

BNT-ST 세라믹스의 저온 소결과 강유전 및 압전 특성

권현희¹ · 황가희² · 천채일^{1,2} · 채기웅^{1,2,+}

Low Temperature Sintering of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Ceramics and Their Ferroelectric and Piezoelectric Properties

Hyunhee Kwon¹, Ga Hui Hwang², Chae Il Cheon^{1,2}, and Ki-Woong Chae^{1,2,+}

Abstract

0.75 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-0.25SrTiO}_3$ (BNT-25ST) ceramics with high densities were successfully prepared at a sintering temperature of 1,000°C by adding a mixture of 1 mol% CuO and 0.5 mol% Na_2CO_3 or 0.5 mol% CuO and 0.25 mol% Na_2CO_3 . Double polarization-electric field (P-E) hysteresis curves and sprout-shaped bipolar strain-electric field (S-E) hysteresis curves with small negative strains were observed in the pristine and CuO-added BNT-25ST ceramics whereas the Na_2CO_3 -added sample showed similar P-E and S-E curves to a typical ferroelectric. The pristine BNT-25ST ceramics showed an extremely large strain and a large-signal piezoelectric strain constant (d_{33}^*): 0.287 % at 80 kV/cm and 850 pm/V at 20 kV/cm. Similar values, 0.248 % at 80 kV/cm and 655 pm/V at 20 kV/cm, were obtained in the CuO-added sample. However, the pristine and CuO-added samples showed large hysteresis in unipolar S-E curves at an electric field of less than 20 kV/cm. The Na_2CO_3 -added sample showed smaller values of the strain and d_{33}^* but displayed a linear change and small hysteresis in the unipolar S-E curve. The co-added sample with CuO and Na_2CO_3 displayed intermediate P-E and S-E hysteresis curves.

Keywords: $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$, Ceramic, Sintering, Ferroelectric, Piezoelectric

1. 서 론

압전 재료는 기계적 에너지와 전기적 에너지를 서로 변환시킬 수 있는 소재이며, 기계적 응력을 전기신호로 바꾸는 정 압전효과를 활용하는 압전 소재는 주로 센서로 응용되고 있으며, 전압 인가에 따른 재료의 변형을 유도하는 역 압전효과를 활용하는 소재는 액추에이터로 응용되고 있다 [1-3]. 압전 액추에이터는 고정밀 가공을 위한 선반, 카메라 자동 초점 제어(auto-focussing), 초음파 진동자 등 다양한 전자소자의 핵심부품으로

사용되고 있다 [4-7]. 압전 액추에이터에 적용되는 압전 재료는 전기장에 인가에 의한 높은 변형율, 즉 높은 압전 변위 상수 (piezoelectric strain constant, d_{33}^*), 전기장 인가에 따른 선형적인 변형율(strain) 변화 등이 요구된다.

현재 주로 사용되고 있는 압전재료는 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 등이며, 인체에 유해한 물질인 납(Pb)이 다량 포함되어 있기 때문에 이를 대체할 수 있는 친환경 무연(Pb-free) 압전 소재의 개발이 활발하게 진행되고 있다 [8-12]. 전형적인 강유전체(ferroelectrics)를 이용한 압전 액추에이터에 단방향 전기장 (uni-axial electric field)을 인가하면 변형율(strain)이 선형적으로 증가하며, 인가 전기장 방향에 따른 변형율의 이력(hysteresis)이 작다. 한편, 에르고딕 완화형 강유전체(ergodic relaxor ferroelectrics)는 전기장 인가에 의하여 강유전체로의 가역적인 상전이가 발생하기 때문에 압전 액추에이터 소재로 이용할 경우에는 전기장 인가에 따른 변형률 변화가 비선형적이고 이력이 크지만, 매우 큰 변형률을 얻을 수 있는 장점이 있다 [6,7,13].

$(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (BNT-ST) 세라믹스는 전기장 인가에 따라 거대 변형이 일어나는 재료로 알려져 있으며, 압전 액추에이터 응용 분야에서 PZT, PMN-PT 등 기존의 Pb계 압전 소재를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다 [6, 14-16]. BNT 세라믹

¹ 호서대학교 신소재공학과(Department of Materials Science & Engineering, Hoseo University)
 201, Sandan 7-ro, Seongmun-myeon, Dangjin-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea

² 호서대학교 전자재료공학과(Department of Electronic Materials Engineering, Hoseo University)
 20, Hoseo-ro 29 beon-gil, Baebang-eup, Asan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea

⁺Corresponding author: chaekw@hoseo.edu

(Received: Jul. 17, 2023, Revised: Jul. 26, 2023, Accepted: Jul. 28, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

스는 상온에서 능면체정 구조(rhombohedral structure)를 가진 강유전체이며, ST 를 25 mol% 이상 고용하면 결정구조가 의사입방정(pseudo-cubic)인 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)로의 상전이가 발생한다고 보고되어 있다 [14-17]. 두 상의 경계인 0.75BNT-0.25ST (BNT-25ST)조성 근처에서 4 kV/mm의 전기장을 인가할 때, 0.25%의 높은 변형률을 보이며, 최대 변형률을 인가한 전기장으로 나눈 값인 압전 변위 상수(d_{33}^*)는 약 600 pm/V 로 Pb 계 압전 세라믹스와 유사한 높은 값을 보인다 [16].

압전 세라믹스를 이용한 액추에이터 소자에서 큰 변형율을 얻기 위해서는 높은 전압을 인가해야 하는 단점이 있으며, 이를 극복하기 위하여 수십 층의 압전 세라믹과 금속 내부 전극 층을 교대로 적층한 구조의 적층형 압전 액추에이터가 개발되었다 [4]. 적층형 압전 액추에이터의 제조를 위해서는 압전 세라믹스와 내부 전극 층을 동시에 소결해야 하므로 내부 전극으로 고가의 백금(Pt)이나 은과 팔라듐(Ag-Pd) 합금이 사용되고 있으며, 내부 전극의 귀금속 함량을 낮추거나 Cu 등 값싼 금속으로 대체하여 제조 원가를 낮출 수 있도록 압전 세라믹스의 소결 온도를 낮추려는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [4, 18-23].

BNT-ST 세라믹스에 CuO를 첨가하여 1000°C 근처의 낮은 소결 온도에서 시편을 제조하고 압전 특성을 측정할 결과들이 보고되고 있다 [18-20]. Saleem 등은 0.5~2 mol% CuO를 첨가한 BNT-26ST 세라믹스를 1,000°C에서 소결하여 높은 밀도와 수 μm 의 입자 크기를 가진 시편을 제조하였으며, CuO의 첨가에 의하여 강유전성이 감소하고, 강유전체에서 완화형 강유전체로의 상전이에 대한 에너지 장벽이 증가한다고 보고하였다 [18]. Lee 등도 2 mol% BiFeO_3 가 고용된 BNT-ST 세라믹스에 CuO를 첨가하고 1000°C에서 소결하여 비교적 높은 밀도를 가진 시편을 제조하였으며, Cu의 첨가에 의하여 완화형 강유전체의 안정성이 증가하여 고온에서 소결한 시편보다 압전 특성이 약간 저하되었다고 보고하였다 [19]. Lee 등은 BNT-24ST 세라믹스에 저온 소결 조제로 Li_2CO_3 와 B_2O_3 를 함께 첨가하여 소결 온도를 1175°C에서 950°C까지 낮추었으며, 1,050°C에서 소결한 시편에서 4 kV/mm 인가시 402 pm/V의 가장 높은 d_{33}^* 값을 얻었다 [21]. BNT-ST 세라믹스에 LiNbO_3 를 첨가하였을 때도 소결 온도를 1,050°C까지 낮출 수 있었으며 [22], Tong 등은 Nb_2O_5 , CuO, MnO_2 를 함께 첨가한 BNT-40ST 세라믹스와 Ag/Pd 내부 전극을 1050°C에서 동시 소결하여 적층형 세라믹스를 제조하고 에너지 저장 특성을 측정하여 보고하였다 [23].

이와 같이 다양한 첨가제를 이용하여 BNT-ST 세라믹스의 소결 온도를 낮추려는 연구가 보고되었지만, 대부분의 경우 여전히 적정 소결 온도가 1050°C로 높고, 압전 특성이 저하되는 등의 문제가 있다. 따라서, BNT-ST 세라믹스의 소결 온도를 1000°C 이하로 감소시키고, 미세구조와 압전 특성을 적절하게 제어할 수 있는 소결 조제에 관한 연구가 필요하다.

본 실험에서는 BNT-25ST 세라믹스의 저온 소결을 위한 첨가제로 CuO와 Na_2CO_3 를 선택하여 이들이 소결 온도의 감소와 압

전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 저온 소결 첨가제로 1 mol% CuO와 0.5 mol% Na_2CO_3 를 각각 첨가한 시편과 0.5 mol% CuO와 0.25 mol% Na_2CO_3 를 함께 첨가한 시편의 밀도, 미세구조, 압전 특성 등을 측정하여 그 효과를 비교하였다.

2. 연구 방법

2.1 BNT-ST 세라믹스의 제조

일반적인 고상 합성법으로 BNT-ST 세라믹스를 제조하였으며, 기본 조성은 $0.75(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$ (BNT-25ST)이다. 기본 조성에 소결 조제로 1 mol% CuO를 첨가한 시편 (BNT-25ST-C), 0.5 mol% Na_2CO_3 를 첨가한 시편 (BNT-25ST-N), 그리고 0.5 mol% CuO와 0.25 mol% Na_2CO_3 를 함께 첨가한 시편(BNT-25ST-CN)을 제조하였다. 사용한 원료는 Bi_2O_3 (99.9%, Sigma Aldrich), TiO_2 (99.9%, 고순도화학), SrCO_3 (99.9%, 고순도화학), CuO (99%, Sigma Aldrich), 그리고 Na_2CO_3 (99.5%, Sigma Aldrich)이었다.

각 시편의 조성에 따라 칭량한 원료 분말들을 안정화 지르코니아(YSZ) 볼, 에탄올 용매와 함께 폴리에틸렌 통에 넣고 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)하여 분쇄 및 혼합하였다. 볼 밀링을 마친 슬러리(slurry)를 130°C에서 건조한 분말을 유발에서 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 소결 조제를 첨가하고 다시 24시간 동안 볼 밀링하였으며, 2차 볼 밀링할 때 결합제(binder)로 PVB (polyvinyl butyral)을 1.5 wt% 첨가하였다. 2차 볼밀링한 분말은 건조한 후 100 메쉬(mesh) 체(sieve)를 사용하여 과립화(granulation) 하였다. 과립화한 분말을 금형에 넣고 100 MPa의 압력을 인가하여 원판 형태로 성형하였다. 성형체를 600°C에서 2시간 동안 열처리하여 결합제를 휘발시킨 후 900~1180°C에서 2시간 동안 유지시켜 소결하였다. 소결체 표면을 연마한 후 페이스트(Ag paste, Hantech, SJA-41-257B)를 도포하고, 800°C에서 15분간 열처리하여 전극을 형성하였다.

2.2 물성 측정

X-선 회절(X-Ray Diffraction) 기기(XD-D1, Shimadzu, Japan)를 이용하여 하소 및 소결 후 시편의 상(phase)을 분석하였다. 소결 시편의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 소결 시편의 표면 및 내부 미세구조는 광학현미경(Olympus BX60M, Japan)과 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, (주)SEC, Korea)으로 관찰하였다. 소결 시편의 내부 미세구조는 파단면을 연마한 후 소결 온도보다 100°C 낮은 온도에서 30~60분 간 열 에칭(thermal etching)한 후 관찰하였다. 강유전 특성 측정 장치(RT66-A, Radient, USA)와 고전압 앰

프(609E-6, Trek, USA)를 연결하여 강유전 분극(polarization)-전기장(electric field) 이력 곡선(P-E hysteresis curve)을 측정하였다. 함수발생기(33220A, function generator, Agilent, USA)와 고전압 앰프를 이용하여 0.1 Hz의 삼각파 전압을 시편에 인가하고, LVDT (linear variable differential transformer)를 이용하여 양극성(bipolar) 및 단극성(unipolar) 변형률(strain)-전기장(electric field) 이력 곡선(S-E hysteresis curve)을 측정하였다. 압전 상수 d_{33}^* (S_{max}/E_{max})는 단극성 S-E 곡선의 최대 변형률을 최대 전기장으로 나누어서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저온 소결한 BNT-ST 세라믹스의 밀도 및 결정구조

Fig. 1은 900 ~ 1180°C에서 2시간 동안 소결한 시편들의 소결 온도에 따른 밀도의 변화이다. 소결 조제를 첨가하지 않은 BNT-25ST 시편은 소결 온도가 증가함에 따라 지속적으로 소결 밀도가 증가하여 소결 온도가 1180°C일 때, 5.67 g/cm³ 로 가장 큰 값을 보였다. 소결 조제를 첨가한 시편들의 밀도는 소결 온도가 900°C에서 1000°C로 증가할 때 연속적으로 증가하였으며, 소결 온도가 그 이상으로 증가할 때는 밀도가 거의 변하지 않거나 약간씩 감소하였다. 소결 온도가 1000°C일 때, 1 mol% CuO를 첨가한 BNT-25ST-C 시편의 밀도는 5.67 g/cm³, 0.5 mol% Na₂CO₃를 첨가한 BNT-25ST-N 시편의 밀도는 5.63 g/cm³, 0.5 mol% CuO와 0.25 mol% Na₂CO₃를 함께 첨가한 BNT-25ST-CN 시편의 밀도는 5.60 g/cm³ 로 소결 조제를 첨가하지 않은 BNT-25ST 시편을 1180°C에서 소결하였을 때의 밀도와 유사한 값들을 보였다. 이로부터 CuO, Na₂CO₃, 또는 이들의 조합은 BNT-25ST 세라믹스의 소결 온도를 1000°C 이하로 낮출 수 있는 적절한 소결 조제임을 알 수 있다. 한편, BNT-25ST-C 시편을 900°C에서 소결하였을 때의 밀도는 4.4 g/cm³로 낮은 값을 보였으나 소결

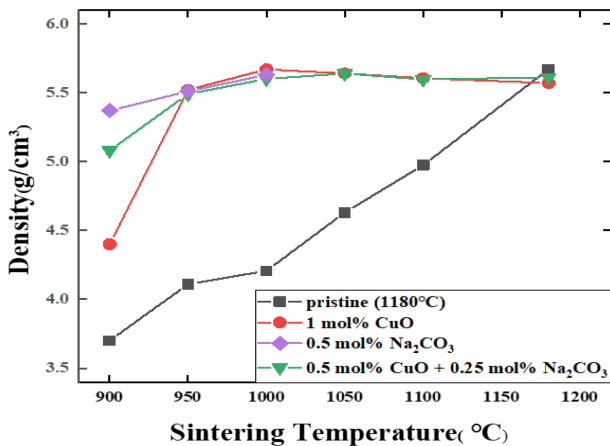


Fig. 1. The changes of densities with sintering temperature in pristine and sintering aids-added BNT-25ST ceramics.

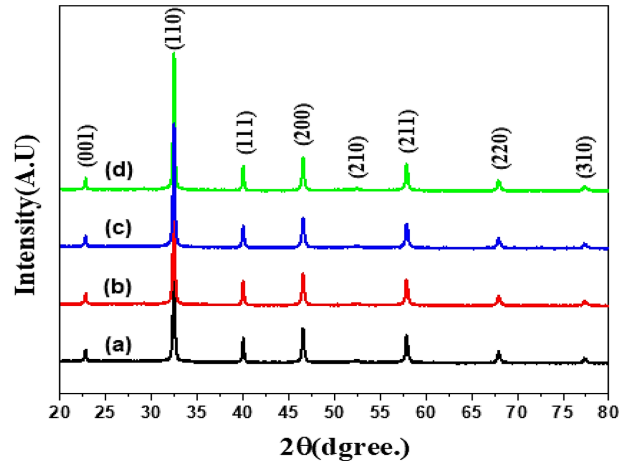


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na₂CO₃-added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na₂CO₃-added BNT-25ST ceramics.

온도가 950°C로 증가할 때는 5.52 g/cm³로 크게 증가하였으며, BNT-25ST-N 시편은 900°C에서 소결하였을 때 이미 밀도가 5.37 g/cm³로 높은 값을 보였고, 이후 소결 온도가 1000°C까지 증가할 때 밀도는 조금씩 완만하게 증가하였다.

Fig. 2는 소결 조제를 넣지 않은 BNT-25ST 세라믹스를 1180°C에서 소결한 시편과 소결 조제를 첨가하고 1000°C에서 소결한 시편들의 X-선 회절 모양이다. 모든 시편들이 불순물 상이 없는 단일 의사 입방정 구조의 페로브스카이트 상(pseudo-cubic perovskite phase)의 회절 모양을 보이고 있다. BNT는 능면체정 구조를 갖는 강유전체이며, ST를 고용시키면 ST 함량이 약 25 mol% 인 조성에서 의사 입방정 구조의 완화된 강유전체로 상전이 한다고 알려져 있다 [15-17]. Fig. 2의 X-선 회절 모양은 이와 일치하는 결과이며, 상세한 결정구조를 알기 위해서는 더욱 정밀한 결정구조 분석이 필요하다.

3.2 저온 소결한 BNT-ST 세라믹스의 미세구조

Fig. 3의 (a)는 BNT-25ST 세라믹스를 1180°C에서 소결한 시편, (b)~(d)는 소결 조제를 첨가하고 900 ~ 1000°C에서 소결한 시편들의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 소결 조제를 첨가하지 않고 1180°C에서 소결한 BNT-25ST 시편은 5 ~ 10 μm 정도의 매우 큰 입자들을 보이고 있다. 소결 조제를 첨가하고 900°C에서 소결한 경우, 모든 시편의 입자 크기가 1 μm 이하로 매우 작은 값을 보이고 있다. 소결 온도를 950°C로 증가시켰을 때는 BNT-25ST-C 시편(b)의 평균 입자 크기가 5 μm 정도로 크게 증가하였으며, BNT-25ST-N 시편(c)은 1 ~ 2 μm의 입자 크기로 약간 증가하였다. 두 소결 조제를 함께 첨가한 BNT-25ST-CN 시편들의 입자 크기는 2 ~ 3 μm 로 BNT-25ST-C 시편과 BNT-25ST-N 시편의 입자 크기의 중간 값을 보였다. 소결 온도가 1000°C일 때, BNT-25ST-C 시편의 입자 크기는 소결 조

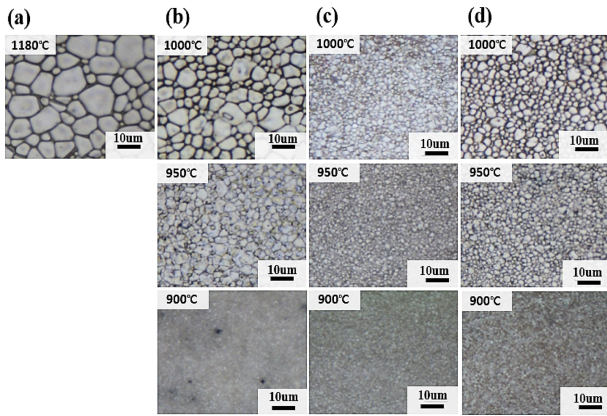


Fig. 3. Microstructures of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na_2CO_3 -added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na_2CO_3 -added BNT-25ST ceramics.

제를 첨가하지 않고 1180°C에서 소결한 시편과 거의 유사하게 큰 값을 보였으며, BNT-25ST-N 시편의 입자 크기는 2 μm 정도로 950°C에서 소결하였을 때보다 약간 증가하였다. BNT-25ST-CN 시편들의 입자 크기는 5 μm 내외로 BNT-25ST-C 시편과 BNT-25ST-N 시편의 입자 크기의 중간 정도의 값을 보였다. Fig. 1과 Fig. 3으로부터 950°C 이상의 온도에서 소결하였을 때, 소결 조제를 첨가한 모든 시편의 밀도는 거의 같은 값을 보이지만, 입자 크기는 첨가제의 종류에 따라 크게 달라지는 것을 알 수 있다.

900 ~ 1000°C의 낮은 온도에서 소결하였을 때, 1 mol% CuO를 첨가한 경우에는 급격한 입자의 성장과 함께 밀도의 증가가 일어났으며, Na_2CO_3 를 첨가한 경우에는 급격한 입자 성장 없이 치밀화가 발생하였다. 이로부터 각 층의 두께가 수 μm 이하인 적층형 BNT-ST 세라믹스 압전 소자를 제작할 때는 Na_2CO_3 를 소결조제로 사용하는 것이 유리함을 알 수 있다.

소결 조제를 첨가하고 1000°C에서 소결한 BNT-25ST 세라믹스의 내부 미세 구조를 확인하기 위하여 소결 시편의 파단면을 연마하고 열 에칭한 후 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (a)는 소결 조제를 첨가하지 않고 1180°C에서 소결한 BNT-25ST 시편의 내부 미세구조이다. 모든 시편들의 파단면 미세구조들이 Fig. 3의 표면 광학현미경 사진에서 관찰된 것과 유사한 입자 크기 및 모양을 보여주고 있다. BNT-25ST, BNT-25ST-C, BNT-25ST-N, BNT-25ST-CN 시편들의 평균 입자크기는 각각 8.73, 5.63, 2.11, 3.85 μm였다. Fig. 4 (b)에서 볼 수 있는 것처럼 1 mol% CuO를 첨가한 시편들의 파단면 미세구조에서는 입계(grain boundary)에 2차상이 관찰되었다. 1 mol% CuO를 소결 조제로 첨가한 BNT-ST 세라믹스에 대한 기존의 연구에서 이와 유사한 2차 상이 입계에서 관찰되었으며, 조성 분석으로부터 2차 상은 CuO의 양이 입자(grain)보다 훨씬 많은 상(Cu-rich phase)임이 확인되었다 [20]. Fig. 4 (b)의 CuO를 소결 조제로 첨가한 시편에서 관찰되는 2차 상의 조성도 이와 유사할 것으로 판단되며, 소결 과정에서 생성된 액상

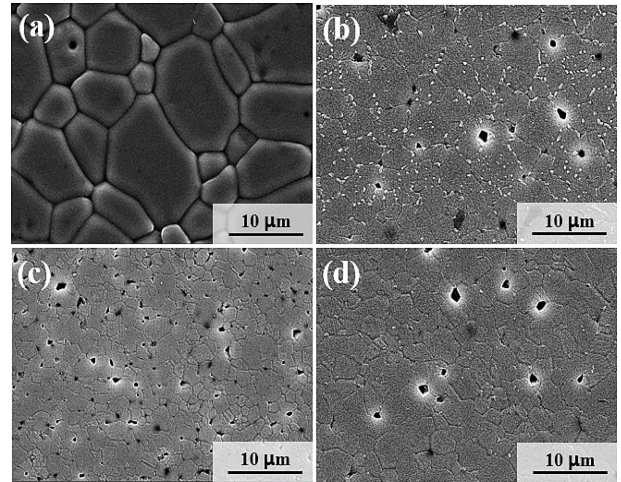


Fig. 4. Thermally etched surfaces of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na_2CO_3 -added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na_2CO_3 -added BNT-25ST ceramics sintered at 1,000°C.

이 소결 후 냉각과정에서 입계에 남았다고 생각된다. 다른 소결 조제를 첨가한 시편에서는 Fig. 4 (c), (d)와 같이 2차 상이 관찰되지 않았는데, 이는 소결 과정 또는 소결 후 냉각과정에서 입자 내에 고용되었기 때문이라고 판단되며, 격자상수의 변화에 대한 정밀 분석이 필요하다고 생각된다.

3.3 저온 소결한 BNT-ST 세라믹스의 유전 및 압전 특성

소결 조제를 첨가하지 않고 1180°C에서 소결한 BNT-25ST 시편과 소결 조제를 첨가하고 1000°C에서 소결한 시편들에 10 ~ 80 kV/cm의 전기장을 인가하여 강유전 P-E 이력 곡선을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

BNT-25ST 시편(a)은 인가 전기장의 크기가 30 kV/cm일 때부터 거의 포화된 이력곡선을 보이며, 80 kV/cm의 전기장을 인가하였을 때의 포화분극(saturated polarization), 잔류분극(remnant polarization), 항전계(coercive electric field)는 각각 39.2 μC/cm², 30.7 μC/cm², 15.3 KV/cm이었다. 또한, 인가 전기장의 방향이 바뀔 때, 분극이 급격히 감소하는 이중 이력 곡선(double hysteresis curve)의 모양을 보이는데, 이는 BNT-25ST 세라믹스가 상온에서 완화형 강유전 특성을 가져 전계 유도 상전이(electric field-induced phase transition)에 의한 이중 이력 곡선을 보인다는 기존 연구와 일치하는 결과이다 [15-17]. BNT-25ST-C 시편(b)은 BNT-25ST 시편과 유사한 이중 이력곡선을 보이며, 포화분극, 잔류분극, 항전계가 각각 40.9 μC/cm², 33.7 μC/cm², 16.6 kV/cm로 BNT-25ST 시편과 비슷한 값들을 보였다. BNT-25ST-N 시편(c)은 전형적인 강유전체의 이력 곡선을 나타내며, BNT-25ST 시편과 비교하여 조금 더 경사진 이력곡선 모양을 보이고, 항전계가 크게 증가하였으며 분극 값들은 약간씩 감소하였다. 포화분

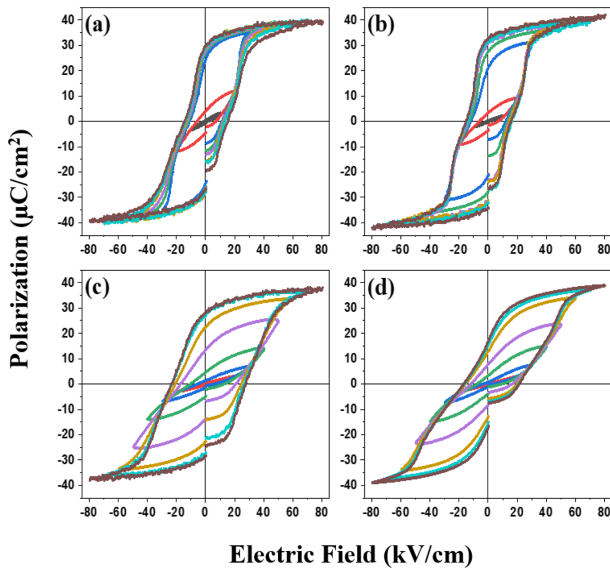


Fig. 5. Ferroelectric P-E hysteresis curves of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na₂CO₃-added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na₂CO₃-added BNT-25ST ceramics.

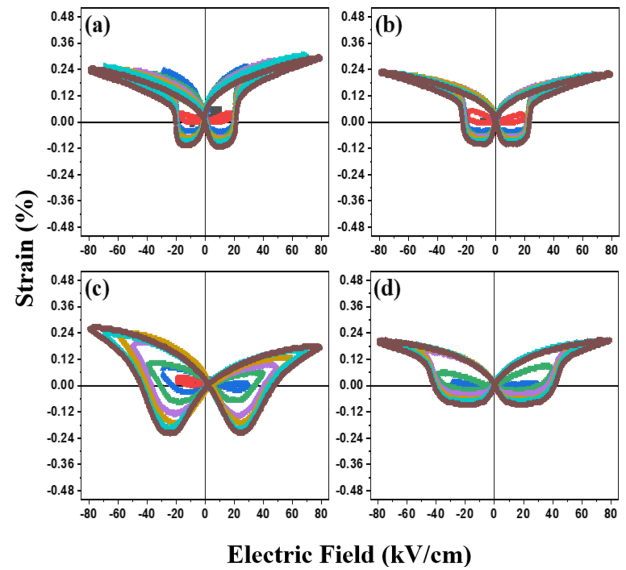


Fig. 6. Bipolar S-E hysteresis curves of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na₂CO₃-added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na₂CO₃-added BNT-25ST ceramics.

극, 잔류분극, 항전계는 각각 37.5 μC/cm², 29.0 μC/cm², 27.3 kV/cm이었다. 다결정 세라믹스(polycrystalline ceramics)의 입계에는 많은 결함들이 존재하여 강유전성이 약화되거나 사라진다고 알려져 있는데, 0.5mol% Na₂CO₃를 첨가한 시편은 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 입자의 크기가 매우 작아 상대적으로 입계의 면적이 크기 때문에 경사진 P-E 이력 곡선과 큰 항전계를 보였다고 판단된다. BNT-25ST-CN 시편(d)의 경우 CuO 만 첨가한 시편처럼 이중 P-E 이력 곡선 모양을 보이며, 동시에 Na₂CO₃만 첨가한 시편처럼 약간 경사진 P-E 이력곡선을 보이는 등 두 첨가제의 특성이 조금씩 함께 나타났다. 포화분극 및 잔류분극, 항전계는 각각 38.9 μC/cm², 18.1 μC/cm², 19.9 kV/cm이었다.

Fig. 6은 소결 조제를 첨가하지 않고 1180°C에서 소결한 시편과 소결 조제를 첨가하고 1000°C에서 소결한 시편들에 10 ~ 80 kV/cm의 전기장을 인가하여 측정된 양극성 S-E 이력곡선(bipolar strain-electric field hysteresis curves)이다. BNT-25ST 시편(a)은 작은 음의 변형률을 보이는 새싹 모양의 양극성 S-E 이력 곡선을 보이고 있으며, 이는 전형적인 완화형 강유전체의 S-E 이력 곡선에서 관찰되는 것과 같은 모양이다. Fig. 5에서 BNT-25ST 시편(a)이 완화형 강유전체의 특성인 2중 P-E 이력곡선을 보인 것과 일치하는 결과이다. BNT-25ST-C 시편(b)은 BNT-25ST 시편과 유사한 모양의 S-E 이력곡선을 보이며, 최대 변형율은 약간 더 작았다. BNT-25ST-N 시편은 큰 음의 변형률을 갖는 나비 모양의 전형적인 강유전 양극성 S-E 이력곡선과 유사한 모양을 나타냈으며, 양의 변형율과 음의 변형율을 더한 최대 변형률은 다른 조성들보다 큰 값을 보였다. BNT-25ST-CN 시편(d)의 경우 CuO를 첨가한 시편의 S-E 이력곡선과 Na₂CO₃를 첨가한 시편의 S-E 이력곡선의 중간 모양의 S-E 이력곡선을 보였다.

강유전 P-E와 S-E 이력곡선 결과로부터 기존의 보고와 동일하게 BNT-25ST 세라믹스는 완화형 강유전체이며, 상온에서는 전기장에 의해 완화형 강유전상과 강유전상 사이의 가역적인 상전이 발생을 확인하였다 [16]. 소결 조제로 1 mol% CuO가 첨가된 BNT-25ST-C 시편은 BNT-25ST 세라믹스와 동일하게 상온에서 완화형 강유전상이다. 이는 앞서 설명한 것처럼 CuO가 첨가된 시편을 950°C 이상의 온도에서 소결하는 경우 액상에 의해 치밀화와 입자 성장이 촉진되었지만, 냉각과정에서 입자 내부에 고용되지 않고 입계에 남아 시편 전체의 조성 및 결정구조에는 거의 영향을 미치지 않았기 때문이라고 생각된다. 소결 조제로 0.5 mol% Na₂CO₃를 첨가한 BNT-25ST-N 시편은 상온에서 전형적인 강유전 P-E와 S-E 이력 곡선과 유사한 모양을 보였으며, 이러한 실험 결과는 BNT-25ST 세라믹스가 0.5 mol% Na₂CO₃ 첨가에 의하여 상온에서 완화형 강유전상에서 강유전상에 가깝게 변화하였음을 의미한다. 이는 소결 조제로 첨가한 Na₂CO₃가 소결 과정 또는 소결 후 냉각 과정에서 입자 내부로 확산하여 시편의 전체 조성 및 구조를 변화시켰기 때문이라고 생각된다. BNT-25ST-CN 시편은 소결 중에 CuO와 Na₂CO₃가 함께 액상을 형성하여 치밀화를 촉진하며, 소결 또는 냉각 과정에서 액상 중의 일부만이 입자 내부로 확산 및 고용되어 두 가지 소결 조제의 중간 특성을 보였다고 판단된다.

Fig. 7은 1180°C에서 소결한 BNT-25ST 시편과 소결 조제를 첨가하고 1000°C에서 소결한 시편들에 10 ~ 80 kV/cm의 전기장을 인가하여 측정된 단극성 S-E 이력 곡선들(unipolar S-E hysteresis curves)이다. BNT-25ST 시편(a)과 BNT-25ST-C 시편(b)은 인가 전기장의 크기가 10 kV/cm 이하일 때는 변형률이 매우 작다가 전기장의 크기가 그 이상으로 증가하면 변형률이

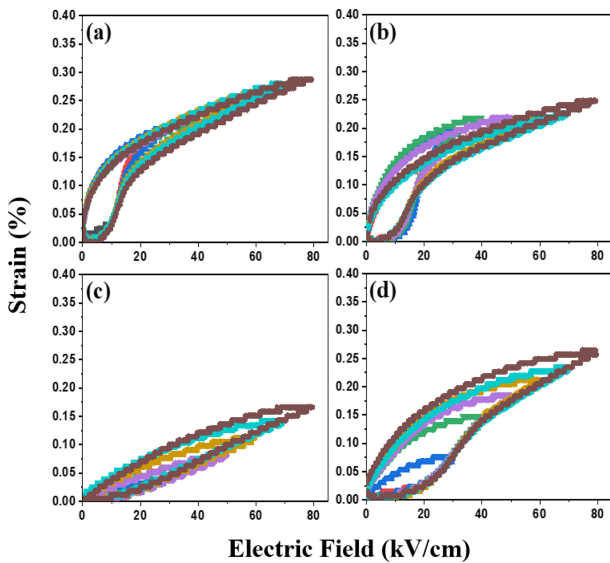


Fig. 7. Unipolar S-E hysteresis curves of (a) pristine, (b) 1 mol % CuO-added, (c) 0.5 mol % Na_2CO_3 -added, and (d) 0.5 mol % CuO and 0.25 mol% Na_2CO_3 -added BNT-25ST ceramics.

급격하게 증가되는 전형적인 완화형 강유전체의 단극성 S-E 이력곡선을 보이고 있다. 전기장의 크기가 20 kV/cm 보다 작을 때에는 전기장 인가 방향에 따라 변형률의 이력이 매우 크지만, 전기장 크기가 그 이상일 때는 이력이 거의 없는 거의 선형적인 변형률을 보이고 있다. BNT-25ST-N 시편(c)은 전기장 인가에 따라 변형률이 거의 선형적으로 증가하고, 인가 전기장의 방향에 따른 변형률의 이력이 매우 작은 전형적인 강유전체의 단극성 S-E 이력곡선에 가까운 모양을 보이고 있다. BNT-25ST-CN 시편(d)은 Na_2CO_3 만 첨가한 시편보다는 변형률이 증가하였지만, 동시에 S-E 곡선의 이력도 증가하였다. 최대 전기장(80 kV/cm)을 인가하였을 때의 BNT-25ST, BNT-25ST-C, BNT-25ST-N, BNT-25ST-CN 시편들의 최대 변형률은 각각 0.287%, 0.248%, 0.166%, 0.264% 이었다. BNT-25ST-CN 시편은 BNT-25ST 시편과 거의 유사한 크기의 변형률을 보였으나 변형율의 이력이 매우 큰 값을 보였다.

Fig. 7의 단극성 S-E 이력 곡선으로부터 인가 전기장의 크기에 따른 변형률과 압전 상수(large signal d_{33}^*)의 변화를 계산하여 Fig. 8의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. BNT-25ST 시편은 인가 전기장의 크기를 증가함에 따라 변형률이 20 kV/cm까지 급격히 증가한 이후 완만한 증가세를 보였고, BNT-25ST-C 시편은 이와 유사하게 20 kV/cm까지 변형율이 급격히 증가하여 30 ~ 40 kV/cm의 전기장을 인가하였을 때는 BNT-25ST 시편과 거의 동일한 변형율을 보였으며, 그 이상의 전기장을 인가하였을 때는 완만하게 증가하였다. BNT-25ST-N 시편은 변형률이 거의 선형적으로 증가하였으며, BNT-25ST-CN 시편의 변형율은 CuO만 첨가한 시편과 Na_2CO_3 만 첨가한 시편의 중간 값을 보였다. 한편, 전계 유도 변형률로부터 계산한 압전상수 d_{33}^* 는

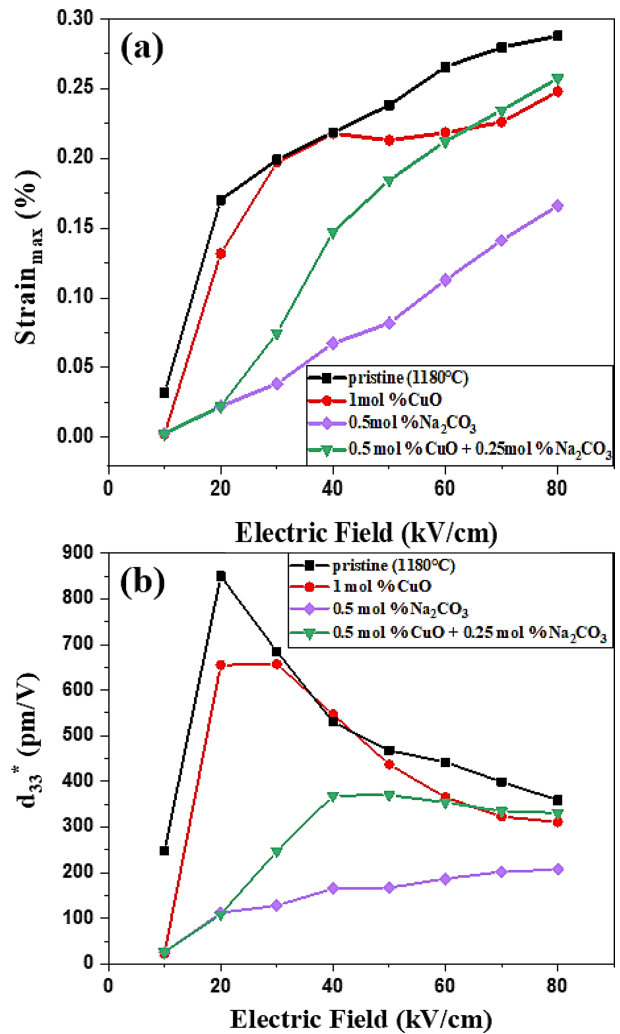


Fig. 8. (a) Electric field dependences of the maximum strains changes and (b) piezoelectric strain constant (d_{33}^*) of pristine, CuO-added, Na_2CO_3 -added, and co-added BNT-25ST ceramics.

BNT-25ST 시편과 BNT-25ST-C 시편은 인가 전기장의 크기가 20 kV/cm일 때 각각, 850 pm/V와 655 pm/V로 최대 값을 보였다. BNT-25ST-N 시편은 인가 전기장의 증가에 따라 압전상수 d_{33}^* 가 80 kV/cm까지 완만히 증가하여 최대 182 pm/V를 나타내었다. BNT-25ST-CN 시편의 압전상수 d_{33}^* 는 40 kV/cm에서 최대 값, 369 pm/V를 나타내었다. 이러한 결과들로부터, BNT-ST 세라믹스를 액추에이터에 적용할 때, 높은 전기장을 인가하여 선형적인 변형을 필요로 하는 응용 분야에는 Na_2CO_3 를 첨가한 조성이 적합하며, 낮은 전기장에서 큰 변형을 필요로 하는 응용에는 CuO를 첨가한 조성이 유리할 것으로 생각된다.

4. 결 론

소결 조제를 첨가하지 않은 BNT-25ST 세라믹스는 1180°C에

서 소결하였을 때 높은 밀도(5.67 g/cm^3)를 보였으며, 소결 조제를 첨가한 시편들은 1000°C 의 낮은 소결 온도에서 $5.55 \sim 5.63 \text{ g/cm}^3$ 의 높은 밀도와 치밀한 미세구조를 얻었다. $1 \text{ mol}\%$ CuO, $0.5 \text{ mol}\%$ Na_2CO_3 , 그리고, $0.5 \text{ mol}\%$ CuO와 $0.25 \text{ mol}\%$ Na_2CO_3 를 함께 첨가한 시편의 평균 입자 크기는 각각 $5.63 \mu\text{m}$, $2.11 \mu\text{m}$, $3.85 \mu\text{m}$ 이었다. CuO를 첨가한 시편에서는 소결 온도에서 생성된 액상이 냉각과정에서 2차 상으로 석출되었음을 단면 미세구조에서 확인하였다.

소결 조제를 첨가하지 않고 1180°C 에서 소결한 BNT-25ST 세라믹스와 소결 조제를 첨가하고 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편들의 강유전성 및 압전성을 비교하였다. CuO를 첨가한 시편은 소결 조제를 첨가하지 않은 BNT-25ST 세라믹스와 유사하게 상온에서 완화형 강유전체의 P-E 이력 곡선과 S-E 이력 곡선을 보였으며, Na_2CO_3 를 첨가한 시편은 전형적인 강유전상의 이력곡선과 유사한 모양을 보였다. Na_2CO_3 를 첨가한 시편의 이력곡선은 CuO와 Na_2CO_3 를 함께 첨가한 시편의 이력곡선은 CuO를 첨가한 시편의 이력곡선과 Na_2CO_3 를 첨가한 시편의 이력곡선의 중간 모양의 이력곡선을 보였다. 소결 조제를 첨가하지 않은 BNT-25ST 세라믹스는 최대 압전 변형률과 최대 압전상수 d_{33}^* 가 각각 0.287% 와 850 pm/V 로 매우 높았으며, CuO를 첨가한 시편은 이와 거의 유사한 최대 변형률과 압전상수 d_{33}^* (0.248% , 655 pm/V)를 나타내었다. Na_2CO_3 를 첨가하였을 때는 최대변형률 및 d_{33}^* 는 이보다 낮은 값을 보였으나 전기장 증가에 따라 변형률이 선형적으로 증가하여 낮은 변형률 이력을 보였다. 두 소결 조제를 함께 첨가한 시편들은 중간 정도의 압전 변형 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(20200844).

REFERENCES

- [1] H. Wei, H. Wang, Y. Xia, D. Cui, Y. Shi, M. Dong, C. Liu, T. Ding, J. Zhang, Y. Ma, N. Wang, Z. Wang, Y. Sun, R. Wei, and Z. Guo, "An overview of lead-free piezoelectric materials and devices", *J. Mater. Chem. C*, Vol. 6, No. 46, pp. 12446-12467, 2018.
- [2] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimurac, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 35, No. 6, pp. 1659-1681, 2015.
- [3] H. Wu, Y. Zhang, J. Wu, J. Wang, and S. J. Pennycook, "Microstructural Origins of High Piezoelectric Performance: A Pathway to Practical Lead-Free Materials", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 33, p. 1902911, 2019.
- [4] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, and S. Dong, "Piezoelectric Actuators and Motors: Materials, Designs, and Applications", *Adv. Mater. Technol.*, Vol. 5, No. 1, p. 1900716, 2020.
- [5] G.-J. Lee, H.-P. Kim, S.-G. Lee, H.-Y. Lee, and W. Jo, "Depolarization Mechanism of Alternating-current-poled $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Single Crystals Measured using in-situ thermally Stimulated Depolarization Current", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 1, pp. 59-62, 2020.
- [6] M. Acosta, W. Jo, and J. Rödel, "Temperature- and Frequency-Dependent Properties of the $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 0.25SrTiO_3 Lead-Free Incipient Piezoceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, No. 6, pp. 1937-1943, 2014.
- [7] W. Jo, "Lead-free Incipient Piezoceramics for Actuator Applications", *Phys. High Technol.*, Vol. 22, No. 1-2, pp. 8-13, 2013.
- [8] M.-H. Zhang, C. Shen, C. Zhao, M. Dai, F.-Z. Yao, B. Wu, J. Ma, H. Nan, D. Wang, Q. Yuan, L. L. da Silva, L. Fulanović, A. Schökel, P. Liu, H. Zhang, J.-F. Li, N. Zhang, K. Wang, J. Rödel, and M. Hinterstein, "Deciphering the phase transition-induced ultrahigh piezoresponse in (K,Na)NbO₃-based piezoceramics", *Nat. Commun.*, Vol. 13, No. 1, p. 3434, 2022.
- [9] W. Feng, B. Luo, S. Bian, E. Tian, Z. Zhang, A. Kursunovic, J. L. MacManus-Driscoll, X. Wang, and L. Li, "Heterostrain-enabled ultrahigh electrostrain in lead-free piezoelectric", *Nat. Commun.*, Vol. 13, No. 1, p. 5086, 2022.
- [10] H. Wu, Y. Zhang, J. Wu, J. Wang, and S. J. Pennycook, "Microstructural Origins of High Piezoelectric Performance: A Pathway to Practical Lead-Free Materials", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 33, p. 1902911, 2019.
- [11] J. Wu, "Perovskite lead-free piezoelectric ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 127, No. 19, p. 190901, 2020.
- [12] T. A. Duong, H. T. K. Nguyen, S. S. Lee, C. W. Ahn, B. W. Kim, J. S. Lee, and H. S. Han, "Enhancement of electromechanical properties in lead-free $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{BaZrO}_3$ piezoceramics", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 6, pp. 408-414, 2021.
- [13] F. Li, S. Zhang, D. Damjanovic, L. Q. Chen, and T. R. Shrout, "Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 28, No. 37, p. 1801504, 2018.
- [14] Y. Hiruma, Y. Imai, Y. Watanabe, H. Nagata, and T. Takenaka, "Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 ferroelectric ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, No. 26, p. 262904, 2008.
- [15] 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, "Phase transition behavior and mechanical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Sens. Actuator A Phys.*, Vol. 258, pp. 201-207, 2017.
- [16] T. A. Duong, H. S. Han, Y. H. Hong, Y. S. Park, H. T. K. Nguyen, T. H. Dinh, and J. S. Lee, "Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ lead-free ceramics," *J. Electroceram.*, Vol. 41, pp. 73-79, 2018.
- [17] D. S. Kim, B. C. Kim, S. H. Han, H. W. Kang, J. S. Kim, and C. I. Cheon, "Direct and indirect measurements of the

- electro-caloric effect in $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 126, No. 23, p. 234101, 2019.
- [18] M. Saleem, I. S. Kim, M. S. Kim, B. K. Koo, and S. J. Jeong, “Large signal electrical property of CuO-doped of a $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ”, *J. Electroceram.*, Vol. 40, pp. 88-98, 2018.
- [19] C. H. Lee, H. S. Han, S. H. Kim, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, “Low temperature sintering of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ piezoelectric ceramics by adding excess CuO”, *J. Electroceram.*, Vol. 41, pp. 43-49, 2018.
- [20] C. H. Lee, H. S. Han, T. A. Duong, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, “Stabilization of the relaxor phase by adding CuO in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics”, *Ceram. Int.*, Vol. 43, No. 14, pp. 11071-11077, 2017.
- [21] S. S. Lee, Y. S. Park, T. A. Duong, M. A. Devita, H. S. Han, and J. S. Lee, “Low Temperature Sintering of Lead-Free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Piezoceramics by $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Addition”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, Vol. 35, No. 1, pp. 24-31, 2022.
- [22] Y. H. Hong, H. S. Han, G. H. Jeong, Y. S. Park, T. H. Dinh, C. W. Ahn, and J. S. Lee, “High electromechanical strain properties by the existence of nonergodicity in $\text{LiNbO}_3\text{-modified Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ relaxor ceramics”, *Ceram. Int.*, Vol. 44, No. 17, pp. 21138-21144, 2018.
- [23] X. Y. Tong, Y. T. Yang, M. W. Song, J. J. Zhou, K. Wang, C. L. Guan, H. Liu, and J. Z. Fang, “Energy-storage properties of low-temperature Co-fired BNT-ST/AgPd multilayer lead-free ceramic capacitors”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 827, p. 154260, 2020.