

전단 모드 압전 에너지 하베스팅용 친환경 세라믹 소재

한승호¹, 박휘열¹, 강형원¹, 이형규^{1,a}

¹ 전자부품연구원 전자소재응용연구센터

Eco-friendly Ceramic Materials for Shear Mode Piezoelectric Energy Harvesting

Seung Ho Han¹, Hwi-Yeol Park¹, Hyung-Won Kang¹, and Hyeung-Gyu Lee^{1,a}

¹ Electronic Materials and Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted August 1, 2012)

Abstract: Eco-friendly (Na,K)NbO₃ (NKN)-based piezoelectric ceramic materials were fabricated by conventional ceramic method for shear mode piezoelectric energy harvesting application. NKN-LiTaO₃ (LT) based compositions were adopted for the high $d_{15} \times g_{15}$ which is proportional to harvested energy density. The composition 0.935(Na_{0.535}K_{0.485})NbO₃-0.065LiTaO₃ was found to be lie on the boundary of tetragonal and orthorhombic phases. With reducing Ta content, the dielectric constant decreased gradually while maintaining high d_{15} , which resulted in increased $d_{15} \times g_{15}$. The composition 0.935(Na_{0.535}K_{0.485})NbO₃-0.065Li(Nb_{0.990}Ta_{0.010})O₃ was found to possess excellent piezoelectric and electromechanical properties ($d_{15} \times g_{15} = 29 \text{ pm}^2/\text{N}$, $d_{15} = 417 \text{ pC/N}$, $k_{15} = 0.55$), and high curie temperature ($T_c = 455^\circ\text{C}$).

Keywords: Lead-free piezoelectric ceramics, NKN, Piezoelectric energy harvesting, Shear mode

1. 서론

최근 주변의 버려지는 에너지를 활용하는 개념의 에너지 하베스팅 기술이 많은 관심을 받고 있다. 이 중에서 태양에너지를 활용한 solar cell은 많은 각광을 받고 있으나 실내에서 광량이 부족하기 때문에 에너지원으로는 부적합한 실정이다. 주변에서 쉽게 얻을 수 있는 각종 기계적 에너지 (walking, wind, motor, automobiles etc.)를 전기에너지로 전환할 수 있는 압전 재료를 활용한 압전 에너지 하베스팅 (piezoelectric energy harvesting)의 경우, 경량화가 가능하고 변환 효율이 크기 때문에 유비쿼터스 각종

센서, 무선 모바일 소형 전자기에 필요한 대체 에너지원으로 활용하기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

이런 압전 에너지 하베스팅을 위한 압전 소재로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 기반의 압전 세라믹이 뛰어난 압전, 유전 특성으로 인해 널리 사용되고 있다 [1]. 그러나 PZT 기반의 압전 세라믹은 환경 규제물질인 Pb가 약 65 wt% 이상 함유되어 있기 때문에 PZT를 기반으로 하는 압전 소재를 대체할 친환경 무연 압전 (lead-free piezoelectric) 소재에 대한 연구가 전세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 많은 무연 압전 소재 가운데, (Na,K)NbO₃ (NKN) 압전 소재는 높은 압전 계수와 높은 상전이 온도 (curie temperature)로 인해 많은 연구가 진행되고 있다 [2-5]. NKN 압전

a. Corresponding author; hklee@keti.re.kr

소재에 다양한 물질을 고용하여 사방정계에서 정방정계로 상전이 되는 polymorphic phase boundary (PPB)를 상온 근처까지 떨어뜨리게 되면 압전 특성이 극대화된다고 보고되었다 [2]. 이를 위하여 다양한 고용체 물질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

압전 에너지 하베스팅 소재의 전력밀도는 다음 식으로 정의할 수 있다 [6].

$$U = 1/2 \times (d_{ij} \times g_{ij}) \times (F/A)^2 \quad (1)$$

이 때 d는 압전 변형상수, g는 압전 전압상수, F는 힘, A는 면적을 나타낸다. 따라서 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는 재료의 $d_{ij} \times g_{ij}$ 가 높아야 한다. 이를 위해 높은 압전 변형상수가 요구되지만 압전 전압상수가 유전율에 반비례하기 때문에 ($g_{15} = d_{15} / \epsilon_0 \epsilon_{11}$) 낮은 유전율 또한 요구된다. d_{ij} , g_{ij} 는 텐서 (tensor)이므로 전기적 방향과 기계적 변위 방향에 따른 계수값이 큰 차이를 보이고 있으며 바이모프 형태의 발전기에서는 31모드 즉 d_{31} , g_{31} 값을 취할 수밖에 없다. 그렇지만 여러 가지 모드 중 15변위 모드 (d_{15} , g_{15})가 가장 큰 값을 갖고, 31 모드 (d_{31} , g_{31})에서 가장 작은 값을 갖게 된다. 또한 바이모프 형태의 에너지 변환소재를 제작할 경우 압전 세라믹은, 대부분 기존의 상용소재로써 특성이 우수하다고 알려진 PZT-5H 재료를 가공하여 개발하는 연구가 대부분이며 에너지 변환소재개발연구는 전무하다. 따라서 초소형, 고전력밀도의 발전기를 위해서는 기본적으로 압전계수가 큰 세라믹 소재를 개발하여야 하며 개발된 재료의 15변위 모드 (전단모드), 즉 전계형성 방향에 전단변위 (shear strain)를 일으키는 신개념의 구조체를 만드는 것이 방법이다.

기존에는 전단모드를 이용한 압전 에너지 하베스터 및 그 구성에 대한 연구는 전무하다. 전단모드 압전 특성은 33 특성에 비례하기 때문에 33모드 압전 특성에 대하여 먼저 문헌조사를 실시하였다. 표 1은 NKN 기반 소재의 구성에 따른 d_{33} , ϵ , $d_{33} \times g_{33}$ 를 문헌 조사한 결과이다. NKN-LiNbO₃ (NNKN-LN) 계열과 NKN-LiTaO₃ (NKN-LT) 계열의 구성은 압전 변형상수가 크지만 유전율이 낮기 때문에 높은 $d_{33} \times g_{33}$ 를 나타내는 것을 알 수 있다. 반면 NKN-LiSbO₃ (NKN-LS) 계열과 NKN-Li(Sb,Ta)O₃ (NKN-LST) 계열은 압전 변형상수와 유전율 모두 크기 때문에 NKN-LN 계열과 NKN-LT 계열의 구성에 비해 상대적으로 $d_{33} \times g_{33}$ 값이 작은 것을 알 수 있다. 또한

Table 1. d_{33} , ϵ , and $d_{33} \times g_{33}$ of NKN based ceramic materials.

Composition	d_{33} (pC/N)	ϵ	$d_{33} \times g_{33}$ (pm ² /N)
0.058LiNbO ₃ -0.942 [(Na _{0.535} K _{0.480})NbO ₃] [7]	314	650	17.16
(Na _{0.475} K _{0.475})Li _{0.05} (Nb _{0.95} Sb _{0.05})O ₃ [8]	283	1288	7.03
(Na _{0.474} K _{0.474})Li _{0.052} (Nb _{0.948} Sb _{0.052})O ₃ [8]	286	1372	6.74
0.95(Na _{0.6} K _{0.4})NbO ₃ -0.05LiSbO ₃ [9]	280	1463	6.06
(Na _{0.535} K _{0.480}) _{0.966} Li _{0.058} (Nb _{0.9} Ta _{0.1})O ₃ [10]	246	540	12.66
(Na _{0.535} K _{0.480}) _{0.952} Li _{0.058} (Nb _{0.9} Ta _{0.1})O ₃ [11]	234	469	13.19
(Na _{0.535} K _{0.485}) _{0.926} Li _{0.074} (Nb _{0.942} Ta _{0.058})O ₃ [12]	276	650	13.24
0.93(K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ -0.07Li(Nb _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ [13]	253	765	9.45
0.95(K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ -0.05Li(Nb _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ [14]	200	570	7.93
(K _{0.5} Na _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} (Nb _{0.9} Ta _{0.1})O ₃ [15]	245	890	7.62
(K _{0.44} Na _{0.51})Li _{0.04} (Nb _{0.85} Ta _{0.15})O ₃ [16]	291	1,167	8.20
[Li _{0.04} (Na _{0.48} K _{0.52}) _{0.96}](Nb _{0.86} Ta _{0.1} Sb _{0.04})O ₃ [17]	292	1,239	7.75
[Li _{0.04} (Na _{0.54} K _{0.46}) _{0.96}](Nb _{0.86} Ta _{0.1} Sb _{0.04})O ₃ [17]	300	1,237	8.16
[Li _{0.04} (Na _{0.58} K _{0.42}) _{0.96}](Nb _{0.86} Ta _{0.1} Sb _{0.04})O ₃ [17]	295	1,103	8.93
(Na _{0.52} K _{0.44} Li _{0.04})(Nb _{0.865} Ta _{0.1} Sb _{0.037})O ₃ [18]	306	1,172	9.03
(Na _{0.52} K _{0.44} Li _{0.04})(Nb _{0.86} Ta _{0.1} Sb _{0.04})O ₃ [18]	294	1,193	8.19
(Na _{0.52} K _{0.435} Li _{0.045})(Nb _{0.905} Ta _{0.05} Sb _{0.045})O ₃ [19]	308	1,009	10.62

LiSbO₃를 첨가할 경우, Sb의 독성으로 인한 환경 문제로 인하여 규제가 강화되고 있어서 결국 배제되어야 하는 물질이다.

본 논문에서는 전단모드를 이용한 압전 에너지 하베스팅 적용을 위하여 높은 압전 특성을 갖는 NKN 계열 친환경 소재를 개발하고자 하였다. NKN에 Li이나 Ta가 첨가된 구성을 기본으로 하여 $d_{15} \times g_{15}$ 값을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 NKN 계열의 압전 세라믹 조성을 전통적인 세라믹스 합성법에 의하여 합성하였다. 출발 물질로는 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 (고순도 화학, 99% 이상)를 사용하였다. 먼저, Na_2CO_3 , K_2CO_3 의 입자 크기를 감소시키기 위하여 마모밀 (attrition mill)로 분쇄하였으며, 이렇게 분쇄된 분말과 나머지 출발 원료를 분자량에 맞게 평량하고 지르코니아 불과 함께 에탄올을 용매로 사용하여 24시간 동안 분쇄 및 혼합하였다. 혼합된 분말을 오븐에서 건조한 후 알루미늄 도가니를 사용하여 최적화된 조건에서 하소를 하였다. 하소된 분말을 균질하게 분쇄하기 위하여 지르코니아 불과 함께 에탄올을 용매로 사용하여 48시간 동안 분쇄하고 오븐에서 건조하여 파우더를 준비하였다. 준비된 파우더의 압전 특성을 평가하기 위하여 원판형 시료로 성형한 후 전기로에 넣고 $980\sim 1,020^\circ\text{C}$ 의 온도에서 4시간 유지시켜 소결하였다. 하소 및 소결된 시편의 X-선 회절 패턴을 분석하여 상을 확인하였고, 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 소결된 시편의 소결도를 확인하기 위하여 아르키메데스 법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다. 소결된 시편의 규격을 $L>W>t$, $L/t>32$ (L : 길이, W : 폭, t : 두께)로 가공한 후 L 방향으로 Ag를 도포하고 550°C 에서 10분 간 열처리하여 전극을 형성시켰다. 이 시편을 140°C 로 유지시킨 실리콘 오일에 넣고 L 방향으로 3.5 kV/mm의 전기장을 30분 동안 인가하여 분극 (poling)을 실시하였다. 이후 Ag 전극을 제거하고 t 방향으로 상온 Ag 전극을 도포한 후 120°C 에서 10분 간 열처리하여 전극을 형성시켰다. 전단 압전 변위 상수, d_{15} (pC/N)는 45도 각도로 기울어진 치구 사이에 샘플을 고정시킨 후 d_{33} meter에 장착하여 전단응력을 가해주고 난 후, displax 되는 값에 전단응력값 백터 보상을 위하여 $\sqrt{2}$ 를 곱하면 얻을 수 있다. 전단 전기기계결합계수 (k_{15})는 임피던스 분석기 (Agilent, 4294A)를 이용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정한 후 JEITA EM-4501 (구 EMAS 6100)을 이용하여 계산하였다. 소결된 시료의 입방체 상전이 온도 (T_c)는 DSC를 통하여 온도에 따른 발열/흡열 결과를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

NKN-LT 계열의 조성은 압전 변형상수가 크지만

유전율이 낮기 때문에 높은 $d_{33}\times g_{33}$ 를 갖는다고 보고되었다. 따라서 NKN의 A-site에 Li^{+1} 이온, B-site에 Ta^{+5} 이온을 치환하였다. 액상 소결에 의한 저온 소결을 통하여 NKN의 알카리 금속의 휘발 문제를 보상하기 위하여, Na와 K를 Na:K= 0.535:0.485로 고정하였다. 먼저 $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$, $[(1-x)\text{NKN}-x\text{LT}]$ ($x=0.04\sim 0.08$) 조성을 연구하였으며, $d\times g$ 값을 더 향상시키기 위해 $0.935(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})\text{NbO}_3-0.065\text{Li}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ $[(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x]$ ($x=0.000\sim 0.065$) 조성을 계속하여 연구하였다.

3.1 (1-x)NKN-xLT

그림 1은 900°C 에서 4시간 동안 하소하고 $1,020^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 $(1-x)\text{NKN}-x\text{LT}$ ($0.04 \leq x \leq 0.07$)의 X-선 회절 패턴이다. 하소된 상태에서 어떠한 이차상도 발견되지 않았고, 모든 조성에서 균질한 페로브스카이트 NKN-LT 단일상이 잘 형성되었음을 확인 할 수 있었다. 또한, LT의 양이 증가함에 따라 사방정계의 NKN 상이 점점 정방정계 상으로 변함을 확인할 수 있었다. 0.06LT 이상이 고용되었을 때, PPB를 형성함을 확인할 수 있었으며, 높은 압전 특성을 가질 것으로 기대되었다. 상합성 결과와 마찬가지로 $1,020^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편에서도 어떠한 이차상도 없는 균질한 NKN-LT상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, (002), (200)면의 픽 분리를 통해서 알 수 있는 것처럼 사방정계와 정방정계의 두상이 공존함을 확인할 수 있었다.

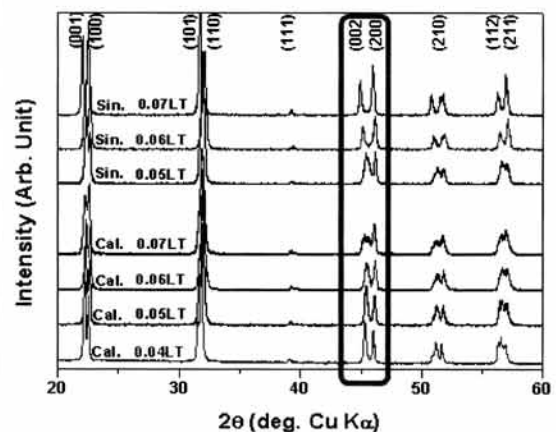


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{NKN}-x\text{LT}$ ($0.04 \leq x \leq 0.07$) calcined at 900°C for 4 h and sintered at $1,020^\circ\text{C}$ for 4 h.

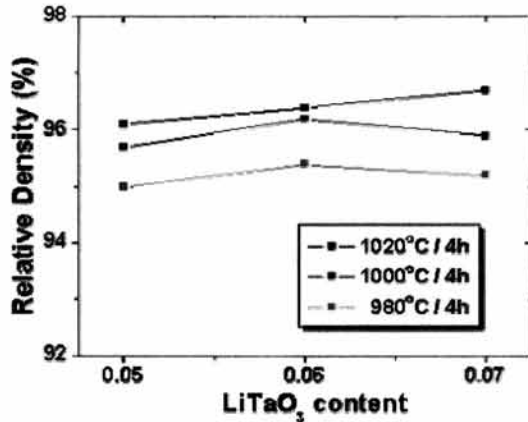


Fig. 2. Relative density of (1-x)NKN-xLT (0.05 ≤ x ≤ 0.07) sintered at 1,020°C for 4 h.

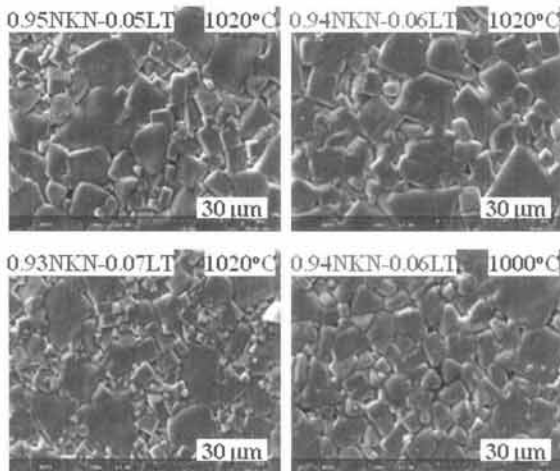


Fig. 3. SEM images of (1-x)NKN-xLT (0.04 ≤ x ≤ 0.07) calcined at 900°C for 4 h and sintered at 1,020°C for 4 h.

소결된 (1-x)NKN-xLT 시편의 소결 정도를 확인하기 위하여 다양한 온도에서 소결한 시편의 밀도를 측정하였다. 그림 2에서 확인할 수 있는 것처럼 980°C의 낮은 온도에서도 95% 이상의 높은 상대밀도를 보여주고 있다. 이는 소량의 Na₂O가 초과로 첨가되어 시편의 액상 소결을 지원했기 때문으로 생각되며, 낮은 소결온도 때문에 향후 분극 공정에서도 큰 누설전류 없이 시편의 분극 공정을 용이하게 수행할 것으로 기대된다.

SEM 관찰을 통하여 1,000°C와 1,020°C에서 소결된 시편의 미세구조를 관찰하였고, 이것을 그림 3에서

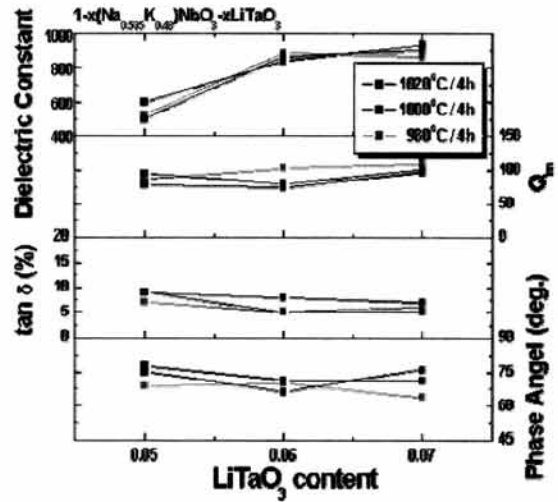


Fig. 4. $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, Q_m , dielectric loss ($\tan \delta$), phase angle of (1-x)NKN-xLT (0.05 ≤ x ≤ 0.07).

확인할 수 있다. 1,020°C에서 소결된 시편은 모두 입자가 잘 성장하였고, 1,000°C에서 소결된 0.94NKN-0.06LT 또한 입자가 고르게 잘 성장하였음을 확인할 수 있었다. 입자가 큰 시편의 경우 도메인이 정렬하기에 용이하여 보다 우수한 압전 특성을 구현하는 것으로 많이 알려져 있는데, 이것을 다음에 나오는 압전 특성 부분에서 보다 자세히 설명하였다.

그림 4는 LT 고용량 변화에 따라 다양한 온도에서 소결한 (1-x)NKN-xLT 세라믹스의 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, Q_m , dielectric loss ($\tan \delta$), phase angle의 변화를 나타낸 그래프이다. LT 고용량이 증가할수록 유전율이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 5는 LT 고용량 변화에 따라 다양한 온도에서 소결한 (1-x)NKN-xLT 세라믹스의 $d_{15} \times g_{15}$, d_{15} , k_{15} 및 T_c 의 변화를 나타낸다. X-선 회절 패턴에서 확인한 것처럼 0.94NKN-0.06LT의 경우 상온에서 정방정계와 사방정계가 PPB를 이루어 우수한 압전 특성이 구현되었다. 우수한 압전 상수 (d_{15})외에도 우수한 전기기계결합계수(k_{15})를 구현하였음을 확인할 수 있었다. 특히, $d_{15} \times g_{15}$ 의 경우 0.94NKN-0.06LT에서 18.7 pm²/N의 우수한 특성 값을 얻을 수 있었다. 그러나, 이런 $d_{15} \times g_{15}$ 값은 0.94NKN-0.06LT에서 확인할 수 있는 것처럼 높은 유전율로 인하여 그 값이 더 향상될 수 있음에도 크게 증가하지 않음을 확인할 수 있다. NKN-LT에 비해 NKN-LN의 유전율이 낮기 때문에 Li 치환량을 6.5 mol%로 고정하고 Ta양이 감소된

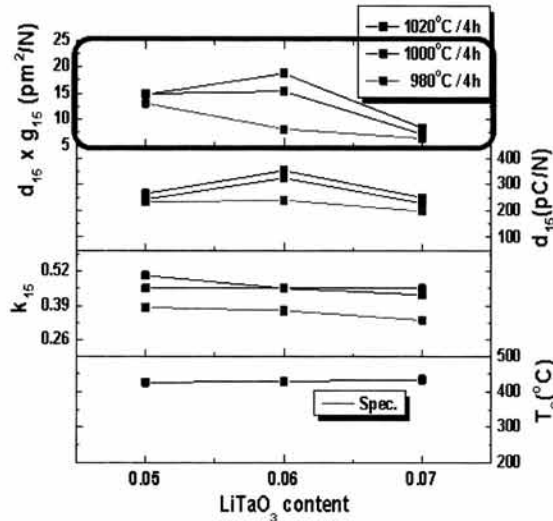


Fig. 5. $d_{15} \times g_{15}$, d_{15} , k_{15} and T_c of $(1-x)\text{NKN}-x\text{LT}$ ($0.05 \leq x \leq 0.07$).

$0.935(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.485})\text{NbO}_3-0.065\text{Li}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ [(NKL) N_{1-x}T_x] ($x = 0.025 \sim 0.065$) 조성을 이용하여 PPB 조성 부근의 낮은 유전율 조성을 연구하고자 하였다.

3.2 [(NKL) N_{1-x}T_x]

그림 6은 900°C에서 잘 합성된 (NKL) N_{1-x}T_x ($0.025 \leq x \leq 0.065$) 시편을 이용하여 1,000°C에서 4시간 동안 소결한 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 상합성 결과와 마찬가지로 1,000°C에서 소결한 시편에서는 어떠한 이차상도 없는 균질한 (NKL) N_{1-x}T_x 상이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 사방정계와 정방정계의 PPB 영역에 존재하는 (NKL) N_{1-x}T_x 상은 (002), (200)면의 픽 분리를 통해서 알 수 있는 것처럼 PPB 영역에 남아 있음을 확인할 수 있었다.

소결된 (NKL) N_{1-x}T_x 시편의 소결도를 확인하기 위하여 다양한 온도에서 소결한 시편의 밀도를 측정하였다. 그림 7에서 확인할 수 있는 것처럼 Ta이온의 함량이 감소함에 따라 상대밀도는 소량 감소하였으나, 980°C의 낮은 온도에서도 95% 이상의 높은 상대밀도를 보여주었다. 이는 소량의 Na_2O 가 초과로 첨가되어 시편의 액상 소결을 지원하였기 때문으로 생각되며, 낮은 소결 온도 때문에 향후 폴링공정에서도 큰 누설전류 없이 시편의 폴링 공정을 용이하게 할 수 있을 것이다.

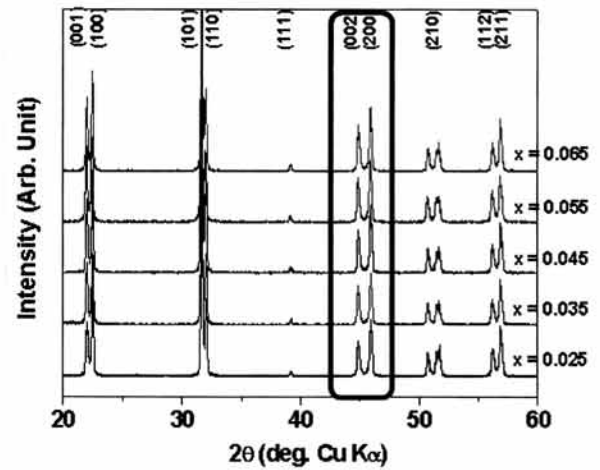


Fig. 6. XRD patterns of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.025 \leq x \leq 0.065$) sintered at 1,000°C for 4 h.

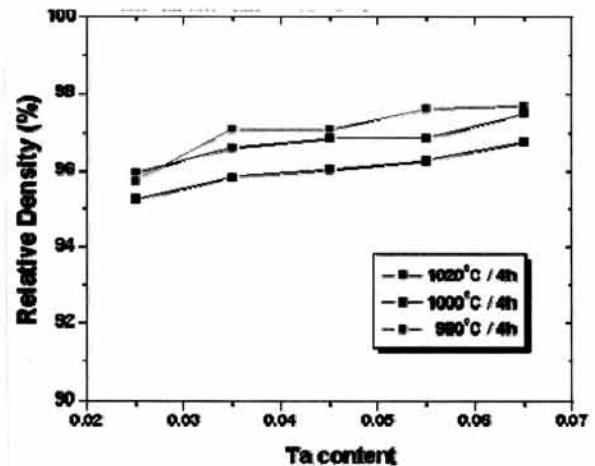


Fig. 7. Relative density of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.025 \leq x \leq 0.065$) sintered at various temperatures.

그림 8은 Ta 고용량 변화에 따라 다양한 온도에서 소결한 (NKL) N_{1-x}T_x ($0.025 \leq x \leq 0.065$) 세라믹스의 $d_{15} \times g_{15}$, d_{15} , k_{15} 및 T_c 의 변화를 나타낸다. X-선 회절패턴에서 확인한 것처럼 (NKL) N_{1-x}T_x 의 경우 연구한 모든 조성이 상온에서 정방정계와 사방정계가 PPB를 이루어 우수한 압전 특성을 구현할 수 있었다. 특히, 기대하였던 것처럼, Ta의 감소에 따라 압전 상수 (d_{15})의 변화는 크게 나타나지 않았으나, $d_{15} \times g_{15}$ 값이 점점 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 Ta의 양이 감소함에 따라 상온에서 유전율이 감소되어 $d_{15} \times g_{15}$ 값을 향상시킨 것으로 생각되며, 특히

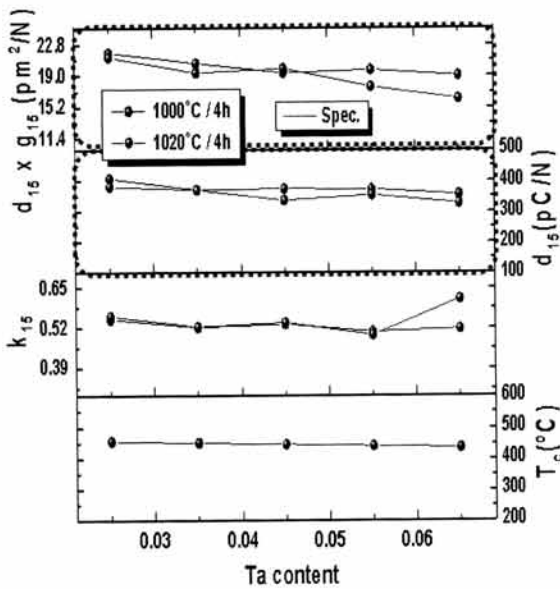


Fig. 8. $d_{15} \times g_{15}$, d_{15} , k_{15} and T_c of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.025 \leq x \leq 0.065$) sintered at various temperatures.

$(\text{NKL})\text{N}_{0.975}\text{T}_{0.025}$ 조성에서 $d_{15} \times g_{15} = 21.7 \text{ pm}^2/\text{N}$, $d_{15} = 407 \text{ pC/N}$, $k_{15} = 0.55$ 및 $T_c = 455^\circ\text{C}$ 의 매우 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 그렇지만 $d_{15} \times g_{15}$, d_{15} 및 T_c 는 그림 9에서 확인할 수 있듯이 Ta 치환량이 감소할수록 계속 증가하는 추세이기 때문에 $[(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x]$ ($x = 0.000 \sim 0.025$) 조성을 계속해서 연구하고자 하였다.

그림 9는 900°C 에서 잘 합성된 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) 시편을 이용하여 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결한 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 상합성 결과와 마찬가지로 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편에서는 어떠한 이차상도 없는 균질한 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ 상이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 사방정계의 정방정계의 PPB 영역에 존재하는 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ 상은 (002), (200)면의 픽 분리를 통해서 알 수 있는 것처럼 PPB 영역에 남아 있음을 확인할 수 있었다. 이는 NKN에 Ta가 고용되었을 때, 사방정계와 정방정계의 전이온도 (T_{o-t})는 대략 $4^\circ\text{C}/\text{mol}$ 정도로 소량 감소하기 때문에 Ta 치환량이 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.025 \leq x \leq 0.065$)에서 더 감소하여도 PPB 영역에 존재하는 것으로 생각된다.

소결된 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) 시편의 소결도를 확인하기 위하여 다양한 온도에서 소결한 시편의 밀도를 측정하였다.

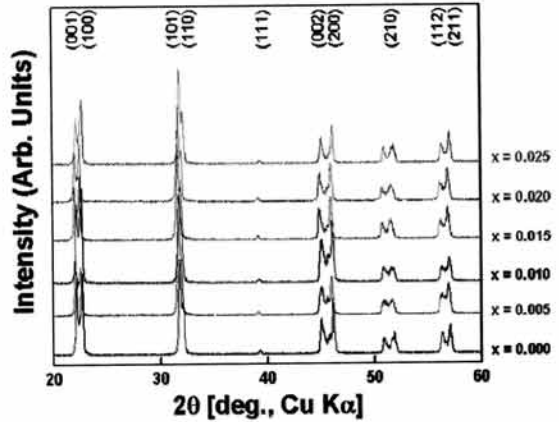


Fig. 9. XRD patterns of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) sintered at $1,000^\circ\text{C}$ for 4 h.

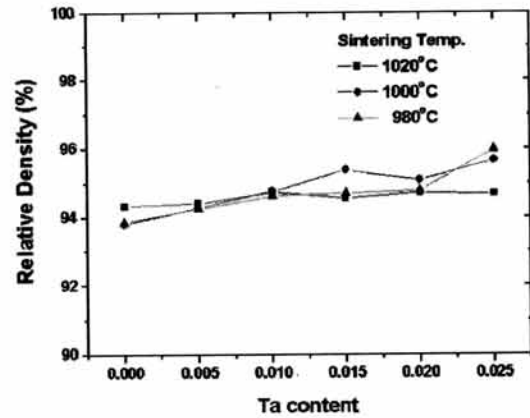


Fig. 10. Relative density of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) sintered at various temperatures.

그림 10에서 확인할 수 있는 것처럼 Ta이온의 함량이 감소함에 따라 상대밀도는 소량 감소하였고, $x < 0.010$ 에서는 상대밀도가 95% 이하로 떨어지는 것을 확인하였다. $x \geq 0.010$ 에서는 980°C 의 낮은 온도에서도 95% 이상의 높은 상대밀도를 보여주었고 이는 소량의 Na_2O 가 초과로 첨가되어 시편의 액상 소결을 지원하였기 때문으로 생각된다.

SEM 관찰을 통하여 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소결된 시편의 미세구조를 관찰하였고, 이것을 그림 11에서 확인할 수 있다. 상대밀도 결과와 마찬가지로 Ta 치환량이 감소함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타냈지만 모든 조성에서 치밀하면서 입자가 고르게 잘 성장하였음을 확인할 수 있었다.

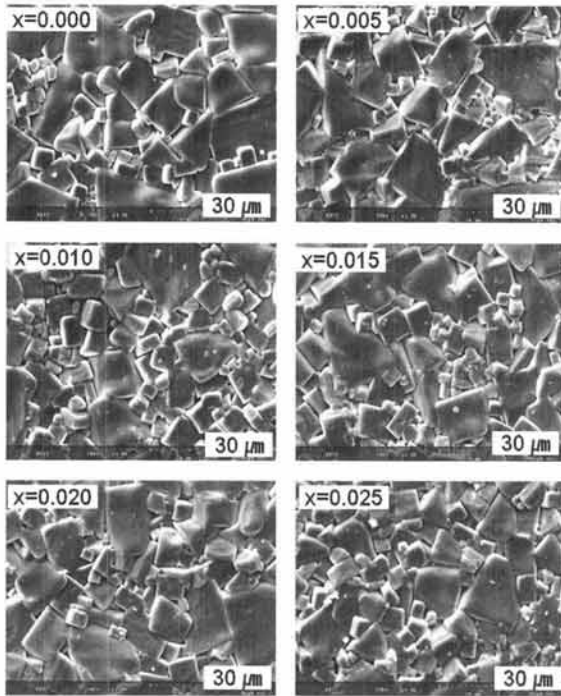


Fig. 11. SEM images of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) sintered at various temperatures.

그림 12는 Ta 고용량 변화에 따라 다양한 온도에서 소결한 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) 세라믹스의 d_{33} , k_p 및 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 의 변화를 나타낸다. X-선 회절패턴에서 확인한 것처럼 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ 의 경우 연구한 모든 조성이 상온에서 정방정계와 사방정계가 PPB를 이루어 우수한 압전 특성을 구현할 수 있었다. 특히, 기대하였던 것처럼, Ta의 감소에 따라 압전 상수 (d_{33})의 변화는 크게 나타나지 않았으나, 유전율이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Ta의 감소에 따라 상대밀도가 감소하였기 때문에 k_p 값 또한 감소하는 것으로 나타났다.

그림 13은 Ta 고용량 변화에 따라 다양한 온도에서 소결한 $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) 세라믹스의 $d_{33} \times g_{33}$ 및 T_c 의 변화를 나타낸다. Ta의 감소에 따라 압전상수가 큰 변화가 없는 반면 유전율이 감소하였기 때문에 $d_{33} \times g_{33}$ 값은 점점 증가하는 것으로 나타났다. 그렇지만 Ta의 양이 0.010 mol% 밑으로 떨어지게 되면 밀도가 감소하여 풀링이 용이하지 않기 때문에 Ta의 양이 0.010 mol%로 고정된 $(\text{NKL})\text{N}_{0.990}\text{T}_{0.010}$ 조성으로 풀링 조건을 최적화하여 높은 $d_{15} \times g_{15}$ 값을 유도하고자 하였다.

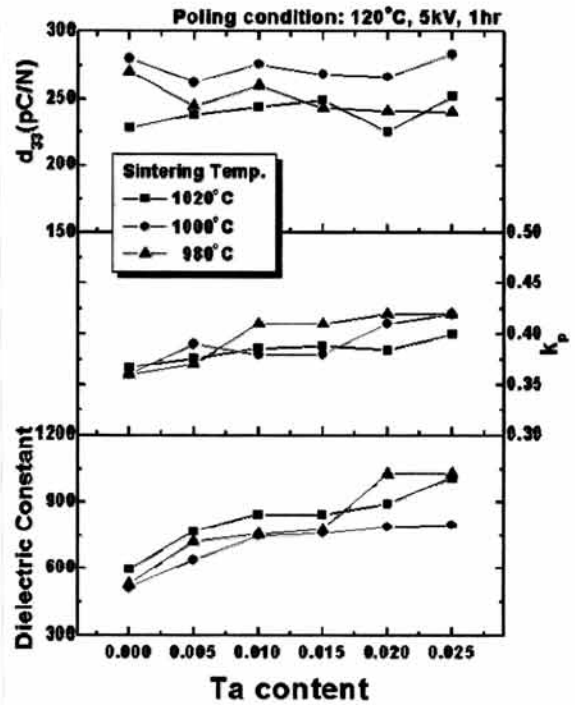


Fig. 12. d_{33} , k_p and $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) sintered at various temperatures.

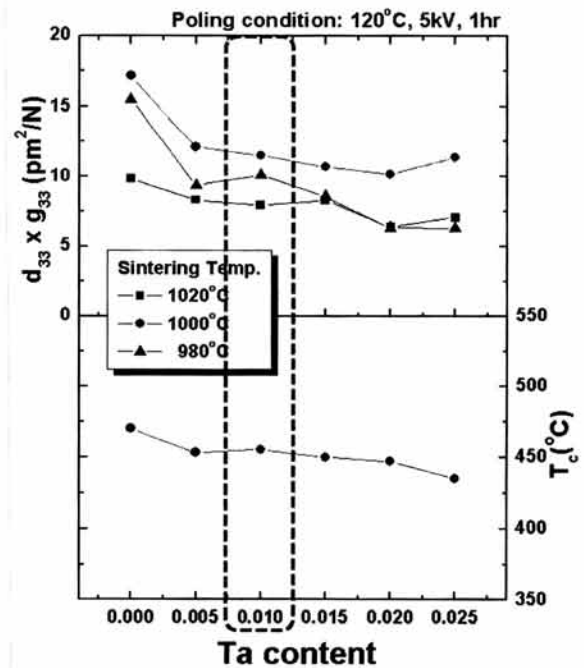


Fig. 13. $d_{33} \times g_{33}$ and T_c of $(\text{NKL})\text{N}_{1-x}\text{T}_x$ ($0.000 \leq x \leq 0.025$) sintered at various temperatures

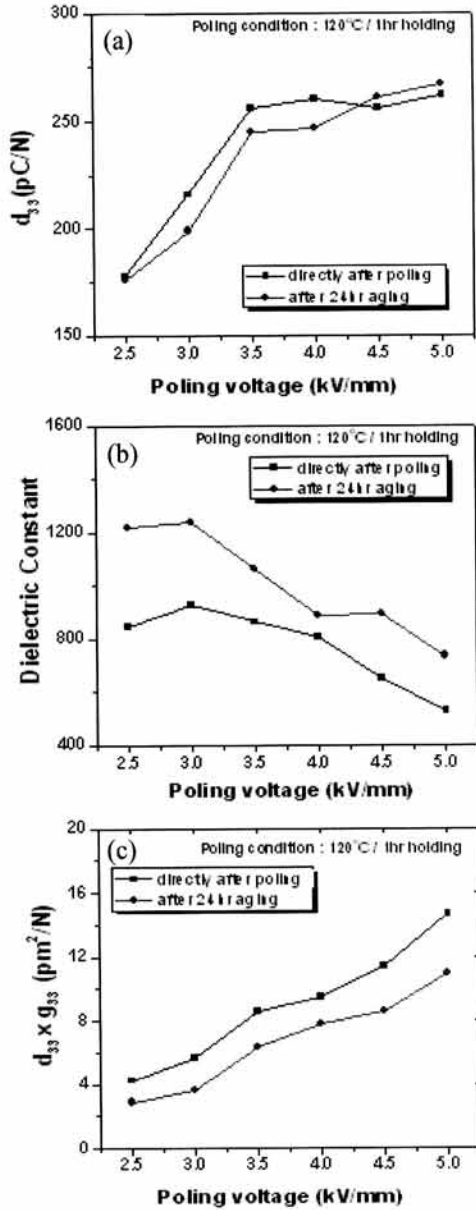


Fig. 14. (a) d_{33} , (b) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and (c) $d_{33} \times g_{33}$ of (NKN)N_{0.990}T_{0.010} with changing poling voltage.

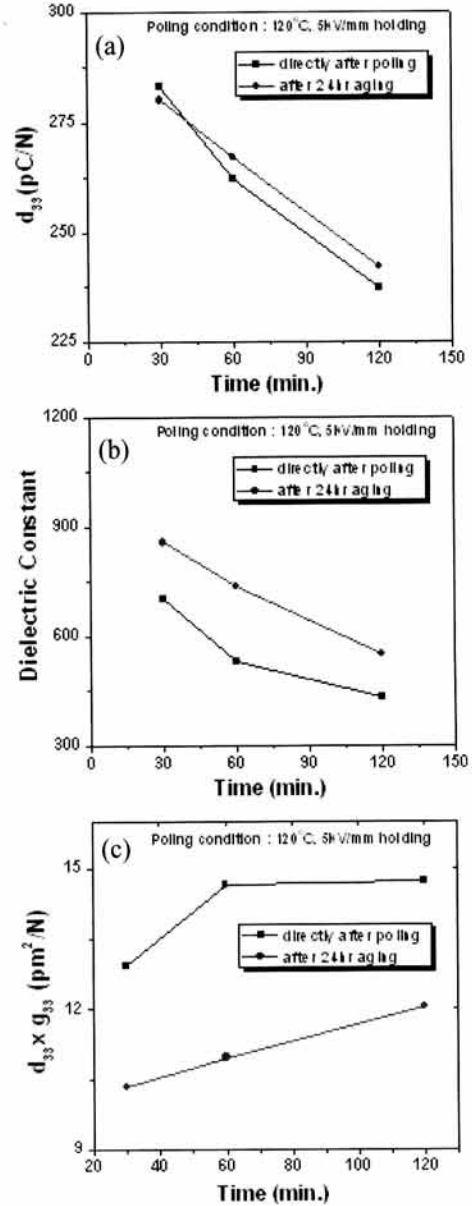


Fig. 15. (a) d_{33} , (b) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and (c) $d_{33} \times g_{33}$ of (NKN)N_{0.990}T_{0.010} with changing poling time.

3.3 (NKL)N_{0.990}T_{0.010} 폴링 공정 최적화

그림 14는 (NKN)N_{0.990}T_{0.010}의 폴링 전압에 따른 (a) d_{33} , (b) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 및 (c) $d_{33} \times g_{33}$ 의 변화를 나타낸 그래프이다. 폴링 전압이 3.5 kV/mm 이상이 되어야 d_{33} 가 포화되는 것으로 나타났다. 폴링 전압이 증가할수록 유전율은 계속 감소하여 $d_{33} \times g_{33}$ 이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 폴링 전계를 5.0 kV/mm로 최적화하였다.

그림 15는 (NKN)N_{0.990}T_{0.010}의 폴링 시간에 따른 (a) d_{33} , (b) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 및 (c) $d_{33} \times g_{33}$ 의 변화를 나타낸 그래프이다. 폴링 시간이 길어질수록 압전상수와 유전율이 감소하였지만 유전을 감소폭이 더 크기 때문에 $d_{33} \times g_{33}$ 이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 폴링 시간을 2시간으로 정하였다.

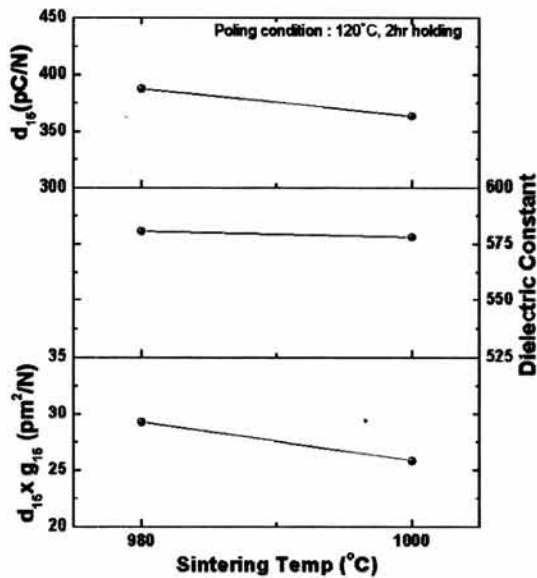


Fig. 16. d_{15} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and $d_{15} \times g_{15}$ of (NKN) $N_{0.990}T_{0.010}$ poled at optimum condition.

그림 16은 최적의 폴링 조건 (5 kV/mm, 2 hr holding, 120°C)으로 폴링된 (NKN) $N_{0.990}T_{0.010}$ 의 d_{15} , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 및 $d_{15} \times g_{15}$ 를 나타낸 그래프이다. 이 조건에서 $d_{15} \times g_{15} = 29 \text{ pm}^2/\text{N}$, $d_{15} = 417 \text{ pC/N}$, $k_{15} = 0.55$ 및 $T_c = 455^\circ\text{C}$ 의 매우 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

4. 결론

전단모드를 이용한 압전 에너지 하베스팅 적용을 위하여 높은 압전 특성을 갖는 NKN 계열 친환경 소재를 개발하였다. NKN에 Li이나 Ta가 첨가된 조성을 기본으로 하여 $d_{15} \times g_{15}$ 값을 향상시켰다. 0.94NKN-0.06LT 조성에서 $18.7 \text{ pm}^2/\text{N}$ 의 우수한 특성 값을 얻을 수 있었지만 높은 유전율로 인하여 $d_{15} \times g_{15}$ 값이 더 향상될 수 있음에도 크게 증가하지 않았다. NKN-LT에 비해 NKN-LN의 유전율이 낮기 때문에 Li 치환량을 6.5 mol%로 고정된 후 Ta양이 감소된 [(NKL) $N_{1-x}T_x$] ($x = 0.000 \sim 0.065$) 조성을 이용하여 PPB 조성 부근의 낮은 유전율 조성을 연구하였다. Ta 함량이 낮아질수록 유전율이 낮아져서 높은 $d_{33} \times g_{33}$ 값을 유도할 수 있었지만 Ta의 양이 0.010 mol% 밑으로 떨어지게 되면 밀도가 감소하였기 때문에 Ta의 양이 0.010 mol%로 고정된 (NKN) $N_{0.990}T_{0.010}$ 조성으로 폴링 조건을 최적화하였다. 최적화된 폴링

조건에서 $d_{15} \times g_{15} = 29 \text{ pm}^2/\text{N}$, $d_{15} = 417 \text{ pC/N}$, $k_{15} = 0.55$ 및 $T_c = 455^\circ\text{C}$ 의 매우 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London and New York, 1971) p. 140.
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatomi, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [3] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Osato, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4121 (2004).
- [4] G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, C. M. Wang, P. Qi, B. Q. Ming, J. Du, L. M. Zheng, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 212908 (2006).
- [5] H. Y. Park, C. W. Ahn, H. C. Song, J. H. Lee, S. Nahm, K. Uchino, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 062906 (2006).
- [6] S. Priya, *J. Electroceram.*, 19, 165 (2007).
- [7] P. Zhao, B. P. Zhang, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 242909 (2007).
- [8] G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, C. M. Wang, P. Qi, B. Q. Ming, J. Du, L. M. Zheng, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 212908 (2006).
- [9] J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, J. Zhu, and P. Yu, *J. Appl. Phys.*, 103, 024102 (2008).
- [10] P. Zhao, B. Ping, Zhang, and J. F. Li, *Scripta Materialia*, 58, 429 (2008).
- [11] P. Zhao, B. Ping, Zhang, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 172901 (2007).
- [12] Z. Y. Shen, K. Wang, and J. F. Li, *Appl. Phys.*, A 97, 911 (2009).
- [13] R. Zuo, S. Su, J. Fu, and Z. Xu, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 20, 469 (2009).
- [14] Y. Guo, J. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, 59, 241 (2005).
- [15] D. W. Wu, R. M. Chen, Q. F. Zhou, K. K. Shung, D. M. Lin, H. L. W. Chan, *Ultrasonics*, 49, 153 (2009).
- [16] Y. Chang, Z. Yang, D. Ma, Z. Liu, and Z. Wang, *J. Appl. Phys.*, 105, 054101 (2009).
- [17] J. Hong, J. Yoo, K. Lee, S. Lee, and H. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 2192 (2008).
- [18] J. Du, J. F. Wang, G. Z. Zang, P. Qi, S. J. Zhang, and T. R. Shrout, *Chin. Phys. Lett.*, 25, 1446 (2008).
- [19] B. Q. Ming, J. F. Wang, P. Qi, and G. Z. Zang, *J. Appl. Phys.*, 101, 054103 (2007).