

CeMnO₃ 치환된 (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

오영광¹, 류주현^{1,a}, 마석범², 정영호³

¹ 세명대학교 전기공학과

² 용인송담대학 조명인테리어학과

³ 충주대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ Ceramics Substituted with CeMnO₃

Young-Kwang Oh¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Suk-Burm Mah², and Yeong-Ho Jeong³

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² Department of Electrical Facilities, Yong-In Songdam College, Yongin 449-710, Korea

³ Department of Electrical Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received January 16, 2011; Revised January 20, 2011; Accepted February 07, 2011)

Abstract: In this study, non-stoichiometric $1-x[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3] + x CeMnO_3 + 0.8 \text{ mol\%CuO} + 0.2 \text{ wt\% Ag}_2\text{O}$ ($x=0, 0.005$) ceramics were prepared by a conventional mixed oxide and carbonate method, their dielectric and piezoelectric properties were investigated with the variations of sintering temperature. As CeMnO₃ substitution increased, the density, piezoelectric constant(d_{33}) and dielectric constant(ϵ_r) were increased and the mechanical quality factor(Q_m) was decreased. At the sintering temperature of 1100°C, the density, electromechanical coupling factor(k_p), dielectric constant(ϵ_r) and piezoelectric constant(d_{33}) of 0.5mol% CeMnO₃ specimen showed the optimum values of 4.475 g/cm³, 0.437, 552 and 166 pC/N, respectively. However, the mechanical quality factor(Q_m) showed the minimum value of 380.

Keywords: Non-stoichiometric, Lead-free, Piezoelectric properties, CeMnO₃

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃계 압전세라믹스는 그들의 우수한 유전 및 압전특성과 압전특성의 온도 안정성이 좋기 때문에 많은 디바이스 응용분야에 광범위하게 사용되어져 왔다 [1]. 그러나, PbO를 60 wt% 이상 포함한 PZT계 세라믹스는 일반적으로 1000°C 이상에서 소결하므로 소결 시 급격히 PbO의 휘발로 인해 환경오염 및 인체에 유해한 문제점들을 많이 발생 시켜 최근 국제

적으로 PbO의 사용을 제한하고 있는 실정이다.

최근들어 친환경적인 면을 고려해 PZT계 세라믹스를 대체할 무연 (lead-free) 압전세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중에서 alkali niobate를 기초로 한 페로브스카이트 구조의 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) 세라믹스는 높은 큐리온도와 좋은 강유전 특성 및 압전특성 때문에 PZT계 세라믹스를 대체할 가장 잠재성 있는 후보재료 중의 하나로 고려되고 있다 [2].

그러나, NKN계 세라믹스는 원료의 주요 성분 중 하나인 탄산칼륨(K₂CO₃)의 큰 조해성과 높은 휘발성

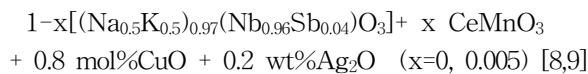
a. Corresponding Author; juhyun57@semyung.ac.kr

때문에 보통의 소결공정으로는 소결이 잘 되고 치밀한 세라믹스를 얻기가 매우 어렵다. 이러한 이유로, NKN계 세라믹스의 치밀성과 소결성을 개선시키기 위하여 hot pressing, hot forging, RTGG (reactive template grain growth), SPS (spark plasma sintering)와 같은 여러가지 방법들을 이용하여 고밀도의 압전 세라믹스를 제조하고 있지만, 위와 같은 방법은 대량 생산 과정에 있어서 고비용 문제를 가지고 있기 때문에 저가격에 따른 대량 생산면을 고려하면 바람직하지 않다. 그러므로 보통 산화물혼합법을 이용한 공정으로도 NKN계 세라믹스의 소결성을 향상시키고 동시에 우수한 압전특성을 얻기위해 많은 연구가 진행되어지고 있다. 그 중에서 $K_4CuNb_8O_{23}$ 와 $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ 등과 같은 소결조제를 첨가하여 소결성을 향상시키고 압전 특성을 개선시키는 방법과 AETiO₃ (AE : Alkali Earth)의 이 성분을 치환하여 온도 안정성을 높이며 압전 특성을 개선하는 방법들이 크게 주목받으며 연구되고 있다 [3-7].

따라서 본 연구에서는 비화학양론적 조성 무연 (Na,K)NbO₃계 세라믹스에 A-site 와 B-site에 각각 Ce이온과 Mn이온을 치환하여 산화물 혼합법을 이용한 소결방법으로 제조하였으며 소결온도 변화에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 10⁻⁴g 까지 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 ϕ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 볼밀한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미나 도가니로 900℃에서 6시간 하소하였다. 하소된 시료는 Ag₂O를 소결조제로 첨가하여 24시간 동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt% 수용액)를 혼합하여 21 ϕ의 몰더로 2 ton/cm²의 힘으로 성형하여 600℃에서 3시간 burn out 하였다. 제작된 시편은 1040℃~1120℃의 소결온도에서 5시간 동안 소결 하였으며 특성측정을 위하여 1 mm로 연마 후 Ag전극을 도포한 후 600℃에서 열처리를 하였다.

제작된 시편은 120℃의 실리콘 오일에서 4 kV/mm의 직류전계를 가하여 분극 처리를 하였으며 24시간 경과 후 제 특성을 측정하였다.

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (x-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법 (linear intercept technical method)을 사용하여 산출하였으며, 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적 품질계수 (Qm)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0mol% CeMnO₃와 0.5mol% CeMnO₃ 치환량과 소결온도에 따른 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편은 페로브스카이트 구조를 나타내었으며 (202)와 (020) 피크를 보아, 시편의 결정구조는 orthorhombic상을 나타내었다.

그림 2는 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 함께 소결온도에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 것처럼 CeMnO₃량이 0 mol%일 때 세라믹스의 입도는 소결온도의 증가와 함께 증가되는 것을 볼 수가 있다. 소결온도의 증가에 따라 입도가 증가하는 이유는 CuO와 Ag₂O를 첨가함으로써 액상의 형성으로 인해 입도성장과 치밀화를 개선시킨 것으로 사료된다 [8,9].

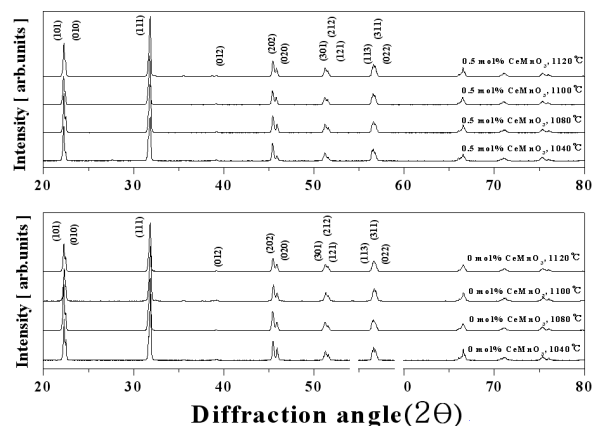


Fig. 1. XRD pattern of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics sintered at different temperature.

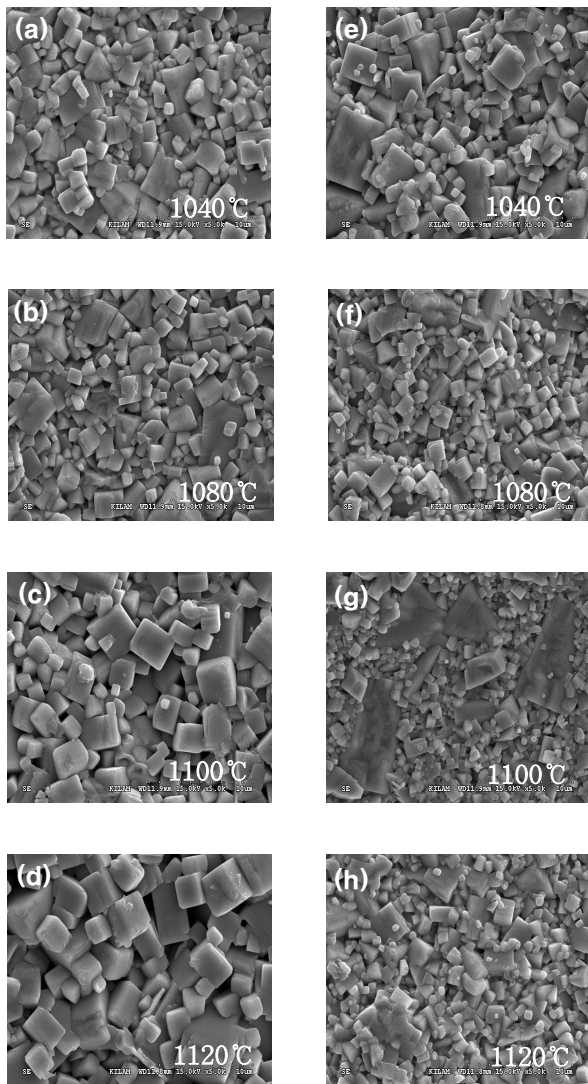


Fig. 2. Microstructure with various sintering temperature (a-d : 0 mol% CeMnO₃, e-g : 0.5 mol% CeMnO₃).

반면에, CeMnO₃량이 0.5 mol% 치환된 시편의 입도는 소결온도의 증가에 따라 감소되어졌으며, CeMnO₃량이 0 mol% 치환된 시편에 비해 입도가 감소하였다. 이러한 결과는 CeMnO₃가 치환되면서 고상 소결온도가 증가하여, 입도성장을 억제한 것으로 사료된다.

그림 3은 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 시편의 밀도와 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 밀도는 증가하는 특성을 나타내었으며, 0.5 mol% CeMnO₃를 치환하였을 때 1080 °C 이상의 소결온도에서 0 mol% CeMnO₃를 치환한 시편의 밀도에 비해 비교적 높은 값을 나타내었다.

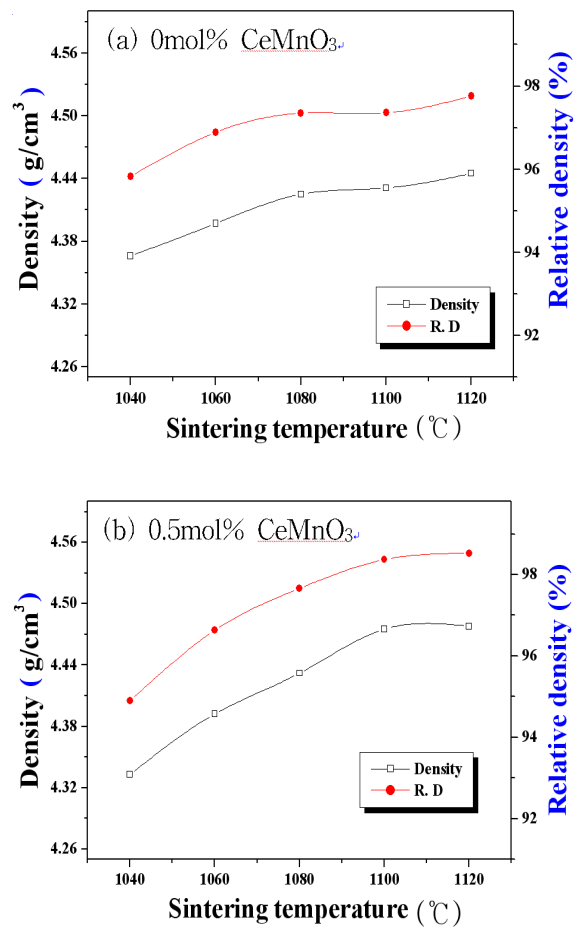


Fig. 3. Density and relative density of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature.

또한, 0.5 mol% CeMnO₃를 치환한 시편에서 소결온도가 1120°C일 때의 밀도는 4.48[g/cm³]로 이론밀도(4.54 g/cm³)의 약 98.5%로 비교적 양호한 소결체를 얻을 수 있었다. 이러한 특성은 ABO₃ 페로브스카이트 구조의 비화학양론적 조성식(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃에서 B-site mol 성분이 A-site mol 성분보다 많기 때문에 B site에 치환 될 Mn³⁺이온이 Nb⁵⁺, Sb⁵⁺에 잘 치환이 되질 못하여 억셉터로서 역할을 못하고, MnO₂의 낮은 용점 때문에 액상을 형성하여 소결성을 향상시킨 점과 기존조성에 첨가한 CuO와 과잉의 B-site성분과 K₄CuNb₈O₂₃을 형성하여 소결조제로서 작용하여 소결성을 개선시켜 치밀화 된 것이라 사료된다.

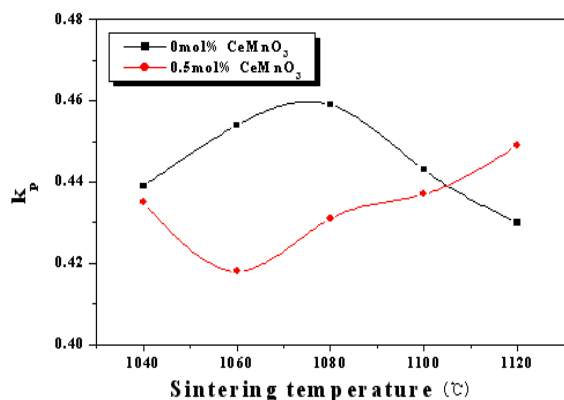


Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature.

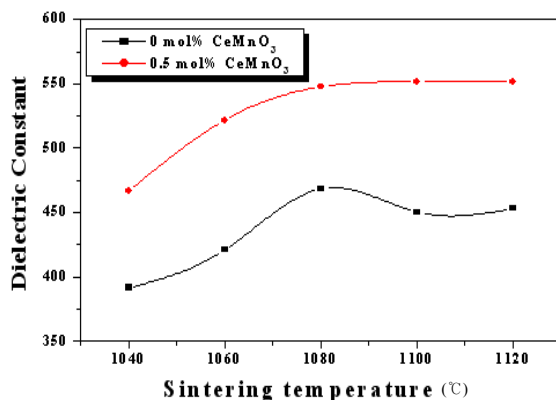


Fig. 6. Dielectric constant(ϵ_r) of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature.

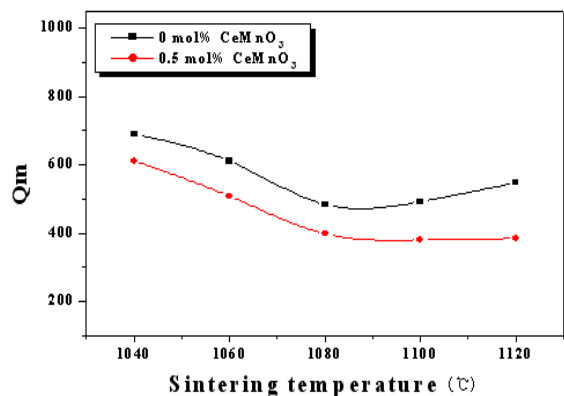


Fig. 5. Mechanical quality factor(Q_m) of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature.

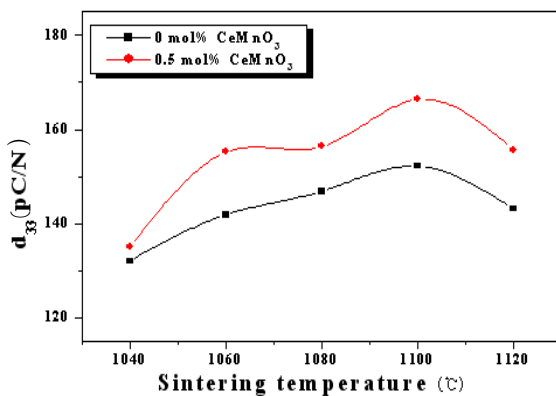


Fig. 7. Piezoelectric constant(d_{33}) of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature.

그림 4는 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. CeMnO₃ 치환량이 0 mol% 일 때 전기기계결합계수는 1080°C의 소결온도에서 0.459로 최댓값을 보였다. 그 이후에 감소하였다. 1080°C 이상의 소결온도에서 전기기계결합계수의 특성저하는 휘발성이 강한 alkali 원소의 결핍으로 인한 것이라 사료된다. 0.5 mol%의 CeMnO₃ 치환량과 소결온도가 증가함에 따라 1120°C에서 0.45로 최댓값을 보이며, 1080°C 이상의 소결온도에서 증가하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 1.03 Å의 이온반경을 갖는 Ce³⁺이온과 0.92 Å의 이온반경을 갖는 Ce⁴⁺이온이 A-site에 유사

한 이온반경을 갖는 Na⁺(1.02Å)와 K⁺(1.33Å)이온에 치환되어 donor-type 불순물로 작용한 것으로 사료된다.

그림 5는 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 기계적품질계수 (Q_m)을 나타낸 것이다. CeMnO₃ 치환량과 소결온도가 증가함에 따라 기계적품질계수는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 CeMnO₃ 치환 시 A-site의 vacancy 발생으로 인한 응력의 완화에 의하여 기계적 품질계수가 감소되는 것으로 사료된다. 그림 6은 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 유전상수(ϵ_r)를 나타낸 것이다. 0 mol% CeMnO₃가 치환된 조성에서 1080°C 소결온도까지는 유전상수

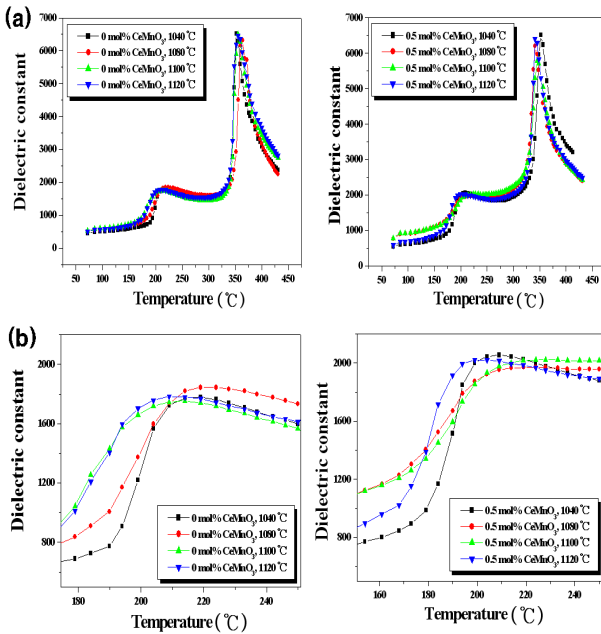


Fig. 8. Temperature dependence of CeMnO₃-modified and unmodified (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}NbO₃ ceramics as a function of sintered temperature[(a) wide temperature range, (b) narrow temperature range near 1st phase transition temperature].

가 증가하다 그 이후에는 감소하였다. 1100°C 이상의 소결온도에서 결정립의 과성장으로 인한 기공의 형성으로 인해 감소되는 것으로 사료된다. 0.5 mol% CeMnO₃가 치환된 조성에서는 소결온도의 증가와 함께 증가하는 특성을 나타내었으며 1100°C 이상의 소결온도에서는 비슷한 값을 보였다. 이러한 특성은 Ce³⁺ 이온의 소프트너 작용에 의하여 유전상수가 증가되는 것으로 사료되며 1120°C에서 유전상수가 감소하는 원인은 약간 높은 소결온도에 의한 것이라 사료된다.

그림 7은 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 압전상수는 치환량과 소결온도의 증가에 따라 증가하다 1120°C의 소결온도에서 감소되는 특성을 보였으며, 0.5mol% CeMnO₃ 치환시 1100°C에서 166pC/N의 최대값을 나타내었다. 1100°C 이상의 소결온도에서 압전상수가 감소하는 이유는 고온에서 소결 시 Na와 K의 부분 휘발로 인한 조성의 변형에 의한 것이라 사료된다.

그림 8의 (a)는 넓은 온도범위에서 측정된 CeMnO₃ 0, 0.5 mol% 치환량과 소결온도에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 보이는 바와 같이 모든 시편이 상이 변하는 것을 확인 할 수 있다. 200°C 부근

Table 1. Physical properties of specimens.

| Mol[%] | Sintering Temp. [°C] | ρ [g/cm ³] | ρ_r [%] | k_p | Q_m | d_{33} [pC/N] | Dielectric constant | To-t | Tc |
|--------|----------------------|-----------------------------|--------------|-------|-------|-----------------|---------------------|------|-----|
| 0 | 1040°C | 4.366 | 95.83 | 0.439 | 689 | 132 | 392 | 209 | 352 |
| | 1080°C | 4.425 | 97.35 | 0.459 | 484 | 147 | 469 | 219 | 364 |
| | 1100°C | 4.431 | 97.36 | 0.443 | 492 | 152 | 450 | 214 | 356 |
| | 1120°C | 4.445 | 97.76 | 0.430 | 548 | 143 | 453 | 209 | 356 |
| 0.5 | 1040°C | 4.333 | 94.90 | 0.435 | 611 | 135 | 467 | 209 | 352 |
| | 1080°C | 4.432 | 97.66 | 0.431 | 398 | 156 | 548 | 219 | 341 |
| | 1100°C | 4.475 | 98.37 | 0.437 | 380 | 166 | 552 | 224 | 345 |
| | 1120°C | 4.478 | 98.53 | 0.449 | 385 | 155 | 552 | 199 | 341 |

에서는 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 1차 상전이 온도 (T_{o-t})이며, 350°C를 전후로 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 온도(T_c)로 큐리온도를 확인 할 수 있다. 그림 8의 (b)는 1차 상전이 온도 근처에서 확대하여 그린 것이다. 그림 8의 (b)에서 200°C 부근에서 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 것을 확인 할 수 있으며, 소결온도가 증가함에 따라 그레인 크기가 증가하여 유전상수가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 0.5 mol% CeMnO₃ 치환 시 1차 상전이 온도는 거의 변하지 않았지만 1080°C 이상의 소결온도에서는 큐리온도(T_c)가 감소하는 것을 볼 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 높은 압전상수와 우수한 온도안정성을 갖는 압전 액츄에이터 응용을 위한 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해 NKNS조성 세라믹스에 CeMnO₃ 치환과 소결온도에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻어냈다.

1. 시편의 밀도는 CeMnO₃ 0.5 mol% 치환량과 소결온도의 증가와 함께 증가하는 특성을 나타내었다.
2. 유전상수는 CeMnO₃ 치환 시 소프트너 작용에 의하여 증가하는 특성을 나타내었으며, 큐리온도는 0.5 mol%에서 감소하였으며, 제작된 시편은 orthorhombic상의 특성을 나타내었다.
3. 1100°C의 소결온도에서 CeMnO₃ 치환량이 0.5 mol%일 때 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전상수, 유전상수는 각각 4.475 g/cm³, 0.437, 380, 166 pC/N, 552으로 최적의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 2010T100100282)

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. Cook, and Jaffe. H, *Piezoelectric Ceramics*. (Academic Press. New York, 1971) 185.
- [2] L. Egerton and D. Dillom, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 438 (1958).
- [3] B. Seo, J. Yoo, S. Mah, and Y. Jeong, *J. KIEEME* **22**, 930 (2009).
- [4] J. Noh, J. Yoo, and Y. Jeong, *J. KIEEME* **23**, 379 (2010).
- [5] Y. Lee, D. Kim, J. Yoo, I. Kim, J. Song, and J. Hong, *J. KIEEME* **22**, 489 (2009).
- [6] y. D. Gao, K. Kwok, D. Lin, and H. Chan, *J. Mater Sci.*, **44**, 2466 (2009).
- [7] J. Yoo, D. Kim, Y. Lee, I. Lee, S. Lee, I. Kim, and J. Song, *Integr. Ferroelctr*, **105**, 18 (2009).
- [8] Y. Lee, J. Yoo, K. Lee, I. Kim, J. Song, and Y. Park, *J. Alloy Compd.*, **506**, 872 (2010).
- [9] D. Kim, J. Yoo, and Y. Jeong, *J. KIEEME* **22**, 925 (2009).
- [10] D. Lin, K. Kwok, H Chan, *J. Alloys Compd.*, **461**, 275 (2008).