Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 28, No. 4, pp. 229-233 April 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.4.229
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

CuO 첨가된 저온소결 (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3계 세라믹스의 압전 및 유전 특성

이광민[1], 류주현[1,a], 이지영[2]
[1] 세명대학교 전기공학과
[2] 세명대학교 컴퓨터학부

Piezoelectric and Dielectric Properties of Low Temperature Sintering (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3 Ceramics Doped with CuO

Gwang-Min Lee[1], Ju-Hyun Yoo[1,a], and Jie-Young Lee[2]
[1] Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
[2] School of Computer Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received December 24, 2014; Revised March 16, 2015; Accepted March 16, 2015)

Abstract: In this paper, in order to develop outstanding Pb-free piezoelectric composition ceramics, the $(Na_{0.525}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O_3$ + 0.3 wt%Bi_2O_3 + 0.4 wt%Fe_2O_3 + x wt%CuO (x= 0～0.8 wt%)(abbreviated as NKL-NST) lead-free piezoelectric ceramics have been synthesized using the ordinary solid state reaction method. The effects of CuO-doping on the structure and electrical properties of the NKL-NST ceramics were systematically studied. The results show that the ceramics exhibit a pure perovskite structure with orthorhombic phase at room temperature, and secondary phase was found in the ceramics. The 0.4 wt%CuO added ceramics sintered at 950℃ showed the optimum properties of piezoelectric constant(d_{33}), planar piezoelectric coupling coefficient(kp) and mechanical quality factor(Qm) : d_{33}= 213 [pC/N], kp= 0.43, Qm= 423,respectively.

Keywords: CuO, Lead-free piezoelectric, NKN

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O_3계 압전세라믹스는 유전 및 압전 특성과 압전 특성의 온도 안정성이 우수하기 때문에 압전 변압기, 에너지하베스팅 소자, 액츄에이터 그리고 센서 등으로 폭 넓게 사용되고 있다 [1]. 그러나 현재 압전세라믹 재료로 널리 이용되고 있는 PZT계의 납(lead)계 소재는 다량의 PbO를 60 wt% 이상 포함하고 있다. PbO 성분은 1,000℃ 이상에서 소결공정 중 휘발하는 특성을 가지고 있기 때문에 환경오염과 인체에 해를 주는 문제점을 가지고 있어 최근 선진국을 중심으로 Pb-free 압전세라믹스의 친환경적인 재료의 개발에 대하여 관심이 집중되고 있다 [2-4]. 이러한 친환경적인 재료로 Pb-free 압전세라믹스의 3가지 타입으로 Bi-layer-structured ceramics, Bi-perovskite type ceramics, NKN based ceramics가 폭 넓게 연구되고 있다. Bi-layer-structured ceramics는 높은 Q_m값을 가지고 있다. 하지만 치밀한 미세구조를 가진 세라믹을 얻기 어려우며, 매우 낮은 k_p값을 갖고 있다. Bi-perovskite type ceramics는 높은 d_{33}와 k_p값을 가지고 약 200℃ 부근에서 강유전상에서 반강유전체상으로 변환된

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

Copyright ©2015 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.

다 [5]. 가장 많은 연구들이 되고 있는 NKN based ceramics는 높은 큐리온도(약 400℃)와 큰 전기기계 결합계수(약 36%)의 특성을 가지고 있다. 하지만 순수한 NKN 세라믹스는 일반적인 산화물 혼합법을 이용한 소결 방법을 적용할 때, Na, K의 휘발 때문에 높은 밀도와 우수한 압전 특성들을 얻기 어렵다. 그리하여 hot pressing, spark plasma sintering 방법을 사용하여 높은 밀도를 가진 NKN 세라믹스를 제작 가능하나, 고비용과 복잡한 공정 때문에 대량으로 생산할 경우 가격 경쟁 측면에서 어려움을 갖고 있다 [5]. 따라서 본 연구에서는 Pb-free $(Na,K)NbO_3$계 세라믹스에 Bi_2O_3, Fe_2O_3, CuO 등을 소결조제로 첨가하여 산화물 혼합법을 이용한 소결 방법으로 저온소결로 제조하여 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$(Na_{0.525}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O_3$+0.3 wt%$Bi_2O_3$ + 0.4 wt%Fe_2O_3 + x wt%CuO (x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)

99% 이상의 순도를 가지는 원료를 10^{-4} g까지 칭량하였고, 분산매를 아세톤으로 하여 24시간 동안 3 Φ zirconia ball을 사용하여 혼합·분쇄하였다. 혼합·분쇄된 시료는 850℃에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료에 첨가제 Bi_2O_3, Fe_2O_3, CuO를 소결조제로 첨가하여 2차 혼합·분쇄 후 건조하였다. 건조된 시료에 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고 직경이 17 mm인 금형으로 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 950℃에서 10시간 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600℃에서 10분간 열처리 하였다. 상온의 실리콘유 속에서 3 kV/mm 직류전계를 인가하여 30분 동안 분극하였다. 분극된 시편은 impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여 공진·반공진 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(Instek LCR-819)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE의 규정에 따라 공진·반공진법을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 CuO의 첨가량에 따른 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다.

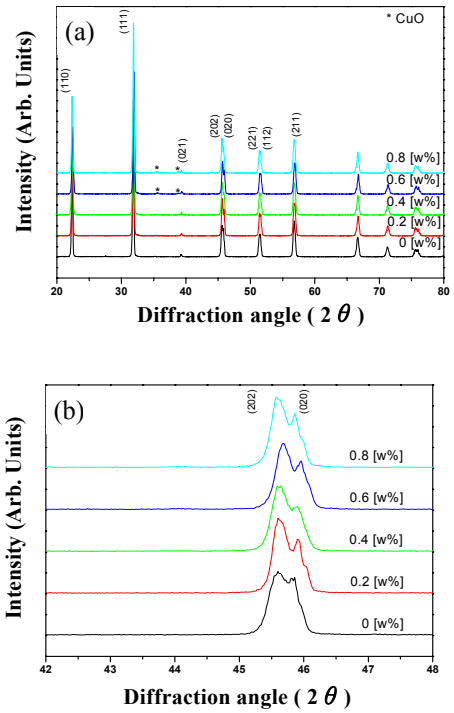

Fig. 1. X-ray diffraction patterns(XRD) of specimens as a function of the amount of CuO addition.

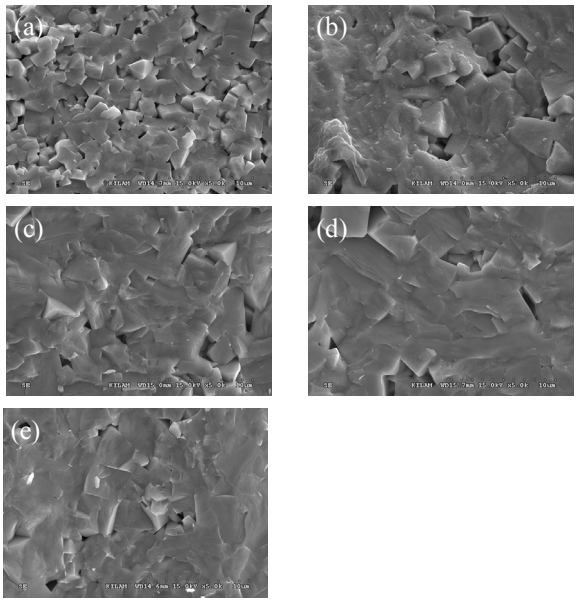

Fig. 2. The scanning electron microscopy(SEM) of specimens as a function of the amount of CuO addition. (a) 0 wt%, (b) 0.2 wt%, (c) 0.4 wt%, (d) 0.6 wt%, and (e) 0.8 wt%.

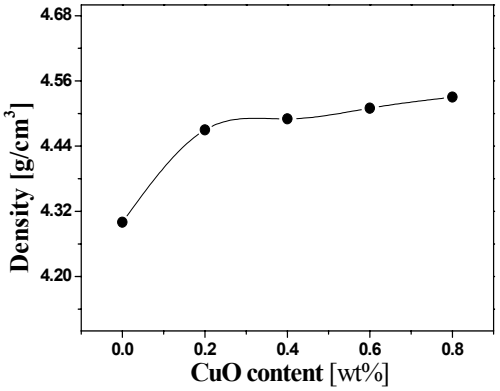

Fig. 3. Density of specimens as a function of the amount of CuO addition.

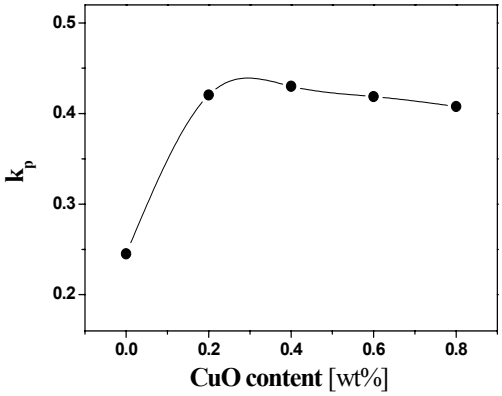

Fig. 5. Electromechanical coupling factor(k_p) of specimens as a function of the amount of CuO addition.

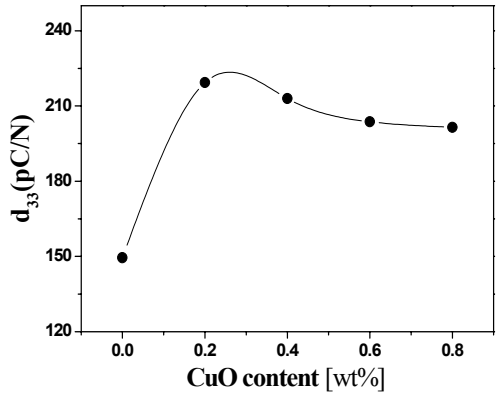

Fig. 4. Piezoelectric constant(d_{33}) of specimens as a function of the amount of CuO addition.

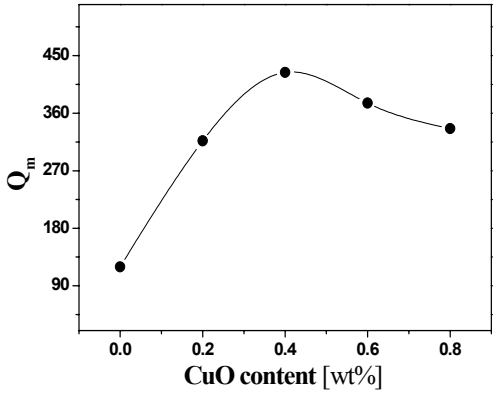

Fig. 6. Mechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of the amount of CuO addition.

그림에서 나타내듯, XRD 회절 패턴 분석 결과는 모든 시편은 전형적인 순수한 Perovskite 구조를 보이며, 0.6 wt% 이상 첨가 시 이차상(seconday phase)으로 CuO 피크가 발견되었다. 그림 1(b)는 42˚에서 48˚까지 확대한 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. 0 wt%에서 0.8 wt%까지 모든 시편에서 (202)/(020) 분리된 피크상을 나타낸다. 모든 시편은 (202)/(020) 피크를 보이는 사방정계상(orthorhombic phase)으로 사료된다.

그림 2는 CuO의 첨가량에 따른 제작된 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. 그림 2(a)의 평균 입도는 4.17 μm로 나타났으며, 그림 2(b)에서 그림 2(e)까지는 입도의 증가를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 CuO의 첨가로 액상을 형성하여 액상들이 입계 편석되는 것으로 사료된다.

그림 3은 CuO의 첨가량에 따른 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. CuO가 0.8 wt% 첨가된 시편에서 4.53 [g/cm^3]로 최댓값을 나타내었다. 이는 CuO의 첨가됨에 따라 액상의 형성으로 기공이 감소되어 밀도가 증가되는 것으로 사료된다.

그림 4는 CuO의 첨가량 변화에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. CuO의 첨가량의 변화에 따라 증가하였다가 감소하는 경향을 나타내었다. CuO를 0.2 wt% 첨가하여 제작된 시편에서 219 [pC/N]의 최댓값을 나타내었다.

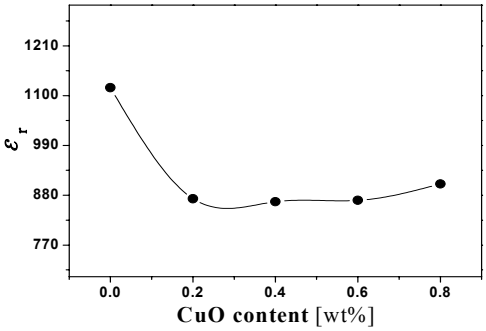

Fig. 7. Dielectric constant(ε_r) of specimens as a function of the amount of CuO addition.

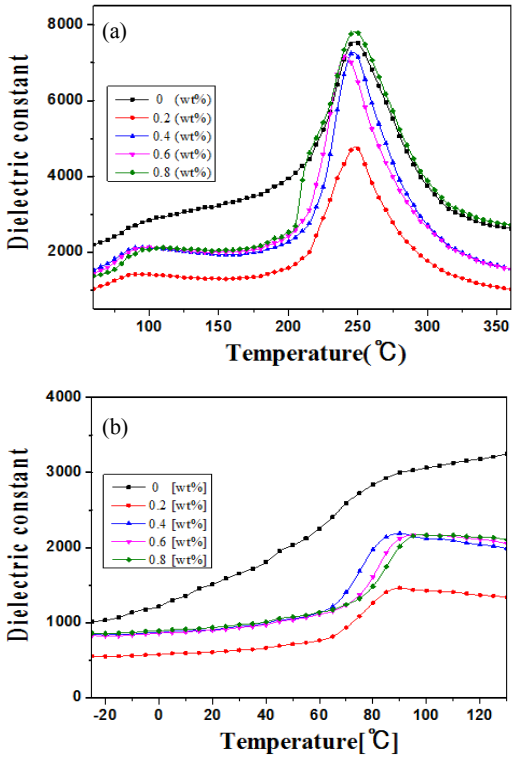

Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of the amount of Fe_2O_3 addition.

이러한 결과는 입도의 증가로 도메인 스위칭이 용이해져 분극 효율이 높아지므로 압전상수가 증가하는 것으로 사료되며, 그리고 0.4 wt% 이상 첨가 시 감소하는 원인은 과다한 액상으로 그레인 경계에 편석되어 입도 성장에 영향을 미친 것으로 사료된다.

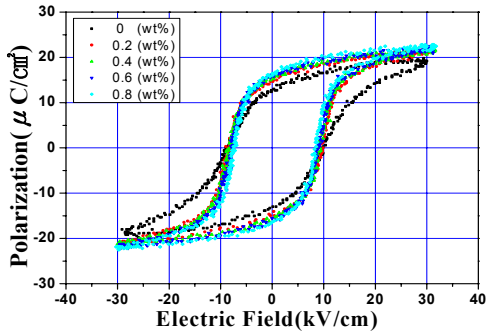

Fig. 9. P-E hysteresis loops of specimens as a function of the amount of CuO addition.

그림 5는 CuO 첨가량의 변화에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 압전상수와 비슷하게 증가하다 감소하는 경향을 나타낸다. 0.4 wt% 첨가된 시편에서 0.43으로 최댓값을 나타낸다. 이러한 결과는 CuO의 첨가가 액상을 형성하여 그레인의 기공 감소를 유도하며 치밀화를 촉진한 것으로 사료된다. 그 후 감소되는 경향은 앞에 나온 그림 4의 압전상수와 같다.

그림 6은 CuO 첨가량에 따른 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 것이다. CuO의 첨가량이 증가할수록 기계적 품질계수가 증가하는 경향을 타나내지만 0.6 wt% 이상 첨가 시 감사하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 미세구조에서 알 수 있듯이 CuO의 첨가는 액상을 유도하며, CuO의 도핑은 (Na,K)NbO_3계 세라믹스에서 하드너(hardner) 작용을 한다. Cu^{2+}(0.73 Å)의 이온 격자는 B-이온 Nb^{5+}(0.68 Å) (acceptor doping) 자리에 치환된 것으로 사료된다.

그림 7은 CuO의 첨가량 변화에 따른 유전상수(ε_r)를 나타낸 것이다. CuO가 첨가되지 않은 0 wt% 시편에서 1,117의 최댓값을 나타냈으며, CuO의 첨가량이 증가시킬수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 위의 사항의 결과에 마찬가지로 (Na,K)NbO_3계 세라믹스에 하드너(hardner) 작용으로 인한 결과와 비례하는 것을 알 수 있다.

그림 8은 CuO 첨가량 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림 8(a)에서 모든 시편은 정방정계상(tetragonal)에서 입방정계상(cubic) 사이의 큐리온도(T_C)는 240℃에서 250℃ 사이에서 나타났다. 그림 8(b)는 1차 상전이 온도 부근을 확대하여 그린 것이다. 75℃에서 90℃ 사이에 상이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 사방정계상(orthorhombic)에서 정방정계상(tetragonal)으로 변하는 1차 상전이온도

Table 1. The physical properties of specimens as a function of the amount of CuO addition.

x	Density [g/cm^3]	kp	Dielectric Constant	d_{33} [p C/N]	Qm	Ec [kV/cm]	Pr [μC/cm^2]	T_{O-T} [℃]	T_C [℃]
0	4.308	0.24	1117	149	119	9.67	13.87	85	250
0.2	4.473	0.42	872	219	316	9.52	15.26	75	250
0.4	4.496	0.43	765	213	423	9.3	15.86	75	245
0.6	4.510	0.41	868	203	375	8.77	16.01	80	240
0.8	4.533	0.40	905	201	335	8.32	16.84	85	250

(T_{O-T})가 75℃에서 90℃ 사이에 존재하는 것으로 확인할 수 있다.

그림 9는 CuO의 첨가량의 변화에 따른 시편을 60 Hz에서 측정한 히스테리시스 루프(P-E hysteresis loop)를 나타낸 것이다. CuO의 첨가에 따라 항전계(E_c)는 감소하였으며, 잔류분극(P_r)은 증가하였다. 최댓값은 0.4 wt%에서 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r)은 각각 9.3 kV/cm, 15.86 μC/cm^{2}으로 나타냈다.

표 1은 CuO 첨가량에 따른 시편의 물성값을 종합적으로 정리하여 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 압전 및 유전 특성을 갖고 저온소결 가능한 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 $(Na_{0.525}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O_3$+0.3 wt%$Bi_2O_3$+ 0.4 wt% Fe_2O_3 + x wt%CuO 조성에 CuO 첨가량의 변화에 따른 NKL-NST 세라믹스의 미세구조, 상구조, 그리고 압전 및 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CuO가 첨가되지 않은 시편의 XRD 회절 패턴에서 CuO가 0.6 wt% 이상 첨가함에 따라 2차상을 나타내었고 모든 패턴에서 (202)/(020) 피크를 보이는 사방정계(orthorhombic phase)을 나타내었다.

2. CuO를 첨가함에 따라 치밀한 미세구조를 얻었으며, 그레인 크기는 점차 증가하였다.

3. CuO가 0.4 wt% 첨가된 조성에서 압전상수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p), 기계적품질계수 (Q_m), 유전상수, (ε_r) 그리고 잔류분극 (P_r)과 항전계 (E_c)는 213 [pC/N], 0.43, 423, 765, 15.86 μC/cm^2, 9.3 kV/cm로 최적의 값을 나타내었다.

REFERENCES

[1] Y. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Yoo, I. S. Kim, J. S. Song, and J. I. Hong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,* **22**, 489, (2009).

[2] B. H. Seo and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,* **23**, 617 (2010).

[3] S. H. Lee, S. G. Lee, and Y. H. L, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,* **24**, 632 (2011).

[4] S. H. Lee, S. P. Nam, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,* **24**, 116 (2011).

[5] 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).