



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

마이크로파 소성법으로 제조한
(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-SrTiO₃
무연 압전 세라믹스의 유전 및 전계 유기 변형 특성

Dielectric and Electric-Field-Induced Strain Properties of
Microwave Sintered (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-SrTiO₃ Lead-free
Ceramics

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

李 尙 勳

마이크로파 소성법으로 제조한
 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$
무연 압전 세라믹스의 유전 및 전계유기 변형 특성

Dielectric and Electric-Field-Induced Strain Properties of
Microwave Sintered $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Lead-free
Ceramics

指導教授 李 在 仁

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함

2020 년 02 월

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

李 尙 勳

李 尙 勳의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員 양 흥 근 印

審査委員 이 재 신 印

審査委員 진 정 호 印

蔚 山 大 學 校 大 學 院

2020 年 02 月

마이크로파 소성법으로 제조한 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-SrTiO₃ 무연 압전 세라믹스의 유전 및 전계유기 변형 특성

울산대학교 일반대학원

첨단소재공학부

이 상 훈

압전 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성을 가지며 압전 센서와, 액추에이터 등의 많은 분야에서 사용된다. 현재 주로 사용되는 압전 소재는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O₃ (PMN), Pb(Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃ (PZN) 등의 납을 포함하는 강유전체 화합물이다. 그러나 최근에는 납이 인체에 치명적인 중독을 일으키는 것과 제조공정 중 납의 휘발은 환경을 오염시키는 문제를 유발하기 때문에 최근에 압전 제품과 재료에서 납 화합물 사용을 제한하려는 검토가 진행되고 있다.

따라서 납을 포함하지 않은 무연 압전소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중 유망한 물질로 0.4% 이상의 큰 전계유기 변형 특성을 나타내는 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)를 기반으로 하는 압전 세라믹스가 있다. 다양한 불순물을 도핑하거나 이중 화합물을 첨가하여 전계 유기 변형률을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 높은 변형 특성은 오직 5 kV/mm 이상의 매우 높은 외부 전계를 인가할 때 발생하므로 실용화하는데 문제가 있다. 따라서 BNT 계 무연 압전 소재를 실용화하기 위해서는 저전계에서 높은 변형률을 얻는 것이 시급한 문제이다. 그 중 26 mol%의 SrTiO₃(ST)를 첨가할 경우, Nonergodic relaxor 에서 Ergodic relaxor 로의 상전이가 진행되고 상대적으로 낮은 4 kV/mm 의 전계에서 우수한 거대 변형이 유도되는 것이 보고된 바가 있다. 이러한 배경으로부터 불순물 변성에 의한 특성 개선에 관한 연구가 대부분이나 미세구조 변화와 전기적 특성과의 상관관계 규명에 대한 연구는 상대적으로 많지 않음을 주지할 수 있다. 따라서 본 연구는 소결 조건을 변화시켜 다른 미세구조를 가진 시료들의 유전을 및 변형특성의 변화를 관찰하여 미세구조와 물성의 상관관계를 정량화하는 연구를 진행하였다.

0.74(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.26SrTiO₃(BNST26) 세라믹을 하소하여 페로브스카이트 상을 합성한 후 건식 가압법으로 성형하고 두가지 방법으로 소결을 진행하였다. 비교적 큰 평균 입도를 얻기 위해 일반 전기로 소결법(CFS: conventional furnace sintering)을 2시간에서 최대 48시간까지 유지시간을 늘려가며 소결하였다. 반면에 입도가 작은 시료를 만들기 위하여 급속 소성법인 마이크로파 소성법(MWS: microwave sintering)을 이용하여 소성시간을 최소 0분부터 90분까지 변화를 주어 소성하였다.

결과적으로 본 연구에서는 1.4 μm ~ 14.1 μm 범위의 평균입도를 가진 다양한 시료를 제작 할 수 있었다. 잔류분극 (remanent polarization ;P_r)과 최대분극(maximum polarization ;P_{max}) 면에서는 CFS 방법으로 1175°C 에서 2 시간 동안 소성한 시료가 가장 높은 값을 나타내었으며, 이 때 평균입도는 5.5 μm 이었다. 그 이후로 입도가 증가함에 따라 두가지 값 모두 감소하는 경향을 보였다. 평균입도의 변화에 따른 압전상수(dielectric constant ;d₃₃)와 음의 변형률 (negative strain ;S_{neg})의 변화도 유사한 경향성을 나타냈으며, MWS 방법으로 소성한 시료의 경우 소결시간의 증가에 따라 평균입도가 커짐에 따라서 S_{neg} 을 확장시키고 강유전성이 강해지는 것을 확인하였다. 이러한 결과들로부터 조성 변화 없이 동일한 소재를 활용하여 평균입도 변화를 통하여 전기적 특성을 변화시킬 수 있다는 것을 입증하였다.

목차

요약.....	4
목차.....	5
그림 목록.....	8
표 목록.....	10
1. 서론.....	11
1-1. 개요	11
1-2. 연구 목표 및 범위.....	13
2. 이론적 배경.....	15
2-1. 압전 세라믹	15
2-2. 페로브스카이트구조	18
2-3. 유전성	19
2-4. 강유전성	21
2-4-1. 강유전 효과.....	21
2-4-2. 강유전체 이력곡선.....	21
2-4-3. 전계에 의한 강유전세라믹스의 변형 메커니즘	22
2-4-4. 강유전체 분류.....	24
2-5. 분역과 분극효과	25
2-5-1. 분역.....	25
2-5-2. 분극 효과	27
2-6. 압전성	27
2-6-1. 압전 효과와 역압전 효과.....	27
2-6-2. 진동모드.....	29
2-6-3. 압전특성 평가.....	32
2-7. 무연 압전 세라믹스	33
2-7-1. 무연 압전 세라믹스 개요.....	33
2-7-2. 초기 압전 효과.....	36
2-7-3. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스	38
2-8. 압전 세라믹스의 소결.....	41
2-9. 입도 변화와 전기적특성 상관관계	47
2-10. 연구 목표.....	48

3. 실험방법	49
3-1. 세라믹 시편 제작	49
3-1-1. 원료분말의 합성	49
3-1-2. 혼합 및 건조	51
3-1-3. 하소	51
3-1-4. 혼합 및 성형	52
3-1-5. 소결	52
3-1-6. 밀도와 수축률	53
3-2. 세라믹의 결정구조와 미세구조 관찰	53
3-2-1. X-선 회절분석기(X-ray diffractometer)	53
3-2-2. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)	54
3-3. 세라믹의 전기적 특성 평가	54
3-3-1. 세라믹의 유전특성	54
3-3-2. 분극-전기장 이력곡선 ($P-E$ hysteresis loop)	55
3-3-3. 전계 유기 변형율 (Electric field induced strain)	56
3-3-4. 압전상수 (Dielectric constant)	67
4. 결과 및 고찰	58
4-1. 수축률과 밀도	58
4-2. 유전율과 유전손실	60
4-3. 미세구조	61
4-3-1. 평균 입도 크기의 변화	62
4-4. X-선 회절 분석	64
4-5. 유전율의 온도 및 주파수 의존성	65
4-6. 분극 이력곡선	69
4-7. 전계 유기 변형률 곡선	72
4-7-1. 양극성 전계 유기 변형률 곡선	72
4-7-2. 단극성 전계 유기 변형률 곡선	74
4-8. 압전상수 변화	76
4-9. 평균입도 크기 변화에 따른 전기적 특성 정량화	78
5. 결론	81
6. 참고문헌	82
Abstract	91

연구 실적 목록	93
논문 발표	
특허출원	
수상실적	
학회 발표	
연구과제	

그림목록

- Figure 1. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect
- Figure 2. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal
- Figure 3. Perovskite structure of unit cell
- Figure 4. Schematic of equivalent circuit (a) circuit of capacitance, (b) circuit of dielectric loss, (c) dielectric loss angle
- Figure 5. The ferroelectric hysteresis loop (reproduced from F. Calavalle)
- Figure 6. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectric ceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated
- Figure 7. Orientations of 180° and 90° domains
- Figure 8. 180° and 90° domains forming herringbone pattern, image reproduced from Hooton and Merz (1955)
- Figure 9. (a) Direct, (b) Converse piezoelectric effect
- Figure 10. Piezoelectric vibration modes
- Figure 11. Polarization and strain hysteresis loop predicted by Landau- Ginzburg-Devonshire model at a temperature slightly above T_0 [37].
- Figure 12. (a) Electric-field-induced bipolar strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of giant strain. (b) Temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the depolarization temperature (T_d) [79].
- Figure 13. Schematic illustration summarizing the current understanding of relaxor ferroelectrics (PE: paraelectric, ER: ergodic relaxor, NR: nonergodic relaxor, FE: ferroelectric) [21].
- Figure 14. Basic flow chart for the production of polycrystalline ceramics by firing of consolidated powders.
- Figure 15. Electromagnetic spectrum and frequencies used in microwave sintering processing [138].
- Figure 16. Basic chart for the production of polycrystalline ceramics by firing of consolidated powders.
- Figure 17. Flow diagram for sample preparation.
- Figure 18. Schematic of ball mill process
- Figure 19. Schematic of sintering condition
- Figure 20. Schematic of E4980AL LCR meter for temperature dependence permittivity measurement.
- Figure 21. Sawyer-Tower circuit diagram for measurement of P - E hysteresis loop.
- Figure 22. Diagram of improved Sawyer-Tower circuit
- Figure 23. Block diagram of strain measurement setup
- Figure 24. Block diagram of d_{33} meter measurement
- Figure 25. Linear shrinkage and density of the BNST26 ceramics as a function of sintering condition.
- Figure 26. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the BNST26 ceramics as a function of sintering condition.
- Figure 27. Microstructure images of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 8 h, (k) 24 h, (l) 36 h, (m) 48 h.
- Figure 28. Average Grain size of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.
- Figure 29. X-ray diffraction patterns of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 8 h, (k) 24 h, (l) 36 h, (m) 48 h.

Figure 30. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of poled and unpoled BNST26 ceramics as a function of sintering conditions.

Figure 31. Temperature dependence of dielectric loss ($\tan\delta$) of poled and unpoled BNST26 ceramics as a function of sintering conditions.

Figure 32. The maximum temperature of permittivity (ϵ_r), maximum temperature and dielectric loss as a function of average grain size.

Figure 33. P - E hysteresis loops of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

Figure 34. P_{\max} , P_r , and E_c values of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Figure 35. Bipolar S - E curves of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

Figure 36. S_{\max} , S_{neg} value of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Figure 37. Unipolar S - E curves of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

Figure 38. Normalized strain value ($S_{\max}/E_{\max}=d_{33}^*$) of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Figure 39. Piezoelectric constant (d_{33}) of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Figure 40. P_{\max} , P_r , E_c of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

Figure 41. S_{\max} , S_{neg} value of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

Figure 42. d_{33}^* and d_{33} value of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

표목록

Table 1. Properties of Bi-based piezoelectrics.

Table 2. The research of changing sintering method.

Table 3. The research of grain size effect on dielectric, piezoelectric properties.

Table 4. Specification of starting powders.

Table 5. The average grain size as a function of sintering condition.

Table 6. Temperature dependence dielectric constant properties of poled BNST26 ceramics.

Table 7. P_r , P_{max} , E_c value as function of sintering condition.

1. 서론

1-1. 개요

압전세라믹스 (piezoelectric ceramics)는 우수한 압전 및 유전 특성을 가지며 기계적 진동에서 전기적 에너지로 전계에서 기계적 진동으로 상호 변화하는 압전성 (piezoelectric)으로 인해 주로 압전 센서와, 액추에이터 (actuator) 등 많은 분야의 기술에 응용된다. 예를 들어, 압전성을 이용한 응용분야에는 연료분사기 (fuel injector), 압전 모터 (piezoelectric motors), 압전 인쇄기 (piezoelectric printing machines), 압전 환편기 (piezoelectrically controlled thread guides), 미세변위 제어 시스템 (micropositioning system) 등이 있다 [1-4]. 현재 주로 사용되는 압전 소재는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PZN) 등의 납을 주성분으로 하는 강유전체 화합물이다. 그러나 최근에는 납이 인체에 치명적인 중독을 일으키는 것과 제조과정 중 납의 휘발은 환경을 오염시키는 문제를 유발하기 때문에 최근에 압전 제품과 재료에서 납 화합물 사용을 제한하려는 검토가 진행되고 있다. 그 중에서 유해물질 제한지침 (Restriction of Hazardous Substances Directive)은 유럽연합에서 시행되었으며 해로운 물질을 사용한 전자제품과 전기기기를 제한하는 지침이다. 2003년 2월에 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) 의해 제정 공포되고 2006년 7월 1일에 발효되었다. 중국에서도 이와 비슷한 제도 RoHS (일명 China RoHS)를 시행을 하고 있으며, 유럽에서 정한 6 가지 품목과 과학기기, 의학장비도 중국의 RoHS 에는 규제 대상에 포함된 상태이다 [5-6].

이러한 배경에서 납을 함유하지 않은 무연 압전소재에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 다양한 무연 소재 중에서 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)는 강한 압전성, 320°C 부근의 최대유전율 온도 (maximum dielectric constant temperature ; T_m), $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류 분극 (remanent polarization ; P_r) 특성을 가지고 있어 납 기반의 압전 세라믹스를 대체할 대표적인 소재 중 하나로 여겨지고 있다. 독일 다름슈타트 공대 Zhang 등의 연구진에 의해서 BNT 계 무연 압전 세라믹스에서 0.4% 이상의 큰 전계유기 변형율이 처음 발견되었다 [7]. 이러한 큰 변형특성은 외부에서 인가되는 전기장에 의해

비극성상에서 강유전상으로의 가역적 상전이로부터 기인되는 것으로 해석되었으며, 후속 연구에 의해 이와 같은 거시적인 비극성상이 에르고딕성 완화형 강유전체 (ergodic relaxor ferroelectrics ;ER)이고 BNT 도 그 자체가 완화형 강유전체이며 보다 정확하게는 비에르고딕성 완화형 강유전체 (nonergodic relaxor ferroelectrics ;NER)로 간주되고 있다 [8]. 이러한 상전이의 결과가 큰 변형을 초래하는 이유는 계에 가해지는 힘이 없을 때, 거시적인 비극성상의 잔류변형율이 0 이 되어 안정된 상으로 존재하기 때문이다 [9-11]. 하지만, 높은 변형률은 오직 5 kV/mm 이상의 매우 높은 외부 전계를 인가할 때 발생하므로 실용화하는데 걸림돌이 되고 있다. 따라서 BNT 계 무연 압전 소재를 실용화하기 위해서는 저전계에서 높은 변형률을 얻는 것이 시급한 문제이다.

BNT-SrTiO₃ (BNST) 세라믹스는 이러한 문제를 해결할 수 있는 유망한 물질계 중 하나이다. SrTiO₃ (ST)는 BNT 계 세라믹의 저전계 압전특성을 향상시키는데 도움이 된다고 알려졌다 [13-15]. 그리고 잔류분극을 감소시키고, 모든 조성에서 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics ;RFE)의 거동을 가진다는 보고가 이뤄지고 있다 [16]. 이 계에 대한 조성상경계 (morphotropic phase boundary ;MPB) 연구에 대한 보고가 Krauss 에 의해 최초로 보고되었으며, $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNST100x, $x = 0 \sim x = 1$)의 전 조성 범위 중 $x = 0.25$ 의 조성에서 6 kV/mm 전계를 인가했을 때 0.29%의 최대 변형률을 발견했다고 보고되었다 [12]. 또한 X-선 회절 분석의 결과로 ST 함량이 증가할수록 (111)과 (200) 피크에서 점증적으로 저각으로 이동하는 결과를 통해 BNT 의 A-site 이온인 Bi³⁺와 Na⁺의 평균 이온반경보다 첨가된 Sr²⁺의 이온반경이 더 크며, [13] 이러한 결과는 ST가 BNT 계에 상전이를 일으키는 것으로 보고되었다 [17].

일반적으로 압전 세라믹스의 경우 분말공정에 기초를 둔 일반적인 고상반응법으로 합성 및 제작되며, 압전 세라믹스로서 성능을 보장하기 위하여 충분한 소성밀도를 확보하여야 한다. 이를 위하여 일련의 소결과정을 거쳐야만 한다. 특히, BNT 계 무연 압전 세라믹 소재는 충분한 소성밀도를 얻기 위해서는 1150°C~1200°C 의 높은 소결온도가 필요하다. 이러한 소결과정은 공정시간, 입자 제어, 에너지 효율과 직접적인 연관이 있으며 특히 마이크로파 소결 방식에서 마이크로파는 지난 50 년간 다양한 제품에 사용된 에너지이며 300 MHz ~ 300 GHz 까지의 파장범위를 갖는 전자기에너지이다. 마이크로파 소결은 전자기에너지를 체적에 따라 흡수하며, 열로 변화되어 소결에 필요한 에너지를 확보하게 된다. 이는 일반적인 방식으로 열이 물체에

전달되는 기구인 전도, 복사, 대류와 다르며, 일반적인 가열은 재료의 표면이 먼저 가열되고 뒤이어 내부로 열이 이동한다. 이는 온도구배가 표면에서 내부로 일어남을 의미한다. 그러나 마이크로파 가열방식은 초기에 열을 내부에서부터 발생시켜서 전체를 가열시킨다. 따라서 마이크로파 소결 방식은 확산과정을 향상시키고, 에너지 소비를 줄이고, 아주 빠른 가열 속도로 인한 공정시간 단축, 소결 온도 감소와 함께 간단하며 환경 위험 요소가 적다는 장점이 있다 [18].

본 연구실에서는 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CuO}$ (BNKT-BZ-CuO) 무연 압전 세라믹스에 마이크로파 소결 방식을 적용하여 일반 전기로 소결 방식 대비 작은 크기의 결정립을 얻는데 성공하였으며, 마이크로파소결을 적용한 시편에서 강유전성 특성이 강하게 나타남을 보고했다 [19]. Takahashi 의 연구 보고에 따르면 BaTiO_3 (BT) 무연 압전 세라믹스에 마이크로파소결을 적용하여 $1,320^\circ\text{C}$ 온도에서 높은 밀도와 큰 압전상수 (d_{33}) 값으로 350 pC/N 을 얻는데 성공하였다 [20]. 또한 Feizpour 는 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN) 무연 압전 세라믹스에 성공적으로 마이크로파 방식을 적용한 연구를 보고하였으며, 일반 전기로 소결법으로 합성한 분말과 비슷한 물리적 특성을 마이크로파 소결법의 결과에서 얻었음을 보고했다 [21]. 따라서 본 연구는 일반 전기로 소결 방식과의 물리적 특성과 전기적 특성 그리고 미세구조 간의 연관성을 찾고, 마이크로파 소결 방식이 CFS 소결방식과 비교하여 기존의 소결방식 변화의 연구가 되지 않은 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 세라믹스를 이용하여 미세구조 변화에 따른 전기적인 특성변화를 비교 분석하였고 MWS 적용의 적합성에 대한 연구를 수행하였다.

1-2. 연구 목표 및 범위

무연 압전소재 중 유망한 BNT 계 세라믹스 중 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (BNT-ST)에서 저전계인 4kV/mm 에서 우수한 거대 변형이 유도되는 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 무연 압전세라믹스를 제작한다 [17]. 이에 대하여 BNST26 의 평균 입도 변화를 1 마이크론 이하에서 10 마이크론 이상으로 얻기 위해 소결 조건의 변화를 준다. 그리고 입도 변화에 따른 전계 유기 변형 및 유전 특성 등의 전기적 특성 간의 비교를 통해 정량화를 진행하고자 한다.

연구의 절차는 아래와 같이 진행하였다.

① 소성방법 변화를 통한 미세구조 변화 연구

- 일반 전기로 소결법 : 비교적 큰 평균 입도를 얻기 위해서 소결온도 1175°C 에서 최소 2 시간부터 최대 48 시간까지 점차 소결 온도 유지시간을 늘려가며 소성한다. 본 연구에서 일반 전기로 소결법으로 진행할 조건은 1175°C 에서 1, 2, 8, 24, 36, 48 시간으로 총 5 가지 변수로 실험을 진행 할 계획이다.

- 마이크로파 소성법 : 본 연구에서는 2 단계의 소결과정을 거쳐 마이크로파 소성을 진행한다. 첫 단계에서는 마이크로파 소성법을 이용한 모든 시편에 대해 공통적으로 1100°C 까지 소성온도를 높혀 소결성을 얻는다. 그 후 두번째 단계로 1050°C 의 소결온도에서 최소 0 분부터 90 분까지의 소결 온도 유지시간의 변화를 준다. 이러한 소결단계는 결정 성장을 억제하고, 소결 시간 변화에 따라 입도 성장을 일으켜서 Submicron 단위의 작은 미세구조를 얻기 위함이다. 마이크로파 소성법으로 진행 할 소성 조건은 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 분으로 총 7 가지의 변수로 실험을 진행 할 계획이다.

② 미세구조 변화와 전기적 특성 변화와의 상관관계 규명 연구

- 유전율 특성 비교 : 미세 구조의 변화에 따른 유전율 특성 비교를 위해 온도와 주파수 변화에 따른 유전율을 측정한다. 이를 통해 최대 유전율을 갖는 온도에서의 최대 유전율 값을 비교하여, 평균 입도 크기의 차이에 따라 정량화한다.

- 분극 (Polarization) 특성 비교 : 미세구조 변화에 따른 분극 특성을 비교하기 위해 잔류분극 (remanent polarization ; P_r), 최대분극 (maximum polarization ; P_{max}), 항전계 (coerceive field ; E_c) 값에 대한 조사를 통해 정량화를 진행한다.

- 변형률 (Strain) 특성 비교 : 본 연구에서는 양극성/단극성 전계 유기 변형률을 측정한다. 미세 구조의 변화에 따라 양극성 전계 유기 변형률의 최대 변형률 (maximum strain ; S_{max})과 음의 변형률 (negative strain ; S_{neg})의 값을 얻는다. 이를 통해 미세 구조 변화에 따른 강유전성 경향의 변화를 관찰하여 정량화한다. 단극성 유기 변형률에서는 정규화된 변형률 (normalized strain ; d_{33}^*) 값을 계산하여 전계에 따른 변형률을 비교하여 정량화 한다.

- 압전 특성 비교 : 미세구조 변화에 따른 압전성 변화를 확인하기 위해 압전상수 (dielectric constant ; d_{33}) 값을 비교하여 정량화 한다.

본 연구에서는 BNST26 세라믹스 조성을 가지는 이성분계 무연 압전 세라믹스를 제작하고, 소결법과 소결 조건을 달리하여 평균 입도를 조절하는 연구를 통해 전기적 특성 변화와의 거동을 분석하여 이를 정량화하는 것이다.

2. 이론적 배경

2-1. 압전 세라믹

물질의 결정상태를 그림 1에 나타낸 것처럼 그 대칭성에 따라 32가지로 나뉘어 진다. 그 가운데 11 종류는 대칭성이 있고 나머지 21 종류는 비대칭구조를 갖는다. 이중 전체적으로 대칭성을 보이는 1 종류를 제외한 20 종류는 압전성을 갖게 된다. 그중 다시 10 종류는 온도 변화에 따른 전류가 발생하는 초전성 (pyroelectricity)을 가지고 있으며, 외부 전기장에 의해 자발분극 방향이 바뀌는 강유전성 (ferroelectricity)을 따로 분류할 수 있다.

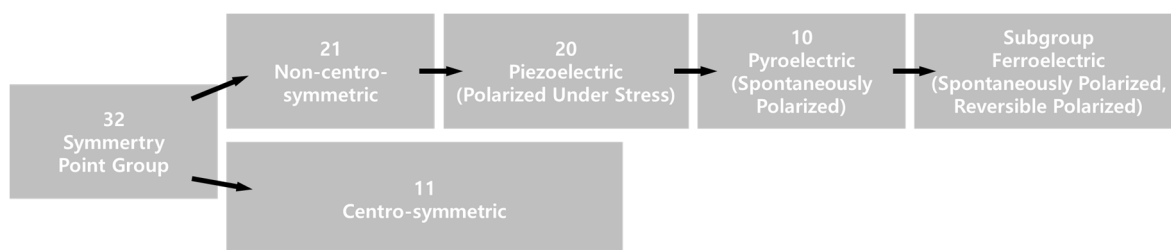


Figure 1. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect.

압전성 (piezoelectricity)은 힘 (force) 또는 응력 (stress = force/area)을 가했을 때 전하가 발생하는 현상으로 압력 또는 힘을 의미하는 “piezo”와 전기를 의미하는 “electricity”의 합성어이다. 반대로 전기를 가해주면 변형이 일어나는데, 이를 역압전 효과라고 한다. 전왜 (electrostriction)현상은 모든 물질에서 볼 수 있는 현상이며 역시 전기를 가해주면 변형이 발생하는 것은 압전성과 유사하다. 두 현상의

차이점은, 압전성이 전계의 극성에 따라 압축 또는 팽창되는 반면, 전왜현상은 전계의 극성에 무관하다는 점이다. 이를 수식으로 표현하면 아래와 같다.

$$\langle \text{압 전} \rangle \quad S = d \times E \quad \dots\dots (2-1)$$

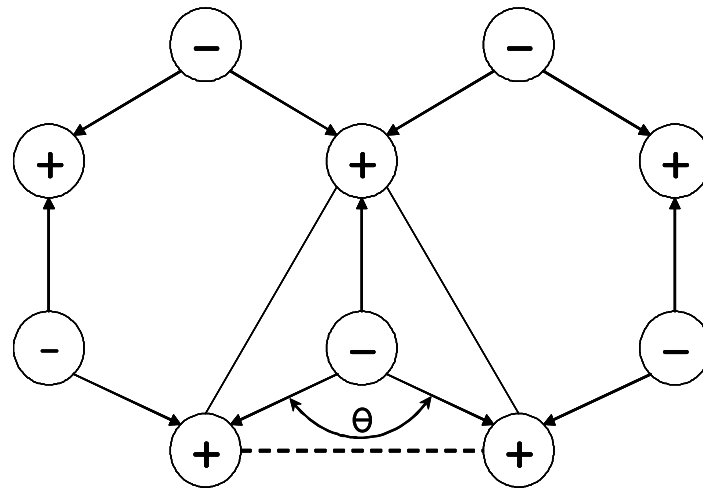
$$\langle \text{전 왜} \rangle \quad S = Q \times E^2 \quad \dots\dots (2-2)$$

위에서 S 는 변형률 (strain), d 는 압전계수, E 는 전계, Q 는 전왜상수이다. 압전성은 전기-변형관계가 직선적이고, 전왜현상의 경우 비선형 관계이다. 보통 전왜현상의 경우 변형률이 매우 미소하여 무시할 수 있으나, 유전상수 (dielectric constant)가 큰, 특히 강유전체재료 (ferroelectric materials)인 경우, 상전이 온도 (curie point) 이상에서 충분한 크기의 전왜정수 (Q)를 갖게 되어 전계에 의한 변형률을 측정할 수 있으며 이를 액추에이터 (actuators)로 이용하기도 한다 [22].

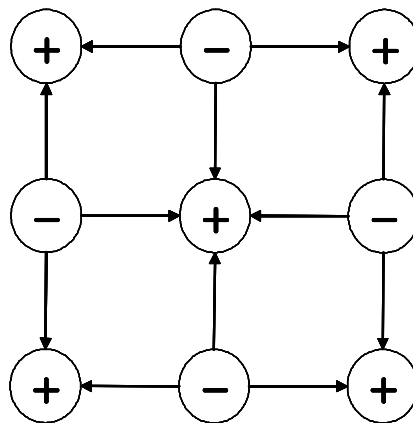
즉, 압전현상이란 결정에 기계적 압력을 가하여 이온을 변위 시키면 양전하와 음전하의 분포가 비대칭으로 되어 전기 쌍극자 모멘트가 유기되어 표면에 전하가 나타나는 현상이다. 그림 2 의 (a)에서 결정을 x 방향으로 끌어당기면 각 θ 가 증가하고 압축시키면 θ 가 감소하여 각각 $+y$, $-y$ 축 방향의 분극이 생긴다. 그림 (b)는 대칭성을 가진 결정으로 어떤 외부의 힘에 대해서도 그 대칭성을 잃지 않으므로 분극이 일어나지 않는다. 반대로 압전성을 갖는 (a) 결정은 전기장을 인가하면 기계적 변형이 생기며 그 부호가 전기장에 따라 변한다. 이처럼 기계적인 변형을 가하면 전하들이 생겨 전기적 에너지를 생성하는 현상을 정압전 효과라 하며, 이와 반대로 전기적 에너지를 가했을 때 기계적 변형이 일어나는 현상을 역압전 효과라 한다. 압전 액추에이터는 이런 현상을 갖는 압전체의 응용으로 전기적 에너지가 입력되어 역압전 효과로 기계적인 변형을 일으킨다.

결정의 압전 현상은 1880 년 프랑스의 Jacques and Pierre Curie 형제가 결정에 일정한 방향으로 압력을 가할 경우 그것에 비례하여 전하가 표면에 발생하고, 압력을 제거하였을 때 전하가 없어지는 현상을 발견한 것을 시작으로 quartz, zinc blende, Rochell 염 등의 많은 결정에서 압전성이 발견되었으며, 1984 년에 M. Voigt 에 의하여 처음으로 압전성에 대한 이론적인 해석이 있었다. 그 후 1921 년에 프랑스의 P. Langevin 이 수정진동자를 이용하여 초음파응용의 시초가 되는 수중음파 탐지용 압전 소자를 개발하였으며, 1945 년에는 V. Hippel 등이 최초의 압전세라믹스인 BaTiO₃ 를

발견하였으나 낮은 상전이 온도와 공진 주파수의 온도 의존성이 크다는 단점 때문에 압전 소재로서의 실용화에 제한을 받았으나 BaTiO₃가 perovskite의 결정 구조를 갖는다는 점에 착안하여 perovskite 구조를 가진 우수한 압전세라믹스를 찾기 위한 연구가 대대적으로 이루어지게 되었다. 그 결과 1971년 H. Jaffe 등에 의해 온도 안정성이 우수한 Pb(Zr,Ti)O₃계 압전 세라믹스가 개발되었다 [23].



(a) asymmetry



(b) symmetry

Figure 2. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal.

2-2. 페로브스카이트구조

무연계 압전세라믹은 페로브스카이트, Ilmenite, Bi 층상구조, tungsten-bornz- type 등 다양한 구조로 물질들이 형성되고 있으며, 그 중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 물질은 페로브스카이트 구조이다. 페로브스카이트 구조를 형성하는 원자 배열은 CaTiO_3 에서 처음 발견되었다. BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, KNbO_3 , $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ 등과 같은 대부분의 압전 (강유전) 세라믹들은 그 쓰임새가 매우 유용하고 페로브스카이트 결정구조를 형성한다.

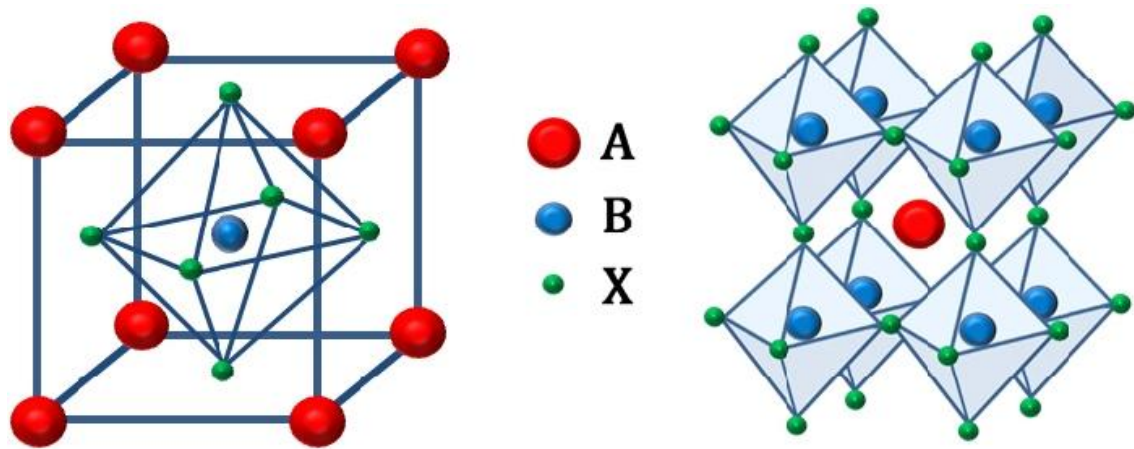


Figure 3. Perovskite structure of unit cell.

강유전체 세라믹은 그림 3 과 같이 화학식 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트 구조의 재료가 많으며, ABO_3 형 페로브스카이트 강유전 세라믹은 단위격자내의 양이온 (A, B 자리)과 음이온 (O 자리)의 비중심대칭 배열에 기인하여 전기쌍극자가 형성된다. 단순 입방 결정의 단위세포라면, A 자리는 Pb^{2+} , Ba^{2+} 등 비교적 이온반경이 크고 ($\sim 1.2 \text{ \AA}$), 원자가가 작은 양이온이 각 모서리에 위치하며, B 자리는 Ti^{4+} , Zr^{4+} 등 이온반경이 작고 ($\sim 0.6 \text{ \AA}$) 원자가가 큰 양이온들로 채워지고, O^{2-} 음이온 ($\sim 1.4 \text{ \AA}$)은 면심에 위치한다. 즉, B 자리는 6 개의 음이온을 모서리로 하는 팔면체 중심에 자리하고, A 자리는 12 개의 이웃하는 음이온들로 둘러싸인 구조를 가진다 [25, 28, 29]. 그림 3 과 같이 페로브스카이트 구조를 팔면체들의 모서리가 서로 연결된 형태로 표시하며, 점선으로 표시된 단위격자에서 B 이온은 모서리, A 이온은 체심, 음이온인 산소가 각 변의 중심에

위치한다 [30]. 페로브스카이트 강유전체는, 상전이온도 이하에서 각각의 팔면체 내부에 위치하는 B 이온이 중심 위치에서 벗어나 영구 쌍극자 모멘트를 형성하여 강유전 특성이 발생된다. 강유전상에서 각 이온들은 영구 쌍극자간의 상호작용에 의해서 규칙적으로 배열되지만 온도가 상승하게 되면 열적 효과에 의해 규칙성은 서서히 소멸되며, 상전이 온도에 접근하면 이온 및 전자분극률이 최대가 되어 유전상수는 극대가 된다. 또 강유전체 세라믹은 외부전기장의 인가에 의해 자발분극의 방향이 반전되므로 고온에서 결정의 대칭성이 높은 입방 결정 구조의 상유전상을 나타내며, 저온에서 비중심대칭성을 갖는 tetragonal, orthorhombic, rhombohedral 구조의 강유전상으로 전이하는 상전이 현상을 보인다 [28, 30, 31].

2-3. 유전성

강유전체에서 유전상수와 유전손실은 실질적인 응용에 있어서 매우 중요하며, 유전특성의 연구는 강유전체 물질의 분자구조와 전자 분극을 이해하는데 많은 정보를 제공한다[29, 36]. 유전체가 채워진 평형판 축전기인 경우 각진동수 ω 인 교류 전기장 E 를 축전기에 인가할 때 축전기 양단 사이에 교류전류가 흐른다. 전기장의 세기가 증가할수록 전기변위 (D)는 증가하며 식 (2-3)의 관계를 갖는다.

$$D = \epsilon E = \epsilon_0 K E \text{ [C/m}^2\text{]} \dots\dots (2-3)$$

이 때, E 는 인가 전기장, K 는 유전상수이다. 전기 변위는 유전체에 의해 축전기 내부의 전기장이 변화하는 정도를 나타내고, 유전상수는 진공에 대한 상대적으로 축적할 수 있는 전하의 양을 나타내며, 이는 물질고유의 특성이다.

$$K = D/(\epsilon_0 E) = (Q/A)/\{\epsilon_0(V/d)\} \dots\dots (2-4)$$

$$Q = \epsilon_0 K (A/d)V = CV \dots\dots (2-5)$$

$$C = \epsilon_0 K (A/d) \dots\dots (2-6)$$

$$C = \epsilon_0 (A/d) \dots\dots (2-7)$$

$$K = C/C_0 = \epsilon / \epsilon_0 \dots\dots (2-8)$$

여기서 A 는 축전기의 면적, d 는 두께, C_0 는 진공의 전기용량, C 는 유전체의 전기용량, V 는 축전기 양단에 인가된 전압이다. 그러므로 K 는 진공과 유전체 사이 유전율의 상대적인 비, 또는 축적된 전하의 비이다. 이때 인가 전압이 교류이므로 식 (2-10)과 같다.

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \dots (2-9)$$

$$I = dQ/dt = i\omega C_0 KV \dots (2-10)$$

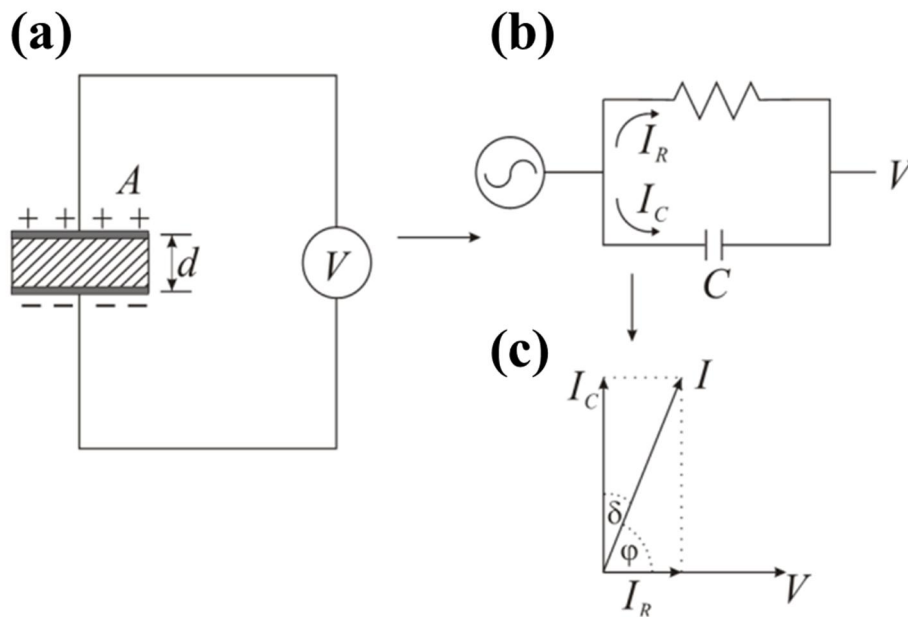


Figure 4. Schematic of equivalent circuit (a) circuit of capacitance, (b) circuit of dielectric loss, (c) dielectric loss angle.

유전손실 ($\tan\delta$)의 발생 원인은 유전체에 포함되어있는 불순물로 인해서 전기전도와 분극이 발생하기 때문이다. 즉, 전기쌍극자가 교번전계에 의해 회전을 하는 중, 회전을 방해하는 저항력과 열운동으로 인한 복원력이 생긴다. 이 복원력에 반하여 분극을 유지시키기 위한 에너지를 외부에서 공급해야한다.

2-4. 강유전성

2-4-1. 강유전 효과

임의적으로 배향된 분역을 가지는 전왜재료의 압전 상수 (d_{ij}) 전형적으로 최소한 10 pC/N 을 나타낸다 [26]. 이러한 재료는 압전재료로써 유용하지 않다. 그러나 한정된 전왜재료는 “강유전체 (ferroelectrics)” 로 알려져 있으며, “분극처리” 로 부르는 전계 인가에 의해 자발분극의 방향이 역방향 또는 재배향 될 수 있다 [23, 25]. 거시적인 압전 거동은 분극된 강유전체에서 단지 관찰할 수 있다 [27].

2-4-2. 강유전체 이력곡선

강유전체 재료에 교류의 전계를 인가하였을 때, 전계를 가한 방향으로 분극이 발생이 된다. 그리고 역방향으로 전계를 인가하였을 때, 반대방향으로 재료의 depole 이 정렬이 된다. 그림 8 은 전계인가에 따른 분극량 변화를 나타내는 이력곡선 (hysteresis loop)을 나타내는 것이다. 전계가 인가됨에 따라 최초는 임의 방향으로 배향되었던 분역들이 전계 방향을 따라 재 배향되기 시작하며, 인가 전계가 커짐에 따라 배향성이 증가하게 되어 분극량이 증가하게 된다. 그리고 더 이상 분극량이 증가되지 않는 한계에 도달하는데, 이 한계점을 포화분극 (saturation polarization; P_s)이라고 부른다. 그 후에 인가 전계를 천천히 줄여 zero 까지 줄였을 때, 분극량이 “0” 이 되지 않고 재료 내부의 몇몇 분역들의 원천적인 배향성 때문에 분극량이 약간 남아있게 되는데, 이를 잔류분극 (remnant polarization; P_r)이라고 부른다. 또한 전계 방향을 역방향으로 인가하였을 때, 분역들은 역방향으로 재배향되기 시작함으로써, 순 분극량 (netpolarization)이 “0” 이 되는 전계값에 도달하게 된다. 이를 항전계 (coercive field; E_c) 라고 부른다. 더 나아가 역방향 (“-”)으로의 포화분극 (saturation polarization; P_s)도 존재하게 되며, 결국 전계 인가량과 방향 (“+” , “-”)에 따라 같은 분극 효과가 나타나지만 방향은 반대를 가진다. 이러한 전계인가 방향 (“+” ,

“-”)이 진행되는 동안에 이력곡선 (hysteresis loop) 내부 지역에 분극방향이 180° 전환이 일어난다

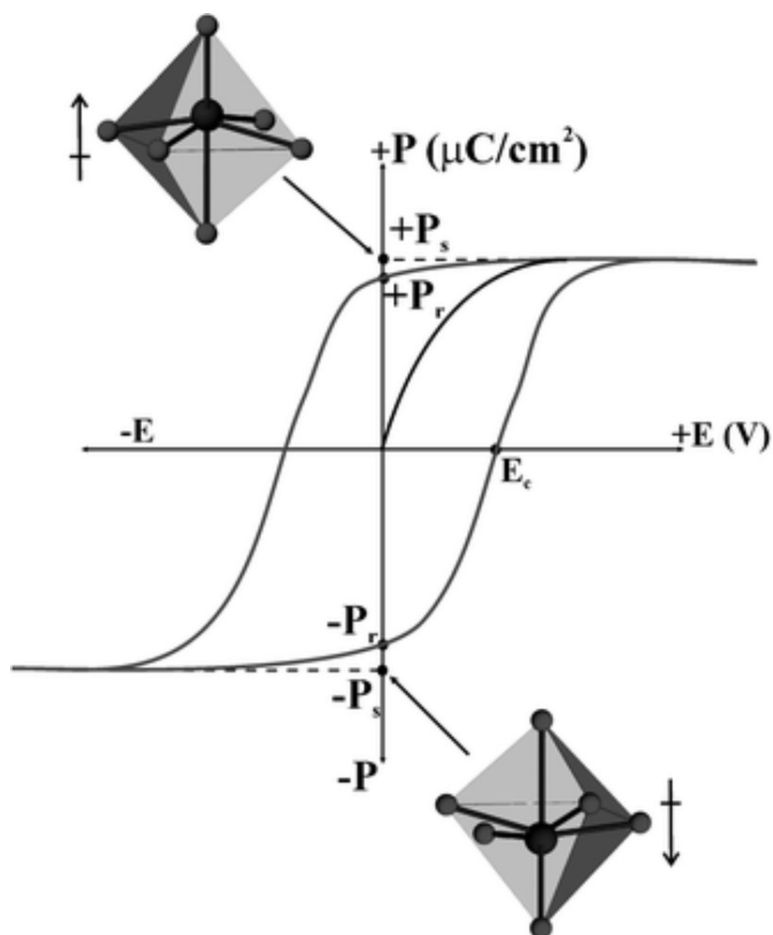


Figure 5. The ferroelectric hysteresis loop (reproduced from F. Calavalle).

2-4-3. 전계에 의한 강유전세라믹스의 변형 메커니즘

전왜 변형의 경우 전기장의 방향과 관계없이 팽창만 하지만 압전 변형의 경우 전기장의 방향에 따라 팽창 또는 수축이 가능하고 그 변형 정도가 충분히 커서 실용적인 응용이 가능하다. 특히 외부에서 전기장을 가해 분극의 방향을 바꿀 수 있는 재료인 강유전체의 경우 다결정체의 형태로도 분극화 (poling)라는 후처리를 공정을 통해 압전 효과를

구현할 수 있기 때문에 대부분의 산업적 압전 응용은 강유전 재료를 분극화해서 사용하고 있다. 강유전 재료의 외부 전기장에 대한 반응은 크게 분극의 변화 및 전체 치수의 변형으로 정리할 수 있다. 그림 9는 강유전 세라믹스를 대표하는 soft PZT 재료 (PIC151, PI Ceramics, Germany)의 외부 전기장에 대한 분극 및 치수변형을 보여준다. 강유전 재료의 경우 소결을 마치고 냉각하는 과정에서 소위 큐리점 (Curie point, 상유전과 강유전의 상경계)을 지날 때, 자발분극 (spontaneous polarization)을 형성한다. 자발분극의 생성으로 높아진 전체 시스템의 에너지는 결정이 가진 대칭성이 허락하는 방향으로 무작위로 배열한 강유전 분역 (ferroelectric domains)이 형성되면서 낮아진다. 이때, 시료의 거시적 분극 상태는 0으로 유지된다. 강유전 분역은 크게 180° 각도로 배열하는 좁은 의미의 강유전 분역과 180° 이외의 대칭성이 허락하는 각도로 배열하는 강탄성 분역 (ferroelastic domains)으로 구분된다. 전자는 분극에 후자는 분극 및 치수변형 양자에 큰 영향을 준다. 시료에 전기장을 가하면, 애초 무작위로 배열한 분역들이 소위 분극전계 (poling field; E_p)라고 부르는 값에 이르면서 전기장 방향으로 정렬하기 시작한다. 이때, 강탄성 분역의 재배열 결과 거시적 변형이 유도된다. 계속해서 전기장의 값을 증가시키면 재배열 가능한 분역의 수가 줄어들면서 분극 및 치수변형 값이 포화곡선을 그린다. 가해진 전기장을 제거해도 재배열한 분역들 중 일부를 제외한 대부분이 정렬된 상태를 유지하는데, 이때의 분극 및 치수변형을 잔류분극 (remanent polarization; P_r) 및 잔류변형 (remanent strain; S_r)이라 부르고, 이 잔류 상태에 이르면 강유전체는 비로소 거시적으로 압전효과를 발현할 수 있다. 즉, 잔류분극 및 잔류변위의 값이 크면 클수록 재료의 분극화 정도가 더 높기 때문에 보다 우수한 압전특성을 나타낸다. 분극화 이후에는, 즉, 분극 전기장 이상의 전기장이 가해진 이후에는 큐리점 이상으로 시료를 가열하지 않는 이상 유도된 압전 효과가 사라지지 않고, 가해 준 전기장의 방향에 따라 분극의 방향만이 변한다. 분극의 방향을 바꾸기 위해서는 항전기장 (coercive field; E_c)이라고 부르는 세기 이상의 전기장이 필요하기 때문에 분극 및 변형 곡선은 이력 (hysteresis)을 보인다. 여기서 한 가지 주목할 점은 실제로 사용되는 액추에이터는 일방향 사이클 (unipolar cycle)에서 동작하기 때문에, 액추에이터 응용에 사용하는 변형은 단순히 최대변위 (maximum strain ; S_{max})와 잔류변위 (remanat strain ; S_r)의 차이 값으로 주어진다. 따라서 잔류변위의 값이 크면 클수록 압전특성은 향상되는 반면 재료가 발현 할수 있는 변형 값은 오히려 줄어든다고

할 수 있다. 따라서 다소역설적인 얘기지만, 강유전 재료의 일방향사이클 변형 정도는 압전성에 반비례한다고 할 수 있다. 액추에이터 응용에 사용되고 있는 대부분의 유연계 soft 강유전체의 경우 unipolar strain은 bipolar strain의 대략 절반 정도의 값을 가진다 [37].

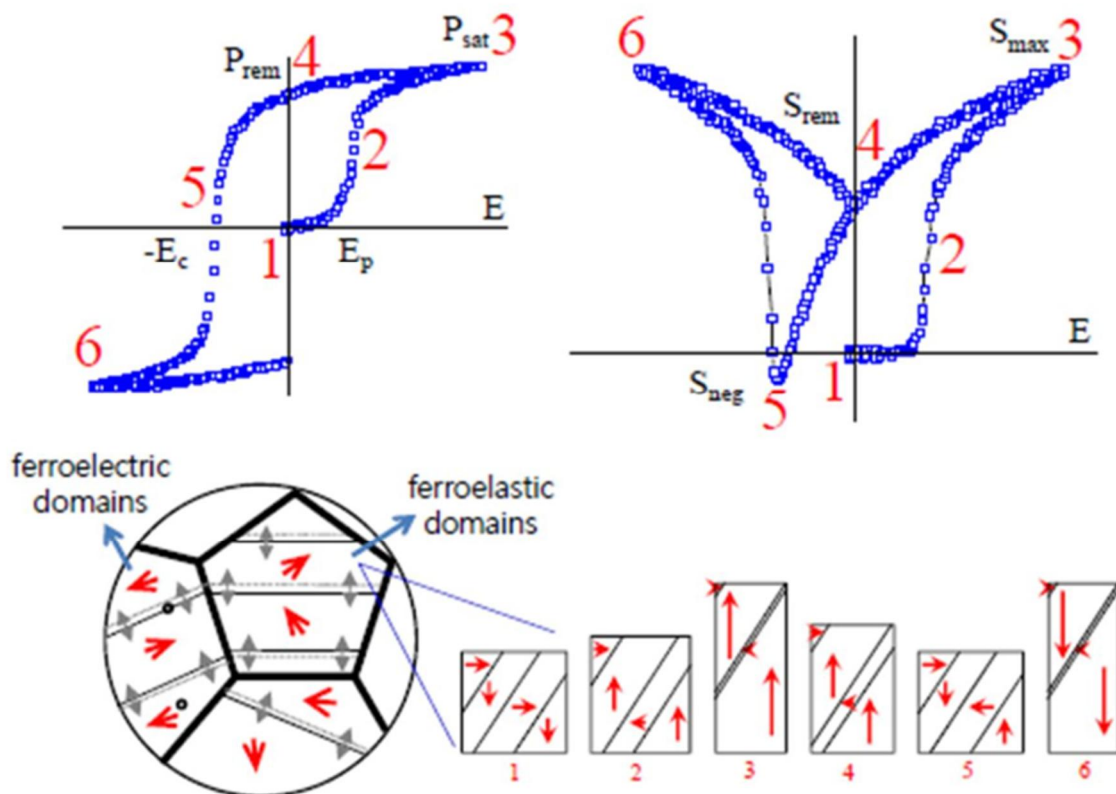


Figure 6. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectric ceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated.

2-4-4. 강유전체 분류

강유전체는 유전, 분극 그리고 상변환 거동에 의해 분류될 수 있다. 정상강유전체는 임계온도에서 상변환이 나타나며, 특정 강유전체는 넓은 온도 범위에서 분산상변환 (diffuse phase transition)이 나타난다. 완화형 강유전체 (relaxorferroelectrics)은

분산 상변환 (diffuse phase transition)과 주파수에 민감한 유전특성을 나타낸다 [27]. Relaxors 는 전형적으로 둘 또는 그 이상의 다른 이온들에 의해 지배될 수 있는 최소한 하나의 결정학적인 site 를 가진다 [38]. 1996 년 Safari 는 구조적인 차원에서 강유전체의 재분류를 하였다. 1) cornersharing oxygen octahedra, 2) compounds containing hydrogen bonded radicals, 3)organic polymers, 그리고 4) ceramic polymer composites. sharing oxygenoctahedra 부분은 페로프스카이트(perovskite) type, 텅스텐 브론즈(tungsten bronze)type, 비스무스 옥사이드(bismuth oxide) 층상구조 그리고 리튬 니오베이트탄탈레이트(lithium niobate tantalite) 화합물로 세부구분 할 수 있다. 본 연구에서는 페로프스카이트 구조인 BNT 계 세라믹에 관심을 두고 세부적으로 조사하였다.

2-5. 분역과 분극 효과

2-5-1. 분역

자발분극 (spontaneous polarization) 현상은 특정 한 방향으로 양이온의 미소이동과 음이온의 반대 방향으로의 미소이동에 의해 단위격자 내에 쌍극자 형성을 수반한다 [24]. 이것은 이웃하는 이온들을 같은 방향으로 이동시키기 위해 강력하게 작용한다 [23]. 국부적으로 인접한 단위격자는 동일한 분극 방향을 가지는데, 이것을 분역(domain)이라고 부른다. 그리고 이러한 분역은 임계온도 (curie temperature)까지 냉각 또는 가열되는 동안에 형성된, 균일하고 자발적인 분극 모멘트를 갖는 영역이다 [24, 25]. 수정(crystal)은 그림 7 과 같이 전형적으로 수직 (perpendicular; 90°) 또는 수평(anti-parallel ;180°)으로 배열된 다수의 작은 분역들로 이루어져 있다. 만약 single ferroelectric axis 이면, 단지 수평 (anti-parallel ;180°) domain 만이 존재하지만 많은 ferroelectric axis 들의 존재는 domain 의 더욱 복잡한 배치로 이어진다.

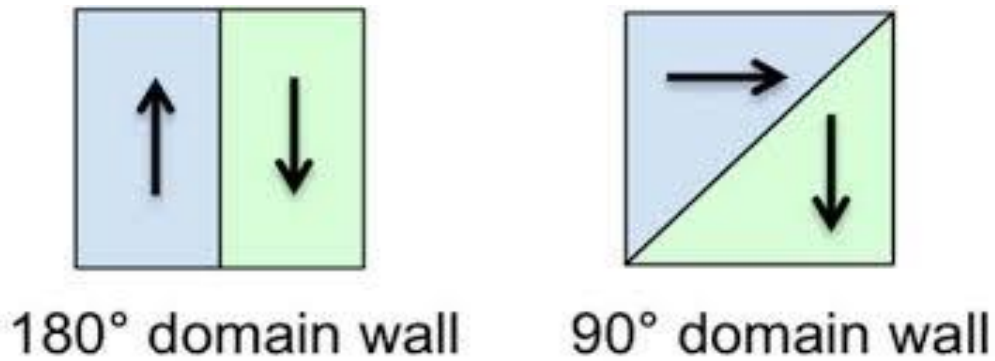


Figure 7. Orientations of 180° and 90° domains.

이와 같은 domain 들은 세라믹의 연마 (polished)되고 화학적인 식각 (chemically etched)된 표면에서 관찰 수 있다. Jaffe et al. (1971) 는 강유전체 BaTiO₃ 세라믹에서 현미경 사진으로 헤링본 무늬 (herringbone pattern)의 domain 구조를 관찰하였으며, Hooton 과 Merz (1955)는 그림 12 에서와 같이 헤링본 무늬 (herringbone pattern)의 domain orientations 을 관찰하였다. 180° domain 구조는 상변화의 결과로써 재료가 극성을 갖게 되었을 때 표면 전하밀도와 자유에너지 최소로 하기 위해 형성된다 [25]. 이 domain 구조는 grain 또는 결정의 zero net polarization 결과로서 파생되며, 비록 전왜 또는 압전 효과 일지라도 아주 작게 나타난다. 90° domain 구조는 grains 내에 상변화가 진행되는 동안에 최소한의 응력 형성되며, 압전 변형율에 있어서 중요하다.

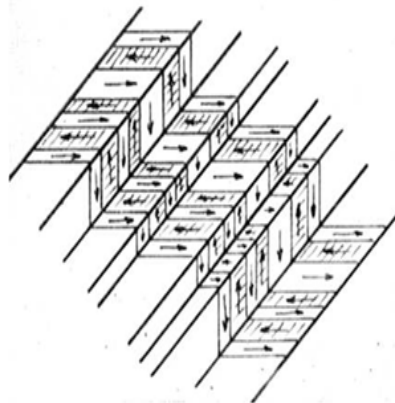


Figure 8. 180° and 90° domains forming herringbone pattern, image reproduced from Hooton and Merz (1955).

2-5-2. 분극 효과

분극 처리시, 상대적으로 큰 DC 전계는 강유전체 세라믹에 인가되며, 항전계 (coercive field ; E_c) 보다 크다. 전계는 일반적으로 domain switching 을 용이하게 하기 위해 승온된 온도에서 인가된다. 어떤 보고에 따르면 강유전특성이 사라지는 임계온도 (Curie Temperature ; T_c) 바로 아래 온도에서 분극처리하는 것을 제안하기도 한다 [26]. 또 다른 연구에서는 분극을 개선하기 위해서 세라믹을 임계온도 T_c 에서 생각하는 동안에 전계를 유지시키는 것의 이점에 대해 보고되기도 하였다 [25]. 또한 상온 (room temperature)에서 분극처리가 가능하지만 일반적으로 이와 같은 경우 더욱 높은 전계가 요구된다. 위에서 언급한 세 가지의 모든 방법들은 인가된 전계의 방향으로 domain 을 정렬시키는 기본적인 원칙은 같다.

2-6. 압전성

2-6-1. 압전 효과와 역압전 효과

압전 세라믹 연구는 1880 년 프랑스의 Curie 형제가 전기석 (tourmaline)에서 처음으로 압전성을 발견함으로써 시작되었다 [32]. 그 후 수정, 로셀염 등과 같은 단결정에서 압전성이 발견되었으며 제 1 차 세계 대전 중 프랑스 물리학자 P. Langevin 이 천연결정체인 수정을 수중 초음파 탐지기에 응용함으로써 압전성에 관한 실제적인 연구와 응용이 시작되었다. 1940 년대까지 단결정이 초음파 탐지기나 레조네이터 등과 같은 압전체 장치에 사용되는 중요한 압전 재료이었으나, 1947 년 미국의 Robert 가 BaTiO₃ 세라믹에 높은 전압을 인가하여 분극(Poling)처리하면 압전성이 개선됨을 발견함으로써 압전 세라믹에 관한 연구가 본격적으로 시작되었다 [33]. 그 후, BaTiO₃ 세라믹에 관한 연구가 다양히 이뤄지면서 초음파 트랜스듀서, 레조네이터, 필터, 압전 센서 등과 같은 광범위한 분야에 응용되었으며 1954 년 Jaffe 에 의해 페로브스카이트 구조를 가지는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계 세라믹이 발견됨에 따라 압전 재료의 응용 및 발전이 크게 확대되었다 [34, 35]. 오늘날 압전 세라믹의 대표적 물질인 PZT 는

통신기기, 의료기기, 음향기기, 초정밀 액추에이터, 초음파 모터 등 가정용에서 첨단 기술 분야까지 광범위하게 응용되고 있다.

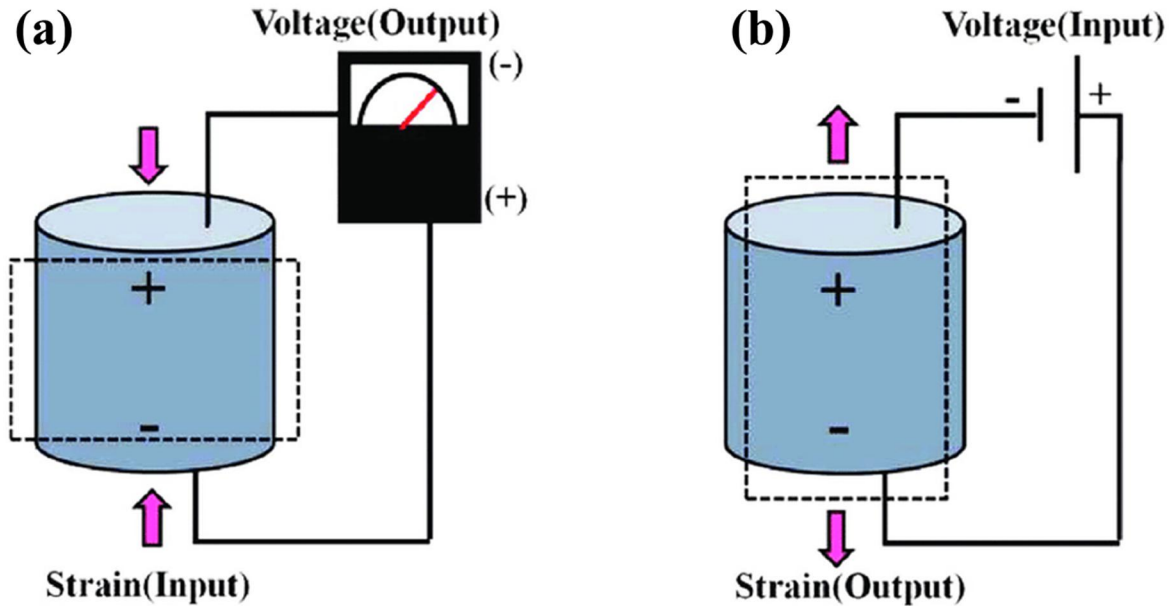


Figure 9. (a) Direct, (b) Converse piezoelectric effect.

전기적 특성과 탄성 특성을 고려한 압전체의 상태방정식은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\text{(압전효과)} \quad D = dT + \epsilon^T E \quad \dots\dots (2-11)$$

$$\text{(역압전효과)} \quad S = s^E T + dE \quad \dots\dots (2-12)$$

이때 D 는 전기 변위(분극), T 는 변형력, E 는 전기장의 세기, S 는 변형, d 는 압전 전하계수, s 는 컴플라이언스이고 ϵ 는 유전율이다. 여기서 d 는 압전 상수로 변위와 변형력 또는 변형과 전기장 사이의 비례상수로, 다음 식과 같이 표현된다.

$$d = D/T = S/E \quad \dots\dots (2-13)$$

d 값이 큰 물질은 초음파나 소리발생기와 같이 운동장치 또는 진동장치에 사용된다. 전압계수 g 는 변형에 의해 유도되는 전기장을 의미하며 $[m \cdot V/N]$ 의 단위를 갖는다. 그리고 d 와 g 사이에는 아래 식 (2-14)의 관계가 있다.

$$g = d/\epsilon = E/T = S/D \quad \dots \quad (2-14)$$

높은 g 값을 갖는 물질은 착화소자와 음향 집진기와 같이 인가된 일정한 변형력에 의해 전압이 유도되는 물질로 적합하다.

2-6-2. 진동 모드

압전세라믹스에 교류 전계를 인가하면 기계적 진동이 여기되는데, 그 진동수가세라믹소자의 탄성정수 및 치수로 정해지는 기계적 공진 주파수에 거의 일치되면 압전공진이 일어난다. 따라서 압전 재료는 응용 범위에 따라서 그림 12 와 같이 여러 가지 진동모드로 나눌 수 있다.

■ 경방향 진동 모드(radial vibration mode) : 그림 10 의 (a)에서와 같이 두께(t)에 비하여 지름(d)이 15 배 이상 큰 원판형 압전체는 아랫면, 윗면에 전극을 도포하고 두께 방향으로 분극(poling)을 걸어준 후 교류신호를 인가했을 때 지름의 크기가 변하는 경방향 진동을 한다. 분극 된 방향인 두께 방향 진동모드(thickness vibration mode)를 생각하기 쉬우나 $d > 15t$ 이므로 두께의 변화량은 매우 미소하여 사실상 무시된다. 즉 횡효과인 d_{31} 효과가 우세한 경우이다.

■ 전단형 진동 모드(shear vibration mode) : 그림 10 의 (b)에서와 같이 z 축 방향으로 분극처리하고 옆면에 전극을 도포한 후 전계 (E_1)를 가하면 전단형 모동의 진동 (S_5)을 얻을 수 있다. 역으로 x 면에서 z 축 방향으로 전단응력 ($\sigma_{31} = T_5$)을 가해주면 x 면에서 전하 (D_1)가 발생한다. 이와 같은 전단모드는 전단응력에 의해 전하가 발생하는 x 면을 온도변화에 의해 초전전하(pyroelectric charge)가 발생하는 z 면으로부터 분리해 냄으로써 온도변화에 대한 영향을 배제할 수 있는 새로운 압전형 가속도센서의 제작을 가능케 한다.

■ 분극방향 진동 모드 (longitudinal vibration mode) : 그림 10 의 (c)에서와 같이 z 축 방향으로 분극처리하고, z 면에 전극을 도포한 후 전계(E_3)를 가하면 분극방향으로의 진동 (S_3)을 얻을 수 있다. 역으로 z 축 방향으로 인장 또는 압축응력 (T_3)을 가하면 z 면에서

전하 (D_3)가 발생한다. 이 진동모드는 압전현상의 가장 기초적인 진동으로서 압전 착화소자 (piezoelectric ignitors)에 응용되고 있다. 분극방향 두께 (t)가 원기둥의 지름 (d) 또는 사각기둥 한 변의 길이보다 2 배 이상 길어야 한다는 조건을 가져야 다른 진동모드를 무시할 수 있다. 두께가 길이보다 2 배 이상 긴 조건을 만족하지 못하면 경방향 진동 (k_p, k_r)과 분극방향 진동모드 (k_{33})가 함께 나타날 수 있다.

▣ 횡진동 모드 (transverse vibration mode) : 횡진동 모드는 그림 10 의 (d)와 같이 d_{31} 효과를 응용한 진동 모드로서 분극 방향의 두께(z)가 얇아 분극 방향과 수직인 방향으로의 변위가 우세한 경우이다. 즉 $(x/z)^2$ 와 $(x/y)^2$ 의 값이 모두 10 이상인 경우에 나타나는 모드이다. 앞의 진동모드와 비교하면 전형적인 압전 세라믹스의 페로브스카이트 결정구조에서 행렬요소가 “0”이 아닌 압전 전하계수(d_{ij})는 d_{31}, d_{33}, d_{15} 이다. $d_{33} \neq 0$ 인 경우는 분극 방향의 진동 모드, $d_{15} \neq 0$ 인 경우는 전단형 모드로 나타낼 수 있다. $d_{31} \neq 0$ 을 이용한 경우는 소자의 형상에 따라 구분되는데, 얇은 원판형 압전체($t > 15d$)는 경방향 진동 모드, 얇은 판상 압전체($(x/z)^2, (x/y)^2 \geq 10$)는 횡진동 모드로 구별된다. 이 외에도 다양한 형상과 진동의 물리적 조건에 따라 여러 가지 모드가 나타날 수 있지만 기본적으로 d_{31}, d_{33}, d_{15} 효과의 조합에 지나지 않는다. 따라서 횡진동 모드도 경방향 진동 모드와 같이 d_{31} 을 이용한 것이다. 본 연구에 사용되는 시편의 진동 모드도 횡진동 모드를 사용한 것으로 압전 상수 d_{31} 의 크기가 변위량에 직접적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

▣ 쥘 두께 진동 모드 (laterally-clamped thickness vibration mode) : 그림 10 의 (e)와 같이 쥘 두께 진동 모드는 d_{31} 효과가 충분히 일어날 수 있는 압전체의 분극 방향에 수직인 방향을 고정시켜 그 방향으로의 변형을 강제로 억제하고 두께방향 (3 축)으로의 변형만을 가능하게 한 진동 모드이다.

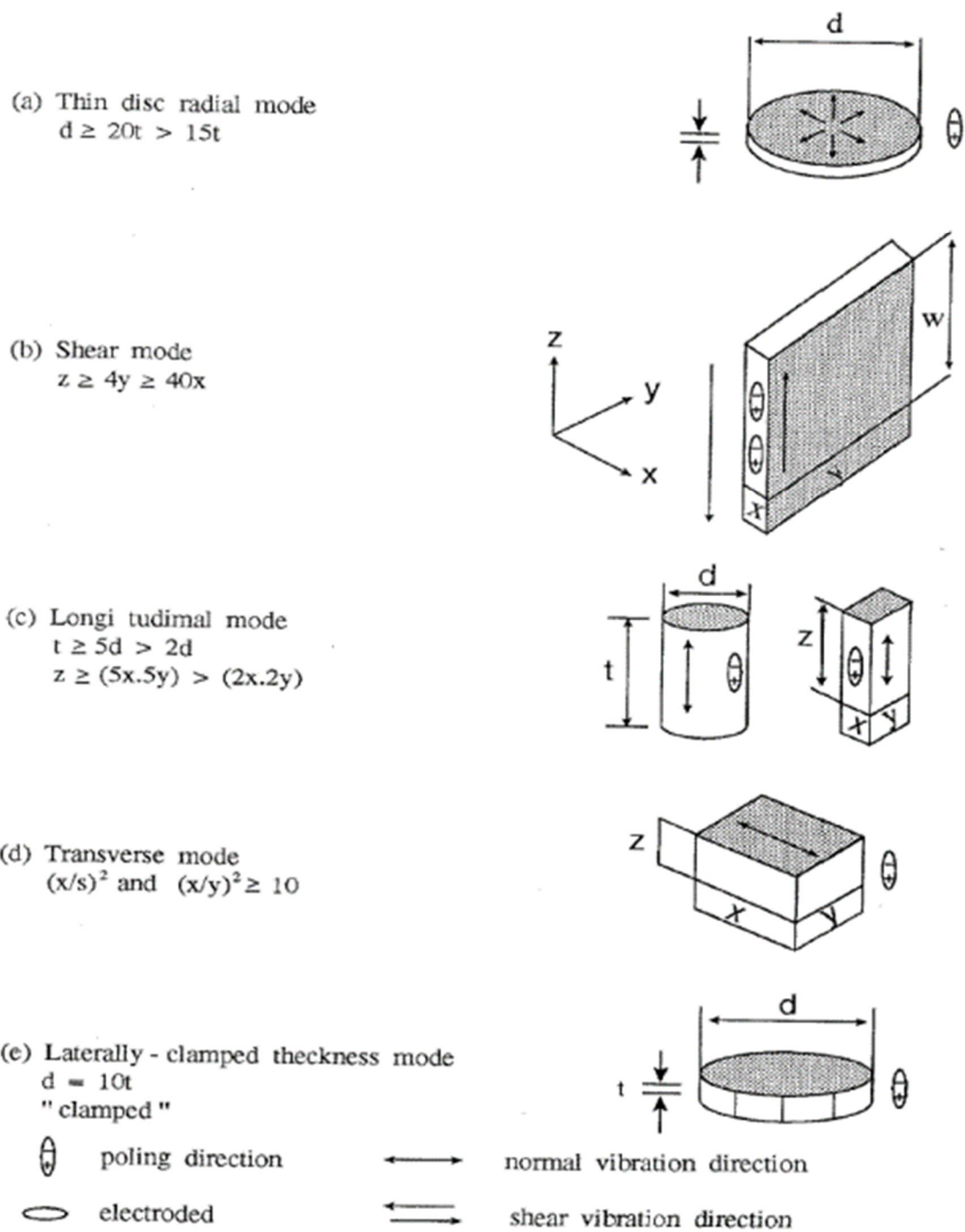


Figure 10. Piezoelectric vibration modes.

2-6-3. 압전특성 평가

탄성체에 응력 (stress; T)이 작용하면 응력과 일차관계에 있는 변형 (strain; S)이 생긴다. 그런데 32 결정군은 응력에 의하여 변형을 생성시킬 뿐이지만, 나머지 20 결정군 속에서 전기적으로 도체가 아닌 것은 변형 이외에 전기분극 (polarization; P)도 생성된다. 이것이 바로 압전성인 것이다. 이러한 압전현상을 표현하는 기본 식은 여러 형식이 있고, 실제로 이용되는 진동형태 및 압전체의 모양 등에 따라 필요한 형식을 사용하면 된다. 그리고 밀도, 치수, 공진주파수 및 공진임피던스 등의 기본적인 몇 가지를 측정하여 압전세라믹스의 재료정수를 구하며 전기기계결합계수, 압전정수, 유전상수와 유전손실, 탄성정수와 기계적 품질계수, 밀도 등이 중요한 재료정수이다. 그 중에서 특히 압전액추에이터용 세라믹스에서 평가되어야 할 재료특성을 다음에 나타내었다.

■ 전기기계결합계수 (electro-mechanical coupling factor, k_p)

압전세라믹스를 실제의 압전소자로 사용하기 위해서는 이것의 성능을 평가할 필요가 있다. 압전소자의 성능은 일반적으로 전기적 에너지와 기계적 에너지의 결합 효율로 평가되며, 이 결합효율을 전기기계결합계수라 정의한다. 전기기계결합계수는 인가된 전기에너지가 기계적인 에너지로 변환되는 효율 또는, 가해진 기계적인 에너지가 전기적인 에너지로 변환되는 효율을 나타내는 것으로 압전체에서 중요한 정수이다.

■ 기계적품질계수 (mechanical quality factor, Q_m)

일반적으로 품질계수라 하면 유전적품질계수 (dielectric quality factor, Q_e)와 기계적품질계수 (mechanical quality factor, Q_m)를 총칭하는 것이다. 유전적품질계수 Q_e 는 주로 콘덴서의 품질을 나타낼 때 사용되며 유전손실 (dielectric loss, $\tan \delta$)의 역수로서 공진주파수 이하의 주파수에서 평가된다. 한편 재료에 탄성응력을 가했을 때 변형 (strain)에도 위상 지연 (δ_m)이 생기므로 이에 의한 탄성적 손실 (내부손실)을 탄성 compliance (s)라 하며 흔히 복소수 s^* 로 나타내면 $s^* = s' - js''$ 가 되는데, 이때 기계적 손실 $\tan \delta = 1/Q_m = s''/s'$ 로 정의되며, 진동자의 기계적품질계수 Q_m 은 이의

역수로 주어진다. 일반적으로 세라믹 압전소자에서 기계적품질계수는 10 ~ 1,000 의 범위이고, 수정은 100,000 이상의 높은 값을 가진다. 그러나 진동을 이용한 변위소자에 응용할 때에는 기계적품질계수가 낮은 값을 가져야 손실이 적은 효과적인 소자를 제작할 수 있다. 따라서 최근에 품질계수를 낮추기 위하여 이력현상을 줄이는 복합 3 성분계 32 세라믹스의 합성, 압전세라믹과 고분자를 복합화한 저손실 복합압전체의 개발 등 각종연구가 진행되고 있다 [39].

▣ 압전 전하계수 및 압전 전압계수

분극방향 진동모드의 압전 전하계수 (d_{33})는 3-면에 일정한 압축 또는 인장응력이 3 축 방향으로 가해졌을 때 (T_3) 3-면에서 발생하는 전하량 (D_3)의 척도이며, 역으로 일정한 전계를 3-면에 가했을 때 (E_3) 압전체의 3-축으로 변형율 (S_3)을 나타내는 계수이다. 또한 손쉽게 측정할 수 있는 Piezo- d_{33} meter (ZJ-6B, Chinese Academy of Sciences, China)를 이용하여 샘플 홀더에 곧 바로 끼워 측정할 수 있다.

2-7. 무연 압전 세라믹스

2-7-1. 무연 압전 세라믹스 개요

지금까지 개발된 무연 압전 세라믹스를 독일의 J. Rödel 교수 그룹은 다음과 같이 네 가지 시스템으로 분류하였다 [40]. 첫 번째는 $BaTiO_3$ (BT)이다. BT에 변성제로 $CaTiO_3$ 와 $BaZrO_3$ 를 이용한 $(Ba,Ca)TiO_3-Ba(Zr,Ti)O_3$ (BCZT)는 PZT를 넘는 높은 변형 특성과 약 $100^\circ C$ 의 큐리 온도를 가진다. 두 번째는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN)이다. KNN은 변형 특성은 낮지만 약 $450^\circ C$ 의 높은 큐리 온도를 가진다. 세 번째는 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ (BNT)이다. BNT는 약 $290^\circ C$ 의 탈분극 온도 (T_d)를 가지며, 조성 변화를 통해 탈분극 온도를 낮출 수 있다. 네 번째는 BNT를 이용한 초기 압전 세라믹스 (incipient piezoelectric ceramics)이다. 이 세라믹스는 전계 인가를 통해 에르고딕 완화형 강유전체 (ergodic relaxor)에서 강유전상으로의 가역적 상전이를

통해 높은 변형 특성을 보이며, SrTiO₃ (ST)를 변성제로 사용한 BNT-ST, (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT), (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ (BNT-BKT), 이들을 고용체로 이용한 조성 등이 있다. Bi 기반 과 Nb 기반 무연 세라믹의 연구가 활발히 진행되고 있다. 두 물질 모두 PZT 계와 유사한 상전이 (morphotropic phase boundary: MPB)영역을 가지고 있으며 이 영역에서 높은 압전 특성을 보여주고 있다. 그러나 이러한 재료들은 낮은 임계 온도, 난(難)분극 그리고 낮은 상대 밀도 등과 같은 몇 가지 극복해야할 문제점들이 여전히 남아있고 이들 중 그 어느 시스템도 기존의 PZT 계가 가진 다재다능함에는 미치지 못하지만, 일부 특화된 응용에 있어서는 PZT 계를 대체할 충분한 가능성을 보인다는 점은 누구도 부인할 수 없다. 특히 BNT 계열의 무연 압전체 중 특정 조성의 경우 빠르고 큰 움직임을 요구하는 액추에이터로의 응용이 기대되는 거대변형이 보고되고 있는 바이다. 앞서 언급한 네 가지 종류의 압전 세라믹스 중에, 초기 압전 효과를 가지는 완화형 강유전체는 열적, 반복 안정성, 변형 특성이 상대적으로 뛰어나기 때문에 이를 활용하여 상업적으로 응용하기 위한 활발한 연구가 이루어지고 있으며 현재까지 연구된 무연 압전 세라믹스를 표 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Bi-based piezoelectrics.

Year	Research institution	Composition	T _m (°C)	ε _r	S _{max} /E _{max} (pm/V)	Ref.
2019	Xi'an Jiaotong University	Bi _{0.5} (Na _{1-x} K _x) _{0.5} TiO ₃	323		250	41
2019	Univ. of Ulsan	(0.99-x)Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ -0.01KTaO ₃ -xSrTiO ₃			793	42
2019	Changwon National University	0.965Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.035BaTiO ₃			196	43
2019	Northwestern Polytechnical University	[(Na _{1-x} K _x) _{0.5} Bi _{0.5}]Ti _{0.985} Ta _{0.015} O ₃	280		894	44
2019	Tsinghua University, Beijing	0.82(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -(0.18-x)BaTiO ₃ -x(Bi _{0.5} Na _{0.5})(Mn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃			114	45
2018	Sheffield Hallam Univ.	Bi _{0.487} Na _{0.427} K _{0.06} Ba _{0.026} Ti _{0.98} Nb _{0.02} O ₃	286	1000	573	46
2018	Univ. of Ulsan	(1-x)Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ -xSrTiO ₃			620	47
2018	Huazhong University of Science and Technology	0.76Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.24SrTiO ₃ Modified-AgNbO ₃			700	48
2017	Iowa State University	(1-x)(0.8Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.2Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃)-BiCoO ₃			916	49

2017	Tongji University	$(1-x)(0.8\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-x\text{SrTiO}_3$			462	50
2017	Beijing Center for Physical and Chemical Analysis	$(\text{CaBi})_{1-x}(\text{LiMn})_x\text{Bi}_6\text{NbTi}_5\text{O}_{24}$	-	143	-	51
2017	Shangdong University	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	534	-	-	52
2017	College of Dupage	CBT-0.025LiCe	-	172	-	53
2017	Xi'an Jiaotong Univ. China	$0.94\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_0.5\text{TiO}_3-0.06\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.95}$	-	-	916	54
2016	Iowa state Univ. USA	BNT-2.5Nb	-	-	1400	55
2016	Univ. of Ulsan	La doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.09})\text{TiO}_3$	-	-	857	56
2016	Liaocheng Univ. China	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_0.935\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_0.02\text{O}_3$	260	5500	844	57
2015	Huazhong Univ. China	$0.7[0.91\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-0.03\text{AgNbO}_3] / 0.3[0.93\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.07\text{BaTiO}_3]$	-	-	824	58
2015	Changwon National Univ.	$0.96[\{\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\}_1\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3]-0.04\text{SrTiO}_3$	-	-	760	59
2014	Univ. of Ulsan	BNKT-BNKLTT	-	-	761	60
2014	Technische Univ. Darmstadt	$0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$	-	-	600	61
2013	Hefei Univ. of Technology	$0.94(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	320	4500	126	62
2013	Liaocheng Univ.	$0.9775(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_0.94\text{Ba}_0.06\text{TiO}_3-0.0225\text{BiAlO}_3$	250	1687	204	63
2012	National Institute of Materials Physics	$0.95[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3]-0.05[\text{BaTiO}_3]$	248	1080	77	64
2012	Liaocheng Univ.	$0.9(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_0.94\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-0.07\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-0.03\text{BiAlO}_3$	237	4000	217	65
2011	Univ. of Ulsan	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.41-x}\text{K}_{0.09}\text{Li}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$	-	-	727	66
2011	Univ. of Ulsan	$(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{LiTaO}_3$	242	1500	443	67
2011	Korea Electrotechnology Research Institute	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_0.5\text{TiO}_3-\text{BiAlO}_3$	-	-	725	68
2010	Technische Univ. Darmstadt	BNT-BKT-KNN	-	-	575	69
2010	Univ. of Ulsan	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	280	2093	641	70
2010	Univ. of Ulsan	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$	246	1606	614	71

2009	Technische Univ. Darmstadt	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{)NbO}_3$	-	2320	560	72
2008	Tokyo Univ. of Science	$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBa(Al}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{)O}_3$	-	-	532	73
2008	Tokyo Univ. of Science	$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xNaNbO}_3$	-	-	259	74

2-7-2. 초기 압전 효과

일반적인 강유전 재료는 분극화(poling) 처리를 통해 강유전 분역들을 한 방향으로 정렬해 주면 영구 압전체(permanent piezoelectrics)로 사용할 수 있다. 분극화의 원리는 주지하다시피 분역의 재배열 결과 유도되는 분극량과 일치하는 전극에 유도된 전하들이 형성하는 탈분극 전기(depolarization field)가 상쇄하는데 기인한다. 여기서 주목할 부분은 분극화의 결과 유도되는 영구 압전성은 없던 성질이 새로 만들어지는 것이 아니라 분극화 이전에도 이미 미세하게 존재하고 있었으나 그 배열이 무작위여서 정렬 과정을 통하지 않고는 외부로 드러나지 않을 뿐이라는 점이다. 엄밀하게 말해서 강유전 세라믹스는 분극화 이전이나 이후나 모두 압전체의 범주에 들어간다고 할 수 있다.

강유전 재료의 경우, 변형량을 향상 시키는 것과 일반적인 압전 특성을 향상시키는 것은 상충 관계(trade-off relationship)에 있다. 극단적인 예로 특정 재료가 가진 최대의 변형량을 얻기 위해서는 분극화를 통해 유도된 압전성이 전기장의 제거와 함께 완전히 사라져 잔류변형이 0 이 되는 상태를 구현하면 된다는 의미다. 큐리점 보다 조금 높은 온도에서 BaTiO_3 (BT)와 같은 상온 강유전체에 전기장을 가하는 경우를 생각해 보자. 이 온도에서 BT 는 상유전(paraelectric) 상태이다. 하지만, Landau-Ginzburg- Devonshire (LGD) 현상학적 모델이 이미 예측하고, BaTiO_3 단결정을 통해 실험적으로 검증된 것처럼 특정 세기 이상의 전기장이 가해지면 상유전에서 강유전으로 상전이가 일어난다[75].

그림 11 은 실제 LGD 모델을 이용해서 큐리점보다 조금 높은 온도에서 예측된 분극 및 변위 이력곡선이다. 전기적 사이클 과정 중 가역적으로 반복되는 상유전과 강유전 간의 상전이를 이중 분극 이력곡선(double polarization hysteresis)을 통해 확인할 수 있다. 여기서 한 가지 주의할 것은, 이중 분극 이력곡선은 통상적으로 알려진 것과 달리 재료의 반강유전성(antiferroelectricity)에 대한 필요충분조건이 아니라는 점이다. 즉, 전기장이 가해지지 않은 상태에서는 어떠한 형태이든 거시적으로 상유전 상태를 유지하다가 특정

세기 이상의 전기장에 가해질 때 강유전상이 유도될 수 있는 재료에서는 언제든지 이중분극 이력곡선을 관찰할 수 있다는 의미이다. 이중 분극 이력곡선을 수반하는 상전이는 앞서 언급한 것처럼 잔류 변형이 없어 일방향 사이클에서 재료가 가질 수 있는 최대 변형값을 수반한다. 그림 11 에 제시된 것과 같은 분극/변형 이력곡선을 보이는 재료들에서는 아예 없거나 무시할 수 있을 정도로 작은 압전특성이 전기장의 인가와 함께 증폭되는데, 이런 의미에서 이들 재료를 통칭하여 초기압전 (incipient piezoelectric) 세라믹스라고 부른다 [75].

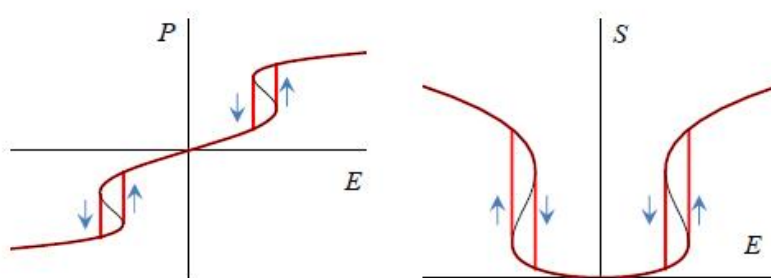


Figure 11. Polarization and strain hysteresis loop predicted by Landau–Ginzburg–Devonshire model at a temperature slightly above T_0 [37].

초기압전 효과는 상유전 또는 반강유전과 강유전 사이의 가역적 상전이를 통해 기존 강유전 압전 재료에서 기대하기 힘든 수준의 높은 변형을 보장한다. 하지만, 일반적인 상유전/강유전 간 상전이를 통한 초기압전 효과의 경우 온도 증가에 따른 상전이 전기장 값의 증가폭이 너무 크기 때문에 [75] 현실적으로는 아주 좁은 온도 영역에서만 높은 변형 값을 구현할 수 있다. 반강유전/강유전 간 상전이를 통한 초기압전체의 경우 상전이 과정에서 큰 부피변화를 동반하기 때문에 [76] cycling 과정에서 기계적 안정성이 떨어지므로 액츄에이터로의 응용에는 다소 부적합한 측면이 있다. 반면, 다음 장에서 소개할 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)에 기반한 초기압전 효과는 상대적으로 우수한 온도 안정성과 cycling 에 대한 기계적 안정성 등으로 인해 향후 액츄에이터로의 응용이 크게 기대된다.

2-7-3. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스

BNT-BT 시스템은 1991 년 Takenaka 등 [78] 에 의해 보고된 대표적 무연 압전 시스템으로 두 가지 흥미로운 이슈로 지금까지도 많은 연구가 진행되고 있다. 첫 번째 이슈는 BNT 에 6 ~ 7 mol%의 BT 를 고용할 때 형성되는 것으로 알려져 있는 상경계 (morphotropic phase boundary; MPB)의 결정학적 정체성 및 특성에 대한 것이고, 두 번째 이슈는 반강유전상이 순수 BNT 에서 대략 85BNT-15BT 에 이르는 넓은 조성 영역에서 고온상으로 존재한다는 것에 대한 사실 여부이다. 현재 두 가지 이슈에 대한 논란은 BNT-BT 시스템이 완화형 강유전체임이 밝혀지면서 어느 정도 잦아드는 분위기이지만 [66], 여전히 소위 상경계 근처의 조성들에서 관찰되는 전기장의 세기에 따른 복잡한 상전이 거동에 대해서는 이해가 부족한 상태이고, 다양한 측정 기술을 통한 연구가 활발히 진행되고 있다 [80-82]. 현재 논의의 중심인 초기압전성에 기인한 거대변형은 Zhang 등 [83, 84] 에 의해 $(94-x)\text{BNT}-6\text{BT}-x\text{KNN}$ 시스템에서 처음 보고되었다. 이들은 소위 상경계 조성으로 알려진 94BNT-6BT 의 BNT 를 KNN 으로 점진적으로 치환하면서 변형 이력곡선의 변화를 분석하던 중, 그림 12 (a)에서 보는 것처럼 2 mol%의 KNN 이 치환되는 경우 홀연히 ~0.45%의 거대 변형이 유도됨을 관찰하였다. 나아가 KNN 을 추가적으로 치환하는 경우 전체 변형의 규모가 이력의 감소와 함께 점차 줄어들면서 변형 기구가 전왜 변형 특성으로 수렴함을 추가로 확인하였다 [73]. 최초 보고 당시에는 거대변형의 기구에 대해 이해가 부족했기 때문에 거대변형이 반강유전과 강유전 사이의 가역적 상전이에 기인하는 것으로 제안하였으나, 이후 추가적으로 진행된 체계적인 연구를 통해 이 거대변형이 상유전과 강유전 사이의 가역적 변화에 기인하는 것이고 [85], 다음 장에 자세히 설명한 것처럼 이상유전상은 KNN 의 치환을 통해 BNT-BT 시스템의 고온 에르고딕 완화형 강유전상이 상온으로 유도된 것임이 밝혀졌다 [80]. 또한 흥미롭게도 2018 년 An 등에 의한 논문에 따르면 $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ 의 SrTiO_3 의 함량비에 따라 미세구조와 결정구조 그리고 전기적 특성에 대해 연구 및 보고하였다. 그 중 26 mol%의 ST 를 변성시킬 경우, Nonergodic relaxor 에서 Ergodic relaxor 로의 상전이가 진행되고 상대적으로 낮은 4kV/mm 의 전계에서 우수한 거대 변형이 유도되는 것을 보고하였다 [17].

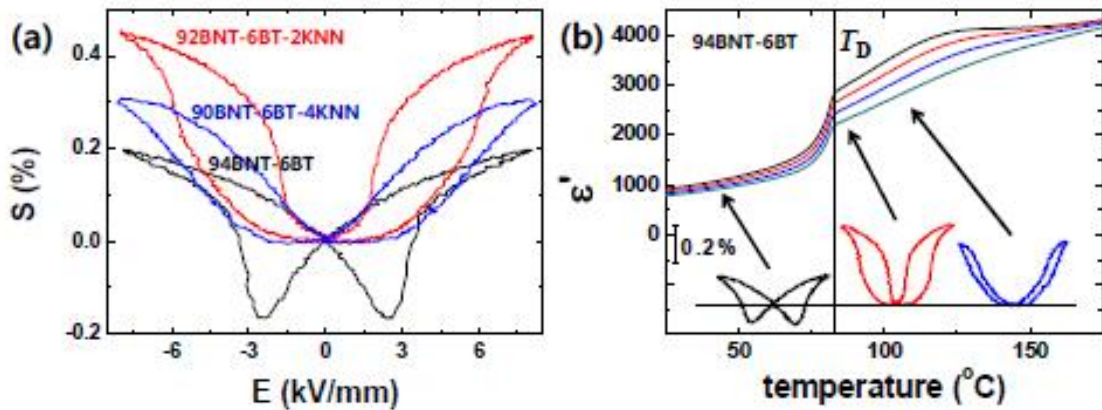


Figure 12. (a) Electric-field-induced bipolar strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of giant strain. (b) Temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the depolarization temperature (T_D) [79].

여기서 잠깐 BNT-BT-KNN 시스템에 대한 보다 명확한 이해를 위해 완화형 강유전체에 대해 간략하게 확인해 보자. 그림 12는 완화형 강유전체를 고온에서 소위 탈분극 온도 (depolarization temperature; T_D)라고 부르는 온도 이하로 냉각한 후 분극화 처리를 하고 다시 탈분극 온도 이상으로 가열하는 과정에서 미세조직적으로 일어나는 일련의 상황을 개략적으로 보여준다. 입방(cubic) 결정상을 가지는 고온에서는 재료가 상유전 상태에 있는데, 차츰 냉각되어 최초의 전기 쌍극자(electrical dipole)가 형성되는 온도인 번즈 온도(Burns temperature; T_{Burns})[86, 87]에 이르면, 유전상수가 증가하면서 상유전에서는 나타날 수 없는 복굴절 등과 같은 성질이 발현되기 시작한다. 상유전과 뚜렷이 구분되는 이 상태의 재료를 에르고드 완화체(ergodic relaxor; ER)라고 부른다. 에르고드 완화체는 전기 쌍극자와 열에너지의 상호작용의 결과에 따라 그 특성이 결정된다. 온도가 낮아지면 열에너지는 계속해서 감소하는 반면 전기 쌍극자의 밀도는 증가하기 때문에, 전기쌍극자간 연관성(correlation)이 증가하면서 재료 내부에 동일한 방향으로 정렬된 전기 쌍극자의 모임인 수 나노미터 크기의 극나노영역(polar nano region)이 형성되기 시작한다 [88]. 극나노영역이 형성되기 시작하면서 유전상수 값에 주파수 의존성이 뚜렷이 나타나기 시작한다. 이 유전상수 값의 주파수 의존성은 극나노영역의 크기 및 분포에 밀접한 관련이 있는데, 일반적으로 크기가 크고 분포가 넓을수록 주파수 의존도는 더 커진다. 극나노영역이 일정 크기 이상이 되면서 측정 주파수에 반응하지 못하는 극나노영역의 수가

증가하게 되는데, 그 결과 주파수에 의존하는 유전상수 최대값이 나타나게 된다. Viehland 등 [89-91] 은 극나노영역의 속도론을 연구하는 과정에서 극나노영역의 활성화 에너지가 Vogel-Fulcher 관계식으로 예측되는 냉각온도(Vogel-Fulcher temperature; T_{VF})라고 불리는 특정온도에 이르면 발산함을 실험적으로 보여주었고, 이 온도 이하에서의 상(phase)을 비에르고드 완화체 (nonergodic relaxor; NR)라고 명명했다.

원리적으로 에르고드 및 비에르고드 완화체를 각각 물과 얼음에 비유하면 그 차이를 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 에르고드 완화체는, 물분자가 끊임 없는 병진 운동을 하고 있음에도 불구하고 거시적인 물의 상태를 온도의 함수로 묘사할 수 있는 것처럼, 통계적으로 처리 가능한 동적인 극나노영역을 가진 시스템으로 이해하면 된다. 반면에, 비에르고드 완화체의 경우 얼음을 구성하는 물분자 같이 공간적으로 정적인 극나노영역을 가진 시스템이라고 할 수 있다. 실용적인 측면에서 두 완화체의 결정적인 차이점은, 비에르고드 완화체의 경우 외부에서 인위적으로 전기장을 가하면 비가역적으로 강유전체로의 상전이를 일어난다는 점이다 [90, 92]. 이는 비에르고드 완화체의 경우 분극 이력 곡선만으로는 일반적인 강유전체와 구분할 수 없음을 의미한다. 유도된 강유전상은 재료를 탈분극 온도 (현상학적으로 냉각온도와 밀접한 연관을 가지고 있지만, 정확하게 일치할 필요는 없다.) [79] 이상으로 가열해 주어야만 제거할 수 있다. 하지만, 에르고드 완화체의 경우 구성하고 있는 극나노영역의 동적 특성으로 인해 특정 크기 이상의 전기장이 인가되면 쉽게 강유전상으로 전이되지만, 전기장을 제거하면 이내 처음 에르고드 완화체로 되돌아간다.

그림 13 은 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT 의 분극 처리 후 측정된 온도에 따른 유전상수 변화 및 온도에 따른 변형이력곡선이다. 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT 가 분극 처리 후 강유전상으로 전이했음을 억제된 유전상수의 주파수 의존성 및 전형적인 나비모양 변형 곡선을 통해 확인할 수 있다. 여기서 분극 처리된 94BNT-6BT 를 탈분극 온도 이상으로 가열해서 측정한 변형 이력곡선을 주목해보자. 이 온도 영역에서 재료의 상태는 에르고드 완화체인데, 그 변형 이력곡선의 모양이 92BNT-6BT-2KNN 의 그것과 정확하게 일치함을 확인할 수 있다. 이는 BNT 를 KNN 으로 치환하는 과정에서 발견된 거대변형이 화학적 치환으로 인한 탈분극 온도의 감소와 밀접한 연관을 가지고 있음을 시사한다. 실제로 거대변형을 나타내는 조성의 탈분극 온도가 상온보다 조금 아래 있음이 BNT-BKT-ST 시스템에서 실험적으로 관찰된 바 있다 [93].

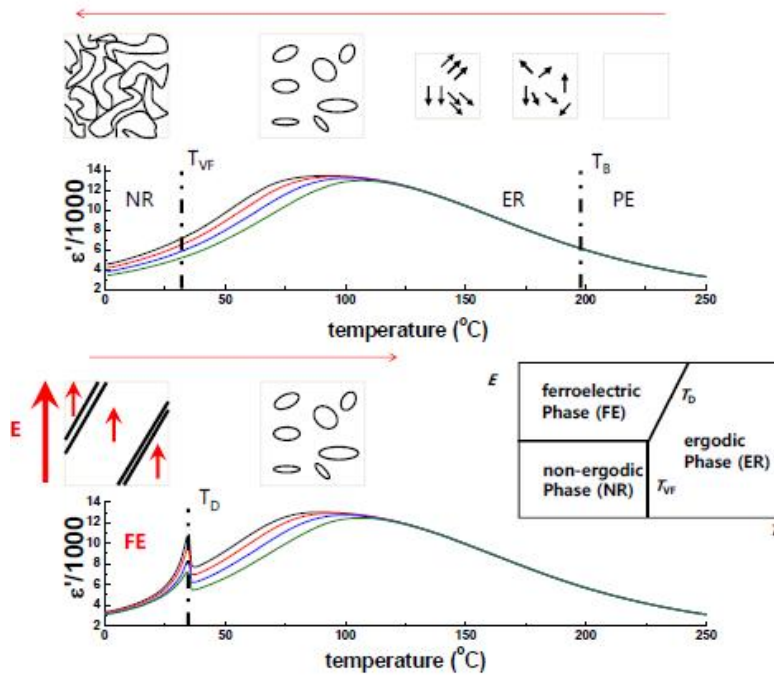


Figure 13. Schematic illustration summarizing the current understanding of relaxor ferroelectrics (PE: paraelectric, ER: ergodic relaxor, NR: nonergodic relaxor, FE: ferroelectric) [21].

2-8. 압전 세라믹스의 소결

소결은 분말 입자들을 열적 활성화 과정을 거쳐 분말을 원료로 사용해 만들어진 성형체를 고온에서 치밀화시키는 과정을 의미한다. 이때 분말성형체의 밀도는 40 ~ 60%에서 소결이후 80 ~ 99.9% 까지 증가하며 부수적인 현상을 동반하게 된다. 가장 대표적인 동반현상은 입자 크기의 변화로서 소결 과정 중에 입자 크기가 10 배 이상 증가하는 것이 흔히 관찰된다. 따라서 치밀화와 입자성장은 대표적인 소결현상이라고 할 수 있다. 치밀화와 입자성장이 일어나는 소결 과정은 표면 혹은 계면에너지의 변화와 직접적인 관련이 있다. 치밀화를 통해 입자의 표면적이 줄어들고, 입자성장을 통해 입자와 입자사이의 계면의 면적도 줄어든다. 이러한 에너지의 변화가 물질의 이동을 촉진하는 역할을 한다. 이외에도 소결 과정 중에 화학적인 합성반응이 치밀화 및 입자성장과 동시에 일어나기도 한다. 소결의 구동력은 소결의 구동력은 열역학적으로 시스템 전체의 표면에너지를 줄이는 것이다. 벌크에 비해 계면 (interface)에는 잉여에너지 (excess energy)가

있으므로 소결 중 표면에너지는 입자들이 치밀화, 조대화되는 과정에서 감소된다. 소결 공정상 변수에는 온도, 시간, 분위기, 소결 압력 등이 있다. 입자가 소결되는 과정은 입자들이 서로 붙어서 목이 형성되는 초기 단계, 기공이 고립되기 전까지 상대밀도가 약 93% 가량 되는 중기 단계, 그 이후를 말기 소결로 나눌 수 있다. 초기단계에는 목 크기 및 수축이 매우 적으며 입자크기가 원료 분말 크기 보다 작거나 같은 상태이며, 약 2~3%의 밀도가 증가하며 개 기공 (open pores) 상태를 보인다. 중간 단계에서는 기공이 둥글게 변화하며, 조밀화가 이론밀도에 92~93%에 도달하며, 입자성장이 발생하여 입자의 크기가 원료 분말 크기보다 커진다. 마지막으로 말기 단계에서는 기공의 구형화 또는 폐기공화가 일어나며 입자성장이 지속, 확대된다.

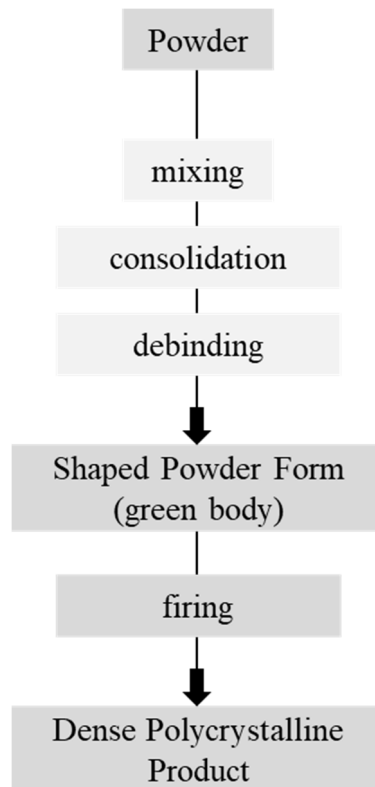


Figure 14. Basic flow chart for the production of polycrystalline ceramics by firing of consolidated powders.

소결은 치밀화가 이루어지는 기술적인 방법에 따라 상압소결 (Normal Sintering), 가압소결 (Pressure Sintering), 스파크 플라즈마소결 (Spark Plasma Sintering), 반응소결 (Reaction Sintering) 등 크게 4 가지로 분류된다. 상압소결은 통상의 소결공정으로 성형체를 대기압의 공기 혹은 불활성 분위기의 고온에서 열처리해 치밀화하는 방법이다. 가압소결은 소결체의 외부에서 압력을 가해 치밀화하는 방법이다. 스파크 플라즈마소결은 소결체에 압력을 가함과 동시에 고전류의 펄스를 흐르게 함으로써 저온에서 치밀화하는 기술이다. 마지막으로 반응소결은 소결 과정 중에 외부로부터 제품 내로 물질의 이동이 발생해 새로운 소재가 합성되면서 치밀화가 일어나게 한다.

■ 마이크로파 소결법 (Microwave Sintering Method) : 세라믹스의 소결에 마이크로웨이브를 이용하려는 연구는 근래에 와서 더욱 활발히 진행되고 있는데 마이크로웨이브 소결이란 마이크로웨이브 에너지를 열원으로 사용하여 소결을 행하는 것으로서 일반 소결과는 근본적으로 다른 차이점을 갖는데 일반 소결의 경우 열은 외부의 열원에서 발생되어 시편에 전도, 복사 되어 소결되지만 마이크로웨이브 소결의 경우에는 시편 자체가 발열하므로써 소결이 이루어진다. 마이크로웨이브 소결은 내부 및 부피 발열에 의해 시편 내부의 온도 구배 및 열흐름 방식이 일반 소결과 반대 현상을 나타내며 이런 특성으로 인해 복잡한 시편도 매우 빠르고 균일하게 소결할 수 있고 열 응력을 감소시켜 균열 방지 및 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다. 이런 특성으로 인해 마이크로웨이브의 마이크로파 소결시 매우 짧은 유지시간에도 불구하고 일반 전기로 소결에 비해 기공이 거의 없는 치밀한 미세조직이 얻어짐을 알 수 있다. 또한 빠른 승온속도와 짧은 유지시간에 의해 입자성장이 억제되어 미세한 입자로 구성된 치밀한 소결체가 얻어짐을 알 수 있다. 세라믹의 소결에 있어 전통적인 소결 방법에 비해 마이크로 웨이브 소결 방법은 90% 정도의 시간을 줄일 수 있고 사용되는 에너지를 20 ~ 80%까지 줄일 수 있다 [136, 137].

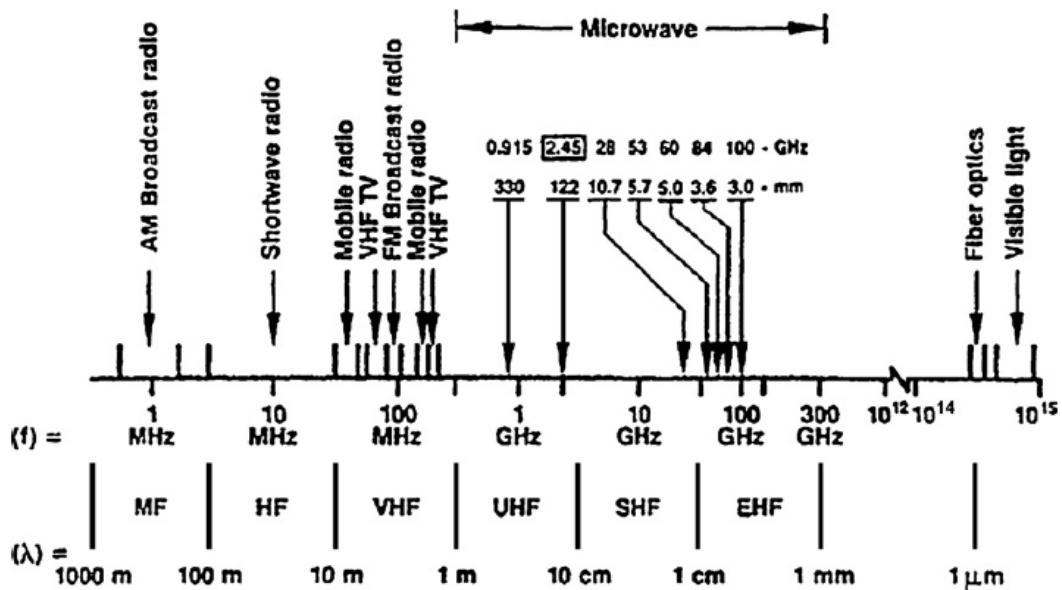


Figure 15. Electromagnetic spectrum and frequencies used in microwave sintering processing [138].

■ 방전 플라즈마 소결법 (Spark Plasma Sintering Method) : 방전 플라즈마 소결 기술은 대전류 펄스 통전 소결법이라고도 한다. 에너지 절감, 환경저부하형, 쾌속, 반응성 소결, 자성에너지 지원 등을 특징으로 하는 새로운 재료 합성 기술이다. SPS 소결에서는 피가공 원료로 분말을 사용하는 자기발열방식 ‘형소결 기술’을 기본으로 하고 있다. SPS법은 압분체 입자 간극에 4~20V 정도의 저전압으로 평균 출력 전류 500 ~ 30,000A의 펄스상 on-off 직류 대전류를 연속적으로 인가, 열적, 기계적, 전자적 에너지를 소결 구동력으로서 이용하고 있는 점에 큰 특징이 있다. 일반적으로는 매분 20 ~ 200°C 정도의 승온 속도로 이용되고 있는데, 500 ~ 1,000°C/분의 초급속 승온이 가능한 것도 특징이다. SPS법은 on-off 대전류 펄스 통전 효과에 의한 물질 입자 간의 표면 확산 현상이 지배적인 프로세스이며, 이 반응성 급속 승온 소결 효과나 전계 확산 효과에 의해 치밀화 속도가 촉진되어 입자 성장을 억제하면서 나노 재료를 나노 사이즈 그대로 벌크화할 수 있는 장점이 있다.

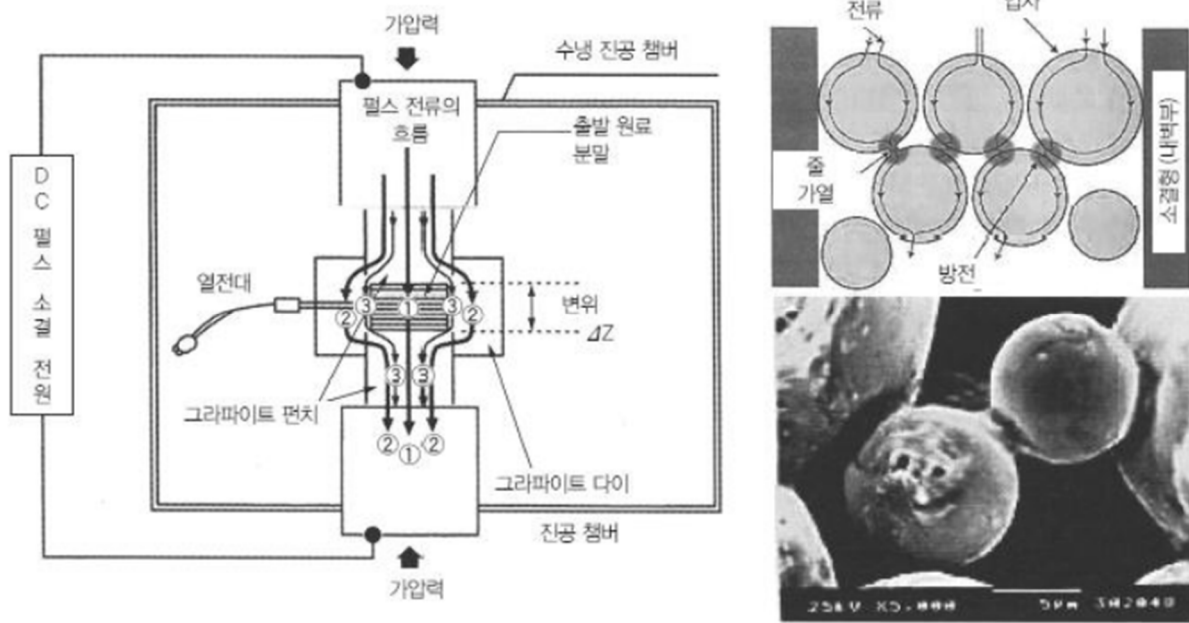


Figure 16. Basic chart for the production of polycrystalline ceramics by firing of consolidated powders.

Table 2. The research of changing sintering method.

Research institution	Sintering Method	Composition	T_m (°C)	ϵ_r	S_{max}/E_{max} (pm/V)	k_p (%)	d_{33} (pC/N)	Ref
Tohoku University	MWS	BaTiO ₃					350	94
Tohoku University	MWS	BaTiO ₃				36	350	95
Pennsylvania State University	MWS	PbZrTiO ₃		1600			420	96
Toyama Prefectural University	MWS	BaTiO ₃					460	97
Honeywell Ceramics Center	MWS	PbZrTiO ₃ , (Pb _{1-x} La _x)(Zr _{1-y} Ti _y)O ₃						98
Materials and Energy Research Center	MWS	(K,Na)NbO ₃		427			85	99
Shaanxi University of Science & Technology	MWS	Ba _{0.82} Ca _{0.18} Ti _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	83				375	100

University of Ulsan	MWS	$(1-x)(K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04})(Nb_{0.96}Ta_{0.04})O_3 - xSrTiO_3$			550			101
Tunghai University	MWS	$x(0.94PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + 0.06BaTiO_3) + (1-x)PbZr_yTi_{1-y}O_3$				60		102
Huazhong University of Science and Technology	MWS	$0.55Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - 0.45PbTiO_3$					293	103
Osmania University	MWS	Ce & Pr doped $Ba_{1-x}RexTiO_3$		15,099 8,038				104
National Taiwan University of Science and Technology	MWS	$(Pb_{0.76}Ca_{0.24})[(Co_{0.5}W_{0.5})_{0.04}Ti_{0.96}]O_3$				52		105
Osmania University	MWS	$(Ba_{0.997}Nd_{0.003})TiO_3$		5250				106
University of Science and Technology Beijing	MWS	$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$	192				207	107
University of Science and Technology Beijing	SPS	$Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$		606		38.9	148	108
Darmstadt University of Technology	CFS, SPS	$(1-x)Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3 - xPbTiO_3$				33	350	109
Konoshima Chemical Co., Ltd.	SPS	$0.15BaTiO_3 - 0.85(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$					12	110
University of Nevada	SPS	$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$					422	111
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez	SPS	$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$			25		60	112
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics	SPS	$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$	225		1280			113
Sichuan University	SPS	$(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3 - 0.05Sr_x(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-x)}ZrO_3 - 0.15\%Fe_2O_3$	251			55	470	114

2-9. 입도 변화와 전기적특성 상관관계

BaTiO₃ 압전세라믹스 [117,120,121], Pb 계 압전세라믹스 [115, 119, 122], KNN 계 압전세라믹스 [118, 124], BNT 계 압전세라믹스 [125, 128] 등의 조성으로 다양한 입도 변화에 따른 전기적 특성 변화의 연구가 이루어져 왔다. 주로 불순물 첨가, 소결 조건 변화, 분쇄법의 변화를 통해 입도 변화를 이끌어내었다. 본 장에서는 소결 조건 변화에 따른 입도 변화를 통해 유전, 압전 특성에 대한 문헌 조사를 진행하였다 [115-130].

Table 3. The research of grain size effect on dielectric, piezoelectric properties.

Research institution	Composition	T_c (°C)	ϵ_r	S_{max}/E_{max} (pm/V)	k_p (%)	d_{33} (pC/N)	Ref
Indian Institute of Technology Madras	PMN-PT		4104.2			562	115
Nanjing University	BaTi _{0.98} Hf _{0.02} O ₃					475	116
University of Yamanashi	BaTiO ₃		4265	703			117
Tsinghua University	0.985(0.96KNN T-0.04BNKZ)-0.015CZ	305		482	47.1	260	118
University of London	PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃		2000				119
University of Yamanashi	BaTiO ₃		4835	466			120
Tsinghua University	BaTiO ₃		6487			519	121
Virginia Tech	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ -Ni _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	355.8				72	122
Chinese Academy of Sciences	(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -6BaTiO ₃				28	117	123
Huazhong University of Science and Technology	Na _{0.5} K _{0.5} NbO ₃	402				112	124
Manonmaniam Sundaranar University	Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃					73	125
The Defense Academy, Yokosuka	(Pb _{0.92} La _{0.08})(Zr _{0.65} Ti _{0.35})O ₃						126
Sichuan University	(Ba _{0.85} Ca _{0.15})(Ti _{0.90} Zr _{0.10})O ₃				51.5	492	127

The Hong Kong Polytechnic University	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$				10.8	74	128
Tongji University	$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	930				13.5	129
Tongji University	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$					6.8	130

2-10. 연구 목표

변형률 특성을 향상시키기 위한 방법 중 하나로 BNT 물질의 조성에 대한 다양한 불순물과 변성제를 첨가하는 연구는 많이 진행되어왔다. 본 연구는 기존 연구와는 다르게 $0.74(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 무연 압전 세라믹스의 평균 입도 크기의 변화를 주고, 이에 따른 유전 및 변형 특성을 비교하고자 한다. 따라서, 본 연구의 목표는 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 무연 압전 세라믹스의 미세구조 변화와 유전 및 전계유기변형 특성의 변화를 관찰하고 정량화하는 것이다.

1. 소성방법 변화를 통한 미세구조 변화 연구

- 일반 전기로 소성법 : 비교적 큰 평균 입도를 얻기 위해서 소결온도 1175°C 에서 최소 2 시간부터 최대 48 시간까지 점차 소결 온도 유지시간을 늘려가며 소성한다. 본 연구에서 일반 전기로 소성법으로 진행할 조건은 1175°C 에서 2, 8, 24, 36, 48 시간으로 총 5 가지 변수로 실험을 진행 할 계획이다.

- 마이크로파 소성법 : 본 연구에서는 2 단계의 소결과정을 거쳐 마이크로파 소성을 진행한다. 첫 단계에서는 마이크로파 소성법을 이용한 모든 시편에 대해 공통적으로 1100°C 까지 소성온도를 높혀 소결성을 얻는다. 그 후 두번째 단계로 1050°C 의 소결온도에서 최소 0 분부터 90 분까지의 소결 온도 유지시간의 변화를 준다. 이러한 소결단계는 결정 성장을 억제하고, 소결 시간 변화에 따라 입도 성장을 일으켜서 Submicron 단위의 작은 미세구조를 얻기 위함이다. 마이크로파 소성법으로 진행 할 소성 조건은 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 분으로 총 7 가지의 변수로 실험을 진행 할 계획이다.

2. 미세구조 변화와 전기적 특성 변화와의 상관관계 규명 연구

- 유전율 특성 비교 : 미세 구조의 변화에 따른 유전율 특성 비교를 위해 온도와 주파수 변화에 따른 유전율을 측정한다. 이를 통해 최대 유전율을 갖는 온도에서의 최대 유전율 값을 비교하여, 평균 입도 크기의 차이에 따라 정량화한다.
- 분극 (Polarization) 특성 비교 : 미세구조 변화에 따른 분극 특성을 비교하기 위해 잔류분극(remenant porarization; P_r), 최대분극 (maximum polarization; P_{max}), 항전계장 (coercive field; E_c) 값에 대한 조사를 통해 정량화를 진행한다.
- 변형률 (Strain) 특성 비교 : 본 연구에서는 양극성/단극성 전계 유기 변형률을 측정한다. 미세 구조의 변화에 따라 양극성 0 전계 유기 변형률의 최대 변형률 (maximum strain ; S_{max})과 음의 변형률(negative strain; S_{neg})의 값을 얻는다. 이를 통해 미세 구조 변화에 따른 강유전성 경향의 변화를 관찰하여 정량화한다. 단극성 유기 변형률에서는 정규 변형률(normalized strain; d_{33}^*) 값을 계산하여 전계에 따른 변형률을 비교하여 정량화 한다.
- 압전 특성 비교 : 미세구조 변화에 따른 압전성 변화를 확인하기 위해 압전상수 (dielectric constant; d_{33}) 값을 비교하여 정량화 한다.

3. 실험방법

3-1. 세라믹 시편 제작

3-1-1. 원료분말의 합성

본 연구에서는 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 조성을 갖는 완화형 강유전체 (relaxor) 세라믹 분말을 얻기위해 통상적인 고상반응법으로 제조하였다. 본 실험에서 사용된 원료분말은 High Purity 사의 99 % 이상의 고순도 분말로 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 그리고 TiO_2 이다. 그 순도와 제원을 아래 표 4 에 나타내었다. 원료합성분말을 통한 세라믹 시편 제작공정도는 그림 17 에 나타내었다

Table 4. Specification of starting powders.

Raw materials	Purity (%)	Company
Bi_2O_3	99.9	High purity, Japan
Na_2CO_3	99.8	High purity, Japan
SrCO_3	99.0	High purity, Japan
TiO_2	99.0	High purity, Japan

OHAUS 사의 저울 (PAG 214C)을 이용하여 분말을 아래 표 5 와 같이 평량하였으며, 실험실의 외부 온도를 25°C, 습도를 40%로 유지하여 실험을 진행하였다. Na_2CO_3 과 같이 흡습성이 크고 조해성이 강한 분말은 특히 신경을 써서 평량을 진행하였다.

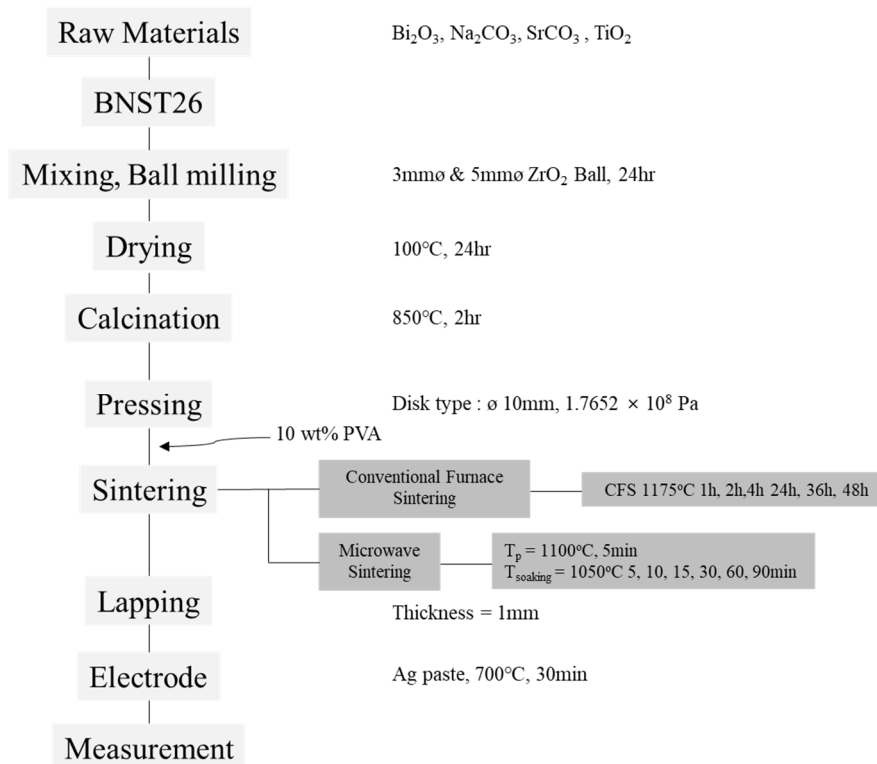


Figure 17. Flow diagram for sample preparation.

3-1-2. 혼합 및 건조

볼밀링의 효율은 회전수, 볼의 크기, 원료 충전율 등의 실험 변수에 따라 달라지게 된다. 본 실험에서는 테프론 재질의 볼통과 구형의 ZrO_2 볼 ($3\text{ mm}\varnothing$, $5\text{ mm}\varnothing$)을 사용하였으며, 분산 용매로는 에탄올을 사용하였다. 볼통의 회전속도는 380 rpm 이며 24 시간 동안 혼합하였다. 혼합과정을 거친 슬러리는 건조기에서 24 시간 건조하였다. 볼밀링 과정에서 회전속도 변화에 따른 영향을 그림 18 에 나타내었으며, 식 (3-2)로 표현 할 수 있다.

$$m(D/2)\omega^2 = m(D/2)(2\eta f)^2 = \eta^2 mg, \quad \eta < 1 \quad \dots\dots (3-1)$$

$$N = 60f = \eta \frac{60g^{0.5}}{(2\pi)^{0.5}D^{0.5}} \quad \dots\dots (3-2)$$

$m(D/20)\omega^2$ 이 원심력, mg 는 중력이고, η 는 0.66~0.75, N 은 분당 회전속도이다.

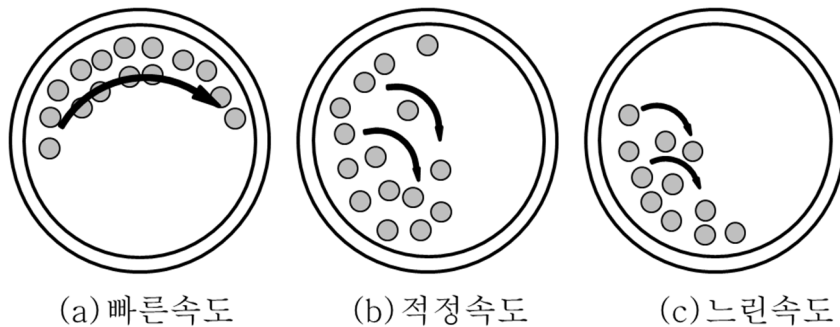


Figure 18. Schematic of ball mill process.

3-1-3. 하소

BNST26 세라믹스의 하소는 각각 건조된 슬러리를 이용하여 850°C 에서 2 시간 동안 1 회 하소하여 합성하였다. 일반 전기로를 이용하였으며, 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이며 뚜껑을 덮은 알루미늄 도가니를 사용하였다.

3-1-4. 혼합 및 성형

하소된 BNST26 세라믹스 분말을 유발과 유봉을 이용하여 고루 섞어주며 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말은 성형하기 전 성형성을 증가시키기 위해 10 wt% PVA 를 2g 당 한 방울 첨가하였다.

3-1-5. 소결

PVA 용액을 첨가한 하소분말을 지름 10 mm Φ 의 mold 를 이용하여 1.7652×10^8 Pa 의 압력 하에서 건식가압 성형을 실시하였다. 본 연구에서는 두가지 소결방식을 이용하였다. 마이크로파 소결법 (MWS, Microwave Sintering)의 경우 2 단계에 걸쳐 소결을 진행하였으며, 1 단계(Peak temperature; T_p)는 공통적인 1100°C 의 온도에서 0분간 유지하였으며, 2 단계(Soaking temperature; T_s)는 1050°C 의 온도에서 총 7가지 조건으로 나누어 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 분으로 유지하여 소성하였다. 일반 전기로 소결법(Conventional Furnace Sintering; CFS)의 경우 성형체는 550°C 에서 2 시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며, 5°C/min 로 1175°C 까지 승온 시킨 후 1, 2, 8, 12, 24, 36 시간동안 소결하였다.

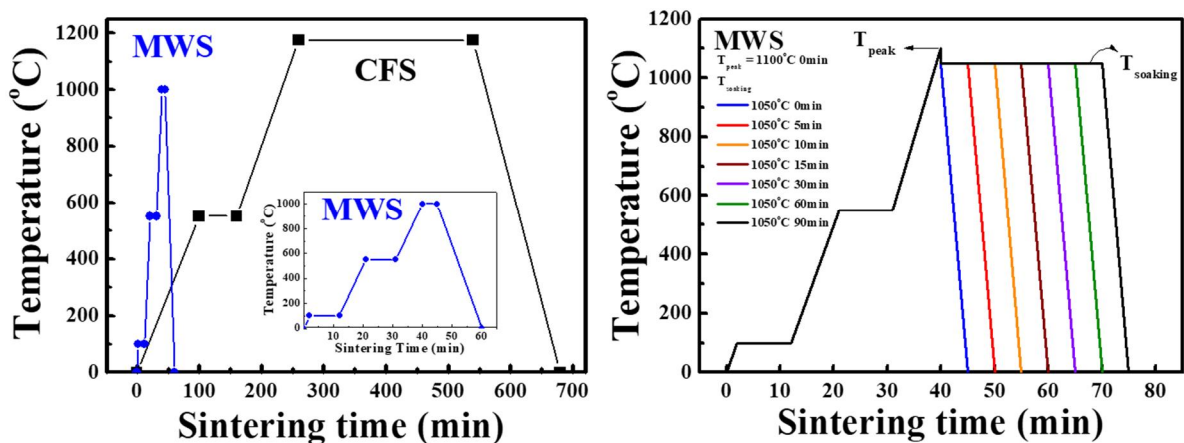


Figure 19. Schematic of sintering condition.

3-1-6. 밀도와 수축률

밀도는 물질을 구성하는 요소들의 크기와 질량, 결정 내 원자들이 채워져 있는 정도, 미세구조 내에 존재하는 기공율에 의하여 결정되며, $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) 세라믹의 밀도 및 수축률은 재료의 물성을 평가하는 면에서 매우 중요한 요소 중 하나이다.

소결공정 후 KSL3114 규격에 의한 방법으로 시편을 준비하여 BNT 계 세라믹스의 밀도와 수축률을 식 (3-4)와 (3-5)에 의하여 구하였다.

$$\rho = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \times \rho' \quad \dots\dots (3-4)$$

여기서 W_1 은 시편의 건조시 무게(g), W_2 는 포수시료의 수중무게, ρ' 는 물의 밀도(g/cm^3)를 나타낸다.

$$d = \frac{D_1}{D_1 - D_2} \times 100(\%) \quad \dots\dots (3-5)$$

여기서 D_1 은 소결 전 시편의 지름(mm), D_2 는 소결 후 시편의 지름을 나타낸다.

3-2. 세라믹의 결정구조와 미세구조 관찰

3-2-1. X선 회절분석기(X-ray diffractometer)

결정구조와 격자 상수의 변화를 분석하기 위해 RIGAKU (Japan)사의 RAD-3C 를 이용하여 분석하였다. Cu $K\alpha$ 선 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 scan step 이 $0.2^\circ / \text{m}$ 이고 counting time 은 5 초인 step scan 을 통해 회절각 $20^\circ \sim 60^\circ$ 사이에서 X-선 회절무늬를 측정하였다. 결정구조의 정방정성을 결정하기 위해 X-선 회절 모양에서 정방정성을 가장 잘 나타내는 2θ 가 $40^\circ \sim 50^\circ$ 범위인 (200)면과 (002)면의 값을 이용하여 격자상수(a, c)를 식 (3-6)을 이용하여 구하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots\dots (3-6)$$

3-2-2. 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope)

주사전자현미경은 가속된 전자빔을 시료에 조사할 때 표면에서 발생되어 나오는 2차 전자, 후방산란 전자를 수집하여 그 신호들을 영상화시켜 미시영역 관찰이 가능하게 한 대표적인 표면 분석 방법이다. 미세구조를 관찰하기 위해 소결된 시편들의 표면을 폴리싱하여 시편의 소결온도 100°C 아래에서 30분간 Thermal etching하여 주사전자현미경 (JSM-820, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 소결체의 평균입자 크기는 직선 교차법 (linear intercept method)을 이용하였다.

$$AGI = (\text{number of intercepts})/(\text{line length}) \dots (3-6)$$

주사전자현미경으로 얻은 사진 위에 같은 길이의 직선을 그린 후, 그려진 선을 교차하는 결정립의 개수를 세어, 선의 길이를 결정립 평균 개수로 나누어서 계산한다. 이때 결정립의 평균 지름은 사진의 실제 배율로 나누어서 결정한다.

3-3. 세라믹의 전기적 특성 평가

3-3-1. 세라믹의 유전특성

시편의 비유전율 (permittivity; ϵ)과 유전손실 (dielectric loss; $\tan\delta$)은 impedance analyzer (HP4194A)와 RLC meter (PM 6303)를 이용하여 상온 및 온도 변화 (30°C~350°C)와 2°C/min의 냉각속도에 따라 측정하였다.

비유전율의 경우 정전용량을 1 kHz 에서 측정한 다음 식 (3-7)에 의해 구하였으며, 그림 20에 유전율 측정을 위한 장비의 모식도를 나타내었다.

$$\epsilon = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A} \dots (3-7)$$

여기서 C 는 정전용량 (F), t 는 두께 (m), A 는 전극면적 (m^2), ϵ_0 는 진공의 유전율 (8.854×10^{-12} F/m)를 나타낸다.

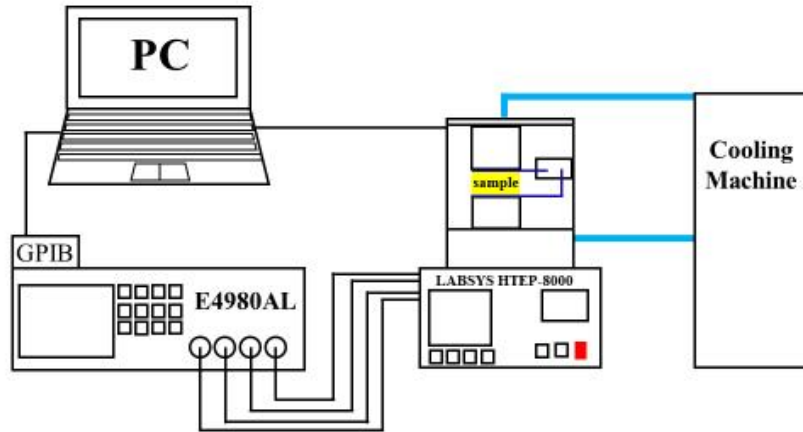


Figure 20. Schematic of E4980AL LCR meter for temperature dependence permittivity measurement.

3-3-2. 분극-전기장 이력곡선 ($P-E$ hysteresis loop)

자발분극은 단위 부피당 쌍극자 모멘트의 값 또는 자발분극의 축에 수직한 표면의 단위 면적당 전하의 값으로 정의된다. 시료 표면의 전하는 공기 중에 있는 하전입자들 및 내부의 결정결함, 계면 불순물 등에서 나오는 내부적 전하운반자들에 의한 전류 때문에 직접측정은 거의 불가능하지만, $P-E$ 이력곡선의 측정을 통하여 알 수 있다.

$P-E$ 이력곡선은 Sawyer-Tower 회로 (그림 21)를 이용하여 관찰할 수 있다. 교류전위 V 가 시료 (C_x)의 양면에 부착한 전극에 인가하고 오실로스코프의 수평축에 놓는다. 그러면 x 축에 표현되는 양의 시료양단에 가해지는 전기장의 세기에 비례한다.

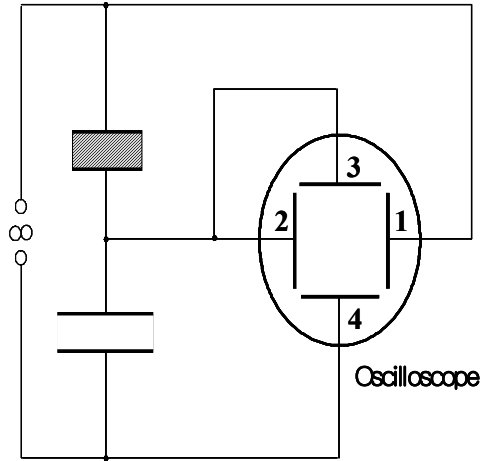


Figure 21. Sawyer-Tower circuit diagram for measurement of $P-E$ hysteresis loop.

본 실험에서는 그림 22 와 같이 개선된 Sawyer-Tower 회로를 직접 제작하여 사용하였으며, 슬라이닥스로 교류전기장 (60Hz)을 인가하여 오실로스코프 (TDS-210, Tektronix, USA)를 RS-232C 케이블로 컴퓨터와 연결하여 측정하여 데이터를 얻었다.

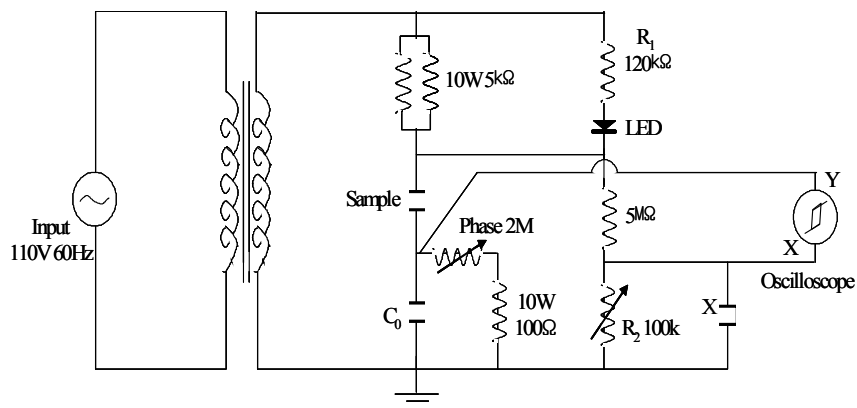


Figure 22. Diagram of improved Sawyer-Tower circuit.

3-3-3. 전계 유기 변형율 (Electric field induced strain)

전계인가 유도 변형율 (strain)은 linear variable differential transducer (LVDT, Mitutoyo, No 271634, Japan)을 이용하여 측정하였다. 측정을 하기위하여 Ag paste 를 지름 10mm, 두께 1mm 의 disk 시편 양면에 Screen printing 공법으로 도포하였다.

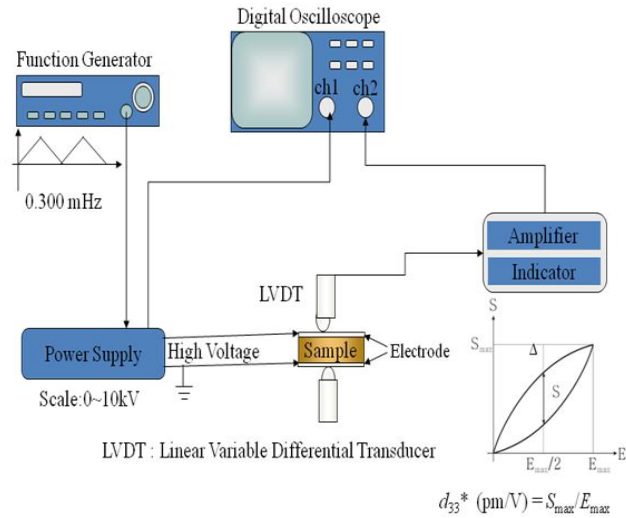


Figure 23. Block diagram of strain measurement setup.

인가한 전계의 범위는 2 ~ 4 kV/mm 이며, function generator (Agilent, 33250A, USA)와 high voltage ac power supply (Trek, 610E, USA)를 이용하여 300 mHz 의 frequency 로 triangular shape 을 이용하여 uni-polar 와 bi-polar 의 전계를 인가하였다. 시편을 측정하는 동안 아크 (arc)발생을 억제하기 위하여 액상 절연유 (FC-30, 3M, St.paul, MN)에 충분히 잠기게 하였다. 개략적인 전계인가 유도 변형 (strain) 측정 장비를 그림 23 에 나타내었다. 얻어진 전계 인가 유도 변형률 그래프를 통해 최대변형률(maximum strain; S_{\max}), 음의 변형률(negative strain; S_{neg}), 정규화된 변형률(normalized strain ; d_{33}^*)을 나타내었다.

3-3-4. 압전상수 (Dielectric constant)

상온의 실리콘 오일이 담겨진 비커 내에서 3 kV/mm 의 직류 전계를 가해 30 분 간 분극을 한 시편을 d_{33} meter (ZJ-6B, Chinese Academy of Sciences, China)로 압전상수 (dielectric constant; d_{33})를 측정하였다. 그림 24 에 이를 나타내었다.

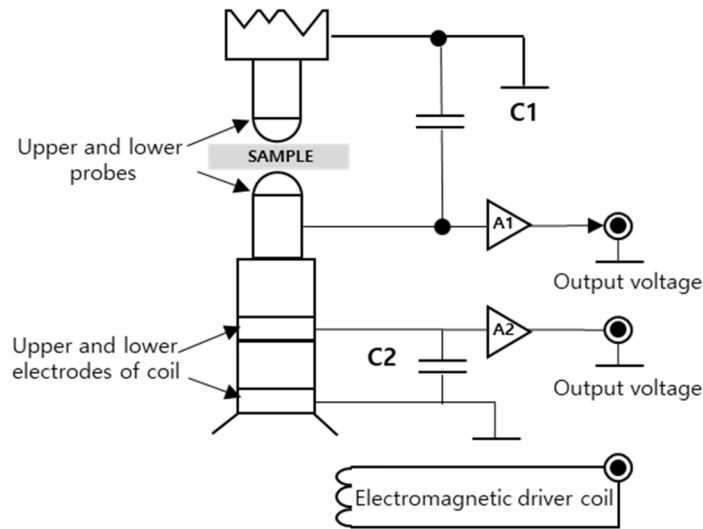


Figure 24. Block diagram of d_{33} meter measurement.

4. 결과 및 고찰

4-1. 수축률과 밀도

그림 25 는 소결조건에 따른 시편의 선형 수축률과 밀도를 나타낸 것이다. 일반 전기로 소성법 (conventional furnace sintering; CFS)을 이용하여 1175°C 에서 1 시간동안 소결한 BNST26 세라믹스의 수축률은 15.4%, 밀도는 5.5 g/cm³ 이었다. 또한, CFS 의 소결시간이 증가함에 따라 1~2 시간과 2~8 시간은 6%의 수축률 증가를 보였으며, 8~24 시간은 동일한 수축률을 보였으며 24~36 시간을 소결하였을 때 2%의 수축률이 감소했다. CFS 로 1175°C 로 8 시간과 24 시간 동안 소결한 시편의 수축률이 17.3 %로 가장 높았다. CFS 로 소결한 샘플의 밀도값은 5.3~5.8 g/cm³ 의 범위 내로 소성되었으며, 1050°C 로 10 분간 소결한 샘플에 대해서 5.8 g/cm³ 으로 가장 높은 밀도 값을 나타내었다.

마이크로파 소결법 (microwave sintering; MWS)을 이용한 경우 1100°C 에서 0 분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 수축률은 14.3%로 가장 낮았으며, 밀도는 5.3 g/cm³ 이었다. MWS 는 소결 시간이 증가됨에 따라 수축률은 점차 증가하는 경향을

보였다. 특히, 1050°C 으로 0 분으로 소결한 샘플과 5 분으로 소결한 샘플 간의 수축률 값이 다른 구간에 비해 급격히 증가하였다. 또한, 1050°C 로 90 분간 소결한 샘플의 수축률 값이 16.6%로 가장 높았다.

MWS 를 이용하여 1050°C 에서 10 분 동안 소성한 시편의 수축률과 밀도는 CFS 를 이용하여 1175°C 에서 1 시간 동안 소성한 시편과 유사한 값에 도달 할 수 있었다. 또한 CFS 1175°C 2 시간의 수축률 16.3%과 밀도 5.9 g/cm³과 비슷한 값을 가지는 MWS 의 소결 조건은 1050° 의 소결온도로 90 분간 소결시간을 유지한 시편의 결과와 큰 차이가 나타나지 않았다.

압전 세라믹스의 적정 소결 수축률과 밀도 값은 15~17%이며, BNT-based soild solution 의 적정 밀도 범위는 5.5~5.8 g/cm³ 이다 [131]. CFS 와 MWS 를 이용하여 소성한 소결체의 대부분의 소결 과정이 BNST26 세라믹스 제작의 적정 조건임을 확인하였으며 충분한 소결성을 얻었다고 판단된다.

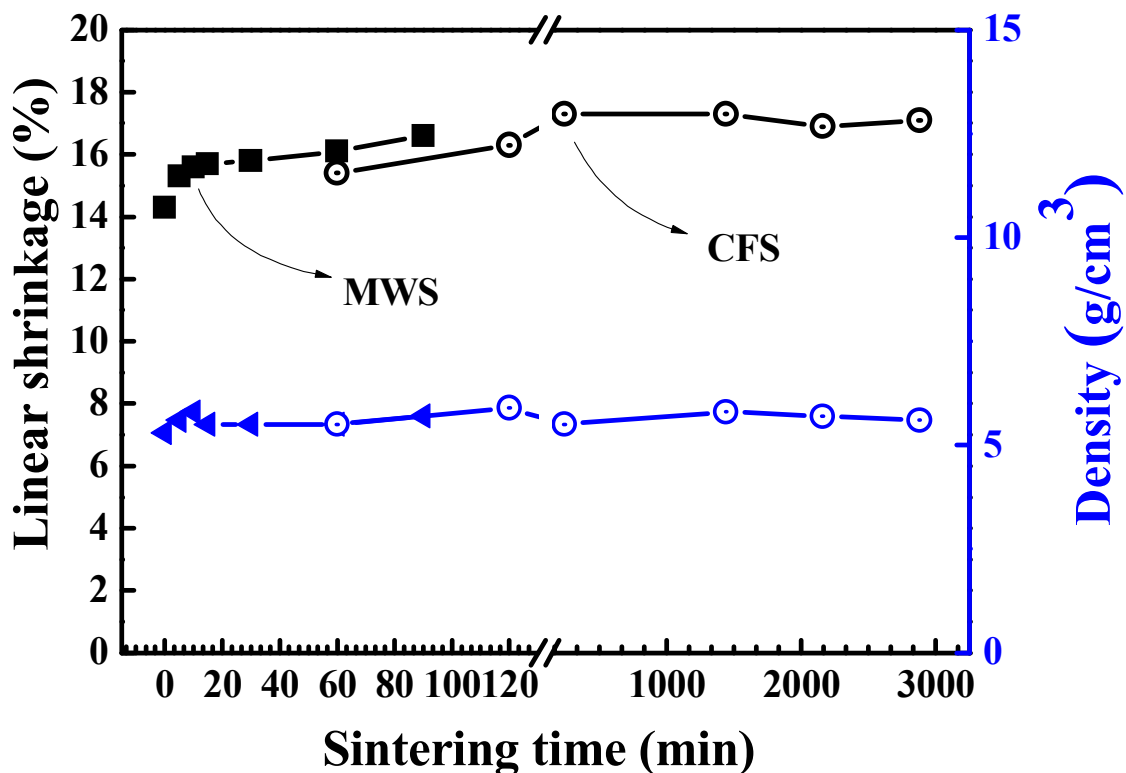


Figure 25. Changes of linear shrinkage and density values for BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-2. 유전율과 유전손실

소성 조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 유전율 (relative permittivity; ϵ_r)과 유전손실 (dielectric loss; $\tan \delta$) 값을 그림 26 에 나타내었다. 일반 전기로 소결법 (conventional furnace sintering; CFS)을 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 상대유전율 값은 소결온도가 증가함에 따라 1 시간, 2 시간, 8 시간, 12 시간까지 유전율의 값이 증가하다가 1175°C 24 시간의 조건에서 3316 으로 최대값을 나타내고 그 이후 36 시간과 48 시간의 소결조건에서는 점차 감소하는 경향을 보였다.

마이크로파 소결법 (microwave sintering; MWS)을 이용하여 소결한 시편의 상대유전율은 소결시간이 증가함에 따라서 상대유전율 값이 증가하다가 1050°C 60 분의 결과에서 3150 의 최대값을 얻었다. 그 후 1050°C 90 분에서 감소하는 경향을 보였다. MWS 으로 1050°C 로 60 분 소결한 샘플의 유전율 값과 CFS 1175°C 8 시간 소결한 샘플의 유전율 값이 각각 3150 과 3156 으로 비슷하게 나타났으며, MWS 으로 1050°C 로 60 분 소결한 샘플이 CFS 1175°C 1 시간과 2 시간보다 높은 유전율 (ϵ_r) 값을 얻었다. 대체로 소결시간이 증가함에 따라 유전율의 값이 증가하는 경향을 보였으며, 일반적으로 유전율은 임계온도 (T_c) 아래에서 평균 입도 크기가 줄어들어 따라 감소되므로 [132], 이와 같은 사실로 유추해볼 때 각 조건별로 평균 입도 크기의 차이가 있음을 짐작할 수 있다. 이는 차후 4-9 장에서 평균입도에 따른 전기적 특성 정량화와 관련된 논의 부분에서 자세하게 다루도록 하겠다.

유전 손실의 경우 MWS 과 CFS 을 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 샘플에서 4.5 미만의 유전손실 ($\tan \delta$) 값을 보였으며, CFS 를 이용하여 소결한 샘플들이 MWS 를 이용하여 소결한 샘플들 보다 대체적으로 낮은 유전손실 값을 나타내었으나 모든 샘플에서 비교적 일정한 값을 나타내었다, 또한 소결 조건 변화에 따른 변화는 크지 않았다.

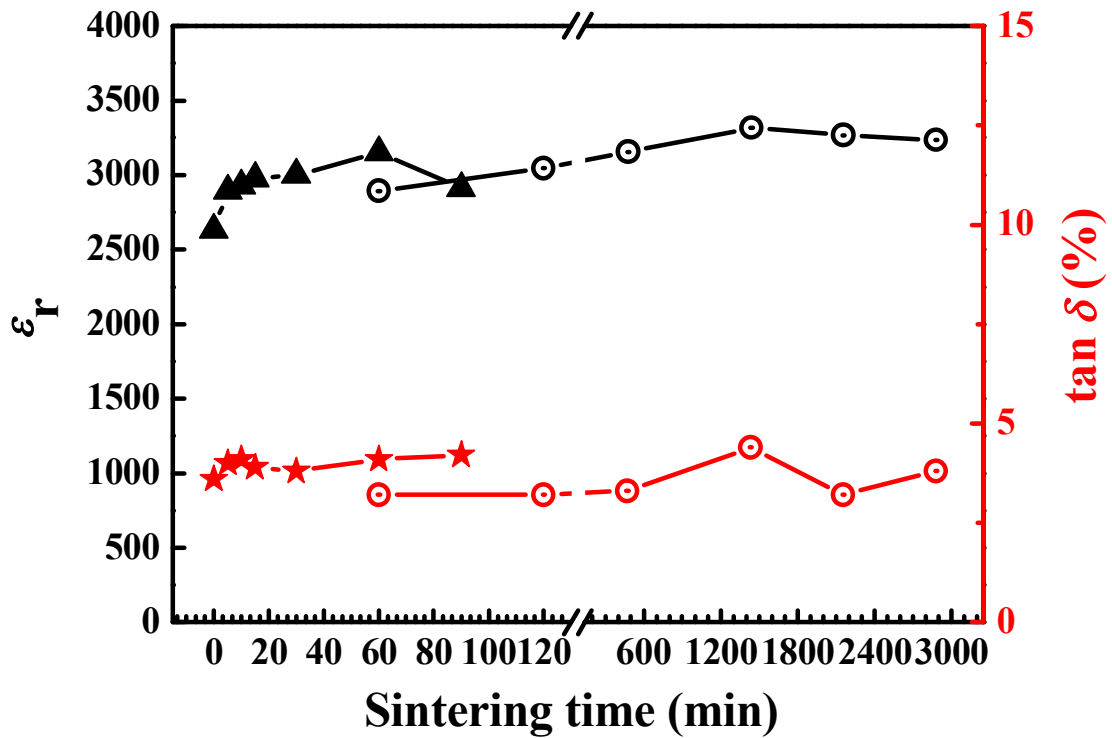


Figure 26. Changes of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) for BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-3. 미세구조

소결 조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스를 연마한 다음 열 식각하여 표면을 FE-SE 으로 관찰한 미세구조 결과를 그림 27 에 나타내었다. 일반 전기로 소결법 (CFS)를 이용하여 소결한 시편에서 가장 큰 평균 입도의 미세구조를 얻었으며, 기공률이 가장 적게 관찰되었다. 마이크로파 소결법 (MWS)을 이용하여 소결한 시편의 경우 소결시간이 증가됨에 따라 결정립의 크기는 커지고 기공의 수는 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

그림 27 의 미세조직 사진으로부터 입도를 측정하여 그림 28 에 나타내었다. MWS 를 이용하여 소결한 샘플 중 0 분, 5 분, 10 분은 $2\ \mu\text{m}$ 미만의 입도를 얻었으며, 15 분, 30 분, 60 분의 조건에서 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 의 입도를 얻을 수 있었다. 전체적으로 MWS 의 소결 시간이 증가할수록 평균입도크기는 점진적으로 증가하는 경향을 보였으며, MWS 1050°C 90 분에서 $4.6\ \mu\text{m}$ 로 MWS 를 이용하여 소결한 샘플 중 가장 큰 평균 입도를 얻을 수

있었다. CFS 를 이용하여 소결한 BNST26 샘플의 경우 1175°C 1 시간에서 3.7 μm 의 평균 입도 크기를 얻을 수 있었으며, 소결 시간 증가에 따라 평균 입도의 크기는 점진적으로 증가하였다. CFS 1175°C 48 시간에서 14 μm 의 가장 큰 평균 입도 크기를 얻을 수 있었다.

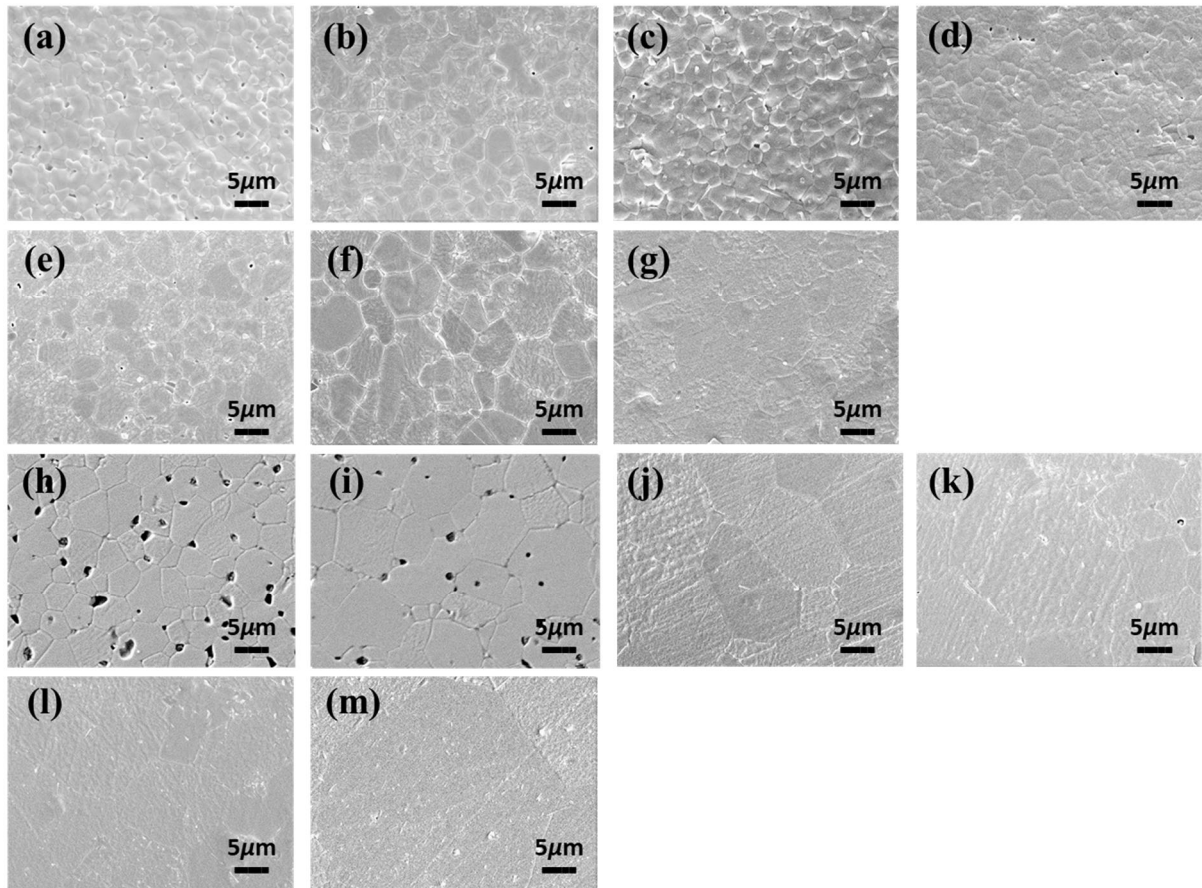


Figure 27. Microstructure images of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s= 1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 8 h, (k) 24 h, (l) 36 h, (m) 48 h.

4-3-1. 평균 입도 크기의 변화

BNST26 세라믹스의 소결성의 경우 CFS를 이용하여 1175°C에서 소성한 시편과

MWS를 이용하여 1100°C에서 소결한 시편의 소결성은 비슷하지만 결정립의 크기에서는 분명한 차이를 보였다. 이러한 원인은 MWS의 경우 CFS에 비해 상대적으로 낮은 소결온도와 짧은 소결시간으로부터 기인된다고 판단된다. 소결기구는 원자 확산에 의한 표면에너지의 감소로 설명할 수 있으며, 이는 온도 및 시간과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 MWS를 활용한 소결시간이 CFS에 비해 짧고 비교적 낮은 온도에서 소결이 진행되어 높은 소결성을 가지나 상대적으로 작은 결정립 크기를 얻을 수 있는 결론을 지을 수 있다 작은 입도를 얻기 위해 사용한 MWS와 비교적 큰 입도를 얻기 위해 사용한 CFS의 평균 입도를 종합적으로 비교해 보았을 때, MWS 1050°C 60분과 CFS 1175°C 60분 간의 평균 입도는 각각 3.8 μm 과 3.7 μm 로 비슷하게 얻어졌다. 또한 MWS 1050°C 90분으로 소성한 BNST26의 샘플의 평균 입도는 CFS 1175°C에서 1시간과 2시간으로 소결한 샘플의 중간 정도의 평균 입도를 얻을 수 있었다.

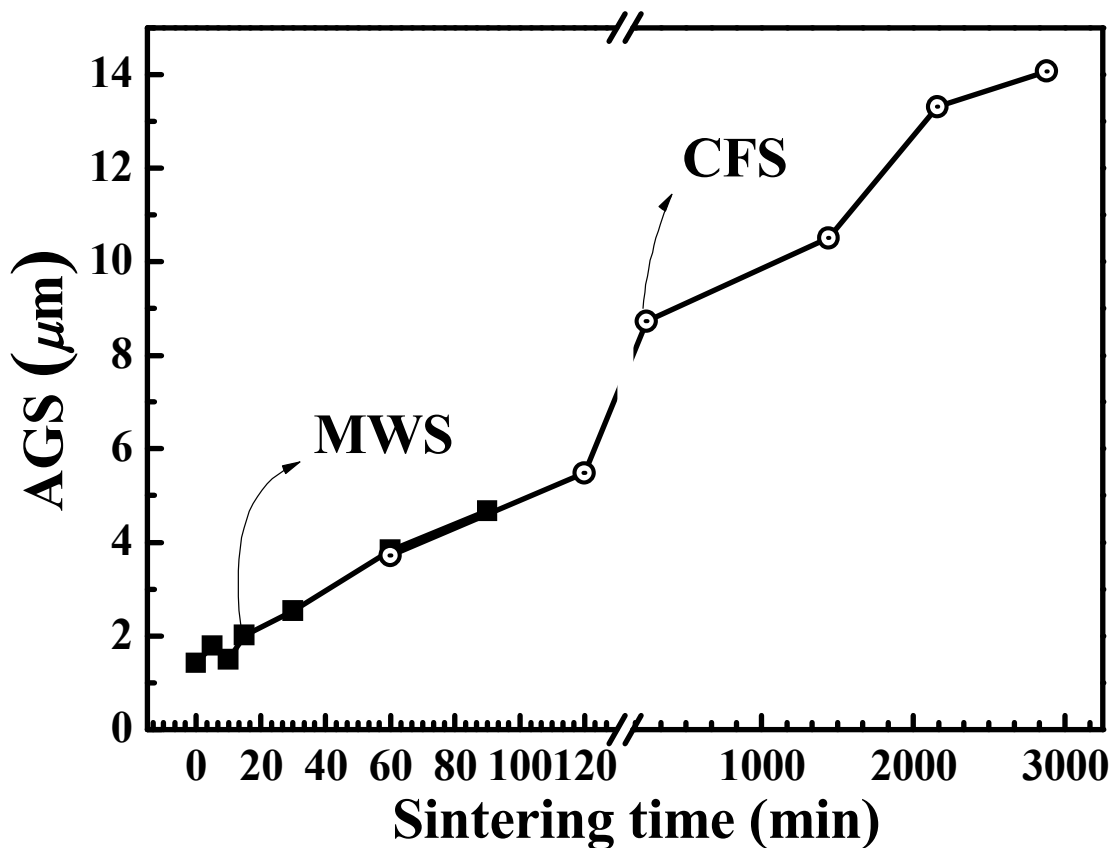


Figure 28. Changes of average grain size values for BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Table 5. The average grain size as a function of sintering condition.

Sintering Method	Soaking sintering (T_s) time	Average grain size (μm)
MWS $T_p = 1100^\circ\text{C}$ $T_s = 1050^\circ\text{C}$	0 min	1.42
	5 min	1.79
	10 min	1.50
	15 min	2.02
	30 min	2.53
	60 min	3.83
	90 min	4.68
CFS $T = 1175^\circ\text{C}$	1 hour	3.72
	2 hours	5.48
	8 hours	8.72
	24 hours	10.5
	36 hours	13.3
	48 hours	14.1

4-4. X-선 회절 분석

그림 29 는 각 소결 조건별 BNST26 세라믹스를 상온에서 측정한 X 선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 모든 시료들에 대해서 peak 의 위치와 세기가 비슷하게

측정되었으며 장비의 측정 범위 내에서 2 차상을 갖지 않는 균일한 고용체의 단일 페로브스카이트 상이 형성되었다. 페로브스카이트 구조의 (111)과 (200) 방향을 결정할 수 있는 40.0° 와 46.5° 부근의 피크를 상세하게 관찰한 결과 단일 입방정결정구조를 확인하였다.

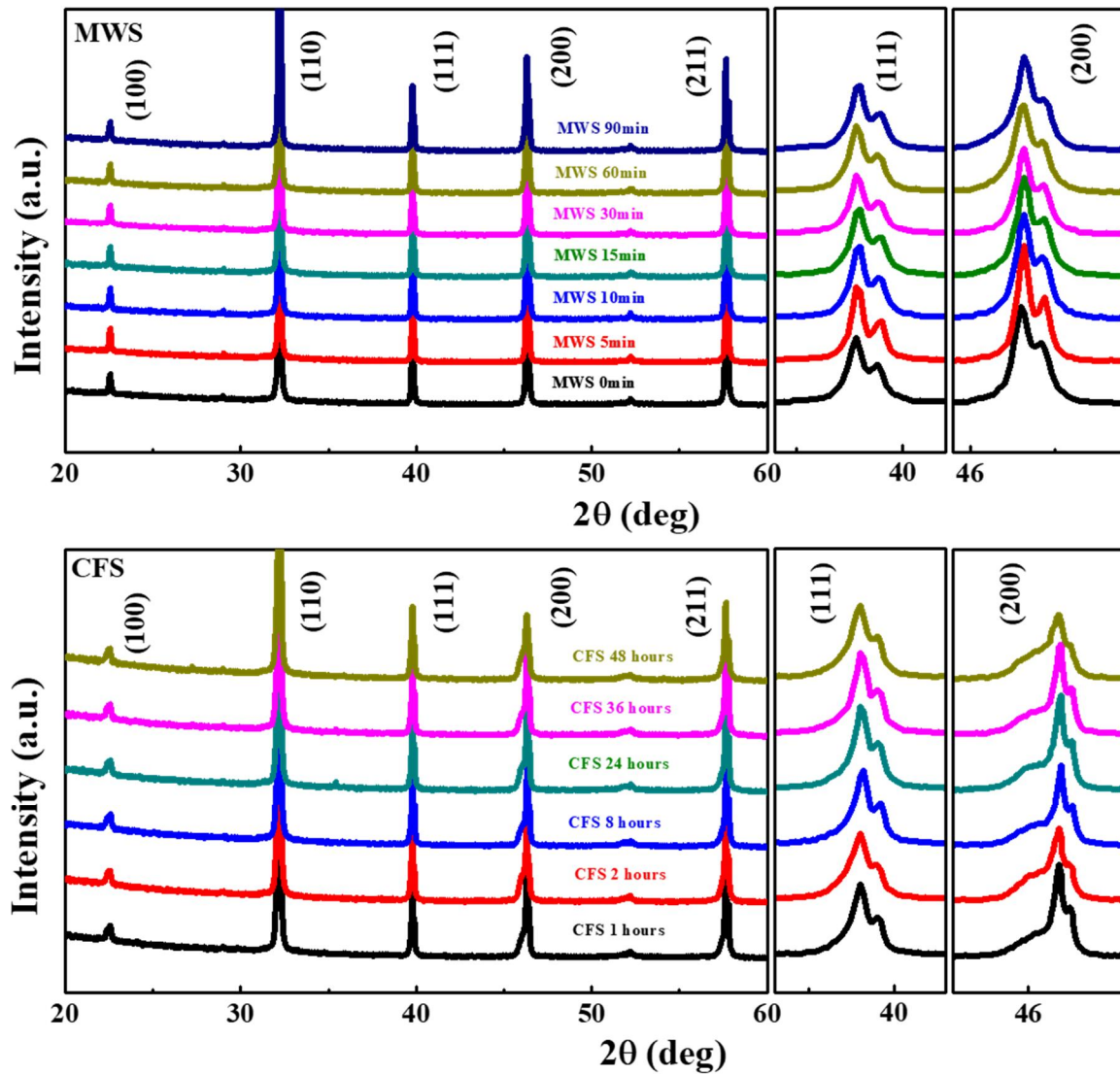


Figure 29. X-ray diffraction patterns of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-5. 유전율의 온도 및 주파수 의존성

BNST26 세라믹스의 각 소성 조건 변화에 따라 분극 전과 후의 온도변화에 따른 유전율 변화 특성을 그림 30 에 나타내었다. 모든 시편에서 온도와 주파수 변화에 따른 완만한 상전이와 퍼짐현상이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 BNST26 세라믹스는 완화형 강유전체로 분류할 수 있다 [17].

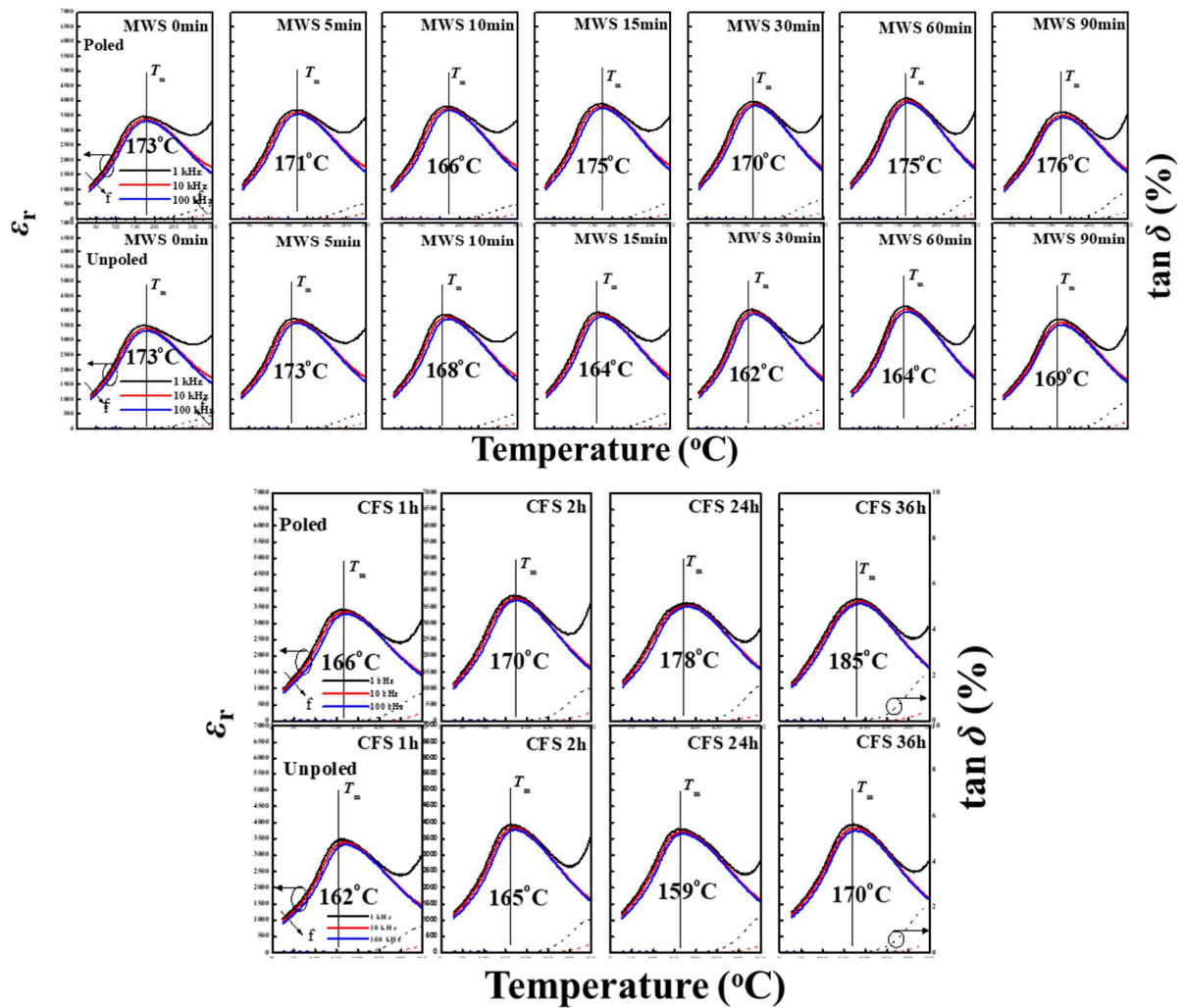


Figure 30. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of poled (top) and unpoled (bottom) BNST26 ceramics as a function of sintering conditions.

CFS 를 이용하여 1175°C 에서 36 시간 소결한 BNST26 세라믹스의 최대 유전율을 갖는 온도 (temperature of maximum permittivity; T_m)는 162°C 이었고, 이 조건에서의 최대유전율은 3945 였다. MWS 을 이용하여 1050°C 에서 60 분 소결한 BNST26 세라믹의 T_m 은 164°C 이었고 최대유전율은 4150 였다. MWS 의 경우 소결온도가 증가함에 따라 최대유전율 값은 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 유전율이 결정립 크기에 따라 큰 영향을 받는다고 알려져 있으며, 이러한 경향성은 $Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO_3$ (BST) [133], $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ (BNT-BT) [134], $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ (BCZT) [135] 세라믹스에서도 동일하게 관찰되었다. 그림 31 은 주파수 1kHz 에 대한 온도 변화에 따른 유전손실 값을 그래프에 나타내었다.

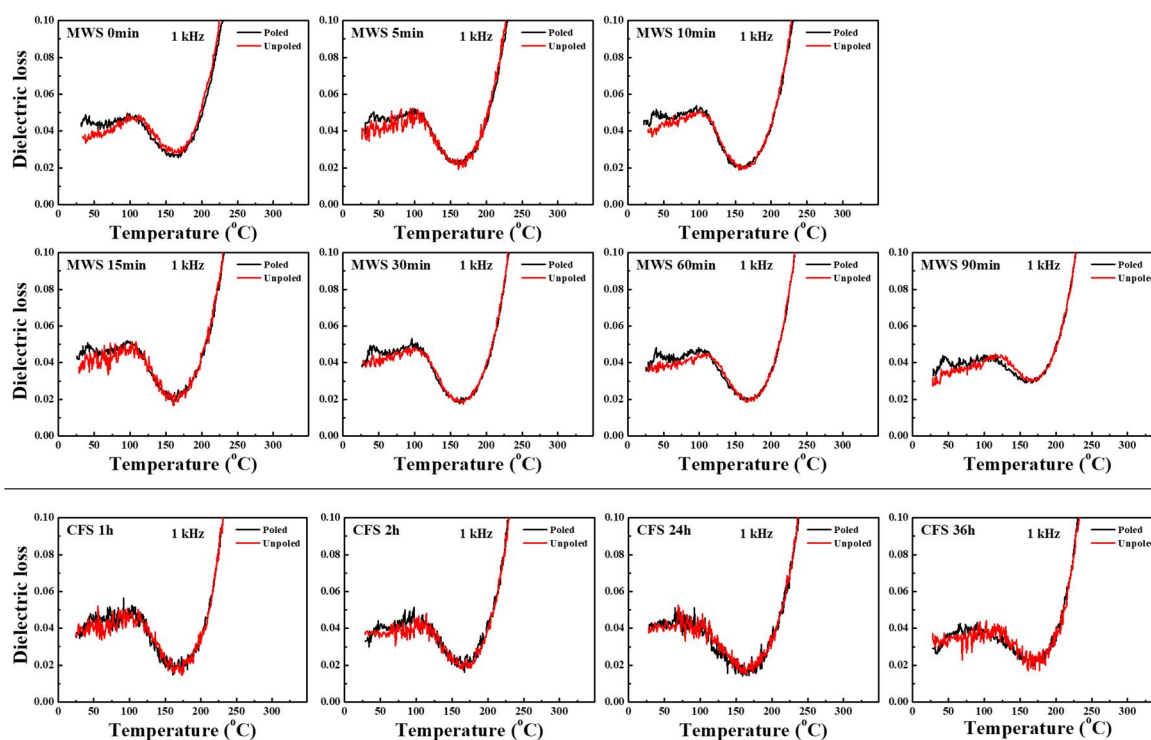


Figure 31. Temperature dependence of dielectric loss ($\tan\delta$) of poled and unpoled BNST26 ceramics as a function of sintering conditions.

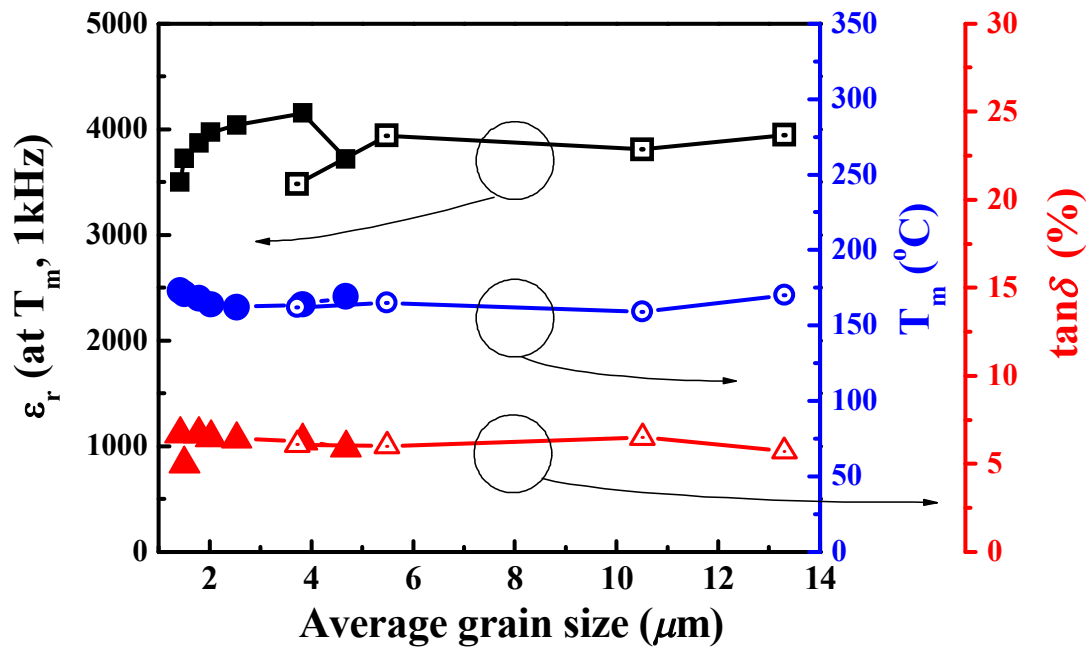


Figure 32. The maximum temperature of permittivity (ϵ_r), maximum temperature and dielectric loss as a function of average grain size.

Table 6. Temperature dependent dielectric constant properties of poled BNST26 ceramics.

Sintering method	Sintering condition	ϵ_r (at T_m , 1kHz)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan \delta$ (at 1kHz, 25°C)
BNST26				
MWS $T_s=1050^{\circ}\text{C}$	0 min	3499	173	0.067
	5 min	3724	171	0.050
	10 min	3868	168	0.067
	15 min	3969	164	0.065
	30 min	4040	162	0.064
	60 min	4150	164	0.063
	90 min	3717	169	0.059

CFS $T=1175^{\circ}\text{C}$	1 h	3485	162	0.061
	2 h	3939	165	0.060
	24 h	3810	159	0.065
	36 h	3945	170	0.057

4-6. 분극 이력곡선

그림 33 에 소결조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선 ($P-E$)을 나타내었고 이의 변화를 보다 쉽게 비교하기 위해 각 소결 조건별 분극이력곡선의 잔류분극(remenant porarization; P_r), 최대분극 (maximum polarization; P_{\max}), 항전계장 (coercive field; E_c)의 값을 그림 34 에 나타내었다.

그림 33 에서 CFS 를 이용하여 1175°C 에서 1, 2, 24, 36 시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선은 이중 이력곡선의 형태를 보였다. 이러한 결과는 MWS 를 이용하여 1050°C 와 1100°C 에서 5, 10, 15, 30, 60, 90 분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선에서도 비슷하게 나타났다.

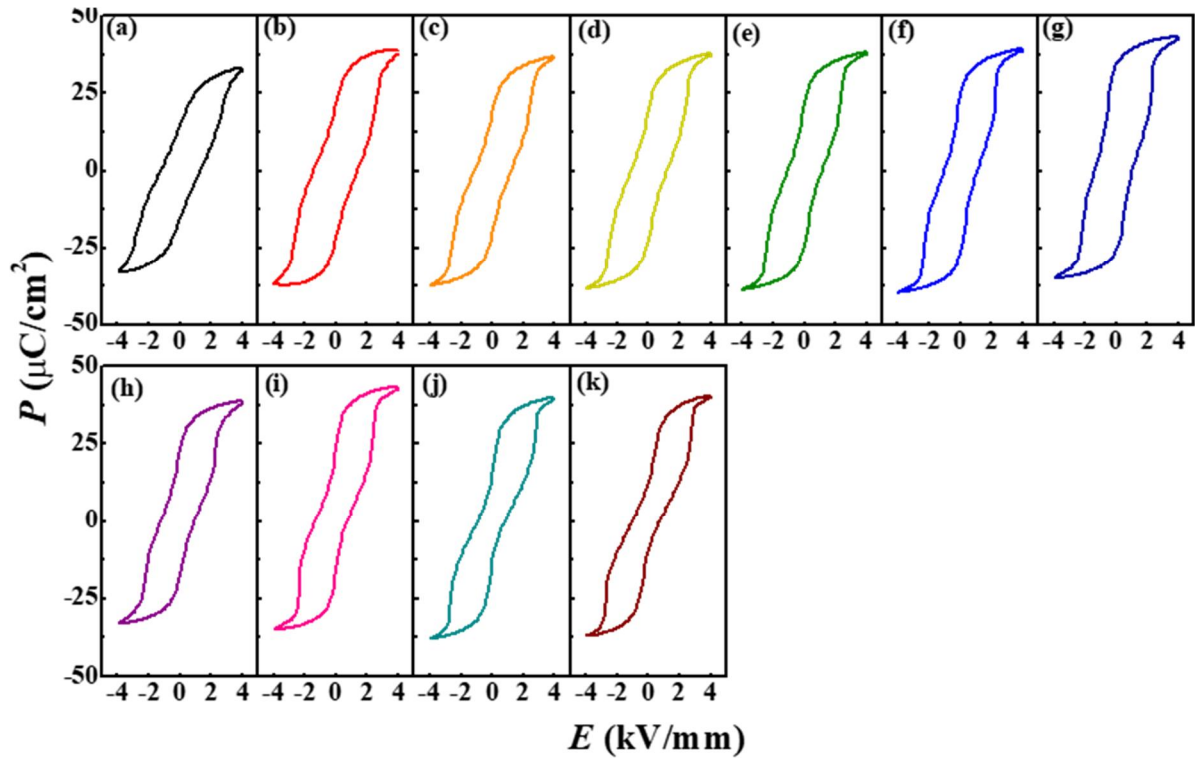


Figure 33. P - E hysteresis loops of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s= 1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

그림 34 에서 CFS 를 이용하여 1175°C 에서 2 시간동안 소결한 BNST26 세라믹스의 P_r 는 $34.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_{\max} 는 $43.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c 는 $0.68 \text{ kV}/\text{mm}$ 를 보였다. MWS 를 이용하여 1050°C 90 분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 경우 P_r 은 $34.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_{\max} 은 $43.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, E_c 은 $1.01 \text{ kV}/\text{mm}$ 을 나타내었다. MWS 를 이용하여 소성한 BNST26 세라믹스의 P_r 과 P_{\max} 은 증가하는 경향을 보였으며, E_c 의 경우 MWS 의 소결시간이 증가함에 따라서 항전계의 값이 감소하는 경향을 보였다. CFS 를 이용하여 소성한 BNST26 세라믹스의 P_r 과 P_{\max} 는 증가하다 2 시간에서 최대값을 각각 $34.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $43.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 결과값을 보였으며 소결 시간이 증가함에 따라 P_r 과 P_{\max} 의 값은 감소하는 경향을 보였다. E_c 의 경우 소결 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. MWS 과 CFS 의 소성 시간이 60 분일 때 P_r 과 P_{\max} 가 비슷한 값을 갖기

시작했으며, 추후에 다룰 예정인 입도 크기 변화에 따라 입도가 커질수록 E_c 의 값은 대체적으로 점점 감소하는 거동을 보였다.

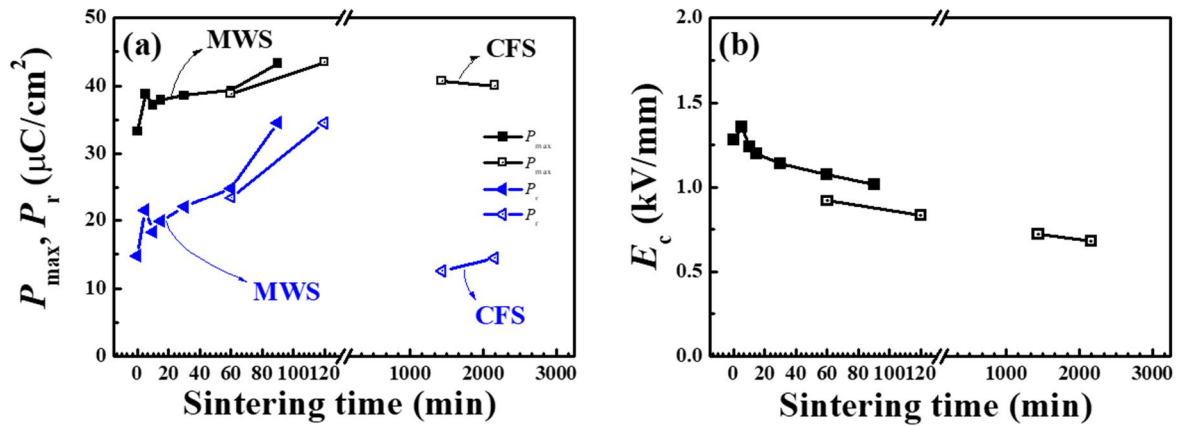


Figure 34. (a) 최대 분극값(maximum polarization; P_{max}), 잔류 분극값(remanant polarization; P_r), (b) 항전계 (coerceive field; E_c) values of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

Table 7. P_r , P_{max} , E_c value as function of sintering condition.

Sintering method	Sintering condition	P_r (pC/cm ²)	P_{max} (pC/cm ²)	E_c (kV/mm)
BNST26				
MWS $T_s=1050^\circ\text{C}$	0 min	14.80	33.30	1.28
	5 min	21.49	38.75	1.36
	10 min	18.34	37.17	1.24
	15 min	19.91	37.90	1.19
	30 min	22.02	38.57	1.14
	60 min	24.87	39.30	1.07
	90 min	34.57	43.31	1.01
CFS $T=1175^\circ\text{C}$	1 h	23.45	38.78	0.92
	2 h	34.50	43.49	0.68
	24 h	12.54	40.71	0.72
	36 h	14.49	39.99	0.80

4-7. 전계 유기 변형률 곡선

4-7-1. 양극성 전계 유기 변형률 곡선

양극성 모드의 전계 유기 변형 특성을 상온에서 측정한 결과를 그림 35 에 나타내었다. 모든 시편은 전형적인 강유전체의 변형률 곡선을 나타내었다. CFS 를 이용하여 1175°C 에서 36 시간 소결한 BNST26 세라믹스의 변형률 곡선에서 가장 큰 변형률 특성을 보였으며, MWS 을 이용하여 1050°C 15 분간 소결한 샘플과 CFS 를 이용하여 1175°C 60 분간 소결한 샘플의 최대 변형률 값 (S_{max})의 값은 약 0.19%로 비슷한 값을 얻음을 확인하였다. MWS 의 경우 소결시간이 증가할수록 강유전성이 강해짐을 결과를 통해 알 수 있었다.

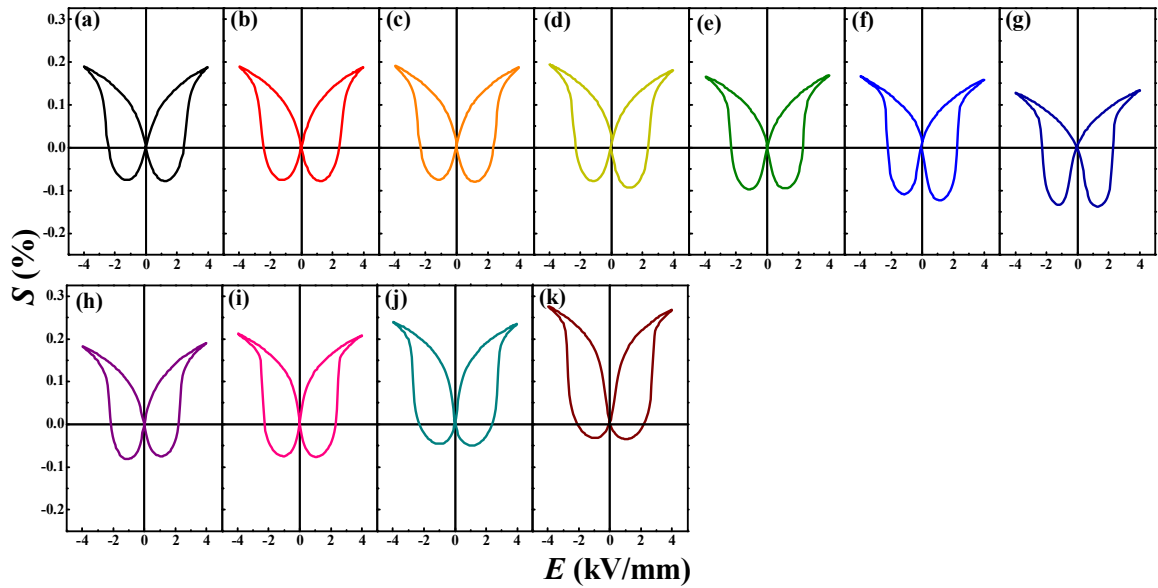


Figure 35. Bipolar S - E curves of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s= 1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS $T= 1175^\circ\text{C}$ (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

보다 자세한 이해를 위해 BNST26 세라믹스의 소결조건 변화에 따른 그림 35의 양극성 전계 변형률 곡선에서 최대변형률 값 (maximum strain; S_{\max})과 음의 변형률 값 (negative strain; S_{neg})을 측정하여 그림 36에 나타내었다. MWS로 소결한 BNST26의 S_{\max} 값은 소결시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 15분에서 0.19%로 최대값을 나타내었다. 그 후 소결 시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. CFS의 경우 소결 시간의 증가에 따라 S_{\max} 의 값이 점차 증가하는 것을 확인하였다. 흥미로운 점은 MWS으로 소성한 BNST26의 샘플은 소성 시간이 증가함에 따라 S_{neg} 의 값이 증가하는 경향을 보였으나, CFS의 경우 감소하는 경향을 보였다.

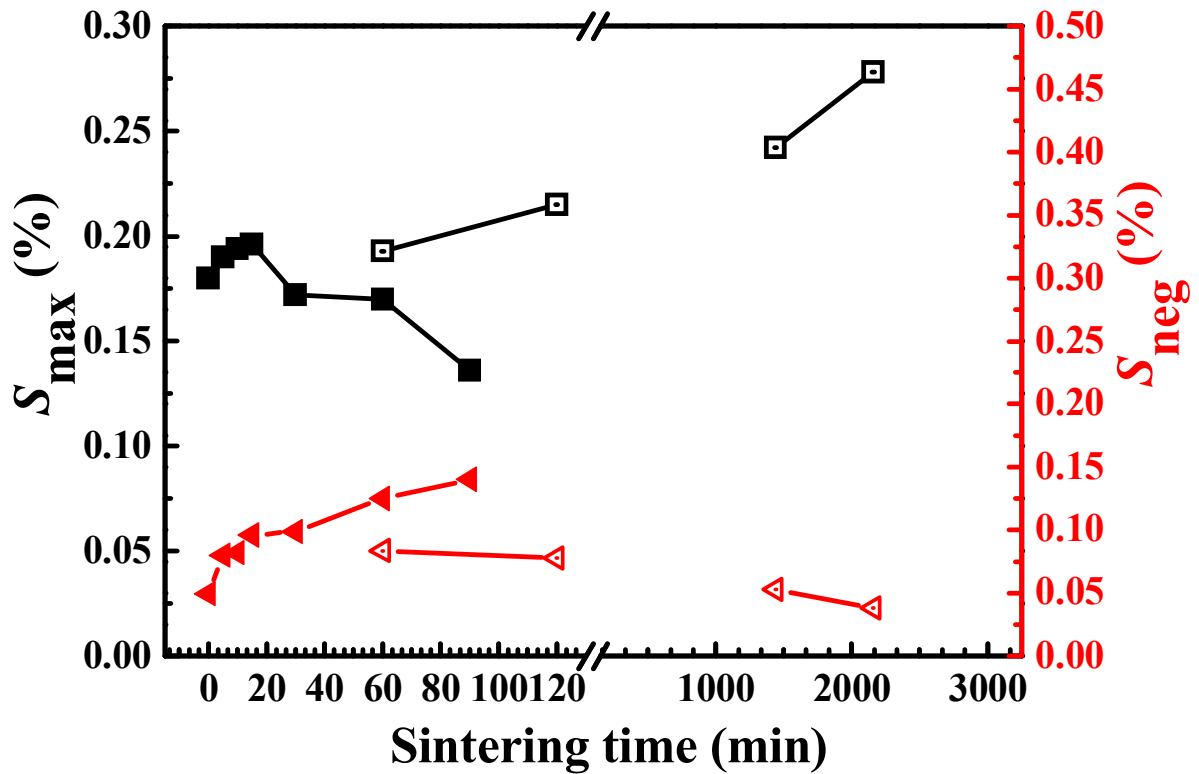


Figure 36. S_{max} , S_{neg} value of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-7-2. 단극성 전계 유기 변형을 곡선

단극성 모드의 전계 유기 변형 특성을 상온에서 측정한 결과를 그림 37에 정리하였으며 모든 시편은 4 kV/mm의 전계에서 측정하였다. 모든 시편들은 양극성 전계에 따른 변형률 곡선과 비슷한 경향을 보였으며 전형적인 강유전체의 변형률 곡선을 나타내었다. MWS를 이용하여 소결 시간이 증가함에 따라 지속적으로 최대 변형률이 감소하는 경향을 보였으며 CFS를 이용하여 소결 시간을 증가시킬수록 지속적으로 최대 변형률이 증가하다가 36 시간동안 소결한 BNST26에서 완화형 강유전체 특성이 강하게 나타났다. CFS의 경우 앞서 측정한 양극성 모드의 변형률 곡선과 비슷한 거동을 보였다.

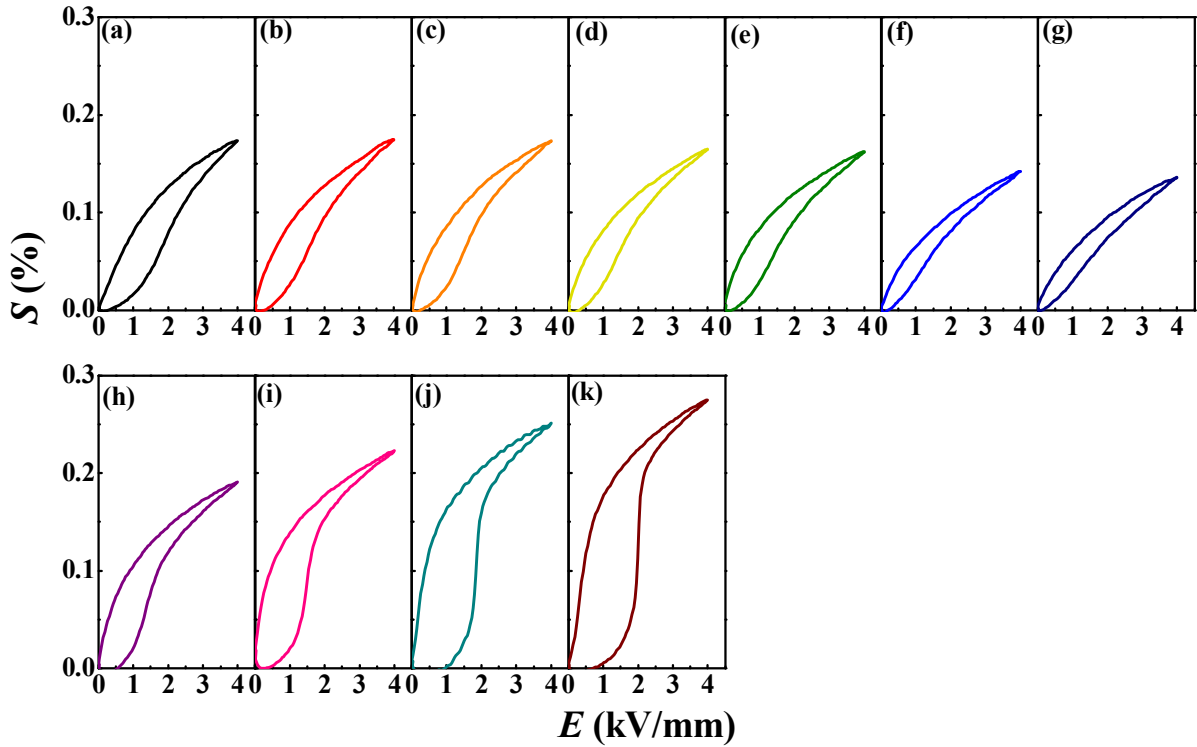


Figure 37. Unipolar S - E curves of BNST26 ceramics as a function of sintering condition. MWS $T_p=1100^\circ\text{C}$, $T_s=1050^\circ\text{C}$ (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 90 min and CFS 1175°C (h) 1 h, (i) 2 h, (j) 24 h, (k) 36 h.

앞서 측정된 단극성 모드의 전계 유기 변형률 결과를 바탕으로 보다 나은 이해를 위해 4kV/mm 의 전계에 따른 최대 변형률인 정규 변형률 ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$; d_{33}^*)을 그림 38에 정리하였다. MWS의 소결 시간이 증가함에 따라 d_{33}^* 의 값은 점차 감소하여 347.5 pm/V 를 나타내었고, CFS의 경우 소결 시간이 증가함에 따라 d_{33}^* 값은 증가하는 경향을 보였으며 최대값 692.5 pm/V 를 나타내었다.

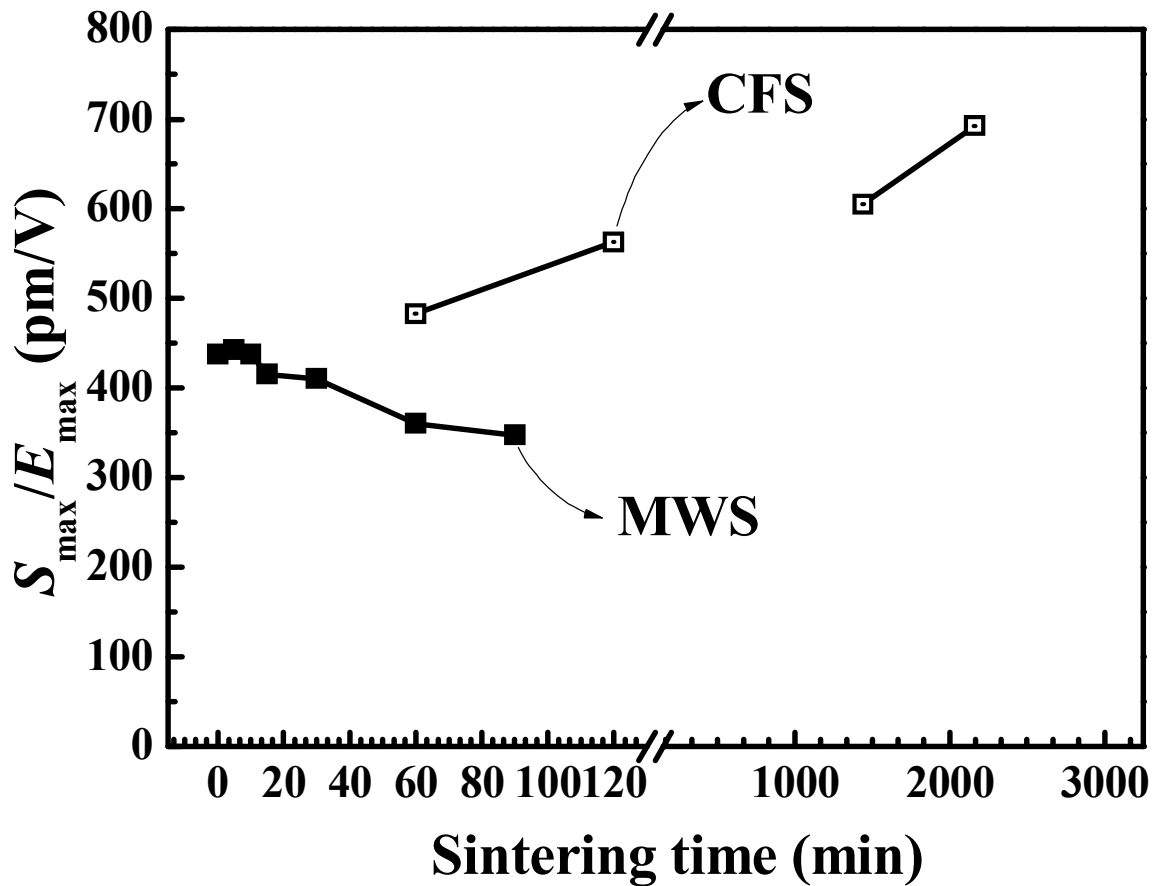


Figure 38. Normalized strain value ($S_{\max}/E_{\max}=d_{33}^*$) of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-8. 압전 상수

모든 샘플에 대하여 4 kV/mm 에서 30 분간 폴링을 진행한 후 압전 상수 값을 측정하여 그림 39 에 나타내었다. MWS 의 경우 30 분에서 73 pC/N 의 d_{33} 값을 얻었으며, 소결 시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보였다. CFS 로 소성한 결과에서도 압전상수는 감소하는 비슷한 결과를 보였으며, 음의 변형률(negative strain; S_{neg})과 압전상수(dielectric constant; d_{33})의 경향을 비교해보았을 때 비슷한 거동을 확인 할 수 있었다.

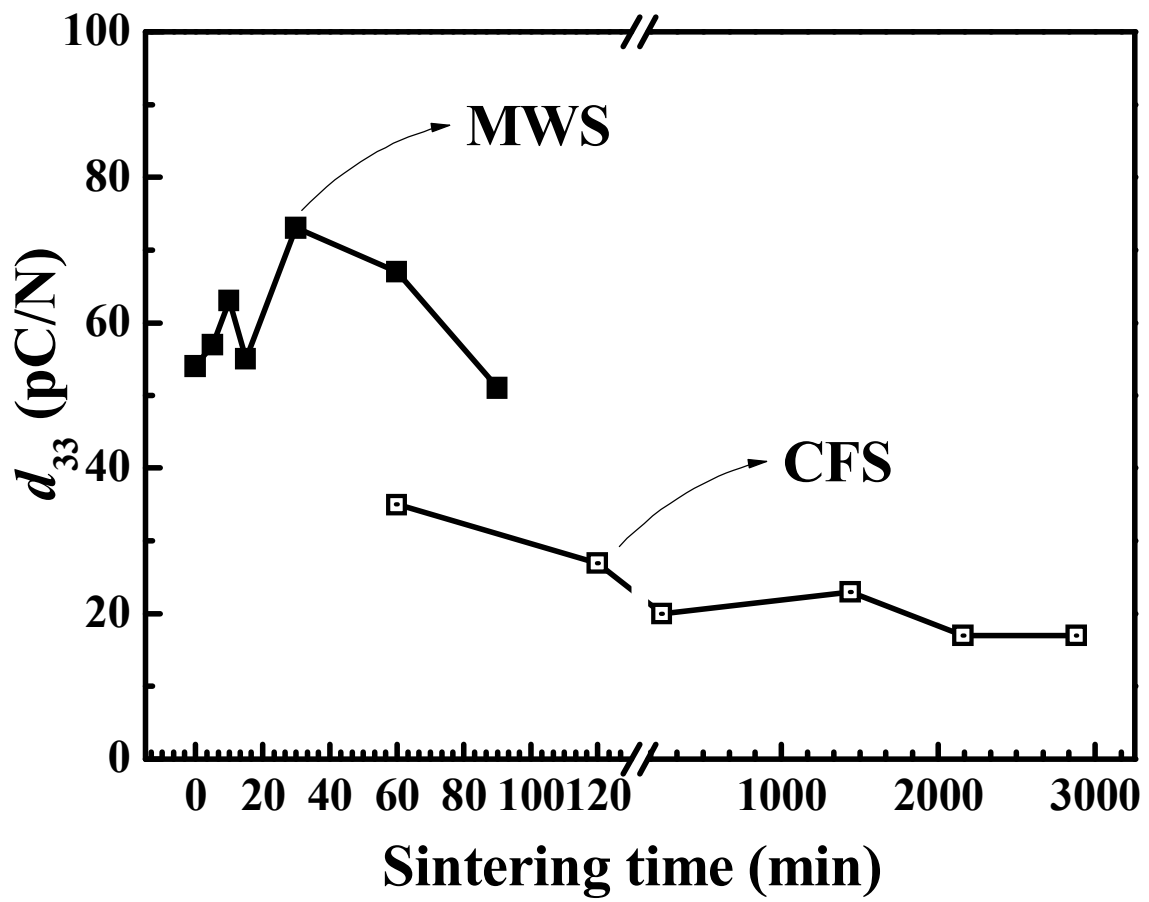


Figure 39. Piezoelectric constant (d_{33}) of BNST26 ceramics as a function of sintering condition.

4-9. 평균입도 크기 변화에 따른 전기적 특성 정량화

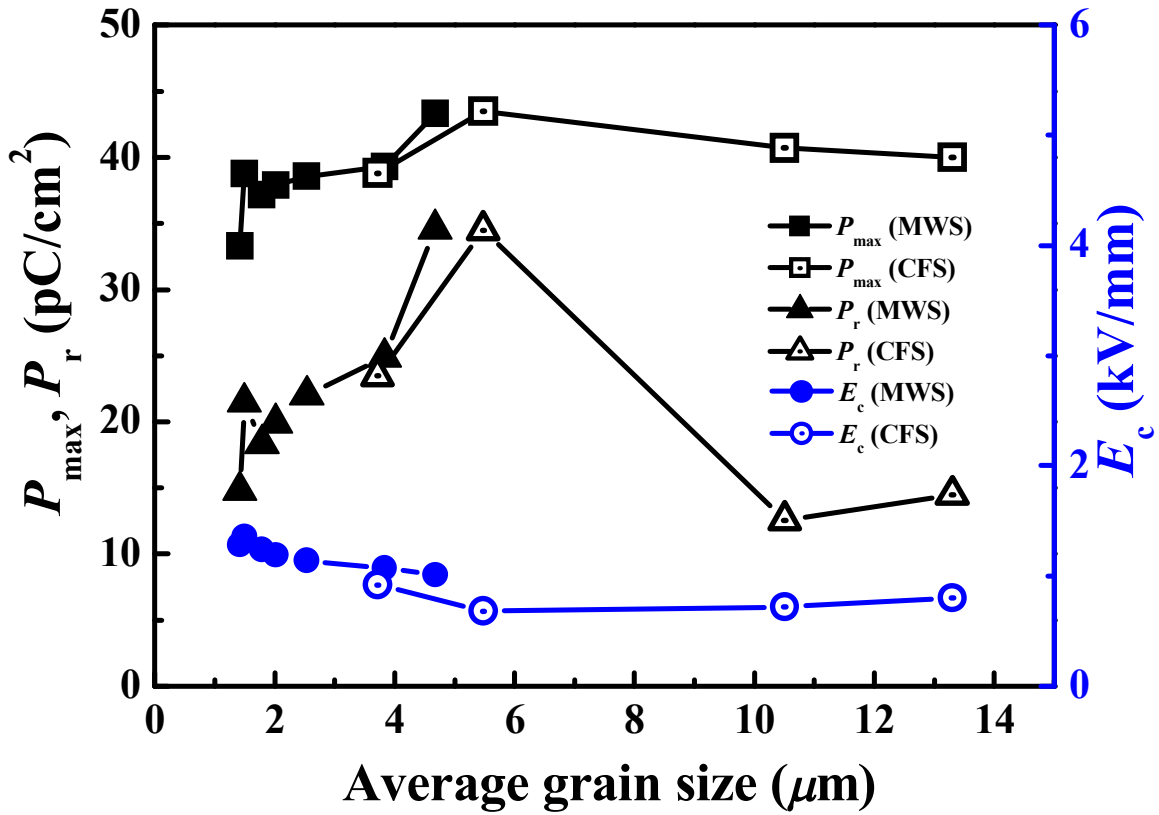


Figure 40. P_{max} , P_r , E_c of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

평균 입도 변화에 따른 P_{max} , P_r , E_c 의 변화를 그림 40 과 같이 나타내었다. 평균입도가 증가함에 따라 E_c 값은 감소하는 경향을 보였으며 강유전성이 강해짐을 확인하였다. MWS 의 경우 P_{max} 와 P_r 값이 평균 입도가 커질수록 증가하는 경향을 보였으며, CFS 의 경우 증가하다 감소하는 경향을 보였다.

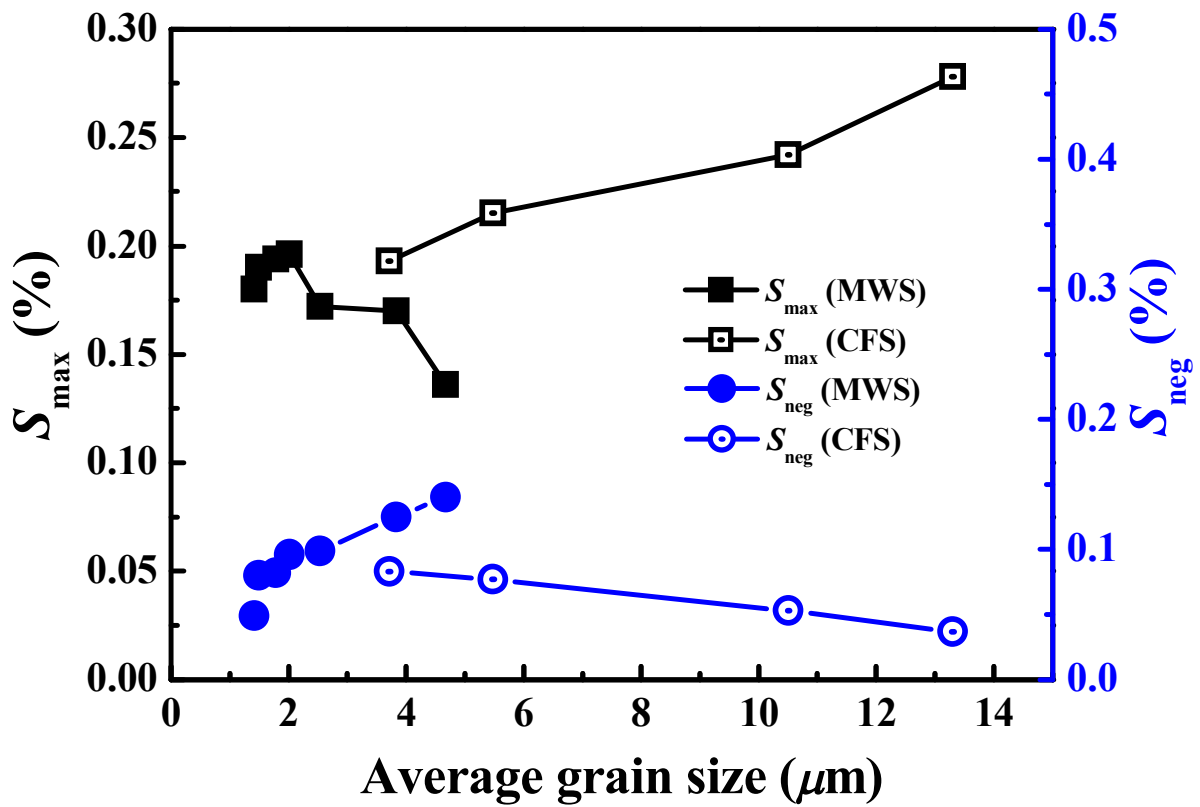


Figure 41. S_{max} , S_{neg} value of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

평균 입도 변화에 따른 S_{max} , S_{neg} 의 변화를 그림 41 과 같이 나타내었다. 평균입도가 증가함에 따라 S_{neg} 값은 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, MWS 의 경우 S_{neg} 의 값이 평균 입도 증가에 따라 증가하였으며 S_{max} 의 경우 증가하다가 $2\mu\text{m}$ 이상의 평균 입도에서부터 감소하는 결과를 나타내었다. CFS 의 경우 S_{neg} 의 값이 점진적으로 감소하는 경향을 보였으며, S_{max} 의 경우 값이 평균 입도가 커질수록 증가하는 경향을 보였다.

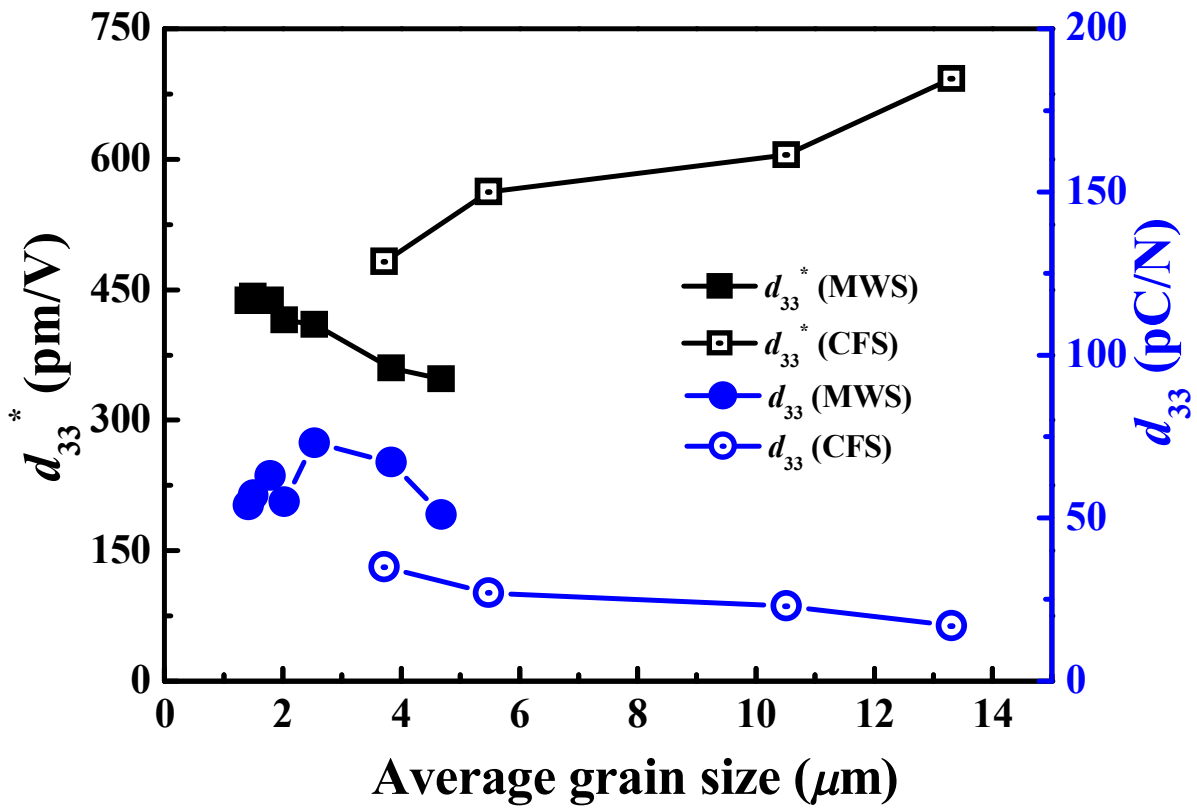


Figure 42. d_{33}^* and d_{33} value of BNST26 ceramics as a function of average grain size.

평균 입도 변화에 따른 d_{33}^* 와 d_{33} 의 변화를 그림 42 와 같이 나타내었다. 평균입도가 증가함에 따라 MWS 의 경우 d_{33}^* 의 값은 감소하는 경향을 보였으며, MWS 의 경우 d_{33}^* 의 값이 평균 입도 증가에 따라 증가하였다. d_{33} 의 경우 증가하다가 $2\mu\text{m}$ 이상의 평균 입도에서 부터 감소하는 결과를 나타내었다. CFS 의 경우 S_{neg} 의 값이 점진적으로 감소하는 경향을 보였으며, S_{max} 의 경우 값이 평균 입도가 커질수록 증가하는 경향을 보였다.

5. 결론

1. 본 연구에서 무연압전세라믹스 BNST26 의 수축률, 밀도, 유전율, 유전손실, FE-SEM 이미지, 평균입도, 유전상수, P-E 이력곡선, 양극성/단극성 변형률, 온도-주파수의존성 유전율 결과를 얻었으며, 강한 강유전현상을 보였다.
2. 주로 도핑효과를 이용하여 저전계 특성을 향상시키는 연구가 많았으나, 본 연구는 소결 시간과 방식의 변화를 줘서 입도 변화에 따른 특성 변화를 확인하였다.
3. 마이크로파 소결법(microwave sintering method; MWS)을 사용하여 입자성장을 막고 소결 시간의 변화를 주어 입도를 조절한다. 그 결과 $1.42\mu\text{m}$ 의 작은 입도를 MWS 1050°C 0min 조건에서 얻었다. 반면에 일반 전기로 소결법(conventional sintering method; CFS)의 경우 $3\mu\text{m}$ 에서 $14\mu\text{m}$ 까지의 입도를 얻었다.
4. 항전계장 (coercive field; E_c)의 값은 입도가 커질수록 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 현상이 압전상수 (dielectric constant; d_{33})에서도 같은 경향을 보였다. 그리고 특히 MWS 의 결과에서는 입도의 크기가 증가할수록 강한 강유전성의 경향을 보였다.
5. 본 연구의 결과를 통해, MWS 을 통해 CFS 와 비슷한 입도, 수축률, 밀도를 낮은 온도에서 빠른 시간에 얻을 수 있었다. MWS 은 relaxor-ferroelectric (RFE) 특성을 갖는 BNT 계 무연압전세라믹에 다른 전기적 특성을 보이지 않았으며 충분히 적용 가능하다고 생각한다.
6. 앞으로의 연구는, 장범위의 분역영역의 비교와 미시적인 나노분역 그리고 도메인 스위칭에 대해 이뤄져야하며, 이들이 입도 변화에 따른 전기적 특성 변화에 대해 좋은 실마리가 될 것으로 주지한다.

참고문헌

- [1] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, and W. Cao, *Thin Solid Films.*, **406**, 113 (2002).
- [2] H. Abicht, D. Völtzke, and H. Schmidt, *Chem. Phys.*, **51**, 35 (1997).
- [3] J. G. Yoon, K. O. Jung, H. J. Kim, and K. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 2033 (2008).
- [4] P. H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 162 (2008).
- [5] J. Rödel and J. F. Li, *MRS Bull.*, **43**, 576 (2018).
- [6] A. J. Bell and O. Deubzer, *MRS Bull.*, **43**, 581 (2018).
- [7] S. T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, H. Ehrenberg and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112906 (2007).
- [8] C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. h. Hwang, W. Jo, K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee and I. W. Kim, *J. Korean Phy. Soc.*, **68**, 1481 (2016).
- [9] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2236 (1991).
- [10] X. Wang, H. L. Chan and C. Choy, *Solid State Commun.*, **125**, 395 (2003).
- [11] T. Takenaka, M. Hirose and K. Miyabe, *U.S. Patent.*, **6**, 474 (1999).
- [12] H. Nagata and T. Takenaka. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1299 (2001).
- [13] Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka. *Ceram. Int.*, **34**, 761 (2008).
- [14] B. Parija, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, S. Panigrahi, E. Longo and N. C. Batista, *Appl. Phys.*, **109**, 715 (2012).
- [15] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, *J. Alloys Compd.*, **481**, 310 (2009).
- [16] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira and K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1827 (2010).
- [17] T. A. Duong, H. S. Han, Y. H. Hong, Y. S. Park, H. T. K. Nguyen, T. H. Dinh and J. S. Lee. *J. Electroceramics.*, **41**, 73 (2018).
- [18] M. Oghbaei and Omid Mirzaee. *J. Alloys Compd.*, **494**, 175 (2010).
- [19] J. K. Kang, T. H. Dinh, C. H. Lee, H. S. Han, and J. S. Lee and V. D. N. Tran. *Trans Electr Electron Mater.*, **18**, 19 (2017).

- [20] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu and S. Tsurekawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 30 (2006).
- [21] M. Feizpour, H. B. Bafrooei, R. Hayati and T. Ebadzadeh. *Ceram. Int.*, **40**, 871 (2014).
- [22] D.J. Jones, S.E. Prasad and J.B. Wallace. *Key Engineering Materials* **122**, 71 (1996).
- [23] J. Li and G. J. Weng, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **12**, 79 (2001).
- [24] S. Swartz, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **25**, 935 (1990).
- [25] W. Heywang and H. Thomann, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 27 (1984).
- [26] ANSI/IEEE, IEEE standard definitions of primary ferroelectric Terms, Std. **180** (1986).
- [27] J. A. Hooton and W. J. Merz, *Phys. Re.*, **98**, 409 (1955).
- [28] S. E. Park, S. J. Chung, I. T. Kim, and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (10), 2641 (1994).
- [29] A. Kaya, *J. Eng. Env. Sci.*, **26**, 301 (2002).
- [30] W. Kingery, H. Bowen, and D. Uhlmannz, *Introduction to Ceramics, second edition, John Wiley & Sons, New York, NY* (1976).
- [31] D. Damjanovic, *Ann. Chim.-Sci. Mat.*, **26**, 99 (2001).
- [32] J. Curie and P. Curie, *C.R. Acad. Sc. Paris* **91**, 294 (1880).
- [33] S. Roberts, *Phys. Rev.* **71**, 890 (1947).
- [34] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- [35] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **55**, 239 (1955).
- [36] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5564 (1999).
- [37] 조욱, *물리학과 첨단기술*, January/february (2013).
- [38] Z. Ye, *Key, Eng. Mater.*, **156**, 81 (1999).
- [39] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York.*, 162(1971).
- [40] J. Rödel, W. Jo, K. T. Seifert, E. M. Anton, , T. Granzow and D. Damjanovic, *Journal of the Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153(2009).

- [41] Wang, X., Gao, H., Hao, X., & Lou, X. (2019). Enhanced piezoelectric, electrocaloric and energy storage properties at high temperature in lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, **45**(4), 4274-4282.
- [42] Wang, G., Hong, Y. H., Nguyen, H. T. K., Kim, B. W., Ahn, C. W., Han, H. S., & Lee, J. S. (2019). High electromechanical strain properties in SrTiO_3 -modified $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - KTaO_3 lead-free piezoelectric ceramics under low electric field. *Sensors and Actuators A: Physical*, **293**, 1-6.
- [43] Munir, M., Habib, M., Khan, S. A., Hussain, A., Qazi, I., Choi, Y. B., ... & Bae, D. S. (2019). Effect of the processing temperature on the electrical properties of lead-free $0.965\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.035BaTiO_3 piezoelectric ceramics synthesized by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **90**(3), 643-652.
- [44] Li, Q., Wang, C., Zhang, W., & Fan, H. (2019). Influence of compositional ratio K/Na on structure and piezoelectric properties in $[(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}]\text{Ti}_{0.985}\text{Ta}_{0.015}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of materials science*, **54**(6), 4523-4531.
- [45] Li, Z. T., Han, B., Li, J. T., Li, M., Zhang, J., Yin, J., ... & Wang, K. (2019). Ferroelectric and piezoelectric properties of $0.82(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(0.18-x)\text{BaTiO}_3$ - $x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 948-953.
- [46] U. Obilor, C. Pascual-Gonzalez, S. Murakami, I. M. Reaney and A. Feteira, Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics, *Mater. Res. Bull* (2017)
- [47] S. H. Kim, S. H. Lee, H. S. Han and J. S. Lee, 무연 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.26SrTiO_3 압전세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화, *J.KIEEME*, **32**(1), 35-39 (2018)
- [48] Y. Zhu, Y. Zhang, B. Xie, P. Fan, M. A. Marwat, W. Ma, C. Wang, B. Yang, J. Xiao, H. Zhang, *Ceramics International*, 7851-7857 (2018).
- [49] T. Wang, X. Chen, Y. Qiu, H. Lian, W. Chen, Microstructure and electrical properties of $(1-x)[0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]$ - $x\text{BiCoO}_3$ lead-free ceramics, **186**(15), 407-414 (2017)
- [50] W. Bai, P. Zheng, F. Wen, J. Zhang, D. Chen, J. Zhai and Z. Ji, Lead-free BNT-based composite materials: enhanced depolarization temperature and electromechanical behavior, *Dalton Trans.*, **46**, 15340-15353 (2017)
- [51] C. Kai, P. Deng, Y. Wang, D. Guo, Bismuth layered ceramic solid solution with high temperature piezoelectricity endurance and low sintering temperature, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.04.027>, (2017)
- [52] L. Yu, J. Hao, Z. Xu and R. Chu, Strong Photoluminescence and Improved Electrical Properties in Eu-Modified $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Multifunctional Ceramics, *J. Electron. Mater.*, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5427-7> (2017)
- [53] K. Cai, C. Huang and D. Guo, Significantly enhanced piezoelectricity in low-temperature sintered Aurivillius-type ceramics with ultrahigh Curie temperature of 800 °C, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **50**, 155302 (2017)

- [54] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang and Wang, Y. *Acta Mater.*, **128**, 337-344 (2017).
- [55] X. Liu and X. Tan, *Adv. mater.*, **28**(3), 574-578 (2016).
- [56] T. H. Dinh, J. K. Kang, J. S. Lee, N. H. Khansur, J. Daniels, H. Y. Lee, F. Z. Yao, K. Wang, J. F. Li, H. S. Han and W. Jo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**(14), 3401-3407 (2016).
- [57] R. Cheng, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, J. Du, and G. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**(3), 489-496 (2016).
- [58] H. Zhang, C. Groh, Q. Zhang, W. Jo, K. G. Webber and J. Rödel, *Adv. Electron. Mater.*, **1**(6)(2015).
- [59] R. A. Malik, A. Hussain, J. U. Rahman, A. Maqbool, T. K. Song, W. J. Kim, W. J. Kim, S.Y. Ryou and M. H. Kim, *Mater. Lett.*, **143**, 148-150 (2015).
- [60] T. H. Dinh, C. H. Yoon, J. K. Kang, Y. H. Hong and J. S. Lee, *Ferroelectrics*, **487**(1), 142-148(2015).
- [61] D. J. Jones, S. E. Prasad and J. B. Wallace, *J. Key. Eng. Mater.*, 122-124 (1996).
- [62] Z. Wanli, and R. Zuo. *Cera. Inter.*, **39**, 8, 9121-9124 (2013).
- [63] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, X. Wu, W. Li, and X. Li, *Mater. Des.*, **46**, 322-327 (2013).
- [64] M. Cernea, B. S. Basile, C. Capianni, A. Ioncea, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 133 (2012).
- [65] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, X. Wu, and M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **138**, 140 (2013).
- [66] V. Q. Nguyen, H. S. Han, K. J. Kim, D. D. Dang, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Alloys Compd.*, **511**, 237 (2012).
- [67] N. B. Do, H. B. Lee, D. T. Le, S. K. Jeong, I. W. Kim, W. P. Tai, and J. S. Lee, *Curr. Appl. Phys.*, **11**(3), S134-S137 (2011).
- [68] D. S. Lee, D. H. Lim, M. S. Kim, K. H. Kim, and S. J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 062906 (2011).
- [69] K. T. P. Seifert, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(5), 1392 (2010).
- [70] K. N. Pham, A. Hussain, C. W. Ahn, I. W. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Lee, *Mater. Lett.*, **64**, 2219 (2010).
- [71] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 041054 (2010).
- [72] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 052903 (2009).
- [73] S. T. Zhang, A.B. Kouna, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, and H. J. Kleebe, *J. App. Phys.*, **103**, 034107 (2008).

- [74] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **104**, 124106 (2008).
- [75] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang and J. Rödel, *J. Electroceram.*, **29**, 71 (2012).
- [76] W. Merz, *Phys. Rev.*, **91**, 513 (1953).
- [77] S. E. Park, M. J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1798 (1997).
- [78] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2693–2700 (2005).
- [79] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang and J. Rödel, *J. Electroceram.*, **29**, 71 (2012).
- [80] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, **109**, 014110 (2011).
- [81] W. Jo and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 042901 (2011).
- [82] C. Ma, H. Guo, S. Beckman and X. Tan, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 107602 (2012).
- [83] X. Liu and X. Tan, *Adv. mater.*, **28**(3), 574-578 (2016).
- [84] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang and Wang, Y. *Acta Mater.*, **128**, 337-344 (2017).
- [85] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, A. J. Bell and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, **110**, 074106 (2011).
- [86] G. Burns and F. Dacol, *Phys. Rev.*, B **28**, 2527 (1983).
- [87] V. Westphal, W. Kleemann and M. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 847 (1992).
- [88] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
- [89] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, **68**, 2916 (1990).
- [90] D. Viehland, M. Wuttig and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **120**, 71 (1991).
- [91] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc and A. Levstik, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **60**, 6420 (1999).
- [92] S. Schaab and T. Granzow, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 132902 (2010).
- [93] K. Wang, A. Hussain, W. Jo and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2241 (2012).

- [94] Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., & Tsurekawa, S. (2006). Piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics with high performance fabricated by microwave sintering. *Japanese journal of applied physics*, **45**(9S), 7405.
- [95] Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., Matsuta, K., Qiu, J., & Tsurekawa, S. (2005). Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering. *Japanese journal of applied physics*, **45**(1L), L30.
- [96] Sharma, P. K., Ounaies, Z., Varadan, V. V., & Varadan, V. K. (2001). Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT. *Smart materials and structures*, **10**(5), 878
- [97] Karaki, T., Yan, K., & Adachi, M. (2007). Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(10S), 7035.
- [98] Harrison, W. B., Hanson, M. R. B., & Koepke, B. G. (1988). Microwave processing and sintering of PZT and PLZT ceramics. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 124.
- [99] Feizpour, M., Bafroei, H. B., Hayati, R., & Ebadzadeh, T. (2014). Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, **40**(1), 871-877.
- [100] Sun, Z., Pu, Y., Dong, Z., Hu, Y., Wang, P., Liu, X., & Wang, Z. (2014). Impact of fast microwave sintering on the grain growth, dielectric relaxation and piezoelectric properties on Ba_{0.18}Ca_{0.02}Ti_{0.09}Zr_{0.10}O₃ lead-free ceramics prepared by different methods. *Materials Science and Engineering: B*, **185**, 114-122.
- [101] Bafandeh, M. R., Gharakhani, R., Abbasi, M. H., Saidi, A., Lee, J. S., & Han, H. S. (2014). Improvement of piezoelectric and ferroelectric properties in (K, Na) NbO₃-based ceramics via microwave sintering. *Journal of Electroceramics*, **33**(1-2), 128-133.
- [102] Chen, P. Y., Chen, C. S., Chou, C. C., Tseng, T. Y., & Chen, H. D. (2011). Microstructures and electrical properties of lead-based PBZNZT and lead-free BNKT piezoelectric ceramics using microwave sintering. *Current Applied Physics*, **11**(3), S110-S119.
- [103] Jiang, S., Zhu, Z., Zhang, L., Xiong, X., Yi, J., Zeng, Y., ... & Zhang, G. (2014). Electrical properties of Bi (Ni_{1/2}Ti_{1/2}) O₃-PbTiO₃ high-TC piezoelectric ceramics fabricated by the microwave sintering process. *Materials Science and Engineering: B*, **179**, 36-40.
- [104] Mahboob, S., Rizwana, Prasad, G., & Kumar, G. S. (2015). Dielectric and Piezoelectric Properties of Microwave Sintered Ba_{1-x}RexTiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics*, **486**(1), 175-183.
- [105] Chen, C. S., Lin, S. K., Chou, C. C., & Chen, C. S. (2003). Piezoelectric properties of microwave-sintered (Pb_{0.76}Ca_{0.24})[(Co_{0.5}W_{0.5})_{0.04}Ti_{0.96}]O₃ ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, **53**(1), 443-454.
- [106] Mahboob, S., PRASAD, G., & KUMAR, G. (2019). Enhanced dielectric and piezoelectric properties in microwave sintered (Ba_{0.997}Nd_{0.003})TiO₃ ceramic when compared to conventional sintered ceramics. *Bulletin of Materials Science*, **42**(1), 30.

- [107] Jiang, X., Shen, M., Miao, X., Liang, S., Guo, M., Cheng, F., & Zhang, M. (2019). N substitution O-site in $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$ piezoceramics: Preparation, characterization and piezoelectric properties. *Ceramics International*, **45**(17), 23458-23466.
- [108] Li, J. F., Wang, K., Zhang, B. P., & Zhang, L. M. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**(2), 706-709.
- [109] Zuo, R., Granzow, T., Lupascu, D. C., & Rödel, J. (2007). PMN-PT ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**(4), 1101-1106.
- [110] SETSU, T., & YAGI, H. (2019). Preparing 0.15 $BaTiO_3$ -0.85 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics using spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **127**(6), 451-453.
- [111] Mudinepalli, V., & Leng, F. (2019). Dielectric and Ferroelectric Studies on High Dense $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Nanocrystalline Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Ceramics*, **2**(1), 13-24.
- [112] Hernandez-Cuevas, G., Mendoza, J. L., García-Casillas, P. E., González, C. R., Hernandez-Paz, J. F., Herrera-Pérez, G., ... & Camacho-Montes, H. (2019). Effect of the sintering technique on the ferroelectric and d 33 piezoelectric coefficients of $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramic. *Journal of Advanced Ceramics*, 1-11.
- [113] Chen, J., Wang, Y., Wu, L., Hu, Q., & Yang, Y. (2019). Effect of nanocrystalline structures on the large strain of $LiNbO_3$ doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $BaTiO_3$ materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **775**, 865-871.
- [114] Cheng, Y., Xing, J., Wu, C., Wang, T., Xie, L., Liu, Y., ... & Zhu, J. (2020). Investigation of high piezoelectric properties of KNN_{Sb} - $Sr_{x}BNZ$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **815**, 152252.
- [115] Pramanik, R., Sahukar, M. K., Mohan, Y., Praveenkumar, B., Sangawar, S. R., & Arockiarajan, A. (2019). Effect of grain size on piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of PMN-PT ceramics. *Ceramics International*, **45**(5), 5731-5742.
- [116] Yin, H. M., Xu, W. J., Zhou, H. W., Zhao, X. Y., & Huang, Y. N. (2019). Effects of phase composition and grain size on the piezoelectric properties of HfO_2 -doped barium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*, **54**(19), 12392-12400.
- [117] Sapkota, P., Ueno, S., Fujii, I., Khanal, G. P., Kim, S., & Wada, S. (2019). Influence of grain size effect and Ba/Ti ratios on dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**(SL), SLLC05.
- [118] Cen, Z., Yu, Y., Zhao, P., Chen, L., Zhu, C., Li, L., & Wang, X. (2019). Grain configuration effect on the phase transition, piezoelectric strain and temperature stability of KNN-based ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**(5), 1379-1387.
- [119] Martirena, H. T., & Burfoot, J. C. (1974). Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5. *Ferroelectrics*, **7**(1), 151-152.

- [120] Sapkota, P., Ueno, S., Fujii, I., Khanal, G. P., Kim, S., & Wada, S. (2019). Influence of grain size effect and Ba/Ti ratios on dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SL), SLLC05.
- [121] Huan, Y., Wang, X., Fang, J., & Li, L. (2013). Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO₃ ceramics prepared by two-step sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(11), 3369-3371.
- [122] Islam, R. A., & Priya, S. (2008). Effect of piezoelectric grain size on magnetoelectric coefficient of Pb (Zr 0.52 Ti 0.48) O₃-Ni 0.8 Zn 0.2 Fe 2 O₄ particulate composites. *Journal of materials science*, 43(10), 3560-3568.
- [123] Li, H. D., & Yao, W. L. (2004). Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃-BaTiO₃ morphotropic-phase-boundary composition. *Materials Letters*, 58(7-8), 1194-1198.
- [124] Huo, S., Yuan, S., Tian, Z., Wang, C., & Qiu, Y. (2012). Grain size effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ ceramics prepared by pechini method. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(4), 1383-1387.
- [125] Muthuramalingam, M., Ruth, D. J., Babu, M. V. G., Ponpandian, N., Mangalaraj, D., & Sundarakannan, B. (2016). Isothermal grain growth and effect of grain size on piezoelectric constant of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics. *Scripta Materialia*, 112, 58-61.
- [126] Jiang, Q., Subbarao, E. C., & Cross, L. E. (1994). Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics. *Acta metallurgica et materialia*, 42(11), 3687-3694.
- [127] Wu, J., Xiao, D., Wu, W., Zhu, J., & Wang, J. (2011). Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), L359-L361.
- [128] Wang, X., Chan, H. L. W., & Choy, C. L. (2003). (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃-Ba (Cu_{1/2}W_{1/2}) O₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(10), 1809-1811.
- [129] Chen, H., Shen, B., Xu, J., Kong, L., & Zhai, J. (2012). Correlation between grain sizes and electrical properties of CaBi₂Nb₂O₉ piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11), 3514-3518.
- [130] Chen, H., Shen, B., Xu, J., & Zhai, J. (2013). The grain size-dependent electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 92-97.
- [131] S. Kim, H. Choi, S. Han, J. S. Park, M. H. Lee, T. K. Song, M. H. Kim, D. Do, W. J. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 37, 1379 (2017).
- [132] S. H. Kim, D. S. Lee, D. J. Kim, and A. I. Kingon, Appl. Phys. Lett., 77, 3036 (2000).
- [133] H. Ghayour and M. Abdellahi. *Powder tech.*, 292, 84 (2016).

- [134] L. Liu, Huiqing Fan, Shanming Ke, Xiuli Chen. *J. Alloys Compd.*, **458**, 504 (2008).
- [135] X. G. Tang and H. L. W. Chan. *J. Appl. Phys.*, **97**, 034109 (2005).
- [136] 15. Sutton WH. Microwave Processing of Ceramic materials, Am Ceram Soc Bull. 1989;**68**(2):376-86.
- [137] 강진규, & 이재신. (2014). 마이크로파 소결법을 이용한 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 적층형세라믹 액추에이터 제조. 전기전자재료학회논문지 (J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.), **27**(11), 702-706.
- [138] Oghbaei, M., & Mirzaee, O. (2010). Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of alloys and compounds*, **494**(1-2), 175-189.

Abstract

Dielectric and Electric-Field-Induced Strain Properties of Microwave Sintered $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Lead-free Ceramics

Sanghun Lee

School of Materials Science and Engineering
Graduate School, University of Ulsan

Piezoelectric ceramics with excellent piezoelectric and dielectric properties are widely used for sensor and actuator applications. The most widely used piezoelectric materials are lead-based compounds such as $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PMN), and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PZN). However, banning of lead-based piezoelectric materials is under consideration since lead (Pb) causes fatal poisoning to human body and volatilization of environment during the manufacturing process of piezoelectric products. Therefore, studies on lead-free piezoelectric materials recently attract much attention in the piezoelectric community. Among various lead-free piezoelectric materials, Bi-based perovskites are promising because of their large field induced strain properties more than 0.4%. Such a high strain is normally observed only when a very high external electric field of 5 kV/mm is applied, which is a significant barrier for practical applications. Recently many studies focus on how to lower the driving field for large strain in Bi-based perovskite. It was reported that when 26 mol% of SrTiO_3 was added to $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT), the phase transition from nonergodic relaxor to ergodic relaxor state can be induced at lower electric fields, resulting in large strain properties under a field lower than 4 kV/mm.

Therefore, this study also focus on the dielectric and piezoelectric properties of $0.74(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$ (BNST26) ceramics. More specifically, this work attempted to correlate the dielectric and piezoelectric properties with the microstructure of BNST26. In order to obtain different grain sizes, this work varied sintering durations with two different sintering techniques; conventional furnace

sintering(CFS) and microwave sintering(MWS). As the result, the average grain size was varied in the range of 1.42 to 4.68 μm using MWS, while in the range of 3.72 to 14.1 μm using CFS. The remanent polarization (P_r) and the maximum polarization (P_{max}) reached a maximum value at the average grain size of 5.5 μm with CFS-derived at 1175°C for 2 h. The piezoelectric charge constant d_{33} was decreased with the average grain size. The smaller grained specimens derived by MWS showed higher d_{33} values than larger grained CFS-derived specimens. Instead, the normalized strain ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) was increased with the average grain size. The smaller grained specimens derived by MWS showed smaller $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ values than larger grained CFS-derived specimens. From these results, it can be concluded that increasing the average grain size leads to increased relaxor characteristics, i.e., decreased ferroelectricity.

연구 실적 목록

◇ 논문발표

1. 마이크로파 소성법으로 제조한 BNT-ST 세라믹스의 유전 및 압전 특성/이상훈, 김성현, 에르키노프 파루크, 웬 호양 티엔 코이, 즈영 짱 안, 한형수, 이재신/ 2019.07.15./ J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
 2. 무연 $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ 압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화/김성현, 이상훈, 한형수, 이재신/2019.01.01/J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
-

◇ 특허출원

1. 국내특허, 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조 방법, 출원, 10-2018-0033519 (2018.03.22)
 2. 금속 3D 프린팅을 이용한 미세패턴 금속 몰드 제조, 10-2019-0067380 (2019.06.07)
-

◇ 수상실적

1. 최우수 발표상/Seong Hyun Kim, Chang-Heon Lee, Sang-Hoon Lee, Trang An Duong, GuoWang, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee, A Study on Electric Properties and Ternary Phase Diagram of Lead-Free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{SrTiO}_3-\text{BiAlO}_3$ Piezoelectric Ceramics/ 제 14차 유전체 연합 심포지엄/2018.02.06/무주
2. 우수 논문상/BNT-ST 세라믹스의 압전성에 대한 주개와 반개 불순물 도핑 효과 비교 연구/ 임태현, 정경훈, 즈영 짱 안, 웬 호양 티엔 코이, 이상훈, 한형수, 이재신/한국전기전자재료학회/2018.11.21./부여

3. 우수발표 논문상/(구조재료 부문)실리콘 기판 식각 및 전주도금기술을 이용한 바이오용 니켈 미소 금형 제조/이상훈, 박영석/, 박상준, 한형수, 이재신, 양홍근/한국재료학회/2019.05.17./평창

4. 우수발표논문상/(전자 반도체 부문)CuO 첨가에 의한 무연 압전 BNT-ST-BF 세라믹스의 소결온도와 전계 유기변형특성 변화에 관한 연구/한형수, 이창현, 에르키노프 파루크, 이상훈, 즈영짱 안, 웬 호양 티엔 코이, 이재신/한국재료학회/2019.05.17./평창

5. “An intense impressive photo” prize on materials photo contest/Farrukh Erkinov, Sang-Hoon Lee, Trang An Duong, Hoang Thien Khoi Nguyen and Jae-Shin Lee/A piezoelectric flower with beautiful properties/019 KIEEME Annual summer conference/2019.06.19.-06.21./횡성

6. ICAE Student award/ Farrukh Erkinov, Guo Wang, Sang-Hun Lee, Mastura Aripova, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee/ Large strain under low electric field of lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-KTaO}_3$ ternary system ceramics/ ICAE-2019/ 2019.11.04-11.08 /제주

◇ 학회발표

1. Effects of sintering duration on the microstructure and electrical properties of lead-free $0.74(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$ piezoelectric ceramics / Oral / Sang-Hun Lee¹, Farrukh Erkinov¹, Hoang Thien Khoi Nguyen¹, Hyoung-Su Han¹, Jae-Shin Lee^{1*}/2019 ICAE The 5th International Conference on Advanced Electro materials/2019.11.5.~2019.11.8./ 국제/ 제주 라마다플라자 호텔

2. Hoang Thien Khoi Nguyen, Trang An Duong, Farrukh Erkinov, Sang-Hun Lee, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee / Effects of CaTiO_3 -Modification on the Dielectric and Piezoelectric Properties of the Lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics, ICAE-2019, 2019.11.04-11.08.

3. Farrukh Erkinov, Guo Wang, Sang-Hun Lee, Mastura Aripova, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee / Large strain under low electric field of lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-KTaO}_3$ ternary system ceramics, ICAE-2019, 2019.11.04-11.08.

4. Trang An Duong, Farrukh Erkinov, **Sang-Hun Lee**, Jae-Shin Lee and Hyoung-Su Han / Effects of BaZrO₃ Modification on Piezoelectric Properties and Phase Transition Behavior of Leadfree K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Piezoceramics, ICAE-2019, 2019.11.04-11.08.
5. Dielectric and Piezoelectric properties of Two Step Microwave Sintering and Conventional Furnace Sintering of BNT-ST Ceramics / Poster / **Sang-Hun Lee**¹⁾, Farrukh Erkinov¹⁾, Sung-Hyeon Jang¹⁾, Hae-Won Kim¹⁾, Hoang Thien Khoi Nguyen¹⁾, Trang An Duong¹⁾, Hyoung-Su Han¹⁾ and Jae-Shin Lee^{1),†} / 2019 년 한국센서학회추계학술대회/2019.08.28.~ 2019.08.30./ 국내/ 강릉 라카이샌드파인
6. 마이크로파 소성법으로 제조한 무연 0.74(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.26SrTiO₃ 세라믹스의 미세구조와 전기적 특성 / 구연 / **이상훈**, 한형수, 이재신/2019 한국전기전자재료학회 하계학술대회/2019.06.16~ 2019.06.21/ 국내/ 황성 웰리힐리파크
7. Dielectric and piezoelectric properties of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-SrTiO₃lead-free ceramics / Oral / **이상훈**, 김성현, 즈영 짱 안, 한형수, 이재신/2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP 2018)/ 2018.05.27.~ 2018.06.01./ 국제/ 일본히로시마 International Conference Center Hiroshima
8. SrTiO₃ 변성에 의한 BNT 계 무연 압전 세라믹스의 미세구조, 결정구조, 전기적 특성변화에 관한 연구 / 포스터 / **이상훈**, 즈영 짱 안, 웬 호양 티엔 코이, 에르키노프 파루크, 한형수, 이재신/2018 한국전기전자재료학회 하계학술대회/ 2018.06.20. ~ 2018.06.22./ 국내/ 고성 대명 텔피노리조트
9. 소결온도변화에 따른 무연 압전 (1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO₃ 소재의 특성 변화 연구 / 포스터 / **이상훈**, 김성현, 한형수, 이재신[†]/2018 한국분말야금학회/2018,11,12. ~ 2018.11.14/ 국내/ 부산 해운대 그랜드호텔
10. Microstructure, Dielectric, and Piezoelectric Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-SrTiO₃-LiNbO₃ Ternary Lead-Free Relaxor Materials / 포스터/ **이상훈**, 홍영환, 왕국, 호양 티엔 코이, 한형수, 이재신/ 제 14 차 유전체연합 심포지엄/2018.02.04.~2018.02.06./ 국내/ 무주 덕유산리조트
-

◇ 연구과제

1. 선박 프로펠러 변동 압력 계측을 위한 페인트형 센서 개발
/기타사업/한국조선해양(주)/2019.03.01~2020.02.29/연구보조원/스마트페인트 및 센서 개발
 2. 스마트 센서용 초정밀 금속 스탬프 개발/산학협력선도대학육성사업/한국연구재단(교육부)/2019.07.01~2019.12.31/연구보조원/초정밀 금속 스탬프 미세구조 분석 및 데이터 정리
 3. 1.3 nm/V 급 거대 전계유기변형률 무연 압전 세라믹 소재 개발 (4)/
지역대학우수과학자지원사업/ 한국연구재단(교육부)/2019.03.01~2020.02. /연구보조원/연구 과제비 관리, 문헌 조사 및 연구노트 작성
 4. 1.3 nm/V 급 거대 전계유기변형률 무연 압전 세라믹 소재 개발 (3)/
지역대학우수과학자지원사업/ 한국연구재단(교육부)/2018.03.01~2019.02.29/연구보조원/과제비 관리, 문헌 조사 및 연구노트 작성
 5. 실리콘 정밀 에칭 기술을 활용한 바이오용 고기능 Ni mold 제작/연구마을지원사업/중소벤처기업부/2018.06.01.~2019.05.31./연구보조원/연구 과제비 관리, 특허 작성, 최종 보고서 작성, 연구노트 작성
 6. 첨단 신소재 기반 3D 프린팅 전문인력양성사업/산업통상자원부/한국산업기술진흥원/2018.03.01~2020.02.29/연구보조원/교육 이수 및 워크숍 참, SLM280HL 금속 3D 프린팅 의뢰를 위한 재료 (Ti-6Al-4V) 선택 및 연구 진행
 7. IoT 통신망을 이용한 공단기업 센서측정 데이터 로고개발/엔지니어링전문인력양성사업/한국산업기술진흥원/연구보조원/2018.02.01.~2018.10.31./센서 측정 관련 개발 및 교육 참여 수행, 현장 방문
 8. 생체 인식 센서용 친환경 세라믹 소재 개발/산학협력선도대학육성사업/한국연구재단(교육부)/연구보조원/2017.07.15.~2017.12.31./압전상수(d_{33}) 250 pC/N 이상의 친환경 세라믹 소재 연구 및 개발 수행
 9. 5 차년도 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발/전략적핵심소재기술개발사업/한국산업기술평가관리원/2017.09.01.~2018.08.31./연구보조원/저전계에서 높은 전계 유기 변형률을 갖는 액추에이터 개발 수행
-