세라믹스의 전기적인 특성이 향상된다는 것은 많은 실험을 통해 보고되어 왔다.

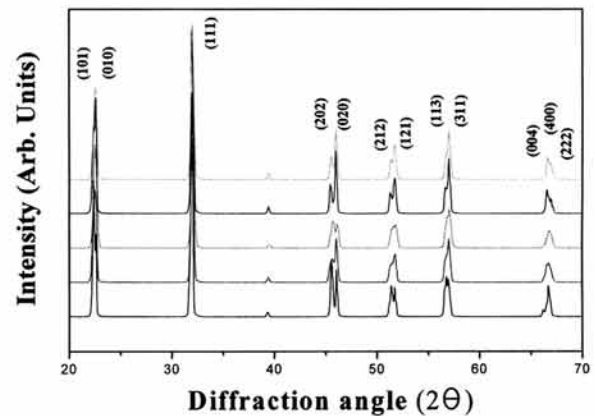
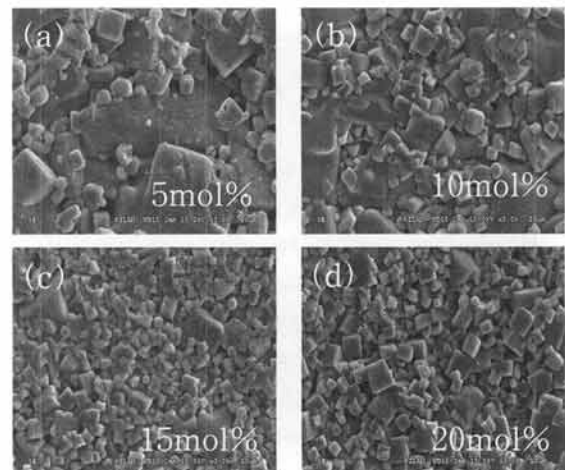


Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of Ta concentration.



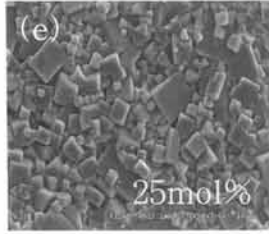


Fig. 2. Microstructure as a function of Ta concentration, (a) 5 mol% Ta, (b) 10 mol% Ta, (c) 15 mol% Ta, (d) 20 mol% Ta, and (e) 25 mol% Ta.

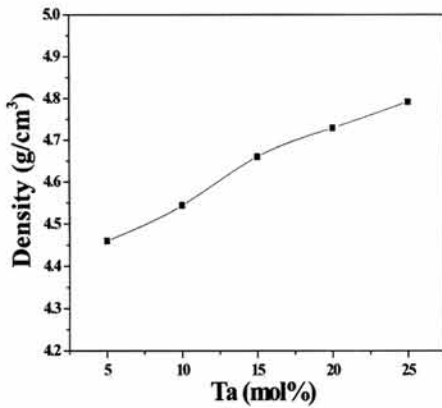


Fig. 3. Sintered density of Li and Sb-modified KNN ceramics as a function of Ta substitution level.

그림 2는 Ta의 치환에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Ta의 증가에 따라 입경의 크기가 감소하여 그 크기가 균일하여지는 경향을 보였다. 이는 1,370°C의 높은 녹는점을 가지는  $\text{KTaO}_3$  때문에 시편의 소결온도가 증가하여 grain 성장억제에 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다 [3].

그림 3은 Ta의 mol% 치환에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Ta의 증가에 따라 밀도는 증가하는 경향을 보였으며, Ta가 25 mol% 치환된 시편에서 4.792 g/cm<sup>3</sup>을 나타내었다. 이러한 결과는 Ta가 치환되면서 grain의 크기가 감소하며 균일하여져서 기공이 감소하였기 때문으로 사료된다.

그림 4는 Ta의 mol% 치환에 따른 시편의 전기기계결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다.  $k_p$ 는 15 mol%까지 증가하였고 이후에 감소하는 경향을 보였다.  $k_p$ 의 최대값은 15 mol%의 Ta가 치환된 시편에서 0.46으로 나타났다. 이러한 결과는 Ta가 치환되면서 시편의 소결되는 온도가 증가하여 alkaline 원소의 증발에 의한

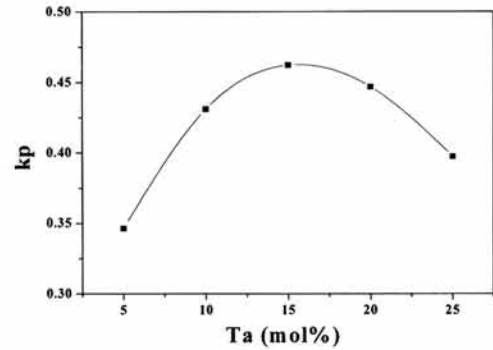


Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) as a function of Ta concentration.

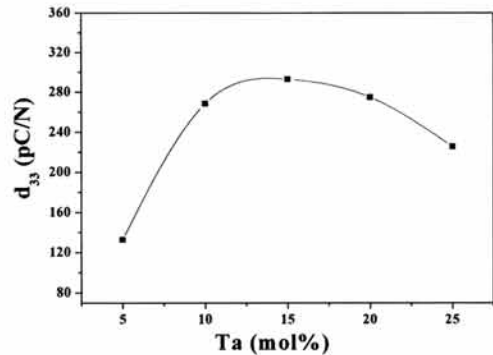


Fig. 5. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) as a function of Ta concentration.

손실 없이 소결되었기 때문에  $k_p$ 가 향상된 것으로 사료된다. 15 mol% 이후에 감소하는 결과는 과잉의 Ta가 치환되면서 소결되는 온도가 더 높아져 최적의 소결 온도에서 벗어난 것으로 사료된다. 더불어, 10~15 mol% 치환 조성에서 orthorhombic상과 tetragonal상이 동시에 존재하는 MPB에 압전 특성이 향상된 것이라 생각된다.

그림 5는 Ta의 치환에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ )를 나타낸 것이다.  $d_{33}$ 는  $k_p$ 와 동일한 경향을 나타내고 있으며, Ta가 15 mol% 치환된 시편에서 293 pC/N의 최대값을 나타내었다. 이 결과는 밀도의 향상과 grain의 크기가 균일하게 되었기 때문으로 사료된다.

그림 6은 Ta의 mol% 변화에 따른 시편의 유전상수( $\epsilon_r$ )를 나타낸 것이다.  $\epsilon_r$ 은 Ta가 15 mol% 치환된 시편에서 1,583의 최대값을 나타내었으며, 이 결과는  $k_p$ 와  $d_{33}$ 의 결과와 동일하다.

**Table 1.** Physical characteristics of the sample as a function of Ta concentration.

Sintering Temp.[°C]	Mol [%]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$K_p$	$Q_m$	$d_{33}$ [pC/N]	Dielectric constant	$T_{O-T}$	$T_c$
1,100°C	5	4.46	0.34	105	132	636	85	391
	10	4.54	0.43	53	268	1,312	50	370
	15	4.66	0.46	54	293	1,583	35	340
	20	4.72	0.44	69	274	1,606	14	316
	25	4.79	0.39	72	225	1,470	-24	295

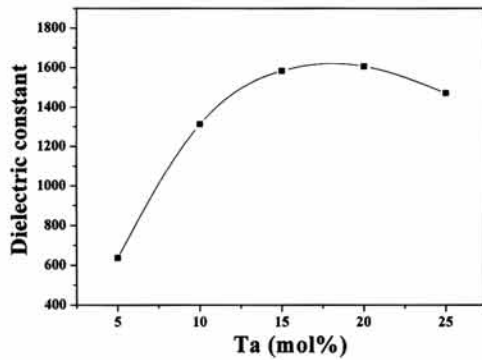
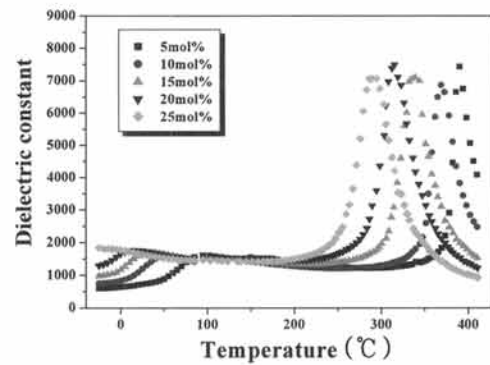
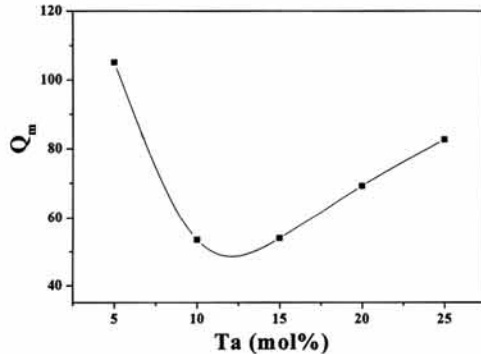
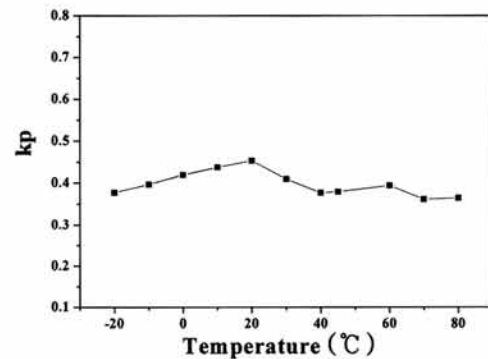
**Fig. 6.** Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) as a function of Ta concentration.**Fig. 8.** Dielectric constant as a function of Ta concentration.**Fig. 7.** Mechanical quality factor( $Q_m$ ) as a function of Ta concentration.**Fig. 9.** Temperature dependence of electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of specimens.

그림 7은 Ta의 mol% 치환에 따른 시편의 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다.  $Q_m$ 은 Ta가 5 mol% 치환 조성은 orthorhombic상으로  $Q_m$  105로 최대값을 나타냈고, 점차 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 역시, Ta가 10~15 mol% 치환된 조성에서 orthorhombic상과 tetragonal상이 동시에 존재하는 MPB에서  $Q_m$ 이 낮은 PZT시스템의 경향성과 일치하고 있다 [16].

그림 8은 Ta의 mol% 치환에 따른 시편의 유전상수 온도 의존성을 나타낸 것이다. Ta가 증가함에 따라 1차 상전이 온도 (orthorhombic-tetragonal,  $T_{O-T}$ )와 curie 온도( $T_c$ )가 동시에 감소하였고 상전이가 완만해지는 것으로 보아 'softening' 효과를 나타내는 것으로 사료된다 [3]. Ta가 15 mol% 치환된 시편에서  $T_{O-T}$ 는 35°C 부근에서 나타났으며  $T_c$ 는 340°C 부근에서 일어나는 것을 확인할 수 있다.

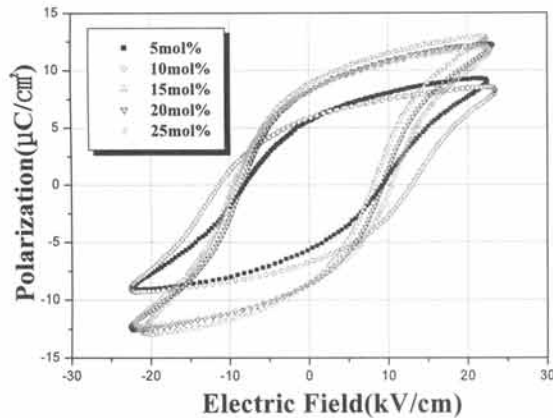


Fig. 10. Effect of Ta-substitution level on P-E hysteresis loop.

그림 9는 Ta가 15 mol% 치환된 시편에  $k_p$ 의 온도 의존성을 나타낸 것이다. Ta가 15 mol% 치환된 시편은 측정온도  $-20\sim 80^\circ\text{C}$ 에서  $k_p$ 가 0.36~0.45로 변화를 보였다. 이러한 결과는 Ta가 치환되면서 시편의  $T_{O-T}$ 가 낮아져 상온 근처에 존재하게 되어 온도변화에 따라  $k_p$ 가 변하는 것으로 생각된다 [12]. 그림 10은 Ta가 치환된 시편의 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 최적의 조성인 15 mol%가 치환된 시편의 잔류분극( $P_r$ )과 항전계( $E_c$ ) 값은 각각  $8.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와  $8.08 \text{ kV}/\text{cm}$ 를 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $[\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}](\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 의 조성에 Ta의 치환량의 변화를 주어 그에 따른 압전 및 유전 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 회절패턴 분석 결과에서 Ta가 10~15 mol% 치환된 조성에서 orthorhombic상과 tetragonal상이 동시에 존재하는 MPB인 것으로 사료된다.
2. SEM 사진의 분석 결과 Ta의 치환량의 증가에 따라 그레인 사이즈는 작아지고 더 균일하게 되는 것은 Ta는 그레인 성장을 억제하는 것으로 나타났다.
3. Ta가 15 mol% 치환되었을 때 전기기계결합계수  $k_p = 0.46$  압전상수  $d_{33} = 293 \text{ pC}/\text{N}$  유전상수  $\epsilon_r = 1,583$ ,  $T_c = 340^\circ\text{C}$  최적의 값으로 나타났다.

#### 감사의 글

"This work was supported by the Power Generation & Electricity Delivery of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Knowledge Economy. (No. 2010T100100282) and was partially supported by Basic Science Research Program through NRF funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2010-0022117)".

#### REFERENCES

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nagamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [2] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 438 (1959).
- [3] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys.*, A91, 167 (2008).
- [4] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4141 (2004).
- [5] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 97, 114105 (2005).
- [6] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, 59, 241 (2005).
- [7] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. J. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1190 (2005).
- [8] S. J. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Z. Zang, and J. F. Wang, *J. Appl. Phys.*, 100, 104108 (2006).
- [9] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 3182905 (2005).
- [10] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 97, 114 (2005).
- [11] Y. Lee, B. Seo, Y. Oh, and J. Yoo, *J. Korean Phys. Soc.*, 57, 959 (2010).
- [12] B. Seo and J. Yoo, *J. Korean Phys. Soc.*, 57, 967 (2010).
- [13] Y. Lee, J. Yoo, K. Lee, I. Kim, J. Song, and Y. Park, *J. Alloys Comp.*, 506, 872 (2010).
- [14] D. Kim, J. Yoo, I. Kim, and J. Song, *J. Appl. Phys.*, 105, 061642 (2009).
- [15] IEEE Standards Board, IEEE Standards on Piezoelectricity, *IEEE Standard 176* (1978).
- [16] J. Fu, R. Zou, D. Lv, Y. Liu, and Y. Wu, *J. Mater. Sci.*, 21, 241 (2010).