

## ZnO와 CuO 첨가에 따른 NKN-LST 세라믹스의 압전 특성

이승환<sup>1</sup>, 이성갑<sup>2</sup>, 이영희<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 경상대학교 세라믹공학과

### Piezoelectric Properties of NKN-LST Ceramics with ZnO and CuO Addition

Seung-Hwan Lee<sup>1</sup>, Sung-Gap Lee<sup>2</sup>, and Young-Hie Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>2</sup> Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received June 17, 2011; Revised July 15, 2011; Accepted July 22, 2011)

**Abstract:** Additions (ZnO, CuO) doped 0.98(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.02Li(Sb<sub>0.17</sub>Ta<sub>0.83</sub>)O<sub>3</sub> (0.98NKN-0.02LST-x) lead free piezoelectric ceramics have been fabricated by ordinary sintering technique. The effects of additions doping on the dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of the ceramics were mainly investigated. X-ray diffraction of the sample appeared orthorhombic phase. The specimen doped with additions exhibits enhanced electrical properties ( $d_{33}$ = 153 pC/N). These results indicate that the 0.98NKN-0.02LST-x ceramics is a promising candidate for lead-free piezoelectric ceramics for applications such as piezoelectric actuators, harmonic oscillator and so on.

**Keywords:** Piezoelectric properties, Lead free, Dielectric properties, CuO, ZnO

#### 1. 서 론

납계 (lead) 압전 세라믹스는 우수한 압전 특성을 가지고 있어 압전 액추에이터, 압전 트랜스듀서, 압전 센서, 압전 모터 등 다양한 곳에서 활용되고 있으며, 많은 응용 분야에서 연구되고 있다. 그러나 압전 특성이 우수한 Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>계 압전 세라믹스는 납 (lead) 성분을 다량 포함하고 있다. 납 성분은 1,000°C 이상에서 공정 중 휘발하는 특성을 가지고 있기 때문에 환경오염뿐만 아니라 인체에도 유해하다. 그래서 최근 유해한 납 성분을 포함하지 않는 친환경 압전 세

라믹스의 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 압전 재료로 응용하기 위하여 PZT를 대체할 물질은 크게 (Na,K)NbO<sub>3</sub>, (Bi,Na)TiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 세 가지 물질들로 연구되어져 왔으며 모두 페로브스카이트 구조를 갖는다. 페로브스카이트 구조는 ABO<sub>3</sub>의 형태로 되어있다. A-위치와 B-위치에 어떤 이온 (ion)들이 배치되는가에 따라 큰 물성의 변화를 보여준다. 전기 중성을 맞추어주기 위하여 A-이온과 B-이온의 원자가의 합이 6<sup>+</sup>가 되도록 구성되어야만 안정적인 페로브스카이트 구조를 가진다. 더불어 이온의 크기나 질량도 결정구조나 물성을 결정하는 중요한 요소이다. 그 중 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 압전 세라믹스는 강한 압전 및 강유전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 비납계 조성세라믹스로 여겨지고 있

a. Corresponding author: yhlee@kw.ac.kr

다. (Na,K)NbO<sub>3</sub>에 LiTaO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, Li(Sb,Ta)O<sub>3</sub>와 같이 ABO<sub>3</sub> 구조를 갖는 조성을 치환하여 우수한 압전 특성을 지니는 조성이 개발되고 있지만, 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제조된 (Na,K)NbO<sub>3</sub>-ABO<sub>3</sub> 세라믹스는 PZT계 세라믹스만큼 특성이 개선되고 있지 않다 [4-6]. Saito 등은 (Na,K)NbO<sub>3</sub>-(Sb,Ta)O<sub>3</sub> 세라믹스를 reactive template grain growth 방법으로 제작하여, 전기기계 결합계수  $k_p = 0.61$ ,  $d_{33} = 416$  pC/N을 갖는 비납계 압전 세라믹스를 개발하였다. 이러한 특성은 상용되는 PZT계 압전 세라믹스의 특성과 비슷하지만, 공정이 복잡하여 대량 생산할 경우 가격 경쟁 측면에서 어려움을 갖고 있다. 이전 연구에서 우리는 CuO와 ZnO의 첨가량(0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol%)에 따른 연구를 하였고, 그 결과 0.5 mol%에서 가장 우수한 전기적 특성을 갖는 것을 알 수 있었다 [7,8].

따라서 본 연구에서는 페로브스카이트 구조를 갖는 비납계  $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{Li}(\text{Sb}_{0.17}\text{Ta}_{0.83})\text{O}_3$  세라믹스를 제작하였고, 순수한 NKN-LST 세라믹스에 첨가물으로써 CuO와 ZnO를 첨가하여 그에 따른 밀도 특성과 유전 및 압전 특성을 분석하여 비납계 압전 세라믹스 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다.  $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{Li}(\text{Sb}_{0.17}\text{Ta}_{0.83})\text{O}_3$  조성은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 출발 원료로 사용하였으며 첨가물은 ZnO, CuO를 사용하였다. 소결 첨가물에 따른 시료는 정확히 몰비에 맞게 10<sup>-3</sup>까지 평량 하였으며, 에틸알콜(ethyl alcohol)을 분산매로 하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄한 시료는 100℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850℃에서 3시간 하소하였다. 하소된 파우더를 알루미늄 유발을 사용하여 분쇄하고 체가름한 후, 12.8 mm 원형 몰더를 이용하여 1,000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 2시간 동안 burn-out 하였고, 1,080℃에서 4시간 동안 소결하였다. 시편의 전기적 특성내용을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마하였으며, Ag 전극을 양면에 도포하여 400℃에서 10분 간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120℃의 실리콘 오일에서 20분 동안 4.0 kV/mm 직류 전계를 가하여 분극 처리 하였다.

FE-SEM (field emission scanning electron microscope)으로 시편의 단면의 미세 구조를 관찰하였다. 시편의 상온에서 유전 특성은 HP4,154A를 사용하여 측정하였다. hysteresis loop 특성은 Sawyer-tower circuit을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 첨가물에 따른 NKN-LST 세라믹스의 X선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 NKN-LST 세라믹스는 이차상이 없는 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. 또한 모든 NKN-LST 세라믹스의 조성에서 피크의 위치와 모양은 크게 변하지 않았다. 이것으로 모든 시편은 같은 사방정계를 갖는 것을 알 수 있으며, CuO와 ZnO의 첨가는 NKN-LST 세라믹스의 회절모양에 변화를 줄 것으로 생각되며 이것은 사방정계 구조의 결정화 정도와 결정립의 성장 정도의 차이로 설명될 수 있다.

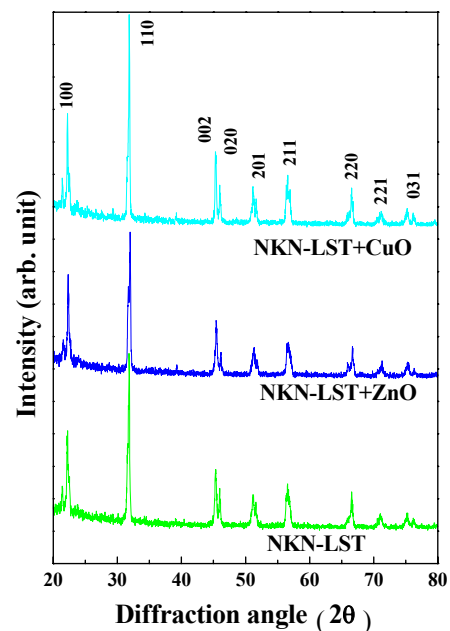


Fig. 1. XRD pattern of the NKN-LST+0.5mol%*x*(CuO, ZnO) ceramics.

그림 2는 45.5° 부분의 002, 200, 020 피크를 자세히 나타냈다. 순수한 NKN-LST 세라믹스에 비하여 CuO와 ZnO를 첨가한 NKN-LST 세라믹스의 피크는

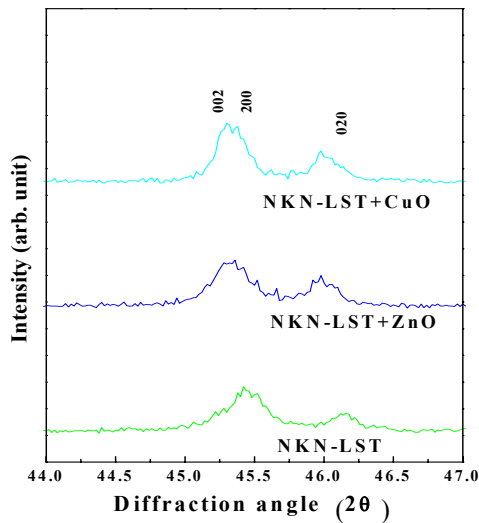


Fig. 2. XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans of the NKN-LST+x (CuO, ZnO) ceramics near the 002, 200 and the 020 planes.

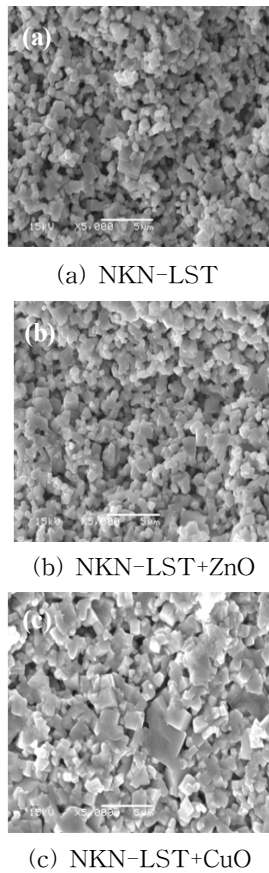


Fig. 3. SEM images of the NKN-LST+0.5mol%x(CuO, ZnO) ceramics.

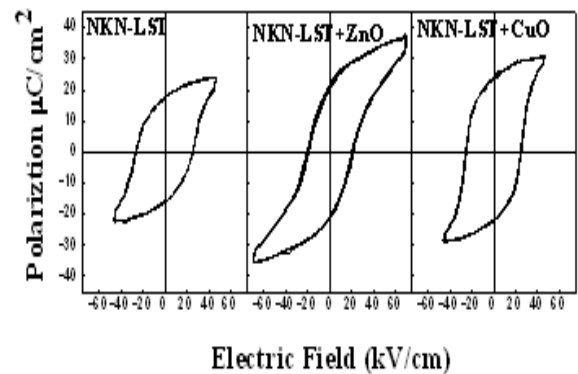


Fig. 4. Hysteresis loops of the NKN-LST+0.5mol%x (CuO, ZnO) ceramics.

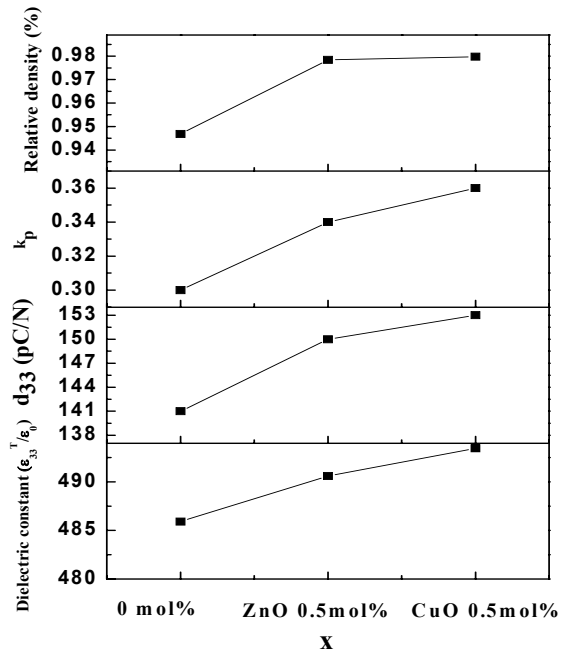


Fig. 5. Relative density,  $d_{33}$  and dielectric constants of the NKN-LST+0.5mol%x(CuO, ZnO) ceramics.

더 크게 나타났다. 또한 CuO를 첨가한 시편이 ZnO를 첨가한 시편보다 더 큰 강도와 뾰족한 모양을 나타내고 있어 가장 결정화를 잘 이룬 것으로 생각된다.

이러한 구조적인 특성은 압전 특성 및 유전 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다.

그림 3은 첨가물에 따른 NKN-LST 세라믹스의 미세구조를 나타냈다. (a)는 결정립의 크기가 1  $\mu\text{m}$ 로 충분히 성장하지 못하여 기공이 많이 나타났다.

(b)도 결정립의 크기가 1.5  $\mu\text{m}$ 로 충분히 성장하지 못했지만 (a)와 비교했을 때 기공은 다소 감소하였다. 그리고 (c)는 결정립이 2.5  $\mu\text{m}$ 로 비교적 가장 크게 성장했고, 고른 입자 크기로 기공이 많이 감소했다. 따라서 ZnO, CuO의 첨가가 입자 성장과 기공감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

그림 4는 첨가물에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선을 나타냈다. NKN-LST 세라믹스는 소결 첨가물로 ZnO, CuO를 첨가했을 때 잔류 분극이 증가했다. 또한 NKN-LST+ZnO 세라믹스는 포화 분극에서 잔류 분극의 감소가 NKN-LST+CuO 세라믹스 보다 크다. 따라서 용융점이 낮은 CuO가 밀도를 향상시켜 나타나는 결과로 생각된다.

그림 5는 첨가물에 따른 NKN-LST 세라믹스의 상대밀도와 전기적 특성을 나타냈다. NKN-LST 세라믹스는 CuO 첨가, ZnO 첨가, 첨가물을 넣지 않은 NKN-LST 세라믹스 순서로 상대 밀도가 높게 나타났다. 또한 상대 밀도와 비례하여 전기적 특성인 전기기계 결합 계수( $k_p$ ), 압전 상수( $d_{33}$ ), 유전율도 같은 결과를 나타냈다. 이것은 NKN-LST 세라믹스의 기본 구조에서 소결조제에 따라 밀도가 증가했다. 그래서 비교적 높은 전기적 특성을 갖는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

NKN-LST 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. 그리고 소결조제를 첨가하지 않은 것, 소결조제로 ZnO, CuO를 첨가한 것 3가지를 비교했다.

그 가운데 소결조제로 CuO를 첨가한 NKN-LST 세라믹스가 가장 높은 상대밀도를 나타냈고, 상대밀도와 비례하게 잔류분극 23.39  $\text{pC}/\text{cm}^2$ , 유전율 493.45, 압전 상수 153  $\text{pC}/\text{N}$ 로 가장 높은 전기적 특성을 나타냈다. 이것은 ZnO와 CuO 모두 밀도 향상으로 특성을 증가시키지만, 그 중 CuO가 비교적 용융점이 낮아 결정립 성장에 영향을 주어 밀도가 더욱 증가한 것으로 생각된다. 따라서 소결 조제의 첨가는 고온 소결에서 나타나는 Na, K의 휘발에 의한 밀도 감소를 보완하여 향상된 압전 특성을 나타낸다.

#### REFERENCES

- [1] K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima, and T. Matsumura, *Electron. Lett.*, **33**, 193 (1997).
- [2] R. Zuo, J. Rode, R. Cen, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2010 (2006).
- [3] C. Zaldo, D.S. Gilled, R. W. Eason, J. Mendiola, and P. J. Chandler, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 502 (1994).
- [4] Z. X. Chen, Y. Chen, and Y. S. Jiang, *J. Phys. Chem.*, **B106**, 9986 (2002).
- [5] B. Q. Min, J. F. Wang, P. Qi and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054103 (2007).
- [6] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
- [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [8] R. J. Xie, Y. Akimune, R. Wang, N. Hirotsuki, and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7404 (2003).