

전기열량소자용 Ag 첨가량에 따른 K(Ta,Nb)O₃ 세라믹스의 구조적·전기적 특성

이민성¹, 박병준², 임정은², 이삼행^{2,3}, 이명규^{2,3}, 박주석³, 이성갑^{1,2} 

¹ 경상국립대학교 나노신소재공학부 세라믹공학전공

² 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

³ 한국세라믹기술원 기업지원본부

Structural and Electrical Properties of K(Ta,Nb)O₃ Ceramics with Variation of Ag Contents for Electrocaloric Devices

Min-Sung Lee¹, Byeong-Jun Park², Jeong-Eun Lim², Sam-Haeng Lee^{2,3},
Myung-Gyu Lee^{2,3}, Joo-Seok Park³, and Sung-Gap Lee^{1,2}

¹ Department of Ceramics Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Department of Materials Engineering and
Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

³ Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received July 21, 2021; Revised July 28, 2021; Accepted July 28, 2021)

Abstract: In this work, the (K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O₃ (x=0.1-0.4) ceramics were fabricated using mixed-oxide method, and their structural and electrical properties were measured. All specimens represented a pseudo cubic structure with the lattice constant of 0.3989 nm. When 0.4 mol of Ag was added, second phases induced from metallic Ag and K₂(Ta,Nb)₆O₁₆ phase were observed. Dielectric constant and dielectric loss of K(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O₃ specimen doped with 0.3 mol of Ag were 2,737 and 0.446, respectively. The curie temperature was about -5°C, which does not change with Ag addition. The remanent polarization began to decrease sharply around 12~15°C, and the temperature at which the remanent polarization began to decrease as the applied voltage increased shifted to the high temperature side. The electrocaloric effect (ΔT) and electrocaloric efficiency ($\Delta T/\Delta E$) of the (K_{0.7}Ag_{0.3})(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O₃ ceramics were 0.01024°C and 0.01825 KmV⁻¹, respectively.

Keywords: K(Ta,Nb)O₃, Electrocaloric effect, Hysteresis loop, Ferroelectricity, Dielectric properties

1. 서론

현재 가장 널리 사용되고 있는 냉각기술로는 냉매를 이용한 증발-압축-응축-팽창의 과정과 열전효과를 이용한 기술이 있다. 냉매를 이용하는 경우 지구 온실화 등의 환경 문제와 장치의 대형화, 그리고 열전효과를 이용하는 경우에는 낮은 열전효율 특성과 고가의 단점을 가지고 있다

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[1,2]. 첨단 전자소자의 고성능화 및 다기능화에 따른 소형화와 고집적도가 급속히 진행되고 있으며, 이에 따른 소자 및 부품의 발열특성이 심각한 문제로 인식되고 있다. 그러나 이러한 문제를 해결하기 위한 기존의 냉매와 열전효과 기술은 한계를 가지고 있으며, 소형의 고집적 전자소자 및 부품용 새로운 냉각소자로의 연구가 필요한 상황이다.

2006년 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 박막으로부터 상전이 온도 부근인 $220^\circ C$ 에서 약 $12^\circ C$ 의 거대 전기열량특성이 보고된 후 [3], 많은 연구자들에 의해 냉각소자로의 응용을 위해 다양한 전기열량 재료에 대한 연구가 진행되었다 [4,5]. 일반적으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 물질은 우수한 강유전특성을 나타내고 있지만, Pb 원소로 인한 환경적 문제를 야기하고 있으며, 또한 높은 상전이 온도 특성으로 인해 상온에서 동작 가능한 냉각소자로의 응용에는 한계를 가지고 있다. 그러나 페로브스카이트 구조의 강유전성 $K(Ta,Nb)O_3$ 물질은 Ta와 Nb의 조성비에 따라 결정구조와 상전이온도가 변화하는 특성을 가지고 있으며, 우수한 유전 및 압전특성으로 인해 전기광학재료, 초고주파용 재료, 적외선 검출기용 재료 등 다양한 전자기적 재료로 널리 연구되고 있다 [6,7].

본 연구에서는 우수한 강유전 특성을 나타내며, 상온 부근에서 상전이 온도를 가지는 $K(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ 세라믹에 Ag를 첨가한 후, 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였으며, Ag 첨가량에 따른 구조적·전기적 특성을 측정하여 냉각소자용 재료로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 산화물 혼합법으로 $(K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ ($x=0.1-0.4$) 시편을 제작하였으며, 사용된 시료는 CK_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.0%), Ag_2O (Kanto Chem., 99.0%), Ta_2O_5 (Alfa Aesar, 99.85%), Nb_2O_5 (Sigma Aldrich, 99.9%)이었다. 각 시료를 조성식에 따라 칭량한 후, 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 습식으로 24시간 동안 볼밀로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 $800^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였으며, PVA 바인더를 3 wt% 첨가한 후, $1,100^\circ C$ 에서 3시간 동안 소결하였다. 시편의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D8, Bruker)과 전계 방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, XL30S, Philips) 관찰을 하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 형성시켰으며, LCR 메타(PM-6036, Fluke)와 강유전 테스터(RT-66B, USA)를 이용하여 온도와 인가 전계에 따른 유전 및 강유전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 볼밀 처리를 행한 Ag가 0.1 mol 첨가된 KTN 분말의 입도 분석을 나타낸 것이다. 평균 $0.08 \mu m$ 의 크기를 갖는 미세 입자가 약 90%의 지배적인 입도 분포를 나타내었으며, $0.6 \mu m$ 와 $3 \mu m$ 의 크기의 입자가 각각 9%와 1%의 입도 분포를 나타내었다. 모든 조성의 분말에서 유사한 분포를 나타내었으며, Ag의 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았다.

그림 2는 Ag 첨가량에 따른 KTN 시편의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 모든 시편은 약 0.3989 nm 의 격자상수를 갖는 pseudocubic 결정구조를 나타내었으며, Ag 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 그러나 Ag가 0.4 mol 첨가된 시편의 경우 이차상이 관찰되었으며, 이는 고용한계 이상으로 Ag의 첨가에 따른 금속 Ag와 $K_2(Ta,Nb)_6O_{16}$ 계 상의 분포에 기인한 것으로 사료된다 [8].

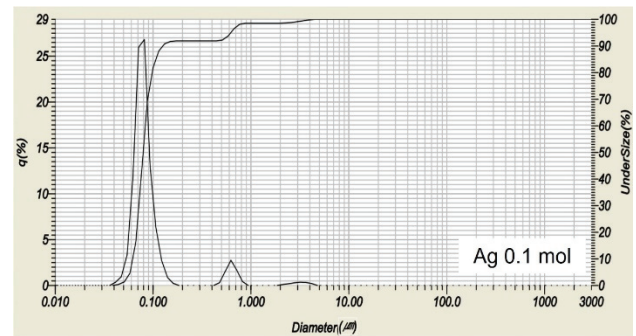


Fig. 1. Particle size distribution.

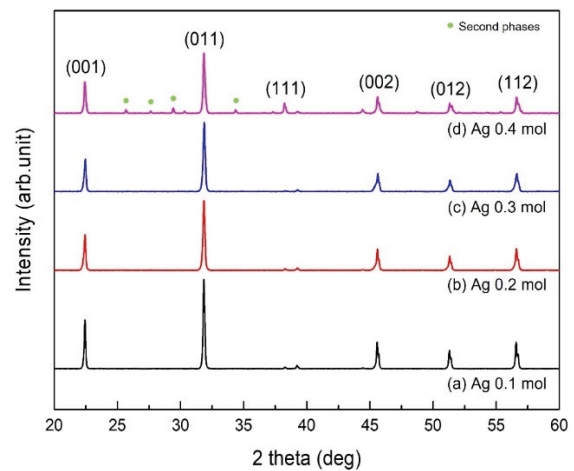


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ with variation of Ag content (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$, and (d) $x=0.4$.

그림 3은 Ag 첨가량에 따른 KTN 시편의 미세구조를 나타낸 것이며, 모든 시편에서 많은 기공이 분포하였다. Ag의 조성비가 0.1~0.3 mol에서는 1 μm 이하의 비교적 작고 균일한 크기의 결정립 모양을 나타내었으며, 0.4 mol의 경우에는 크고 작은 결정립이 혼재된 구조의 미세구조를 나타내었다.

그림 4는 Ag 첨가량과 온도에 따른 KTN 시편의 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. Ag 첨가량이 증가함에 따

라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.4 mol 첨가된 시편에서는 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 ABO_3 페로브스카이트 결정구조의 A-자리에 위치한 K 이온(=0.169 nm)에 대해 이온반경이 작은 Ag 이온(=0.128 nm)을 치환함에 따라 단위 격자 내 이온 간의 변위 증대에 따른 유전상수가 증가하는 특성을 나타낸 것으로 사료된다 [9]. 그러나 Ag 이온이 0.4 mol 이상으로 첨가되는 경우에는, 그림 2의 X-선 회절분석에서 고찰한 바와 같이, 고용

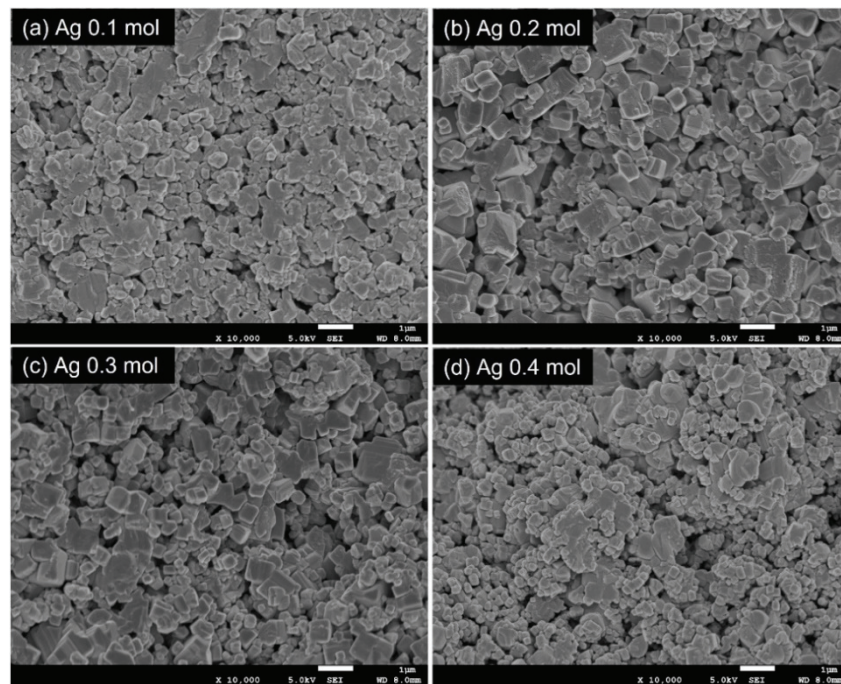


Fig. 3. FE-SEM cross-section images of $(\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x)(\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ ceramics with the variation of Ag content (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$, and (d) $x=0.4$.

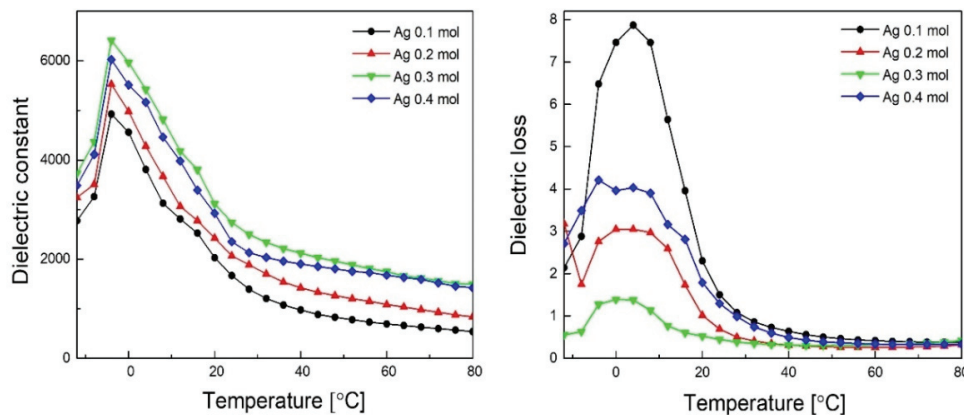


Fig. 4. Relative dielectric constant and dielectric loss with variation of temperature of $(\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x)(\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ ceramics.

한계 이상으로 첨가함에 따른 금속 Ag 이온으로의 분리 및 $K_2(Ta,Nb)_6O_{16}$ 계 2차상의 분포에 따라 유전상수가 감소하는 것으로 판단된다. 유전손실은 Ag 첨가량에 따라 감소하였으며, 0.3 mol 첨가된 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 온도 변화에 따라 최대 유전상수를 나타내는 상전이온도는 약 $-5^{\circ}C$ 이었으며, Ag 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. Ag가 0.3 mol 첨가된 KTN 시편의 상온에서 유전상수와 유전손실은 각각 2737, 0.446이었다.

그림 5는 Ag 첨가량과 주파수에 따른 KTN 시편의 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 모든 시편에서 유전상수가 감소하는 전형적인 유전이완특성을 나타내었으며, Ag 첨가량이 증가함에 따라 비교적 완만하게 감소하는 특성은 확산형 상전이 특성에 기인한 것으로 판단된다.

그림 6은 Ag가 0.3 mol 첨가된 KTN 시편의 분극-전계 이력곡선을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 전형적인 강유

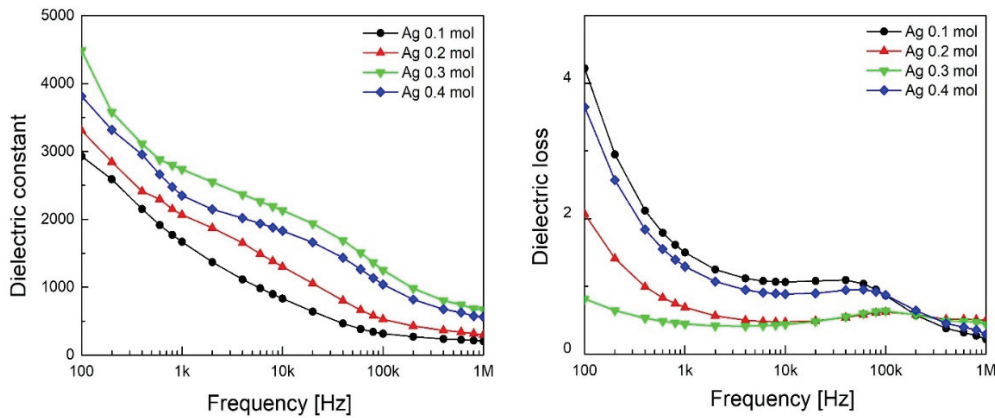


Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss according to the frequency of $(K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8},Nb_{0.2})O_3$ ceramics.

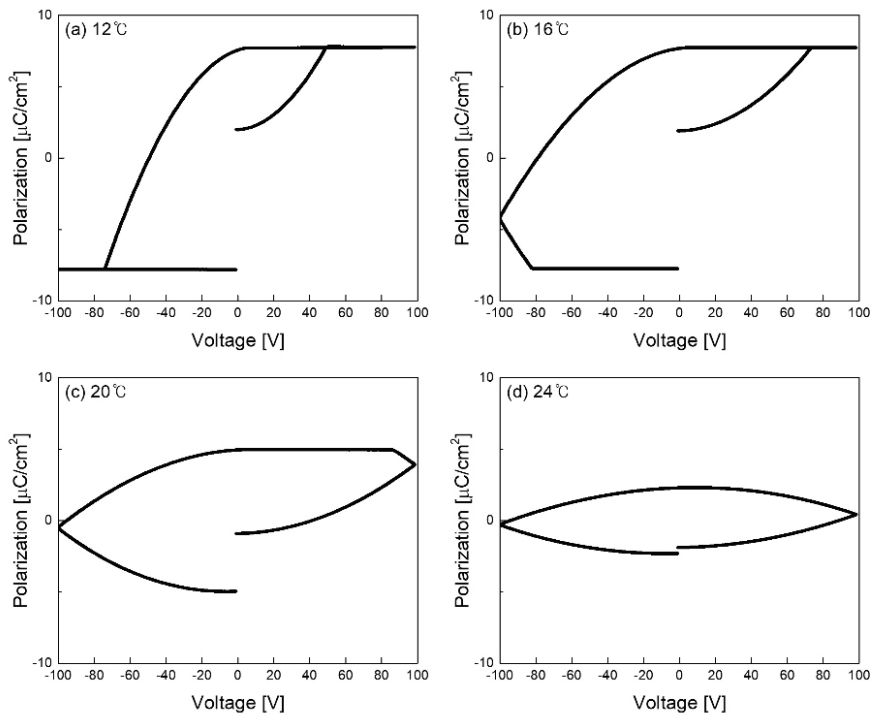


Fig. 6. P-E hysteresis loop.

전 이력곡선 특성을 나타내었다. 측정온도 12°C까지는 최대 잔류분극 특성을 나타내는 강유전특성을 나타내었으며, 10°C 부근에서 잔류분극이 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 7은 온도와 인가전압에 따른 KTN 시편의 잔류분극을 나타낸 것이며, 온도가 증가함에 따라 잔류분극이 감소하는 특성을 나타내었다. 특히 잔류분극은 상전이온도

인 -5°C보다 높은 약 12~15°C 부근에서 급격히 감소하기 시작하였으며, 이는 Ag 첨가에 따른 미세적 조성의 불균일성을 갖는 고용체의 형성에 의한 확산형 상전이 특성에 기인한 것으로 사료된다. 인가전압이 증가함에 따라 잔류분극의 증가와 잔류분극이 소멸되는 온도가 고온측으로 이동하는 경향을 나타내었으며, 이는 외부에서 인가한 DC 전계에 의해 이온 간 변위의 증가 및 쌍극자의 스위칭이 억제

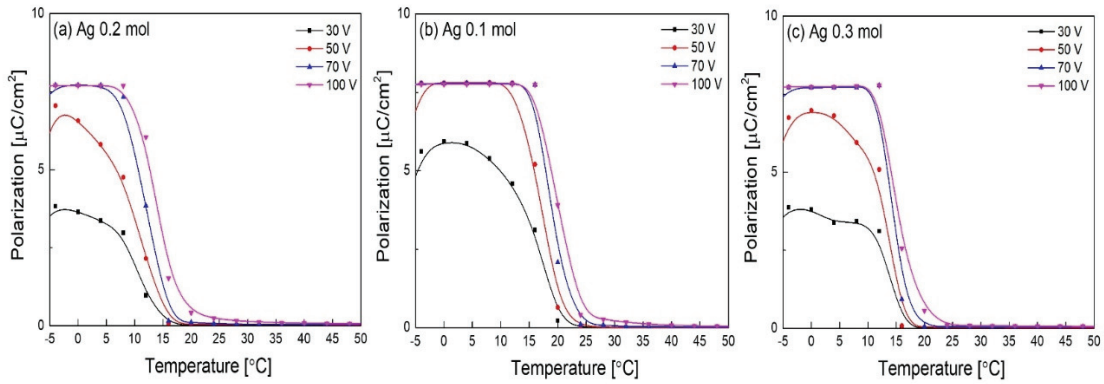


Fig. 7. Remanent polarization of the $(K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8},Nb_{0.2})O_3$ ceramics according to the temperature and applied electric field (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, and (c) $x=0.3$.

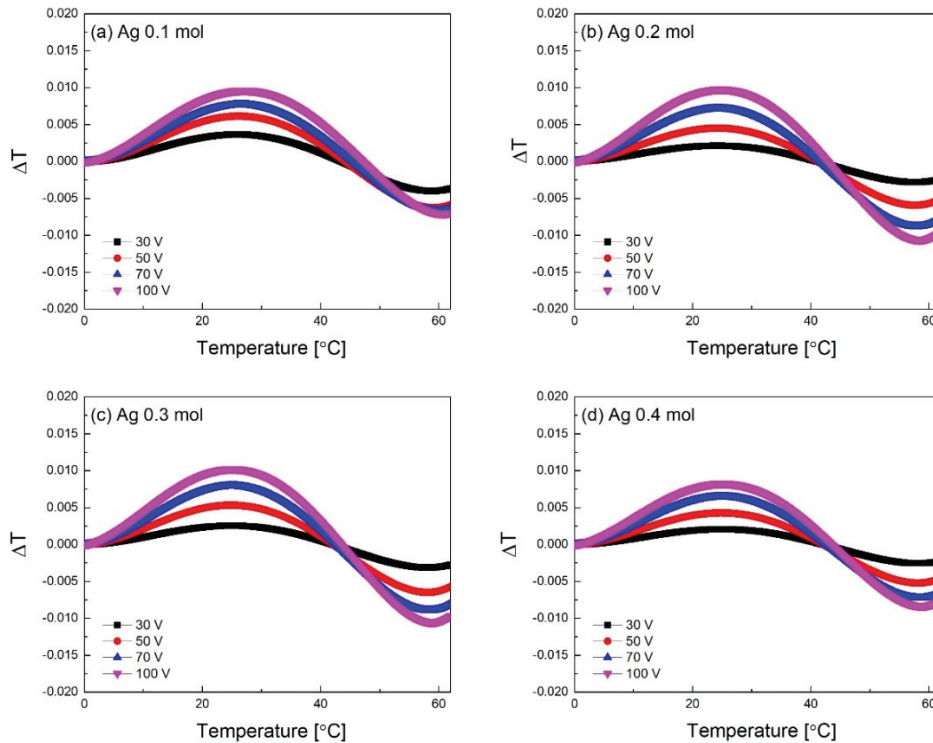


Fig. 8. Adiabatic temperature change (ΔT) of the $(K_{1-x}Ag_x)(Ta_{0.8},Nb_{0.2})O_3$ ceramics with a variation of temperature (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$, and (d) $x=0.4$.

되었기 때문이다. Ag 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극은 증가하여 0.3 mol 첨가된 시편에서 최댓값을 나타내었으며, 유전특성에서 관찰한 바와 같이, 페로브스카이트 단위 격자의 A-자리에 이온반경이 작은 Ag 이온이 K 이온과 치환됨에 따른 이온의 변위 증가에 기인한 것으로 사료된다. Ag가 0.4 mol 첨가된 시편의 잔류분극은 2차상의 형성에 의해 감소하였다.

그림 8은 KTN 시편의 전기열량효과(ΔT)를 나타낸 것이며, Maxwell 관계식으로부터 식 (1)을 이용하여 계산하였다 [10].

$$\Delta T = \frac{1}{C\rho} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

여기서, C는 비열(=303.15 J/kgK), ρ 는 밀도(=6.231 g/cm³)이다. ΔT 는 상전이 온도보다 높은 잔류분극이 소멸되는 약 25°C 온도 부근에서 발생하였으며, 이는 KTN 이중층 박막의 확산형 상전이 특성과 함께 상전이온도보다 조금 높은 온도에서 강유전상과 상유전상의 공존 및 전계 인가에 의한 이온 간의 변위가 증가하기 때문으로 판단된다. Ag가 0.3 mol 첨가된 시편에서 ΔT 와 인가전계에 대한 전기열량효과를 나타내는 전기열량효율($\Delta T/\Delta E$)은 각각 약 0.01024°C, 0.01825 KmV⁻¹을 나타내었다. 일반적으로 ΔT 는 인가 전압에 비례하는 특성을 나타내므로 [11], 향후 소결조건을 변화시켜 시편 내부의 기공 제거에 따른 치밀한 시편을 제작한다면 높은 인가전계에 따른 우수한 전기열량효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 전계가 일정한 조건에서 온도가 증가함에 따라 결정 내 엔트로피가 증가하며, 열평형을 위해 주변으로 열을 발산하게 된다. 따라서 약 40°C 이상의 온도에서는 열 발산에 의한 (-) 전기열량효과가 나타난다.

4. 결론

K(Ta_{0.8}Nb_{0.2})O₃ 세라믹에 Ag를 첨가하여 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였으며, 전기열량소자로의 응용 가능성을 고찰하였다. 모든 시편은 약 0.3989 nm의 격자상수를 갖는 pseudocubic 결정구조를 나타내었으며, Ag가 0.4 mol 첨가된 시편의 경우 고용한계 이상으로 첨가함에 따른 금속 Ag와 K₂(Ta,Nb)₆O₁₆계 상에 기인한 이차상이 관찰되었다. Ag 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며, 0.3 mol 첨가된 경우 최댓값을 나타내었으며, 이는 ABO₃ 페로브스카이트 결정구조의 A- 자리에 위치한

K 이온에 대해 이온반경이 작은 Ag 이온을 치환함에 따라 단위 격자 내 이온 간의 변위가 증대하였기 때문으로 사료된다. 잔류분극은 상전이온도인 -5°C보다 높은 약 12~15°C 부근에서 급격히 감소하기 시작하였으며, Ag 첨가에 따른 미시적 조성의 불균일성을 갖는 고용체의 형성에 의한 확산형 상전이 특성에 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 강유전성 세라믹의 전기열량효과는 시편의 온도 변화에 따른 분극의 변화 특성에 민감한 영향을 받으며, 인가 전계에 비례하는 특성을 나타낸다. 따라서 우수한 전기열량효과를 얻기 위해서는 단위 격자 내 불순물 치환에 의한 이온 간의 변위의 증대와 이차상 또는 기공이 없는 치밀한 미세구조의 시편을 제작하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 강유전성 K(Ta,Nb)O₃ 세라믹에 이온 반경이 작은 Ag 이온을 치환시켜 우수한 잔류분극 특성을 얻을 수 있었지만, 시편 내 기공이 분포함에 의해 낮은 인가전계에 의한 낮은 전기열량효과를 나타내었다. 소결조건을 변화시키는 추가적인 연구를 통해 기공 제거에 따른 치밀한 미세구조의 시편을 제작한다면 우수한 전기열량효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Sung-Gap Lee

<https://orcid.org/0000-0002-3216-0311>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2020R1A6A1A03038697) and This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R111A3052426).

REFERENCES

- [1] J. H. Yoo and S. J. Cho, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**, 36 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s42341-018-00090-7>]
- [2] S. P. Alpay, J. Mantese, S. Trolier-McKinstry, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, *MRS Bull.*, **39**, 1099 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.256>]
- [3] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Science*, **311**, 1270 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1123811>]

- [4] X. Yan, M. Zhu, Q. Wei, S. G. Lu, M. Zheng, and Y. Hou, *Scripta Mater.*, **162**, 256 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.007>]
- [5] M. Kwon, S. Lee, K. Kim, and S. Choi, *J. Cer. Proc. Res.*, **20**, 395 (2019).
- [6] S. Guillemet-Fritsch, C. Chanel, J. Sarrias, S. Bayonne, A. Rousset, X. Alcobe, and M. L. Martinez Sarrión, *Solid State Ionics*, **128**, 233 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00340-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00340-9)]
- [7] B. Liu, H. Zhang, Y. Zhang, X. Lv, Y. Yang, L. Wei, X. Wang, H. Yu, C. Zhang, and J. Li, *Acta Phys. Pol., A*, **135**, 396 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.135.396>]
- [8] D. Fu, M. Itoh, and S. Y. Koshihara, *J. Appl. Phys.*, **106**, 104104 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3259410>]
- [9] D. J. Lee, S. G. Lee, K. M. Kim, and M. S. Kwon, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **18**, 261 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2017.18.5.261>]
- [10] W. Geng, Y. Liu, X. Meng, L. Bellaiche, J. F. Scott, B. Dkhil, and A. Jiang, *Adv. Mater.*, **27**, 3165 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201501100>]
- [11] Y. Matsushita, A. Nochida, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TB04 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.10TB04>]