

## ZnO가 첨가된 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스의 압전 특성

### Piezoelectric Properties in ZnO Doped (Na,K)NbO<sub>3</sub> Ceramics

류성림<sup>1,a</sup>, 권순용<sup>1</sup>, 어순철<sup>1</sup>, 김시철<sup>1</sup>, 류주현<sup>2</sup>

(Sung-Lim Ryu<sup>1,a</sup>, Soon-Yong Kweon<sup>1</sup>, Soon-Chul Ur<sup>1</sup>, Si-Chul Kim<sup>1</sup>, and Ju-Hyun Yoo<sup>2</sup>)

#### Abstract

ZnO was doped up to 0.3 wt% for improving the electrical properties of lead-free [Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)-(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)]O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. The ceramics were fabricated with the conventional sintering processes. Crystal structure of the samples was tetragonal phase regardless of ZnO amount. However, the piezoelectric properties were varied with the ZnO amount. The electro-mechanical coupling factor ( $k_p$ ) was with the ZnO amount up to 0.2 wt% but decreased with the further addition. the maximum value of  $k_p$  was 0.475. Density, piezoelectric charge constant and relative dielectric constant was also showed maximum value at 0.2 wt%. The maximum values are 4.75 g/cm<sup>3</sup>, 275 pC/N, 1403, respectively. In contrast, the mechanical quality factor ( $Q_m$ ) was not varied with increasing the ZnO addition up to 0.2 wt% but rapidly increased at 0.3 wt%.

**Key Words** : Lead-free piezoelectric ceramics, RTGG(Reactive template grain growth), Hot pressing, SPS(Spark plasma sintering), Pseudo-tetragonal phase

#### 1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 초음파 센서, 압전 변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다[1,2]. 그러나, 납을 포함한 세라믹스는 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 납을 포함하지 않는 무연 압전 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다[3,4]. 최근, 무연 세라믹스 중에서 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스는 높은 큐리 온도와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전 재료로서 주목받고 있다[5-8]. 그러나, 1140 °C 이상에서 급격히 발생하는 K의 휘발특성과 압전 세라믹

스 제조시 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 낮은 온도에서 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스의 밀도를 증가시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark Plasma Sintering), 소결조제의 첨가와 같은 여러 가지 방법들을 통해 고밀도의 압전 세라믹스를 제조하는 연구가 시도되고 있으며[9-11], 최근 Saito 등은 RTGG의 제조방법에 의해  $k_p=0.61$ ,  $d_{33}=416\text{pC/N}$ 으로 우수한 압전 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 개발하여 보고한 바 있다[12]. 그러나 이러한 방법들은 시편의 제조공정이 복잡하고 재현성이 양호하지 않다는 문제점을 가지고 있어 대량생산이 불가능한 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 (Li<sub>0.04</sub>Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> (이하 LNKNTS)기본조성에 ZnO를 첨가하여 시편을 제작하여 시편의 밀도, 압전 특성을 분석하여 무연 압전 세라믹스의 특성을 개선하고자 한다.

1. 충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지변환, 저장 소재 및 부품개발 연구센터

(충북 충주시 이류면 검단리 123)

2. 세명대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : slyoo@chungju.ac.kr

접수일자 : 2005. 12. 23

1차 심사 : 2006. 1. 11

심사완료 : 2006. 7. 10

## 2. 실험

### 2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



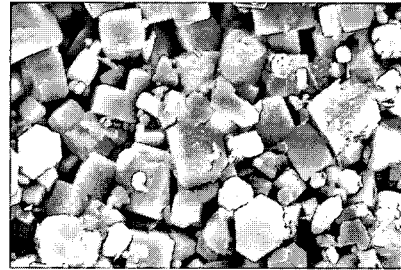
위의 조성을 순도 99 %이상의 파우더로  $10^{-4}$  g 까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 볼밀 하였다. 볼밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 시료를  $700\sim 950$  °C의 온도에서 5시간 동안 하소하였다. 하소된 파우더에 ZnO를 0, 0.1, 0.2, 0.3 wt%를 첨가하여 24시간 재혼합 분쇄, 건조 후 binder로 PVA 0.5 wt%수용액을 첨가하고 100 mesh로 조립하였으며,  $\Phi 21$  mm의 몰드를 사용해  $2\text{ ton/cm}^2$ 의 힘을 가해 일축 성형하였다. 성형된 시편은  $600$  °C에서 3시간 동안 burn-out 하였으며 burn-out된 시편은 소결온도를  $1110$  °C의 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 특성 평가를 위해 두께  $1$  mm로 연마하였으며, 시편의 양면에 Ag전극을 screen printing법으로 도포하였다. 도포된 전극은  $600$  °C에서 10분간 열처리 하고,  $120$  °C의 실리콘유에서  $DC\ 30\text{ kV/cm}$ 의 전계를 가해 30분 동안 분극처리 하였다.

### 2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로  $1\text{ kHz}$ 에서의 정전용량을 측정하여 상온에서의 유전상수와 유전상수의 온도의존성을 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM (Hitachi, S-2400)과 XRD (Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수 ( $k_p$ )와 기계적 품질계수 ( $Q_m$ )를 산출하였으며,  $d_{33}$  meter(APC 8000)로 압전 전하상수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

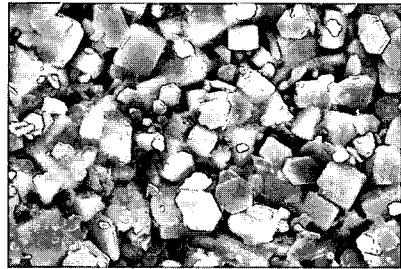
그림 1은 ZnO 첨가에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 첨가에 따라 결정립의 크기는 다소 증가하는 특성을 나타냈으며, ZnO 0.3 wt% 첨가한 시편에서는 결정립 성장이 둔화되었다.



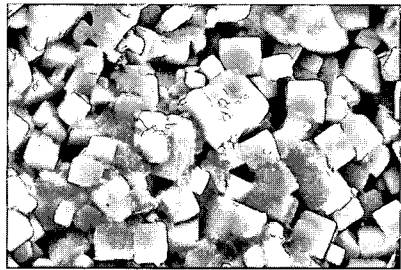
ZnO 0 wt% 첨가



ZnO 0.1 wt% 첨가



ZnO 0.2 wt% 첨가



ZnO 0.3 wt% 첨가

그림 1. ZnO 첨가에 따른 시편의 SEM 사진.  
Fig. 1. SEM images of the sintered LNKNTS ceramics with ZnO amount.

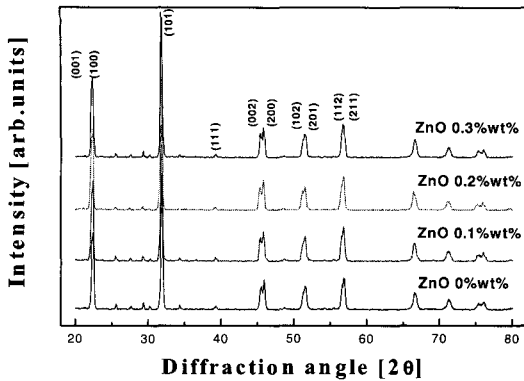


그림 2. ZnO 첨가에 따른 X선 회절모양.  
 Fig. 2. X-Ray patterns of the sintered LNKNTS ceramics with ZnO amount.

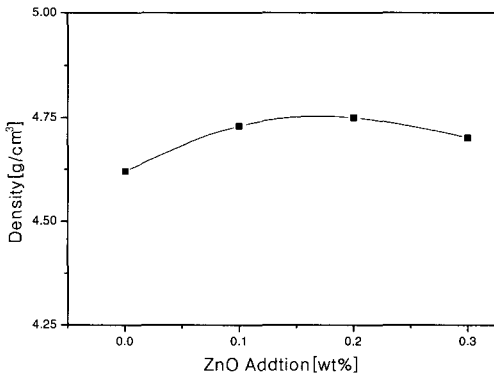


그림 3. ZnO 첨가에 따른 밀도.  
 Fig. 3. Density of the sintered LNKNTS ceramics with ZnO amount.

그림 2는 ZnO 첨가에 따른 X선 회절모양으로 제작된 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. 제작된 시편은 ZnO 첨가량에 관계없이 모두 45°부근의 회절각에서 분리된 (002), (200) 피크를 나타내었고, 40°부근에서 감소된 (111) 피크를 보이며 준정방정상(pseudo-tetragonal phase)의 결정구조를 나타냈다. 또한, 2차상은 나타나지 않았고, 정방성(tetragonality=c/a)은 1.012로 하소온도에 관계없이 일정한 값을 나타냈다.

그림 3은 ZnO 첨가에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량의 증가에 따라 밀도는 다소 증가하는 특성을 나타내었고, ZnO 첨가

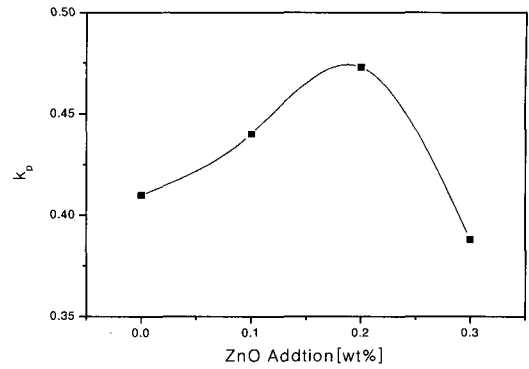


그림 4. ZnO 첨가에 따른 전기기계결합계수 ( $k_p$ ).  
 Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) varied with ZnO amount.

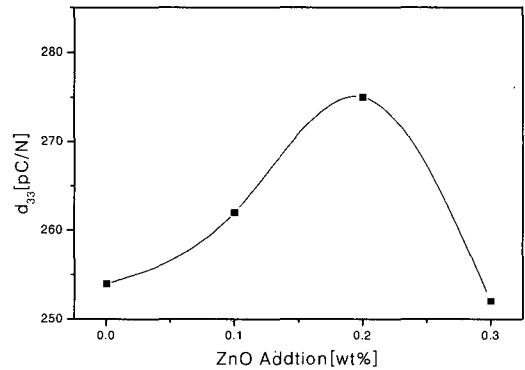


그림 5. ZnO 첨가에 따른 압전 전하상수( $d_{33}$ ).  
 Fig. 5. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) varied with ZnO amount.

량이 0.2 wt%의 시편에서 4.75 g/cm<sup>3</sup>의 최대 값을 나타내었다. 그리고 ZnO 0.3 wt% 첨가한 시편에서 4.7 g/cm<sup>3</sup>로 밀도가 조금 낮아 졌다. 이는 ZnO 첨가량의 증가로 고용이 되지 않는 것으로 사료된다. 그로 인하여 기공율 증가로 밀도가 낮아진 것으로 보인다. 따라서 ZnO의 첨가가 0.2 wt%에서 최적의 조건으로 판단된다.

그림 4는 ZnO첨가량에 따른 전기기계 결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수의 변화는 밀도특성에서 알 수 있듯이 최적밀도를 나타낸 ZnO 0.2 wt% 첨가된 시편에서 0.47로 가장 큰 값을 나타내었다.

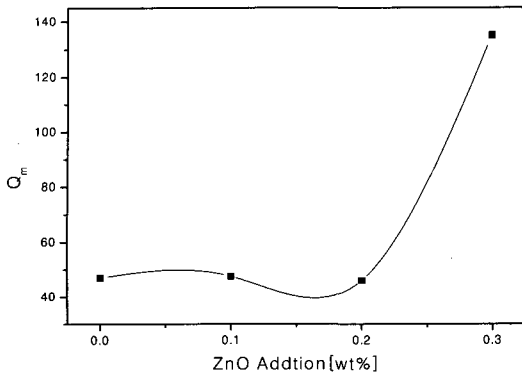


그림 6. ZnO첨가에 따른 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>).  
Fig. 6. Mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>) varied with ZnO amount.

그림 5는 ZnO첨가량의 변화에 따라 제작된 시편의 압전 전하상수(d<sub>33</sub>)를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량 변화에 따른 압전 전하상수의 변화도 전기기계 결합계수와 일치하는 특성을 보였으며, ZnO를 0.2 wt% 첨가하여 제작된 시편에서 275 pC/N의 최대 값을 나타냈다.

그림 6은 ZnO 첨가량의 변화에 따라 제작된 시편의 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타낸 것이다. 기계적 품질계수는 ZnO 첨가량이 0 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%인 시편에서 기계적 품질계수의 변화가 없다가 0.3 wt%의 시편에서 급증하였다. 이러한 결과는 0.3 wt%의 시편에서 전기기계 결합계수의 감소와 반대의 경향을 나타내고 있으며, 이는 전기기계 결합계수 감소에 따른 상대적인 증가로 생각된다. 또한, ZnO 첨가량의 증가에 따라 기공의 증가로 인하여 점차 감소하는 특성을 나타냈으며, 전기기계결합계수의 경향과 반대로 0.2 wt% 첨가량으로 제작된 시편보다 높은 값을 나타냈다.

그림 7은 ZnO첨가에 따른 유전상수이다. ZnO 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 감소하는 특성을 나타냈으며 0.2 wt% 첨가한 시편에서 유전상수가 현저히 감소하는 특성을 나타냈으며, 이러한 결과는 밀도특성에서 나타난 결과와 일치하는 것으로 그레인 사이즈의 증가에 의해 저유전율을 갖는 기공이 증가하여 유전상수가 감소한 것으로 판단된다. ZnO가 미량 첨가된 시편의 소결밀도와 전기기계 결합계수와 더불어 압전 전하상수 그리고 유전상수가 증가하는 특성을 나타내는 것을 측정할 수 있었다. 또한 0.3 wt% ZnO 첨가에서는 감소하

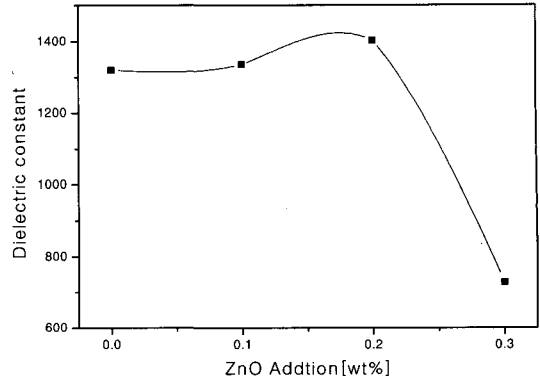


그림 7. ZnO첨가에 따른 유전상수.  
Fig. 7. Relative dielectric constant (ε<sub>r</sub>) varied with ZnO amount.

였다. 반면 기계적 품질계수는 0.2 wt% 첨가 시까지는 그다지 변화가 없다가 0.3 wt%에서 증가하는 특성을 보였다. 이는 전형적인 PZT 계에서의 소프트너 특성을 보이는 것과 같은 경향을 보이고 있다. LNKNTS의 조성에서 ZnO를 첨가한 시편의 소결 특성과 압전 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

ZnO wt%	Density g/cm <sup>3</sup>	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	ε <sub>r</sub>	d <sub>33</sub> pC/N
0	4.62	0.41	47	1320	254
0.1	4.73	0.44	47.5	1336	262
0.2	4.75	0.473	46	1403	275
0.3	4.7	0.388	135	729	252

#### 4. 결론

본 연구에서는 [Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.44</sub>K<sub>0.52</sub>)-(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub>] 계 무연 압전 세라믹스의 산화물혼합법에 의한 최적제조조건을 측정하기 위하여 ZnO 첨가량 변화에 따라 시편을 제작하였으며, 첨가량 변화에 따른 압전 및 유전특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도변화에 따라 제작된 시편은 모두 준정 방향상의 상구조를 나타내었다.
2. 시편의 최대밀도는 ZnO 0.2 wt% 첨가하여 제작된 시편에서 나타냈다. ZnO 0.3 wt%에서는 밀도가 감소하였다. 이는 그레인 사이즈의 증가로 인하여 기공의 증가에 의한 것으로 사료된다.
3. 전기기계 결합계수는 0.2 wt%에서  $k_p=0.47$ 으로 최대 값을 보였다.
4. 압전상수도 0.2 wt%에서 275 pC/N으로 최대 값을 나타냈다.

이와 같은 결과로  $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3ZnO+0.2$  wt% 첨가하여 제작된 시편의 조성을 압전 센서 소자로 이용이 가능할 것으로 본다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터 육성사업에 의해 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 율곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 길이와 두께비( $L/t$ )에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 720, 2001.
- [3] J. H. Yoo, D. O. Oh, Y. H. Jeong, J. H. Hong, and M. Y. Jung, "Dielectric and piezoelectric characteristic of lead-free Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.84</sub>K<sub>0.16</sub>)<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub> ceramics substituted with Sr", Materials Letters, Vol. 58, p. 3831, 2004.
- [4] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, "Lead-free piezoceramics based on alkali niobates", J. Europ. Cera. Soc., Vol. 25, Iss. 12, p. 2701, 2005.
- [5] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and characterization of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", J. Europ. Cera. Soc., In press, Vol. 25, Iss. 10, p. 1983, 2005.
- [6] T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka, and Y. Matsuo, "Dielectric and piezoelectric properties of (A<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)/TiO<sub>3</sub>-ANbO<sub>3</sub>(A=Na,K) Systems", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 9B, p. 5703, 2001.
- [7] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, "Solid-solution structure and piezoelectric property of KNbO<sub>3</sub> ceramics doped with small amounts of elements", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 9B, p. 6706, 2004.
- [8] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> lead free piezoelectric ceramics", Materials Letters, Vol. 59, Iss. 2-3, p. 241, 2005.
- [9] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, and J. S. Song, "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 8B, p. L1072, 2004.
- [10] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, and Y. Shimoyo, "Fabrication and characterization of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics by spark plasma sintering method", Materials Research Bulletin, Vol. 39, p. 1709, 2004.
- [11] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, "Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 1A, p. 258, 2005.
- [12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol. 43214, p. 84, 2004.