

## K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> 첨가에 따른 0.97[(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>]- 0.03[(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>] 세라믹스의 압전 및 유전 특성

이갑수<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교

### Piezoelectric and Dielectric Properties of 0.97[(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>]- 0.03[(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>] Ceramics Modified with K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub>

Kab-Soo Lee<sup>1</sup> and Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>

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

(Received June 1, 2011; Revised July 23, 2011; Accepted August 22, 2011)

**Abstract:** In this study, piezoelectric and dielectric properties of Lead-free 0.97[(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>] + 0.03[(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>] (abbreviated as 0.97NKNS-0.03BKT) ceramics synthesized by conventional solid-state reaction process were investigated as a function of K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> addition. The results indicated that the K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> addition significantly improved the sinterability, grain growth and piezoelectric properties of 0.97NKNS-0.03BKT ceramics. The optimum values as planar piezoelectric coupling coefficient ( $k_p=0.355$ ), piezoelectric constant ( $d_{33}=207$  pC/N) and mechanical quality factor ( $Q_m=128$ ) were obtained when 0.009KCT was added. The electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) was slightly decreased according to the increasing temperature.

**Keywords:** Lead-free ceramics, Sintering aid, K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub>, Conventional sintering process, Temperature stability

#### 1. 서 론

휴대용 모바일 기기들이 발전하면서 압전 액츄에이터는 스마트 폰의 촉감을 생성하는 햅틱 액츄에이터와 모바일폰 카메라의 자동 초점조절과 광학줌 기능을 담당하는 모듈로서 그 쓰임이 다양해지고 있다. 압전 액츄에이터는 전기적 에너지를 가하면 기계적 진동을 발생하는 압전역 효과를 이용함으로써 에너지 손실이 적고 응답속도가 빠르며 소요면적이 작고 저전력으로 구동이 가능하다는 장점이 있다 [1]. 산업에 사용되어지고 있는 압전 액츄에이터는 일반적으로 우

수한 압전특성을 갖는 PZT (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)계 압전 세라믹스 재료를 사용하고 있다 [2]. 그러나, PZT계 압전 세라믹스 재료는 납 (Pb) 성분이 포함되어 있어 인체에 치명적인 중독문제를 야기시키며 또한 환경에 있어서도 심각한 문제들을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제들을 원천적으로 해결하기 위하여 납을 포함하지 않는 무연 (lead-free)계 친환경 압전 세라믹스에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지만 기존의 PZT계를 대체할 만한 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

PZT계를 대체할 수 있는 대표적인 무연 압전세라믹스 재료 중 페로부스카이트 구조를 가지는 (Na, K)NbO<sub>3</sub> (NKN)계는 높은 상전이온도 ( $T_c=420^\circ\text{C}$ ), 낮

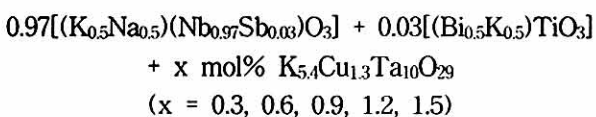
a. Corresponding author; [juhyun57@semyung.ac.kr](mailto:juhyun57@semyung.ac.kr)

은 항전계 ( $E_c = 5 \text{ kV/cm}$ )와 높은 잔류분극 ( $P_r = 30 \mu\text{C/cm}^2$ )을 나타내므로 많은 연구가 진행되어왔다 [3,4]. 그러나, K와 Na의 높은 조해성과 소결과정 중 높은 휘발성으로 인하여 높은 밀도를 갖는 소결체를 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위한 방법으로 공정상에서 hot-press, SPS (spark plasma sintering), RTGG (reactive templated grain growth)와 같은 방법을 사용하여 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으나 [5-7] 또한, high energy attrition milling법을 사용하여 제작된  $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  [8] 세라믹 조성에서  $193 \text{ pC/N}$ 의 높은 압전  $d_{33}$ 값을 갖는 것으로 보고되었다. 그러나, 이러한 제조방법은 비용이 많이 드는 문제 때문에 무연 압전 세라믹스의 대량 생산에 있어 문제가 된다. 경제적인 관점에서 볼 때 일반적인 고상반응법이 가장 바람직한 제조 방법이다.

따라서, 본 연구에서는 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 전기기계결합계수 ( $k_p$ )와 기계적 품질계수 ( $Q_m$ )를 동시에 높여주는 것으로 보고된  $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ 를 [9] 첨가하여 일반적인 고상반응법에 의해 제작된  $0.97\text{NKNS}-0.03\text{BKT}$  무연 압전 세라믹스의 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라  $10^{-4} \text{ g}$ 까지 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여  $3 \phi$  zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄 하였다. 혼합 분쇄된 시료는  $900^\circ\text{C}$ 에서 6시간 하소하였다. 첨가제인  $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$  (KCT) 또한 24시간 같은 조건으로 혼합분쇄 후  $950^\circ\text{C}$ 에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료들은 물비에 따라 칭량 후 24시간 동안 재혼합 분쇄하였다. 건조된 시료에 PVA (0.5 wt% 수용액) 5 wt%를 첨가하고  $21 \phi$ 의 몰더로 200 MPa의 압력을 가해 성형하였다. 성형된 시편은  $600^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 뒤, 승·하강 온도구배를  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여  $1,100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편의 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로

연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤,  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분 간 열처리하였고  $120^\circ\text{C}$ 의 실리콘유 속에서  $3 \text{ kV/mm}$ 의 직류전계를 30분 간 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 공진·반공진 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 KCT의 mol% 첨가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. KCT가 첨가되지 않은 시편은 소결되지 않았다. 이는 BKT가 치환되면서 시편의 소결온도가 순수한 NKN계 세라믹스의 소결온도보다 높아진 것으로 사료된다. 그러나, KCT 첨가되면서 소결조제로 작용하여 KCT의 증가에 따라 소결성이 증가하고 입경의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 또한, KCT에서 CuO가 부분적으로 첨가되면서 액상을 형성하였기 때문으로 사료된다. KCT가 1.5 mol% 첨가된 시편에서  $1.49 \mu\text{m}$ 로 가장 큰 것을 확인할 수 있었다.

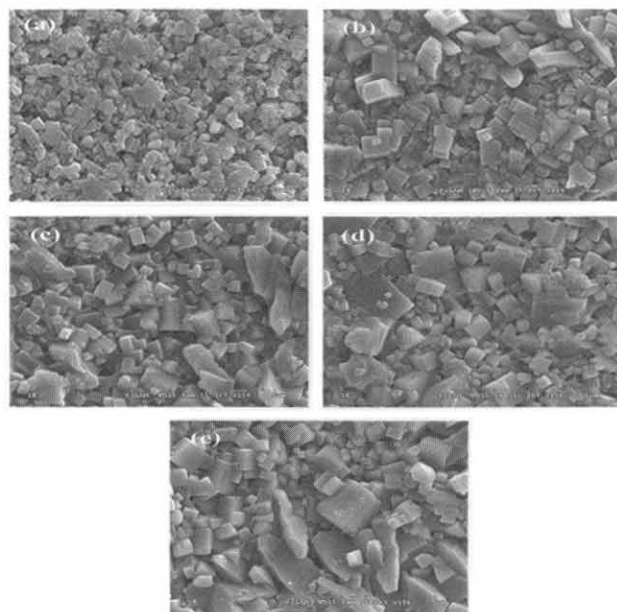


Fig. 1. SEM micrographs of specimens as a function of KCT concentration. (a) 0.3 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 0.9 mol%, (d) 1.2 mol%, (e) 1.5 mol%.

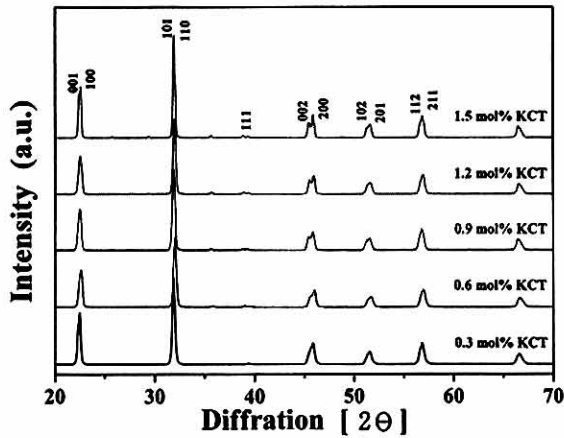


Fig. 2. XRD pattern of specimens as a function of KCT concentration.

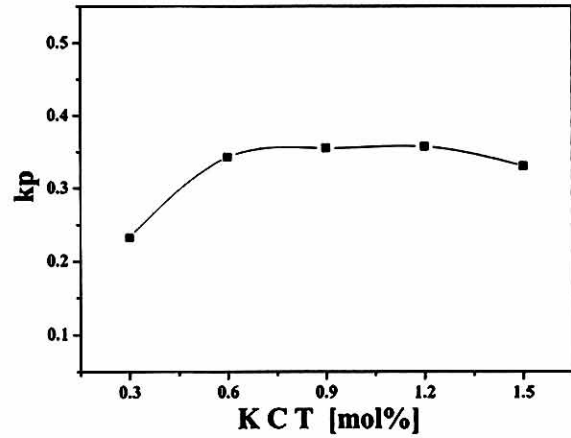


Fig. 4. Electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of specimens as a function of KCT concentration.

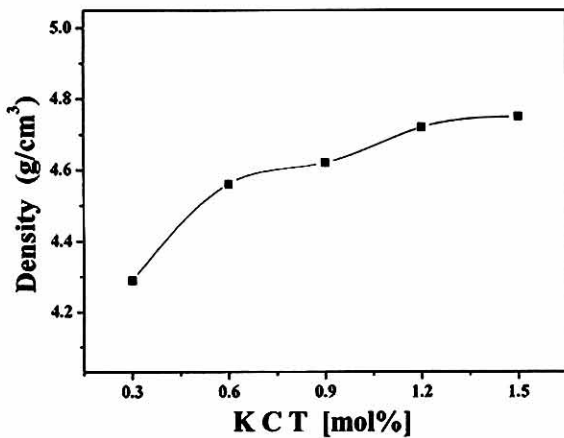


Fig. 3. Density of specimens as a function of KCT concentration.

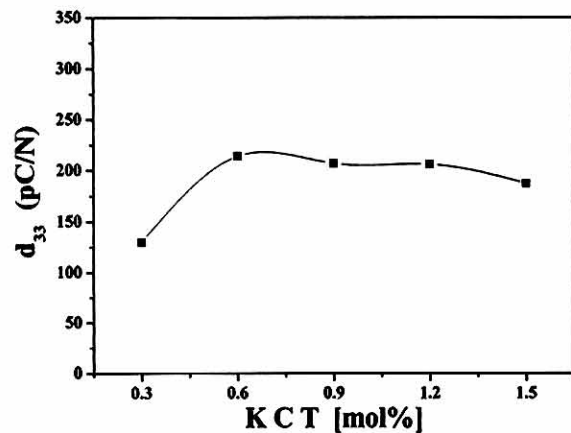


Fig. 5. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) of specimens as a function of KCT concentration.

그림 2는 KCT의 첨가에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 페로브스카이트(perovskite) 구조를 나타내고 있으며, KCT를 첨가되면서 (002)와 (200) 회절선이 갈라지는 것으로 보아 tetragonal상으로 상전이를 일으키는 것으로 사료된다.

그림 3은 KCT의 치환에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. KCT가 증가함에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 KCT가 첨가되면서 소결성이 향상되어 grain이 성장하고 기공이 감소하였기 때문으로 사료된다. 최대 밀도는 KCT가 1.5 mol% 첨가된 시편에서 4.75 g/cm<sup>3</sup>의 값으로 나타났다.

그림 4는 KCT의 첨가에 따른 시편의 전기기계결합계수 ( $k_p$ )를 나타낸 것이다. KCT의 증가에 따라  $k_p$ 는 증가하는 경향을 보였으며 KCT가 0.6 mol% 이상 첨가된 시편에서는  $k_p$ 값이 포화되었다. 이러한 결과는 KCT가 첨가되면서 소결성의 향상으로 grain이 성장한 것과 높은 온도의 소결에 의한 K<sup>+</sup>이온의 휘발을 보상하였기 때문으로 사료된다.

그림 5는 KCT의 첨가에 따른 시편의 압전상수 ( $d_{33}$ )을 나타낸 것이다.  $d_{33}$ 의 특성은  $k_p$ 의 특성과 동일한 경향을 나타내었다. KCT에 증가에 따라  $d_{33}$ 는 증가하였고, 0.6 mol% 이상의 시편에서 포화되는 것을 확인하였다.  $d_{33}$ 의 최대값은 KCT가 0.6 mol% 첨가된 시편에서 214 pC/N의 값을 얻었다.

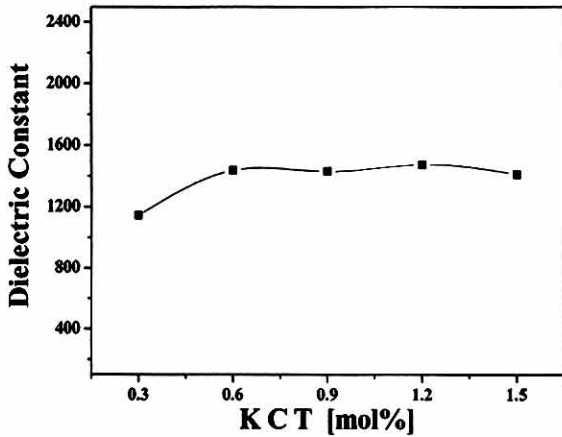


Fig. 6. Dielectric constant of specimens as a function of KCT concentration.

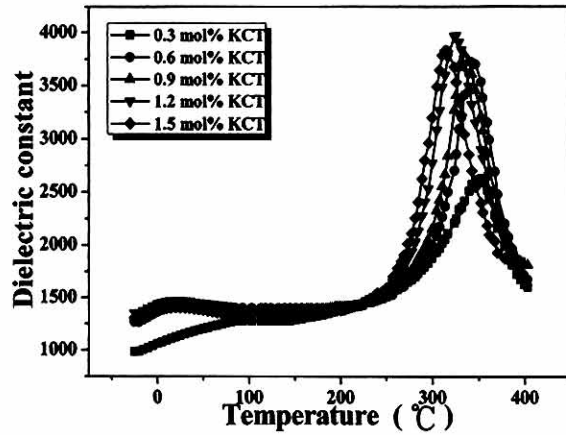


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of KCT concentration.

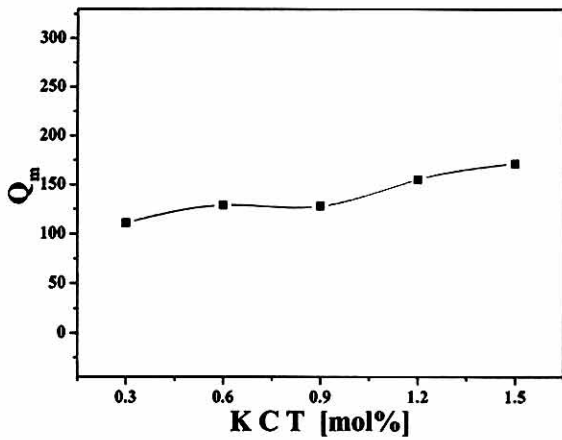


Fig. 7. Electromechanical quality factor(Qm) of specimens as a function of KCT concentration.

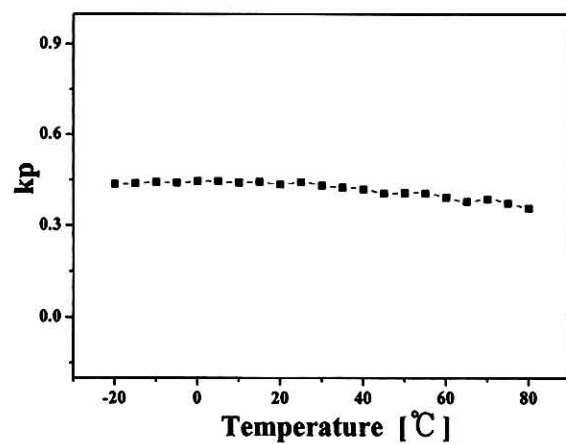


Fig. 9. Temperature dependence of electromechanical coupling factor of specimens(0.9 mol%KCT).

그림 6은 KCT의 첨가에 따른 시편의 유전상수 ( $\epsilon_r$ )를 나타낸 것이다. KCT에 첨가에 따라  $\epsilon_r$ 은 증가하였고, 0.6 mol% 이상에서는 포화되는 경향을 나타내었으며, KCT가 1.2 mol% 첨가된 시편에서 1,472의 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 KCT가 첨가되면서 기공이 감소하여 밀도가 증가하였기 때문으로 사료된다.

그림 7은 KCT의 첨가에 따른 시편의 기계적품질계수 ( $Q_m$ )를 나타낸 것이다.  $Q_m$ 은 KCT의 증가에 따라 계속해서 증가하는 경향을 나타내었으며,  $Q_m$ 의 증가는  $\text{Cu}^{2+}$  (0.73 Å)이온이 B-site로 치환되어 들어가면서 “hardening” 효과가 발생하였기 때문으로 사료된다.  $Q_m$ 의 최대값은 KCT가 1.5 mol% 첨가된 시편에서 171이 값을 나타내었다.

그림 8은 KCT의 첨가에 따른 시편의 유전상수 온도의존성을 나타낸 것이다. KCT가 첨가되면서 curie 온도 ( $T_c$ )는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었고, 상전이 온도는 강유전체 (ferroelectric)에서 상유전체 (paraelectric)로 변하는 curie 온도 ( $T_c$ )는 KCT가 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 mol% 첨가된 시편에서 각각 352°C, 342°C, 334°C, 325°C, 313°C로 감소하였다. 또한 KCT가 0.6 mol%이상 첨가된 시편에서는 1차 상전이 (orthorhombic-tetragonal) 온도 ( $T_{O-T}$ )가 20°C ~40°C 부근에서 나타나는 것을 확인하였다.

그림 9는 KCT가 0.9 mol% 첨가된 시편에  $k_p$ 의 온도의존성을 나타낸 것이다. 상온 (20°C) 부근에서 0.9 mol% KCT가 첨가된 시편에서  $k_p$ 는 0.44이상으로 높

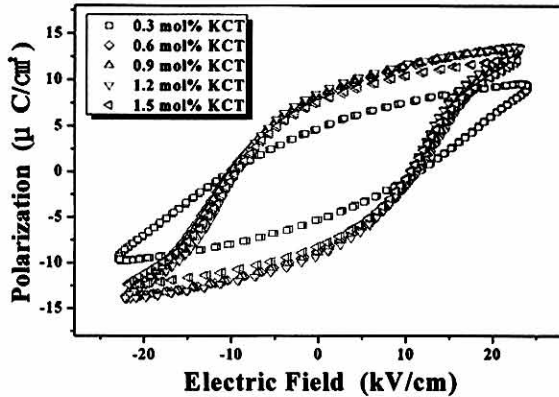


Fig. 10. P-E hysteresis loops of specimens as a function of KCT concentration.

Table 1. Physical properties of the specimens.

Sintering Tem[°C]	KCT [mol%]	Density [g/cm³]	$k_p$	Dielectric Constant	$d_{33}$ [pC/N]	$Q_m$
1100	0.3	4.29	0.232	1144	130	111
	0.6	4.56	0.342	1435	214	129
	0.9	4.62	0.355	1428	207	128
	1.2	4.72	0.357	1472	206	155
	1.5	4.75	0.33	1408	187	171

은 값을 보였고 온도가 올라갈수록  $k_p$ 가 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 그림 8에서 보이는 것과 같이 상온 (20°C ~ 40°C) 부근에서 1차 상전이 온도를 보이기 때문으로 사료된다.

그림 10은 KCT가 첨가된 시편의 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 0.3 mol%의 KCT가 첨가된 시편에서는 포화되지 않은 히스테리시스 루프가 나타났으며 0.6 mol% 이상 첨가된 시편에서는 항전계 ( $E_c$ )는 감소하고 잔류분극 ( $P_r$ )은 증가하는 경향을 보였다. 1.2 mol% KCT가 첨가된 시편에서  $E_c$ 가 9.995 kV/cm,  $P_r$ 이 8.925  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 가장 좋은 값을 보였다.

표 1은 시편의 물성을 정리해서 나타낸 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 온도안정성이 좋으며 압전 및 유전 특성이 우수한 무연 압전세라믹스를 개발하기 위하여

0.97[(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>] + 0.03[(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>] 세라믹스에 K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> 첨가하고 일반적인 고상 반응법으로 제작된 시편의 압전 및 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. KCT가 첨가되면서 모든 시편에서 페로브스카이트 (perovskite)구조를 나타내었고 (002)와 (200) 회절상이 갈라지는 것으로 보아 tetragonal상을 보였다.
2. 시편의 전기기계결합계수( $k_p$ ), 압전상수( $d_{33}$ ), 유전상수( $\epsilon_r$ )와 기계적품질계수( $Q_m$ )은 0.9 mol% KCT에서 각각 0.355, 207 pC/N, 1,428와 128로 최적의 값을 나타내었다.
3. KCT가 0.9 mol% 첨가된 시편에  $k_p$ 의 온도의존성을 조사해본 결과, 온도가 올라갈수록  $k_p$ 가 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

This work was supported by the Power Generation & Electricity Delivery of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Knowledge Economy. (No. 2010T100100282)

#### REFERENCES

- [1] X. Chao, Z. Yang, M. Dong, and G. Li, *Sensor. Actuat.*, A151, 71 (2009).
- [2] M. Mitrovic, G. P. Carman, and F. K. Straub, *Int. J. Solids. Struct.*, 38, 4357 (2001).
- [3] H. Du, S. Qu, J. Che, Z. Liu, X. Wei, and Z. Pei, *Mater. Sci. Eng.*, A393, 36 (2005).
- [4] Z. P. Yang, Y. F. Chang, and H. Li, *Mater. Tes. Bull.*, 40, 2110 (2005).
- [5] Y. Guo, K. I. Kakimoto, and Hi. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4121 (2004).
- [6] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, and L. Wei, *Mat. Scien. and Eng.*, A432, 292 (2006).
- [7] Y. Saito, H. Tako, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Naaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [8] R. Zuo, X. Fang, C. Ye, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2424 (2007).
- [9] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 6618 (2005).