



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

무연  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  삼성분  
계 세라믹스의 상전이 및 압전성에 관한 연구

Phase Transition and Piezoelectricity of  
Lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$   
Ternary System Ceramics

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

金星縣



무연  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  삼성분  
계 세라믹스의 상전이 및 압전성에 관한 연구

Phase Transition and Piezoelectricity of  
Lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$   
Ternary System Ceramics

指導教授 李 在 1

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함

2019 년 2 월

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

金星縣

金星縣의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員 양 홍 근 印

審査委員 이 재 신 印

審査委員 한 형 수 印

蔚山大學校大學院

2019年2月

# 국문 초록

## 무연 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 삼성분계 세라믹스의 상전이 및 압전성에 관한 연구

울산대학교 일반대학원

첨단소재공학과

김 성 현

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)를 기본 소재로 하고 있는 압전세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성을 가짐으로써 센서와, 액추에이터 등 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다. 하지만 PZT계 세라믹스에 전체 무게비 60%이상 함유된 납은 인체와 환경에 유해한 원소로 환경규제가 엄격해짐에 따라 납을 대체 하기 위한 친환경 무연 압전세라믹스의 개발이 활발히 진행 되어지고 있다.

다양한 무연 압전 소재 중  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BNT)를 기반으로 하는 압전 세라믹스는 2007년 개발된  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$  (BNT-BT-KNN) 삼성분계 무연 압전세라믹스가 액추에이터 응용에서 중요한 특성인 외부전계에 의해 유도되는 변형특성이 기존 PZT에 버금가는 특성으로 보고됨으로 PZT를 대체하기에 유망한 후보 물질 중 하나로 여겨지고 있으며 관련 연구가 활발하게 진행되어 지고 있다. 하지만 BNT계 세라믹스의 거대변형을 유도하기 위해 요구되는 외부전계가 상당히 높다는 단점을 갖고 있어 액추에이터 분야에서 실용화에 큰 걸림돌이 되고 있다. 한편 BNT계 세라믹스에서 작동전계 저감화를 위해 불순물 및  $\text{ABO}_3$ 변성체를 첨가하여 변형특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며  $\text{SrTiO}_3$ 가 첨가된  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  (BNT-ST)조성의 압전세라믹스가 기존 BNT세라믹스와 비교적 낮은 전계에서 높은 변형률을 나타내는 특성이 보고됨으로써 주목 받았다.

본 연구에서는 BNT-ST 매질에 변성체를 첨가하여 화학적 조성변화가 여러 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 변성체로  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 이용하여  $\text{ABO}_3$ 구조를 가지는  $\text{CaTiO}_3$  (CT)를 첨가하여  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  조성을 갖는 삼성분계 무연 압전 세라믹스를 제조하였다. 이 조성에서  $\text{SrTiO}_3$  (ST)를 22, 24, 26, 28, 30 mol% 의 분율로 혼합하였으며 각 분율에서  $\text{CaTiO}_3$ 를 0, 1, 2, 3, 4 mol% 분율로 첨가하였다. 제작된 시편의 결정구조, 미세조직, 전계 유기 변형률 및 유전 특성 등의 분석을 통하여 ST와 CT의 조성변화가 상전이에 어떤 영향을 주는지 고찰해 보았다.

# 목차

국문 초록.....	1
목차.....	2
그림목차.....	5
표 목차.....	8
1. 서론.....	9
1-1. 개요.....	9
1-2. 연구 목표 및 범위.....	10
2. 문헌연구.....	12
2-1. 압전 세라믹스 개요.....	12
2-2. 분역과 분극 효과.....	14
2-2-1. 분역.....	14
2-2-2. 강유전 효과.....	15
2-2-3. 분극 효과.....	15
2-3. 강유전체.....	16
2-3-1. 강유전체 이력곡선.....	16
2-3-2. 전기장에 의한 강유전 세라믹스의 변형기구.....	17
2-3-3. 강유전체 분류.....	18
2-3-4. 페로브스카이트 구조.....	18
2-4. 유전 특성.....	20
2-5. 압전 특성.....	21
2-5-1. 진동 모드.....	21
2-5-2. 압전 특성 평가.....	23
2-6. 무연 압전 세라믹스.....	24
2-6-1. 무연 압전 세라믹스 개요.....	24
2-6-2. 초기 압전 효과.....	25
2-6-3. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스.....	27
2-6-4. 삼성분계 무연 압전 세라믹스.....	29
2-6-5. BNT-ST 에서의 $ABO_3$ 변성제 첨가.....	30

3. 실험방법.....	32
3-1-1. 전체적인 실험 과정 .....	32
3-1-2. 원료분말의 합성 .....	32
3-1-2. 혼합 및 건조.....	33
3-1-3. 하소.....	34
3-1-4. 혼합 및 성형.....	34
3-1-5. 소결.....	34
3-1-6. 밀도 및 수축률 .....	35
3-2. 세라믹의 결정구조 및 미세구조 관찰.....	35
3-3. 세라믹의 유전특성 .....	35
3-4. 분극 이력곡선.....	36
3-5. 전계인가 유도 변형률.....	37
4. 결과 및 고찰.....	39
4-1. $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$ (BNT-100xST-100yCT, $x = 0.22, 0.24, 0.26, 28, 30, y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 삼성분계 세라믹스의 다양한 특성 .....	39
4-1-1. 수축률 변화.....	39
4-1-2. 밀도 변화.....	40
4-1-3. X 선 회절 분석.....	40
4-1-4. 미세구조의 분석 .....	41
4-1-5. 온도 변화에 따른 유전 특성 .....	44
4-1-6. 분극 이력 곡선.....	46
4-1-7. 양극성 전계 유기 변형률 곡선 .....	47
4-1-8. 단극성 전계 유기 변형률 곡선 .....	48
4-2. $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3-y\text{CaTiO}_3$ 삼성분계 세라믹스의 상전이 거동 .....	48
4-2-1. 각 조성의 허용인자 (Tolerance factor) 값 변화 .....	48
4-2-2. $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3-y\text{CaTiO}_3$ 삼성분계 세라믹스의 상태도.....	50
4-3. 결과 정리.....	51
5. 결론.....	53
6. 참고문헌 .....	54
Abstract.....	58



연구 경력.....59

# 그림목차

Figure 1. Scope of these study, $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$ (BNT-100xST-100yCT).....	10
Figure 1. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect.....	12
Figure 3. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal.....	13
Figure 2. Orientations of $180^\circ$ and $90^\circ$ domains .....	14
Figure 3. $180^\circ$ and $90^\circ$ domains forming herringbone pattern, image reproduced from Hooton and Merz [23].....	15
Figure 4. Typical polarization versus electric field loop of a ferroelectric material from Yougui Liao .....	16
Figure 5. 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 [18].....	18
Figure 6. Unit cell of perovskite structure.....	19
Figure 7. Schematic of equivalent circuit (a) circuit of capacitance, (b) circuit of dielectric loss, and (c) dielectric loss angle.....	21
Figure 8. Piezoelectric vibration modes.....	23
Figure 9. (a) Electric-field-induced bipolar poling strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of a large strain, and (b) temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the ferroelectric to relaxor temperature ( $T_{F-R}$ ). FE denotes ferroelectric [62]. .....	26
Figure 12. Schematic illustration showing how incipient piezostains develop in relaxor-based incipient piezoelectrics. Typically-denoted large (or giant) incipient piezostains requires sufficiently large electric field to trigger the transformation from ergodic relaxor to ferroelectric as in (c) [49].....	27
Figure 13. The phase diagram, (a) P-E and (b) bipolar S-E hysteresis loops of BNT-BT-KNN ternary system. [54].....	30
Figure 14. . Bipolar strain hysteresis loops of BNT-24ST-100xAN ceramics (a) and $S_{\text{pos}}$ as well as $S_{\text{neg}}$ values as a function of AN content (b) [55].....	30
Figure 15. Experimental procedure of this study.....	32
Figure 16. Schematic of ball mill process.....	34

Figure 17. Firing cycle for the bulk type piezoelectric ceramics.....	34
Figure 18. Schematic of E4980AL LCR meter for temperature dependence permittivity measurement.....	36
Figure 19. Sawyer-Tower circuit diagram for measurement of polarization versus electric field (P-E) hysteresis loop.....	37
Figure 20. Diagram of improved Sawyer-Tower circuit.....	37
Figure 21. Block diagram of strain measurement setup. ....	38
Figure 22. Linear shrinkage of BNT-100 $x$ ST-100 $y$ CT as a function of SrTiO <sub>3</sub> and CaTiO <sub>3</sub> content...39	
Figure 23. Density of BNT-100 $x$ ST-100 $y$ CT ceramics as a function of ST and CT content.....40	
Figure 24. X-ray diffraction patterns of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100 $y$ CT a function of CT content.....41	
Figure 25. FE-SEM images of BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of SrTiO <sub>3</sub> content. (a) $x = 0.22$ , (b) $x = 0.24$ , (c) $x = 0.26$ , (d) $x = 0.28$ , and (e) $x = 0.30$ .....42	
Figure 26. Average grain size of BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of SrTiO <sub>3</sub> content. (a) $x = 0.22$ , (b) $x = 0.24$ , (c) $x = 0.26$ , (d) $x = 0.28$ , and (e) $x = 0.30$ .....42	
Figure 27. FE-SEM images of BNT-26ST- $y$ CT ceramics as a function of SrTiO <sub>3</sub> . (a) $x = 0.22$ , (b) $x = 0.24$ , (c) $x = 0.26$ , (d) $x = 0.28$ , and (e) $x = 0.30$ .....43	
Figure 28. Average grain size of BNT-26ST-100 $y$ CT ceramics as a function of SrTiO <sub>3</sub> . (a) $x = 0.22$ , (b) $x = 0.24$ , (c) $x = 0.26$ , (d) $x = 0.28$ , and (e) $x = 0.30$ .....43	
Figure 29. Temperature dependent dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100 $y$ CT ceramics as a function of CT content.....44	
Figure 30. P-E hysteresis loops of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100 $y$ CT ceramics as a function of CT content.....46	
Figure 31. $P_{max}$ , $P_r$ and $E_c$ values of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100 $y$ CT as a function of CT content.....47	
Figure 32. Bipolar strain hysteresis loops of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100 $y$ CT a function of CT content.....47	
Figure 33. $S_{max}$ and $S_{neg}$ of (a) BNT-100 $x$ ST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-	

26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.....	48
Figure 34. Unipolar strain hysteresis loops of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.....	49
Figure 35. $S_{\max}/E_{\max}$ values of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT as a function of CT content.....	49
Figure 36. Tolerance factor values of BNT-100xST-100yCT ceramics. ( $x = 22\sim 30, y = 0\sim 4$ ).....	50
Figure 37. Phase diagram of $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$ Ternary systems. (a) is the giant strain area of tolerance factor (in fig.31) and (b) is experimental giant strain area. ( $x = 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30, y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 4$ ).....	51

# 표 목차

Table 1. Properties of Bi-based lead-free piezoelectric ceramics .....	28
Table 2. Specification of raw powders.....	32
Table 3. Composition ranges of three piezoelectric ceramics .....	33
Table 4. Temperature dependence dielectric constant properties of poled BNT-100xST-100yCT ceramics.....	45
Table 5. Physical properties of BNT-100xST-100yCT ceramics.....	51

# 1. 서론

## 1-1. 개요

전기적 에너지를 기계적 에너지로, 또는 그 반대로 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 특성을 갖고 있다. 이 압전세라믹스 소재는 높은 효율을 가짐으로써 초음파 진동자, 액추에이터, 압전 변압기, 센서 등 다양한 분야에 응용되고 있다 [1].

특히나 의료분야에서는 MEMS (Micro Electro Mechanical System) 기술과 함께 마이크로 크기의 액추에이터 및 센서 등의 제작이 가능해짐으로써 유전자내의 비정상적인 세포를 제거하거나 인체에 유익한 세포를 주입하는 마이크로 로봇이나 마이크로 도구의 개발이 활발하게 진행되어왔다. 이러한 마이크로 크기의 로봇 또는 도구의 경우, 액추에이터나 센서의 핵심적인 요소기술의 확보가 가장 중요시 되었다. 또한 해양자원의 활용을 위한 수중 측정장치 및 탐색기술에 있어서도 핵심기술인 압전 세라믹스의 기술을 필요로 하고 있어 압전 세라믹스 분야의 광범위한 시장형성이 기대되고 있다. 이에 급진적인 수요가 예상되는 가운데 새로운 압전 세라믹스의 연구개발은 필수적으로 보여진다 [2-5].

하지만 일반적으로 기존에 사용되고 있는 대부분의 압전 세라믹스는 60%이상의 납을 함유하는  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) 계열의 재료를 기반으로 하고 있는데, 이는 인체의 치명적인 중독 문제를 발생시키며, 제조과정에서 납의 휘발 및 폐기 처리 과정에서 환경오염을 유발시킬 수 있어 많은 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 이유로 전 세계적으로 납의 사용에 대한 규제가 나날이 강화되고 있어 PZT를 대체하기 위한 친환경 압전 세라믹스 소재의 개발이 시급한 상황에 놓여있다 [6-9].

납이 함유되지 않은 압전 소재 즉 무연 압전 소재는 일본에서 가장 먼저 시작되었다고 할 수 있는데 1976년 오카자키 교수를 중심으로 한 신압전재료 조사 위원회가 구성되어 PZT를 대체할 수 있는 압전 소재에 대한 광범위한 조사가 이루어졌다 [10]. 이는 1991년  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BNT-BT) 시스템, 1999년  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BNT-BKT) 시스템, 2004년 PZT에 버금가는 성능을 가진  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN)계 재료 개발 등의 성과로 이어졌다 [11-13]. 이 후 2007년 독일의 다름슈타트 공대에서 개발된  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$  (BNT-BT-KNN) 삼성분계 무연 압전 세라믹스가 액추에이터 활용 분야에서 가장 중요한 특성인 외부 전계에 의해 유도되는 변형특성이 기존 PZT에 버금가는 특성으로 보고됨으로 PZT를 대체하기에 가장 유망한 물질 중 하나로 여겨지고 있으며 관련 연구가 활발하게 진행되어 지고 있다. 하지만 BNT계 세라믹스의 거대변형은 유도하기 위해 요구되는 외부 전계가 상당히 높다는 단점을 갖고 있다. 이러한 문제는 액추에이터 분야에서 실용화에 큰 걸림돌이 되고 있다 [14,15]. 이 후 BNT계 세라믹스에서 작동전계 저감화를 위해 불순물 및  $\text{ABO}_3$  변성체를 첨가하여 변형특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며  $\text{SrTiO}_3$ 가 첨가된  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  (BNT-ST) 조성의 압전세라믹스가 기존 BNT세라믹스와 비교적 낮은 전계에서 높은 변형률을 나타내는 특성이 보고됨으로써 주목 받았다 [33,34].

이에 본 연구에서는 BNT-ST조성의 압전 세라믹스에  $\text{ABO}_3$  변성체인  $\text{CaTiO}_3$  (CT)를

첨가하여 무연 $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$  (BNT-100xST-100yCT) 삼성분계 압전 세라믹스를 제조하였으며  $\text{SrTiO}_3$ 의 함량(22, 24, 26, 28, 30 mol%)과  $\text{CaTiO}_3$  (0, 1, 2, 3 mol%) 혼합 분율을 변화시켜 조성 변화에 따른 특성변화 및 상전이 거동에 관한 연구를 진행하였다.

## 1-2. 연구 목표 및 범위

기존에 사용되는 PZT계 화합물을 대체하기 위해 제시된 무연 압전소재 중 하나인  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  (BNT-ST)에 첨가제로  $\text{CaTiO}_3$  (CT)를 무연 압전세라믹스를 제작하고자 한다. 이에 대한 시편의 미세조직, 결정 구조, 전계 유기 변형 및 유전 특성, 이외 다양한 변수에 따른 상변화 등의 분석을  $\text{SrTiO}_3$  (ST)와  $\text{CaTiO}_3$  (CT) 함량의 변화가 제작된 무연 압전세라믹스의 다양한 특성에 미치는 영향 분석 및 원인 규명을 통하여 납기반의 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 가능성에 대해 살펴보고자 한다.

연구의 진행은 다음과 같이 진행되었다.

### ① 조성 및 합성

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{SrTiO}_3$  (ST),  $\text{CaTiO}_3$  (CT) 세가지 성분을 각 조성의 함량변화에 따라 양론식을 다음과 같이 성립하고 이에 맞게 분말을 혼합하여 고상반응법을 이용해 화합물을 합성하였다.

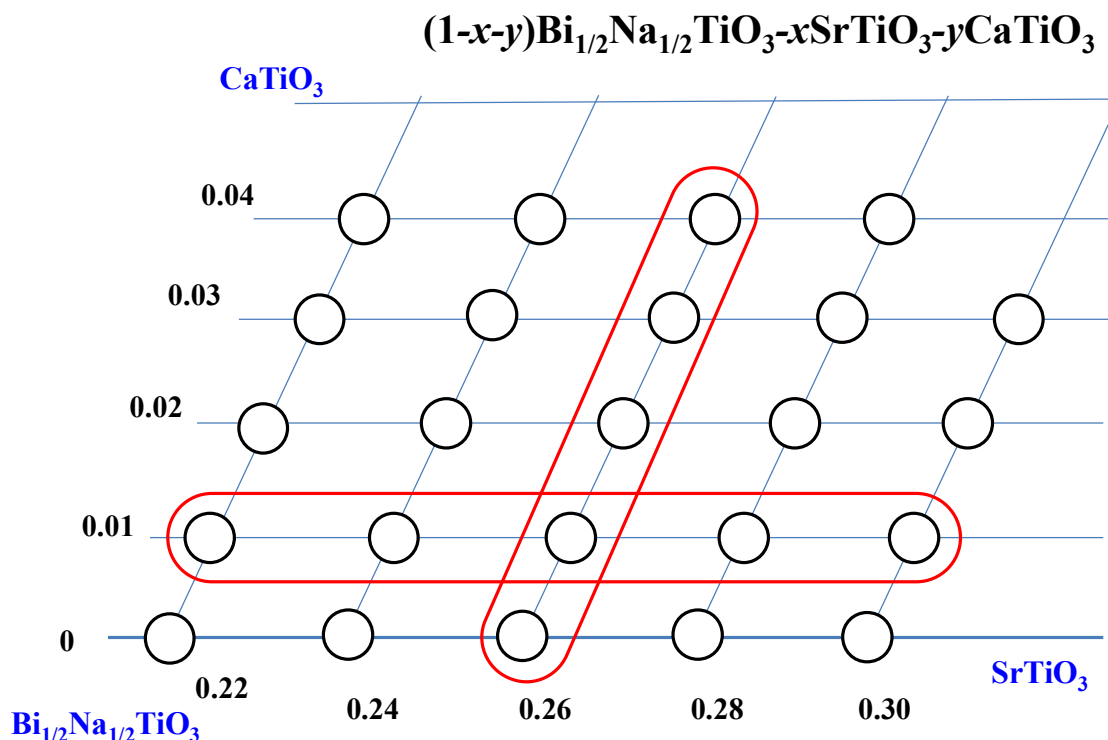
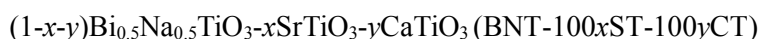


Figure 1. Scope of these study,  $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3-y\text{CaTiO}_3$  (BNT-100xST-100yCT)

- ② 합성된 압전세라믹스의 조성중  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3-0.01\text{CaTiO}_3$ ,  $(0.74-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3-y\text{CaTiO}_3$  조성을 중점적으로 각각  $\text{SrTiO}_3$  (ST)와  $\text{CaTiO}_3$  (CT) 함량 변화에 따라 결정구조, 미세구조의 변화를 X-ray 회절 분석과 FE-SEM 관찰을 진행하였다.
- ③ 유전 및 압전 그리고 전계 인가 변형률을 측정하여 무연 압전세라믹스의 특성을 분석하였다.

본 연구에서는 BNT-100xST-100yCT 세라믹스 조성을 가지는 삼성분계 무연 압전 세라믹스를 제작하였다. 이 중 ST와 CT의 함량을 변화시켜 이에 따른 변화거동의 연구를 통해 무연 압전세라믹스의 변형률 개선 방안의 방향에 대해 얘기해 보고자 한다.



## 2. 문헌연구

### 2-1. 압전 세라믹스 개요

물질의 결정상태를 그림 2에 나타낸 것처럼 그 대칭성에 따라 32가지로 나뉘어 진다. 그 가운데 11종류는 대칭성이 있고 나머지 21종류는 비대칭 구조를 갖는다. 이중 전체적으로 대칭성을 보이는 1종류를 제외한 20종류는 압전성을 갖게 된다. 그중 다시 10종류는 온도 변화에 따른 전류가 발생하는 초전성 (pyroelectricity)을 가지고 있으며, 외부 전기장에 의해 자발 분극 방향이 바뀌는 강유전성 (ferroelectricity)을 따로 분류할 수 있다.

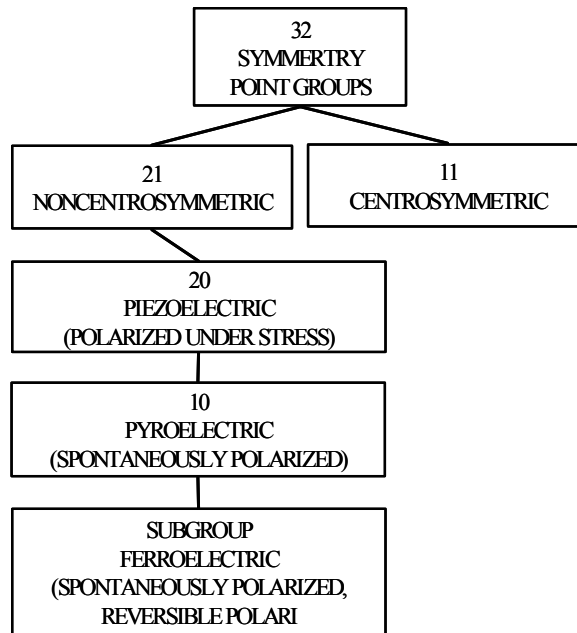


Figure 2. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect.

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, 전왜 현상은 전계의 극성에 무관하다는 점이다. 이를 수식으로 표현하면 아래와 같다.

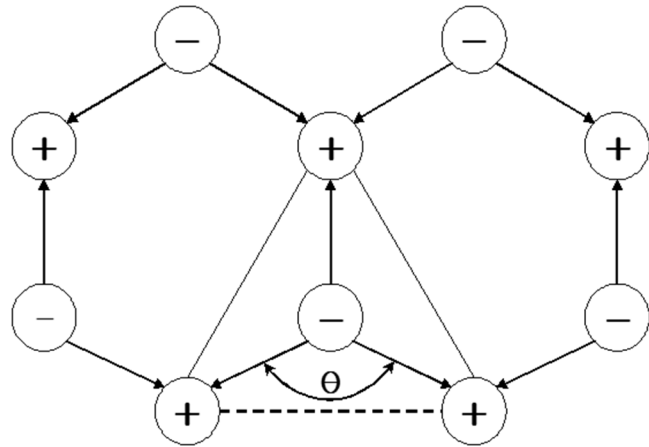
$$\langle \text{압 전} \rangle S = d \times E \dots\dots(2-1)$$

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

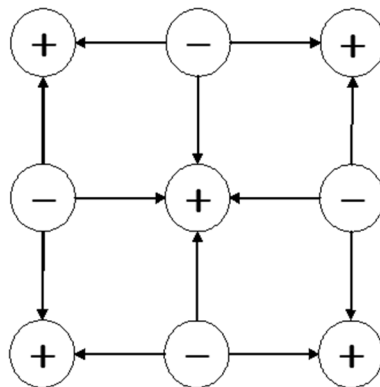
위에서  $S$ 는 변형률 (strain),  $d$ 는 압전 계수,  $E$ 는 전계,  $Q$ 는 전왜 상수이다. 압전성은 전

기-변형관계가 직선적이고, 전왜 현상의 경우 비선형 관계이다. 보통 전왜 현상의 경우 변형률이 매우 미소하여 무시할 수 있으나, 유전 상수 (dielectric constant)가 큰, 특히 강유전 재료 (ferroelectric materials)인 경우, 큐리 온도 (curie point) 이상에서 충분한 크기의 전왜 정수( $Q$ )를 갖게 되어 전계에 의한 변형률을 측정할 수 있으며 이를 액추에이터 (actuators)로 이용하기도 한다 [12].

즉, 압전 현상이란 결정에 기계적 압력을 가하여 이온을 변위 시키면 양전하와 음전하의 분포가 비대칭으로 되어 전기 쌍극자 모멘트가 유기되어 표면에 전하가 나타나는 현상이다. 그림 3의 (a)에서 결정을  $x$ 방향으로 끌어당기면 각  $\theta$ 가 증가하고 압축시키면  $\theta$ 가 감소하여 각각  $+y, -y$  축 방향의 분극이 생긴다. 그림 3 (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.



(a) asymmetry



(b) symmetry

Figure 3. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal

결정의 압전 현상은 1880년 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, rochell염 등의 많은 결정에서 압전성이 발견되었으며, 1984년에 M. Voigt에 의하여 처음으로 압전성에 대한 이론적인 해석이 있었다. 그 후 1921년에 프랑스의 P. Langevin이 수정 진동자를 이용하여 초음파 응용의 시초가 되는 수중 음파 탐지용 압전 소자를 개발하였으며, 1945년에는 V. Hippel 등이 최초의 압전 세라믹스인 BaTiO<sub>3</sub>를 발견하였으나 낮은 상전이 온도와 공진 주파수의 온도 의존성이 크다는 단점 때문에 압전 소재로의 실용화에 제한을 받았으나 BaTiO<sub>3</sub>가 페로브스카이트 (perovskite) 결정 구조를 갖는다는 점에 착안하여 페로브스카이트 구조를 가진 우수한 압전 세라믹스를 찾기 위한 연구가 대대적으로 이루어지게 되었다. 그 결과 1971년 H. Jaffe 등에 의해 온도 안전성이 우수한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 압전 세라믹스가 개발되었다 [13].

## 2-2. 분역과 분극 효과

### 2-2-1. 분역

자발 분극 (spontaneous polarization) 현상은 특정한 방향으로 양이온의 미소 (微小) 이동과 음이온의 반대 방향으로의 미소 (微小)이동에 의해 단위격자 내에 쌍극자 형성을 수반한다 [14]. 이것은 이웃하는 이온들을 같은 방향으로 이동시키기 위해 강력하게 작용한다 [13]. 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 영역이다 [14, 15].

수정 (crystal)은 그림 4와 같이 전형적으로 수직 (perpendicular; 90°) 또는 수평 (anti-parallel; 180°)으로 배열된 다수의 작은 분역들로 이루어져 있다. 만약 single ferroelectric axis이면, 단지 수평 (anti-parallel; 180°) 분역만이 존재하지만 많은 ferroelectric axis의 존재는 분역의 더욱 복잡한 배치로 이어진다.

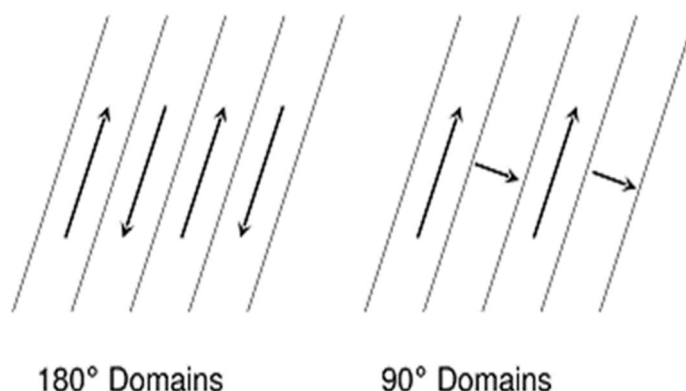


Figure 4. Orientations of 180° and 90° domains

이와 같은 분역들은 세라믹의 연마 (polished)되고 화학적인 식각 (chemically etched)된 표면에서 관찰 수 있다. Jaffe et al. (1971) 는 강유전체  $BaTiO_3$  세라믹에서 현미경 사진으로 헤링본 무늬 (herringbone pattern)의 분역 구조를 관찰하였으며, Hooton과 Merz (1955)는 그림 5에서와 같이 헤링본 무늬의 분역 방향을 관찰하였다.  $180^\circ$ 분역 구조는 상변화의 결과로써 재료가 극성을 갖게 되었을 때 표면 전하밀도와 자유에너지 최소로 하기 위해 형성된다 [14]. 이 분역 구조는 결정 또는 결정의 순 분극량이 0이 되는 결과로서 파생되며, 비록 전왜 또는 압전 효과 일지라도 아주 작게 나타난다.  $90^\circ$ 분역 구조는 결정 내에 상변화가 진행되는 동안에 최소한의 응력이 형성되며, 압전 변형률에 있어서 중요하다.

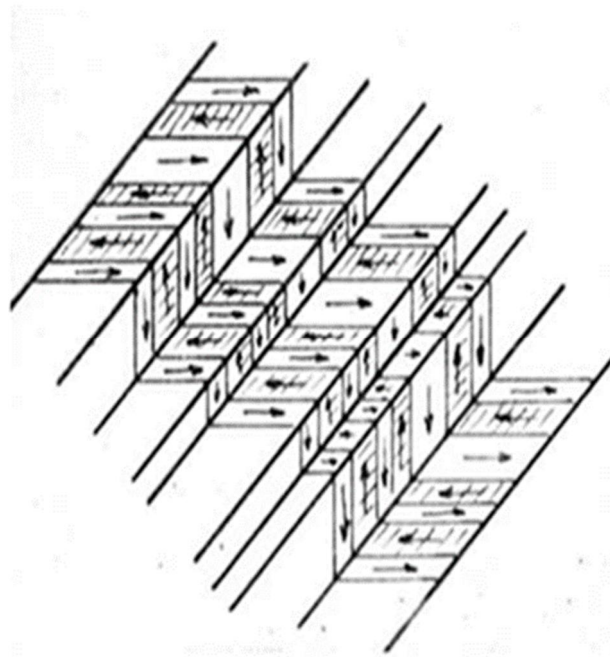


Figure 5.  $180^\circ$  and  $90^\circ$  domains forming herringbone pattern, image reproduced from Hooton and Merz [23].

### 2-2-2. 강유전 효과

임의적으로 배향된 분역을 가지는 전왜 재료의 압전 상수( $d_{ij}$ )는 전형적으로 최소한  $10 \text{ pC/N}$ 을 나타낸다 [16]. 이러한 재료는 압전 재료로서 유용하지 않다. 그러나 한정된 전왜 재료는 “강유전체 (ferroelectrics)”로 알려져 있으며, “분극 처리”로 부르는 전계 인가에 의해 자발 분극의 방향이 역방향 또는 재배향 될 수 있다 [13, 15]. 거시적인 압전 거동은 분극된 강유전체에서 단지 관찰할 수 있다 [17].

### 2-2-3. 분극 효과

분극 처리시, 상대적으로 큰 DC 전계는 강유전체 세라믹에 인가되며, 항전계 (coercive field)보다 크다. 전계는 일반적으로 분역 회전을 용이하게 하기 위해 승온된 온도에서 인가된다. 어떤 보고에 따르면 강유전특성이 사라지는 큐리 온도 (Curie

temperature) 바로 아래 온도에서 분극 처리하는 것을 제안하기도 한다 [16]. 또 다른 연구에서는 분극을 개선하기 위해서 세라믹을 큐리 온도에서 냉각하는 동안에 전계를 유지시키는 것의 이점에 대해 보고되기도 하였다 [15]. 또한 상온 (room temperature)에서 분극 처리가 가능하지만 일반적으로 이와 같은 경우 더욱 높은 전계가 요구된다. 위에서 언급한 세 가지의 모든 방법들은 인가된 전계의 방향으로 분역을 정렬시키는 기본적인 원칙은 같다.

## 2-3. 강유전체

### 2-3-1. 강유전체 이력곡선

강유전체 재료에 교류의 전계를 인가하였을 때, 전계를 가한 방향으로 분극이 발생이 된다. 그리고 역방향으로 전계를 인가하였을 때, 반대방향으로 재료의 쌍극자가 정렬이 된다. 그림 6는 전계인가에 따른 분극량 변화를 나타내는 이력 곡선 (hysteresis loop)을 나타내는 것이다. 전계가 인가됨에 따라 최초는 임의의 방향으로 배향(配向)되었던 분역들이 전계 방향을 따라 재배향되기 시작하며, 인가 전계가 커짐에 따라 배향성이 증가하게 되어 분극량이 증가하게 된다. 그리고 더 이상 분극량이 증가되지 않는 한계에 도달하는데, 이 한계점을 포화 분극 (saturation polarization;  $P_s$ )이라고 부른다.

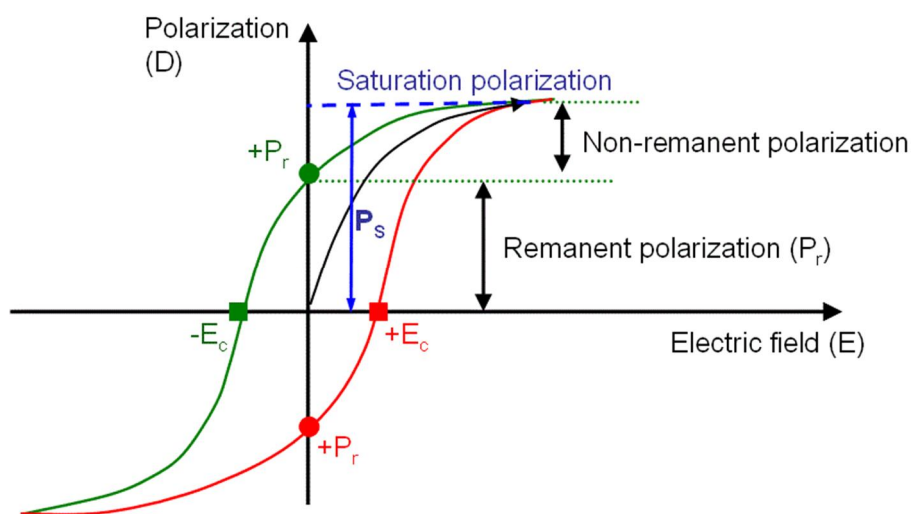


Figure 6. Typical polarization versus electric field loop of a ferroelectric material from Yougui Liao

그 후에 인가 전계를 천천히 줄여 0까지 줄였을 때, 분극량이 “0”이 되지 않고 재료 내부의 몇몇 분역들의 원천적인 배향성 때문에 분극량이 약간 남아있게 되는데, 이를 잔류 분극 (remnant polarization;  $P_r$ )이라고 부른다. 또한 전계 방향을 역방향으로 인가하였을 때, 분역은 역방향으로 재배향되기 시작함으로써, 순 분극량 (net polarization)이 “0”이 되는 전계 값에 도달하게 된다. 이를 항전계 (coercive field;  $E_c$ )라고 부른다. 더 나아가 역방향 (“-”)으로의 포화 분극 (saturation polarization;  $P_s$ )도 존재하게 되며, 결국 전계 인가량과

방향 (“+”, “-”)에 따라 같은 분극 효과가 나타나지만 방향은 반대를 가진다. 이러한 전계 인가 방향 (“+”, “-”)이 진행되는 동안에 이력 곡선 (hysteresis loop) 내부 지역에 분극 방향이 180°전환이 일어난다.

### 2-3-2. 전기장에 의한 강유전 세라믹스의 변형기구

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 7은 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 상 경계)을 지날 때, 자발 분극 (spontaneous polarization)을 형성한다. 자발 분극의 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 치수 변형 양자에 큰 영향을 준다. 시료에 전기장을 가하면, 애초 무작위로 배열한 분역들이 소위 분극 전계 (poling field;  $E_{pol}$ )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 치수 변형을 잔류 분극 (remanent polarization;  $P_r$ ) 및 잔류 변형 (remanent strain;  $S_{rem}$ )이라 부르고, 이 잔류 상태에 이르면 강유전체는 비로소 거시적으로 압전 효과를 발현할 수 있다. 즉, 잔류 분극 및 잔류 변형률의 값이 크면 클수록 재료의 분극화 정도가 더 높기 때문에 보다 우수한 압전 특성을 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 항전계 (coercive field;  $E_c$ )라고 부르는 세기 이상의 전기장이 필요하기 때문에 분극 및 변형 곡선은 이력 (hysteresis)을 보인다. 여기서 한 가지 주목할 점은 실제로 사용되는 액추에이터는 단극성 사이클 (unipolar cycle)에서 동작하기 때문에, 액추에이터 응용에 사용하는 변형은 단순히 최대 변형률 ( $S_{max}$ )와 잔류 변형률 ( $S_{rem}$ )의 차이 값으로 주어진다. 따라서 잔류 변형률의 값이 크면 클수록 압전 특성은 향상되는 반면 재료가 발현할 수 있는 변형 값은 오히려 줄어든다고 할 수 있다. 따라서 다소 역설적인 얘기지만, 강유전 재료의 일방향사이클 변형 정도는 압전성에 반비례한다고 할 수 있다. 액추에

이터 응용에 사용되고 있는 대부분의 유연계 soft 강유전체의 경우 단극성 변형률은 양극성 변형률의 대략 절반 정도의 값을 가진다 [18].

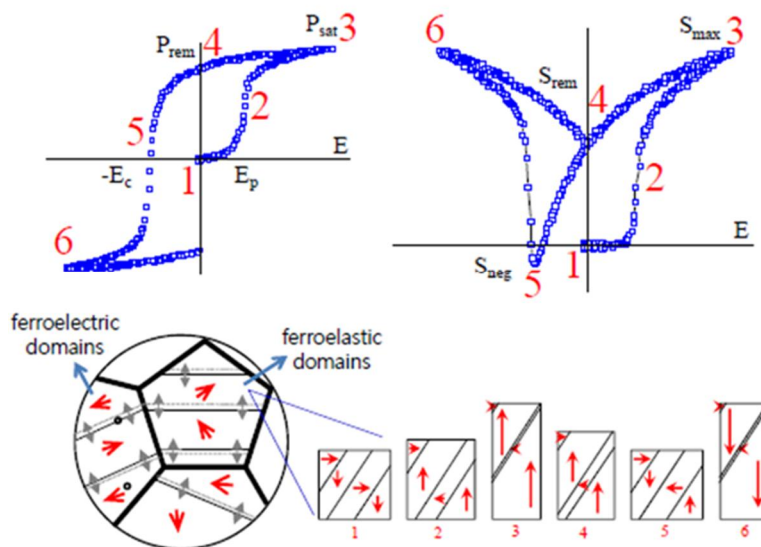


Figure 7. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectric ceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated [18].

### 2-3-3. 강유전체 분류

강유전체는 유전, 분극 그리고 상 변환 거동에 의해 분류될 수 있다. 정상 강유전체는 임계 온도에서 상 변환이 나타나며, 특정 강유전체는 넓은 온도 범위에서 분산 상 변환 (diffuse phase transition)이 나타난다. 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)은 분산 상 변환 (diffuse phase transition)과 주파수에 민감한 유전 특성을 나타낸다 [17]. 완화형 강유전체는 전형적으로 둘 또는 그 이상의 다른 이온들에 의해 지배될 수 있는 최소한 하나의 결정학적인 영역을 가진다 [19]. 1996년 Safari는 구조적인 차원에서 강유전체의 재분류를 하였다. 1) corner sharing oxygen octahedra, 2) compounds containing hydrogen bonded radicals, 3) organic polymers, 그리고 4) ceramic polymer composites. sharing oxygen octahedra 부분은 페로프스카이트 (perovskite) 종류, 텅스텐 브론즈 (tungsten bronze) 종류, 비스무스 옥사이드 (bismuth oxide) 층상 구조 그리고 리튬 니오베이트 탄탈레이트 (lithium niobate tantalite) 화합물로 세부 구분 할 수 있다. 본 연구에서는 페로프스카이트 (perovskite) 구조인 비스무스계 세라믹스에 관심을 두고 세부적으로 조사하였다.

### 2-3-4. 페로브스카이트 구조

무연 압전 세라믹스는 페로브스카이트, Ilmenite, 비스무스 층상 구조, tungsten - bornze 종류 등 다양한 구조로 물질들이 형성되고 있으며, 그 중 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 물질은 페로브스카이트 구조이다. 페로브스카이트 구조를 형성하는 원자 배열은

CaTiO<sub>3</sub>에서 처음 발견되었다. BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>, KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 대부분의 압전 (강유전) 세라믹스는 그 쓰임새가 매우 유용하고 페로브스카이트 결정구조를 형성한다.

강유전체 세라믹은 그림 8의 (a)와 같이 화학식 ABO<sub>3</sub>로 표현되는 페로브스카이트 구조의 재료가 많으며, ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트 강유전 세라믹은 단위격자내의 양이온 (A, B 자리)과 음이온 (O 자리)의 비중심대칭 배열에 기인하여 전기 쌍극자가 형성된다. 단순 입방 결정의 단위세포라면, A 자리는 Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 등 비교적 이온반경이 크고 (~1.2 Å), 원자크가 작은 양이온이 각 모서리에 위치하며, B 자리는 Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> 등 이온 반경이 작고 (~0.6 Å) 원자크가 큰 양이온들로 채워지고, O<sup>2-</sup> 음이온 (~1.4Å)은 면심에 위치한다. 즉, B 자리는 6개의 음이온을 모서리로 하는 팔면체 중심에 자리하고, A 자리는 12개의 이웃하는 음이온들로 둘러싸인 구조를 가진다 [15, 20, 21]. 그림 8의 (b)와 같이 페로브스카이트 구조를 팔면체들의 모서리가 서로 연결된 형태로 표시하며, 점선으로 표시된 단위격자에서 B 이온은 모서리, A 이온은 체심, 음이온인 산소가 각 변의 중심에 위치한다 [22]. 페로브스카이트 강유전체는, 상전이온도 이하에서 각각의 팔면체 내부에 위치하는 B 이온이 중심 위치에서 벗어나 영구 쌍극자 모멘트를 형성하여 강유전 특성이 발생된다. 강유전상에서 각 이온들은 영구 쌍극자 간의 상호작용에 의해서 규칙적으로 배열되지만 온도가 상승하게 되면 열적 효과에 의해 규칙성은 서서히 소멸되며, 상전이 온도에 접근하면 이온 및 전자 분극률이 최대가 되어 유전상수는 극대가 된다.

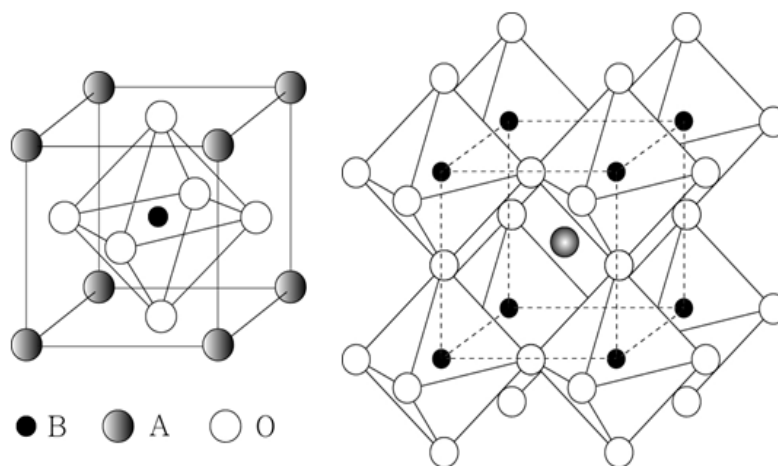


Figure 8. Unit cell of perovskite structure.

또 강유전체 세라믹은 외부전기장의 인가에 의해 자발 분극의 방향이 반전되므로 고온에서 결정의 대칭성이 높은 입방 결정 구조의 상유전상을 나타내며, 저온에서 비중심대칭성을 갖는 정방정 (tetragonal), 사방정 (orthorhombic), 능면체 (rhombohedral) 구조의 강유전상으로 전이하는 상전이 현상을 보인다 [20, 22, 23].



## 2-4. 유전 특성

강유전체에서 유전상수와 유전손실은 실질적인 응용에 있어서 매우 중요하며, 유전특성의 연구는 강유전체 물질의 분자구조와 전자 분극을 이해하는데 많은 정보를 제공한다 [21, 24]. 유전체가 채워진 평행 판 축전기인 경우 각진동수  $\omega$ 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.

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

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

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

$$Q = \epsilon_0 K \frac{A}{d} V = CV \quad (2-5)$$

$$C = \epsilon_0 K \frac{A}{d} \quad (2-6)$$

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2-7)$$

$$K = \frac{C}{C_0} = \epsilon/\epsilon_0 \quad (2-8)$$

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 (2-8)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 KV \quad (2-10)$$

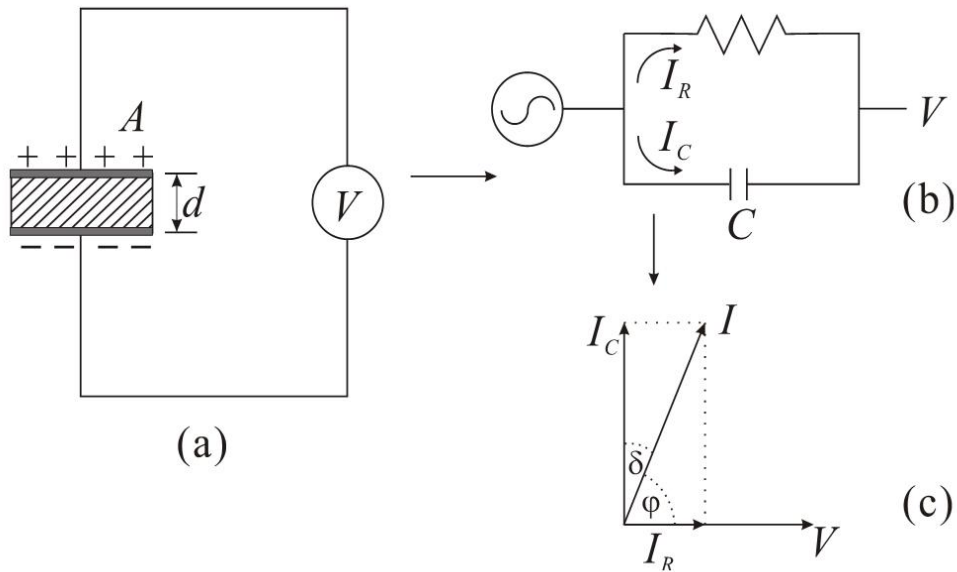


Figure 9. Schematic of equivalent circuit (a) circuit of capacitance, (b) circuit of dielectric loss, and (c) dielectric loss angle.

## 2-5. 압전 특성

### 2-5-1. 진동 모드

압전 세라믹스에 교류 전계를 인가하면 기계적 진동이 야기되는데, 그 진동수가 세라믹소자의 탄성정수 및 치수로 정해지는 기계적 공진 주파수에 거의 일치되면 압전 공진이 일어난다. 따라서 압전 재료는 응용범위에 따라서 그림 9과 같이 여러 가지 진동모드로 나눌 수 있다.

#### 1) 경방향 진동 모드 (radial vibration mode)

그림 10의 (a)에서와 같이 두께 ( $t$ )에 비하여 지름 ( $d$ )이 15배 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 진동 모드 (thickness vibration mode)를 생각하기 쉬우나  $d > 15t$  이므로 두께의 변화량은 매우 미소하여 사실상 무시된다. 즉 횡효과인  $d_{31}$  효과가 우세한 경우이다.

#### 2) 전단형 진동 모드 (shear vibration mode)

그림 10의 (b)에서와 같이  $z$ 축 방향으로 분극 처리하고 옆면에 전극을 도포한 후 전계 ( $E_1$ )를 가하면 전단형 모종의 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 전

단응력에 의해 전하가 발생하는  $x$ 면을 온도변화에 의해 초전 전하 (pyroelectric charge)가 발생하는  $z$ 면으로부터 분리해 냄으로써 온도변화에 대한 영향을 배제할 수 있는 새로운 압전형 가속도센서의 제작을 가능케 한다.

### 3) 분극방향 진동 모드 (longitudinal vibration mode)

그림 10의 (c)에서와 같이  $z$ 축 방향으로 분극 처리하고,  $z$ 면에 전극을 도포한 후 전계 ( $E_3$ )를 가하면 분극 방향으로의 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 진동 모드는 압전 현상의 가장 기초적인 진동으로서 압전 착화소자 (piezoelectric ignitors)에 응용되고 있다. 분극 방향 두께 ( $t$ )가 원기둥의 지름 ( $d$ ) 또는 사각기둥 한 변의 길이보다 2배 이상 길어야 한다는 조건을 가져야 다른 진동모드를 무시할 수 있다. 두께가 길이보다 2배 이상 긴 조건을 만족하지 못하면 경방향 진동 ( $k_p, k_r$ )과 분극방향 진동모드 ( $k_{33}$ )가 함께 나타날 수 있다.

### 4) 횡진동 모드 (transverse vibration mode)

횡진동 모드는 그림 10의 (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 결정 구조에서 행렬요소가 “0”이 아닌 압전 전하 계수( $d_{ij}$ )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.

### 5) 좌 방향 두께 진동 모드 (laterally-clamped thickness vibration mode)

그림 10의 (e)와 같이 좌 방향 두께 진동 모드는  $d_{31}$  효과가 충분히 일어날 수 있는 압전체의 분극 방향에 수직인 방향을 고정시켜 그 방향으로의 변형을 강제로 억제하고 두께 방향 (3축)으로의 변형만을 가능하게 한 진동 모드이다.

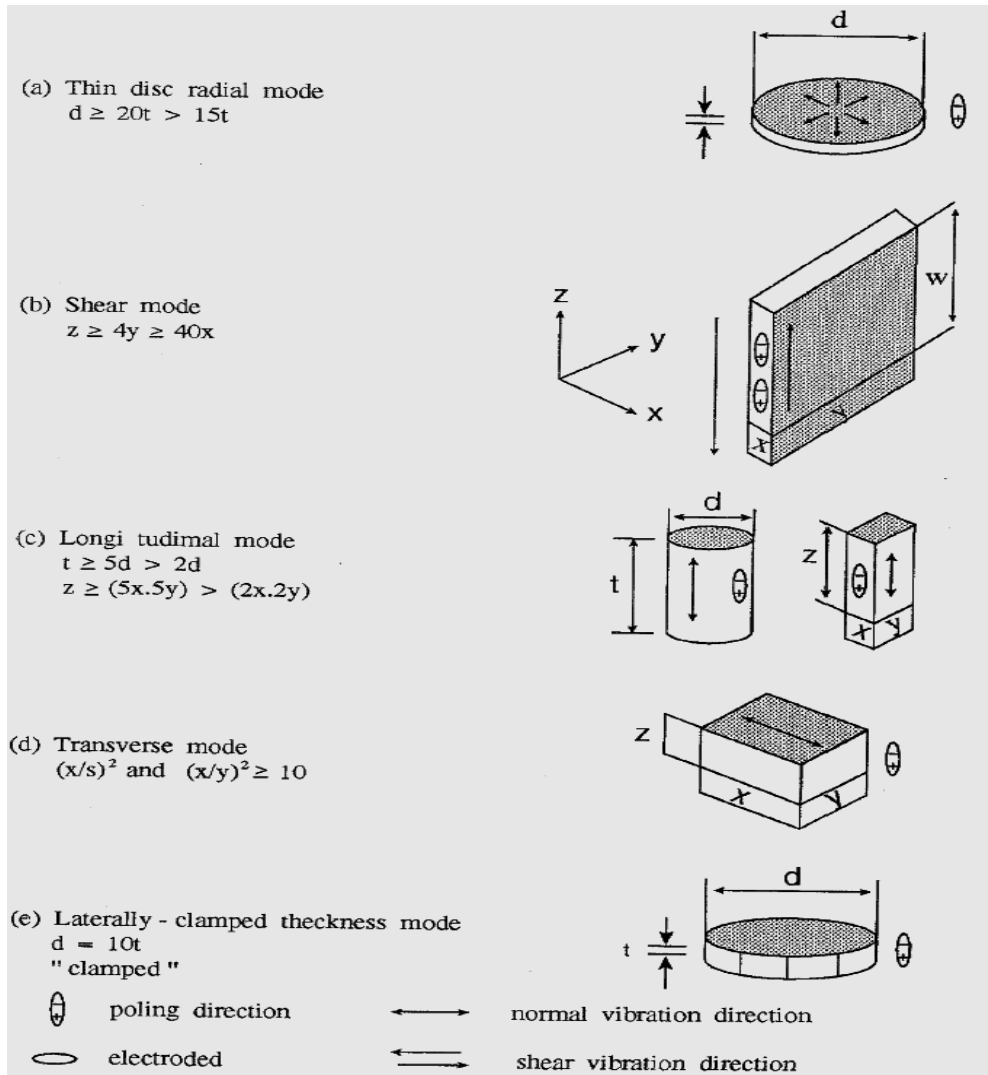


Figure 10. Piezoelectric vibration modes.

### 2-5-2. 압전 특성 평가

탄성체에 응력 (stress;  $T$ )이 작용하면 응력과 일차 관계에 있는 변형 (strain;  $S$ )이 생긴다. 그런데 32 결정군은 응력에 의하여 변형을 생성시킬 뿐이지만, 나머지 20 결정군 속에서 전기적으로 도체가 아닌 것은 변형 이외에 전기 분극 (polarization;  $P$ )도 생성된다. 이것이 바로 압전성인 것이다. 이러한 압전 현상을 표현하는 기본 식은 여러 형식이 있고, 실제로 이용되는 진동 형태 및 압전체의 모양 등에 따라 필요한 형식을 사용하면 된다. 그리고 밀도, 치수, 공진 주파수 및 공진 임피던스 등의 기본적인 몇 가지를 측정하여 압전 세라믹스의 재료 정수를 구하며 전기기계 결합 계수, 압전 정수, 유전 상수와 유전 손실, 탄성 정수와 기계적 품질 계수, 밀도 등이 중요한 재료 정수이다. 그 중에서 특히 압전 액추에이터용 세라믹스에서 평가되어야 할 재료 특성을 다음에 나타냈다.

### 1) 전기기계 결합 계수 (electro-mechanical coupling factor; $k_p$ )

압전 세라믹스를 실제의 압전 소자로 사용하기 위해서는 이것의 성능을 평가할 필요가 있다. 압전 소자의 성능은 일반적으로 전기적 에너지와 기계적 에너지의 결합 효율로 평가되며, 이 결합효율을 전기기계 결합 계수라 정의한다. 전기기계 결합 계수는 인가된 전기에너지가 기계에너지로 변환되는 효율 또는 가해진 기계에너지가 전기에너지로 변환되는 효율을 나타내는 것으로 압전체에서 중요한 정수이다.

### 2) 기계적 품질 계수(mechanical quality factor; $Q_m$ )

일반적으로 품질 계수라 하면 유전적 품질 계수 (dielectric quality factor;  $Q_e$ )와 기계적 품질 계수 (mechanical quality factor;  $Q_m$ )를 총칭하는 것이다. 유전적 품질 계수  $Q_e$ 는 주로 콘덴서의 품질을 나타낼 때 사용되며 유전 손실 (dielectric loss;  $\tan\delta$ )의 역수로서 공진 주파수 이하의 주파수에서 평가된다. 한편 재료에 탄성 응력을 가했을 때 변형 (strain)에도 위상 지연 ( $\delta m$ )이 생기므로 이에 의한 탄성적 손실 (내부 손실)을 탄성 컴플라이언스 (elastic 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 기계적 품질 계수  $Q_m$  은 이의 역수로 주어진다. 일반적으로 세라믹스 압전 소자에서 기계적 품질 계수는 10 ~ 1,000의 범위이고, 수정은 100,000 이상의 높은 값을 가진다. 그러나 진동을 이용한 변위 소자에 응용할 때에는 기계적 품질 계수가 낮은 값을 가져야 손실이 적은 효과적인 소자를 제작할 수 있다. 따라서 최근에 품질 계수를 낮추기 위하여 이력 현상을 줄이는 복합 삼성분계 세라믹스의 합성, 압전 세라믹스와 고분자를 복합화한 저손실 복합 압전체의 개발 등 각종 연구가 진행되고 있다 [25].

### 3) 압전 전하 계수 및 압전 전압 계수

분극 방향 진동 모드의 압전 전하 계수 ( $d_{33}$ )는 3면에 일정한 압축 또는 인장 응력이 3축 방향으로 가해졌을 때 3면 ( $T_3$ )에서 발생하는 전하량 ( $D_3$ )의 척도이며, 역으로 일정한 전계 ( $E_3$ )를 3면에 가했을 때 압전체의 3축으로 변형률 ( $S_3$ )을 나타내는 계수이다. 그리고 이미 손쉽게 측정할 수 있는 Piezo- $d_{33}$  meter를 이용하여 곧바로 샘플 치구 (holder)에 끼워 구할 수도 있다. 실제 대부분의 연구자나 현장 작업자들은 이 측정기를 많이 이용하고 있다.

## 2-6. 무연 압전 세라믹스

### 2-6-1. 무연 압전 세라믹스 개요

현재 상업적으로 널리 쓰이는 압전 재료는 lead zirconate titanate (PZT)이다. 이 재료는 고온에서 소결되는 동안 독성을 띤 PbO의 휘발이 환경 오염을 야기할 뿐만 아니라 조성의 불안전성과 최종단계 재료의 전기적 특성 감소를 발생시킨다. 또한 2006년 7월 유럽에서 발효된 유해물질에 대한 환경규제인 RoHS (Restrictions on the use of Hazardous

Substances)의 규제 대상에서는 압전체에 사용되는 납의 경우 잠정적으로 규제 예외 조항으로 분류되어 있는 상황이지만, 차후 개발된 물질의 성능 개선 여부에 따라 언제든지 규제에 포함될 예정이다 [24]. 이러한 이유로 무연 압전 재료는 PZT 세라믹스를 대체할 새로운 재료로써 관심의 대상이 되었으며, PZT를 무연 소재로 대체하는 것을 목표로 연구가 활발히 진행되고 있다.

지금까지 개발된 무연 압전 세라믹스를 독일의 Rödel 교수 그룹 [26]은 다음과 같이 네 가지 시스템으로 분류하였다. 첫 번째는 BaTiO<sub>3</sub> (BT)이다. BT에 변성제로 CaTiO<sub>3</sub>와 BaZrO<sub>3</sub>를 이용한 (Ba,Ca)TiO<sub>3</sub>-Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (BCZT)는 PZT를 넘는 높은 변형 특성과 약 100°C의 큐리 온도를 가진다. 두 번째는 (K,Na)NbO<sub>3</sub> (KNN)이다. KNN은 변형 특성은 낮지만 약 450°C의 높은 큐리 온도를 가진다. 세 번째는 (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (BNT)이다. BNT는 약 290°C의 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 강유전상로의 가역적 상전이를 통해 높은 변형 특성을 보이며, SrTiO<sub>3</sub> (ST)를 변성제로 사용한 BNT-ST, (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> (BNT-BT), (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (BNT-BKT), 이들을 고용체로 이용한 조성 등이 있다. 그러나 이러한 재료들은 낮은 임계 온도, 난(難)분극 그리고 낮은 상대 밀도 등과 같은 몇 가지 극복해야 할 문제점들이 여전히 남아있고 이들 중 그 어느 시스템도 기존의 PZT계가 가진 다재다능함에는 미치지 못하지만, 일부 특화된 응용에 있어서는 PZT계를 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.

## 2-6-2. 초기 압전 효과

강유전체가 압전체로 이용되기 위해서는 전기적으로 극성을 띠어야 한다. 이를 위해 분극 공정을 실시하는데, 이 공정은 전계 인가를 통해 서로 다른 방향을 가지는 도메인을 같은 방향으로 정렬시킨다. 이렇게 정렬된 도메인은 전계를 제거하여도 방향이 변하지 않고 유지된다. 분극 전과 분극 후의 상태 변화는 압전 세라믹스의 전기기계적 물성에 영향을 미친다. 특히 액추에이터 응용 분야에서 중요한 최대 변형률과 잔류 변형률의 차이가 같은 단극성 (unipolar) 모드의 변형에 큰 영향을 미친다. 압전 세라믹스는 양극성 (bipolar) 모드의 전계유기 변형 곡선의 모양에 따라 1) 무시할 수 있는 작은 이력과 포물선 모양의 변형 곡선을 보이는 전왜 변형, 2) 사각형의 분극 이력과 나비 모양의 변형 곡선을 보이는 압전 변형, 3) 이중 분극 이력과 새싹 모양의 변형 곡선을 보이는 초기 압전 변형 같이 세 가지 종류로 명확하게 분류할 수 있다 [49, 50]. 이 중 초기 압전 변형은 일반적인 강유전체에서의 불필요한 잔류 변형이 없기 때문에 다른 두 가지 변형보다 훨씬 큰 값을 갖는다.

2007년 Zhang 등에 의해 (Bi,Na)TiO<sub>3</sub>계 무연 압전 세라믹스인 0.92Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>-0.02KNaNbO<sub>3</sub> [51-53]에서 상업적으로 사용되는 PZT계 세라믹스보다 큰 0.4% 이상의 거대 전계유기 변형 특성이 보고되었으며, 큰 거대 변형 특성이 나타나는 원리를 밝히기 위해 많은 연구를 진행하였다 [54,55,58]. 또한 다양한 (Bi,Na)TiO<sub>3</sub>계 물질에서 거대 변형특성이 보고되고 있으며 현재까지 광범위하게 연구되고 있다. 초기에 이 거대 변형의 원리는 이전에 보고된 BNT-BT 세라믹스에서 반강유전상이 존재할 가능성이 있다는 연구 결과를 참고하여 [59-60] 반강유전-강유전 상전이에 의한 것이라고 제안되었다. 그러나 분극 이력 곡선 이외의 결과에서 반강유전성에 대한 증거가 발견되었다.

하지만 많은 연구 결과와 최근 연구한 BiNaTiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-KNaNbO<sub>3</sub> 시스템 [62] 결과에서, 상업적으로 사용되는 PZT계 세라믹스보다 큰 0.4 % 이상의 변형특성은 그림 11 (a)와 같이 거시적인 상유전상과 전계유기된 강유전상의 가역적인 상전이에 의한 것이며, 이 상전이는 강유전-완화형 강유전 상전이 온도 (ferroelectric to relaxor phase transition temperature; T<sub>F-R</sub>) 온도 부근에서 발현되는 것 (그림10 (b))이 밝혀졌다. 이 후 거시적인 상유전상과 BNT-BT의 일반적인 강유전상은 완화형 강유전체이며, 보다 정확한 명칭으로 거시적인 상유전상은 에르고딕 완화형 강유전체 (ergodic relaxor; ER), BNT-BT의 강유전상은 비에르고딕 완화형 강유전체 (nonergodic relaxor; NR)로 제안되었다 [63-65]. 위와 같은 상전이가 거대 변형특성을 보이는 이유는 전계가 없을 때 안정한 상태인 에르고딕 완화형 강유전체는 잔류 변형이 0 이기 때문이다. 이 에르고딕 완화형 강유전체는 외부 전계에 의해 자유에너지가 비슷한 반강유전상, 완화형 강유전체, 에이징된 hard-type 강유전체, 완전한 상유전체 (큐리 온도 이상에서) 같이 어떠한 상으로도 변화할 수 있다. 이런 상변화에 의한 큰 변형을 총칭하여 “초기 (incipient) 압전 효과” 라고 부른다 [25].

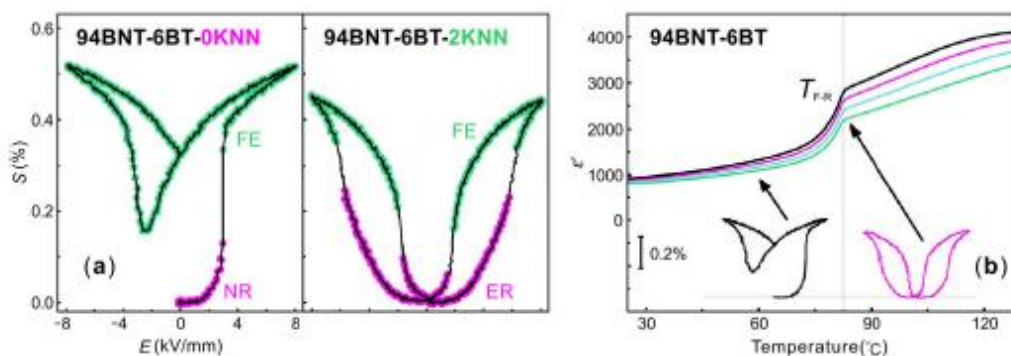


Figure 10. (a) Electric-field-induced bipolar poling strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of a large strain, and (b) temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the ferroelectric to relaxor temperature ( $T_{F-R}$ ). FE denotes ferroelectric [62].

그림 12은 완화형 강유전체 기반의 초기 압전 세라믹스에서 큰 변형이 어떻게 나타나는지 개략적으로 설명한다. 그림 12 (a)는 약한 강유전상에 의해 변형이 나타나는 영역으로 전계를 가하면 분극 (P)는 선형적으로 증가한다. 그림 12 (b)은 에르고딕 완화형 강

유전체에서 강유전상으로의 상전이와 함께 전왜 변형에 의해 나타나는 영역으로 전계가 점차적으로 증가함에 따라 분극 곡선은 포화되기 시작하여 S 자형 분극 이력 곡선 형태를 보인다. 그러나 그림 12 (c)에서는 전계가 일정 수준을 넘으면 에르고딕 완화형 강유전체에서 전계에 의해 유도된 강유전상이 장범위 규칙에 따라 전계 방향으로 재배열되고 자리잡게 되며, 이러한 변화에 의해 분극과 변형 곡선이 급격하게 증가한다 [26, 49].

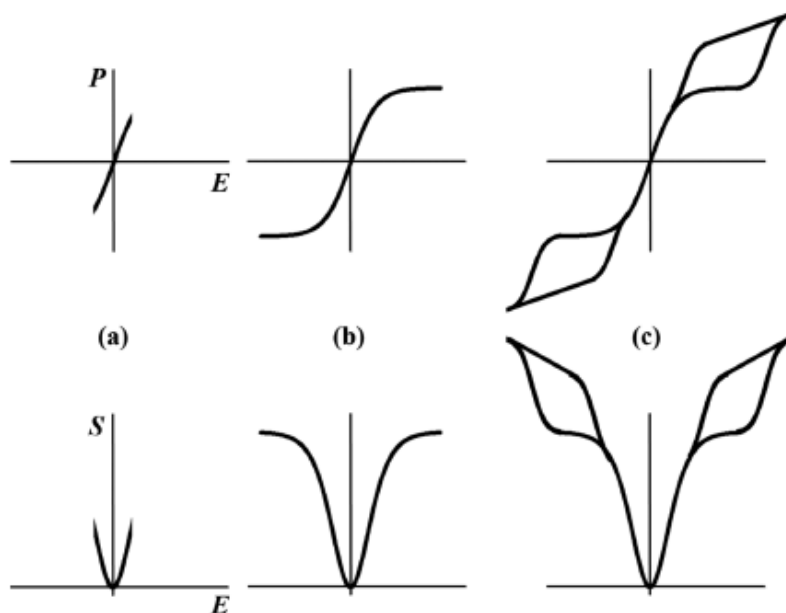


Figure 12. Schematic illustration showing how incipient piezostrains develop in relaxor-based incipient piezoelectrics. Typically-denoted large (or giant) incipient piezostrains requires sufficiently large electric field to trigger the transformation from ergodic relaxor to ferroelectric as in (c) [49].

### 2-6-3. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스

BNT-BT 시스템은 1991년 Takenaka 등 [6] 에 의해 보고된 대표적 무연 압전 시스템으로 두 가지 흥미로운 이슈로 지금까지도 많은 연구가 진행되고 있다. 첫 번째 이슈는 BNT에 6~7 mol%의 BT를 고용할 때 형성되는 것으로 알려져 있는 상경계 (morphotropic phase boundary; MPB)의 결정학적 정체성 및 특성에 대한 것이고, 두 번째 이슈는 반강유전상이 순수 BNT에서 대략 85BNT-15BT에 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 [30], 여전히 소위 상경계 근처의 조성들에서 관찰되는 전기장의 세기에 따른 복잡한 상전이 거동에 대해서는 이해가 부족한 상태이고, 다양한 측정 기술을 통한 연구가 활발히 진행되고 있다 [28-30].

현재 논의의 중심인 초기압전성에 기인한 거대변형은 Zhang 등 [14] 에 의해 (94-x)BNT-6BT-xKNN 시스템에서 처음 보고되었다. 이들은 소위 상경계 조성으로 알려진 94BNT-6BT의 BNT를 KNN으로 점진적으로 치환하면서 변형 이력곡선의 변화를 분석하던 중, 그림 12 (a)에서 보는 것처럼 2 mol%의 KNN이 치환되는 경우 홀연히 ~0.45%의 거대 변형이 유도됨을 관찰하였다. 나아가 KNN을 추가적으로 치환하는 경우 전체 변형



의 규모가 이력의 감소와 함께 점차 줄어들면서 변형 기구가 전왜 변형 특성으로 수렴함을 추가로 확인하였다[15]. 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 [30], 다음 장에 자세히 설명한 것처럼 이 상유전상은 KNN의 치환을 통해 BNT-BT 시스템의 고온 에르고딕 완화형 강유전상이 상온으로 유도된 것임이 밝혀졌다[29].

Table 2. Properties of Bi-based lead-free piezoelectric ceramics.

Year	Research institution	Composition	$T_m$ (°C)	$\epsilon_r$	$S_{max}/E_{max}$ (pm/V)	Ref.
2008	Tokyo Univ. of Science	$(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xNaNbO_3$	-	-	259	27
2008	Tokyo Univ. of Science	$(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xBa(Al_{1/2}Sb_{1/2})O_3$	-	-	532	28
2009	Technische Univ. Darmstadt	$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-BaTiO_3-(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$	-	2320	560	29
2010	Univ. of Ulsan	$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}Ti_{(1-x)}Zr_xO_3$	246	1606	614	30
2010	Univ. of Ulsan	$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{(1-x)}Nb_xO_3$	280	2093	641	31
2010	Technische Univ. Darmstadt	BNT-BKT-KNN	-	-	575	32
2011	Univ. of Ulsan	$(1-x-y)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3-yLiTaO_3$	242	1500	443	33
2011	Univ. of Ulsan	$(Bi_{0.5}Na_{0.41-x}K_{0.09}Li_x)(Ti_{1-y}Ta_y)O_3$	-	-	727	34
2012	Liaocheng Univ.	$0.9(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3-0.07Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3-$	237	4000	217	35
2012	National Institute of Materials Physics	$0.95[(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3]-0.05[BaTiO_3]$	248	1080	77	36
2013	Liaocheng Univ.	$0.9775(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3-0.0225BiAlO_3$	250	1687	204	37
2013	Hefei Univ. of Technology	$0.94(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-0.06Bi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	320	4500	126	38
2014	Technische Univ. Darmstadt	$0.75Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.25SrTiO_3$	-	-	600	16
2014	Univ. of Ulsan	BNKT-BNKLTT	-	-	761	39
2015	Changwon National Univ.	$0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.99}La_{0.01}(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]-0.04SrTiO_3$	-	-	760	40
2015	Huazhong Univ. China	$0.7[0.91Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-0.06BaTiO_3-0.03AgNbO_3] /$	-	-	824	41

Year	Research institution	Composition	$T_m$ (°C)	$\epsilon_r$	$S_{max}/E_{max}$ (pm/V)	Ref.
2016	Liaocheng Univ. China	$(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{0.98}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.02}O_3$	260	5500	844	42
2016	Univ. of Ulsan	La doped $(Bi_{0.5}Na_{0.41}K_{0.09})TiO_3$	-	-	857	43
2016	Iowa state Univ. USA	BNT-2.5Nb	-	-	1400	44
2017	Xi'an Jiaotong Univ. China	$0.94Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3-0.06Sr_{0.8}Bi_{0.1}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_{2.95}$	-	-	916	45
2017	College of Dupage	CBT-0.025LiCe	-	172	-	46
2017	Shangdong University	$SrBi_4Ti_4O_{15}$	534	-	-	47
2017	Beijing Center for Physical and	$(CaBi)_{1-x}(LiMn)_xBi_6NbTi_5O_{24}$	-	143	-	48
2017	Tongji University	$(1-x)(0.8Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.2K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)-xSrTiO_3$			462	49
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	50
2018	Huazhong University of Science and	$0.76Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.24SrTiO_3$ Modified-AgNbO <sub>3</sub>			700	55
2018	Univ. of Ulsan	$(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3$			620	56
2018	Sheffield Hallam Univ.	$Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_3-$			700	57

#### 2-6-4. 삼성분계 무연 압전 세라믹스

무연 압전세라믹스에서  $ABO_3$ 를 변성제로 첨가되는 조성에 대한 연구가 활발히 진행되면서 자연스레 복잡한 조성을 무연 압전세라믹스가 발견 됨에 따라 각 조성의 변화에 따라 상전이 거동에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

2010년도에 Wenwu Cao 등에 의해 보고된 연구에서는  $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-BaTiO_3-K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  조성을 갖는 무연 압전 세라믹스의 연구가 진행되었다 [54]. 이 연구에서는 각 세가지 조성의 함량에 따라 나타낼 수 있는 결정 구조의 상경계들 (morphotropic phase boundaries : MPBs)을 그림 12와 같은 상태도를 통해 나타내었다. 이를 통해 조성첨가에 따른 상변화를 거시적으로 쉽게 관찰함과 동시에 측정된 변형 특성 및 다양한 결과들과 비교함으로써 관련 조성에 관한 연구 및 조성 변화가 미치는 특성 변화를 좀 더 확연하게 나타내었다. 이와 같은 삼성분계의 상태도와 관련된 연구는 높은 성능을 갖는 무연 압전세라믹스 탐구나 추가 연구의 방향을 제시하는데 많은 도움이 되고 있다.

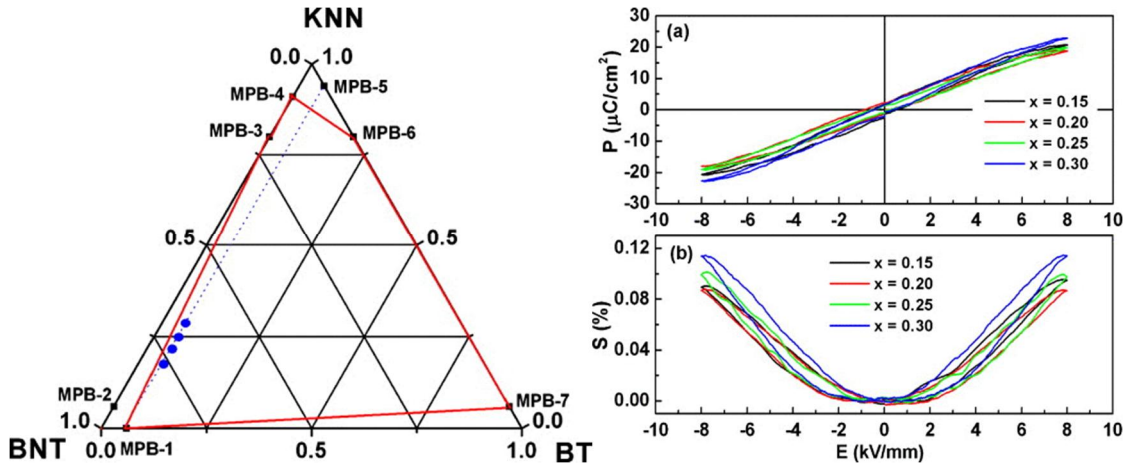


Figure 13. The phase diagram, (a) P-E and (b) bipolar S-E hysteresis loops of BNT–BT–KNN ternary system. [54]

### 2-6-5. BNT-ST 에서의 ABO<sub>3</sub> 변성제 첨가

$\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  조성을 갖는 무연 압전세라믹스는 2014년 Acosta 등에 의해 보고된 바에 따르면  $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$  조성이 4 kV/mm에서 600 pm/V의 저전계에서 높은 특성을 가지는 것을 보고하였다 [33]. 이 후 2016년 Li 등에 의해  $0.74\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$  조성에서 분극 전계가 2 kV/mm 미만으로 비교적 낮은 전계에서 작동 할 수 있는 가능성을 보고하였다[55]. 이와 같이 상 경계 부근에 거대 변형이 나타나는 조성에서 높은 저전계 특성을 보이는  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  조성이 비교적 최근에 보고되었다.

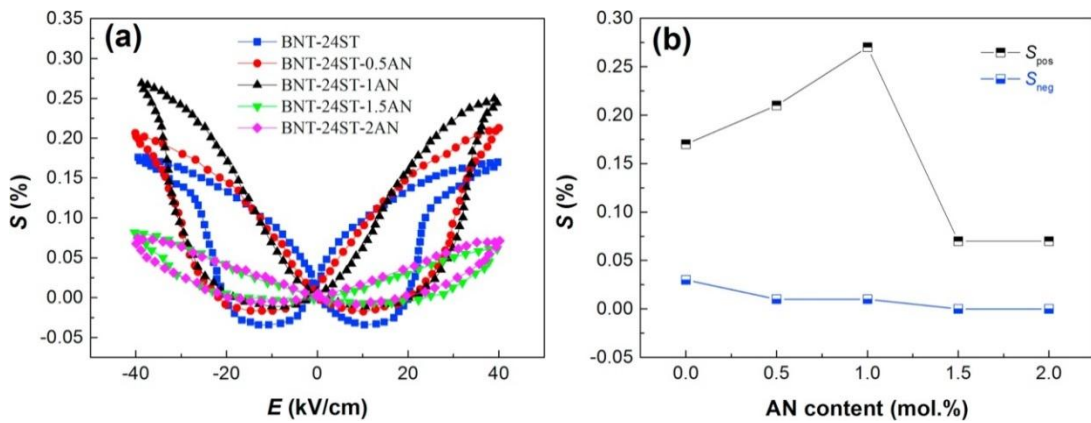


Figure 14. Bipolar strain hysteresis loops of BNT-24ST-100xAN ceramics (a) and  $S_{\text{pos}}$  as well as  $S_{\text{neg}}$  values as a function of AN content (b) [55].

이 후  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  조성에 ABO<sub>3</sub> 변성제를 첨가하여 조성 변화에 따른 상전이를 유도함으로써 변형 특성 향상에 연구가 2018년 Haibo Zhang 등에 의해 보고되었다 [55]. 보고된 논문 중에  $0.76\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.24\text{SrTiO}_3$  (BNT-ST) 조성에 변성제로  $\text{AgNbO}_3$ 를

첨가하여  $\text{AgNbO}_3$ 의 조성변화에 따른 양극성 모드의 변형 특성변화를 그림 14에 나타내었다. 이는 BNT-ST조성에  $\text{ABO}_3$ 변성제를 첨가함으로써 상전이를 유도하여 그 중 높은 특성을 탐구하는 연구를 진행한 것이며 본 실험에서도 BNT-ST조성을 활용하여 상전이 및 특성변화에 대한 이해 및 탐구를 진행하였다.

### 3. 실험방법

#### 3-1-1. 전체적인 실험 과정

전체적인 실험은 다음 그림 15에서 나타낸 것과 같이 일반적인 고상반응법 및 세라믹 분말 제조과정을 따랐다.

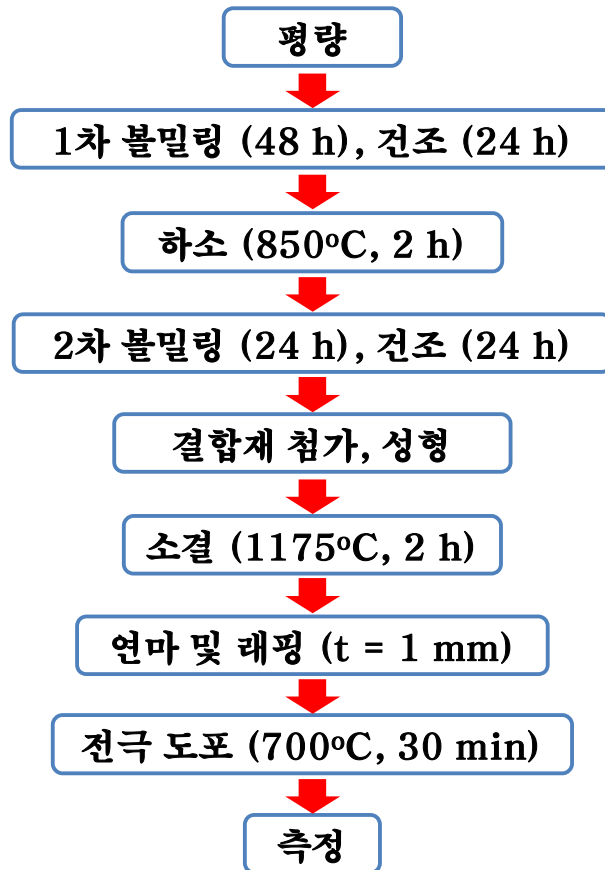


Figure 15. Experimental procedure of this study

#### 3-1-2. 원료분말의 합성

본 연구에서 사용된 원료 분말은 High Purity 사의 고순도 분말로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  를 사용하였으며, 각 분말들의 순도와 체원을 표 2 에 나타내었다.

Table 2. Specification of raw powders.

Raw materials	Company	Purity (%)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	High Purity	99.99

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	High Purity	99
TiO <sub>2</sub>	High Purity	99.9
SrCO <sub>3</sub>	High Purity	99.9
CaCO <sub>3</sub>	High Purity	99.9

원료 분말들을 삼성분계 압전 세라믹스 삼성분계 압전 세라믹스 (1-x-y)Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-100xSrTiO<sub>3</sub>-100yCaTiO<sub>3</sub> (BNT-100xST-100yCT) 를 제작하였다.

다음 두 가지 세라믹스의 변수 x, y (mol%)의 범위는 다음과 같다.

Table 3. Composition ranges of three piezoelectric ceramics.

Compositon	Variable condition	
	x	y
BNT-100xST-100yCT	0.22 ~ 0.30	0.00 ~ 0.04

사용 전 모든 원료 분말들에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위해 100℃ 에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 평량을 실시하였다.

### 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<sub>2</sub>볼 (3 mm $\Phi$ , 5 mm $\Phi$ )을 사용하였으며, 분산 용매로는 에탄올을 사용하였다. 볼통의 회전속도는 400 rpm이며 48 시간 동안 혼합하였다. 혼합과정을 거친 슬러리는 건조기에서 24시간 건조하였다. 볼밀링 과정에서 회전속도 변화에 따른 영향을 그림 16에 나타내었으며, 식 (3-2)로 표현 할 수 있다.

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

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

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

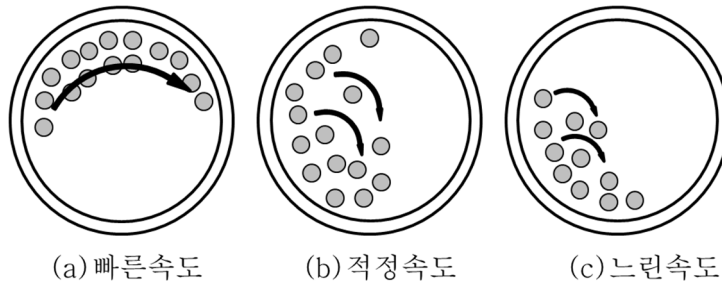


Figure 16. Schematic of ball mill process.

### 3-1-3. 하소

세라믹스의 하소는 각각 건조된 슬러리를 이용하여 850°C에서 2 시간 동안 1회 하소하여 합성하였다. 승온 속도는 5 °C/min 이었으며 뚜껑을 덮은 알루미나 도가니를 사용하였다.

### 3-1-4. 혼합 및 성형

하소된 BNT-100xST-100yCT 분말에 유발과 유봉을 이용하여 Polyvinyl alcohol (PVA)를 첨가하여 혼합 분말을 제작하고 1시간 동안 건조를 실시한다. 건조된 혼합 분말을 분쇄 후, 150 μm체를 이용하여 입도를 균일하게 하여 성형용 분말을 준비한다. 혼합 분말은 성형하기 전 성형성을 증가시키기 위해 PVA 10 wt% 수용액을 적정량 첨가하였다.

### 3-1-5. 소결

PVA 용액을 첨가한 성형용 분말을 지름 12 mm의 mold를 이용하여 2 ton의 하중으로 성형하였다. 성형체는 550°C에서 2시간 유지하여 PVA binder를 제거하였으며, 이 후 5 °C/min로 1175°C까지 승온 시킨 후 2시간 소결하였다.

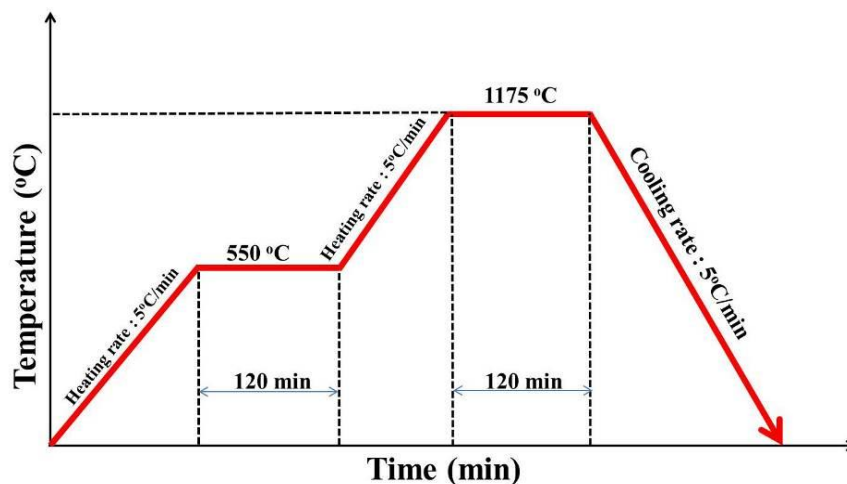


Figure 17. Firing cycle for the bulk type piezoelectric ceramics

### 3-1-6. 밀도 및 수축률

밀도는 물질을 구성하는 요소들의 크기와 질량, 결정 내 원자들이 채워져 있는 정도, 미세구조 내에 존재하는 기공율에 의하여 결정되며, 세라믹의 밀도 및 수축률은 재료의 물성을 평가하는 면에서 매우 중요한 요소 중 하나이다.

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

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

여기서  $W_1$ 은 시편의 건조시 무게(g),  $W_2$ 는 포수시료의 수중무게,  $\rho'$ 는 물의 밀도 ( $\text{g/cm}^3$ )를 나타낸다.

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

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

### 3-2. 세라믹의 결정구조 및 미세구조 관찰

결정 구조와 격자 상수의 변화를 분석하기 위해 RIGAKU (Japan) 사의 RAD-3C를 이용하여 분석하였다.  $\text{CuK}\alpha$ 선 ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )을 사용하여 scan step이  $0.02^\circ/\text{m}$ 이고 counting time은 5초인 step scan을 통해 회절각  $10^\circ \sim 80^\circ$  사이에서 측정하였다. 결정구조의 정방정성을 결정하기 위해 X-선 회절 모양에서 정방정성을 가장 잘 나타내는  $2\theta$ 가  $40^\circ \sim 50^\circ$  범위인 (200)면과 (002)면의 값을 이용하여 격자상수(a, c)를 식 (3-6)을 이용하여 구하였다.

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

미세구조를 관찰하기 위해 소결된 시편들의 표면을 Polishing하여 시편의 소결 온도  $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  아래에서 30분간 Thermal etching하여 주사전자현미경 (JEOL사, JSM-820)으로 관찰하였으며, 소결체의 평균입자 크기는 line intersect method를 이용하여 구하였다.

### 3-3. 세라믹의 유전특성

시편의 비유전율 ( $\epsilon$ )은 상온  $5\text{ kV/mm}$ 에서 30분간 분극 후, LCR meter (E4980AL, KEYSIGHT)와 High temperature electronic prober system (LABSYS HTEP-8000, NEXTRON)를 이용하여 온도 변화 ( $25^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ )에 따른 정전용량을 1, 10, 100 kHz에서 측정한 다음 식 (3-7)에 의해 구하였으며, 그림 18에 유전율 측정을 위한 장비의 모식도를 나타내었다.



$$\varepsilon = \frac{C \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad \square\square\square\square\square\square (3-7)$$

여기서  $C$ 는 정전용량(F),  $t$ 는 두께(m),  $A$ 는 전극면적( $m^2$ ),  $\varepsilon_0$ 는 진공의 유전율 ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m)를 나타낸다.

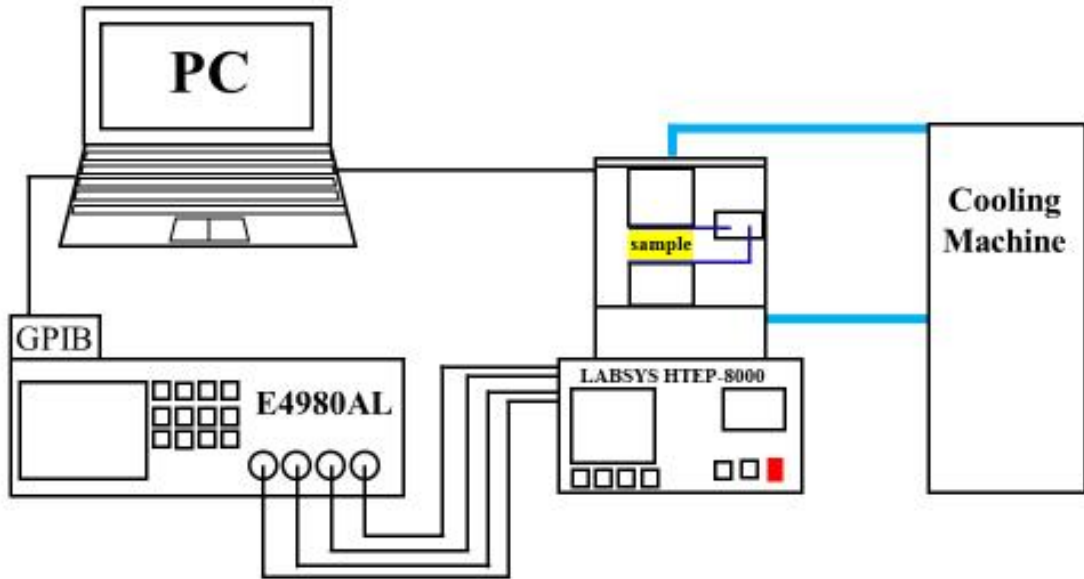


Figure 18. Schematic of E4980AL LCR meter for temperature dependence permittivity measurement.

### 3-4. 분극 이력곡선

자발 분극은 단위 부피당 쌍극자 모멘트의 값 또는 자발 분극의 축에 수직인 표면의 단위 면적당 전하의 값으로 정의된다. 시료 표면의 전하는 공기 중에 있는 하전 입자들 및 내부의 결정 결함, 계면 불순물 등에서 나오는 내부적 전하 운반자들에 의한 전류 때문에 직접측정은 거의 불가능하지만, P-E 이력 곡선의 측정을 통하여 알 수 있다.

P-E 이력 곡선은 Sawyer-Tower 회로 그림 19를 이용하여 관찰할 수 있다. 교류전위  $V$ 가 시료 ( $C_x$ )의 양면에 부착한 전극에 인가하고 오실로스코프의 수평축에 놓는다. 그러면 x축에 표현되는 양의 시료 양단에 가해지는 전기장의 세기에 비례한다.

본 실험에서는 그림 21과 같이 개선된 Sawyer-Tower 회로를 직접 제작하여 사용하였으며, 슬라이더로 교류전기장 (300 mHz)을 인가하여 오실로스코프 (TDS-210, Tektronix)를 RS-232C 케이블로 컴퓨터와 연결하여 측정하였다.

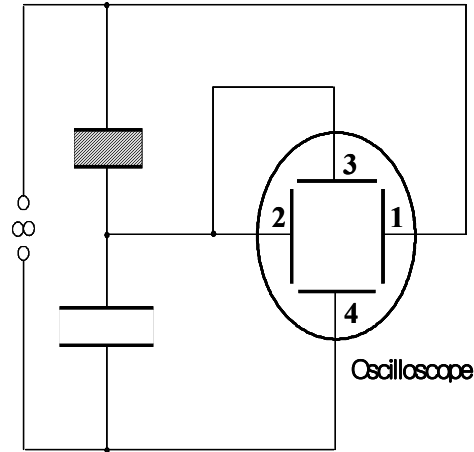


Figure 19. Sawyer-Tower circuit diagram for measurement of polarization versus electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis loop.

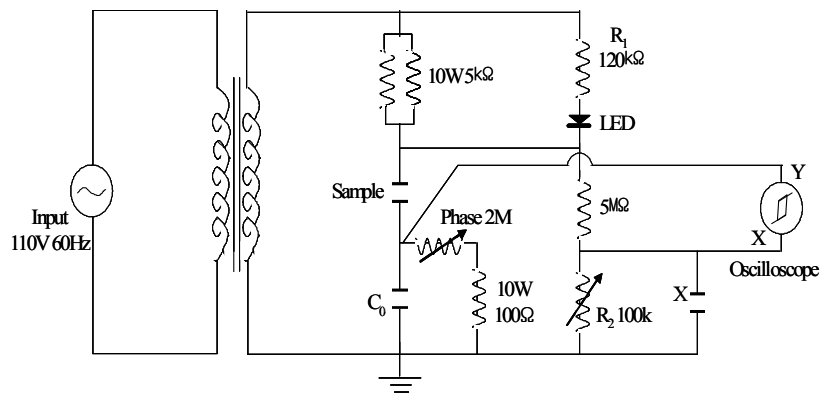


Figure 20. Diagram of improved Sawyer-Tower circuit.

### 3-5. 전계인가 유도 변형률

전계인가 유도 변형률 (Electric field-induced strain)은 linear variable differential transducer (LVDT, Mitutoyo, No 271634, Japan)을 이용하여 측정하였다. 측정을 실시하기 전, Silver paste를 두께 1mm의 disk 시편 양면에 Screen printing 공법으로 도포하였다. 인가한 전계의 범위는 2 ~ 4 kV/mm 이며, function generator (Agilent (Co.), 33250A)와 high voltage ac power supply (Trek, 610E)를 이용하여 300 mHz의 frequency로 triangular shape을 이용하여 양극성과 단극성의 전계를 인가하였다. 시편을 측정하는 동안 아크 (arc) 발생을 억제하기 위하여 액상 절연 flour-inert (FC-30, 3M, St.paul, MN)에 충분히 잠기게 하였다. 개략적인 전계인가 유도 변형률 측정 장비를 그림 21에 나타내었다.

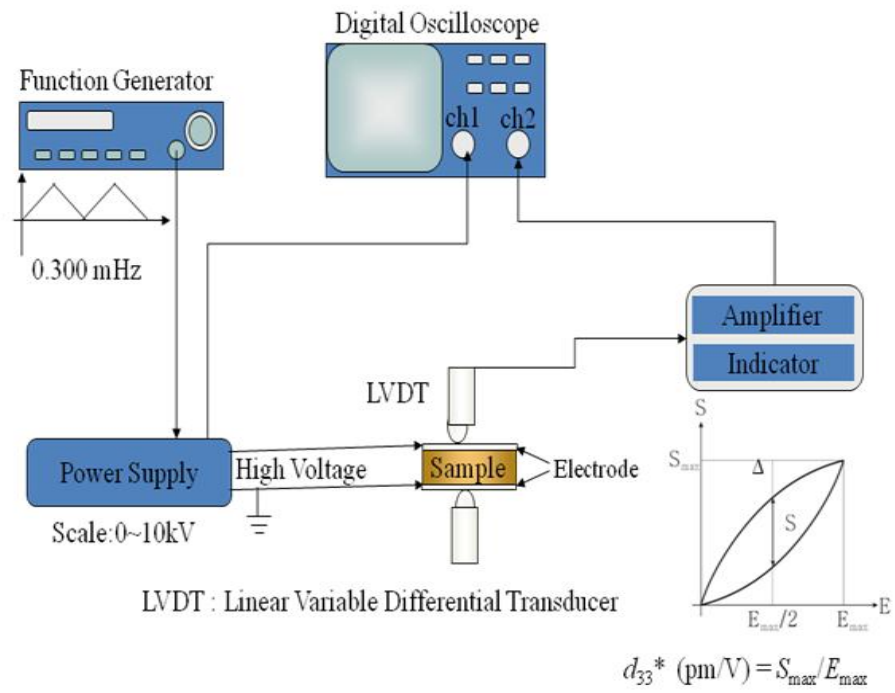


Figure 21. Block diagram of strain measurement setup.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$ (BNT-100xST-100yCT, $x = 0.22, 0.24, 0.26, 28, 30, y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 삼성분계 세라믹스의 다양한 특성

#### 4-1-1. 수축률 변화

SrTiO<sub>3</sub> (ST)와 CaTiO<sub>3</sub> (CT) 의 함량을 변화시켜 1175°C에서 2시간동안 소결 제작한 세라믹스 소재들의 수축률 변화를 그림 22 에 정리하였다. 변수 조건으로 ST는 22 ~ 30 mol%, CT 는 0~4 mol% 만큼 함량을 변화시켰다. BNT-22ST-1CT 가 15.1% 로 가장 낮은 수축률을 보였으며, BNT-22ST-3CT 에서 16.2%로 가장 높은 수축률을 보였다.

압전 세라믹스의 적정 소결 수축률은 15~17% 로, 모든 조성의 소결체의 수축률이 이 범위에 분포하고 있는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 1175°C의 2시간 소결 과정이 BNT-100xST-100yCT 삼성분계 세라믹스 제작의 적정 조건임을 확인하였으며 충분히 소결이 진행되었다고 판단된다

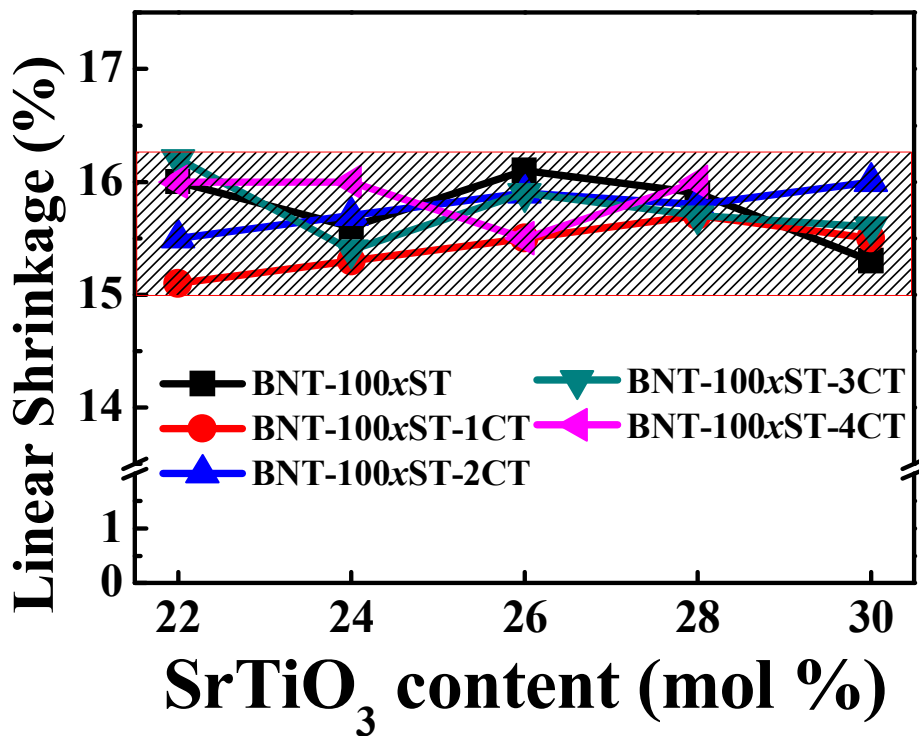


Figure 22. Linear shrinkage of BNT-100xST-100yCT as a function of ST and CT content.

#### 4-1-2. 밀도 변화

ST와 CT 함량을 변화시킨 소재들의 밀도를 아르키메데스 법을 사용하여 그림 22에 측정값을 정리하였다. BNT-based solid solution의 적정 밀도 범위는  $5.5 \sim 5.8 \text{ g/cm}^3$  [58] 로 일반적으로 알려져 있다.

가장 낮은 밀도로 측정된 BNT-24ST-4CT의 밀도값은  $5.457 \text{ g/cm}^3$ 이며 BNT-30ST-2CT, BNT-30ST-3CT의 조성에도 적정범위 보다 약간 낮은  $5.499 \text{ g/cm}^3, 5.491 \text{ g/cm}^3$  의 값을 보였지만 큰 손실을 보였다고 할 순 없다.

결과적으로 모든 성분의 시편이 적은 성분 손실로 소결이 되었다고 판단된다.

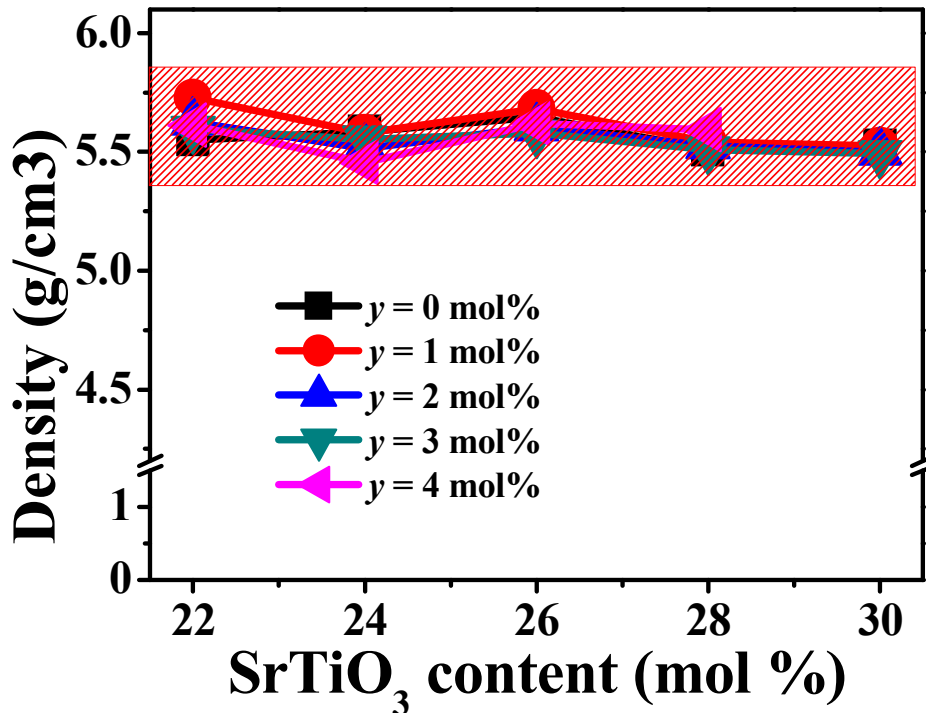


Figure 23. Density of BNT-100xST-100yCT ceramics as a function of ST and CT content

#### 4-1-3. X선 회절 분석

소결된 샘플들의 결면을 갈아낸 뒤  $400^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리 이 후 측정된 소재들의 ST와 CT의 함량 변화에 따른 결정 구조 변화를 그림 24에 비교하였다.

모든 시편들의 peak의 위치와 세기가 비슷하게 측정되었으며 장비의 측정 범위 내에서 2차상으로 보여지는 peak이 관찰되지 않았으며 페로브스카이트 구조를 가지는 단일상이 잘 형성되었다. (111) 면과 (002) 면에서 입방정 상의 단일 peak을 확인하였으며, 이 결과는 분극이 되지 않은 BNT-based solid solution 소재에서 관찰되는 결정 구조와 일치하는 것을 확인하였다 [57, 58].

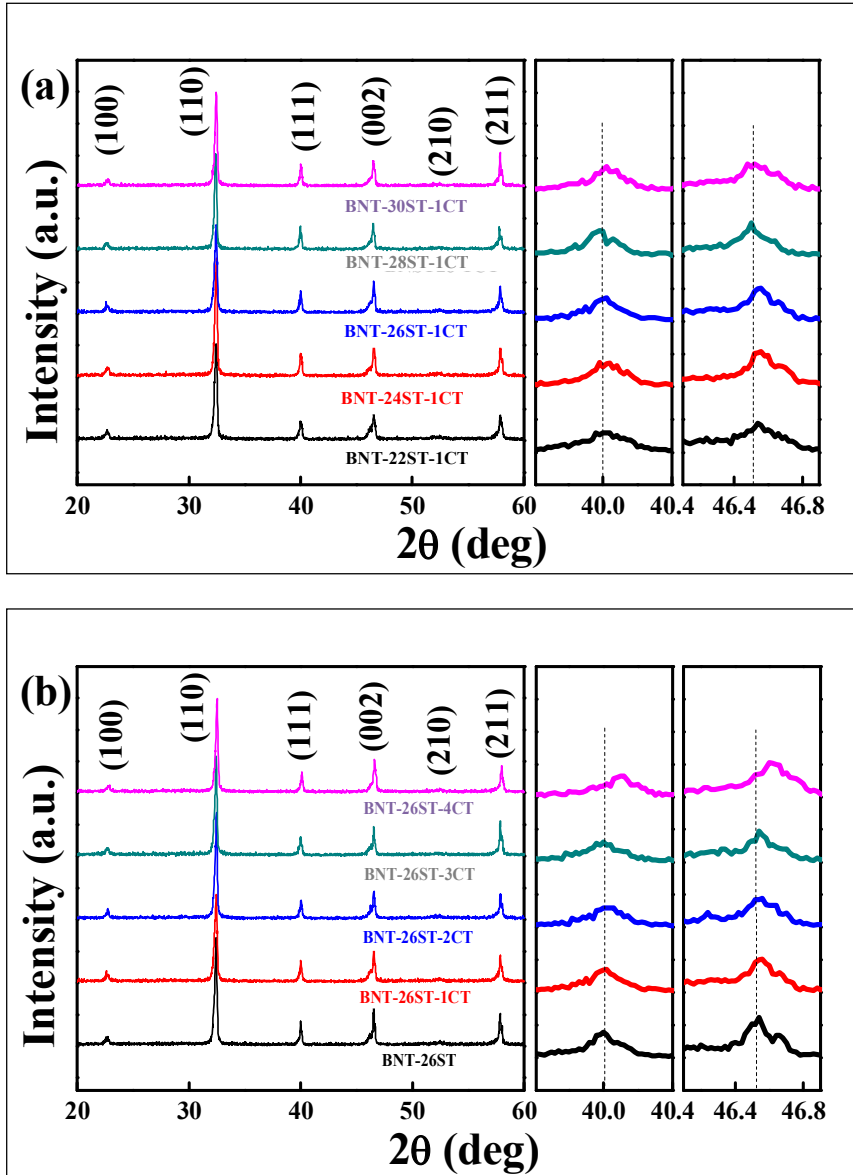


Figure 24. X-ray diffraction patterns of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content (b) BNT-26ST-100yCT as a function of CT content.

#### 4-1-4. 미세구조의 분석

BNT-100xST-100yCT 삼성분계 압전 세라믹스 시편의 미세 조직 사진을 그림 25, 그림 27에 정리하였다.

그림 25는 ST의 함량을 24부터 30 mol%까지 변화시켜 관찰한 결과이다. ST함량이 증가하면 평균 입자 크기는 감소하는 것이 기존으로 알려져 있으나 [61],

그림 26에서 볼 수 있듯이 본 실험의 결과에서는 평균 입자의 크기가 급격히 커졌다가 다시 작아지는 현상이 보여지는데 이는 1 mol% 첨가된 CT로 인해 입자 크기에 미치는 영향의 기존의 ST첨과와는 의존도가 달라졌음을 의미한다. 입자 크기의 변화거동에

관련하여 추가적인 분석 및 연구가 필요하다.

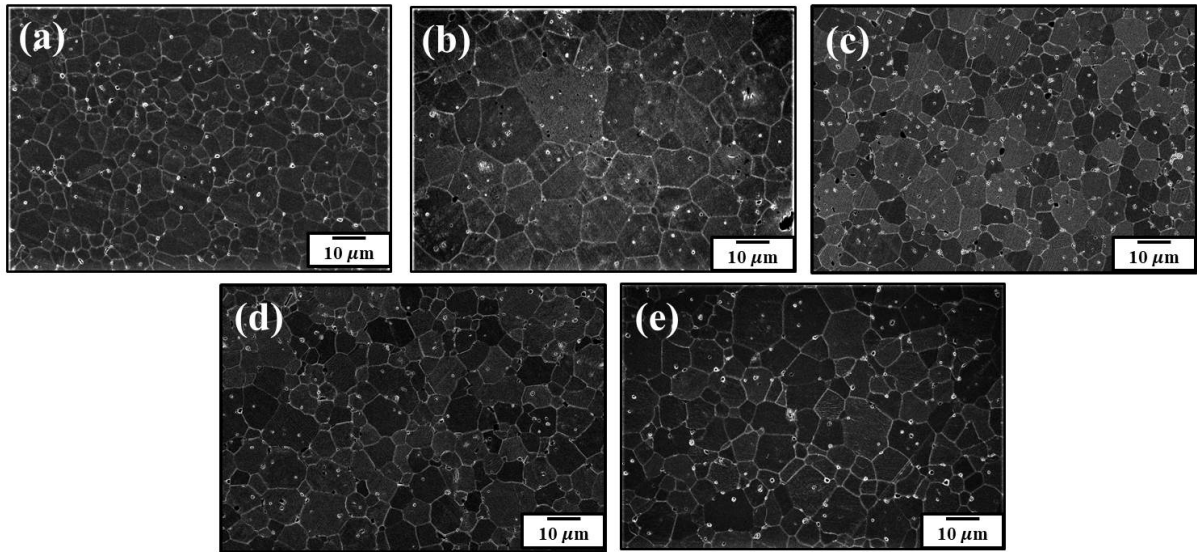


Figure 25. FE-SEM images of BNT-100xST-1CT ceramics as a function of SrTiO<sub>3</sub> content. (a)  $x = 0.22$ , (b)  $x = 0.24$ , (c)  $x = 0.26$ , (d)  $x = 0.28$ , and (e)  $x = 0.30$ .

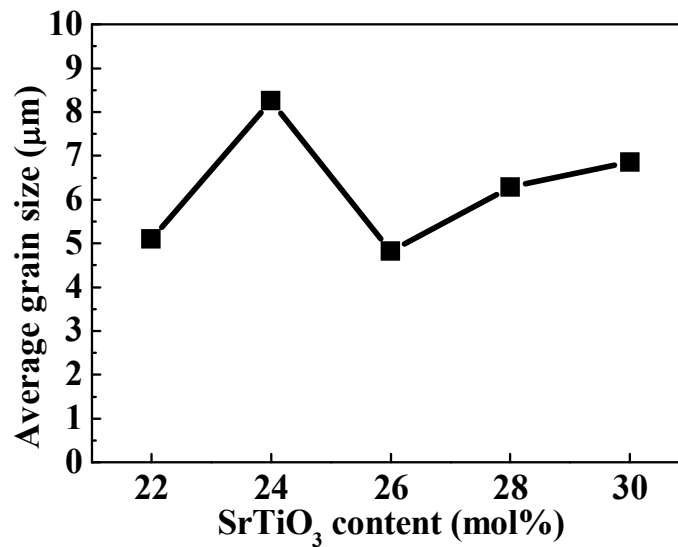


Figure 26. Average grain size of BNT-100xST-1CT ceramics as a function of SrTiO<sub>3</sub> content. (a)  $x = 0.22$ , (b)  $x = 0.24$ , (c)  $x = 0.26$ , (d)  $x = 0.28$ , and (e)  $x = 0.30$ .

그림 27은 CT의 함량을 0~4 mol%까지 변화시킨 시편의 표면을 FE-SEM을 통하여 관찰한 결과이다. 그림 28에서 보여지는 입자 크기의 변화는 점차적으로 증가하였다가 감소하는 경향을 보여주었으며 이 거동의 의미 역시 추가 연구를 통하여 특성과의 관계를 살펴볼

필요성이 보여진다. 시편의 제작 측면에서 관찰을 하면 그림 25와 그림 27에서의 시편 표면의 미세 구조가 측정된 모든 시편이 조밀한 미세구조를 보임으로써 시편제작의 완성도를 확인 할 수 있다.

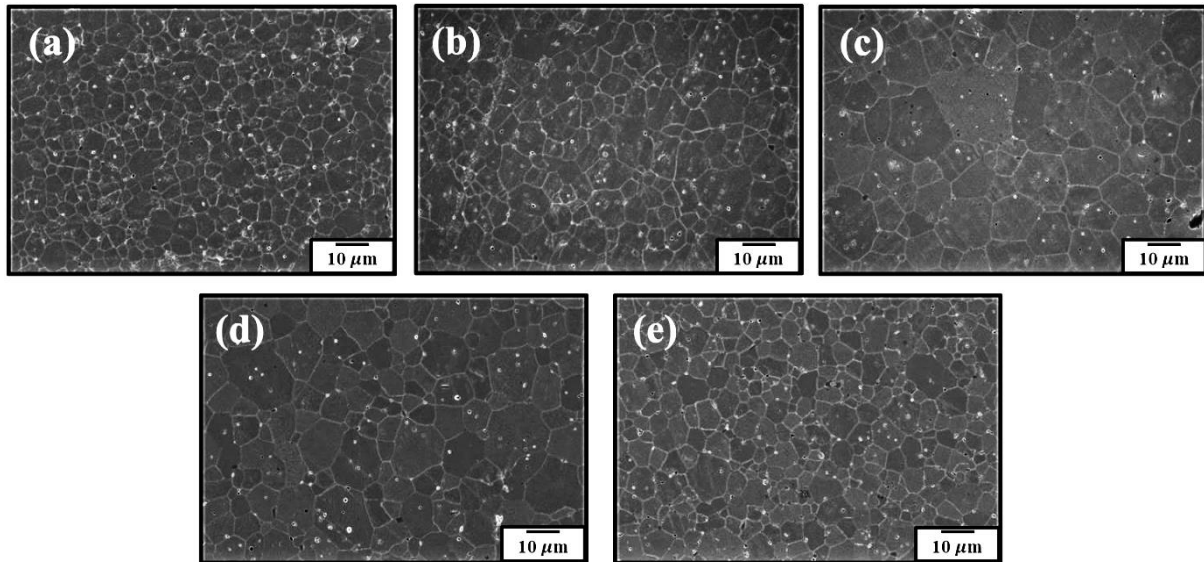


Figure 27. FE-SEM images of BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of SrTiO<sub>3</sub>. (a)  $x = 0.22$ , (b)  $x = 0.24$ , (c)  $x = 0.26$ , (d)  $x = 0.28$ , and (e)  $x = 0.30$ .

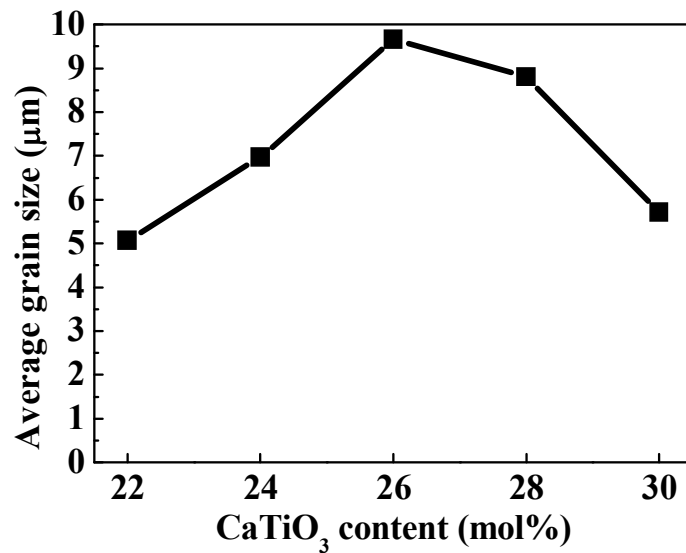


Figure 28. Average grain size of BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of SrTiO<sub>3</sub>. (a)  $x = 0.22$ , (b)  $x = 0.24$ , (c)  $x = 0.26$ , (d)  $x = 0.28$ , and (e)  $x = 0.30$ .



#### 4-1-5. 온도 변화에 따른 유전 특성

BNT-100xST-100yCT의 시편들을 상온에서 5 kV/mm에서 30분간 분극 후 온도 변화에 따른 유전을 변화 측정 결과를 그림 29에 정리하였다. 모든 조성에서 주파수 분산특성과 변곡점에서의 완만한 곡선이 관찰되었으며 확산 상전이 거동을 하는 릴렉서 물질임을 확인하였다 [12].

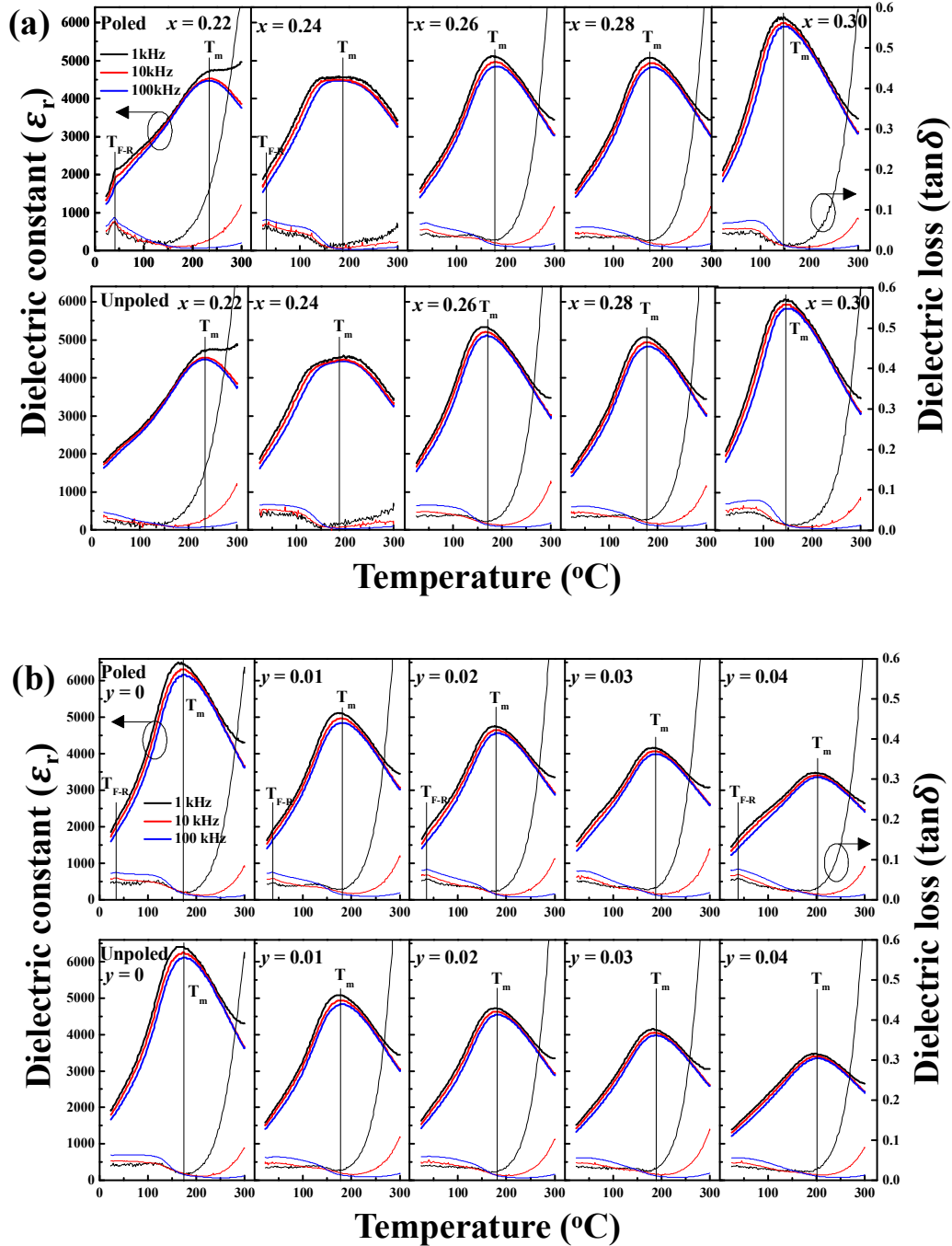


Figure 29. Temperature dependent constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.

전체적으로 보았을 때 그림 29 (a) 에서 ST함량이 증가하면 최대 유전율과 이 유전율이 위치하는 온도 ( $T_m$ )이 점차적으로 감소하는 것을 확인하였다. 또한 강유전체-릴렉서 상전이 온도 ( $T_{F-R}$ )가 점차적으로 낮은 온도 방향으로 이동하면서, 그림 29 (a)의 BNT-26ST-1CT 이상의 조성부터는 측정 온도 범위 내에서 관찰이 되지 않았다. 이러한 결과는 기존에 보고되고 있는 ST함량 변화에 따른 BNT계 무연 압전세라믹스에서 관찰되는  $T_{F-R}$  변화와 동일한 결과이다 [60, 61]. 반면에 CT함량의 변화에 따라 눈에 띄만한  $T_m$ 의 변화는 관찰되지 않았으며, 이를 그림 29에서 확인할 수 있다.  $T_{F-R}$ 은 감소하거나 증가하는 경향이 없고  $T_{F-R}$ 이 관찰되지 않는 BNT-26ST-3CT조성 역시 상온 이하에서 상온 근처에  $T_{F-R}$ 이 존재하는 것으로 보이는데 이는 CT의 변성 효과가 ST의 변성 효과와 다르게 릴렉서 상의 안정화에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다. 그리고 CT함량의 증가에 따라 전체적으로 유전율이 감소하는 현상이 관찰되는데 이는 CT 단일 조성의 유전율과 최대 유전율 즉,  $T_m$ 에서의 유전율이 BNT와 ST단일 조성에 비해 상대적으로 현저히 낮은 값을 갖는 것으로 알려져 있는데 이로 인해 CT함량의 증가에 따라 유전율이 전체 온도영역에서 점차 작아진다 [68]. 이 결과를 표 4 에 정리하였다.

Table 4. Temperature dependence dielectric constant properties of poled BNT-100xST-100yCT ceramics.

Composition	$T_{F-R}$ (°C)	$\epsilon_r$ (at $T_m$ , 1 kHz)	$T_m$ (°C)	$\tan\delta$ (at 1 kHz, 25 °C)
BNT-100xST-1CT				
BNT-22ST-1CT	40	4745	235	0.044
BNT-24ST-1CT	30	4588	188	0.054
BNT-26ST-1CT	-	5135	179	0.039
BNT-28ST-1CT	-	5092	175	0.031
BNT-ST30-1CT	-	6125	148	0.51
BNT-26ST-100yCT				
BNT-26ST-0CT	35	6471	173	0.043
BNT-26ST-1CT	38	5115	180	0.039

BNT-26ST-2CT	35	4759	179	0.032
BNT-26ST-3CT	-	4160	187	0.049
BNT-26ST-4CT	38	3472	202	0.35

#### 4-1-6. 분극 이력 곡선

그림 30은 제작된 BNT-100xST-100yCT 삼성분계 세라믹스 시편들의 분극 이력 곡선을 변성제 변화에 따라 나타낸 것이다. 그림 30 (a)는 본 실험에서 제조된 조성의 세라믹스 분말 중 CT 함량이 1 mol%인 조성의 분말로 제작된 시편들의 분극 이력 곡선 측정 결과이다.

그림 30 (a)에서 BNT-22ST-1CT 세라믹스의 경우 비교적 큰 잔류분극 ( $P_r$ )과 함께 상대적으로 강유전 특성이 큰 이력곡선이 나타났고 ST함량이 증가 할수록 잔류 분극의 감소와 함께 완화형 강유전성이 더욱 안정화되는 경향이 나타났다.

그림 30 (b)에서 ST 함량을 26 mol%으로 고정시킨 후 CT함량을 점차 증가 시킨 시편의 분극 이력곡선의 경우 최대 분극과 잔류 분극이 BNT-26ST 시편으로부터 조금씩 감소하는데 반해 항전계 ( $E_c$ )가 대체적으로 증가하는 거동을 보인다. 이것은 그림 30 (a)의 ST 함량의 증가에 따라 나타나는 거동과는 다르며 CT를 변성시키게 되면 상전이에 상대적으로 적은 영향을 끼치는 것으로 판단된다[62].

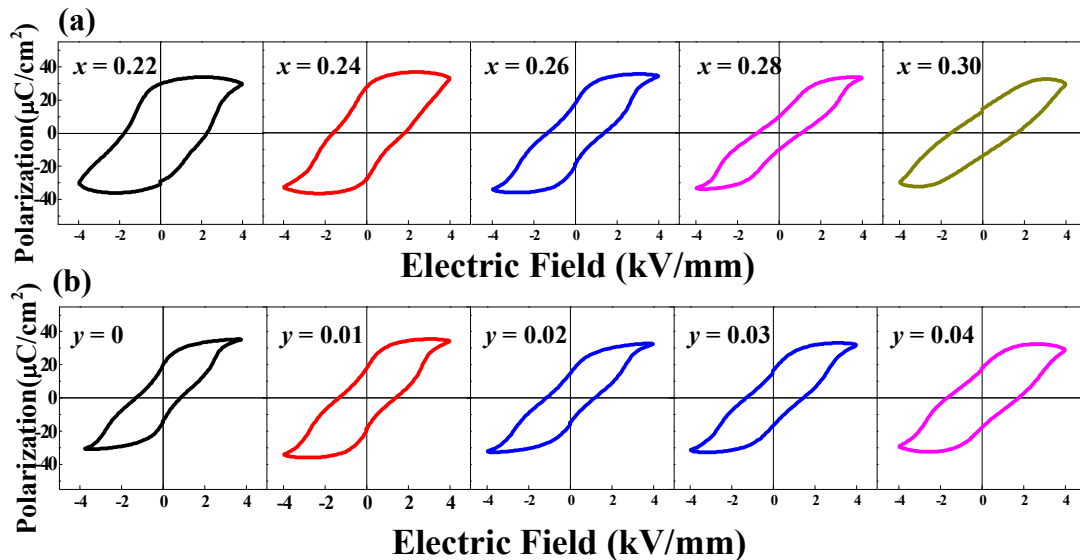


Figure 30. P-E hysteresis loops of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.

그림 30에서 관찰되는 각 조성의  $P_{max}$ ,  $P_r$ ,  $E_c$  값들의 변화를 그림 31에 비교하여 정리하였다.

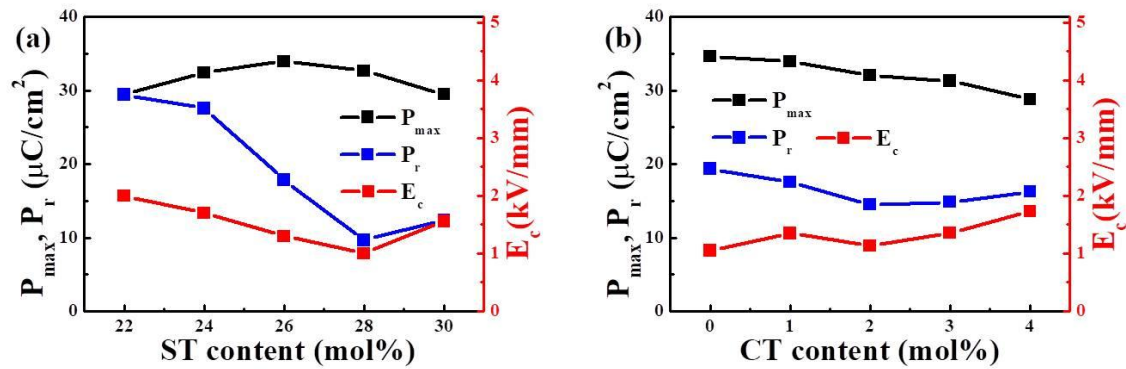


Figure 31.  $P_{max}$ ,  $P_r$  and  $E_c$  values of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT as a function of CT content.

#### 4-1-7. 양극성 전계 유기 변형을 곡선

양극성 모드의 전계 유기 변형 특성을 상온에서 특정한 결과를 그림 29에 정리하였다.

그림 32 (a) 는 BNT-100xST-1CT 세라믹스에서 ST 함량변화에 따라 시편의 양극성 모드 변형률을 4kV/mm 전계에서 측정한 결과이다. ST함량이 증가함에 따라 음의 변형률 ( $S_{neg}$ )이 점차 감소하며 최대 변형률 ( $S_{max}$ )이 증가하였다가 감소하였다. 이는 전형적으로 BNT계 무연 압전 세라믹스에서 관찰되는 불순물 첨가 변화에 따른 완화형 강유전체상으로 상전이가 진행됨을 보인다.

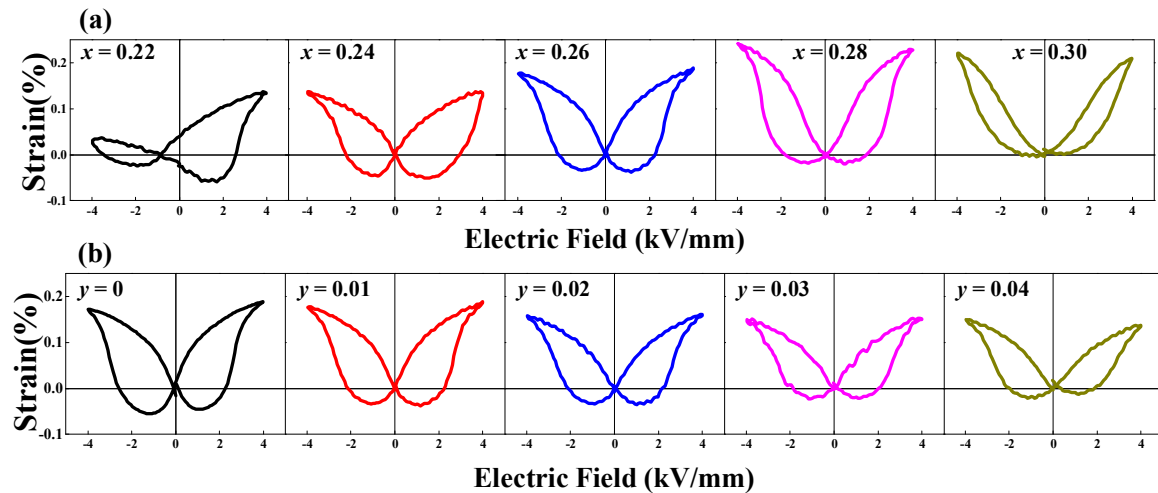


Figure 32. Bipolar strain hysteresis loops of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT as a function of CT content.

그림 32 (b)는 조성 중 ST의 함량이 26 mol%인 조성에서 CT의 함량변화에 따라 시편의 변형률을 측정한 결과이다.  $y = 0$ 의 시편으로부터  $S_{max}$ 와  $S_{neg}$ 의 값이 약간씩 감소하였으며 앞서 그림 30, 그림 31에서 나타나는 분극 이력곡선의 거동과 핵심적으로 일치하는

결과를 볼 수 있다.

그림 32에서 보여진 양극성 모드의 변형이력곡선을 바탕으로  $S_{neg}$ 과  $S_{max}$ 값을 ST함량과 CT함량의 변화에 따라 그림 33에 정리하였다. ST함량의 변화량에 따라 정리한 그림 중 그림 33 (a)의 그래프와 CT함량의 변화에 따라 정리한 그림 33 (b)의 그래프를 비교해보면 그림 33 (a)에서  $S_{max}$ 의 증가와  $S_{neg}$ 의 감소가 확연하게 관찰되는 반면 그림 33 (b)에서는  $S_{max}$ 와  $S_{neg}$ 값 모두 조금씩 감소하지만 감소의 폭이 적으며 이력곡선상에서도 관찰된 바와 같이 CT를 변성하게 되면 상대적으로 BNT-ST 세라믹스의 상전이에 끼치는 영향이 적은 것으로 판단된다.

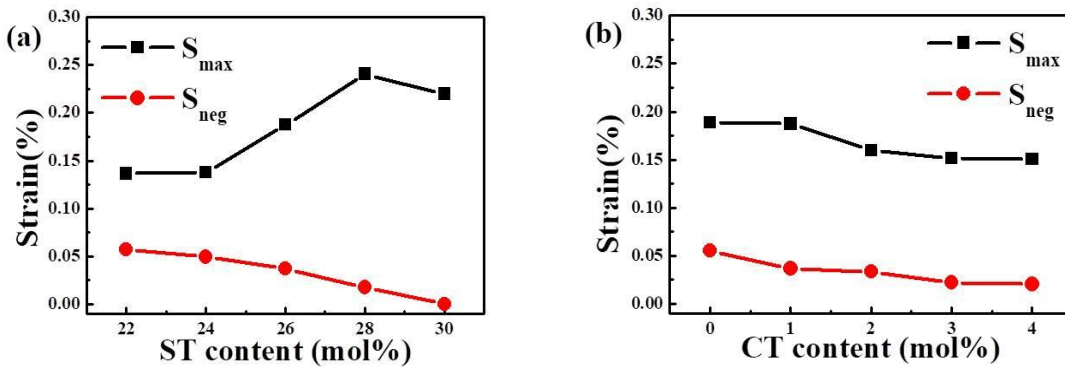


Figure 33.  $S_{max}$  and  $S_{neg}$  of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.

#### 4-1-8. 단극성 전계 유기 변형률 곡선

단극성 모드의 전계 유기 변형 특성을 상온에서 특정한 결과를 그림 34에 정리하였으며 모든 시편은 4 kV/mm 조건에서 측정하였다.

ST조성의 변화에 따라 나타낸 그림 34 (a)의 경우 ST첨가량이 26 mol%까지 지속적으로 최대 변형률이 증가하다가 30 mol%에 도달하면 완화형 강유전체 특성이 강하게 나타난다.

그림 34 (b)에서는 CT함량이 점차 증가할수록 최대변형률이  $y = 1$ 에서 크게 감소하였다가 변화의 정도가 조금씩 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과는 그림 32에 나타낸 양극성 모드에서 측정된 변형률 곡선과 비슷한 거동을 보였다.

앞서 측정된 단극성 모드의 전계 유기 변형률 결과를 바탕으로 전계에 따른 최대 변형률 ( $S_{max}/E_{max}$ ) 값을 ST함량과 CT함량의 변화에 따라 각각 그림 35의 (a), (b)에 정리하였다.

### 4-2. $(1-x-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3-yCaTiO_3$ 삼성분계 세라믹스의 상전이 거동

#### 4-2-1. 각 조성의 허용인자 (Tolerance factor) 값 변화

그림 36에 본 실험에서 제조된 각 성분의 허용인자 (Tolerance factor,  $t$ ) 값을 식에 맞춰 계산한 결과를 그래프로 나타내었다. Goldschmidt 가 개발한 허용인자 (Tolerance factor,  $t$ )

는 페로브스카이트 구조를 가지는 강유전체가 결정학적으로 안정한 상태를 판단하는데 사용하기 위함이며 그 식은 다음과 같다.

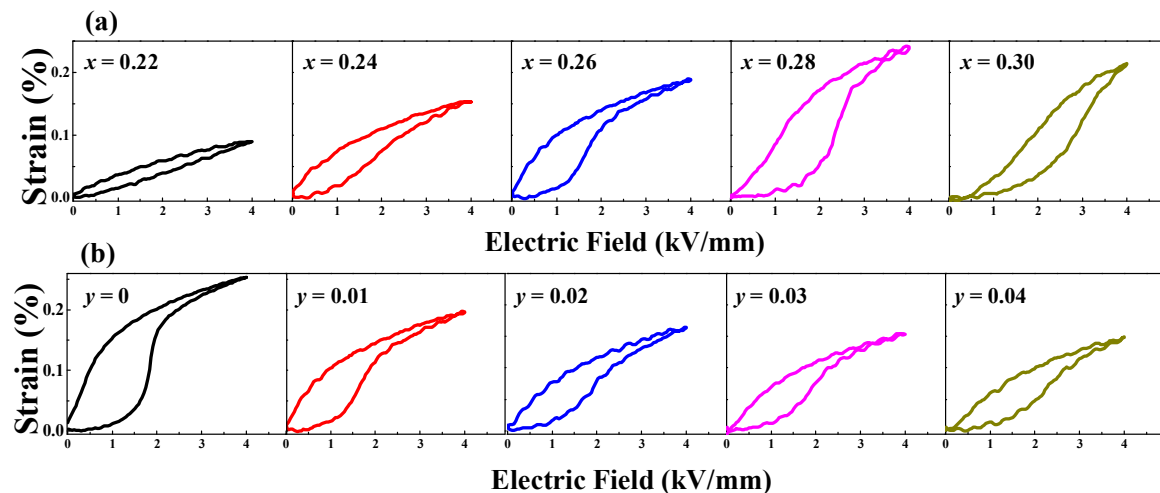


Figure 34. Unipolar strain hysteresis loops of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT ceramics as a function of CT content.

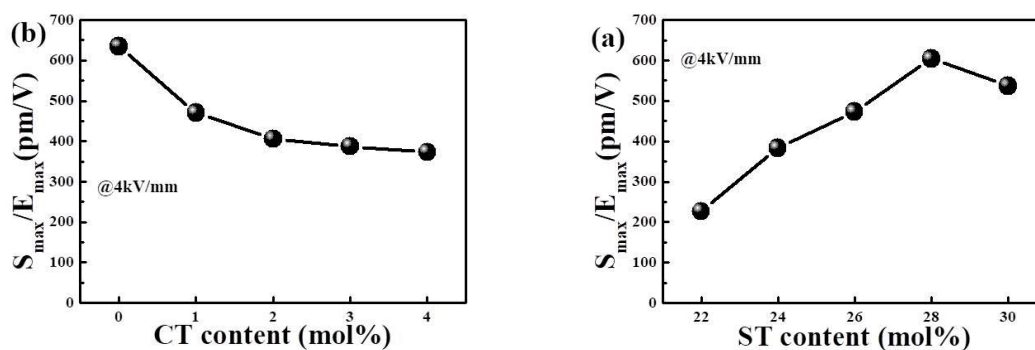


Figure 35.  $S_{\max}/E_{\max}$  values of (a) BNT-100xST-1CT ceramics as a function of ST content and (b) BNT-26ST-100yCT as a function of CT content.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \dots (4-1)$$

허용인자  $t$ 가 1에 가까우면 에너지적인 측면에서 입방정의 페로브스카이트 구조를 선호하며  $t$ 가 1보다 크면 B-site의 양이온과 X-site의 산소가 형성하는 팔면체와의 영향이 적으며, 이는 B-site 양이온의 위치 변화를 통한 분극을 가능하게 한다는 의미를 띤다. 반대로  $t$ 가 1보다 작은 값을 가질 경우 A-site 양이온과 X-site 음이온과의 약한 결합에 의해 기울림과 rigid rotation 같은 X-site 음이온이 만드는 팔면체의 뒤틀림을 야기한다 [65,66].

이러한 이론을 바탕으로 본 연구에서 개발한 BNT계 세라믹스의 변성제 변화에 따른  $t$  변화를 계산하여 그림 36에 나타내었다. 그래프에서 점선으로 나타낸 부분은 본 실험에서 CT 조성을 첨가하지 않은 BNT-100xST ( $x = 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ ) 조성의  $t$  값을

표시한 것이다. 파란색 선은 CT 조성의 첨가량에 따른  $t$  계산 값을 표시한 것이다. 이 중 거대 변형(giant strain)이 나타나는 영역을 그림 36에 표시하였으며 이 영역은 거대 변형이 관찰되는 BNT-26ST ( $t = 0.9846$ )의  $t$  값과 일치한다고 가정하였으며 이 영역과  $t$  값 변화를 기준으로 본 실험에서 제조된 조성 중 이론적으로 일치하는 조성은 BNT-26ST-0CT, 26BNT-ST-1CT, BNT-28ST-2CT, BNT-28ST-3CT, BNT-28ST-4CT로 볼 수 있으며 이러한 조성에서 거대 변형 특성을 기대할 수 있다.

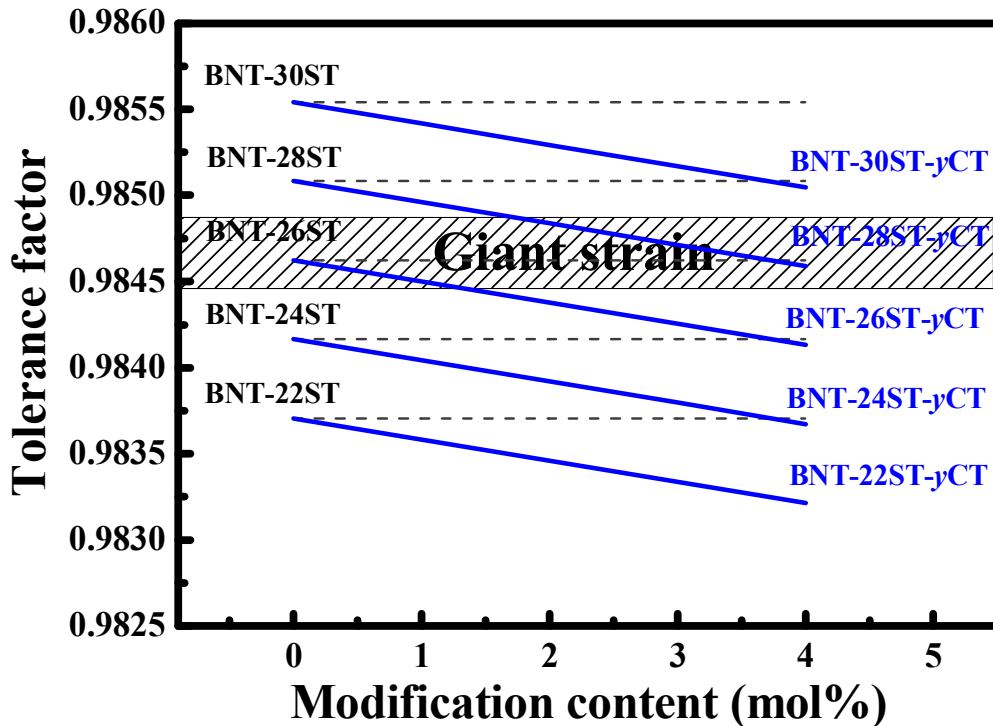


Figure 36. Tolerance factor values of BNT-100xST-100yCT ceramics. ( $x = 22\sim 30, y = 0\sim 4$ )

#### 4-2-2. $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3-y\text{CaTiO}_3$ 삼성분계 세라믹스의 상태도

본 실험에서 제조한 조성 시편들의 4kV/mm전계, 상온 조건에서 측정한 양극성 모드 변형률 이력곡선과 분극 이력곡선을 함께 나열한 상태도를 그림 37에 나타내었다. 그림 37 중 (a) 영역은 앞서 그림 36에서 나타낸 거대 변형 (giant strain) 영역과 일치하게끔 나타내었으며 그림 37 (b) 영역은 그림 36의 상태도에서 나타나는 실험적인 결과에서의 거대 변형 영역이다. 그림 34에서 보여지듯이 BNT-26ST에서 CT의 첨가량이 1 mol%일 때 까진 두 영역이 잘 일치하였지만 CT 함량이 증가할수록  $t$  (허용인자) 값에서 나타나는 영역과는 나타나는 방향은 잘 일치하는 반면에 실험적인 영역에서는 약간 상전이의 속도가 느린 경향을 보인다 [67]. 이는  $t$  값이 감소 하는 경향을 보일 때는 실제 실험적인 상전이 거동과는 다를 수 있음을 나타낸다. 그리고  $\text{CaTiO}_3$  변성제의 첨가 효과가 상전이에 미

치는 효과가 첨가에 따라 t 값이 증가하는 ABO<sub>3</sub> (BiFeO<sub>3</sub>, BaAlO<sub>3</sub>, KTiO<sub>3</sub>, ...) 변성제에 비하여 다른 방향으로의 상전이 거동을 보인다고 할 수 있으며 이는 나아가 BNT-ST에서의 CT 변성제 첨가 효과의 자세한 후속연구에 대한 필요성을 나타낸다고 말할 수 있다.

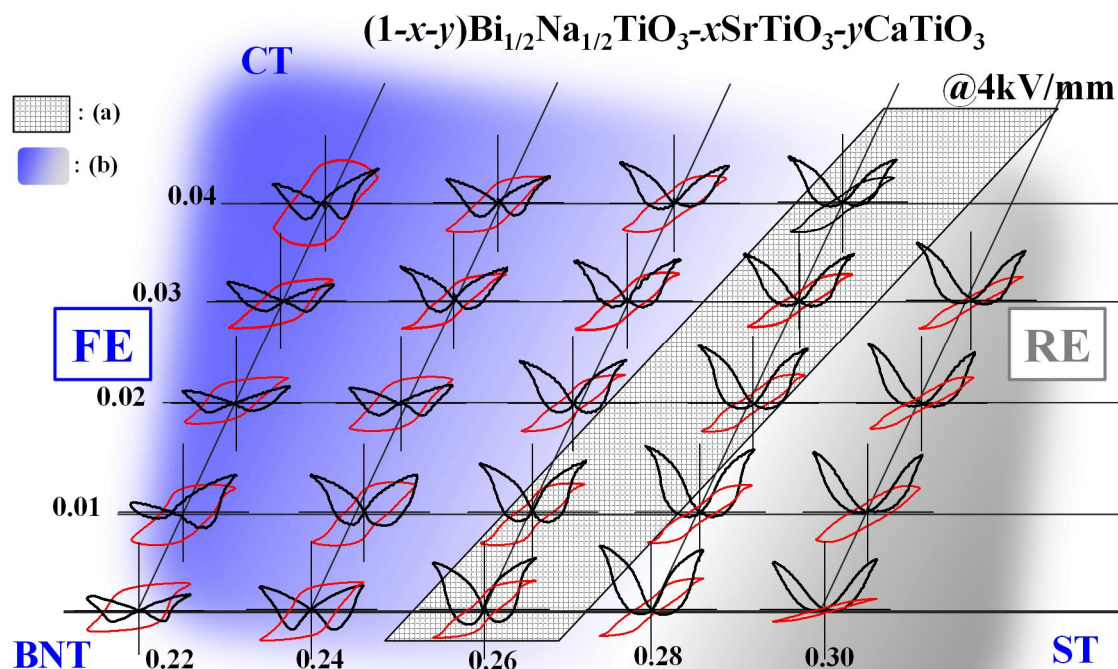


Figure 37. Phase diagram of  $(1-x-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-100x\text{SrTiO}_3-100y\text{CaTiO}_3$  Ternary systems. (a) is the giant strain area of tolerance factor (in fig.31) and (b) is experimental giant strain area. ( $x = 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30, y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 4$ )

### 4-3. 결과 정리

Table 5. Physical properties of BNT-100xST-100yCT ceramics.

Compostion	Shrinkage (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Dielectric constant ( $\epsilon_r$ )	Dielectric loss ( $\tan\delta$ )
BNT-22ST	16.0	5.551	1210.00	0.031
BNT-22ST-1CT	15.1	5.727	1351.01	0.024
BNT-22ST-2CT	15.5	5.625	1140.94	0.023
BNT-22ST-3CT	16.2	5.596	1234.51	0.033
BNT-22ST-4CT	16.0	5.612	1319.35	0.048
BNT-24ST-0CT	15.6	5.585	1211.34	0.032
BNT-24ST-1CT	15.3	5.578	1340.04	0.043



BNT-24ST-2CT	15.7	5.516	1147.94	0.057
BNT-24ST-3CT	15.4	5.553	1244.53	0.048
BNT-24ST-4CT	16.0	5.457	1319.35	0.039
BNT-26ST-0CT	16.1	5.648	1447.65	0.039
BNT-26ST-1CT	15.5	5.683	1491.75	0.032
BNT-26ST-2CT	15.9	5.603	1443.82	0.039
BNT-26ST-3CT	15.9	5.578	1360.61	0.041
BNT-26ST-4CT	15.5	5.620	1398.14	0.041
BNT-28ST-0CT	15.9	5.508	1441.72	0.05
BNT-28ST-1CT	15.7	5.541	1549.74	0.027
BNT-28ST-2CT	15.8	5.525	1568.65	0.029
BNT-28ST-3CT	15.7	5.508	1560.60	0.038
BNT-28ST-4CT	16.0	5.592	1608.24	0.036
BNT-30ST-0CT	15.3	5.525	1740.92	0.057
BNT-30ST-1CT	15.5	5.525	1743.78	0.036
BNT-30ST-2CT	16.0	5.499	1641.55	0.034
BNT-30ST-3CT	15.6	5.491	1790.60	0.033

## 5. 결론

본 연구에서는 납 기반의 압전 세라믹스의 유망한 대체 물질인 무연 BNT-ST세라믹스에  $ABO_3$  변성제로 CT를 사용하여 BNT-100xST-100yCT 삼성분계 무연 압전 세라믹스를 제조하였다. 이를 통해 CT 변성제가 기존 소재에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

삼성분계 무연압전 세라믹스를 제작하기 위해 일반적인 세라믹스 제조 공정인 고상 반응법을 이용하였다. 제작된 모든 시편은 분극이 되지 않은 상태에서 XRD 분석을 통해 결정구조를 관찰하였고 이차상이 관찰되지 않았으며 단일상의 페로브스카이트 구조를 가졌음을 확인하였다. 시편의 결표면을 FE-SEM을 통해 관찰한 결과 모든 조성의 시편에서 조밀한 미세구조가 관찰되었다.

온도 변화에 따라 측정된 유전율의 그래프에서 ST 함량의 증가에 따라서 기존에 알려진 바와 같이 BNT-100xST-100yCT 세라믹스에서도  $T_{F-R}$  (강유전체로부터 완화형 강유전체로의 상전이 온도)과  $T_m$  (최대유전율)이 점차적으로 감소하며  $T_{F-R}$ 은 26 mol%이상의 ST 함량을 포함하는 조성에서 상온 이하로 떨어진 것으로 보인다. 반면에 CT 함량의 증가에 따라서는  $T_{F-R}$  이 어느 일정한 거동을 보인다고 말하긴 어려우며 대부분 조성에서 상온 근처의 온도에 위치하는 것으로 관찰된다. 이를 통해 CT첨가가 상전이의 미치는 영향이 약하다는 사실을 발견하였다

전계 분극 이력 곡선과 양극성 모드의 전계 유기 변형률 측정 결과, 삼성분계 상에서 ST의 양을 증가시켰을 때 릴렉서 상이 안정화를 일으키는 거동을 관찰하였으며, CT 변성제의 경우 역시 같은 거동을 보였으나 상전이에 미치는 영향이 작다.

단극성 모드의 전계 유기 변형률 곡선 측정 결과, ST와 CT의 함량이 증가함에 있어서 상전이에 따른 변형률 거동이 양극성 모드에서의 측정과 일치하였으며 CT 함량이 증가함에 따라  $d_{33}^*$  ( $S_{max}/E_{max}$ )값이 적은 비율로 감소하는데 이는 거대변형의 영역에서의 상전이를 지나 이 후 상전이의 정도가 낮기 때문으로 보인다.

BNT-100xST-100yCT 삼성분계 세라믹스의 특성을 상태도를 통해 관찰함으로써 각 조성 함량의 변화에 따른 특성 변화를 통해 상전이 거동을 확인할 수 있고 BNT-ST기반의 세라믹스 조성에서 CT 변성제의 영향을 이해하며 향후 BNT-100xST-100yCT 삼성분계 연구에 대한 방향 및 기초를 제시한 연구이다.

## 6. 참고문헌

- [1] H. Abicht, D. Völtzke, and H. Schmidt, *Chem. Phys.*, 51, 35-41 (1997).
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, pp. 162–163 (1971).
- [3] Ya. I. Alivov, F. Agara, B. Xiao, S. Chevtchenko, H. Morkoc, and J. G. Yoon, *J. Korean. Phys. Soc.*, 53, 1982-1986 (2008).
- [4] J. G. Yoon, K. O. Jung, H. J. Kim, and K. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 2033-2036 (2008).
- [5] P. H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 162-164 (2008).
- [6] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2693–2700 (2005).
- [7] T. R. Shrout, and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, 19, 111–124 (2007).
- [8] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1153–1177 (2009).
- [9] P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, 44, 5049–5062 (2009).
- [10] Quoted from the invited talk by professor Takenaka at the ISAF, Santa Fe, USA (2008).
- [11] T. Takenaka, K.-I. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 2236 (1991).
- [12] C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. H. Hwang, W. J. K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee and I. W. Kim, *J. Korean. Phys. Soc.*, 68(12), 1481-1494 (2016).
- [13] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* 432, 84 (2004).
- [14] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 103, 034108 (2008).
- [15] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura and D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(6), 1659-1681 (2015).
- [16] D. J. Jones, S. E. Prasad and J. B. Wallace, *J. Key. Eng. Mater.*, 122-124 (1996).
- [17] J. Li and G. J. Weng, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 12, 79 (2001).
- [18] S. Swartz, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 25, 935-987 (1990).
- [19] ANSI/IEEE, IEEE standard definitions of primary ferroelectric Terms, Std. 180-1986 (1986).
- [20] W. Heywang and H. Thomann, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 14(1) 27-47 (1984).
- [22] T. H. Dinh, C. H. Yoon, J. K. Kang, Y. H. Hong and J. S Lee, *Ferroelectrics*, 487(1), 142-148 (2015).
- [23] J. A. Hooton and W. J. Merz, *Phys. Re.*, 98 (2), 409-413 (1955).
- [24] Z. Ye, *Key. Eng. Mater.*, 156, 81-122 (1999).

- [25] T. ShROUT and S. Swartz, *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. ISAF 92*, 80-88 (1992).
- [26] D. Damjanovic, *Ann. Chim. - Sci. Mat.*, 26, 99- 106 (2001).
- [27] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, 104, 124106 (2008).
- [28] S. T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, and H. J. Kleebe, *J. App. Phys.*, 103, 034107 (2008).
- [29] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 052903 (2009).
- [30] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 041054 (2010).
- [31] K. N. Pham, A. Hussain, C. W. Ahn, I. W. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Lee, *Mater. Lett.*, 64, 2219 (2010).
- [32] K. T. P. Seifert, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(5), 1392 (2010).
- [33] 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).
- [34] 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).
- [35] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, X. Wu, and M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, 138, 140 (2013).
- [36] M. Cernea, B. S. Basile, C. Capiiani, A. Ioncea, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 133 (2012).
- [37] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, X. Wu, W. Li, and X. Li, *Mater. Des.*, 46, 322-327 (2013).
- [38] Z. Wanli, and R. Zuo. *Cera. Inter.*, 39, 8, 9121-9124 (2013).
- [39] T. H. Dinh, C. H. Yoon, J. K. Kang, Y. H. Hong and J. S Lee, *Ferroelectrics*, 487(1), 142-148 (2015).
- [40] 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).
- [41] H. Zhang, C. Groh, Q. Zhang, W. Jo, K. G. Webber and J. Rödel, *Adv. Electron. Mater.*, 1(6) (2015).
- [42] R. Cheng, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, J. Du, and G. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36(3), 489-496 (2016).
- [43] 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).
- [44] X. Liu and X. Tan, *Adv. mater.*, 28(3), 574-578 (2016).
- [45] 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).
- [46] 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)
- [47] L. Yu, J. Hao, Z. Xu and R. Chu, Strong Photoluminescence and Improved Electrical Properties in Eu-Modified SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Multifunctional Ceramics, *J. Electron. Mater.*, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5427-7> (2017)

- [48] 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)
- [49] 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)
- [50] 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)
- [51] C. Ahn, C. Park, D. Viehland, S. Namhm, D. Kang, K. Bae, and S. Priya, *Jpn. J. App. Phys.*, 47, 8880 (2008).
- [52] N. M. Hagh, K. Kerman, B. Jadidian, and A. Safari, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2325 (2009).
- [53] X. Li, J. Zhu, M. Wang, Y. Luo, W. Shi, L. Li, J. Zhu, and D. Xiao, *J. Alloys Compd.*, 499, L1 (2010).
- [54] S. T. Zhang, F. Yan, B. Yang, W. Cao, *Jpn. J. App. Phys.*, 122901 (2010).
- [55] 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).
- [56] S. H. Kim, S. H Lee, H. S. Han and J. S. Lee, 무연  $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$  압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화, *J.KIEEME*, 32(1), 35-39 (2018)
- [57] 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.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.032> (2017)
- [58] 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(4), 1379-1386 (2017).
- [59] S. Jo, C. H. Hong, D. S. Kim, H. W. Kang, C. W. Ahn, H. G. Lee, S. Nahm, W. Jo and S. H. Han, *Sens. Actuators, A : Phys.*, 258, 201-207 (2017).
- [60] A. A. Belik, , T. Wuernisha, , T. Kamiyama, , K. Mori, , M. Maie, , T. Nagai, , M. Yoshio and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater*, 18(1), 133-139 (2006).
- [61] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira, K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30(8), 1827-1832 (2010).
- [62] K. Wang, A. Hussain, W. Jo, J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(7), 2241-2247 (2012).
- [63] A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, S. Y. Lee, H. J. Lee, I. W. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, 10(4), 1174-1181 (2010).
- [64] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira, K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30(8), 1827-1832 (2010).
- [65] Travis W, Glover ENK, Bronstein H, Scanlon DO, *Chem Sci.*, 7(7): 4548-4556, (2016).

- [66] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. GoldSmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler. *arXiv preprint arXiv:1801.07700*, (2018)
- [67] H. S. Han, W. Jo, J. Rödel, I. K. Hong, W. P. Tai, J. S. Lee, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(36), 365901 (2012).
- [68] V. V. Lemanov, A. V. Sotinov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, 110, 611-614 (1999).
- [69] L. Li, J. Hao, Z. Xu, W. Li and R. Chu, Electric Field-Induced Large Strain in Ni/Sb-co Doped (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Ceramics, 47(2) ,1512–1518 (2018).

# Abstract

## Phase Transition and Piezoelectricity of Lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ Ternary System Ceramics

Seong Hyun Kim

School of Materials Science and Engineering

Graduate School, University of Ulsan

Piezoelectric ceramics based on  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) have excellent piezoelectric and dielectric properties and are widely used in various applications such as sensors and actuators. However, lead contained in PZT ceramics with a total weight ratio of 60% or more is a harmful element to the human body and the environment. As the environmental regulations become more stringent in the world, development of environmentally friendly lead-free piezoelectric ceramics to replace lead is actively underway.

Piezoelectric ceramics based on  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BNT) among various lead-free piezoelectric materials were prepared from  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$  (BNT-BT-KNN) Ternary Lead-free Piezoelectric Ceramics are one of the most promising materials to replace PZT because it is reported that the deformation characteristics induced by external electric field, which is the most important characteristic in actuator application field, And related research is actively being carried out. However, the large deformation of BNT ceramics has a disadvantage that the external field required to induce it is considerably high. This problem has become a serious obstacle to practical use in the field of actuators. In order to reduce the operating field in BNT ceramics, studies have been made to improve the deformation characteristics by adding impurities and  $\text{ABO}_3$  modifier. The piezoelectricity of  $\text{SrTiO}_3$ -added  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  (BNT-ST) ceramics have attracted attention because of their reported properties of high BNT ceramics and high strain at relatively low electric fields.

In this study, the effects of chemical composition modifying on various properties were investigated by adding a modifier to the BNT-ST medium.  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  (BNT-ST-CT) composition was prepared by adding  $\text{CaTiO}_3$  (CT) with  $\text{ABO}_3$  structure using  $\text{Ca}^{2+}$  ion as a modified body. In this composition,  $\text{SrTiO}_3$  (ST) was mixed at 22, 24, 26, 28 and 30 mol% and  $\text{CaTiO}_3$  was added at 0, 1, 2, 3 and 4 mol% in each fraction. We discussed the effect of compositional change of ST and CT on the phase transition by analyzing the crystal structure, microstructure, electric field induced strain and dielectric properties of the specimens of BNT-ST-CT ceramics.

## 연구 경력

### 논문

1. Chang-Heon Lee, Hyoung-Su Han, Seong Hyun Kim, Thi Hinh Dinh, Chang Won Ahn and Jae-Shin Lee, Low temperature sintering of lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  piezoelectric ceramics by adding excess CuO, *J Electroceram.*, <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0151-0>
2. 김성현, 이상훈, 한형수, 이재신, 무연  $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$  압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화, *J.KIEEME*, Vol. 32, No. 1, pp. 35-39 (2019.01)

### 특허

1. 국내특허, 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조 방법, 출원, 10-2018-003309 (2018.03.22)
2. 국내특허, 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조 방법, 출원, 10-2018-0033519 (2018.03.22)

### 수상실적

1. 최우수 발표상, **Seong Hyun Kim**, Chang-Heon Lee, Sang-Hoon Lee, Trang An Duong, Guo Wang, 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. 04. ~ 02. 06., 무주, 대한민국.
2. 우수 논문상, 김민영, 임태현, 즈영 짱 안, 웬 호양 티엔 코이, 김성현, 한형수, 이재신, BNT-ST 세라믹스의 압전성에 대한 Bi이온의 과잉과 결핍 효과 비교 연구, 한국전기전자재료학회, 2018. 11. 21, 부여

### 학회발표

1. 박영석, 한형수, 이창현, 정광휘, 김성현, 이재신, Effect of High-Energy Ball Milling Treatment on Electric-Field-Induced Strain Properties of Bi-based Ceramic Composite, 2017 한국세라믹학회 춘계학술대회, 2017.04.19-21
2. Gwang Hwi Jeong, Young Seok Park, **Seong Hyun Kim**, Wang Guo, Thi Hinh Dinh, Hyoung Su Han, Jae Shin Lee, The effect of strontium excess doping on microstructure, crystal structure, and electrical properties of lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  piezoelectric ceramics, 2017 전기전자재료학회 하계학술대회, 2017.06.21-23
3. **Seong Hyun Kim**, Chang Heon Lee, Young Hwan Hong, Trang An Duong, Guo Wang, Hyoung Su Han, Jae Shin Lee, Study on the ternary phase diagram of lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  ceramics, 2017 전기전자재료학회 하계학술대회, 2017.06.21-23



4. **Seong Hyun Kim**, Thi Hinh Dinh, Vu Diem Ngoc Tran, Thi Thao Nguyen, Quyen Thi Ngoc Hoang, Hyoung-Su Han, and Jae-Shin Lee, The reduced reversible phase transition field of lead-free Bi-based ceramic composites by adding nonergodic relaxor, JSEM 2017, 2017.08
5. **Seong Hyun Kim**, Chang-Heon Lee, Young-Hwan Hong, Trang An Duong, Guo Wang, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee, Study on the Ternary Phase Diagram and Electrical Properties of Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  Ceramics, ICAE 2017, 2017.11.21-24
6. Hyoung-Su Han, **Seong Hyun Kim**, Trang An Duong, Thi Hinh Dinh, Chang Won Ahn, Jae-Shin Lee, Stabilization of the relaxor Phase by Adding CuO in Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  Ceramics, ICAE 2017, 2017.11.21-24
7. **Seong Hyun Kim**, Chang-Heon Lee, Sang-Hoon Lee, Trang An Duong, Guo Wang, 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, 2018 MUJU DIELECTRIC SYMPOSIUM, 2018.02.04-06
8. Hyoung-Su Han, Chang-Heon Lee, **Seong Hyun Kim**, Trang An Duong and Jae-Shin Lee, Destabilization of Nonergodicity in Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  Ceramics by Adding CuO, 2018 MUJU DIELECTRIC SYMPOSIUM, 2018.02.04-06
9. Guo Wang, **Seong Hyun Kim**, Hoang Thien Khoi Nguyen, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee, Effect of CuO Addition on Microstructure, Dielectric, Electrical Properties of Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  piezoelectric ceramics, 2018 MUJU DIELECTRIC SYMPOSIUM, 2018.02.04-06
10. Hoang Thien Khoi Nguyen, Trang An Duong, **Seong Hyun Kim**, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee, Enhanced Strain Properties in Lead-free  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-(Bi,K)}\text{TiO}_3\text{-Based}$  Ferroelectric/ relaxor Ceramic Composites, 2018 MUJU DIELECTRIC SYMPOSIUM, 2018.02.04-06
11. 이재신, 이창현, **김성현**, 한형수, BNT-ST-BF 무연 압전 세라믹스의 저온소성 연구, 2018 한국세라믹학회 춘계학술대회, 2018.04.11-13
12. S.-H. Lee, **S.-H. Kim**, T. A. Duong, H.-S. Han and J.-S Lee, Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  Lead-Free Ceramics, IFAAP (2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM), 2018.05.28-31
13. **S.-H. Kim**, S.-H. Lee, T. H. Dinh, H.-S. Han and J.-S Lee, The Reduced Reversible Phase Transition Field of Lead-Free Bi-Based Ceramic Composites by Adding Nonergodic relaxor, IFAAP (2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM), 2018.05.28-31
14. **김성현**, 이창현, 즈영 짱 안, 웬 호양 티엔 코이, 한형수, 이재신,  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiAlO}_3$  무연 압전세라믹스의 3성분계 상태도와 전기적 특성에 관한 연구, 2018 전기전자재료학회 하계학술대회, 2018.06.20-22
15. 웬 호양 티엔 코이, 파르루흐 에르키노프, 즈영 짱 안, **김성현**, 한형수, 이재신,  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-(BiK)}\text{TiO}_3$ 계 강유전체/완화형 강유전체 복합세라믹스의 저전계 변형특성에 관

한 연구, 2018 전기전자재료학회 하계학술대회, 2018.06.20-22

16. 즈영 짱 안, **김성현**, 이상훈, 웬 호앙 티엔 코이, 한형수, 이재신, KNN계 무연 압전세라믹스의 결정구조와 전기적특성 변화에 관한 연구, 2018 전기전자재료학회 하계학술대회, 2018.06.20-22

17. **김성현**, 이상훈, 한형수, 이재신, 무연  $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_1\text{O}_3-0.26\text{SrTiO}_3$  압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 특성 변화, 2018 한국분말야금학회 정기총회 및 추계 학술강연 발표대회, 2018.11.12-14

18. 이상훈, **김성현**, 한형수, 이재신. 소결온도변화에 따른 무연 압전  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$  소재의 특성 변화 연구, 2018 한국분말야금학회 정기총회 및 추계 학술강연 발표대회, 2018.11.12-14

### 연구과제 - - - - -

1. 4차년도 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발

- 전략적핵심소재기술개발사업 / 한국산업기술평가관리원 / 2016. 09. 01 ~ 2017. 08. 31. / 연구보조원

- 저전계에서 높은 전계유기 변형율을 가지는 액추에이터 개발 수행

2. 5차년도 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발

- 전략적핵심소재기술개발사업 / 한국산업기술평가관리원 / 2017. 09. 01 ~ 2018. 08. 31. / 연구보조원

- 저전계에서 높은 전계유기 변형율을 가지는 액추에이터 개발 수행

3. 2차년도 1.3 nm/V 급 거대 전계유기변형률 무연 압전 세라믹 소재 개발

- 지역대학우수과학자지원사업 / 한국연구재단(교육부) / 2017. 01. 01 ~ 2018. 12. 31. / 연구보조원

- 4 kV/mm에서 1000 pm/V 이상의 고변형률 복합소재 기술 개발 수행

4. 3차년도 1.3 nm/V 급 거대 전계유기변형률 무연 압전 세라믹 소재 개발

- 지역대학우수과학자지원사업 / 한국연구재단(교육부) / 2018. 03. 01 ~ 2019. 02. 28. / 연구보조원

- 4 kV/mm에서 1000 pm/V 이상의 고변형률 복합소재 기술 개발 수행

5. 생체 인식 센서용 친환경 세라믹 소재 개발

- 산학협력선도대학육성사업 / 한국연구재단(교육부) / 2017. 07. 15 ~ 2017. 12. 31 / 연구보조

원

-  $d_{33}$  250 pC/N 이상의 친환경 세라믹 소재 개발 수행

#### 6. 1차년도 첨단 신소재 기반 3D프린팅 전문인력양성

- 첨단 신소재 기반 3D프린팅 전문인력양성 사업 / 산업통상자원부, 한국산업기술진흥원 / 2018.03.01 ~ 2019.02.28 / 연구보조원

- 3D 프린팅 관련 프로젝트 및 교육 참여 수행

#### 7. IOT 통신망을 이용한 공단기업 센서측정 데이터 로고개발

- 엔지니어링전문인력양성사업 / 한국산업기술진흥원 / 2018.02.01 ~ 2018.10.31 / 연구보조원

- 센서측정 관련 개발 및 교육 참여 수행