



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 50, No. 4, 2017.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.4.277>

강유전체($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃의 제조 및 전기적 특성 분석

현준원*, 변재덕

단국대학교 물리학과

Fabrication and Electrical Propertie of the Ferroelectric ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃

June Won Hyun* and Jaeduk Byun

Department of Physics, Dankook University, Dandae-ro, Dongnam-gu, Cheonan-si,
Chungnam, 31116, Korea

(Received August 7, 2017 ; revised August 25, 2017 ; accepted August 25, 2017)

Abstract

Ferroelectric ceramics are broadly used for various industrial applications. In this research, the lead-free ferroelectric ceramics of ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ was fabricated by using the solid state synthesis. The ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ pellets were sintered at 1200, 1150 and 1100 °C for 4 hours in air atmosphere. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) characterization of the sintered KNN ceramics revealed surface morphology and grain size. And we used the X-ray diffraction (XRD) for measuring the sample crystal phase. Temperature dependence of the dielectric constant was measured by using an LCR meter. The sintered at 1150 °C for 4 hours sample has a highest dielectric constant 6011 at Curie temperature (T_c) and dense structure with 2.33 μm grain size.

Keywords : KNN, Ferroelectric, Ceramic, Dielectric constant, Perovskite

1. 서 론

강유전성 세라믹들은 산업 분야에서 널리 응용되고 있다. 예를 들어 압전성 액추에이터, 초전성 센서, 강유전성 기억장치(Ferroelectric Random Access Memory), 다층세라믹콘덴서(Multi-Layer Ceramic Capacitor), 일렉트릭 옵틱 디바이스 등에 쓰인다[1-6]. 특히, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) 기반 페로브스카이트(Perovskite) 세라믹 구조를 가진 납을 포함하는 물질들은 우수한 강유전성과 압전성을 갖추고 있다[7-10]. 그러나 납을 포함한 물질들은 독성을 가지고 있다. 이러한 납 물질들은 제조과정과 폐기시 환경 문제를 야기한다. 따라서 오

늘날에는 비(非)납 물질이면서 높은 강유전성과 압전성을 띠는 물질을 찾는 방향으로 연구가 진행 중이다[11].

($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃(KNN) 기반의 비(非)납 물질은 1950년대에 고안되었다[12]. KNN 세라믹은 강유전성 특징을 가지고 있고, 우수한 전기적 특성(잔류분극 $P_r=33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 압전계수 $d_{33}=160 \text{ pC}/\text{N}$)과 높은 큐리온도($T_c=420 \text{ }^\circ\text{C}$)를 가지고 있다. 그리고 Li, Ta 그리고 Sb가 첨가된 KNN 물질 또한 좋은 압전성과 전기적-기계적인 특성을 가지는 것으로 보고되어 있다[13-16]. KNN 세라믹은 유전체로서 넓은 범위의 열적 안정 온도를 가진다. 강유전성 세라믹들은 고체 상태의 합성 방법으로 각기 다른 특징들을 얻을 수 있다. 고체 상태의 합성은 비용이 적게 들면서도 제작하기에 간단하다. 일반적으로 KNN 세라믹 합성은 A-site와 B-site의 구조를 가지는 ABO₃ 페로브스카이트 세라믹 제조 방식으로 설명할 수 있다[17-18]. 하지만 KNN 세라믹의 경우 고

*Corresponding Author: June Won Hyun
Department of physics, Dankook University
Tel: +82-41-550-3496 ; Fax: +82-41-559-7858
E-mail: jwhyun@dankook.ac.kr

온 소결 중 Na와 K의 기화로 인해 낮은 밀도와 유전성을 가지게 된다. 그러므로 KNN 세라믹 제조를 위해 소결 조건을 찾는 연구가 필요 하다.

본 연구에서는 페로브스카이트의 복합구조를 갖는 KNN 강유전 세라믹을 고상반응법을 이용하여 제조하였다. 최적의 소결 조건을 찾기 위해 1100, 1150, 1200 °C에서 4시간동안 소결한 후 결정 구조 및 표면 형상, 전기적 특성을 분석 하였다.

2. 실험방법

KNN 고용체를 제작 하기 위해 출발 물질로는 파우더 형태의 K_2CO_3 (Potassium Carbonate, Shinyo Pure Chemicals Co., Powder, 99.5%), Na_2CO_3 (Sodium Carbonate, Powder, Shinyo Pure Chemicals Co., 99.0%) Nb_2O_5 (Niobium (V) Oxide, High Purity Chemicals Co., Powder, 99.9%)을 사용 하였다.

각각의 출발 물질을 조성에 맞게 칭량 후 250 ml의 폴리프로필렌 병에 지르코니아 볼과 함께 넣고, 분산매로 에틸 알콜(99.9%)을 사용하여 12시간동안 혼합하였다. 혼합한 슬러리를 100 °C 건조기에서 24시간 이상 건조하였다. 혼합, 건조된 분말을 하소하기 위해 800 °C까지 가열하고 3시간 동안 유지하였다. 이때의 승온 및 냉각속도는 5 °C/min이다. 하소한 분체를 KNN_P라 한다. KNN_P를 내경이 10 mm인 몰드를 사용하여 디스크 형태로 성형 하였다. 이때 시료에 가한 압력은 약 800 MPa 이다. 바인더는 PVA(Polyvinyl alcohol)를 사용하였다. 성형된 샘플의 바인더 제거를 위해 소결과정 중 550 °C에서 30분 유지하였고, 계속 온도를 상승하여 각각 1200 °C, 1150 °C, 1100 °C에서 4시간 동안 소결 하

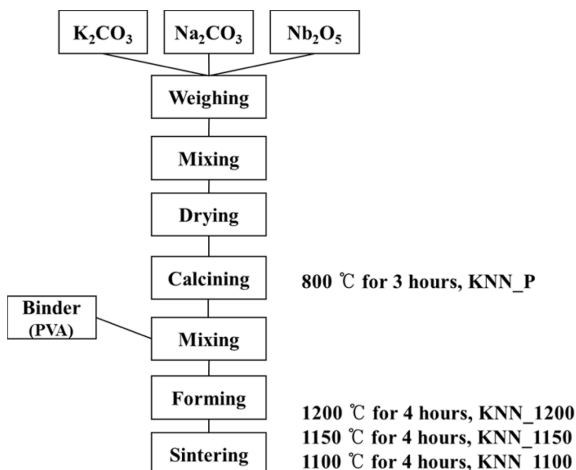


Fig. 1. Flow chart showing the process for manufacturing KNN ceramics.

였다. 이 실험에서 사용한 제조 방법의 흐름도를 그림 1에 나타냈다. 각각의 소결 온도에 따라 KNN_1200, KNN_1150, KNN_1100로 표시한다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 두께를 약 1 mm로 연마한 다음 시편 양면에 Ion sputter (HITACHI, E-1045 ION Sputter)를 이용하여 Pt 전극을 부착 하였다. 온도에 따른 유전특성을 분석하기 위해 LCR meter (HP, 2484A)를 사용하여 측정 하였다. 시편 단면 형상을 분석하기 위해 제조된 샘플을 파쇄 후 파쇄된 단면을 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, HITACHI, S-4300)을 이용하여 분석하였다. 또한 시편의 결정성을 살펴 보기 위해 시료를 분쇄 후 X-ray 회절장치(XRD, Rigaku)을 이용하여 결정성을 확인 하였다. 이때 측정 조건은 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ 인 $CuK\alpha$ 를 이용하여 step size는 0.02°, 스캔 속도는 2°/min, 회절각 (2 θ) 10~80°사이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 KNN 샘플의 XRD 측정결과이다. 페로브스카이트 구조를 가진 KNN이 제조되었음을 확인할 수 있었다(JCPDS card No.77-0038). 순수한 KNN 세라믹의 결정상은 상온에서 사방정계를 보이며, 200 °C 부근에서 사방정계에서 정방정계로 상전이(T_{O-T})하고, 400 °C 부근에 T_c 가 있다고 알려져 있다. 그림 3은 KNN 샘플의 소결 온도에 따른 미세구조 표면 형상이다. KNN_1200 샘플의 평균 결정립 크기는 8.87 μm , KNN_1150의 경우 2.33 μm , KNN_1100의 경우 1.34 μm 로 측정 되었다. 결정립의 크기는 선형분석법(Linear intercept method)을 사용하여 측정 하였다. 소결 온도가 증가 할수록 평균 결정립의 크기는 증가하는 것을 확인할 수 있

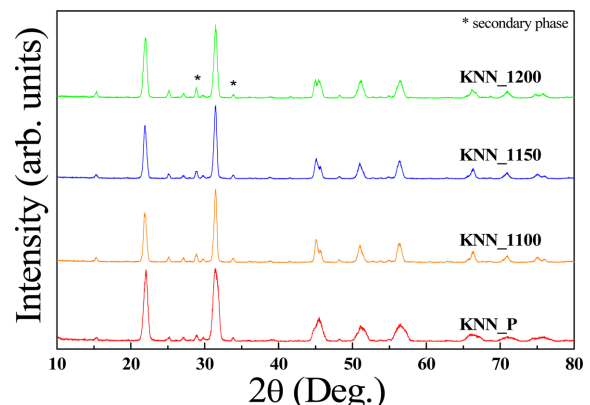


Fig. 2 XRD patterns of KNN ceramics and calcining powder.

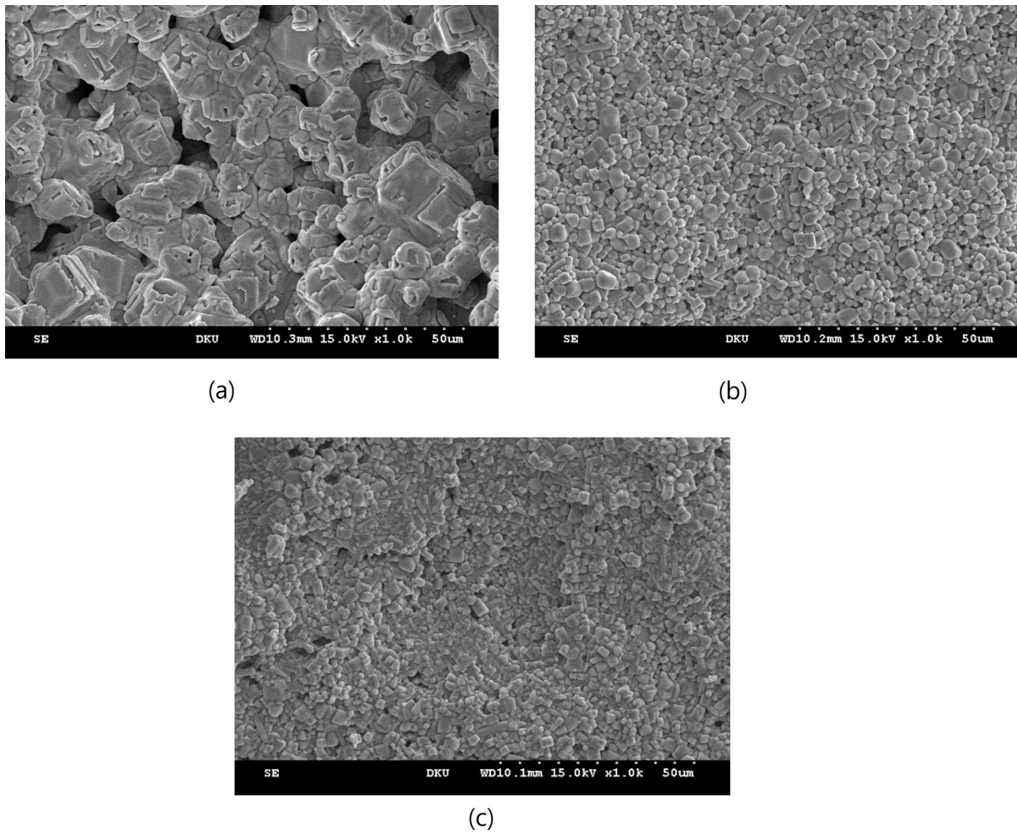


Fig. 3 FE-SEM images of KNN ceramics. (a) KNN_1200, (b) KNN_1150 and (c) KNN_1100.

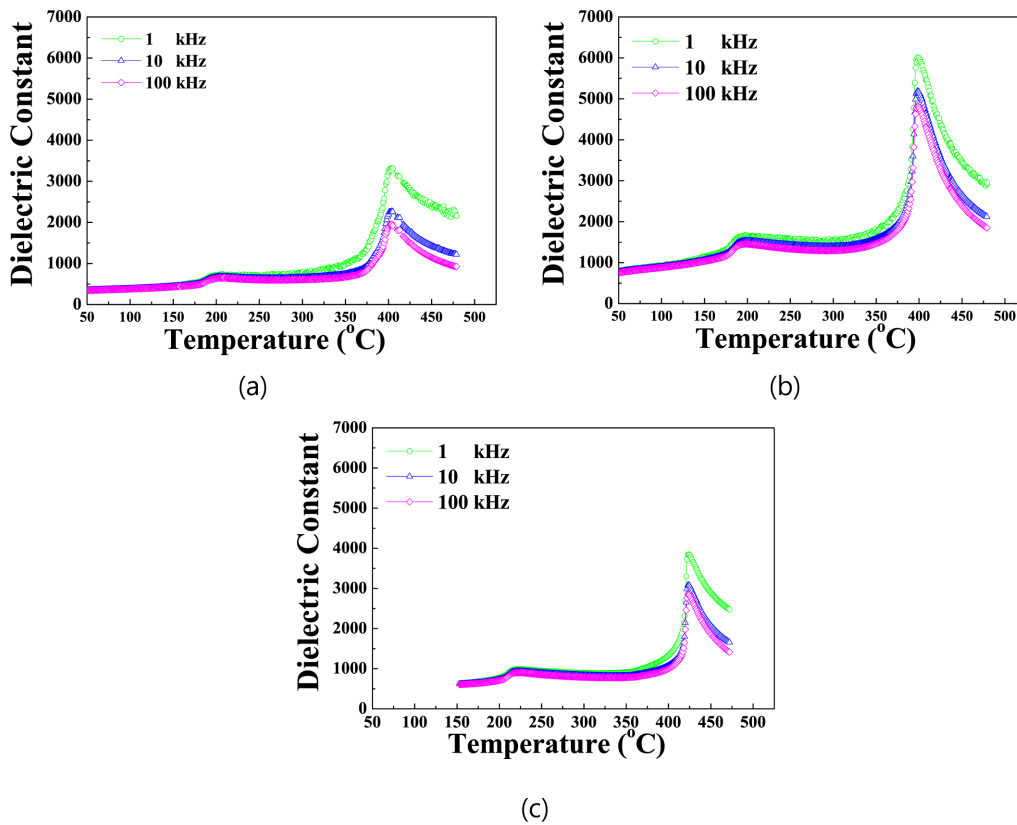


Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant for KNN ceramics. (a) KNN_1200, (b) KNN_1150 and (c) KNN_1100.

었고, KNN_1200의 경우 결정립 주변의 기공도 같이 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 완성된 시편 내부의 기공은 유전율을 감소시키는 결점으로 작용한다. KNN_1150와 KNN_1100의 경우 치밀한 구조와 균일한 형태의 결정립을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 4는 소결된 KNN 세라믹의 온도와 측정 주파수에 따른 유전상수를 나타낸다. 측정시 가열 속도는 2 °C/min으로 하였고, DC-bias를 제거한 상태에서 전기용량을 측정 하였다. 측정 온도 단위는 1 °C로 하였고, 각각의 주파수 1, 10, 100 kHz에서 전기용량을 측정 하였다. 가열시 KNN_1200의 T_c 는 1 kHz에서 402.9 °C, KNN_1150는 398 °C, KNN_1100는 424.1 °C로 측정 되었다. 또한 T_c 에서의 유전상수는 1 kHz에서 KNN_1200의 경우 3317, KNN_1150의 경우 6011, KNN_1100의 경우 3850로 측정 되었다. 일반적으로 유전체 세라믹에서 유전율은 결정립의 크기와 밀도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 충분히 작은 1 ~ 10 μm 의 결정립의 경우 결정립 크기와 전기적 특성은 비례관계에 있다고 알려져 있다[19-20]. KNN_1200의 경우 KNN_1100와 KNN_1150에 비해 큰 결정립의 가지고 있지만 치밀하지 못한 구조와 불균일한 결정립 크기, 형태의 영향으로 비교적 낮은 유전 상수를 가지는 것으로 생각 된다. KNN_1150의 경우 가장 높은 유전 상수를 가지는 것으로 측정 되었는데 이는 치밀한 구조와 결정립의 크기가 균일하며 KNN_1100보다 큰 결정립 2.33 μm 을 가지고 있기 때문으로 사료된다. 상전이 온도 T_{O-T} 는 KNN_1200에서 201 °C, KNN_1150에서 191 °C, KNN_1100에서 224 °C로 측정 되었다. 이때의 유전상수는 각각 790.3, 1717.1, 1063.4으로 측정 되었다. 소결된 KNN 샘플의 경우 T_c 이전에는 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보이고, T_c 이후에는 유전상수가 감소하는 경향을 보인다. 이는 강유전체의 전형적인 특성이다. KNN 시료의 표면 형상과 유전상수를 측정한 결과 가장 시료를 제작하기 적당한 온도는 1150 °C 부근으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 형태의 세라믹 강유전체를 고상반응법을 이용하여 제조하고 특성을 살폈다. XRD분석 결과 페로브스카이트 구조를 가지는 KNN 세라믹이 형성되었음을 확인 할 수 있었고, SEM 측정 결과 각각의 소결 조건에 따른 KNN_1200, KNN_1150, KNN_1100 샘플의 평균

결정립 크기는 8.87 μm , 2.33 μm , 1.34 μm 로 측정 되었다. 1150, 1100 °C에서 4시간 동안 소결 처리한 KNN_1150, KNN_1100의 경우 치밀하고 균일한 구조를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

소결된 KNN_1200, KNN_1150, KNN_1100 샘플의 T_c 에서의 각각의 유전상수는 1 kHz에서 3317, 6011, 3850으로 측정 되었고, 이때의 T_c 는 402.9 °C, 398 °C, 424.1 °C로 측정 되었다. 가장 높은 유전적 특성을 가지는 소결체는 KNN_1150으로 1150 °C에서 4시간동안 소결한 샘플로 확인 할 수 있었다.

위의 결과로부터 1150 °C에서 4시간 동안 소결 처리한 샘플의 경우 가장 우수한 유전적 특성과 균일하며 치밀한 구조를 가지는 것을 확인 할 수 있었고, 소결 조건을 변화시켜 본다면 더 좋은 특성을 가지는 KNN 세라믹 강유전체를 제조 할 수 있을 것으로 사료된다.

References

- [1] Michihito Ueda, Yukihiro Kaneko, Yu Nishitani, Atsushi Omote, Battery-less shock-recording device consisting of a piezoelectric sensor and a ferroelectric-gate field-effect transistor, *Sensors and Actuators A*, 232 (2015) 75-83.
- [2] Terence Mittmann, Franz P.G. Fengler, Claudia Richter, Min Hyuk Park, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, Optimizing process conditions for improved $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ferroelectric capacitor performance, *Microelectronic Engineering*, 178 (2017) 48-51.
- [3] Preeti Sharma, Parveen Kumar, R.S. Kundu, N. Ahlawat, R. Punia, Enhancement in magnetic, piezoelectric and ferroelectric properties on substitution of titanium by iron in barium calcium titanate ceramics, *Ceramics International*, Vol. 42, Issue 10 (2016) 12167-12171.
- [4] V.V. Sidsky, A.V. Semchenko, A.G. Rybakov, V.V. Kolos, A.S. Turtsevich, A.N. Asadchyi, W. Streck, La^{3+} -doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films for FRAM synthesized by sol-gel method, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 32, No. 3 (2014) 277-281.
- [5] Wei Lin Tan, Dennis M. Kochmann, An effective constitutive model for polycrystalline ferroelectric ceramics: Theoretical framework and numerical examples, *Computational Materials Science*, 136 (2017) 223-237.
- [6] R. Castañeda-Guzmán, R. López-Juárez, J.J. Gervacio, M.P. Cruz, S. Díaz de la Torre, S.J. Pérez-Ruiz, Structural and piezo-ferroelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films grown by pulsed laser deposition and tested as sensors, *Thin*

- Solid Films 636 (2017) 458-463.
- [7] Gui-gui Peng, De-yi Zheng, Cheng Cheng, Jing Zhang, Hao Zhang, Effect of rare-earth addition on morphotropic phase boundary and relaxation behavior of the PNN-PZT ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017) 1250-1256.
- [8] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 207-322.
- [9] Enwei Sun a, Wenwu Cao, Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications, *Progress in Materials Science* 65 (2014) 124-210.
- [10] Shujun Zhang a, Fei Li, Xiaoning Jiang, Jinwook Kim, Jun Luo, Xuecang Geng, Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review, *Progress in Materials Science* 68 (2015) 1-66.
- [11] T. Takenaka and H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 2693.
- [12] L. Egerton and D.M. Dillon, Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 438.
- [13] N. M. Hagh, B. Jadidian and A. Safari, Property-processing relationship in lead-free (K, Na, Li)NbO₃-solid solution system, *J. Electroceram.*, 18 (2007) 339.
- [14] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Letters.*, 59 (2005) 241.
- [15] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, ead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *J. Electroceram.*, 19 (2007) 251.
- [16] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Appl, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics, *Phys. Lett.*, 85 (2004) 4121.
- [17] Kumar, M. Pattanaik, Sonia. Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics, *Ceramics International.*, 39 (2013) 65.
- [18] P. Kumara,n, M. Pattanaika, Soniab, Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramicsnear 50/50 MPB, *Ceramics International* 39 (2013) 65.
- [19] Roopam Gaur, K. Chandramani Singh, Radhapiyari Laishram, Effect of Sintering Parameters on the Electrical and the Piezoelectric Properties of Double-calcined (K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ Nanopowders, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 66, No. 5 (2015) 800.
- [20] Beom-Seok Yang, Chang Yun Shin, Chang Whan Won, Effects of Sr on the Electrical Properties of PZT Ceramics Prepared by Self-propagating High-temperature Synthesis, *Journal of the Korean Ceramic Society* Vol. 45, No. 11 (2008) 713.