

# 마이크로파 소성법으로 제조한 BNT-ST 세라믹스의 유전 및 압전 특성

이상훈, 김성현, 에르키노프 파루크, 웬 호앙 티엔 코이, 즈엉 짱 안, 한형수, 이재신 

울산대학교 첨단소재공학부

## Dielectric and Piezoelectric Properties of Microwave Sintered BNT-ST Ceramics

Sang-Hun Lee, Seong-Hyun Kim, Farrukh Erkinov, Hoang Thien Khoi Nguyen,

Trang An Duong, Hyoung-Su Han, and Jae-Shin Lee

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received July 12, 2019; Revised August 7, 2019; Accepted August 7, 2019)

**Abstract:** This study investigated the microstructure and piezoelectric properties of lead-free  $0.74(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.26\text{SrTiO}_3$  (BNST26) piezoelectric ceramics sintered using a microwave furnace. For comparison, specimens were also prepared using a conventional furnace sintering (CFS). Average grain sizes of  $2.4\ \mu\text{m}$  and  $3.2\ \mu\text{m}$  were obtained in the sample sintered at  $1,100^\circ\text{C}$  for 5 min using microwave sintering (MWS) and at  $1,175^\circ\text{C}$  for 2 h using CFS, respectively. To quantify the changes in the microstructures and electrical properties according to the sintering conditions, the polarization hysteresis, bipolar and unipolar strain curves, and temperature dependence of permittivity were evaluated. As a result, it was determined that the  $P_{\text{max}}$  (maximum polarization),  $P_r$  (remanent polarization) and  $S_{\text{max}}$  (maximum strain) values tend to increase with the average grain size. Based on these results, it is concluded that the MWS method can produce lead-free ceramics with superior performance in a relatively short time compared to the conventional CFS method.

**Keywords:** Piezoelectric, Lead-free ceramics, Sintering condition, Conventional furnace sintering, Microwave sintering

### 1. 서론

현재 주로 사용되는 압전 소재는  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  (PMN),  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  (PZN) 등의 납을 주성분으로 한 강유전체 화합물이다. 그러나 최근에는 납이 인체에 치명적인 중독을 일으키는 것과 제조과정 중 납의 휘발은 환경을 오염시키는 문제를 유발하기 때문에 최근에 압전 제품과 재료에서 납 화합물 사용을 제한하려는 검토가 진행되고 있다 [1,2]. 이러한 배경에서 납을 함유하지 않은 무연 압전소재에

대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 다양한 무연 소재 중에서  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BNT)는 강한 압전성,  $320^\circ\text{C}$  부근의 최대유전율 온도(maximum dielectric constant temperature,  $T_m$ ),  $38\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류 분극(remanent polarization,  $P_r$ ) 특성을 가지고 있어 납 기반의 압전 세라믹스를 대체할 대표적인 소재 중 하나로 여겨지고 있다. 독일 다름슈타트 공대 Zhang 등의 연구진에 의해서 BNT계 무연 압전 세라믹스에서 0.4% 이상의 큰 전계유기 변형률이 처음 발견되었다 [3]. 이러한 큰 변형특성은 외부에서 인가되는 전기장에 의해 비극성상에서 강유전상으로의 가역적 상전이로부터 기인되는 것으로 해석되었으며, 후속 연구에 의해 이와 같은 거시적인 비극성상이 에르고딕성 완화형 강유전체(ergodic relaxor ferroelectrics, ER)이고 BNT도 그 자체가 완화형 강유전체이며 보다 정확하게는 비에르고딕성 완화

✉ Jae-Shin Lee; [jslee@ulsan.ac.kr](mailto:jslee@ulsan.ac.kr)

형 강유전체(nonergodic relaxor ferroelectrics, NER)로 간주되고 있다 [4]. 이러한 상전이의 결과가 큰 변형을 초래하는 이유는 계에 가해지는 힘이 없을 때, 거시적인 비극성상의 잔류변형률이 0이 되어 안정된 상으로 존재하기 때문이다 [5-8]. 하지만 높은 변형률은 오직 5 kV/mm 이상의 매우 높은 외부 전계를 인가할 때 발생하므로 실용화하는 데 걸림돌이 되고 있다. 따라서 BNT 계 무연 압전 소재를 실용화하기 위해서는 저전계에서 높은 변형률을 얻는 것이 시급한 문제이다.

BNT-SrTiO<sub>3</sub> (BNST) 세라믹스는 이러한 문제를 해결할 수 있는 유망한 물질계 중 하나이다. SrTiO<sub>3</sub> (ST)는 BNT계 세라믹의 저전계 압전특성을 향상시키는 데 도움이 된다고 알려졌다 [9-11]. 그리고 잔류분극을 감소시키고, 모든 조성에서 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics, RFE)의 거동을 가진다는 보고가 이뤄지고 있다 [12]. 이 계에 대한 조성상경계(morphotropic phase boundary, MPB) 연구에 대한 보고가 Krauss에 의해 최초로 보고되었으며,  $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$  (BNST100x,  $x=0 \sim x=1$ )의 전 조성 범위 중  $x=0.25$ 의 조성에서 6 kV/mm 전계를 인가했을 때 0.29%의 최대 변형률을 발견했다고 보고되었다 [12]. 또한 X-선 회절 분석의 결과로 ST 함량이 증가할수록 (111)과 (200) 피크에서 점증적으로 저각으로 이동하는 결과를 통해 BNT의 A-site 이온인 Bi<sup>3+</sup>와 Na<sup>+</sup>의 평균 이온반경보다 첨가된 Sr<sup>2+</sup>의 이온반경이 더 크며 [9], 이러한 결과는 ST가 BNT계에 상전이를 일으키는 것으로 보고되었다 [13].

일반적으로 압전 세라믹스의 경우 분말공정에 기초를 둔 일반적인 고상반응법으로 합성 및 제작되며, 압전 세라믹스로서 성능을 보장하기 위하여 충분한 소성 밀도를 확보하여야 한다. 이를 위하여 일련의 소결과정을 거쳐야만 한다. 특히, BNT계 무연 압전 세라믹 소재는 충분한 소성밀도를 얻기 위해서는 1,150~1,200°C의 높은 소결온도가 필요하다. 이러한 소결과정은 공정 시간, 입자 제어, 에너지 효율과 직접적인 연관이 있으며 특히 마이크로파 소결 방식에서 마이크로파는 지난 50년간 다양한 제품에 사용된 에너지이며 300 MHz ~ 300 GHz까지의 파장범위를 갖는 전자기에너지이다. 마이크로파 소결은 전자기 에너지를 체적에 따라 흡수하며, 열로 변화되어 소결에 필요한 에너지를 확보하게 된다. 이는 일반적인 방식으로 열이 물체에 전달되는 기구인 전도, 복사, 대류와 다르며, 일반적인 가열은 재료의 표면이 먼저 가열되고 뒤이어 내부로 열이 이동한다. 이는 온도구배가 표면에서 내부로 일어남을 의

미한다. 그러나 마이크로파 가열방식은 초기에 열을 내부에서부터 발생시켜서 전체를 가열시킨다. 따라서 마이크로파 소결 방식은 확산과정을 향상시키고, 에너지 소비를 줄이고, 아주 빠른 가열 속도로 인한 공정시간 단축, 소결 온도 감소와 함께 간단하며 환경 위험 요소가 적다는 장점이 있다 [14].

본 연구실에서는 Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-CuO (BNKT-BZ-CuO) 무연 압전 세라믹스에 마이크로파 소결 방식을 적용하여 일반 전기로소결 방식 대비 작은 크기의 결정립을 얻는 데 성공하였으며, 마이크로파 소결을 적용한 시편에서 강유전성 특성이 강하게 나타남을 보고했다 [15]. Takahashi의 연구 보고에 따르면 BaTiO<sub>3</sub> (BT) 무연 압전 세라믹스에 마이크로파소결을 적용하여 1,320°C 온도에서 높은 밀도와 큰 압전상수( $d_{33}$ ) 값으로 350 pC/N을 얻는 데 성공하였다 [16]. 또한 Feizpour는 (K,Na)NbO<sub>3</sub>(KNN) 무연 압전 세라믹스에 성공적으로 마이크로파 방식을 적용한 연구를 보고하였으며, 일반 전기로로 합성한 분말과 비슷한 물리적 특성을 마이크로파의 결과에서 얻었음을 보고했다 [17]. 따라서 본 연구는 일반 전기로 소결 방식과의 물리적 특성과 전기적 특성 그리고 미세구조 간의 연관성을 찾고, 마이크로파 소결 방식이 CFS 소결방식과 비교하여 기존의 소결방식 변화의 연구가 되지 않은 0.74(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.26SrTiO<sub>3</sub> (BNST26) 세라믹스를 이용하여 미세구조 변화에 따른 전기적인 특성 변화를 비교 분석하였고 MWS 적용의 적합성에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 0.74(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.26SrTiO<sub>3</sub> (BNST26) 조성을 갖는 시편을 얻기 위하여 일반적인 고상법으로 분말을 얻었다. 평량에 사용된 분말은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%), TiO<sub>2</sub> (99.0%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.8%), 그리고 SrCO<sub>3</sub> (99.0%) (High Purity Chemicals, Japan)이다. 저울(PAG 214C, OHAUS, USA)을 이용하여 평량한 분말을 1:3:4 (혼합 분말 : 지르코니아 볼 : 에탄올)의 비율로 혼합하였으며, 혼합된 원료 분말은 볼 밀링기(GLBM-G, GLOBAL LAB, Korea)를 이용하여 380 rpm으로 24시간 동안 분쇄 및 혼합을 진행하였다. 사용된 볼은 3 mm 그리고 5 mm의 지름을 가지는 지르코니아 볼을 2:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 그 후 혼합 및 분쇄된 슬러리를 알루미늄 트레이에 완전히 수집하여 건조기에서 80°C

의 온도로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 지르코니아 도가니에 수집하였으며 전기로를 이용하여 850°C의 온도에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 10 wt%의 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 결합제로 이용하여 적당량 첨가해서 분산시켰다. 소결 전 프레스기를 이용하여 1.7652×10<sup>8</sup> Pa의 압력 하에서 건식가압 성형을 실시하였으며, 성형체는 10 mm 직경의 몰드를 이용하여 동전형태로 만들었다. 성형을 마친 샘플은 마이크로파 소결기(microwave furnace, UMF-04, Unicera, Korea)로 소결하였다.

본 연구를 수행하기 위하여 그림 1과 같이 일반적인 전기로 소결법(conventional furnace sintering, CFS)과 마이크로파 소결법(microwave sintering, MWS)을 이용하여 소결 시료를 얻었다. 소결 조건의 변화는 일반적인 전기로 소결법의 경우 1,175°C의 온도로 2시간 유지하였고, 마이크로파 소결은 그림 2와 같이 1,025°C, 1,050°C, 1,075°C, 1,100°C에서 5분 유지하여 각각의 소결체를 얻었다. 소결이 완료된 시편의 밀도(아르키메데스법)와 수축률은 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다.

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

[W<sub>1</sub>은 시편의 건조 시 무게(g), W<sub>2</sub>는 포수시료의 수중무게, ρ'는 물의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)]

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

[D<sub>1</sub>은 소결 전 시편의 지름(mm), D<sub>2</sub>는 소결 후 시편의 지름]

또한 전기적 특성 측정을 위해 두께를 0.8 mm로 연마한 후 양면에 은(Ag) 전극을 도포하고 700°C에서 30분간 열처리하여 경화하였다. 각 시편마다 유전손실(tanδ)과 정전용량(C<sub>p</sub>)을 측정하였으며, 정전용량은 아래 식 (3)을 이용하여 유전율(ε<sub>r</sub>)을 계산하였다.

$$\epsilon_r = (tC_p) / \{\pi(d/2)^2 \epsilon_0\} \quad (3)$$

[t는 시편의 두께, C<sub>p</sub>는 정전용량, d는 시편의 직경, ε<sub>0</sub> = 8.854×10<sup>-12</sup> (F/m) 진공 유전율]

또한 상온에서 실리콘 오일이 담긴 비커 내에서 3 kV/mm의 직류 전계를 가해 30분간 분극을 한 시편을 d<sub>33</sub> meter (ZJ-6B, Chinese Academy of Sciences,

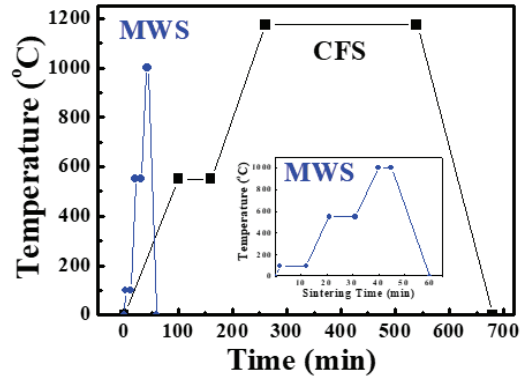


Fig. 1. Comparison of CFS with MWS in firing cycle.

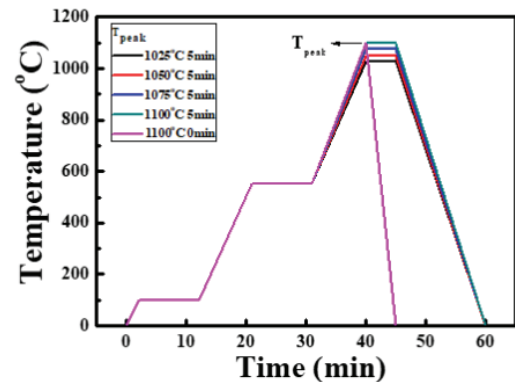
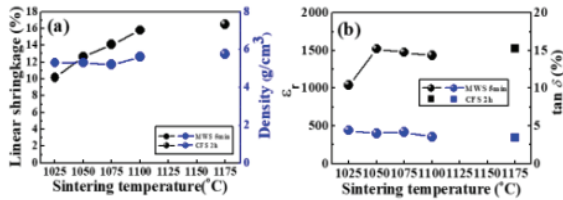


Fig. 2. Firing cycles in MWS attempted in this work.

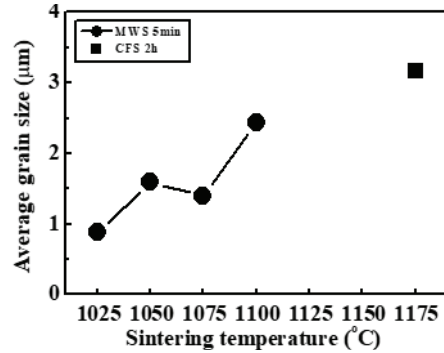
China)로 압전상수(*d*<sub>33</sub>)값을 측정하였다. 또한 평균입자 크기를 계산하기 위해서 직선 교차법(linear intercept method)을 이용하였다. 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 그리고 미세구조는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 분석하였다. 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율은 정밀 LCR 미터기(KEYSIGHT-E4980AL Precision LCR Meter, USA)를 이용하여 측정하였다. 그리고 모든 시편에 대해서 전계에 따른 변형을 곡선과 분극이력곡선은 aixACCT (aixPES, aixACCT, Germany)를 이용하여 1 Hz의 주파수 영역에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

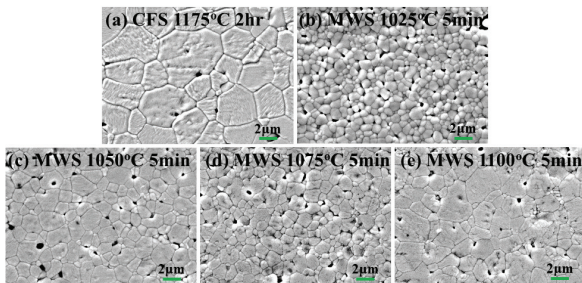
그림 3(a)는 소결조건에 따른 시편의 수축률과 밀도를 나타낸 것이다. 일반 전기로 소성법(CFS)을 이용하



**Fig. 3.** (a) Shrinkage and density and (b) dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) values of the BNST26 ceramics as a function of sintering temperature.



**Fig. 5.** Average grain size of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature.



**Fig. 4.** Microstructure images of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature. (a) CFS at 1,175°C for 2 h, (b) MWS at 1,025°C for 5 min, (c) at 1,050°C for 5 min, (d) at 1,075°C for 5 min, and (e) at 1,100°C for 5 min.

여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 수축률은 16.5%, 밀도는 5.7 g/cm<sup>3</sup>이었다. MWS를 이용하여 1,100°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 수축률은 15.8%, 밀도는 5.6 g/cm<sup>3</sup>이었다. 마이크로파 소결법(MWS)의 경우 소결 온도가 증가됨에 따라 수축률이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 1,025~1,050°C에서 수축률이 다른 구간에 비해 급격히 증가했다. MWS를 이용하여 1,100°C에서 5분 동안 소성한 시편의 수축률과 밀도는 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소성한 시편과 유사한 값에 도달할 수 있었다.

소성온도 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 유전율( $\epsilon_r$ )과 유전손실( $\tan\delta$ ) 값을 그림 3(b)에 나타내었다. CFS를 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 상대유전율은 1,526이었고 MWS를 이용하여 소결한 시편의 상대유전율은 소결온도가 증가함에 따라서 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 그중 1,050°C 조건에서 1,521의 가장 높은 유전율 값을 나타내었다. CFS를 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 유전손실 값의 크기는 3.4%이었다. MWS를 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 유전손실 값의 크기는 서로 비슷하였으며, 1,100°C에서 3.5%를

나타내어 CFS와 가장 유사한 값을 나타내었다.

소결조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 미세구조를 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. CFS를 이용하여 소결한 시편에서 가장 큰 입자크기를 얻었으며, 기공률이 가장 적게 관찰되었다. MWS를 이용하여 소결한 시편의 경우 소결온도가 증가됨에 따라 결정립 크기는 커지고, 기공의 수는 감소하는 경향을 확인하였다.

그림 4의 미세조직 사진으로부터 입도를 측정하여 그림 5에 나타내었다. CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 평균입도의 경우 약 3.2 μm이었고, MWS를 이용하여 1,025°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 경우 약 0.9 μm이었다. 소결온도가 증가됨에 따라서 평균입도가 점차적으로 증가하다가 1,100°C에서 소성된 시편의 경우 약 2.4 μm의 평균입도를 나타내었다. 그림 3에서 살펴본 BNST26 세라믹스의 소결성의 경우 CFS를 이용하여 1,175°C에서 소성한 시편과 MWS를 이용하여 1,100°C에서 소결한 시편의 소결성은 비슷하지만 결정립의 크기는 분명한 차이를 보였다. 이러한 원인은 MWS의 경우 CFS에 비해 상대적으로 낮은 소결온도와 짧은 소결시간으로부터 기인한 것으로 판단된다. 소결기구는 원자 확산에 의한 표면에너지의 감소로 설명할 수 있으며, 이는 온도 및 시간과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 MWS를 활용한 소결시간이 짧고 비교적 낮은 온도에서 소결이 진행되어 높은 소결성을 가지나 상대적으로 작은 결정립 크기를 얻을 수 있는 결론을 지을 수 있다 [18,19].

그림 6은 각 소결 조건별 BNST26 세라믹스를 상온에서 측정된 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료들에 대해서 2차상을 갖지 않는 균일한 고용체를 가지는 단일 페로브스카이트 상이 형성되었다.

페로브스카이트 구조의 (111)과 (200) 방향을 결정할 수 있는 40.0°와 46.5° 부근의 피크를 상세하게 관찰한 결과 단일 입방정결정구조를 확인하였다.

BNST26 세라믹스의 각 소결조건 변화에 따라 분극 전과 후의 온도 변화에 따른 유전율 변화 특성을 그림 7에 나타내었다. 모든 시편에서 온도와 주파수 변화에 따른 완만한 상전이와 퍼짐현상이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 BNST26 세라믹스는 완화형 강유전체로 분류할 수 있다 [13]. CFS를 이용하여 소결한 BNST26 세라믹스의 최대 유전율을 갖는 온도( $T_m$ )는 162°C이었고, 이 온도에서의 최대유전율은 6,015였다. MWS를 이용하여 1,050°C에서 5분 소결한 BNST26 세라믹의  $T_m$ 은 160°C이었고 최대유전율은 5,312였다.

MWS의 경우 소결온도가 증가함에 따라 최대유전율 값은 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 유전율이 결정립 크기에 따라 큰 영향을 받는다고 알려져 있으며, 이러한 경향성은  $Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO_3$  (BST)

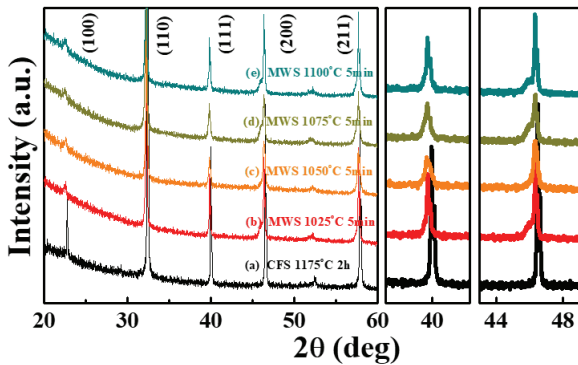


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature. (a) CFS at 1,175°C for 2 h, (b) MWS at 1,025°C for 5 min, (c) at 1,050°C for 5 min, (d) at 1,075°C for 5 min, and (e) at 1,100°C for 5 min.

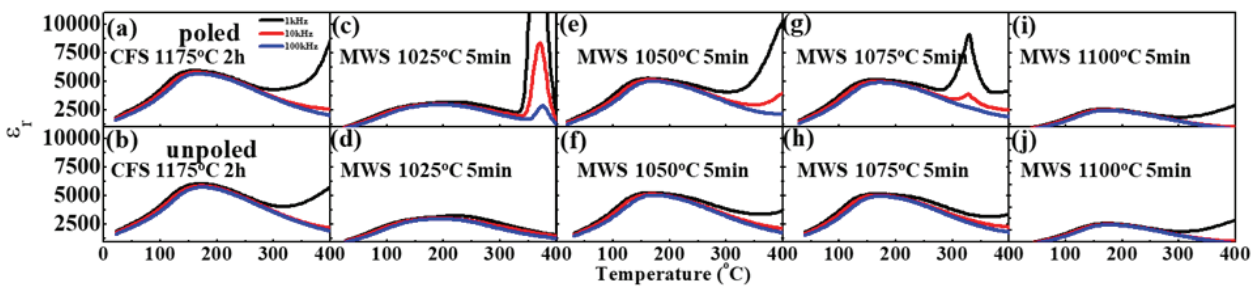


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) of poled (top) and unpoled (bottom) BNST26 ceramics as a function of sintering temperature, (a) and (b) CFS at 1,175°C for 2 h, (c) and (d) MWS at 1,025°C for 5 min, (e) and (f) at 1,050°C for 5 min, (g) and (h) at 1,075°C for 5 min, (i) and (j) at 1,100°C for 5 min.

[20],  $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$  (BNT-BT) [21],  $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$  (BCZT) [22] 세라믹에서도 동일하게 관찰되었다. 그림 8에 소결조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선( $P-E$ )을 나타내었고 이의 변화를 보다 쉽게 비교하기 위해 각 소결 조건별 분극이력곡선의 잔류분극 값( $P_r$ ), 최대분극 값( $P_{max}$ ), 항전계( $E_c$ )의 값을 그림 9에 나타내었다.

그림 8에서 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안

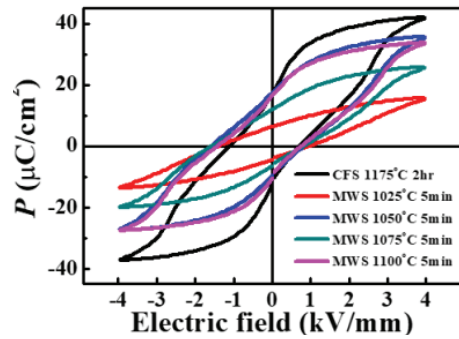


Fig. 8.  $P-E$  hysteresis loops of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature.

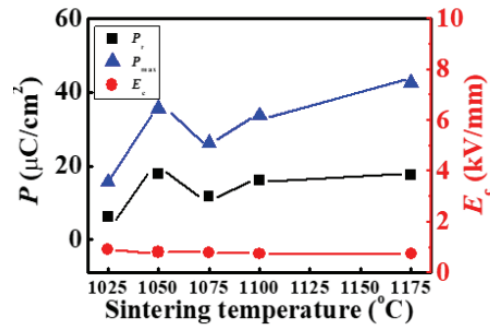
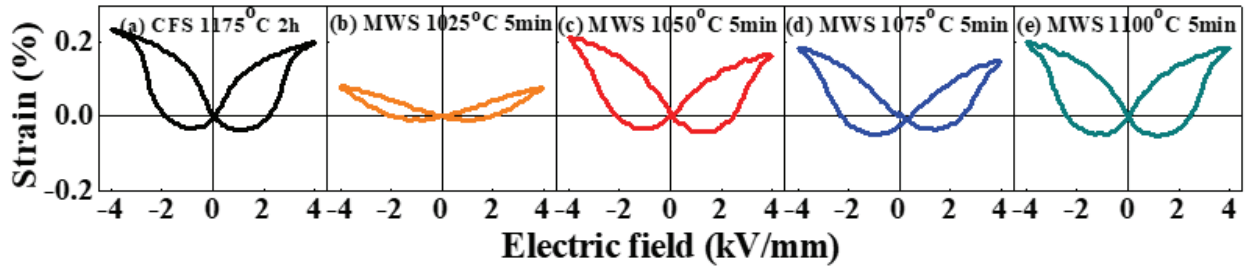


Fig. 9.  $P_{max}$ ,  $P_r$ , and  $E_c$  values of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature.



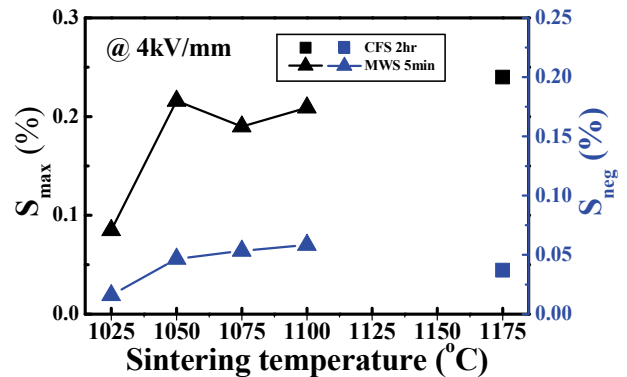


**Fig. 10.** Bipolar  $S$ - $E$  curves of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature, (a) CFS at 1,175°C for 2 h, (b) MWS at 1,025°C for 5 min, (c) at 1,050°C for 5 min, (d) at 1,075°C for 5 min, and (e) at 1,100°C for 5 min.

소결한 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선은 이중 이력 곡선의 형태를 보였다. 이러한 결과는 MWS를 이용하여 1,050°C와 1,100°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 분극이력곡선에서도 비슷하게 나타났다.

그림 9에서 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $P_r$ 는 17.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_{\text{max}}$ 는 42.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c$ 는 0.74 kV/mm를 보였다. MWS를 이용하여 1,050°C 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 경우  $P_r$ 는 17.8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_{\text{max}}$ 는 35.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c$ 는 0.96 kV/mm를 나타내었다. MWS를 이용하여 1,050°C 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $P_r$ 와  $P_{\text{max}}$ 는 증가하였다가 1,075°C 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스에서 감소하였으며 1,100°C 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스에서 증가하는 경향을 보였다.  $E_c$ 의 경우 MWS의 소결온도의 증가에 따라서 값이 감소하는 경향을 보였다. 소결조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스의 양극성 전계에 따른 변형률 곡선을 상온에서 측정하여 그림 10에 나타내었다. 그림 10에서 모든 시편은 전형적인 강유전체의 변형률 곡선을 나타내었다. CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 변형률 곡선에서 가장 큰 변형률 특성을 보였으며, MWS를 이용하여 1,100°C와 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 양극성 전계에 따른 변형률 곡선에서 비슷한 크기의 결과를 보였다. BNST26 세라믹스의 소결조건 변화에 따른 그림 10의 양극성 전계 변형률 곡선에서 최대변형률 값( $S_{\text{max}}$ )과 음의 변형률 값( $S_{\text{neg}}$ )을 측정하여 그림 11에 나타내었다.

CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $S_{\text{max}}$ 은 0.24%,  $S_{\text{neg}}$ 은 0.043%를 나타내었다. MWS를 이용하여 1,050°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $S_{\text{max}}$ 은 0.21%,  $S_{\text{neg}}$ 은 0.048%를 나타내었으며, 1,100°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $S_{\text{max}}$ 은 0.20%,  $S_{\text{neg}}$ 은 0.05%를 나타내었



**Fig. 11.**  $S_{\text{max}}$ ,  $S_{\text{neg}}$  values of BNST26 ceramics as a function of changing sintering condition.

다. 마이크로파 소결법(MWS)의 경우 소결 온도가 증가됨에 따라  $S_{\text{max}}$ 이 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 특히, 1,025~1,050°C에서  $S_{\text{max}}$ 이 다른 구간에 비해 급격히 증가했다. MWS를 이용하여 1,050°C에서 5분 동안 소성한 시편의  $S_{\text{max}}$ 의 값은 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소성한 시편과 유사한 값에 도달할 수 있었다.

그림 12는 소결조건 변화에 따른 BNST26 세라믹스 시편의 단극성 전계에 따른 변형률 곡선을 상온에서 측정된 결과이다. 모든 시편들은 양극성 전계에 따른 변형률 곡선과 비슷한 경향을 보였으며 전형적인 강유전체의 변형률 곡선을 나타내었다. CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 변형률 곡선에서 가장 큰 변형률 특성을 보였으며, MWS를 이용하여 1,100°C와 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의 양극성 전계에 따른 변형률 곡선에서 비슷한 크기의 결과를 보였다. BNST26 세라믹스의 소결조건 변화에 따른 단극성 전계 변형률 곡선을 이용하여 정규 변형률 값( $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ )과 압전상수 값( $d_{33}$ )을 구하여 그림 13

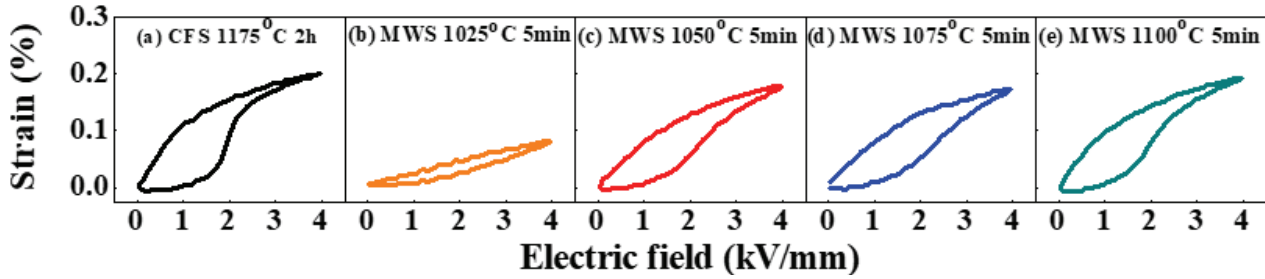


Fig. 12. Unipolar  $S$ - $E$  curves of BNST26 ceramics as a function of changing sintering temperature, (a) CFS at 1,175°C for 2 h, (b) MWS at 1,025°C for 5 min, (c) MWS at 1,050°C for 5 min, (d) MWS at 1,075°C for 5 min, and (e) MWS at 1,100°C for 5 min.

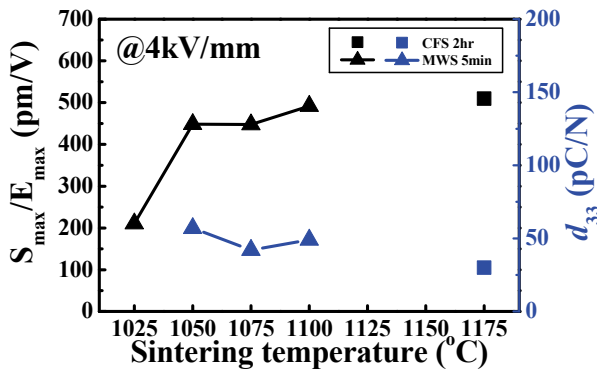


Fig. 13.  $S_{\max}/E_{\max}$  and  $d_{33}$  values of BNST26 ceramics as a function of sintering temperature.

에 나타내었다. CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $S_{\max}/E_{\max}$  값은 509.5 pm/V,  $d_{33}$ 은 30 pC/N을 나타내었다.

MWS를 이용하여 1,100°C에서 5분 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $S_{\max}/E_{\max}$  값은 491.7 pm/V,  $d_{33}$ 은 49 pC/N을 나타내었다. 마이크로파 소결법(MWS)의 경우 소결 온도가 증가됨에 따라  $S_{\max}/E_{\max}$  값이 증가하는 경향을 보였다. 특히, 1,025~1,050°C에서  $S_{\max}/E_{\max}$  값이 다른 구간에 비해 급격히 증가했다. MWS를 이용하여 1,050°C에서 5분 동안 소결한 시편의  $S_{\max}/E_{\max}$  값은 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 시편과 유사한 값에 도달할 수 있었다. 또한  $d_{33}$  값의 경우에는 마이크로파 소결법(MWS)의 소결 온도가 증가됨에 따라  $S_{\max}/E_{\max}$  값이 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며 1,075°C 5분에서 42 pC/N으로 최솟값을 가졌으며, 모든 MWS의 소결 시편에 대해 CFS를 이용하여 1,175°C에서 2시간 동안 소결한 BNST26 세라믹스의  $d_{33}$  값보다 큰 값을 얻었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 완화형 강유전성 BNT-ST 세라믹스를 마이크로파 소결법으로 제조하여 소성수축률, 소성밀도, 유전율, 유전손실, 미세구조, 유전특성, 강유전성, 압전성 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 마이크로파 소결법을 이용하면 종래의 전기로 소결법보다 낮은 온도와 빠른 시간으로 비슷한 평균 입도 크기, 수축률 그리고 밀도 값을 얻을 수 있었다. 특히 CFS 방법으로 제조한 시료의 경우 4 kV/mm의 전계 하에서 정규화 변형률이 509.5 pm/V를 나타내었고, MWS 방법으로 1,100°C 5분간 소결하여 제조한 시료는 491.7 pm/V를 나타내어 대등한 수준의 특성을 보였다.

#### ORCID

Jae-Shin Lee

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

#### 감사의 글

이 논문은 2019년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지역대학우수과학자지원사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제번호: 2016R1D1A3B01008169).

#### REFERENCES

- [1] J. Rödel and J. F. Li, *MRS Bull.*, **43**, 576 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>]
- [2] A. J. Bell and O. Deubzer, *MRS Bull.*, **43**, 581 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.154>]

- [3] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 112906 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2783200>]
- [4] C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee, and I. W. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 1481 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.68.1481>]
- [5] T. Takenaka, K. I. Maruyama, and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2236 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236>]
- [6] X. Wang, H.L.W. Chan, and C. L. Choy, *Solid State Commun.*, **125**, 395 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00816-5](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00816-5)]
- [7] T. Takenaka, M. Hirose and, K. Miyabe, *U.S. Patent.*, **6**, 474 (1999).
- [8] H. Nagata and T. Takenaka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1299 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00005-X)]
- [9] Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Ceram. Int.*, **34**, 761 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.023>]
- [10] B. Parija, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, S. Panigrahi, E. Longo, and N. C. Batista, *Appl. Phys. A*, **109**, 715 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7105-1>]
- [11] D. Lin, K. W. Kwok, and H.L.W. Chan, *J. Alloys Compd.*, **481**, 310 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.120>]
- [12] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira, and K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1827 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.001>]
- [13] 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>]
- [14] M. Oghbaei and O. Mirzaee, *J. Alloys Compd.*, **494**, 175 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>]
- [15] J. K. Kang, T. H. Dinh, C. H. Lee, H. S. Han, J. S. Lee, and V.D.N. Tran, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **18**, 1 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2017.18.1.1>]
- [16] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, and S. Tsurekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L30 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L30>]
- [17] M. Feizpour, H. B. Bafrooei, R. Hayati, and T. Ebadzadeh, *Ceram. Int.*, **40**, 871 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.081>]
- [18] M. V. Ramana, S. R. Kiran, N. R. Reddy, K.V.S. Kumar, V.R.K. Murthy, and B. S. Murty, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 295 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.023>]
- [19] R. Angalakurthi and K.C.J. Raju, *Mater. Sci. Eng.*, **18**, 092028 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/9/092028>]
- [20] H. Ghayour and M. Abdellahi, *Powder Technol.*, **292**, 84 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.01.030>]
- [21] L. Liu, H. Fan, S. Ke, and X. Chen, *J. Alloys Compd.*, **458**, 504 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.037>]
- [22] X. G. Tang and H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **97**, 034109 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1849817>]