

## Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결거동 및 압전 특성에 대한 과잉의 CuO 첨가 효과

강진규<sup>1</sup>, 장현덕<sup>1</sup>, 허대준<sup>1</sup>, 이현영<sup>1</sup>, 안경관<sup>2</sup>, 이재신<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 울산대학교 첨단소재공학부

<sup>2</sup> 울산대학교 기계공학부

### Effect of Excess CuO on the Sintering Behavior and Piezoelectric Properties of Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

Jin-Kyu Kang<sup>1</sup>, Hyun-Deok Jang<sup>1</sup>, Dae-Jun Heo<sup>1</sup>, Hyun-Young Lee<sup>1</sup>,  
Kyoung-Kwan Ahn<sup>2</sup>, and Jae-Shin Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

<sup>2</sup> School of Mechanical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 11, 2014; Revised May 12, 2014; Accepted May 15, 2014)

**Abstract:** We investigated the effect of excess CuO on the sintering behavior, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (BNKT) ceramics. The addition of excess CuO was found to greatly contribute to the densification and grain growth, however, excess CuO over 3 mol% was precipitated at grain boundaries after sintering. BNKT with 1~2 mol% CuO in excess sintered at 975°C showed piezoelectric properties comparable to those of unmodified BNKT sintered at 1,175°C. These results seem meaningful for its application to low cost multilayer actuators (MLAs) because low firing ceramics make it possible to apply less expensive base metals to the inner electrode of MLAs.

**Keywords:** Piezoelectric, Lead-free ceramics, Bi-perovskite, Low temperature sintering

#### 1. 서론

기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환 수 있는 압전 소재는 각종 센서나 액추에이터로 이용되고 있다. 압전 소재를 이용한 액추에이터의 경우 구동전압을 낮추고

대량 생산성을 확보하기 위하여 적층형 세라믹 액추에이터 (multilayer actuator, MLA)의 형태로 가장 많이 활용되고 있다 [1,2]. 세라믹 MLA의 경우 압전 세라믹 후막과 전극 후막을 교대로 적층한 동시에 소성하여 제조되는데 내부 전극소재로 고가의 Pd 합금이나 Pt을 사용하고 있다. 그 이유는 고온의 동시소성 과정에서 내부 전극소재가 열적, 화학적 안정성을 유지해야하기 때문이다.

한편, 현재 주로 이용되는 PZT계 소재는 중량비로 60% 이상의 납을 함유하고 있어서 환경적인 면에서 규

a. Corresponding author; [jslee@ulsan.ac.kr](mailto:jslee@ulsan.ac.kr)

제 검토 대상이나 적합한 대체소재가 없어서 사용제한이 유예되고 있는 상태이다. 이러한 배경에서 지난 20여 년 간 다양한 무연 압전소재가 활발하게 연구되어 왔다 [3-5]. 여러 가지 무연 압전소재들 중에서  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT)와  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT)의 고용체인 BNKT가 우수한 전계유기 변형 특성을 나타내어 최근 지대한 관심을 끌고 있다 [6,7].

그러나 BNKT를 MLA에 적용할 경우 고가인 Pd이나 Pt를 내부 전극으로 이용하여야 하는 문제가 있다. 왜냐하면 BNKT의 경우 충분한 밀도를 얻기 위해서는 1,150~1,200°C의 높은 소성온도가 필요하기 때문이다 [8-10]. 따라서 가격이 저렴한 Ag나 Cu를 내부 전극으로 이용하려면 소성온도를 1,000°C 이하로 낮추어야 한다. 이러한 배경에서 본 연구에서는 소결조제로 CuO를 선택하여 BNKT의 저온소성을 시도하였다. CuO를 선택한 이유는 CuO가 PZT계 [11],  $\text{BaTiO}_3$ 계 [12],  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 계 [13] 등의 다양한 perovskite 구조 화합물의 소결성을 촉진시킨다는 보고가 있었기 때문이다.

본 연구에서는 과잉의 CuO를 1~5 mol%까지 변화시켜 첨가하여 제조한 BNKT 세라믹스의 소성거동과 압전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 세라믹 공정 방법으로 시료를 제작하였다. 순도가 99.5% 이상인 시약급의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  분말을 출발원료로 이용하여  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 해당하는 양이온 원소비를 갖도록 평량하였다. 평량된 분말을 무수알코올과 지르코니아 분쇄 매체를 섞어서 볼밀링 방법으로 24시간 혼합하였다. 그 다음 유기 용매를 건조한 다음 뚜껑이 있는 알루미늄 용기에 담아서 공기분위기 하에서 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 분말 조성의 균일성을 개선하기 위하여 하소된 분말을 유발과 유봉을 이용해서 분쇄 후 다시 같은 조건에서 재하소하였다.

하소된 분말에 CuO를 각각 1, 2, 3, 4, 5 mol%이 되도록 과잉으로 첨가하여 볼밀링 방법으로 혼합한 다음 결합제로 PVA를 적정량 첨가하여 98 MPa의 압력 하에서 건식가압 성형법으로 15 mm 직경을 가진 원판형 시료를 성형하였다. 성형된 시료를 알루미늄 나 내화물에 담아 950~1,050°C의 범위에서 소성온도

를 변화시키면서 2시간 동안 소결하였다.

X선 회절분석기 (XRD, RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 소결된 시료의 결정 구조를 분석하였고, 전계방출 주사현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 시료의 표면 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성 측정을 위하여 0.7 mm 두께가 되도록 시료의 양면을 연마하고 상하 양면에 Ag 페이스트를 스크린 인쇄법으로 도포한 다음, 700°C에서 30분 간 열처리하였다. 시료를 실리콘 절연유 담근 상태에서 80°C로 가열하여 15분 간 5 kV/mm의 전계 하에서 분극 처리한 다음, Berlincourt  $d_{33}$ -meter (IAAS ZJ-2, Beijing, China)를 이용하여 압전상수  $d_{33}$ 를 측정하였다. 전계유기 변형거동은 전계를 인가하면서 LVDT를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

소결온도를 변화시켜 얻은 BNKT-xCuO 세라믹 소재들의 소성수축률을 측정하여 그림 1에 나타내었다. CuO를 첨가하지 않은 BNKT의 경우 950°C에서 2%의 수축률을 나타내어 치밀화가 거의 진행되지 않았으며 1,050°C까지 올려도 소성수축률이 8% 정도에 불과하였다. 그러나 1 mol% CuO를 첨가한 시료의 경우 950°C에서 15% 이상의 수축률을 나타내어 거의 포화되었다. CuO를 3 mol% 첨가한 경우 1,000°C에서 최대 수축률을 나타낸 다음 그 이상의 온도에서는 수축률이 감소하였다. CuO를 3 mol% 이상 첨가하면 소성 수축률이 저하되는 부작용이 나타나서 더 이상의 소결촉진 효과가 없음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 다음에 서술하는 X선 회절 분석 결과와 연관이 있는 것 같다.

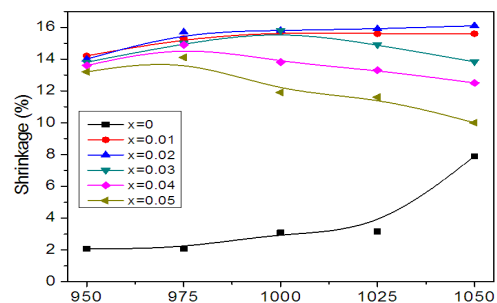
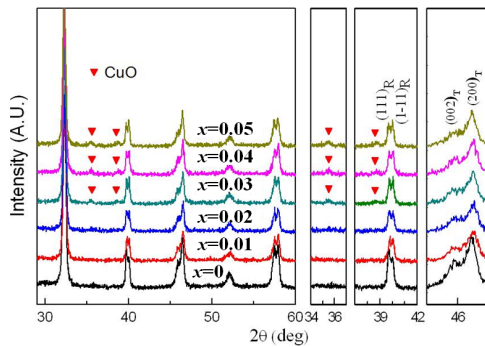


Fig. 1. Linear shrinkage of BNKT-xCuO ceramics as a function of sintering temperature.

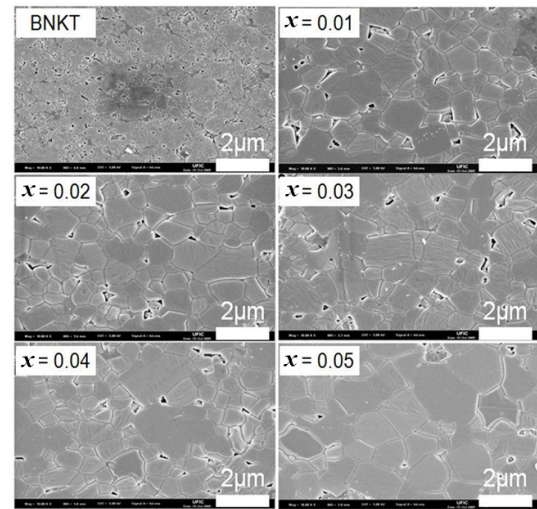


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of BNKT- $x$ CuO ceramics sintered at 975°C for 2 hours.

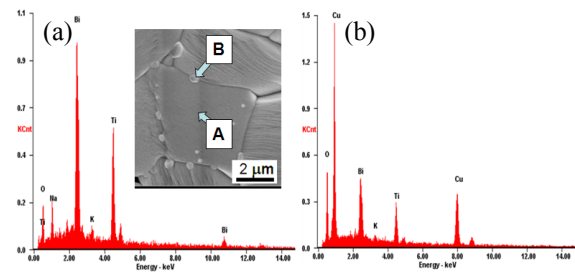
975°C 2시간 동안 소결하여 얻은 시료들의 X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 모두 전형적인 perovskite 구조에 해당하는 회절선들을 나타내었으며, CuO가 3 mol% 이상 첨가된 경우 2차상인 CuO 회절선들이 관찰되었다. 이 결과는 CuO의 고용도가 3 mol% 보다 적다는 것을 의미하며 그림 1에서 과잉의 CuO가 소결 촉진에 기여하지 않은 원인으로 보인다. 한편 40도 영역의 {111} 회절선과 46도 부근의 {200} 회절선이 갈라지는 것은 격자상수  $a$ ,  $b$ ,  $c$ 가 동시에 같은 값을 가지지 않는다는 것을 의미한다. 더욱 상세히 설명하면 {111} 회절선이 갈라지는 능면정이 존재함을 의미하며, {200} 회절선이 분리되는 것은 정방정이 공존함을 의미한다. 이러한 현상은 이전의 BNKT 연구에 대한 보고들과도 일치하는 결과이다 [8,9].

소결한 시료들의 단면을 연마하고 열적으로 식각한 다음 FE-SEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. CuO를 첨가하지 않은 BNKT의 경우 입도가 대부분 0.5  $\mu\text{m}$  이하이고 기공이 많아서 소결이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다. 그러나 CuO를 1 mol% 첨가한 시료 ( $x=0.01$ )의 경우 기공이 거의 사라졌으며, 입성장이 상당히 진행되어 평균 입도가 1.1  $\mu\text{m}$ 으로 증가하였다. CuO의 첨가량을 더 높이면 입자의 크기가 더욱 증가하여 5 mol% CuO를 첨가하여 소결한 시료의 경우 평균 입도가 1.8  $\mu\text{m}$ 에 이르렀다. CuO가 소결을 촉진하는 이유는 소결 중에 액상을 형성하여 체적 확산을 촉진하기 때문으로 보인다 [14].

액상소결의 증거를 전자현미경으로 시료의 표면을 관찰한 결과에서 찾을 수 있었다. CuO가 3 mol% 이상 첨가된 시료의 경우 입계에 제2상으로 보이는 석출물이 관찰되었다.



**Fig. 3.** Surface micrographs of BNKT -  $x$ CuO ceramics sintered at 975°C for 2 hours for different CuO amounts.



**Fig. 4.** Energy dispersive spectra (EDS) of X-rays taken from two regions in a BNKT - 0.03CuO specimen sintered at 975°C for 2 hours. (a) region A and (b) region B in the photo.

그림 4의 표면 사진에서 입자의 내부인 A 영역과 입계 석출물로 보이는 B 부분을 EDS로 분석한 결과를 그림 4에 비교하여 나타내었다. 그 결과 A 영역은 그림 4(a)와 같이 Bi, Na, K, Ti, O 원소가 검출되었으나, B 영역은 이들 원소의 함량이 대폭 줄어든 대신에 Cu가 주성분으로 나타났다. 따라서 이 결과는 XRD 분석에서 CuO가 검출된 결과와 일치하며 소성 중에 BNKT에 용해되지 않은 CuO가 액상을 형성하여 입자 성장을 촉진한 다음 냉각 시에 입계에 석출된 것으로 해석된다.

그림 5(a)는 CuO의 첨가량을 1 mol%에서 5 mol% 까지 변화시켜 제조한 시료들의 분극-전계( $P$ - $E$ ) 이력곡선을 측정된 결과들이다. CuO가 첨가되지 않은

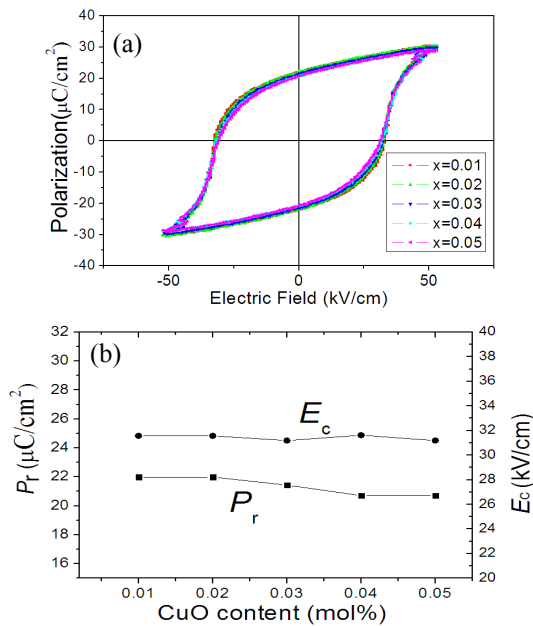


Fig. 5. Ferroelectric properties of BNKT-xCuO ceramics. (a) polarization hysteresis loops, (b) remnant polarization ( $P_r$ ) and coercive field ( $E_c$ ) as a function of CuO content.

BNKT의 경우 소결이 되지 않아 측정이 불가능하여 나타내지 않았다. CuO의 첨가량에 무관하게  $P$ - $E$  이력곡선은 거의 같았으며 뚜렷한 이력을 나타내어 강유전성 소재임을 알 수 있다.

이력곡선의 y축의 절편인 잔류분극( $P_r$ )과 x축의 절편인 항전계( $E_c$ ) 값을 구하여 그림 5(b)에 나타내었다. 잔류분극의 경우 1 mol% CuO를 첨가한 시료의 경우  $22.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 5 mol%로 CuO 첨가량을 높일 경우 약간 감소하여  $20.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 이 결과는 CuO를 첨가하지 않고 고온에서 소성한 시료들이  $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  정도를 나타내었던 이전의 연구 결과 [10]와 비교하면 약간 더 우수한 결과이다. 항전계의 경우에도 1 mol% CuO를 첨가한 시료의 경우  $31.6 \text{ kV}/\text{cm}$ 에서 5 mol%로 CuO 첨가량을 높일 경우 약간 감소하여  $32.0 \text{ kV}/\text{cm}$ 를 나타내었다. 이 결과는 CuO를 첨가하지 않고 고온에서 소성한 시료들이  $36 \text{ kV}/\text{cm}$  정도를 나타내었던 이전의 보고 [10]와 비교하면 크게 뒤지지 않은 결과이다.

압전소재를 액추에이터로 응용할 경우 가장 중요한 것은 전계 하에서 변형 특성인 역압전 특성이다. 쌍극성 전계를 인가하여 시료들의 변형률의 이력인  $S$ - $E$  이력 특성을 측정된 결과를 그림 6(a)에 나타내었다.

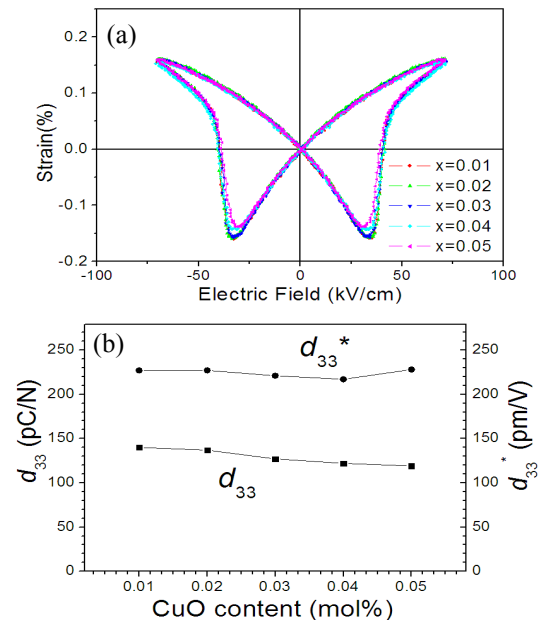


Fig. 6. Piezoelectric properties of BNKT-xCuO ceramics. (a) bipolar  $S$ - $E$  loops, (b) piezoelectric constants  $d_{33}^*$  and  $d_{33}$  as a function of CuO content.

모든 시료들은 나비모양의 이력곡선을 나타내었으며 이 결과 역시 시료들이 강유전성을 가진다는 것을 입증하는 결과이다. 분역이 반전할 때 음의 변형률을 나타내는데 이때 나비 꼬리에 해당하는 전계가 항전계이며 이 값은 그림 5(a)의  $P$ - $E$  이력곡선에서 얻은 값과 일치함을 알 수 있다.

그림 6(a)의  $S$ - $E$  이력곡선의 최대 변형점에서  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 를 구하여 역압전상수  $d_{33}^*$ 를 얻었다. 이와 같이 전계 유기 변형 특성에서 얻은 압전상수  $d_{33}^*$ 를 Berlincourt  $d_{33}$ -meter로 측정된 압전상수  $d_{33}$ 와 비교하여 그림 6(b)에 나타내었다.  $d_{33}^*$ 의 경우 모든 시료가 오차범위 내에서 큰 변화 없이  $230 \text{ pm}/\text{V}$  정도를 나타내었다.

반면에 저 전계 압전상수인  $d_{33}$ 는 CuO 함량을 1 mol%에서 5 mol%로 증가시킴에 따라  $140 \text{ pC}/\text{N}$ 에서  $119 \text{ pC}/\text{N}$ 으로 서서히 감소하였다. 이러한 결과는 CuO를 첨가하지 않고  $1,175^\circ\text{C}$ 에서 고온 소성한 BNKT의  $d_{33}^*$ 와  $d_{33}$  값이 각각  $247 \text{ pm}/\text{V}$ 와  $130 \text{ pC}/\text{N}$ 이었던 Dinh 등의 결과 [10]와 비교하면 CuO를 미량 첨가하여 저온에서 소성하여 얻은 소재도 고온 소성 소재에 필적하는 압전 특성을 나타낸다는 것을 의미한다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 BNKT의 소결 특성과 압전 특성에 대한 CuO 첨가 효과를 살펴보았다. CuO를 1~2 mol% 첨가한 경우 치밀화와 입자 성장에 기여하는 소결 촉진 효과가 가장 좋았으며, 그 이상 CuO를 더 넣으면 입계에 석출되고 소결성도 저하되는 것으로 밝혀졌다. CuO가 없는 BNKT의 경우 1,175°C 정도의 온도에서 소결해야 우수한 강유전성과 압전성이 얻어지지만 CuO를 1~2 mol% 첨가한 BNKT의 경우 이보다 200°C 정도 낮은 온도에서도 비교적 우수한 강유전성과 압전성으로 얻을 수 있음을 알았다. 이러한 결과는 향후 적층형 액추에이터에 적용될 경우 가격이 저렴한 내부 전극소재의 적용을 가능하게 해서 부품의 저가격화에 크게 기여할 것이라 믿는다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013년도 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제번호: 2013R1A1A2058917). 또한, 참여 연구원의 일부가 2013년도 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받았음을 밝힘.

#### REFERENCES

- [1] K. Uchino and Takahashi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 698 (1996).
- [2] J. Pritchard, C. R. Bowen, and F. Lowrie, *Brit. Ceram. Trans.*, **100**, 1 (2001).
- [3] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2693 (2005).
- [4] T. R. ShROUT and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, **19**, 111 (2007).
- [5] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009).
- [6] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5564 (1999).
- [7] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4493 (2006).
- [8] N. V. Quyet, H. S. Han, K. J. Kim, D. D. Dang, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Alloys Compds.*, **511**, 273 (2012).
- [9] H. S. Han, W. Jo, J. K. Kang, C. W. Ahn, I. W. Kim, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Appl. Phys.*, **113**, 154102 (2013).
- [10] T. H. Dinh, H. Y. Lee, C. H. Yoon, R. A. Malik, Y. M. Kong, and J. S. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, **62**, 1004 (2013).
- [11] X. Chao, D. Ma, R. Gu, and Z. Yang, *J. Alloys Compds.*, **491**, 698 (2010).
- [12] C. F. Yang, L. Wu, and T. S. Wu, *J. Mater. Sci.*, **27**, 6573 (1992).
- [13] H. Y. Park, J. Y. Choi, M. K. Choi, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, and H. W. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2374 (2008).
- [14] W. Jo, J. B. Ollagnier, J. L. Park, E. M. Anton, O. J. Kwon, C. Park, H. H. Seo, J. S. Lee, E. Erdem, R. A. Eichel, and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 2107 (2011).