

## CuO첨가에 따른 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05Li(Sb<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전특성

### Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05Li(Sb<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics according to the Amount of CuO Addition

이유형<sup>1</sup>, 김도형<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 김인성<sup>2</sup>, 송재성<sup>2</sup>, 홍재일<sup>3</sup>  
(Yuhung Lee<sup>1</sup>, Do-hyung Kim<sup>1</sup>, Juhyun Yoo<sup>1,a</sup>, Insung Kim<sup>2</sup>, Jaesung Song<sup>2</sup>, and Jaell Hong<sup>3</sup>)

#### Abstract

In this study, In order to improve dielectric and piezoelectric properties of Lead-free piezoelectric ceramics, 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05Li(Sb<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>+0.2 wt%Ag<sub>2</sub>O+0.4 wt%MnO<sub>2</sub>+Xwt%CuO were investigated as a function of the amount of CuO addition. With increasing the amount of CuO addition, density was increased up to 0.4 wt.% CuO and then decreased above. And also, electro mechanical coupling factor (k<sub>p</sub>) was decreased. At the 0.4 wt% CuO added specimen sintered at 1020 °C, k<sub>p</sub>, Q<sub>m</sub>, density, dielectric constant (ε<sub>r</sub>) and d<sub>33</sub>[pC/N] showed the optimal value of 4.37 g/cm<sup>3</sup>, 0.354, 305, 645, and 144 pC/N respectively.

**Key Words** : NKN ceramics, CuO addition, Dielectric properties, Piezoelectric properties

#### 1. 서론

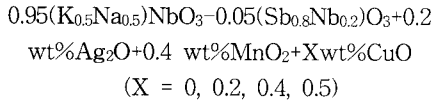
Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 계 압전세라믹스는 그들의 우수한 유전 및 압전특성과 압전특성의 온도 안정성이 좋기 때문에 압전변압기, 에너지하베스팅 소자, 액츄에이터 그리고 센서 등으로 넓게 이용되고 있다 [1]. 그러나, Pb를 60 wt% 이상 포함한 PZT계 세라믹스는 환경오염 및 인체에 해를 주는 문제점을 가지고 있다. 그러므로 광범위하게 사용된 PZT 시스템을 대체할 무연(Pb-free) 압전 세라믹의 개발이 필요한 실정이다. 일반적으로 무연 압전 세라믹스의 3가지 타입, 즉, Bi-layer-structured ceramics, Bi-perovskite type ceramics, NKN based ceramics

가 폭 넓게 연구되고 있다. Bi layer-structured ceramics는 높은 Q<sub>m</sub>값을 가지고 있으나, 치밀한 미세구조를 가진 세라믹을 얻기가 어려우며, k<sub>p</sub> 값이 매우 낮다. Bi-perovskite type ceramics는 높은 d<sub>33</sub> 와 k<sub>p</sub>값을 가진 것으로 알려져 있다. 하지만 그들은 약 200 °C 부근에서 강유전상에서 반강유전체상으로 변환된다[2-5]. 최근 많은 연구들은 (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>계 (NKN) 세라믹스에 집중되고 있다. 이는 높은 큐리온도 (약 400 °C)와 큰 전기기계 결합계수(약 36 %)의 특성을 가지고 있기 때문이다. 하지만 순수 NKN세라믹스는 일반적인 산화물 혼합법을 이용한 소결방법으로서 밀도를 높이기 어렵다. 그래서 hot pressing, spark plasma sintering 방법을 사용하여 높은 밀도를 갖는 NKN 세라믹스를 개발하는데 사용되고 있지만 위와 같은 과정 기술들은 비용이 비싸 일반적으로 사용이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 무연 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스에 Ag<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub> 그리고 CuO 등을 소결조제로 산화물 혼합법을 이용한 소결방법으로 제조하여 유전 및 압전 특성을 관찰하였다.

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 세명로 117)  
2. 한국전기연구원 압전소자연구그룹  
3. 동서울대학 전기과  
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr  
접수일자 : 2009. 4. 6  
1차 심사 : 2009. 5. 19  
심사완료 : 2009. 5. 22

## 2. 실험

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 φ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 불 밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄나 도가니로 850 °C에서 6시간 하소하였다. 하소된 시료는 Ag<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, CuO를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 mmφ의 몰드로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3 시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 1020 °C의 온도에서 7시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하였고 120 °C의 실리콘유속에서 40 kV/cm의 직류전계를 30 분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후 제 특성을 측정하였다.

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법(Lineal Intercept Technical Methode) 을 사용하여 산출하였으며, 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A) 로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CuO 첨가량에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 2차상은 보이지 않았으며, orthorhombic상을 나타내었다.

그림 2는 CuO 첨가량에 변화에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다. 그림에서 보인 것처럼 CuO량이 증가함에 따라

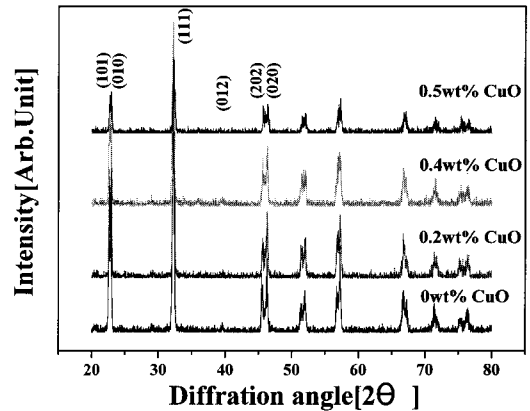


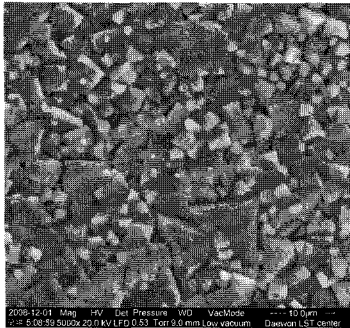
그림 1. X 선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern.

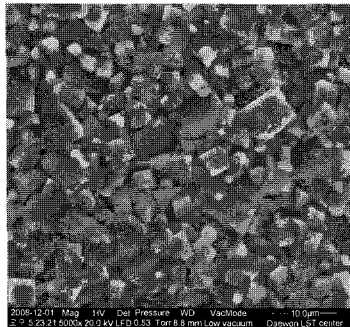
입경은 증가하다가 감소하였다. 평균 그레인 사이즈는 CuO량이 0 wt%일 때 7.01 μm을 나타내었고 0.2 wt% 일 때 8.48 μm로 최댓값을 나타내었다. 이는 CuO가 그레인 성장에 큰 영향을 주는 것으로 보인다. 0.4 wt% 이상 첨가 시에는 그레인의 크기가 감소하였다. 이러한 결과는 CuO반응에 의한 액상이 시편의 소결반응을 촉진시키는 것으로 사료되며 0.4 wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다 CuO 휘발로 인한 결과로 사료된다[6,7].

그림 3은 CuO첨가량에 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, CuO 첨가량의 증가에 따라 0.4 wt%첨가 시 4.37 g/cm<sup>3</sup>로 밀도가 증가하는 경향을 보이고, 그 이상 첨가 시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 시편의 미세구조 변화 특성에서 알 수 있듯이, CuO 첨가량이 증가함에 따라 0.4 wt%첨가 시에는 그레인의 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하다가 그 이상 첨가 시에는 그레인의 치밀도가 감소하여 밀도가 저하하는 것으로 사료된다.

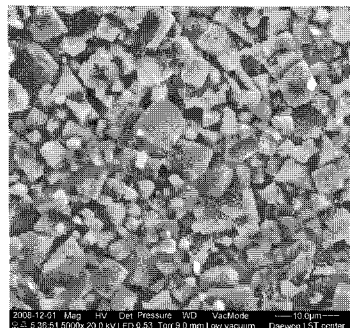
그림 4는 CuO첨가량에 따른 시편의 기계적 품질계수를 나타낸 것이다. CuO의 첨가량이 0.5 wt%일 때 기계적 품질 계수는 315로 최댓값을 보였다. CuO의 첨가량에 따라 Q<sub>m</sub>값은 증가하였다. 이러한 결과는 미세구조에서 알 수 있듯이 CuO의 첨가가 액상을 유도하며, CuO의 도핑은 NKN계 세라믹스에서 “hardening”작용을 한다. Cu<sup>2+</sup>의 이온격자는 0.73 Å이며, 그래서 Cu<sup>2+</sup>는 B-site 이온 Nb<sup>5+</sup>(0.68 Å)(acceptor-type doping) 자리에 치환된 것으로 생각된다.



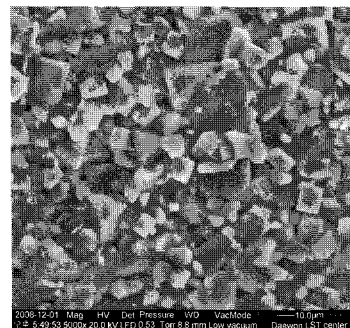
a) 0 wt%



b) 0.2 wt%



c) 0.4 wt%



d) 0.5 wt%

그림 2. CuO 첨가량에 따른 미세구조.  
Fig. 2. Microstructure of specimens according to the amount of CuO addition.

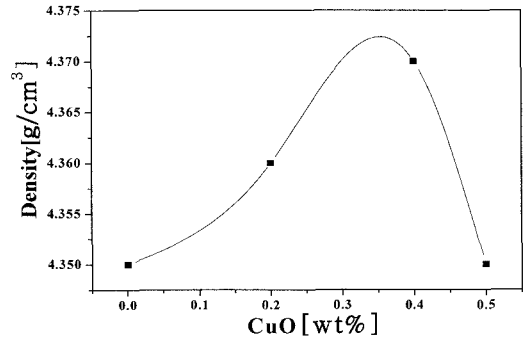


그림 3. CuO첨가량에 따른 밀도.  
Fig. 3. Density of specimens according to the amount of CuO addition.

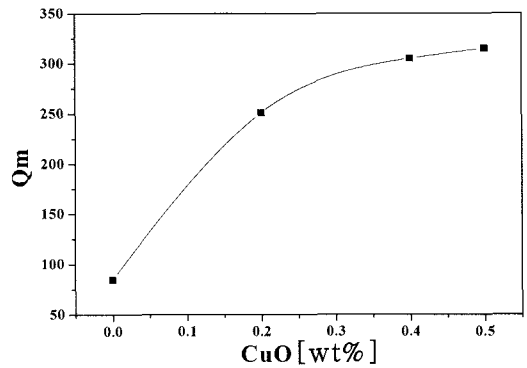


그림 4. CuO 첨가량에 따른 시편의 기계적 품질 계수.  
Fig. 4. Mechanical quality factor(Qm) of specimens according to the amount of CuO addition.

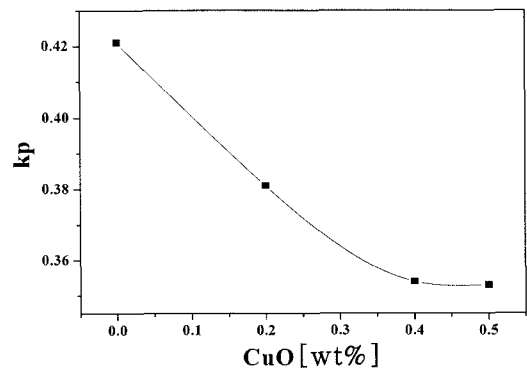


그림 5. CuO 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수.  
Fig. 5. Electromechanical coupling factor(kp) of specimens according to the amount of CuO addition.

그림 5는 CuO 첨가량의 변화에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타낸 것이다. CuO 첨가량이 0 wt%일 때 0.42로 최댓값을 나타내었다. 전기기계결합계수는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 특성을 보이는데 모든 시편에서 기계적품질계수와 반대의 결과를 나타내었다. 이는 전기기계결합계수와 기계적품질계수와 상반되는 특성을 나타낸다는 일반적인 특징으로 볼 수 있다.

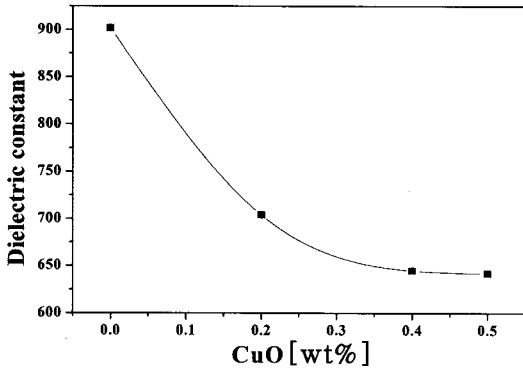


그림 6. CuO 첨가량에 따른 시편의 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant of specimens according to the amount of CuO addition.

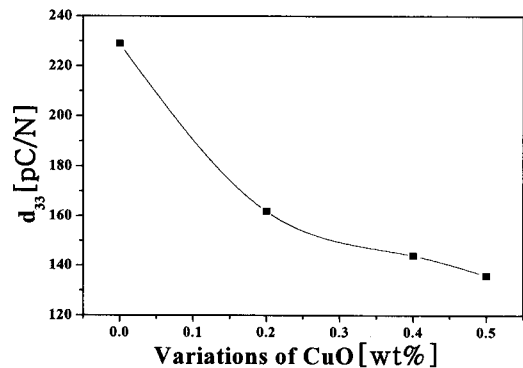
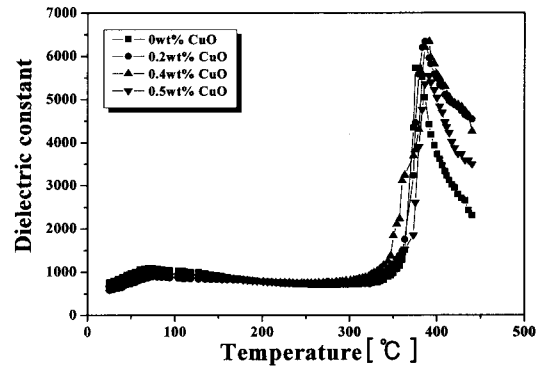


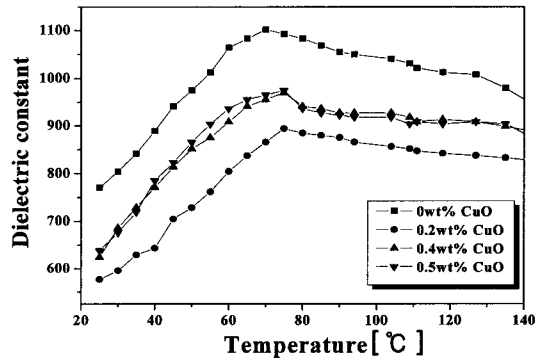
그림 7. CuO 첨가량에 따른 시편의 압전상수.  
Fig. 7. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) of specimens according to the amount of CuO addition.

그림 6과 7은 CuO첨가량에 따른 시편의 유전상수 및 압전상수를 나타낸 것이다. 이 또한 CuO첨가량이 증가함에 따라 감소하는 특성을 보였다. 위의 사항과 마찬가지로 NKN계 세라믹스에 “hardening” 효과로 인한 결과와 비례하는 경향임을 알 수 있다.

그림 8은 1020 °C의 소성온도에서 CuO 첨가량 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 모든 시편이 70 °C 부근에서 상이 변화하는 것을 확인 할 수 있다. 70 °C 부근에서는 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 온도 ( $T_{o-t}$ )이고, 390 °C 부근에서는 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 온도( $T_c$ )이다. 그림 (b)은 1차 상전이 온도 부근을 확대하여 그린 것이다. 그림 (b)에서 70 °C 부근에서는 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 것을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

그림 8. CuO 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성.  
Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant according to the amount of CuO addition.

표 1, 2는 CuO 첨가량과 분극변화에 따른 시편의 물성을 나타낸 것이다.

표 2는 분극전계를 4 kV/cm, 5.5 kV/cm로 가해 주었을 때 특성을 나타내었다. 4 kV/cm, 5.5 kV/cm

로 분극 했을 시에는 특성 값을 구할 수 있었으나, 6 kV/cm 이상의 전기 하에서는 많은 누설전류 발생으로 분극 할 수 없었다. 압전 및 유전 상수는 분극전계가 증가할 때 다소 증가 및 감소하였다. 압전상수( $d_{33}$ )는 분극전계의 증가에 따라 분극효율의 증가하였기 때문에 사료되며, 기계적품질계수(Qm)은 5.5 kv/cm까지는 도메인의 안정화로 증가하였으나 그 이상의 분극전계에서는 과잉전계에 의해서 크랙(crack)이 발생하여 분극 할 수 없었다. 유전상수는 분극전계의 증가로 인한 누설 전류의 증가가 결정립경계에서의 공간전하분극에 기인하여 유전상수가 감소된 것으로 판단되며, 이에 대한 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다[8-11].

표 1. CuO첨가에 따른 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimens according to the amount of CuO addition.

| Sintering Temperature [°C] | CuO [wt%] | Density [g/cm <sup>3</sup> ] | kp    | Qm  | Dielectric Constant | d <sub>33</sub> [pC/N] | Grain Size [µm] |
|----------------------------|-----------|------------------------------|-------|-----|---------------------|------------------------|-----------------|
| 1020                       | 0         | 4.35                         | 0.421 | 85  | 902                 | 229                    | 7.01            |
|                            | 0.2       | 4.36                         | 0.381 | 251 | 704                 | 162                    | 8.48            |
|                            | 0.4       | 4.37                         | 0.354 | 305 | 645                 | 144                    | 7.81            |
|                            | 0.5       | 4.35                         | 0.353 | 315 | 642                 | 136                    | 7.91            |

표 2. 분극전계에 따른 시편의 물성.

Table 2. Physical properties of specimen according to the poling field.

| Sintering Temperature [°C] | Poling Field [kV/cm] | CuO [wt%] | kp    | Qm  | Dielectric Constant | d <sub>33</sub> [pC/N] |
|----------------------------|----------------------|-----------|-------|-----|---------------------|------------------------|
| 1020                       | 4                    | 0.4       | 0.354 | 305 | 645                 | 144                    |
|                            |                      | 0.5       | 0.353 | 315 | 642                 | 136                    |
|                            | 5.5                  | 0.4       | 0.313 | 542 | 580                 | 153                    |
|                            |                      | 0.5       | 0.308 | 554 | 565                 | 140                    |

#### 4. 결론

본 연구에서는 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05(Sb<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>의 기본 조성식에 CuO를 첨가시켜 첨가량 변화에 따른 시편의 압전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. CuO의 첨가량에 따라 밀도는 0.4 wt%일 때 최댓값을 보였으나, 대부분 거의 비슷한 값을 나타내었다.

2. CuO 첨가량에 따라 유전상수 및 압전 상수는 지속적으로 감소하는 특성을 나타내었다.
3. 1020 °C의 소결온도에서 0.4 wt%의 CuO 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수 및 압전상수는 각각 4.37 g/cm<sup>3</sup>, 0.354, 305, 645, 144 pC/N으로 최적의 특성 값을 보였다.
4. 온도의존성은 70 °C부근에서는 orthorhombic 상에서 tetragonal상으로 변하는 온도(To-t)이고, 390 °C부근에서는 tetragonal 상에서 cubic상으로 변하는 온도(Tc)이다.
5. CuO첨가량이 0.4 wt% 인 시편의 분극전계를 5.5 kV/cm로 가해주었을 때, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수 및 압전상수는 각각 0.313, 542, 580, 153 pC/N으로 최적의 특성 값을 보였다.

#### 참고 문헌

- [1] Jaffe, B., Cook, W., and Jaffe, H., Piezoelectric Ceramics. Academic, J., p. 185, 1971.
- [2] C. Fujioka, R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura, and T. Shiosaki, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 2723, 2005.
- [3] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, p. 4493, 2006.
- [4] R. E. Jaeger and L. Egerton, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, p. 209, 1962.
- [5] L. Egerton and D. M. Dillom, J. Am. Ceram. Soc., 42(9) (1959)438. 10, 2001.
- [6] C.-W. Ahn, S. Nahm, M. Karmarkar, D. Viehland, and D.-H. Kang, "Effect of CuO and MnO<sub>2</sub> on sintering temperature, microstructure, and piezoelectric properties of 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics", Materials Letters, Vol. 62, p. 3594, 2008.
- [7] S.-J. Park, H.-Y. Park, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, D.-H. Kim, and B.-H. Choi, "Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of lead-free 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05CaTiO<sub>3</sub> ceramics", Materials Research Bulletin, Vol. 43, p. 3580, 2008.
- [8] 이경희 역, "세라믹 유전체공학", 대광출판사, p. 251, 2002.

- [9] Y. D. Hou, M. K. Zhu, C. S. Tian, and H. Yan "Structure and electrical properties of PMZN-PZT ceramics for piezoelectric transformers", *Sens. Actu. A*, Vol. 116, Iss. 3, p. 445, 2004.
- [10] T. Y. Chen, S. Y. Chu, and Y. D. Juang, "Effects of poling field on the dielectric and piezoelectric properties of Cd additive Sm modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics", *Mate. Lett.*, Vol. 57, p. 1251, 2003.
- [11] 정광현, 유경진, 류주현, 조봉희, 윤현상, 백동수, "저온소결  $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.04}\text{Ti}_{0.96}]_0.3$  세라믹스의 분극전계에 따른 압전특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 3호, p. 228, 2006.