

0.96K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 상전이와 압전 특성에 대한 Li₂CO₃ 도핑 효과

박재영¹, 즈엉 짱 안¹, 이상섭¹, 안창원², 김병우³, 한형수¹, 이재신¹ 

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

² 울산대학교 물리학과

³ 울산대학교 전기전자공학과

Effect of Li₂CO₃ Doping on Phase Transition and Piezoelectric Properties of 0.96K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.04SrTiO₃ Ceramics

Jae Young Park¹, Trang An Duong¹, Sang Sub Lee¹, Chang Won Ahn², Byeong Woo Kim³, Hyoung-Su Han¹,
and Jae-Shin Lee¹

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 68017, Korea

² Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

³ Department of Electrical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received June 8, 2023; Revised July 18, 2023; Accepted July 31, 2023)

Abstract: It was reported that a tetragonal phase can be stabilized with maintaining good piezoelectric properties when Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ (KNN) is modified with 0.06 mol SrTiO₃. However, such a high amount of SrTiO₃ leads not only to poor sinterability but low Curie temperature (T_c). To maintain high T_c with good piezoelectric properties in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics, this study investigates the effect of Li-doping on the dielectric and piezoelectric properties of 0.96Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.04SrTiO₃ (KNN-4ST) ceramics. As a result, the orthorhombic-tetragonal phase transition was observed at 2 mol% Li₂CO₃ modified KNN-4ST ceramics, whose T_c , d_{33} and k_p values are 328 °C, 165pC/N and 0.33, respectively.

Keywords: Lead-free, Piezoelectric, Tetragonal, Li₂CO₃

기계적 에너지를 전기 에너지로 가역적으로 변환시키는 특성을 가지는 압전 세라믹스는 여러 가지 센서, 액추에이터, 변환기, 초음파 모터 등과 같은 소자로 널리 사용되고 있다 [1]. 현재 주로 이용되고 있는 압전 세라믹스는 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 압전 세라믹스로 뛰어난 압전 특성을

가지고 있다 [2]. 그러나 PZT계 압전 세라믹스는 인체와 환경에 유해한 것으로 알려져 있는 납(Pb; lead)을 함유하고 있어서 장기적으로 사용이 제한될 가능성이 높다. 이러한 이유로 최근에 납 기반 압전 세라믹스를 대체하기 위하여 무연(lead-free) 압전 세라믹스에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다 [3,4].

대표적인 무연 압전 세라믹스로 (K,Na)NbO₃ (KNN)계 [5], BiNaTiO₃ (BNT)계 [6], BaTiO₃ (BT)계 [7]등이 있다. 이 중 KNN 세라믹스는 비교적 높은 압전 특성과 높은 큐리 온도(curie temperature, T_c)를 나타내므로 납 기반 압

✉ Jae-Shin Lee; jslee@ulsan.ac.kr

Copyright ©2023 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.

전 세라믹스의 대체 물질로 큰 관심을 받아왔다. KNN 세라믹스는 상온에서 Orthorhombic (O) 구조를 가지며, 220°C 부근에서 Tetragonal (T) 구조로, 420°C 부근에서 Cubic (C)으로 상전이 되는 특징을 가지고 있다 [5]. KNN계 무연 압전 세라믹스의 연구에 관한 역사를 간략하게 살펴보면 1949년 Mathias에 의해 KNbO_3 와 NaNbO_3 의 단결정이 강유전성을 나타내는 것으로 보고되었고 [8], 1951년 Mathias와 Remeika는 온도 변화에 따른 KNN 압전 세라믹스의 유전, 강유전 특성 및 상전이 거동을 보고하였다 [9]. 1959년 Egerton과 Dillon은 KNbO_3 과 NaNbO_3 의 고용체인 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) 세라믹스를 보고하였고 [10], 1960년에 Jager와 Egerton은 hot pressing을 이용하여 KNN계 압전 세라믹스의 소성 밀도와 전기 기계적 특성을 향상시키는 연구를 보고하였다 [11]. 그 이후 2004년에 Saito 등은 KNN계 압전 세라믹스에 결정배향 기술을 적용하여 압전 상수(d_{33})를 416 pC/N까지 향상시켰으며, 이러한 연구 결과는 KNN계 무연 압전 세라믹스가 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 유망한 물질로 부각되었다 [12]. 이 연구 이후 KNN계 무연 압전 세라믹스의 압전 특성 향상과 관련한 수많은 연구가 보고되어 왔으나 여전히 PZT계 압전 세라믹스에 비하여 낮은 전기적 특성으로 실용화되지 못하고 있다.

앞서 설명한 내용과 같이 KNN계 무연 압전 세라믹스의 압전 특성 향상을 위하여 많은 연구와 방법이 제안되어 왔다. 그중 O상과 T상으로 이루어진 polymorphic phase boundary (PPB)를 상온에 형성시켜 압전 성능을 향상시키는 방법이 가장 보편적인 방법으로 알려져 있다 [13,14]. KNN 무연 압전 세라믹스의 PPB를 상온에 형성시키는 방법은 불순물(Ta, Li, Sr, Ag, Bi 등) [15-18]을 첨가하거나 또 다른 ABO₃를 변성 [19,20]시켜 O-T 상전이 온도(T_{O-T})를 상온으로 낮추는 방법이다. 이러한 연구들 중에서 대표적인 예로 KNN계 무연 압전 세라믹스에 SrTiO_3 (ST)를 변성시키면 T_{O-T} 를 효과적으로 상온으로 이동시킬 수 있다고 보고되었다 [21-23]. 상세하게는 5 mol%의 ST를 변성시키면 상온에서 PPB가 형성되면서 압전특성이 향상되는 것으로 보고되었다 [22,23]. 하지만 ST를 변성하게 되면 소결 온도가 높아지는 문제와 더불어 T_{O-T} 의 감소뿐만 아니라 큐리 온도(curie temperature, T_c) 또한 감소되는 문제가 있다 [21-23].

이러한 문제는 리튬(Li)을 도핑하여 극복할 수 있다. 그 이유는 KNN계 압전 세라믹스에 리튬을 도핑하게 되면 KNN 세라믹스의 T_c 를 증가시킬 수 있다는 연구가 보고되었으며 [5], 이와 더불어 상온에서 동질이상경계가 형성되어 압전 성능 향상 또한 기대할 수 있다 [5,24]. 다시 말해

서, 리튬 도핑을 통해서 KNN-ST 무연 압전 세라믹스의 압전 특성 향상과 큐리 온도의 상승효과를 동시에 기대할 수 있다.

이러한 배경으로 본 연구에서는 $0.96(\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$ (KNN100xLi-ST, $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06$) 무연 압전 세라믹스를 합성하였으며, 리튬 함량 변화에 따른 미세구조와 결정구조 변화를 조사하였고, 그에 따른 상전이거동과 전기적 특성 변화를 조사하였다.

본 연구에서는 $[0.96(\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3-0.04\text{SrTiO}_3, x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06]$ 의 조성을 갖는 시편을 얻기 위하여 순도 99% 이상의 분말로 소수점 넷째 자리까지 평량을 진행하였으며, 사용된 분말은 K_2CO_3 (순도 99%, 고순도 코리아), Na_2CO_3 (순도 99%, 고순도 코리아), Nb_2O_5 (순도 99.9%, 고순도 코리아), TiO_2 (순도 99.9%, 고순도 코리아), SrCO_3 (순도 99.9%, 고순도 코리아), Li_2CO_3 (순도 99.9%, 고순도 코리아)이다. 평량한 원료 분말을 용매 99.5%의 에탄올과 ZrO_2 볼을 혼합하여 24시간 동안 볼밀링하였다. 혼합 과정을 거친 슬러리를 건조기에서 100°C에서 24시간 건조하였다. 건조한 분말을 승온 속도 5°C/min으로 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 알루미늄 유발과 유봉을 이용하여 하소된 분말에 10 wt%의 Polyvinylalcohol (PVA)을 첨가하여 혼합 분말을 제조하였다. 혼합 분말을 분쇄 후, 150 μm 의 체를 이용하여 입도를 균일하게 한 후 10 mm의 몰드를 이용하여 98 Mpa의 압력을 인가하여 동전 모양 시편으로 성형하였다. 일반 전기로를 이용하여 성형된 시편을 550°C에서 2시간 동안 유지하여 PVA를 제거하고 1,175°C에서 2시간 동안 소결하였다. 전자 밀도계(SD120 L, A & D Korea Ltd, Republic of Korea)을 사용하여 소결된 시편의 밀도를 측정하고 선형수축률을 측정하여 소결성을 판단하였으며, 이는 식 (1)과 (2)를 이용하여 각각 계산하였다.

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

[w_1 은 시편의 건조 시 무게(g), w_2 는 포수 시료의 수증 무게(g), ρ' 는 물의 밀도(g/cm^3)]

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

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

전기적 특성 평가를 위하여 전극(silver paste)를 1 mm의 동전 모양 시편 양면에 스트린 프린팅(screen printing)공법으로 도포하여 700°C에서 30분 동안 열처리

하였다. 유전 손실($\tan\delta$)과 정전용량(C_p)을 측정하였으며, 정전용량은 아래 식 (3)을 이용하여 유전율(ϵ_r)을 계산하였다.

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

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

모든 시편을 실리콘 오일이 담긴 비커 내에서 4 kV/mm의 전계로 20분간 분극하였다. 분극된 시편의 압전 상수 d_{33} (piezoelectric constant)는 d_{33} meter (ZJ-6B, Chinese Academy of Sciences, China)를 이용하여 측정하였다. 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율 및 유전손실을 측정하기 위해 LCR meter (E4980AL, KEYSIGHT, USA)와 high temperature electronic prober system (LABSYS HTEP-8000, NEXTRON, Republic of Korea)을 이용하여 온도 변화(0~400°C)에 따른 유전특성을 측정하였다. X선 회절분석기(XRD, RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 그리고 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 전자현미경 사진을 바탕으로 직선 교차법을 이용하여 평균 입자 크기를 계산하였다. aixACCT (aixPES, aixACCT, Germany)를 이용하여 전계에 따른 변형률과 분극이력 곡선을 측정하였다.

Li 함량 변화에 따른 KNN100xLi-ST 세라믹스의 선형 수축률과 상대 밀도 변화를 그림 1(a)에 나타내었다. 본 결과는 각 조성마다 5개 이상의 소성한 시편을 선택하여 선형 수축률과 상대 밀도를 측정하였고, 평균값을 나타내었다. 그 결과 모든 시편의 수축률이 약 15~16%인 것을 확인하였고 이러한 수축률은 일반적인 세라믹스의 소성 수축

를 범위에 해당된다. 또한 모든 시편에서 약 94% 이상의 상대밀도 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 선택한 합성 조건이 적절하다는 것을 의미한다.

시료 표면을 연마하고 열 식각 처리한 KNN100xLi-ST 시편의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였으며, 이를 그림 1(b)~(g)에 나타내었다. 모든 시료에서 비교적 치밀한 미세구조를 관측할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 1(a)에서 설명한 내용과 동일하게 본 연구에서 선택한 소성 조건이 적절하다는 것을 의미한다. Li이 첨가되지 않은 시료의 평균 입도는 약 0.96 μm 이었으며, 1 mol%의 Li을 첨가하면 평균 입도는 약 0.49 μm , 2 mol%의 Li을 첨가하면 약 0.47 μm 로 감소하였다. 이러한 결과는 적은 양의 Li이 첨가되면 소결 시 겉보기 활성화 에너지가 감소되어 KNN100xLi-ST의 입자 성장을 오히려 방해되는 것으로 판단되며 [25-27], Li 첨가량이 더욱 높아지면 평균 입도가 약 0.53 μm 까지 증가하였다. 3 mol% 이상의 Li이 첨가되게 되면, 낮은 융점의 Li이 액상을 형성시켜 입자 성장을 촉진하는 것으로 판단된다. 이러한 변화는 기존에 보고된 문헌들과 유사한 결과를 나타낸다 [25,28,29].

Li 함량 변화에 따른 KNN100xLi-ST 세라믹스의 X선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 결정 구조 변화를 명확하게 확인하기 위하여 45~46도 범위의 2 θ 피크를 세분화하여 그림 2(b)에 나타내었다. 순수 KNN-ST 세라믹스와 1 mol%의 Li이 첨가된 KNN-ST 세라믹스는 (220), (002) 피크가 명확하게 구분이 되는 O상이 관찰되었다. Li의 함량이 증가될수록 O상에서 T상으로 상전이 되는 것을 확인할 수 있었다. 2 mol%의 Li이 첨가된 KNN-ST 세라믹스는 O상과 T상이 공존하여 PPB가 형성되는 것을 확인하였다. 그리고 Li 첨가량이 3 mol% 이상인 시료에서는 단일 T상이 안정화되었다. KNN100xLi-ST 세라믹스의 상전이 거동을 명확하게 비교하기 위하여 Li 함량 변화에 따

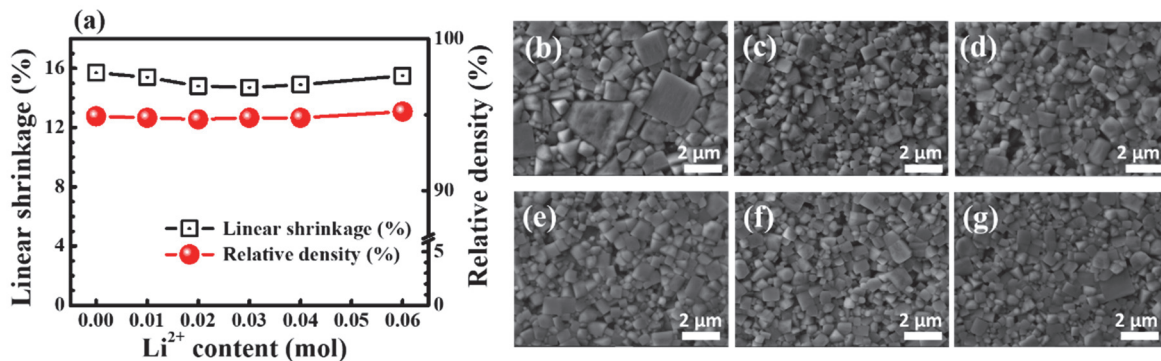


Fig. 1. (a) Linear shrinkage and relative density values for lead-free KNN100xLi-ST ceramics as a function of Li content and microstructures of lead-free KNN100xLi-ST ceramics: (b) $x=0$, (c) $x=0.01$, (d) $x=0.02$, (e) $x=0.03$, (f) $x=0.04$, and (g) $x=0.06$.

른 격자 상수의 변화를 그림 2(c)에 나타내었다. 앞서 설명하였듯이 Li 첨가량이 0에서 1 mol%일 때, KNN100xLi-ST 세라믹스는 O상이 안정화되어 격자 상수 a, b, c는 각기 다른 세 가지 값으로 나타낼 수 있다. Li 첨가량이 2 mol%일 때, O상과 T상이 동시에 안정화되어 네 가지 다른 격자 상수로 나타낼 수 있다. 이러한 결과는 두 가지 상이 동시에 존재하고 있다는 것을 뒷받침한다. Li 첨가량이 3에서 6 mol%인 시편에서는 단일 T상이 안정화되어 있는 상태로 두 가지 격자 상수(a=b, c)로 표현할 수 있다. 또한 Tetragonality는 Li 첨가량이 증가할수록 점진적으로 증가하였다. 이러한 결과는 기존에 보고된 Li 첨가에 따라 T상이 안정화되는 문헌의 결과와 동일한 결과를 나타낸다 [5,18,24]. 추가적으로 본 연구에서 합성한 모든 시편에서 이차상의 피크(초록색 막름모)가 일관되게 관찰되고 있으며, Li 첨가량이 증가할수록 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 이차상은 Li를 첨가한 연구에서 일반적으로 관찰되고 있

며, Li의 용해 한계로 생성되는 $K_6Li_4Nb_{10}O_3$ 상으로 제안할 수 있다 [30,31].

온도 변화에 따른 KNN100xLi-ST 세라믹스의 유전율 변화를 그림 3(a)에 각 구간별 상전이 온도를 그림 3(b)에 각각 나타내었다. Li를 첨가하지 않은 시편의 경우, O상에서 T상으로의 상전이 온도(T_{O-T})가 약 80°C에서 관찰되었다. Li 첨가량이 증가될수록 T_{O-T} 는 점점 상온으로 이동하였으며, 1 mol%의 Li이 첨가된 KNN100xLi-ST 세라믹스의 T_{O-T} 는 약 50°C였다. Li 첨가량이 2 mol% 이상부터는 T_{O-T} 가 관찰되지 않는데, 이는 T_{O-T} 가 첨가한 Li에 의해 상온 또는 그 이하의 온도로 이동되었기 때문이다. 이러한 결과는 결정구조 분석에서 이미 설명하였듯이 3 mol%의 Li이 첨가되게 되면 상온 부근에서 T상과 O상이 공존하는 PPB가 형성되고, 그 이상의 첨가량에서는 단일 T상이 안정화되었기 때문이다. 큐리 온도 (T_C)의 경우, Li를 첨가하지 않은 시료는 약 320°C에서 관찰되었고, Li 함량을 증가

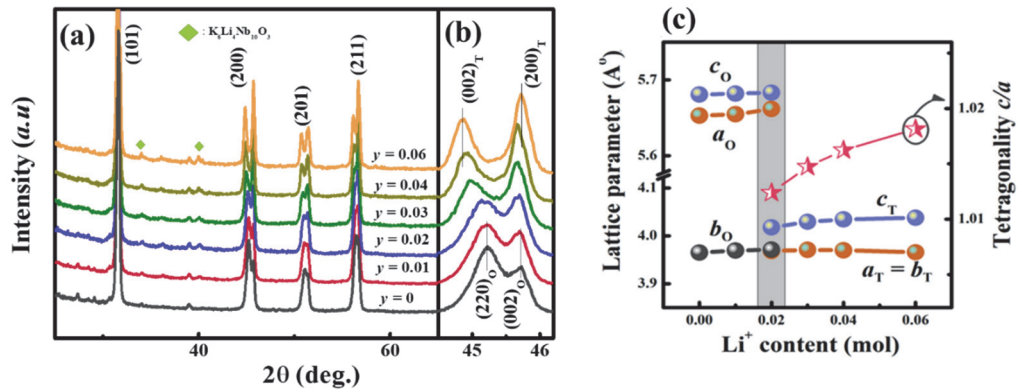


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of lead-free KNN100xLi-ST ceramics as a function of Li content in the 2θ ranges of (a) $20\sim 70^\circ$, (b) $44.4\sim 46.4^\circ$, and (c) lattice parameters as a function of Li content.

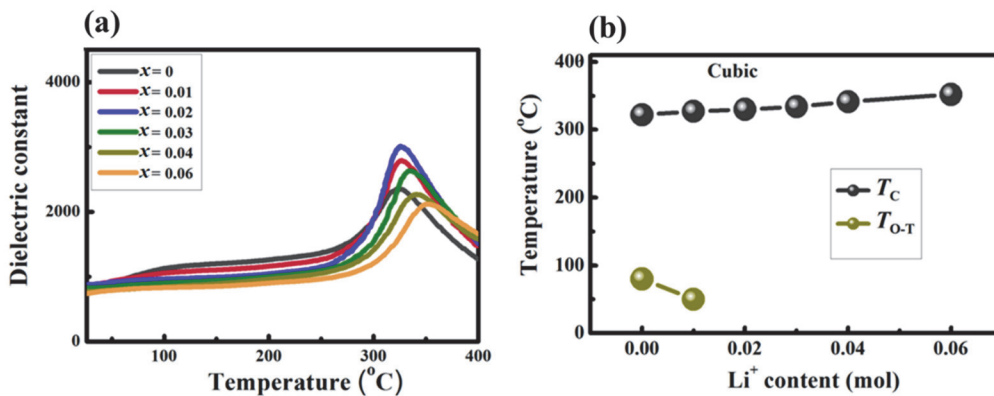


Fig. 3. (a) Temperature-dependent dielectric constant (ϵ_r) of lead-free KNN100xLi-ST ceramics and (b) the extracted phase transition temperatures (corresponding to T_C and T_{O-T}) as a function of Li content.

시킬수록 T_c 는 약간 고온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 상세하게는 1 mol%의 Li이 첨가된 시료의 T_c 는 약 325°C로 관측되었으며, 6 mol%일 때, 약 350°C로 가장 높은 T_c 가 관찰되었다. 이러한 결과는 KNN계 압전 세라믹스에 Li을 첨가하였을 때, T_c 가 증가하는 사례와 잘 일치한다 [5].

KNN100xLi-ST 세라믹스에 4 kV/mm 크기의 전기장을 인가하여 측정된 분극 이력 곡선(P - E)과 양극성(bipolar) 변형률 곡선(S - E)을 그림 4(a)에 나타냈다. 이 그림에서 각 시료의 최대 분극(P_{max}), 잔류 분극(P_r), 항전계(E_c)와 최대 변형률(S_{max}), 음의 변형률(S_{neg})값을 추출하여 각각 그림 4(b)와 (c)에 각각 나타내었다. P - E 결과로부터 모든 조성은 강유전체로 분류할 수 있다. Li 함량이 0 mol%인 시료의 경우 P_{max} 과 P_r 이 각각 23.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 13.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 가장 높은 값을 나타내었다. Li 함량이 증가할수록 P_{max} 과 P_r 이 점진적으로 감소하였으며, Li 함량이 6 mol%인 시편의 경우, P_{max} 이 13.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r 이 6.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 가장 낮은 값을 나타내었다. E_c 의 경우 Li 함량이 1 mol%일 때, 1.36 kV/mm으로 가장 높은 값을 나타내었다. Li 함량이 3 mol%까지는 E_c 의 값이 감소하였으며, Li 함량이 3 mol%, 4 mol%일 때, 1.14 kV/mm으로 가장 낮은 값을 나타내었다. Li 함량이 6 mol%일 때, E_c 의 값이 1.34 kV/mm으로 다시 증가하였다.

양극성 변형 곡선의 경우 Li이 첨가되지 않은 시료의 S_{max} 와 S_{neg} 값이 각각 약 0.08%와 0.025%으로 가장 높았다. Li 함량이 1 mol%인 시료의 S_{max} 는 약 0.072%이고, S_{neg} 는 약 0.018%이었다. 2 mol%의 Li이 첨가된 시료의 경우, S_{max} 는 1 mol%의 Li이 첨가된 시료에 비해 약간 향

상된 값으로 약 0.079%로 나타났으며, S_{neg} 는 지속적으로 감소하였다. 이후, Li 함량이 증가할수록 S_{max} 과 S_{neg} 이 점진적으로 감소하였다. 6 mol%의 Li이 첨가된 시료의 S_{max} 는 약 0.05%로 가장 낮았으며, S_{neg} 는 ‘영’에 가까운 값으로 관측되었다.

KNN100xLi-ST 세라믹스의 Li 함량 변화에 따른 상전이 거동과 전기적 특성 변화를 비교하기 위하여 KNN100xLi-ST 세라믹스의 상태도(조성 및 온도 변화에 따른) 및 압전상수(d_{33})와 전기기계결합계수(k_p)를 측정하여 그림 5에 나타내었다. Li의 함량이 0일 때, d_{33} 와 k_p 는 각각 108 pC/N, 0.27로 나타났다. Li 함량이 2 mol%까지 증가함에 따라 T상과 O상이 동시에 상온에서 안정화되는 PPB가 형성되는 동시에 d_{33} 와 k_p 도 각각 155 pC/N과 0.33로 증가하여 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. PPB에서 가장 높은 전기적 특성이 나타나는 이유는 서로 다른 강유전체 상이 공존하게 되면 강유전체 domain의 활성화도가 높아지기 때문에, 에너지 장벽이 거의 낮아지게 되고 이로 인해 domain 또는 분극 회전과 확장이 크게 촉진되어 압전 특성이 향상된다고 알려져 있다 [13,14,31-32]. 그러나 2 mol% 이후부터는 감소하여, 6 mol%의 Li이 첨가된 시료에서는 d_{33} 와 k_p 가 각각 60 pC/N, 0.22로 감소하였다. 이러한 거동은 Li 첨가량이 2 mol%를 초과하게 되면 단일 T상이 안정화되어 특성이 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 결과들로부터 2 mol%의 Li을 KNN-ST 세라믹스에 첨가하게 되면 상온에서 PPB가 형성되어 전기적 특성을 향상시킬 수 있으며 T_c 를 고온으로 이동시키는 효과를 성공적으로 입증하였다.

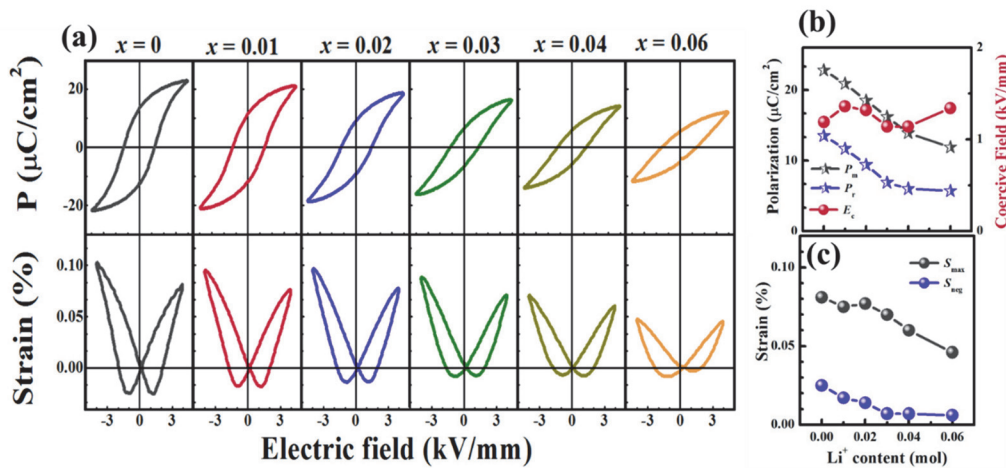


Fig. 4. (a) Bipolar strain, polarization curves and the extracted, (b) P_m , P_r , E_c , and (c) S_{max} , S_{neg} values of lead-free KNN100xLi-ST ceramics as a function of Li content.

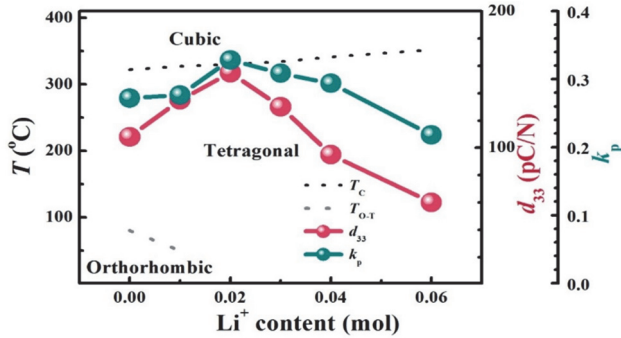


Fig. 5. Phase diagram and various piezoelectric constant (d_{33}) and electromechanical coupling factor (k_p) for lead-free KNN100xLi-ST ceramics as a function of Li content.

본 연구에서는 Li 함량 변화에 따른 KNN-ST 무연 압전 세라믹스의 상전이 거동과 전기적 특성 변화를 조사하였다. Li를 첨가함에 따라서 단일 O상이 안정화된 KNN-ST 세라믹스를 T상으로의 상전이를 유도시킬 수 있었으며, 2 mol%의 Li를 첨가하게 되면 상온에서 O상과 T상이 혼재하는 PPB를 형성시킬 수 있었다. 이에 따라 155 pC/N과 0.33의 가장 높은 압전 상수(d_{33})와 기계결합계수(k_p)를 얻을 수 있었다. 또한 본 연구를 통하여 Li 첨가에 의해 KNN-ST 세라믹스의 T_c 를 고온으로 이동시키는 효과를 성공적으로 입증하였다.

ORCID

Jae-Shin Lee

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

감사의 글

본 연구는 한국수력원자력(주)과 지방자치단체(울산광역시)의 지원으로 수행된 연구임(2022).

REFERENCES

- [1] J. Koruza, A. J. Bell, T. Frömling, K. G. Webber, K. Wang, and J. Rödel, *J. Materiomics*, **4**, 13 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.02.001>
- [2] S. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, *J. Electroceram.*, **19**, 251 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9056-z>
- [3] C. H. Hong, H. P. Kim, B. Y. Choi, H. S. Han, J. S. Son, C. W. Ahn, and W. Jo, *J. Materiomics*, **2**, 1 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.12.002>
- [4] J. Rödel and J. F. Li, *MRS Bull.*, **43**, 576 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>
- [5] J. F. Li, K. Wang, F. Y. Zhu, L. Q. Cheng, and F. Z. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3677 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12715>
- [6] 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>
- [7] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, Jr., and J. Rödel, *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 041305 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- [8] B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **75**, 1771 (1949).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1771>
- [9] B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **82**, 727 (1951).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.727>
- [10] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 438 (1959).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>
- [11] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 209 (1962).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x>
- [12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1038/nature03028>
- [13] D. A. Ochoa, G. Esteves, J. L. Jones, F. Rubio-Marcos, J. F. Fernández, and J. E. García, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 142901 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4945593>
- [14] X. Wang, J. Wu, B. Dkhil, B. Xu, X. Wang, G. Dong, G. Yang, and X. Lou, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 063904 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4976026>
- [15] J. K. Kang, Y. H. Lee, D. J. Heo, H. Y. Lee, T. H. Dinh, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 292 (2014).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.5.292>
- [16] M. S. Chae, K. S. Lee, S. M. Koo, J. G. Ha, J. H. Jeon, and J. H. Koh, *J. Electroceram.*, **30**, 60 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9717-4>
- [17] X. Zhao, X. Chao, D. Wu, P. Liang, and Z. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 3498 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1111/jace.16189>
- [18] Z. Y. Shen, K. Wang, and J. F. Li, *Appl. Phys. A*, **97**, 911 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5358-0>
- [19] D. Q. Xiao, J. G. Wu, L. Wu, J. G. Zhu, P. Yu, D. M. Lin, Y. W. Liao, and Y. Sun, *J. Mater. Sci.*, **44**, 5408 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3543-3>
- [20] D. Lin, K. W. Kwok, and H.L.W. Chan, *Appl. Phys. A*, **91**, 167 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4391-0>
- [21] Y. Guo, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State Commun.*, **129**, 279 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.10.026>

- [22] T. A. Duong, C. W. Ahn, B. W. Kim, M. R. Bafandeh, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Electron. Mater.*, **51**, 1490 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09420-7>
- [23] R. Wang, R. J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, and M. Itoh, *Phys. Status Solidi A*, **202**, R57 (2005).
doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200510014>
- [24] Y. Guo, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, *Mater. Lett.*, **59**, 241 (2005).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.057>
- [25] N. Zhao, P. Liang, D. Wu, X. Chao, and Z. Yang, *Ceram. Int.*, **45**, 22991 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.344>
- [26] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, **97**, 114105 (2005).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1926396>
- [27] D. Dey and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2529 (1992).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05607.x>
- [28] N. Lei, M. Zhu, P. Yang, L. Wang, L. Wang, Y. Hou, and H. Yan, *J. Appl. Phys.*, **109**, 054102 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3555598>
- [29] F. Fu, B. Shen, J. Zhai, Z. Xu, and X. Yao, *J. Alloys Compd.*, **509**, 7130 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.029>
- [30] Y. Guo, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6662 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.6662>
- [31] H. C. Song, K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park, and H. G. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1812 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01698.x>
- [32] X. Wang, X. Chao, P. Liang, L. Wei, and Z. Yang, *Ceram. Int.*, **40**, 9389 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.008>