

무연계 0.94(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.06Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ 세라믹의 상전이 거동과 압전 특성

Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of 0.94(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.06Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ Lead-free Ceramics

차유정^{1,2}, 남 산², 정영훈¹, 이영진¹, 백종후^{1,a}

(Yu-Joung Cha^{1,2}, Sahn Nahm², Young-Hun Jeong¹, Young-Jin Lee¹, and Jong-Hoo Paik^{1,a})

Abstract

Lead-free 0.94(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.06Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ [0.94NKN-0.06BTS] ceramics doped with 1 mol% MnO₂ were synthesized by a conventional solid state method. The phase transitional behavior and piezoelectric properties of the ceramics sintered at various temperatures were investigated. The 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at 1050 °C, having morphotropic phase boundary of orthorhombic and tetragonal phases, exhibited a microstructure with abnormal grain growth. A diffused phase transition behavior for all the specimens was verified as high degree of diffuseness (γ) values from 1.45 to 1.79. A high piezoelectric constant of $d_{33}=256$ pC/N and a satisfactory electromechanical coupling factor of $k_p=42\%$ were obtained for the relatively dense 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at 1050 °C.

Key Words : Lead-free, (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃, Relaxor ferroelectric, Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃, Piezoelectric

1. 서 론

(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN)은 높은 큐리온도와 강유전특성 및 우수한 압전특성 때문에 여러 무연 압전세라믹 중에서도 PZT계 세라믹스를 대체할 수 있는 좋은 압전재료로 생각되어 왔다[1,2]. 최근에는 NKN-SrTiO₃, NKN-LiNbO₃ 그리고 NKN-LiTaO₃ 등과 같은 NKN을 주된 조성으로 한 다양한 NKN계 고용체 세라믹스들의 높은 유전특성과 압전특성에 관한 연구결과가 보고된 바 있다[3-5]. 이들의 우수한 압전특성은 orthorhombic-tetragonal의 상전이 온도영역 T_{O-T}가 상온 가까이 이동하여, 여러 상이 공존하는 polymorph phase region이 상온 근처까지 이동한 것에 기인하는 것으로 알려져 있

다. 그러나, 이들의 상 전이 (phase transition) 온도 범위가 좁기 때문에 유전특성 및 압전특성이 온도변화에 따라 민감하게 반응하여 실질적으로 압전체를 응용함에 있어서 제한적으로 사용될 수밖에 없다. 따라서, 최근에는 NKN계 세라믹스의 우수한 유전특성과 압전특성을 보다 넓은 온도범위에서 구현하기 위하여 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)로의 유도를 통해 상전이 온도의 확산거동에 관한 연구가 보고되고 있다[6,7].

NKN 세라믹을 이용한 최근의 보고로는 NKN-Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃, NKN-CaTiO₃ 및 Sb를 치환한 NKN 세라믹스의 확산 상전이 거동에 대한 다양한 고찰이 이루어지고 있다[8-10]. 특히, Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃와 같은 Perovskite 구조의 BaTiO₃ (BT)계 산화물은 전형적인 확산 상전이 (diffused phase transition) 거동을 보여준다[11,12]. 뿐만 아니라, Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃는 ABO₃ 형태의 Perovskite 구조 산화물의 B 자리를 Sn으로 치환함으로써 BT가 가지는 120°C 정도의 큐리온도 (T_C)를 상당히 낮출 수 있다. 이러한 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃를 NKN에 고

1. 한국세라믹기술원 전자부품팀
(서울시 금천구 패션단지길 103)
2. 고려대학교 신소재공학과
a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr
접수일자 : 2009. 7. 27
1차 심사 : 2009. 8. 13
심사완료 : 2009. 8. 20

용함으로써 NKN- Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃세라믹이 완화형 강유전체로서 상전이 온도가 확산될 거라 예상되나 현재까지 이에 대한 연구는 전혀 이루어진 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 (1-x)NKN-xBa(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ [(1-x)NKN-xBTS]세라믹을 고상합성법을 이용하여 제조하고 소결온도 변화에 따른 구조적 특성과 유전, 압전특성을 평가하고 최적 조건에서 [(1-x)NKN-xBTS의 상전이 온도의 확산 거동에 대하여 분석하고자 한다.

2. 실험

(1-x)NKN-xBTS(0.01 ≤ x ≤ 0.10) 세라믹은 일반적인 고상합성법을 사용하여 제조되었으며, 출발원료로는 99.5% 이상의 순도를 가진 Na₂CO₃, K₂CO₃ 및 BaCO₃와 99.8% 순도의 Nb₂O₅, TiO₂, SnO₂를 사용하였다. 원료분말을 화학양론적인 조성 비율에 따라 0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 99.9%의 에탄올과 함께 24시간 동안 볼밀링(ball milling)한 후, 건조하여 파우더를 950°C에서 6시간 동안 하소하였다. 하소 후, 소결시편의 밀도 향상을 위하여 1 몰%의 MnO₂를 첨가하고, 입자크기를 최소화하기 위해 99.9%의 에탄올과 함께 72 시간동안 다시 볼밀링을 하였다. 건조한 후 직경 16 mm 틀에 디스크 형태로 프레스를 사용하여 성형하였다. 성형체간의 반응을 방지하기 위하여 하부에 백금판(Pt plate)을 깔고, 그 위에 샘플을 놓았다. 1000°C ~ 1150°C의 소결 온도에서 8시간 동안 소결하였으며, 이 때 승온 속도는 분당 5°C로 하였다.

소결 시편의 결정구조는 X선 회절분석기(XRD; Rigaku Corp. 2200V/PC)를 이용하여 분석하였다. 아르키메데스 방법으로 시편의 상대 밀도를 측정하였으며, 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Topcon SEM-300)으로 관찰하였다. 유전·압전 특성은 은(silver) 전극을 소결 시편의 표면에 도포한 후 550°C에서 10분간 전극 소부한다. 시편들을 125°C의 실리콘 절연유 내에서 4 kV/mm의 전기장을 15분 동안 인가하여 분극(poling)을 하였으며, 24 시간 후에 상온에서 Piezo d₃₃ Tester(American Piezo Ceramics, Penne baker Model 8000)를 이용하여 압전계수 d₃₃를 측정하였고, 임피던스 분석장치(Agilent 4294A impedance analyzer)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수와 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 이로부터 유전·압전 특성들을 측정하였다. 또한 상온~500°C의 온

도 범위와 10 kHz에서 온도에 따른 유전상수를 측정하여 Sn 조성 변화에 따른 상전이 온도(T_C)변화를 관찰하였다. 자기이력곡선(hysteresis loop)은 상온에서 ferroelectric tester(RT66A standardized ferroelectric test system, Radiant Technologies, USA)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 1000°C에서 1150°C까지 다양한 온도에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 X선 회절패턴을 보여준다. 모든 시편에서 페롭스카이트의 결정구조를 가짐을 알 수 있다. 그러나 1150°C에서 소결된 시편의 경우, 26°와 28°부근에서 약한 강도의 피크가 관찰되었으며, 이는 비교적 높은 소결온도에서 Na₂O의 휘발에 따른 이차상으로서 각각 KTiNbO₅과 Ba₆Ti₂Nb₈O₃₀상으로 판단된다. 46° 근처에서 orthorhombic과 tetragonal 구조의 (002), (200) 피크가 분리되는 현상은 1050°C에서 소결한 시편에서 명확하게 관찰되었으며, 이는 0.94NKN-0.06BTS 고용체의 경우 orthorhombic과 tetragonal 상이 공존하는 orthorhombic-tetragonal 상전이 온도(phase transition temperature)가 상온에 가깝기 때문이다. 그러나 소결온도가 1050°C를 넘으면, 이들 피크의 분리는 상당히 둔화됨을 알 수 있다.

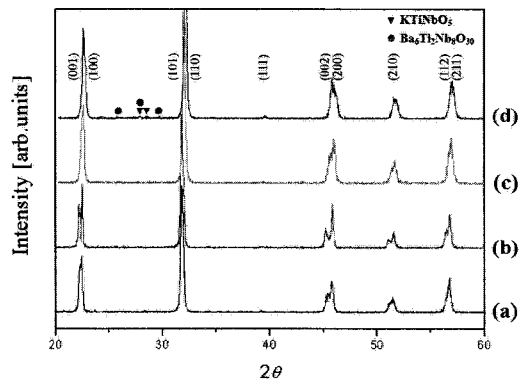


그림 1. 다양한 온도에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 X 선 회절 패턴; (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, and (d) 1150°C.

Fig. 1. XRD patterns of the 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at various temperatures; (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, and (d) 1150°C.

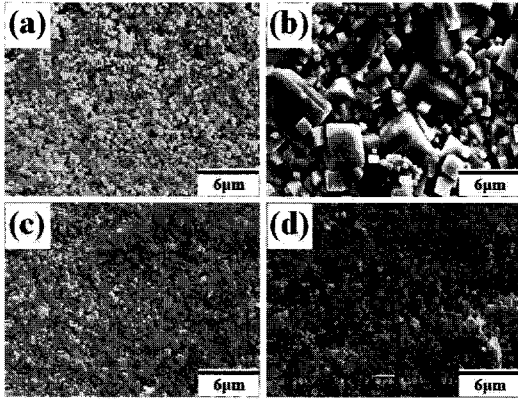


그림 2. 다양한 온도에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 표면 주사전자현미경 이미지; (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C.

Fig. 2. Surface SEM images of the 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at various temperatures; (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C.

그림 2는 1000°C에서 1150°C까지 다양한 온도에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 보여준다. 소결 온도가 1000°C인 시편의 경우, 1 µm 이하의 작은 입자크기를 가진 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었다. 그러나 소결온도를 1050°C로 증가시킨 시편의 경우는 비정상적으로 성장한 입자들이 일부 관찰되었으며 평균 입자 크기도 상당히 성장하였음을 알 수 있다. 이는 소결하는 과정에서 생성된 액상의 영향에 기인한 것으로 판단된다. 하지만 그림 2(c)와 (d)에서 보듯이 소결온도를 1100°C 이상 증가시킨 경우 시편의 입자크기는 급격하게 감소하였으며, 이는 높은 소결온도에서 생성된 과량의 액상이 다량의 비정상적인 입자 핵생성을 유도하게 되고 생성된 다량의 핵 입자들이 서로 성장을 억제한 것으로 판단된다. 다양한 NKN 고용체의 성장거동에서 유사한 현상이 관찰되었다[12,13].

다양한 소결온도를 가진 0.94NKN-0.06BTS 세라믹에서 온도변화에 따라 10 kHz에서 측정된 유전율의 변화를 그림 3에 나타내었다. 상온에서 400°C까지 온도 범위에서 모든 시편으로부터 Tetragonal-Cubic 상전이 영역인 T_C 에서 최대의 유전율을 나타내는 피크를 관찰할 수 있었다. 순수 NKN의 상전이 구간과 비교하여 0.94NKN-0.06BTS 세라믹은 상당히 확산된 상전이 구간이 관찰되었

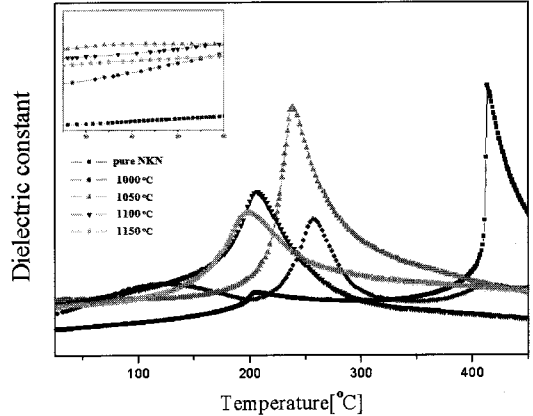


그림 3. 다양한 온도 (1000°C~1150°C)에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 10 kHz에서의 온도변화에 따른 유전상수의 변화. (삽화: 25°C~60°C에서의 확대 이미지)

Fig. 3. Dielectric constants at 10 kHz of the 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at various temperatures (1000°C~1150°C) as a function of temperature. (inset: the enlarged image at 25°C~60°C temperature range.)

다. 1000°C에서 소결한 시편의 경우, 260°C 부근에서 피크가 관찰되었으며, 소결온도가 1150°C까지 증가함에 따라 피크의 위치는 조금씩 낮은 온도로 이동, 즉 T_C 가 200°C까지 감소함을 알 수 있었다. 특히 1050°C에서 소결한 시편의 경우, 238°C 부근의 T_C 와 상온 부근에서 Orthorhombic-Tetragonal 상전이 온도인 T_{O-T} 두 개의 상전이 구간이 나타났으며 이는 그림 1에서 확인할 수 있듯이 상온에서 측정된 XRD 분석 결과와 일치한다. 그림 3의 삽화로부터 T_{O-T} 상전이 구간이 상온 근처로 이동하였음을 분명히 확인할 수 있으나, 1100°C 이상의 온도에서 소결한 시편의 경우는 온도가 감소함에 따라 유전상수가 선형적으로 감소하는 것으로 보아 T_{O-T} 상전이 구간이 상온 아래로 이동한 것으로 추정된다. 또한 상전이 온도가 넓은 온도 범위에 걸쳐서 일어나는 확산 상전이 (diffused phase transition) 현상이 모든 시편에서 관찰되었다. 이는 ABO_3 Perovskite 구조에서, Ba^{2+} 이온이 A-자리의 Na^+ 과 K^+ 자리로 치환되고, Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 이온이 이온반경이 유사한 B-자리의 Nb^{5+} 자리로 치환되면서 미세 분역 (domain) 구조가 무질서하게 변하고 국부적인 조성의 변동 (local compositional

fluctuation)에 기인한 것으로 판단된다. 이와 유사한 현상을 기존의 보고에서 찾아볼 수 있다[14].

완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)로서 0.94NKN-0.06BTS 세라믹이 가지는 확산 상전이 현상을 보다 구체적으로 확인하기 위해서 Curie-Weiss 법칙을 이용하여 평가하였다[14]. 아래 식 (1)은 보완된 Curie-Weiss 법칙을 나타내며,

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = (T - T_m)^\gamma / C \quad (1)$$

여기서 ϵ_m 은 상전이 온도인 T_m 에서의 유전율 ϵ_r 의 최대값이며, C는 상수를, 그리고 γ 는 확산도

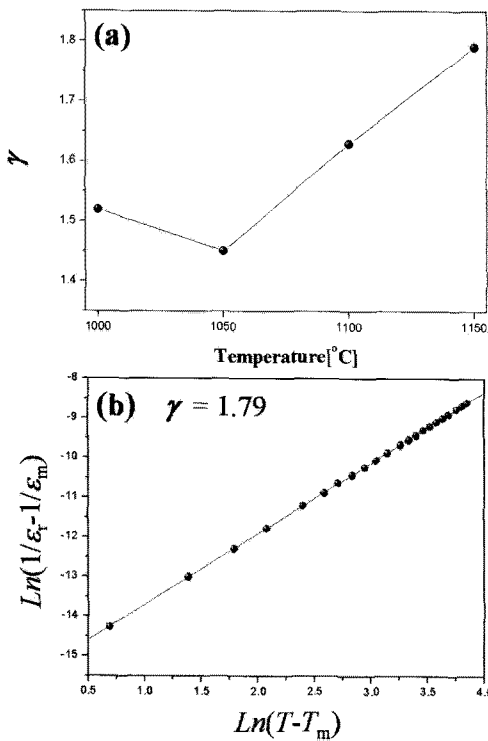


그림 4. (a) 소결온도 변화에 따른 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 확산도 γ (degree of diffuseness) 변화, (b) 1150°C에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs. $\ln(T - T_m)$.

Fig. 4. (a) The γ value of the 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at various temperatures for 8h, and (b) a plot of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs. $\ln(T - T_m)$ for 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at 1150°C.

(degree of diffuseness)를 나타낸다[14,15]. γ 는 1에서 2사이의 범위에 있는 값을 가지게 되는데, 일반 강유전체 (normal ferroelectrics)의 경우 1의 값을 가지고, 이상적인 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)는 2의 값을 가지게 된다. 그림 4(a)와 (b)는 소결온도의 변화에 따른 0.94NKN-0.06BTS 세라믹 γ 값의 변화와 1150°C에서 소결한 시편의 $\ln(T - T_m)$ 에 대한 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ 값을 도출한 그래프를 각각 보여주고 있다. 모든 시편은 1.45 이상의 우수한 γ 값을 나타내었으며, 특히 1150°C에서 소결한 경우는 1.79의 높은 값을 보여주었다.[그림 4(b) 참조] 비록 1050°C에서 소결한 시편이 다른 시편과 비교하여 상대적으로 낮은 1.46 정도의 γ 값을 나타내었지만 완화형 강유전체로 알려진 0.94NKN-0.06Ba(Ti,Zr)O₃ 세라믹이 1.26 정도의 γ 값을 가지는 것과 비교하면, 1050°C에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹 또한 상당한 확산 상전이 거동을 보임을 알 수 있다[8].

그림 5는 소결온도의 변화에 따른 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 상대밀도, 압전특성 및 유전특성을 나타내었다. 1000°C에서 소결한 시편의 경우,

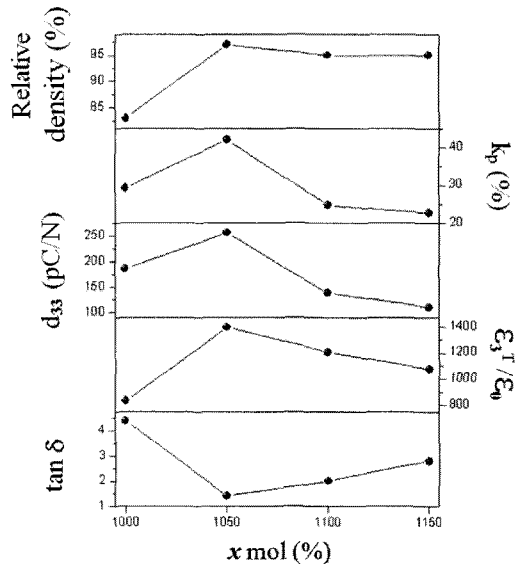


그림 5. 소결온도 변화에 따른 0.94NKN-0.06BTS 세라믹의 상대밀도, 압전상수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p), 유전상수(ϵ_3^T/ϵ_0), 그리고 유전손실($\tan\delta$)의 변화.

Fig. 5. Variations of the relative density, d_{33} , k_p , ϵ_3^T/ϵ_0 , and $\tan \delta$ of the 0.94NKN-0.06BTS ceramics sintered at various temperatures.

낮은 소결온도에 기인하여 형성된 치밀하지 못한 미세구조가 유전특성과 압전특성의 저하로 나타났다. 하지만 1050°C로 소결온도를 높이면, 입자 성장으로 인하여 상대밀도가 크게 향상되었다[그림 2 참조]. 뿐만 아니라 그림 1에서도 이미 확인하였듯이, orthorhombic-tetragonal 상이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary) 영역으로 인하여 전기기계결합계수 (k_p), 압전전하상수 (d_{33})가 각각 42%, 256 pC/N으로 크게 증가하였으며, 유전특성 또한 유전율 ($\epsilon_3^T/\epsilon_0=1395$), 유전손실 ($\tan\delta=1.4\%$)로 크게 개선되었다. 그러나 소결온도가 1100°C이상 되면, 평균 입자크기가 급격히 감소하면서 상대밀도가 낮아졌다. 이로 인하여 압전 특성과 유전율이 크게 감소하였으며, 감소한 입자크기는 결합으로 작용하는 입계밀도 (grain boundary density)를 급격히 증가시켜 유전손실이 증가하는 결과로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 0.94NKN-0.06BTS에 1 mol%의 MnO₂를 첨가한 무연압전 세라믹의 소결온도 변화에 따른 구조적 특성, 유전 및 압전특성의 변화와 완화형 강유전체로서 상전이 온도의 확산 거동에 대하여 고찰하였다.

1. 1050°C에서 8시간동안 소결한 시편에서 orthorhombic-tetragonal 상이 공존하는 MPB 영역과 소결 시 형성된 액상에 기인한 비정상적인 입자의 성장이 관찰되었다.
2. 다양한 온도에서 소결한 0.94NKN-0.06BTS 세라믹은 순수 NKN에 비해 상전이 구간이 상당히 확산되었다.
3. 10 kHz에서의 측정된 온도에 따른 유전율의 변화에서 다양한 온도에서 소결한 모든 시편은 1.45 이상의 높은 γ 값을 가지며 이로부터 상당한 확산 상전이 거동을 가짐을 알 수 있었다.
4. 특히, 1050°C에서 소결한 시편의 경우, 유전율 ($\epsilon_3^T/\epsilon_0=1395$), 유전손실 ($\tan\delta=1.4\%$), 전기기계결합계수 ($k_p=42\%$)와 압전전하상수 ($d_{33}=256$ pC/N)의 우수한 유전특성 및 압전특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] L. Egerton and D. M. Dillon, "Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 9, p. 438, 1959.
- [2] R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot pressing of potassium-sodium niobates", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, No. 5, p. 209, 1962.
- [3] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, and M. Itoh, "Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution", Phys. Status Solidi (A), Vol. 202, No. 6, p. 57, 2005.
- [4] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 18, p. 4121, 2004.
- [5] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics", Mater. Lett., Vol. 59, No. 2-3, p. 241, 2005.
- [6] K. Uchino, "Nanodomain size distribution in relaxor ferroelectrics determined from temperature dependent raman scattering", Ferroelectrics., Vol. 151, p. 321, 1994.
- [7] S.-E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", J. Appl. Phys., Vol. 82, No. 4, p. 1804, 1997.
- [8] D. Lin, K. W. Kwok, and H. W. L. Chan, "Dielectric and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xBa (Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ lead-free ceramics", Appl. Phys. Lett., Vol. 91, No. 14, p. 143513, 2007.
- [9] H. Y. Park, K. H. Cho, D. S. Paik, and S. Nahm, "Microstructure and piezoelectric properties of the lead-free (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xCaTiO ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 102, No. 12, p. 124101, 2007.
- [10] H. Y. Park, I. T. Seo, M. K. Choi, S. Nahm, H. G. Lee, H. W. Kang, and B. H. Choi, "Microstructure and piezoelectric properties of the CuO-added (Na_{0.5}K_{0.5}) (Nb_{0.97}-Sb_{0.03})O₃ lead-free piezoelectric ceramics", J. Appl.

- Phys., Vol. 104, No. 3, p. 034103, 2008.
- [11] A. A. Bokov, M. Maglione, and Z.-G. Ye, "Quasi-ferroelectric state in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ relaxor: dielectric spectroscopy evidence", J. Phys., Vol. 19, No. 9, p. 092001, 2007.
- [12] W. Xiaoyong, F. Yuiun, and Y. Xi, "Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 10, p. 2031, 2003.
- [13] H. Y. Park, C. W. Ahn, H. C. Song, J. H. Lee, S. Nahm, K. Uchino, H. G. Lee, and H. J. Lee, "Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$ ceramics", Apply. Phys. Lett., Vol. 89, No. 6, p. 062906, 2006.
- [14] K. Uchino and S. Nomura, "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals", Ferroelectr. Lett. Sect., Vol. 44, No. 1, p. 55, 1982.
- [15] N. Setter and L. E. Cross, "The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics", J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 8, p. 4356, 1980.