

K₄CuNb₈O₂₃ 첨가에 따른 (K,Na)NbO₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics with the amount of K₄CuNb₈O₂₃ Addition

서병호¹, 류주현^{1,a}, 마석범², 정영호³
(ByeongHo Seo¹, Juhyun Yoo^{1,a}, Suk-Burm Mah², and Yeong-Ho Jeong³)

Abstract

In this study, in order to develop excellent lead-free composition ceramics for piezoelectric transformer, (K₄CuNb₈O₂₃) added (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ ceramics were fabricated using conventional mixed oxide method and their piezoelectric and dielectric properties were investigated as a function of the amount of KCN addition. With increasing the amount of KCN addition, density and mechanical quality factor(Qm), electromechanical coupling factor (Kp) were increased up to 1.2 mol% and then decreased. At the 1.2 mol% KCN added specimen, mechanical quality factor (Qm), electromechanical coupling factor (Kp), density and dielectric constant (εr) showed the optimal values of 781, 0.445, 4.42 g/cm³ and 443, respectively, for piezoelectric transformer application.

Key Words : Lead-free ceramics composition, Electromechanical coupling factor, Electromechanical coupling factor

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 세라믹스는 MPB부근에서 좋은 압전 특성을 보이며 압전 트랜스포머 및 센서, 액츄에이터 등 많은 디바이스 응용분야에 이용되고 있다. 그러나, PZT계 세라믹스는 일반적으로 1200℃ 이상에서 소결하며 그중 60%이상 첨가되는 PbO는 1000℃에서 급격히 휘발하는 특성 때문에 환경오염 및 인간 건강에 있어 큰 문제로 야기되고 있으며 경제적인 측면에서도 많은 문제점이 야기되어 최근에는 친환경적인 면을 고려해 무연(Pb-free) 세라믹스에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

이에 따른, PZT계 압전 세라믹스를 대체할 세라믹스에 대한 연구로 Bi-layer type, (Bi,Na,K)TiO₃, (Na,K)NbO₃, Tungsten-Bronze type 압전 세라믹스를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이중 alkali niobate를 기초로 한 페로브스카이트 구조의 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)은 무연 압전 물질로서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 (Na,K)NbO₃계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 K의 큰 조해성과 소성중의 휘발 및 낮은 상전이 온도에 의한 특성의 변화 등으로 인해 실제적인 응용에 제한을 받고 있다[1]. 그리하여 (Na,K)NbO₃계 세라믹스의 치밀성과 소결성을 증가시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark plasma Sintering)와 같은 여러 가지 방법들을 이용하여 고밀도의 압전 세라믹스를 제조하고 있다. 그러나, 위와 같은 방법은 대량생산 과정에 있어 고비용적 문제를 가지고 있기 때문에, 저가격에 따른 대량 생산면을 고려할 때 일반적인 소성방법이 보다 바람직하다. 그러므로 보통 소성법으로 (Na,K)NbO₃세라믹스의 소결

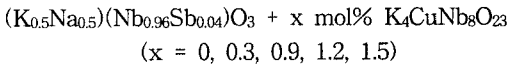
1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)
2. 용인송담대학 조명인테리학과
3. 충주대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2009. 7. 17
1차 심사 : 2009. 10. 16
심사완료 : 2009. 10. 22

성을 향상 시키고 비교적 높은 압전 특성을 얻기 위해서 많은 연구가 이루어 지고 있다. 그 중 (Na,K)NbO₃세라믹스에 KCT, KCN 같은 이 성분을 첨가하여 소결성을 높이며 압전 특성을 크게 개선시키는 방법과 AETiO₃(AE : Alkali Earth)의 이 성분을 치환하여 온도 안정성을 높이며 압전 특성을 개선하는 방법들이 크게 주목받으며 연구되고 있으며 PZT계 세라믹스에 근접한 압전 특성을 보이고 있다[2-5].

따라서 본 논문에서는 우수한 압전 변압기와 초음파 모터 등에 응용을 위한 hard계 조성 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ 세라믹스에 K₄CuNb₈O₂₃을 첨가에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험은 다음의 조성식에 따라 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.



첨가제를 제외한 KNN조성은 순도 99% 이상의 원료를 사용하여 칭량 한 후 아세톤을 분산매로 사용하여 24시간 1차 ball mill을 하였으며 첨가제인 K₄CuNb₈O₂₃도 24시간 같은 조건으로 혼합분쇄하였다. KNN조성 및 첨가제는 900℃의 온도에서 각각 6, 5시간 하소하였다. 하소된 시료는 조성식에 따라 %mol 비에 맞추어 2차 ball mill을 하였다. 혼합 분쇄된 시료는 PVA를 혼합하여 21 φ의 몰더로 1 ton/cm²의 힘으로 성형하여 600℃에서 3시간 burnout 하였다. 제작된 시편은 1100℃-1120℃의 소결온도에서 5시간 동안 소결하였으며 특성측정을 위하여 두께 1 mm로 연마 후 Ag전극을 도포한 후 600℃에서 10분간 열처리를 하였다. 제작된 시편은 100℃의 실리콘 오일에서 3 KV/mm의 전계를 가하여 분극 처리를 하였으며 24시간 경과 후 제 측정값을 실시하였다.

제작된 시편의 정전용량 측정은 LRC meter로 1 kHz에서 측정을 하였으며 Impedance Analyzer를 이용 공진과 반 공진을 찾고 이에 따른 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수를 측정하였다. 또한 시편의 미세구조를 알아 보기 위해SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였고 결정 구조를 조사하기 위해 XRD(X-ray Diffraction)을 사용하였다.

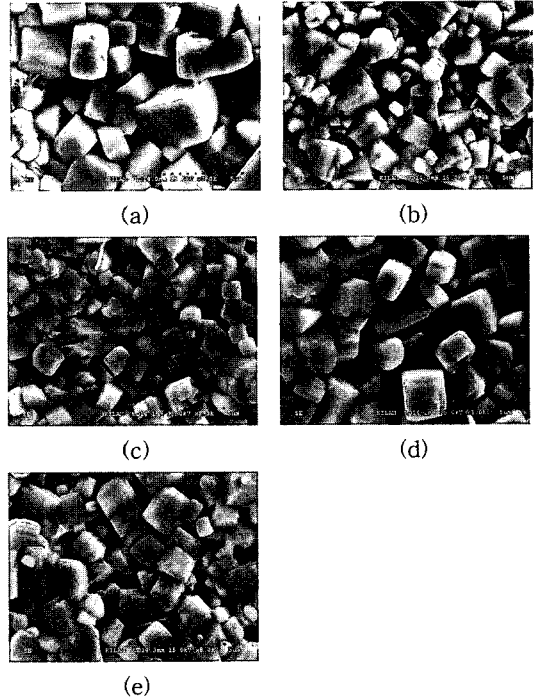


그림 1. KCN 첨가량에 따른 미세구조 (a) 0 mol% KCN(1120℃), (b) 0.3 mol% KCN(1100℃) (c) 0.9 mol% KCN(1100℃), (d) 1.2 mol% KCN(1100℃), (e) 1.5 mol% KCN (1100℃).

Fig. 1. Microstructure with the amount of KCN addition. (a) 0 mol% KCN(1120℃), (b) 0.3 mol% KCN(1100℃) (c) 0.9 mol% KCN(1100℃), (d) 1.2 mol% KCN(1100℃), (e) 1.5 mol% KCN (1100℃).

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1100~1120℃에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편의 그레인온 KCN의 첨가량이 증가함에 따라 사이즈가 성장하며 1.2 mol%일때 그레인 성장이 가장 크며 KCN 첨가량이 더 증가하면 다소 성장이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한, 일반적으로 소결 온도가 1200℃ 이상의 KNN세라믹에 비해 다소 소결 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 이는 일반 소결로는 어려운 (K_a,Na)NbO₃에 KCN을 첨가 하므로써 그레인과 그레인 사이의 존재하는 기공이 감소하여 밀도가 증가 되는 것으로 생각된다.

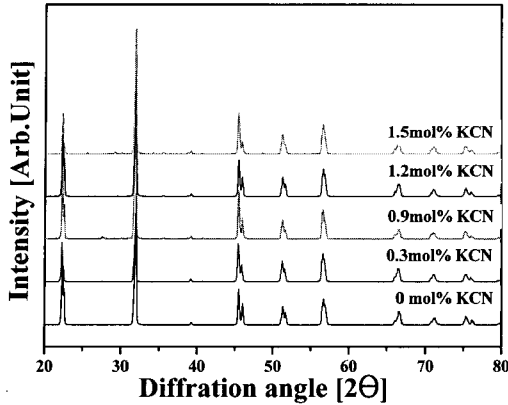


그림 2. KCN 첨가량에 따른 XRD 패턴. (0 mol% KCN 1120°C, 0.3~1.5 mol% KCN 1100°C)
 Fig. 2. XRD pattern with the amount of KCN addition.

그림 2에서 보여지는 바와 같이 모든 시편은 KCN의 양에 상관없이 페로브스카이트 구조를 볼 수 있다. 또한 모든 시편 특성은 orthorhombic 구조를 가지는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 KNN 결정 구조 안에 KCN 첨가에 따라 Cu^{2+} 이온이 Nb^{5+} 자리에 부분적으로 치환되기 때문으로 사료된다. 그러므로 KCN의 증가에 따라 고용한계가 존재하여 1.2 mol% 일 때 이후에는 고용이 잘 안 되는 것으로 생각되어진다[6].

그림 3은 KCN의 첨가에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있다. 보이는 바와 같이 KCN의 첨가량이 1.2 mol% 일 때 상당히 높은 유전상수 피크치와 큐리 온도를 나타내고 있으며 150°C ~ 250°C에서 1차 상전이가 일어나 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 변하는 온도(T_{o-t})이며, 350°C 이상이 tetragonal 상에서 cubic 상으로 변하는 온도(T_c)로 큐리 온도이다. 본 결과로서 순수한 KNN 세라믹과 거의 비슷한 상전이 온도 특성을 가질 뿐만 아니라 소결이 쉽고 상대적으로 매우 높은 전기적인 특성을 가져 온도안정성이 우수한 고성능 디바이스에 응용 가능성을 나타내었다.

그림 4은 KCN의 첨가량에 따른 밀도를 나타내고 있다. KCN의 첨가량이 증가할수록 밀도는 크게 증가하는 특성을 나타내었으며 1.2 mol% 첨가 시 4.42 g/cm³로 일반적인 KNN 세라믹의 밀도에 비해 비교적 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는

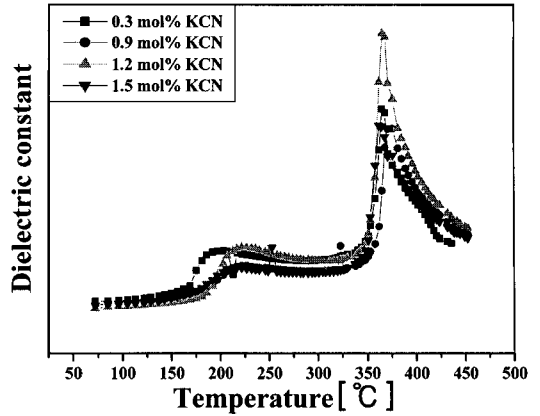


그림 3. KCN 첨가에 따른 유전상수의 온도 의존성.
 Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant with the amount of KCN addition.

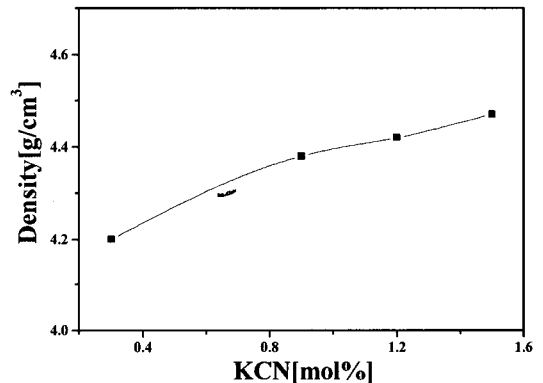


그림 4. KCN 첨가에 따른 시편의 밀도.
 Fig. 4. Density with the amount of KCN addition.

용점이 낮은 KCN이 본 조성의 소결성을 개선시킨 것으로 생각된다.

그림 5는 첨가량에 따른 전기기계결합계수 k_p 와 기계적품질계수 Q_m 을 보여주고 있다. k_p 와 Q_m 은 KCN 치환량이 증가함에 따라 증가하여 KCN 치환량이 1.2 mol% 일 때 각각 0.445와 781의 값으로 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 또한, KCN 첨가에 따른 소결성의 개선에 의한 효과로 사료되며 본 조성에서 KCN 첨가량이 1.2 mol% 일 때 가 최적의 첨가 조건으로 사료된다.

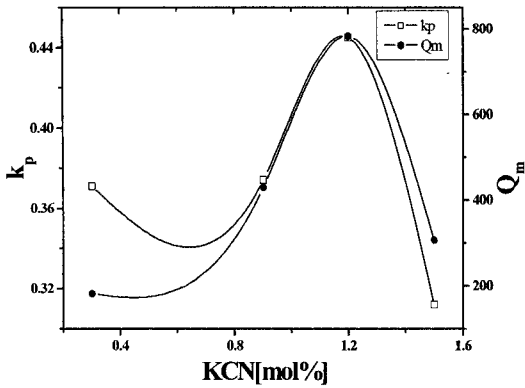


그림 5. KCN 첨가에 따른 시편의 k_p 와 Q_m .
Fig. 5. Mechanical quality factor (Q_m) and Electromechanical coupling factor (K_p) with the amount of KCN addition.

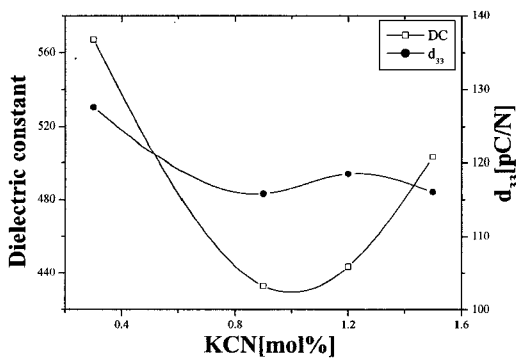


그림 6. KCN 첨가에 따른 시편의 ϵ_r 과 d_{33} .
Fig. 6. Dielectric constant and piezoelectric constant with the amount of KCN addition.

그림 6은 KCN 첨가량에 따른 유전상수 ϵ_r 과 압전 상수 d_{33} 를 보여 주고 있다. d_{33} 는 KCN 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 KCN이 소결소재로 작용하여 소결성 증대로 Q_m 과 K_p 가 점차적으로 상승하다가 하락하는 반면 반대로 d_{33} 와 유전상수는 점차적으로 하락하는 이유는 Cu^{2+} 이온이 Nb^{5+} 자리에 부분적으로 치환되어 hardner로서 작용하기 때문으로 생각된다.

표 1은 시편의 물성을 정리한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 첨가가 되지 않은 시편에 비해 KCN이 첨가된 시편은 소결 온도가 낮아지고 상당히

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[$^{\circ}C$]	KCN [mol%]	Density [g/cm^3]	Dielectric constant	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]	To-t	Tc
1120 $^{\circ}C$	0.0	4.12	1158.29	0.21	20.93	96.4		
	0.3	4.20	567.03	0.371	181.05	127.60	180	360
1100 $^{\circ}C$	0.9	4.38	432.95	0.374	429.19	115.80	198	357
	1.2	4.42	443.45	0.445	781.97	118.50	190	360
	1.5	4.47	503.19	0.312	305.76	116.05	195	350

좋은 전기적인 특성을 나타내고 있다. 1.2 mol% 첨가 시에 $K_p=0.445$, $Q_m=781.97$, density=4.42 g/cm^3 으로 좋은 특성을 나타내고 있다.

4. 결론

본 논문에서는 우수한 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})$ 세라믹스에 $K_4CuNb_8O_{23}$ 을 첨가에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 일반적으로 소결 및 제작이 어려운 $(Na,K)NbO_3$ 세라믹스의 소결성을 $K_4CuNb_8O_{23}$ 첨가로 크게 증가 시켰으며 그로인한 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전 상수, 유전상수의 특성을 개선 시켰다.
2. $K_4CuNb_8O_{23}$ 의 첨가는 350 $^{\circ}C$ 이상의 비교적 높은 Tc와 180 $^{\circ}C$ 이상 To-t를 갖고 있기 때문에 온도안정성이 좋은 조성임을 확인하였다.
3. 1100 $^{\circ}C$ 의 소결온도에서 KCN 첨가량이 1.2 mol% 일 때 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전 상수, 유전상수는 각각 4.42 g/cm^3 , 0.445, 781, 118 pC/N, 443, Tc=360 $^{\circ}C$ 으로 최적의 값을 나타내었다.

참고 문헌

[1] 이유형, 박민호, 노정래, 류주현, 김인성, 송재성 "CuO첨가에 따른 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성", 전기전자재료학회 2009하계학술대회논문집, 10권, p. 160, 2009.

[2] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusak, H. Bando, and M. Itoh, "Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium

- titanate doped potassium -odium niobate solid solution”, Phys. Stat. Sol., Vol. 202, No. 6, p. R57, 2005.
- [3] M. Kosec, V. Bobnar, M. Hrovat, J. Bernard, B. Malic, and J. Holc, “New lead-free relaxor based on the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - SrTiO_3$ Solid Solution”, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 6, p. 1849, 2004.
- [4] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, “Piezoelectric properties of (Li, Ag, Sb) modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics”, J. Alloys Comp., Vol. 462, p. 310, 2008.
- [5] 이상호, 김성구, 마석범, 송현선, 이이용, 류주현, “ $SrTiO_3$ 치환에 따른 $(Na,K)NbO_3$ 세라믹의 압전 및 유전 특성”, 전기전자재료학회논문지, 22권, 6호, p. 484, 2009.
- [6] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, “Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping”, J. Alloys Comp., Vol. 461, p. 273, 2008.