Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 24, No. 11, pp. 870-875, November 2011
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.11.870

(Na,K)NbO_3계 무연 압전체에서 Cu_2O 첨가물의 농도 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성 평가

이윤기[1], 류성림[1], 권순용[1,a]
[1] 충주대학교 신소재공학과/친환경에너지 부품소재센터

Evaluation of Microstructure and Electrical Properties in (Na,K)NbO_3-Based Pb-free Piezoelectrics Doped with Various Cu_2O Concentration

Youn-Ki Lee[1], Sung-Lim Ryu[1], and Soon-Yong Kweon[1,a]
[1] Department of Materials Engineering/ReSEM, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received October 10, 2011; Revised October 12, 2011; Accepted October 24, 2011)

Abstract: The $(Na_{0.52}K_{0.44})(Nb_{0.9}Sb_{0.06})O_3$-0.04dLiTa$O_3$ (NKNS-LT) ceramics with various Cu_2O concentration were prepared by the conventional solid state reaction method. The Cu_2O content was varied in the range of 0.1~0.4 wt%. The effects of Cu on microstructure, crystallographic phase transition, and piezoelectric properties were investigated. The material with perovskite structure had a tetragonal phase (T1) when Cu_2O concentration was less than 0.3 wt% and it transformed to another tetragonal phase (T2) when the Cu_2O amount was greater than 0.3 wt%. The phase boundary between T1 and T2 phases appeared at around 0.3 wt% of Cu_2O concentration. The piezoelectric properties were shown the maximum values at the composition of the phase boundary. The electro-mechanical coupling factor (k_p) was 0.42 and the piezoelectric charge constant (d_{33}) was 245 pC/N at the 0.3 wt% of Cu_2O concentration.

Keywords: Lead-free ceramics, Piezoelectric properties, Phase boundary, Cu_2O additive

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O_3 (이하 PZT)계 세라믹은 우수한 압전특성을 가지고 있어 현재 압전체 관련한 응용분야에서 가장 일반적으로 사용되고 있다 [1]. 그러나 PZT계 세라믹들은 중량비로 60% 이상의 Pb를 함유하며, 1,000℃ 이상에서 진행하는 소결 공정 중에 다량의 Pb 휘발이 발생하여 환경오염의 원인이 된다. 따라서 유럽연합에서는 WEEE (waste electrical and electronic equipment) 및 RoSH (restriction of hazardous substances) 등의 법안을 제정하여 Pb의 사용을 제한하고 있다 [2].

따라서 최근에는 이에 대한 방지대책으로 무연(Pb-free) 조성 세라믹스에 관한 연구가 많이 진행되고 있다 [2-5].

무연 조성 세라믹스는 텅스텐-브론즈 (tungsten- bronze)형, 비스무스-레이어 구조 (bismuth-layer structure)형, 페로브스카이트 (perovskite)형 등이 있는데, 그 중 페로브스카이트 형을 제외하고는 보통 소성법으로 조제 시 낮은 압전특성을 갖는다 [2]. 따라서 (Na,K)NbO_3 (이하 NKN), (Bi,Na,K)TiO_3, $BaTiO_3$ 등의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질들이 주로 연구되고 있다 [2-5]. 이 중에서 최근에는 NKN 계의 무연 세라믹이 가장 주목을 받고 있는데, 이는 Saito 등이 2004년에 PZT계와 거

a. Corresponding author; sykweon@cjnu.ac.kr

의 유사한 특성을 갖는 우수한 전기적 특성을 네이처 (Nature) 지에 발표한 것이 한 요인이다. Saito 등은 RTGG (reactive templated grain growth) 제조 방법을 적용하여 전기기계 결합계수 (k_p)가 0.61이고, 압전 전하상수 (d_{33})가 416 pC/N으로 매우 우수한 특성을 보이는 NKN계 무연 압전세라믹스 조성을 보고하였다. 그런데 이들이 사용한 RTGG 공정은 복잡하고 재현성이 떨어져서 양산 공정에 적용하기는 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 제조 원가 측면에서 검토해 볼 때, 보통 소성법으로 우수한 특성의 압전체를 확보하는 것은 매우 중요하다.

NKN계 세라믹스는 높은 큐리 온도 (T_c= 420℃)와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로써 가장 주목받고 있다 [2-5]. NKN계 압전세라믹은 A자리인 Na 및 K 대신에 Li을, B자리의 Nb 대신에 Ta 및 Sb를 소량 치환하면, 치환량의 변화에 따라 사방정계 (orthorhombic system)에서 정방정계 (tetragonal system) 상으로 상변환이 일어나며, 압전 특성을 상당히 개선할 수 있어 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다 [2-5].

그런데, Na 및 K는 1,000℃ 이상에서 진행하는 소결 공정 중에 휘발성이 있는 것으로 보고되고 있다 [3,6]. 특히 구리는 전이금속으로 +1가에서 +2가로 쉽게 전자가가 바뀔 수 있기 때문에 소재 내에서의 전기적 중성 조건을 잘 만족시킬 수 있는 특성도 기대하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 휘발 특성의 보완을 위하여 저온 액상 소결 특성이 있고, 휘발성이 없는 구리 산화물 (Cu_2O)을 소량 첨가하여 압전체의 특성 변화를 관찰하였다 [6]. 또한 제작된 압전체의 압전 특성과 미세구조와의 연관성을 확인하기 위하여 소결체의 밀도, 입자 크기 및 결정학적인 상 (phase) 등도 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Fu [7] 등이 가장 우수한 압전 특성을 보이는 조성으로 보고한 다음과 같은 조성식을 기본으로 표 1과 같은 일반적인 고상소결 (solid phase sintering) 법으로 시편을 제작하였다 .

$$(Na_{0.52}K_{0.44})(Nb_{0.9}Sb_{0.06})O_3 + 0.04LiTaO_3 + x\ wt\%\ Cu_2O \quad (1)$$

Table 1. Process steps and their conditions for fabricating the NKNS-LT piezoelectric ceramics.

Processes	Process conditions
Raw material	Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, Li_2CO_3, Ta_2O_5, Sb_2O_3, Cu_2O
1st ball mill	Acetone, Zirconia ball, 24 h
Calcination	850℃, 5℃/min, 5 h
2nd ball mill	Acetone, Zirconia ball, 48 h
Forming	ϕ15 mm, CIP (1,500 kgf/cm^2)
Sintering	1,080℃/3 h/air
Electroding	Silver paste, 670℃/15 min
Poling	90℃/40 min, 3 kV/mm
Aging	24 h at room conditions

위 기본 조성 (이하 NKNS-LT라 함)에 소량 (x wt%, $0.1 \le x \le 0.4$)의 산화 제1구리 (Cu_2O)의 첨가량을 약간 씩 변화시키며 실험하였다. 원하는 조성의 압전체를 제작하기 위해서 순도 99% 이상인 K_2CO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Sb_2O_3, Cu_2O 등의 원료 분말을 사용하였다. 원료 중 K_2CO_3 및 Na_2CO_3는 공기 중의 수분을 흡수하는 조해성 (deliquescence: $K_2CO_3+H_2O \rightarrow CO_2+KOH$, $Na_2CO_3+H_2O \rightarrow CO_2+NaOH$)을 가지므로 제조 시, 건조 오븐 (oven)을 이용하여 대기 중의 노출을 최대한 방지하였다 [6].

원하는 조성의 압전체를 제작하기 위하여 조성에 따라 시료를 10^{-3} g까지 평량하였다. 평량된 분말들을 혼합용 통에 넣고, 아세톤을 분산매로 사용하여 여러 분말들을 혼합하였다. 혼합 공정 후의 분말의 균질성 및 분쇄성을 향상시키기 위하여 직경 3 mm와 직경 5 mm인 두 종류의 지르코니아 볼을 1:1의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 혼합 공정 시간은 24시간으로 같은 조건으로 수행하였다. 혼합 및 분쇄 후 오븐을 이용하여 80℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 80 mesh로 체거름한 다음, 알루미나 도가니를 이용하여 850℃에서 5시간 동안 하소하였다. 이때 승온 속도는 분 당 5℃로 하였다. 하소된 분말은 다시 지르코니아 볼을 사용하여 48시간 2차 볼밀을 수행하고 80 mesh로 체거름하여 원하는 상의 분말을 제조하였다. 그 다음에 단축 프레스를 이용하여 직경 15 mm 몰드로 가성형하고, 냉간 정수압 압축 (cold

isostatic pressing, CIP) 공정을 이용하여 1,500 kgf/cm^{2}의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 일반 소성로를 이용하여 특별한 분위기 조절 없이 1,080℃에서 3시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께를 1 mm로 연마하였고, 전극은 스크린 프린트법을 이용하여 은 (Ag) 전극을 도포하였다. 은 전극 부착을 위하여 일반 소성로를 이용하여 670℃에서 15분 간 소부하였다. 전극이 형성된 시편은 90℃의 실리콘 오일에서 40분 동안 3 kV/mm의 전계를 가하여 분극 (poling) 공정을 수행하였다. 분극된 시편을 24시간 동안 상온에서 보관 (aging)한 다음, 임피던스 분석기 (impedance analyzer: 4294A, Agilent)를 이용하여 임피던스 특성을 분석하였다. 측정된 임피던스 값을 이용하여 전기기계결합계수 (k_p) 및 기계적품질계수 (Q_m) 등의 압전 특성을 공진 및 반공진법을 이용하여 계산하였다 [8]. 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 및 x-선 회절분석 (x-ray diffraction, XRD)법을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu_2O 첨가량 변화에 따른 NKNS-LT 세라믹의 X-선 (X-선원: Cu Kα선, λ= 1.54 Å) 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 없는 순수한 페로브스카이트 구조를 나타냈다. 그림 2는 그림 1의 XRD 회절선에서 43도와 48도 사이의 회절선을 정밀 측정한 결과이다. Cu_2O를 0.1 wt% 첨가하여 소결한 NKNS-LT 세라믹의 XRD 회절 도형에서 43도와 48도 사이를 정밀 측정해 보면 정방정 (tetragonal) 상을 나타내고, (002)면과 (200)면의 회절선 (2 Θ)은 각각 45.35도와 45.95도로 측정되었다. 이러한 실험 결과로부터 격자상수 (c= 3.9967 Å, a= 3.9473 Å)와 정방정비 (tetragonality: T= c/a)를 계산할 수 있는데, 계산한 정방정 비는 약 1.0125이었다. 같은 방법으로 격자 상수 및 정방정 비를 계산하여 Cu_2O의 첨가량에 따른 변화를 그림 3에 나타내었다. 격자 상수는 Cu_2O의 첨가량이 0.3 wt%까지 증가할 때까지는 거의 일정한 값을 유지하지만, 0.4 wt%에서는 급격히 감소함을 볼 수 있다. 정방정 비는 0.3 wt%에서 최댓값을 나타내고 0.4 wt%에서는 오히려 함소함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Cu_2O의 첨가량이 0.3 wt% 이하인 경우에 갖는 정방정상 (T1: tetragonal-1)과

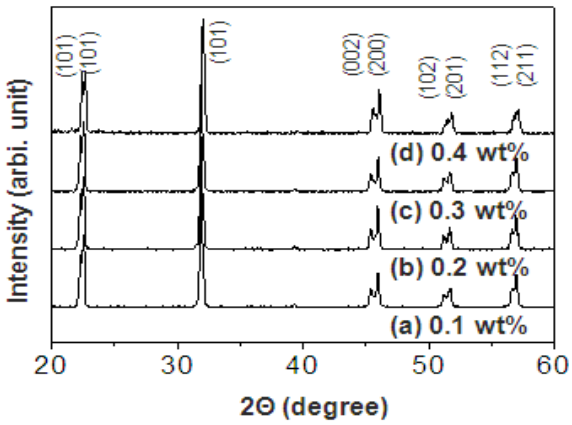

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sintered NKNS-LT specimens containing various amounts of Cu_2O additive.

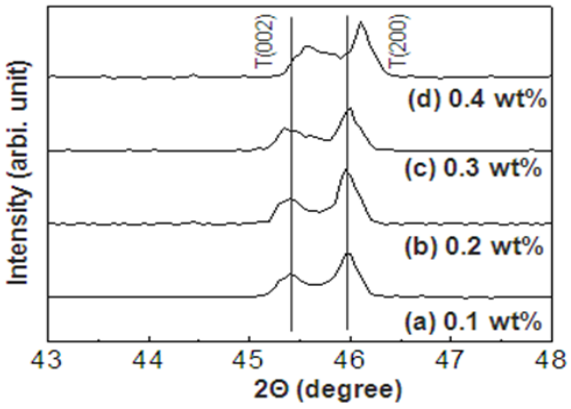

Fig. 2. Narrow scan of the XRD spectrum shown in Fig. 1 at the angle of 43°~48°.

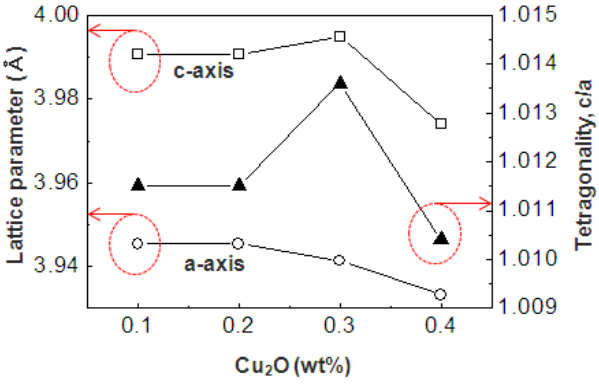

Fig. 3. Lattice parameters calculated with the data shown in Fig. 2 and their tetragonality.

0.4 wt% 이상에서 갖는 정방정상 (T2: tetragonal-2)은 서로 다르고, 이 영역에서 서로 다른 두 정방정상 (T1, T2)이 공존하는 상경계 영역이 존재함을 알 수 있다 [9]. 이러한 논의를 좀 더 명확히 하기 위해서는 향후에 0.4 wt% 이상의 첨가량 조건에서 추가 실험이 필요하다고 판단된다. XRD 회절선으로 구한 격자상수 및 세라믹의 혼합 조성으로부터 이론 밀도 값도 계산할 수 있는데, 계산한 NKNS-LT의 이론 밀도는 약 4.68 g/cm^3 이었다.

그림 4는 소결 후에 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 산화 제 1구리의 첨가량이 증가함에 따라서 결정립 (grain)의 크기는 증가하는 현상을 보이고 있다. 미세구조에서 특이한 점은 모든 조건에서 결정립의 모양이 주사위 모양의 규칙성을 보이고 있다는 것이다. 이러한 결정립 모양은 시편의 소결 밀도를 높이기 어렵게 한다 [9]. 또한 입자의 크기 면에서도 비정상 입자 성장이 모든 조건에서 관찰되고 있어, 작은 입자들 사이에 큰 입자들이 상당히 높은 빈도수로 관찰되었다. 이러한 비정상 입자 성장은 시편의 물성 값을 불균일하게 하는 요인으로 작용될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 관점에서 관찰해 보면, 그림 4의 (c) 조건이 가장 양호한 입자 크기의 균질성을 보이고 있다.

선형간섭법을 이용하여 그림 4의 SEM 사진에서 입자의 크기 분포를 분석하여 그림 5에 나타내었다. 최빈도 입자 크기가 Cu_2O 첨가량이 증가함에 따라서 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 분석을 통하여 각 Cu_2O 첨가량 조건에서 평균 입자 크기는 0.1 wt%에서 2.3 μm, 0.2 wt%에서 2.8 μm, 0.3 wt%에서 3.3 μm, 0.4 wt%에서 4.2 μm 등으로 계산되었다.

각 조건에서 Archimedes법 (ASTM C373-71)을 적용하여 측정한 소결밀도를 그림 6에 나타내었다 [11]. 0.1 wt% 첨가한 경우의 소결 밀도는 4.18 g/cm^{3}인데, 이는 이론밀도 (4.68 g/cm^3) 대비 89.3% 정도의 낮은 상대밀도 값을 나타냈다. 이러한 상대밀도 값은 산화 제 1구리의 첨가량이 증가함에 따라서 증가하여, 0.4 wt% 첨가 시에는 91.9%로 높아지고 있지만 여전히 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 훌륭한 물성값을 얻기 위해서는 고밀도 소결 시편을 제작하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서의 낮은 소결 밀도는 주로, 그림 4의 전자현미경 사진에서 볼 수 있는 주사위 모양의 입자 형상과 깊은 연관성이 있는 것으로 판단된다. 따라서 향후 고밀도 소결 시편을 얻기 위해서는 입자 형상의 개선이 반드시 해결해야 할 문제

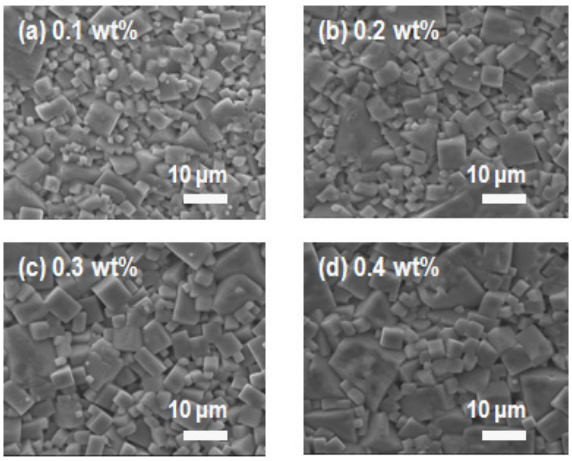

Fig. 4. SEM images of the sintered NKNS-LT ceramics with various amounts of Cu_2O additive.

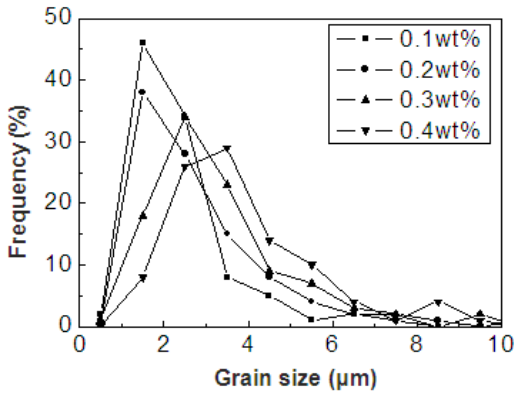

Fig. 5. The distribution of grain size analyzed on the SEM images shown in Fig. 3.

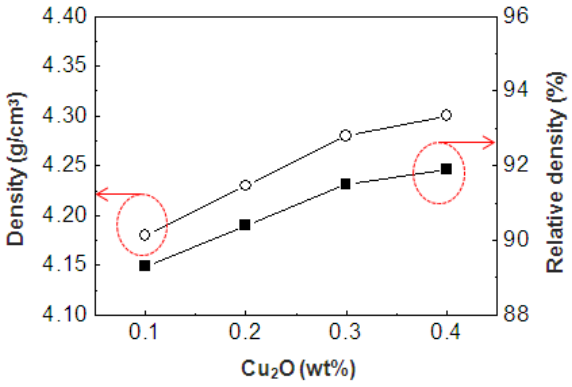

Fig. 6. The variation of density measured in the sintered NKNS-LT specimens as a function of the Cu_2O concentration.

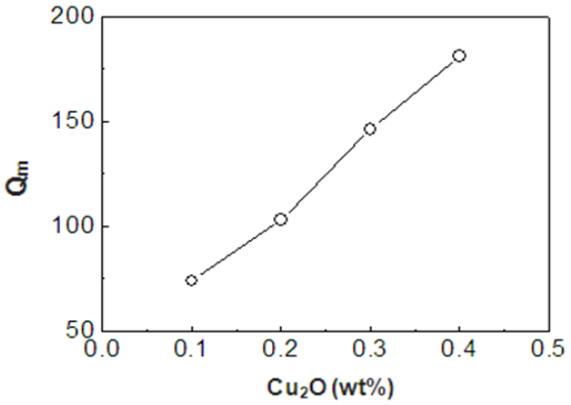

Fig. 7. Variation of mechanical quality factor (Q_m) with the Cu_2O concentration.

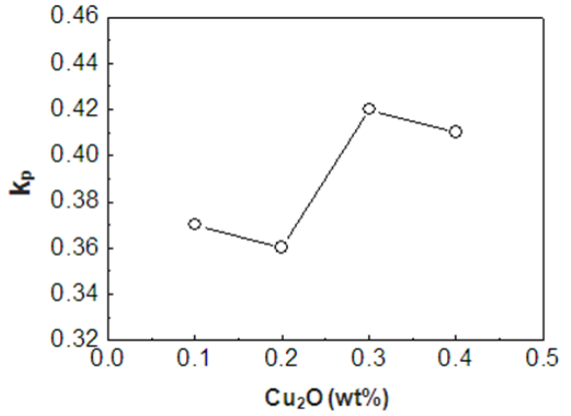

Fig. 8. Variation of electro-mechanical coupling factor (k_p) with the Cu_2O concentration.

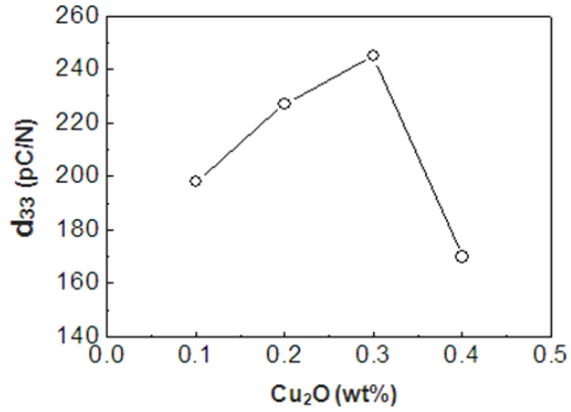

Fig. 9. Variation of piezoelectric charge constant (d_{33}) with the Cu_2O concentration.

로 제기되고 있다 [6,7,9,10]. 하지만 이상의 결과로부터 산화 제 1구리의 첨가량이 증가함에 따라서 소결체의 치밀화 및 입자 성장이 활발히 진행됨을 알 수 있다. 즉 산화 제 1구리는 고밀도 소결체를 얻는데 긍정적인 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

그림 7은 임피던스 분석기 (HP4194A)로 측정한 임피던스 스펙트럼 데이터를 이용하여 공진-반공진 법을 적용하여 계산한 NKNS-LT 세라믹 소결체의 기계적품질계수 (Q_m)를 보여주고 있다 [8]. Q_m값이 산화제1구리의 첨가량에 따라서 증가하는 경향을 보이고 있다. 페로브스카이트 구조의 NKN 압전체에서 A-자리를 점유하고 있는 Na^+ 이온의 반경은 0.98 Å, K^+ 이온 반경은 1.33 Å 등이고, B-자리의 Nb^{5+}의 이온 반경은 0.64 Å인데, Cu^+의 이온 반경은 0.96 Å, Cu^{2+}의 이온 반경은 0.73 Å으로 조사되었다 [6,12].

따라서 Cu^+의 경우에는 A 자리에 치환이 될 가능성이 더 높음을 알 수 있다. 그런데, Q_m값이 지속적으로 증가하는 것으로 보아 B 자리에도 상당량 치환되고 있음을 유추할 수 있다. 2가의 구리 이온 (Cu^{2+})이 B 자리에 치환되면 산소 공공이 추가적으로 생성되어 하드너 (harder) 역할을 하게 되고, 그 결과 Q_m 값이 증가하게 된다.

그림 8은 Q_m값과 같은 방법으로 측정한 전기기계결합계수 (k_p)값의 변화를 보여주고 있다 [8]. 산화 제 1구리의 첨가량이 증가함에 따라서 전기기계결합계수는 0.3 wt%에서 최댓값 (k_p= 0.42)을 나타내고 있다.

또한 그림 9는 NKNS-LT 압전체에서 산화제1구리의 첨가량 변화에 따른 압전전하상수 (d_{33}) 값의 변화를 보여주고 있다. 압전전하상수는 압전전하상수 측정기 (d_{33}-meter: APC-8000)를 이용하여 측정하였는데, 전기기계결합계수와 비슷하게 0.3 wt%에서 최댓값 (d_{33}= 245 pC/N)을 나타내고 있다.

이상의 산화 제 1구리의 첨가량과 전기적 특성을 분석한 결과, 높은 전기적 특성을 나타내는 영역은 그림 1, 그림 2 및 그림 3에서 논의했던 상경계 영역과 거의 일치하고 있다. 그림 3에서 계산한 각 조건에서의 정방정 비를 보면, 0.3 wt% 첨가량에서 가장 큰 값을 보였다. 이러한 큰 정방정 비는 전기 쌍극자의 크기를 증가시키고, 이에 따라서 전기기계 결합계수 및 압전전하상수 등도 증가할 수 있음을 유추할 수 있다.

그런데 기존의 연구 결과들과 비교해 보면, 전기적

특성이 다소 낮은 수준이다 [2,7]. 이는 시편의 상대 밀도 값이 다소 낮은 것이 주 원인으로 판단된다. 따라서 향후에는 NKN 소결체에서 이러한 낮은 소결 밀도를 향상시킬 수 있는 다양한 방법들을 시도해 볼 계획이다.

4. 결 론

$(Na_{0.52}K_{0.44})(Nb_{0.9}Sb_{0.06})O_3$ + $0.04LiTaO_3$ 기본 조성에 Cu_2O를 0.1~0.4 wt% 범위에서 첨가량을 변화시켜 소결체를 제작한 후, 미세구조 및 전기적 특성을 평가하였다. Cu_2O를 첨가하면 밀도가 증가하고 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 따라서 산화제 1구리는 NKN계 압전체의 소결 밀도를 증가시키는데 긍정적인 영향을 미치는 것으로 평가되었다. 전기적 특성 평가 결과에서는 대략 0.3 wt%를 첨가한 경우에서 가장 우수한 특성을 보였는데, 이는 XRD 분석결과 산화 제 1구리의 첨가량이 증가함에 따라서 한 정방정상 (T1)에서 다른 정방정상 (T2)으로 상변화하는 현상과 연관성이 있는 것으로 해석되었다. 즉 0.3 wt%를 첨가한 경우에서 T1과 T2 사이의 상경계 영역이 나타나고 이에 따라서 우수한 전기적 특성을 나타내는 것으로 분석되었다. 또한 ABO_3 자리 중 Cu_2O는 이온 반경을 고려해 보면 A자리에 치환될 가능성이 높은데, 기계적 품질 계수의 지속적인 증가로부터 B자리에도 상당량 치환되어 산소 공공을 생성하는 하드너 역할도 하는 것으로 유추된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지역혁신센터사업(RIC)의 지원으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

[1] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Sensor. Actuat.,* A**136**, 255 (2007).
[2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature,* **432**, 84 (2004).
[3] S. L. Ryu, K. H. Chung, J. H. Yoo, B. Y. Lee, and Y. H. Jeong, *J. KIEEME,* **18**, 821 (2005).
[4] S. H. Lee, S. D. Baek, D. H. Lee, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. KIEEME,* **24**, 636 (2011).
[5] K. S. Lee and J. H. Yoo, *J. KIEEME,* **24**, 728 (2011).
[6] 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).
[7] J. Fu, R. Zuo, X. Fang, and K. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1188 (2009).
[8] IEEE Standards Board, IEEE Standards on Piezoelectricity, *IEEE Standard,* 176 (1978).
[9] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.,* **25**, 2701 (2005).
[10] Y. G. Lv, C. L. Wang, J. L. Zhang, and J. P. Xu, *Mater. Res. Bull.*, 44, 284 (2009).
[11] Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity for fired whiteware products, *ASTM,* C373-72 (1994).
[12] J. F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, 7th ed. (Prentice Hall, NJ, 2009) p. 27.