

# 소결온도에 따른 $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

이태호<sup>1</sup>, 여진호<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경상대학교 세라믹공학과

## Structural and Electrical Properties of $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$ Ceramics with Variation of Sintering Temperature

Tae-Ho Lee<sup>1</sup>, Jin-Ho Yeo<sup>1</sup>, and Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Ceramic Engineering, Eng. Res. Inst. Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received May 22, 2012; Revised June 24, 2012; Accepted June 25, 2012)

**Abstract:** In this study, lead-free  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  ceramics were fabricated by conventional mixed oxide method. Structural and electrical properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  ceramics with the variation of sintering temperature were investigated. As results of x-ray diffraction analysis, all specimens showed a typical polycrystalline perovskite structure without presence of the second phase. Sintered density increased with an increases of sintering temperature and the specimen sintered at 1,020°C showed the maximum value of 4.5 g/cm<sup>3</sup>. The average grain size of the  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimen sintered at 1,020°C is about 0.83 μm. Electromechanical coupling factor, relative dielectric constant and dielectric loss of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens sintered at 1,020°C were 0.252, 741 and 0.043% respectively.

**Keywords:** Structural properties, NKN, Electromechanical coupling factor, Dielectric constant

### 1. 서 론

현대 전자 산업의 발전은 그 구성 재료인 부품소재에 크게 의존하고 있으며, 전자부품소재의 발달은 군사, 항공, 의료 및 일반 전자산업에 이르기 까지 산업 전반에 걸쳐 큰 영향을 미치고 있다 [1]. 이러한 전자 부품 소재 중에서 압전 세라믹 재료는 소재에 인가된 기계적 에너지가 전기적 에너지로 또는 그 역으로 변환하는 압전성 (piezoelectricity)을 나타내는 재료로

서, 초음파센서, 압전 변압기, 액추에이터, 필터, 레조네이터 등과 같은 여러 분야에서 이용되고 있으며, 특성 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [2-4].

현재 일반적으로 활용되고 있는 대표적인 압전 세라믹 재료로는  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) 물질이다 [5]. PZT는 Zr과 Ti의 조성변화 및 불순물 첨가에 따라 우수한 압전특성을 나타내는 재료이지만, 기본 조성에 인체에 유해한 납(Pb) 성분을 포함하고 있으며, 최근 환경문제에 대한 우려로 인해 이에 대한 대체물질의 연구 개발이 활발하게 진행되고 있는 상황이다. 최근 PZT를 대체할 비납계 (lead-free) 압전 세라믹스 물

a. Corresponding author: [lsgap@gnu.ac.kr](mailto:lsgap@gnu.ac.kr)

질로 BaTiO<sub>3</sub>(BT), SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT), (Bi,Na)TiO<sub>3</sub>(BNT) 및 (Na,K)NbO<sub>3</sub>(NKN) 등 다양한 물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 [6-8], 이 중에서 NKN계 세라믹스는 높은 상전이 특성과 우수한 전기기계 결합계수 특성을 가지고 있어, PZT를 대신할 비납계 압전체 재료의 대체 물질로써 주목을 받고 있다. 그러나 기본 조성의 Na ( $T_{b.p.} = 1,177$  K)와 K ( $T_{b.p.} = 1,043$  K) 성분은 공기 중의 수분을 흡수하는 조해성과 시편 제조 시 낮은 분해온도로 인해 휘발되는 단점을 가지고 있다. 따라서 NKN 물질을 압전 세라믹 재료로의 응용을 위해, 다양한 불순물 및 SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub> 등의 화합물을 첨가한 고용체를 제작하여 Na, K 원소의 휘발 억제와 소결밀도를 높이기 위한 방향으로 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 NKN 세라믹스의 소결밀도 향상에 따른 우수한 구조적, 전기적 특성을 얻기 위해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 각각 0.07 mol% 고용시킨 (Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Bi<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Ti<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub> 시편에 불순물로 MnO<sub>2</sub>를 0.08 mol% 첨가하였으며, 소결온도를 1,000°C~1,060°C로 하여 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 소결온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하였으며, 실용소재로의 응용 가능성에 대해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 (Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Bi<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Ti<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub> - 0.08MnO<sub>2</sub> 시편 제작을 위해 고순도의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99%), TiO<sub>2</sub>(99%), MnO<sub>2</sub>(99%)를 원료 물질로 사용하였으며, 소결온도를 1,000°C부터 1,060°C까지 변화시켰다. 먼저 시료를 전자저울을 이용하여 칭량한 후, 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 알루미늄 도가니로 950°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 다시 분쇄하고 PVA를 3 wt% 만큼 섞어 혼합하였다. 혼합한 시료를 원통형 몰더( $\Phi = 12$  mm)에 넣고, 1,000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였으며, 일축 가압된 시편은 CIP (cold isostatic press)를 이용해 30 MPa의 압력을 가해주었다. 시편의 소결온도와 시간은 각각 1,000°C~1,060°C, 10시간으로 하였으며, 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 전극을 형성한 후 600°C에서 10분 간 열처리하였다.

시편의 전기적 특성을 측정하기 위해 모든 시편에 대해 30 kV/cm의 직류전계를 120°C의 온도에서 30분 간 인가하여 분극처리를 행하였다. 미세구조 및 결정학적 특성을 관찰하기 위해 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 이용하여 구조적 특성을 관찰하였으며, LCR-meter (Fluke 6306, USA)를 사용하여 유전 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 (Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Bi<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Ti<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub>-0.08MnO<sub>2</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 소결온도 변화에 따른 시편의 X-선 회절 모양의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편은 우선 배향성과 Na 또는 K의 휘발에 기인한 2차상 등이 없는 다결정성의 유사 입방 (pseudo-cubic) 페로브스카이트 결정구조를 나타내었다.

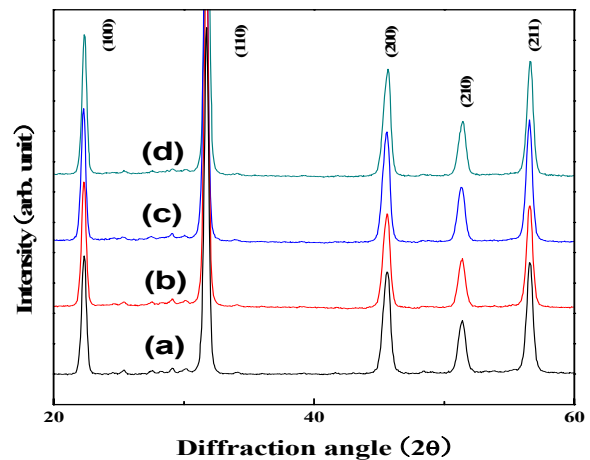
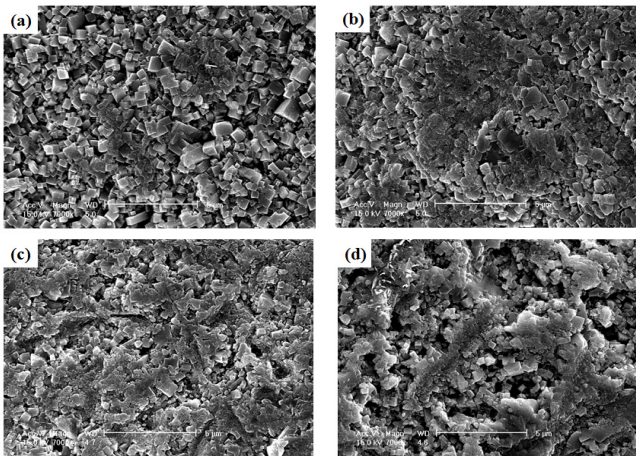
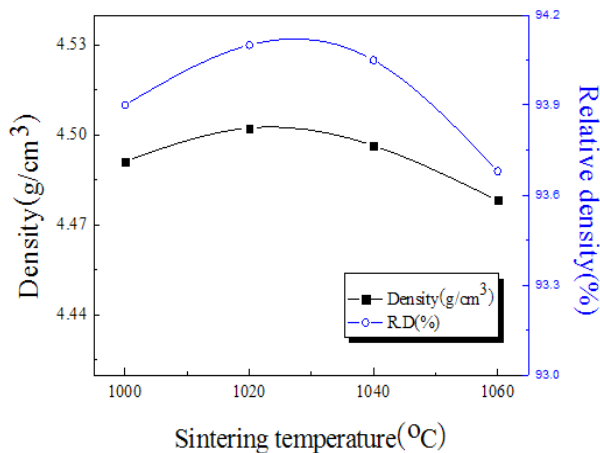


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Bi<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Ti<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub>-0.08MnO<sub>2</sub> specimens with variation of sintering temperature; (a) 1,000°C, (b) 1,020°C, (c) 1,040°C, and (d) 1,060°C.

그림 2는 (Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Bi<sub>0.07</sub>)(Nb<sub>0.93</sub>Ti<sub>0.07</sub>)O<sub>3</sub>-0.08MnO<sub>2</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 표면 미세 구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 1,000°C에서 1,060°C까지 증가함에 따른 평균 결정립의 의존성은 관찰되지 않은 반면, 소결온도가 1,020°C의 경우 가장 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 Na, K 및 Bi 원소의 용융에 기인한 액상의 형성에 따른



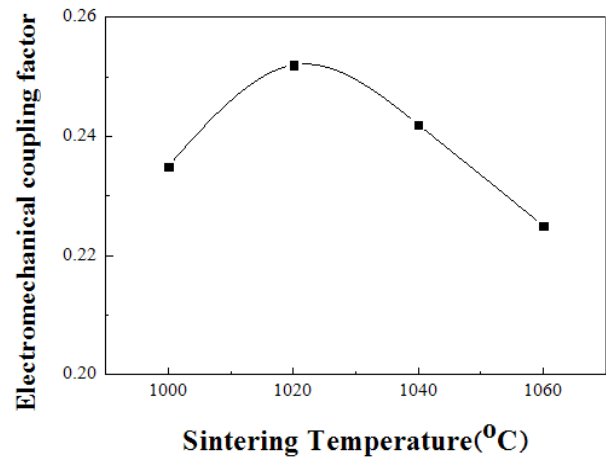
**Fig. 2.** Surface microstructure of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; (a) 1,000°C, (b) 1,020°C, (c) 1,040°C, and (d) 1,060°C.



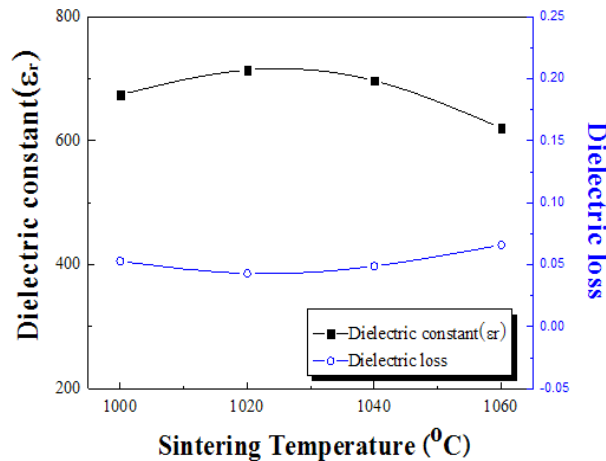
**Fig. 3.** Sintered and relative density of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; 1,000°C, 1,020°C, 1,040°C, and 1,060°C.

현상으로 관찰되며, 소결온도가 1,060°C의 경우에는 과잉소결로 인한 저융점 원소의 휘발에 기인하여 시편 내 거대 기공이 관찰되었다. 1,020°C에서 소결된  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  시편의 평균 결정립 크기는 약 0.78  $\mu\text{m}$ 이었다.

그림 3은  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  세라믹스의 소결온도에 따른 소결밀도와 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결온도가 1,020°C에서 소결밀도와 상대밀도는 각각 4.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 94.05%의 최댓값을 나타



**Fig. 4.** Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; 1,000°C, 1,020°C, 1,040°C, and 1,060°C.



**Fig. 5.** Dielectric constant and dielectric loss of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; 1,000°C, 1,020°C, 1,040°C, and 1,060°C.

낸 후 소결온도가 더욱 증가함에 소결밀도와 상대밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 특성은 그림 2의 미세구조 특성에서 고찰한 바와 같이 1,020°C에서 소결시킨 시편의 경우 액상형성에 의해 최대 소결밀도 특성을 나타낸 반면, 1,040°C 이상에서 소결시킨 시편의 경우에는 Na, K, Bi 원소의 휘발에 기인하여 소결밀도가 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 4는  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  세라믹스의 소결온도에 따른 전기기계 결합계수( $k_p$ )를

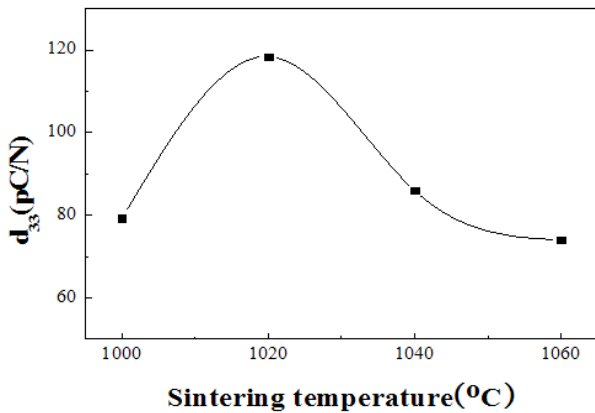


Fig. 6. Piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; 1,000°C, 1,020°C, 1,040°C, and 1,060°C.

나타낸 것이다. 소결온도가 1,020°C일 때 전기기계결합계수는 0.252로 최댓값을 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 구조적 특성에 고찰한 바와 같이 1,020°C에서 소결시킨 시편의 경우 치밀한 미세구조 특성으로 인해 최대 전기기계 결합계수 특성을 나타낸 반면, 소결온도가 1,040°C 이상의 경우에는 과잉소결로 인한 시편 내 기공이 형성으로 전기기계 결합계수 특성이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 5는  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  세라믹스의 소결온도에 따른 유전 상수와 유전 손실을 나타낸 것이다. 소결온도가 1,020°C까지 증가함에 따라 유전 상수는 증가하고 유전 손실은 감소하는 경향을 나타내었으며, 1,040°C 이상에서 소결시킨 시편의 경우 유전상수는 감소하는 경향을, 유전손실은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 1,040°C 이상에서 과잉 소결시킨 시편의 경우 시편 내부에 기공의 형성에 기인한 것으로 판단되며 1,020°C에서 소결시킨 시편에서 유전상수와 유전손실은 각각 741, 0.043%의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  세라믹스의 소결온도에 따른 압전상수( $d_{33}$ )을 나타낸 것이다. 소결온도가 1,020°C까지 증가함에 따라 압전상수는 증가되어 나타내었으며 최댓값 118(pC/N)을 나타낸 후 그 이후의 온도에서는 압전특성이 감소하는 경향을 나타내었다. 1,020°C에서 높은 밀도가 압전특성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

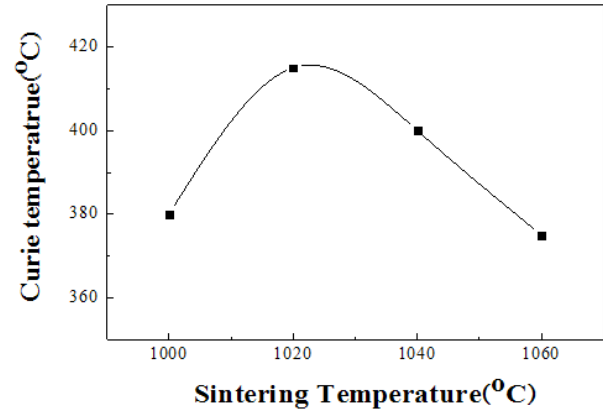


Fig. 7. Curie temperature of  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  specimens with variation of sintering temperature; 1,000°C, 1,020°C, 1,040°C, and 1,060°C.

그림 7은  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  세라믹스의 소결온도에 따른 큐리온도 특성을 나타낸 것이다. 1,020°C에서 소결시킨 시편의 경우 상전이 온도는 415°C의 최댓값을 나타내었으며, 소결온도가 1,040°C 이상으로 증가함에 따라 큐리온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 시편내부에 기공이 존재하는 경우, 기공에 의한 소극전계의 발생으로 인해 자발분극 및 상전이온도인 큐리온도가 감소하는 특성을 나타낸다. 따라서 본 실험의 소결온도 증가에 따른 큐리온도의 감소 특성도 시편 내부의 기공에 의한 소극전계에 기인한 것으로 고려된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Bi}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3-0.08\text{MnO}_2$  시편의 소결온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결온도가 증가함에 따라 시편의 소결 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 1,020°C에서 소결시킨 시편에서 최대 4.5 g/cm<sup>3</sup>의 최대 소결밀도 특성을 나타내었다.
2. 1,020°C에서 소결시킨 시편에서 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었으며, 전기기계 결합계수, 유전상수 및 유전손실은 각각 0.252, 741, 0.043%의 우수한 특성을 나타내었다.

3. 소결온도가 증가함에 따라 상전이 온도인 큐리 온도는 증가하였으며, 1,020°C에서 소결시킨 시편에서 415°C의 최댓값을 나타내었다. 이는 시편내부에 존재하는 기공에 의한 소극전계의 발생으로 기인한 것으로 판단된다.

### REFERENCES

- [1] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, and J. S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1072 (2004).
- [2] R. Zuo, J. R. R. Cen, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2010 (2006).
- [3] B. Q. Min, J. F. Wang, P. Qi, and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054103 (2007).
- [4] Y. H. Kim, D. Y. Heo, W. P. Tai, and J. S. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **45**, 363 (2008).
- [5] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications" (North holland, Amsterdam, 1911) p. 101.
- [6] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, and J. H. Koh, *J. Korean Phys. Soc.*, **56**, 399 (2010).
- [7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
- [8] R. J. Xie, Y. Akimune, R. Wang, N. Hirotsaki, and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7404 (2003).