



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](#)

세라믹-세라믹 복합소재 공정을 통한 Bi계 완화형

강유전체의 전계 유기 변형 특성 개선

Improvement in the electric field induced strain properties of  
Bi-based relaxor ferroelectrics via ceramic-ceramic composite  
processing

蔚山대학교 大學院

尖端素材工學部

姜 眞 奎



세라믹-세라믹 복합소재 공정을 통한 Bi계 완화형  
강유전체의 전계 유기 변형 특성 개선

Improvement in the electric field induced strain properties of  
Bi-based relaxor ferroelectrics via ceramic-ceramic composite  
processing

指導教授 李 在 仁

이 論文을 工學博士學位 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

姜 眞 奎

姜 眞 奎의 工學博士學位 論文을 認准함

審査委員長 공 영 민 印

審査委員 이 재 신 印

審査委員 김 태 헌 印

審査委員 태 원 필 印

審査委員 정 연 학 印

蔚 山 大 學 校 大 學 院

2019 年 2 月

# 세라믹-세라믹 복합소재 공정을 통한 Bi 계 완화형 강유전체의 전계 유기 변형 특성 개선

울산대학교 일반대학원

첨단소재공학부

강진규

압전세라믹은 발전자, 레조네이터, 액추에이터 등과 같은 전자부품소재로 실용화되고 있으며 전기기계 결합계수( $k_p$ ), 기계적 품질계수( $Q_m$ ), 압전계수( $d_{33}$ ) 등과 같은 압전 특성이 뛰어난  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)계 물질이 사용되고 있다. 그러나 PZT 계 화합물로 제작된 전자부품들은 인체와 환경에 유해한 납(Pb)이 60wt% 이상 포함되어 있어 선진국에서는 생산과 사용을 제한하고 있다. 이 때문에 최근 산업계에서는 납이 포함되지 않는 친환경 무연(lead-free) 압전 소재 개발이 요구되고 있다.

Bi 계 무연 압전세라믹스의 높은 변형률은 고전계에서만 발생되기 때문에 액추에이터 등의 응용분야에 적용하기 위해서는, 높은 변형이 저전계에서 나타나도록 개선할 필요가 있다. 본 연구에서는, 거대변형이 나타나기 위한 임계 전계 값 ( $E_{\text{crit}}$ )을 보다 낮추기 위해 첫번째로 강유전성  $0.99\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{O}_3 + 0.01(\text{Ba}_{1/2}\text{Ca}_{1/2})\text{ZrO}_2$  (BNKT18-1BCZ)와  $0.99\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{1/2}\text{O}_3 + 0.01(\text{Ba}_{1/2}\text{Ca}_{1/2})\text{ZrO}_2$  (BNKT22-1BCZ)입자를 완화형 강유전체 (relaxor, 이하 RE)인  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0.26, 0.28, 0.30$ ) 고용체에 고루 분산시키는 방법을 이용하여 RE-FE 세라믹 복합소재 제작을 시도하였다.

BNKT18-1BCZ 와 BNKT22-1BCZ 를 각각 0, 10, 20, 30 그리고 100 wt.%의 비율로  $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$  ( $x = 0.26, 0.28, 0.30$ )에 각각 혼합하여 결정구조, 밀도, 미세구조, 유전특성 그리고 전계유기 변형을 (electric-field-induced strain)의 변화를 살펴보고 분석하였다. BNST/BNKT-1BCZ 세라믹은 각각 하소하여 페로브스카이트상을 형성시킨 후 혼합분말로 만들었으며, 원판형 몰드로 성형을 한 후 전기로를 이용하여 소결하였다.

세라믹 복합소재의 전계 유기변형율은 BNST28 에 30 wt.%의 BNKT18-1BCZ 를 첨가하였을 때, 저전계 3 kV/mm 에서 정규화변형율 ( $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ )= 730 pm/V 라는 높은 변형률 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재는 향후 액추에이터로 제작, 적용이 가능한 후보 물질로 생각되며, 무연압전세라믹스를 복합소재로

제작하는 방법이 기존의 무연압전세라믹스의 한계를 극복할 수 있는 전도유망한 방법이라 생각된다.

두번째로는 (1-x)BNT-xST (x=20, 22, 24, 25, 26, 28, 30)을 제작하여 평균 BNST25가 되게 합성하는 방법을 이용하여 세라믹 복합소재 제작을 시도하였다.

BNST를 각각 50 wt.%의 비율로 혼합하여 결정구조, 밀도, 미세구조, 유전특성 그리고 전계유기 변형율 (electric-field-induced strain)의 변화를 살펴보고 분석하였다. BNST 세라믹은 각각 하소하여 페로브스카이트상을 형성시킨 후 혼합분말로 만들었으며, 원판형 몰드로 성형을 한 후 전기로를 이용하여 소결하였다.

세라믹 복합소재의 전계유기변형율은 BNST28/BNST22를 혼합하였을 때, 저전계 2 kV/mm에서 정규화변형율( $S_{max}/E_{max}$ ) = 950 pm/V라는 높은 변형률 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 상기 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재와 동일하게 BNST 세라믹 복합소재 역시 향후 액추에이터로 제작, 적용이 가능한 후보 물질로 생각되며, 무연압전세라믹스를 복합소재로 제작하는 방법이 기존의 무연압전세라믹스의 한계를 극복할 수 있는 전도유망한 방법이라 생각된다.

# 목차

그림목록.....	6
1. 서론.....	10
1-1. 개요.....	10
1-2. 연구목표.....	11
2. 문헌연구.....	13
2-1. 압전 세라믹의 개요.....	13
2-2 도메인과 분극효과.....	17
2-2-1. Domains.....	17
2-2-2. 강유전 효과 (Ferroelectric effect).....	18
2-2-3. 분극 효과 (Poling effect).....	19
2-3 강유전체.....	19
2-3-1. 강유전체 이력곡선 (The ferroelectric hysteresis loop).....	19
2-3-2. 전기장에 의한 강유전 세라믹스의 변형기구.....	20
2-3-3. 강유전체 분류 (Ferroelectric classifications).....	22
2-3-4. 페로브 스카이트 구조.....	23
2-4. 유전 특성.....	24
2-5. 압전 특성.....	25
2-5-1. 진동 모드.....	25
2-5-2. 압전특성 평가.....	27
2-6. 무연압전 세라믹스 (Lead-free piezoelectric ceramic).....	29
2-6-1. 무연계 압전 세라믹의 개요.....	29
2-6-2. 금속 원자의 치환, 첨가 및 고용.....	30
2-7. 초기압전 효과 (Incipient piezoelectricity).....	37
2-8. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스.....	39
2-9. 무연압전 세라믹 복합소재.....	42
2-10. 무연압전 세라믹 복합소재.....	44
3. 실험방법.....	46
3-1. 세라믹 시편 제작.....	46
3-1-1. 원료분말의 합성.....	46
3-1-2. 혼합 및 건조.....	46
3-1-3. 하소.....	48
3-1-4. 혼합 및 성형.....	48
3-1-5. 소결.....	48
3-1-6. 밀도 및 수축률.....	48
3-2. 세라믹의 결정구조 및 미세구조 관찰.....	49
3-3. 세라믹의 유전특성.....	50
3-4. $P-E$ 이력곡선.....	50
3-5. 전기인가 유도 변형을 (Electric field induced strain).....	50
4. 결과 및 고찰.....	53
4-1. 세라믹-세라믹 복합소재 매질, 씨앗 조성 선정.....	53

4-1-1. 수축률 변화.....	53
4-1-2. 유전 특성.....	53
4-1-3. 전계유기변형 특성.....	55
4-1-4. 결론.....	56
4-2 복합소재 제작연구.....	56
4-2-1. 씨앗 변화에 따른 복합소재 특성 변화.....	56
4-2-1-1 수축률 변화.....	56
4-2-1-2. 유전 특성.....	57
4-2-1-3. 전계유기변형 특성.....	57
4-2-1-4. 결론.....	58
4-2-2. 매질 변화에 따른 복합소재 특성 변화.....	60
4-2-2-1. 수축률 변화.....	60
4-2-2-2. X-선 회절 분석.....	60
4-2-2-3. 미세구조 분석.....	63
4-2-2-4. 유전 특성.....	65
4-2-2-5. 전계유기변형 특성.....	66
4-2-2-6. 결론.....	68
4-3. 저전계특성이 우수한 세라믹-세라믹 복합소재.....	68
4-3-1. 수축률 변화.....	68
4-3-2. 밀도 변화.....	69
4-3-3. X-선 회절 분석.....	70
4-3-4. 미세구조의 분석.....	71
4-3-5. 유전 특성.....	72
4-3-6. 강유전 특성.....	73
4-3-7. 전계유기변형 특성.....	75
4-3-7-1. 양극성 변형을 곡선.....	75
4-3-7-2. 단극성 변형을 곡선.....	76
4-4. 비화학양론에 따른 BNST 세라믹 복합소재.....	78
4-4-1. 소결특성.....	78
4-4-1-1. 수축률 변화.....	78
4-4-1-2. 밀도 변화.....	78
4-4-2. X-선 회절 분석.....	80
4-4-3. 미세구조의 분석.....	80
4-4-4. 유전 특성.....	81
4-4-4-1. 상온 유전특성 및 손실.....	81
4-4-4-2. 온도변화 유전특성 및 손실.....	82
4-4-5. 강유전 특성.....	82
4-4-5-1. $P-E$ (Polarization-Electric field) 이력 곡선.....	82
4-4-6. 전계유기변형 특성.....	84
4-4-6-1. 양극성 변형을 곡선.....	84
4-4-6-2. 단극성 변형을 곡선.....	85
4-5. 모든 조성의 특성 비교.....	86

4-6. 이전에 보고된 결과와 비교 .....	87
5. 결론 .....	89
6. 참고문헌 .....	90
7. Abstract.....	97

## 그림 목록

Figure 1. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect .....	13
Figure 2. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal.....	16
Figure 3. Orientations of 180° and 90° domains .....	17
Figure 4. 180° and 90° domains forming herringbone pattern, image reproduced .....	18
Figure 5. The ferroelectric hysteresis loop (reproduced from Askeland (1996)) .	20
Figure 6. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectricceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated .....	22
Figure 7. Perovskite structure of unit cell.....	23
Figure 8. Schematic of equivalent circuit.....	25
Figure 9. Piezoelectric vibration modes.....	28
Figure 10. Polarization and strain hysteresis loop predicted by Landau– Ginzburg– Devonshire model at a temperature slightly above $T_0$ . [64] .....	38
Figure 11. (a) Electric–field–induced bipolar strain of selected compositions in BNT–BT–KNN system, manifesting the appearance of giant strain, and (b) Temperature–dependent dielectric permittivity of poled 94BNT–6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the depolarization temperature ( $T_D$ ).....	40
Figure 12. Schematic illustration summarizing the current understanding of relaxor ferroelectrics (PE: paraelectric, ER: ergodic relaxor, NR: nonergodic relaxor, FE: ferroelectric) .....	43
Figure 13. Schematics of the polarization process in (a) polycrystalline materials showing electric field–induced phase transition and (b) polycrystalline materials consisting of ferroelectric large grains and non–ferroelectric small grains showing electric field–induced phase transition. ....	43
Figure 14. (a) High–angel annular dark–field image of calcined powder particle with a core–shell structure. (b) Composite EDX map (red: Sr–K $\alpha$ , green : Na–K $\alpha$ , blue: Bi–L $\alpha$ , (c) Sr–K $\alpha$ , (d) Na–K $\alpha$ , (e) Bi–L $\alpha$ . ....	43
Figure 15. Unipolar strain response of the BNT–ST samples, processed at different conditions (measured at 1Hz).....	43
Figure 16. Experimental procedure .....	47
Figure 17. Schematic of ball mill process .....	48
Figure 18. Firing cycle for the bulk type piezoelectric ceramics.....	49
Figure 19. Schematic of HP4194A impedance analyzer for dielectric constant measurement.....	51
Figure 20. Sawyer–Tower circuit diagram for measurement of $P$ – $E$ hysteresis loop.....	51
Figure 21. Diagram of improved Sawyer–Tower circuit.....	51
Figure 22. Block diagram of strain measurement setup.....	52
Figure 23. Shirankage of composites as a function of sample number .....	54
Figure 24. Room temperature dielectric constant and dielectric loss as a function of sample number .....	54

Figure 25. Bipolar $S-E$ loop of strain as a function of electric field.....	55
Figure 26. Bipolar $S-E$ loop of strain as a function of electric field (left : $0.99\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-0.01(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZrO}_3)$ , right : $0.99\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-0.01(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZrO}_3)$ ) .....	55
Figure 27. Shrinkage of BNST/BNKT-BCZ ceramic composites as a function of BNKT-BCZ conten. ....	57
Figure 28. Dielectric constant of BNST/BNKT-BCZ ceramic composites as a function of BNKT-BCZ content .....	58
Figure 29. Bipolar $S-E$ loop of BNST ceramics as a function of BNKT-BCZ concentration.....	59
Figure 30. Bipolar $S-E$ loop of BNST ceramics as a function of BNKT-BCZ concentration.....	59
Figure 31. Shrinkage of BNST/BNKT-BCZ composites as a function of BNKT- BCZ content.....	60
Figure 32. X-ray diffraction patterns of BNST26S/BNKT-1BCZ ceramics as a function of BNKT-BCZ content .....	61
Figure 33. X-ray diffraction patterns of BNST28/BNKT-1BCZ ceramics as a function of BNKT-BCZ content .....	62
Figure 34. X-ray diffraction patterns of BNST30/BNKT-1BCZ ceramics as a function of BNKT-BCZ content .....	62
Figure 35. Surface micrographs of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a) $f = 0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{ wt.}\%$ , (c) $f =20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ and (e) $f=100\text{wt.}\%$ .....	63
Figure 36. Surface micrographs of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a) $f = 0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{ wt.}\%$ , (c) $f$ $=20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ and (e) $f=100\text{wt.}\%$ .....	64
Figure 37. Surface micrographs of BNST30/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a) $f = 0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{ wt.}\%$ , (c) $f$ $=20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ and (e) $f=100\text{wt.}\%$ .....	64
Figure 38. Dielectric constant and dielectric loss of BNST100x/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ contents .....	65
Figure 39. Bipolar $S-E$ loop of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a) $f=0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{wt.}\%$ , (c) $f=20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ , (e) $f=100\text{wt.}\%$ . .....	66
Figure 40. Bipolar $S-E$ loop of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a) $f=0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{wt.}\%$ , (c) $f=20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ , (e) $f=100\text{wt.}\%$ . .....	67
Figure 41. Bipolar $S-E$ loop of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a) $f=0\text{wt.}\%$ , (b) $f=10\text{wt.}\%$ , (c) $f=20\text{wt.}\%$ , (d) $f=30\text{wt.}\%$ , (e) $f=100\text{wt.}\%$ . .....	67
Figure 42. Linear Shrinkage of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a functon of BNKT18-1BCZ content .....	69
Figure 43. Density of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of	

BNKT18-1BCZ content .....	70
Figure 44. X-ray diffraction patterns of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT-BCZ content, f= (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.% (e) 100wt.% .....	71
Figure 45. Surface micrographs of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ ceramics, f= (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.% (e) 100wt.% .....	72
Figure 46. Dielectric constant and dielectric loss of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ contents .....	73
Figure 47. P-E hysteresis curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field f= (a) 0wt%, (b) 10wt%, (c) 20wt%, (d) 30wt%, (e) 100wt%.....	74
Figure 48. $P_r$ and $E_c$ values of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field .....	75
Figure 49. Bipolar $S-E$ curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, f = 0 (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%.....	76
Figure 50. Unipolar $S-E$ curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, f = 0 (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%.....	77
Figure 51. $S_{max}/E_{max}$ of BNST18/BNKT18-1BCZ ceramic composite as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field .....	77
Figure 52. Linear shirankage of composites as a function of BNST content.....	79
Figure 53. Density of composites as a function of BNST content.....	79
Figure 54. X-ray diffraction patterns of BNST ceramic composites.....	80
Figure 55. FE-SEM images of polished and thermally etched cross-sections of BNST25 (a), BNST26/BNST24 (b), BNST28/BNST22 (c), and BNST30/BNST20 (d).....	81
Figure 56. Dielectric constant and dielectric loss BNST25 ceramic composites as a function of BNST content.....	88
Figure 57. Temperature depenonce dielectric constant and dielectric loss as a funciton of BNST content.....	88
Figure 58. P-E hysteresis loop of BNST ceramics composites as a function of BNST content and applied electric field.....	83
Figure 59. Polarization of BNST ceramic composites .....	84
Figure 60. Bipolar $S-E$ loop of BNST ceramic composites.....	85
Figure 61. Unipolar $S-E$ loop of BNST ceramic composites.....	85
Figure 62. Normalized strain of $S_{max}/E_{max}$ as a function of electric field.....	86
Figure 63. The normalized strain $S_{max}/E_{max}$ for all compositions in this study.....	87
Figure 64. Compared unipolar strain curves of this study and others, Soft PZT [7], 1Textured KNN [31], 2BNKT2:1 MPB [6], 3BNT-6BT-2KNN [37]......	88

## 표목록

Table 1. Dielectric, piezoelectric and elastic matrices for cylindrical polar.....	15
Table 2. Properties of Bi-based piezoelectrics.....	33
Table 3. Properties of alkali niobate piezoelectrics.....	35
Table 4, Properties of lead-free piezocermic composites.....	43
Table 5. Specification of starting powders.....	46

# 1. 서론

## 1-1.개요

압전성(Piezoelectric)이란 결정에 기계적 응력을 인가하면 응력에 비례하여 전극 분극이 유기되고, 역으로 결정에 전계를 가하면 전계에 비례하는 기계적 변형이 유기되는 현상이다.[1] 1880년 프랑스의 Jacques와 Pierre Curie 형제가[2] 결정에 일정한 방향으로 압력을 가할 경우 압력에 비례하는 전하가 표면에 발생하고 압력을 제거하였을 때 전하가 없어지는 현상을 발견함으로써 압전세라믹 연구는 시작되었다. 그 후 수정(quartz), 로셀(rochelle)염 등과 같은 많은 단결정에서 압전성이 발견되었으며, 1894년 M. Vogite가 처음으로 압전성에 관한 이론적 해석을 하였으나 깊은 연구는 이루어지지 않았다. 그러나 1921년 P. Langevin이 수정 진동자를 이용하여 초음파 응용의 시초가 되는 수중 음파탐지기에 응용함으로써 압전성에 관한 실제적인 연구와 응용이 시작되었다. 1940년대까지 단결정이 초음파 탐지기나 레조네이터(resonator)등과 같은 압전체 장치(device)에 사용되는 중요한 압전 재료였으나, 1947년 미국의 Robert가[3] BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에 고전압을 인가하여 분극처리하면 압전성이 개선됨을 발견함으로써 압전 세라믹에 관한 연구가 본격적으로 시작되었다. 그 후, BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에 관한 다양한 연구가 진행되어 초음파 트랜스듀서, 레조네이터, 필터, 압전 센서등과 같은 광범위한 분야에 응용되었으며 1954년 미국 National Bureau of Standards(NBS)에 근무하는 B. Jaffe에[4, 5]의해 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)는 MPB (Morphotropic Phase Boundary)조성인 정방정상(tetragonal phase)과 능면정상(rhombohedral phase)의 공존 영역에서 특히 우수한 압전 특성을 가진 것으로 밝힌 이래, 압전 재료의 응용 및 발전이 크게 확대되었다. 오늘날 압전 세라믹의 대표적 물질인 PZT는 통신기기, 의료기기, 음향기기, 초정밀 액추에이터, 초음파 모터등 가정용에서 첨단 기술 분야까지 광범위하게 응용되고 있다.

21세기 첨단 기술 산업이 발달함에 따라 정보통신기술(IT), 바이오기술(BT), 나노기술(NT), 환경기술(ET), 우주항공기술(ST), 문화기술(CT)등과 같은 6개의 첨단 기술 분야의 개발 필요성이 대두되고 있으며, 정부에서는 국가 발전을 주도할 첨단 기술 산업의 육성 및 기술 투자를 확대하고 있다. 한편, 친환경소재에 대한 선진 각국의 높은 관심과 규제에 의해 그린라운드라는 21세기 새로운 무역 장벽이 우리에게 다가오고 있다. 이에 따라 전자 산업분야에서 휘발성 공해 물질인 PbO가 함유되지 않으며, 물리적 성질과 기능이 PZT계와 유사한 무연계 압전 세라믹 소재 개발이 많은 연구자들의 연구 대상이 되고 있다.[6-9]

BNT-계 무연압전소재는 유연 (lead-based) 소재의 대안으로써 가장 잠재성 있는 무연 (lead-free) 소재지만 유연 (lead-based) 소재에 비해 압전특성이 현저히 낮다는 문제점이 있다 [10, 11]. 무연(lead-free) BNT-based 세라믹 중의 하나인  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-B}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT)는 상온에서 능면체 (rhombohedral; BNT)와 정방정 (tetragonal; BKT) 구조가 공존하는 MPB 영역 (morphotropic phase boundary)을 가진다. BNT 와 BKT 모두 강유전체 특성을 나타내며, 각각 320 °C와 380 °C의 높은 큐리온도 (Curie Temperature;  $T_c$ )를 나타낸다 [12, 13].

본 연구에서는 현재 납계로 사용되고 있는 액추에이터의 상업화 관점에서 가장 중요한 특성이 전계유기 변형률 (electric-field-induced strain)이며, 이러한 관점에서 볼때, 현재까지 보고된 대부분의 거대 전계유기 변형특성을 나타내는 Bi 계 무연 압전세라믹은 고전계가 요구되는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 무연 압전 세라믹을 상업화하기 위해 저전계에서 높은 변형특성이 매우 중요하다.

최근에는 이러한 무연 압전세라믹스의 한계를 극복하기 위해 무연 압전세라믹스를 복합소재로 제조하여 저전계에서의 특성을 향상시키는 연구가 큰 관심을 받고있다. Lee [14,15]등에 의해 소개된 무연 압전세라믹 복합소재의 경우, 거대변형을 나타내는 BNKT-BA 에 강유전성 (ferroelectric, 이하 FE) 을 나타내는 결정배향 (Reactive Templated Grain Growth; RTGG)된 BNT 입자를 완화형 강유전체 (Relaxor, 이하 RE)에 산포시켜 낮은 전계에서도 변형률이 향상되는 현상을 보고하였다.

하지만 거대변형 특성을 나타내는 무연 압전세라믹스와 강유전체를 혼합하여 변형특성이 향상되는 결과들이 보고 되었지만, 여전히 거대변형 특성의 무연 완화형 강유전체 매질의 화학적 조성, 첨가되는 강유전체의 조성, 분율, 입도 등의 연구되어야 할 미지의 변수들이 많이 남아 있다.

## 1-2. 연구목표 (Research objectives)

기존의 무연 압전 세라믹스는 고전계 (> 5kV/mm)에서 거대 전계유기 변형을 나타내므로, 이러한 특징은 실제 액추에이터로 응용시 큰 문제가 되고 있으며, 액추에이터에 적용하기 위해서는 저전계특성이 개선되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 저전계에서 높은 정규화변형률 ( $S_{\max}/E_{\max}$ )을 가지는 무연 압전세라믹 복합소재를 얻고자 하였다. 이를위해 첫번째로 완화형 강유전체인 BNST100x ( $x = 0.26, 0.28, 0.30$ ) 세라믹스를 매질로, 강유전체인 BNKT18-1BCZ 및 BNKT22-1BCZ 세라믹스를 씨앗으로 선정한 후 세라믹 복합소재를 제작하여 매질(Matrix)변화 및 씨앗(Seed) 변화에 따른 전기적특성을 살펴보았다.

두번째로는 BNST100x ( $x=20, 22, 24, 25, 26, 28, 30$ )을 제작하여 단일조성에서 조성불균일성을 가지는 BNST25 세라믹 복합소재 제작을 시도하였다. 제작한 조성불균일성을 가지는 BNST25 세라믹 복합소재와 순수한 BNST 세라믹과의 결정구조, 미세구조, 및 유전·압전특성 변화를 비교, 관찰하여 조성불균일성을 가지는 세라믹 복합소재의 전기적특성을 살펴보았다.

상기 두가지 다른방법으로 제작된 세라믹 복합소재의 저전계에서 나타나는 전기적 특성을 측정하여 기존의 무연 압전 세라믹스가 가지고 있는 저전계특성 개선과 Pb 계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 가능성에 대하여 논의하였다.

## 2. 문헌연구

### 2-1. 압전 세라믹의 개요

결정학적인 관점에서 보면 압전특성을 가지는 재료는 대칭 중심을 가지지 않는 결정들이다. 그림 1 에 나타낸 것처럼 결정들은 32 개의 결정족 또는 점군(point group)으로 구별할 수 있는데, 이 중 21 개는 대칭 중심을 가지지 않으며, 그 중 20 개가 압전특성을 나타낸다. 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.

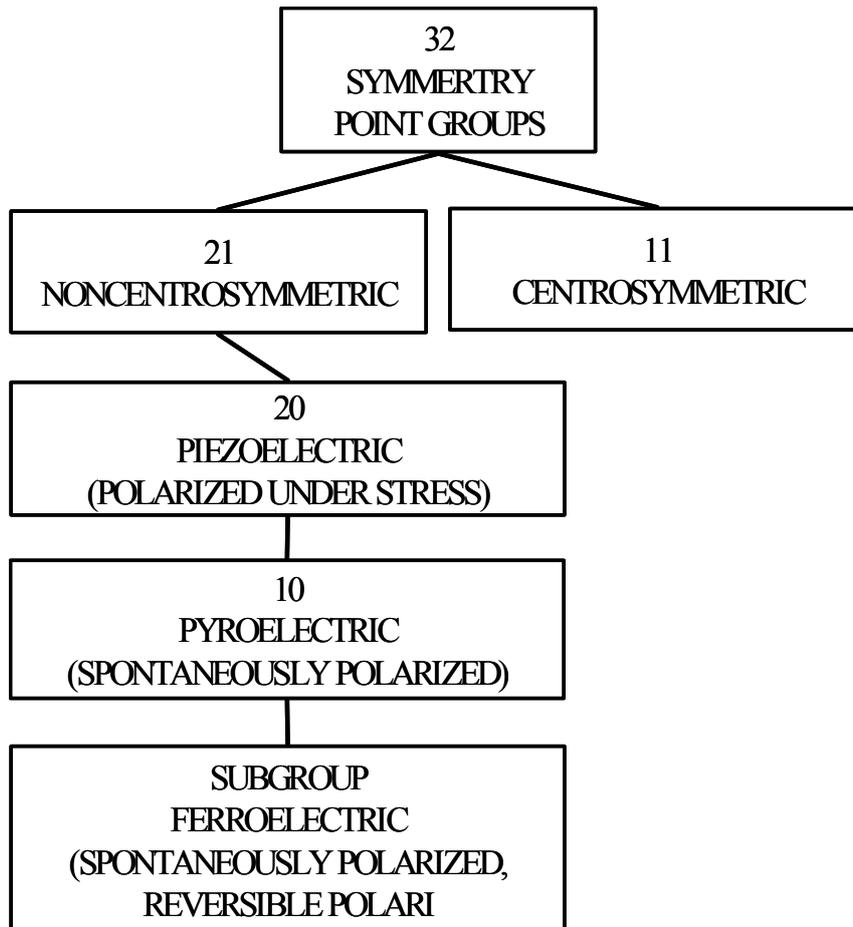


Figure 1. Classification of crystals showing the classes with piezoelectric, ferroelectric, pyroelectric effect

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, 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 전기-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 2(a)와 같이 대칭중심을 가지지 않는 결정질들은 x축으로 잡아당기면 각  $\theta$ 는 늘어나게 되고, 압축하면 줄어들게 되어 정(+), 부(-)의 전하는 역방향으로 변위하여 분극을 일으키게 된다. 즉  $\theta$ 가 넓어지면 y축의 정(+) 방향으로,  $\theta$ 가 좁아지게 되면 y축의 부(-) 방향으로 분극이 생긴다. 정압전효과에서 압전전하상수(dijk)는 전기 분극(Pi)과 인가된 기계적 응력에 관련이 있으며 식 (2-3)과 같이 정의된다.

$$P_i = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \dots\dots\dots(2-3)$$

여기서,  $\sigma_{jk}$ 는 시료에 가해진 응력이며, 아래 첨자 i, j, k는 1차원에서 3차원까지의 값을 가지며, 직각 좌표계에서는 3개의 축을 나타낸다. 또한 역압전효과에서 압전상수는

기계적 변형 (strain( $\delta_{ij}$ ))과 인가된 전기장( $E_k$ )의 관계에서 식 2-1에 나타낸 것을 3개의 축성분을 이용하면 식 2-4로 나타낼 수 있다.

$$\delta_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k \dots \dots \dots (2-4)$$

압전상수는 정압전효과나 역압전효과에서 모두 같은 상수를 가지며, 단위는 각각[Coulomb/Newton]과 [Meter/volt]로 주어진다. 압전성을 나타내기 위한 필요조건은 그림 2(a)에서 나타낸 바와 같이 결정 구조상 대칭중심을 가지지 않아야 하므로 쌍극자의 배열에 의해 분극된 압전세라믹은 6mm cylindrical polar symmetry (=6mm cylindrical symmetry) 군으로 분류된다.

Table 1. Dielectric, piezoelectric and elastic matrices for cylindrical polar symmetry  $\infty$ mm group.

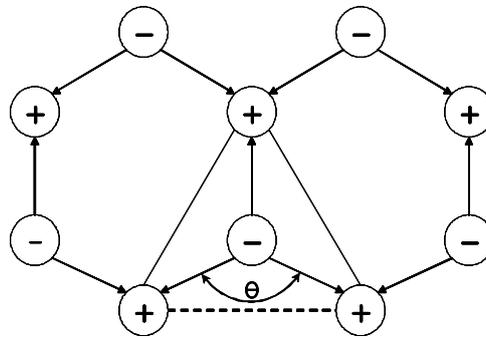
K11	0	0				
0	K11	0				
0	0	K33				
0	0	0	0	d15	0	
0	0	0	d15	0	0	
d31	d31	d33	0	0	0	
s11	s12	s13	0	0	0	
s12	s11	s13	0	0	0	
s13	s13	s33	0	0	0	
0	0	0	s44	0	0	
0	0	0	0	s44	2(s11-s12)	

$$D_1 = K_{11} E_1 + d_{15} T_5$$

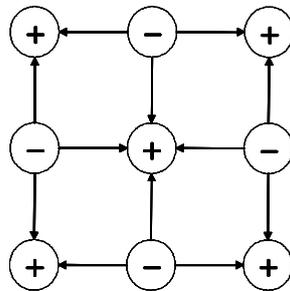
$$D_2 = K_{11} E_2 + d_{15} T_4$$

$$\begin{aligned}
D_3 &= K_{33} E_3 + d_{31} (T_1 + T_2) + d_{33} T_3 \\
\delta_1 &= s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \\
\delta_2 &= s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \dots \dots \dots (2-5) \\
\delta_3 &= s_{13}^E (T_1 + T_2) + s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \\
\delta_4 &= s_{44}^E T_4 + d_{15} E_2 \\
\delta_5 &= s_{44}^E T_5 + d_{15} E_1 \\
\delta_6 &= s_{66}^E T_6
\end{aligned}$$

∞mm 결정군의 유전, 압전 및 탄성행렬은 표1과 같다. 여기서 독립변수는 유전상수 2개(K11, K33), 압전상수 3개(d31, d15, d33) 및 탄성상수 5개(s11, s12, s13, s33, s44)로 모두 10개 이며, 이를 이용하여 ∞mm 결정군의 압전 상태방정식은 식 2-3과 같이 쓸 수 있다. 식 2-5에서 처음 3개의 식은 정압전효과(piezoelectric direct effect), 다음 6개의 식은 역압전효과(piezoelectric converse effect)를 나타낸 식으로 변위특성에 중요한 식임을 알 수 있다.



(a) asymmetry



(b) symmetry

Figure 2. Piezoelectricity relation and charge symmetry in a crystal

## 2-2 도메인과 분극효과

### 2-2-1. Domains

자발분극 (spontaneous polarization) 현상은 특정 한 방향으로 양이온의 미소(微小) 이동과 음이온의 반대 방향으로의 미소(微小)이동에 의해 단위격자 내에 dipole 형성을 수반한다 [18]. 이것은 이웃하는 이온들을 같은 방향으로 이동시키기 위해 강력하게 작용한다 [17]. 국부적으로 인접한 단위격자는 동일한 분극방향을 가지는데, 이것을 domain 이라고 부른다. 그리고 이러한 domain 은 임계온도(curie temperature)까지 냉각 또는 가열되는 동안에 형성된, 균일하고 자발적인 분극 영역이다 [18, 20].

수정(crystal)은 그림 3 과 같이 전형적으로 수직(perpendicular;  $90^\circ$ ) 또는 수평(anti-parallel;  $180^\circ$ )으로 배열된 다수의 작은 domain 들로 이루어져 있다. 만약 single ferroelectric axis 이면, 단지 수평(anti-parallel;  $180^\circ$ ) domain 만이 존재하지만 많은 ferroelectric axes 의 존재는 domain 의 더욱 복잡한 배치로 이어진다

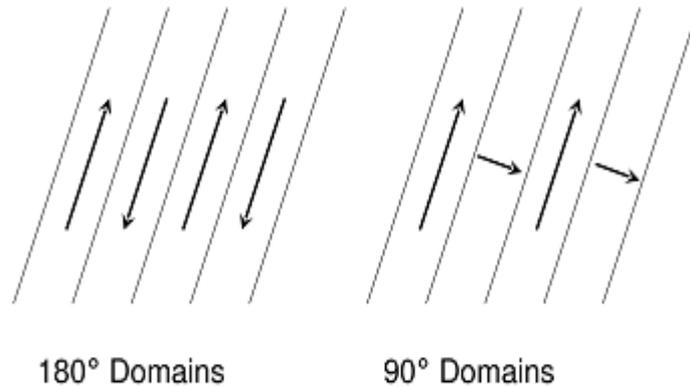


Figure 3. Orientations of  $180^\circ$  and  $90^\circ$  domains

이와 같은 domain 들은 세라믹의 연마(polished)되고 화학적인 식각(chemically etched)된 표면에서 관찰 수 있다. Jaffe et al. (1971) 는 강유전체  $\text{BaTiO}_3$  세라믹에서 현미경 사진으로 헤링본 무늬(herringbone pattern)의 domain 구조를 관찰하였으며, Hooton 과 Merz (1955)는 그림 4 에서와 같이 헤링본 무늬(herringbone pattern)의 domain orientations 을 관찰하였다.  $180^\circ$  domain 구조는 상변화의 결과로써 재료가 극성을 갖게 되었을 때 표면 전하밀도와 자유에너지 최소로 하기 위해 형성된다 [20].

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

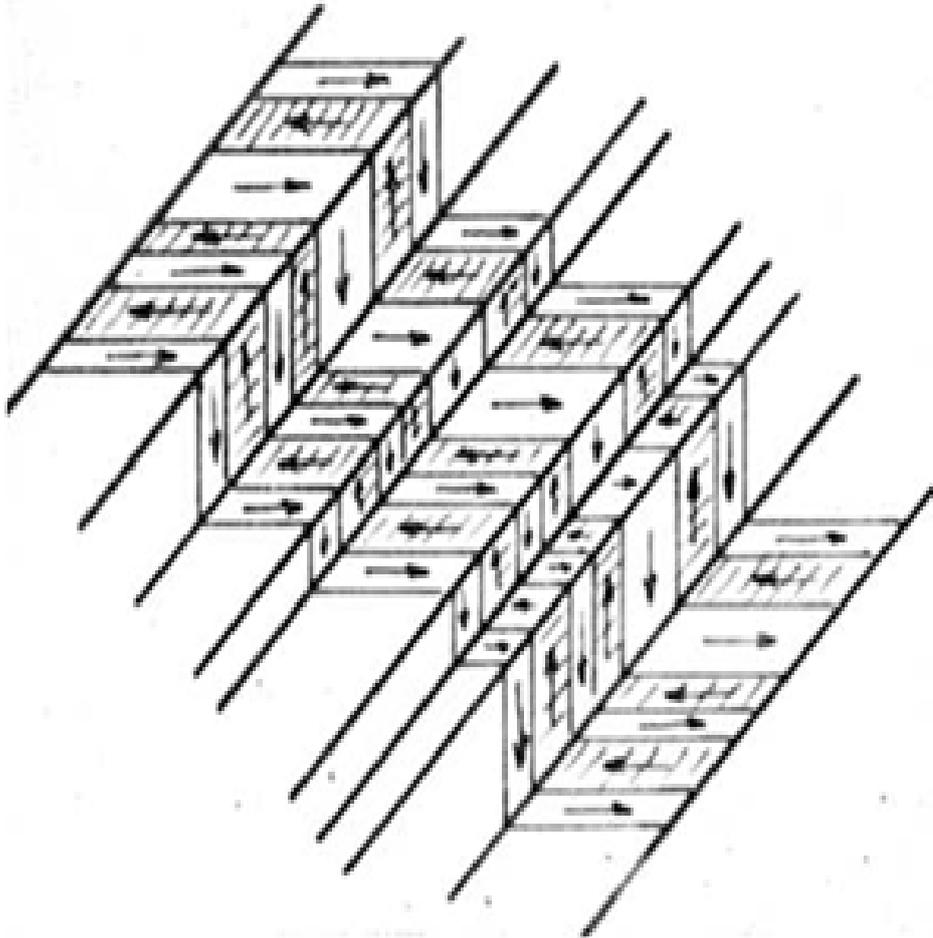


Figure 4. 180° and 90° domains forming herringbone pattern, image reproduced from Hooton and Merz (1955)

### 2-2-2. 강유전 효과 (Ferroelectric effect)

임의적으로 배향된 domain 을 가지는 전왜재료의 압전 상수 ( $d_{ij}$ ) 전형적으로 최소한 10 pC/N 을 나타낸다[19]. 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 [17, 20]. 거시적인 압전 거동은 분극된 강유전체에서 단지 관찰할 수 있다 [23].

### 2-2-3. 분극 효과 (Poling effect)

분극 처리시, 상대적으로 큰 DC 전계는 강유전체 세라믹에 인가되며, 항전계 (coercive field) 보다 크다. 전계는 일반적으로 domain switching 을 용이하게 하기 위해 승온된 온도에서 인가된다. 어떤 보고에 따르면 강유전특성이 사라지는 임계온도 (curie temperature) 바로 아래 온도에서 분극처리하는 것을 제안하기도 한다 [19]. 또 다른 연구에서는 분극을 개선하기 위해서 세라믹을 임계온도 (curie temperature)에서 냉각하는 동안에 전계를 유지시키는 것의 이점에 대해 보고되기도 하였다 [20]. 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.

## 2-3 강유전체

### 2-3-1. 강유전체 이력곡선 (The ferroelectric hysteresis loop)

강유전체 재료에 교류의 전계를 인가하였을 때, 전계를 가한 방향으로 분극이 발생이 된다. 그리고 역방향으로 전계를 인가하였을 때, 반대방향으로 재료의 depole 이 정렬이 된다. 그림 5 는 전계인가에 따른 분극량 변화를 나타내는 이력곡선 (hysteresis loop)을 나타내는 것이다. 전계가 인가됨에 따라 최초는 임의 방향으로 배향(配向)되었던 domain 들이 전계 방향을 따라 재 배향(配向)되기 시작하며, 인가 전계가 커짐에 따라 배향(配向)성이 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 재료내부의 몇몇 domains 의 원천적인 배향 (配向)성 때문에 분극량이 약간 남아있게 되는데, 이를 잔류분극 (remnant polarization;  $P_r$ )이라고 부른다. 또한 전계 방향을 역방향으로 인가하였을 때, domains 는 역방향으로 재배향 (配向)되기 시작함으로써, 순 분극량 (net polarization)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.

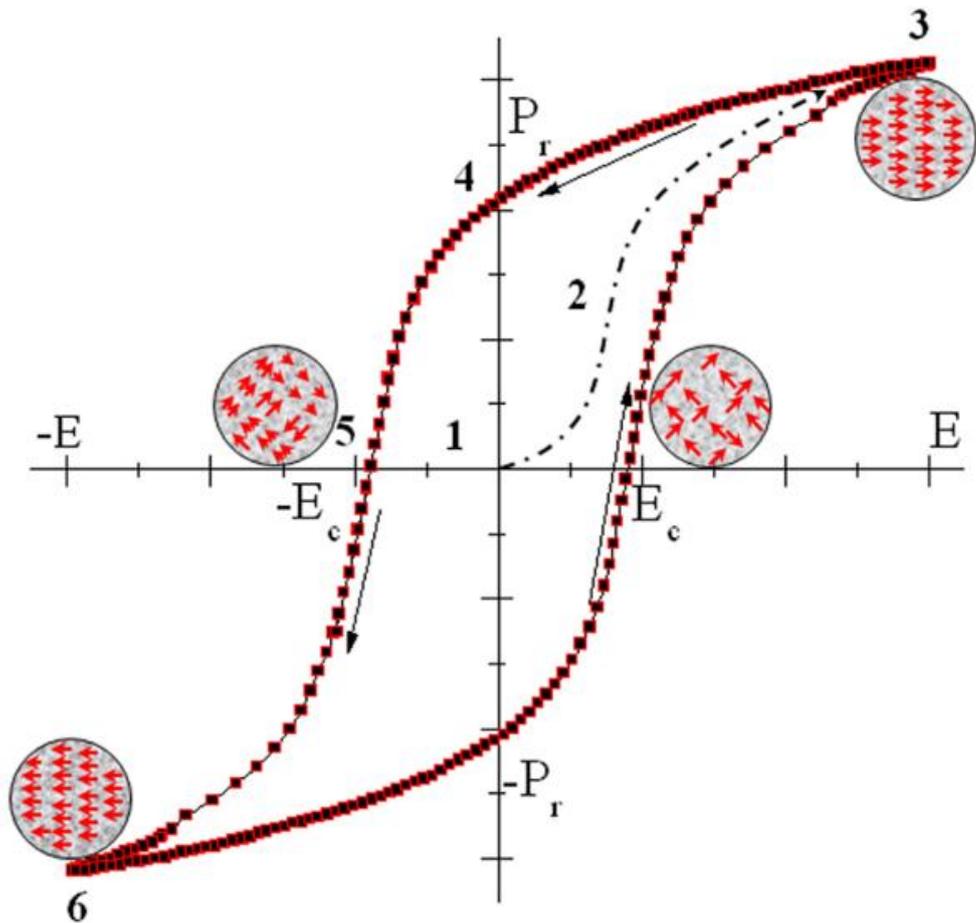


Figure 5. The ferroelectric hysteresis loop (reproduced from Askeland (1996))

### 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 6은 강유전 세라믹스를 대표하는 soft PZT 재료 (PIC151, PI Ceramics, Germany)의 외부 전기장에 대한 분극 및 치수변형을 보여준다. 강유전 재료

의 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  $180^\circ$  각도로 배열하는 좁은 의미의 강유전 분역과  $180^\circ$  이외의 대칭성이 허락하는 각도로 배열하는 강탄성 분역 (ferroelastic domains)으로 구분된다. 전자는 분극에 후자는 분극 및 치수변형 양자에 큰 영향을 준다 (그림 12 참조). 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;  $P_{rem}$ ) 및 잔류변형 (remanent strain;  $S_{rem}$ )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, 분극전기장 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 ( $S_{max}$ )와 잔류변위 ( $S_{rem}$ )의 차이 값으로 주어진다. 따라서 잔류변위의 값이 크면 클수록 압전특성은 향상되는 반면 재료가 발현할 수 있는 변형 값은 오히려 줄어든다고 할 수 있다. 따라서 다소역설적인 얘기지만, 강유전 재료의 일방향사이클 변형 정도는 압전성에 반비례한다고 할 수 있다. 액추에이터 응용에 사용

되고 있는 대부분의 유연계 soft 강유전체의 경우 unipolar strain은 bipolar strain의 대략 절반 정도의 값을 가진다 [21].

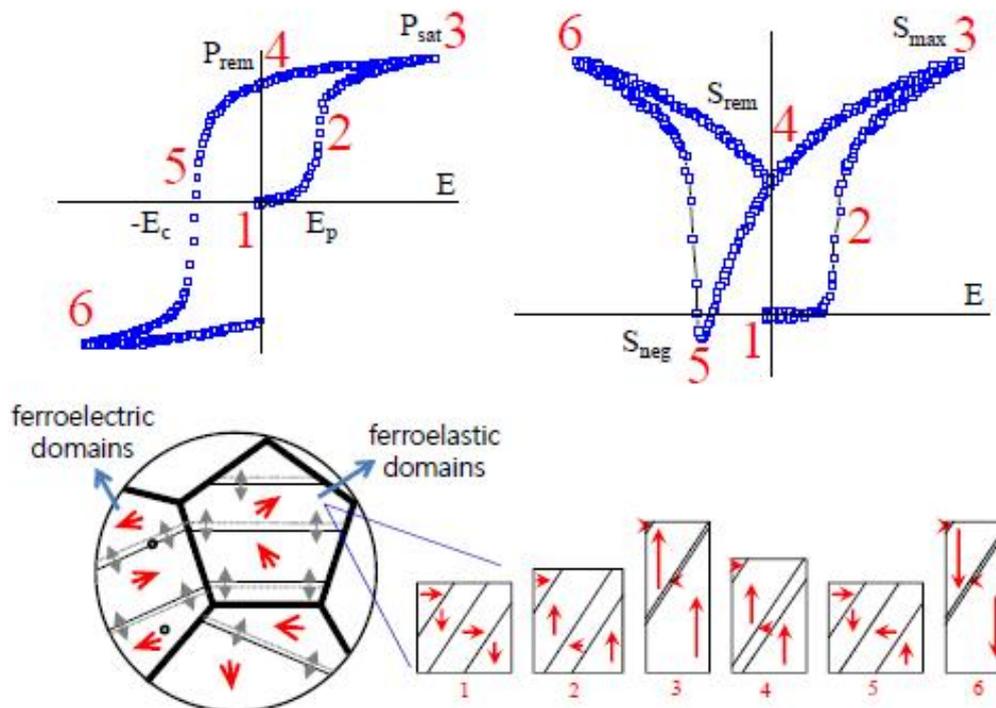


Figure 6. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectric ceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated [21].

### 2-3-3. 강유전체 분류 (Ferroelectric classifications)

강유전체는 유전, 분극 그리고 상변환 거동에 의해 분류될 수 있다. 정상 강유전체는 임계온도에서 상변환이 나타나며, 특정 강유전체는 넓은 온도 범위에서 분산상변환 (diffuse phase transition)이 나타난다. 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)은 분산상변환 (diffuse phase transition)과 주파수에 민감한 유전특성을 나타낸다 [23]. Relaxors 는 전형적으로 둘 또는 그 이상의 다른 이온들에 의해 지배될 수 있는 최소한 하나의 결정학적인 site 를 가진다 [24].

1996 년 Safari 는 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) type, 텅스텐 브론즈(tungsten bronze) type, 비스무스 옥사이드(bismuth oxide) 층상구조 그리고 리튬 니오베이트

탄탈레이트(lithium niobate tantalite) 화합물로 세부구분 할 수 있다. 본 연구에서는 페로프스카이트(perovskite) 구조인  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -  $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based 세라믹에 관심을 두고 세부적으로 조사하였다.

### 2-3-4. 페로브 스카이트 구조

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  $\text{CaTiO}_3$  에서 처음 발견되었다.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  등과 같은 대부분의 압전 (강유전) 세라믹들은 그 쓰임새가 매우 유용하고 페로브스카이트 결정구조를 형성한다.

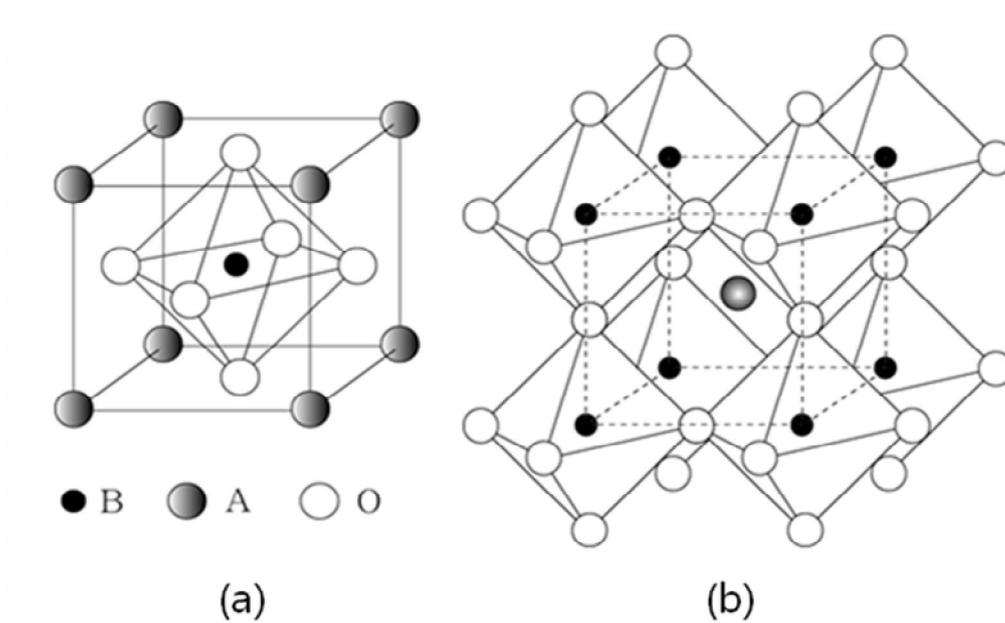


Figure 7. Perovskite structure of unit cell

강유전체 세라믹은 그림 8 의 (a)와 같이 화학식  $\text{ABO}_3$  로 표현되는 페로브스카이트 구조의 재료가 많으며,  $\text{ABO}_3$  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  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  등 비교적 이온반경이 크고 ( $\sim 1.2 \text{ \AA}$ ), 원자가가 작은 양이온이 각 모서리에 위치하며, B 자리는  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  등 이온반경이 작고 ( $\sim 0.6 \text{ \AA}$ ) 원자가가 큰 양이온들로 채워지고,  $\text{O}^{2-}$  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 [20, 28, 29]. 그림 2-8 의 (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 [27].

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 [26-28].

## 2-4. 유전 특성

강유전체에서 유전상수와 유전손실은 실질적인 응용에 있어서 매우 중요하며, 유전특성의 연구는 강유전체 물질의 분자구조와 전자분극을 이해하는데 많은 정보를 제공한다 [29, 30]. 유전체가 채워진 평행판 축전기인 경우 각진동수  $\omega$ 인 교류전기장  $E$  를 축전기에 인가할 때 축전기 양단 사이에 교류전류가 흐른다. 전기장의 세기가 증가할수록 전기변위 ( $D$ )는 증가하며 식 (1)의 관계를 갖는다.

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

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

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

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

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

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

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

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)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

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

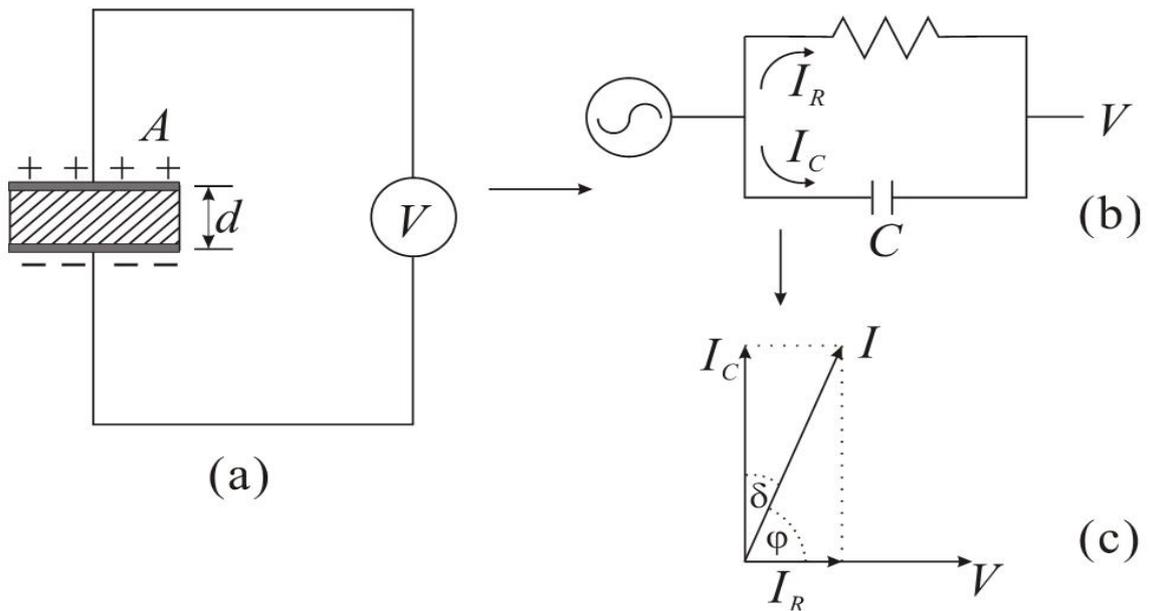


Figure 8. Schematic of equivalent circuit  
 (a)circuit of capacitance (b) circuit of dielectric loss (c) dielectric loss angle

## 2-5. 압전 특성

### 2-5-1. 진동 모드

압전세라믹스에 교류 전계를 인가하면 기계적 진동이 여기 (勵起) 되는데, 그 진동수가 세라믹소자의 탄성정수 및 치수로 정해지는 기계적 공진 주파수에 거의

일치되면 압전공진이 일어난다. 따라서 압전 재료는 응용범위에 따라서 그림 10 과 같이 여러 가지 진동모드로 나눌 수 있다.

#### 1) 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 두께방향으로 분극 (poling)을 걸어준 후 교류신호를 인가했을 때 지름의 크기가 변하는 경방향 진동을 한다. 분극 된 방향인 두께방향 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 10 의 (b)에서와 같이  $z$  축 방향으로 분극처리하고 옆면에 전극을 도포한 후 전계 ( $E_1$ )를 가하면 전단형 모드의 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 분리해냄으로써 온도변화에 대한 영향을 배제할 수 있는 새로운 압전형 가속도센서의 제작을 가능케 한다.

#### 3) 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.

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

횡진동 모드는 그림 10 의 (d)와 같이  $d_{31}$  효과를 응용한 진동모드로서 분극방향의 두께( $z$ )가 얇아 분극방향과 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 압전세라믹스의 perovskite 결정구조에서 행렬요소가 "0" 이 아닌 압전 전하계수( $d_{ij}$ )는  $d_{31}, d_{33}, d_{15}$  이다.  $d_{33} \neq 0$  인 경우는 분극방향의 진동모드,  $d_{15} \neq 0$  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 진동모드, 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 진동모드와 같이  $d_{31}$  을 이용한 것이다. 본 연구에 사용되는 시편의 진동모드도 횡진동 모드를 사용한 것으로 압전상수  $d_{31}$  의 크기가 변위량에 직접적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

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

그림 10 의 (e)와 같이 쥘 두께 진동모드는  $d_{31}$  효과가 충분히 일어날 수 있는 압전체의 분극방향에 수직한 방향을 고정시켜 그 방향으로의 변형을 강제로 억제하고 두께방향(3 축)으로의 변형만을 가능하게 한 진동모드이다.

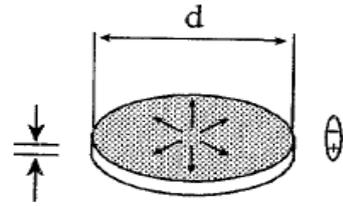
### 2-5-2. 압전특성 평가

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.

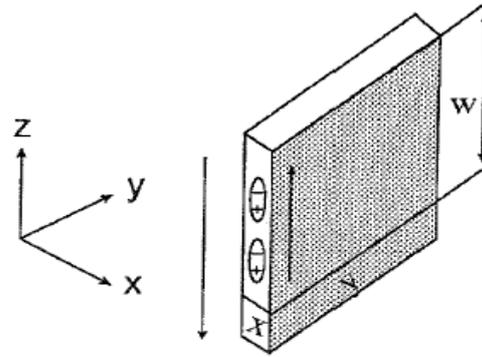
#### 1) 전기기계결합계수 (electro-mechanical coupling factor, $k_p$ )

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.

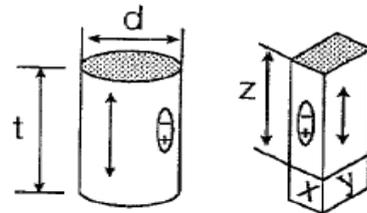
(a) Thin disc radial mode  
 $d \geq 20t > 15t$



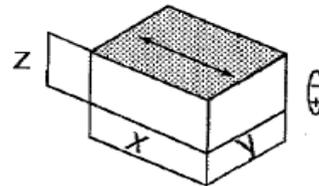
(b) Shear mode  
 $z \geq 4y \geq 40x$



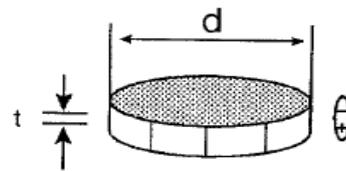
(c) Longitudinal mode  
 $t \geq 5d > 2d$   
 $z \geq (5x \cdot 5y) > (2x \cdot 2y)$



(d) Transverse mode  
 $(x/s)^2$  and  $(x/y)^2 \geq 10$



(e) Laterally-clamped thickness mode  
 $d = 10t$   
 "clamped"



 poling direction       $\longleftrightarrow$  normal vibration direction  
 electroded               $\longleftrightarrow$  shear vibration direction

Figure 9. Piezoelectric vibration modes

2) 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 ( $\delta_m$ )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 ~ 1,000의 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 세라믹스의 합성, 압전세라믹과 고분자를 복합화한 저손실 복합압전체의 개발 등 각종 연구가 진행되고 있다 [13].

### 3) 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 변형을 ( $S_3$ )을 나타내는 계수이다. 그리고 이미 손쉽게 측정할 수 있는 Piezo- $d_{33}$  meter 를 이용하여 곧바로 샘플치구 (holder)에 끼워 구할 수도 있다. 실제 대부분의 연구자나 현장 작업자들은 이 측정기를 많이 이용하고 있다.

## 2-6. 무연압전 세라믹스 (Lead-free piezoelectric ceramic)

### 2-6-1. 무연계 압전 세라믹의 개요

최근 무연계 압전 세라믹의 연구는 Bi 기반 과 Nb 기반 무연 세라믹의 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Bi(Na,K)TiO<sub>3</sub>, (K, Na)NbO<sub>3</sub> 계는 페로브스카이트 구조를 가지는 무연 세라믹으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 두 물질 모두 PZT계와 유사하게 상전이 (morphotropic phase boundary: MPB)영역을 가지고 있으며 이 영역에서 높은 압전 특성을 보여주고 있다. 특히 KNN계 압전세라믹은 A 자리에 Li, B 자리에 Ta를 치환하여 압전 특성을 개선하였고 Li 과 Ta 치환량에 변화에 따라 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 상변환이 일어나며 두상이 공존하는 MPB 영역을 보여준다. KNN계에 관한 연구는 높은 압전 전하계수를 가지는 Soft KNN계와 높은

기계적품질계수를 가지는 Hard KNN계로 나뉘며, 최근에는 일본을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 Soft KNN계에 관한 연구에서 Y. Saito [31]는 낱알 정렬 방법을 통해 압전 전하계수가 400 pC/N 이상의 값을 보고하였고, Hard KNN계에 관한 연구에서 M. Matsubara [32]는  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ 를 첨가하여 기계적품질계수가 1300 이상의 값을 보고하였다. 상온에서 능면정 구조를 가지는  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  (BNT)와 정방정의  $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$  (BKT)는 순수한 상으로서는 압전 특성이 미흡하지만, 1999년 Sasaki 등 [30]에 의해 BKT를 18~22% 고용하면 상경계를 형성하면서 압전 특성이 향상됨을 밝혀지면서 BNT 계에 대한 연구가 최근 활발해졌다. 이 보다 훨씬 이전인 1961년 Smolenski 등 [10]은 BNT가 상온에서 perovskite 구조를 가지는 강유전체임을 발견하였다. BNT는 200 ~ 320 °C 영역에서 능면정에서 정방정으로 상전이를 하는 완화형 강유전체이고 540 °C 부근에서 정방정 입방정 상전이를 한다. BKT는 1957년 Popper 등이 처음 합성하였고 [33], 그 이후 320 °C 부근의 큐리온도를 가지는 강유전체임이 밝혀졌다 [34]. 그러나 역시 Bi 계 압전 소재도 압전상수  $d_{33}$ 가 300 pC/N을 아직 넘지 못하는 문제를 가지고 있다.

전 세계가 지난 20여 년간 무연 압전 소재를 개발하기 위해 쏟아 부은 다각적인 노력은 BNT 계열, KNN 계열 및  $(Ba,Ca)TiO_3-Ba(Zr,Ti)O_3$  (BCT-BZT)계 [35] 등의 대략 세 가지시스템으로 요약할 수 있다. 물론, 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 무연압전체 중 특정 조성의 경우 빠르고 큰 움직임을 요구하는 액추에이터로의 응용이 기대되는 거대변형이 보고되고 있는 바이다.

비록 2006년 7월 유럽에서 발효된 유해물질에 대한 환경규제인 RoHS (Restrictions on the use of Hazardous Substances)의 규제대상에서는 압전체에 사용되는 납의 경우 잠정적으로 규제 예외 조항으로 분류되어 있는 상황이지만, 차후 개발된 물질의 성능 개선 여부에 따라 언젠가 규제에 포함될 예정이다 [21].

## 2-6-2. 금속 원자의 치환, 첨가 및 고용

압전세라믹스의 압전특성 및 소결성을 향상시키는 방법으로 ①기지상(matrix)에 미량

의 다른 원소를 첨가하는 방법과 ②구성원소의 일부를 다른 원소로 치환시키는 방법이 있다. 다른 원소를 첨가하는 방법의 경우 첨가된 물질의 일부는 입계에 편석된다. 실제 BaTiO<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우 일부 Mn의 고용효과로 소결특성은 향상되지만, 고용한계 이상의 Mn을 첨가하였을 때는 입계에 편석되는 것으로 알려져 있다.

치환시키는 방법의 예로서 BaTiO<sub>3</sub>에서는 Ba의 일부를 Ca, Sr, Pb로 Ti를 Zr, Sn으로 치환하면 쉽게 Curie 온도가 변화된다. 이를 다양한 무연압전세라믹스에 적용하여 Mg, Nb, Cr, La, Fe 등을 치환 또는 첨가하여 다양한 특성을 나타내는 유전·압전 세라믹스가 개발되었다. 또한 ABO<sub>3</sub> 구조의 강유전체 세라믹스를 고용시킨 복합성분계 세라믹스는 조성에 의해 Curie 온도가 변화하고, 압전특성이 어떤 특정의 조성에서 최대값을 보이는 경향성이 있다. 일반적으로 고용한계는 있지만, 첨가의 경우 보다 고용한계가 넓다. 특히 ABO<sub>3</sub> 구조로서 복합 perovskite 구조를 사용하면 대부분은 3성분계의 전 영역에서 고용이 되며 압전특성을 크게 변화시킬 수 있다.

Perovskite 상 안정화는 그 자체로도 재료의 특성에 상당한 영향을 주게 된다. 일반적으로 ABO<sub>3</sub>의 화학식을 가진 perovskite 구조 열역학적으로 안정화되기 위해서는 다음의 두 가지 조건을 만족해야 한다.

첫째, 양이온의 반경이 적절한 범위 내에 존재하여야 한다. 양이온의 반경은 perovskite 구조의 단위격자 크기와 관계되는 허용오차(tolerance factor, t)로 설명할 수 있다.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \dots\dots (2-11)$$

여기서 RA, RB 및 RO는 각각 A-site, B-site 및 산소 이온의 반경이다. 페로브스카이트 상이 안정화되기 위해서는 허용오차 t가 0.88 < t < 1.09 의 범위에 존재해야 한다.

둘째, 양이온과 음이온 사이의 결합력이 강해야 한다. 페로브스카이트 구조를 이루고 있는 화합물은 대체로 이온 결합을 하는데, Halliyal 등은 이온간의 결합 정도를 평가하는 지표로서 평균 전기음성도차(electronegativity difference, ΔX)를 정의하였다.

$$\Delta X = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \dots\dots (2-12)$$

여기서  $XA-O$ 와  $XB-O$ 는 각각 A-site 양이온과 산소 그리고 B-site 양이온과 산소 사이의 전기음성도차이이다.  $t$ 가 허용 범위 내에 있을 때  $\Delta X$ 가 큰 값을 가질수록 페로브스카이트 구조의 안정성이 높아진다.[20-21] 격자를 구성하는 양이온과 다른 양이온이 페로브스카이트 구조에 고용될 때 이들이 차지할 수 있는 자리는 정규 격자점(normal sites)과 격자간 자리(interstitial sites)로 구별된다. 이 때 격자간 자리는 인접 양이온과 음이온에 의해 구성되므로 첨가 이온이 이 자리를 차지하면 결정의 안정성이 떨어지게 된다. 그러므로 첨가제로 들어가는 이온들은 격자에 위치한 이온 자리에 치환되는 것이 일반적이며 이때 원자가수의 차이가 있으면 전하 중성조건에 의해 격자 결함을 생성시킨다. 따라서 첨가 양이온의 치환이 가증하기 위해서는 첨가 이온과 격자 이온과의 이온가수, 이온반경, 정전기적 친화력이 적절히 커야 한다. 압전특성을 변화시키는 방법으로는 금속 이온의 치환이나, 첨가, 2성분계 이상의 복합 perovskite 구조의 조합 등이 있으나, 제조 공정상 전자가 보다 효율적이며 이 방법을 다시 첨가이온과 격자 이온의 이온가에 의해 다음과 같이 3가지로 분류할 수 있다.

1) 등가 이온 도핑(isovalent ion doping) : 기존  $ABO_3$ 구조를 구성하고 있는 이온의 전자가수와 동일한 이온가를 가지는 원소들이 치환될 경우이다. 이러한 치환에 기인하여 격자결함은 발생되지 않으며 전기적 특성은 크게 변화하지 않는 것으로 알려져 있다.[35] 그러나 위에서 언급한 열역학적인 면에서 안정한 perovskite 구조의 형성여부에 따라 상온에서의 유전상수, 전기기계결합계수 등의 증가 및 Curie 온도의 변화 현상 등을 가져오게 된다. 이 부류의 원소로 Ca, Sr, Ba 등이 있다.[22]

2) 억셉터 도핑(acceptor doping) : 기존  $ABO_3$ 구조를 구성하고 있는 이온의 전자가수에 비해 낮은 이온가를 가지는 원소들의 첨가이다. 치환에 의해 발생하는 유효 전하는 전기적 중성을 만족하기 위하여 산소 공공을 발생시키고 그 결과 유전상수 및 비저항을 감소시킨다. 이러한 부류에는 K, Na, Fe, Sc, Al 및 Mg 등이 있는데 이들을 통상 hardner라고 칭한다.[23-24]

3) 도너 도핑(donor doping) : 기존  $ABO_3$  구조를 구성하고 있는 이온의 전자가수에 비해 높은 이온가를 가지는 원소의 첨가를 말한다. 이러한 치환에 의해 발생하는 유효 전

하 자리에 공공(vacancy)을 생성시킴으로써 전하 보상을 한다. 이에 따른 특성의 변화로는 유전상수의 증가, 저항의 증가, 전기기계 결합계수의 증가 등이 있으며, 이와 관련해 많은 연구결과가 보고되었다. 도너 도핑 원소들로는 Li, Bi, Nb, Ta, Sb 및 W 등이 있으며, 이들을 통상 softener라 부른다.[24-25]

Gerthesen[26] 등에 따르면 softener 특성을 나타내는 donor 첨가 시  $Q_m$ 이 감소하는데, 그 원인은 공공이 생성됨으로써 domain wall의 이동이 용이하여 내부마찰(internal friction)이 증가하고 이것이 손실증가, 즉  $Q_m$ 의 감소를 초래한다고 하였다. 이에 반해 acceptor 첨가물은 domain wall을 고정시키면서 domain wall motion에 의한 손실을 감소시킨다고 할 수 있다. 강유전체의 유전 손실에 있어서  $\tan \delta_m = (0.30 \sim 0.45) \cdot \tan \delta_e$  ( $\tan \delta_m$ =기계적 손실,  $\tan \delta_e$ =전기적 손실)이라는 관계가 밝혀졌으며, 강유전성을 나타내는 영역에서의 손실은 domain wall의 영향이 가장 큰 것으로 인식되고 있다. 이와 같은 domain wall과 관련한 손실에 대한 첨가제의 효과는 다음의 몇 가지 기구가 제시되고 있다.

1. Volume effect : 이방성의 격자결함이 자발 분극  $P_s$ (spontaneous polarization)를 따라 배열함으로써 domain wall을 안정화시킨다.
2. Domain wall effect : 격자결함이 domain wall로 확산하여 domain wall을 고정시킨다.
3. Grain boundary layer effect : 임계에서 불연속적인  $P_s$ 와 charged defect의 상쇄작용으로 domain wall을 안정화시킨다.

Table 2. Properties of Bi-based piezoelectrics

연도	연구기관	조성	$T_m$ (°C)	$\epsilon_r$	$S_{max}/E_{max}$ (pm/V)	참고 문헌
2008	Tokyo Univ. of Science	$(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xNaNbO_3$	-	-	259	36
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	37
2009	Technische Univ. Darmstadt	$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3-(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$	-	2320	560	38
2010	Univ. of Ulsan	$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}Ti_{(1-x)}Zr_xO_3$	246	1606	614	39
2010	Univ. of Ulsan	$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{(1-x)}Nb_xO_3$	280	2093	641	40
2010	Technische Univ.	BNT-BKT-KNN	-	-	575	41

	Darmstadt					
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	42
2011	KERI	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-$ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BiAlO}_3$	-	-	725	14
2011	Univ. of Ulsan	$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.41-x}\text{K}_{0.09}\text{Li}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Tay})\text{O}_3$	-	-	727	43
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	44
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	45
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	46
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	47
2014	Technische Univ. Darmstadt	$0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$	-	-	600	33
2014	Univ. of Ulsan	BNKT-BNKLTT	-	-	761	22
2015	Changwon National Univ.	$0.96[\{\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\}0.99\text{La}$ $0.01(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3]-0.04\text{SrTiO}_3$	-	-	760	35
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	81
2016	Liaocheng Univ. China	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{Ti}_{0.98}(\text{Fe}_{1/2}$ $\text{Nb}_{1/2})_{0.0203}$	260	5500	844	82
2016	Univ. of Ulsan	La doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.09})\text{TiO}_3$			857	72
2016	Iowa state Univ. USA	BNT-2.5Nb	-	-	1400	83
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	45
2017	Shangdong University	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	-	-	-	103
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	-	104
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	105
2017	Iowa State University	$(1-x)(0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-$ $0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-$			916	106

		$x\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2.95}$				
2018	Huazhong University of Science and Technology	$0.76\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.24\text{SrTiO}_3$ Modified-AgNbO <sub>3</sub>			700	107
2018	Sichuan University	$[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82-x}\text{K}_{0.18}\text{Li}_x)_{0.5}](1-y)\text{Sr}_y(\text{Ti}_{1-z}\text{Taz})\text{O}_3$			883	108
2018	Changwon National University	$0.96(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{TiO}_3) - 0.04\text{SrTiO}_3$			735	109
2018	University of Ulsan	$(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$			620	110

Table 3. Properties of alkali niobate piezoelectrics

연도	연구기관	조성	유전 및 압전특성				참고 문헌
			$T_c$ (°C)	$\epsilon_r$	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$	
2005	Józef Stefan Institute	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-2y}\text{Ag}_y\text{NbO}_3$	-	500	95	-	48
2006	Tokyo Univ. of Science	KN+MnCO <sub>3</sub>	420		86	0.50	49
2007	Penn. State Univ	KNN-LS	368	1350	265	0.20	50
2008	Korea Univ.	$(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{NbO}_3 - x\text{BaTiO}_3$	400	-	206	0.39	51
2009	State Univ. of NJ	KNN-LT-LS	-	650	260	0.48	52
2010	Sichuan Univ.	$(1-x)(\text{K}_{0.475}\text{Na}_{0.475}\text{Li}_{0.05})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3 - x\text{BiScO}_3$	340	1432	280	0.49	53
2010	Univ. of Sci. and Technol. Beijing	$(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.942}\text{Li}_{0.058}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$	350	945	298	0.34	54
2010	Hefei Univ. of Technol.	$(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.442-x})(\text{Nb}_{0.952-x}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3 - x\text{LiTaO}_3$	315	1780	321	0.52	55
2011	Guilin Univ. of Electronic Technol.	$(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiSbO}_3 - x\text{BiScO}_3$	315	1600	305	0.54	56
2012	Nanjing Univ. of Aeronautics and Astronautics	$(\text{K}_{0.4425}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.0375})\text{Nb}_{0.87}\text{Ta}_{0.06}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3 + 0.01\text{CuO}$	258	1304	241	0.437	57
2012	Shaanxi Normal Univ., China	$(1-x)[(\text{K}_{0.458}\text{Na}_{0.542})_{0.96}\text{Li}_{0.04}](\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3 - x\text{BiFeO}_3$	345	1116	261	0.58	58
2012	Guilin Univ. of Electronic	$0.996(\text{K}_{0.475}\text{Na}_{0.475}\text{Li}_{0.05})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3 -$	345	5200	253	0.52	59

	Technology	$0.004\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$						
2012	KERI	$(\text{K}_{0.51}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3-0.04\text{CaZrO}_3$			1050 pm/ V			60
2013	Jingdezhen Ceramic Institute	$(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51})_{0.98}\text{Li}_{0.02}(\text{Nb}_{0.77}\text{Ta}_{0.18}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3+0.5\text{mol}\%\text{BaZrO}_3+1\text{wt}\%\text{BaO}-\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$	195	1210	345	0.445		61
2013	China Univ.of Geosciences	$0.9\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.04\text{LiTaO}_3-x0.06\text{NaSbO}_3$	300	1033	233	0.328		62
2014	Meijo Univ. Japan	$0.98(\text{K}_{0.474}\text{Na}_{0.474}\text{Li}_{0.052})-(\text{Nb}_{0.948}\text{Sb}_{0.052})\text{O}_3-0.02\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	320	1556	272	-		85
2014	Sichuan Univ. China	$0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	323	-	260	0.38		86
2015	Anhui Univ. China	$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.91}\text{Sb}_{0.06}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_3$	419	1286	288	0.48		87
2016	Sichuan Univ. China	$(0.97)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3-0.01\text{SrZrO}_3-0.03\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{HfO}_3$	244	-	470	0.51		88
2016	Shanghai Institute of Ceramics, China	$(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{NbO}_3$ Single crystal	432	-	689	-		89
2017	Chengdu Univ. China	$(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.965}\text{Sb}_{0.035}\text{O}_3$	370	1689	365	0.503		90
2017	Southwest Univ. China	$0.995(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3-0.005\text{BiAlO}_3$	450	-	182	0.375		91
2018	Xian University of technology	$0.95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3-x\text{CeO}_2/y\text{CuO}$	295	1300	82	0.52		111

2018	Hefei University	$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Ag_{0.02}Nb_{0.96}Ta_{0.04}O_3$	306	1382	343	0.49	112
------	------------------	--	-----	------	-----	------	-----

## 2-7. 초기압전 효과(Incipient piezoelectricity)

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 탈분극전계 (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 향상시키는 것과 일반적인 압전 특성을 향상시키는 것은 상충관계 (trade-off relationship)에 있다. 극단적인 예로 특정 재료가 가진 최대의 변형량을 얻기 위해서는 분극화를 통해 유도된 압전성이 전기장의 제거와 함께 완전히 사라져 잔류변형이 0이 되는 상태를 구현하면 된다는 의미다. 큐리점 보다 조금 높은 온도에서  $BaTiO_3$  (BT)와 같은 상온 강유전체에 전기장을 가하는 경우를 생각해 보자. 이 온도에서 BT는 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 [63].

그림 10은 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 잔류변형이 없어 일방향 사이클에서 재료가 가질 수 있는 최대 변형값을 수반한다. 그림 12에 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 [63].

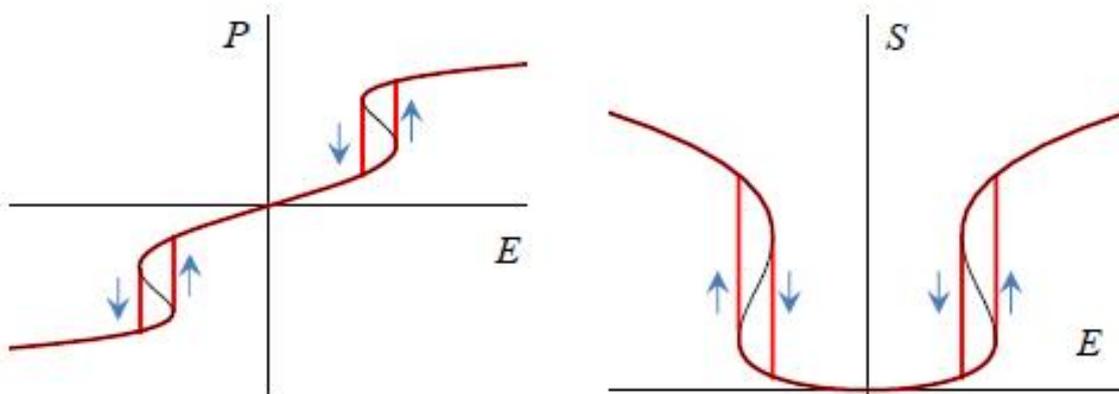


Figure 10. Polarization and strain hysteresis loop predicted by Landau–Ginzburg–Devonshire model at a temperature slightly above  $T_0$  [21]

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 전기장값의 증가폭이 너무 크기 때문에 [64] 현실적으로는 아주 좁은 온도 영역에서만 높은 변형 값을 구현할 수 있다. 반강유전/강유전 간 상전이를 통한 초기압전체의 경우 상전이 과정에서 큰 부피변화를 동반하기 때문에 [65] cycling 과정에서 기계적 안정성이 떨어지므로 액추에이터로의 응용에는 다소 부적합한 측면이 있다. 반면, 다음 장에서 소개할 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)에 기반한 초기압전 효과는 상대적으로 우수

한 온도 안정성과 cycling에 대한 기계적 안정성 등으로 인해 향후 액추에이터로의 응용이 크게 기대된다.

## 2-8. 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 [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 [67-69]. 현재 논의의 중심인 초기압전성에 기인한 거대변형은 Zhang 등 [70,71]에 의해  $(94-x)\text{BNT}-6\text{BT}-x\text{KNN}$  시스템에서 처음 보고되었다. 이들은 소위 상경계 조성으로 알려진 94BNT-6BT의 BNT를 KNN으로 점진적으로 치환하면서 변형 이력곡선의 변화를 분석하던 중, 그림 13(a)에서 보는 것처럼 2 mol%의 KNN이 치환되는 경우 홀연히 ~0.45%의 거대 변형이 유도됨을 관찰하였다. 나아가 KNN을 추가적으로 치환하는 경우 전체 변형의 규모가 이력의 감소와 함께 점차 줄어들면서 변형 기구가 전왜 변형 특성으로 수렴함을 추가로 확인하였다 [71]. 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 [66], 다음 장에 자세히 설명한 것처럼 이 상유전상은 KNN의 치환을 통해 BNT-BT 시스템의 고온 에르고딕 완화형 강유전상이 상온으로 유도된 것임이 밝혀졌다 [67].

여기서 잠깐 BNT-BT-KNN 시스템에 대한 보다 명확한 이해를 위해 완화형 강유전체에 대해 간략하게 확인해 보자. 그림 11은 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;  $T_{Burns}$ ) [73, 74]에 이르면, 유전상수가 증가하면서 상유전에서는 나타날 수 없는 복굴절 등과 같은 성질이 발현되기 시작한다.

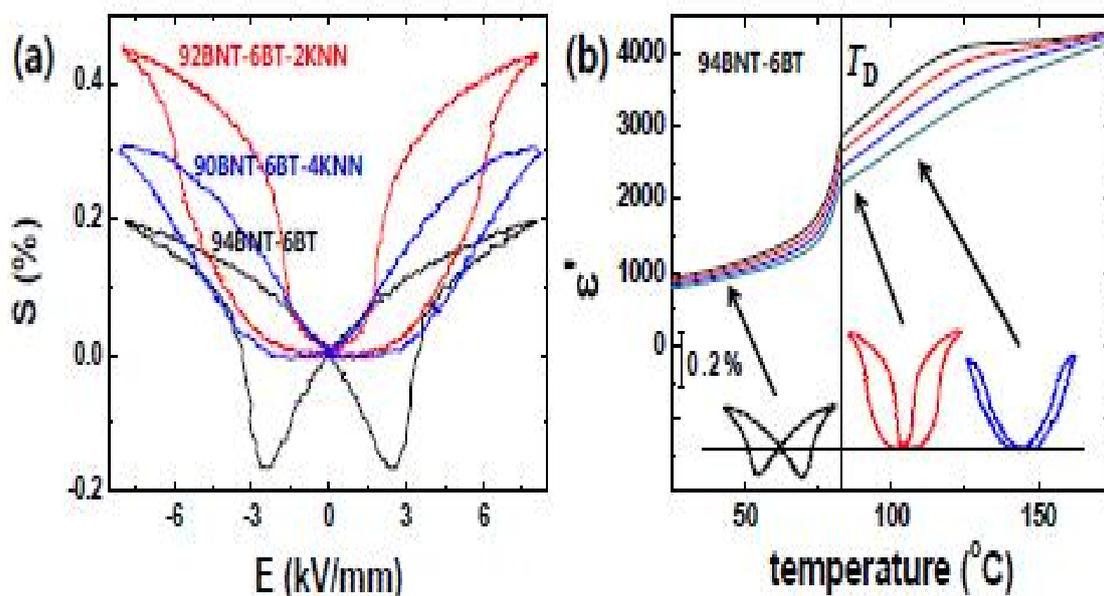


Figure 11.(a)Electric-field-induced bipolar strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of giant strain. (b) Temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the depolarization temperature ( $T_D$ ) [63].

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 [75]. 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 [77, 78] 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 [77,79]. 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 [63]. 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 15 우측 하단 insetdiagram 참고).

그림 13(b)는 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT의 분극 처리 후 측정된 온도에 따른 유전상수 변화 및 온도에 따른 변형이력곡선이다. 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT가 분극 처리 후 강유전상으로 전이했음을 억제된 유전상수의 주파수 의존성 및 전형적인

나비모양 변형 곡선을 통해 확인할 수 있다. 여기서 분극 처리된 94BNT-6BT를 탈분극 온도 이상으로 가열해서 측정한 변형 이력곡선을 주목해보자. 이 온도 영역에서 재료의 상태는 에르고드 완화체인데, 그 변형 이력곡선의 모양이 92BNT-6BT-2KNN의 그것과 정확하게 일치함을 확인할 수 있다. 이는 BNT를 KNN으로 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 [80].

## 2-9. 무연압전 세라믹 복합소재 (Lead-free piezoelectric ceramic composites)

현재까지 개발된 대부분의 무연압전소재는 3~4 kV/mm 이하의 저전계특성이 낮아 실제 활용에 어려움이 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 무연압전세라믹스를 복합소재로 하는 방법이 큰 화두로 떠오르고 있다. 높은 유전율을 가지는 강유전체를 낮은 유전율을 가지는 릴렉서에 분산시킨 세라믹복합소재가 Lee [14,15] 등에 의해 처음 소개되었다. 이 연구에 의하면 강유전체와 릴렉서로 이루어진 복합소재에 외부전계가 가해졌을때, 유전율이 높은 강유전체가 릴렉서보다 높은 내부전계를 가지게 되고 이러한 효과가 릴렉서의 상전이를 돕게 되어 저전계 전계 유기 변형률이 향상된 결과를 보여주었다. 게다가, Choi 등이 연구한 core-shell 구조로 이루어진 (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> 세라믹스에서 3.5 kV의 저전계에서 1030 pm/V의 매우 높은 normalized strain ( $d_{33}^*$ ) 값을 보여준 연구결과도 매우 흥미롭다 [81]. 이 연구에서는 (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> 압전세라믹스가 relaxor core와 paraelectric shell의 core-shell 구조가 저전계에서의 높은 변형율에 기인했다고 밝혔다. 이러한 최근의 경향으로 볼 때, 앞으로 무연압전세라믹스로 구성된 세라믹 복합소재가 기존의 상용 PZT의 저전계에서의 고변형 및 저이력특성을 따라잡을 수 있는 중요한 열쇠라 생각된다.

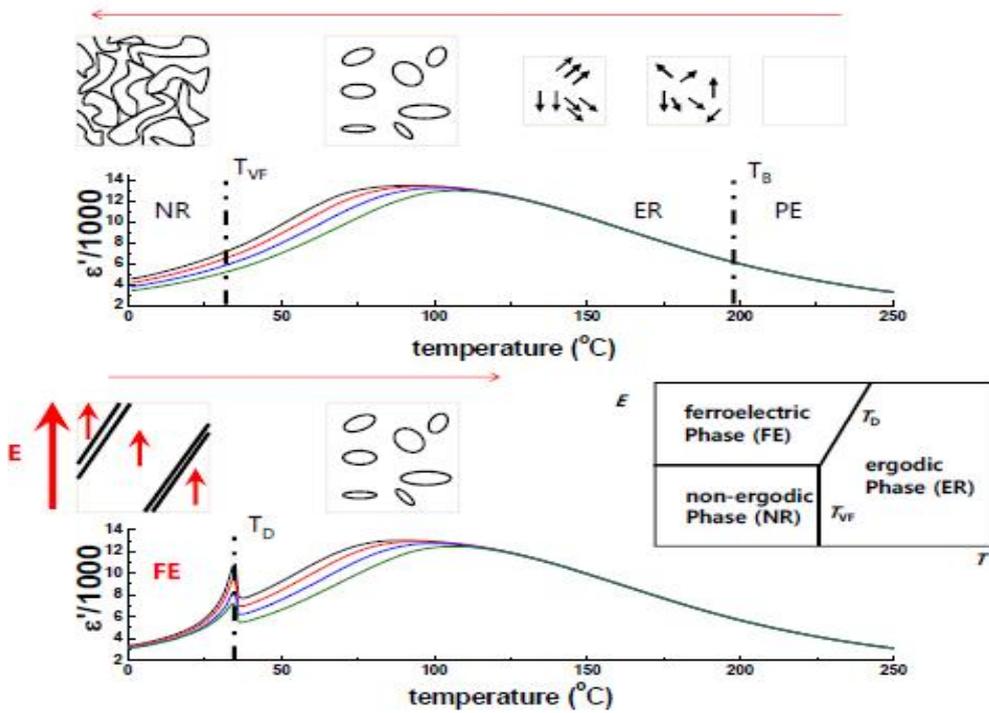


Figure 12. Schematic illustration summarizing the current understanding of relaxor ferroelectrics (PE: paraelectric, ER: ergodic relaxor, NR: nonergodic relaxor, FE: ferroelectric) [21]

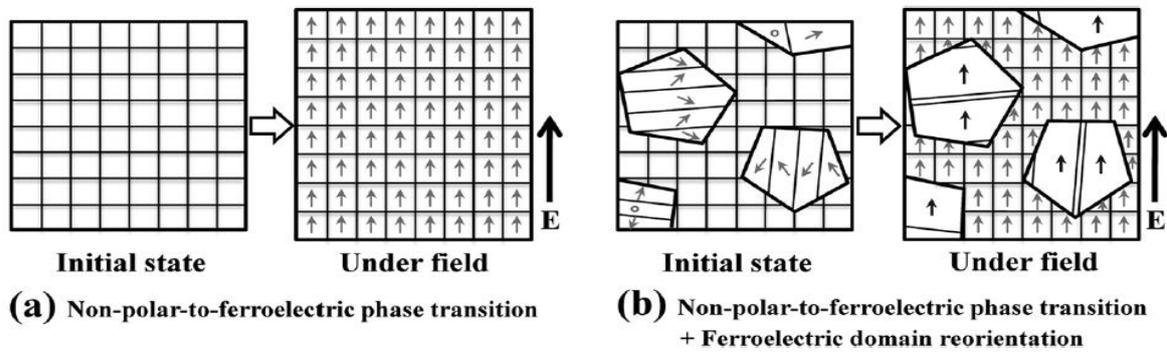


Figure 13. Schematics of the polarization process in (a) polycrystalline materials showing electric field-induced phase transition and (b) polycrystalline materials consisting of ferroelectric large grains and non-ferroelectric small grains showing electric field-induced phase transition [14,15].

Table 4, Properties of lead-free piezoceramic composites

연도	연구기관	조성	$\epsilon_r$	$S_{max}/E_{max}$ (pm/V)	참고 문헌
2011	Shanghai Jiaotong	$N_{42}B_{48}T_{93}-7BT$	1500	700	82

	University				
2012	KERI	94BNKT-6BT-BNT	1421	520	15
2012	KIMS,KERI, UOU	$0.96$ $(K_{0.51}Na_{0.47}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3-0.04CaZrO_3$	-	1030	81
2013	TUD	$(0.94-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-$ $0.06BaTiO_3-xK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	-	680	83
2016	UOU	BNKT-3LF/BNKT	-	460	84
2017	UOU	BNKT-2LF/BNKT	-	680	85
2017	UOU	$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3-$ $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	-	560	113
2018	Sichuan University	$[Bi_{0.5}(Na_{0.82-x}K_{0.18}Li_x)_{0.5}](1-y)Sr_y(Ti_{1-z}Ta_z)O_3$	-	883	114
2018	Hangzhou Dianzi University	$0.92(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-0.06BaTiO_3-0.02$ $(K_{1/2}Na_{1/2})NbO_3:6\text{ wt}\% Bi_4Ti_3O_{12}$		550	115

## 2-10. 조성불균일성에 따른 변형특성 변화

무연압전세라믹으로 구성된 복합소재들의 연구결과 중 Groh 등이 연구한 BNT-계 연구보고에서는 크게 언급되지 않았지만 무연압전세라믹 복합소재가 조성불균일성을 가지는 것을 알 수 있으며, 이때 기존 매질조성보다 저전계 전계 유기 변형율이 향상된 결과를 보여주었다.[83]

또한 Koruza 등이 연구한 core-shell 구조를 가지는 BNT-계 무연압전세라믹의 연구결과를 살펴보면 인위적인방법으로 조성불균일성을 주었을때 동일한 조성일지라도 하더라도 형성되는 core-shell 구조가 다르며, 형성되는 조건에 따라 나타나는 전계유기변형특성 역시 다르다는 것을 보고하였다.[107] 따라서 조성불균일성 역시 전계유기변형특성에 PZT의 저전계에서 나타나는 고변형특성을 따라 잡을 수 있는 또다른 중요한 열쇠라 생각된다.

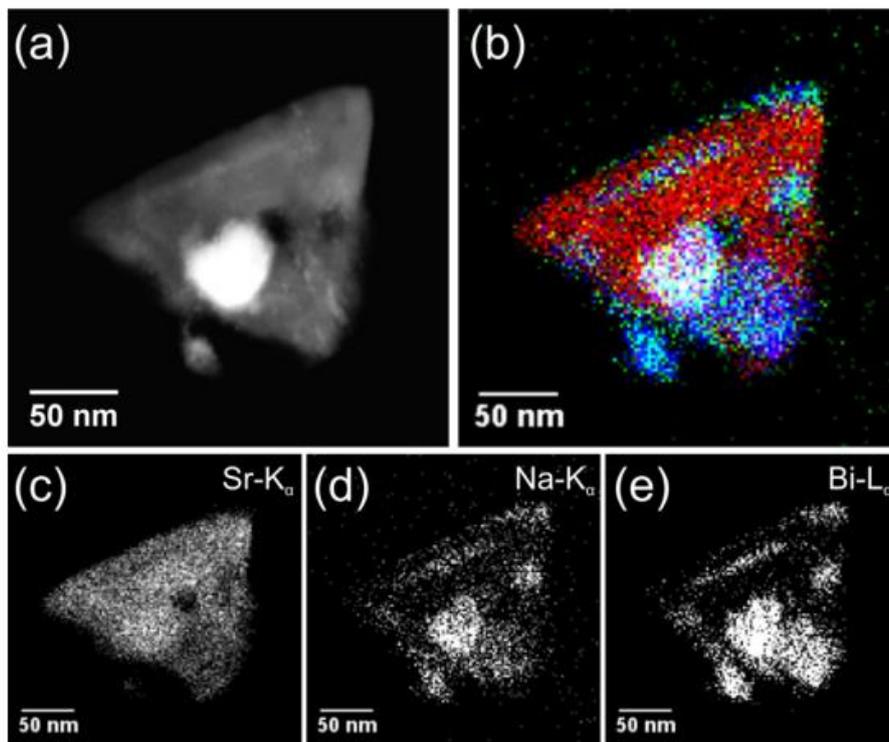


Figure 14. (a) High-angle annular dark-field image of calcined powder particle with a core-shell structure. (b) Composite EDX map (red : Sr-K $\alpha$ , green : Na-K $\alpha$ , blue : Bi-L $\alpha$ ). (c) Sr-K $\alpha$ , (d) Na-K $\alpha$ , (e) Bi-L $\alpha$ .

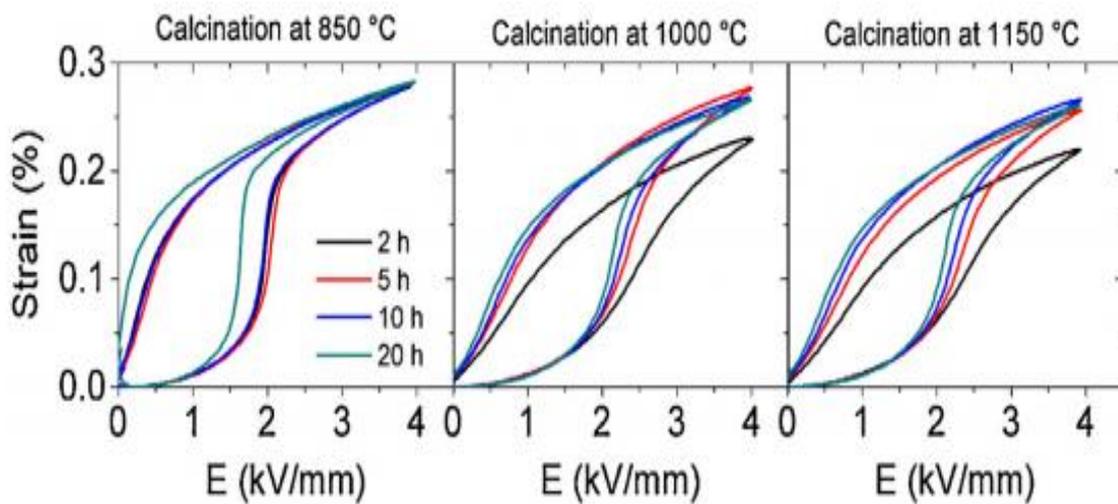


Figure 15. Unipolar strain response of the BNT-ST samples, processed at different conditions (measured at 1Hz).

### 3. 실험방법

#### 3-1. 세라믹 시편 제작

##### 3-1-1. 원료분말의 합성

본 실험에서 사용된 원료분말은 High Purity 사의 99 % 이상의 고순도 분말로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$  이며, 100 °C 에서 24 시간동안 건조하여 수분을 충분히 제거하였으며, 그 순도와 제원을 표 5 에 나타내었다.

이로부터 첫번째로  $\text{BNST}100x(x = 0.26, 0.28, 0.30)$ 완화형 강유전체 (relaxor) 세라믹스에 강유전체  $0.99\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3-0.01\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ZrO}_2$  (BNKT22-1BCZ),  $0.99\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3-0.01\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{ZrO}_2$  (BNKT18-1BCZ)

의 첨가량을 변화시켰다. 두번째로  $\text{BNST}100x(x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.25, 0.26, 0.28, 0.30)$ 을 제작하여 평균 BNST25 가 되게 합성하는 방법을 이용하여 세라믹 복합소재 제작을 시도하였다. 원료합성분말을 통한 세라믹 시편 제작공정도는 그림 16 에 나타내었다.

Table 5. Specification of starting powders

Raw materials	Company	Purity (%)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	High Purity	99.9
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	High Purity	99.9
$\text{K}_2\text{CO}_3$	High Purity	99.99
$\text{TiO}_2$	High Purity	99.9
$\text{Ba}_2\text{CO}_3$	High Purity	99.9
$\text{Ca}_2\text{CO}_3$	High Purity	99.9
$\text{ZrO}_2$	High Purity	99.9
$\text{SrO}_2$	High Purity	99.9

##### 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  $\text{ZrO}_2$  볼 (3 mm $\phi$ , 5 mm $\phi$ )을 사용하였으며, 분산 용매로는 에탄올을 사용하였다. 볼통의 회전속도는 380 rpm 이며

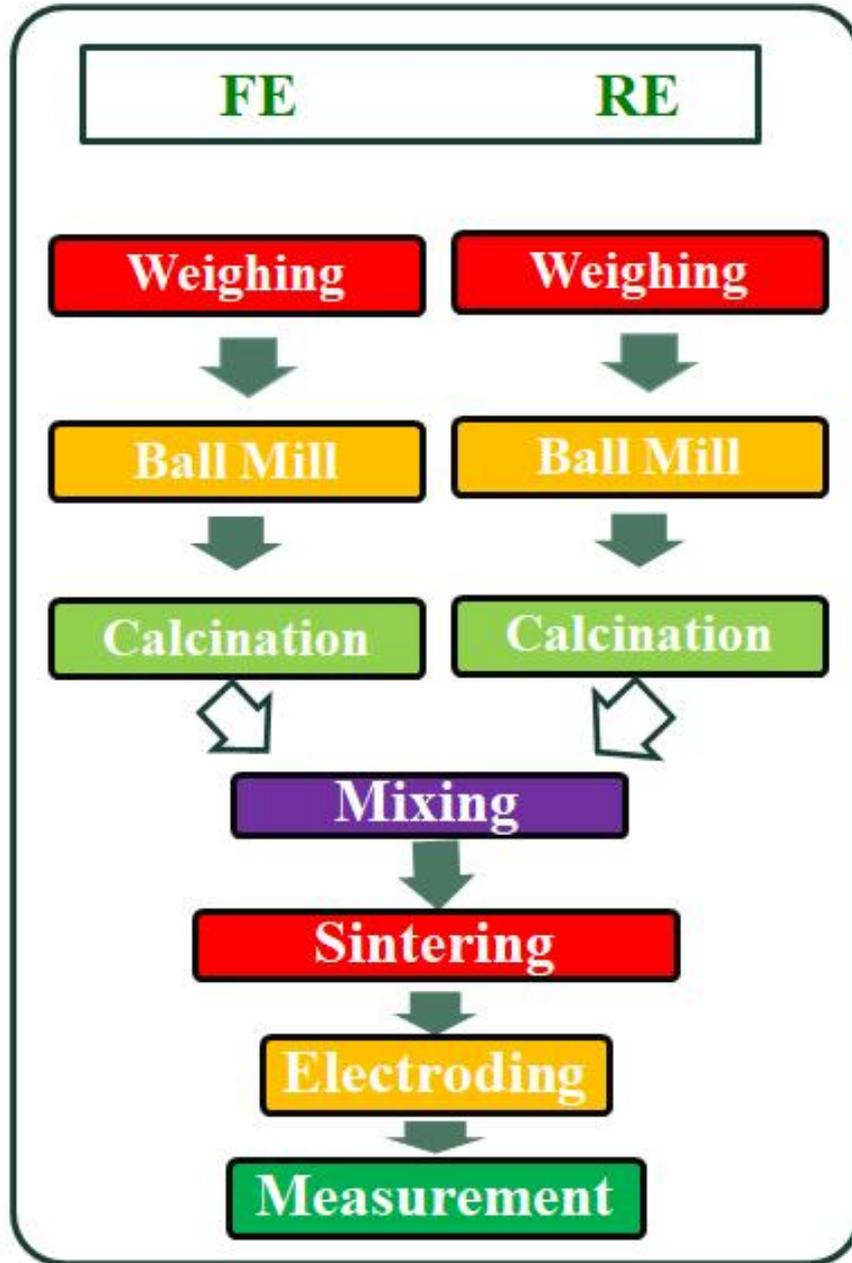


Figure 14. Experimental procedure

24 시간 동안 혼합하였다. 혼합과정을 거친 슬러리는 건조기에서 24 시간 건조하였다. 볼밀링 과정에서 회전속도 변화에 따른 영향을 그림 17 에 나타내었으며, 식 (3-2)로 표현 할 수 있다.

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

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

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

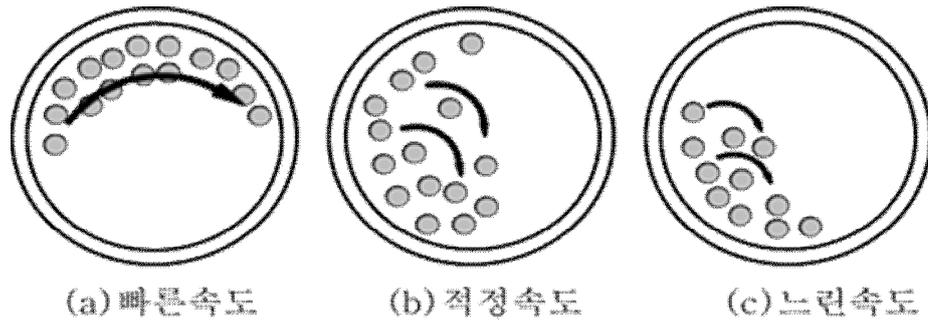


Figure 17. Schematic of ball mill process

### 3-1-3. 하소

BNKT, BNKT2LF 그리고 BNKT3LF 세라믹스의 하소는 각각 건조된 슬러리를 이용하여 850 °C 에서 2시간 동안 1회 하소하여 합성하였다. 승온속도는 5 °C /min 이었으며 뚜껑을 덮은 알루미나 도가니를 사용하였다.

### 3-1-4. 혼합 및 성형

각각의 하소된 BNST분말에 BNKT하소분말을 첨가하여 유발과 유봉을 이용하여 고루 섞어줌으로서 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말은 성형하기 전 성형성을 증가시키기 위해 10 wt% PVA를 2g당 한 방울 첨가하였다.

### 3-1-5. 소결

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

### 3-1-5. 밀도 및 수축률

밀도는 물질을 구성하는 요소들의 크기와 질량, 결정 내 원자들이 채워져 있는 정도, 미세구조 내에 존재하는 기공율에 의하여 결정되며,  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$  세라믹의 밀도 및 수축률은 재료의 물성을 평가하는 면에서 매우 중요한 요소 중 하나이다.

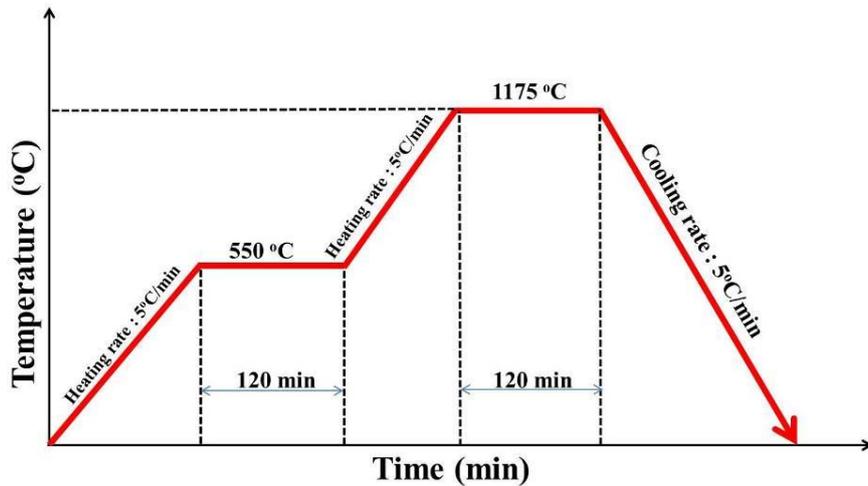


Figure 18. Firing cycle for the bulk type piezoelectric ceramics

소결공정 후 KSL3114 규격에 의한 방법으로 시편을 준비하여 BNKT 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,  $\rho'$  는 물의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)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 결정구조 및 미세구조 관찰

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  $20^\circ \sim 80^\circ$  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 Polishing 하여 시편의 소결온도 100°C 아래에서 30 분간 Thermal etching 하여 주사전자현미경 (JEOL 사, 모델명:

(JSM-820)으로 관찰하였으며, 소결체의 평균입자 크기는 line intersect method 를 이용하여 구하였다.

### 3-3. 세라믹의 유전특성

시편의 비유전율 ( $\epsilon$ )은 impedance analyzer (HP4194A)와 RLC meter (PM 6303)를 이용하여 상온 및 온도 변화 (30 °C~500 °C)에 따른 정전용량을 1 kHz 에서 측정한 다음 식 (3-7)에 의해 구하였으며, 그림 19 에 유전율 측정을 위한 장비의 모식도를 나타내었다.

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

여기서  $C$  는 정전용량 (F),  $t$  는 두께 (m),  $A$  는 전극면적( $m^2$ ),  $\epsilon_0$  는 진공의 유전율 ( $8.854 \times 10^{-12}F/m$ )를 나타낸다.

### 3-4. P-E 이력곡선

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 20)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.

본 실험에서는 그림 20 와 같이 개선된 Sawyer-Tower 회로를 직접 제작하여 사용하였으며, 슬라이드스로 교류전기장(60Hz)을 인가하여 오실로스코프(TDS-210 Tektronix)를 RS-232C 케이블로 컴퓨터와 연결하여 측정하였다.

### 3-5. 전계인가 유도 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 12mm, 두께 1mm 의 disk 시편 양면에 Screen printing 공법으로 도포하였다.

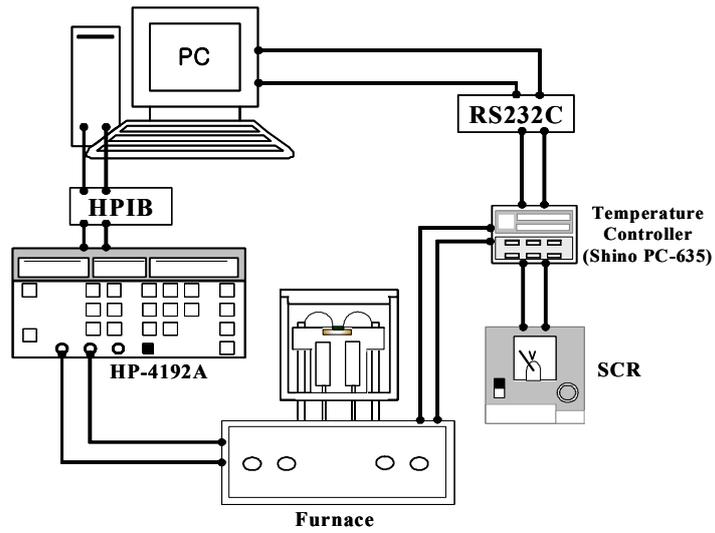


Figure 19. Schematic of HP4194A impedance analyzer for dielectric constant

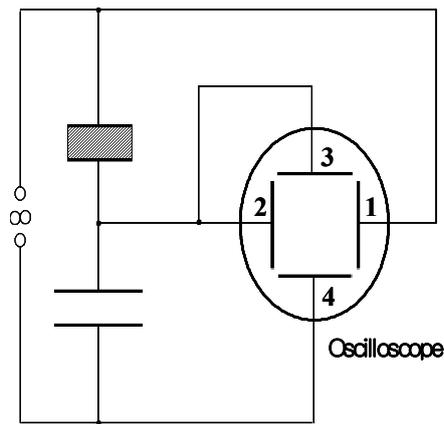


Figure 15. Sawyer-Tower circuit diagram for measurement of  $P-E$  hysteresis loop

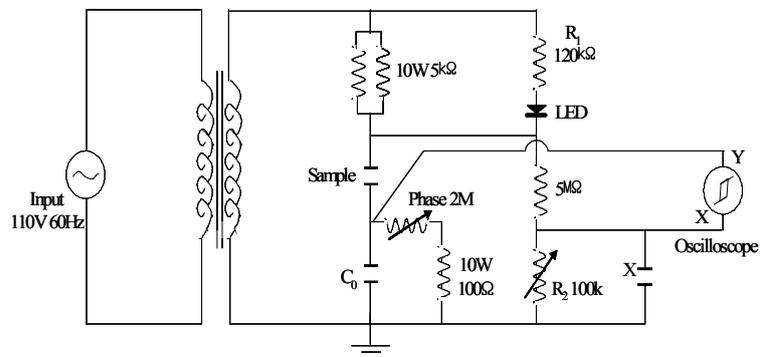


Figure 21. Diagram of improved Sawyer-Tower circuit

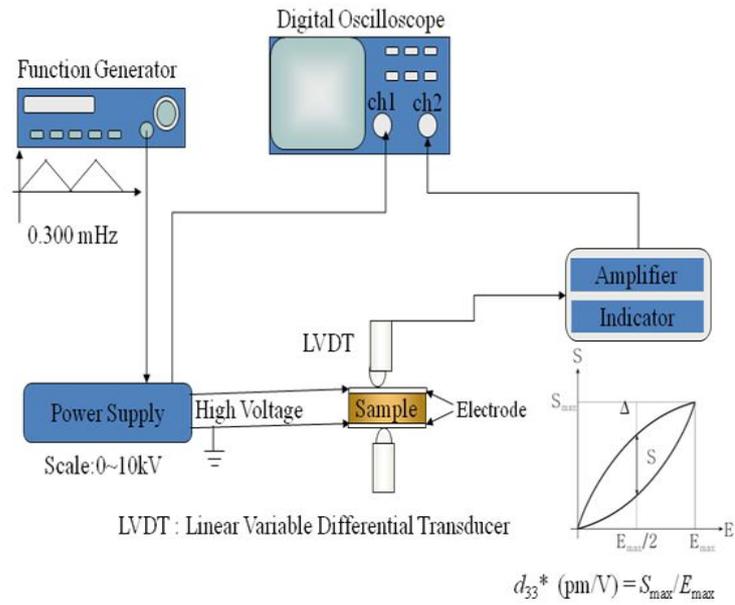


Figure 22. Block diagram of strain measurement setup

인가한 전계의 범위는 3~6kV/mm 이며, function generator (Agilent, 33250A)와 high voltage ac power supply (Trek, 610E)를 이용하여 300 mHz 의 frequency 로 triangular shape 을 이용하여 unipolar 와 bipolar 의 전계를 인가하였다. 시편을 test 하는 동안 아크 (arc) 발생을 억제 하기 위하여 액상 절연 flour-inert (FC-30, 3M, St.paul, MN)에 충분히 잠기게 하였다. 개략적인 전계인가 유도 변형 (strain) 측정 장비를 그림 22 에 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 세라믹-세라믹 복합소재 제작용 매질, 씨앗조성 합성 연구 선정

본 연구에서는 저전계에서 고변형을 가지는 세라믹-세라믹 복합소재 개발을 위하여 아래와 같이 다양한 조성을 가진 매질(Matrix) 및 씨앗(Seed) 조성들을 합성하는 연구를 수행하였다. 이를 위하여 각각 합성된 매질과 씨앗조성의 소결, 유전 및 전계유기 변형률 특성을 측정하여 비교에 대해 분석하였다. 본 연구에서 선정한 각각의 후보 조성을 아래에 나타내었다. 소결온도의 경우 Lee [103], Hong [104]이 Ceramic International 에 보고한 문헌을 참고하여 1175°C 에서 소결을 진행하였다.

매질 조성 :  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  (BNST100 $x$ ,  $x = 0.26, 0.28, 0.30$ )

씨앗 조성 :  $0.99\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.01(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZrO}_3)$  (BNKT22-1BCZ),  
 $0.99\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.01(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{ZrO}_3)$  (BNKT18-1BCZ)

#### 4-1-1. 수축률 변화

매질 소재 후보군인 BNST100 $x$  세라믹스 ( $x=0.26, 0.28, 0.30$ )와 Seed 소재 후보군인 BNKT22-1BCZ, BNKT18-1BCZ 세라믹스의 수축률 변화를 그림 23 에 나타내었다. 본 연구를 위한 모든 시편은 1175 °C에서 2 시간동안 소결하였으며, 측정된 매질과 씨앗 조성에서 모두 15.0%~15.3%의 높은 수축률을 얻었다. 이러한 결과로부터 소결온도 1175°C가 BNT 계 무연 압전 세라믹스의 소성온도로 적당함을 확인하였다.

#### 4-1-2. 유전 특성

매질 조성인 BNST26, BNST28, BNST30 과 씨앗 조성인 BNKT22-1BCZ, BNKT18-1BCZ 의 상온 유전특성 및 손실을 그림 24 에 나타내었다. 매질 조성인 BNST26, BNST28, BNST30 세라믹의 유전율 ( $\epsilon_r$ )은 각각 1314, 1326, 1317 이었으며, 씨앗 조성인 BNKT22-1BCZ, BNKT18-1BCZ 는 각각 1210 및 1173 으로 이전에 보고된 바와 흡사하였다 [84]. 유전손실 ( $\tan \delta$ )은 모든 조성에서 비교적 일정한 값으로 나타났으며, 조성변화에 따른 변화는 크지 않았다. 일반적으로 유전율은 임계온도 ( $T_c$ ) 아래에서 grain size 가 줄어들어 따라 감소되므로

[85], 이와 같은 사실로 유추해볼 RE 후보군간의 grain size 차이는 크지 않을 것으로 예상되며, FE 후보군간의 grain size 역시 큰 차이가 나지 않을 것으로 예상된다. 다만 RE 및 FE 후보군간의 grain size 는 차이가 날 것으로 예상된다.

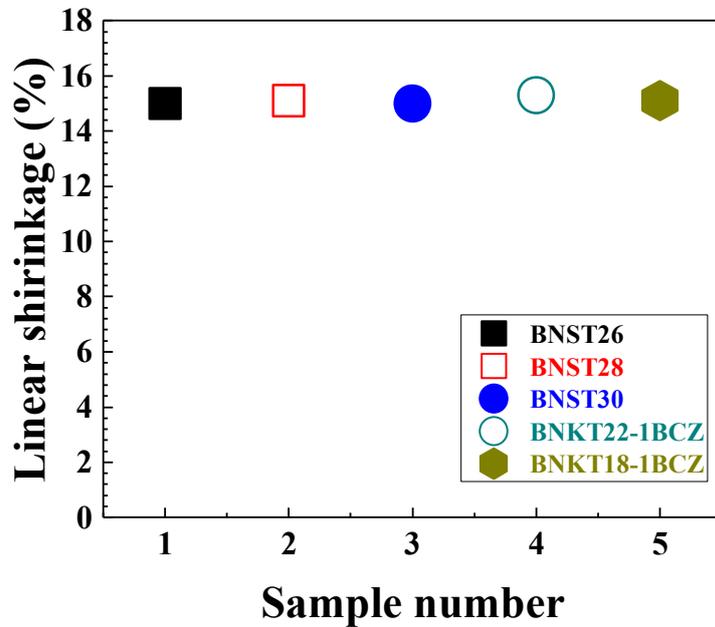


Figure 23. Linear shirankage of matrix and seed materials

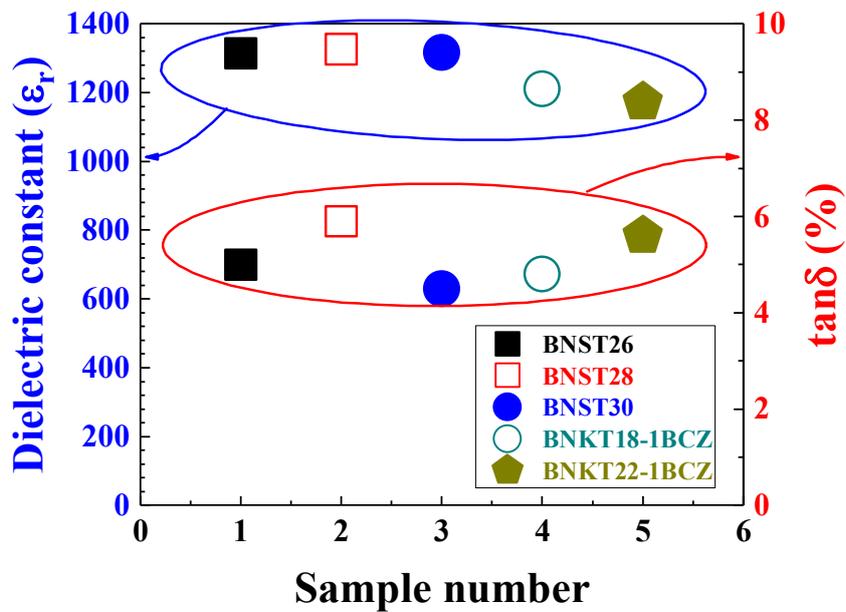


Figure 24. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of various piezoelectric ceramics for matrix and seed materials

### 4-1-3. 전계유기변형특성

매질 소재 후보군과 씨앗 소재 후보군의 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 25, 26 에 나타내었다. BNST100x 세라믹스의 bipolar  $S-E$  loop 는 이전에 보고된 무연계 거대변형 재료의 bipolar  $S-E$  loop 를 나타내었으며 [37-40, 42-43, 97-101], BNKT18-1BCZ 과 BNKT22-1BCZ 세라믹스는 전형적인 FE 의 나비모양 형상을 나타내었다 [41, 84-90]. 다만 전계인가 유도 변형을 값이 ( $S_{max}/E_{max}$ ) 매질 소재 후보군에서는 BNST28 세라믹스에서 가장 높은 값을 얻었으며, Seed 소재 후보군에서는 BNKT18-1BCZ 세라믹스가 BNKT22-1BCZ 세라믹스에 비해 우수한 FE 의 형상을 나타내었다.

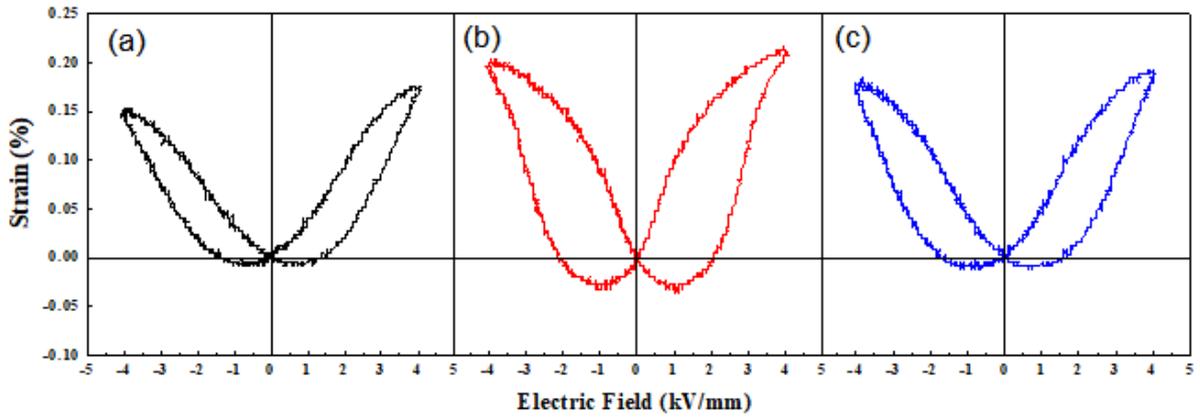


Figure 25. Bipolar  $S-E$  curve for (a) BNST26, (b) BNST28 and (c) BNST30 ceramics as matrix materials

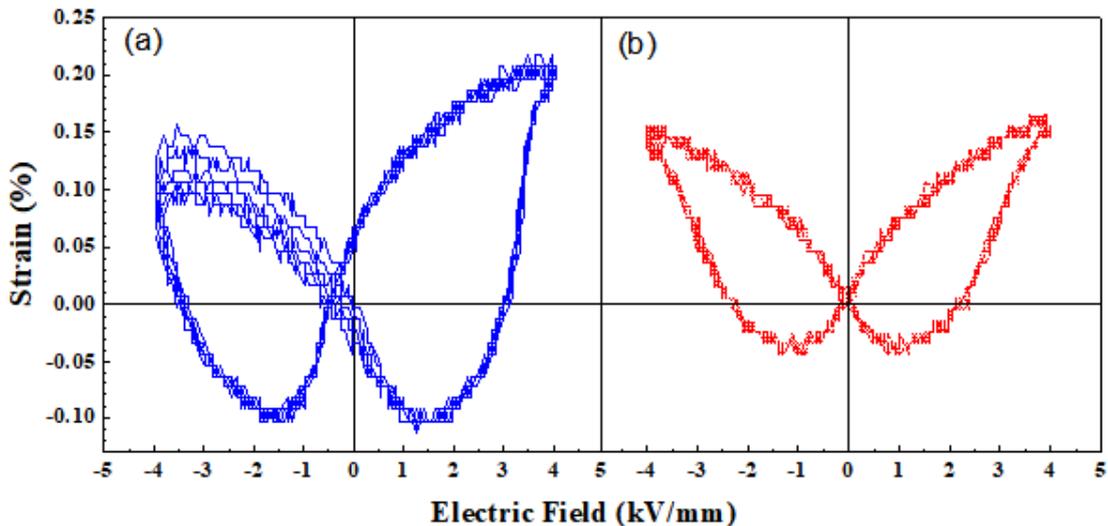


Figure 26. Bipolar  $S-E$  curves for (a) BNKT18-1BCZ and (b) BNKT22-1BCZ ceramics as seed materials

#### 4-1-4. 요약

본 연구에서는 저전계에서 고변형을 가지는 세라믹-세라믹 복합소재 개발을 위한 매질 및 씨앗 조성 선정을 위해 각 매질 조성과 씨앗 조성의 소결특성, 유전 및 압전 특성에 대해 분석하였다. 그 결과 모든 매질 소재 후보군이 전형적인 RE 특성을 가지는 것을 확인 할 수 있었으며, 그 중 BNST28 조성이 가장 높은 전계유기변형특성을 나타내었다. 씨앗 소재 후보군에서는 두 조성모두 강유전특성을 가지는 것을 확인 할 수 있었으며, BNKT18-1BCZ 조성이 상대적으로 더 높은 강유전성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 RE 조성의 경우 BNST28 이 FE 조성의 경우 BNKT18-1BCZ 이 적합할 것으로 기대된다.

#### 4-2. 복합소재 제작연구

본 연구에서는 저전계에서 고변형 특성을 가지는 세라믹-세라믹 복합소재 개발을 위해 씨앗 변화에 따른 세라믹-세라믹 복합소재의 전기적특성변화와 매질 변화에 따른 세라믹-세라믹 복합소재의 전기적특성변화에 대해 분석하였다.

##### 4-2-1. 씨앗 변화에 따른 복합소재 특성 변화

우선 씨앗 변화에 따른 복합소재의 특성 변화를 분석하기 위해 매질 소재를 BNST28 로 고정하고 씨앗 소재를 BNKT18-1BCZ, BNKT22-1BCZ 로 변화시킨 뒤 소결특성, 유전 및 압전 특성에 대해 분석하였으며, 본 연구에서 사용한 복합소재 조성은 아래와 같이 나타내었다.

복합소재 조성:  $[(1-x)\text{BNST28}/x\text{BNKT18-1BCZ}, x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 1]$ ,  $[(1-x)\text{BNST28}/x\text{BNKT22-1BCZ}, x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 1]$

##### 4-2-1-1. 수축률 변화

BNKT18-1BCZ 와 BNKT22-1BCZ 를 무게분율 0%, 10%, 20%, 30%, 100%로 첨가하여 제작된 복합소재의 다른 세라믹 복합소재의 수축률 변화를 그림 27 에 나타내었다. 1175 °C에서 2 시간동안 소결하였으며, 수축률은 15.1~15.6%로 큰 차이가 나타나지 않았다.

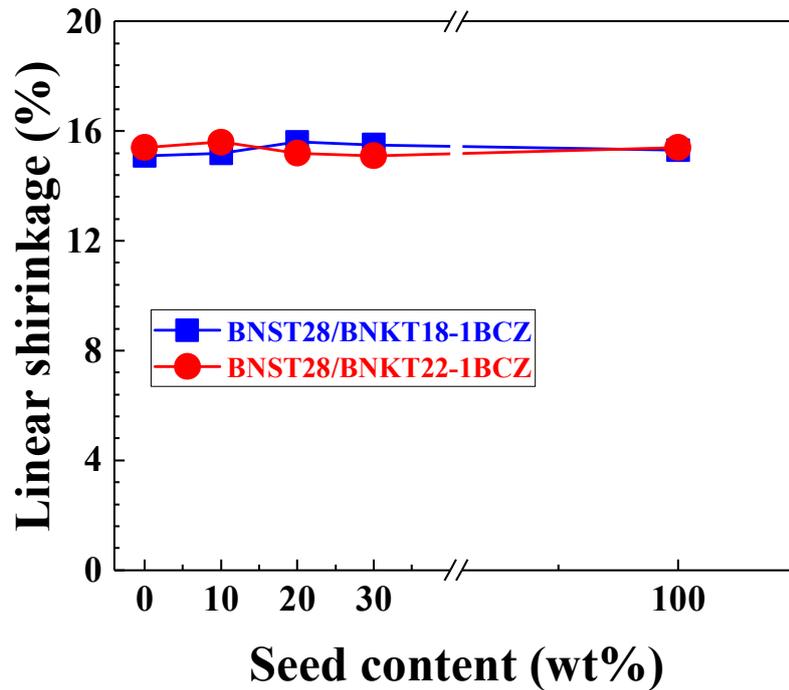


Figure 27. Linear shrinkage values of BNST28/BNKT18-1BCZ and BNST28/BNKT22-1BCZ ceramic composites as a function of seed content

#### 4-2-1-2. 유전 특성

0.99BNKT-0.01BCZ 조성에 Na, K 의 함량 변화에 따른 세라믹 복합소재의 밀도 변화를 그림 28 에 나타내었다. BNST28T 에 각각 BNKT18-1BCZ 와 BNKT22-1BCZ 무게분을 10%, 20%, 30%로 첨가하여 제작된 복합소재의 유전율 ( $\epsilon_r$ )은 혼합전 매질 조성과 씨앗 조성의 유전율 값인 1326 과 1210 사이의 값을 얻은 것을 확인 할 수 있으며, 유전율이 seed 첨가량에 따라 점차 감소하는 경향성을 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 FE seed 의 첨가량에 따라 grain size 역시 작아질것으로 예상된다. 그리고 유전손실 ( $\tan \delta$ )의 경우, 씨앗 변화에 따른 변화는 거의 일어나지 않고 모든 조성에서 6%이하의 비교적 일정한 값으로 나타났다.

#### 4-2-1-3. 전계유기변형특성

BNST28/BNKT18-1BCZ 와 BNST28/BNKT22-1BCZ 세라믹 복합소재의 씨앗 조성 변화에 따른 unipolar strain curve 를 그림 29, 30 에 나타내었다. BNKT22-

1BCZ 조성을 씨앗으로 선택한 경우 씨앗 함량변화에 따라 매질 조성 대비 전계유기변형 특성 값이 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있지만, 씨앗 조성의 전계유기변형 특성 값보다 낮은 결과를 얻었다.

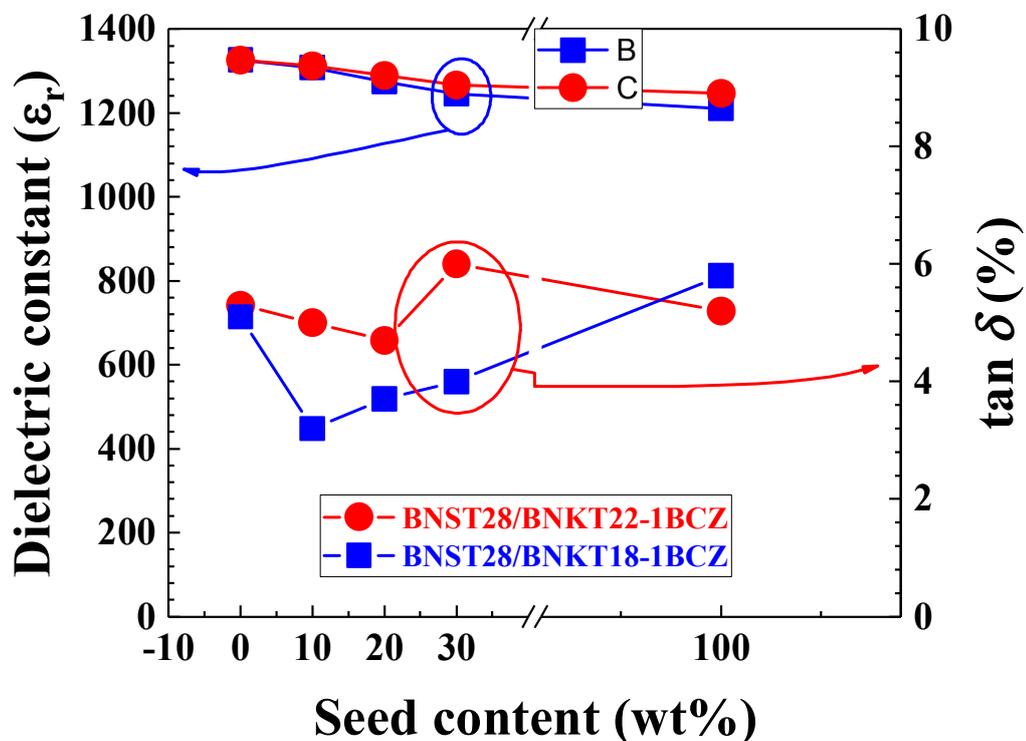


Figure 28. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) of BNST28/BNKT18-1BCZ and BNST28/BNKT22-1BCZ ceramic composites as a function of Seed content

하지만 BNKT18-1BCZ 조성을 씨앗으로 선택한 경우 20 wt%를 첨가하였을 때 3kV/mm 전계하에서 기존 매질과 씨앗조성보다 높은 전계유기변형 값을 얻은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 두 씨앗 조성 중 BNKT18-1BCZ 조성이 보다 더 우수한 강유전특성을 가지고 있기 때문인 것으로 보인다.

#### 4-2-1-4. 요약

본 연구에서는 저전계에서 고변형을 가지는 세라믹-세라믹 복합소재 개발을 위해 씨앗 변화에 따른 세라믹-세라믹 복합소재의 특성변화에 대해 분석하였다.

그 결과 상대적으로 더 우수한 강유전특성을 가지고 있는 BNKT18-1BCZ 조성이 저전계 특성을 개선하는 것으로 보아 복합소재의 씨앗에 더 적합한 것을 확인 할 수 있었다.

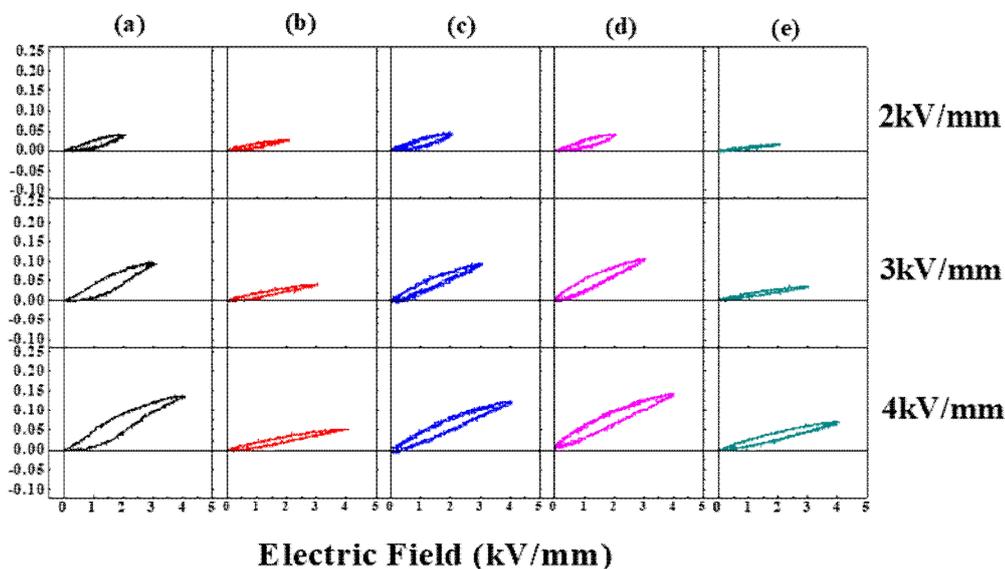


Figure 29. Unipolar  $S-E$  curve for BNST28/BNKT22-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a)  $f = 0$ , (b)  $f = 10$ , (c)  $f = 20$ , (d)  $f = 30$ , (e)  $f = 100$

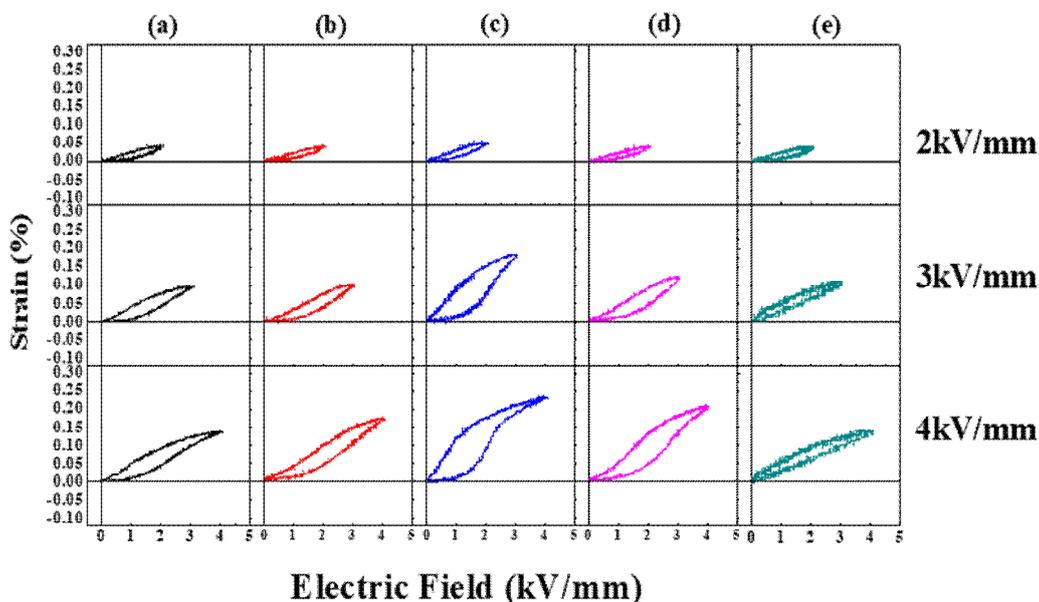


Figure 30. Unipolar  $S-E$  curve for BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a)  $f = 0$ , (b)  $f = 10$ , (c)  $f = 20$ , (d)  $f = 30$ , (e)  $f = 100$

#### 4-2-2. 매질 변화에 따른 복합소재 특성 변화

우선 매질 변화에 따른 복합소재의 특성 변화를 분석하기 위해 씨앗소재를 BNKT18-1BCZ 로 고정하고 매질 소재를 BNST26, BNST28 및 BNST30 으로 변화시킨 뒤 소결특성, 유전 및 압전 특성에 대해 분석하였다.

##### 4-2-2-1. 수축률 변화

씨앗 조성을 BNKT18-1BCZ 로 고정시킨 후 무계분을 0%, 10%, 20%, 30%, 100%로 매질 조성 BNST26, BNST28 및 BNST30 에 첨가하여 제작된 복합소재의 다른 세라믹 복합소재의 수축률 변화를 그림 31 에 나타내었다. 1175 °C에서 2 시간동안 소결하였으며, 14.9~15.8% 범위의 수축률 결과값을 얻었다.

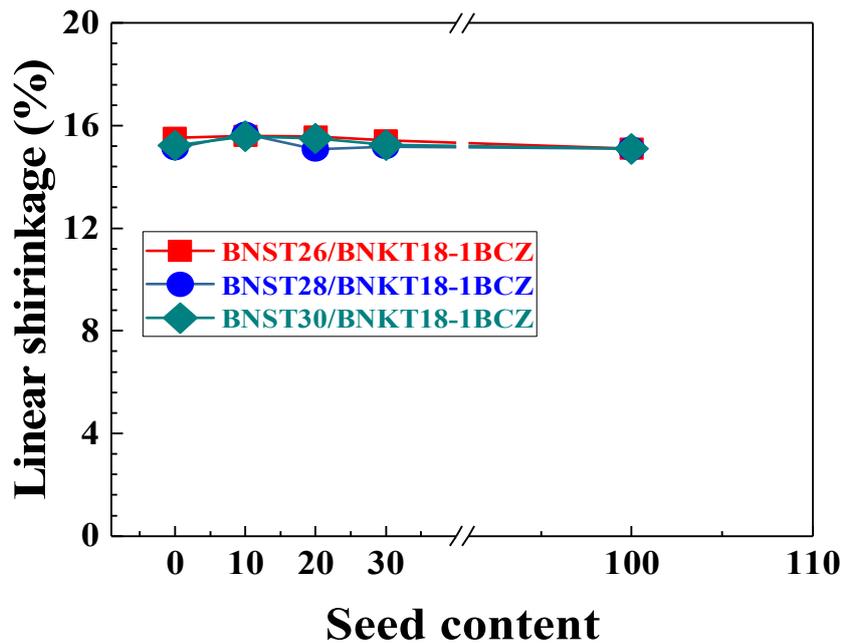


Figure 31. Shrinkage of BNST26/BNKT18-1BCZ, BNST28/BNKT18-1BCZ and BNST30/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of seed content

##### 4-2-2-2. X-선회절분석

그림 32-34 는 1175 °C에서 2 시간 동안 소결된 BNST26, BNST28 및 BNST30 과 그 복합소재의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. BNKT18-1BCZ 를 첨가하지 않은

BNST26, BNST28 및 BNST30 세라믹스는 기존에 보고된 relaxor 에서 볼 수 있는 유사입방정 (pseudocubic)상의 단일 (111) peak 을 확인할 수 있었고, 순수 BNST18-1BCZ 세라믹스는 정방정계 (tetragonal)와 능면체 (rhombohedral)의 상 공존영역인 MPB 영역임을 확인할 수 있었는데, 약 40° 와 46° 회절각에서 분리한 픽의 상태는 능면체 (rhombohedral)의 (111)/(1 $\bar{1}$ 1)면과 정방정계 (tetragonal)의 (002)/(200) 면으로 각각 나타난다 [30]. 매질 조성인 BNST26, BNST28 및 BNST30 에 씨앗 조성인 BNKT18-1BCZ 변화에 따른 XRD 패턴을 살펴보면 각각의 조성에서 BNKT18-1BCZ 조성의 함량이 늘어남에 따라 유사입방정 (pseudocubic)상의 단일 (111) peak 이 능면체 (rhombohedral)의 (111)/(1 $\bar{1}$ 1) peak 으로 점차 분리되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 결과는 relaxor (RE)내부에 ferroelectrics (FE) 입자가 분산되어 두 가지 상이 공존하기 때문으로 볼 수 있다.

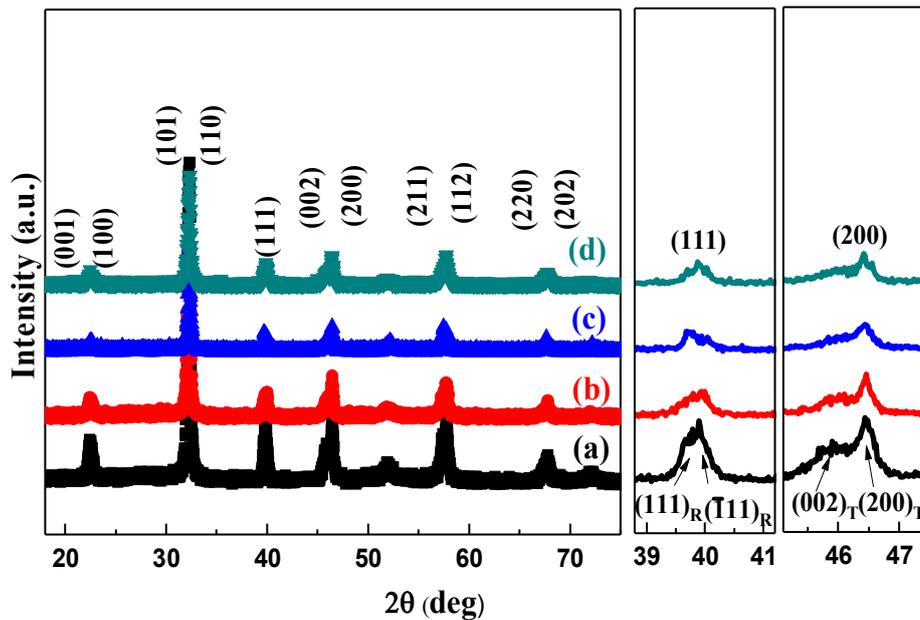


Figure. 32. X-ray diffraction patterns of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content, (a)  $f = 0\text{wt.}\%$ , (b)  $f = 10\text{wt.}\%$ , (c)  $f = 20\text{wt.}\%$ , (d)  $f = 30\text{wt.}\%$

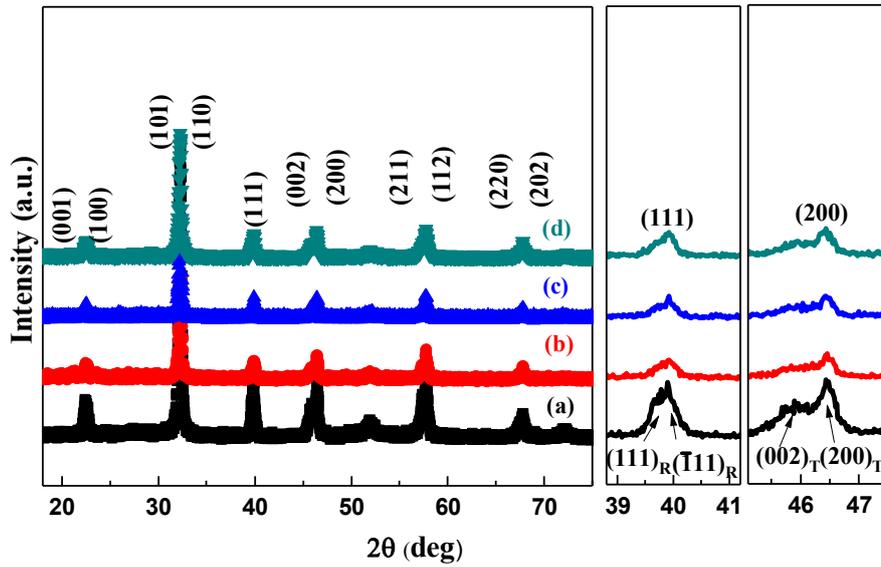


Figure. 33. X-ray diffraction patterns of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content, (a)  $f = 0\text{wt.}\%$ , (b)  $f = 10\text{wt.}\%$ , (c)  $f = 20\text{wt.}\%$ , (d)  $f = 30\text{wt.}\%$

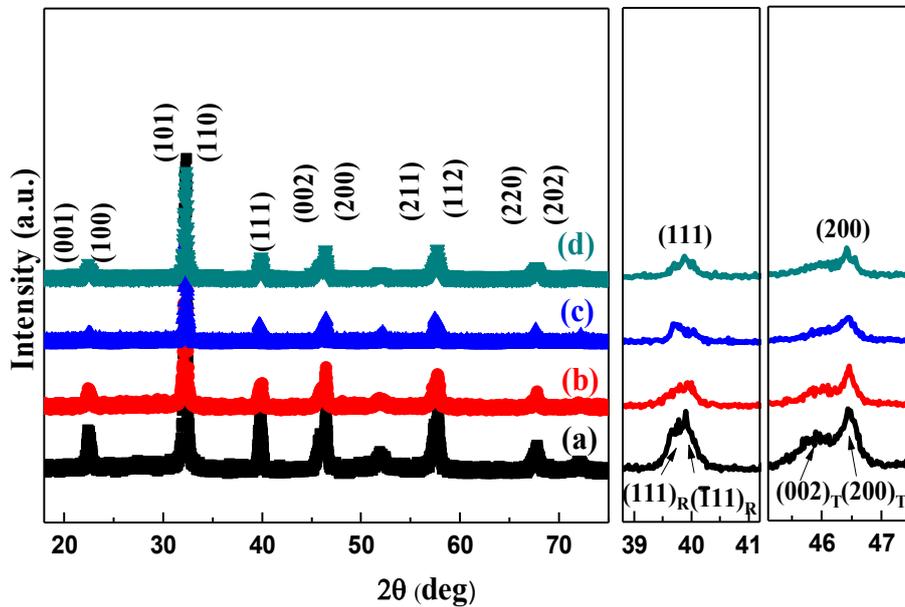


Figure. 34. X-ray diffraction patterns of BNST30/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content, (a)  $f = 0\text{wt.}\%$ , (b)  $f = 10\text{wt.}\%$ , (c)  $f = 20\text{wt.}\%$ , (d)  $f = 30\text{wt.}\%$

### 4-2-2-3. 미세구조 분석

1175 °C에서 2 시간 동안 소결한 BNST26/BNKT18-1BCZ, BNST28/BNKT18-1BCZ 및 BNST30/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 과단면을 FE-SEM 으로 관찰한 결과를 그림 35-37 에 나타내었다. FE-SEM 으로 관찰한 매질 소재인 BNST26, BNST28 및 BNST30 조성과 각기 다른 BNKT18-1BCZ 조성의 함량을 가진 복합소재의 경우 크게 다르지 않았다고 판단된다. 이는 매질 조성인 BNST26, BNST28 및 BNST30 과 씨앗조성인 BNKT18-1BCZ 의 구성된 원소의 차이가 크지 않기 때문으로 보인다. 다만 씨앗조성의 함량이 증가됨에 따라 grain size 가 점차 작아지는 것을 확인 할 수 있었다.

그리고 이들 재료를 이용하여 세라믹 복합소재를 만들기 위해 각각의 재료를 하소한 뒤 혼합하였기 때문에, 미세한 하소분말 ( $<1 \mu\text{m}$ )이 소결중 다소 혼합되었을 가능성도 배제하지 않을 수 없다. 이처럼 RE 와 FE 하소 분말을 혼합한 세라믹 복합소재의 경우, RE 상 과 FE 를 분명하게 구분하기 위해서 조금 더 다각적인 분석이 필요할 것으로 보인다.

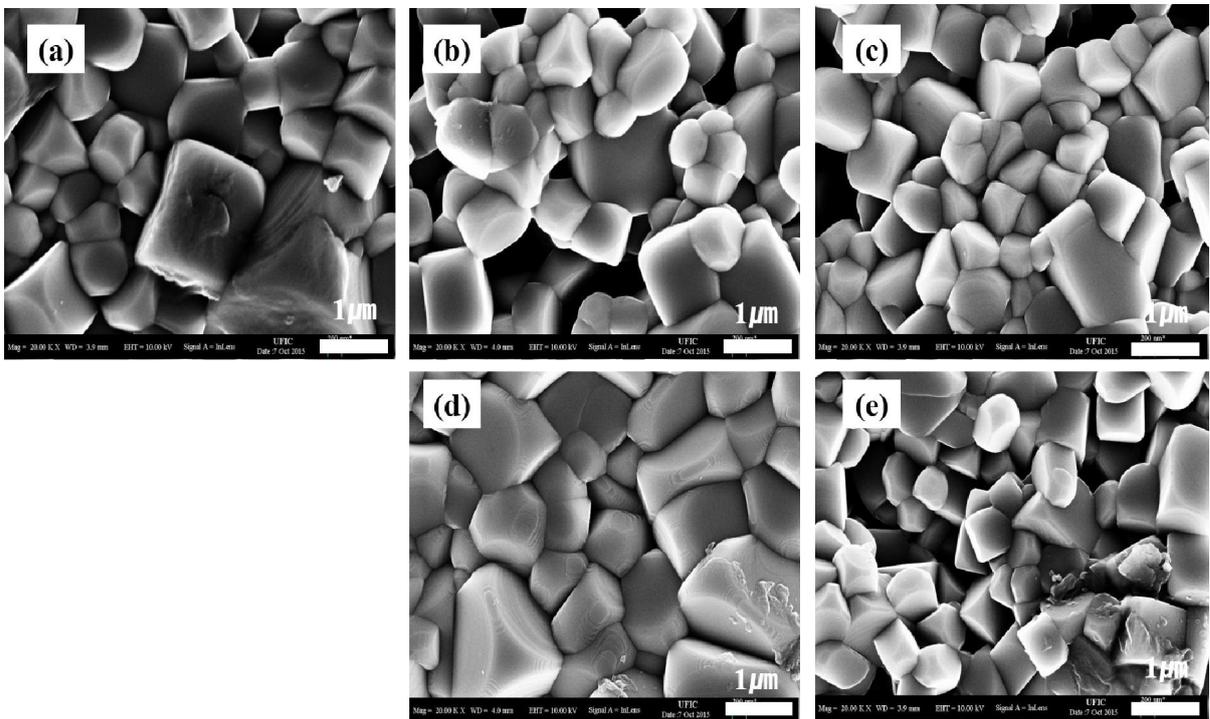


Figure 35. Surface micrographs of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a)  $f = 0 \text{ wt.}\%$ , (b)  $f = 10 \text{ wt.}\%$ , (c)  $f = 20 \text{ wt.}\%$ , (d)  $f = 30 \text{ wt.}\%$ , and (e)  $f = 100 \text{ wt.}\%$

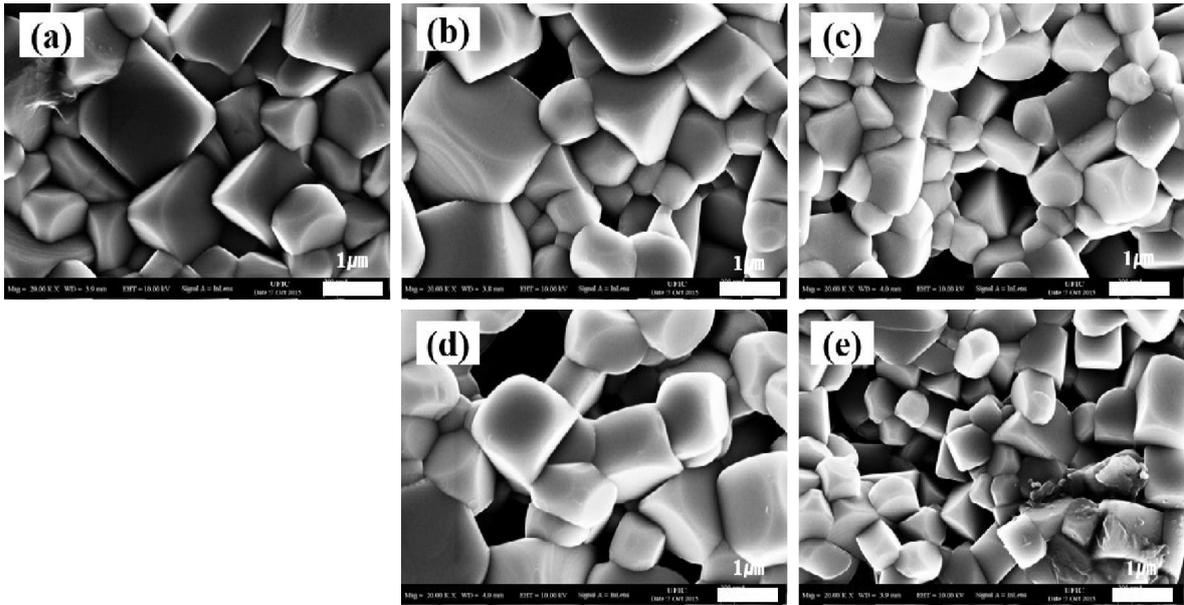


Figure 36. Surface micrographs of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a)  $f = 0$  wt.%, (b)  $f = 10$  wt.%, (c)  $f = 20$  wt.%, (d)  $f = 30$  wt.%, and (e)  $f = 100$  wt.%

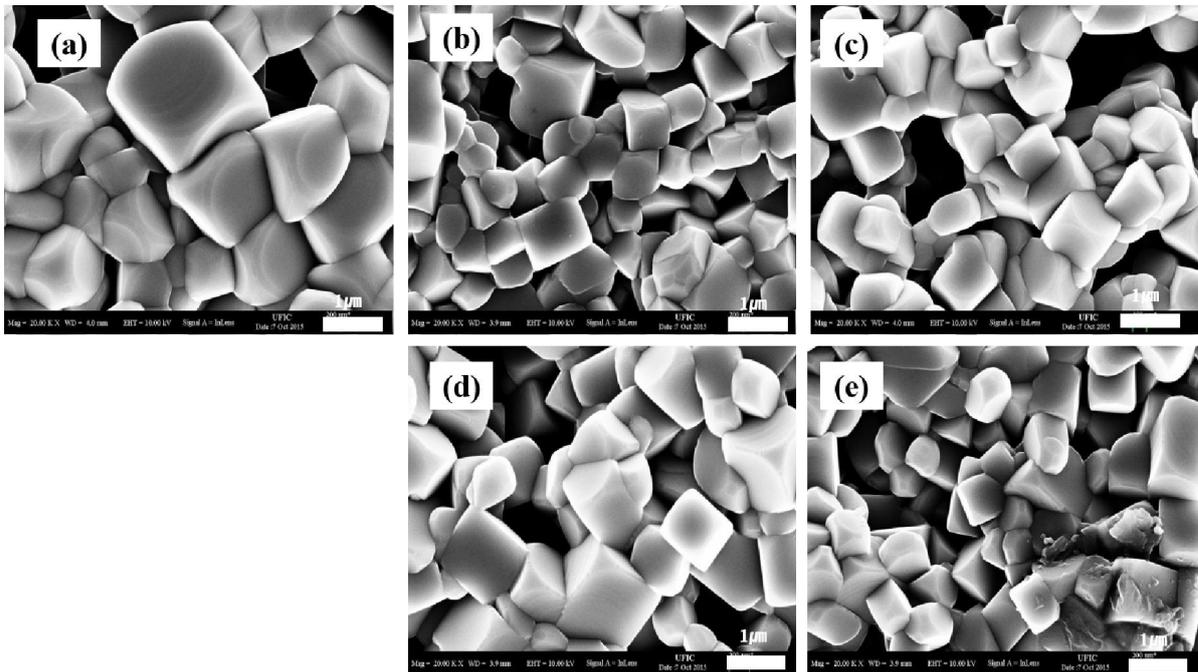


Figure 37. Surface micrographs of BNST30/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a)  $f = 0$  wt.%, (b)  $f = 10$  wt.%, (c)  $f = 20$  wt.%, (d)  $f = 30$  wt.%, and (e)  $f = 100$  wt.%

#### 4-2-2-4. 유전 특성

BNST26/BNKT18-1BCZ, BNST28/BNKT18-1BCZ 및 BNST30/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 BNKT18-1BCZ 조성의 함량 변화에 따른 상온 유전특성 및 손실을 그림 38 에 나타내었다. 매질 조성인 BNST26, BNST28, BNST30 의 세라믹 유전율( $\epsilon_r$ )은 각각 1217, 1314, 1228 이었으며 씨앗 조성인 BNKT18-1BCZ 의 세라믹의 유전율 ( $\epsilon_r$ )은 1234 로, 이는 이전에 보고된 바와 흡사하였다 [84].

유전손실 ( $\tan \delta$ )은 모든 조성에서 비교적 일정한 값으로 나타났으며, BNKT18-1BCZ 함량에 따른 변화는 크지 않았다. 일반적으로 유전율은 임계온도 ( $T_c$ ) 아래에서 grain size 가 줄어들며 따라 감소되므로 [85], 이와 같은 사실로 유추해볼 때 각 조성별로 grain size 의 차이가 크지 않을것이라 짐작할 수 있고, 이러한 경향은 앞서 관찰한 FE-SEM 의 결과와 일치한다.

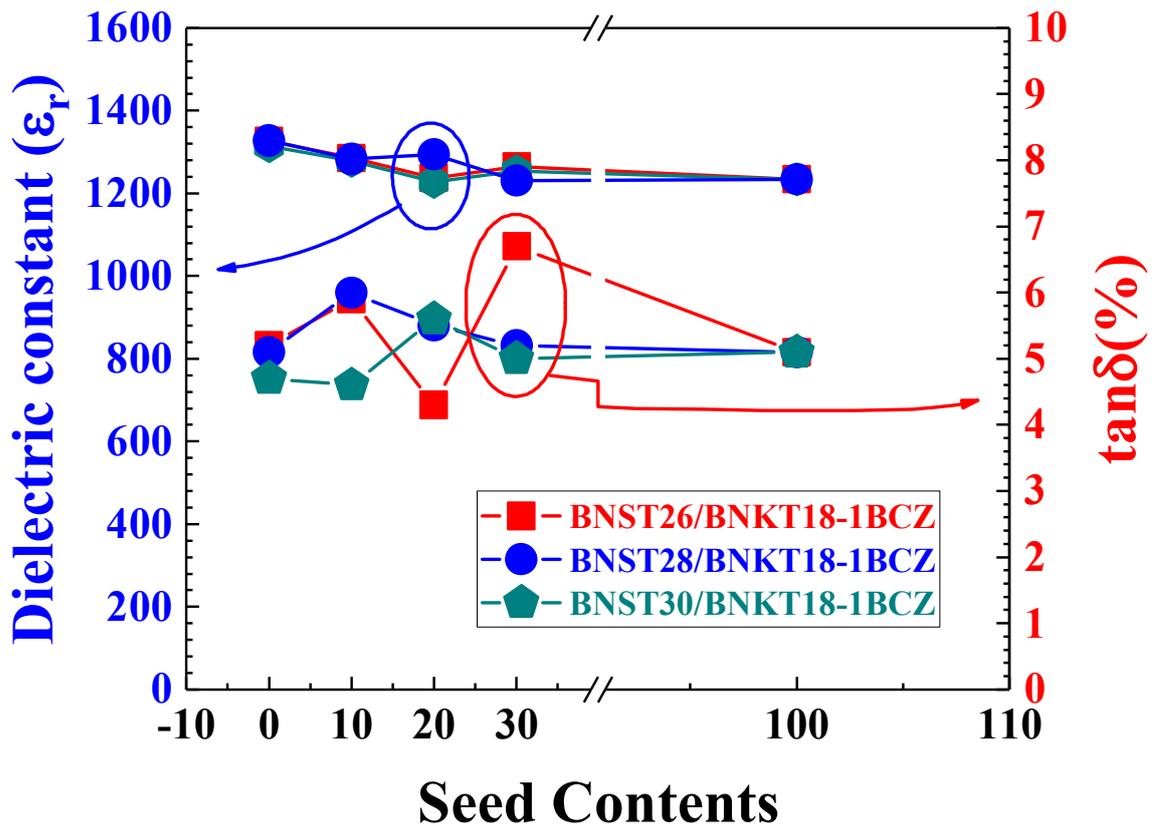


Figure 38. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss( $\tan \delta$ ) of BNST100x/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ contents

#### 4-2-2-5. 전계인가 유도 변형을

BNST26/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 39 에 나타내었다. BNST26 의 bipolar  $S-E$  loop 는 이전에 보고된 무연계 거대변형 재료의 bipolar  $S-E$  loop 를 나타내었으며 [37-40, 42-43, 97-101], BNKT18-1BCZ 세라믹스는 전형적인 FE 의 나비모양 형상을 나타내었다 [41, 84-90]. BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 10%가 되자 4kV/mm 의 전계하에서 가장 높은 전계유기변형 특성값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며, BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 증가함에 따라 점차 전계유기변형 특성값이 감소하는 경향을 나타내었다.

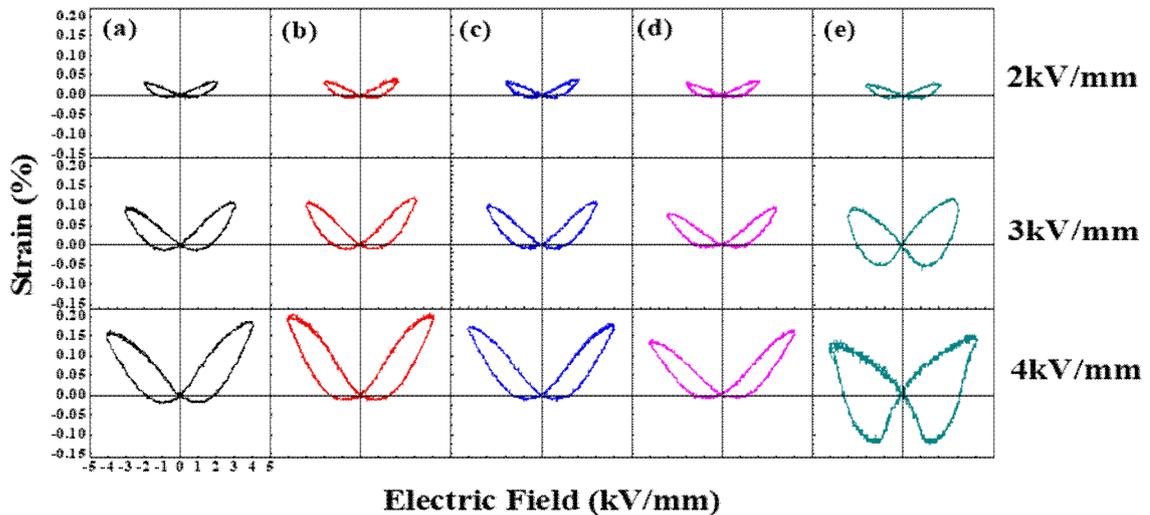


Figure 39. Bipolar  $S-E$  curve of BNST26/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field, (a)  $f = 0$  wt.%, (b) 10 wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.% (e) 100wt.%

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 40 에 나타내었다. BNST28 의 bipolar  $S-E$  loop 는 이전에 보고된 무연계 거대변형 재료의 bipolar  $S-E$  loop 를 나타내었으며 [37-40, 42-43, 97-101], BNKT18-1BCZ 세라믹스는 전형적인 FE 의 나비모양 형상을 나타내었다 [41, 84-90]. BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 20%에서 3 kV/mm 의 전계하에서 가장 높은 전계유기변형 특성값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며, BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 30%로 증가함에 따라 전계유기변형 특성값이 조금 감소하는 경향을 나타내었다.

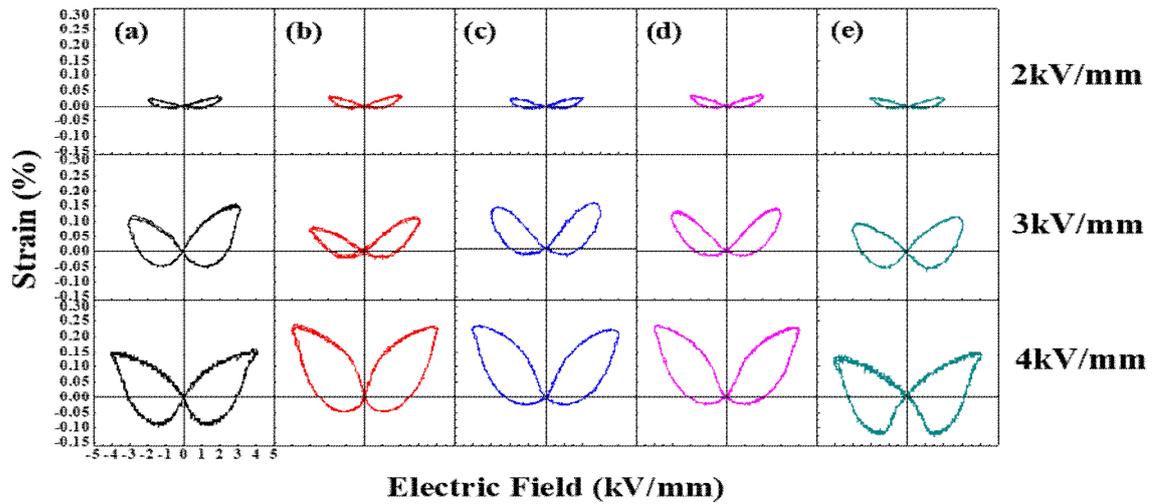


Figure 40. Bipolar  $S-E$  curve BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field,  $f =$  (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%

BNST30/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 41 에 나타내었다. BNST30 의 bipolar  $S-E$  loop 는 이전에 보고된 무연계 거대변형 재료의 bipolar  $S-E$  loop 를 나타내었으며 [37-40, 42-43, 97-101], BNKT18-1BCZ 세라믹스는 전형적인 FE 의 나비모양 형상을 나타내었다 [41, 84-90].

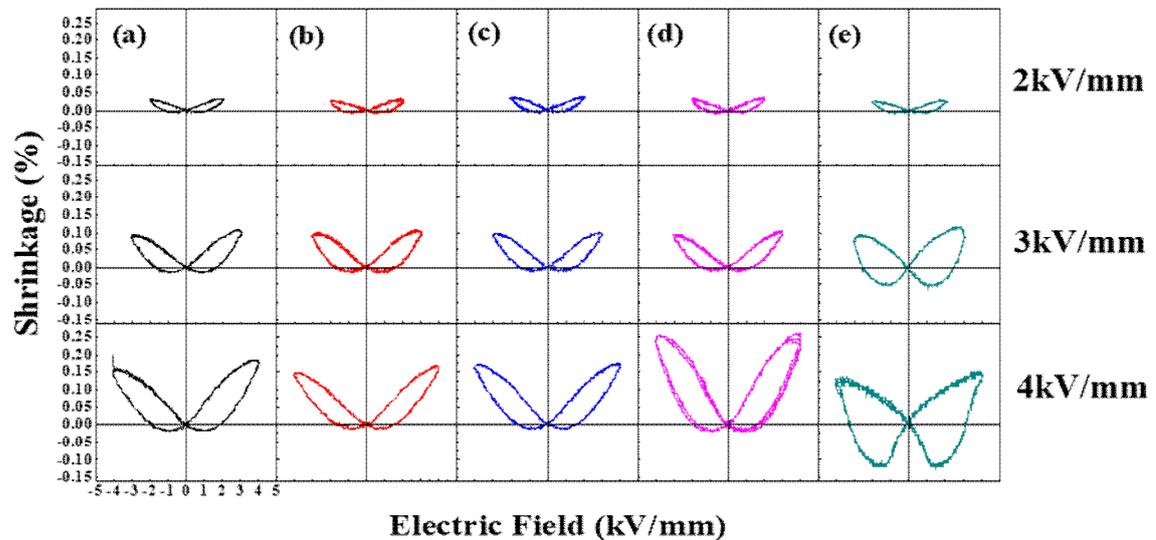


Figure 41. Bipolar  $S-E$  curve of BNST30/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field,  $f =$  (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%

BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 증가함에 따라 BNST30/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 전계유기 변형 특성값이 증가하는 경향을 나타내었으며 BNKT18-1BCZ 가 30% 일 때 4 kV/mm 의 전계하에서 가장 높은 전계유기변형 특성값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4-2-2-6 요약

우선 매질 변화에 따른 복합소재의 특성 변화를 분석하기 위해 씨앗소재를 BNKT18-1BCZ 로 고정하고 매질 소재를 BNST26, BNST28 및 BNST30 으로 변화시킨 뒤 소결특성, 유전 및 압전 특성에 대해 분석하였다. 그 결과 매질소재가 BNST28 조성에서 3 kV/mm 전계하에서 가장 높은 전계유기변형특성 값을 얻은 것을 확인 할 수 있었다. 4 kV/mm 전계하에서는 BNST28 매질에 씨앗조성이 10% 첨가한 조성의 전계유기변형 값(620 pm/V)과 BNST30 매질에 씨앗이 30% 첨가한 조성의 전계유기변형 값(625 pm/V)이 유사한 값을 얻었다.

### 4-3. 저전계특성이 우수한 세라믹-세라믹 복합소재

본 연구에서는 앞 장에서 설명하였듯이 매질소재 후보군 중 가장 높은 전계유기변형값을 가지는 BNST28 세라믹스에 씨앗소재 후보군 중 강유전특성이 우수한 BNKT18-1BCZ 를 첨가한 세라믹 복합소재의 소결특성, 미세구조, 유전 및 압전 특성에 대해 분석하였다.

#### 4-3-1. 수축률 변화

BNKT18-1BCZ 함량 변화에 따른 세라믹 복합소재의 수축률 변화를 그림 42 에 나타내었다. 1175 °C에서 2 시간동안 소결하였으며, 첨가된 BNKT18-1BCZ 의 함량은 무게분율 0%, 10%, 20%, 30% 그리고 100%로 첨가하여 제작된 시편의 수축률을 각각 측정하였다. 측정된 복합소재의 수축률은 BNST28 과 BNKT18-1BCZ 의 수축률인 15.1%, 15.2%와 큰 차이가 나타나지 않은 15.1%~15.4% 이내의 수축률값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 두 재료가 혼합되어도 소결 조건이 변하지 않는 것을 의미하며, 혼합에 의한 제 3 의 물질로 변하지 않았기 때문이라고 생각된다.

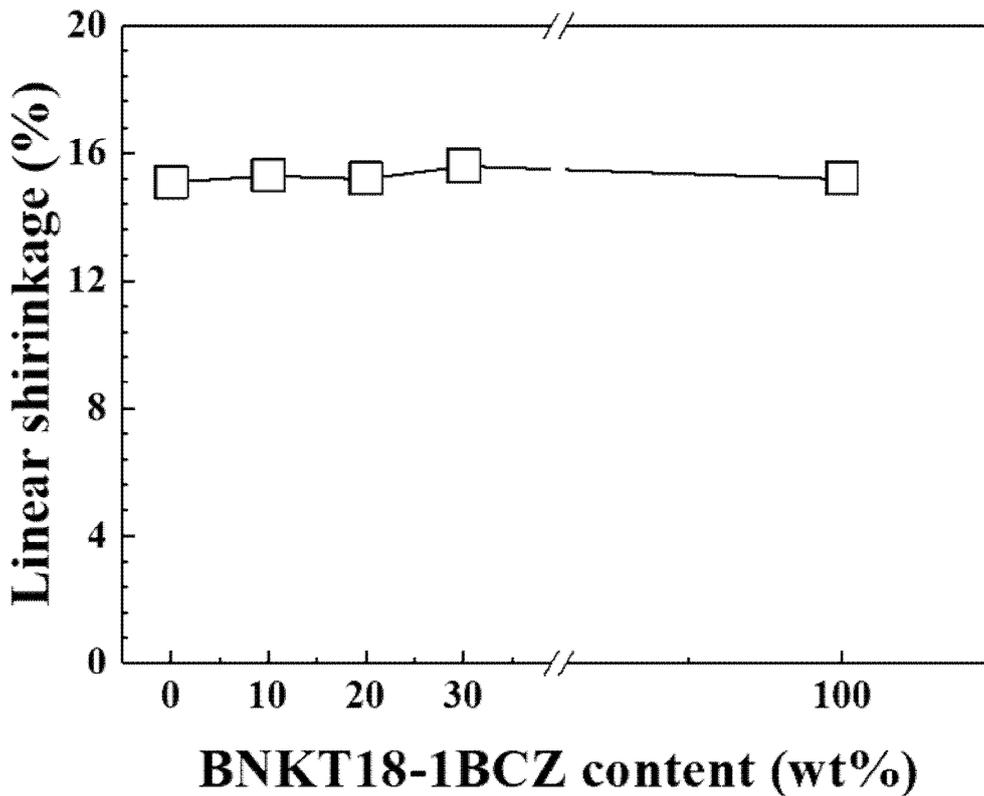


Figure 42. Linear shirankage of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content

#### 4-3-2. 밀도 변화

조성 변화에 따른 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹복합소재의 밀도 변화를 그림 43 에 나타내었다. 소결된 시편의 밀도는 Archimedes 액침법 (immersion method)을 이용하여 측정하였다. 소결 온도 1175 °C 에서 2 시간동안 소결하였으며 BNST28 에 각각 BNKT18-1BCZ 조성을 무게분율 0%, 10%, 20% 30%, 100%로 첨가하여 제작된 복합소재의 밀도를 측정하였다. 혼합전 BNST28 과 BNKT18-1BCZ 의 밀도는 각각 5.823 g/cm<sup>3</sup>와 5.722 cm<sup>3</sup>으로, 이는 기존에 보고된 BNT Solid Solution 의 밀도 범위 5.60~5.85 g/cm<sup>2</sup> 이내인 것을 확인 할 수 있었다 [6]. 또한 복합소재로 제작한 시료의 밀도 역시 기존에 보고된 BNT Solid Solution 의 밀도 범위이내인 것을 확인 할 수 있었다.[6] 상대밀도의 경우 모든 조성에서 96~98%의 값을 얻을 수 있었다. 결과적으로 FE 씨앗물질인 BNKT18-1BCZ 의 함량변화에 따른 밀도의 변화는 크지 않았으며, 앞의 수축률 결과와 종합해보면 모든 조성에서 충분히 소결이 잘 이루어진것으로 판단할 수 있다.

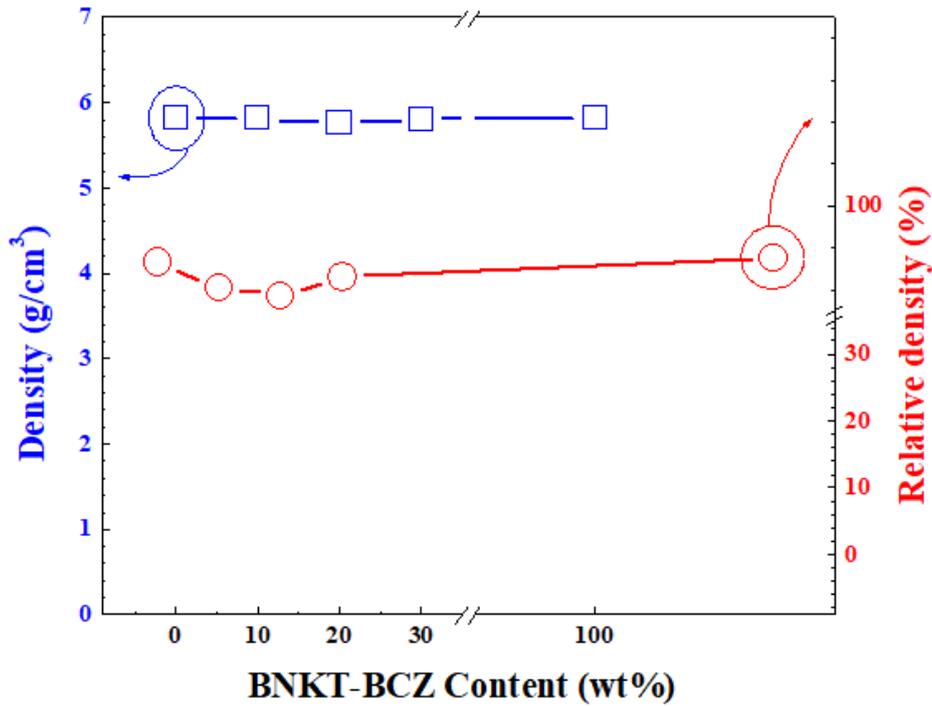


Figure 43. Density of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content

#### 4-3-3. X선 회절 분석

그림 44 는 1175 °C에서 2 시간 동안 소결된 BNST28 조성과 그 복합소재의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. BNKT18-1BCZ 조성을 첨가하지 않은 BNST28 세라믹스는 기존에 보고된 relaxor 에서 볼 수 있는 유사입방정 (pseudocubic)상의 단일 (111) peak 을 확인할 수 있었고, 순수 BNKT18-1BCZ 세라믹스는 정방정계 (tetragonal)와 능면체 (rhombohedral)의 상 공존영역인 MPB 영역임을 확인할 수 있었는데, 약 40° 와 46° 회절각에서 분리한 피크의 상태는 능면체 (rhombohedral)의 (111)/(1̄11)면과 정방정계 (tetragonal)의 (002)/(200) 면으로 각각 나타난다 [30].

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재에 첨가된 BNKT18-BCZ 조성의 변화에 따른 XRD 패턴을 살펴보면 각각의 조성에서 BNKT18-1BCZ 조성의 함량이 늘어남에 따라 유사입방정 (pseudocubic)상의 단일 (111) peak 이 능면체 (rhombohedral)의 (111)/(1̄11) peak 으로 점차 분리되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 결과는 relaxor (RE)내부에 ferroelectrics (FE) 입자가 분산되어 두 가지 상이 공존하기 때문으로 볼 수 있다. 또한 이러한 결과는 앞에서 언급하였듯이 혼합된 두상이 소결과정에서 서로 반응하여 원하지 않는 제 3 의 물질로 변하지 않고 잘 혼합된 것으로 판단된다.

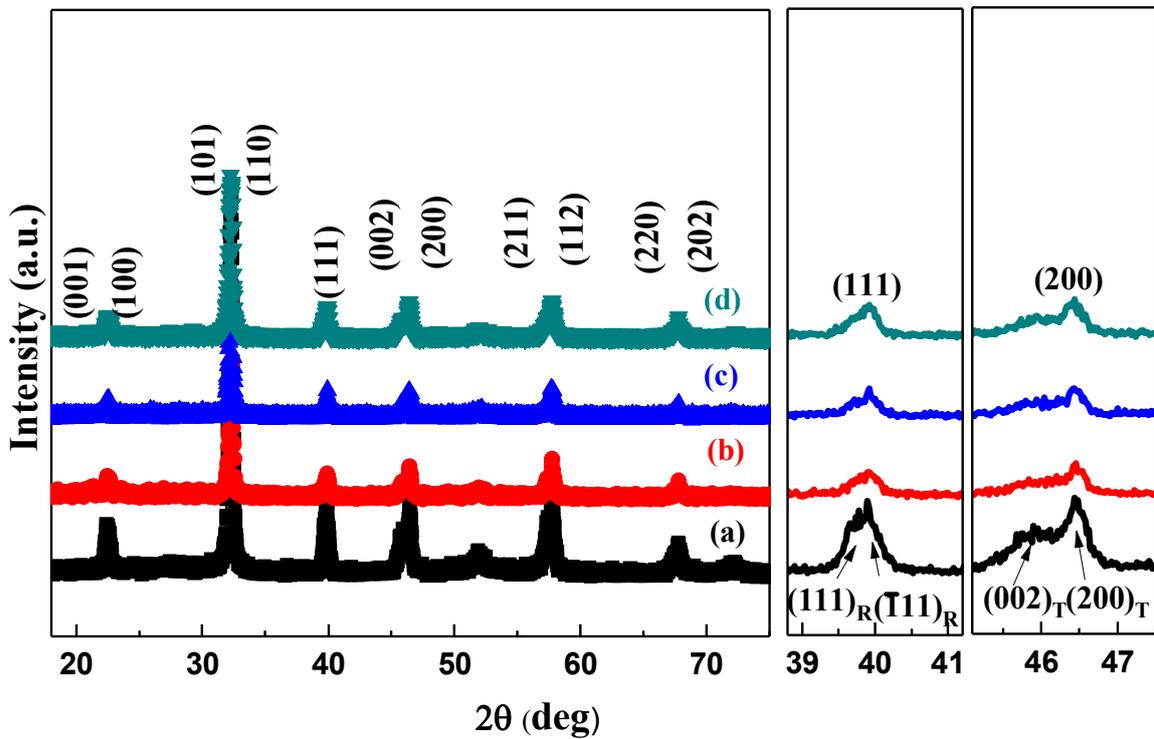


Figure. 44. X-ray diffraction patterns of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content, (a)  $f = 0\text{wt.}\%$ , (b)  $f = 10\text{wt.}\%$ , (c)  $f = 20\text{wt.}\%$ , (d)  $f = 30\text{wt.}\%$

#### 4-3-4. 미세구조 분석

1175 °C 에서 2 시간 동안 소결한 BNKT18-1BCZ 조성의 함량변화에 따른 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 표면을 FE-SEM 으로 관찰한 결과를 그림 45 에 나타내었다.

FE-SEM 으로 관찰한 순수한 BNST28 조성과 각기 다른 BNKT18-1BCZ 조성의 함량을 가진 복합소재의 경우 크게 다르지 않았고 모든조성에서 충분히 소결이 잘 이루어진것으로 판단된다. 이는 BNST28 조성이 변성된 BNKT18-1BCZ 이기 때문에 구성된 원소의 차이가 크지 않기 때문으로 보인다. 그리고 FE 씨앗의 첨가량이 증가함에 따라 점차 grain size 가 작아지는 것을 확인 할 수 있다.

이들 재료를 이용하여 세라믹 복합소재를 만들기 위해 각각의 재료를 하소한 뒤 혼합하였기 때문에, 미세한 하소분말 ( $<1 \mu\text{m}$ )이 소결중 다소 혼합되었을 가능성도

배제하지 않을 수 없다. 이처럼 RE 와 FE 하소 분말을 혼합한 세라믹 복합소재의 경우, RE 상 과 FE 를 분명하게 구분하기 위해서 조금 더 다각적인 분석이 필요할 것으로 보인다.

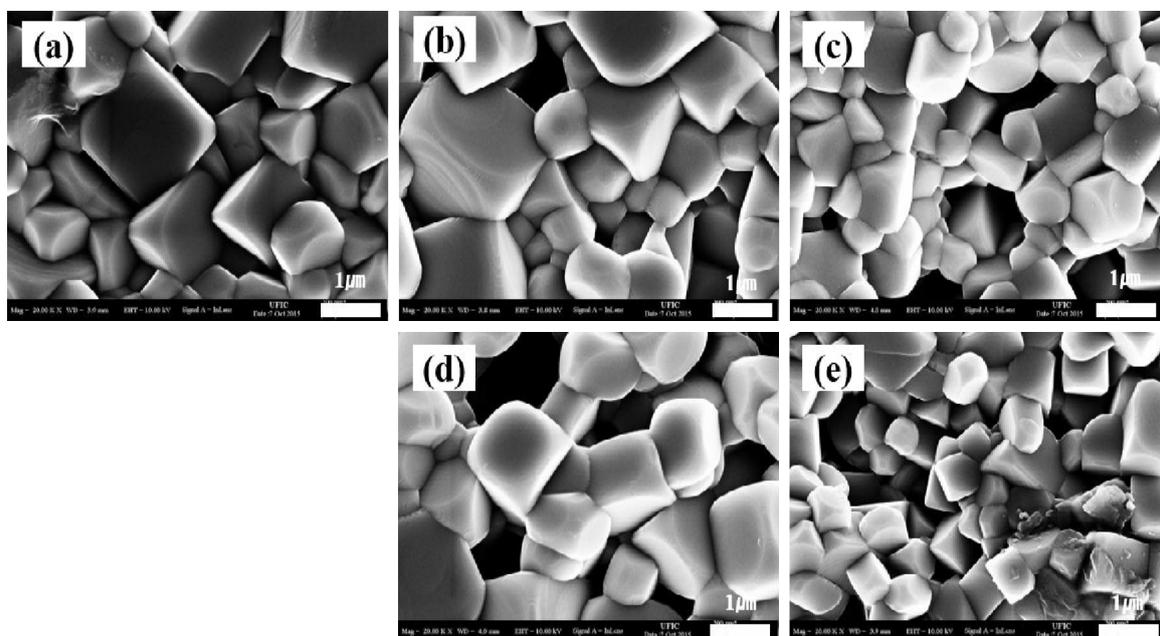


Figure 45. Surface micrographs of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content (a)  $f = 0$  wt.%, (b)  $f = 10$  wt.%, (c)  $f = 20$  wt.%, (d)  $f = 30$  wt.%, and (e)  $f = 100$  wt.%

#### 4-3-5 유전 특성

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 BNKT18-1BCZ 함량 변화에 따른 상온 유전특성 및 손실을 그림 46 에 나타내었다. BNST28 조성과 BNKT18-1BCZ 조성의 세라믹의 유전율 ( $\epsilon_r$ )은 각각 1326 과 1210 이었으며, 이는 이전에 보고된 바와 흡사하였다 [84]. BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 상대유전율 ( $\epsilon_r$ )은 BNKT18-1BCZ 조성의 첨가량이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 유전손실 ( $\tan \delta$ )은 모든 조성에서 비교적 일정한 값으로 나타났으며, BNKT18-1BCZ 함량에 따른 변화는 크지 않았다. 일반적으로 유전율은 임계온도 ( $T_c$ ) 아래에서 grain size 가 줄어들며 따라 감소되므로 [85], 이와 같은 사실로 유추해볼 때 각 조성별로 grain size 의 차이가 크지 않을것이라 짐작할 수 있고, 이러한 경향은 앞서 관찰한 FE-SEM 의 결과와 일치한다.

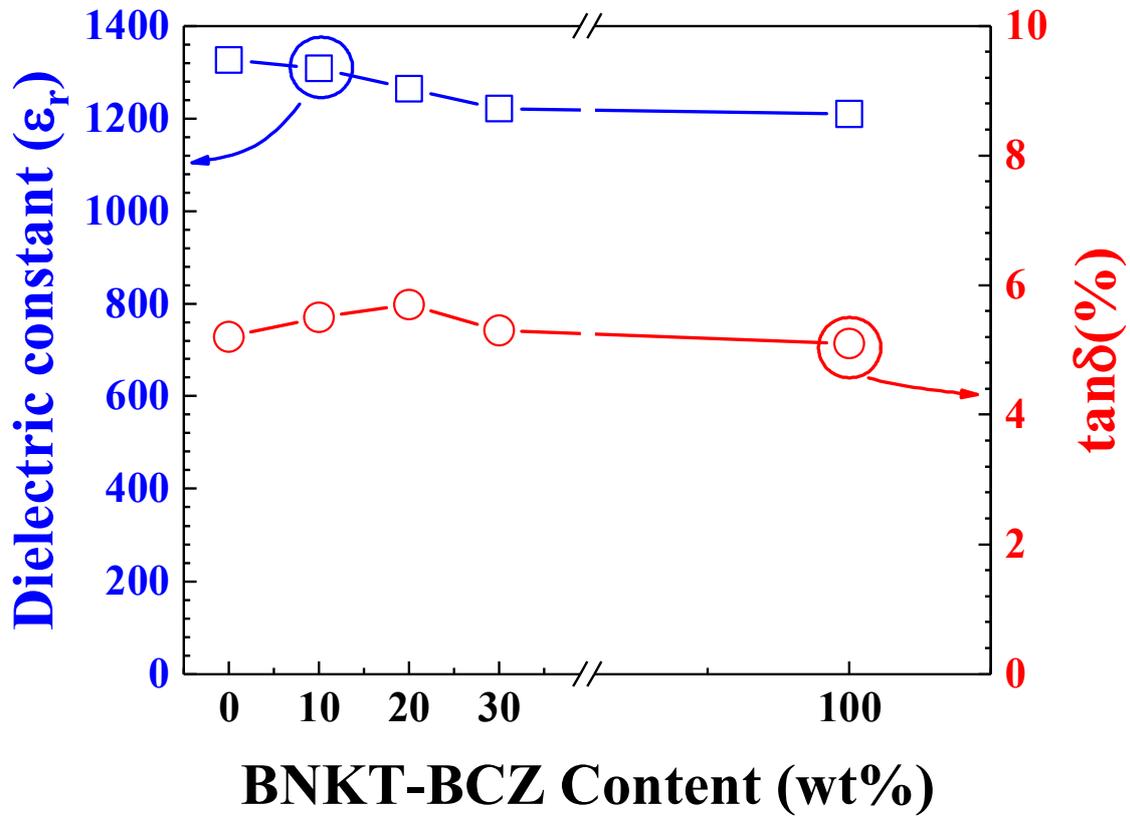


Figure 46. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content

#### 4-3-6 강유전 특성

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 BNKT18-1BCZ 조성의 함량 변화에 따른  $P-E$  hysteresis loop 를 그림 47 에 나타내었다. BNST28 의  $P-E$  hysteresis loop 는 전형적인 RE 의 형태를 나타내다가 BNKT18-1BCZ 의 첨가량이 증가함에 따라 FE 에서 나타나는 특성으로 변하는 것을 관찰할 수 있었다.

Groh 등이 최근 보고한 논문 [83]에 의하면 기지 물질인 RE 에 FE 가 첨가됨에 따라 분극전계 ( $E_{pol}$ )와 탈분극전계 ( $E_{dep}$ )가 그래프 상에서 점차적으로 0 으로 감소하였다가 “-“ 방향으로 이동되는 것을 확인할 수 있었는데, 본 연구에서도 이와 같은 경향을 얻을 수 있었다. Groh 의 연구에서 이러한 결과의 원인은 기지 물질인 RE 에 FE 가 첨가됨에 따라 ergodicity 가 저하되어 분극전계와 탈분극전계의 변화가 일어난다고 보고 하였고, 이러한 변화는 본 연구에서 나타난 경향과도 잘 일치하였다.

BNST28/BNKT18-1BCZ 복합소재의 BNKT18-1BCZ 조성의 함량 변화에 따른 잔류분극 ( $P_r$ ) 및 항전계 ( $E_c$ )의 변화를 그림 48 에 나타내었다. 순수한 BNST28 세라믹스의  $P_r$  은 3 kV/mm 의 전계에서  $6.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  값을 나타내었고, BNKT18-1BCZ 세라믹스는  $31.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다. BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재에서  $P_r$  은 BNKT18-1BCZ 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하다가 70 BNST28/30 BNKT18-1BCZ 에서 가장 높은 값인  $25.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 값으로 나타났다.

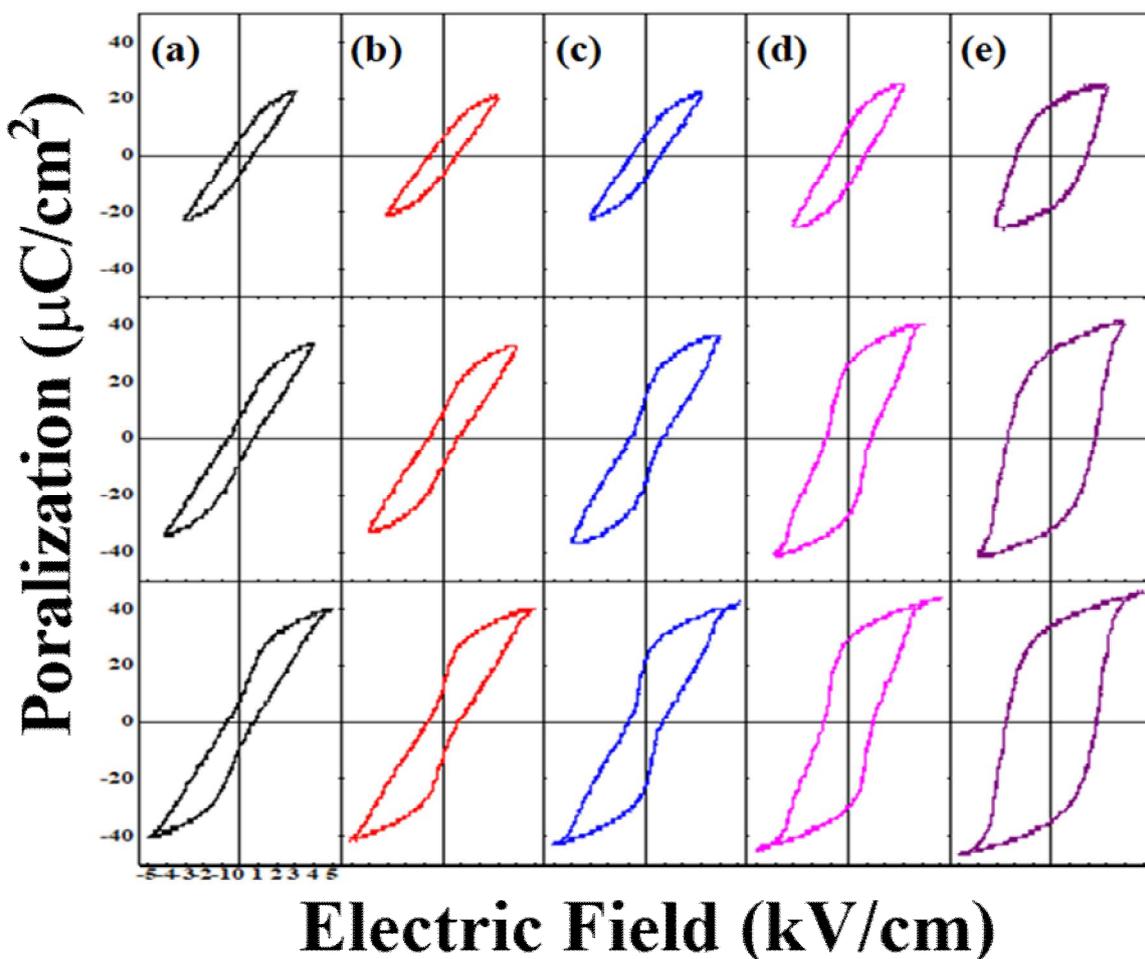


Figure 47.  $P$ - $E$  hysteresis curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field,  $f =$  (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%

순수한 BNST28 세라믹스의  $E_c$ 는 3 kV/mm 의 전계에서 0.73 kV/mm 를 나타내었고, BNKT18-1BCZ 세라믹스는 2.4 kV/mm 를 나타내었다. NST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의  $E_c$  는 BNKT18-1BCZ 조성의 함량이 높아질수록 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의  $P_r$  및  $E_c$  의

변화로 볼 때, FE 성질을 가지는 BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 늘어남에 따라, 낮은  $P_r$  및  $E_c$  를 가지는 RE 상에서 FE 상으로 상전이 되고, 그에 따라 잔류분극과 항전계가 증가하였다고 볼 수 있다.

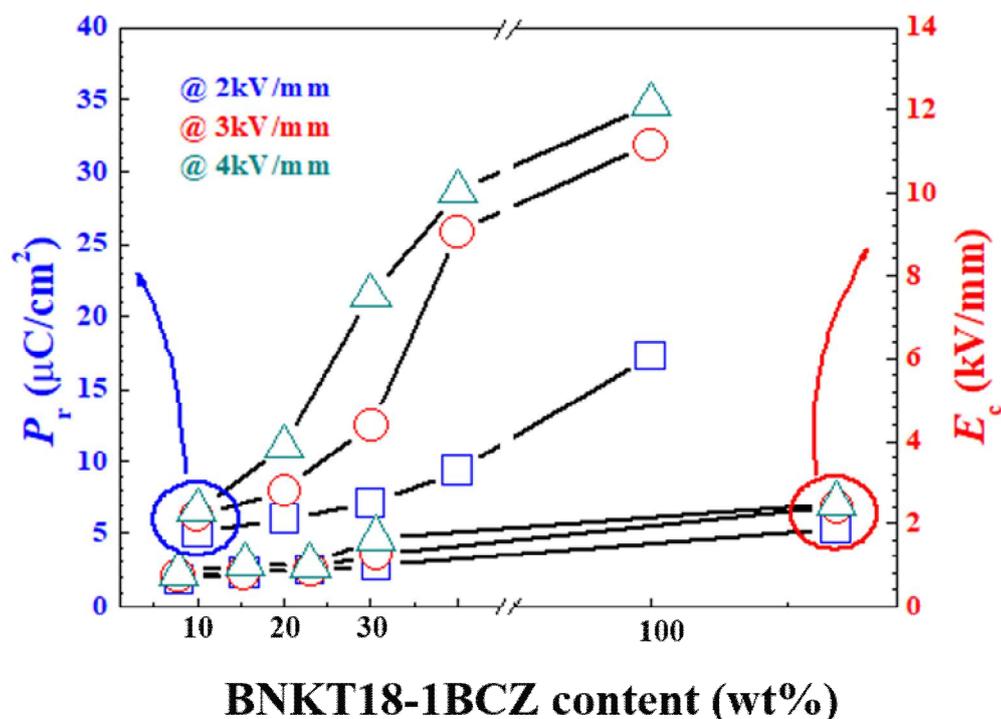


Figure 48.  $P_r$  and  $E_c$  values of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field

#### 4-3-7. 전계인가 유도 변형을

##### 4-3-7-1. Bipolar 변형을 곡선

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 49 에 나타내었다. BNST28 의 bipolar  $S-E$  loop 는 이전에 보고된 무연계 거대변형 재료의 bipolar  $S-E$  loop 를 나타내었으며 [37-40, 42-43, 97-101], BNKT18-1BCZ 세라믹스는 전형적인 FE 의 나비모양 형상을 나타내었다 [41, 84-90] FE 씨앗 첨가량이 10wt% 및 30wt%일 경우 4kV/mm 전계에서, 20wt%일 경우 3-4 kV/mm 의 전계에서 기존 BNST28 조성보다 높은 전계유기변형 값을 얻은 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4-3-7-2. Unipolar 변형을 곡선

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 unipolar strain curve 를 그림 50 에 나타내었다. BNKT18-1BCZ 세라믹스의 함량이 30%가 되자 3 kV/mm 의 전계하에서 전계유기변형특성이 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 4 kV/mm 의 전계에서는 20%의 BNKT18-1BCZ 세라믹스가 첨가된 조성에서 가장 높은 전계유기변형 특성값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

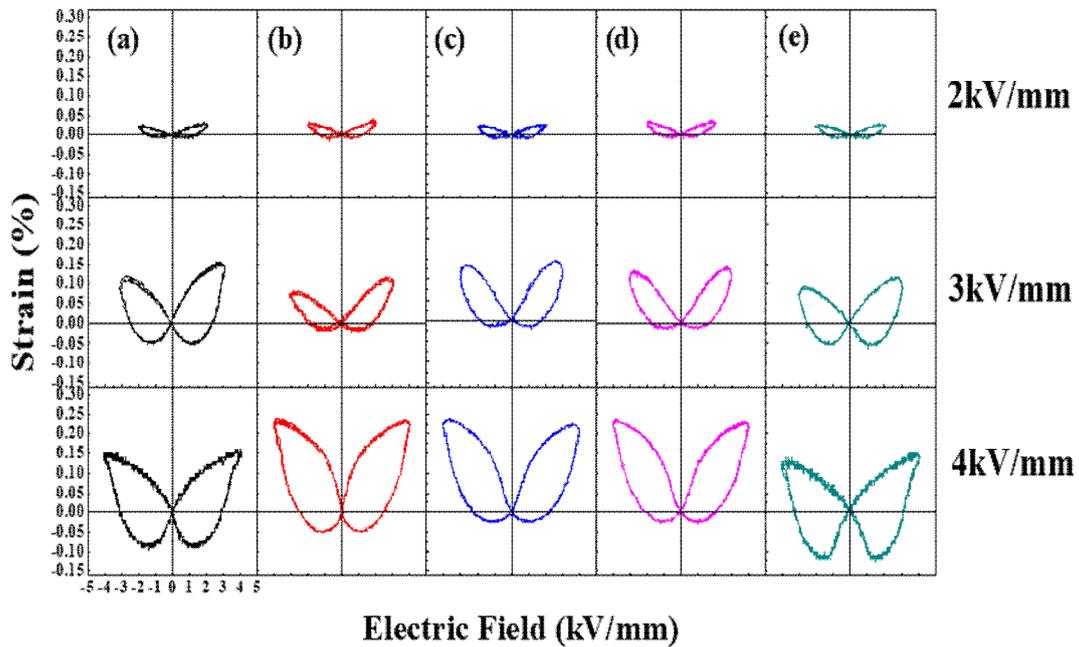


Figure 49. Bipolar  $S-E$  curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field,  $f = 0$  (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%

BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 전계에 따른 normalized strain ( $S_{\max}/E_{\max}$ )을 그림 51 에 나타내었다. 순수한 BNST28 세라믹스와 비교하여 10, 20, 30 wt%의 BNKT18-1BCZ 를 첨가한 세라믹 복합소재의 경우 3 kV/mm 의 저전계에서의 변형특성이 향상되었으며, 4 kV/mm 의 전계에서도 변형율이 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 전체 결과를 비교해 보았을때, 저전계 특성의 경우 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재 30%의 BNKT18-1BCZ 에서 가장 좋은 721 pm/V 의  $S_{\max}/E_{\max}$  를 얻을 수 있었다.

이와 같이 지지상인 RE 에 FE 를 첨가하였을 때 저전계에서 특성이 향상되는 부분은 Lee [14, 15]와 Groh [83]의 연구와 마찬가지로 초기압전 세라믹스 (incipient piezoceramic) 재료가 높은 강유전성을 가지는 재료와 혼합되었을 때, 거대변형을 일으키는  $E_{pol}$ 을 낮춰주는 현상으로부터 기인된다고 볼 수 있다.

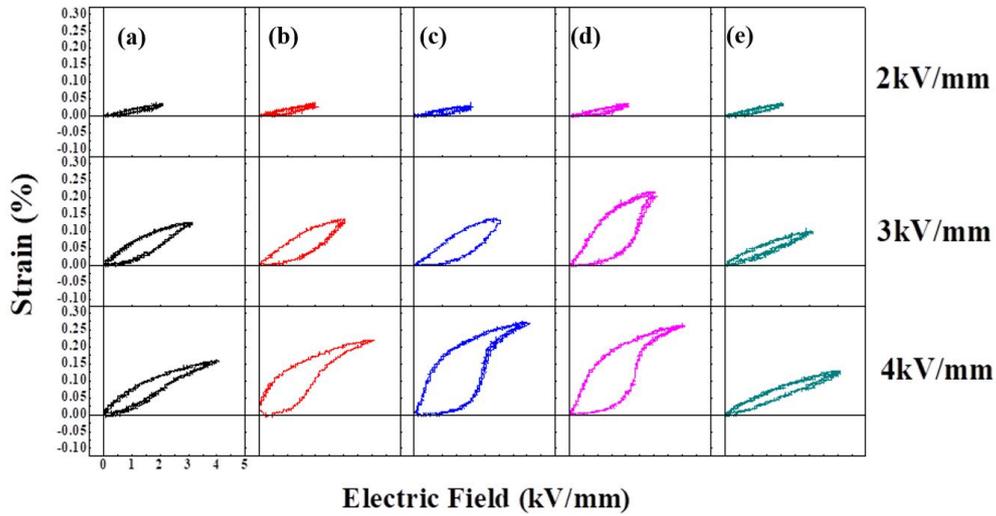


Figure 50. Bipolar  $S-E$  curves of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field,  $f = 0$  (a) 0wt.%, (b) 10wt.%, (c) 20wt.%, (d) 30wt.%, (e) 100wt.%

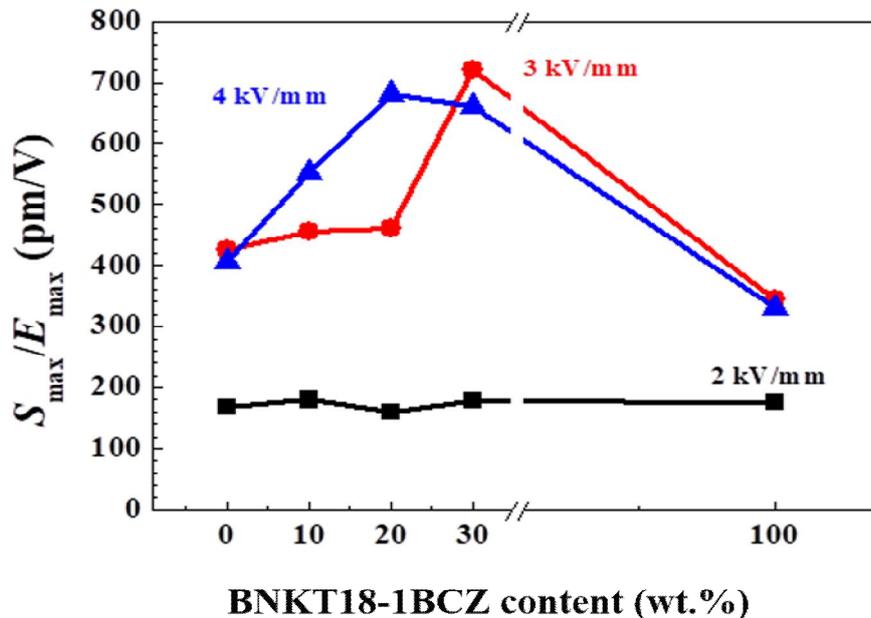


Figure 51.  $S_{max}/E_{max}$  values of BNST28/BNKT18-1BCZ ceramic composites as a function of BNKT18-1BCZ content and applied electric field

#### 4-4. 비화화양론에 따른 BNST 세라믹 복합소재

본 연구에서는 고전계에서 높은 전계유기변형특성이 나타나는  $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.25\text{SrTiO}_3$  (BNST25) 세라믹스를 기준 조성으로  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  (BNST100x,  $x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ ) 세라믹스를 제작하였고 두 조성을 혼합하여 평균이 BNST25 가 되게 세라믹 복합소재 제작하여 결정구조, 밀도, 미세구조, 유전특성 그리고 전계유기 변형율의 변화를 살펴보고 비교 분석하였다. 아래에 본 연구에서 제작한 조성을 나타내었다.

조성 : BNST25, BNST20/BNST30, BNST22/BNST28, BNST24/BNST26

##### 4-4-1. 소결특성

###### 4-4-1-1. 수축률 변화

BNST/BNST 세라믹 복합소재의 수축률 변화를 그림 52 에 나타내었다. 1175 °C에서 2 시간동안 소결하였으며, 고전계에서 높은 전계유기변형특성이 나타나는 BNST25 조성을 중점으로  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 + x\text{SrTiO}_3$  (BNST100x,  $x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ ) 를 제작하여 두 조성을 혼합할 때 평균조성이 BNST25 가 되는 세라믹 복합소재를 제작한뒤 수축률을 측정하였다. BNST 단일조성에서부터 조성불균일을 가지는 모든 조성에서 15.0%~15.4%로 유사한 수축률 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 두 재료가 혼합되어도 소결 조건이 변하지 않는 것을 의미하며, 혼합에 의한 제 3의 물질로 변하지 않았기 때문이라고 예상된다.

###### 4-4-1-2. 밀도 변화

BNST 세라믹 복합소재의 밀도 변화를 그림 53 에 나타내었다. 소결된 시편의 밀도는 Archimedes 액침법 (immersion method)을 이용하여 측정하였다. 소결 온도 1175 °C 에서 2 시간동안 소결하였으며 BNST25 조성을 중점으로  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 + x\text{SrTiO}_3$  (BNST100x,  $x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ )를 제작하여 두 조성을 혼합하여 평균이 BNST25 가 되게 세라믹 복합소재를 제작하여 밀도를 측정하였다.

혼합전 BNST25 의 밀도는 각각  $5.722 \text{ g/cm}^3$  로, 이는 기존에 보고된 BNT Solid Solution 의 밀도 범위  $5.5\sim 5.8 \text{ g/cm}^2$  이내인 것을 확인 할 수 있었다 [6].

상대밀도의 경우 전반적인 조성에서 96~98%의 값을 얻을 수 있었다. 결과적으로 조성불균일성에 따른 밀도의 변화는 크지 않았으며, 앞의 수축률 결과와 종합해보면 모든 조성에서 충분히 소결이 잘 이루어진것으로 판단 할 수 있다.

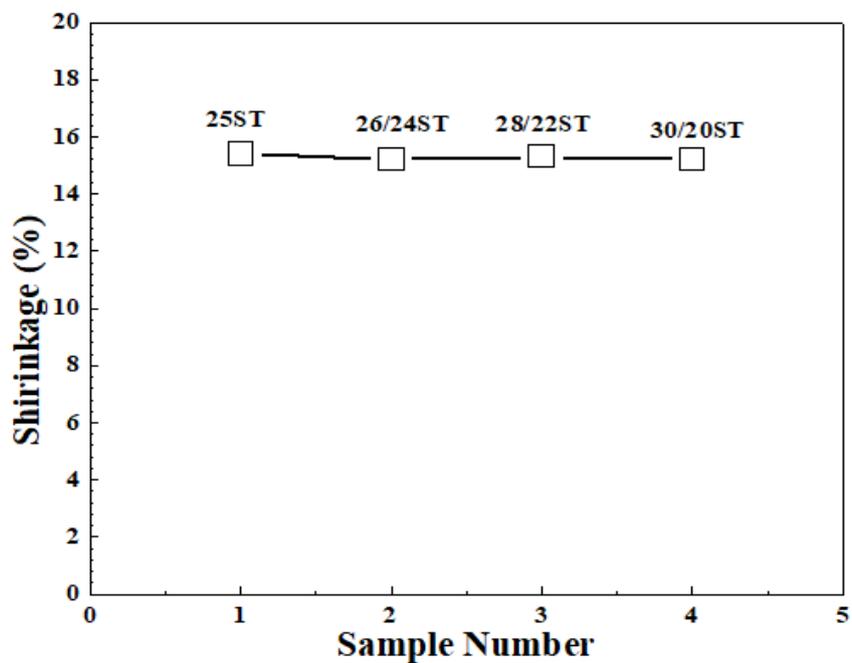


Figure 52. Linear shrinkage of composites as a function of BNST content

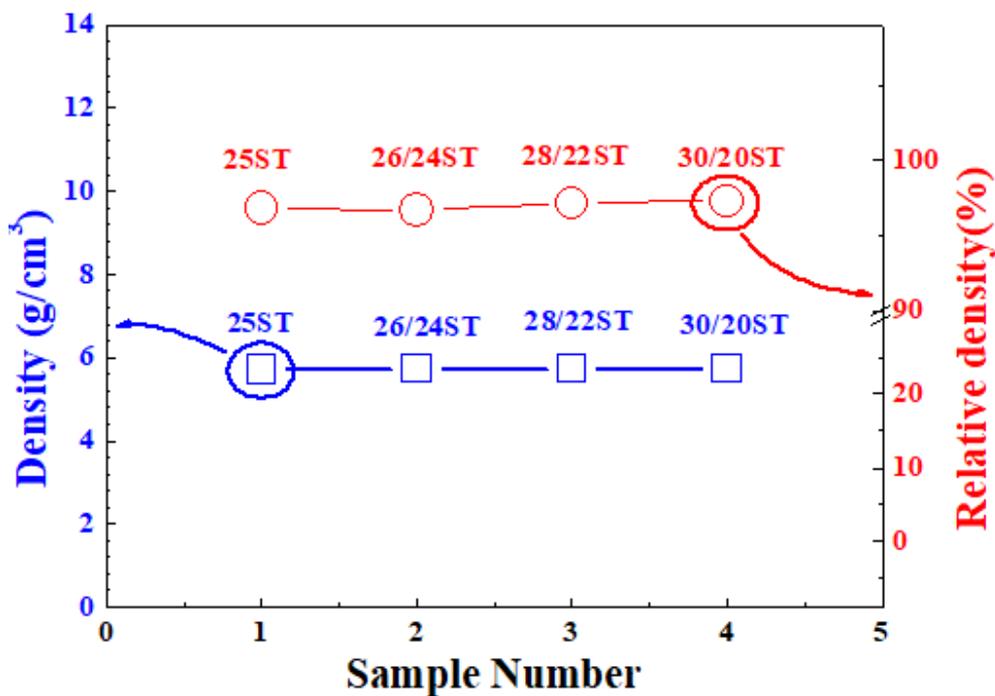


Figure 53. Density of composites as a function of BNST content

#### 4-4-2. X선 회절 분석

그림 54 는 1175 °C에서 2 시간 동안 소결된 BNST 복합소재의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 순수 BNST25 세라믹스는 기준에 보고된 relaxor 에서 볼 수 있는 유사입방정 (pseudocubic)상의 단일 (111) peak 을 확인 할 수 있었다

BNST 세라믹 복합소재의 조성변화에 따른 XRD 패턴 변화는 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재의 경우와 달리 모든 조성에서 유사입방정상의 단일 (111) peak 을 확인할 수 있었다.

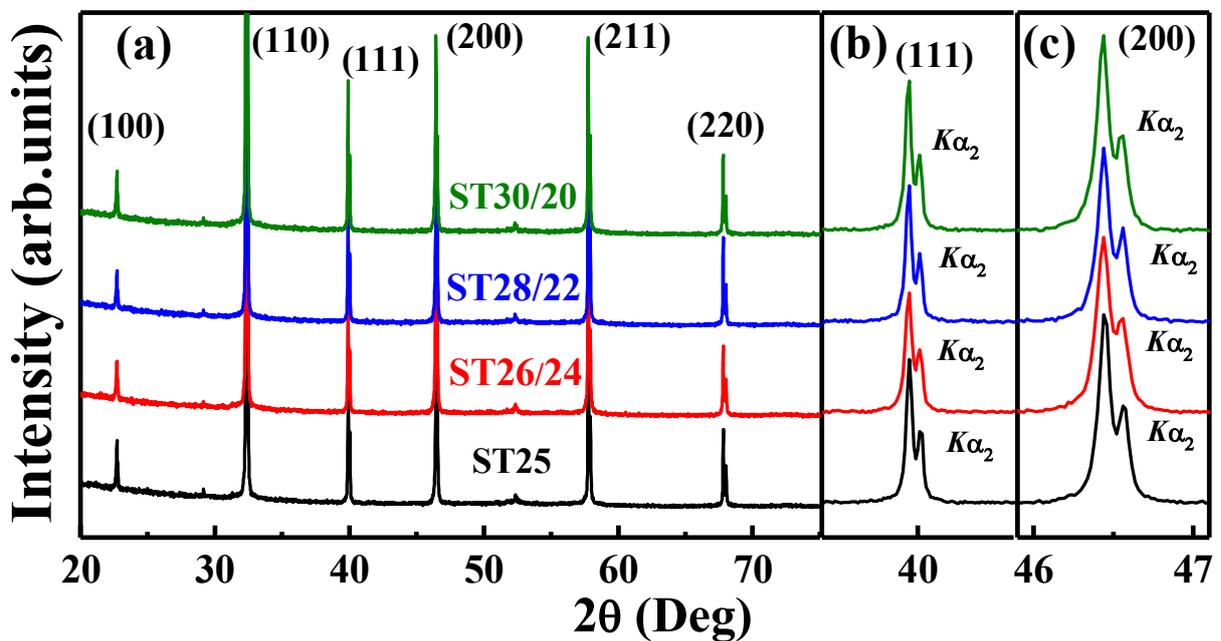


Figure 54. X-ray diffraction patterns of BNST ceramic composites.

#### 4-4-3. 미세구조의 분석

1175 °C에서 2 시간 동안 소결한 BNST/BNST 세라믹 복합소재의 표면을 FE-SEM 으로 관찰한 결과를 그림 55 에 나타내었다. FE-SEM 으로 관찰한 순수한 BNST 세라믹의 grain size 는 2~5 μm 범위로 BNST 세라믹 복합소재보다 작은 grain size 를 가지는 것을 확인 할 수 있었고, 그 형태는 크게 다르지 않았다. 또한 조성불균일성 정도에 따라 grain size 가 점점 커지는 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 소결중에 따로 합성되지 않고 각각의 상으로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

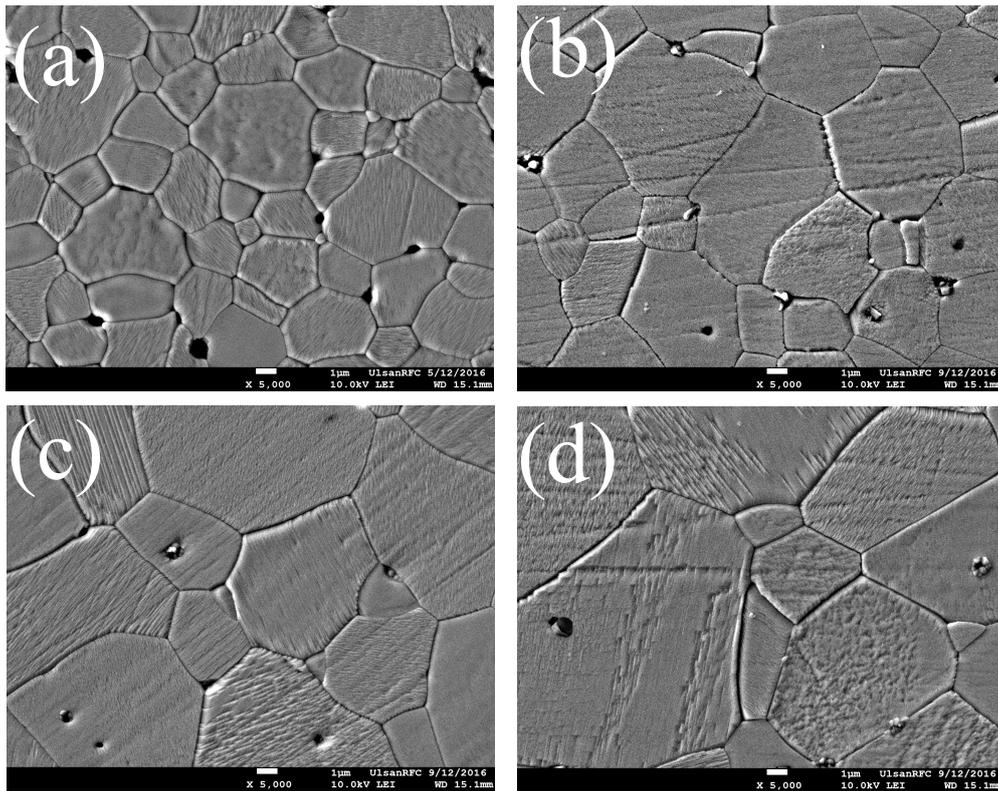


Figure 55. FE-SEM images of polished and thermally etched cross-sections of (a) BNST25, (b) BNST26/BNST24, (c) BNST28/BNST22, (d) BNST30/BNST20

#### 4-4-4. 유전 특성

##### 4-4-4-1. 상온 유전특성 및 손실

BNST/BNST 세라믹 복합소재를 BNST25 조성을 중심으로  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 + x\text{SrTiO}_3$  (BNST100x,  $x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ )를 제작하여 두 조성을 혼합하여 평균이 BNST25 가 되게 제작하여 유전율을 측정하였다. 순수한 BNST 유전율 ( $\epsilon_r$ )은 1167 이었으며, 복합소재의 경우 최대 1276 으로 조성불균일성이 증가됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 유전손실 ( $\tan \delta$ )은 모든 조성에서 비교적 일정한 값으로 나타났다.

앞서 설명한바와 같이 일반적으로 유전율은 임계온도 ( $T_c$ ) 아래에서 grain size 가 줄어들어 따라 감소되므로 [85], 조성불균일성을 가지는 BNST25 세라믹 복합소재도 불균일정도에 따른 grain size 의 차이가 나타날 것으로 짐작할 수 있고, 이러한 경향 역시 앞서 관찰한 미세구조에서의 결과와 일치한다.

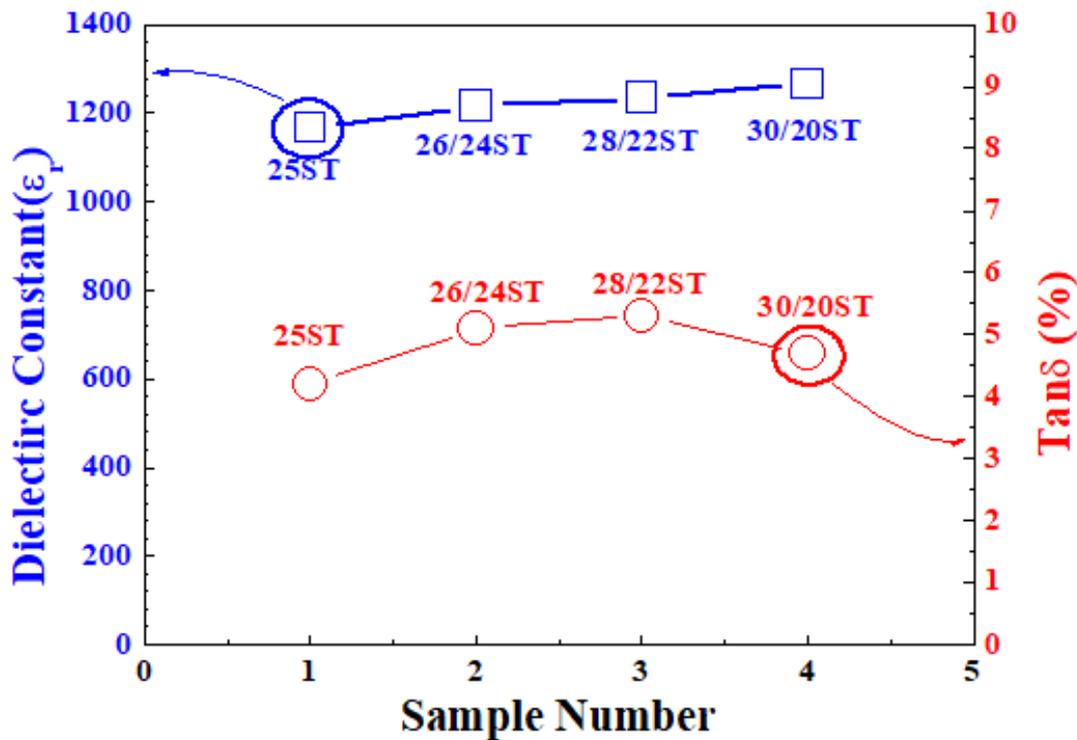


Figure 56. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) BNST25 ceramic composites as a function of BNST contents.

#### 4-4-4-2. 온도변화 유전특성 및 손실

조성 변화에 따른 온도-유전율 곡선을 그림 57에 정리하였다. 모든 조성에서 락터 물질에서 보여지는 특징[12]인 주파수 분산특성과 최대 유전율이 위치한 변곡점이 완만하게 나타나었다. 또 한 이번 연구에서 제작된 소재들이 확산 상전이 거동[12]을 보이는 것을 통해 락터 물질인 것을 확인하였다. 조성불균일 정도가 심해질수록 최대 유전율이 증가하고 분극 시 관찰되는 강유전체-락터 상전이 온도( $T_{F-R}$ )가 낮은 온도 방향으로 이동되었다. 최대유전율 온도( $T_m$ )의 경우, 조성불균일 정도가 심해짐에 따라 207°C에서 183°C로 점차적으로 감소하였다.

#### 4-4-5. 강유전 특성

##### 4-4-5-1. $P-E$ (Polarization-Electric field) 이력 곡선

BNST/BNST 세라믹 복합소재의 BNST 함량 변화에 따른  $P-E$  hysteresis loop를 그림 58에 나타내었다. BNST 세라믹 복합소재의  $P-E$  hysteresis loop는 전형적인 RE 형태를 가지고 있다.

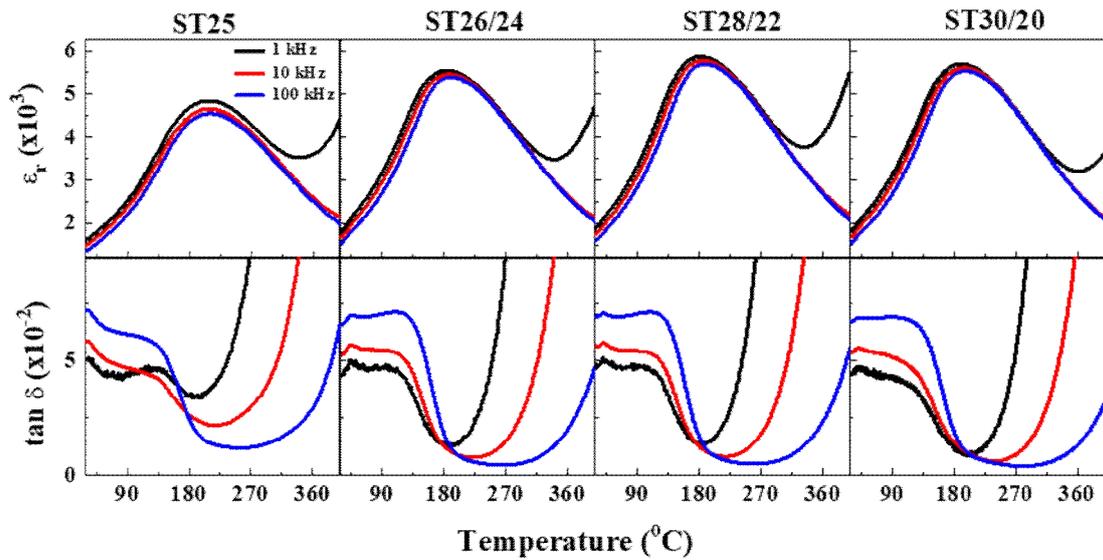


Figure 57. Temperature dependence dielectric ( $\epsilon_r$ ) constant and dielectric loss (%) as a function of BNST contents.

하지만 3 kV/mm 와 4 kV/mm 전계의 결과를 살펴보면 BNST26 에서 BNST30 으로 증가하고 BNST24 에서 BNST20 으로 감소됨에 따라 최대분극 값은 증가하고 잔류분극 및 항전계는 감소하는 것을 아래 그림 39 에서 확인할 수 있다.

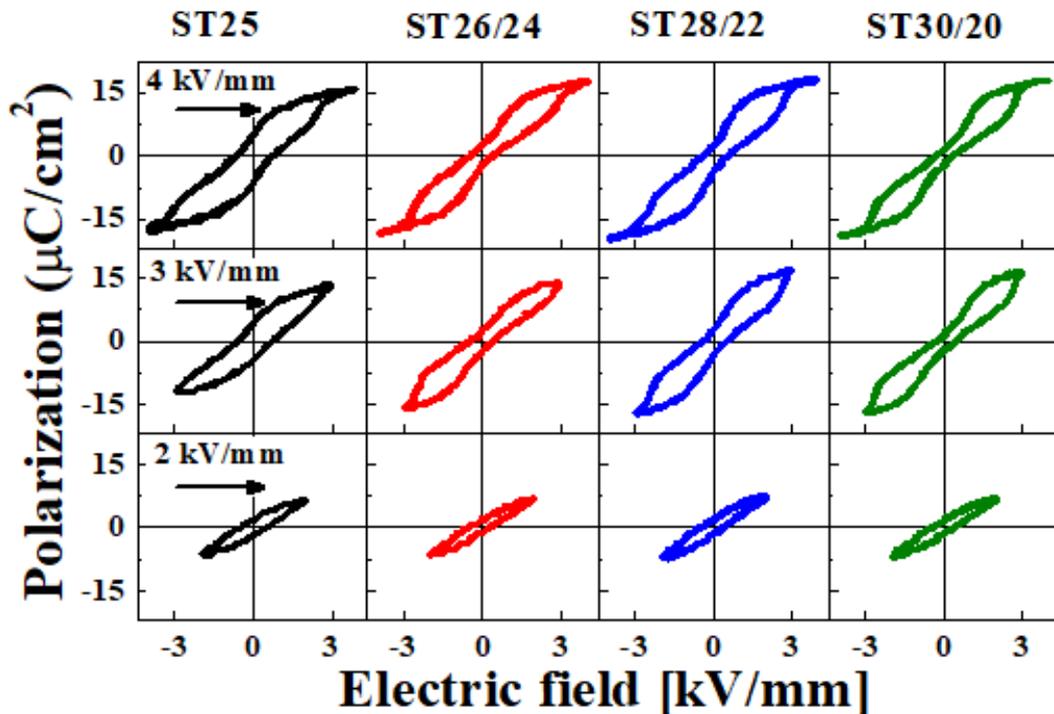


Figure 58.  $P$ - $E$  hysteresis curve of BNST ceramics composites as a function of BNST content and applied electric field

BNST 복합소재의 잔류분극 ( $P_r$ ) 및 항전계 ( $E_c$ )의 변화를 그림 59 에 나타내었다. 순수한 BNST25 세라믹스의  $P_r$  은 2 kV/mm 의 전계에서  $1.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  값을 나타내었다. BNST 세라믹 복합소재에서  $P_r$  은  $1.5\sim 1.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  사이의 값으로 나타났다. 순수한 BNST 세라믹스의  $E_c$  는 2 kV/mm 의 전계에서  $0.64 \text{ kV}/\text{mm}$  를 나타내었다. BNST 세라믹 복합소재의  $E_c$  는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

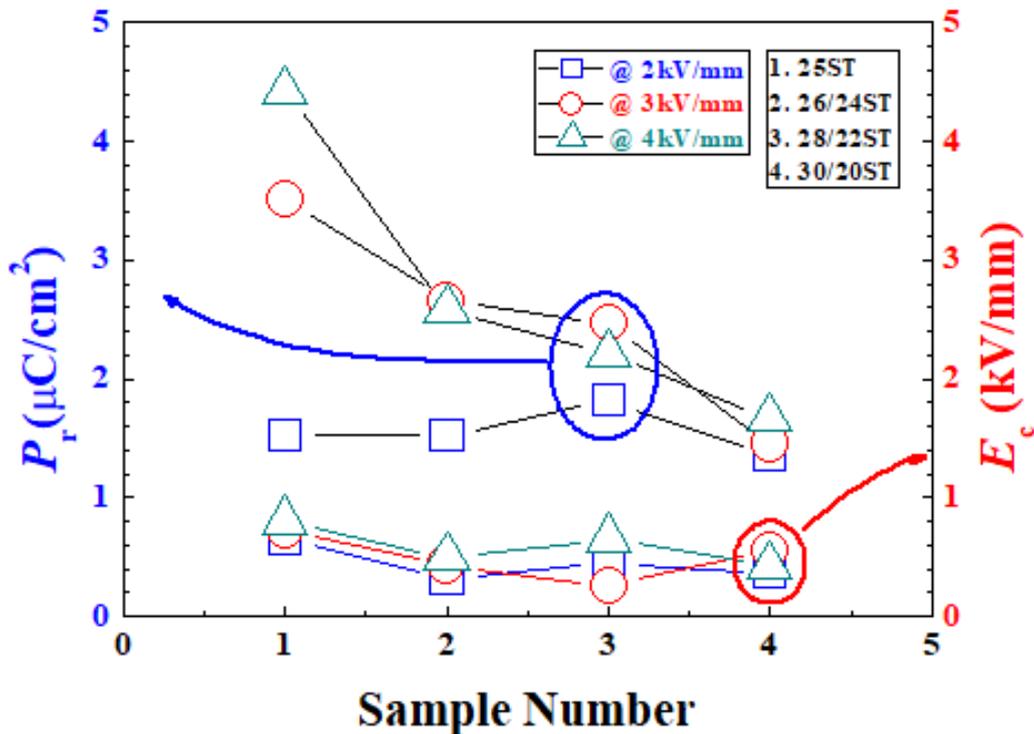


Figure 59. Polarization of BNST ceramics composite

#### 4-4-6. 전계인가 유도 변형을

##### 4-4-6-1. Bipolar 변형을 곡선

BNST/BNST 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 bipolar  $S-E$  loop 를 그림 60 에 나타내었다. BNST25 의 bipolar  $S-E$  loop 은 전형적인 거대변형 재료의 bipolar strain 곡선을 나타내었다 [36-40, 42-43, 97-101]. 앞서 분석한  $P-E$  특성과 비교하였을때, bipolar strain curve 의 변화도 마찬가지로 BNST26 에서 BNST30 으로 증가하고 BNST24 에서 BNST20 으로 감소됨에 따라 전계유기변형값이 점점 증가하는 결과를 얻었다.

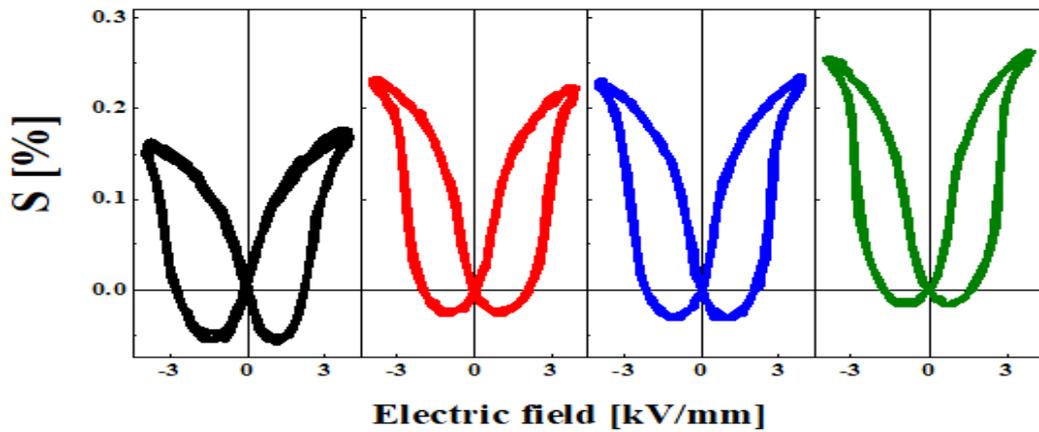


Figure 60. Bipolar  $S$ - $E$  loop of BNST ceramics composites

#### 4-4-6-2. Unipolar 변형을 곡선

BNST/BNST 세라믹 복합소재의 각 조성에 따른 unipolar strain curve 를 그림 61 에 나타내었다. BNST25 의 unipolar strain 은 hysteresis 가 BNST 세라믹 복합소재보다 작을 것을 확인 할 수 있다. [36-40, 42-43, 97-101]. 하지만 BNST26 에서 BNST30 으로 증가하고 BNST25 에서 BNST20 으로 히스테리시스가 줄어들지 않고, 유지되는 것을 확인 할 수 있다.

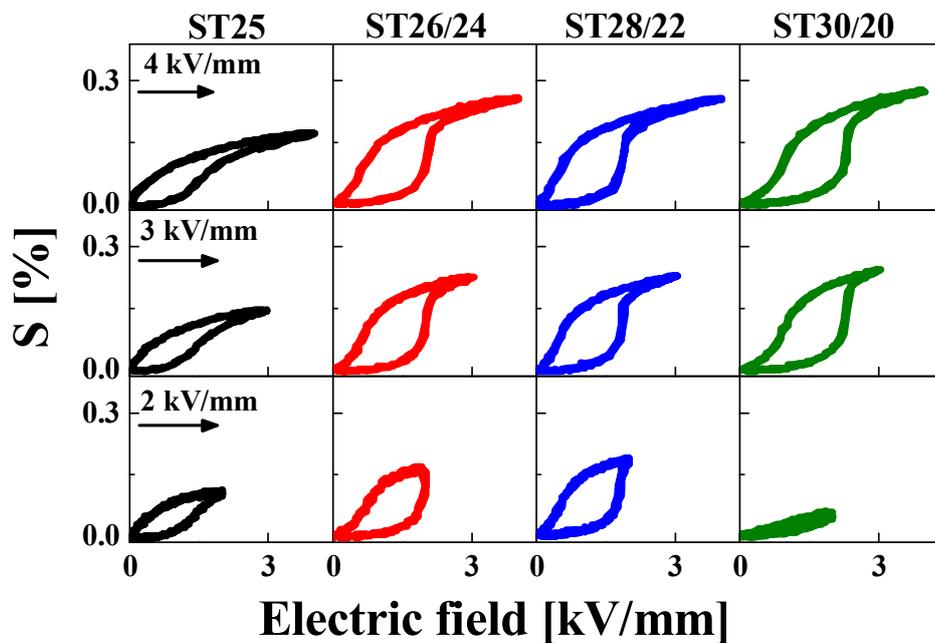


Figure 61. Unipolar  $S$ - $E$  loop of BNST ceramic composites

BNST/BNST 세라믹 복합소재의 전계에 따른  $S_{\max}/E_{\max}$  을 그림 62 에 나타내었다. 저전계 특성향상은 순수한 BNST25 세라믹스와 비교하여 BNST26 에서 BNST30 으로 증가하고 BNST24 에서 BNST20 으로 감소됨에 따라 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

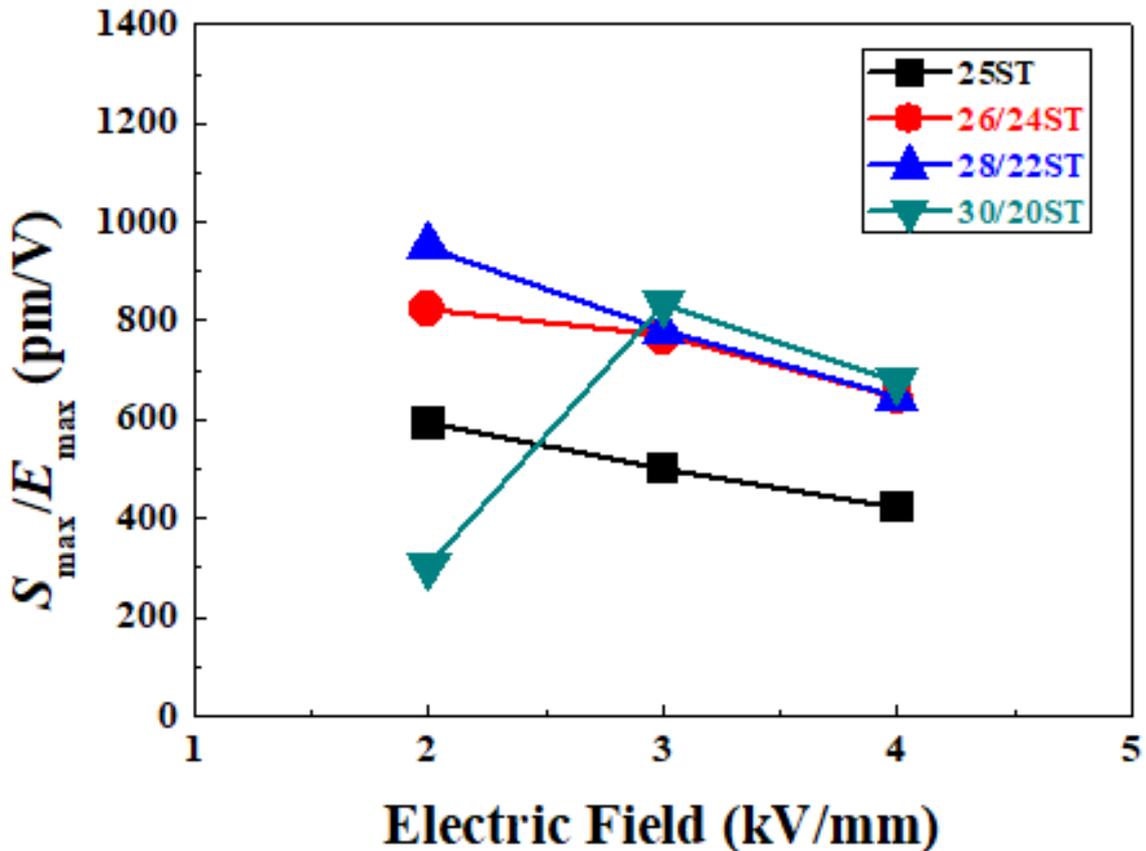


Figure 62. Normalized strain of  $S_{\max}/E_{\max}$  as a function of electric field

#### 4-5. 모든 조성의 특성 비교

그림 63 에 본 연구에서 제작된 세라믹 복합소재의  $S_{\max}/E_{\max}$  를 나타내었다. 2 kV/mm 의 저전계에서 BNST28/BNST22 세라믹 복합소재가 약 950 pm/V 의  $S_{\max}/E_{\max}$  를 가져 종합적으로 가장 우수한 특성을 보였으며, BNST28/BNKT18-1BCZ 복합소재는 전체적으로 매우 낮은 특성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 3 kV/mm 로 전계에서는 조성불균일성이 가장 큰 BNST30/BNST20 세라믹 복합소재가 2 kV/mm 결과와는 달리 820 pm/V 의

$S_{\max}/E_{\max}$  를 가져 가장 우수한 특성을 보였으며, BNST28/BNKT18-1BCZ 복합소재 또한  $S_{\max}/E_{\max}$  값이 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

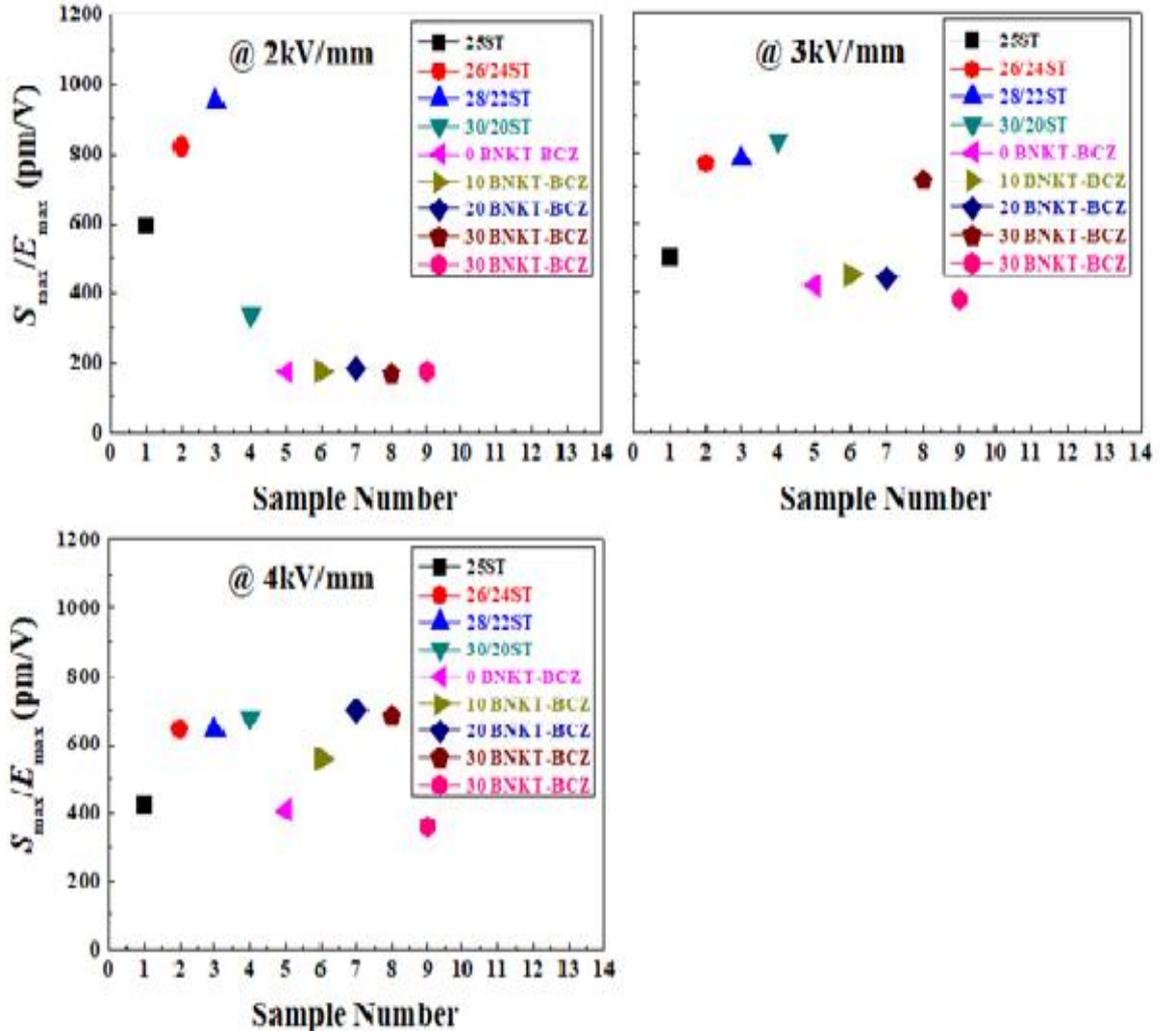


Figure 63. The normalized strain  $S_{\max}/E_{\max}$  for all compositions in this study

#### 4-6. 이전에 보고된 결과와 비교

본 연구에서 제작한 BNST/BNST 세라믹 복합소재와 기존에 보고된 Bi 계 무연 압전세라믹스의 unipolar strain 결과를 비교하여 그림 64 에 나타내었다. 본 연구를 통해서 개발된 BNST 세라믹 복합소재의 경우 soft PZT 와 비교하여도 동일전계에서 더 높은 변형특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 다만 hysteresis loop 가 soft

PZT 대비 매우 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 문제점을 개선한다면 앞으로 압전 액추에이터용 재료로서 그 응용가능성이 매우 높다고 결론 지을 수 있다.

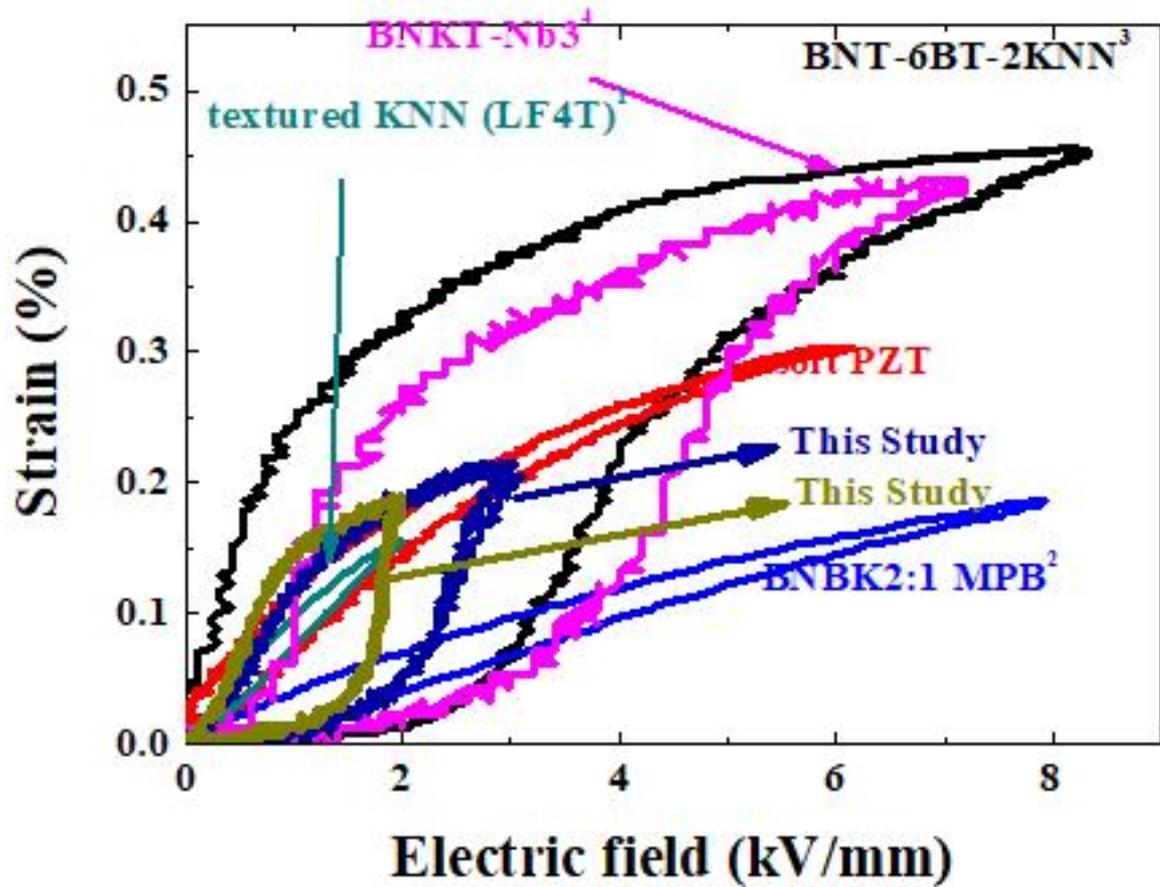


Figure 64. Compared unipolar strain curves of this study and others, Soft PZT [7], 1Textured KNN[31], 2BNKT2:1 MPB[6], 3BNT-6BT-2KNN[37].

## 5. 결론

본 연구에서는 BNST 무연 압전 세라믹 복합재료 제작을 시도하였고, 이를 통해 저전계에서 전계 유기 변형 특성 변화에 관한 연구를 하였다.

1. 일반적인 세라믹 제조공정인 고상반응법을 이용하여 RE 물질로 BNST26, BNST28, BNST30 을 FE 물질로 BNKT18-1BCZ 및 BNKT22-1BCZ 세라믹스를 각각 제작하였으며, Bipolar strain curve 를 측정한 결과 RE 물질 후보군 중에서는 BNST28 조성이 FE 물질 후보군 중에서는 BNKT18-1BCZ 조성이 각각 RE 및 FE 역할에 적합한 것을 확인 할 수 있었다.

2. Bipolar  $S$ - $E$  loop 의 경우 BNKT18-1BCZ 를 첨가하지 않은 거대변형이 나타나는 RE 특성에서 BNKT18-1BCZ 의 첨가량이 증가함에 따라 전형적인 FE 의 나비모양으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, FE 첨가량에 따라 저전계 변형특성이 개선되는 것을 확인 할 수 있었다.

3. Unipolar  $S$ - $E$  loop 의 경우 BNST28/BNKT18-1BCZ 세라믹 복합소재에서 3 kV/mm 전계에서 721 pm/V 의 높은  $S_{\max}/E_{\max}$  값을 얻은 것을 확인 할 수 있었으며, 기존 무연압전세라믹스가 가지고 있는 문제점 중 하나인 높은전계를 가하여야만 높은변형을 가지는 것이 아닌 낮은전계에서도 높은 변형특성값을 얻을 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

4. BNST25 조성을 중점으로  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 + x\text{SrTiO}_3$  (BNST100 $x$ ,  $x = 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30$ )를 제작하여 두 조성을 혼합하여 평균이 BNST25 가 되는 조성불균일성을 가지는 BNST25 세라믹 복합소재를 제작하여 전계유기변형특성을 측정한 결과 BNST28/BNKT22 세라믹 복합소재의 경우 2 kV/mm 라는 매우 낮은 전계에서 950 pm/V 의 높은  $S_{\max}/E_{\max}$  값을 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] H. Abicht, D. Völtzke, and H. Schmidt, *Chem. Phys.*, 51, 35–41 (1997).
- [2] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, and W. Cao, *Thin Solid Films*, 406, 113–117, (2002).
- [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. Cer. 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] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State.*, 2, 2651–2654 (1961).
- [11] I. Pronin, P. Syrnikov, V. Isupov, V. Egorov, and N. Zaitseva, *Ferroelectrics*, 25 (1), 395–397 (1980).
- [12] V. A. Isupov, *Ferroelectrics*, 315, 123, (2005).
- [13] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, pp. 162–163, (1971).
- [14] D. S. Lee, D. H. Lim, M. S. Kim, K. H. Kim, and S. J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* 99, 062906 (2011).
- [15] D. S. Lee, S. J. Jeong, M. S. Kim, and J. H. Koh, *J. Appl. Phys.*, 112(12), 124109–124109 (2012).
- [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).
- [21] 조욱, *물리학과 첨단기술*, January/february, DIO: 10. 3938/ PhiT. 22. 002 (2013).
- [22] A. Safari, R. Panda, and V. Janas, *Key. Eng. Mater.*, 122–124 (1996).
- [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] W. Kingery, H. Bowen, and D. Uhlmann, *Introduction to Ceramics, second edition, John Wiley & Sons, New York, NY* (1976).
- [28] S. E. Park, S. J. Chung, I. T. Kim, and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (10), 2641–2647 (1994).
- [29] A. Kaya, *J. Eng. Env. Sci.*, 26 (4), 301–308 (2002).
- [30] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(1), 5564 (1999).
- [31] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* 432, 84 (2004).
- [32] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. I. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 6618 (2005).
- [33] P. Popper, S. N. Ruddlesden, and T. A. Ingles, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 56, 9 (1957).
- [34] C. F. Buhrer, *J. Chem. Phys.*, 36, 798 (1962).
- [35] S. O. Leontsev and E. E. Richard, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 11.4 (2010).
- [36] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, 104, 124106 (2008).
- [37] S. T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, and H. J. Kleebe, *J. App. Phys.*, 103, 034107 (2008).
- [38] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 052903 (2009).

- [39] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 041054 (2010).
- [40] K. N. Pham, A. Hussain, C. W. Ahn, I. W. Kim, S. J. Jeong, and J. S. Lee, *Mater. Lett.*, 64, 2219 (2010).
- [41] K. T. P. Seifert, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(5), 1392 (2010).
- [42] 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).
- [43] 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).
- [44] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, X. Wu, and M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, 138, 140 (2013).
- [45] M. Cernea, B. S. Basile, C. Capiani, A. Ioncea, C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 133 (2012).
- [46] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, X. Wu, W. Li, and X. Li, *Mater. Des.*, 46, 322–327 (2013).
- [47] Z. Wanli, and R. Zuo. *Cera. Inter.*, 39, 8, 9121–9124 (2013).
- [48] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, *J. Eur. Cer. Soc.*, 25, 2707 (2005).
- [49] K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Tekenaka, *Jpn. J. App. Phys.*, 45, 4479 (2006).
- [50] S. Zhang, R. Xiaa, T. Shrouta, G. Zang, and J. Wang, *Solid State Commun.*, 141, 675 (2007).
- [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. Cer. 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] Q. Zhang, B. P. Zhang, H. T. Li, and P. P. Shang, *J. Alloys Compd.*, 490, 260 (2010).

- [55] J. Fu, R. Zuo, D. Lv, Y. Liu, and Y. Wu, *J. Mater. Sci.: Mater Electron.*, 21, 241 (2010).
- [56] J. Minhong, D. Manjiao, L. Huaxin, W. Shi, and L. Xinyu, *Mater. Sci. Eng. B*, 176, 167 (2011).
- [57] B. Shao, J. Qiu, K. Zhu, Y. Cao, and H. Ji, *J. Alloys Compd.*, 515, 128–133 (2012).
- [58] X. Chao, Z. Yang, Z. Li, Y. Li. *J. Alloys Compd.*, 518, 1–5 (2012).
- [59] H. Yang. C. Zhou. Q. Zhou. C. Yuan. W. Li. H. Wang, *J. Mater. Sci.*, 48(7), 2997–3002 (2013).
- [60] S. Y. Choi, S. J. Jeong, D. S. Lee, M. S. Kim, J. S. Lee, J. H. Cho, B. I. Kim, and Y. Ikuhara, *Chem. Mater.*, 24(17), 3363–3369 (2012).
- [61] Y. M. Li, Z. Y. Shen, Z. G. Xiao, Z. M. Wang, W. Q. Luo, Y. Hong, R. H. Liao, *J. Electroceram.*, 1–6 (2013).
- [62] H. Du, Y. Huang, H. Li, H. Tang, W. Feng *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(3), 855–860 (2013)
- [63] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang and J. Rödel, *J. Electroceram.*, 29, 71 (2012).
- [64] W. Merz, *Phys. Rev.*, 91, 513 (1953).
- [65] S. E. Park, M. J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, 82, 1798 (1997).
- [66] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.–J. Kleebe, A. J. Bell and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 110, 074106 (2011).
- [67] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 109, 014110 (2011).
- [68] W. Jo and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 042901 (2011).
- [69] C. Ma, H. Guo, S. Beckman and X. Tan, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 107602 (2012).
- [70] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H. J. Kleebe and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 103, 034107 (2008).
- [71] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 103, 034108 (2008).

- [72] S. T. Zhang, A. B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel and D. Damjanovic, *Adv. Mater.*, 21, 4716 (2009).
- [73] G. Burns and F. Dacol, *Phys. Rev.*, B 28, 2527 (1983).
- [74] V. Westphal, W. Kleemann and M. Glinchuk, *Phys. Rev.Lett.*, 68, 847 (1992).
- [75] L. E. Cross, *Ferroelectr*, 76, 241 (1987).
- [76] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, 68, 2916 (1990).
- [77] D. Viehland, M. Wuttig and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 120, 71 (1991).
- [78] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc and A. Levstik, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 60, 6420 (1999).
- [79] S. Schaab and T. Granzow, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 132902 (2010).
- [80] K. Wang, A. Hussain, W. Jo and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 2241 (2012).
- [81] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, and R. L. Withers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 83(5), 054118 (2011).
- [82] S. Y. Choi, S. J. Jeong, D. S. Lee, M. S. Kim, J. S. Lee, J. H. Cho and Y. Ikuhara, *Chem. Mater.*, 24(17), 3363–3369 (2012).
- [83] C. Groh, D. J. Franzbach, W. Jo, K. G. Webber, J. Kling, L. A. Schmitt and J. Rödel, *Adv. Funct. Mater.*, (2013), published online, DOI: 10.1002/adfm.201302102.
- [84] Y. M. Chiang, G. W. Farrey, and A. N. Soukhojak, *Appl. Phys. Lett.*, 73(25), 3683–3685 (1998).
- [85] S. H. Kim, D. S. Lee, D. J. Kim, and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3036 (2000).
- [86] P. Schorn, U. Ellerkmann, D. Bolten, U. Boettger, and R. Waser, *Integr. Ferroelectr.*, 53, 361 (2003).
- [87] T. Morita and Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 2331 (2004).
- [88] Y. Nakashima, W. Sakamoto, H. Maiwa, T. Shimura, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, L311–L313 (2007).
- [89] D. Y. Wang, D. M. Lin, K. S. Wong, K. W. Kwok, J. Y. Dai, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 222909 (2008).

- [90] H. Chen, , T. L. Ren, X. M. Wu, Y. Yang, and L. T. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 94(18), 182902–182902 (2009).
- [91] Z. Suo, C. M. Kuo, D. M. Barnett, and J. R. Willis, *J. Mech. Phys. Solids*, 40(4), 739–765 (1992).
- [92] C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, R. Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, *Appl. phys. lett*, 80(18), 3424–3426 (2002).
- [93] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang, *J. appl. phys.*, 100(10), 104108–104108 (2006).
- [91] J. F. Carroll III, D. A. Payne, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, 54, 12 (2007)
- [95] Y. Sato, H. Kanai, and, Y. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, 38, 1380–1384 (1994).
- [96] P. Kumar, S. Singh, O. P. Thakur, C. Prakash and T. C. Goel, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 1501–1506 (2004).
- [97] A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, S. Y. Lee, H. J. Lee, I. W. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 1174–1181 (2010).
- [98] V. Q. Nguyen, H. S. Han, K. J. Kim, D. D. Dang, K. K. Ahn, J. S. Lee, *J. Alloy. Comp.*, 511, 237–241 (2012).
- [99] I. K. Hong, H. S. Han, C. H. Yoon, H. N. Ji, W. P. Tai, J. S. Lee, *J. Intel. Mat. Syst. Str.* (2012).
- [100] V. D. N. Tran, A. Hussain, H. S. Han, T. H. Dinh, J. S. Lee, C. W. Ahn, and I. W. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 09MD02 (2012).
- [101] V. D. N. Tran, H. S. Han, C. H. Yoon, J. S. Lee, W. Jo, J. Rödel, *Mater. Lett.*, 60, 2607–2609 (2011).
- [102] H. B. Lee, D. J. Heo, R. Malik, C. H. Yoon, H. S. Han, and J. S. Lee, *Ceram. Int*, 39, pS705–S708 (2012).
- [103] Z. Xu, R. Chu, J. Hao, Z. Yao, H. Li, *Ferroelectr*, 516, 148–155 (2017)
- [104] C. Kai, P. Deng, Y. Wang, D. Guo, *Sensor. Actuat. A–Phys.*, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.04.027>, (2017)
- [105] L. Yu, J. Hao, Z. Xu and R. Chu, *J. Electron. Mater.*, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5427-7> (2017)

- [106] W. Bai, P. Zheng, F. Wen, J. Zhang, D. Chen, J. Zhai and Z. Ji, *Dalton Trans.*, 46, 15340–15353 (2017)
- [107] 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).
- [108] T. Wang, X. Chen, Y. Qiu, H. Lian, W. Chen, 186(15), 407–414 (2018)
- [109] R. A. Malik, A. Hussain, M. Acost, J. Daniels, H. S. Han, M. Ho.Kim, J. S. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc*, 38, 2511–2519, (2018)
- [110] S. H. Kim, S. H Lee, H. S. Han amd J. S. Lee, 무연 0.74(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>–0.26SrTiO<sub>3</sub> 압전 세라믹스의 하소온도 변화에 따른 전기적 특성 변화, *J.KIEEME*, 32(1), 35–39 (2018)
- [111] C. Li, Z. Lu, *Adv. Perform. Mater*, 33, 474–478, (2018)
- [112] Q. Yin, C. Wang, Y. Wang, S. Li, Q. Zhang, J. Yang, C. Tian, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 29, 9268–9274 (2018)
- [113] A. Khaliqa, M. Sheeraz, A. Ullah, J. S. Lee, C. W. Ahn, I. W. Kim, *Sensor. Actuat. A–Phys*, 258, 174–181 (2018)
- [114] J. Yin, C. Zhao, Y. Zhang, J. Wu, *Acta Materialia*, 147, 70–77 (2018)
- [115] 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).
- [116] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. GoldSmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler. *arXiv preprint arXiv:1801.07700*, (2018)

# Abstract

## Improvement in the electric field induced strain properties of Bi-based relaxor ferroelectrics via ceramic-ceramic composite processing

Bi-based lead-free piezoelectric ceramics attract much attention because of their giant strain at high electric field, which is believed to be originated from electric field-induced phase transformation between relaxor (RE) and ferroelectric (FE) state. However, such an electric field-induced phase transition results in large hysteresis and poor low field strain properties. To overcome such problems, RE/FE composites are recently studied in a wide range of compositions. According to previous works,  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  (BNT) modified with  $\text{SrTiO}_3$  (ST) is promising due to its low  $S$ - $E$  hysteresis with large strain. This work attempted to increase electric field-induced strain (EFIS) properties of BNT-ST (BNST) ceramics by mixing  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{ZrO}_3$  ceramics, and  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$  equally two-component composites has been conducted. Composite comprised of 70 wt% BNST28 and 30 wt% BNKT18-1BCZ showed the giant strain ( $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ ) of 721 pm/V, and 681 pm/V under an electric field of 3 kV/mm and 4 kV/mm, respectively. The giant strains of 950 pm/V at 2 kV/mm and 820 pm/V at 3 kV/mm were obtained in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -22 $\text{SrTiO}_3$  -  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -28 $\text{SrTiO}_3$  (ST22+28) composites.

## 연구실적

### List of Publication

1. Nam-Binh Do, Han-Bok Lee, Chang-Ho Yoon, **Jin-Kyu Kang**, and Jae-Shin Lee, “*Effect of Ta-Substitution on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramics*”, Trans. Electron. Mater, (2011)
2. Ky-Nam Pham, Han Bok Lee, Hyoung-Su Han, **Jin Kyu Kang** and Jae-Shin Lee\*, Aman Ullah, Chang Won Ahn and Ill Won Kim, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of Nb-substituted  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics, J. Kor. Phys. Soc., Vol. 60(2), 207–211 (2012)
3. Yun-Po Ok, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Hyo Hong, and Jae-Shin Lee, “Viscosity Sensor Using Piezoelectric Ceramic Resonators,” Journal of KIEEME (Korean), Vol. 25, No. 5, 361–365 (2012).
4. **Jin-Kyu Kang**, Dae-Jun Heo, Van Quyet Nguyen, Hyoung-Su Han, Kyoung-Kwan Ahn, and Jae-Shin Lee, “Low Temperature Sintering of Lead-Free  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na,K})_{1/2}\text{TiO}_3$  Based Electrostrictive Ceramics by CuO Addition,” J. Kor. Phys. Soc., Vol. 61. No. 6, 899–902 (2012).
5. Hyoung-Su Han, Wook Jo, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Won Ahn, Ill Won Kim, Kyoung-Kwan Ahn, and Jae-Shin Lee, “Incipient piezoelectrics and electrostriction behavior in Sn-doped BNT-BKT lead-free ceramics,” J. Appl. Phys., Vol 113, No. 1, 154102, 6p. (2013).
6. Van-Quyet Nguyen, **Jin-Kyu Kang**, Hyoung-Su Han, Hyun-Young Lee, Soon-Jong Jeong, Chang-Won Ahn, Ill-Won Kim, and Jae-Shin Lee, “Bi-Based Lead-Free Ceramic Multilayer Actuators Using AgPd- $(\text{Na}_{0.51}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$  Composite Inner Electrodes,” Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 200, No. 1, 107–113 (2013).
7. **Jin-Kyu Kang**, Hyoung-Su Han, Seong-Kyu Jeong, Kyoung Kwan

- Ahn, Soon–Jong Jeong, and Jae–Shin Lee, “Microwave and Conventional Sintering of Lead–Free (K,Na)NbO<sub>3</sub>–Based Piezoelectric Ceramic Multilayer Actuators,” *J. Cer. Processing Res.*, Vol. 14, No. 2, 230–233 (2013).
8. Rizwan Ahmed Malik, **Jin–Kyu Kang**, Ali Hussain, Chang Won Ahn, Hyoung Su Han, and Jae–Shin Lee, “Giant Strain in Lead Free Nb Doped Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.84</sub>K<sub>0.16</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> SrTiO<sub>3</sub> Incipient Piezoelectric Ceramics,” *Appl. Phys. Express*, Vol. 7, No. 6, 61502 (2014).
  9. **Jin–Kyu Kang**, Yong–Hui Lee, Dae–Jun Heo, Hyun–Young Lee, Thi Hinh Dinh, and Jae–Shin Lee, “Effect of Ta Doping on Piezoelectric Properties of Lead–Free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Ceramics,” *Journal of KIEEME (Korean)*, Vol. 27, No. 5, 292–296 (2014).
  10. **Jin–Kyu Kang**, Hyun–Deok Jang, Dae–Jun Heo, Hyun–Young Lee, Kyoung–Kwan Ahn, and Jae–Shin Lee, “Effect of Excess CuO on the Sintering Behavior and Piezoelectric Properties of Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics,” *Journal of KIEEME (Korean)*, Vol. 27, No. 6, 372–376 (2014).
  11. **Jin–Kyu Kang** and Jae–Shin Lee, “Preparation of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Based Multilayer Ceramic Actuators Using Microwave Sintering,” *Journal of KIEEME (Korean)*, Vol. 27, No. 11, 702–706 (2014).
  12. Thi Hinh Dinh, Mohammad Reza Bafandeh, **Jin–Kyu Kang**, Chang–Hyo Hong, Wook Jo, and Jae–Shin Lee, “Comparison of Structural, Ferroelectric, and Strain Properties between A–site Donor and Acceptor Doped Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics,” *Ceramics International*, Vol. 41, s458–s463 (2015).
  13. Thi Hinh Dinh, Chang–Hyo Hong, **Jin–Kyu Kang**, Young–Hwan Hong, and Jae–Shin Lee, Enhanced Low–Field Strain in Bi–Based Lead–Free Ferroelectric–Relaxor Composites, *Ferroelectrics*, Vol. 487, 142–148 (2015).
  14. **Jin–Kyu Kang**, Thi Hinh Dinh, Chang–Heon Lee, Vu Diem Ngoc Tran, and Jae–Shin Lee, Comparative study between conventional and

microwave sintering of large strain Bi-based perovskite ceramics,  
Transactions On Electrical And Electronic Materials, Vol. 18, 19-24  
(2017)

※ **Best Paper Award (2017. Vol. 18)**

15. Hyung-Su Han, Dae-Jun Heo, Thi Hinh Dinh, Chang-Heon Lee,  
**Jin-Kyu Kang**, Chang Won Ahn, Yu Diem Ngoc Tran, Jae-Shin Lee, The  
effect of high-energy ball milling on the electromechanical strain  
properties of Bi-based lead-free relaxor matrix ferroelectric composite  
ceramics, Ceramics International, Vol. 43, 7516-7521 (2017)

### List of Patent

1. 온도 안정성이 우수한 전왜성 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법
2. 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법
3. 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법 2
4. 전계유기변형 특성이 우수한 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법
5. 변형율이 높은 무연 압전 세라믹스 및 이의 제조방법
6. 전계유기변형 특성이 우수한 저온소결 무연 압전 세라믹스의 제조방법
7. 전계유기변형 특성이 우수한 무연 압전 세라믹스의 제조방법
8. 전계유기변형 특성이 우수한 저온소결 무연 압전 세라믹스의 제조방법 (2)
9. 저전계특성이 우수한 무연 압전 세라믹스의 제조방법
10. 전계유기변형 특성이 우수한 저온소결 무연 압전 세라믹스의 제조방법 (3)
11. 전계유기변형 특성이 우수한 저온소결 무연 압전 세라믹스의 제조방법 (4)

### Award career

1. 2014 Spring meeting of The Korean ceramic society 학생연구주제발표대회  
장려상 October 15, 2014
2. 2014 Spring meeting of The Korean ceramic society 양송포스터상 October  
17, 2014
3. The 9<sup>th</sup>AMF-AMEC-

2014 EXCELLENT POSTER AWARDS SECOND PRIZE October 26–30, 2014

4. The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers Annual Summer Conference 2015 우수논문 발표상 June 25, 2015
5. 유전체연합심포지엄 최우수발표상 February 1, 2016
6. Best Paper Award.; Publication in Transactions on Electrical and Electronic Materials Journal, Volume 18, Issue 1, February 2017.

### List of Conferences

1. Van Quyet Nguyen, Ky-Nam Pham, Seong Kyu Jeong, Hyun-Deok Jang, **Jin Kyu Kang** and Jae-Shin Lee, Abnormally high electric-field-induced strain of niobium-substituted  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, The 13th Joint Symposium on Electronic Materials (JSEM2010), 26–28 August 2010, Institute of System LSI Design, Fukuoka, Japan.
2. Chang-Ho Yoon, Duc-Thang Le, Dae-Uk Kim, Vu diem Ngoc, **Jin-Kyu Kang** and Jae-Shin Lee, Preparation and characterization of lead-free KNN/epoxy piezoelectric composites with '0-3' connectivity, The 5th International Forum On Strategic Technology (IFOST2010), 13–15 October 2010, University of Ulsan, Ulsan, Korea
3. **Jin-Kyu Kang**, Seong-Kyu Jeong, Hyoung-Su Han, Han-Bok Lee, Soon-Jong Jeong and Jae-Shin Lee, Fabrication of KNNLT multilayer ceramic actuators with AgPd-KNNLT composite inner electrode, *The 5th International Forum On Strategic Technology (IFOST2010)*, 13–15 October 2010, University of Ulsan, Ulsan, Korea
4. **J. K. Kang**, N. B. Do, V. Q. Nguyen, V. D. N. Tran, and J. S. Lee, Giant Electric-Field-Induced Strain in **Ta**-Doped  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$  Lead-Free Ceramics, 제 7차 강유전체연합심포지움, 13~15 February 2011, Muju Resort, Muju, Korea
5. H. S. Han, K. N. Pham, V. Q. Nguyen, **J. K. Kang**, H.B. Lee and J. S. Lee, Piezoelectric and dielectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}$

- xSnx)O<sub>3</sub> leadfree ceramics, 제 7차 강유전체연합심포지움, 13~15 February 2011, Muju Resort, Muju, Korea
6. TRAN Vu Dien Ngoc, 한형수, **강진규**, 윤창호, 이재신, 김일원, Piezoelectric and Dielectric Properties of B-site Doped **BNKT** Based Lead-Free Ceramics, 한국 세라믹 학회, 2011.04.21~22, 경기대학교 종합강의동, 수원
  7. 이한복, 윤창호, **강진규**, 한형수, 이재신, 정순중, Microwave Sintering of Modified Potassium Sodium Niobate Piezoelectric Ceramics, 한국 세라믹 학회, 2011.04.21~22, 경기대학교 종합강의동, 수원
  8. 윤창호, **강진규**, 이한복, TRAN Vu Diem Ngoc, 태원필, 이재신, Piezoelectric Properties of KNN Based Lead-Free Ceramics Prepared Using High Energy Ball-Milling, 한국 세라믹 학회, 2011.04.21~22, 경기대학교 종합강의동, 수원
  9. 한형수, **강진규**, 윤창호, 이한복, 김경중, 이재신, B-site Substitution Effects on the Piezoelectric Properties of Bi-based Lead-free Ceramics, 한국재료학회, 2011.05.26~05.27, 제주 휘닉스 아일랜드, 제주
  10. 웬 반 쿠엣, **강진규** 허대준, 태원필 이재신, Preparation of **(Bi, Na, K) TiO<sub>3</sub>/AgPd** Multilayer Ceramic Actuators, 한국전기전자재료학회, 2011.06.22~06.24, 설악 한화리조트, 속초
  11. **Jin-Kyu Kang**, Chang-Ho Yoon, Vu Diem Ngoc Tran, Ill Won Kim, and Jae-Shin Lee, GIANT STRAIN IN LEAD-FREE Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> CERAMICS, The 20th ISAF-PFM, 2011.07.24~07.27, The Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Canada
  12. **Jin-Kyu Kang**, Chang-Ho Yoon, Van Quyet Nguyen, Kyoung Kwan Ahn\* and Jae-Shin Lee, Preparation of PMN-PFN-PZT Multilayer Ceramic Actuators, JSEM 2011, 2011.08.18~21, Hana Square, Seoul, Korea
  13. Chang-Ho Yoon, Dae Jun Heo, Thi Hinh Dinh, **Jin-Kyu Kang** and Jae-Shin Lee, Effect of Ta-Substitution on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Bi<sub>0.5</sub> (Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics, JSEM 2011, 2011.08.18~21, Hana Square, Seoul, Korea
  14. Van-Quyet Nguyen, Han-Bok Lee, Hyoung-Su Han, **Jin-Kyu Kang**, and Weon-Pil Tai, Co-Firing of **(Bi,Na,K) TiO<sub>3</sub>/Ag/Pd** Multilater Ceramic Actuators Using Microwave Sintering, Sintering2011, 2011.08.28~09.01,

The Shilla Jeju, Jeju, Korea

15. Sang-Moon Shin, Dae-Uk Kim, Se-Yeol Kim, Weon-Pil Tai, **Jin-Kyu Kang** and Jae-Shin Lee, Thin Ceramic Ionizer Using Planar Dielectric Barrier Discharge, ICAE 2011, 2011.11.07~11.10, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea
16. **Jin-Kyu Kang**, Rizwan Malik, Van-Quyet Nguyen, Weon-Pil Tai, and Jae-Shin Lee, Low Temperature Sintering of  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  Ceramics by Co-Doping with  $\text{CuO}$  and  $\text{BaZrO}_3$ , ICAE 2011, 2011.11.07~11.10, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea
17. Jae-Shin Lee, **Jin-Kyu Kang**, Hyoung-Su Han, Seung Tae Choi, and Kyoung Kwan Ahn, Preparation of lead-free electrostrictive multilayer ceramic actuators, ISINT 2012, 2012.01.09~01.11, High 1 Resort, Kangwon, Korea
18. **J. K. Kang**, D. J. Heo, V. Q. Nguyen, H. S. Han and J. S. Lee, Low Temperature Sintering of  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  Ceramics by Co-Doping with  $\text{CuO}$  and  $\text{BaZrO}_3$ , 제 8차 강유전체 연합 심포지엄, 2012.02.12~02.14, Muju Resort, Muju, Korea
19. **강진규**, 이한복, 이현영, 태원필, 이재신, Electric-Field-Induced Strain of  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$  ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$ ) $\text{ZrO}_3$  Lead-free Piezoelectric Ceramics, 2012 한국세라믹학회 춘계총회, 2012. 04.19 ~ 04. 20, EXCO, Deagu, Korea
20. 홍창효, 한형수, **강진규**, 김병기, 이재신, Relaxor Behavior in Sn-Doped **BNKT** Ceramics, 2012 한국세라믹학회 춘계총회, 2012. 04.19 ~ 04. 20, EXCO, Deagu, Korea
21. Hyoung-Su Han, Dae-Jun Heo, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Ho Yoon, Chang-Won Ahn and Jae-Shin Lee Charaterization of Sn- and Nb-Doped Lead-Free BNKT Ceramics by Raman Spectroscopy, ,2012.07.01~07.05, Penang, Malaysia
22. **Jin-Kyu Kang**, Dae-Jun Heo, Chang Hyo Hong, Weon-Pil Tai, Ill-Won Kim and Jae-Shin Lee Comparison of Electromechanical Properties between Microwave and Conventionally Sintered  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$

- Ceramics, *2012 AMEC*, 2012. 07. 01 ~ 07. 05, Penang, Malaysia
23. Changhyo Hong, **Jin-Kyu Kang**, Hyoung-Su Han, Dae-Jun Heo and Jae-Shin Lee Ferroelectric-Relaxor Composites in Bi-Based Lead-Free Ceramics, *2012 KJC-FE 09*, 2012. 08. 07 ? 08. 10, Ulsan, Korea
24. Dae-Jun Heo, Van-Quyet Nguyen, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Hyo Hong and Jae-Shin Lee Multilayer actuators using **BNKT**-based Pb-free piezoelectric ceramics, *2012 JSEM*, 2012. 08. 20 ? 08. 22, Itoshima, Japan
25. **Jin-Kyu Kang**, Hyoung-Su Han, Changhyo Hong, Weon-Pil Tae, and Jae-Shin Lee Microwave Sintering of Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *IUMRS-ICA 2012*, 2012.08.26 ? 08.31, Busan, Korea
26. **강진규**, 윤창호, 한형수, 허대준, 홍창효, 이재신 마이크로웨이브 소결을 이용한 **BNKT** 세라믹 액추에이터 제작, ,2012.11.09
27. 이현영, Thi-Hinh Dinh, **강진규**, 한형수, 이재신 / La을 도핑한 **BNKT**세라믹스의 강유전성 및 변형특성, , 2013.02.17 ~ 02.19
28. Malik Rizwan Ahmed, **강진규**, 이재신, 안창원, 김일원 / Large Electric Field-Induced Strain in Nb-Doped  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  Ceramics, , 2013. 4. 24 ~ 4. 26
29. **강진규**, 홍창효, 안경관, 정순중, 이재신 / Fabrication and Characterization of **BNKT** Multilayer Ceramic Actuators Using Microwave Sintering Method, , 2013. 4. 18 ~ 4. 19
30. 이현영, 말릭리즈완, 딘치힌, **강진규**, 이재신 / 저전계 변형특성을 개선한 Bi계 무연 압전소재,
31. Changhyo Hong, Hyoung-Su Han, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Won Ahn, Ill Won Kim, Kyoung-kwan Ahn and Jae-Shin Lee / New Concept of Giant Strain Property on Sn-doped  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{1/2}\text{TiO}_3$  Lead-Free Ceramics, ,2013.8.19~22
32. **Jin-Kyu Kang**, Dae-Jun Heo, Hyoung-Su Han and Jae-Shin Lee / Lead-free  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{1/2}\text{TiO}_3$  electrostrictive ceramics by CuO addition, ,2013.8.19~22
33. **Jin-Kyu Kang**, Thi-Hinh Dinh, Dae-Jun Heo, Chang-Won Ahn and Jae-Shin Lee / Structural and Dielectric Properties of Lanthanum Doped

- Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.84</sub>K<sub>0.16</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, ,2013.11.12~11.15
34. Chang-Hyo Hong, Dae-Jun Heo, Hyoung-Su Han, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Won Ahn, Ill Won Kim and Jae-Shin Lee, ,2013.11.12~11.15
35. Thi Hinh Dinh, **Jin-Kyu Kang**, Hyun-Young Lee, and Jae-Shin Lee / Comparison of Structural, Ferroelectric, Strain, and Piezoelectric Properties between Li- and La- Modified Bismuth Sodium Potassium Titanate Ceramics, 2014.02.16 ~ 02. 18
36. 허대준, 윤창호, **강진규**, 이현영, 이재신 / Electric Field-Induced Deformation Behavior In Mixed Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.385</sub> K<sub>0.09</sub> Li<sub>0.025</sub>)(Ti<sub>0.975</sub> Ta<sub>0.025</sub>)O<sub>3</sub>, 2014.04.16 ~ 04. 18
37. 이현영, 허대준, **강진규**, 단치현, 이재신 / 강유전체 분말을 분산한 무연 압전 세라믹 복합소재의 전계유기 변형 특성, 2014.06.25 ~ 06.27
38. Hyun-Young Lee, **Jin-Kyu Kang**, Jae-Shin Lee / Large strain lead-free piezoelectric ceramics with ceramic-ceramic composite structures, 2014.08.10~08.14
39. Jae-Shin Lee, Hyun-Young Lee, **Jin-Kyu Kang** / Large strain lead-free ceramics for piezoelectric actuators with nanoscale ceramic-ceramic composite structures, .2014.08.17~08.21
40. Jae-Shin Lee, **Jin-Kyu Kang**, Young Hwan Hong, Dae-Jun Heo, Dong-Wook Lee / Preparation of Bi-based lead-free ceramic multilayer actuators, .2014.08.17~08.21
41. Young-Hwan Hong, Dae-Jun Heo, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Won Ahn, Ill-Won Kim, Wook Jo, Jae-Shin Lee / Enhancement of Electric-Field-Induced Strain Properties of Bi-Based Ceramic Composite by Controlling the Particle Size, .2014.10.26~10.30
42. **Jin-Kyu Kang**, Hyun-Young Lee, Young-Hwan Hong, Dinh-Thi Hinh, Fang Zhou Yao, Ke Wang, Jing-Feng Li, Jae-Shin Lee / Enhancement of Electric Field- Induced Strain Properties Of Bi-Based Perovskite by Structuring Ceramic-Ceramic Composite, .2014.10.26~10.30
43. Thi Hinh Dinh, Young-Hwan Hong, Mohammad Reza Bafandeh, Vu Diem Ngoc Tran, **Jin-Kyu Kang**, Jae-Shin Lee / Partial Phase Diagram of Bi-Rich

- Side in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaZrO}_3$  Ternary System, .2014.10.26~10.30
44. **강진규**, 이창현, 홍영환, 이현영, 이재신 / 비스무스계 무연 압전 세라믹 복합소재의 전계 유기 변형 특성 연구, .2014.11.14
45. **Jin-Kyu Kang**, Thi-Hinh DINH, Young-Hwan Hong, Mohammad Reza Bafandeh, Chang-Do Park, Jae-Shin Lee / Comparative Study between Conventional and Microwave Sintering of Large Strain Bi-Based Perovskite Ceramic, .2014.11.26~11.29
46. Young-Hwan Hong, Dae-Jun Heo, **Jin-Kyu Kang**, Thi-Hinh Dinh, Chang-Won Ahn, Ill-Won Kim, Wook Jo, Jae-Shin Lee / Improvement in Strain Properties of Bi-Based Ceramic Composites by High Energy Ball Milling, .2014.11.26~11.29
47. T.H.Dinh, **J.K.Kang**, C.H.Lee, C.D.Park, Y.H.Hong and J.S.Lee / Electric Field-Induced Strain of Lead-Free  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramics Modified with  $\text{BaZrO}_3$ , 2015~02.01 ~ 02.03
48. D.H.Lee, **J.K.Kang**, T.H. Hinh and J.S.Lee / Low Temperature Sintering of  $0.74(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$  Ceramics by Adding  $\text{CuO}$  as a Sintering Aid, 2015~02.01 ~ 02.03
49. 이창현, 단치현, 유동근, **강진규**, 이재신 / La을 도핑한  $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  세라믹스의 거대한 전기기계적 특성, . 2015~06.24 ~ 06.26
50. 단치현, **강진규**, 이창현, 유동근, 이재신 / **BNKT** 초기 압전 세라믹스의 Bi 격자 자리와 A 격자 자리에 대한 La 치환 효과 비교, . 2015~06.24 ~ 06.26
51. Dong Hoon Lee, Young Hwan Hong, **Jin-Kyu Kang**, Jae-Shin Lee / Preparation and Characterization of Lead-Free KNNKT Piezoceramic/Epoxy Composites with 0-3 Connectivity, .2015~07.12~07.18
52. 이재신, 단치현, **강진규** / Large electric-field-induced strain in La-doped Bi-perovskite ceramics, 2015~08.16~08.20
53. Young-Seok Park, **Jin-Kyu Kang**, Jae-Shin Lee / Piezoelectric and Dielectric Properties of **KNN**-based Piezoceramic-PVDF

- Composites, .2015~08.27~08.29
54. 딘치헌, **강진규**, 이창현, 홍영환, 박영석, 이동훈, 정광휘, 이재신 / Effect of Seed Composition on the Strain Properties of BNKT-Based Matrix Ceramic Composites, Korea.2015~11.17~11.20
  55. 딘치헌, **강진규**, 홍영환, 이창현, 박영석, 이동훈, 유동근, 정광휘, 이재신 / Large Strain Response in **La-Doped BNT-BT** Incipient Piezoelectric Ceramics, Korea.2015~11.17~11.20
  56. **강진규**, 딘치헌, 이창현, 유동근, 정광휘, 이재신 / Enhancement of Electric-Field-Induced Strain of Bi-Based Lead-free Piezoelectric Ceramics at Low Electric Fields, Korea.2015~11.17~11.20
  57. 딘치헌, **강진규**, Fang-Zhou Yao, Hyun Young Lee, Jing-Feng Li, Ke Wang, 이재신 / Nano-Scale Relaxor/Ferroelectric Composite Structure in Lead-Free **BNKT** Piezoelectric Ceramics: The Origin of Giant Strain, 2015~11.04~11.07
  58. Young-Seok Park, **Jin-Kyu Kang**, Chang-Heon Lee, Trang An Duong, Hoang-Thien-Khoi Nguyen, Chang-Won Ahn, Jae-Shin Lee / Dielectric and Piezoelectric Properties of KNN-based Piezoceramic-PVDF Composites, 2016~ 01.31 ~ 02.02
  59. Young-Hwan Hong, **Jin-Kyu Kang**, Dong-Hoon Lee, Gwang-Hwi Jeong, Seong-Deok Kim, Ill-Won Kim, Jae-Shin Lee / Enhancement of Electric-Field-Induced Strain Properties of Bi-Based Ceramic Composite by High Energy Ball Milling, 2016~ 01.31 ~ 02.02
  60. Seong-Deok Kim, **Jin-Kyu Kang**, Dong-Hoon Lee, Chang-Heon Lee, Ill-Won Kim, Jae-Shin Lee / Giant Strain and Dielectric Properties of BNKT-BCZ/BNT-ST Ceramic Composites, 2016~ 01.31 ~ 02.02
  61. Jin-Kyu Kang, Thi-Hinh Dinh, Chang-Heon Lee, Young-Hwan Hong, Seung-Deok Kim and Jae-Shin Lee / Electric Field Induced Strain Properties of Bi<sub>0.5</sub> Na<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub>-Based Relaxor/Ferroelectric Ceramic Composites 2016~08.21~08.2

▣ 연구과제

---

1. 1 차년도 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발
  - 전략적핵심소재기술개발사업 / 한국산업기술평가관리원 / 2015. 11. 01 ~ 2016. 08. 31. / 연구보조원
  - 저전계에서 높은 전계유기 변형율을 가지는 액추에이터 개발 수행
2. 2 차년도 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
3. 비스무스계 완화영-강유전성 세라믹 복합소재의 유전성 및 압전성 연구
  - 일반연구자지원사업 / 미래창조과학부 / 2015. 11. 01 ~ 2016. 06. 19. / 연구보조원
  - 2 kV/mm 에서 500 pm/V 이상의 고변형율 복합소재 기술 개발 수행
4. 3 차년도 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발
  - 전략적핵심소재기술개발사업 / 한국산업기술평가관리원 / 2015. 11. 01 ~ 2016. 06. 19. / 연구보조원
  - 저전계에서 높은 전계유기 변형율을 가지는 액추에이터 개발 수행
5. 산화방지 기능의 비정질층 (탄소)이 코팅된 구리 나노 입자를 적용한 인체쾌적성 고내구성의 의류 lining 제품개발
  - 창업성장기술개발사업 디딤돌창업과제 / 중소기업청 / 2018. 06. 12 ~ 2019. 06. 11. / 연구원
  - 비정질층 (탄소)이 코팅된 100nm 급 구리 나노 입자 개발
6. 산화방지 기능의 비정질층 (탄소)이 코팅된 구리 나노 입자를 적용한 시제품개발
  - 2018 년 창업선도대학 (예비)창업자 1 차 / 순천향대학교 / 2018. 06. 01 ~ 2019. 03. 31. / 연구원
  - 비정질층 (탄소)이 코팅된 100nm 급 구리 나노 입자 개발 및 시제품개발