

CuO와 ZnO 첨가에 따른 NKN-BZT 세라믹스의 압전 특성

이승환¹, 백상돈¹, 이동현¹, 이성갑², 이영희^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 경상대학교 세라믹공학과

Piezoelectric Properties of NKN-BZT Ceramics Sintered with CuO and ZnO Additives

Seung-Hwan Lee¹, Sang Don Baek¹, Dong-Hyun Lee¹, Sung-Gap Lee², and Young-Hie Lee^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

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

(Received June 17, 2011; Revised July 4, 2011; Accepted July 5, 2011)

Abstract: The lead-free $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{Ba}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (hereafter NKN-BZT) CuO, ZnO-doped ceramics were prepared using a conventional mixed oxide method. NKN-BZT ceramics doped CuO, ZnO have superior structural and electrical properties than pure NKN-BZT ceramics. For the NKN-BZT-ZnO ceramics sintered at $1,120^\circ\text{C}$, piezoelectric constant (d_{33}) of sample showed the optimum values of 172 pC/N. The $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{Ba}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ -ZnO ceramics are a promising candidate for lead-free piezoelectric materials.

Keywords: Piezoelectric properties, Lead-free, NKN-BZT, ZnO

1. 서론

최근 전자 산업의 비약적인 발전하고 있으며 그 결과 성능을 향상시키기 위하여 부품소재에 크게 기대하고 있다. 소재 부품 산업의 경우, 일본, 독일, 미국 등 선진국에 대한 기술종속이 심한 산업에 속한다 [1]. 특히 압전 재료는 세라믹스의 압전 현상을 이용하는 기술로써 전자분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용은 레조네이터 등의 통신기기 초음파 혈류계 등의 의료기기, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 센서뿐만 아니라 에너지 하베스팅 (energy harvesting)과 같은 에너지 분야 등 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용되고

있다. 실제 사용되는 압전 소재들은 금속 산화물의 세라믹 소재들로, 보통 $1,000^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 결정화하는 소결이라는 과정을 거쳐서 제작하게 된다 [2-5]. 현재 많이 활용이 되고 있는 압전소재에는 압전 특성이 우수한 PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)계를 기본으로 하여 여기에 전왜특성이 우수한 소재들을 혼용하여 사용하고 있다 [6,7]. 그러나 PZT계 세라믹스는 비중의 약 60%이상 PbO를 함유하고 있어, $1,000^\circ\text{C}$ 이상 고온에서 소결할 때 많은 양의 PbO가 휘발됨에 따라 PbO의 환경유해성, 독성, 제조 공정 중 높은 증기압으로 인하여 인체에 유해하고 환경오염의 원인이 되기 때문에 납성분이 포함된 재료의 사용을 금지하고 있는 추세이다. 그 일환으로 유럽연합에서는 WEEE (waste electrical and electronic equipment, 폐가전제품의 의무 재활용에 대한 규제), RoHS (restriction

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

of hazardous substances, 가전제품의 유해물질 사용 제한지침)등의 법안을 제정하였다. 현재 비납계의 친환경 압전 세라믹스 소재 개발은 향후 더욱 엄격해지는 환경규제 등으로 반드시 개발되어야 하는 소재로서 BaTiO₃ 물질은 낮은 상전이 온도 (130℃)로 인하여 한계를 나타내고 있으며 BiNaTiO₃ 물질 역시 Bi의 낮은 휘발온도로 인하여 연구에 한계를 드러내고 있다. 그 결과, 현재 (Na,K)NbO₃계 세라믹스가 가장 각광받고 있으며 NKN계 세라믹스에 여러 원소들을 고용시켜 페로브스카이트 구조를 잃지 않으며 밀도를 향상 시키고 궁극적으로 압전 특성이 향상된 다양한 새로운 조성들이 발표되고 있다 [8]. 본 연구에서는 NKN-BZT를 기반물질로 하여 순수 NKN 세라믹스에 비해 밀도를 높이고, NKN-BZT 세라믹스에 CuO, ZnO를 첨가하여 소결성을 향상시킨 0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.02Ba(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 세라믹스를 제조하여 압전 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다. 0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.02Ba(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 조성에서 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, BaCO₃, ZrO₂, TiO₂를 출발원료로 사용하였으며, 0.25 mol%의 CuO, ZnO를 첨가물로 사용하였다. 조성에 따른 시료는 정확한 몰비에 맞게 평량하였으며, 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였으며, 혼합 분쇄한 시료는 100℃에서 24시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850℃에서 3시간 하소하였다. 하소된 파우더를 알루미늄 유발을 사용하여 분쇄하고 체가름한 후, 12.8 mm 원형몰드를 사용하여 1,000 kg/cm²의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 2시간 동안 burn-out하였고, 1,120℃에서 4시간 동안 소결하였다. 각 시편의 구조적특성을 고찰하고자 X-선 회절 분석을 하였다. X-선은 CuKα1(λ= 1.542 Å)을 사용하였으며, 회절각 (2θ) 20°~80°의 범위에서 스텝폭과 주사 속도는 각각 0.02 deg, 5 deg/min로 하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마하였으며, Ag전극을 양면에 도포하여 400℃에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120℃의 실리콘 오일에서 20분 동안 직류 4.0 kV/mm 전계를 가하여 분극 처리한 후, 시편들은 d₃₃ meter (ZJ-3 A,

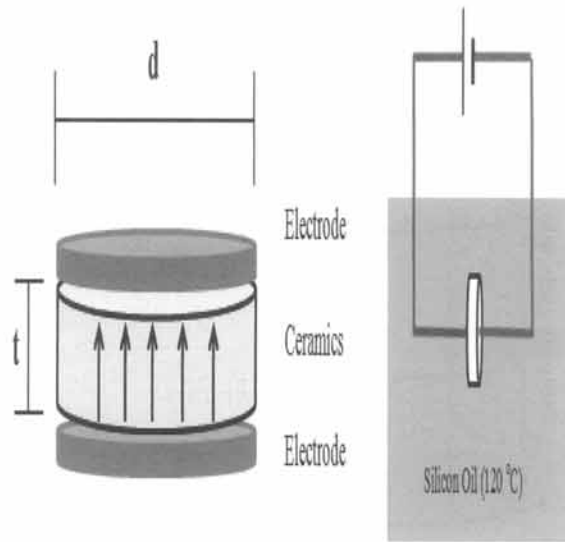


Fig. 1. External appearance and poling process of the NKN-BZT with CuO, ZnO ceramics.

Institute of Acoustics Academic Sinica, China)로 압전상수(d₃₃)값을 측정하였고, 임피던스 분석기 (HP 4194 A)로 전기기계 결합계수 (k_p)값을 측정하였으며, hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric system (model: RT-66 A, HadianTechnology Co.)을 이용하여 virtual ground model에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 순수한 NKN-BZT 세라믹스와 CuO, ZnO를 첨가한 NKN-BZT 세라믹스의 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편들은 페로브스카이트 구조를 갖는 사방정계 구조를 나타냈고, 이차상은 나타나지 않았다. 그림 1(b)는 43°~48°까지 확대한 XRD 회절 패턴으로 002, 020 피크를 나타냈다. NKN-BZT-ZnO 세라믹스는 가장 높은 피크 강도를 나타내는데 이로 인해 ZnO를 첨가한 NKN-BZT-ZnO 세라믹스가 가장 사방정계 구조를 가장 잘 형성한 것으로 사료된다. 그 다음으로 NKN-BZT-CuO 세라믹스와 순수 NKN-BZT 세라믹스 순서대로 사방정계구조를 잘 형성한 것으로 사료된다. 이러한 결정화 정도는 시편들의 전기적 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다.

그림 2는 CuO, ZnO 첨가에 따른 NKN-BZT 세라믹스의

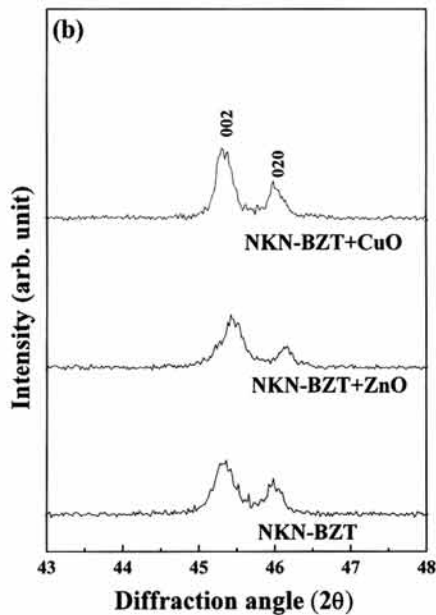
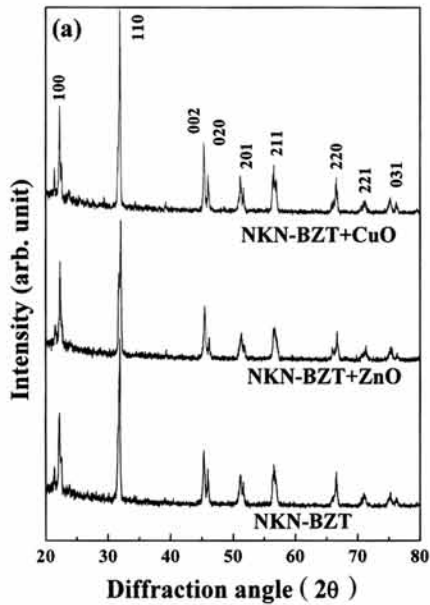


Fig. 2. XRD patterns of NKN-BZT ceramics with CuO, ZnO.

미세구조를 나타낸 것이다. CuO와 ZnO를 첨가한 NKN-BZT 세라믹스의 입경은 순수 NKN-BZT의 입경보다 증가되는 것을 볼 수가 있다. 하지만 NKN-BZT+CuO 세라믹스의 입경은 비정상적으로 성장하여서 입경들이 일정하지 않았다. 이것은 NKN-BZT+CuO 세라믹스의

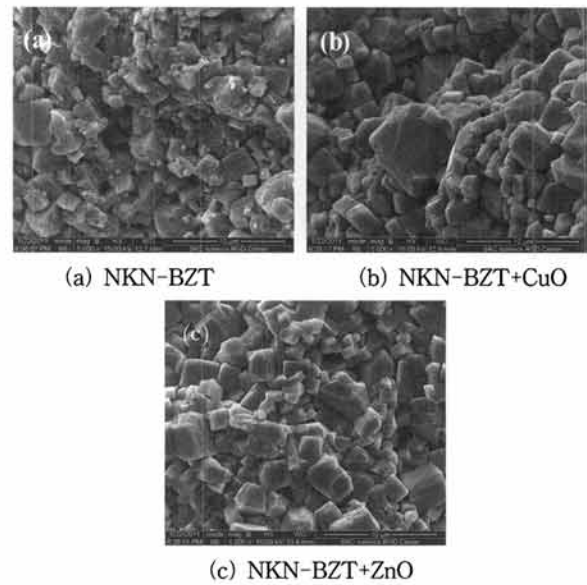


Fig. 3. SEM images of NKN-BZT ceramics with CuO, ZnO. (a) NKN-BZT, (b) NKN-BZT+CuO, (c) NKN-BZT +ZnO.

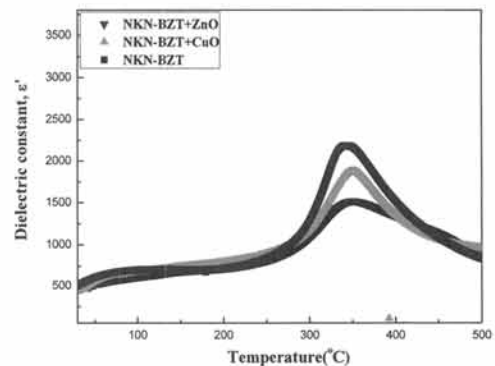


Fig. 4. Temperature-dependent dielectric properties of NKN-BZT ceramics with CuO, ZnO.

구조가 변경되어 밀도를 저하시키는 원인이 된다. 하지만 NKN-BZT+ZnO 세라믹스의 입경은 동일한 크기로 성장하였다. 이러한 미세구조는 전기적 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다.

그림 3은 CuO, ZnO 첨가에 따른 NKN-BZT 세라믹스의 유전특성을 나타낸 것이다. 보이는 바와 같이 약 350°C도 부근에서 모든 시편의 상이 변하는 것을 확인할 수 있다. CuO, ZnO를 첨가한 NKN-BZT 세라믹스의 상전이 온도가 순수 NKN-BZT 세라믹스의 상전이 온도 보다 낮은 이유는 CuO와 ZnO가 NKN

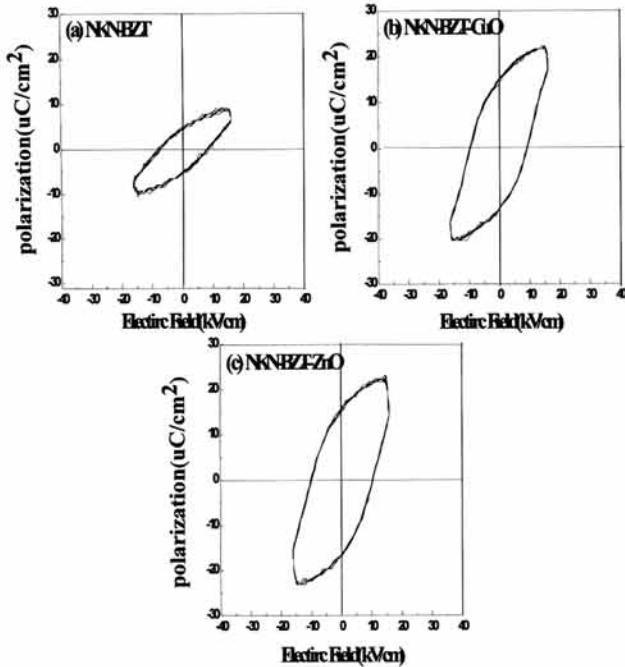


Fig. 5. Hysteresis loop of NKN-BZT ceramics with CuO, ZnO. (a) NKN-BZT, (b) NKN-BZT+CuO, (c) NKN-BZT +ZnO.

자리에 치환되기 때문이다. 또한 유전 상수 또한 NKN-BZT+ZnO, NKN-BZT+CuO, 순수 NKN-BZT 세라믹스 순으로 낮아졌는데 이것은 ZnO가 CuO 보다 밀도 향상에 더 많은 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

그림 4는 CuO, ZnO 첨가에 따른 NKN-BZT 세라믹스의 이력곡선을 나타내고 있다. NKN-BZT, NKN-BZT-CuO, NKN-BZT-ZnO 세라믹스의 잔류분극은 60 kV/cm의 전계인가 시 각각 6.7 uC/cm², 14.4 uC/cm², 15.6 uC/cm²을 나타냈으며, ZnO를 첨가하였을 때 가장 높은 잔류분극 값을 가졌다. 그러나 포화분극에서 잔류분극으로 떨어지는 폭 또한 크기 때문에 많은 손실이 예상된다. CuO를 첨가한 NKN-BZT 세라믹스는 CuO의 낮은 용융점으로 인하여 순수한 NKN-BZT 세라믹스보다 밀도를 향상시킨 것으로 생각되며, ZnO를 첨가한 NKN-BZT 세라믹스는 ZnO가 NKN-BZT 세라믹스 구조에 치환되어 밀도가 향상되며 그 결과 우수한 잔류분극을 가지는 것으로 사료된다.

그림 5는 CuO, ZnO 첨가에 따른 NKN-BZT 세라믹스의 상대밀도, 압전상수 그리고 전기기계 결합계수

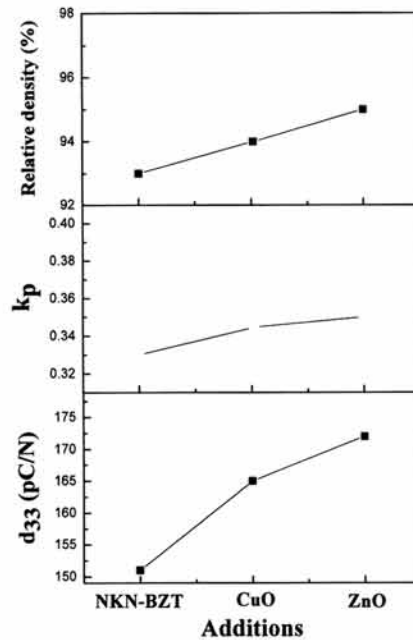


Fig. 6. Relative density, Piezoelectric properties of NKN-BZT ceramics with CuO, ZnO.

를 나타내었다. 상대밀도는 아르키메데스법을 이용한 물 흡수율에 대한 상대밀도를 나타내었으며, 모든 시편은 압전상수, 전기기계결합계수, 상대밀도가 같은 경향성을 나타냈으며, ZnO를 첨가한 시편은 각각 172 pC/N, 0.39, 97%로 가장 높은 값을 나타냈으며, 그 다음으로 NKN-BZT-CuO, 순수 NKN-BZT 순으로 특성이 감소하였다. 그 이유는 순수한 NKN-BZT 시편은 CuO나 ZnO를 첨가한 NKN-BZT 보다 시편의 휘발 정도가 크며 그 결과 상대밀도가 다르게 나타난다.

이러한 상대밀도는 NKN-BZT 세라믹스의 전기적 특성에 영향을 주며 CuO를 첨가한 시편이 ZnO를 첨가한 시편보다 낮은 전기적 특성을 나타내는 이유는 NKN-BZT-ZnO 세라믹스의 ZnO가 NKN 세라믹스에 치환되면서 NKN세라믹스의 구조를 변경시키지 않으면서 밀도를 증가시켜 주기 때문으로 사료된다.

4. 결론

본 논문은 비 납계 0.98(Na_{0.5},K_{0.5})NbO₃-0.02(Ba_{0.52},Zr_{0.48})TiO₃ 세라믹스를 일반적인 세라믹스 합성법 및

소결법으로 제조하였으며 CuO, ZnO의 첨가에 따른 결정구조, 유전 및 압전 특성을 조사한 결과 NKN-BZT에 CuO, ZnO를 첨가시킨 경우 상대밀도의 증가에 의하여 유전 및 압전특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 ZnO를 0.25 mol% 첨가한 NKN-BZT 세라믹스는 가장 높은 압전상수, 전기기계 결합 계수 값으로 각각 172 pC/N, 0.348을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 적합한 값이라고 사료된다.

REFERENCES

- [1] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4121 (2004).
- [2] R. Zuo, J. Rodel, R. Cen, and Li. Longtu, *J. Am Ceram. Soc.*, 89, 2010 (2006).
- [3] B. Q. Min, J. F. Wang, P. Qi, and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, 101, 054103 (2007).
- [4] R. J. Xie, Y. Akimune, R. Wang, N. Hirotsuki, and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 7404 (2003).
- [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.*, 42, 3580 (2008).
- [6] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Sensor. Actuat.*, A136, 255 (2007).
- [7] C. Zaldo, D. S. Gild, R. W. Eason, J. Mendiola, and P. J. Chandler, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 502 (1994).
- [8] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, and J. H. Koh, *J. Korean Phys. Soc.*, 56, 399 (2010).