

에너지수확소자용 친환경 $(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.56}\text{K}_{0.44})_{0.96}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.10})_{0.998}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전 특성

신상훈¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of Environmental Friendly $(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.56}\text{K}_{0.44})_{0.96}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.10})_{0.998}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_3$ Ceramics for Energy Harvesting Devices

Sang-Hoon Sin¹ and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received April 8, 2013; Revised April 23, 2013; Accepted April 23, 2013)

Abstract: In this paper, the $0.995(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.56}\text{K}_{0.44})_{0.96}(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})_{0.998}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_3 + 0.005\text{KNbO}_3 + \text{xwt}\% \text{TeO}_2$ lead-free piezoelectric ceramics for energy harvesting devices were fabricated by the conventional mixed oxide method. The microstructure, dielectric, and piezoelectric properties were investigated as a function of the TeO_2 addition. All the specimens showed an orthorhombic phase structure. At the composition ceramics doped with 0.1 wt% TeO_2 , the optimum values of $d_{33} = 212 \text{ pC/N}$, $d_{33} \cdot g_{33} = 9.54 \text{ pm}^2/\text{N}$, and $k_p = 0.448$ were obtained, respectively. The results indicate that the composition ceramics is a promising candidate for energy harvesting devices applications.

Keywords: NKN, Lead-free, Piezoelectric properties, TeO_2

1. 서 론

에너지 수확용 압전 소자는 군수용 발전장치, 의료용 장치의 보조 전원, 자동차의 2차 발전장치, Wearable 전자제품 등에 적용하기 위한 연구가 진행 중에 있으며, 유비쿼터스 센싱 네트워크 (USN)의 에

너지원으로 검토가 되고 있다. 이러한 여러 응용을 위해서 미국, 독일을 중심으로 연구가 활발히 진행되고 있는 추세다 [1-3]. 적용되는 압전세라믹스의 소자로 PZT계열의 압전소자는 우수한 유전 및 압전 특성으로 인하여 여러 나라에서 사용되고는 있지만 높은 온도에서 소결하는 동안 60% 이상 포함되어 있는 납산화물의 휘발이 환경오염을 초래하며 인체에 유해하다는 결과가 보고됨에 따라 점차 사용이 법으로 규제되고 있는 추세이다 [4-7].

그 결과 납이 포함되지 않은 조성의 개발에 많은 연구가 시행되고 있으며, 그 중 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN),

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

Copyright ©2013 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.

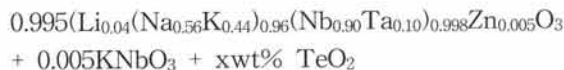
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), BaTiO_3 (BT)의 조성이 우수한 특성으로 가진 것으로 보고되며 많은 관심을 받고 있다. 그 중 특히 NKN세라믹스는 높은 큐리온도 ($T_c \sim 420^\circ\text{C}$), 우수한 압전특성 ($d_{33} \sim 160$ pC/N, $k_p \sim 46\%$) 등으로 인하여 납을 대체할 소자로 중요하게 여겨지고 있다 [8-10]. NKN의 주요성분인 K의 높은 조해성 때문에 일반적인 고상반응법으로는 고밀도의 세라믹을 얻기 힘들 뿐만 아니라 낮은 상전이 온도 때문에 응용에 많은 제약이 가해졌다. 이러한 세라믹스 단점을 보완하고자 hot pressing, spark plasma sintering, RTGG 등과 같은 특수한 소결방법을 사용하여 고밀도의 세라믹을 제작하여 왔지만, 이 방법들은 복잡한 제조과정과 함께 대량 생산에 문제가 있어 보통소성법에 관한 연구가 진행 중에 있다. 또한 소결조제를 첨가하거나 치환하여 압전 및 유전 특성을 개선시키는 조성 개발 연구가 이루어지고 있다.

따라서, 본 연구에서 우수한 압전특성을 갖는 압전 세라믹스를 개발하고자 $0.995(\text{Li}_{0.04}(\text{Na}_{0.56}\text{K}_{0.44}))$

$0.96(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})_{0.998}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_3 + 0.005\text{KNbO}_3$ 조성에 TeO_2 를 첨가하여 그 변화에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음과 같은 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법에 의해 시편을 제조하였다.



$$(X = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$$

99% 이상의 순도를 가지는 시료를 조성식에 따라 10^{-4} g까지 측정하였으며 아세톤을 분산매로 하여 24시간동안 zirconia ball을 사용하여 혼합·분쇄하였다. 80°C 에서 12시간 이상 건조 후 건조된 시료를 900°C 의 온도에서 6시간 동안 하소하였으며 그 후 하소된 시료를 0.005 KNbO_3 와 TeO_2 를 조성식과 같이 wt%에 맞게 측정 후 2차 혼합·분쇄하였다. 분쇄하여 건조된 시료에 PVA수용액 0.5 wt%를 첨가하고 17ϕ 성형 틀에 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3시간 동안 결합체를 태워버린 후, 승·하강 온도 구배를 $5^\circ/\text{min}$ 로 하여 $1,090^\circ\text{C}$ 에서

5시간 동안 소결하였다. 소성된 시편을 두께 1 mm로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포하였다. Ag전극을 도포한 시편을 600°C 에서 10분 간 열처리하였으며 120°C 의 실리콘 오일 속에서 3 kV/mm의 직류 전계를 30분 간 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG 4304)를 이용하여 1 KHz의 주파수로 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며 시편의 미세구조 및 결정 구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 TeO_2 의 첨가량의 변화에 따른 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. X-선 회절 분석 결과 전형적인 Perovskite 구조를 보이고 있다. TeO_2 의 첨가량에 따른 이차상은 발견되지 않았다. 그림 1(b)는 43° 에서 48° 까지 X-선 회절 패턴을 확대한 그림이다. TeO_2 의 첨가량이 증가하더라도 사방정계 (orthorhombic) 상으로 거의 변화가 없는 것으로 확인되었다.

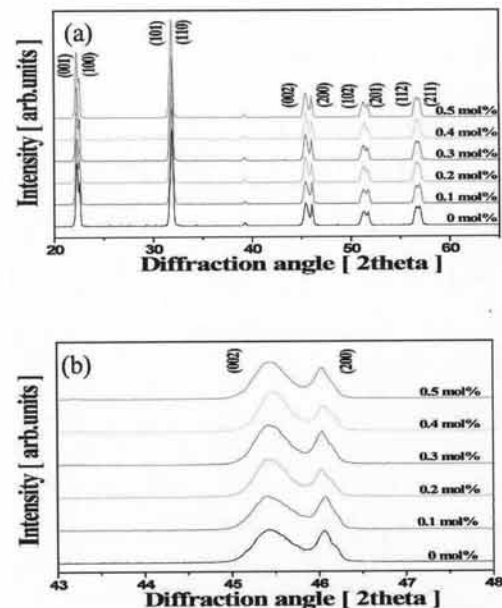


Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of TeO_2 addition in the range 2θ ((a) $20^\circ \sim 65^\circ$, (b) $43^\circ \sim 48^\circ$).

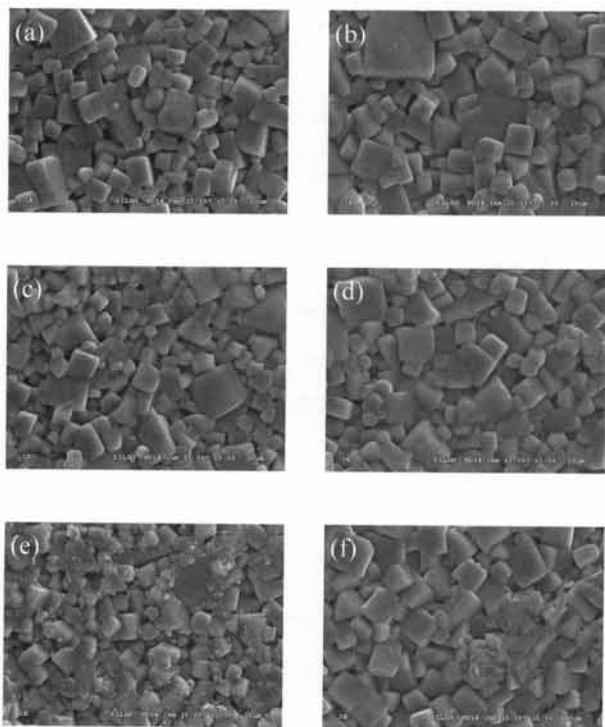


Fig. 2. Microstructure as a function of TeO₂ addition. (a) x= 0 wt%, (b) x= 0.1 wt%, (c) x= 0.2 wt%, (d) x= 0.3 wt%, (e) x= 0.4 wt%, (f) x= 0.5 wt%.

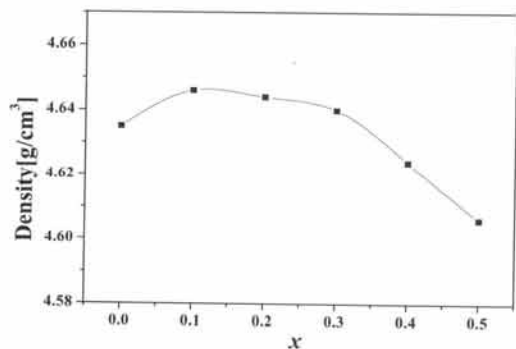


Fig. 3. Density of specimens as a function of TeO₂ addition.

그림 2는 TeO₂ 첨가량에 따른 미세구조(SEM) 이미지를 나타내고 있다. TeO₂ 첨가량의 증가에 따라 0.1 wt%에서 입경의 크기가 증가하였다. 이는 TeO₂의 낮은 용점 (약 733℃)으로 인해 액상소결의 영향으로 소결반응을 촉진시켰기 때문으로 사료된다. 첨가량이

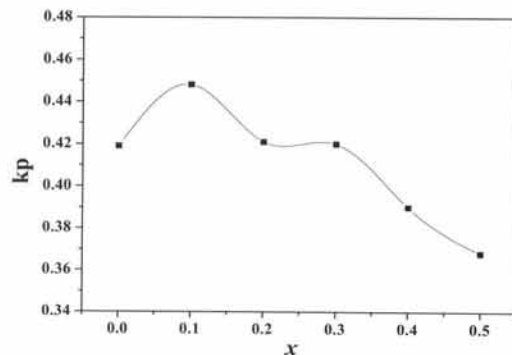


Fig. 4. Electromechanical coupling coefficient(kp) of specimens as a function of TeO₂ addition.

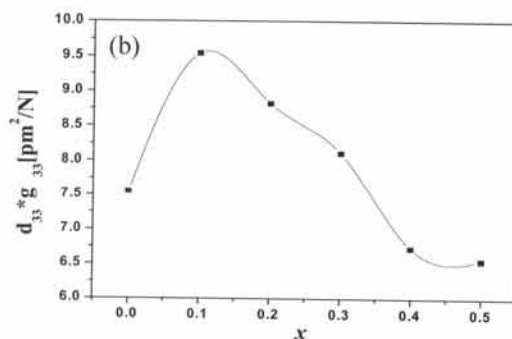
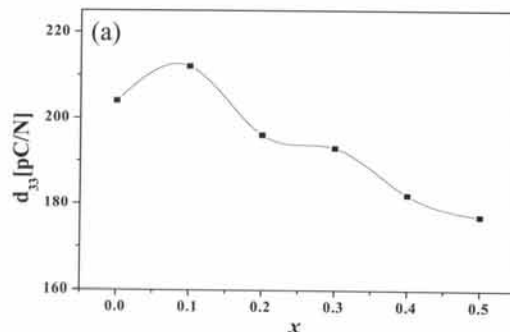


Fig. 5. Piezoelectric charge constant(d₃₃) (a) and piezoelectric figure of merit(d₃₃ • g₃₃) (b) of specimens as a function of TeO₂ addition.

증가될수록 과잉첨가에 의해 그레인 경계에 편석되어 그레인 사이즈가 다소 감소하였다.

그림 3은 TeO₂ 첨가량에 따른 밀도를 나타내고 있다. TeO₂ 첨가량의 변화에 따라 밀도는 x= 0 ~ 0.1 wt%까지 증가하고 그 후 x= 0.2 wt%부터는 감소하

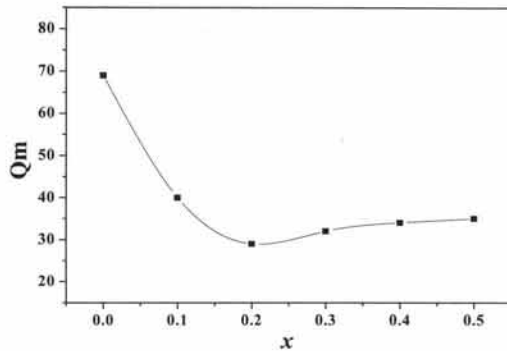


Fig. 6. Electromechanical quality factor(Qm) of specimens as a function of TeO₂ addition.

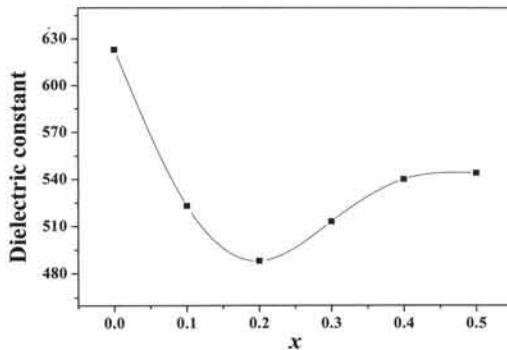


Fig. 7. Dielectric constant(ϵ_r) of specimens as a function of TeO₂ addition.

였다. $x = 0.1$ wt%에서 최댓값인 4.646 g/cm^3 로 나타났다. 이러한 결과는 낮은 융점을 갖는 TeO₂가 액상으로 작용하여 소결성을 향상시켜 그래린이 성장하고 기공이 감소하였기 때문으로 사료된다. 과잉첨가 시에는 소결성 저하로 밀도가 감소하였다.

그림 4는 TeO₂의 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(kp)를 나타내고 있다. TeO₂의 첨가량이 0.1 wt% 첨가되었을 때의 시편에서 전기기계결합계수 kp는 0.448로 최댓값을 나타내었으며, 이후 감소하였다. 이는 역시 소결조제로 사용된 TeO₂가 소결성을 개선시킴으로써 전기기계결합계수(kp)가 증가한 것으로 사료된다.

그림 5(a)는 TeO₂ 첨가량에 따른 압전상수(d_{33})를 나타내고 있다. TeO₂의 첨가량이 0.1 wt% 첨가되었을 때의 시편에서 그래린 크기 증가로 압전상수 d_{33} 는 212 pC/N으로 최댓값을 나타내었다. 이후 TeO₂가 증가함에 따라 전기기계결합계수(kp)와 같은 경향을 보였다.

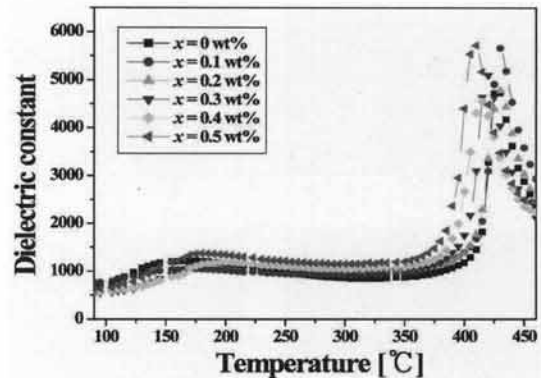


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of TeO₂ addition.

그림 5(b)는 압전 에너지 TeO₂ 첨가량의 증가에 따른 압전성능지수 ($d_{33} \cdot g_{33}$)의 값을 나타내고 있다. $x = 0.1$ wt%일 때 $9.54 \text{ pm}^2/\text{N}$ 의 최댓값을 보였다. 압전 에너지 수확 소자의 생성 에너지는

$$E = \frac{1}{2} d_{33} \cdot g_{33} \cdot F_3^2 \cdot \frac{T}{LW} \quad [11]$$

이다. d_{33} 는 압전 전하계수, g_{33} 는 압전 전압계수, F_3 는 힘, T는 시편의 두께, L은 시편의 길이, W는 시편의 폭이다. 이전의 PZT-5A에서 $8.2 \text{ pm}^2/\text{N}$ 보다 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 에너지 수확용 소자로서의 응용 가능성을 나타내었다.

그림 6은 TeO₂ 첨가량에 따른 기계적 품질계수를 나타내고 있다. TeO₂의 첨가량이 증가할수록 기계적품질계수 Qm은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Te가 +6가로 일부가 B site에 치환이 되어 도너로서 작용이 되었다고 사료된다.

그림 7은 TeO₂ 첨가량에 따른 유전상수 (ϵ_r)를 나타내고 있다. TeO₂의 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 $x = 0.2$ wt%에서 가장 낮은 388의 값을 나타냈다. Te가 +6가로 일부가 B site에 치환이 되어 도너로서 작용이 되면 상온에서 유전상수가 증가하여야 한다. 그러나 orthorhombic-tetragonal transition temperature(T_o-t) 이전에는 TeO₂가 첨가됨에 따라 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 T_o-t 가 TeO₂가 첨가됨에 따라 높은 온도로 이동하면서, 상온에서 유전상수 저하가 생긴 것으로 해석된다. 이에 대한 원인에 대하여 추후

Table 1. Physical properties of specimens with TeO₂ addition.

Sintering Temp.(°C)	x [wt%]	Density [g/cm ³]	kp	Dielectric Constant	d ₃₃ [pC/N]	Q _m	g ₃₃ [10 ⁻³ Vm/N]	d ₃₃ ·g ₃₃ [pm ² /N]	To-t	Tc
1090	0	4.635	0.419	623	204	69	37	7.55	170	430
	0.1	4.646	0.448	523	212	40	45	9.54	175	430
	0.2	4.644	0.421	488	196	29	45	8.82	190	430
	0.3	4.640	0.420	513	193	32	42	8.11	195	420
	0.4	4.624	0.390	540	182	34	37	6.73	200	415
	0.5	4.606	0.368	544	177	35	37	6.55	180	410

에 더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

그림 8은 TeO₂ 첨가량에 따른 유전상수 온도 의존성을 나타내고 있다. To-t 이후에는 TeO₂ 첨가에 따라 유전상수가 증가하였다. 0.1 wt% TeO₂가 첨가된 시편에서 To-t 온도와 큐리온도 Tc는 약 170°C와 430°C를 각각 보여주었다.

표 1은 TeO₂에 따른 물성을 정리한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지 수확용 소자의 조성개발을 위하여 0.995(Li_{0.04}(Na_{0.56}K_{0.44})_{0.96}(Nb_{0.9}Ta_{0.10})_{0.998}Zn_{0.005}O₃ + 0.005KNbO₃ 조성으로 TeO₂를 첨가하여 첨가량의 변화에 따른 세라믹스의 압전 및 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 우수한 결과를 얻었다.

1. XRD는 Perovskite 구조를 보였으며, 사방정계(orthorhombic) 상을 나타내었다.

2. TeO₂ 첨가량의 변화에 따라 치밀화가가 증가하였으며, 0.1 wt%일 때, 4.646 g/cm³로 최댓값을 나타내었다. 이는 기공이 감소하면서 밀도가 증가한 것으로 보이며, 첨가량이 증가함에 따라서 다시 감소하는 경향을 보였다.

3. TeO₂가 0.1 wt% 첨가된 시편에서 전기기계결합계수(kp), 압전상수(d₃₃), 기계적품질계수(Qm) 압전전압계수(g₃₃), 압전성능지수(d₃₃·g₃₃)는 각각 4.646

g/cm³, 0.448, 212 pC/N, 40, 45×10⁻³ Vm/N, 9.54 pm²/N의 가장 우수한 값을 나타내었다.

본 연구에서, 특히, 향상된 압전 및 압전전압계수와 큰 압전성능지수 d₃₃·g₃₃값을 고려하여 볼 때, 무연 압전세라믹스를 이용한 에너지 수확 소자로서의 응용 가능성을 나타내었다.

감사의 글

This paper was supported by the Semyung University Research Grant of 2012.

REFERENCES

- [1] Goldfarb, Michael, Jones, and L. Da, *J. Dyn. Syst. Meas. Control.*, 121, 566 (1999).
- [2] K. Ming-Chang, C. Chien-Min, C. Kai-Huang, and L. Chun-Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 035801 (2012).
- [3] J. Min-Hong, D. Man-Jiao, Y. Zhu-Pei, and F. Zhen-Xiao, *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, 22, s133 (2012).
- [4] C. Zhi-Wu and H. Jian-Qiang, *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 623 (2008).
- [5] G. Leveque, P. Marchet, F. Levequort, L. P. Tran-Huu-Hue, and J. R. Duclere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 577 (2011).
- [6] K. Chandramani Singh, C. Jiten, R. Laishram, O. P. Thakur, and D. K.Bhattacharya, *J. Alloy Com.*, 496, 717 (2010).
- [7] Z. Feng and S. Wing Or, *J. Alloy Com.*, 480, L5 (2009).
- [8] Y. Saito, H. Takkao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [9] Y. Wenlong, Z. Zhongxiang, Y. Bin, J. Yongyuan, L. Huan, and P. Yanbo, *Mater. Lett.*, 70, 146 (2012).
- [10] J. D. S. Guerra, C. R. Hathenher, S. A. Lourenco, and N. O. Dantas, *J. Non. Cryst.*, 356, 2350 (2010).
- [11] Y. K. Oh, J. R. Noh, J. H. Yoo, J. H. Kang, J. H. Hwang, L. H. Hong, and J. I. Hong, *IEEE*, 58, 9 (2011).