

(K,Na)NbO₃ 세라믹스에서 B-site 의 Sb 치환에 따른 압전 특성 및 상전이 거동

이문석, 이용현, 방제명, 석종민, 최종범, 조정호·김병익·심광보*

요업(세라믹)기술원, 한양대학교*

Piezoelectric Properties and phase transition of KNbO₃ Ceramics with B-site substitution

Moon-Seok Lee[†], Yong-Hyun Lee, Je-Myong Bang, Jong-Min Suk, Jong-Bum Choi, Jeong-Ho Cho, Byung-Ik Kim, Kwang-Bo Shim*

Advanced Materials and Components Lab, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract : (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN) 세라믹스의 소결 특성과 압전 특성을 높이기 위해 B-site 에 Sb를 치환하여 Sb 함량에 따른 특성을 측정 하였다. Sb 의 함량을 0mol ~ 0.1mol 까지 첨가한 결과 소결 밀도는 Sb의 첨가량이 많아질수록 증가하다 Sb-0.08mol에서 4.40g/cm³ 으로 가장 높은 밀도를 가졌으며, 여기서의 전기기계 결합 계수가(K_p) 0.45로 높은 값을 나타내었다. 상전이 온도는 375℃로 순수한 KNN 의 420℃ 보다 약 45℃정도 떨어졌으나 orthorhombic에서 tetragonal 로 바뀌는 전이온도는 KNN이 220℃, KNNS 가 225℃로 크게 변하지 않았다.

Key words : KNbO₃, lead free piezoelectric.

1. 서 론

최근 환경 문제에 대한 관심이 증대되면서 압전 세라믹스 재료로 가장 널리 사용되었던 lead zirconate titanate (PZT) 재료의 사용이 제한될 전망이다. 이에 Pb 가 함유되지 않은 친환경적인 재료 개발이 활발히 진행되고 있다. 그중 bismuth sodium titanate (BNT) 에 관한 연구가 주를 이루어 왔으나, PZT 물질에 비해 압전 특성이 떨어지고 상전이 온도가 낮은 문제점을 나타내었다. 반면에 potassium niobate (KNbO₃) 는 single crystal에서 전기기계 결합계수(k_t)가 0.69의 우수한 특성을 나타내었고, Curie temperature 가 420℃ 로 높아 PZT를 대체할 물질로 부각되고 있다^{(1),(2)}. 하지만 KNbO₃ 의 녹는점이 1040℃ 정도로 낮고 K₂O의 휘발이 강해 화학양론적인 정확도를 맞추기가 어려운 문제점이 발생하였다. 이를 해결하기 위해 Hot pressing, Hot forsing 등의 방법⁽³⁾으로 소결 밀도를 높였으나, 대량 생산의 효율이 떨어지므로 상압소결에서의 치밀화도를 높이는 연구가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 KNbO₃ 와 NaNbO₃ 의 고용 비율을 0.5 :0.5로 하여 (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O₃를 기본 조성으로 Sb의 함량을 0 mol~0.1mol 까지 첨가하여 소결 밀도 및 압전 특성을 관찰하였다.

2. 실험

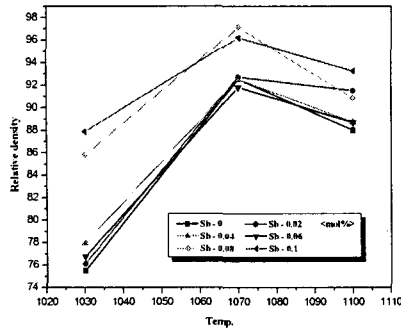
실험은 일반 산화물 합성법으로 제조하였다. 사용 원료로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, Sb₂O₃ 등이며, 이를 조성식에 맞추어 정확히 평량하였다. 평량 후 지르코니아 ball 과 에틸알콜을 사용하여 24시간 ball-milling 한 후 건조하여 알루

미나 도가니에서 750℃~800℃ 로 2시간에서 5시간 동안 하소하였다. 하소 후 10% 의 PVA 수용액을 15% 첨가하여 조립화 시킨 후 2 ton/cm² 의 압력으로 성형한 후 알루미늄 나 플레이트 및 백금 plate 위에 시편을 놓고 도가니뚜껑을 덮어 1050℃~1130℃온도에서 1~2시간 동안 소결 하였다. 얻어진 소결체를 연마한 후 Pb가 포함되지 않은 고온용 Ag 로 전극을 부착하고, 실리콘 오일을 50℃~150℃ 로 유지하여 직류 전장 30~50kV/cm 를 15분간 인가하여 분극 처리를 시행하였다.

상(phase) 형성과 미세구조 관찰은 XRD(X-Ray Diffraction) 와 SEM(Scanning Electron Microscope) 등을 이용하였고, 전기적 특성은 임피던스 analyzer를 이용한 공진-반공진 법에 의해 전기기계 결합계수(K_p) 와 기계적 품질계수(Q_m), 유전율, 유전손실 등을 구하였다. 유전 상수의 온도의존성에 관한 관찰은 agilent 4284A LCR meter 와 delta 9023 Tc 챔버를 이용하여 측정 하였다.

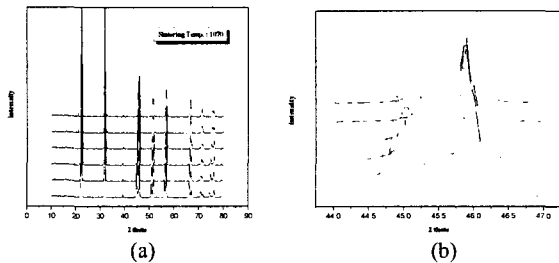
3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sb 함량에 따른 소결 온도별 상대 밀도를 나타 내었다. Sb의 첨가량과는 상관없이 온도가 1070℃일때 모든 sample 에서 최상의 밀도를 나타낸 것으로 보아 Sb 는 소결 온도에는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 하지만 Sb의 첨가량이 0.06mol 이하에서는 상대밀도가 93% 이하로 낮은 소결밀도를 가졌으며, 0.08mol, 0.1mol 일때 97.5% 와 96%로 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Sb가 0.08mol 정도 첨가되었을 경우 치밀화에 도움을 주는 것으로 보인다.



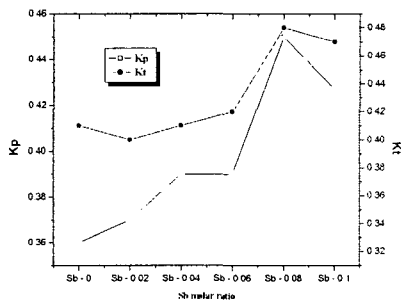
< 그림 1. Sb 몰비에 따른 상대 밀도 >

그림 2는 1070°C에서 소결후 측정된 XRD 회절 패턴이다. (a)사진에서 Sb의 첨가와 상관없이 모든 상이 perovskite의 구조가 나타나는 것을 볼 수 있다. (b)의 그림은 44°~47°까지의 회절 패턴을 나타내었다. Sb의 첨가에 따라 분리되었던 peak의 거리가 점점 좁아지는 현상을 볼 수 있다. 이는 lattice parameter a,b,c의 거리가 좁아짐을 나타내는 것으로 이온반경이 0.78Å인 Nb⁵⁺ 자리에 이온 반경이 0.9Å로 더 큰 Sb³⁺가 치환되어 symmetry가 좋아져 나타는 것으로 생각된다.



< 그림 2. Sb 몰비에 따른 XRD 회절 패턴 >

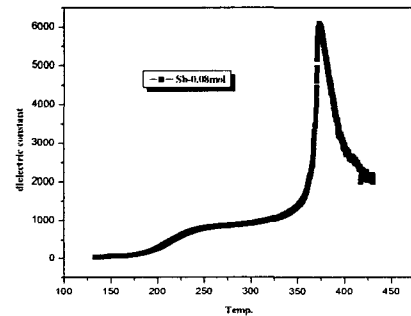
Sb 함량에 따라 1070°C에서 소결한 sample의 전기기계 결합계수를 그림 3에 보였다. 소결 밀도가 가장 높았던 Sb-0.08mol에서 가장 좋은 특성을 나타냈으며, 상대밀도가 96%인 Sb-0.1mol에서도 0.43의 값을 보였다.



< 그림 3. Sb 몰비에 따른 전기기계 결합계수 >

Sb-0.08mol 미만에서는 상대밀도가 95% 이하로 치밀하지 못해

Kp값이 0.4 이하로 나타났다. 전체적으로는 Sb의 함량이 증가 하면서 전기기계 결합 계수의 값이 증가하다가 Sb-0.08 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 보여주었다. 따라서 Sb의 최적 함량은 0.08mol 인 것으로 보인다. 그림 4는 온도에 따른 상전이를 알아보기 위해 Tc를 측정한 그래프이다. 이 그래프에서는 변곡점이 두 번 나타나는데 225°C와 370°C 근방에서 나타난다. 첨가물이 첨가되지 않은 (K_xNa_{1-x})NbO₃는 x=0.5일 때 -100°C 이하에서는 rhombohedral의 구조를 갖고 -100°C~220°C에서 orthorhombic으로 전이된 후 220°C~420°C에서 tetragonal로 변환 된다. Curie-temperature인 420°C 이상이 되면 Cubic 구조로 변화⁽⁴⁾되는데, 그림 4에서는 orthorhombic에서 tetragonal로 바뀌는 온도가 약 250°C 정도이고 tetragonal에서 Cubic으로 전이되는 온도는 375°C 정도로 KNN보다 약 50°C정도 Tc가 낮게 나타났다. 이는 Sb의 첨가로 인한 symmetry가 좋아져 나타난 현상으로 보인다. 그러나 PZT계가 약 300°C 정도에서 Tc가 나타나는 것과 비교하면 우수한 온도 특성을 갖는다고 할 수 있다.



< 그림 4 고온에서의 유전율 변화(Sb 0.08mol) >

4. 결론

본 연구에서는 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 세라믹스에서 소결성을 증진하기 위해 Sb를 0 mol~0.1 mol 첨가 하였다. Sb의 함량이 증가 할수록 밀도는 증가하다가 0.08mol 일때 상대 밀도가 97%에 달했다. 전기적 특성 또한 밀도와 상관 관계를 보였으며, 밀도가 높을 수록 우수한 특성을 나타내었다. Sb 0.08mol에서 Kp가 0.45, Kt가 0.48, Tc는 375°C 정도로 300°C 정도인 PZT계에 비해 우수한 온도 특성을 보였다.

참고 문헌

- [1] L. Egerton and D. M. Dillon : J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 438
- [2] K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima and T. Matsumura: Electron. Lett. 33(1997) 193
- [3] R. E. Jaeger and L. Egerton : J. Am. Ceram. Soc 45 (1962) 209
- [4] G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky: Phys. Rev. 96 (1954) 581