

MnO₂ 첨가량에 따른 비납계 (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃ 세라믹스의 전기적 특성

논 문
60-4-19

Electrical Properties of lead free (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃ Ceramics with MnO₂ Addition

이 승 환* · 남 성 필** · 이 동 현*** · 이 성 갑§ · 이 상 철* · 이 영 희†
(Seung-Hwan Lee · Sung-Pill Nam · Dong-Hyun Lee · Sung-Gap Lee · Sang-Chul Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - Electrical properties and microstructure were investigated on the effects of MnO₂ and the lead-free (Na_{0.44}K_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.83}Sb_{0.07}Ta_{0.1})O₃ ceramics with the addition of MnO₂ were fabricated by a conventional mixed oxide method. A gradual change in the crystal and microstructure was observed with the increase of MnO₂ addition. For the NKN-LST-xmol%MnO₂ sintered at 1100°C, bulk density increased with the addition of MnO₂ and showed maximum value at addition 1.0mol% of MnO₂. Curie temperature of the NKN-LST ceramics slightly decreased with adding MnO₂. The dielectric constant, piezoelectric constant (d₃₃) and electromechanical coupling factor (k_p) increased below 0.25mol% of MnO₂ addition, which might be due to the increase in density. The high piezoelectric properties = 145 pC/N, electromechanical coupling factor = 0.421 and dielectric constant = 2883 were obtained for the NKN-LST-0.25mol%MnO₂ sintered at 1100°C for 4h.

Key Words : Piezoelectric properties, Lead-free, NKN-LST-MnO₂, Dielectric properties

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 그들의 우수한 압전 특성으로 인해 음향기기, 초음파 기기, 통신 기기, 계측기기 등 광범위한 분야에 응용되고 있습니다.[1] 그러나 현재 압전 세라믹 재료로 널리 이용되고 있는 PZT등의 납(lead)계 소재는 다량의 Pb를 함유하고 있어서 환경오염과 인체에 유해하여 최근 선진국을 중심으로 수입이 제한되고 있으며, 환경 친화적인 재료의 개발에 대하여 관심이 고조되고 있다.[2] PZT계를 대체할 물질은 크게 세 가지 물질들로 연구되어져 왔으며 모두 페로브스카이트 구조를 갖고 있다. 페로브스카이트 구조는 ABO₃로 표시 될 수 있으며, 안정적인 페로브스카이트 구조를 가지기 위해서는 A-이온과 B-이온의 원자의 합이 6+가 되도록 구성해야 하며, 이온의 크기나 질량도 결정구조와 물성을 결정하는 중요한 요소이다. PZT를 대체하기 위한 첫 번째 후보는 BaTiO₃ (BT) 가 가장 대표적인 물질이다. 그러나 BT는 상전이 온도 (Curie temperature)가 130°C 로 상대적으로 낮아 응용되기가 어렵다.[3-4] 두 번째 후보는 B-위치에 4+가 원소인 Ti가 위치하며 A-위치에 Pb와 같이 무겁고 3+가인 Bi 원소와 A-위치에 2+가를 맞추어 주기 위

한 Na가 같은 비율로 포함된 (Bi,Na)TiO₃ (BNT)가 대표적이다. BNT는 상온에서 강유전 물질로서 높은 상전이온도 (T_c=320°C), 잔류분극 (P_r=38μC/cm²), 항전계 (E_c=73kV/cm)를 가지는 장점이 있지만 900°C 이상에서 bismuth(Bi)가 휘발되는 단점을 갖고 있다. 세 번째 후보는 B-위치에 5+가 원소인 Nb가 들어가고 A-위치에는 1+가 원소인 Na와 K가 1/2씩 들어가는 페로브스카이트 구조의 (Na,K)NbO₃ (NKN) 물질이 있다. NKN은 현재 비 납계 압전 세라믹스 물질 중 가장 널리 연구되고 있는 물질로써 상전이 온도가 압전 특성에 큰 영향을 준다. NKN은 410°C에서 강유전 상전이를 한 후, 200°C 정도에서 정방정계(tetragonal)에서 사방정계(orthorhombic)로 결정구조가 바뀌는 상전이를 한 번 더 한다. NKN 세라믹스도 Na와 K의 휘발성 때문에 보통의 소결공정에서는 단일물질로는 소결이 잘되고 치밀한 세라믹스를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 열압법, 방전 플라즈마 소결 공정 등의 방법으로 고밀도 압전 세라믹스를 제조하고 있지만, 비용문제로 인해 대량생산에는 적합하지 않다. 그러므로 NKN계 세라믹스의 치밀성과 소결성의 향상을 위하여 NKN-LiTaO₃, NKN-LiNbO₃, NKN-BaTiO₃ 물질 등을 혼합하여 휘발을 억제하고 밀도를 치밀하게 하려는 연구들이 진행 중이다.[5-7] 이전 우리의 실험 결과에서 NKN세라믹스의 A-위치에 Li 이온을, B-위치에 Sb, Ta 이온을 치환하여 휘발을 억제시키고 다양한 소결온도와 ZnO, CuO의 함량에 따른 특성을 조사해왔다. 그 결과, 0.98NKN-0.02LST의 조성에서 가장 높은 압전 특성을 나타냈고, 소결온도가 1100°C일 때 가장 우수한 압전 특성을 나타냈다. 따라서 본 연구에서는 (Na_{0.44}K_{0.52})Nb_{0.83}계 세라믹스를 기본물질로 Li_{0.04}(Sb_{0.07}Ta_{0.1}) 물질과 혼합한 0.98NKN -0.02LST 세라믹스를 일반 소성법

* 정 회 원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 박사과정

** 정 회 원 : 전기연구원 스마트그리드본부 연구원

*** 준 회 원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 석사과정

§ 정 회 원 : 경상대 공대 세라믹공학과 교수

† 교신저자, 펠로우회원 : 광운대 전자재료공학과 교수

E-mail : yhlee@kw.ac.kr

접수일자 : 2011년 3월 15일

최종완료 : 2011년 3월 22일

으로 제조하여 가장 우수한 특성을 나타냈던 1100°C에서 소결하였다. 또한 밀도 향상에 널리 사용되는 MnO₂ 첨가하여 밀도향상과 그에 따른 유전 및 압전 특성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

(Na_{0.44}K_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.83}Sb_{0.07}Ta_{0.1})O₃세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조 방법을 사용하였으며, 출발 물질로 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Sb₂O₃, Ta₂O₅ 분말을 사용하였다. 분말은 분산매로 알코올을 사용하였고, 분산매체로 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼밀로 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 분말을 건조한 후, MnO₂를 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 mol%를 각각 첨가하고 10시간 동안 재 혼합 및 분쇄하였다. 5°C/min으로 승온하여 600°C에서 1시간 동안 열처리 후 820°C에서 3시간 동안 하소하였으며, 하소 후 분쇄한 분말을 직경 12Φ 원반 형태로 성형하였다. 성형된 시편을 5°C/min 승온하여 600°C에서 2시간 동안 열처리 후 1100°C에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 1mm 두께로 연마 후, 유전 특성 및 압전 특성을 측정하기 위하여 양면에 은(Ag) 페이스트를 사용하여 전극을 프린팅하고 400°C에서 10분간 열처리 하였다. 유전상수는 LCR meter (PM6306, Pluke)로 측정하였고, 그리고 시편을 110°C의 실리콘 오일이 담긴 비커 안에서 4kV/mm의 전계를 가하여 20분간 분극 처리 하였다. 시편들은 d₃₃ meter로 압전상수 (d₃₃)값을, 임피던스 분석기 (HP 4194A)로 전기기계 결합계수 (k_p)값을 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 1100°C에서 소결한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 NKN-LST 세라믹스의 조성에서 회절 강도의 위치와 모양은 크게 변하지 않았다. NKN-LST 세라믹스는 2θ=45°에서 (202)/(200)피크가 공존하고 있지 않고 (200)피크와 (002)피크가 존재함으로써 이차상이 없는 정방정계 페로브스카이트 구조를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 MnO₂의 첨가량이 증가하여 0.25, 0.5 mol% 첨가되었을 때 (202)/(200)피크가 공존하는 즉, 사방정계와 정방정계가 공존하는 중간상정계(MPB)를 형성하는 것을 나타낸다. 하지만 MnO₂의 첨가량이 0.75mol% 이상일 때 (020)/(202)피크가 존재하는 것으로 보아 NKN-LST-xmol%MnO₂ 세라믹스는 사방정계로 완전한 상전이가 일어난 것을 알 수 있다. 이것은 NKN-LST 세라믹스의 B-site에 위치한 Ti(0.68Å), Nb(0.69Å) 이온이 Mn(0.46Å)으로 치환되기 때문으로 사료된다. 그림 2는 MnO₂ 첨가량에 따른 NKN-LST+xMnO₂ 세라믹스의 미세 구조이다. NKN-LST 세라믹스 (a)는 약 1μm 정도로 다공질의 구조를 나타냈고, MnO₂가 0.5mol% 첨가된 (c)는 약 2 μm로 입자가 성장하였다. 또한 0.75, 1.0mol% 각각 첨가된 (d), (e)는 입자들의 충분한 성장과 함께 기공이 상당히 감소한 것을 볼 수 있다. 그러나 (e)는 NKN-LST 입자의 고유형태를 발견할 수 없었다. 이것은 MnO₂를 적당량 첨가하였을 경우 일정한 크기와 형태로 조밀한 구조를 보이며, 소결성을

향상 시키지만 첨가량이 1.0mol 이상인 경우 과잉 소결로 고유의 입자 형태가 상실 되는 것으로 사료된다.

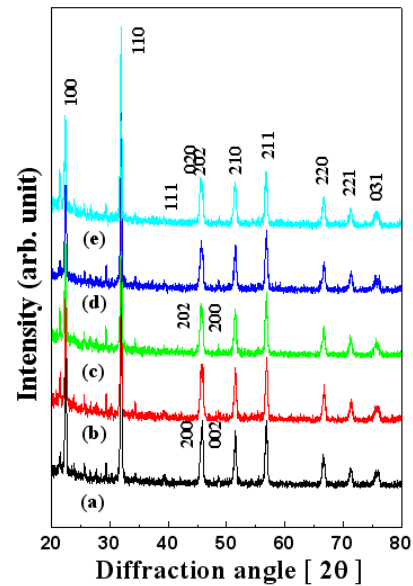


그림 1 MnO₂ 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 X선 회절모양

(a) NKN-LST, (b) 0.25mol%, (c) 0.5mol%, (d) 0.75mol%, (e) 1.0mol%

Fig. 1 XRD patterns of the NKN-LST ceramics with MnO₂ addition : (a) NKN-LST, (b) 0.25mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75mol%, (e) 1.0mol%

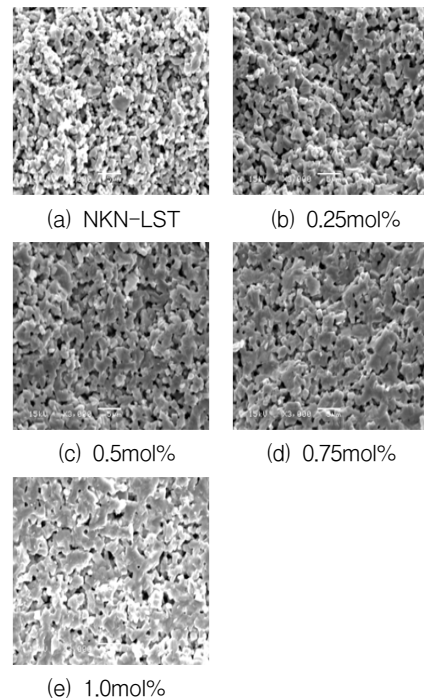


그림 2 MnO₂ 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 미세구조
Fig. 2 Microstructures of the NKN-LST ceramics with MnO₂ addition

그림 3은 1kHz에서 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 유전상수와 유전손실을 나타냈다. 순수한 NKN-LST 세라믹스의 경우 T_c 는 약 $400^\circ C$ 를 나타냈으나 MnO_2 를 0.25mol% 첨가하였을 때 T_c 는 감소하였지만, 그 이상의 MnO_2 를 첨가하였을 때는 약간 증가하였다. 또한 MnO_2 의 첨가량에 따라 순수한 NKN-LST 세라믹스와 비교했을 때 유전상수가 상당히 증가하였고, 유전손실도 증가하였다. 이것은 MnO_2 의 첨가가 NKN의 소결성과 밀도를 향상시켰으며 그 결과 유전특성의 향상을 증가시킨 것으로 생각된다. 또한 MnO_2 첨가로 인해 상전이온도 (T_c)는 순수한 NKN-LST 물질에 비해 감소하는 경향을 나타냈는데 낮은 상전이온도에 의해 NKN-LST 세라믹스의 T_d (depolarization temperature)를 조절할 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 MnO_2 가 1mol% 첨가되었을 때 유전상수와 유전손실이 오히려 감소하였다. 이것은 MnO_2 의 과잉첨가에 따른 과잉소결에 의하여 NKN-LST의 고유입자형태가 사라졌기 때문으로 사료된다.

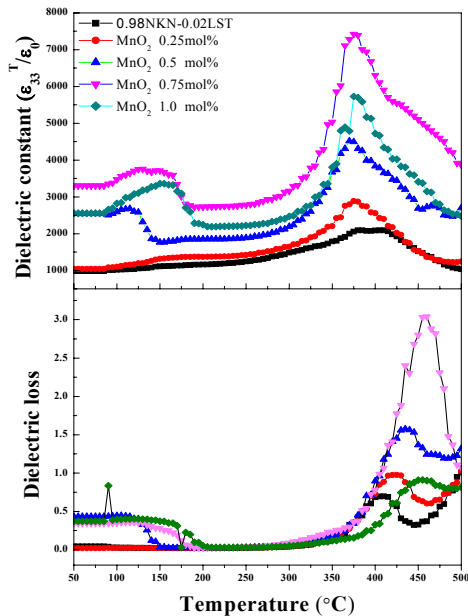


그림 3 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 유전특성
 Fig. 3 Dielectric properties of the NKN-LST ceramics with MnO_2 addition

그림 4는 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선을 나타낸 그림이다. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 NKN-LST 세라믹스의 잔류 분극이 점점 증가하였다. 이것은 MnO_2 가 첨가물로서 밀도를 향상하고 난 소결물질인 NKN 물질의 소결성 향상에 영향을 주는 것으로 설명될 수 있다. 하지만 MnO_2 의 첨가량이 0.75mol%가 되었을 때 포화분극에 이르게 됩니다. 1.0mol%의 MnO_2 를 첨가했을 때에도 0.75mol% 첨가했을 때랑 비슷한 잔류분극 값을 나타내는 이유는 1mm의 얇은 시편이 4.0kV 이상의 전압을 가해주었을 때 증가하는 누설 전류를 시편이 견딜 수 없을 것으로 생각되어 충분히 높은 전압으로 분극 처리를 하지 못했기 때문으로 사료됩니다.

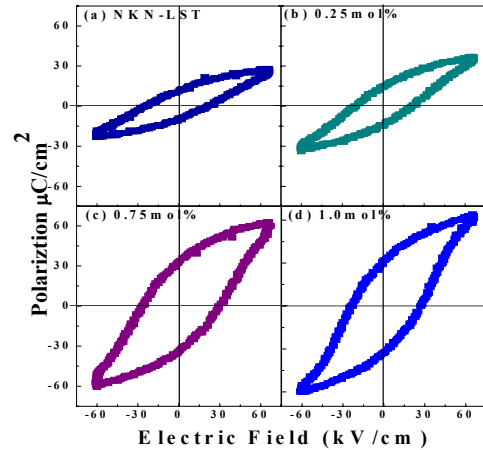


그림 4 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 이력곡선
 Fig. 4 Hysteresis loops of the NKN-LST ceramics with MnO_2 addition

그림 5는 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 상대밀도, 압전상수 그리고 전기기계 결합계수를 나타냈다. MnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도는 점점 증가하였다. 이것으로 MnO_2 는 첨가물로서 밀도의 향상에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 그러나 밀도의 향상과 압전상수와 전기기계 결합계수와 같은 압전특성과는 비례하는 경향을 보이지는 않았다. 압전특성은 MnO_2 가 0.25mol% 첨가되었을 때까지 증가하였다. 그러나 0.5mol%이상에서 압전상수와 전기기계 결합계수 값은 감소하였다. 이것은 MnO_2 가 밀도 향상에 관한 특성은 우수하며 또한 소량 첨가되었을 때는 B-site인 Nb자리에 치환되어 전기적 특성을 향상시키지만, 0.5mol%이상 첨가되었을 때 NKN-LST 세라믹스의 소결 밀도에만 영향을 주는 것이 아니라 구조적으로 영향을 주어 압전상수, 전기기계 결합계수와 같은 압전특성을 감소시키는 것으로 사료된다.

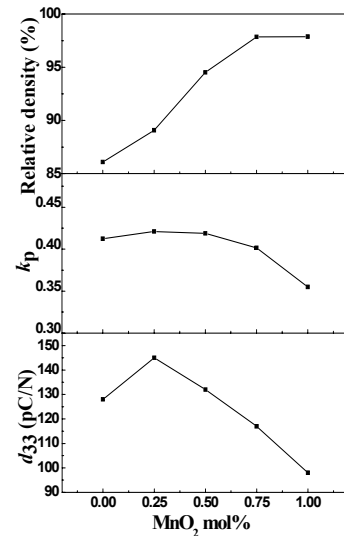


그림 5 MnO_2 첨가량에 따른 NKN-LST 세라믹스의 상대밀도, 압전특성
 Fig. 5 Relative density, piezoelectric properties of NKN-LST ceramics with MnO_2 addition

3. 결 론

NKN-LST 세라믹스는 일반적인 세라믹스 제조방법으로 제작되었다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도, 유전 특성, 압전특성이 향상되는 경향을 보였다. 첨가량이 0.25mol%일때 가장 우수한 압전특성을 나타냈으며 압전상수 와 전기기계 결합계수의 값은 각각 145 pC/N 과 0.421을 나타냈다. 하지만 0.5mol% 그 이상의 MnO₂를 첨가하였을때 압전상수와 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타냈고 이것은 MnO₂가 첨가물로서의 역할 뿐 아니라 NKN-LST 세라믹스의 B-site의 Nb 자리에 치환되어 NKN-LST 세라믹스의 구조에 변화를 초래하기 때문이다. 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

참 고 문 헌

[1] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, J. H. Koh, J. Korean Phys. Soc. Vol. 56, No. 1 399-401, 2010.

[2] D. GaO, K. Kwok, D. Lin, and H. Cha, J. Mater Sci.,44, 2466, 2009.

[3] M. Matsubra, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, T. Yogo, K. Kikuta, J. Am. Ceram. Soc., 88, 1190, 2005.

[4] J. H. Chung, K. W. Ryu, S. G. Lee, Y. H. Lee, The Trans. KIEE, Vol. 41, No. 5 517-524, 1992.

[5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Hommal, T. Nagaya and M. Nakamura, Nature, 88 432, 2004.

[6] Y. J. Cha, Y. H. Jeong, Y. J. Lee, J. H. Paik, S. Nahm, J. Japanese of Applied Physics Vol. 49, 020205, 2010.

[7] D. H. Lee, S. H. Lee, S.P. Nam, Y. H. Lee, The Trans. KIEE, Vol. 59, No. 11, 2021-2025, 2010.

저 자 소 개



이 승 환 (李 承 桓)

2008년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
2010년 동 대학원 전자재료공학과 졸업 (석사).
현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 박사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : inyoungezz@nate.com



남 성 필 (南 成 必)

2009년 광운대학교 전자재료공학과 졸업 (박사)
현재 한국전기연구원 스마트그리드 연구원
E-mail : redheart@kw.ac.kr



이 동 현 (李 東 泫)

2009년 수원대학교 전자공학과 졸업.
현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 석사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : heny1945@nate.com



이 성 갑 (李 成 甲)

1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업 (석사).
1991년 동 대학원 전자재료공학과(박사).
현재 경상대학교 세라믹공학과 교수.
Tel : 055-758-1987
E-mail : lsgap@gnu.ac.kr



이 상 철

1998년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
2000년 동 대학원 전자재료공학과 졸업 (석사).
현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 박사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : lsc3787@skcsolmics.com



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업.
1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사).
1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사).
현재 광운대 전자정보대 전자재료공학과 교수.
Tel : 02-940-5164
Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@kw.ac.kr