

ZnO와 MnO₂를 동시에 첨가한 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 세라믹스의 압전 특성에 대한 연구

홍영환, 박영석, 정광휘, 조성열, 이재신^a

울산대학교 첨단소재공학부

Piezoelectric Properties of Lead-Free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics Added with ZnO and MnO₂

Young Hwan Hong, Young-Seok Park, Gwang-Hwi Jeong, Sung Youl Cho, and Jae-Shin Lee^a
 School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received March 6, 2016; Revised March 14, 2016; Accepted March 23, 2016)

Abstract: We investigated the sintering behavior and piezoelectric properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics co-doped with excess 0.01 mol ZnO and x mol MnO₂, where x was varied from 0 to 0.03. Excess MnO₂ addition was found to retard the grain growth and densification during sintering. However, 0.005 mol MnO₂ addition improved the piezoelectric properties of 0.01 mol ZnO added (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. The planar mode piezoelectric coupling coefficient, electromechanical quality factor, and piezoelectric constant d_{33} of 0.01 mol ZnO and 0.005 mol MnO₂ added specimen were 0.40, 304, and 214 pC/N, respectively.

Keywords: Lead-free piezoelectric, Sintering aid, Ferroelectric, Potassium sodium niobate

1. 서론

연성 압전소재는 기계적 품질계수가 높고 압전상수 d_{33} 가 큰 특징을 가지고 있어서 주로 전기에너지를 기계적 변위로 변환하는 액추에이터 용으로 이용되고 있다. 최근 관심을 끌고 있는 연성 무연 압전소재의 경우 화학적 조성 면에서 주성분이 (K,Na)NbO₃ (KNN)인 alikali niobate 계와 (Bi,Na)TiO₃ (BNT)가 주성분인 Bi-perovskite 계의 두 가지로 크게 대별된다 [1]. 여러 가지 무연 압전 소재들 중에서 특히 2004년 Toyota 중앙연구소의 Saito 등 [2]이 세계적인 학술지

인 Nature 지에 PZT에 버금가는 압전특성을 가진 Li, Ta, Sb로 변성된 KNN계 압전 세라믹 소재를 발견하였다고 보고하여 대단한 주목을 끌었다. 그러나 아쉽게도 이 연구결과는 RTGG (reactive templated grain growth)라는 복잡한 공정을 내재하고 있어서 후속적으로 진전이 크게 없었다.

그러나 그 이후 Li, Ta, Sb 등으로 변성한 KNN 계를 보편적인 세라믹 공정으로 제조하여 특성을 연구한 결과들이 많이 보고되었다 [3]. 특히 Li과 Ta을 동시에 도핑한 KNN 소재에 대한 연구가 활발하게 진행되었으며, 저전계 압전상수 d_{33} 가 190 ~ 276 pC/N에 이르는 것으로 보고되었다 [4-9].

충분히 치밀화된 KNN 계 세라믹 소재를 얻으려면 1,100°C 이상의 소성온도가 요구된다. 그러나 A-site 원소인 K와 Na의 휘발성이 커서 소결 중에 많은 점결함이 생성되고, 대량생산 시 세라믹 배치 내외부의 휘발

a. Corresponding author; jslee@ulsan.ac.kr

정도가 상이하여 조성 불균일성이 커져서 제품의 품질 관리가 어렵다는 점이다. 따라서 이와 같은 알칼리 원소의 휘발문제를 경감하려면 소성온도를 낮출 필요가 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 다양한 소결조제를 첨가하여 KNN 계 소재의 소성온도를 낮추려는 시도가 진행되어 왔다 [10-19]. 그러나 전자 세라믹 소재의 소결조제로 널리 이용되어온 ZnO와 MnO₂를 동시에 KNN 계 세라믹에 첨가하여 시도한 연구는 현재까지 없는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 저온소성과 압전 특성 개선이라는 두 가지 목표를 위하여 KNN 계 세라믹 소재에 ZnO와 MnO₂를 동시에 첨가하여 소결거동과 압전 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 세라믹 공정 방법으로 시료를 제작하였다. 순도가 99.5% 이상인 시약급의 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, ZnO, MnO₂ 분말을 출발원료로 이용하여 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ + 0.01ZnO + xMnO₂ (x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03) 같은 조성을 갖도록 평량하였다. 즉, 소결조제로 ZnO와 MnO₂를 첨가하였다. 평량된 분말을 무수알코올과 지르코니아 분쇄매체를 이용하여 볼밀링 방법으로 24시간 혼합하였다. 유기 용매를 건조한 다음 뚜껑이 있는 알루미늄 용기에 담아서 공기분위기 하에서 850°C에서 2시간 동안 하소한 다음, 균일성 개선을 위하여 하소한 분말을 유발과 유봉을 이용해서 분쇄 후 850°C에서 2시간 동안 재하소 하였다.

하소한 분말에 결합제로 PVA를 적정량 첨가하여 196 MPa의 압력하에서 건식가압 성형법으로 15 mm 직경의 원판형으로 성형하였다. 성형시료를 알루미늄 내화물에 담아 1,050°C에서 2시간 소결하였다.

Archimedes 방법으로 소결시료의 밀도를 측정하였고, X선 회절분석기 (XRD, RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 시료의 결정구조를 분석하였다. 시료의 표면 미세구조를 관찰하는데 전계방출 주사현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)을 이용하였다. 전기적 특성 측정을 위하여 시료를 0.7 mm 두께로 표면을 연마하고 양면에 은 후막전극을 스크린인쇄법으로도포한 다음, 700°C에서 30분간 열처리하였다. 시료를 실리콘 절연유 담근 상태에서 130°C로 승온시켜 30분간 3 kV/mm의 전계 하에서 분극처리 한 다음, Berlincourt d_{33} -meter (IAAS ZJ-2, Beijing, China)를

이용하여 압전상수 d_{33} 를 측정하였다. 유전특성과 전기기계결합계수는 HP 4194A 임피던스 해석기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소결온도의 변화에 따른 소성수축률을 살펴본 결과 0.01 mol ZnO를 첨가한 시료들은 소결온도가 높을수록 소성수축률이 증가하여 1,050°C에 이르렀을 때 16%의 충분한 선수축율을 나타내었다. 그러나 그림 1과 같이 MnO₂를 추가로 첨가한 경우 소성수축률이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂가 소성을 억제한다는 것을 의미하는 것으로 MnO₂가 첨가된 시료들의 경우 KNN의 소결이 촉진된다는 이전의 보고 [18]와 상반된 것이다. 이러한 이유는 일반적으로 Mn과 같은 반계 불순물은 B-site에 치환되어 산소공공을 형성하여 소결을 촉진한다고 알려져 있는데 [15] 본 연구에서는 0.01 mol ZnO를 이미 첨가한 상태에서 Zn도 역시 반계 불순물이기 때문에 이미 B-site 치환이 포화된 상태라서 Mn이 B-site에 치환되지 못하였기 때문으로 사료된다. 이 경우 MnO₂는 입계에 불순물로 존재하여 소결과정에서 입계 이동을 방해하면서 소결을 억제하는 것으로 보인다.

MnO₂의 소성억제 효과는 소결 후 시료에 대한 전자현미경 관찰 결과에서 더욱 확실하게 드러났다. 소결하기 전의 시료의 입도를 관찰한 결과 약 0.5 μm이었다. 그러나 0.01 mol ZnO를 소결조제로 첨가하여

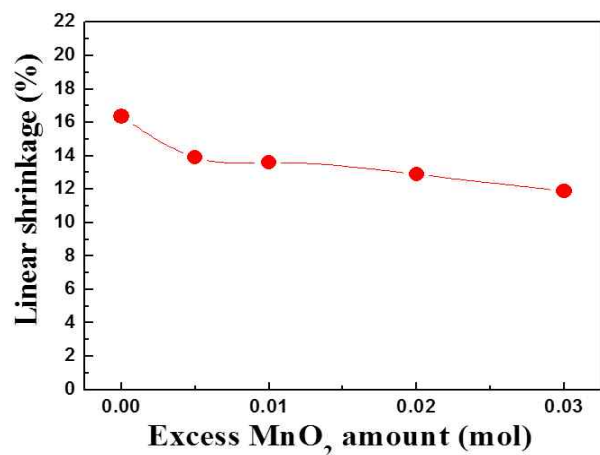


Fig. 1. Linear shrinkage of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO₂ as a function of MnO₂ amount.

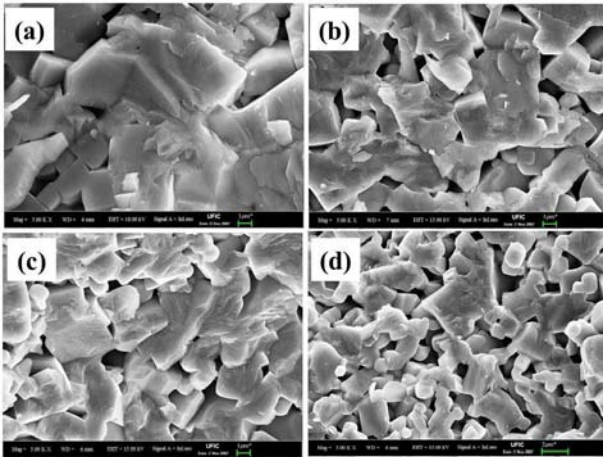


Fig. 2. Fractured surface FE-SEM micrographs of KNN ceramics sintered with excess 0.01 mol ZnO and x mol MnO_2 : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.005$, (c) $x = 0.1$, and (d) $x = 0.3$.

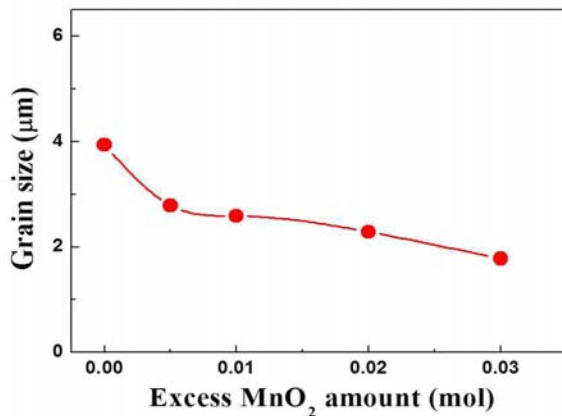


Fig. 3. Average grain size of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO_2 as a function of MnO_2 amount.

1,050°C에서 2시간 동안 소결한 시료들의 입도는 그림 2(a)와 같이 4 μm 으로 성장하였다. 그림 2는 0.01 mol ZnO와 0 ~ 0.03 mol MnO_2 를 동시에 첨가하여 소결한 시료들의 파단면 미세구조를 관찰한 결과이다. 당초 본 연구에서 기대했던 바와 다르게 ZnO 외에 MnO_2 를 추가로 첨가한 경우 ZnO만 첨가한 시료들에 비교하여 소결성이 저하되는 결과를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 MnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라서 기공도 증가하고 입도도 감소하는 것을 명확하게 볼 수 있다. 이 결과는 그림 1의 조성수축률 저하와 일치하는 결과이다.

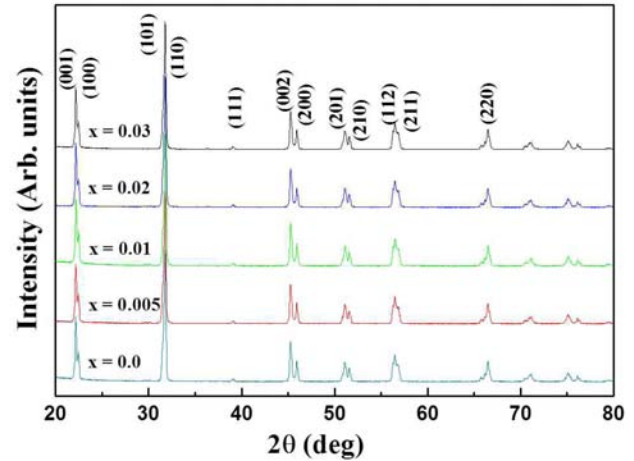


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO_2 with different MnO_2 amounts.

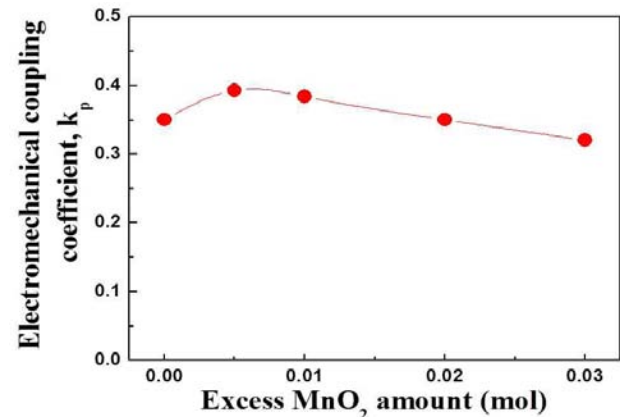


Fig. 5. Planar mode electromechanical coupling coefficient of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO_2 as a function of MnO_2 amount.

전자현미경 사진으로부터 평균입도를 구하여 그림 3에 나타내었다. 소결조제로 0.01 mol ZnO만 첨가한 시료의 경우 입도가 약 4 μm 에 이르렀으나, MnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 입도가 감소하여 0.03 mol MnO_2 를 추가로 첨가한 시료의 평균입도는 약 2 μm 이었다.

MnO_2 첨가량을 변화시켜 제조한 시료들의 X선 회절 패턴을 그림 4에 나타내었다. 모든 시료는 orthogonal 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, 이차상으로 여길 만한 회절선이 관찰되지 않았다. 따라서 첨가한 ZnO나 MnO_2 는 전부 KNN 매질에 고용되었거나 비정질 상으로 남아 있을 가능성이 있는 것으로 보인다.

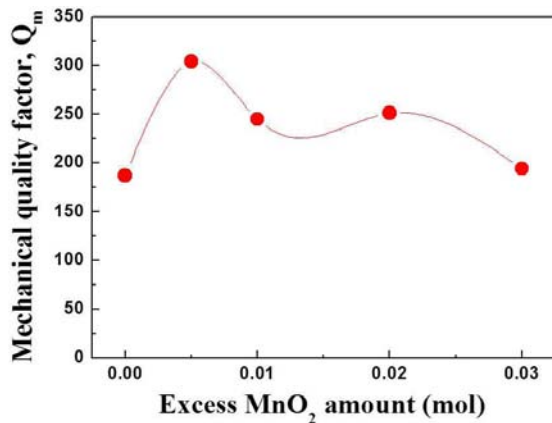


Fig. 6. Electromechanical quality factor (Q_m) of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO₂ as a function of MnO₂ amount.

소결한 시료의 양면에 은 전극을 형성한 다음 분극 처리한 시료의 판상 모드 전기기계결합계수인 k_p 를 측정하여 그림 5에 나타내었다. MnO₂ 첨가하지 않고 ZnO만 0.01 mol 첨가한 시료의 전기기계결합계수는 0.35였으나 MnO₂를 추가로 0.005 mol 첨가하면 k_p 가 0.40까지 증가하고 그 이상 MnO₂량을 첨가하면 k_p 가 감소하는 현상을 나타내었다. 이와 같이 MnO₂ 첨가량의 변화 양상은 Lin 등 [18]이 Sb를 일부 치환한 KNN에 MnO₂를 0.005 mol 추가로 첨가할 때 최대치를 나타낸 것과 유사하다. 이러한 특성 개선의 원인을 Lin 등 [18]은 MnO₂의 첨가에 의해 소성밀도가 증가하고 입도가 향상되기 때문이라고 설명하였다. 그러나 본 연구에서는 그림 2 및 그림 3과 같이 MnO₂ 첨가에 의해 밀도와 입도가 저하되었기 때문에, 미세구조의 개선과 연관이 없고, 대신에 Mn 도핑에 의해 소재의 항전계가 감소하여 분극 공정 시 분역 회전이 더 용이해졌기 때문으로 사료된다.

그림 6에 시료들의 기계적 품질계수인 Q_m 의 변화를 나타내었다. MnO₂ 첨가하지 않고 ZnO만 0.01 mol 첨가한 시료의 기계적 품질계수는 170으로 이전에 0.01 mol ZnO를 첨가하여 얻은 KNN 소재에 대해 보고된 [19] 140보다 약간 높은 수준이다. 그러나 MnO₂를 추가로 0.005 mol 첨가하면 Q_m 이 300까지 증가하고 그 이상 MnO₂량을 첨가하면 Q_m 이 감소하는 현상을 나타내었다. 이처럼 MnO₂의 소량 첨가에 의해 Q_m 이 증가하는 것은 Mn이 Cu 처럼 받개 불순물로 도핑되어 산소공공을 발생시키고 분역회전을 방해하기 때문으로 보인다 [19].

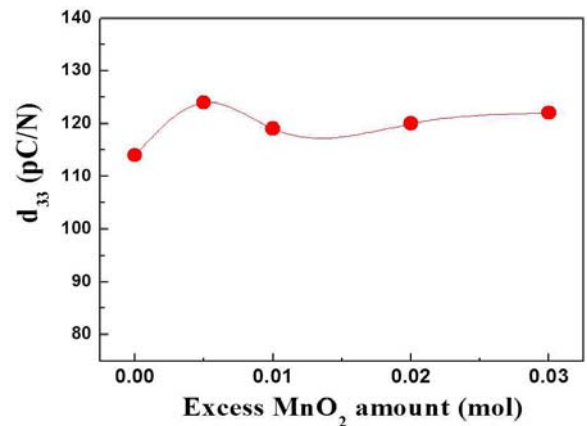


Fig. 7. Piezoelectric constant d_{33} of KNN ceramics sintered with excess ZnO and MnO₂ as a function of MnO₂ amount.

그러나 MnO₂의 첨가량이 0.005 mol 이상일 때 특성이 저하되는 것은 그림 2와 같이 소결성이 저하되어 입도가 작고 밀도가 낮아지기 때문으로 사료된다.

MnO₂ 함량을 변화시켜 제조한 시료들의 압전상수 d_{33} 를 측정하여 그림 7에 나타내었다. MnO₂가 첨가되지 않은 KNN의 경우 약 113 pC/N의 값을 나타내었다. MnO₂ 함량이 증가함에 따라 d_{33} 값은 증가하여 0.005 mol일 때 123 pC/N의 최대치를 나타낸 다음 그 이상 첨가하면 d_{33} 가 감소함을 보이고 있다. 하지만 본 연구에서 실험 범위 내에서는 MnO₂를 ZnO와 동시에 첨가한 소재가 ZnO만 첨가한 소재보다 높은 압전상수 d_{33} 를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 압전 세라믹 소재의 경우 입도가 증가하면 압전 특성이 향상되는 것으로 일반적으로 알려져 있는데 흥미롭게도 본 연구에서는 상반되는 결과를 나타낸다. 그림 2의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 MnO₂를 첨가한 경우 세라믹 소재의 입도가 감소하고 기공률이 증가하는데, 그림 7과 같이 압전상수가 향상되는 결과를 보이고 있기 때문이다. 이러한 원인도 역시 Mn 도핑에 의해 항전계가 감소하여 분극공정 시 분역 회전이 더 용이해졌기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnO와 MnO₂가 동시에 첨가된 KNN 계 무연 압전 세라믹 소재의 소결거동과 압전특성을 살펴보았다. MnO₂가 첨가되지 않고 0.01 mol ZnO가

첨가된 시료의 경우 1,050°C에서 2 시간 소결 후 치밀화가 입자성장이 충분히 진행되었다. 그러나 MnO₂를 추가로 과잉 첨가하면 입자성장과 치밀화가 억제되었으나, 소량인 0.005 mol MnO₂를 첨가하면 압전특성이 개선되었다. 0.01 mol ZnO만 첨가한 시료의 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 압전상수 d_{33} 는 각각 0.35, 187, 114 pC/N이었으나, 0.005 mol MnO₂를 추가로 첨가하면 상기 압전상수들이 0.40, 304, 124 pC/N으로 상당히 개선되었다. MnO₂를 소량 첨가하였을 때 압전특성이 개선된 이유는 항전계가 감소하여 분극 공정 단계에서 분역 회전이 더 용이해졌기 때문으로 보이고, MnO₂ 첨가량이 0.005 mol을 초과하면 입도가 감소하고 기공률이 증가하여 압전특성이 저하되는 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제번호: 2013R1A1A2058917).

REFERENCES

- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>]
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature03028>]
- [3] J. F. Li, K. Wang, F. Y. Zhu, L. Q. Cheng, and F. Z. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3677 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12715>]
- [4] K. Wang and J. F. Li, *J. Adv. Ceram.*, **1**, 24 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3>]
- [5] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182905 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2123387>]
- [6] Y. P. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, **59**, 241 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.057>]
- [7] P. Zhao, B. P. Zhang, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 172901 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2794405>]
- [8] M. S. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Song, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3338 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01893.x>]
- [9] L. Li, Y. Q. Gong, L. J. Gong, H. Dong, X. F. Yi, and X. J. Zheng, *Mater. Design*, **33**, 362 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.023>]
- [10] K. M. Lee, J. H. Yoo, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 229 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.4.229>]
- [11] Y. S. Kim and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 361 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.6.361>]
- [12] H. R. Jung, S. K. Lee, T. H. Lee, M. H. Kim, Y. W. Cho, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 14 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.1.14>]
- [13] K. S. Lee, Y. S. Kim, J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 630 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.10.630>]
- [14] W. Wu, M. Chen, J. Li, Y. Ding, C. Liu, *J. Alloys Compds.*, **670**, 128 (2016).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.001>]
- [15] B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak, J. Bernard, K. Wang, J. G. Fisher, A. Benčan, *Materials*, **8**, 8117 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma8125449>]
- [16] P. Gio and N. Phong, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **3**, 13 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.081>]
- [17] E. Akça and H. Yılmaz, *Ceram. Int.*, **41**, 3659 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.035>]
- [18] D. Lin, Q. Zheng, K. W. Kwok, C. Xu, and C. Yang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **21**, 649 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-009-9971-7>]
- [19] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, J. S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1072 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.43.L1072>]