

Li₂CO₃와 B₂O₃를 첨가한 Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ 무연 압전 세라믹스의 저온 소성 연구

이상섭, 박영석, 즈엉 짱 안, 무클리샤 아이샤 데비타, 한형수, 이재신 

울산대학교 첨단소재공학부

Low Temperature Sintering of Lead-Free Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ Piezoceramics by Li₂CO₃-B₂O₃ Addition

Sang Sub Lee, Young-Seok Park, Trang An Duong, Mukhlisah Aisyah Devita, Hyoung-Su Han, and Jae-Shin Lee
Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received August 7, 2021; Revised September 30, 2021; Accepted September 30, 2021)

Abstract: This study investigated microstructures, crystal structures, polarization, dielectric and electromechanical properties of 0.76Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-0.24SrTiO₃ (BNT-24ST)-based piezoceramics by adding Li₂CO₃ and B₂O₃ (LB) as sintering aids for low-temperature sintering. All samples were successfully synthesized using conventional solid-state reaction method and sintered at 950, 1,000, 1,050, 1,100 and 1,175 °C for 2 hours. Without LB, specimens required sintering temperatures over 1,175 °C for sufficient densification, while the addition of 0.10-mol LB decreased the sintering temperatures down to 950 °C. The average grain size and dielectric properties of BNT-24ST-10LB ceramics were enhanced with increasing sintering temperature. We found that the low-temperature sintered BNT-24ST piezoceramics by adding LB showed the d_{33}^* value of 402 pm/V at 4 kV/mm after sintering at 1,050 °C, which was better than that of high-temperature fired specimens sintered at 1,175 °C without LB (242 pm/V). We believe that the results of this study promise a candidate for low-cost multilayer ceramic actuator applications.

Keywords: Piezoelectric, Lead-free, Ferroelectric

1. 서론

압전 소재는 다양한 센서와 액추에이터로 널리 사용되고 있다. 현재 가장 폭넓게 사용되고 있는 압전 소재는 PbTiO₃-PbZrO₃(PZT) 기반의 소재이다. 그러나 이 PZT 계 압전소재는 인체 및 환경에 유해하여 사용 규제 물질로 규정되어 있는 납(Pb)을 함유하고 있어서 이를 대체하기

위한 비(非)납계(무연) 압전 소재 개발이 필요한 실정이며 이를 위한 다양한 연구가 수행되고 있다 [1-3]. 무연 압전 소재 중 하나인 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT) 세라믹스는 1960년 Smolenskii [4] 등이 발견한 이후, 320°C의 높은 큐리 온도(T_c), 38 μC/cm²와 같이 상대적으로 높은 잔류 분극(P_r)과 외부 전기장 인가 시 나타나는 높은 유기 변형 특성으로 인해 납계 압전 소재를 대체할 수 있는 무연 압전 소재로 주목받고 있다. 그러나 BNT 기반의 압전 세라믹스는 높은 유전 손실과 7 kV/mm 이상의 큰 항전계(E_c)로 인해 효과적인 분극이 어렵다 [5-7]. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 화학적인 변형에 의한 조성상경계(morphotropic phase boundary, MPB)를 이용하여 전기 기계적 특성을

✉ Jae-Shin Lee; jslee@ulsan.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

향상시키는 방법이 있다. 이러한 일환으로 BNT에 BaTiO₃ (BT)를 고용한 BNT-BT계 또는 Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃ (BKT)를 고용한 BNKT계 무연 압전 세라믹스가 개발되었다. 특히, 이들 BNT계 고용체들은 불순물 도핑 또는 제3의 ABO₃를 고용 시 강유전체(또는 비에르고딕 강유전상)에서 완화형 강유전체로 상전이가 유도되며, 이때 유도된 완화형 강유전체에 외부 전기장을 인가하면 가역적인 상전이에 의해 비정상적으로 높은 전기 기계적 변형 특성을 얻을 수 있어서 액추에이터용 소재로 크게 각광받아 왔다 [8-12]. 그러나 높은 변형 특성을 얻기 위해 6 kV/mm 이상의 높은 전계가 필요하다. 따라서 BNT계 무연 압전 세라믹스를 실용화하기 위해서는 저전계에서 높은 변형 특성을 얻는 것이 필요하다. 이를 해결하기 위한 방법으로 BNT에 SrTiO₃ (ST)를 고용한 BNT-ST 기반의 세라믹스는 ST 변성 효과로 인해 저전계 전기-기계적 변형 특성을 향상시키는 데 효과적이라고 알려졌다. 이에 따라 최근에는 BNT-ST 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, ST 함량이 25, 26 mol%인 BNT-ST 세라믹스는 상대적으로 낮은 4 kV/mm의 전계에서 0.25%의 높은 변형률과 600 pm/V의 정규화 변형률(d_{33}^*)이 보고되었다 [13-17].

일반적으로 압전 세라믹 액추에이터는 구동전압을 낮추고 대량 생산성을 확보하기 위해 적층형 세라믹 액추에이터(multilayer ceramic actuators, MLCAs)로 적층 형태의 소자가 산업적으로 널리 이용되고 있다. MLCAs 제조 시 세라믹층과 금속으로 구성된 내부 전극층이 동시에 소성되어야 하므로 내부 전극 소재는 세라믹의 소결온도에서 견디기 위해 높은 용점이 요구된다. 이에 따라 고가임에도 불구하고 고용점 재료인 Pt 또는 Ag-Pd 합금이 사용되어야 하며, 이는 제조단가 측면에서 경쟁력이 낮다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중 하나는 값비싼 귀금속 재료인 Pt이나 Pd의 함량을 줄이는 것이고 이를 위하여 세라믹 소재의 소결온도를 낮추는 것이다 [18,19].

압전 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위한 효과적인 방법은 낮은 용점을 가지는 소결 보조제를 사용하는 것이며 특히, CuO, ZnO, Li₂CO₃, B₂O₃ 등이 많이 사용되어 왔다 [20]. 일례로 B₂O₃를 소결 보조제로 첨가하게 되면 B₂O₃의 저융점으로 인하여 액상이 형성되고 이로 인해 치밀화 시작 온도를 낮출 수 있다고 보고되었다. 또한, B₂O₃의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 감소하였으며, 유전 특성이 증가한다고 보고되었다 [21,22]. 소결보조제로 사용되는 Li₂CO₃ 또한 저융점으로 인해 생성된 액상이 세라믹의 입자 성장과 치밀함을 촉진시켜 효과적으로 소결온도를 낮추고, 더욱이 Li⁺ 입자 치환으로 인해 산소 공공을 대체하고 격자의 팽창 및 왜곡을 생성한다는 사례도 보고되었다

[23]. 특히, Li⁺을 완화형 강유전체 세라믹스에 첨가하였을 때, 소결온도의 감소뿐만 아니라 나노 극성 영역 사이의 내부 장(internal bias fields)을 강화하여 에르고딕성을 깨뜨리고, 큰 잔류 분극이 생성되어 우수한 압전 및 유전 특성이 유지되었다는 연구 결과도 보고되었다 [24,25]. 그리고 단일 소결 보조제 대신 복합 소결 보조제를 사용하는 방법 또한 이원 또는 삼원 산화물계에서 일부 공유점이 존재하기 때문에 세라믹스의 소결온도를 낮추는 효과적인 방법으로 보고되었다 [26,27]. 복합 소결 보조제를 사용한 Mingli Li 등의 연구 결과에 따르면, Li₂CO₃-B₂O₃ 첨가 시에 850°에서도 소결이 가능하며, 이차상이 없는 페로브스카이트 구조를 얻을 수 있다고 보고되었다 [28].

이러한 문헌적 배경을 바탕으로 본 연구에서는 저전계 특성이 우수하다고 알려진 0.76Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-0.24SrTiO₃ (BNT-24ST) 세라믹스를 기본 물질로 활용하고 Li₂CO₃과 B₂O₃를 복합 소결 보조제로 첨가하여 저온소성 가능성을 시험하였으며, 이에 따라 소결온도 변화에 따른 미세구조와 압전 및 전기 유기 변형 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 0.76(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.24SrTiO₃ (BNT-24ST) 세라믹스 및 10 mol%의 Li₂CO₃와 B₂O₃를 소결보조제를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스(10LB) 조성을 갖는 시편을 제조하기 위하여 순도 99% 이상의 분말로 소숫점 넷째 자리까지 평량하였으며, 사용한 원료 분말은 Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, SrCO₃ (High Purity Chemical, Japan)이다. 평량한 원료 분말들을 혼합 및 분쇄를 위해 용매 99.5%의 에탄올과 ZrO₂ 볼 3 mm (ø)와 5 mm (ø)를 사용하여 볼밀링을 진행하였다. 회전속도 400 rpm이며 24시간 동안 혼합 과정을 거친 슬러리는 건조기에서 24시간 건조한 후 승온 속도는 5°C/min으로 850°C의 온도에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말에 Li₂CO₃-B₂O₃의 복합 소결 보조제를 첨가한 후 알루미늄 유발과 유봉을 이용하여 10 wt%의 polyvinylalcohol (PVA)을 첨가하여 혼합 분말을 제조하였다. 혼합 분말을 분쇄 후, 10 mm의 mold를 이용하여 2 ton의 하중으로 성형하였다. 성형체는 일반 전기로 소결로를 이용하여 550°C에서 2시간 유지하여 PVA binder를 제거하였으며, 이후 5°C/min로 승온시켜 소결온도를 BNT-24ST 세라믹스는 1,175°C, 10LB 세라믹스는 각각 950, 1,000, 1,050, 1,050°C까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하였다. 이러한 소결 변수를 그림 1에 도식화하였다.

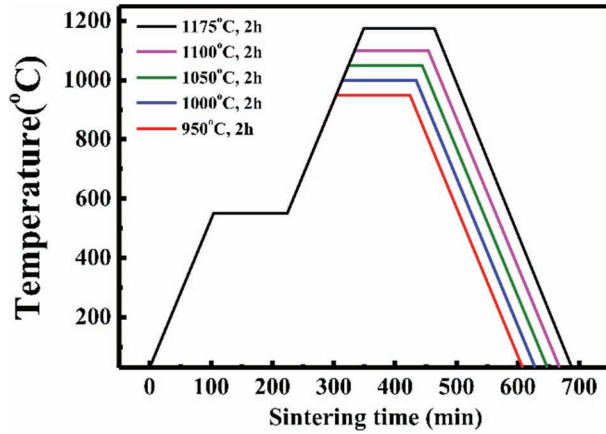


Fig. 1. Various sintering conditions for BNT-24ST ceramics with- /and without adding LB.

소결된 시편의 밀도(아르키메데스법)와 수축률을 측정하여 소결성을 판단하였으며, 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\rho = w_1 / (w_1 - w_2) \cdot \rho' \quad (1)$$

W_1 은 시편의 건조 시 무게 (g), W_2 는 포수시료의 수중무게, ρ' 는 물의 밀도(g/cm^3)

$$d = (D_1 - D_2) / D_1 \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

D_1 은 소결 전 시편의 지름(mm), D_2 는 소결 후 시편의 지름

전기적 특성을 측정하기 위해 silver paste를 1 mm의 disk 시편 양면에 screen printing 공법으로 도포하고 700°C에서 30분 동안 열처리하였다. 유전손실($\tan \delta$)과 정전용량(C_p)을 측정하였으며, 정전용량은 아래 식 (3)을 이용하여 유전율(ϵ_r)을 계산하였다.

$$\epsilon_r = (t \cdot C_p) / (\pi \cdot (d/2)^2 \cdot \epsilon_0) \quad (3)$$

t 는 시편의 두께, C_p 는 정전용량, d 는 시편의 직경, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ (F/m) 진공 유전율

전기적 특성을 측정하기 전에 상온에서 실리콘 오일이 담긴 비커 내에서 4 kV/mm에서 30분간 분극 처리하였다. 분극된 시편의 d_{33} (piezoelectric constant)는 d_{33} meter (ZJ-6B, Chinese Academy of Sciences, China)로 측정하였다. 평균 입자 크기를 계산하기 위해서 직선 교차법 (linear intercept method)을 이용하였다. 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 그리고 미세구조는 전계방출형 주사전

자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 분석하였다. 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율은 LCR meter (E4980AL, KEYSIGHT)와 high temperature electronic prober system (LABSYS HTEP-8000, NEXTRON)를 이용하여 온도 변화(25~350°C)에 따른 정전용량을 1, 10, 100 kHz에서 측정하였다. 전계에 따른 변형률 곡선과 분극이력곡선은 aixACCT (aixPES, aixACCT, Germany)를 이용하여 1 Hz의 주파수 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 시편에 대한 소결온도에 따른 선형 수축률 및 상대 밀도 결과를 그림 2에 나타내었다. BNT-24ST 세라믹스의 선형 수축률은 약 15%였으며, LB를 첨가한 시편들의 경우 상대적으로 낮은 950~1,100°C의 소결온도에서도 대략 19~20%의 높은 선형 수축률을 얻을 수 있었다. 이러한 높은 선형 수축률은 본 연구에서 첨가한 소결조제 LB에 의해 생성된 액상이 입자 사이에 형성됨에 따라 모세관력에 의하여 두 입자 사이(결정립)의 접촉면은 압축 응력을 받게 되고 이로 인해 접촉면에서 원자의 활동도가 높아져 소결조제를 넣지 않고 고온에서 소성한 샘플보다 상대적으로 높은 치밀화가 진행되었기 때문이다 [29]. 실제 이러한 현상은 glass 물질을 소결조제로 사용한 논문에서 보고되었다. 특히, ZnB_2O_4 glass를 소결조제로 첨가한 $Ba_3Ti_5Nb_6O_{28}$ 세라믹스 [30], B_2O_3 와 CuO 를 활용한 $Ba_3Ti_5Nb_6O_{28}$ 세라믹스 [31]와 $Ba_3Ti_4Nb_4O_{21}$ 세라믹스 [32], Li_2CO_3 와 B_2O_3 를 활용한 $BaSrTiO_3$ -MgO 세라믹스 [33] 그리고 $LiNO_3$ 를 소결조제로 활용한 $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ 세라믹스 [34]는 소결조제 첨가 시 원래의 소결온도보다

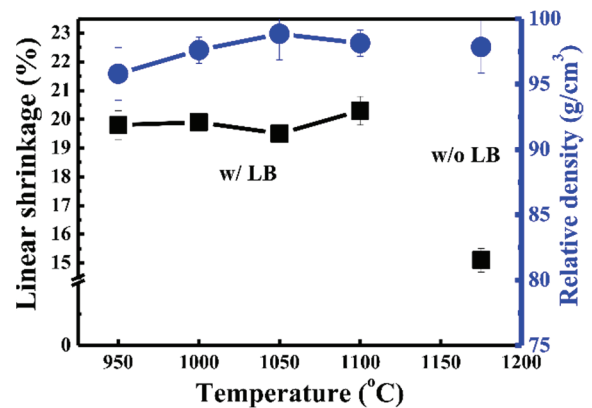


Fig. 2. Fired linear shrinkage and relative density values for BNT-24ST ceramics with and without Li_2CO_3 and B_2O_3 .

100~200°C 낮은 온도에서 약 5~10%의 향상된 수축률을 보고하였다. 1,100°C 이상의 소결온도에서는 LB를 첨가한 샘플의 경우 용융되어 본 연구에서 논의할 수 없음을 명시한다. 또한 상대 밀도는 모든 샘플에서 95% 이상의 값을 얻을 수 있었다. 한가지 흥미로운 점은 소결조제를 첨가하지 않고 고온소성한 BNT-24ST 세라믹스에서 상대적으로 낮은 수축률에도 불구하고 높은 상대 밀도를 얻을 수 있었는데, 이는 고상소결(solid-state sintering)의 원리로부터 설명할 수 있다. 소결의 기본 구동 힘(driving force)은 전체 계면 에너지 저감화이며, 고상소결의 경우 소결 중에 계면 에너지는 경쟁적으로 발생하는 치밀화와 결정립 성장을 통해서 감소하게 된다고 알려져 있다 [35]. 따라서, 이러한 원리로부터 고온에서 소결이 진행되는 동안 충분한 열적·시간적 에너지를 가지고 치밀화와 결정립 성장이 동시에 진행되어 상대적으로 높은 상대밀도와 큰 입자를 기대할 수 있다. 이를 통해 BNT-24ST 세라믹스에 LB를 첨가하게 되면 소결온도를 950°C까지 낮추어도 소결이 가능함을 확인할 수 있다.

BNT-24ST 세라믹스와 LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스 샘플의 소결온도에 따른 X선 회절 결과를 그림 3에 나타내었다. 일반적인 X선 회절의 분해능 범위 내에서 모든 시편에서 이차상이 관찰되지 않아 단일상의 페로브스카이트 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 첨가한 소결조제에 의해 2차상이 형성될 수 있으며 그 존재와 그에 따른 전기적 특성 변화 등에 대한 논의는 향후 반드시 추가

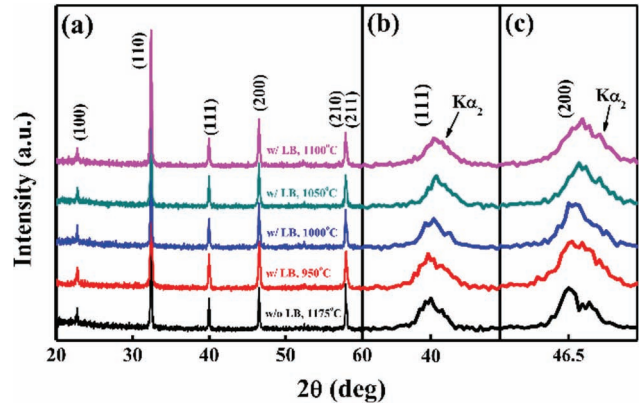


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BNT-24ST ceramics (1,175°C) and low-temperature sintered samples (950, 1,000, 1,050, and 1,100°C) with adding LB (a) 2θ range of 20~60°, (b) 39.5~41.5°, and (c) 46.2~47°.

분석을 통하여 수행되어야 한다고 판단된다. (111)면과 (200)면을 반영하는 2θ 범위 39.5~40.5°와 46.0~47.0°에서 $K\alpha_2$ 피크를 제외한 피크 분할이 관찰되지 않았으므로 입방정상으로 확인되었다. 이러한 결과는 세라믹스에 LB가 첨가되어 저온 소결이 진행되어도 결정학적 상전이 거동에 영향을 미치지 않는 것을 나타낸다.

소결온도 변화에 따라 제조한 시편의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 기공과 과소결로 인한 이차상으로 보이는 조직이 관

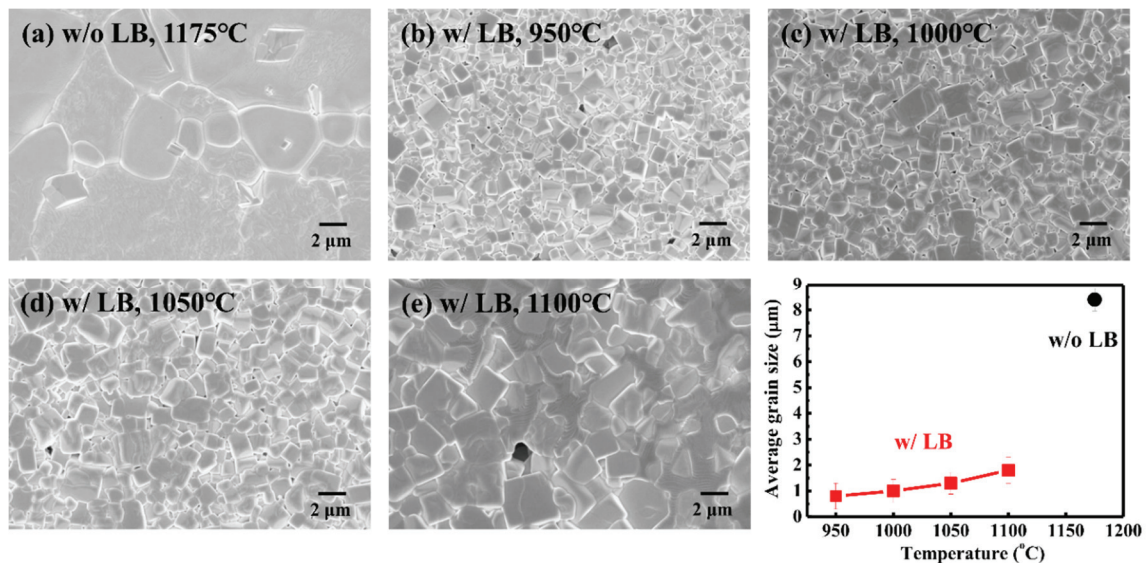


Fig. 4. Polished and thermally etched surface morphologies of BNT-24ST ceramics; (a) sintered at 1,175°C without LB, and sintered (b) at 950°C, (c) at 1,000°C, (d) at 1,050°C, and (e) at 1,100°C with LB.

찰되지 않아 그림 2에서 논의한 바와 같이 소결이 잘 진행되었음을 확인할 수 있다. 평균 입자 크기는 BNT-24ST 세라믹스의 경우 약 $8.4 \mu\text{m}$ 였으며, LB를 첨가한 샘플의 경우 950°C 에서 소결한 시편에서 약 $0.8 \mu\text{m}$ 로 가장 작은 평균 입자 크기를 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 설명한 내용과 같이 액상소결 매커니즘으로 설명 가능하며, 소결조제로 첨가한 LB의 상대적으로 낮은 용점으로 인해 생성된 액상이 BNT-24ST 세라믹스의 치밀화를 촉진시킨 결과로 판단된다 [24]. 소결온도가 증가할수록 평균 입자 크기는 증가하였으며, $1,100^\circ\text{C}$ 에서 $1.8 \mu\text{m}$ 까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

모든 시편들에 대한 분극 전후의 유전 특성의 온도 의존성을 측정하여 그림 5에 나타내었다. BNT-24ST 세라믹스와 LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스 모두 온도에 따른 주파수의 변화는 최대 유전율이 위치한 변곡점이 완만한 분산 형태로 확산 상전이 거동이 관찰되었다. 이에 따라 BNT-24ST 세라믹스는 이전에 잘 알려진 바와 같이 완화형 강유전체 [15]로 분류할 수 있다. 최대 유전율 온도 (temperature of maximum dielectric constant, T_m)는 BNT-24ST 세라믹스에서 167°C 로 나타났다. 일반적으로 relaxor에서 이러한 T_m 의 변화나 주파수 의존성의 변화는 polar nano region (PNRs)의 크기나 수의 변화와 깊은 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다 [36,37]. LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스의 경우 950°C 에서 소결한 시편에서 231°C 로 측정되었으며, 소결온도가 증가할수록 최대 유전율 온도는 약간 감소하여 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 188°C 로 나타났

다. 최대 유전율은 BNT-24ST 세라믹스에서 7,567에 도달하였다. LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스의 경우 950°C 에서 소결된 시편에서 1,654이고, 소결온도가 증가할수록 최대 유전율도 증가하여 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 5,102의 값이 측정되었다. 이는 평균 입자 크기와 연관이 있으며, 소결온도가 증가할수록 입자 크기 증가와 입자 경계 수가 감소하면서 공간 전하가 감소하기 때문이라는 연구 결과와 일치한다 [38].

그림 6은 소결온도 변화에 따른 BNT-24ST 세라믹스와 LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스의 분극 이력 곡선(P - E) 및 양극성(bipolar) 변형 곡선(S - E)을 나타낸 것이다. LB를 첨가하지 않고 고온($1,175^\circ\text{C}$)에서 소성한 BNT-24ST 세라믹스의 분극 이력곡선의 경우 약간 찌그러진 이력 곡선이 관찰되었다. LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스의 경우 950°C 에서 소결한 시편은 납작한 모양의 P - E 곡선이 나타났다. 소결온도가 증가할수록 잔류분극(P_r)값이 커졌다. 소결온도가 증가할수록 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r)이 안정화되었다. 양극 변형 곡선에서 고온 소성한 BNT-24ST 세라믹스의 시편에서 분역 회전(domain switching)에 의해 나타나는 나비 모양의 변형 곡선이 나타났다. LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스의 경우 950°C 에서 소결한 시편에서 음의 변형률(S_{neg})이 크게 감소한 새싹 모양의 변형 곡선이 나타났으며, 소결온도가 증가할수록 최대 변형률(S_{max})이 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 결과로부터 소결온도가 낮을수록 강유전상보다 완화형 강유전상이 안정화된다는 것을 의미한다. 또한, $1,100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시

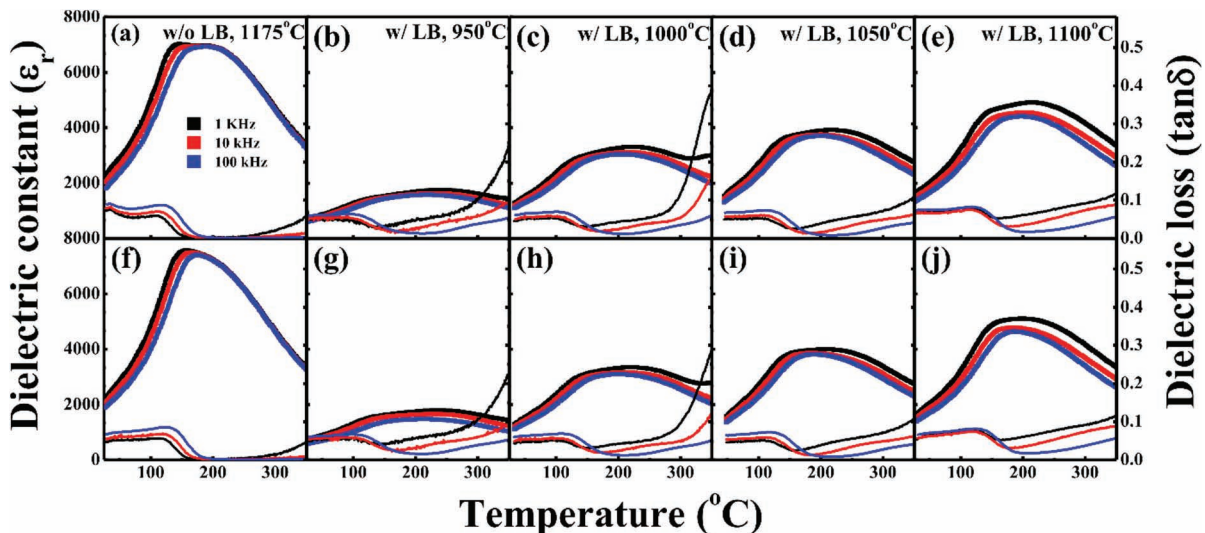


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent for high-temperature ($1,175^\circ\text{C}$) fired BNT-24ST ceramics without LB and low-temperature (950 , $1,000$, $1,050$ and $1,100^\circ\text{C}$) fired BNT-24ST ceramics with LB.

편에서 강유전상의 특징인 나비모양의 변형 곡선이 관찰되었는데, 이는 앞서 설명한 내용을 잘 뒷받침하는 결과로 판단된다.

그림 6에서 설명한 전기적 특성 변화를 보다 명확하게 나타내기 위해 S_{max} , S_{neg} , P_r , E_c 값을 그림 7에 비교하였다. 고온 소성한 BNT-24ST 세라믹스의 P_r 과 E_c 값은 $24.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $1.26 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 측정되었다. LB를 첨가하여 950°C 에서 소성한 샘플의 경우 P_r 과 E_c 값이 각각 $4.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $1.96 \text{ kV}/\text{cm}$ 으로 나타났다. 소결온도가 높아질수록 P_r 값은 증가하였다. 최대분극(P_{max})은 커지는 경향이 나타났다. $1,100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편은 P_r 과 E_c 값이 각각 $23.33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $2.04 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 최댓값이 나타났다. 이러한 결과로부터 소성 온도 950°C 는 BNT-24ST 세라믹스에서 적절한 전기적 특성을 얻기에는 너무 낮은 소결 온

도이며, 소결 온도가 $1,050^\circ\text{C}$ 이하인 경우에는 비에르고딕 완화형 강유전상이 안정화되어 고온 소성한 BNT-24ST 세라믹스보다 낮은 P_r 값을 나타내는 것으로 판단할 수 있다. 고온 소성한 BNT-24ST 세라믹스의 S_{max} 와 S_{neg} 값은 0.15% 와 0.06% 로 각각 측정되었다. LB를 첨가하여 950°C 에서 소결한 샘플의 경우 S_{max} 와 S_{neg} 값이 0.072% 와 0.01% 로 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 소결 온도가 증가할수록 증가하는 경향이 나타났다. 가장 높은 S_{max} 는 0.15% 이었으며, LB를 첨가하여 $1,050^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편에서 얻을 수 있었다. 앞서 설명한 바와 같이 이러한 결과는 소결 온도 $1,050^\circ\text{C}$ 를 기준으로 에르고딕 완화형 강유전상이 안정화되어 강유전체의 특징인 S_{neg} 값이 최소화되고 상대적으로 높은 S_{max} 값을 얻을 수 있으며, 그 이상의 온도에서는 비에르고딕 완화형 강유전상이 안정화되어 S_{neg}

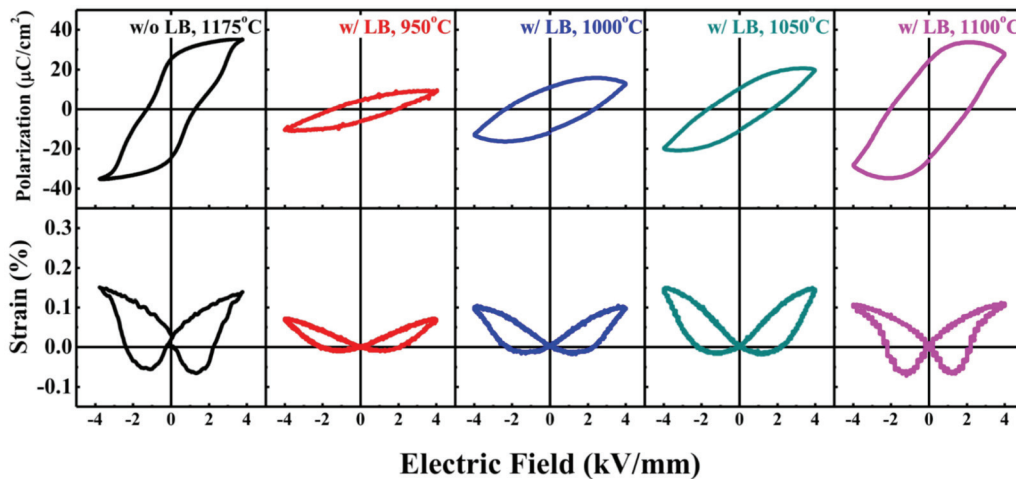


Fig. 6. Polarization (P - E) and bipolar strain (S - E) hysteresis loops for high-temperature ($1,175^\circ\text{C}$) fired BNT-24ST ceramics without LB and low-temperature ($950, 1,000, 1,050$ and $1,100^\circ\text{C}$) fired BNT-24ST ceramics with LB.

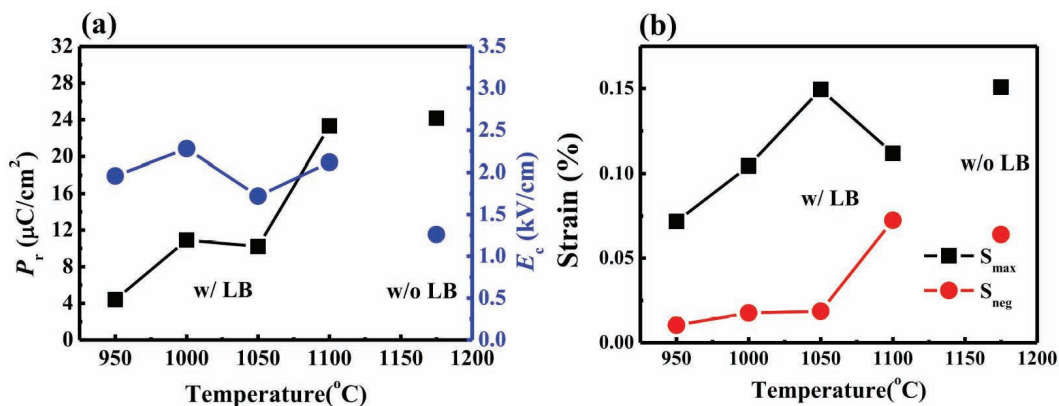


Fig. 7. Sintering temperature dependence of (a) P_r , E_c , (b) S_{max} , and S_{neg} values for BNT-24ST ceramics.

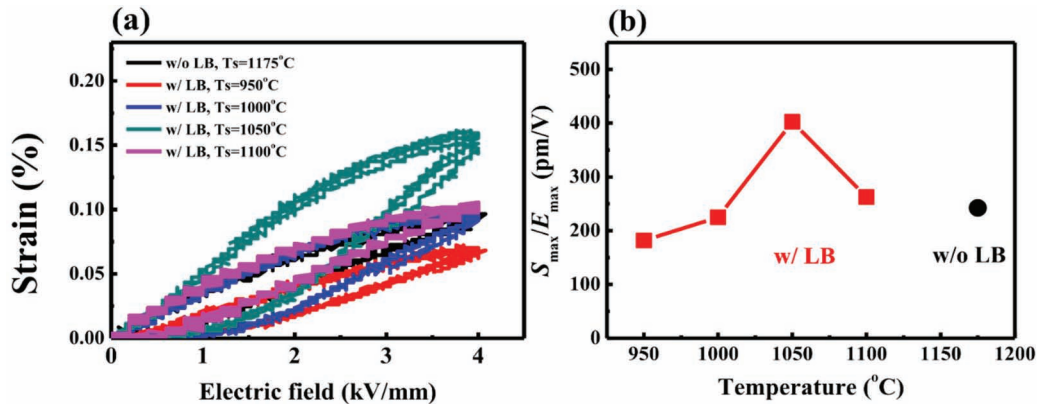


Fig. 8. Electromechanical strain properties of high-temperature (1,175°C) fired BNT-24ST ceramics without LB and low-temperature (950, 1,000, 1,050 and 1,100°C) fired BNT-24ST ceramics with LB curves; (a) unipolar electric field induced strain hysteresis loops and (b) normalized strain (S_{\max}/E_{\max}) versus sintering temperature.

값의 급격한 증가와 더불어 S_{\max} 값의 감소가 나타나는 것이다.

본 연구에서 제작한 샘플에 대한 단극성(unipolar) 변형 곡선과 이를 이용하여 계산한 정규화 변형률(d_{33}^*) 값을 그림 8에 나타내었다. BNT-24ST 세라믹스에서 전형적인 강유전상의 선형 단극 변형 특성이 나타났다. LB를 첨가한 BNT-24ST 세라믹스를 950°C에서 소결한 시편에서 가장 낮은 변형 특성이 나타났으며, 소결온도가 증가할수록 전계유기 변형 특성이 증가하는 경향이 나타났다. 1,050°C에서 소결한 시편에서 S_{\max} 가 0.16%의 가장 높은 변형 특성을 얻었으며, 1,100°C에서 소결한 시편에서 변형 특성이 감소하였다. 이러한 결과는 앞서 설명한 분극 이력 및 양극성 변형률 특성 곡선의 결과와 같이 소결온도가 1,050°C 이하에서 비에르고딕 완화형 강유전상보다 에르고딕 완화형 강유전상이 안정화되어 나타난 현상이다. d_{33}^* 값은 BNT-24ST 세라믹스에서 242 pm/V로 계산되었으며, LB를 첨가하여 저온 소성한 BNT-24ST 세라믹스 시편들 중에서 소결온도 1,050°C에서 402 pm/V로 가장 높은 값이 나타났다. 이러한 높은 변형 특성은 저온 소성에 의해 비에르고딕 완화형 강유전상보다 에르고딕 완화형 강유전상이 안정화되어 외부 전기장 인가시 가역적인 상전이에 의해 얻어지는 결과로 설명할 수 있다. 더욱이, LB를 소결조제로 BNT-24ST 세라믹스에 첨가하게 되면 LB를 첨가하지 않은 BNT-24ST 세라믹스 소결온도(1,175°C)보다 약 125°C 낮은 온도에서도 소결이 가능하며 변형률 특성도 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 얻은 결과로부터 향후 MLAs 제작 시 저온 소성 및 특성 향상에 대한 중요한 역할을 할 것으로 기대한다.

4. 결론

본 연구에서는 BNT-24ST 세라믹스의 저온 소성 가능성을 파악하기 위하여 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 시료들을 제작하여 소결온도에 따른 전기기계적 변형 특성의 변화를 관찰하였다. 그 결과, 1,050°C 이하의 저온 소성에 의해 강유전상보다 완화형 강유전상의 안정화에 의해 잔류 분극, 항전계, 음극 변형률 값이 감소하고 높은 변형 특성이 나타났다. 1,050°C에서 소결한 10LB 세라믹스에서 4 kV/mm 인가시 402 pm/V의 가장 높은 d_{33}^* 값을 나타내었다. 이러한 결과는 저온소성으로 제조된 무연 압전 세라믹스의 우수한 전계유기 변형특성을 바탕으로 적층형 무연 압전 액추에이터의 유망한 소재가 될 것으로 기대한다.

ORCID

Jae-Shin Lee

<https://orcid.org/0000-0001-9907-2650>

감사의 글

이 성과는 정부(교육부, 과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 것임(과제번호: 2016R1D1A3B01008169, 과제번호: 2020R1C1C1007375).

REFERENCES

- [1] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1659 (2015). [DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
- [2] J. Wu, *J. Appl. Phys.*, **127**, 190901 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0006261>]
- [3] J. Hao, W. Li, J. Zhai, and H. Chen, *Mater. Sci. Eng.*, **135**, 1 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.08.001>]
- [4] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *Prog. Mater. Sci.*, **98**, 552 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>]
- [5] H.T.K. Nguyen, T. A. Duong, S. S. Lee, C. W. Ahn, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Mater. Res.*, **36**, 1048 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00080-7>]
- [6] S. H. Lee, S. H. Kim, F. Erkinov, H.T.K. Nguyen, T. A. Duong, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 37 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.1.37>]
- [7] S. H. Kim, S. H. Lee, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **32**, 35 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.1.35>]
- [8] H.T.K. Nguyen, T. A. Duong, F. Erkinov, H. Kang, B. W. Kim, C. W. Ahn, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **57**, 570 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s43207-020-00051-y>]
- [9] T. H. Dinh, J. K. Kang, J. S. Lee, N. H. Khansur, J. Daniels, H. Y. Lee, F. Z. Yao, K. Wang, J. F. Li, H. S. Han, and W. Jo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 3401 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.044>]
- [10] S. H. Lee, S. H. Kim, F. Erkinov, H.T.K. Nguyen, T. A. Duong, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 37 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.1.37>]
- [11] T. H. Dinh, V.D.N. Tran, T. T. Nguyen, Q.T.N. Hoang, H. S. Han, and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, **43**, 17160 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.138>]
- [12] W. Bai, D. Chem, P. Zheng, J. Zheng, F. Wen, B. Shen, J. Zhai, and Z. Ji, *J. Alloys Compd.*, **709**, 646 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.185>]
- [13] S. Jo, C. H. Hong, D. S. Kim, H. W. Kang, C. W. Ahn, H. G. Lee, S. Nahm, W. Jo, and S. H. Han, *Sens. Actuators, A*, **258**, 201 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.03.008>]
- [14] T. A. Duong, H. S. Han, Y. H. Hong, Y. S. Park, H.T.K. Nguyen, T. H. Dinh, and J. S. Lee, *J. Electroceram.*, **41**, 73 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0161-y>]
- [15] M. Acosta, L. A. Schmitt, L. Molina-Luna, M. C. Scherrer, M. Brilz, K. G. Webber, M. Deluca, H. J. Kleebe, J. Rödel, and W. Donner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 3405 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13853>]
- [16] M. Acosta, W. Jo, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1937 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12884>]
- [17] P. Fan, Y. Zhang, Y. Zhu, W. Ma, K. Liu, X. He, M. A. Marwat, B. Xie, M. Li, and H. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 4113 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.16256>]
- [18] G. H. Jeong, S. S. Lee, C. W. Ahn, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 337 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.5.337>]
- [19] C. H. Lee, H. S. Han, S. H. Kim, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, *J. Electroceram.*, **41**, 43 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0151-0>]
- [20] J. K. Kang, T. H. Dinh, C. H. Lee, H. S. Han, J. S. Lee, and V.D.N. Tran, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **18**, 1 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2017.18.1.1>]
- [21] S. H. Shin, J. D. Han, and J. Yoo, *Mater. Lett.*, **154**, 120 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.121>]
- [22] P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 557 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.07.020>]
- [23] T. H. Chung and K. W. Kwok, *J. Alloys Compd.*, **737**, 317 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.355>]
- [24] S. Guan, H. Yang, Y. Zhao, and R. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **735**, 386 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.156>]
- [25] Y. Wang, R. Ma, X. Zhang, L. Zhao, and B. Cui, *J. Electron. Mater.*, **48**, 7081 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07502-1>]
- [26] K. Yan, K. Matsumoto, T. Karaki, and M. Adachi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3823 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03932.x>]
- [27] X. X. Wang, H.L.W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. A*, **80**, 333 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2210-9>]
- [28] T. Hu, H. Jantunen, A. Deleniv, S. Leppävuori, and S. Gevorgian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 578 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00578.x>]
- [29] S. M. Lee, D. S. Choi, and S.J.L. Kang, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **6**, 81 (1999).
- [30] J. R. Kim, D. W. Kim, I. S. Cho, B. S. Kim, J. S. An, and K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3075 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.036>]
- [31] J. R. Kim, D. W. Kim, S. H. Yoon, and K. S. Hong, *J. Electroceram.*, **17**, 439 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-006-0453-5>]
- [32] D. K. Yim, J. R. Kim, D. W. Kim, and K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3053 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.029>]
- [33] T. Hu, H. Jantunen, A. Deleniv, S. Leppävuori, and S. Gevorgian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 578 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00578.x>]
- [34] I. Shajahan, H. P. Dasari, and M. B. Saidutta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 25935 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.163>]
- [35] G. Bernard-Granger and C. Guizard, *Acta Mater.*, **56**, 6273 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.054>]
- [36] H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang, and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 2501 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.012>]
- [37] G. Liu, J. Dong, L. Zhang, Y. Yan, R. Jing, and L. Jin, *J. Materiomics*, **6**, 677 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.05.005>]
- [38] Y. R. Zhang, J. F. Li, and B. P. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2716 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02469.x>]