

(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 세라믹스의 압전 특성에 대한 Ta 도핑 효과

강진규¹, 이용희¹, 허대준¹, 이현영¹, 딘치힌¹, 이재신^{1,a}

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Ta Doping on Piezoelectric Properties of Lead-Free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics

Jin-Kyu Kang¹, Yong-Hui Lee¹, Dae-Jun Heo¹, Hyun-Young Lee¹, Thi Hinh Dinh¹, and Jae-Shin Lee^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received March 28, 2014; Revised April 10, 2014; Accepted April 14, 2014)

Abstract: We investigated the effect of Ta doping on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics prepared using a conventional ceramic processing. X-ray diffraction analysis revealed that Ta was perfectly substituted into Nb-sites in the range of 0 to 20 at%. As Ta content in the KNN increased, the sinterability of KNN ceramics was significantly degraded while the Ta doping enhanced the piezoelectric constant d_{33} , planar mode piezoelectric coupling coefficient (k_p), and electromechanical quality factor (Q_m). The highest values for d_{33} , k_p , and Q_m was found to be 156 pC/N, 0.37, and 155, respectively.

Keywords: Piezoelectric, Ceramics, Ferroelectric, Potassium sodium niobate

1. 서 론

기계적 에너지를 전기에너지로 가역적으로 변환할 수 있는 압전 소재는 여러 가지 센서와 액추에이터로 응용되고 있다. 그러나 현재 주로 이용되는 PZT계 소재는 중량비로 60% 이상의 납을 함유하고 있어서 최근 무연 대체소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 여러 가지 무연 압전소재 중에서 주성분이 (K,Na)NbO₃(KNN)인 alikali niobate계와 BNT (BiNaTiO₃)가 주성분인 Bi-perovskite 계의 두 가지가 최근 많은 관심을 끌고 있다 [1]. 여러 가지 무연 압전 소재

들 중에서 특히 2004년 Toyota 중앙연구소의 Saito 등 [2]이 세계적인 학술지인 Nature지에 PZT에 버금가는 압전 특성을 가진 Li, Ta, Sb로 변성된 KNN계 압전 세라믹 소재를 발견하였다고 보고하여 대단한 주목을 끌었다. 그러나 이 연구 결과는 RTGG (reactive templated grain growth)라는 복잡한 공정을 내재하고 있어서 후속적으로 진전이 크게 없었다.

그러나 그 이후 Li, Ta, Sb 등으로 변성한 KNN 계를 보편적인 세라믹 공정으로 제조하여 특성을 연구한 결과들이 많이 보고되었다 [3]. 특히 Li과 Ta을 동시에 도핑한 KNN 소재에 대한 연구가 활발하게 진행되었으며 저전계 압전상수 d_{33} 가 190~276 pC/N에 이르는 것으로 보고되었다 [4-9]. 그러나 Li과 Ta이 동시에 도핑될 때 KNN의 압전 특성이 향상되는 이유에 대한 의문은 아직 남아 있는 상태이다.

Li과 Ta을 동시에 KNN 격자의 A자리와 B자리에

a. Corresponding author: jslee@ulsan.ac.kr

동시에 도핑한 연구 논문들은 많은 반면에 Ta만 도핑한 KNN에 대한 연구가 거의 없다는 점에 본 연구를 착안하였다.

본 연구에서는 KNN 세라믹의 Nb 자리에 Ta을 0~20 at.% 치환하였을 때 KNN 소재의 소결성, 유전 특성, 압전 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 세라믹 공정 방법으로 시료를 제작하였다. 순도가 99.5% 이상인 시약급의 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 분말을 출발원료로 이용하여 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 같은 조성을 갖도록 평량하였다. 평량된 분말을 무수알코올과 지르코니아 분쇄매체를 이용하여 볼밀링 방법으로 24시간 혼합하였다. 유기 용매를 건조한 다음 뚜껑이 있는 알루미늄 용기에 담아서 공기분위기 하에서 850°C 에서 5시간 동안 하소한 다음, 균일성 개선을 위하여 하소된 분말을 유발과 유봉을 이용하여 분쇄 후 850°C 에서 5시간 동안 재하소하였다. 하소된 분말에 결합제로 PVA를 적정량 첨가하여 98 MPa의 압력 하에서 건식가압 성형법으로 15 mm 직경의 원판형으로 성형하였다. 성형시료를 알루미늄 내화물에 담아 $1,000\sim 1,100^\circ\text{C}$ 의 소성온도에서 2시간 소결하였다. Archimedes 방법으로 소결시료의 밀도를 측정하였고, X선 회절분석기 (XRD, RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 시료의 결정구조를 분석하였다. 시료의 표면 미세구조를 관찰하는데 전계방출 주사현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)을 이용하였다. 전기적 특성 측정을 위하여 시료를 0.7 mm 두께로 표면을 연마하고 양면에 은 후막전극을 스크린인쇄법으로 도포한 다음, 700°C 에서 30분 간 열처리하였다. 시료를 실리콘 절연유 담금 상태에서 130°C 로 승온시켜 30분 간 4 kV/mm의 전계 하에서 분극 처리한 다음, Berlincourt d_{33} -meter (IAAS ZJ-2, Beijing, China)를 이용하여 압전상수 d_{33} 를 측정하였다. 유전 특성과 전기기계결합계수는 HP 4194A 임피던스 해석기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$1,050^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하여 얻은 시료들의

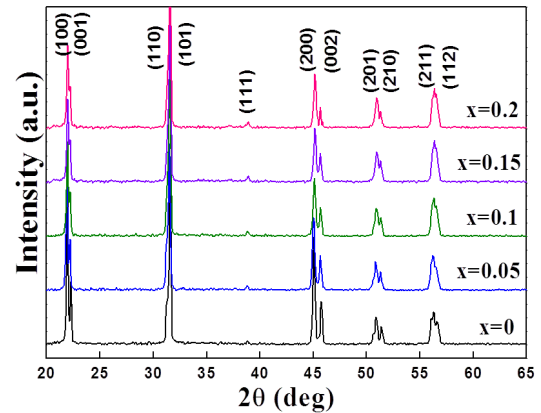


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics as a function of Ta content x .

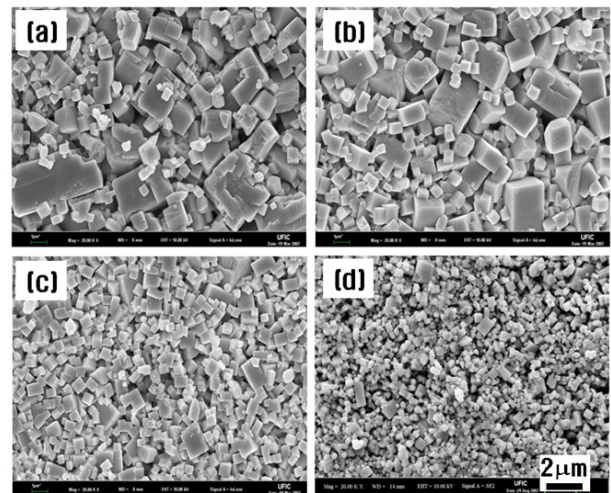


Fig. 2. Surface micrographs of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$, and (d) $x=0.2$.

X선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 모두 사방정 perovskite 구조를 나타내었으며, 2차상은 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 시도한 20 at.%의 Ta까지 전부 Nb 자리를 치환하여 단일 고용체를 형성함을 알 수 있다. 특히 45도 부근과 51도 부근의 피크가 갈라짐을 볼 수 있는데 이는 격자 대칭성을 가지는 입방정에서는 볼 수 없는 현상으로 사방정 격자 이방성이 있다는 것을 의미한다 [10-12]. Ta을 도핑함에 따라 갈라진 피크 폭이 좁아짐을 알 수 있는데, 이는 격자이방성이 작아짐을 의미하며, 이러한 현

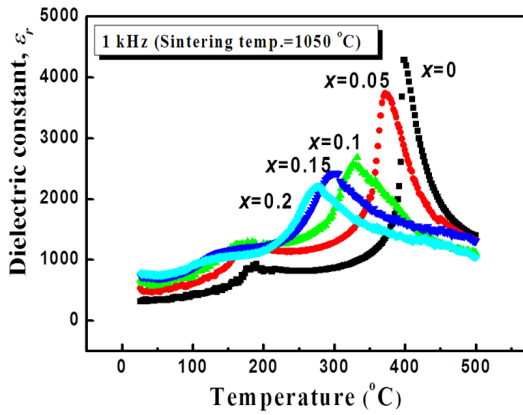


Fig. 3. Temperature dependent dielectric constant for $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics.

상은 최근 수열합성법으로 제조한 Ta-doped KNN 세라믹스에서도 발견되었다 [13].

그림 2에 1,050°C에서 2시간 동안 소결한 시료들의 미세구조를 나타내었다. Ta이 첨가되지 않은 KNN 세라믹스의 경우인 그림 2(a)의 시료는 평균입도가 약 1.1 μm 이었으나, Ta이 첨가됨에 따라 입도가 감소하여 $x=0.2$ 인 그림 2(d)에 나타난 시료의 경우 평균입도가 0.4 μm 정도로 소결 전 입도와 거의 같아서 입자 성장이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다. 이 결과는 수열합성법으로 제조한 Ta이 도핑된 KNN 세라믹스에서도 발견된 현상과 일치하는 것이며, 이는 Ta의 소결억제 효과가 크기 때문으로 보고 있다. $(\text{K},\text{Na})\text{TaO}_3$ 의 융점에 대한 데이터를 찾을 수는 없으나, LiNbO_3 의 융점이 1,255°C인데 반하여 LiTaO_3 의 융점이 1,650°C로 큰 차이를 나타낸다는 점 [14]을 고려하면 KNN에서도 Ta이 Nb자리로 치환함에 따라 융점이 높아지고 소결성이 불량해질 것이라는 점을 유추할 수 있다.

그림 3에 시료들의 유전율의 온도 변화를 측정하여 나타내었다. Ta을 첨가하지 않은 KNN의 경우 정방정-입방정 상전이 점인 큐리 온도에 해당하는 약 405°C에서 피크를 보이고, 사방정-정방정 상전이에 해당하는 195°C 정도에서 작은 피크를 나타내었다. 이는 보고된 KNbO_3 - NaNbO_3 상태도 [15,16]와 일치하는 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ta이 첨가됨에 따라 두 가지 상전이 온도가 낮아지는 이유는 그림 1의 XRD 결과에서 보았듯이 Ta의 농도가 증가함에 따라 격자이방성이 감소하기 때문으로 보인다.

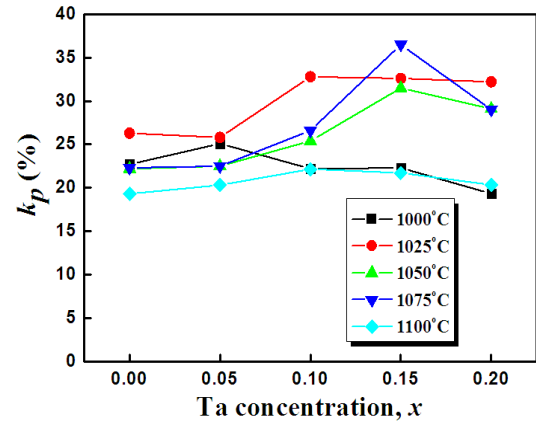


Fig. 4. Planar mode piezoelectric coupling coefficient (k_p) of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics as a function of sintering temperature.

그림 4에 시료들의 면진동모드 전기기계결합계수인 k_p 의 소결온도와 조성의 의존성을 나타내었다. Ta 함량의 변화에 따른 k_p 의 변화를 살펴보면 Ta을 첨가하였을 때 보다 향상됨을 알 수 있었다. 소성온도가 1,000°C로 낮을 때는 Ta 농도가 5 at%일 때 k_p 가 최대치에 도달하였지만, 소성온도가 1,075°C로 높아지면 Ta 농도가 15 at%일 때 k_p 가 37%로 최대치를 나타내었다. 하지만 소성온도가 1,100°C로 높은 경우 모든 시료의 k_p 가 22% 이하로 낮은 값을 나타내었다. 이는 휘발성이 강한 K와 Na의 휘발로 인해 물성이 저하되었기 때문으로 보인다 [17].

그림 5에 시료들의 기계적 품질계수인 Q_m 의 변화를 나타내었다. 소성온도가 1,000°C로 낮은 경우에는 모든 시료의 Q_m 값이 40 이하로 낮았지만 소성온도가 증가함에 따라 Q_m 은 증가하여 10 at%의 Ta이 첨가된 시료의 경우 1,050°C의 소결온도에서 최대치인 155를 나타내었다. 그러나 소성온도 그 이상 올리면 전반적으로 기계적 품질계수 값은 다시 저하되었다.

소성온도와 Ta 함량을 변화시켜 제조한 시료들의 압전상수 d_{33} 를 측정하여 그림 6에 나타내었다. Ta이 첨가되지 않은 KNN의 경우 모든 소성온도 범위에서 약 115 pC/N의 값을 나타내었다. Ta 농도의 영향을 살펴보면 소성온도와 상관없이 Ta 농도가 증가함에 따라 d_{33} 값은 증가하여 15 at% Ta을 치환하였을 때 최대치를 나타낸 다음 그 이상 치환하면 d_{33} 가 감소하였다. 15 at.% Ta을 치환하여 1,050°C에서 소성한 시료에서 d_{33} 값의 최대치인 156 pC/N을 얻었다. 이

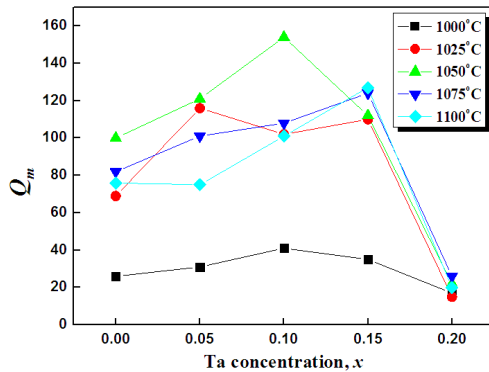


Fig. 5. Electromechanical quality factor (Q_m) of Ta-doped KNN ceramics sintered at different temperatures.

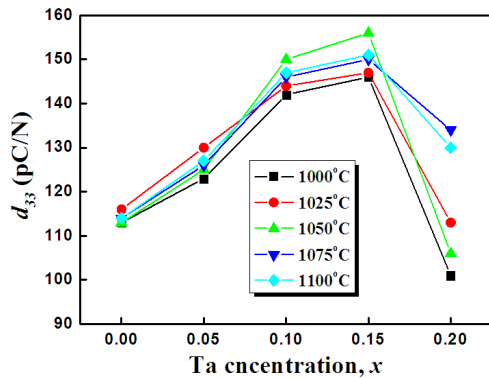


Fig. 6. Piezoelectric constant d_{33} of Ta-doped KNN ceramics sintered at different temperatures.

러한 결과는 Ta이 도핑되지 않은 KNN의 115 pC/N과 비교하면 현저히 향상된 값이지만, Li와 Ta이 동시에 도핑된 KNN 소재들 [1-10]에서 보고된 190~276 pC/N과 비교하면 많이 낮은 편이다. 즉, Li 도핑도 KNN의 압전 특성 개선에 크게 기여함을 유추할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 KNN 무연 압전 소재의 유전 및 압전 특성에 대한 Ta 치환의 효과를 살펴보았다. Ta이 Nb 자리를 치환함에 따라 격자이방성과 소결성이 저하되었다. 그러나 사방정-정방정과 정방정-입방정 상전이 온도가 점차 낮아져서 상온 유전율과 압전 특성

이 개선되었다. Ta 치환만으로는 압전성을 개선하는 효과를 가져올 수 있지만 소재의 용점이 올라가는 것으로 추정되어 소결성이 매우 불량해지는 문제가 발생하였다. 따라서 Ta 도핑 효과를 극대화하기 위해서는 소결성 개선이 수반되어야 하며, 이러한 방법으로 A-site 치환원소인 Li를 동시에 도핑하거나 저온 소결조제 등을 첨가하는 것이 반드시 필요하다고 본다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호: 2013R1A1A2058917).

REFERENCES

- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [3] J. F. Li, K. Wang, F. Y. Zhu, L. Q. Cheng, and F. Z. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3677 (2013).
- [4] K. Wang and J. F. Li, *J. Adv. Ceram.*, **1**, 24 (2012).
- [5] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182905 (2005).
- [6] Y. P. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, **59**, 241 (2005).
- [7] P. Zhao, B. P. Zhang, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 172901 (2007).
- [8] M. S. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Song, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3338 (2007).
- [9] L. Li, Y. Q. Gong, L. J. Gong, H. Dong, X. F. Yi, and X. J. Zheng, *Mater. Design*, **33**, 362 (2012).
- [10] K. Wang and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 262902 (2007).
- [11] S. Wongsanmai, S. Ananta, and R. Yimnirun, *Ceram. Int.*, **38**, 147 (2012).
- [12] K. C. Singh, C. Jiten, R. Laishram, O. P. Thakur, and D. K. Bhattacharya, *J. Alloys Compd.*, **496**, 717 (2010).
- [13] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, and M. Zhang, *Ceram. Int.*, **35**, 3253 (2009).
- [14] K. Uchino, *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology* (Elsevier, Netherland, 2010)

p. 206.

[15] B. Jaffe, W. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1971) p. 92.

[16] D. Berlincourt, in *Ultrasonic Transducer Materials:*

Piezoelectric Crystals and Ceramics, ed., O. E. Mattiat (Plenum, London, 1971) Ch. 2.

[17] L. Q. Cheng, K. Wang, F. Z. Yao, F. Zhu, and J. F. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 2693 (2013).