

## Na 과잉 첨가에 따른 (Na, K)(Nb, Sb)O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전 특성

서병호<sup>1</sup>, 이갑수<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

### Dielectric and Piezoelectric Characteristics of the (Na,K)(Nb,Sb)O<sub>3</sub> Ceramics as a Function of Na Excess Addition

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

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-701, Korea

(Received January 11, 2011; Revised February 1, 2011; Accepted March 21, 2011)

**Abstract:** In this study, lead-free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5+X</sub>)(Nb<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub>+0.2mol%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1.2mol% K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub> (X= 0~0.025) ceramics were fabricated by normal sintering method at 1060°C for 5 h. Microstructures, piezoelectric and dielectric properties of specimens were investigated with special emphasis in the influence of Na excess addition. The grain size of specimen was slightly decreased with increasing Na content. In the 2 [mol%] Na excess addition of NKNS ceramics, density, electromechanical coupling factor, piezoelectric constant and electromechanical quality factor of specimen were found to reach the optimum values of 4.25 [g/cm<sup>3</sup>], 0.4357, 154.43 [pC/N] and 580, respectively.

**Keywords:** NKN, Lead-free ceramics, Electromechanical coupling factor, Actuator

#### 1. 서 론

최근들어, 스마트폰, PDA, 디지털카메라 등에서 터치스크린이 사용자 입력장치로서 급속히 확산되고 있다. 현재, 사용되고 있는 대부분의 터치스크린의 촉각 기능생성을 위한 햅틱 액츄에이터들은 편심회전하는 매스모터와 선형공진 액츄에이터로써 이들은 전력소모가 많고, 동작속도가 느리고, 소형화하기가 어렵다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해서 동작 속도가 빠르고, 저전력, 친환경적이고, 소형 슬림화가 가능한 신개념의 압전 액츄에이터가 필요하다. 그러나 지금까지 압전 액츄에이터의 재료는 Pb를 기반으로 하는

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계의 세라믹스가 주류를 이루었으나, WEEE (waste electrical and electronic equipment), RoHS (restriction of hazardous substance)등에 따른 환경 규제정책에 따라 Pb를 함유한 전기전자제품의 생산이 제한받고 있는 실정이다. 따라서 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 무연 (Pb-free)계 압전 세라믹스의 개발이 필요한 실정이다. 무연계 압전 세라믹스 중 (Na,K)NbO<sub>3</sub>(NKN) 세라믹스는 높은 큐리온도와 압전 특성을 나타내어 가장 유력한 대체 세라믹스로 거론되어 왔고 많은 연구가 진행되어 왔다. NKN계 세라믹스는 Orthorhombic 상에서 Tetragonal 상으로 변하는 1차상전이 온도(T<sub>O-T</sub>)와 Tetragonal 상에서 Cubic 상으로 변하는 T<sub>C</sub>, 두 개의 상전이 온도를 가지고 있다. NKN계 세라믹스에서 일차상전이온도(T<sub>O-T</sub>)에서

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

압전 특성이 급격히 변하는 특성이 있기 때문에  $T_{0-T}$ 가 높아야지만 온도안정성이 우수하다.

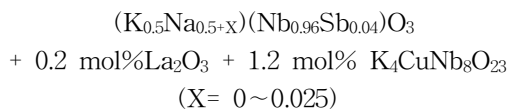
최근 진행된 실험들 중에서 Li, Sb와 Ta가 동시에 치환되면서 416 [pC/N]의 높은 압전 d상수를 갖는 조성이 보고된바 있다 [1]. 더불어, 압전특성을 향상시키고자 (Na,K)NbO<sub>3</sub> 세라믹스에 SrTiO<sub>3</sub>치환과, CuO, KCN등 소결조제를 첨가한 조성에 관한 논문도 많이 발표되었다 [2-5]. 그러나, 일반적인 소성법으로 제작된 순수 NKN 압전 세라믹스는 높은 소결온도에서 K와 Na의 급격한 휘발로 인해 밀집한 세라믹스를 얻기 어려우며 특성 또한 현저하게 낮아지는 단점이 있다. 이러한 이유로 최근, Na 휘발을 보상하기 위하여 Na와 K의 비율을 변화한 실험들이 진행되었으나 Na를 과잉으로 첨가하여 압전 특성을 조사한 연구는 거의 없어 이 실험을 진행하였다 [6,7].

따라서, 본 연구에서는 이전 실험에서 우수한 압전 특성을 보인 (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> + 1.2 mol% K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub> + 0.2 mol%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성으로 압전 액츄에이터 응용을 위한 우수한 압전 및 유전 특성을 갖는 무연계 세라믹스를 개발하기 위해 Na를 과잉 첨가하여 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험은 다음의 조성을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다.



99% 이상의 순도를 갖는 원료를 조성에 따라 10<sup>-4</sup> [g]까지 칭량하였으며, 1차 혼합은 아세톤을 분산매로 하여 3 φ의 zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합·분쇄하였고, 혼합분쇄된 시료를 80℃의 전기오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 100mesh로 조립한 후 KNNS는 알루미늄 도가니에서 900℃에서 6시간 동안 하소하였고, KCN은 900℃에서 5시간동안 하소하였다. 하소된 시료에 0.2 mol%의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 분쇄하였다. 분쇄된 시료에 PVA (5 wt% 수용액) 5 wt% 첨가하고 100mesh로 조립하여, 21 mm 물

터를 사용하여 2 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3시간 동안 결합제를 태워 버린 뒤, 1060℃에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고 Dupont사의 실버페이스트(#3288)를 스크린 프린팅법으로 도포한 뒤, 650℃에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 전극이 형성된 시편들은 150℃의 실리콘 오일 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분간 가하여 분극처리를 하여 상온에서 24시간 경과한 후 제반 특성을 측정하였다.

### 2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)을 통해 분석하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyser (Agilent 4294A)로 공진 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 과잉 첨가량에 상관없이 orthorhomic상 구조를 가지고 있으며 [8], Na의 첨가가 상 변이에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

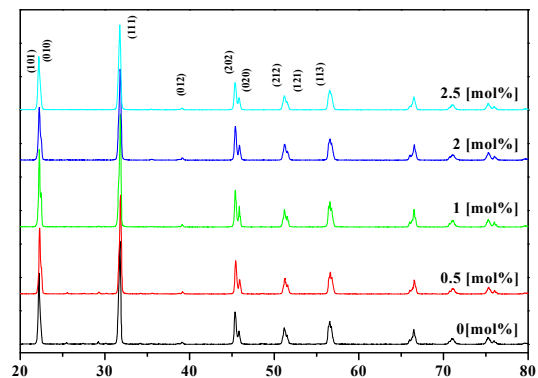


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of specimens as a function of Na excess addition.

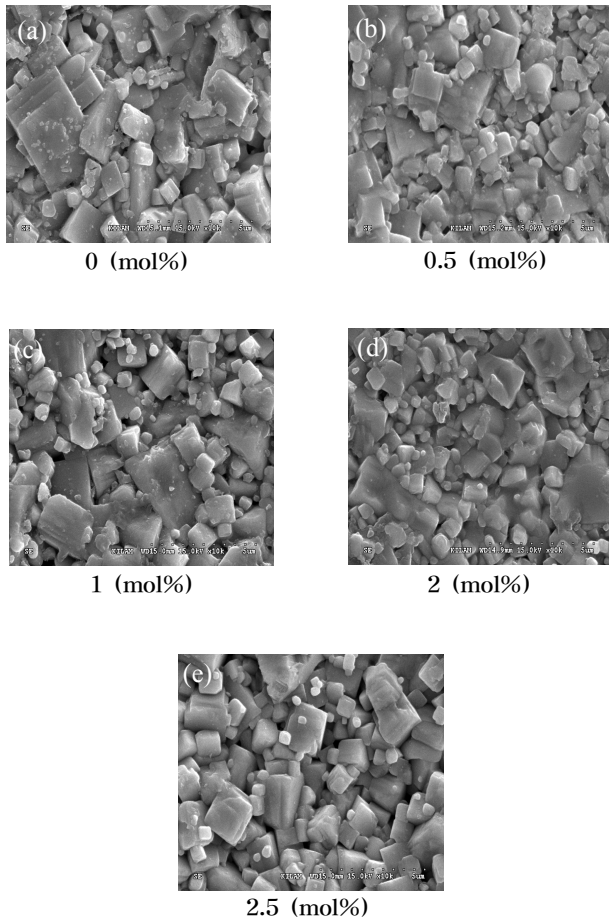


Fig. 2. Microstructure of specimens as a function of Na excess addition.

그림 2는 1060°C의 소성온도에서 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Na가 첨가되지 않은 시편에서는 비정상적으로 큰 grain이 많이 존재하나 Na가 과잉 첨가되면서 grain의 크기가 조금씩 감소되어 기공이 감소하는 경향을 보였다. Na가 2 [mol%] 과잉 첨가된 시편에서 기공이 감소하였고 비정상적으로 큰 grain도 감소하는 결과를 보였다. 이는 과잉 첨가된 Na가 소결과정 중 휘발한 Na를 보상했기 때문으로 사료된다.

그림 3은 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Na가 2 [mol%] 과잉 첨가된 시편에서 4.25 [g/cm<sup>3</sup>]로 최고값을 나타내었다. 그림1에서 알 수 있듯이 Na의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 grain의 크기가 작아지면서 미세구조가 치밀화되어 기공이 감소된 결과인 것으로 사료된다.

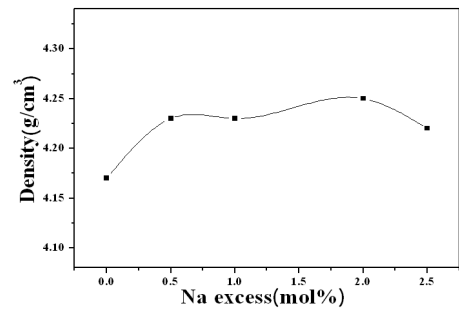


Fig. 3. Density of specimens as a function of Na excess addition.

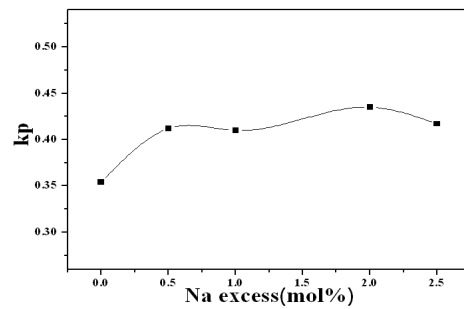


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient(kp) of specimens as a function of Na excess addition.

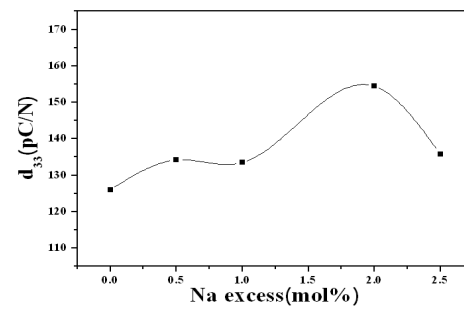


Fig. 5. Piezoelectric coefficient(d<sub>33</sub>) of specimens as a function of Na excess addition.

그림 4는 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타낸 것이다. 1060°C의 소성온도에서 Na 첨가량이 2 [mol%]일 때 전기기계결합계수(kp)는 0.437로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 소성 중에 휘발하는 Na가 보상된 결과 시편의 밀도가 증가되어 kp가 증가한 것으로 사료된다.

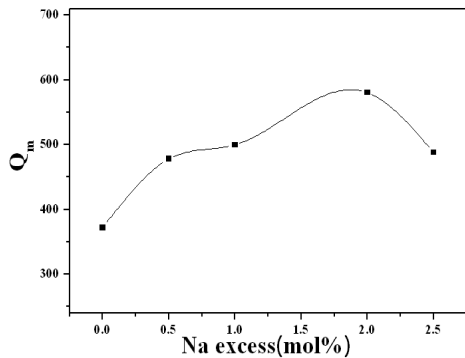


Fig. 6. Electromechanical quality factor( $Q_m$ ) of specimens as a function of Na excess addition.

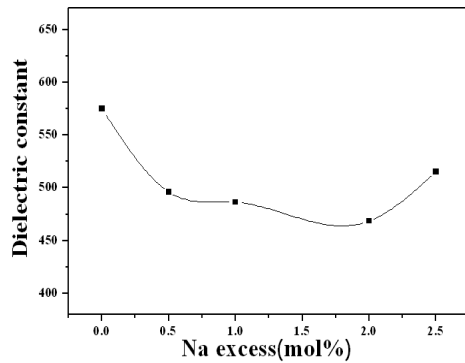


Fig. 7. Dielectric constant of specimens as a function of Na excess addition.

그림 5는 Na 과잉 첨가량에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ )를 낸 것이다.  $d_{33}$ 는  $k_p$ 와 밀도의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다. 압전상수는 전기기계접합계수와 마찬가지로 2 [mol%]에서 154.43 [pC/N]의 최고값을 나타냈다.

그림 6은 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 기계적품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다. 1060°C의 소성온도에서 Na가 2 [mol%] 과잉 첨가되었을 때  $Q_m$ 은 580으로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 Na가 과잉으로 첨가되면서 역시 시편의 기공이 감소하여 시편의 치밀화가 증가되었기 때문으로 사료된다.

그림 7은 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Na가 과잉 첨가되면서 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 시편의 grain size가 작아져 도메인 이동이 용이치 않기 때문으로 사료된다.

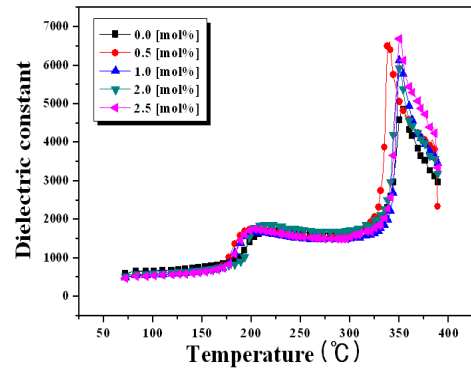


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of Na excess addition.

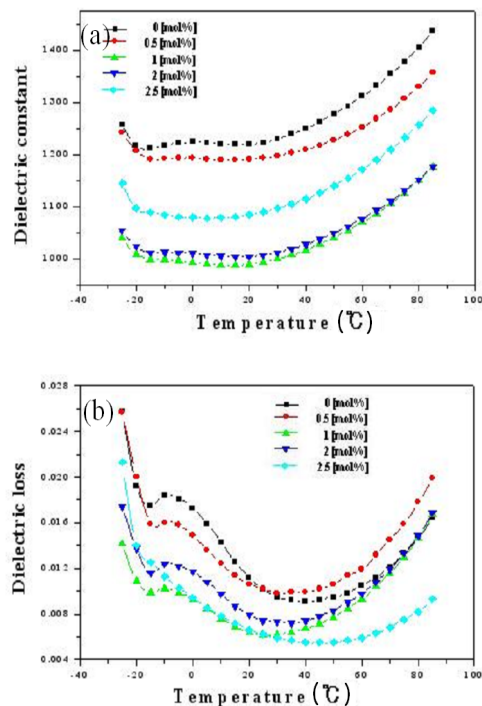


Fig. 9. Dielectric constant and dielectric loss of specimens as a function of Na excess addition.

그림 8은 1060°C의 소성온도에서 Na 과잉 첨가에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. Na가 과잉 첨가되면서 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 1차 사전이 온도 ( $T_{O-T}$ )는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 9는 Na 과잉 첨가에 따른 시편의 유전상수 및 유전손실의 온도 의존성을 나타낸 것이다. Na의 첨가에 따라 유전상수 및 유전손실이 감소하는 경향을 보였다.

**Table 1.** The physical properties of specimens as a function of Na excess addition.

Sintering Temp.[°C]	Na Excess [mol%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielectric constant	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	d <sub>33</sub> [pC/N]
1060 °C	0.0	4.17	575.11	0.354	371.8	126
	0.5	4.23	495.95	0.412	477.9	134.2
	1.0	4.23	486.26	0.41	499.8	133.5
	2.0	4.25	486.49	0.435	580.6	154.4
	2.5	4.22	515.34	0.417	487.8	135.7

#### 4. 결론

본 연구에서는 (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5+x</sub>)(Nb<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> + 0.2 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.2 mol% K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub>를 기본조성으로 하여 Na(=X)를 과잉으로 첨가하여 시편의 압전 및 유전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na가 과잉 첨가되면서 grain의 크기가 조금씩 감소되었으며 비정상적으로 큰 grain도 감소하여 기공이 감소하는 결과를 보였다.
2. Grain이 작아지면서 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 경향을 보였으며 2 [mol%] 과잉 첨가된 시편에서 4.25 [g/cm<sup>3</sup>]로 최고값을 나타내었으며, 이로 인해 시편의 전기기계결합 계수(k<sub>p</sub>)와 압전상수(d<sub>33</sub>)도 각각 0.4357와 154.43 [pC/N]의 값으로 증가하는 결과를 나타내었다.
3. 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>) 또한 Na이 과잉 첨가되면서 증가하는 경향을 보였으며 2 [mol%] 과잉 첨가된 시편에서 580으로 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 Na이 과잉으로 첨가되면서 시편의 기공이 감소하여 시편의 치밀화가 증가했기 때문으로 사료된다.

#### 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) and was partially supported by Basic Science Research Program through NRF funded by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2010-0022117) ".

#### REFERENCES

- [1] Y. Saito, H. Takkao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [2] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, *J. Alloys Comp.*, **462**, 310 (2008).
- [3] S. H Lee, J. H. Yoo, Y. Y Lee, H. S Song, S. B Mah, S. B Kim, *J. KIEEME*, **22**, 484 (2009).
- [4] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *J. Alloys Comp.*, **461**, 273 (2008).
- [5] B. H S, J. H Yoo, S. B Mah, Y. H Jeong, *J. KIEEM E*, **22**, 930 (2009).
- [6] P. Zhao, B. P Zhang, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 242909 (2007).
- [7] Z. Qian, Z. Boping, L. Haitao, and S. Pengpeng, *Rare Metals*, **29**, 220 (2010).
- [8] Y. Wang, L. Q. Zhao, *J. Alloy. Compd.*, **489**, 175 (2010).