

## 비화학양론적인 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3$ 세라믹스의 유전 및 압전특성

신상훈<sup>1</sup>, 노정래<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

### Piezoelectric and Dielectric Properties of Non-stoichiometric $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3$ Ceramics

Sanghoon Sin<sup>1</sup>, Noh jung-rae<sup>1</sup>, and Juhyun Yoo<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 24, 2012)

**Abstract:** In this study non-stoichiometric  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3$  ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction method. The effect of Ta-substitution on the dielectric and piezoelectric properties were investigated. X-ray diffraction analysis of all the specimens less than x= 15 mol% indicated orthorhombic phase. Thereafter, the specimens showed orthorhombic phase near to pseudo-cubic. Sinterability of all the specimens was improved due to secondary products such as KCT and KCN. The ceramics with x= 5 mol% showed the optimum values of piezoelectric constant( $d_{33}$ )= 150 pC/N, electromechanical coupling factor ( $k_p$ )= 0.45, electromechanical quality factor ( $Q_m$ )= 418.9 and dielectric constant( $\epsilon_r$ )= 567. Accordingly, These results indicate that the composition ceramics is a promising candidate for lead-free material.

**Keywords:** Non-stoichiometric, Piezoelectric, Ta, NKN

#### 1. 서론

일반적으로, 압전세라믹스는  $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)와 같은 perovskite 구조를 갖는 조성이 우수한 압전 특성과 높은 큐리온도 등으로 인하여 압전 변압기, 초음파 센서, 액추에이터, 레조네이터 및 필터 등에서 널리 사용되어지고 있다.

하지만 PZT계 세라믹스와 같은  $PbO$ 가 포함되어 있는 물질은 1,000°C 부근에서 급격한 휘발에 따른 손실과 그에 따른 조성의 변화로 인하여 압전특성의

감소와 인체에 치명적인 중독 문제를 야기시키며, 환경오염에 관한 문제로 인하여 사용이 규제되고 있는 추세이다. 그 결과  $Pb$ 가 포함되지 않은 무연 압전 세라믹스의 개발에 많은 연구가 이루어지고 있으며 2004년에 Saito 등에 의해 개발된 NKN 압전 세라믹스 조성이 우수한 압전 특성과 큐리 온도 (430°C)로 인하여 많은 주목을 받고 있다 [1]. 하지만, 순수한 NKN 세라믹스는 일반적인 보통 소결방법을 통해서 낮은 밀도 등으로 인하여 압전 디바이스로 적용하기에는 큰 어려움을 겪고 있다. 이에 따른 해결책으로 Li, Bi, Sb, Ce, Ta KCT, KCN [2-8] 등과 같은

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

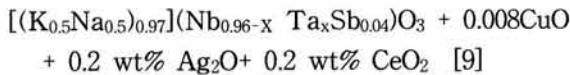
다른 첨가물을 치환 혹은 첨가하는 방식으로 특성을 개선시키는 방법이 주로 논의되고 있으며, 이 이외에 조성의 불균형을 이루는 비화학량론적 조성 또한 소개되었다. 화학량론에서 벗어난 조성을 비화학량론적 조성이라 부르며, 비화학량론적 조성은 그래인 모양, 결정학적 구조의 결합, 전기 전도성과 같은 물리적 특성에 영향을 미친다는 것이 발견되어졌다. 비화학량론적 조성은 세라믹의 미세구조와 소결성 등에 원인을 줄 수 있기 때문에 비화학량론적 조성 세라믹에 관한 연구는 우수한 압전특성을 갖는 Pb-free 압전재료를 개발하기 위하여 필요하다.

$(K_xNa_{1-x})(Nb_ySb_{1-y})O_3$  세라믹스는  $ABO_3$  페로브스카이트 구조를 가지고 있다. 만일  $(K_xNa_{1-x})$ 의 A-site mol 퍼센트가  $(Nb_ySb_{1-y})$ 의 B-site mol 퍼센트보다 작다면 비화학량론적 조성을 만들 수 있다 [9,10]. 또한, 비화학량론적 조성일 경우  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $CuO$   $Ta_2O_5$ 가 혼합된 경우 하소과정에서 서로 반응하여  $K_aCu_bNb_cO_d$  [6],  $K_aCu_bTa_cO_d$  [7]와 같은 2차 생성물을 생성한다. 이 이차 생성물은 소결조제로서 작용하여 소결온도를 낮추고, 유전 및 압전특성을 향상시킬 수 있다 [9].

본 실험에서는 우수한 압전특성을 갖는 비화학량론적 조성의 압전 세라믹스를 개발하기 위하여  $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3 + 0.008CuO + 0.2 \text{ wt\% Ag}_2O + 0.2 \text{ wt\% CeO}_2$ 의 조성에 Ta의 치환량의 변화를 주어 그에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

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



$$(X = 0, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mol\%})$$

$Ag_2O$ 를 제외한 원료는 조성식에 따라 99% 이상의 순도를 가지는 시료를  $10^{-4}$  g까지 측정하였고 아세톤을 분산매로 하여 3  $\Phi$  zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료는 900°C 6시간 동안 하소하였다.

하소한 후 첨가제 0.2 wt%  $Ag_2O$ 를 2차 혼합 분쇄

하였다.

건조된 시료에 PVA (0.5 wt% 수용액) 5 wt%를 첨가하고 21  $\Phi$  성형 틀에 15 MPa의 힘을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 PVA를 태워버린 후, 승하강 온도 구배를 5°C/min로 하여 1,100°C에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트 법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분 간 열처리하였고 30°C 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 직류 전계를 30분 간 인가하여 분극하였다.

분극된 시편을 24시간 경과 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 이용하여 1KHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진 법을 이용하여 계산하였으며 [11], 시편의 미세 구조 및 결정 구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 Ta mol% 변화에 따른 XRD 회절 패턴이다. XRD 회절 분석 결과 전형적인 perovskite 구조를 보이고 있다.

그림 1(b)는 43°에서 48°까지 확대된 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ta가 0 mol%부터 15 mol%까지 모두 orthorhombic 상인 것을 확인할 수 있으나 이후 (202), (020) 사이 점차 단일 피크로 됨에 따라 상온에서 orthorhombic 상이 약하여 pseudo-cubic 상에 가깝다고 사료된다. 이 이유는 Ta의 과잉 치환에 따른 상의 변화로 해석된다 [12]. 또한, 35° 부근에 이차상이 발견되기는 하였으나 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 시편의 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다 [13].

그림 2는 Ta 치환량에 따른 SEM 이미지를 나타내고 있다. Ta 치환량에 따라 입경은 3.36  $\mu m$ , 3.2  $\mu m$ , 2.98  $\mu m$ , 2.68  $\mu m$ , 2.22  $\mu m$ , 1.45  $\mu m$ 로 각각 조사되었다. 이를 통해 입경은 Ta 치환량에 따라 서서히 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 원인으로 비화학량론 조성에서 하소과정에서 생성된 이차 생성물  $K_aCu_bNb_cO_d$  (이하 KCN),  $K_aCu_bTa_cO_d$  (이하 KCT) 등이 소결조제로써 작용하여 소결온도에 영향을 주

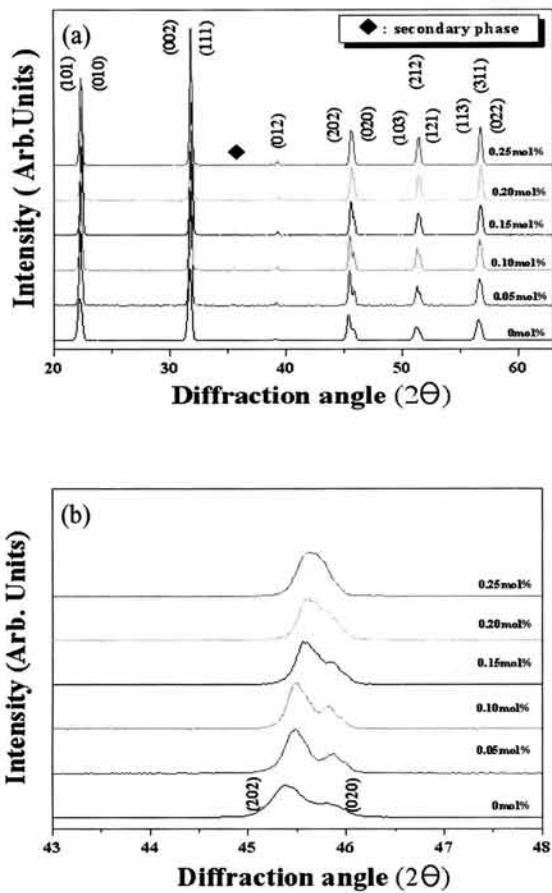


Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of Ta concentration in the range  $2\theta$  ((a)  $20^\circ \sim 60^\circ$ , (b)  $43^\circ \sim 48^\circ$ ).

어 grain들의 성장을 억제하여 치밀화된 것이라 사료된다.

그림 3은 Ta 치환량에 따른 밀도를 나타내고 있다. 밀도는 Ta 치환량에 따라  $4.49 \text{ g/cm}^3$ 로부터 서서히 증가하여  $4.95 \text{ g/cm}^3$ 의 값에 도달하였다. 이와 같이 밀도가 증가한 것은 역시, 하소과정에서 생성된 이차 생성물 KCN, KCT 등이 액상으로 작용하여 소결성을 향상시킨 것으로 생각된다.

그림 4는 Ta 치환에 따른 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )이다. Ta 치환량의 증가에 따라  $k_p$ 는 증가하여 5 mol%Ta에서 최고의 값 0.457을 보이고 이후 감소하였다. 이는 소결 조제로써 형성되어, 작용한 KCT, KCN이 소결성을 개선시켜 전기기계결합계수가 증가되고, 과잉 치환 시에는 그레인 경계에 편석량이 증가하여 하락한 것으로 생각된다.

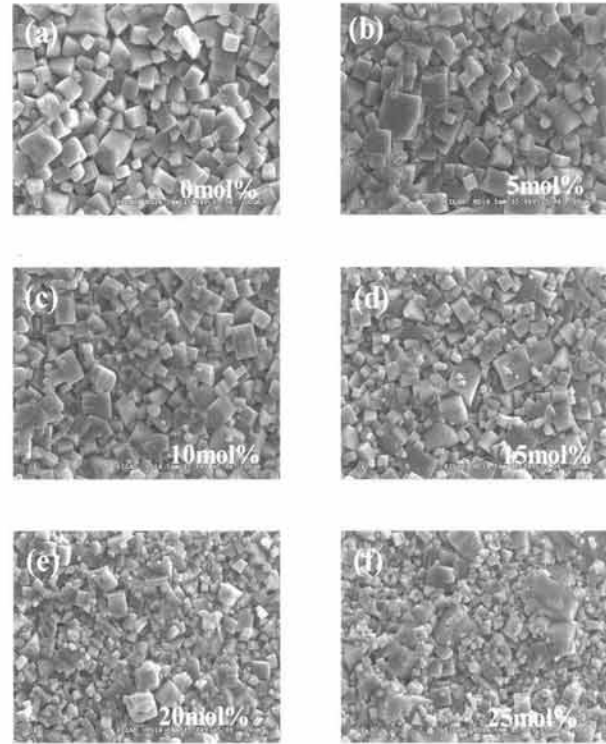


Fig. 2. Microstructure as a function of Ta concentration. (a) 0 mol%Ta, (b) 5 mol%Ta, (c) 10 mol%Ta, (d) 15 mol%Ta, (e) 20 mol%Ta, and (f) 25 mol%Ta.

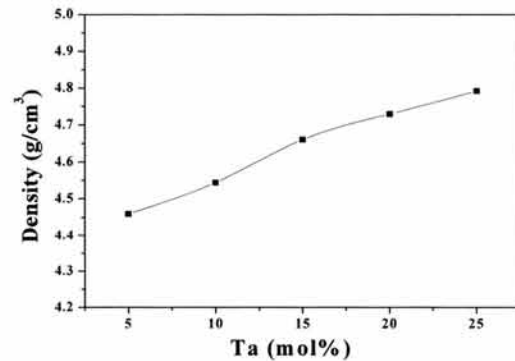


Fig. 3. Sintered density as a function of Ta substitution level.

그림 5는 Ta 치환량에 따른 기계적 품질계수이다. 보편적인 경우 전기기계결합계수 ( $k_p$ )와 반비례하는 경향을 보인다. 그러나,  $k_p$ 와 같이 증가 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 또한 소량 Ta 치환 시 소결 조제로써 형성되어 작용한 KCT, KCN이 소결성을 개선시킨 결과로 사료되며, 10 mol%에서 최고의 값 654를 나타냈다.

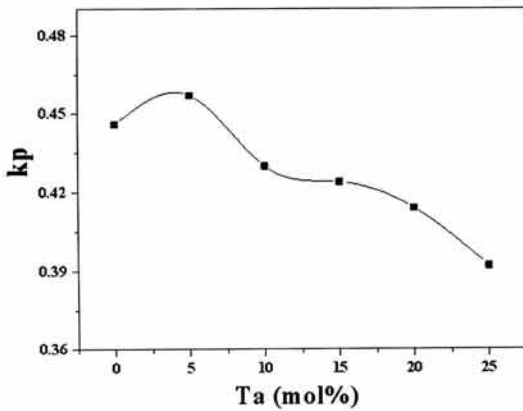


Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) with the amount of Ta concentration.

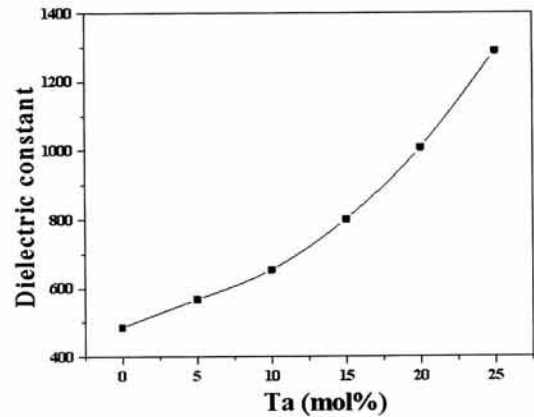


Fig. 6. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) as a function of Ta concentration.

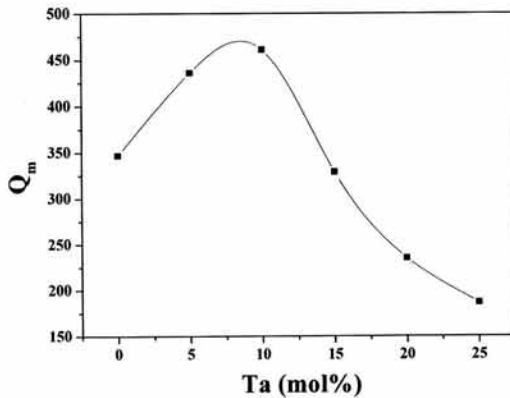


Fig. 5. Mechanical quality factor( $Q_m$ ) as a function of Ta concentration.

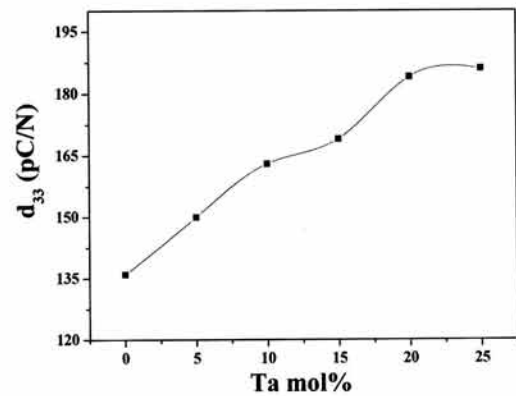


Fig. 7. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) as a function of Ta concentration.

그림 6은 Ta 치환량에 따른 유전상수 ( $\epsilon_r$ )이다. Ta 치환량의 증가에 따라 유전상수 ( $\epsilon_r$ )는 0 mol% Ta의 값 486에서 시작하여 25 mol% Ta의 값 1,289까지 점차 증가한다. 이러한 결과는 소결 조제로써 형성되어 작용한 KCT, KCN 효과 보다는 Ta치환의 증가에 따른 1차 상전이온도 ( $T_{o-t}$ )가 점차 상온 쪽으로 이동해 감에 따라 상온에서 유전상수를 증가시킨 것으로 생각된다.

그림 7은 Ta 치환량에 따른 압전상수 ( $d_{33}$ )이다. Ta 치환량의 증가에 따라 압전상수( $d_{33}$ )는 유전상수와 마찬가지로 0 mol% Ta의 값 135 pC/N에서 시작하여 25 mol% Ta의 값 186 pC/N까지 점차 증가하였다. 이것은 유전상수의 증가에 따라 증가한 것으로 생각된다.

그림 8은 Ta 치환량에 따른 유전상수 온도 의존성을

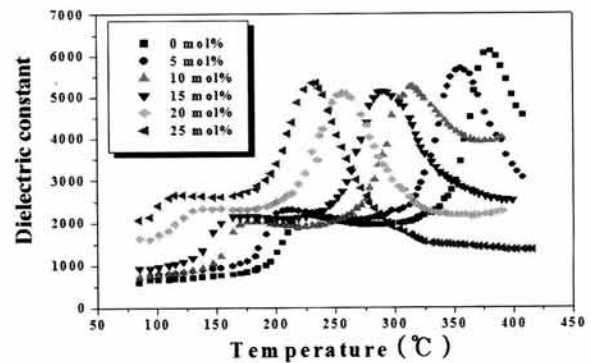


Fig. 8. Dielectric constant as a function of Ta concentration .

나타내고 있다. 치환량의 증가에 따라서 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 일차상전이 온도 ( $T_{o-t}$ )가 낮은 온도 범위 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있고,

**Table 1.** Physical characteristics of the sample with the amount of Ta substitution.

Sintering Temp. [°C]	mol%	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	d <sub>33</sub> [pC/N]	Dielectric constant	To-t	Tc
1100	0	4.495	0.446	346	135	486	217	372
	5	4.578	0.457	436	150	567	198	348
	10	4.683	0.430	460	163	654	183	315
	15	4.804	0.424	328	169	801	164	298
	20	4.883	0.414	235	183	1008	147	256
	25	4.953	0.392	136	186	1289	130	235

tetragonal 상에서 cubic 상으로 변하는 curie 온도 (T<sub>c</sub>) 또한 마찬가지로 현상을 보이고 있다. T<sub>0-t</sub>는 217°에서 130° T<sub>c</sub>는 372°에서 235°로 이동하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 [(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.97</sub>](Nb<sub>0.96-x</sub>Ta<sub>x</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> + 0.008CuO + 0.2 wt%Ag<sub>2</sub>O + 0.2 wt% CeO<sub>2</sub>의 조성에서 Ta의 치환량의 변화를 주어 그에 따른 압전 및 유전 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD Ta 0 mol%부터 15 mol%까지 모두 orthorhombic상인 것을 확인할 수 있으나 이 이후 (202), (020) 사이 점차 단일 피크로 됨에 따라 상에서 orthorhombic 상이 약하여 pseudo-cubic에 가깝다고 사료된다.

2. Ta 치환량의 증가는 grain의 성장을 억제하고 치밀화시켜 고밀도의 세라믹스를 얻을 수 있었다.

3. Ta의 치환량의 증가에 따라 To-t와 Tc 모두 낮은 온도 쪽으로 이동하였다.

4. Ta가 5 mol% 치환된 조성에서 압전상수 (d<sub>33</sub>)= 150 pC/N, 전기기계결합 계수 (k<sub>p</sub>)= 0.45, 기계적 품질계수 (Q<sub>m</sub>)= 418.9, 유전상수 (ε<sub>r</sub>)= 567의 최적의 특성을 보였다.

#### REFERENCES

- [1] M. Tackafumi, T. Norihito, I. Mutstuo, H. Tobias, and M. Takeshi, *Mater. Lett.*, 64, 125 (2010).
- [2] Y. Oh, J. Noh, J. Yoo, J. Kang, and L. Hwang, *Transactuactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 58, 1860 (2011).
- [3] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4121 (2004).
- [4] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 97, 114105 (2005).
- [5] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, 59, 241 (2005).
- [6] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. J. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1190 (2005).
- [7] S. J. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Z. Zang, and J. F. Wang, *J. Appl. Phys.*, 100, 104108 (2006).
- [8] Y. Lee, J. Yoo, K. Lee, I. Kim, J. Song, and Y. W. Park, *J. Alloys and Comp.*, 506, 872 (2010).
- [9] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Mejean, and J. F. Fernandez, *Mater. Chem. Phys.*, 123, 91 (2010).
- [10] S. H. Moon, S. H. Han, H. W. Kang, H. G. Lee, K. W. Chae, J. S. Kim, and C. I. Cheon, *Ceramics International*, 38S, 343 (2012).
- [11] IEEE Standards on Piezoelectricity, The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., *IEEE Standard*, 176 (1978).
- [12] C. Yun, Y. Zupei, and W. Lingling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1656 (2007).
- [13] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys.*, A91, 167 (2008).