

## K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> 첨가에 따른 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스의 압전특성

노정래<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 정영호<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 충주대학교 전기공학과

### Piezoelectric Properties of (Na,K)NbO<sub>3</sub> Ceramics as a Function of K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> Addition

Jungrae Noh<sup>1</sup>, Juhyun Yoo<sup>1,a</sup>, and Yeongho Jeong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received April 2, 2010; Revised April 9, 2010; Accepted April 19, 2010)

**Abstract:** In this study, in order to develop the lead-free piezoelectric ceramics with high piezoelectric and dielectric properties, (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub> ceramics were fabricated using a conventional mixed oxide process and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> addition. K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> addition enhanced density, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) piezoelectric constant d<sub>33</sub> and mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>). At the 0.9 mol% K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> addition, density, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), dielectric constant(ε<sub>r</sub>) and piezoelectric constant(d<sub>33</sub>) of specimen showed the optimum values of 0.46, 471, and 148 pC/N, respectively.

**Keywords:** Lead-free piezoelectric ceramics, Electromechanical coupling factor, Piezoelectric constant

#### 1. 서론

압전세라믹스는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환할 수 있는 대표적인 소자이다. 압전세라믹스 중 높은 에너지 변환 효율을 가지는 PZT계 세라믹스는 압전변압기, 압전액츄에이터 및 압전모터, 필터 및 레조네이터, 초음파 진동자 등에 넓게 응용되고 있다. 그러나 PZT계 세라믹스는 중량비의 60%이상이 인체 및 환경에 유해한 Pb가 차지하고 있어 환경오염에 대한 문제가 제기되고 있는 실정이다 [1,2]. PZT계 압전세라믹스를 대체할 세라믹스에 대한 연구로 Bi-layer type, (BiNaK)TiO<sub>3</sub>, (NaK)NbO<sub>3</sub>, tungsten-bronze type 압전세라믹스를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다.

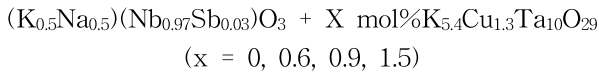
그러나 일반적인 세라믹스 제조법으로 대량생산이 가능한 (BiNaK)TiO<sub>3</sub>계, (NaK)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 K의 큰 조해성과 소성중의 휘발 및 낮은 상전이 온도에 의한 특성의 변화 등으로 인해 실제적인 응용에 제한을 받고 있다 [3]. 최근 (NaK)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스에 AETiO<sub>3</sub> (AE: alkaline earth)를 첨가하여 온도 특성이 우수하며 압전특성이 뛰어난 개량된 조성들이 보고되고 있으며 K의 휘발을 막기 위한 다양한 방법들이 보고되고 있다 [3,4]. 또한, 기계적품질계수를 향상시키기 위하여 CuO, MnO<sub>2</sub>, KCN등 의 첨가를 한 논문도 발표되고 있다 [5].

따라서 본 연구에서는 온도안정성이 좋으며 압전특성이 우수한 무연 압전세라믹스를 개발하기 위해 K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub>를 첨가하여 그에 대한 특성을 조사하였다.

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

## 2. 실험

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라  $10^{-4}$  g 까지 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3  $\Phi$  Zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 혼합분쇄된 시료는 880 $^{\circ}$ C에서 6시간 하소하였다. 첨가제인  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ (KCT) 또한 24시간 같은 조건으로 혼합분쇄 후 950 $^{\circ}$ C에서 5시간 하소 하였다. 하소된 시료들은 몰비에 따라 칭량 후 24시간동안 재혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(0.5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 21  $\Phi$ 의 몰더로 2 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 $^{\circ}$ C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3 $^{\circ}$ C/min로 하여 1120 $^{\circ}$ C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하였고 100 $^{\circ}$ C의 실리콘유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다.

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 KCT 첨가에 따른 시편의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 orthorhombic 상을 나타 내었으며 KCT 첨가량에 따른 변화는 나타나지 않았다.

그림 2는 KCT 첨가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. KCT가 0.9 mol% 첨가된 시편의 미세구조에서 비교적 균일한 입성장을 나타내었으며 1.5

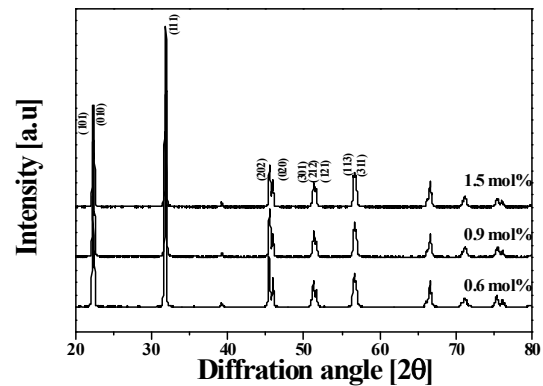
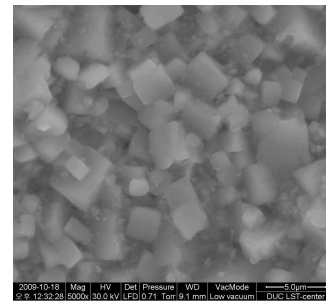
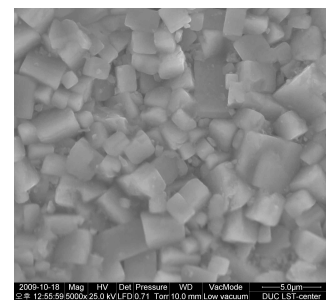


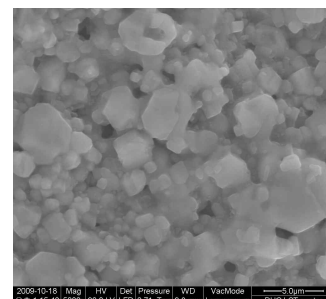
Fig. 1. X-ray diffraction pattern.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

(a) 0.6 mol%, (b) 0.9 mol%, (c) 1.5 mol%

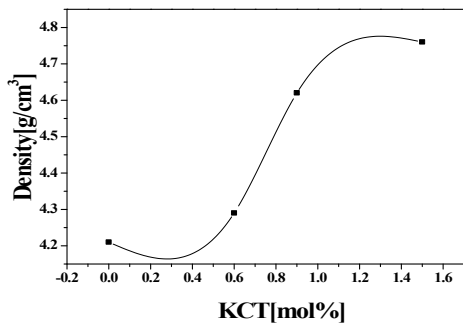


Fig. 3. Density of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

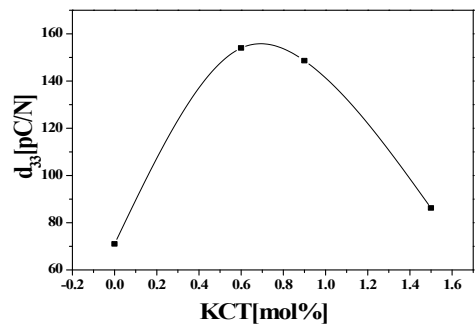


Fig. 5. Piezoelectric constant  $d_{33}$  of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

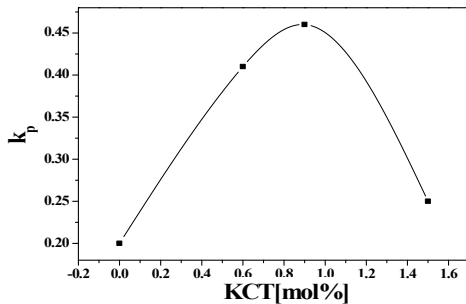


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient  $k_p$  of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

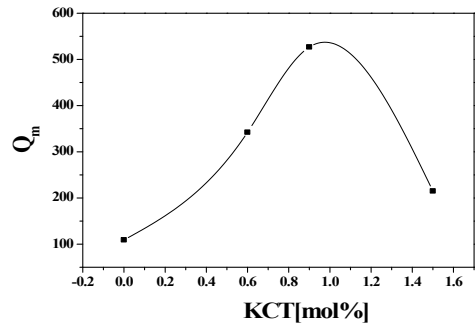


Fig. 6. Mechanical quality factor  $Q_m$  of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

mol% 첨가 시 기공의 발생과 함께 평균입경이 저하되었다. 이러한 결과는 KCT 첨가가 0.9 mol%까지는 소결성을 증가시켜 입성장이 일어나고 1.5 mol% 첨가 시 고용한계를 초과하여 그레인경계에 편석되기 때문으로 사료된다. KCT 첨가에 따른 평균입경은 0.6 mol%에서  $3.723 \mu m$ , 0.9 mol%에서  $4.244 \mu m$ , 1.5 mol%에서  $3.196 \mu m$  였다.

그림 3은 KCT 첨가에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. KCT의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 밀도는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 밀도의 증가는 KCT의 낮은 융점에 따른 액상소결의 결과로 사료된다.

그림 4와 5는 KCT 첨가에 따른 시편의 전기기계 결합계수  $k_p$  와  $d_{33}$ 를 나타낸 것이다.  $k_p$ 와  $d_{33}$ 는 KCT 첨가량이 0.9 mol% 일 때 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 또한, KCT 첨가에 따른 소결성의 개선에 의한 효과로 사료되며 본

조성에서 KCT 첨가량이 0.9 mol%일 때 가 최적의 첨가 조건으로 사료된다.

그림 6은 KCT 첨가에 따른 기계적품질계수  $Q_m$ 을 나타낸 것이다.  $Q_m$ 은 KCT 첨가량이 0.9 mol% 일 때 526으로 최대 값을 가지며 이후 감소하였다. 이러한 결과는  $Cu^{2+}$ 이온이  $Nb^{5+}$  자리에 부분적으로 치환되어 hardner로서 작용하기 때문으로  $Q_m$ 이 증가한 것으로 생각되며 최대값이후에 감소 효과는 과잉 첨가로 그레인경계에 편석이 원인이라고 생각된다.

그림 7은 KCT의 첨가에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있다. 보이는 바와 같이 KCT의 첨가량이 0.9 mol%일때 상당히 높은 유전상수 피크치와 큐리 온도를 나타내고 있으며  $198^\circ C \sim 2310^\circ C$ 에서 1차 상전이 가 일어나 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 온도( $T_o-t$ )이며,  $329^\circ C$  이상이 tetragonal상에서 cubic 상으로 변하는 온도( $T_c$ )로 큐리 온도이다. 본 결과로서 1차 상전이온도가 높아 온도안정성이 우수하였다.

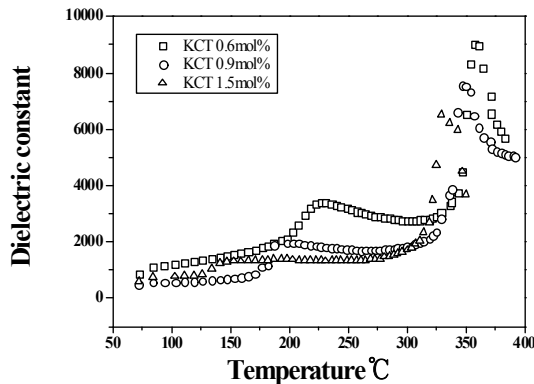


Fig. 7. Dielectric constant  $\epsilon_r$  of specimens as a function of  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  addition.

#### 4. 결론

본 연구에서는 온도안정성이 좋으며 압전특성이 우수한 무연 압전세라믹스를 개발하기 위해  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$  세라믹스에  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  첨가에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $(Na,K)NbO_3$  세라믹스에  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  첨가한 결과 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전 상수

특성을 개선시켰다.  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  첨가가 되지 않은 시편은 압전특성이 현저하게 낮았다.

2.  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ 의 첨가는 329°C 이상의 비교적 높은  $T_c$ 와 198°C 이상의  $T_o-t$ 를 갖고 있기 때문에 온도안정성이 좋은 조성임을 확인하였다.
3. 1120°C의 소결온도에서  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  첨가량이 0.9 mol% 일 때 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전 상수, 유전상수 및 큐리온도는 각각 4.62 g/cm<sup>3</sup>, 0.46, 526, 148 pC/N, 471,  $T_c=347^\circ\text{C}$ 으로 최적의 값을 나타내었다.

#### REFERENCES

- [1] Y. Jeong, J. Yoo, S. Lee, and J. Hong, *Sensors and Actuators A: Physical* **135**, 215 (2007).
- [2] S. Lee, J. Yoo, I. Kim, and J. Song, *J. Electroceram.* **23**, 426 (2009).
- [3] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, *J. Alloys Comp.* **462**, 310 (2008).
- [4] K. Lee, J. Yoo, J. Hong, S. Lee, Y. Kim, and H. Jeong, *J. KIEEME* **20**, 25 (2007).
- [5] B. Seo, J. Yoo, S.-B. Mah, and Y.-H. Jeong, *J. KIEEME* **22**, 930 (2009).