

MnO₂ 첨가에 따른 무연 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb-free Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ Ceramics with MnO₂ Addition

이미영¹, 류성림¹, 류주현^{2,a}, 정광현³, 정영호⁴, 홍재일⁵, 윤현상⁶
(Mi-Young Lee¹, Sung-Lim Ryu¹, Ju-Hyun Yoo^{2,a}, Kwang-Hyun Chung³, Yeong-Ho Jeong⁴,
Jae-Il Hong⁵, and Hyun-Sang Yoon⁶)

Abstract

In this study, 0.96Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃ + 0.04SrTiO₃ + 0.3 wt% Nb₂O₅+0.2 wt% La₂O₃ + xwt % MnO₂ were investigated as a function of the amount of MnO₂ addition in order to improve dielectric and piezoelectric properties of Lead-free piezoelectric ceramics. With increasing the amount of MnO₂ addition, the density, electromechanical coupling factor(k_p), piezoelectric constant(d₃₃, g₃₃) and curie temperature(T_c) showed the maximum value of 5.7 g/cm³, 38 %, 219 pC/N, 26 mV·m/N and 320 °C at 0.1 wt% MnO₂ addition, respectively, and mechanical quality factor(Q_m) showed the maximum value of 158 at 0.3 wt% MnO₂ addition.

Key Words : Pb-free ceramics, Piezoelectric constant(d₃₃), Electromechanical coupling factor(k_p), MnO₂

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로써 많은 응용분야에서 이용되고 있다. PbTiO₃와 PbZrO₃의 고용체에서 정방정계-삼방정계의 상경계(MPB)에서 강한 압전성을 가지며 390 °C부근에서 Curie 온도를 가지는 PZT 고용체 [1]가 발견됨에 따라서 이 세라믹스를 이용해서 압전 정효과, 역효과를 이용한 압전액츄에이터, 압전 트랜듀서, 센서, 레조네이터 등의 활용에 대한 연구

가 활발하게 이루어지고 있다[2-4]. 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 1000 °C 이상에서 급격하게 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 압전특성이 우수한 비납계 세라믹스 조성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

Smolenskii에 의해 알려진 perovskite형을 가지는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다.[5] 강한 압전성과 320°C 정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극(P_r)특성을 가지고 있어서 납을 기본조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 여겨되고 있다. 그러나, BNT 세라믹스는 200 °C 부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73 kV/cm의 항전계(E_c), 분극과정 중 높은 도전성으로 인한 분극처리의 어려움 등을 가지고 있어서 이 BNT 세라믹스에 BaTiO₃, CeO₂,

1. 충주대학교 신소재공학과
2. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)
3. 인하대학교 전기공학과
4. 한전전력연구원
5. 동서울대학 전기과
6. 경문대학 전기과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2004. 6. 17
1차 심사 : 2004. 6. 25
심사완료 : 2004. 9. 6

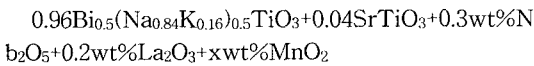
BiO₂, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량으로 비납계세라믹스의 압전특성을 향상시키는 연구가 활발히 수행되고 있다[6-9]. 이 중에서 Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO₃(BNKT)세라믹스에서 x=0.16~0.2 부근에서 삼방정상인 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃와 정방정상인 (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ 사이의 상경계가 존재하며, 이 상경계 부근에서 PZT의 상경계 특성과 유사한 높은 유전 및 압전특성이 발견되었다[10].

따라서, 본 연구에서는 Bi(Na,K)TiO₃ 세라믹스에 불순물로서 MnO₂를 첨가시켜, 첨가량에 따라 제조된 시편의 압전 및 유전특성을 조사하여 무연 압전 압력센서로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



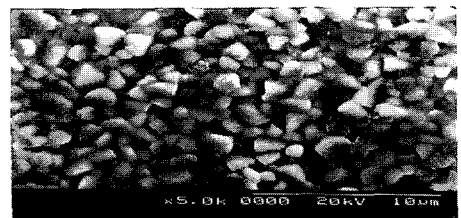
위 조성에서 Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, K₂CO₃, SrCO₃, Nb₂O₅, La₂O₃와 MnO₂를 출발원료로 사용하였으며, x=0~0.5로 변화를 주었다. 조성에 따른 시료는 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 800 °C에서 1 시간 하소하였다. 하소된 파우더를 24시간동안 재혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 5 %를 첨가하고 21mmφ 몰더로 1 ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 5 °C/min로 하여 1150 °C의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 후, 650 °C에서 10 분간 열처리하고 25 °C의 절연유 속에서 40 kV/cm의 직류전계를 15분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

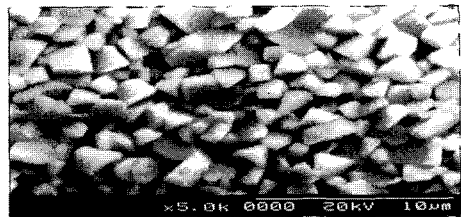
유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM(Hitachi, S-2400)과 X선 회절기(Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294 A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

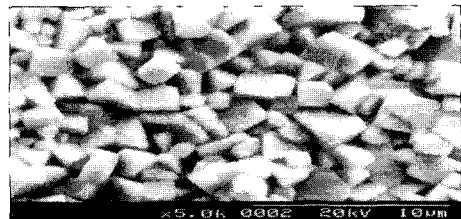
그림 1은 MnO₂ 첨가에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그레인 크기는 MnO₂의 첨가량에 따라 증가하는 특성을 나타내었으며, 0.5 wt%첨가시 약 2.3 μm로 최대값을 보였다. 그러나, 0.2 wt% 이상의 첨가시에서는 그레인의 크기가 균일하지 못하고 치밀도는 감소하는 특성을 나타내었고, 0.3 wt%이상에서는 그레인 성장의 증가율이 감소하는 특성을 보였다.



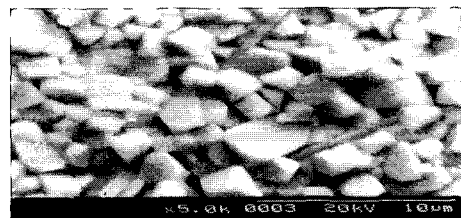
(a) 0 wt% MnO₂



(b) 0.1 wt% MnO₂



(c) 0.3 wt% MnO₂



(d) 0.5 wt% MnO₂

그림 1. MnO₂ 첨가에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with MnO₂ addition.

그림 2는 MnO₂ 첨가에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량의 증가에 따라 0.1 wt% 첨가시 약 5.79 g/cm³로 밀도가 증가하는 경향을 보이고, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 시편의 미세구조 변화 특성에서 알 수 있듯이, MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.1 wt%첨가시에는 그레인의 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하다가 그 이상 첨가시에는 그레인의 치밀도가 감소하고 기공율이 증가하여 밀도가 저하하는 것으로 사료된다.

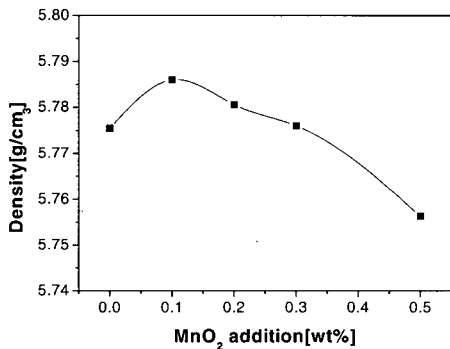


그림 2. MnO₂ 첨가에 따른 시편의 밀도.
Fig. 2. Density with MnO₂ addition.

그림 3은 MnO₂ 첨가에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량에 관계없이 모든 시편은 (200)피크를 나타내며 삼방정상의 상특성을 나타내었고 상변화는 나타나지 않았으며, 페로브스카이트 구조의 단일상을 갖는 특성을 나타내었다. 또한, 2차상은 나타나지 않았다.

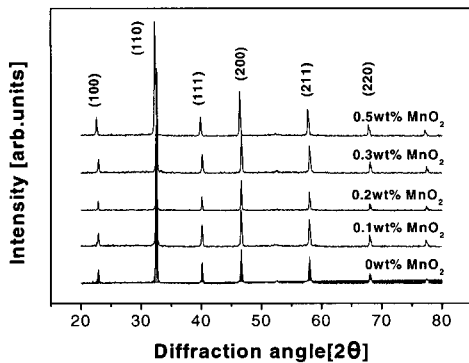


그림 3. MnO₂ 첨가에 따른 X-ray 회절 패턴.
Fig. 3. XRD pattern with MnO₂ addition.

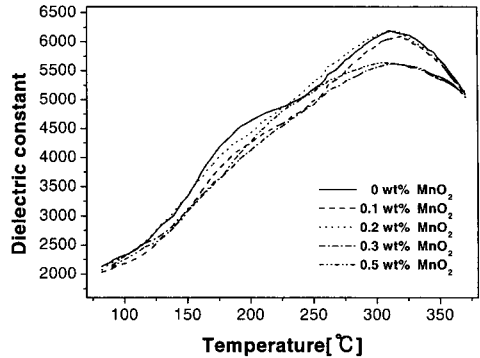


그림 4. MnO₂첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant with MnO₂ addition.

그림 4는 MnO₂ 첨가에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸다. Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스는 온도의 증가에 따라 강유전상-반강유전상-상유전상의 상전이 특성을 나타냈으며, MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도 부근에서의 유전상수의 피크는 완화되는 특성을 보였고, 큐리온도(T_c)는 0.1 wt% 첨가시 320°C로 최대값을 나타내었으며, 첨가량에 따라 큰 변화는 나타나지 않았다. 이러한 특성은 MnO₂ 첨가에 의한 Mn³⁺이온이 페로브스카이트 구조(ABO₃)인 Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ 세라믹스에서 이온치환을 발생시킨 것으로 사료된다.

그림 5는 MnO₂ 첨가에 따른 전기기계 결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.1 wt%첨가시 38 %로 최대값을 보이고, 그 이상 첨가시에는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 밀도특성에서 알 수 있듯이, 0.1 wt% MnO₂ 첨가시에는 밀도의 증가와 첨가제로서 사용한 Nb₂O₅와 La₂O₃의 소프트너효과가 작용하여 전기기계결합계수는 최대값을 나타내고, 그 이상의 첨가시에는 밀도와 소프트너 작용이 감소하여 감소한 것으로 사료된다.

그림 6은 MnO₂ 첨가에 따른 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 증가하는 특성을 나타내었으며 0.3 wt%첨가시 158로 최대값을 보이고 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 0.67Å의 이온반경을 갖는 Mn³⁺이온이 0.68Å의 이온반경을 갖는 Ti⁴⁺이온에 치환되어 하드너로서 작용한 것으로 사료되며, 0.5 wt%첨가시에는 점차 고용한계에 접근하여 감소한 것으로 사료된다.

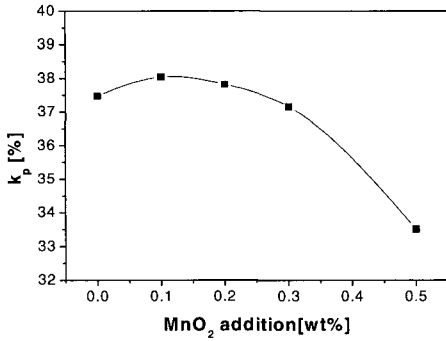


그림 5. MnO₂ 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p).
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with MnO₂ addition.

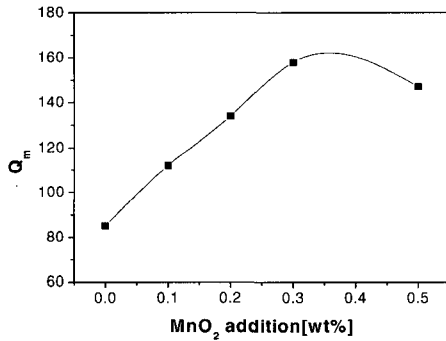


그림 6. La₂O₃ 첨가에 따른 기계적품질계수(Q_m).
Fig. 6. Mechanical quality factor with La₂O₃ addition.

그림 7은 MnO₂첨가에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었으며 0.5 wt%첨가시에는 다소 증가하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 기계적품질계수(Q_m)의 특성과 일치하고 있으며, Mn³⁺이온의 하드너작용에 의하여 유전상수는 감소되는 것으로 사료된다[11]. 또한, 0.5 wt%에서의 유전상수의 증가는 MnO₂의 파잉첨가로 인하여 하드너작용이 점차 감소하고 그레인 크기는 증가하여증가한 것으로 사료된다.

그림 8은 MnO₂ 첨가에 따른 압전전하상수(d₃₃)와 압전전압상수(g₃₃)를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가에 따른 압전상수의 변화는 0.1 wt%첨가시에 크게 증가하는 특성을 나타내었으며, 그 이상의 첨가에서는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한

특성은 MnO₂ 첨가에 따른 밀도와 전기기계결합계수의 특성과 일치하고 있으며, 적은 양의 MnO₂첨가시 밀도의 증가와 첨가제로 사용된 Nb₂O₅와 La₂O₃의 소프트너 효과에 의하여 증가하고 많은 양의 MnO₂첨가시에는 하드너 작용이 크게 되어 감소하는 것으로 사료된다. MnO₂첨가에 따른 시편의 물성을 표 1에 나타내었다.

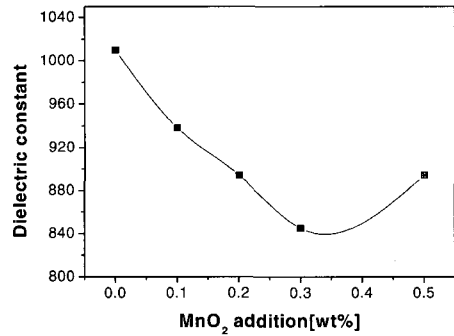


그림 7. MnO₂ 첨가에 따른 유전상수.
Fig. 7. Dielectric constant with MnO₂ addition.

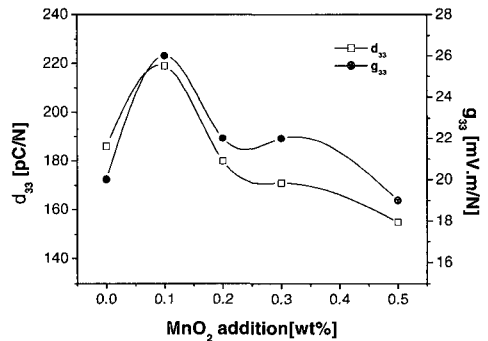


그림 8. MnO₂ 첨가에 따른 압전상수.
Fig. 8. Piezoelectric constant with MnO₂ addition.

표 1. MnO₂ 첨가에 따른 시편의 물성.
Table 1. Physical properties of specimen with MnO₂ addition.

MnO ₂ [wt%]	Density [g/cm ³]	Grain size [μm]	k _p [%]	Q _m	ε _r	d ₃₃ [pC/N]	g ₃₃ [mV·m/N]	T _c [°C]
0	5.77	1.37	37.4	85	1010	186	20	310
0.1	5.78	1.65	38.0	112	938	219	26	320
0.2	5.78	1.91	37.8	134	894	180	22	315
0.3	5.77	2.21	37.1	158	845	171	22	314
0.5	5.75	2.32	33.5	147	894	155	19	305

4. 결론

본 연구에는 BNKT조성 세라믹스에 MnO₂ 를 첨가시켜 첨가량에 따른 유전적, 압전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.1 wt% 첨가시에 최대값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었으며, 그 레인 크기는 증가하는 특성을 나타내었다.

2. 유전상수는 MnO₂첨가량에 따른 하드너 작용에 의하여 감소하는 특성을 나타내었으며, 큐리온도는 0.1 wt%에서 320 °C로 최대값을 나타내었고, 제작된 시편은 삼방정상의 상특성을 나타내었다.

3. 전기기계 결합계수와 압전상수는 0.1 wt% MnO₂ 첨가시 밀도의 증가와, Nb₂O₅와 La₂O₃의 소프트너 작용에 의하여 각각 38 %와 21 pC/N로 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다.

4. 기계적 품질계수는 MnO₂첨가량이 증가함에 따라 Mn³⁺이온의 하드너작용에 의하여 증가하였으며, 작은 양의 MnO₂첨가시에는 소프트너로서 첨가된 Nb₂O₅와 La₂O₃의 소프트너작용과 동시에 하드너로서 복합치환효과를 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press London, p. 115, 1971.
 [2] 이수호, 류주현, "전왜 액츄에이터의 특성 및 기술동향", 전기전자재료학회지, 11권, 2호, p. 164, 1998.
 [3] 민석규, 류주현, "전극직경크기에 따른 SMD형 PbTiO₃계 세라믹 공진자의 전기적특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 671, 2002.
 [4] 정영호, 홍재일, 류주현, 박창엽, "부분방전검출용 결합진동모드 음향방출센서의 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 12호, p. 1195,

1999.
 [5] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agrano vskaya, and N. N. Krainik, Sov. Phys.-Solid State(Eegl.Tranl.), Vol. 2, No. 11, p. 2651, 1961.
 [6] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, "(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2236, 1991.
 [7] X. Wang, H. L. Chan and C. Choy, "piezoelectric and dielectric properties of CeO₂-added(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free eramics", Solid State Communication. Vol. 125, p. 395, 2003.
 [8] T. Takenaka, United State Patent, 6004474, 1999.
 [9] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1299, 2001.
 [10] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ systems", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.
 [11] Yuhuan Xu, "Ferroelectric materials and their application", North-Holland, Amsterdam, p. 136, 1991.