

MnO₂첨가에 따른 무연 BNKT계의 압전특성

이미영, 류성림, 류주현, 이수호, 정영호, 정광현, 홍재일
충주대학교, 세명대학교, 경성대학교, 전력연구원, 인하대학교, 동서울대학

Piezoelectric properties of Pb-free BNKT ceramics with MnO₂ addition

Miyoung Lee, Sunglim Ryu, Juhyun Yoo, Suho Lee, Yeongho Jeong,
Kwanghyun Chung and Jaeil Hong
Chungju National Uni., Semyung Uni., Kyung Sung Uni., KEPRI, Inha Uni. and Dongseoul Col.

Abstract

0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃]+0.04SrTiO₃+0.3wt%Nb₂O₅+0.2wt%La₂O₃+xwt%MnO₂, were studied in order to develop the superior dielectric and piezoelectric properties of Lead-free piezoelectric ceramics. With increasing amount of MnO₂ addition, density showed the maximum value of 5.79[g/cm³] at 0.1wt% MnO₂ addition, and electromechanical coupling factor(k_p) and dielectric constant decreased, and mechanical quality factor(Q_m) increased and showed the maximum value of 161 at 0.3wt% MnO₂ addition.

Key Words : Lead-free ceramics, piezoelectric properties, MnO₂ addition

1. 서론

Pb를 기본조성으로 하는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)는 우수한 압전특성을 가지고 있어 현재 많은 응용분야에서 사용되고 있다. 그러나 Pb를 기본재료로 사용하는 제품들은 제조과정 중에 PbO 휘발이 발생하여 조성의 변화로 인한 압전특성의 저하가 나타나고, 또한 이를 방지하기 위하여 소결과정에서 PbO를 과잉첨가하여 심각한 환경오염원의 하나가 되고 있다. 따라서 이에 대한 방지대책으로 저온소결조성 세라믹스나 Pb-free조성 세라믹스에 관한 연구 개발이 진행되고 있다.[1]

Smolenskii에 의해 알려진 perovskite형을 가지는 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연압전세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다. 강한 압전성과 320℃ 정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극을 가져 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질 중 하나라고 여겨지고 있다. 그러나 BNT조성 세라믹스는 200℃ 부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73kV/cm의 항전계, 분극과정 중 높은 도전성으로 인한 분극처리의 어려움등이 있어 BNT조성 세라

믹스에 BaTiO₃, CeO₂, BiO₂, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시켜 화학적 개량으로 특성을 향상시키는 많은 연구가 수행되고 있으며, 이 중에서 Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5}TiO₃ (BNKT)조성 세라믹스에서 PZT의 상계 특성 과 유사한 높은 유전 및 압전성이 발견되었다.[2-6]

따라서, 본 연구에서는 BNKT조성 세라믹스에 압전특성을 향상시키기 위하여 MnO₂를 첨가하여 첨가량에 따른 시편을 제조하여 유전특성과 압전특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서 사용한 조성은 다음과 같다.

0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃]+0.04SrTiO₃+0.3wt%Nb₂O₅+0.2wt%La₂O₃+xwt%MnO₂ (0 ≤ x ≤ 0.5)

조성에 따라 시료를 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 볼밀에서 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조하여 알루미나 도가니로 800℃에서 1시간 동안 하소하였다. 하소 후 24시간 동안 재혼합, 분

쇄를 하고 건조한 시료에 PVA(5wt% 수용액)을 첨가하여 분말을 조립하였으며 1[ton/cm²]의 압력으로 성형을 한후 성형체를 1150℃에서 2시간동안 소결하였다. 특성 측정을 위해 1mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 부착한 다음, 상온의 실리콘 오일중에서 40[kV/cm]의 전계를 15분간 인가하여 분극처리를 하였다. 분극된 시편은 24시간 경과 후 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (AN DO AG-4304)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 측정하였고, Impedance Analyzer (HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 전기기계결합계수(k_p) 및 기계적품질계수(Q_m)를 산출하였고, d_{33} -meter를 이용하여 압전상수(d_{33} , g_{33})를 측정하였다. SEM과 XRD를 이용하여 제작된 시편의 미세구조 및 결정구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

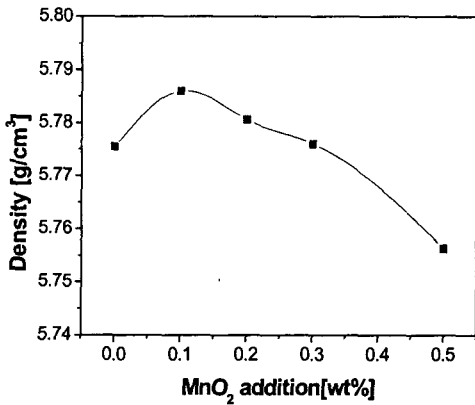
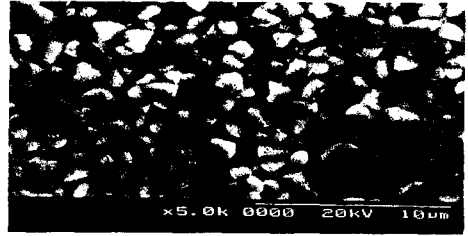


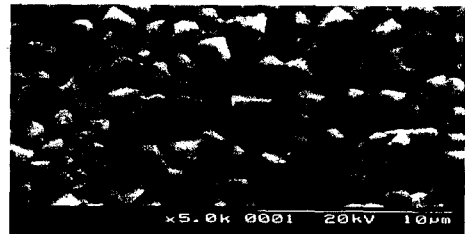
그림 1. MnO₂ 첨가에 따른 밀도.

그림 1은 MnO₂ 첨가에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량의 증가에 따라 0.1wt% 첨가시 5.79[g/cm³]로 다소 밀도가 증가하는 경향을 보이다가 그이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 시편의 미세구조 변화 특성에서 알 수 있듯이, MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.1wt%첨가시에는 그래인의 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하다가 그 이상 첨가시에는 그래인

의 치밀도가 감소하고 기공율이 증가하여 밀도가 저하하는 것으로 사료된다.



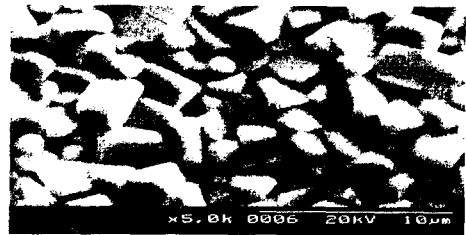
(a) 0wt% MnO₂



(b) 0.1wt% MnO₂



(c) 0.3wt% MnO₂



(d) 0.5wt% MnO₂

그림 2. MnO₂ 첨가에 따른 미세구조(SEM).

그림 2는 MnO₂ 첨가에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 그래인의 크기는 증가하는 특성을 나타내었으며, 0.5wt%첨가시 2.85[μm]로 최대값을 보였다. 그러나 그래인 크기가 증가함에 따라 그래인의 치밀도는 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 3은 MnO₂ 첨가에 따른 XRD 패턴을 나타

낸것이다. MnO_2 첨가량에 관계없이 모든 시편은 (200)피크를 나타내며 삼방정상의 상특성을 나타내었고 상변화는 나타나지 않았으며, perovskite 구조의 단일상을 갖는 특성을 나타내었다.

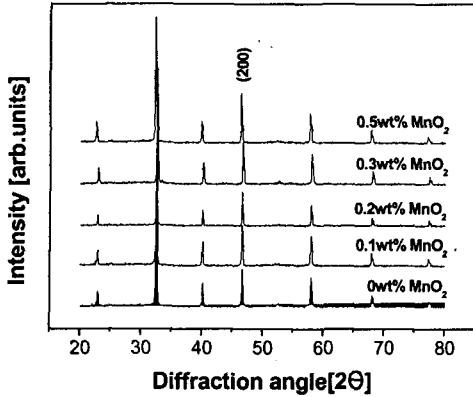


그림 3. MnO_2 첨가에 따른 X선 회절모양.

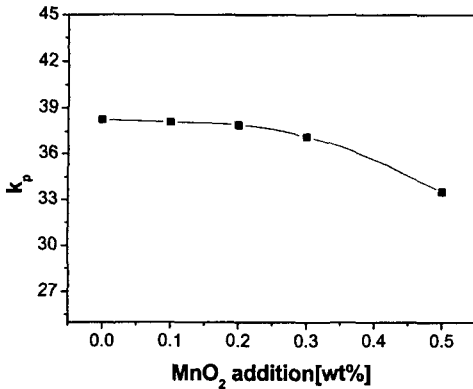


그림 4. MnO_2 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k_p).

그림 4는 MnO_2 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 0.2wt%첨가시까지는 38%로 변화를 보이지 않다가 그 이상 첨가시에는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 밀도의 감소에 기인한 것으로서 사료된다.

그림5는 MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 증가하는 특성을 나타내었으며 0.3wt%첨가시 161로 최대값을 보이고 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이

한 특성은 0.67Å의 이온반경을 갖는 Mn^{3+} 이온이 0.68Å의 이온반경을 갖는 Ti^{4+} 이온에 치환되어 하드너로서 작용하여 0.3wt%첨가시까지는 증가하다가 그 이상에서는 과잉 첨가로 인하여 고용한계를 초과하였기 때문에 사료된다.

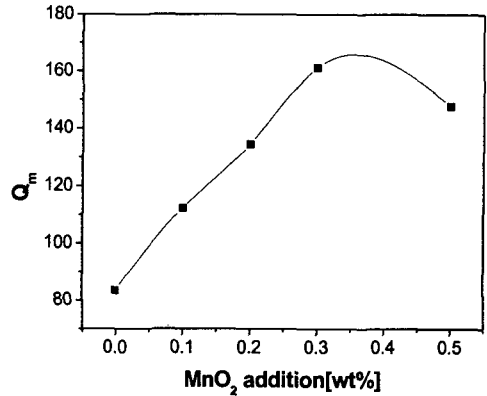


그림 5. MnO_2 첨가에 따른 기계적 품질계수(Q_m).

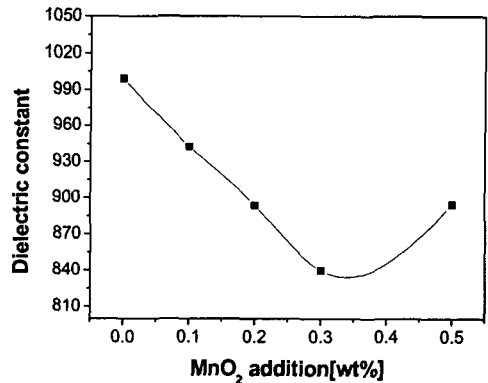


그림 6. MnO_2 첨가에 따른 유전상수.

그림 6은 MnO_2 첨가에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었으며 0.5wt%첨가시에는 다소 증가하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 전기기계결합계수의 특성과 일치하고 있으며, 그에 인 경계에서의 기공율이 증가함으로 인하여 감소 되는 것으로 사료된다.

그림 7은 MnO_2 첨가에 따른 압전전하상수(d_{33})와 압전전압상수(g_{33})를 나타낸 것이다. MnO_2 첨가에 따른 압전상수의 변화는 0.1wt%첨가시에 다소

증가하는 특성을 나타내었으며, 전체적으로 유전상수의 변화특성과 같이 첨가량에 따라 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 MnO_2 첨가에 따른 밀도의 변화와 일치하고 있으며 0.1wt%에서 치밀도의 증가에 의한 밀도의 증가 영향으로 나타난 것으로 사료된다.

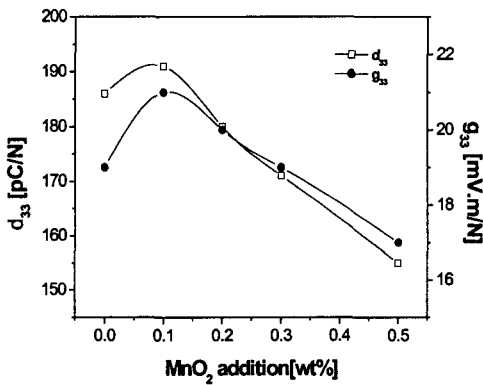


그림 7. MnO_2 첨가에 따른 압전상수.

표 1. MnO_2 첨가에 따른 시편의 물성

MnO ₂ [wt%]	0	0.1	0.2	0.3	0.5
Density [g/cm ³]	5.78	5.79	5.78	5.78	5.76
Grain size [μm]	1.76	2.08	2.38	2.55	2.85
k _p	38	38	38	37	34
Q _m	86	112	134	161	148
Dielectric constant	999	943	894	840	894
d ₃₃ [pC/N]	186	191	180	171	155
g ₃₃ [mVm/N]	19	21	20	19	17

4. 결론

본 연구에는 BNKT 조성 세라믹스에 MnO_2 를 첨가시켜 첨가량에 따른 유전적, 압전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 0.1wt% 첨가시에 최대값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었으며, 그레인 크기는 증가하는 특성을 나타내었다.

2. 전기기계 결합계수는 MnO_2 의 첨가에 따라 0.2wt%첨가시까지는 일정하다가 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다.

3. 기계적 품질계수는 MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 0.3wt% 첨가시에 161로 최대값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 감소하였다.

3. 유전상수와 압전상수의 변화는 MnO_2 첨가량에 따른 밀도의 특성과 일치하였다.

4. MnO_2 첨가에 따라 Mn^{3+} 이온이 Ti^{4+} 이온에 치환되어 하드너로서 작용하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 전력산업연구개발사업(과제번호:R-2003-B-340)과 석,박사 인력양성사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Patrick J.F, "APEC 2002 Environmental Issues In Power Electronics(Lead Free)", 2002 IEEE.
- [2] Hajime Nagata, Tadashi Takenaka, "Lead-Free Piezoelectric ceramics of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-1/2(Bi_2O_3 \cdot Sc_2O_3)$ System, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 36, 1997, pp. 6055~6057.
- [3] Hajime Nagata, Tadashi Takenaka, " $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -based Non-lead Piezoelectric Ceramics", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, February, 1998, pp. S1298~1300.
- [4] Takahiro Wada, Kouji Toyoike, Yousuke Imanaka, Yoshihiro Matsuo, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(A_{0.5}B_{0.5})TiO_3-ANbO_3(A=Na,K)$ Systems" Jap. J. Appl. Phys. Vol. 40, 2001, pp. 5703~5705.
- [5] Hui-Dong Li, Chu-DE Feng, Ping-Hua Xiang, "Electrical Properties of La^{3+} -Doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Vol. 42, 2003, pp. 7387~7391.