

## 하소온도 변화에 따른 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.04}[(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.20})_{0.994}\text{Co}_{0.015}]\text{O}_3$ - $0.05\text{KNbO}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

박민호<sup>1</sup>, 이갑수<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 정희승<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 충북보건과학대 보건의료산업연구소

### Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.04}$ [( $\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.20}$ ) $_{0.994}\text{Co}_{0.015}$ ] $\text{O}_3$ - $0.05\text{KNbO}_3$ Ceramics as a Function of Calcination Temperature

Min-ho Park<sup>1</sup>, Kab-soo Lee<sup>1</sup>, Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, and Woy-Seung Jeong<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Institute of Health Industry, Chungbuk Health & Science University, Cheongwon 363-794, Korea

(Received December 26, 2012; Revised January 2, 2013; Accepted January 17, 2013)

**Abstract:** In this paper, the  $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.04}[(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.20})_{0.994}\text{Co}_{0.015}]\text{O}_3$  (abbreviated as NKNT) +  $0.05\text{KNbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics were synthesized by the conventional mixed oxide method route with normal sintering. And also, the effects of calcination temperature on the microstructure, dielectric properties, and piezoelectric properties were investigated. A polymorphic phase transition (PPT) between orthorhombic and tetragonal phases was observed in specimens calcined at  $810^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ . The ceramics calcined at  $830^\circ\text{C}$  showed excellent piezoelectric properties:  $d_{33} = 179 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0.384$ ,  $Q_m = 79.73$ ). These results indicate that the ceramic is a promising candidate material for lead-free piezoelectric ceramics.

**Keywords:** Lead-free, Piezoelectric properties, Calcinations temperature, NKN

#### 1. 서론

압전세라믹스는 압전 액추에이터, 초음파 모터, 센서, 트랜스듀서 등과 같이 가정용부터 첨단기술 분야까지 광범위하게 사용되어지고 있어 그 연구가 활발히 되고 있다 [1-5]. 일반적으로 압전세라믹스의 재료는 Barium Titana te를 시작으로 물리적 성질이 우수

한 PZT, PCM 등 복합 Perovskite 구조를 갖는 세라믹스를 중심으로 개발이 이루어져 왔다. 하지만 이와 같은 물질은  $1,000^\circ\text{C}$  근처에서 급격하게 휘발하는 PbO로 인하여 조성의 변화에 따른 압전 특성의 감소와 환경오염에 중대한 영향을 준다는 연구 결과에 의하여 PbO가 포함되지 않으며 물리적 성질이 우수한 무연 압전 재료의 개발 및 수요가 증가되는 추세이다.

대표적인 무연 압전 재료로는 tungsten-bronze, Bi-layer 구조, Bi-perovskite (BNKT),  $\text{NaKNbO}_3$  (NKN),  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 등이 있다. 이들 중 위의 조성 중 Bi-perovskite와 NKN의 화합물이 기존의 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 가능성이 가장 높은 것으로

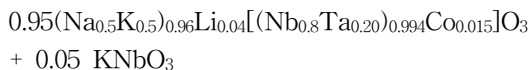
a. Corresponding author: juhyun57@semyung.ac.kr

알려져 있다. NKN계 무연 세라믹스에서 K와 Na의 휘발은 대부분 하소 과정과 1,100°C 이상의 고온 소결 과정에서 일어나 소결체를 치밀화시키기 어려운 문제점이 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는 hot-press, RTGG (reactive templated grain growth) 또는 SPS (spark plasma sintering)와 소결 조제 첨가, 미세 분말 이용 등을 통해 치밀화를 향상시키는 연구가 진행되고 있다. CuO, ZnO,  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ ,  $MnO_2$ ,  $KNbO_3$ 와 같은 소결 조제를 첨가는 소결하는 중에 액상을 형성함으로써 저온소결이 가능하다. 그 중  $KNbO_3$ 는 1,050°C의 낮은 녹는점, 435°C의 높은 큐리 온도와 30  $\mu C/cm^2$ 의 큰 자발 분극을 갖고 있어 소결조제로 사용할 수 있다 [9]. 또한, 적절한 하소온도를 찾을 경우 K와 Na의 휘발을 효율적으로 억제할 수 있다 [6-8].

본 연구에서는  $0.95[(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}][(Nb_{0.8}Ta_{0.20})_{0.994}Co_{0.015}]O_3 + 0.05 KNbO_3$ 의 조성을 하소온도의 변화가 시편의 XRD패턴, 미세구조와 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구는 아래의 조성 식을 사용하여 실험하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 사용하여 조성식에 따라  $10^{-4}$  g까지 칭량하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간 지르코니아 불을 사용하여 불밀 하였다. 80°C에서 12시간 이상 건조 후 건조된 시료를 810~890°C의 온도에서 6시간 동안 하소하였으며 하소된 파우더를 다시 24시간 불밀하여 혼합 및 분쇄하였다. 건조된 시료에 0.5 wt%의 바인더를 첨가하여 직경 17 mm의 원통형 몰더를 사용하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1차 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 승하강 온도구배를 5°C/min로 하여 1,060°C에서 5시간 동안 소성하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 연마하였으며 시편의 양면에 Ag 전극으로 도포한 뒤 600°C에서 10분 간 열처리하였다. 분극은 120°C의 실리콘유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분 간 인가하여 처리하였다.

분극된 시편은 상온에서 24시간 aging시킨 후 Impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 주파

수에 따른 임피던스 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 압전 및 유전특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소온도의 변화에 따른 시편의 XRD패턴을 나타낸 것이다. 하소온도의 변화에 따라 2차상은 발견되지 않았으며 단일 페로브스카이트 구조를 보인다. 하소온도의 변화에 따라 상구조는 사방정 (orthorhombic) 상에서 정방정 (tetragonal)상으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 MPB (morphotropic phase boundary) 상의 형성은 압전세라믹스의 유전 및 압전 특성을 향상시킨다고 알려져 있다. 850°C 이하 온도에서 하소한 시편의 XRD패턴의 피크에서 보이는 것과 같이 사방정 (orthorhombic)과 정방정 (tetragonal)이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary) 상이 형성되어있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 하소온도가 870°C 이상으로 증가함에 따라 상 구조는 정방정상으로 변화하였다. 이 결과는 하소온도의 변화는 XRD 패턴에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

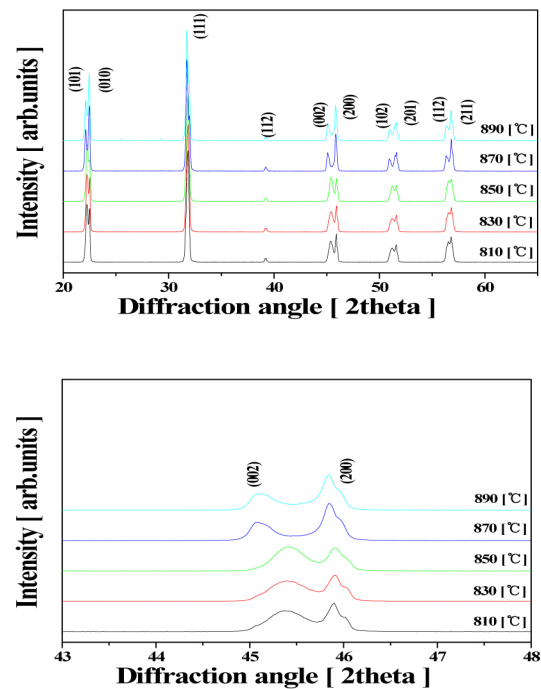
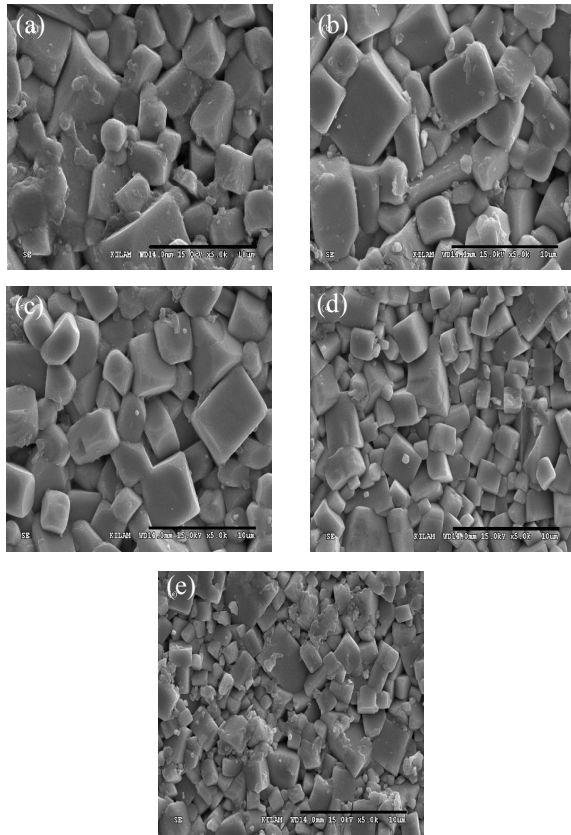


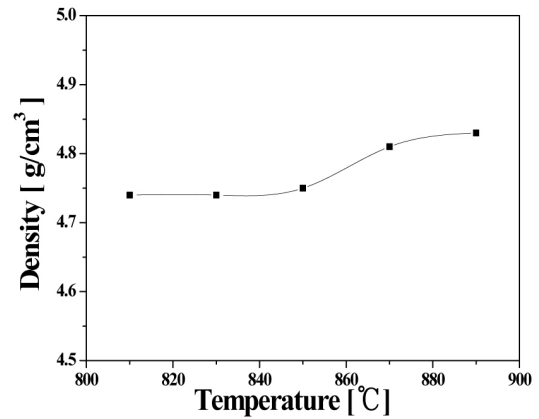
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of calcination temperature.



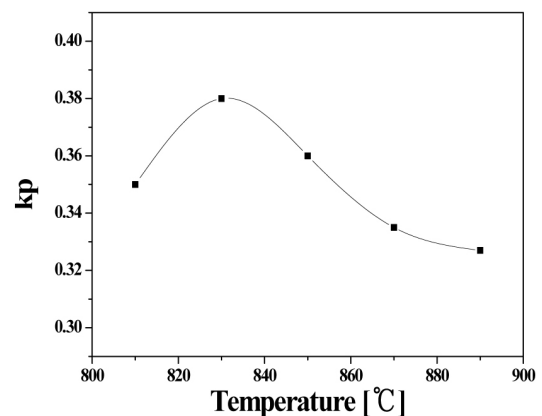
**Fig. 2.** Microstructure of (a) 810°C, (b) 830°C, (c) 850°C, (d) 870°C, (e) 890°C specimens as a function of calcination temperature.

그림 2는 하소온도 변화를 준 시료를 1,060°C에서 소결한 시편의 미세구조이다. 일반적으로 하소온도의 변화는 시료 내에서 K와 Na의 휘발에 영향을 주어 결정화에 영향을 미쳐 미세구조를 제어할 수 있다고 알려져 있다. 하소온도가 810°C, 870°C, 890°C인 시편에서 전형적인 바이모달 그래인을 보이고 있으며, 830°C~850°C에서 하소한 시편의 그래인은 대체로 균일한 그래인 크기를 나타내고 있다. 또한 하소온도의 증가에 따라 그래인 크기가 감소하여 890°C에서 하소한 시편의 그래인 크기는 2.91  $\mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다. 하소온도 증가에 따른 그래인 크기의 감소는 높은 하소온도로 인해 시료입자의 결정화가 과도하게 일어나 2차 혼합·분쇄와 소결과정에 영향을 미친 것으로 사료된다.

그림 3은 하소온도의 변화에 따른 밀도의 변화를



**Fig. 3.** Density of specimens as a function of calcination temperature.



**Fig. 4.** Electromechanical coupling coefficient( $k_p$ ) of specimens as a function of calcination temperature.

나타낸 것이다. 하소온도의 증가에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 것과 같이 높은 하소온도를 인해 시료의 결정화가 과도하게 발생하여 시료가 단단해져 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 하소온도의 변화에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 하소온도의 증가에 따라  $k_p$ 는 상승하다 감소하는 경향을 나타내었으며 830°C의 온도에서 가장 우수한 특성을 나타내었으며 그 이후로 감소하였다. 이 결과는 XRD 결과에서 보이는 것과 같이 정방정과 사방정이 공존하는 MPB영역을 형성하여 특성이 크게 증가하게 된 것으로 사료되며 그 이상의 하소온도에서 정방정상으로 바뀌게 되어 특성

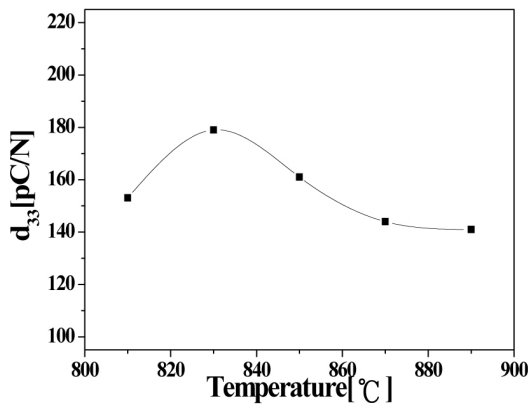


Fig. 5. Piezoelectric coefficient( $d_{33}$ )of specimens as a function of calcination temperature.

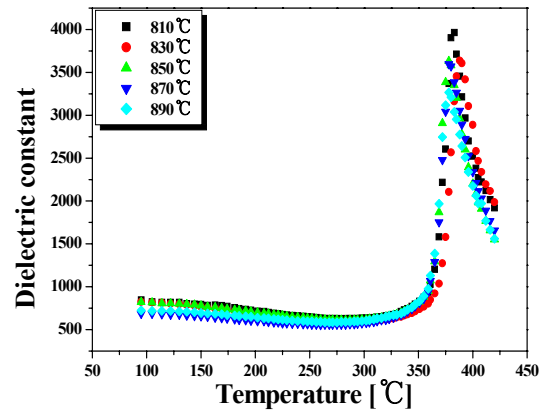


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of calcination temperature.

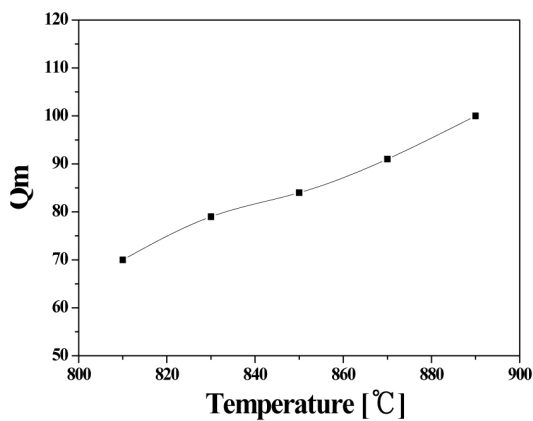


Fig. 6. Electromechanical quality factor( $Q_m$ ) of specimens as a function of calcination temperature.

Table 1. The physical properties of specimens as a function of calcination temperature.

Sintering Tem. [°C]	Calcination Tem. [°C]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}$ [pC/N]	Dielectric Constant	$T_c$
	810	4.746	0.354	70.18	153	850	383
	830	4.746	0.384	75.65	179	926	388
1060	850	4.749	0.361	79.73	161	980	378
	870	4.817	0.335	91.05	144	1071	378
	890	4.837	0.323	100.11	141	1082	378

이 감소하게 된 것으로 사료된다. 즉, 높은 하소온도로 인해 K와 Na의 휘발로 인하여 화학량론적 조성에 영향을 주어 특성이 감소한 것으로 사료된다.

그림 5는 하소온도의 변화에 따른 압전계수( $d_{33}$ )을 나타낸 것이다. 전기기계결합계수와 동일한 경향을 보였으며, 830°C에서 하소한 시편에서 179 pC/N의 값을 보였다. 이는 전기기계결합계수( $k_p$ )의 결과와 동일한 결과에 의한 것으로 사료된다.

그림 6은 하소온도의 변화에 따른 기계적 품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다. 하소온도의 증가에 따라  $Q_m$ 은 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 소결밀도의 증가와 그레인 크기의 감소에 의한 것으로 사료된다.

그림 7은 하소온도의 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도( $T_c$ )는 하소온도의 증가에 따라 큰 변화를 보이지 않았다.

표 1은 하소온도 변화에 따른 시편의 유전 및 압전 특성을 나타낸 것이다. 830°C에서 하소한 시편에서  $k_p$ 가 0.384,  $d_{33}$ 가 179 pC/N, 388°C의 높은 큐리온도( $T_c$ )를 얻었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 압전 액츄에이터 적용을 위한 높은 압전계수( $d_{33}$ )를 갖는 무연압전세라믹스 조성 개발을

위하여 하소온도의 변화에 따른 유전 및 압전특성을 조사하였다.

1. XRD 패턴에서 하소온도 변화에 따라 상전이가 일어나는 것을 확인하였으며, 하소온도가 증가함에 따라 정방정상이 나타났다. 이 결과는 하소온도가 증가함에 따라 K와 Na의 휘발에 의해 결정구조에 영향을 미친 것으로 사료된다.
2. 하소온도가 830°C ~ 850°C의 하소온도에서 그래인의 크기가 균일하여 졌으며, 정방정과 사방정이 공존하는 MPB 영역인 것으로 사료된다.
3.  $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.96}\text{Li}_{0.04}[(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.20})_{0.994}\text{Co}_{0.015}]\text{O}_3 + 0.05\text{KNbO}_3$  세라믹스의 하소온도의 변화에 따른 특성을 조사한 결과, 830°C의 하소온도에서  $k_p = 0.384$ ,  $d_{33} = 179$  pC/N,  $Q_m = 79.73$ 과  $T_C = 388^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다.

## REFERENCES

- [1] J. Hong, J. Yoo, K. Lee, and H. Song, *J. Appl. Phys.*, **474**, 2192 (2008).
- [2] J. Yoo, D. Kim, K. Yoo, H. Oh, I. Lee, S. Lee, L. Hwang, and Y. Jeong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7063 (2007).
- [3] J. Yoo, K. Yoo, S. Lee, H. Lee, K. Jung, H. Lee, and H. Kang *J. Appl. Phys.*, **44**, 7042 (2005).
- [4] D. Oh, K. Moon, H. Lee, and J. Yoo *J. Appl. Phys.*, **9**, 6661 (2005).
- [5] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2701 (2005).
- [6] H. Y. Park, I. T. Seo, J. H. Choi, S. Nahm, and H. G. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 36 (2010).
- [7] C. H. Wang, *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **118**, 1176 (2010).
- [8] M. R. Yang, C. C. Tsai, C. S. Hong, S. Y. Chu, and S. L. Yang, *J. Appl. Phys.*, **108**, 094103 (2010).
- [9] C. H. Wang, X. W. Zhang, and Y. J. Dai, *Mater. Lett.*, **67**, 145 (2012).
- [10] D. Lin, K. Kwok, and H. Chan, *J. Appl. Phys.*, **481**, 310 (2009).
- [11] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagate, and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **103**, 84121 (2008).