

## Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 0.95(Na,K)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 특성

채문순<sup>1</sup>, 신동진<sup>1</sup>, 고중혁<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

### Piezoelectric Properties of Ag<sub>2</sub>O Doped 0.95(Na,K)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> Ceramics

Moon-Soon Chae<sup>1</sup>, Dong-Jin Shin<sup>1</sup>, and Jung-Hyuk Koh<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 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, Ag<sub>2</sub>O doped 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub>+ 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<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> ceramics were systematically investigated. When the 3 mol % Ag<sub>2</sub>O doped 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> samples were sintered at 1,080°C for 5 hrs in air, these ceramics showed excellent values of density=4.20 g/cm<sup>3</sup>, piezoelectric constant (d<sub>33</sub>)=174 pC/N and phase transition temperature(T<sub>c</sub>)=421.6°C, respectively.

**Keywords:** Ag<sub>2</sub>O, Lead-free piezoelectric

#### 1. 서론

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)NbO<sub>3</sub> 세라믹스

가 주목받고 있다 [3]. 최근 일본의 Saito 등은 RTGG의 제조방법을 사용하여 k<sub>p</sub>= 0.61%, d<sub>33</sub>= 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)NbO<sub>3</sub> 압전 세라믹스 물질에 압전 특성, 밀도와 소결성을 향상시킬 수 있는 CuO, Ag<sub>2</sub>O, LiTaO<sub>3</sub>,와 LiNbO<sub>3</sub> 등을 첨가하여 소자의 특성을 높여려는 연구 또한 진행되어 왔다 [5-8]. 이에, 앞선 실험에서는 0.9(Na<sub>0.52</sub>K<sub>0.48</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.1LiTaO<sub>3</sub> 세라믹스에 Ag<sub>2</sub>O를 첨가하여 압전 특성을 향상시키는

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

것을 확인할 수 있었으며 [9], 본 연구에서는 0.95(Na,K)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> 세라믹스에 Ag<sub>2</sub>O를 0-3 mol% 첨가하여 Ag<sub>2</sub>O 함량 변화에 따른 시편의 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

시작 재료로는 NaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 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 Ag<sub>2</sub>O를 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 승하강 온도구배를 3°C/min로 유지하며 1,080°C의 온도에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 풀리싱한 뒤, screen printing 방법을 사용하여 Ag 후막 전극을 도포한 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, d<sub>33</sub> meter를 통해 압전 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 1080°C에서 소결된 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> 세라믹스의 XRD패턴을 나타낸 것이다. Ag<sub>2</sub>O의 첨가량이 1.5 mol% 이하일 때, 원치 않는 2차상이 나타났다. Ag<sub>2</sub>O가 2 mol% 이상일 때부터 homogeneous한 상이 나타나게 되는데, 이는 Ag<sup>+</sup> 이온이 A-site(Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>)에 치환된 것으로 보인다. 또한, Ag<sub>2</sub>O 첨가량의 증가에 따라 전체적인 peak가 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 A-site에 치환된 Ag<sup>+</sup> 이온(1.26 Å)이 Na<sup>+</sup>(1.02 Å)와 K<sup>+</sup>(1.38 Å)의 평균 이온 반지름보다 커서 Ag가

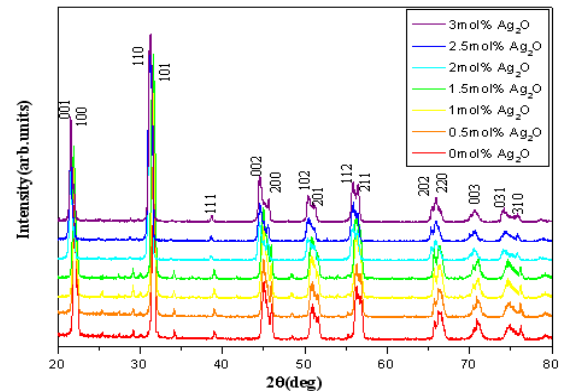


Fig. 1. (a) X-ray diffraction (XRD) q-2θ scans in CuK $\alpha$  radiation for Ag<sub>2</sub>O doped 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> ceramics.

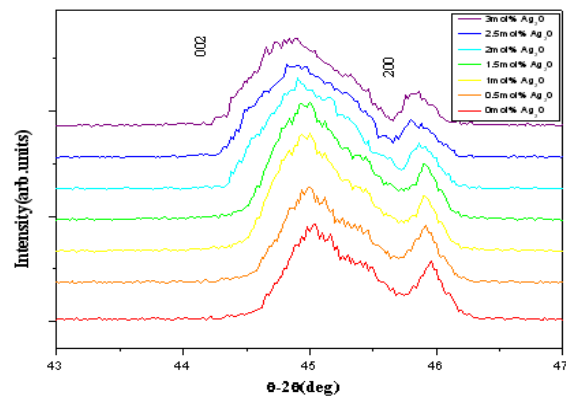


Fig. 2. The (002) and (200) expanded diffraction peaks in the  $2\theta$  region from 43° to 47° of the (0-3 mol%) Ag-doped 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub> ceramics.

격자의 크기를 증가시킨 것을 알 수 있다 [10].

그림 2는 1,080°C에서 소결된 Ag<sub>2</sub>O를 첨가한 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05LiNbO<sub>3</sub>의 XRD 패턴 데이터 중 43-47° 구간의 회절선을 확대한 것이다. Ag<sub>2</sub>O 첨가량의 증가함에 따라 (002)peak와 (200)peak가 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞 그림 1에서 기술한 바와 같이 이온 반경이 큰 Ag<sub>2</sub>O를 첨가함으로써, 격자구조에 영향이 발생한 현상이라고 사료된다. 그림에서 보는 바와 같이 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> - 0.05LiNbO<sub>3</sub> 세라믹스는 Ag<sub>2</sub>O의 함량이 증가함에 따라서 tetragonal 특성이 강하게 나타나게 되고, (002) peak이 (200) peak 보다 더 강하게 나타남을 알 수 있다.

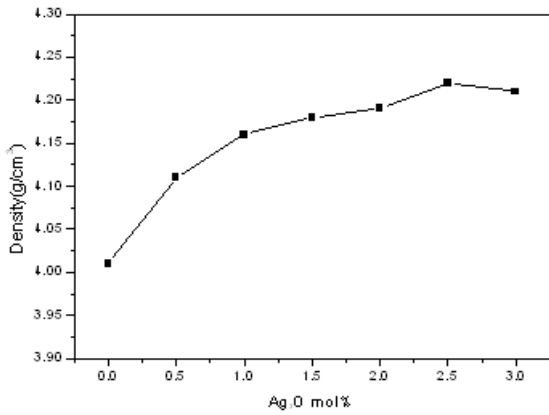


Fig. 3. The density of the effect in the sintered density of the  $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3+(0-3 \text{ mol}\%)$  ceramics as a function of the amount of  $Ag_2O$  addition at  $1,080^\circ C$ .

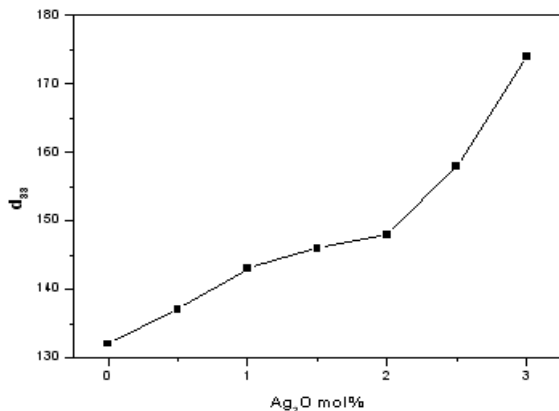


Fig. 4. The piezoelectric constant  $d_{33}$  of the  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  ceramics as function of the amount of  $Ag_2O$  contents.

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

그림 3은  $1,080^\circ C$ 에서 소결된,  $Ag_2O$ 를 첨가한  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$ 의 밀도를 나타낸 것이다. 순수한  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  세라믹스의 밀도는  $4.08 \text{ g/cm}^3$ 로 비교적 낮은 값을 가졌다.  $Ag_2O$  첨가량의 증가에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며,  $Ag$  2.5 mol% 첨가했을 때, 밀도가  $4.21 \text{ g/cm}^3$ 로 최댓값을 나타내었으며  $Ag_2O$ 의 함량이 3 mol%일 때, 밀도는  $4.20 \text{ g/cm}^3$ 로 최대치와 거의 차이가 없는 값을 나타내었다.

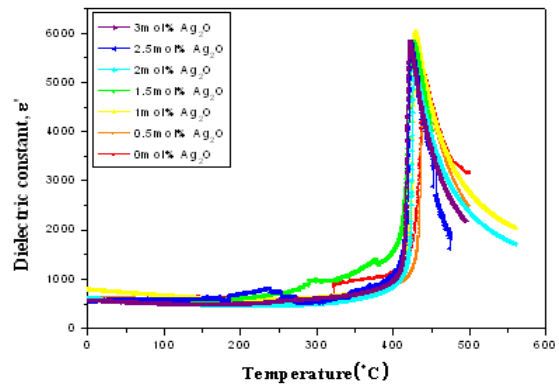


Fig. 5. The temperature dependence of the dielectric permittivity of  $Ag_2O$  0-3 mol% doped  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  ceramics.

그러므로  $Ag_2O$ 는  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  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  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  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  $174 \text{ pC/N}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다.

그림 5는 (0-3 mol%)  $Ag_2O$ 가 첨가된 온도 변화에 따른  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  세라믹스의 유전 특성을 나타낸 것이다. 시편들은 1 kHz의 주파수를 인가하여 0~ $600^\circ C$ 의 온도 범위에서 측정된 것이다. 순수한  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  세라믹스의 큐리온도는 약  $444.2^\circ C$ 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,  $421.6^\circ C$ 로 가장 낮은 온도를 나타내었다. 그러므로  $Ag_2O$ 의 첨가량 증가에 따라서  $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiNbO_3$  세라믹스의 특성에 영향을 끼친 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

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%  $\text{Ag}_2\text{O}$ 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 dopant 로 사용되는  $\text{Ag}_2\text{O}$ 의 첨가량 증가에 따라 소자의 특성 향상에 기여를 하였고, 특히 3 mol% 첨가 시 우수한 특성을 나타내었다 (밀도=  $4.20 \text{ g/cm}^3$ , 압전상수 =  $174 \text{ pC/N}$ , 큐리온도=  $421.6^\circ\text{C}$ ).

#### 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,