

소결 온도에 따른 $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.06(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.1 \text{MnO}_2$ 의 압전 특성

정혜린¹, 이성갑^{1,a}, 이태호¹, 김민호¹, 조예원¹

¹ 경상대학교 세라믹공학과

Piezoelectric Properties of $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.06(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ with 0.1MnO_2 Addition at Varying Sintering Temperatures

Hye-Rin Jung¹, Sung-Gap Lee^{1,a}, Tae-Ho Lee¹, Min-Ho Kim¹, and Ye-Won Jo¹

¹ Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
 Jinju 660-701, Korea

(Received July 31, 2013; Revised August 30, 2013; Accepted September 23, 2013)

Abstract: In this study, lead-free Piezoelectric $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Sr}_{0.03}\text{Ca}_{0.03})(\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3\text{-}0.1 \text{MnO}_2$ ceramics were fabricated using mixed oxide method and the effects of various sintering temperature on the structural and electrical properties were investigated. For the $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Sr}_{0.03}\text{Ca}_{0.03})(\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3\text{-}0.1 \text{MnO}_2$ (NKN-SCT-MnO₂) ceramics sintered at temperatures of 1,025~1,100°C. The results indicated that all specimens were perovskite single phase formation without any second phase. It has been shown that relative density is increased to increasing sintering temperature. When the sintered temperature at 1,075°C, highest sintered density and maximum value of 4.45 g/cm³. Average grain size is increased to increasing sintering temperature. The electromechanical coupling factor, dielectric constant, dielectric loss, d_{33} and curie temperature at the sintering temperature 1,075°C of NKN-SCT-MnO₂ specimens were 0.22, 511, 0.033, 103 and 380°C, respectively.

Keywords: Piezoelectric properties, (Na,K)NbO₃, Perovskites, Dielectric constant

1. 서 론

일반적으로 납을 기반으로 한 PZT계 압전 세라믹스는 그들의 우수한 압전 및 유전 특성으로 인하여 액추에이터, 압전 센서 그리고 압전 변압기, 라조네이터와 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다 [1,2]. 이러한 PZT의 우수한 특성은 rhombohedral과 tetragonal

이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary) 영역에서 나타나는 것으로 알려져 있어 압전 세라믹스의 연구는 MPB에 집중되고 있다. 하지만 PZT와 같은 압전 재료의 경우 인체와 환경에 유해한 다량의 납 (Pb) 성분을 포함하고 있어 최근에는 비납계 압전 재료에 관한 연구가 크게 주목받고 있다 [3]. 비납계 압전 세라믹스의 재료 중에서도 Bi-perovskite 계열과 NKN 계열 압전 재료가 비교적 전기적 및 압전 특성이 우수하며 T_c 가 높아 PZT를 대체하여 연구되어 왔다 [4,5]. 그 중 NKN 계열은 소결 중 휘발성과 시편 제조 시 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성의 의해 양질의 세라믹을 제조하기 어려운 단점이 있다 [6-9].

a. Corresponding author: lsgap@gnu.ac.kr

이러한 NKN계의 난소결성을 해결하기 위해 hot pressing, spark plasma sintering 그리고 hydrothermal synthesis과 같은 방법을 이용하였다 [10,11]. 이전 연구에서 MnO_2 (0~0.15 wt%)의 첨가에 따른 NKN-SCT 세라믹스의 특성을 조사하였으며 그 결과 0.1 wt%의 MnO_2 를 첨가한 시편에서 가장 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 기존의 연구를 토대로, 본 연구에서는 기본 조성을 이용해 소결 온도에 따른 구조적 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Sr}_{0.03}\text{Ca}_{0.03})(\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3 - 0.1 \text{ MnO}_2$ 조성식에 따라 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며 소결 온도를 변화시켰다. 출발 물질로 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , SrCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , MnO_2 분말을 사용하여 $10^{-3}[\text{g}]$ 까지 칭량하였다. 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 혼합된 분말을 건조한 후, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 850°C 에서 2시간 하소하였고, 3 wt%의 PVA (polyvinyl alcohol)를 혼합한 뒤 12 mm 원형 물터를 이용하여 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 일축 가압 성형을 하였다. 성형된 시편은 CIP (cold isostatic press)를 이용해 30 MPa 의 압력을 가해주었다. CIP한 시편은 600°C 에서 2시간 동안 burn-out한 후, 소결 온도를 $1,025^\circ\text{C} \sim 1,100^\circ\text{C}$ 의 범위로 산소분위기에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag전극 형성 후 600°C 에서 10분간 열처리하였다. SEM (scanning electron microscope)을 이용해 미세구조를 분석하였고 XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 결정구조를 분석하였으며, LCR 메타 (Fluke 6306, USA)를 사용하여 유전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.94 NKN-0.06SCT-0.1 MnO_2 세라믹스에 소결 온도에 따른 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편은 전형적인 다결정성 페로브스카이트 구조를 나타내었으며 배향성과 2차상 또는 미반응 물질은 관찰되지 않았다. 45° 부근에서 (002)와 (200) 두 개의 피크가 나타나는 것으로 보여지며 소결 온도가

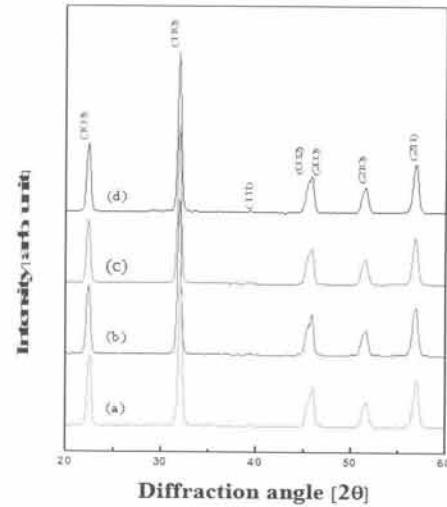


Fig. 1. XRD patterns of NKN-SCT- MnO_2 specimens as a function of sintering temperature: (a) $1,025^\circ\text{C}$, (b) $1,050^\circ\text{C}$, (c) $1,075^\circ\text{C}$, and (d) $1,100^\circ\text{C}$.

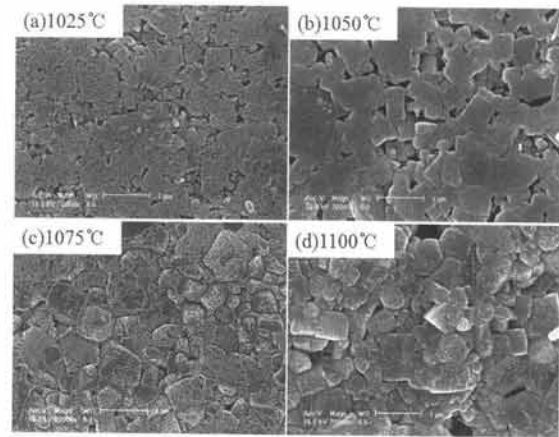


Fig. 2. Surface SEM micrographs NKN-SCT- MnO_2 specimens at varying sintering temperature: (a) $1,025^\circ\text{C}$, (b) $1,050^\circ\text{C}$, (c) $1,075^\circ\text{C}$, and (d) $1,100^\circ\text{C}$.

증가할수록 (002) 피크는 감소하고 (200) 피크는 증가함을 알 수 있다. 온도가 증가하면서 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 변한 것으로 소결 온도의 증가가 결정구조 변화에 기인한 것으로 판단된다.

그림 2는 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO_2 세라믹스에 소결 온도에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가할수록 평균 결정립의 크기가 증가하고 미세 구조가 치밀해지는 것을 확인할 수 있었으며

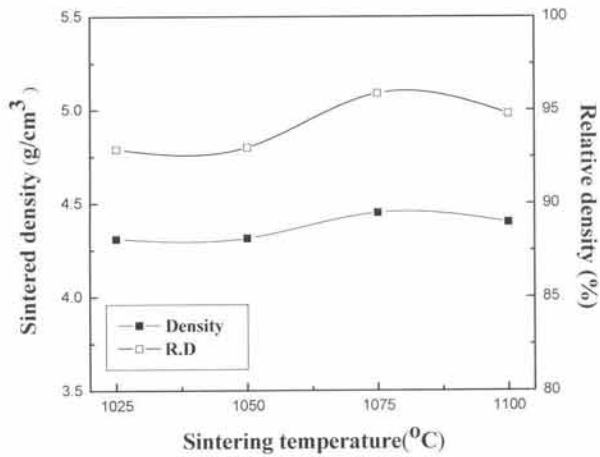


Fig. 3. Sintered density and relative density of NKN-SCT-MnO₂ specimens at varying sintering temperature.

1,075°C에서 가장 치밀했고, 결정립의 크기가 균일하였다. 1,075°C 이후에서 기공의 크기가 증가함을 확인할 수 있었으며, 평균 그레인 사이즈는 약 0.35 μm 이다. 이는 소결 온도의 변화에 따라 첨가한 MnO₂의 소결성을 높인 것으로 판단된다.

그림 3은 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 세라믹스에 소결 온도에 따른 소결밀도와 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가할수록 시편의 소결밀도가 증가하면서 1,075°C 이후로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 1,075°C 이후로 시편의 기공 증가가 요인인 것으로 판단된다.

그림 4는 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 세라믹스에 소결 온도에 따른 전기기계 결합계수를 나타낸 것이다. 1,075°C에서 소결하였을 때 전기기계 결합계수는 0.22로 최댓값을 나타내었으며 그 이후 다시 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 그림 2에서 나타난 바와 같이 그레인 사이즈와 기공 증가가 전기기계 결합계수에 영향을 미친 것으로 판단된다.

그림 5는 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 세라믹스에 소결 온도에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며 유전손실은 감소하였으나 1,075°C 이후에서 유전상수는 감소하였고, 유전손실은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소결 온도가 1,075°C 이후 시편 내부에 미세구조 변화와 기공의 증가가 유전 상수의 변화 요인인 것으로 판단된다.

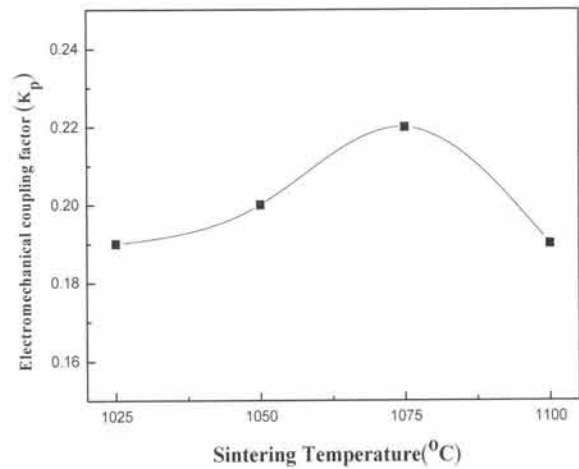


Fig. 4. Electromechanical coupling factor of NKN-SCT-MnO₂ specimens as a function of sintering temperature.

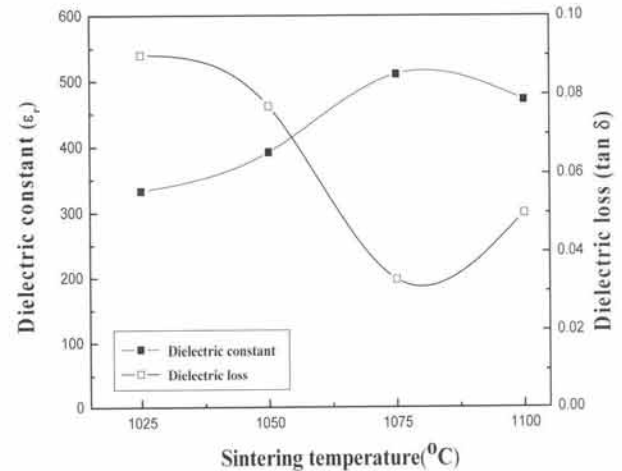


Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss of NKN-SCT-MnO₂ specimens as a function of sintering temperature.

그림 6은 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 세라믹스에 소결 온도에 따른 압전 특성을 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 압전 상수의 값이 높아졌으며 1,075°C 이후에서 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상을 밀도와 관련지어 설명하면 밀도 값이 높을수록 시편은 내부에 도메인 회전이 쉽게 일어나 분극이 잘되어 압전 상수의 값이 증가하는 현상이 나타난다. 따라서 그림 3에서 나타난 바와 같이 소결 온도가 증가함에 따라 밀도 값이 높아짐으로 압전 상수 값이 증가한 것으로 보여진다.

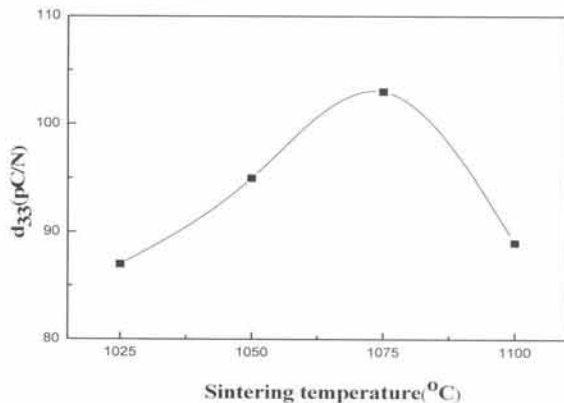


Fig. 6. Piezoelectric properties of NKN-SCT-MnO₂ specimens as a function of sintering temperature.

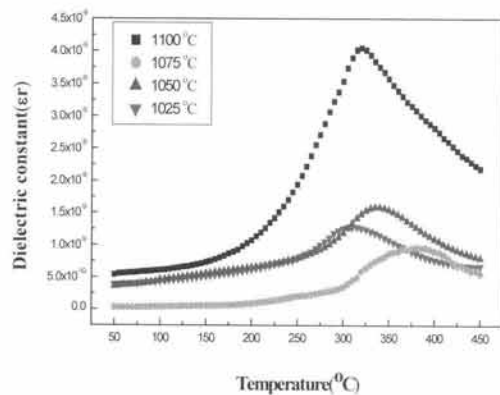


Fig. 7. Relative dielectric constant of NKN-SCT-MnO₂ specimens as a function of sintering temperature.

그림 7은 0.94NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 세라믹스에 소결 온도 및 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 상전이 온도 부근에서 급격한 상전이 특성을 나타내었으며, 소결 온도가 증가할수록 상전이 온도가 증가하였다가 1,075°C 이상에서 다시 감소하는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 (Na_{0.47}K_{0.47}Sr_{0.03}Ca_{0.03})(Nb_{0.94}Ti_{0.06})O₃ - 0.1 MnO₂ 조성식에 따라 일반적인 산화물 혼합법

으로 시편을 제조하였으며 소결 온도는 1,025°C ~ 1,100°C로 하였으며 온도 변화에 따른 구조적 전기적 특성을 측정하였다. 모든 시편은 전형적인 다결정성 페로브스카이트 구조를 나타내었으며 배향성과 2차상 또는 미반응 물질은 관찰되지 않았으며 전기적 특성은 그레인과 기공 사이즈와 같은 구조적 특성에 의해 영향을 받았다. 0.94 NKN-0.06SCT-0.1 MnO₂ 시편은 소결 온도가 1,075°C일 때 소결밀도, 적기기계결합 계수, 유전상수가 매우 양호한 특성을 나타내었으며 이후 점점 감소하였다.

REFERENCES

- [1] H. N. Al-Shareef, A. I. Kingon, X. Chen, K. R. Bellur, and O. Auciello, *J. Mater. Res.*, 9, 2968 (1994).
- [2] R. Dat, D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2673 (1994).
- [3] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4121 (2004).
- [4] K. Sugnaga, K. Shibata, K. Watanabe, A. Nomoto, F. Horikiri, and T. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 09MA05 (2010).
- [5] G. Shirane, J. Bernard, J. Hole, D. Jenko, and M. Kosce, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2707 (2005).
- [6] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirosaki, and M. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, 41, 7119 (2002).
- [7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State Commun.*, 129, 129 (2004).
- [8] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, 42, 6102 (2003).
- [9] S. Tashiro, H. Nagamatsu, and K. Nagata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, 41, 7113 (2002).
- [10] T. H. Lee, D. Y. Kim, S. H. Jo, G. H. Jeong, and S. G. Lee, *Trans. KIEE*, 60, 2093 (2011).
- [11] H. J. Hegemann, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, 3333 (1978).