

0.85NaNbO₃-0.15LiNbO₃ 세라믹스의 구조 및 전기적 특성

전창준^{1,2} · 정영훈¹ · 윤지선¹ · 남중희¹ · 백종후¹ · 조정호^{1,+}

Structure and Electrical Properties of 0.85NaNbO₃-0.15LiNbO₃ Ceramics

Chang Jun Jeon^{1,2}, Young Hun Jeong¹, Ji Sun Yun¹, Joong Hee Nam¹, Jong Hoo Paik¹, and Jeong Ho Cho^{1,+}

Abstract

Structure and electrical properties of 0.85NaNbO₃-0.15LiNbO₃ ((Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃) ceramics were investigated as a function of sintering temperature. (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ ceramics were prepared by conventional solid state processing. A main phase of the orthorhombic perovskite structure and secondary phase of LiNbO₃ were confirmed for all sintered specimens. Dense (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ ceramics were obtained at sintering temperature above 1050°C. With increasing sintering temperature, the electromechanical coupling factor (k_p), piezoelectric constant (d_{33}) and relative dielectric constant (ϵ_r) of the sintered specimens increased, while the mechanical quality factor (Q_m) decreased. These results are due to the increase of grain size and crystallite size of orthorhombic perovskite structure. Based on the temperature dependence of ϵ_r , stable piezoelectric properties were expected because no phase transition found up to 300°C. Typically, k_p of 18%, d_{33} of 34.7 pC/N, ϵ_r of 135, and Q_m of 62.8 were obtained for the specimens sintered at 1200°C for 5 h.

Keywords: (Li,Na)NbO₃, Piezoelectric ceramics, Structure, Electrical properties

1. 서 론

최근까지 압전 세라믹스는 필터, 레조네이터, 액추에이터, 압전변압기, 초음파센서 등 다양한 응용분야에 널리 사용되고 있는데, 이러한 압전 세라믹스는 PbTiO₃나 Pb(Zr,Ti)O₃를 기본 조성으로 하여 다양한 금속을 첨가하거나 치환을 통해 유전 및 압전 특성을 개선하는데 중점을 두어왔다[1]. 그러나, 1000°C 이상 소결시 PbO의 휘발에 따른 환경오염 문제뿐만 아니라, 재현성의 어려움 때문에 경제적 측면에서도 많은 문제점을 지니고 있다. 또한 최근 무선통신 기술의 빠른 발전으로 인해 다양한 전자부품의 사용주파수 대역이 고주파수화 되어감에 따라 낮은 유전율 및 유전손실이 요구되므로 납을 함유하지 않으면서 낮

은 유전율을 갖는 무연 압전 세라믹스 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중 perovskite 구조를 갖는 (Li,Na)NbO₃계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 주목 받고 있다.

NaNbO₃는 비이상적으로 많은 연속적 상전이를 하는 물질로, 상온에서 공간군이 *Pbma*인 사방정 perovskite 구조를 가지며 반강유전성을 나타낸다. 0°C 이하에서는 강유전성이 관찰되는 것으로 보고되며, 640°C 이상에서는 입방정 대칭을 갖는 상유전체이다[2]. Na⁺의 위치에 알칼리 금속을 치환함으로써 강유전성이 나타나며[3], 다양한 morphology와 제조방법에 의해 수소생산과 CO₂ conversion 과 같은 광촉매의 응용도 보고되고 있다[4]. 특히 K⁺가 첨가된 (K,Na)NbO₃는 환경 친화적이며, 밀도가 낮고, 우수한 압전특성 및 큰 음속(sound velocity)을 갖기 때문에 Pb(Zr,Ti)O₃를 대체할 수 있는 무연 압전 소재에 적합한 것으로 알려져 있다[5]. (K,Na)NbO₃는 K⁺와 Na⁺의 비율이 대략 1:1인 조성에서 두 상이 공존하는 MPB(Morphotropic Phase Boundary) 영역이 존재하며, 이 조성 영역에서 매우 우수한 압전특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

LiNbO₃는 상온에서 일메나이트(ilmenite) 구조를 갖는 강유전체로 비교적 큰 초전, 압전, 광전, 광탄성계수를 가지고 있는 유용한 물질이다. 매우 높은 큐리 온도(~1210°C)를 갖기 때문에 선형 및 비선형 광학적 응용에 널리 사용되며, 물질내의 전하 이동에 의한 강한 photovoltaic 효과를 나타낸다. 우수한 물성에도 불구하고 고온에서 Li⁺ 이온의 휘발성이 강해 고상반응법에 의한 화학양론 샘플의 제조가 어려워 다양한 응용을 위해 주로

¹ 한국세라믹기술원 지능형전자부품팀(Intelligent Electronic Component Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology)

77, Digital-ro, 10-Gil, Gueumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

² 경기대학교 재료공학과(Department of Materials Engineering, Kyonggi University)

154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 443-760, Korea

⁺ Corresponding author: goedc@kicet.re.kr

(Received: Dec. 18, 2013, Revised: Jan. 14, 2014, Accepted: Jan. 16, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

단결정이 사용되고 있다.

따라서 NaNbO_3 의 Na^+ 자리에 Li^+ 이온을 치환함으로써 강유전성을 나타내는 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (LNN) 고용체를 제조하여 압전 소자나 고주파 소자로 응용이 가능한 것으로 보고되고 있다[6]. Pardo 등[7]은 LiNbO_3 내의 Na^+ 의 고용한계는 7 mol%, NaNbO_3 내의 Li^+ 의 고용한계는 15 mol% 부근이며, 중간 조성에서는 두 개의 상이 혼합물로 존재한다고 보고하였다. 또한 Na^+ 함량이 높은 경우 400~450°C에서 반강유전체-상유전체 상전이가 발생하며, Li^+ 함량이 높은 경우 800°C까지 압전특성이 유지된다고 보고하였다.

본 연구에서는 고상반응법을 통한 Li^+ 이온의 고용한계 조성인 $0.85\text{NaNbO}_3-0.15\text{LiNbO}_3$ ($(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$) 이성분계 세라믹스의 소결 온도에 따른 유전 및 압전특성을 조사하였고, 비유전율의 온도의존성 고찰을 통하여 다양한 응용분야에 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발 물질로 고순도(99% 이상)의 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ 의 조성비로 칭량하여 에틸알코올을 용매로 하고 안정화 지르코니아 구석을 사용하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 공기 중에서 850°C에서 5시간 동안 하소하였고, 하소한 분말을 다시 24시간 동안 습식 분쇄하여 건조한 후, 5 wt%의 폴리비닐알콜(PVA)를 바인더로 첨가하고 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 100 MPa의 압력을 가해 일축 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간 동안 burn-out하였고, 1000~1200°C에서 5시간 동안 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마하였으며, Ag전극을 양면에 도포하여 650°C에서 15분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리콘 오일에서 30분간 DC 4.0 kV/mm의 전계를 가하여 분극하였다.

시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(D/MAX-2500 V, Rigaku)을 행하였으며, 소결 시편의 결정립 크기와 이차상의 생성 여부 등을 관찰하기 위해서 연마 면에 대하여 SEM(JSM-6700F, Jeol)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결 시편의 압전상수(d_{33})는 d_{33} 미터(PM100, Piezotest)를 이용하여 측정하였고, 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)는 IEEE 표준에 따라 Network analyzer (HP5100A, Agilent)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다. 비유전율의 온도 의존성은 Impedance analyzer (HP4192, Agilent)를 이용하여 $10^3 \sim 10^6$ Hz의 주파수 범위와 20~300°C의 온도 범위에서 측정하였다.

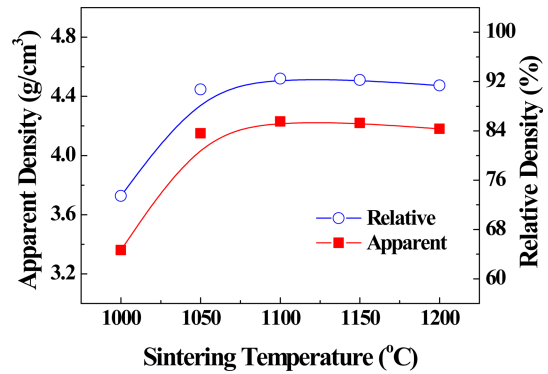


Fig. 1. Apparent and relative densities of $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ specimens sintered from 1000°C to 1200°C for 5 h.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1000°C 부터 1200°C까지 5시간 동안 소결한 $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ 시편의 겉보기 및 상대밀도 변화를 나타내었다. 1000°C 소결한 시편의 경우 밀도가 3.36 g/cm^3 으로 73.4%의 상대밀도 밖에 얻을 수 없어 치밀화가 진행되지 않음을 알 수 있다. 그러나 1050°C로 소결하였을 때 상대밀도가 90% 이상으로 급격히 증가하였고, 그 이상의 온도 증가에 따라서 상대밀도의 큰 변화는 확인할 수 없었다. 따라서 $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ 는 1050~1200°C에서 완전한 소결이 일어나고 그때의 상대밀도는 약 92%임을 확인할 수 있었으며, $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ 세라믹스의 소결성이 비교적 우수하여 낮은 온도에서 치밀한 소결이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 소결 온도 변화에 따른 소결 시편의 미세구조 사진을 나타낸 것으로 소결 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하였으며, 1000°C에서 관찰된 기공은 그 이상의 온도에서는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 앞서 설명한 Fig. 1의 밀도 결과와 일치하는 결과이다. Fig. 2(b)에서 확인할 수 있듯이 1050°C에서 비정상 입자성장이 나타났으며, 1150°C 이상의 소결 온도에서는 결정립 크기가 10 μm 이상으로 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 소결 온도가 증가함에 따라 입자의 계면이 평평해지는 현상이 관찰되었는데, 이는 소결 온도가 증가할수록 low-index plane이 활성화되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 3에 소결 온도 변화에 따른 소결 시편의 X-선 분석 결과를 나타내었다. 1050~1200°C의 소결 온도 범위에서 사방정(orthorhombic) 구조의 $Pbma(57)$ 공간군을 갖는 perovskite(JCPDS#33-1270) 주상을 얻을 수 있었으나, 능면정(rhombohedral) 구조의 $R3c(161)$ 공간군을 갖는 LiNbO_3 (JCPDS#20-0631)의 이차상도 함께 존재함을 알 수 있었다. $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 계에 대해서 상온에서 측정된 X-선 분석 결과를 보면, $x=0$ 인 경우 사방정 $Pbma(P\text{-phase})$ 공간군을 나타내고, $x=0.05 \sim 0.10$ 인 경우 사방정 $P2_1ma(Q\text{-phase})$ 공간군을 나타낸다고 보고하였다[8-11]. 사방정

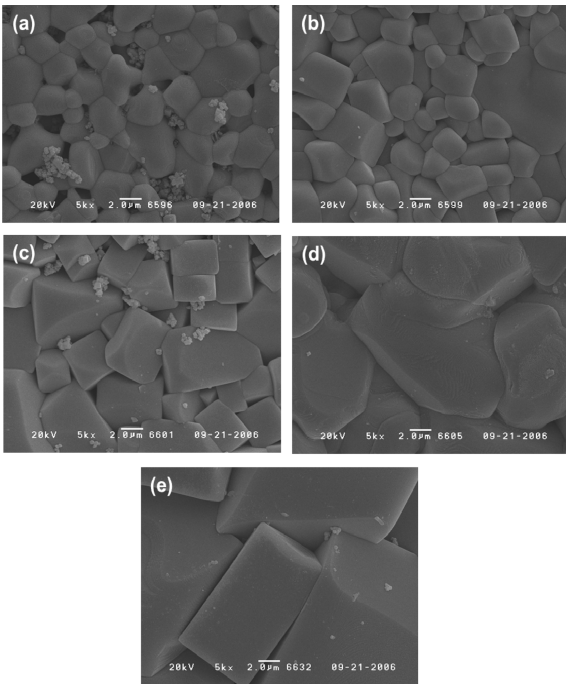


Fig. 2. SEM micrographs of (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ specimens sintered at different temperatures for 5 h; (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, and (e) 1200°C.

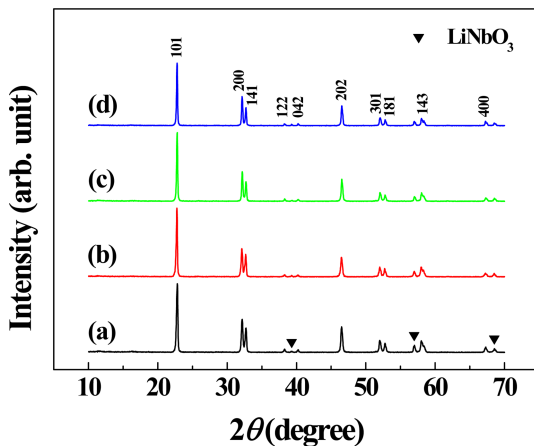


Fig. 3. XRD patterns of (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ specimens sintered at different temperatures for 5 h; (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, and (d) 1200°C.

*P*와 *Q* 상들에서는 NbO₆ 산소팔면체의 비틀림 (tilting)이 다른 형태로 나타나는데, Glazer[12]는 *P* 상에서는 a⁻b⁺a⁻와 a⁻b⁻a⁻ 형태의 교차층이 쌍으로 존재하고, *Q* 상에서는 a⁻b⁺c⁻와 같은 형태의 비틀림이 발생한다고 보고하였다. 그러나 본 연구의 x=0.15 조성에서는 사방정 구조의 perovskite 상과 약간의 능면정 구조의 LiNbO₃ 이차상이 혼재되어 있는 것으로 분석되었다. Franco 등[13]도 x=0.12까지 사방정 구조의 perovskite 단일상을 조사하였고, 사방정과 정방정 (tetragonal) 구조의 MPB(morphotopic phase

Table 1. Crystallite sizes of (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ specimens sintered from 1050°C to 1200°C for 5 h

Sintering Temperature (°C)	Crystallite Size (nm)
1050	35.09
1100	39.75
1150	43.04
1200	46.27

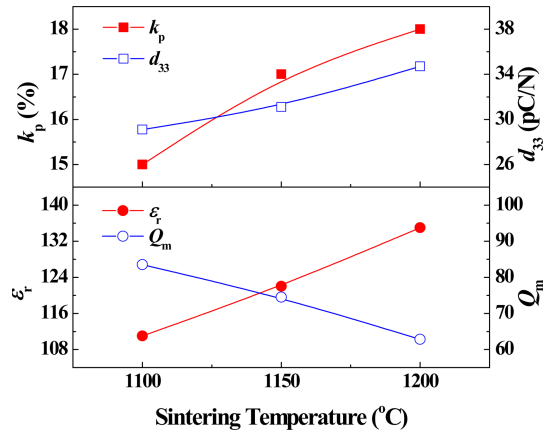


Fig. 4. Electrical properties (*k_p*, *d₃₃*, ϵ_r , and *Q_m*) of (Li_{0.15}Na_{0.85})NbO₃ specimens sintered from 1000°C to 1200°C for 5 h.

boundary) 영역이 존재하지 않는다고 보고하였다. Fig. 3에서 비록 소결 온도가 증가함에 따라 더 이상의 상변화는 확인할 수 없었으나, 사방정 perovskite 구조를 갖는 결정 피크들의 강도는 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 XRD 피크의 선폭이 감소할수록 결정크기는 증가한다. 따라서 사방정 perovskite 구조의 결정크기(crystallite size of orthorhombic perovskite structure)를 구하기 위해서 다음의 Scherrer 식을 사용하였다[14].

$$t = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \tag{1}$$

*t*는 사방정 perovskite 구조의 특이 면에 대한 결정크기, λ 는 입사되는 X-선의 파장(0.154 nm)을 나타내며, β 는 최대피크 반치폭(FWHM), 그리고 θ 는 회절 각을 나타낸다. 사방정 perovskite 구조의 특이 (101), (200), (141)면들에 대해서 평균 결정크기 값을 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 사방정 perovskite 구조의 결정크기(crystallite size of orthorhombic perovskite structure)가 35.09 nm에서 46.27 nm로 증가함을 확인할 수 있었다.

일반적으로 압전 세라믹스의 전기적 특성은 밀도와 결정립계와 같은 미세구조에 의해 크게 영향을 받기 때문에 밀도의 영향을 배제하기 위해 92%의 높은 상대밀도와 비정상 입자성장 (Fig. 2(b))이 아닌 균일한 결정립 분포를 나타내는 1100~1200°C의 소결 온도 범위에 대해서 소결 시편의 전기기계결합계수(*k_p*), 압전상수(*d₃₃*), 비유전율 (ϵ_r), 기계적품질계수(*Q_m*)를 Fig. 4에 나

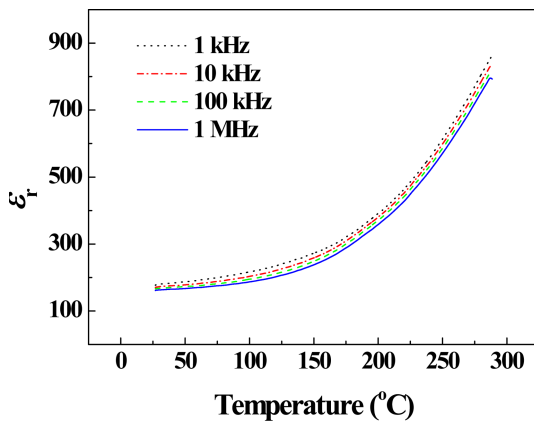


Fig. 5. Temperature dependence of relative dielectric constant (ϵ_r) of $(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ specimens sintered at 1200°C for 5 h from 1 kHz to 1 MHz.

타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 소결 시편의 k_p , d_{33} , ϵ_r 은 증가하는 반면, Q_m 은 감소하였는데, 이는 이차상은 변함없는 반면, Fig. 2와 Table 1에서 확인할 수 있듯이 결정립 크기와 사방정 perovskite 구조의 결정크기가 증가했기 때문이다.

Fig. 5는 1 kHz~1 MHz주파수 대역에서 1200°C 에서 소결한 시편의 측정온도 변화에 따른 비유전율(ϵ_r)을 나타낸 것이다. 측정온도가 300°C 부근까지 증가함에 따라 소결 시편의 ϵ_r 값이 약 800까지 증가하였고, 어떠한 상전이라도 확인되지 않았으며, 같은 측정온도에 대해서 주파수가 증가함에 따라 ϵ_r 은 감소하였는데, 이는 공간 전하 분극(space charge polarization)에 기인한 것으로 결정립계에 전하가 축적되었기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 Chaker 등[15]이 보고한 결과와 일치하는 결과로, $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$)계에 대해서 정방정 (tetragonal)-입방정 (cubic) 상전이는 330°C (큐리온도) 부근에서 일어났으며, 주파수 변화에 따른 큐리온도 변화는 확인되지 않았지만, Li^+ 함량이 증가함에 따라 큐리온도는 증가하는 경향을 나타내었다. 최근 연구되고 있는 무연계 압전 세라믹스에서 많이 보여지는 반강유전체로의 상전이에 의한 depolarization현상이 나타나지 않았으며, 이는 높은 온도까지 전기적 특성을 안정적으로 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

$(\text{Li}_{0.15}\text{Na}_{0.85})\text{NbO}_3$ 에 대해 소결 온도를 변화시킨 결과 $1050\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 사방정 구조의 perovskite 상과 능면정 구조의 LiNbO_3 의 이차상이 함께 존재하였다. 1100°C 이상에서 5시간 동안 소결시 상대밀도 92% 이상의 전기기계결합계수(k_p) 15-18%, 압전상수(d_{33}) 29-34 pC/N, 비유전율(ϵ_r) 110-135 및 기계적품질계수(Q_m)는 62-88를 갖는 압전체를 얻을 수 있었다. 소결 온도가 증

가함에 따라 k_p , d_{33} , ϵ_r 은 증가하는 반면, Q_m 은 감소하였는데, 이는 결정립 크기와 사방정 perovskite 구조를 갖는 결정크기의 증가 때문이다. 또한 비유전율의 온도의존성으로부터 300°C 까지 다른 상전이 없이 안정적인 특성을 유지할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] H. G. Moon, H. C. Song, S. J. Kim, J. W. Choi, C. Y. Kang, and S. J. Yoon, "Piezoelectric properties and microstructure of $0.01\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3\text{-}0.23\text{PbZrO}_3$ thick film with particle size distribution", *J. Sensor Sci. & Tech.*, vol. 17, no. 6, pp. 418-424, 2008.
- [2] M. Ahtee, A. M. Glazer, and H. D. Megaw, "The structures of sodium niobate between 480° and 575°C , and their relevance to soft-phonon modes", *Phil. Mag.*, vol. 26, no. 4, pp. 995-1014, 1972.
- [3] K. Konieczny, "Pyroelectric and dielectric study of NaNbO_3 single crystals", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 60, no. 2, pp. 124-127, 1999.
- [4] H. Shi, X. Li, D. Wang, Y. Yuan, Z. Zou, and J. Ye, " NaNbO_3 nanostructures: facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties", *Catal. Lett.*, vol. 132, no. 1-2, pp. 205-212, 2009.
- [5] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 ($A = \text{Na}$ and K)", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, pp. 2269-2272, 2007.
- [6] S. Lanfredi, L. Dessemond, and A. C. Martins Rodrigues, "Dense ceramics of NaNbO_3 produced from powders prepared by a new chemical route", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 7, pp. 983-990, 2000.
- [7] L. Pardo, P. Durán-Martin, J. P. Mercurio, L. Nibou, and B. Jiménez, "Temperature behaviour of structural, dielectric and piezoelectric properties of sol-gel processed ceramics of the system $\text{LiNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 9, pp. 1335-1339, 1997.
- [8] H. D. Megaw and M. Wells, "The space group of NaNbO_3 and $(\text{Na}_{0.995}\text{K}_{0.005})\text{NbO}_3$ ", *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 12, pp. 858-862, 1958.
- [9] A. C. Sakowski-Cowley, K. Łukaszewicz, and H. D. Megaw, "The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures", *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, no. 5, pp. 851-865, 1969.
- [10] Yu. I. Yuzyuk, E. Gagarina, P. Simon, L. A. Reznitchenko, L. Hennem, and D. Thiaudière, "Synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering investigations of $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ solid solutions: Evidence of the rhombohedral phase", *Phys.*

- Rev. B*, vol. 69, no. 14, pp. 144105, 2004.
- [11] R. Jiménez, M. L. Sanjuán, and B. Jiménez, "Stabilization of the ferroelectric phase and relaxor-like behaviour in low Li content sodium niobates", *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 41, pp. 7493-7510, 2004.
- [12] A. M. Glazer, "Simple ways of determining perovskite structures", *Acta Crystallogr. A*, vol. 31, no. 6, pp. 756-762, 1975.
- [13] R. C. R. Franco, E. R. Camargo, M. A. L. Nobre, E. R. Leite, E. Longo, and J. A. Varela, "Dielectric properties of Na_{1-x}Li_xNbO₃ ceramics from powders obtained by chemical synthesis", *Ceram. Int.*, vol. 25, no. 5, pp. 455-460, 1999.
- [14] R. Chen, Y. Wang, Y. Hu, Z. Hu, and C. Liu, "Modification on luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor by Yb³⁺ ions doping", *J. Lumin.*, vol. 128, no. 7, pp. 1180-1184, 2008.
- [15] C. Chaker, W. E. Gharbi, N. Abdelmoula, A. Simon, H. Khemakhem, and M. Maglione, "Na_{1-x}Li_xNbO₃ ceramics studied by X-ray diffraction, dielectric, pyroelectric, piezoelectric and Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 10, pp. 1140-1146, 2011.