

Ag가 첨가된 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{LiTaO}_3$ 세라믹스

이경수¹, 고종혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

Characterization of Ag doped $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{LiTaO}_3$ Ceramics

Kyoung-Soo Lee¹ and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received May 12, 2010; Revised June 14, 2010; Accepted June 22, 2010)

Abstract: Lead-free $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ piezoelectric ceramics doped with Ag_2O (0-4 mol%) have been prepared by the conventional mixed oxide method. The structural and electrical properties were analyzed in order to find its potential applications. The crystal structure of 1-4 mol% Ag doped $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{LiTaO}_3$ lead free piezoelectric ceramics were investigated for several sintering temperatures (1100°C) by the use of X-ray diffraction analysis. In order to analyze the effect of Ag dopants on the $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{LiTaO}_3$ ceramic, the diffraction intensity ratio of the (002) to (200) planes were calculated from the X-ray diffraction patterns of the ceramic samples.

Keywords: Ag_2O , Ceramic, Piezoelectric properties, Intensity ratio, X-ray diffraction

1. 서론

PZT계 압전 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 인하여 초음파센서, 압전 변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다 [1]. 하지만 이러한 PZT계 압전 세라믹스는 60 wt% 이상의 산화납을 포함하고 있어 고온 소결시 PbO 휘발에 따른 압전 세라믹스의 특성 저하와 심각한 환경오염을 일으키는 문제점을 가지고 있기에 그 사용의 규제가 강화되고 있는 실정이다. 따라서 납계 압전소재를 대체하기 위한 무연 압전 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [2]. 이런 PZT 압전 세라믹스를 대체할 만한 물질로는 400°C 이상의 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성과 전기적 특성을 보이는 $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ 세라믹스가 주목받고 있다 [3]. 그러나 1140 °C 이상의 소결온도에서 급격하게 증가하는 K의 휘발특성과 압전 세라믹스 제조시 대기중의

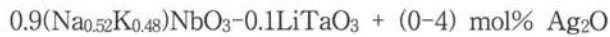
수분을 흡수하는 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 하지만 이러한 단점을 극복하고자 낮은 온도에서 $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ 계 세라믹스의 밀도를 증가시키기 위하여 hot pressing, hot forging, RTGG (reactive template grain growth), SPS (spark plasma sintering)와 같은 여러 가지 제조방법들을 통해 고밀도의 압전 세라믹스를 제조하고자 노력해 왔으며 [4], 최근 일본의 Saito등은 RTGG의 제조방법을 사용하여 $K_p = 0.61\%$, $d_{33} = 416$ pC/N으로 우수한 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 연구하여 보고 한 바 있다 [5]. 그러나 이 같은 노력에도 불구하고 이러한 방법들은 시편의 제조공정이 산업화 과정에서 대량생산에 적용되기 어려우며 재현성이 떨어진다는 큰 문제점을 가지고 있고, 생산가격 측면에서 바라볼 때 일반소성법에 비하여 비효율적이라 할 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 일반소성법을 사용하여 $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ 압전 세라믹스 물질에 소결성을 향상시키고 압전특성을 향상시킬 수 있는 BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiNbO_3 , LiSbO_3 , LiTaO_3 ,

a. Corresponding author; jhkoh@kw.ac.kr

$K_4CuNb_8O_{23}$, $K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ 등을 첨가하여 밀도 및 전기적 특성을 높이려는 연구 또한 진행되어 왔다 [6,7]. 그러므로 본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 유전 및 압전 특성을 높이고자 무연 (Na,K)NbO₃계 세라믹스를 제조하고 이 물질에 Ag₂O를 첨가하여 Ag함량 변화에 따른 시편의 구조 변화와 물질의 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



위의 조성식에 따라서 99% 이상의 순도를 가지는 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Li₂CO₃, Ta₂O₅, Ag₂O 산화물을 10⁻⁴까지 칭량하였으며, 에탄올을 분산매로 하여 zirconia ball 을 사용해 24시간 분말 하였다. 분말 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 파우더를 850°C의 온도에서 하소하였다. 하소된 시료는 다시 불 밀링을 하여 850°C의 온도에서 2차 하소를 실시하였고 이 시료에 PVA(5% 수용액) 3 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립화 하여, 몰더로 1 ton/cm²의 힘을 가해 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간동안 유지하여 결합제 및 불순물을 태워버린 후에 승 하강 온도구배를 3 °C/min로 유지하며 1100°C의 온도에서 5시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 도포 한 뒤에 120°C에서 열처리 하였고 140°C의 실리콘 유속에서 40 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며 압전성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter로 1 kHz에서 100 kHz까지의 전정용량을 측정하여 상온에서의 유전 상수를 산출 하였고, 시편의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD(x-ray dffraction)을 통해 분석하였다. 또한 압전 상수를 측정하기 위하여 d₃₃ meter로 압전 상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1100°C에서 소결된 Ag를 첨가한 0.9(Na_{0.52}K_{0.48})NbO₃ - 0.1LiTaO₃의 비유전율과 유전손실값을 나타낸 그래프이다. 비유전율의 경우 주파

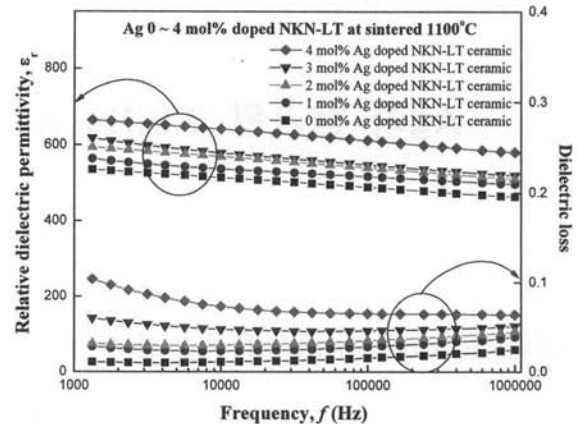


Fig. 1. Frequency dependent dielectric permittivity 0-4 mol% Ag doped 0.9(Na_{0.52}K_{0.48})NbO₃ - 0.1LiTaO₃ ceramics.

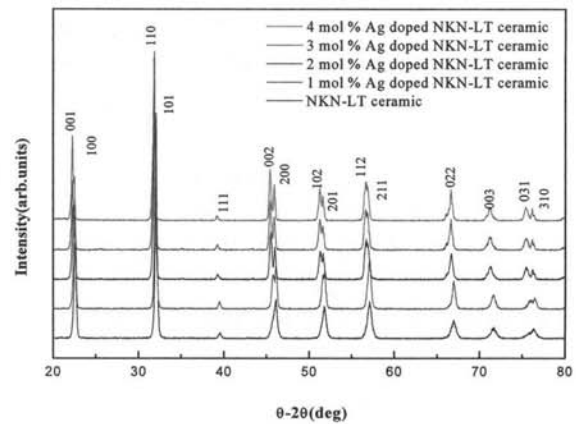


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of 1-4 mol% of 0-4 mol% Ag doped 0.9(Na_{0.52}K_{0.48})NbO₃ - 0.1LiTaO₃ ceramics.

수가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내며, 유전손실의 경우 증가하는 경향을 보인다. 또한 첨가된 Ag 함량에 따라서 첨가물의 양이 증가할수록 비유전율과 유전 손실 값이 둘 다 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 100 및 1 kHz대역에서 유전율은 각각 351.5, 321.2 였으며, 주파수의 감소에 따라서 (8.54-4.52)%의 유전율이 감소하는 것을 확인하였다. 1 kHz 대역에서의 유전손실은 (1.75-1.36)%였다.

그림 2는 1100°C에서 소결된 Ag를 첨가한 0.9(Na_{0.52}K_{0.48})NbO₃ - 0.1LiTaO₃의 XRD 패턴 데이터이다. 0-4 mol%까지 첨가물의 함량이 증가할수록 전체적인 Peak이 왼쪽으로 이동하고 있다는 것을 알 수 있다. 이로부터 Ag를 첨가할수록 격자크기가 점점 증가한다는 것을 알 수 있었다. 하지만, pyro phase가 검출

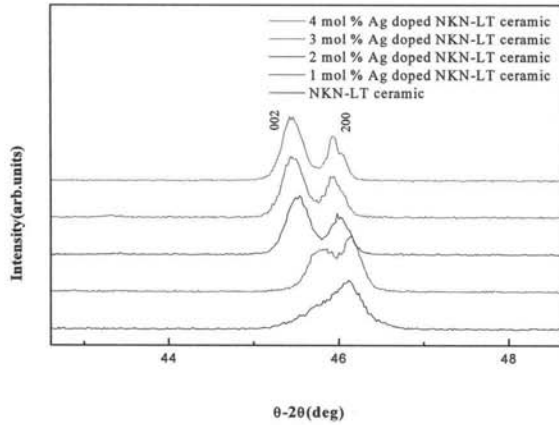


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 0-4 mol% Ag doped $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ ceramics near the (002) and the (200) planes.

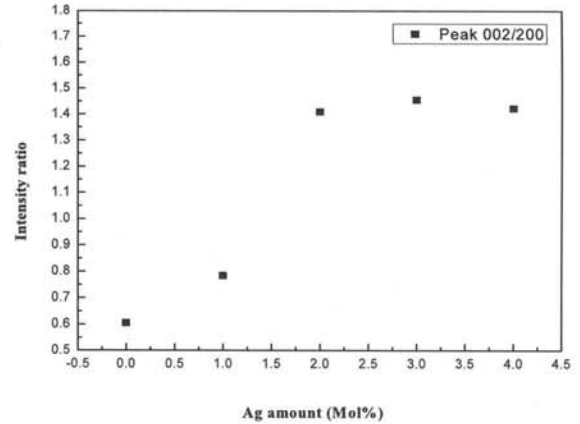


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of intensity ratio $I(002)/I(200)$ of 0-4 mol% Ag doped $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ ceramics.

되지 않아서 Ag가 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ 재료의 Na와 K의 자리로 치환되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 (002)/(200)peak과 (031)/(310)peak의 변화에서 Ag의 첨가량이 증가함에 따라 이 물질이 tetragonal 구조로 변하고 있다는 사실을 알 수 있었다.

그림 3은 1100°C 에서 소결된 Ag를 첨가한 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ 의 XRD 패턴 데이터 중 (002)/(200)의 Peak값을 확대한 것이다. Dopant로 사용된 Ag 첨가물의 함량이 증가함에 따라 (002)Peak이 성장하는 것을 확인할 수 있으며, (200)Peak 역시 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞 그림 2에서 기술한 바와 같이 이온 반경이 큰 Ag를 첨가함으로써, 격자구조에 영향이 발생한 현상이라고 사료된다. 그림에서 보는 바와 같이 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ 의 소재는 거의 pseudo-cubic에 가까운 구조적인 특성을 보이나, Ag의 함량이 증가함에 따라 tetragonal 특성이 나타나게 되고, (002) peak이 (200) peak 보다 더 강하게 나타남을 알 수 있다. 이는 Ag가 첨가함에 따라서 점점 더 c/a가 증가하는 tetragonal 특징이 나타난다는 것을 알 수 있었다. 이러한 변화는 강유전 세라믹스의 특성에서 기인한다. 강유전 세라믹은 ABO_3 로 표현되는 perovskite 구조를 가지며, ABO_3 형 perovskite 강유전 세라믹은 단위격자의 양이온 (A, B-자리)과 음이온(O-자리)의 비중심대칭의 배열에 기인하여 전기쌍극자가 형성된다. 단순 입방 결정의 단위세포라면, A-자리는 Na, K 등 비교적 이온반경이 크고 ($\sim 1.2 \text{ \AA}$), 원자가가 작은 양이온이 각 모서리에 위치한다. B-자리는 체심에 위치하며 Ti^{4+} 등 이온반경이 작고 ($\sim 0.6 \text{ \AA}$), 원자가가 큰 양이온들로

채워진다. 그에 따라 산소 O^{2-} 음이온은 면심에 위치한다. 즉, B-자리 이온은 6개의 음이온을 모서리로 하는 팔면체 중심에 자리하고, A-자리는 12개의 이웃하는 음이온들로 둘러싸인 구조를 가진다. 본 실험에서는 B- 자리에 위치하는 이온으로는 Nb^{5+} (92.9064, 0.69 Å), Ta^{5+} (180.948, 0.69 Å) 등이 있다. 이때 dopant로 사용된 Ag^+ 이온이 (107.87, 1.26 Å) Na^{2+} 이온과 치환되면서 전체적인 격자구조의 변화를 가하는 것으로 보인다[9]. 따라서 격자 중심의 A-에 위치하는 원자의 이온반지름이 커짐에 따라 perovskite의 lattice parameter 또한 증가하는 것이다.

그림 4는 Ag를 첨가한 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ 의 XRD 패턴 중 intensity의 변화율을 peak (002)/(200)에서 분석한 자료이다. 그림 1의 결과와 같이 1 mol%과 2 mol%의 차이가 큰 것이 보이고, 3 mol%의 intensity ratio가 가장 크게 나타났다. 이로부터 3 mol%의 Ag를 첨가한 경우에 가장 큰 tetragonality 특성 (c/a)를 갖는 것으로, Ag가 결정구조를 변화시켜 tetragonality 특성이 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 가지는 무연 압전 세라믹스를 일반 혼합법으로 개발하기 위하여 $0.9(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.1\text{LiTaO}_3$ 세라믹스의 기본조성식에 따라 (0-4) mol% Ag_2O 를 첨가함으로써 첨가량의 변화에 따른 시편의 구조 변화 특성을 조사한 결과 기본조성식에 의해 만들어진 시편은 X-ray

diffraction을 사용해 분석한 결과 Ag를 첨가함에 따라 tetragonality의 특성을 보이는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 중소기업청의 산학 공동기술개발 지원 사업과 2010년 광운대학교 KWIX 지원에 의하여 이루어졌습니다.

REFERENCES

- [1] M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Electroceram.* **13**, 385 (2004).
- [2] E. Ringgard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701 (2005).
- [3] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, *J. Alloys Compd.* **462**, 210 (2008).
- [4] M. Matsubara, T. Yamguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 258 (2005).
- [5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. homma, and T. Nagayamura, *Nature*, **432**, 7013 (2004).
- [6] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, and N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1962 (2008).
- [7] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182905 (2005).
- [8] E.-S. Na, Y.-H. Kim, and S.-C. Choi, *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* **10**, 245 (2000).
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).