

# 비납계 0.98 (Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)Nb<sub>0.84</sub>O<sub>3</sub>-0.02Li<sub>0.04</sub> (Sb<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> -0.5 mol%CuO 세라믹스의 전기적, 구조적 특성

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

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 경상대학교 세라믹공학과

## Electrical and Structural Properties of Lead Free 0.98 (Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)Nb<sub>0.84</sub>O<sub>3</sub>-0.02Li<sub>0.04</sub> (Sb<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>-0.5 mol%CuO Ceramics

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

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

<sup>2</sup> Department of Ceramic Engineering, Eng. Res. Inst., Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received November 23, 2010; Revised December 13, 2010; Accepted December 16, 2010)

**Abstract:** The 0.98 (Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)Nb<sub>0.84</sub>O<sub>3</sub>-0.02Li<sub>0.04</sub> (Sb<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>-0.5 mol%CuO ceramics have been fabricated by ordinary sintering technique and the effect of various calcination method on the electrical properties and microstructure have been studied. It was observed that the various calcination method influenced the electrical properties and structural properties of the 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO ceramics with the optimum piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) and electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) at room temperature of about 155pC/N and 0.349, respectively, from 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO ceramics sample. The curie temperature ( $T_c$ ) of this ceramic was found at 440°C. The 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO ceramics are a promising lead-free piezoelectric ceramics.

**Keywords:** Piezoelectric properties, Lead-free, NKN-LST-CuO, Dielectric properties

### 1. 서론

PZT (PbZr)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스는 그들의 우수한 압전 특성으로 인해 음향기기, 초음파 기기, 통신 기기, 계측 기기 등 광범위한 분야에 응용되고 있습니다 [1,2]. 그러나 현재 압전 세라믹 재료로 널리 이용되고 있는 PZT 등의 납 (lead) 계 소재는 다량의 Pb를 함유하고 있어서 환경오염과 인체에 유해하여 최근 선진국을 중심으로 수입이 제한되고 있으며, 환경친화적인 재료의 개발에 대하여 관심이 고조되고 있다 [3-7]. PZT 계를 대체할 물질은 크게 세 가지 물질들로 연구

되어져 왔으며 모두 페로브스카이트 구조를 갖고 있다. 페로브스카이트 구조는 ABO<sub>3</sub>로 표시 될 수 있으며, 안정적인 페로브스카이트 구조를 가지기 위해서는 A-이온과 B-이온의 원자가의 합이 6+가 되도록 구성해야 하며, 이온의 크기나 질량도 결정구조와 물성을 결정하는 중요한 요소이다. PZT를 대체하기 위한 첫 번째 후보는 BaTiO<sub>3</sub> (BT)가 가장 대표적인 물질이다. 그러나 BT는 상전이 온도 (curie temperature)가 130°C로 상대적으로 낮아 응용되기가 어렵다. 두 번째 후보는 B-위치에 4+가 원소인 Ti가 위치하며 A-위치에 Pb와 같이 무겁고 3+가인 Bi 원소와 A-위치에 2+가를 맞추어 주기 위한 Na가 같은 비율로 포

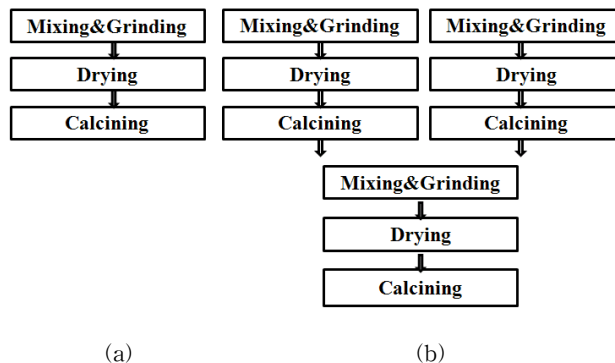
a. Corresponding Author; yhlee@kw.ac.kr

함된 BNT (Bi,Na)TiO<sub>3</sub> 가 대표적이다. BNT는 상온에서 강유전 물질로서 높은 상전이온도 (T<sub>c</sub>=320℃), 잔류분극 (P<sub>r</sub>=38 μC/cm<sup>2</sup>), 항전계 (E<sub>c</sub>=73 kV/cm)를 가지는 장점이 있지만 900℃ 이상에서 bismuth (Bi)가 휘발되는 단점을 갖고 있다. 세 번째 후보는 B-위치에 5+가 원소인 Nb가 들어가고 A-위치에는 1+가 원소인 Na와 K가 1/2씩 들어가는 alkali niobate를 기초로 한 페로브스카이트 구조의 NKN (Na,K)NbO<sub>3</sub> 물질이 있다. NKN은 현재 비납계 압전 세라믹스 물질 중 가장 널리 연구되고 있는 물질로써 상전이 온도가 압전 특성에 큰 영향을 준다. NKN은 410℃에서 강유전 상전이를 한 후, 200℃ 정도에서 정방정계 (tetragonal)에서 사방정계 (orthorhombic)로 결정구조가 바뀌는 상전이를 한 번 더 한다. NKN 세라믹스도 Na와 K의 휘발성 때문에 보통의 소결공정에서는 단일물질로는 소결이 잘되고 치밀한 세라믹스를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 hot pressing, SPS (spark plasma sintering) 등의 방법으로 고밀도 압전 세라믹스를 제조하고 있지만, 비용문제로 인해 대량생산에는 적합하지 않다. 그러므로 NKN계 세라믹스의 치밀성과 소결성의 향상을 위하여 NKN-LiNbO<sub>3</sub>, NKN-BaTiO<sub>3</sub> 물질등을 혼합하여 휘발을 억제하고 밀도를 치밀하게 하려는 연구들이 진행중이다 [8-12]. 이전 우리의 실험 결과에서 NKN세라믹스의 A-위치에 Li 이온을, B-위치에 Sb, Ta 이온을 치환하여 휘발을 억제시키고 CuO를 소량 첨가하여 소결온도를 낮추고 특성을 향상 시킨 NKN-LST-CuO 세라믹스를 하나의 고용체로 만들어 압전 및 유전 특성에 대하여 조사해왔다. 그 결과, 0.98NKN-0.02LST의 조성에서 가장 높은 압전 특성을 나타냈고, 첨가물로서 CuO 함량이 0.5 mol% 일때 가장 우수한 압전 특성을 나타냈다. 또한 여러 논문과 실험을 통하여 하소공정에 따라 치환 정도가 달라지고 그것은 압전 및 유전특성에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 실험 방법에 있어서 기본물질로 NKN, LST를 첨가물로 CuO를 각각 다른 하소공정에 따른 유전 및 압전 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

하소 공정에 따른 0.98 (Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)Nb<sub>0.84</sub>O<sub>3</sub>-0.02Li<sub>0.04</sub>(Sb<sub>0.06</sub>Ta<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>-0.5mol%CuO (이하 NLC로 표현) 세라

Table 1. Experiments method with calcination processing. (a) previous mixing, later calcination, (b) previous calcination, later mixing.



믹스를 제조하기 위하여 선 혼합, 후 하소 (파우더를 처음부터 섞어서 혼합 및 분쇄와 건조를 한 후 하소공정을 함 : +로 표시) 와 선 하소, 후 혼합 (각각의 물질별 파우더를 분리된 상태로 혼합 및 분쇄와 건조를 한 후 하소를 한다. 이렇게 따로 하소된 파우더를 섞어서 재 혼합 및 분쇄를 하고 건조를 한 후 하소를 함 : -로 표시) 으로 표현 할 수 있는 NKN, NKN+LST, NKN-CuO, NKN+LST-CuO, NKN-LST, NKN-LST-CuO 세라믹스를 일반적인 세라믹스 제조 방법을 사용하였으며, 출발 물질로 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>, CuO 분말을 사용하였다. 분말은 분산매로 알코올을 사용하였고, 분산매체로 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼밀로 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 분말을 건조한 후, 5℃/min으로 850℃에서 3시간 동안 하소하였으며, 선 하소, 후 혼합이 필요 한 조성은 혼합후에 12시간 동안 재 혼합 및 분쇄하였다. 하소 후 체치기를 한 분말을 원통형 금형 (Φ=12.8 mm)에 넣고, 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 5℃/min 승온하여 600℃에서 2시간 동안 열처리 후 1080℃에서 3시간 동안 소결하였다. 하소공정에 따른 NLC 세라믹스의 구조적특성 및 MPB 영역의 존재를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα<sub>1</sub> (λ=1.542 Å)을 사용하였으며, 회절각 (2θ) 20°~80°의 범위에서 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05 deg., 5 deg./min.로 하였다. 세라믹스의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 을 사용하였다. 세라믹스의 유전특성을 측정하기 위하여 LCR meter 을 사용하여 유전특성을 계산하였다. Hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric test

system (model: RT-66A, Radiant Technology Co.)을 이용하여 virtual ground mode에서 측정 하였다. 또한 압전특성은 시편을 두께 1 mm로 연마한 후 양면에 은 (Ag) 페이스트를 사용하여 전극을 프린팅하고 400°C에서 10분간 열처리하였다. 시편을 110°C의 실리콘 오일이 담긴 비커 안에서 4 kV/mm의 전계를 가하여 시편들은  $d_{33}$  meter로 압전상수 ( $d_{33}$ )값을, 임피던스 분석기 (HP 4194 A)로 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )값을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각의 조성과 하소공정에 따른 NLC세라믹스의 X선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 NLC 세라믹스는 이차상이 없는 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다. 모든 NLC 세라믹스의 조성에서 회절강도의 위치와 모양은 크게 변하지 않았다.  $2\theta=45^\circ$ 를 확대한 그림 2를 보면 NKN, NKN+LST, NKN-CuO 세라믹스와 비교하여 NKN+LST-CuO, NKN-LST, NKN-LST-CuO 세라믹스의 피크는 저각도로 이동한 것을 알 수 있다. 이것은 브래그법칙인  $n\lambda=2d\sin\theta$ 에 의해서 면간거리가 증가했다는 것을 알 수 있다. 즉, NKN+LST 세라믹스의 경우는 Na (0.95 Å), K (1.33 Å), Nb (0.70 Å)에 비해 작은 이온 반경을 가진 Li (0.68 Å), Sb (0.62 Å), Ta (0.70 Å)이 많이 치환되어 면간거리가 감소한 것으로 사료되며, NKN-CuO 세라믹스는 휘발을 억제시키는 물질인 LST가 없어서 면간거리가 감소한 것으로 사료된다. 또한 NKN-LST-CuO 세라믹스와 NKN-LST 세라믹스의 피크가 날카롭고 상대적으로 강도가 높고 다른 세라믹스는 X선 회절 모양이 퍼지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 LST 물질에서 NKN 물질로의 치환이 많이 발생 할수록 불안정한 피크 모양을 갖는다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 NLC 세라믹스의 미세 구조를 나타냈다. NKN 세라믹스 (a)는 약 1 $\mu$ m 정도로 다공질의 구조를 나타냈고, NKN-CuO 세라믹스 (b)는 약 2  $\mu$ m로 입자가 성장하였지만 역시 다공질 구조를 나타냈다. 또한 NKN+LST, NKN+LST-CuO 세라믹스 (c), (d)는 기공이 상당히 감소한 것을 나타내는데 이는 입자들의 충분한 성장과 Li, Sb, Ta의 Na, K, Nb 자리로의 치환으로 인해 기공을 감소시키는 것으로 사료된다. NKN-LST-CuO 세라믹스 (e)는 기공이 감소되어 밀

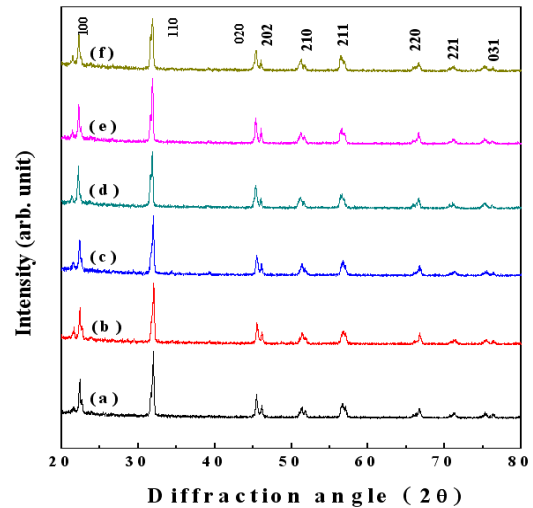


Fig. 1. XRD patterns of the NLC ceramics. (a) NKN (b) 0.98NKN+0.02LST (c) NKN-0.5 mol%CuO, (d) 0.98NKN+0.02LST-0.5 mol%CuO, (e) 0.98NKN-0.02LST, (f) 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO.

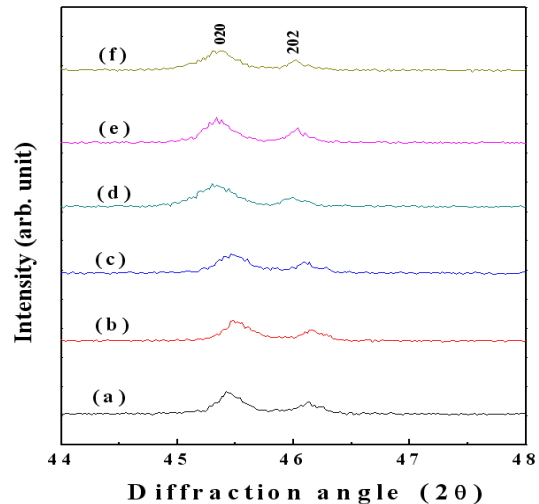


Fig. 2. XRD patterns of NLC ceramics in the range of 44-48°. (a) NKN, (b) 0.98NKN+0.02LST, (c) NKN-0.5 mol%CuO, (d) 0.98NKN+0.02LST-0.5 mol%CuO, (e) 0.98NKN-0.02LST, (f) 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO.

도는 향상된 것으로 나타났다. 이것은 LST와 CuO를 적당량 첨가하였을 경우 일정한 크기와 형태로 조밀한 구조를 보이며, 소결성을 향상시켜 특성이 개선되는 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 그림 4는 1 kHz에서 NLC 세라믹스의 유전상수와 유전손실을 나타냈다. NLC 세라믹스의 상전이 온도 ( $T_c$ )는 하소

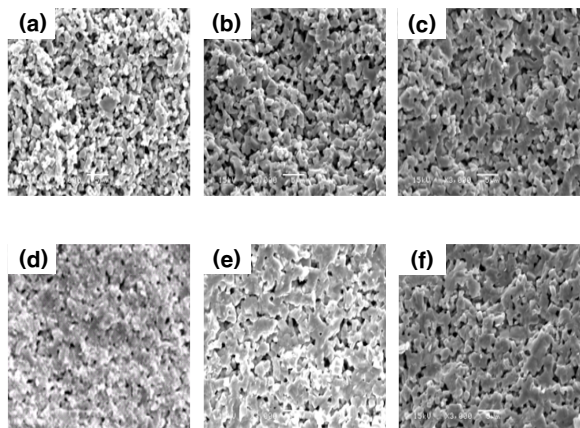


Fig. 3. SEM micrographs of NLC ceramics. (a) NKN (b) 0.98NKN+0.02LST (c) NKN-0.5 mol%CuO, (d) 0.98NKN+0.02LST-0.5 mol%CuO, (e) 0.98NKN-0.02LST, (f) 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO.

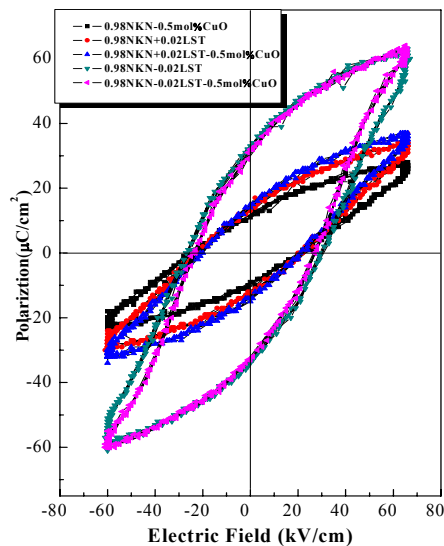


Fig. 5. Hysteresis of NLC ceramics.

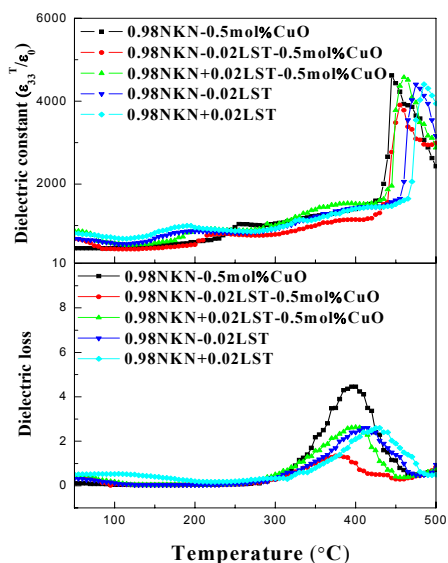


Fig. 4. Dielectric properties of NLC ceramics.

공정에 따라 다르게 나타났지만 상대적으로 CuO가 첨가 되면  $T_c$  가 감소하는 경향을 보였고 LST 세라믹스가 첨가되면  $T_c$  는 증가하는 경향을 나타냈다. 유전 상수는 모든 조성에서 비슷하게 나타났으며 유전손실은 LST가 첨가되지 않은 NKN-CuO에서 가장 높게 나타났는데 그 이유로는 LST의 치환에 의해 NKN의 Na, K의 휘발에 따른 격자 결함을 억제하지 못했기 때문으로 사료된다. 이 결과로 인해 소결성을

Table 2. Piezoelectric properties of NLC ceramics. (a) NKN (b) 0.98NKN+0.02LST (c) NKN-0.5 mol%CuO, (d) 0.98NKN+0.02LST-0.5 mol%CuO, (e) 0.98NKN-0.02LST, (f) 0.98NKN-0.02LST-0.5 mol%CuO.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Piezoelectric constant (pC/N)	120	142	131	145	150	155
Electromechanical coupling factor	0.3	0.33	0.27	0.34	0.37	0.36

향상시켜주는 CuO 보다는 휘발을 억제 시켜주는 LST가 특성의 향상에 더욱 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 NLC 세라믹스의 이력곡선을 나타낸 그림이다. (a) NKN 세라믹스에서 (f) NKN-LST-CuO 세라믹스로 조성이 변화함에 따라 NLC 세라믹스의 잔류 분극이 점점 증가하며 NKN-LST-CuO 세라믹스는 잔류분극 ( $P_r$ )과 항전계 ( $E_c$ ) 값으로 약  $30.08 \mu C/cm^2$ ,  $27 kV/cm$ 를 나타낸다. 그러나 포화분극에서 잔류 분극을 떨어지는 폭 또한 크기 때문에 많은 손실이 발생 하게 된다.

표 2는 NLC 세라믹스의 압전상수 ( $d_{33}$ )와 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )를 나타냈다. 순수 NKN이 120정도의 압전 상수 값을 갖는 것으로 나타났고 NKN-CuO는

130, NKN+LST 142, NKN+LST-CuO, NKN-LST, NKN-LST-CuO는 각각 145, 150, 155의 값을 나타냈다. 전기기계 결합계수는 압전상수와 비슷한 경향을 나타내었다. 압전 특성의 경우 각각의 세라믹스에서 특성이 경향성 있게 나타났다. 이것은 LST에 의해 NKN의 휘발성이 억제되는 것과 CuO에 의한 액상의 형성이 소결성에 미치는 것이 있다. 또한 LST치환이 적정량이 치환 되었을 때는 압전 특성을 향상시키지만 지나친 치환은 구조적으로 영향을 주어 압전 특성의 감소시키기 때문이다.

#### 4. 결론

NLC 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. 각각의 구성에 따라 구조적, 유전 및 압전특성이 다르게 나타났다. CuO와 LST 첨가에 의해 압전 특성이 향상 되지만 LST가 과잉 치환되면 압전상수와 전기기계결합계수의 증가 폭은 작아지는 경향을 나타냈다. 이것은 LST가 NKN의 A-자리, B-자리에 치환되어 NLC 세라믹스의 구조에 변화를 초래하기 때문이며 그 결과, 0.98NKN+0.02LST 세라믹스에서는 압전상수와 전기기계결합계수 값으로 142와 0.33의 값을 나타냈다. 여러 하소 공정과 조성 중, 0.98NKN-0.02LST-0.05 mol%CuO 세라믹스에서 가장 우수한 압전특성을 나타냈는데 압전상수 ( $d_{33}$ )와 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )의 값은 각각 155 pC/N과 0.357을 나타냈다. 이러한 값은 압전 및 유

전특성이 요구되는 소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

#### REFERENCES

- [1] S. H. Park, C. W. Ahn, S. N. and J. S. Song, *The Japan Society of Applied Physics*, **43**, L1072 (2004).
- [2] Ruzhong Zuo, Jurgen Rodel Renzheng Cen, and Longtu Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**[6], 2010 (2006).
- [3] Bao-Quan Min, Jin-Feng Wang, Peng Qi, and Guo-Zhong Zang., *Journal of Applied Physics*, **101**, 054103 (2007).
- [4] Y. H. Kim, D. Y. Heo, W. P. Tai, and J. S. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **45**, 6, 363 (2008).
- [5] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, *Materials Research Bulletin* **42** 3580 (2008).
- [6] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, K. Uchino, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Sensors and Actuators A*, **136**, 255 (2007).
- [7] Z. X. Chen, Y. Chen, and Y. S. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9986 (2002).
- [8] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, J. H. Koh, *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1 399 (2010).
- [9] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**[18] 4121 (2004).
- [10] R. J. Xie, Y. Akimune, R. Wang, N. Hirotsaki, and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**[12] 7404 (2003).
- [11] C. Zaldo, D.S Gild, R. W. Eason, J. Mendiola, and P. J. Chandler, *Appl. Phys. Lett.*, **65**[4] 502 (1994).
- [12] K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima, and T. Matsumura, *Electron. Lett.*, **33**[3] 193 (1997).