Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 27, No. 10, pp. 630-634 October 2014
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.10.630
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

CuO 첨가에 따른 (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3 세라믹스의 유전 및 압전 특성

이갑수[1], 김유석[1], 류주현[1,a], 마석범[2]
[1] 세명대학교 전기공학과
[2] 용인송담대학 조명인테리어과

Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3 Ceramics as a Function of CuO Addition

KabSoo Lee[1], YouSeok Kim[1], JuHyun Yoo[1,a], and Sukbum Mah[2]
[1] Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-701, Korea
[2] Department of Lighting and Interior Design, Yong-in Songdam College, Yongin 449-710, Korea

(Received August 11, 2014; Revised August 19, 2014; Accepted September 5, 2014)

Abstract: $(Na_{0.525}K_{0.4425}Li_{0.0375})(Nb_{0.9975}Sb_{0.065}Ta_{0.0375})O_3$ + 0.3 wt%CoO ceramics were fabricated as a function of CuO addition by traditional solid state sintering process in order to develop excellent lead-free piezoelectric ceramics composition. The addition of CuO in the LNKNTS composition ceramics can effectively enhance the densification of the ceramics, resulting in the oxygen vacancies as hardening effect. The excellent piezoelectric properties of electromechanical coupling factor(k_P) of 0.378, piezoelectric constant(d_{33}) of 152 pC/N were obtained from the 1.0 mol% CuO doped LNKNTS ceramics sintered at 1,020℃ for 3 h.

Keywords: Lead-free ceramics, CuO, Hardening effect, Piezoelectric properties

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O_3 (이하 PZT)계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 인해 레조네이터, 필터, 압전 액츄에이터, 트랜스포머와 같은 다양한 응용 분야에서 폭넓게 사용되어 왔다. 그러나 PZT계 세라믹스는 1,000℃ 부근에서 휘발되는 PbO를 다량으로 포함하고 있으며, 이는 환경문제를 유발하는 동시에 조성의 변동을 가져옴으로써 재현성이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 납을 함유하지 않는 비납계 세라믹스가 주목되고 있으며, 현재 (Na,K)NbO_3 (이하 NKN)계 및 $Bi_{0.5}Ti_{0.5}O_3$계 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 이들 중, NKN계 조성은 높은 상전이 온도 (T_C=420℃)와 낮은 항전계 (E_C) 및 잔류분극(P_r) 때문에 많은 관심이 집중되었고, 최근 비납계 세라믹스에 대한 연구에서, Saito 등은 기존의 납 조성 세라믹스에 필적할 만한 높은 압전 특성을 갖는 Li와 Sb가 치환된 NKN계 조성을 보고하였다 [4,5]. 그러나 sodium, potassium, niobate의 상 안정성은 1,140℃로 제한되어 있으며, 또한 potassium과 sodium의 조해성과 높은 온도에서의 휘발성은 조성

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

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

비의 변동을 가져오기 때문에 일반적인 소결방법으로는 치밀한 세라믹스를 얻기 어렵다고 알려져 있다 [6]. 따라서 낮은 소성온도에서 치밀한 세라믹스를 얻기 위한 방법으로 hot pressing, hot forging, RTGG (reactive template grain growth), SPS (spark plasma sintering) 등이 연구되고 있지만 세라믹스의 제조공정이 복잡하고 제조단가가 높기 때문에 대량으로 생산해야 하는 실제적인 산업에 사용하기에는 많은 어려움이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서, 소결조제로 각종 산화물 (ZnO, Ag_2O, CuO, MnO_2 등)을 첨가하여 낮은 소결온도에서도 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 얻기 위한 시도가 이루어지고 있다 [5,7,8]. 또한, $(Na,K)(Nb,Sb)O_3$ 세라믹스에 Li와 Ta를 치환하여 높은 밀도와 우수한 압전 특성들이 보고되었으며, CoO 첨가한 NKN계 세라믹스에서는 낮은 용융점을 갖는 CoO (897℃)로 인해서 소결성의 향상된 것이 보고되었다 [9,10].

따라서 본 연구에서는 낮은 소결온도에서 우수한 전기적 특성을 갖는 압전 세라믹스를 개발하고자 $(Na_{0.525}K_{0.4425}Li_{0.0375})(Nb_{0.9975}Sb_{0.065}Ta_{0.0375})O_3$조성에 소결조제로 CuO를 첨가하여 첨가량에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 다음의 조성식에 따라 시편을 제조하였다.

$$(Na_{0.525}K_{0.4425}Li_{0.0375})(Nb_{0.9975}Sb_{0.065}Ta_{0.0375})O_3$$
$$+0.3\ wt\%CoO+xmol\%CuO$$
$$(x=0.5,\ 1.0,\ 1.5,\ 2.0,\ 2.5)$$

Na_2CO_3(99.5%), Nb_2O_5(99.9%), K_2CO_3(99.5%), Sb_2O_5(99.9%), Ta_2O_5(99.95%), Li_2O_3(99%), CoO(99%)를 출발 원료로 하여 조성비대로 전자저울을 사용하여 10^{-4}까지 평량하였으며, 1차 혼합 및 1차 건조는 평량된 원료를 지르코니아 볼 (3 Φ)을 사용하여 아세톤으로 24시간 동안 혼합·분쇄하였고, 혼합·분쇄가 완료된 시료를 80℃의 전기오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 조립한 후 알루미나 도가니에서 850℃로 5시간 동안 하소하였다. 하소된 파우더에 소결조제인 CuO를 넣고 24시간 동안 재 혼합·분쇄하여 다시 전기오븐에서 80℃로 건조하였다. 건조된 시료는 100 mesh를 사용하여 고르게 통과시켜 PVA (5 wt% 수용액)을 첨가하여 유발에서 균일하게 섞은 후 직경 17 ㎜ 몰더를 사용하여 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 1,020℃에서 3시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 ㎜의 두께로 연마하였고, Ag 전극을 도포하여 상온의 실리콘 오일 속에서 3 kV/㎜의 전계를 30분 간 인가하여 분극처리 하였다. 시편의 주파수 및 임피던스를 측정하기 위해서 Impedence Analyzer (Agilent 4294)를 이용하였으며, 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 시편의 유전 및 압전 특성은 IEEE 규정에 따라 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 이용하여 계산하였고, LCR meter (ANDO AG4304)는 1 kHz의 주파수에서 정전용량을 측정하기 위해서 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

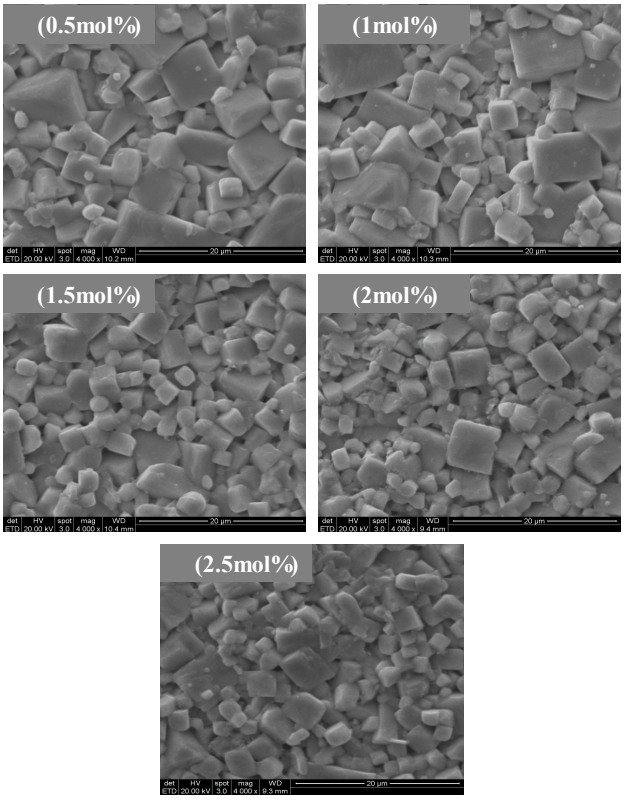

Fig. 1. Microstructure of specimens sintered 1,020℃ according to the amount of CuO addition.

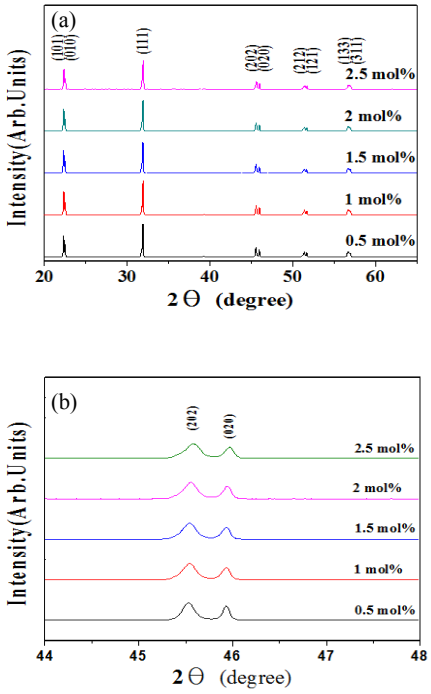

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimens according to the amount of CuO addition.

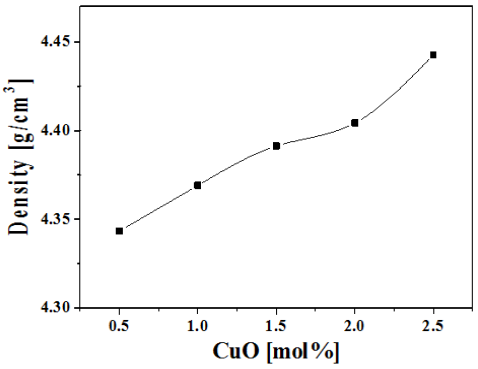

Fig. 3. Density of specimens according to the amount of CuO addition.

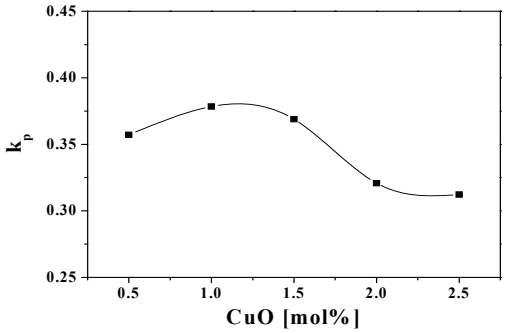

Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_P) of specimens according to the amount of CuO addition.

그림 1은 CuO의 첨가량을 변화하여 1,020℃에서 소결된 시편의 미세구조를 주사전자현미경 (SEM)으로 나타낸 것이다. 0.5 mol%의 CuO가 첨가되었을 때 균일하지 않은 그레인과 다수의 기공이 관찰되었으며, 첨가량 증가에 따라 시편의 그레인은 균일해지는 경향을 나타내면서, 각각 5.3 ㎛, 4.7 ㎛, 4.0 ㎛, 3.8 ㎛, 3.7 ㎛의 평균 그레인 크기를 나타내었다. 특히 비정상적인 그레인 성장은 액상의 존재에 있어서 보통 발생한다고 알려져 있으며, CuO 첨가량에 증가와 함께 비정상적인 그레인 성장은 감소하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 CuO가 액상을 형성하면서 소결성이 향상되었으며, 첨가량이 증가함에 따라 과잉으로 형성된 액상이 경계에 남아 그레인 형성에 영향을 끼친 것으로 사료된다 [11,12].

그림 2(a)는 CuO의 첨가량 변화에 따라 1,020℃에서 제작된 시편의 소결상태와 결정구조를 알아보기 위하여 X-ray 회절패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않는 단일 페로브스카이트상을 나타내었다. 이러한 결과는 첨가된 CuO가 LNKNTS 격자 속으로 확산되었기 때문으로 사료된다. 그림 2(b)에서 보이는 것처럼, 44°에서 48°까지 확장된 XRD 패턴에서는 CuO 첨가량의 증가에도 회절 피크의 변화가 거의 보이지 않았다. 이는 Cu^{2+}의 이온반경(≃0.72 Å)은 Nb^{5+}의 이온반경 (≃0.69 Å)과 매우 유사하기 때문으로 사료된다.

그림 3은 CuO의 첨가량 변화에 따라 1,020℃에서 제작된 시편의 밀도 변화를 나타낸 것이다. CuO의 첨가량의 증가에 따라 시편의 밀도는 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, 최대밀도는 CuO가 2.5 mol% 첨가된 시편에서 4.442 g/㎤을 나타내었다. 이러한 결과는 CuO를 첨가함으로써 시편의 소결성이 증가하여 시편의 그레인 크기가 균일해지고, 그로 인해 치밀해진 세라믹스 때문으로 사료된다.

그림 4는 CuO의 첨가량 변화에 따라 1,020℃의 소결온도에서 제작된 시편의 전기기계 결합계수(k_P)의 변화를 나타낸 것이다. 시편의 k_P는 CuO의 증가에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, 최댓값은 1.0 mol% CuO가 첨가된 시편에서 0.378을 나

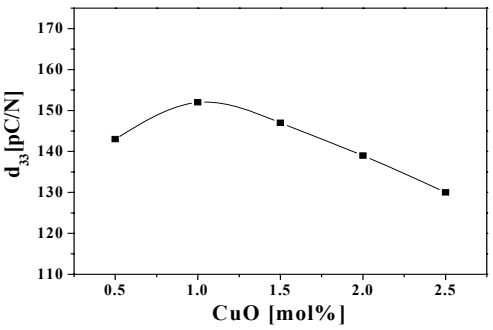

Fig. 5. Piezoelectric constant(d_{33}) of specimens according to the amount of CuO addition.

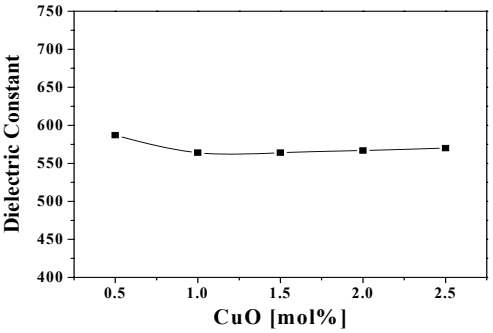

Fig. 6. Dielectric constant(ε_r) of specimens according to the amount of CuO addition.

타내었다. 이러한 결과는 그림 1의 SEM 결과에서 알 수 있듯이, CuO의 첨가량이 증가함에 따라 시편들의 평균 그레인 크기가 감소한 것 때문에 k_P의 특성 또한 감소한 것으로 사료된다.

그림 5는 CuO의 첨가량에 변화에 따라 1,020℃의 소결온도에서 제작된 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 모든 시편의 d_{33}는 k_P와 유사한 경향을 나타내었고, d_{33}는 1.0 mol% CuO가 첨가된 시편에서 152 pC/N의 최댓값을 나타내었다. 이것은 적정량 이상으로 첨가된 CuO가 과잉으로 액상을 형성하면서 그레인의 성장을 억제했으며, 일반적으로 그레인의 크기가 클수록 도메인의 전환이 쉬워 높은 압전 상수값을 나타내는 것으로 잘 알려져 있으나 본 연구에서는 그레인 크기의 감소로 인해서 d_{33}가 감소하였고, 이러한 결과는 k_P의 결과와 유사한 경향을 나타냈다.

그림 6은 CuO의 첨가량 변화에 따라 1,020℃에서 제작된 시편의 유전상수(ε_r)을 나타낸 것이다. ε_r은

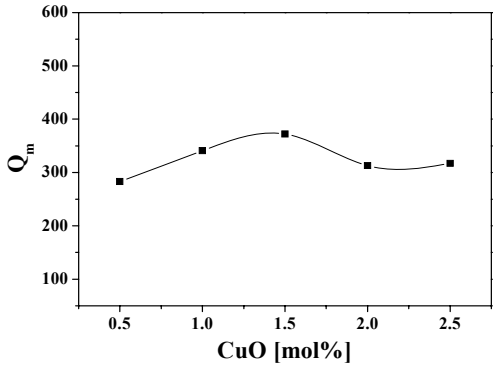

Fig. 7. Mechanical quality factor(Q_m) of specimens according to the amount of CuO addition.

Table 1. Material properties of specimens as a function of CuO addition.

Sintering Tem.[℃]	CuO mol%	Density [g/㎤]	kp	d_{33} [pC/N]	ε_r	Qm
1,020	0.5	4.343	0.357	143	587	24
	1.0	4.369	0.378	152	564	92
	1.5	4.391	0.368	147	564	121
	2.0	4.404	0.320	139	567	94
	2.5	4.442	0.312	130	570	91

CuO 첨가량의 증가에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 최댓값은 0.5 mol% CuO가 첨가된 시편에서 587을 나타내었다.

그림 7은 CuO의 첨가량 변화에 따라 1,020℃의 소결온도에서 제작된 시편의 기계적 품질계수 (Q_m)를 나타낸 것이다. 1,020℃에서 소결된 시편은 CuO의 증가에 따라 Q_m값이 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, 1.5 mol% CuO가 첨가된 시편에서 372의 최댓값을 나타내었다. Cu^{2+}의 이온반경 (≃0.72 Å)은 Nb^{5+}의 이온반경 (≃0.69 Å)과 매우 유사하여 Cu^{2+} 이온이 B-site에 치환될 수 있기 때문에, 첨가량이 증가함에 따라서 소결조제의 역할 외에 B-site의 Nb^{5+} 이온자리에 Cu^{2+}가 치환되면서 hardening 작용을 하여 Q_m의 상승에 기인한 것으로 사료된다. 또한, CuO가 2.0 mol% 이상 첨가되었을 때의 감소는 소결조제의 과잉 첨가로 인한 특성 감소로 사료된다.

표 1은 LNKNTS 세라믹스의 CuO 첨가에 따라 1,020℃에서 소결된 시편의 전체적인 물성을 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 가지는 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 LNKNTS 세라믹스에 소결조제로 CuO를 첨가하여 첨가량에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

1. 시편은 CuO 첨가량의 증가에 따라 형성된 액상으로 인해서 평균 그레인 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, 비정상적인 그레인 성장이 관찰되었다.

2. X-ray 회절 패턴에서, LNKNTS 세라믹스에 CuO가 확산되면서 모든 시편은 이차상이 없는 단일 페로브스카이트상을 나타내었으며, 회절 피크는 크게 변하지 않았다.

3. CuO 첨가에 따라 1,020℃에서 소결된 시편에서 밀도는 증가하는 경향을 나타냈으며, 2.5 mol% CuO가 첨가되었을 때 4.442 g/㎤의 최대밀도를 나타내었다.

4. 시편의 k_P, d_{33}는 CuO의 첨가에 따라서 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, 1.0 mol%가 첨가되었을 때 각각 0.378, 152로 최댓값을 나타내었고 Q_m은 1.5 mol% 첨가되었을 때 121의 최댓값을 나타내었다.

REFERENCES

[1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, New York, 1971).

[2] Y. H. Lee, J. H. Yoo, K. S. Lee, I. S. Kim, J. S. Song, and Y. W. Park, *J. Alloys Compd.,* **506**, 872 (2010).

[3] K. S. Lee, J. H. Yoo, J. I. Hong, S. T. Lee, Y. W. Kim, and H. S. Jeong, *J. KIEEME,* **20**, 25 (2007).

[4] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T, Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nahaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).

[5] M. S. Chae, J. H. Koh, and S. K. Lee, *J. Alloys Compd.,* **587**, 729 (2014).

[6] Y. Guo, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State Commun.,* **129**, 279 (2004).

[7] S. H. Lee, S. D. Baek, D. H. Lee, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. KIEEME,* **24**, 636 (2011).

[8] I. T. Seo, C. H. Choi, M. S. Jang, B. Y. Kim, G. Han, S. Nahm, K. H. Cho, and J. H. Paik, *Sens Actuators A,* **200**, 47 (2013).

[9] S. M. Byeon and J. H. Yoo, *Ferroelectrics,* **437**, 55 (2012).

[10] S. H. Lee, J. H. Yoo, I. S. Kim, J. S. Song, and Y. W. Park, *Ferroelectrics,* **396**, 83 (2010).

[11] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, *Mater. Res. Bull,* **43**, 3580 (2008).

[12] B. Shao, J. H. Qiu, K. J. Zhu, Y. Cao, and H. L. Ji, *J. Alloys. Compd.,* **515**, 128 (2012).