

## MnO<sub>2</sub> 첨가가 0.985[Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.545</sub>K<sub>0.46</sub>)<sub>0.96</sub>(Nb<sub>0.81</sub>Ta<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.04</sub>)]O<sub>3</sub>+0.015KNbO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 미치는 영향

김유석<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 세명대학교 전기공학과

### Effect of MnO<sub>2</sub> Addition on Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.985[Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.545</sub>K<sub>0.46</sub>)<sub>0.96</sub>(Nb<sub>0.81</sub>Ta<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.04</sub>)]O<sub>3</sub> Ceramics

YouSeok Kim<sup>1</sup> and JuHyun Yoo<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-701, Korea

(Received April 24, 2014; Revised May 2, 2014; Accepted May 13, 2014)

**Abstract:** MnO<sub>2</sub>-doped 0.985[Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.545</sub>K<sub>0.46</sub>)<sub>0.96</sub>(Nb<sub>0.81</sub>Ta<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.04</sub>)]O<sub>3</sub>+0.015KNbO<sub>3</sub>(0.985LNKNTS+0.015KNbO<sub>3</sub>) lead-free ceramics were fabricated by conventional solid state method to develop excellent dielectric and piezoelectric properties. The result of X-ray diffraction patterns obviously indicated that all of the specimen has pure perovskite structure without secondary phase. In addition, orthorhombic phase and coexistence region of orthorhombic-tetragonal phase (MPB) were observed with amount of MnO<sub>2</sub>. The optimal values of  $\rho=4.70 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{33}=238 \text{ pC/N}$ ,  $k_p=0.46$ ,  $Q_m=121$ ,  $\epsilon_r=849$ , and  $T_C=225^\circ\text{C}$  were obtained at 0.01 mol% MnO<sub>2</sub> doped 0.985LNKNTS+0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics sintered at 990°C for 5 h, respectively. Hence, it was indicated that the suitable amount of MnO<sub>2</sub> could improve the electrical properties of 0.985[Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>0.545</sub>K<sub>0.46</sub>)<sub>0.96</sub>](Nb<sub>0.81</sub>Ta<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.04</sub>)]O<sub>3</sub>+0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics.

**Keywords:** Lead-free ceramics, MnO<sub>2</sub>, Piezoelectric properties, MPB

#### 1. 서 론

최근, 무연 압전 세라믹스에 대한 연구는 납을 기본으로 하는 PZT계 세라믹스의 압전 특성에 필적할 만한 우수한 특성을 갖는 친환경 세라믹스에 대한 증가하는 수요 때문에 많은 관심이 집중되고 있다. 특

히, 유해성으로 인한 납의 퇴출과 우수한 압전 특성을 갖는 NKN계 세라믹스의 보고는 무연 압전 세라믹스에 대한 연구를 활발하게 하는 촉진제가 되었다 [1]. 무연 압전 세라믹스 중에서 NKN계 세라믹스는 높은 상전이 온도와 큰 전기기계결합계수 ( $k_p$ )를 가지고 있어서 기존의 PZT계 세라믹스의 재료를 대체할 물질로 주목받고 있다 [2,3]. 그러나 칼륨(K)과 나트륨(Na)은 일반적인 소결 방법을 이용하였을 경우 소결과정 중 휘발로 인해서 치밀한 세라믹스를 얻기 어렵고, 습기에 노출되었을 때 높은 조해성으로 인하여 조성의 변동을 가져오는 것으로 잘 알려져 있다

a. Corresponding author; [juhyun57@semyung.ac.kr](mailto:juhyun57@semyung.ac.kr)

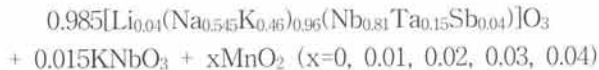
Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[4-6]. 이와 같은 이유로, 소결성을 개선하고 치밀한 세라믹스를 얻기 위해서 hot pressing, hot forging, RTGG (reactive template grain growth), SPS (spark plasma sintering)와 같은 여러 가지 방법이 소개되었지만, 이러한 방법들은 제조단가가 높기 때문에 실제적으로 산업 응용에 제한적이다. 다른 방법으로는 Li, Ta, Sb,  $\text{KNbO}_3$  등을 치환하여 세라믹스의 소결성을 향상시키거나  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  등과 같은 산화물 소결 조제를 첨가하여 치밀하고 향상된 특성을 갖는 세라믹스를 얻는 방법이 있다. 특히, 낮은 용융점 ( $1,054^\circ\text{C}$ )을 갖는  $\text{KNbO}_3$ 를 NKN계 세라믹스에 치환함으로써 유전 및 압전 특성을 향상시키는 것이 실험을 통하여 입증되었으며,  $\text{MnO}_2$  또한 첨가물로서 세라믹스에 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다 [7-9]. 우리의 이전 실험에서는  $\text{KNbO}_3$  치환량에 따른  $(\text{Li,Na,K})(\text{Nb,Sb,Ta})\text{O}_3$  세라믹스의 압전 및 유전 특성을 조사하였으며, 그 결과, 0.15 mol%가 치환되었을 때 가장 우수한 유전 및 압전 특성을 나타내었다 [10].

따라서 본 연구에서는  $0.985\text{LNKNTS}+0.015\text{KNbO}_3$  기본 조성에  $\text{MnO}_2$ 를 첨가하여 일반적인 소결 방법으로 시편을 제작하였으며,  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법을 이용해 시편을 제조하였다.



$\text{Na}_2\text{CO}_3(99.5\%)$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5(99.9\%)$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3(99.5\%)$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5(99.9\%)$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5(99.95\%)$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_3(99\%)$ 를 출발원료로 위의 조성식에 따라서  $10^{-4}$  g까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 이용하여 24시간 동안 3  $\phi$  지르코니아 볼에 의해 혼합·분쇄되었다. 혼합·분쇄된 시료는 항온건조기에서 12시간 이상 완전히 건조한 후에  $900^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에  $\text{MnO}_2$ 를 소결 조제로 첨가하여 다시 24시간 동안 혼합·분쇄하였고, 건조된 시료에 PVA (5 wt% 수용액)를 혼합하여 17  $\phi$  몰티어에서 2 ton/ $\text{cm}^2$ 의 힘을 가하여 성형하였다. 그 후에,  $600^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 burn-out을 진행하였으

며, 승 하강 온도 구배를  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여  $990^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm로 연마한 후에, 스크린 프린팅 법을 이용해서 Ag전극을 도포하였으며, 그 후에  $600^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은 상온의 실리콘 오일 속에서 3 kV/cm의 전계를 30분간 가하여 분극 처리되었다. 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 시편의 주파수 및 임피던스를 측정하기 위해서 Impedance Analyzer (Agilent 4294)를 이용하였으며, 유전 및 압전 특성은 IEEE 규정에 따라 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 이용하여 계산하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)는 1 kHz의 주파수에서 정전용량을 측정하기 위해서 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

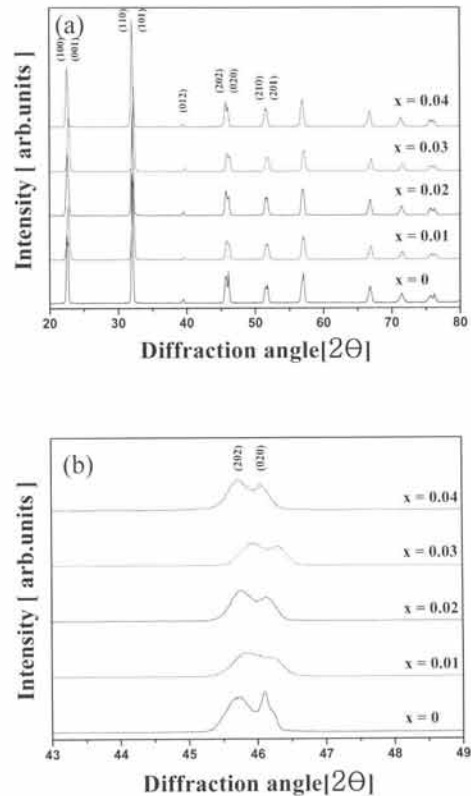


Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of  $0.985\text{LNKNTS} + 0.015\text{KNbO}_3$  as a function of  $\text{MnO}_2$  addition ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ).

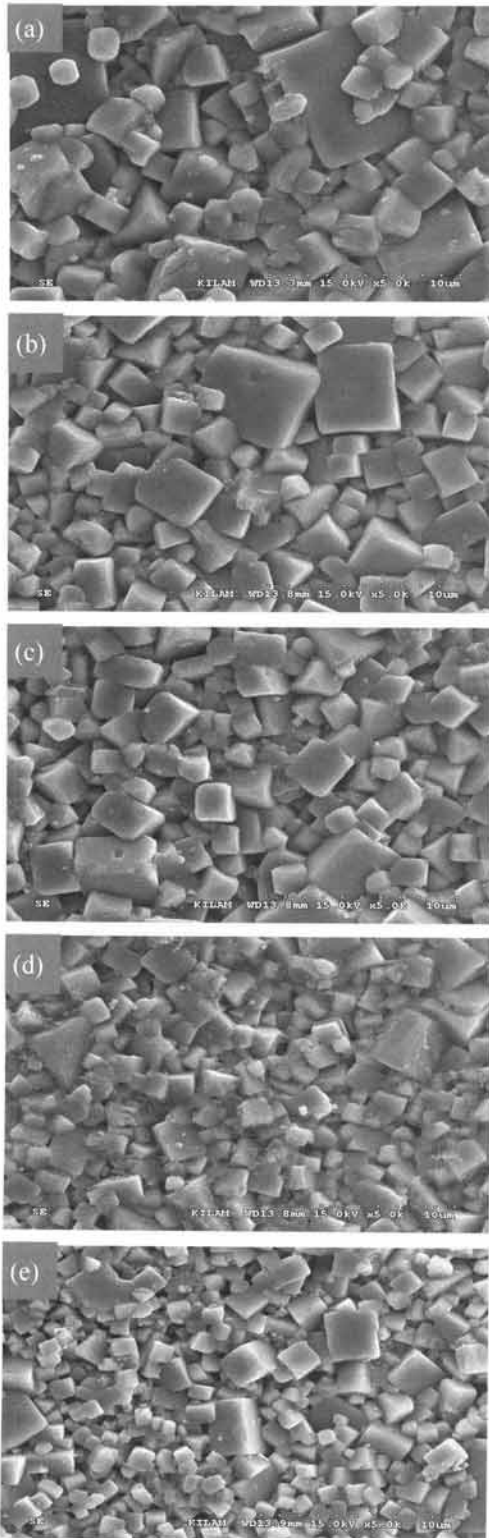


Fig. 2. The microstructure of 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition. (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.02, (d) x=0.03, and (e) x=0.04.

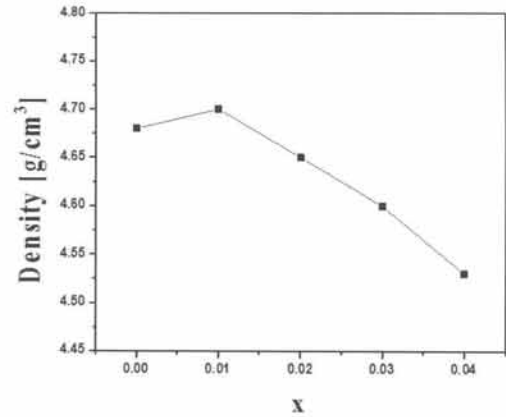


Fig. 3. Density of 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04).

그림 1(a)는 990℃에서 5시간 동안 소결된 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 XRD 패턴 ( $\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ )을 나타내고 있다. 모든 시편은 2차상이 없는 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 나타내었다. 그림 (b)는 43°에서 49°까지 확대된 XRD 패턴을 보여주고 있으며, MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 세라믹스에서 사방정 (orthorhombic)상과 정방정 (tetragonal)상이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary)상이 관찰되었다. 반면에 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 x=0.02일 때, 시편은 (202)/(020) 피크가 존재하는 것으로 보아 사방정 (orthorhombic)상으로 상전이 되었으며, 이것은 첨가제인 MnO<sub>2</sub>가 소결 중에 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 격자 속으로 들어가 액상을 형성하는 것 이외에, B-site의 Ti<sup>4+</sup>와 Nb<sup>5+</sup> 이온이 일부 Mn<sup>3+</sup> (또는 Mn<sup>4+</sup>)로 치환되어 격자의 뒤틀림이 커졌기 때문으로 사료된다.

그림 2는 990℃에서 5시간 소결된 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 미세구조를 나타내고 있다. MnO<sub>2</sub>가 첨가되지 않는 시편 (x=0)에서 다수의 기공과 균일하지 않은 그레인 크기가 관찰된 반면에, 작은 양의 MnO<sub>2</sub> (x=0.01)가 첨가된 시편에서는, x=0 첨가된 시편에 비해서 감소한 기공과 균일해진 그레인 크기를 나타냈다. 이것은 작은 양의 MnO<sub>2</sub> (x=0.01)가 소결 과정 중에 액상을 형성하여 소결반응을 촉진시킴으로써 미세구조가 보다 더 치밀화된 것으로 사료된다. 그러나 MnO<sub>2</sub>가 x= 0.02 이상 첨가되었을 때, (c)~(e)로부터

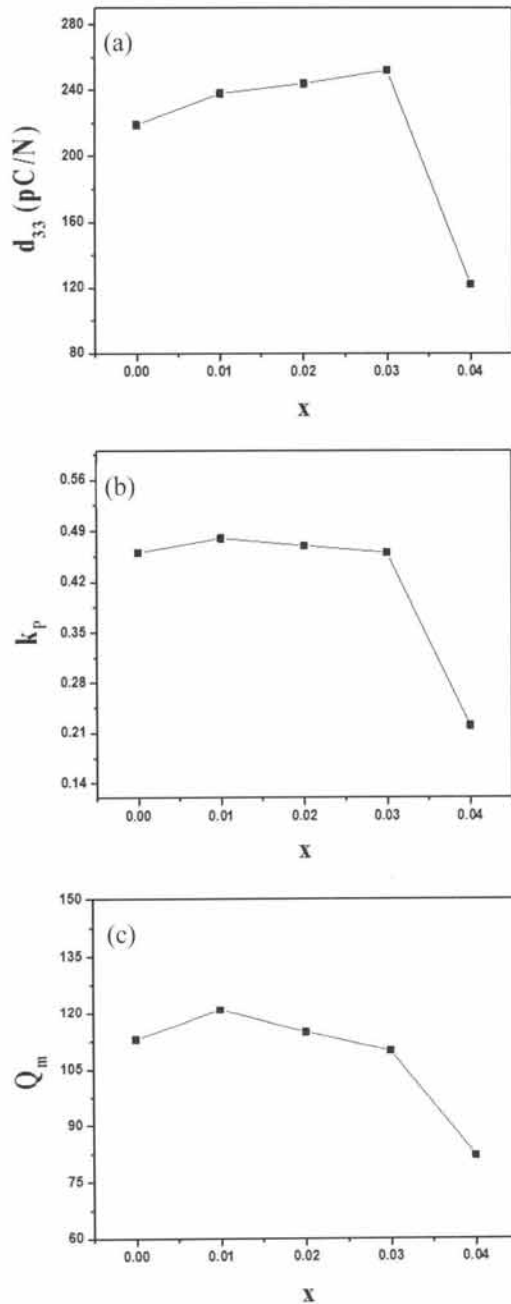


Fig. 4. (a) Piezoelectric constant ( $d_{33}$ ), (b) electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), and (c) Electromechanical quality factor ( $Q_m$ ) of 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04).

보이는 것처럼 액상이 과다 형성되어서 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 격자 속으로 고용되지 못하고 남았으며, 이 결과는 밀도가 감소하는 원인으로 사료된다.

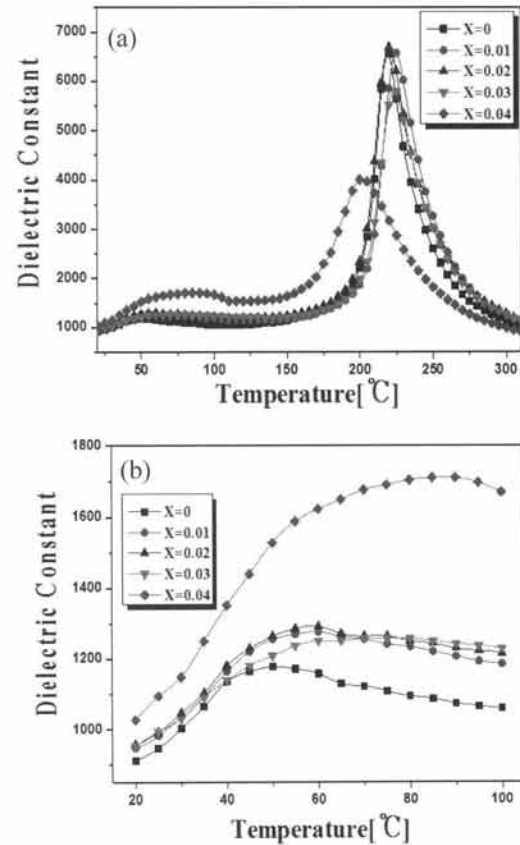


Fig. 5. The temperature dependence of dielectric constant of 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04).

그림 3은 990°C에서 5시간 동안 소결된 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 밀도를 나타내고 있다. MnO<sub>2</sub>가 x=0 첨가되었을 때, 시편의 밀도는 4.68 g/cm<sup>3</sup>으로 나타났다. 반면에, 첨가량이 x=0.01인 시편에서 밀도는 4.70 g/cm<sup>3</sup>으로 최댓값을 나타내었으며, x=0.02 이상 첨가량이 증가하면서 감소하는 경향을 보였다. 이것은 MnO<sub>2</sub>가 소량 (x=0.01) 첨가되면서 액상을 형성하였고, 형성된 액상은 소결의 초기 단계에 입자 배열을 향상시켜서 그레인 성장을 균일하게 하는데 영향을 주어 밀도가 증가한 것으로 사료되며, 그 이상의 첨가 (x≥0.02)는 과다하게 생성된 액상이 그레인 성장을 억제하여 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 990°C에서 5시간 동안 소결된 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 압전상수 ( $d_{33}$ ), 전기기계 결합

**Table 1.** Physical properties of 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition. (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04).

Sintering Temp. [°C]	x	p [g/cm <sup>3</sup> ]	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	d <sub>33</sub> [pC/N]	Dielectric Constant
990	0	4.68	0.46	113	219	785
	0.01	4.70	0.48	121	238	849
	0.02	4.65	0.47	115	244	856
	0.03	4.60	0.46	110	252	887
	0.04	4.53	0.22	82	122	1,061

계수 (k<sub>p</sub>) 그리고 기계적 품질계수 (Q<sub>m</sub>)을 나타낸 것이다. (a)에서 보이는 것처럼, d<sub>33</sub>는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 x=0.03으로 증가할 때까지 서서히 증가하다가 x=0.04 첨가되었을 때 급격히 감소하였다. 또한, (b) k<sub>p</sub>와 (c) Q<sub>m</sub>은 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 x=0.01일 때 최댓값을 나타낸 후 첨가량이 증가함에 따라 서서히 감소하다가 x=0.04에서 급격하게 감소하였다. 이러한 결과는 MnO<sub>2</sub>의 적절한 첨가량이 액상 형성을 통해 소결성을 개선시켜 유전 및 압전 특성을 향상시키지만, 고용한계를 넘어서 형성된 액상은 휘발되지 않고 그레인 경계에 남아 소결성을 악화시켜서 특성이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 5는 990°C에서 5시간 소결된 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 1 kHz에서 측정된 유전상수의 온도 의존성을 나타내고 있다. (a)에서 나타난 것처럼, MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라서 유전상수는 크게 변하지 않았다. 그러나, MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 x=0.04일 때, 시편의 유전상수는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 MnO<sub>2</sub>의 과다한 첨가가 세라믹스의 소결성에 영향을 주어서 유전상수가 감소하게 되는 원인으로 사료된다. 반면에 1차 상전이 (orthorhombic-tetragonal phase, T<sub>0-T</sub>)는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 0 mol%일 때 50°C 부근에서 나타났으며, MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 더 높은 온도로 이동하였다. 이것은 적절한 MnO<sub>2</sub>의 첨가가 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 격자의 뒤틀림을 유도해서 상전이 거동에 영향을 미친 것이라 사료된다. MnO<sub>2</sub>가 x=0.01 첨가된 시편에서 T<sub>0-T</sub>와 큐리온도 (Curie temperature, T<sub>C</sub>)는 각각 60°C, 225°C 부근에서 나타났다.

표 1은 990°C에서 5시간 동안 소결된 0.985LNKNTS

+ 0.015KNbO<sub>3</sub> + xMnO<sub>2</sub> (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 세라믹스의 물성값을 종합적으로 나타낸 것이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 우수한 유전 및 압전 특성을 갖는 비납계 압전 세라믹스를 개발하기 위해서 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 조성에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 첨가량에 따른 세라믹스의 상구조, 미세구조와 압전 및 유전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 상구조는 사방정-정방정 (orthorhombic-tetragonal)상이 공존하는 MPB에서 사방정 (orthorhombic)상으로 상전이가 일어나는 것을 확인하였으며, 이 결과는 MnO<sub>2</sub>가 액상을 형성하는 것 외에 일부가 B-site로 치환되면서 결정구조에 영향을 미친 것으로 사료된다.

2. 시편의 밀도는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 기공이 감소하고 그레인 크기가 균일해지는 경향을 보였으며 최댓값은 4.70 g/cm<sup>3</sup>로 MnO<sub>2</sub>가 x=0.01 첨가되었을 때 나타내었지만, 그 이상의 첨가 (x≥0.02)는 액상의 과다 형성으로 인해 밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

3. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 x=0.01일 때, 0.985LNKNTS + 0.015KNbO<sub>3</sub> 세라믹스의 압전상수 (d<sub>33</sub>), 전기기계 결합계수 (k<sub>p</sub>), 기계적 품질계수 (Q<sub>m</sub>), 유전상수는 각각 238 pC/N, 48%, 121, 849으로 최적의 특성을 나타내었다.

## REFERENCES

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nahaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [2] S. M. Byeon and J. H. Yoo, *Ferroelectric*, 425, 98 (2011).
- [3] K. S. Lee, Y. S. Kim, S. H. Shin, and J. H. Lee, *Ferroelectric*, 460, 179 (2014).
- [4] H. Y. Park, C. W. Ahn, H. C. Song, J. H. Lee, and S. Nahm, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 062906 (2006).
- [5] H. Y. Park, K. H. Cho, D. S. Paik, and S. Nahm, *J. Appl. Phys.*, 102, 124101 (2007).
- [6] M. H. Park, J. H. Yoo, and Y. W. Park, *J. Electroceram.*, 30, 66 (2013).

- [7] I. T. Seo, C. H. Choi, M. S. Jang, B. Y. Kim, G. Han, S. Nahm, K. H. Cho, and J. H. Paik, *Sens. Actuators. A*, 200, 47 (2013).
- [8] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Mater. Chem. Phys.*, 109, 455 (2008).
- [9] Y. S. Kim, J. H. Yoo, J. I. Hong, and J. Y. Lee, *J. KIEEME*, 26, 806 (2013).
- [10] J. R. Noh, J. H. Yoo, and S. D. Lee, *J. KIEEME*, 26, 204 (2013).