Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 25, No. 1, pp. 29-32, January 2012
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.1.29

Ag_2O 첨가에 따른 $0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O_3$ 세라믹스의 압전특성

김현주[1], 이승환[1], 이성갑[2], 이영희[1,a]
[1] 광운대학교 전자재료공학과
[2] 경상대학교 세라믹공학과

Piezoelectric Properties of Ag_2O-doped $0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O_3$ Ceramics

Hyun-Ju Kim[1], Seung-Hwan Lee[1], Sung-Gap Lee[2], and Young Hie Lee[1,a]
[1] Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea
[2] Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received December 20, 2011; Revised December 24, 2011; Accepted December 24, 2011)

Abstract: Lead-free $0.98(Na_{0.5},K_{0.5})NbO_3$-$0.02Li(Sb_{0.17}Ti_{0.83})O_3$ (hereafter 0.98NKN-0.02LST) ceramics doped with Ag_2O were prepared using a conventional mixed oxide method. The specimen showed superior structural and electrical properties when 1 mol% Ag_2O was doped. For the 0.98NKN-0.02LST+1.0 mol%Ag_2O ceramics sintered at 1,100℃, piezoelectric constant (d_{33}) of sample showed the optimum values of 207 pC/N. The 0.98NKN-0.02LST+1.0 mol%Ag_2O ceramics are a promising candidate for lead-free piezoelectric materials.

Keywords: Piezoelectric properties, Lead-free, 0.98NKN-0.02LST, Ag_2O

1. 서 론

에너지 하베스팅 기술은 크게, 오래 전부터 연구되어 오고 있는 태양열 발전과 열전소자의 Zeeback 효과를 이용하여 온도 차로 부터 에너지를 얻는 열전발전, 그리고 압전체를 이용하여 진동으로 부터 전기에너지를 얻는 압전 발전으로 나눌 수 있다. 그 중에서, 압전체를 이용한 에너지 하베스팅 기술은 기존의 magnetic을 이용한 발전보다 에너지 변환 효율이 높고, 밤이나 어두운 곳에서도 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 압전 소재 부품 산업의 경우, 일본, 미국 등 선진국에 대한 기술종속이 심한 산업에 속한다. 특히 압전 재료는 세라믹스의 압전현상을 이용하는 기술로써 여러 분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용 통신기기, 의료기기, 액츄에이터, 모터, 센서뿐만 아니라 대형 교통수단의 하중을 이용한 발전, 나이트클럽에서의 발전 등과 같은 에너지 하베스팅 분야에서 매우 중요하게 응용되고 있다 [1-3]. 현재 많이 활용이 되고 있는 압전 소재에는 압전 특성이 우수한 PZT (lead zirconate titanate)계를 기본으로 하여 사용하고 있다. 그러나 Pb계 세라믹스는 비중의 약 60% 이상 PbO를 함유하고 있어, 고온에서 소결할 때 PbO가 휘발됨에 따라 환경유해성, 인체에 유해하다는 단점이

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

있어서, 점점 Pb계 재료의 사용을 금지하고 있는 추세이다 [4,5]. 앞으로 비납계의 친환경 압전 세라믹스 소재 개발은 더욱 엄격해지는 환경규제 등으로 반드시 개발되어져야 하는 소재로써 현재 NKN ($(Na,K)NbO_3$) 계 세라믹스가 가장 각광받고 있다. 최근에는, NKN 세라믹스의 A-site에 위치한 Na와 K의 휘발을 억제 및 대체시키기 위하여 본래의 페로브스카이트 구조를 잃지 않는 선에서, Li의 과잉첨가, $BaTiO_3$, $LiTaO_3$ 등과 같은 혼합물을 고용시키고, 소결성 향상을 위해서 Ag_2O를 첨가하는 추세이다 [6-8]. 이러한 연구는 휘발 억제 및 대체를 통한 상대 밀도를 향상을 촉진하며, 궁극적으로는 압전 및 유전 특성의 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 NKN-LT 세라믹스 보다 상전이 온도 (T_c)을 상승시키기 위해서 Sb를 첨가한 0.98NKN-0.02LST를 기반물질로 하여 NKN 세라믹스에 비해 대 밀도를 향상시켰고. Ag_2O를 첨가하여 Na, K의 A-site를 대체하여 시편의 소결성을 향상시킨 비납계 0.98NKN-0.02LST+x mol%Ag_2O 세라믹스를 제조하여 구조 및 압전특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다. 0.98NKN-0.02LST 세라믹스는 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, Li_2CO_3, Sb_2O_3, Ta_2O_5를 출발물질로 사용하였으며, 첨가물로써 Ag_2O를 0, 1.0, 2.0 mol%로 첨가하였다. 시편의 조성에 따른 시료는 정확한 몰비에 맞게 평량하였으며, 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄한 시료는 100℃에서 24시간 건조시킨 후 알루미나 도가니에 넣고 850℃에서 4시간 하소하였다. 하소된 파우더를 알루미나 유발을 사용하여 분쇄하고 체가름한 후, 12.8 mm 원형몰드를 사용하여 98.0665 MPa의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형된 시편은 1,100℃에서 4시간 동안 소결하였다. 각 시편의 구조적 특성을 고찰하고자 X-선 XRD (X-ray dffraction)회절 분석을 하였다. X-선은 CuKα 1 (λ= 1.542 Å)을 사용하였으며, 회절각 (2 Θ) 20°~80°의 범위에서 스텝폭과 주사 속도는 각각 0.02 deg, 5 deg/min로 하였다. 또한 시편의 미세구조를 분석하기 위해서 SEM (scanning electron microscope) 측정을 하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 두께를 1 mm로 연마하였으며, Ag전극을 양면에 도포하여 400℃에서 10분 간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120℃의 실리콘 오일에서 20분 동안 직류 4.0 kV/mm 전계를 가하여 분극 처리한 후, 시편들은 d_{33}-meter (ZJ-3A, Institute of Acoustics Academic Sinica, China)로 압전상수 (d_{33})값을 측정하였고, 임피던스 분석기 (HP 4194A)로 전기기계 결합계수 (k_p)값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 Ag_2O의 첨가량에 따른 $0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.02Li(Sb_{0.17}Ta_{0.83})O_3$ (0.98NKN-0.02LST) 세라믹스의 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편들은 페로브스카이트 구조를 갖는 사방정계 구조를 나타냈으며 나타냈고, 이차상은 나타나지 않았다.

그림 1(b)는 44.5°-47° 영역을 확대한 XRD 회절 패턴으로 020, 002 피크를 나타냈다. 시편에 Ag_2O를 첨가할수록 002, 020 피크가 고각도로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Na 보다 K의 휘발정도가 더 높아서 Ag (0.126 nm)가 상대적으로 이온반경이 큰 K (0.133 nm) 이온을 대체하기 때문으로 사료된다. 그 결과 Ag_2O의 첨가량이 증가할 때 Ag의 치환으로 인해서 NKN-LST 세라믹스의 구조가 변형되는 것을 알 수 있다. 0.98NKN-0.02LST+0.01 mol% Ag_2O 세라믹스가 다른 시편에 비해서 가장 큰 피크 강도를 갖는, 즉 강한 사방정계 구조를 형성한 것으로 생각될 수 있다 [9]. 이렇게 강한 사방정계구조는 약한 사방정계구조를 형성한 다른 시편들과 비교했을 때 상대적으로 우수한 강유전 압전 특성을 나타낼 것으로 사료된다.

그림 2는 Ag_2O 첨가에 따른 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. Ag_2O을 첨가하지 않은 0.98NKN-0.02LST 세라믹스는 입경이 일정하게 작은 상태로 충분히 성장이 일어나지 않은 것을 알 수 있다. Ag_2O를 첨가함에 따라 0.98NKN-0.02 LST 세라믹스의 입경 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 1.0 mol% 이상의 Ag_2O를 첨가한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 입경은 비정상적으로 성장하여서 입경이 일정하지 않으며 또한 입자의 경계가 모호한 것을 알 수 있다. 이것은 그림 1의 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 0.98NKN-0.02 LST+x mol% Ag_2O (x=0, 1.0, 2.0) 세라믹스의 구조에 영향을 주어서 시편의 유전 및 압전 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다.

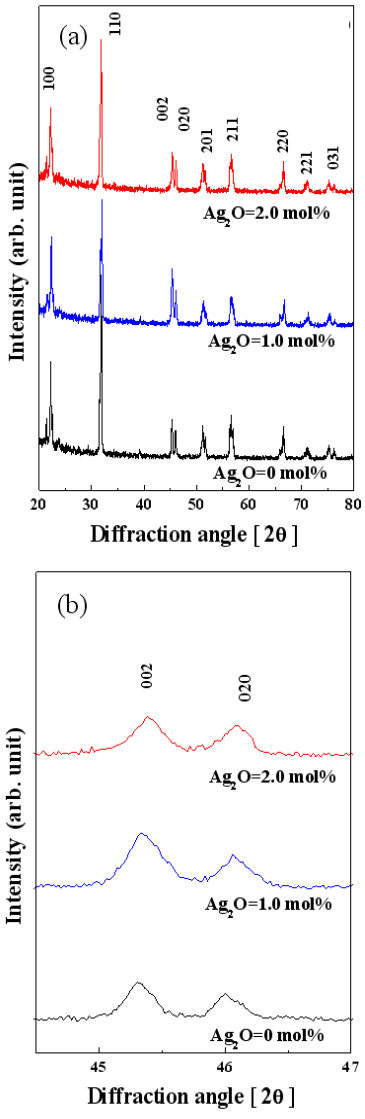

Fig. 1. XRD patterns of Ag_2O-doped 0.98NKN-0.02LST ceramics.

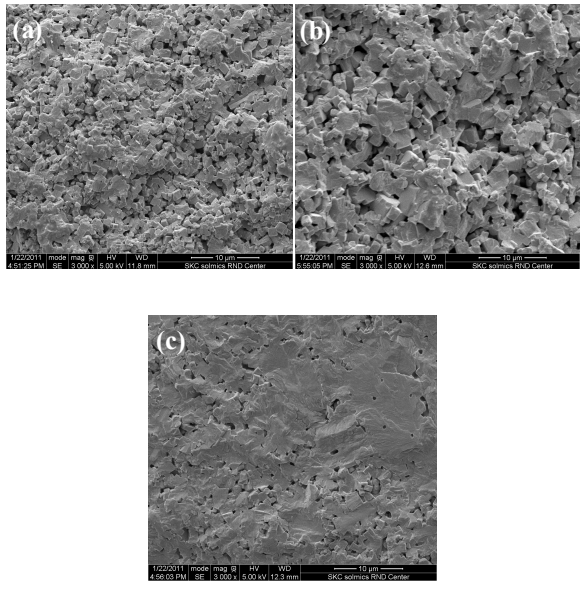

Fig. 2. SEM images of Ag_2O-doped 0.98NKN-0.02LST ceramics. (a) 0 mol%Ag_2O, (b) 1.0 mol%Ag_2O, (c) 2.0 mol%Ag_2O.

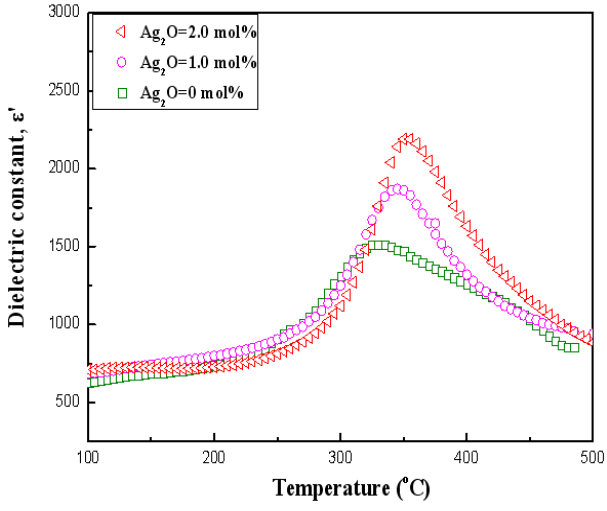

Fig. 3. Temperature-dependent dielectric properties of Ag_2O-doped 0.98NKN-0.02LST ceramics.

그림 3은 Ag_2O 첨가에 따른 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 유전특성을 나타낸 것이다. Ag_2O 첨가량이 0 mol%, 1.0 mol%, 2 mol%에서 0.98NKN-0.02LST 세라믹스는 각각 332℃, 348℃, 359℃의 상전이 온도(T_c)를 나타내는 것을 알 수 있으며, Ag_2O 첨가량이 증가함에 따라 T_c도 증가하는 것을 알 수 있다. Ag_2O를 첨가한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 상전이 온도가 순수 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 상전이온도 보다 높은 이유는 Ag_2O가 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 A-site에 치환되기 때문이다. 또한 유전상수 또한 Ag_2O를 첨가한 시편이 순수 0.98NKN-0.02LST 세라믹스 보다 높은 유전 상수를 나타냈는데 이것은 Ag_2O가 A-site의 Na와 K의 자리에 대체되어, 밀도 향상에 더 많은 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

그림 4는 Ag_2O 첨가에 따른 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 상대밀도, 압전상수 (d_{33}) 그리고 전기기계결합계수 (k_p)를 나타내었다. 상대밀도는 아르키메데스

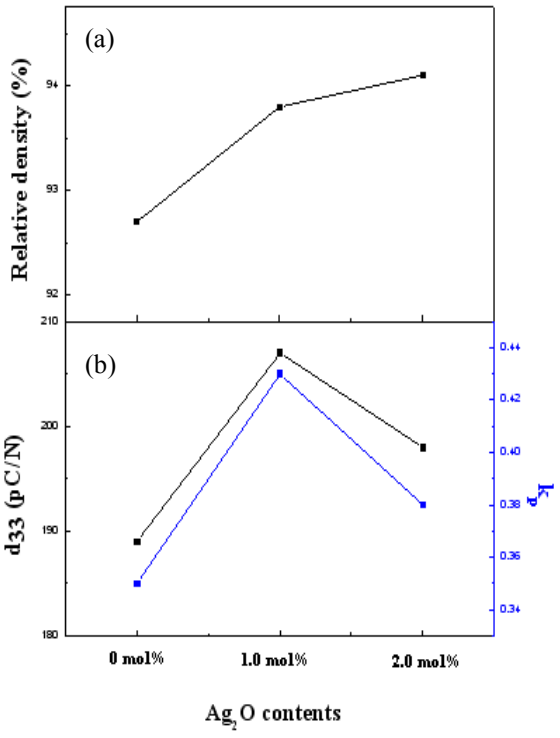

Fig. 4. (a) relative density, (b) piezoelectric coefficient d_{33}, planar electro mechanical coefficient k_p Ag_2O-doped 0.98NKN-0.02LST ceramics.

법을 이용한 물 흡수율에 대한 상대밀도를 나타내었으며, 모든 시편은 d_{33}, k_p에 있어서 같은 경향성을 나타냈으며, Ag_2O를 첨가할수록 압전 특성은 증가하는 경향을 나타냈다. Ag_2O를 1 mol% 첨가한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 d_{33}, k_p값은 각각 207pC/N, 0.43로 가장 높은 값을 나타냈으며, 1.0 mol% 이상의 Ag_2O를 첨가한 경우 반대로 특성이 감소하였다. 그 이유는 순수한 0.98NKN-0.02LST 시편은 Ag_2O를 첨가한 시편 보다 A-site의 Na와 K의 휘발 정도가 크며, 그 결과 상대밀도가 낮게 나타난다. 이러한 상대밀도는 시편의 전기적 특성에 영향을 주는 것으로 사료된다. 또한 1.0 mol% 이상의 Ag_2O를 첨가한 시편은 상대밀도가 증가하였지만 압전 특성은 감소하였는데, 이것은 지나친 Ag_2O의 첨가가 0.98NKN-0.02LST 세라믹스의 구조를 변형시켜 압전특성을 저하시킨 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 논문은 비 납계 $0.98(Na_{0.5},K_{0.5})NbO_3$-$0.02Li(Sb_{017}Ta_{0.83})O_3$ 세라믹스를 일반적인 세라믹스 합성법 및 소결법으로 제조하였으며 Ag_2O 첨가에 따른 결정구조, 유전 및 압전 특성을 조사하였다. Ag_2O를 첨가한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스는 본 시편의 구조를 변형시키지 않는 범위에서 상대밀도를 증가시켜 유전 및 압전특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Ag_2O를 1.0 mol% 첨가한 0.98NKN-0.02LST 세라믹스는 가장 높은 압전상수, 전기기계 결합계수 값으로 각각 207 pC/N, 0.43을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 값은 압전 및 유전특성이 요구되는 소자에 적합한 값이라고 사료된다.

REFERENCES

[1] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4121 (2004).
[2] R. Zuo, J. Rodel, R. Cen, and Longtu Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2010 (2006).
[3] B. Q. Min, J. F. Wang, P. Qi, and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054103 (2007).
[4] R. J. Xie, Y. Akimune, R.Wang, N. Hirosaki, and T. Nishimuna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7404 (2003).
[5] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 3580 (2008).
[6] K. S. Lee, S. W. Yun, and J. H. Koh, *Current Appl. Phys.*, **11**, 86 (2011).
[7] M. S. Yoon, N. H. Khansur, W. J. Lee, and S. C. Ur, *Adv. Mater. Res.*, **287**, 801 (2011).
[8] S. H. Lee and Y. H. Lee, *J. Ceramic Processing Research*, **12**, 416 (2011).
[9] S. H. Moon, Y. S. Ham, Y. H. Lee, S. M. Nam, and J. H. Koh, *J. Korean Phys. Soc.*, **56**, 399 (2010).