

Ag₂O 첨가량에 따른 0.95(Na,K)NbO₃-0.05LiNbO₃ 세라믹스의 압전 특성

채문순¹, 신동진¹, 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

Piezoelectric Properties of Ag₂O Doped 0.95(Na,K)NbO₃-0.05LiNbO₃ Ceramics

Moon-Soon Chae¹, Dong-Jin Shin¹, and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

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

(Received May 21, 2012; Revised May 24, 2012; Accepted May 25, 2012)

Abstract: As lead-free piezoelectric materials, Ag₂O doped 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃+ x mol% (where x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3, respectively) ceramics were fabricated by a conventional sintering process. The doping effects on the microstructure and electrical properties of the 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ ceramics were systematically investigated. When the 3 mol % Ag₂O doped 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ samples were sintered at 1,080°C for 5 hrs in air, these ceramics showed excellent values of density=4.20 g/cm³, piezoelectric constant (d₃₃)=174 pC/N and phase transition temperature(T_c)=421.6°C, respectively.

Keywords: Ag₂O, Lead-free piezoelectric

1. 서 론

우수한 압전 특성과 전기적 특성을 지닌 PZT계 압전 세라믹스는 초음파센서, 압전 변압기, 액추에이터, 필터, 레조네이터 등 다양한 분야에서 사용되고 있다 [1]. 그럼에도 불구하고 현재 사용되고 있는 PZT계 압전 세라믹스는 60% 이상의 산화납을 포함하고 있어 인체와 환경에 악영향을 미치기 때문에 PZT의 특성을 대체할만한 물질에 대한 연구가 시급하다. 이에 따라, 많은 무연 압전 세라믹스 연구가 진행 중에 있다 [2]. 비납계 압전 세라믹스 중에서 400°C 이상의 높은 상전이 (tetragonal-cubic)온도와 우수한 압전 특성과 전기적 특성을 보이는 (Na,K)NbO₃ 세라믹스

가 주목받고 있다 [3]. 최근 일본의 Saito 등은 RTGG의 제조방법을 사용하여 kp= 0.61%, d₃₃= 416 pC/N으로 우수한 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 연구하여 보고한 바 있다 [4]. 그러나 이 같은 노력에도 불구하고 이러한 방법들은 시편의 제조공정이 산업화 과정에서 대량생산에 적용되기 어려우며 재현성이 떨어진다는 큰 문제점이 있고, 생산가격 측면에서 바라볼 때 일반소성법에 비하여 비효율적이라 할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 일반소성법을 사용하여 (Na,K)NbO₃ 압전 세라믹스 물질에 압전 특성, 밀도와 소결성을 향상시킬 수 있는 CuO, Ag₂O, LiTaO₃,와 LiNbO₃ 등을 첨가하여 소자의 특성을 높이려는 연구 또한 진행되어 왔다 [5-8]. 이에, 앞선 실험에서는 0.9(Na0.52K0.48)NbO₃-0.1LiTaO₃ 세라믹스에 Ag₂O를 첨가하여 압전 특성을 향상시키는

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

것을 확인할 수 있었으며 [9], 본 연구에서는 0.95(Na,K)NbO₃-0.05LiNbO₃ 세라믹스에 Ag₂O를 0-3 mol% 첨가하여 Ag₂O 함량 변화에 따른 시편의 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

시작 재료로는 NaCO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅가 사용되었으며, 에탄올을 분산매로 하여 zirconia ball을 사용해 24시간 볼밀하였다. 볼밀한 시료를 건조기에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 파우더를 850°C의 온도에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료는 다시 볼밀링을 24시간, 건조를 24시간한 뒤, 850°C에서 5시간 하소하였다. 이 시료에 Ag₂O를 0-3 mol% 첨가하여 볼밀 24시간, 건조 24시간을 한 뒤, PVA (5% 수용액) 3 wt%를 첨가하고 100 mesh 망체를 이용하여 조립화하여, 원형 금형 (몰드)을 이용하여 98 MPa의 압력을 인가하여 지름 12 mm, 두께 1 mm로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간 동안 유지하여 결합제 및 불순물을 태워버린 후에 승 하강 온도구배를 3°C/min로 유지하며 1,080°C의 온도에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 폴리싱한 뒤, screen printing 방법을 사용하여 Ag 후막 전극을 도포 한 뒤에 120°C에서 열처리하였고 120°C로 가열된 실리콘 유에 담가, 40 kV/cm의 직류전계를 30분 간 인가하여 분극처리를 하였으며 압전성을 측정하였다. 시편의 구조적 특성을 확인하기 위하여 XRD를 측정하였고, LCR meter를 이용하여 유전 특성을 측정하고, d₃₃ meter를 통해 압전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ag₂O 첨가량에 따른 1080°C에서 소결된 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ 세라믹스의 XRD패턴을 나타낸 것이다. Ag₂O의 첨가량이 1.5 mol% 이하일 때, 원치 않는 2차상이 나타났다. Ag₂O가 2 mol% 이상일 때부터 homogeneous한 상이 나타나게 되는데, 이는 Ag⁺ 이온이 A-site(Na⁺,K⁺)에 치환된 것으로 보인다. 또한, Ag₂O 첨가량의 증가에 따라 전체적인 peak가 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 A-site에 치환된 Ag⁺ 이온(1.26 Å)이 Na⁺(1.02 Å)와 K⁺(1.38 Å)의 평균 이온 반지름보다 커서 Ag가

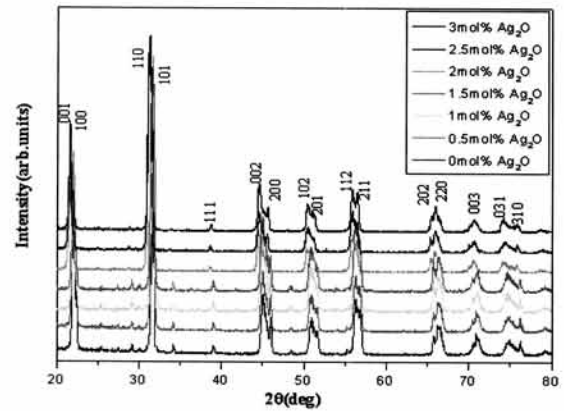


Fig. 1. (a) X-ray diffraction (XRD) q-2θ scans in CuK_α radiation for Ag₂O doped 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ ceramics.

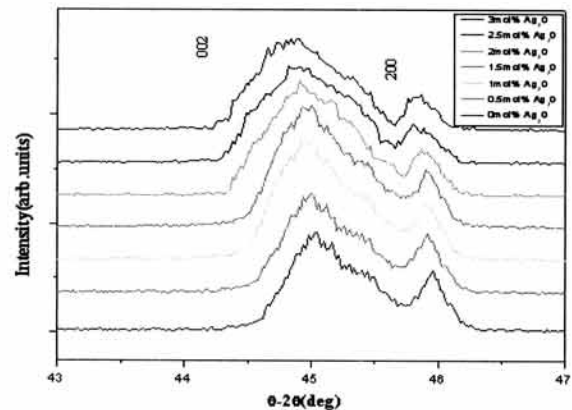


Fig. 2. The (002) and (200) expanded diffraction peaks in the 2θ region from 43° to 47° of the (0-3 mol%) Ag-doped 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ ceramics.

격자의 크기를 증가시킨 것을 알 수 있다 [10].

그림 2는 1,080°C에서 소결된 Ag₂O를 첨가한 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃의 XRD 패턴 데이터 중 43-47° 구간의 회절선을 확대한 것이다. Ag₂O 첨가량의 증가함에 따라 (002)peak와 (200)peak가 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞 그림 1에서 기술한 바와 같이 이온 반경이 큰 Ag₂O를 첨가함으로써, 격자구조에 영향이 발생한 현상이라고 사료된다. 그림에서 보는 바와 같이 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiNbO₃ 세라믹스는 Ag₂O의 함량이 증가함에 따라서 tetragonal 특성이 강하게 나타나게 되고, (002) peak이 (200) peak 보다 더 강하게 나타남을 알 수 있다.

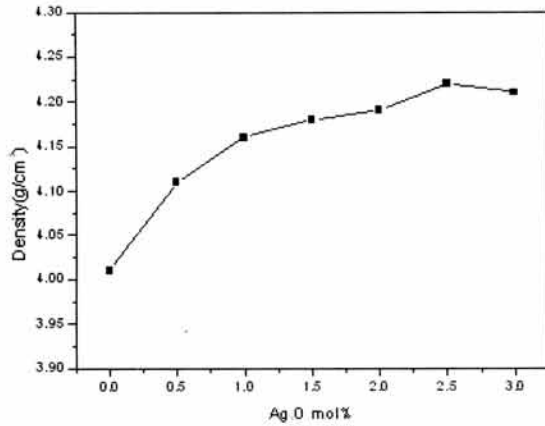


Fig. 3. The density of the effect in the sintered density of the $0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3+(0-3 \text{ mol}\%)$ ceramics as a function of the amount of Ag_2O addition at $1,080^\circ\text{C}$.

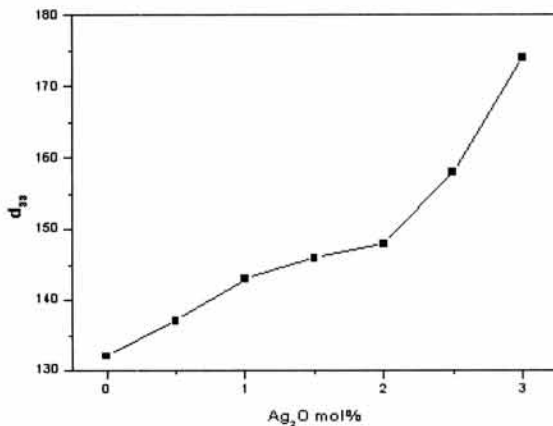


Fig. 4. The piezoelectric constant d_{33} of the $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ ceramics as function of the amount of Ag_2O contents.

이로써 Ag_2O 의 첨가량 증가에 따라서 점점 더 c/a 가 증가하는 tetragonal 특징이 잘 나타나게 된다.

그림 3은 $1,080^\circ\text{C}$ 에서 소결된, Ag_2O 를 첨가한 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 의 밀도를 나타낸 것이다. 순수한 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 밀도는 4.08 g/cm^3 로 비교적 낮은 값을 가졌다. Ag_2O 첨가량의 증가에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, Ag 2.5 mol% 첨가했을 때, 밀도가 4.21 g/cm^3 로 최대값을 나타내었으며 Ag_2O 의 함량이 3 mol%일 때, 밀도는 4.20 g/cm^3 로 최대치와 거의 차이가 없는 값을 나타내었다.

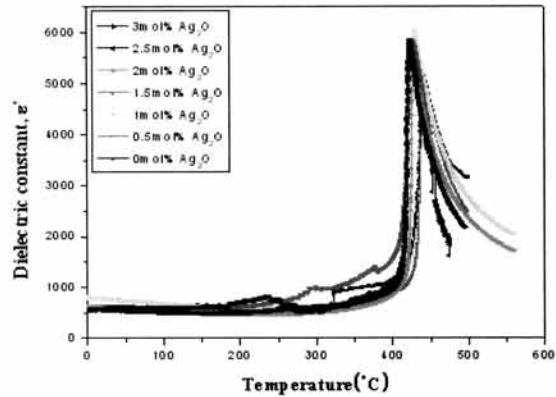


Fig. 5. The temperature dependence of the dielectric permittivity of Ag_2O 0-3 mol% doped $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ ceramics.

그러므로 Ag_2O 는 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 A-site에 치환됨으로써, Na^+ 와 K^+ 의 휘발에 의한 손실을 줄여, 견고성과 안정성을 높이는 데 기여함을 알 수 있다.

그림 4는 0 mol% 부터 3 mol%까지 Ag_2O 가 첨가된 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. Ag_2O 첨가량 증가에 따라 압전상수 값은 증가하는 경향을 나타내었으며, Ag_2O 함량이 2.5 mol% 이상부터는 급격히 증가하게 되었다. 이는 XRD에서 볼 수 있듯이 Ag_2O 의 함량이 적을 때, 2차상이 관찰되었는데 샘플의 소결 시 A-site의 K^+ 와 Na^+ 의 휘발에 의한 것으로 보인다. Ag_2O 는 A-site에 치환을 통해 압전 특성을 향상시켰으며, Ag_2O 첨가량이 3 mol%일 때, 압전상수 (d_{33})는 174 pC/N 으로 가장 높은 값을 나타내었다.

그림 5는 (0-3 mol%) Ag_2O 가 첨가된 온도 변화에 따른 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 유전 특성을 나타낸 것이다. 시편들은 1 kHz의 주파수를 인가하여 0~600°C의 온도 범위에서 측정된 것이다. 순수한 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 큐리온도는 약 444.2°C 이었으며, Ag 의 첨가량 증가에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Ag^+ 이온이 A-site에 치환이 되면서 격자 이방성에 영향을 끼쳐서 큐리 온도를 감소시킨 것으로 보인다 [11]. Ag_2O 첨가량이 3 mol%일 때, 421.6°C 로 가장 낮은 온도를 나타내었다. 그러므로 Ag_2O 의 첨가량 증가에 따라서 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 특성에 영향을 끼친 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 가지는 무연 압전 세라믹스를 일반 혼합법을 통하여 $0.95(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스의 기본 조성식에 따라 (0-3) mol% Ag_2O 를 첨가함으로써 첨가량의 변화에 따른 시편의 구조적 특성, 압전특성과 유전 특성을 살펴보았다. $0.95(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiNbO}_3$ 세라믹스에 dopant로 사용되는 Ag_2O 의 첨가량 증가에 따라 소자의 특성 향상에 기여를 하였고, 특히 3 mol% 첨가 시 우수한 특성을 나타내었다 (밀도= 4.20 g/cm^3 , 압전상수 = 174 pC/N , 큐리온도= 421.6°C).

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (2010-0011536).

REFERENCES

- [1] M. Ru. Yanga, C. S Hongb, C. C. Tsaic, and S. Y. Chu, *J. Alloy Compd.*, 488, 169 (2009).
- [2] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Bavarro-Rojero, and J. F. Fernandez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2045 (2009).
- [3] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 97, 105 (2005).
- [4] Y. Saito, H. Takkaio, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [5] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, and D. H. Kim, *Mater. Res. Bull.*, 43, 3580 (2008).
- [6] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhua, P. Yu, L. Wu, and X. Li, *J. Alloy Compd.*, 459, 414 (2008).
- [7] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, 59, 241 (2005).
- [8] H. Li, W. Y. Shih, and W. H. Shih, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3070 (2009).
- [9] K. S. Lee, S. W. Yun, and J. H. Koh, *Cur. Appl. Phys.*, 11, 86 (2011).
- [10] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).
- [11] R. Muanghlua, S. Niemcharoen, M. Sutapun, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, *Cur. Appl. Phys.*, 11, 434 (2011).
- [1] M. Ru. Yanga, C. S Hongb, C. C. Tsaic, and S. Y. Chu,