

## Columbite법으로 제조된 (Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> 세라믹스의 하소온도에 따른 유전 및 압전 특성

라철민, 류주현<sup>a</sup>

세명대학교 전기공학과

### Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> Ceramics Manufactured Using Columbite Methods with Calcination Temperature

Cheol-Min Ra and Ju-Hyun Yoo<sup>a</sup>

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received January 6, 2016; Revised January 25, 2016; Accepted February 23, 2016)

**Abstract:** In this paper, in order to develop optimum composition ceramics with excellent piezoelectric properties, (Na<sub>0.525</sub>K<sub>0.443</sub>Li<sub>0.037</sub>)(Nb<sub>0.823</sub>Sb<sub>0.08</sub>Ta<sub>0.037</sub>)O<sub>3</sub> + 0.3 wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.4 wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics were synthesized by conventional solid-state method. The calcination temperature of columbite precursors were fabricated at temperature range from 950°C to 1,150°C and sintering aids with low melting point were added to densify these ceramics. Effect of calcination temperature on dielectric and piezoelectric properties of ceramics were investigated. The ceramics with B-site columbite precursors at temperature of 1,100°C obtained the optimal values of d<sub>33</sub>=272 [pC/N], k<sub>p</sub>=0.51, Q<sub>m</sub>=102, ε<sub>r</sub>=978.

**Keywords:** Calcination temperature, Columbite methods, Dielectric and piezoelectric properties

#### 1. 서 론

일반적으로, 압전 세라믹스는 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)와 같은 perovskite 구조를 갖는 조성이 우수한 압전 특성과 높은 큐리 온도 등으로 인해 초음파 센서, 통신 기기, 압전 변압기, 레조네이터 및 필터 등에서 널리 사용되고 있다. 그러나, PZT계 세라믹은 다량의 납을 포함하고 있으며 이것들은 인체에 유해하고 환경오염을 유발하기 때문에 최근 선진국을 중심으로 pb-free 압전 세라믹스의 친환경적인 재료의 개발에 대하여 관심이

집중되고 있다. 이러한 친환경 재료로 Pb-free 압전 세라믹스의 3가지 타입으로 Bi-layer-structured ceramics, Bi-perovskite type ceramics, NKN based ceramics의 연구가 폭넓게 진행중이다. NKN 세라믹스는 일반적인 보통 소결방법을 통해서 낮은 밀도 등으로 인하여 압전 디바이스로 적용하기에 어려움을 겪고 있다.

이에 따른 해결책으로 NKN계 재료에 저융점을 갖는 첨가물들인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub>, CuO 등을 첨가하여 소결온도를 낮추고, 저온에서 액상형성을 유도함으로써 치밀화를 촉진시키는 방법 또는 LiTaO<sub>3</sub>, LiSbO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>와 같은 복합 산화물을 첨가하여 새로운 고용체를 형성함으로써 소결성의 향상과 밀도를 치밀화를 개선시키는 방법이 논의되고 있으며, 높은 밀도를 얻기 위하여 spark plasma sintering, hot pressing 등 방법을 이용하여 높은 밀도를 얻을 수 있으나 이러한 과정들은 높은 비용 때문에 일반적으로 사용이 어렵다.

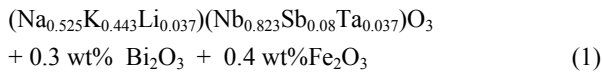
**a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr**

또한 columbite 방법은 NKN시스템에서 파이로클로 상을 감소시키는데 효과적인 방법이다.

본 연구에서는 Pb-free (Na,K,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> 세라믹스를 columbite 방법을 사용하여 제작하고, 저융점을 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 소결조제로 첨가하여 소결성의 향상과 치밀화를 하였고, B-site 하소온도에 변화를 주어 이에 따른 유전 및 압전 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 10<sup>-4</sup> g까지 칭량하였고, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 불을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 각각 columbite 방법으로 B-site 하소 온도를 각각 950°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,150°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 시료와 A-site 시료에 소결조제 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0.3, 0.4 wt% 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고, 직경 17 Φ의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 1시간 동안 burn out하여 PVA를 제거하였다. 승하강 온도 5°C/min로 하여 1,030°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소성된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리를 하였다. 상온에서 3 kV/mm의 직류전계를 인가하여 30분 동안 분극처리를 하였으며, 특성은 24시간 에이징 후에 측정하였다. 유전 특성을 조사하기 위해서 LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형간섭법(linear-intercept technical method)을 사용하여 산출하였으며, 압전상수 d<sub>33</sub>는 Piezo-d<sub>33</sub> meter (APC, YE 2730A)을 이용하여 측정하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 impedance analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

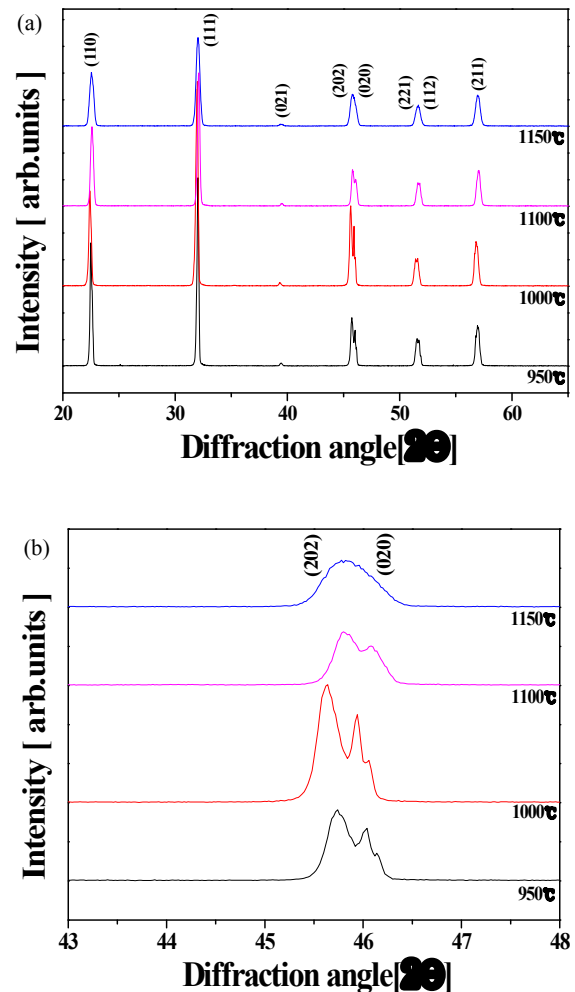


Fig. 1. Enlarged X-ray diffraction patterns of specimens with calcination temperature.

그림 1(a)는 1,030°C의 소결온도에서 소성된 시편의 B-site 하소온도 변화에 따라 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보여지듯이 모든 시편은 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었고, 2차상은 관찰되지 않았다. 그림 1(b)는 42에서 48까지 확대한 XRD회절패턴을 나타내고 있다. B-site 하소온도 950°C, 1,000°C, 1,100°C의 시편은 (202)/(020) 분리된 피크 상을 나타낸다. 세 개의 시편은 사방정계상(orthorhombic phase)으로 사료되고, B-site 하소온도가 증가함에 따라 (202)/(020) 피크가 합쳐지는 삼방정계상(trigonal phase)으로 사료된다.

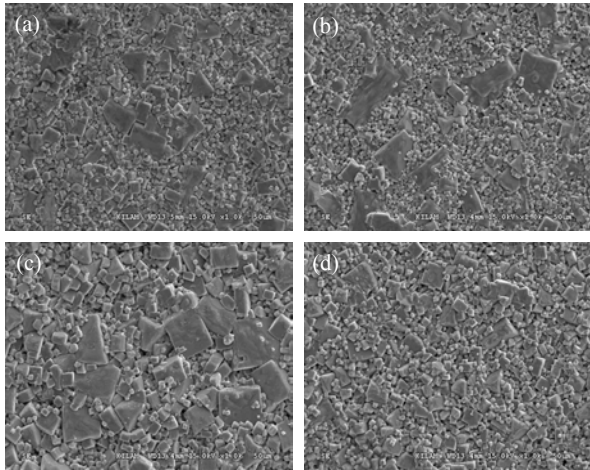


Fig. 2. The SEM micrographs of specimens as a function of calcination temperature : (a) 950°C, (b) 1,000°C, (c) 1,100°C, and (d) 1,150°C.

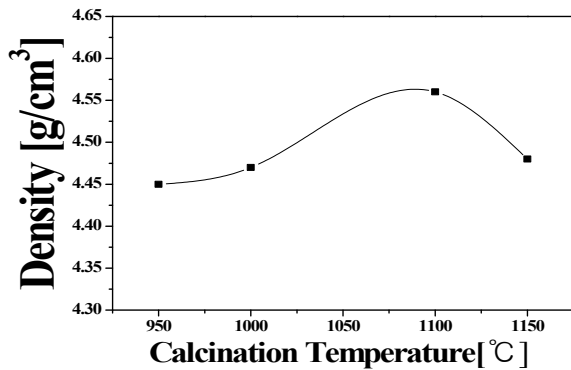


Fig. 3. Density of specimens as a function of calcination temperature.

그림 2는 B-site 하소온도 변화에 따른 시편의 미세 구조를 나타낸 것이다. 하소온도의 변화는 결정화에 영향을 미쳐 미세구조를 제어할 수 있다고 알려져 있다. B-site 하소온도의 증가에 함께 시편의 그레인 크기가 1,100°C까지 증가하다가 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 3은 B-site 하소온도 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 하소온도 변화에 따라 밀도는 점점 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 하소온도 1,100°C에서 4.56 g/cm<sup>3</sup>로 최댓값을 나타내었다.

이러한 결과는, 하소온도의 변화가 K와 Na의 휘발에 영향을 주어 결정화에 기여하고, 저융점을 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함으로써 액상을 형성하여 소결성이 향상되어 밀도가 증가하는 것으로 사료된다.

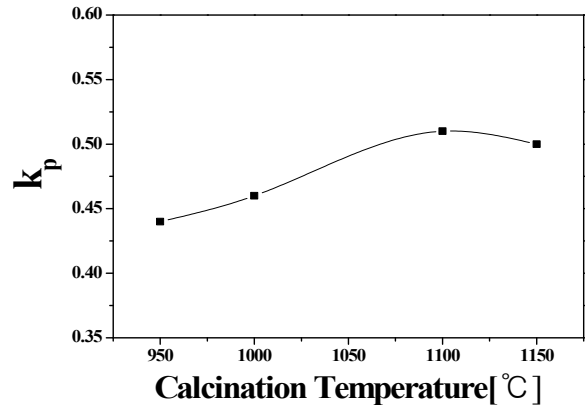


Fig. 4. Electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of specimens as a function of calcination temperature.

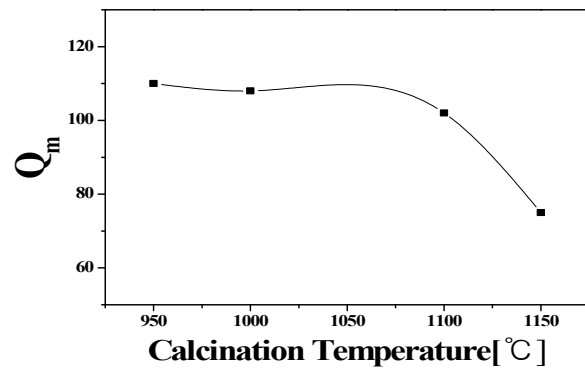


Fig. 5. Electromechanical quality factor( $Q_m$ ) of specimens as a function of calcination temperature.

그림 4는 B-site 하소온도 변화에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. B-site 하소온도의 증가에 따라  $k_p$ 는 상승하다가 감소하는 경향을 나타내었으며 1,100°C의 온도에서 가장 높은 값을 보였고, 그 이후 감소하였다. 이 결과는 XRD 패턴에서 볼 수 있는 것처럼 정방정과 사방정이 공존하는 MPB영역을 형성하여 특성이 크게 증가하는 것으로 사료되며, 더 높은 하소온도에서는 정방정상으로 상이 바뀌어 특성이 감소하는 것으로 사료된다. 또한, 그레인이 감소하였기 때문에 사료된다.

그림 5는 B-site 하소온도의 변화에 따른 기계적 품질계수 ( $Q_m$ )을 나타낸 것이다.  $Q_m$ 은 950°C에서 하소한 시편에서 110으로 최댓값을 나타내었으며, 이 결과는 소결밀도의 증가와 그레인 크기의 감소에 의한 것으로 사료된다.

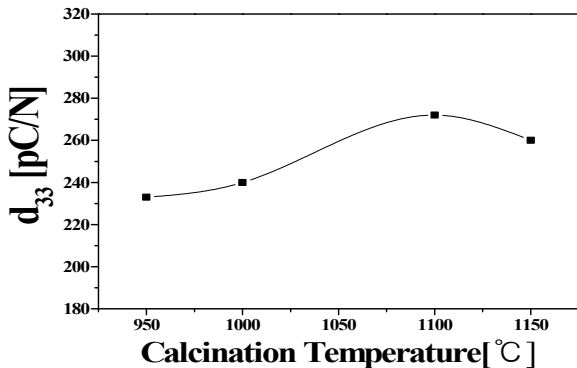


Fig. 6. Piezoelectric coefficient( $d_{33}$ ) of specimens as a function of calcination temperature.

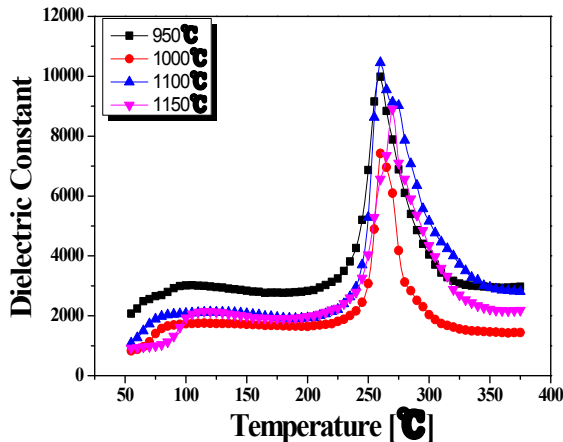


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of calcination temperature.

그림 6은 B-site 하소온도 변화에 따른 압전상수( $d_{33}$ )를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수와 동일한 경향을 보였으며, 1,100°C에서 하소한 시편에서 272 pC/N의 값을 보였다. 이는 전기기계결합계수( $k_p$ )의 결과와 동일한 결과에 의한 것으로 사료된다.

그림 7은 B-site 하소온도 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 모든 시편은 사방정계상(orthorhombic)에서 정방정계상(tetragonal)으로 변하는 1차 상전이온도( $T_{o-t}$ )가 105°C에서 115°C 사이에 존재하는 것으로 나타났고 정방정계상(tetragonal)에서 입방정계상(cubic) 사이의 큐리온도( $T_c$ )는 260°C에서 270°C 사이에서 나타난 것을 확인할 수 있다.

표 1은 B-site 하소온도 변화에 따른 시편의 유전 및 압전 특성을 나타낸 것이다. 1,100°C에서 하소한

Table 1. Physical properties of specimens as a function of calcination temperature.

Calcination temp. [°C]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$k_p$	Dielectric constant	$d_{33}$ [pC/N]	$Q_m$
950	4.45	0.44	950	233	110
1,000	4.47	0.46	912	240	108
1,100	4.56	0.51	978	272	102
1,150	4.48	0.50	1,059	260	75

시편에서  $k_p$ 가 0.51,  $d_{33}$ 가 272 [pC/N], 밀도 4.56 [g/cm<sup>3</sup>], 265°C의 큐리온도( $T_c$ )를 얻었다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 우수한 압전 및 유전 특성을 갖는 세라믹스 개발을 위하여  $(\text{Na}_{0.525}\text{K}_{0.443}\text{Li}_{0.037})(\text{Nb}_{0.823}\text{Sb}_{0.08}\text{Ta}_{0.037})\text{O}_3 + 0.3 \text{ wt}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.4 \text{ wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  조성에 B-site 하소온도의 변화가 유전 및 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. B-site 하소온도의 변화에 따라 밀도는 1,100°C의 온도에서 4.56 g/cm<sup>3</sup>의 최댓값을 나타내었고, 하소온도 1,150°C에서 감소하였다.
2. B-site 하소온도가 증가함에 따라 최적의 압전상수, 전기기계 결합계수는 1,100°C에서 하소된 시편에서 272 pC/N, 0.51의 최댓값을 나타냈다.
3. B-site 하소온도 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성에서 모든 시편에서 두 개의 상전이 온도를 나타내고 있으며, 하소온도 변화에 따라 1차 상전이 온도( $T_{o-t}$ )와 큐리온도( $T_c$ )는 큰 변화를 보이지 않았다.  $T_c$ 는 약 265°C 부근에서 나타났다.
4. XRD 패턴에서 B-site 하소온도가 1,150°C 일 때, 피크가 합쳐지는데 이 결과는 K와 Na의 휘발에 의해 결정구조에 영향을 주어 삼방정상이 나타나는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2015년도 세명대학교 교내학술연구비로 수행하였음.

## REFERENCES

- [1] F. Li, D. Xiao, J. Wu, Z. Wang, C. Liu, and J. Zhu, *J. Ceram. Int.*, **40**, 14601 (2014).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.045>]
- [2] C. Liu, D. Xiao, T. Huang, J. Wu, F. Li, and J. Zhu, *Ceram. Int.*, **40**, 7589 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.113>]
- [3] Y. C Lee, T. K Lee, and J. H Jan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 3145 (2011).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.010>]
- [4] J. Y Ha, J. W Choi, C. Y Kang, D. J Choi, H. J Kim, and S. J Yoon, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 396 (2005).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.006>]
- [5] X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, and J. Zeng, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1283 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.012>]
- [6] L. Hui, Y. Zupei, W. Lingling, and C. Yunfei, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 638 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.024>]
- [7] F. Gao, R. Hong, J. Liu, Z. Li, and C.S Tian, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>]
- [8] I. Y. Kang, I. T. Seo, Y. J. Cha, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Sung, and J. H Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2381 (2012).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.030>]
- [9] J. H. Yoo, Y. H. Lee, D. H. Kim, I. H. Lee, J. S. Kwon, and D. S. Paik, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 126 (2008).
- [10] D. H. Lee, S. H. Lee, S. P. Nam, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **23**, 11 (2010).