

# 비스무스계 무연 압전 세라믹스의 상전이 거동 및 전기 기계적 변형 특성에 대한 $\text{La}_2\text{O}_3$ 도핑 효과 연구

강은서, 형성재, 강유빈, 박민성, 즈엉 짱 안, 이재신, 한형수 

울산대학교 첨단소재공학부

## Effects of $\text{La}_2\text{O}_3$ Doping on Phase Transition Behavior and Electromechanical Strain Properties in Bismuth-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Eun Seo Kang, Sung Jae Hyoung, Yubin Kang, Min Sung Park, Trang An Duong, Jae-Shin Lee, and Hyoung-Su Han  
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received May 1, 2024; Revised May 16, 2024; Accepted May 17, 2024)

**Abstract:**  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT) piezoelectric ceramics are one of the promising materials that can replace  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) piezoelectric ceramics due to the high electromechanical strain properties. However, it is still difficult to use practical applications because the required electric field for inducing electromechanical strain is relatively higher than that of PZT ceramics. To overcome this problem, it has been intensively studied on doping impurity or modifying other  $\text{ABO}_3$  for BNT-based piezoelectric ceramics. Therefore, this study investigated the effects of  $\text{La}_2\text{O}_3$  doping on the phase transition behavior and electromechanical strain properties in BNT-SrTiO<sub>3</sub> (BNT-ST) lead-free piezoelectric ceramics. In the case of the temperature-dependent dielectric properties, it was confirmed that a phase transition from ferroelectrics to relaxors is induced with increasing  $\text{La}_2\text{O}_3$  content. As a result, the electromechanical strain properties of BNT-ST ceramics were improved. The highest  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  value corresponding to 300 pm/V was obtained at 2 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped BNT-ST ceramics. Accordingly, this study successfully demonstrated that  $\text{La}_2\text{O}_3$  doping is effective on the inducing phase transition from ferroelectrics to relaxors and the improving electromechanical strain properties of BNT-ST lead-free piezoelectric ceramics.

**Keywords:** Piezoelectric, Lead-free, Ferroelectric, Lanthanum oxide, Relaxor

압전 세라믹스는 기계적 에너지와 전기적 에너지를 교환할 수 있는 재료로, 액추에이터, 센서 등 다양한 분야에 사용되고 있다 [1]. 압전 소자에 주로 쓰이는 물질은  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 세라믹스로 뛰어난 압전 및 유전 특성을 가진다 [2]. 하지만 PZT계 세라믹스는 중금속 물질인 납(Pb)

이 전체 무게의 60% 이상을 차지하고 있어서 제조과정 중에 환경오염 또는 인체에 나쁜 영향을 끼칠 수 있다는 문제가 있다 [3,4]. 이러한 이유로 납을 함유하고 있지 않은 무연 압전 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다 [2,5-9]. 무연 압전 세라믹스는 대표적으로  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT)계,  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)계,  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ (BF-BT)계 및  $\text{BaTiO}_3$ (BT) 기반  $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (BCT-BZT)계 등이 있다 [2,10-13]. 그중에서 1960년 Smolenskii에 의해 처음 알려진 페로브스카이트 구조 [14]의 BNT계 세

✉ Hyoung-Su Han; [hsejs@ulsan.ac.kr](mailto:hsejs@ulsan.ac.kr)

Copyright ©2024 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.

라믹스는 강한 압전성과 320°C 정도의 높은 큐리온도 ( $T_c$ ), 38  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 높은 잔류분극을 가지고 있어 PZT계 세라믹스를 대체할 수 있는 유망한 물질 중의 하나로 여겨지고 있다 [15]. 하지만 PZT계 압전 세라믹스는 2 kV/mm에서 약 500 pm/V의 normalized strain ( $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ ) 특성을 나타내는 반면, BNT계 무연 압전 세라믹스는 PZT계 세라믹스와 유사한 특성을 얻기 위해서는 7 kV/mm 이상의 높은 인가 전계가 필요하다 [16]. 이러한 결과는 BNT계 무연 압전 세라믹스가 PZT계 세라믹스를 대체하여 상용화하는데 큰 걸림돌이 되고 있다 [17]. 이러한 문제를 극복하기 위해 BNT계 세라믹스의 A 자리와 B 자리 이온들의 함량을 조절하거나 불순물 도핑에 의해 항전계 및 작동전계를 낮추는 연구가 활발히 진행 중이다 [18-21]. 예를 들면, Krauss 등은 BNT계 세라믹스에  $\text{SrTiO}_3$  (ST)를 첨가하여 6 kV/mm 전계에서 0.29%의 높은 최대 변형률을 나타내는 BNT계 압전 세라믹스를 개발하였다 [14]. 또한 Lia 등의 연구에 의하면  $\text{Bi}_{0.38}\text{Na}_{0.38}\text{Sr}_{0.24}\text{Ti}_{(1-x)}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  세라믹스에서  $x$ 가 0.01일 때, 6 kV/mm 전계에서 930 pm/V의 높은  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  값을 얻었다고 보고하였다 [22]. Dinh 등의 연구 결과는  $[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}]0.07\text{La}_{0.03}\text{TiO}_3$  세라믹스를 이용하여 5 kV/mm 전계에서 715 pm/V의 높은  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 가 보고되었다 [23]. 또한, Ge 등의 연구에 의하면  $0.85(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3-0.11\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-0.04\text{BaTiO}_3$  세라믹스는 5 kV/mm 전계에서 680 pm/V의  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 이 보고되었다 [24]. 이러한 연구들뿐만 아니라 삼성분계를 형성하여 4~6 kV/mm 전계에서 높은 변형률 특성을 나타내는 연구가 보고되었다 [25,26]. 이러한 연구들을 통하여 BNT계 무연 압전 세라믹스에 A 또는 B 자리에 불순물을 도핑하게 되면 강유전상에서 완화형 강유전상을 유도할 수 있고 상경계 영역에서 높은 변형률 기대할 수 있다. 따라서 본 연구에서는  $0.80(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-0.20\text{SrTiO}_3$  (BNST20) 세라믹스의 A 자리에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 불순물로 첨가하여 첨가량 변화에 따른 미세구조와 결정구조 변화를 비교하였고, 전기 기계적 변형 특성과 상전이 거동을 조사하였다. 그 결과, BNST20 세라믹스의 A 자리에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 2 mol%를 첨가하게 되면 강유전상과 완화형 강유전상의 상전이 경계를 형성시킬 수 있었으며, 약 300 pm/V의 향상된 normalized strain 값을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 합성한 무연 압전 세라믹스의 조성은  $0.80[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3]-0.20\text{SrTiO}_3$  (BNLST100 $x$ La,  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ )이며, 총 다섯 종의 세라믹 시료를 준비하였다. 평량을 위해 준비한 원료분말은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Kojundo, 99.9%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Kojundo, 99%),  $\text{SrCO}_3$  (Kojundo, 99.9%),  $\text{TiO}_2$  (Kojundo, 99.9%) 그리고  $\text{La}_2\text{O}_3$

(Kojundo, 99.9%)을 사용하였으며, 평량한 분말은 직경이 3 mm와 5 mm인  $\text{ZrO}_2$ 볼, 순도가 99.5%인 에탄올을 각각 1:3:4 비율로 혼합 후, 회전속도 380 rpm에 24시간 동안 1차 볼밀링하여 혼합 및 분쇄를 하였다. 혼합된 슬러리를 80°C 오븐에 24시간 동안 1차 건조하였다. 건조한 분말을 850°C에 2시간 동안 유지시켜 하소를 진행하였다. 하소한 분말은 2차 볼밀링 및 건조를 진행하였다. 건조한 분말은 결합제로 10 wt%의 PVA (polyvinylalcohol)를 첨가하였고, 10 mm의 디스크 모양 성형틀을 이용하여 200 MPa 하중으로 성형하였다. 성형한 시료는 550°C에 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하고, 1,175°C에 2시간 동안 유지하여 소결을 진행하였다. 소결된 시편은 선형수축률과 전자 밀도계(SD120 L, A & D, Japan)를 이용하여 겉보기 밀도(apparent density)를 측정하여 소결성을 판단하였고, 식 (1)과 (2)를 이용하여 각각 계산하였다.

$$P(\text{g}/\text{cm}^3) = w_1/(w_1 - w_2) \cdot \rho' \quad (1)$$

[ $w_1$ : 시편 건조 시 무게 (g),  $w_2$ : 포수 시표의 수중 무게 (g),  $\rho'$ : 물의 밀도 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )]

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

[ $D_1$ : 소결 전 시편 지름 (mm),  $D_2$ : 소결 후 시편 지름 (mm)]

전기적 특성을 측정하기 위해 디스크 시편의 두께를 1 mm로 연마한 후, 스크린 인쇄(screen printing) 공법을 이용하여 은(Ag) 전극을 양면에 도포하였고, 700°C에서 30분 동안 열처리하여 소성하였다. 전극이 도포된 시료를 실리콘 오일에 담가 4 kV/mm 전계를 20분 동안 인가하여 분극 처리하였고, piezo  $d_{33}/d_{31}$  meter (ZJ-6B, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)를 이용하여 압전상수( $d_{33}$ )를 측정하였다. 정전용량( $C_p$ ) 및 유전손실( $\tan \delta$ )은 Impedance/Gain Analyzer (HP 4194A, Hewlett Packard, USA)을 이용하여 측정하였고, 식 (3)을 이용하여 상대유전율( $\epsilon_r$ )을 계산하였다.

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

[ $t$ : 시편 두께 (mm),  $C_p$ : 정전용량,  $d$ : 시편의 직경 (mm),  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  (F/m) 진공유전율]

온도에 따른 유전 특성 변화는 LCR meter (E4980AL, KEYSIGHT, USA)와 high temperature electronic

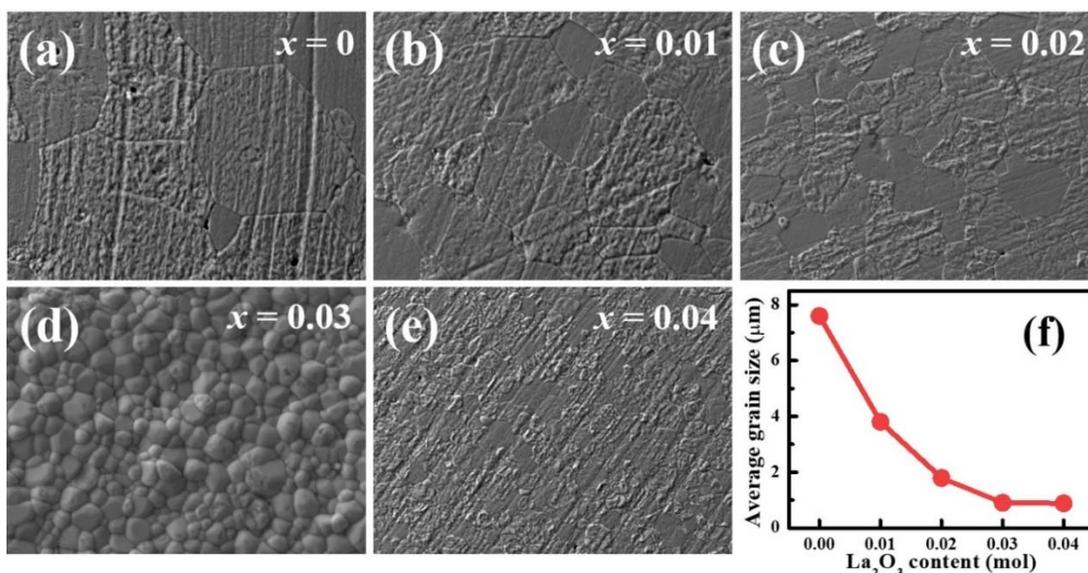
prober system (HTEP-8000, NEXTRON, Republic of Korea)을 이용하여 측정하였다. 미세구조는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)을 이용하여 관찰 및 분석하였고, 직선 교차법(linear intercept method)을 이용하여 평균 입도 크기를 계산하였다. 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD RAD III, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 변형률 곡선( $S-E$ )과 분극이력곡선( $P-E$ )은 LVDT (linear variable displacement transducer, model M921565A709, Mitutoyo, Japan)와 Sawyer tower circuit를 이용하여 1 kHz의 진동수에서 측정하였다.

본 연구에서 합성한 BNLST100xLa 세라믹스의 미세구조와 평균 입도를 비교하여 그림 1에 나타내었다. 우선 소결성을 살펴보면, 모든 시료들의 선형 수축률은 약 15%로 적정 수축률을 얻었고, 상대밀도는 약 96~98%로 1,175°C에서 2시간 동안 소결하였을 때,  $La_2O_3$  함량 변화에 관계 없이 모든 시료가 적절하게 소결되었다는 것을 알 수 있다. 모든 시료에서 이차상이나 기공이 없는 치밀한 미세구조가 관찰되었으며 BNLST0 시료에서 약 7.6  $\mu m$ 의 평균 입도를 얻을 수 있었다.  $La_2O_3$  함량이 증가할수록 평균 입도가 감소하는 경향이 나타났다. 특히,  $La_2O_3$  함량이 2 mol%인 시료에서 약 2  $\mu m$ 로 급격히 낮아지는 것을 확인하였으며,  $La_2O_3$  함량이 4 mol%인 시료는 약 0.88  $\mu m$ 로 가장 낮은 평균 입도를 가지는 것을 확인하였다.

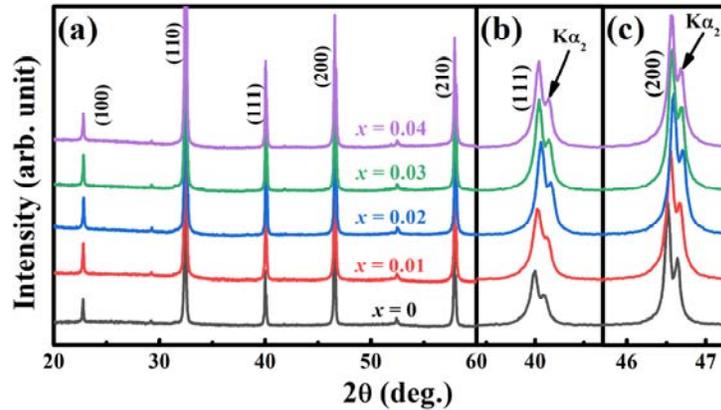
$La_2O_3$  첨가량 변화에 따른 BNLST100xLa 세라믹스의

X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 모든 시료에서  $K_{\alpha 2}$  피크 외의 추가적인 피크는 관찰되지 않았으며 단일 페로브스카이트상의 입방정상이 잘 형성된 것으로 확인되었다. X-선 회절 분석 시 사용한 X선의 파장은 구리(Cu)의  $K_{\alpha 1}$  (1.540562 Å)과,  $K_{\alpha 2}$  (1.544398 Å)이며, 이로 인하여 Bragg의 법칙에 의해 동일한 격자의 길이는 X-선 회절 분석 결과에서  $K_{\alpha 2}$ 의  $2\theta$  피크가  $K_{\alpha 1}$ 의 피크보다 약간 우측에 형성되게 된다. 따라서 그림 3(b)와 (c)에서 주 피크의 우측에 관찰되는 피크는 입방정상의 (111)면과 (200)이  $K_{\alpha 2}$ 에 의해 투영된 결과로 판단할 수 있다 [26]. 이러한 결과들로부터 BNLST100xLa 세라믹스는  $La_2O_3$  첨가에 의해 구조적인 상전이는 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

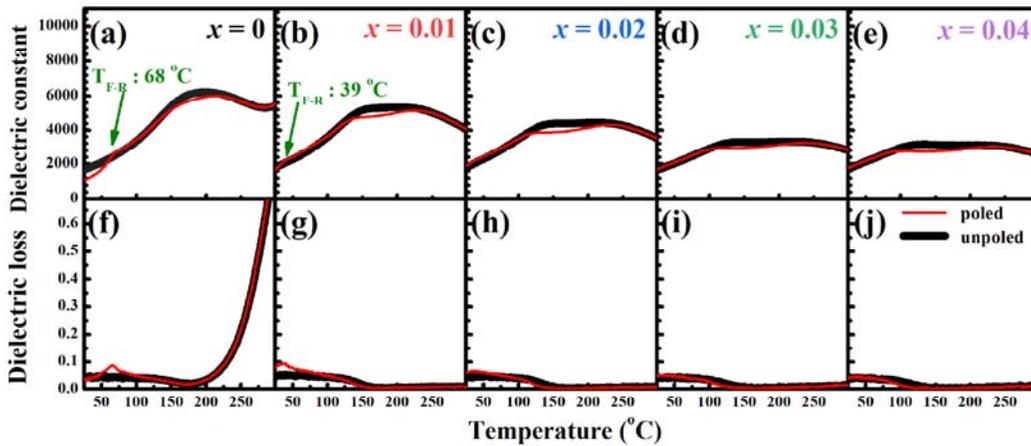
BNLST100xLa 세라믹스의 분극 전후 유전특성에 대한 온도 의존성 결과를 그림 3에 나타내었다. 분극한 시료의 유전상수 및 손실은 그래프에서 비연속적인 피크가 관찰됨에 따라서 강유전체-완화형 강유전체 상전이 온도 (ferroelectrics-relaxor transition temperature,  $T_{F-R}$ )가 상온보다 높은 온도에서 형성되는 것을 확인할 수 있다. 순수 BNST20 세라믹스와  $La_2O_3$  함량이 1 mol%인 시료의  $T_{F-R}$ 은 각각 약 68°C와 39°C에서 관찰되었다. 반면  $La_2O_3$  함량이 증가함에 따라서  $T_{F-R}$ 은 상온보다 낮은 온도에 형성되므로 2 mol% 이상인 시료에서 비연속적인 피크는 관찰되지 않았다. 그리고  $La_2O_3$  함량이 증가할수록 상온의 유전율 값이 증가하다가  $La_2O_3$  함량이 2 mol%인 시료에서 가장 높은 값을 얻을 수 있었고, 이후  $La_2O_3$  함량을



**Fig. 1.** Polished and thermally etched surface images of BNLST100xLa ceramics, (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.01$ , (c)  $x = 0.02$ , (d)  $x = 0.03$ , (e)  $x = 0.04$ , and (f) average grain size as a function of  $La_2O_3$  content.



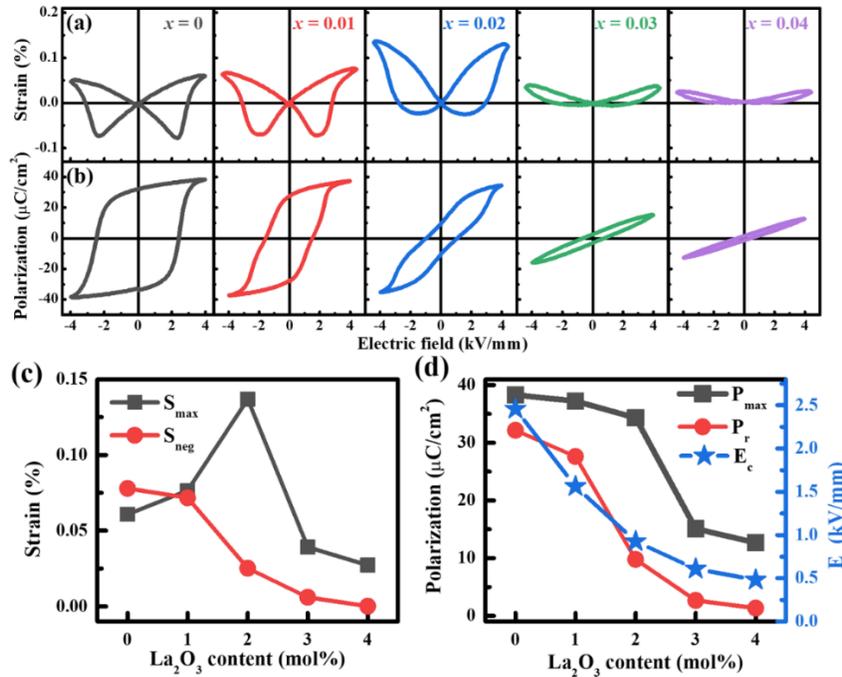
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of BNLST100xLa ceramics as a function of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content,  $2\theta$  range of (a)  $20\text{--}60^\circ$ , (b)  $39.4\text{--}40.7^\circ$ , and (c)  $45.7\text{--}47.3^\circ$ .



**Fig. 3.** Temperature dependence of (top) dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and (bottom) dielectric loss ( $\tan \delta$ ) for poled and unpoled BNLST100xLa ceramics as a function of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content (a) and (f)  $x = 0$ , (b) and (g)  $x = 0.01$ , (c) and (h)  $x = 0.02$ , (d) and (i)  $x = 0.03$ , (e) and (j)  $x = 0.04$ , respectively.

더욱 증가시키면 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 증가할수록 BNLST100xLa 세라믹스의 최대 유전율 온도(temperature for maximum dielectric constant,  $T_m$ )는 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 온도 변화에 따른 유전손실의 경우 순수 BNST20 세라믹스에서 측정온도가 약  $200^\circ\text{C}$ 이 되면 급격히 증가하였고,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 고온에서의 유전 손실이 안정화되는 것을 확인하였다. 앞서 서술한 내용들을 바탕으로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 BNLST100xLa 세라믹스에 첨가하게 되면 결정학적인 상전이는 유도되지 않지만 강유전체 상에서 완화형 강유전체 상으로의 상전이는 유도되는 것을 확인할 수 있었다.

$4\text{ kV/mm}$ 의 전계를  $1\text{ Hz}$  주기로 인가한 BNLST100xLa 세라믹스의 양극성(bipolar) 변형( $S$ - $E$ ) 곡선과 분극 이력( $P$ - $E$ ) 곡선을 각각 그림 4(a)와 (b)에 나타내었다. 또한 최대 변형률(maximum strain,  $S_{\max}$ ), 음의 변형률(negative strain,  $S_{\text{neg}}$ ), 최대분극(maximum polarization,  $P_{\max}$ ), 잔류분극(remanent polarization,  $P_r$ ) 그리고 항전계(coercive field,  $E_c$ ) 값을 양극성 변형곡선과 분극 이력 곡선에서 각각 추출하여 그림 4의 (c)와 (d)에 비교하였다. BNST20 세라믹스는 전형적인 나비모양의 변형률 곡선이 나타났으며  $S_{\max}$ 는  $0.061\%$ ,  $S_{\text{neg}}$   $0.078\%$ 로 측정되었다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 증가할수록  $S_{\max}$ 은 증가하고,  $S_{\text{neg}}$ 은 감소하는 경향이 관찰되었으며  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이  $2\text{ mol}\%$ 인 시료에

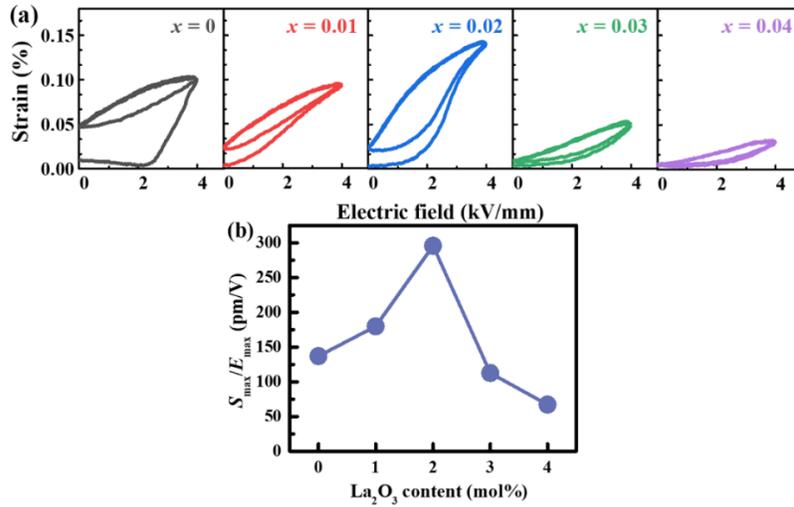


**Fig. 4.** Electric field induced (a) bipolar strain ( $S$ - $E$ ) curves, (b) polarization ( $P$ - $E$ ) hysteresis, the extracted, (c)  $S_{\max}$  and  $S_{\text{neg}}$ , and (d)  $P_{\max}$ ,  $P_r$ , and  $E_c$  values for BNLST100xLa ceramics as a function of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content.

서  $S_{\text{neg}}$ 의 급격한 감소와 함께  $S_{\text{max}}$ 는 증가하였으며, 일반적으로 관찰되는 거대변형 특성을 나타내었다. 이 시료의  $S_{\text{max}}$ 와  $S_{\text{neg}}$ 은 각각 0.14%와 0.025%였다. 이후  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가 함량을 증가시키면  $S_{\text{max}}$ 은 급격히 감소하였고,  $S_{\text{neg}}$ 는 단조롭게 감소하였다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 4 mol%인 시료에서  $S_{\text{max}}$ 는 약 0.027%로 가장 낮은 변형 특성이 측정되었다. 결과적으로 유전특성의 온도 의존성 결과로부터  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 BNLST100xLa 세라믹스에 첨가하게 되면 강유전체-완화형 강유전체 상전이가 유도되고 2 mol%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 시료에서 강유전체-완화형 강유전체 상경계가 형성되며 가장 높은 변형률 특성을 얻을 수 있다. 그림 4(d)의 분극 이력 곡선을 살펴보면 순수 BNST20 세라믹스는 전형적인 강유전체 특성인 사각형 모양의 이력 곡선이 관찰되었으며,  $P_{\text{max}}$ 는 약  $38.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r$ 은  $32.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c$ 는  $2.46 \text{ kV}/\text{mm}$ 으로 측정되었다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 2 mol%인 시료에서  $P_{\text{max}}$ 는  $34.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 은 약간 증가하였으며,  $P_r$ 과  $E_c$ 는 각각  $9.78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과  $0.93 \text{ kV}/\text{mm}$ 로 급격하게 감소되었다. 이러한 변화는 일반적으로 강유전체에서 완화형 강유전체로 상전이가 나타나는 소재에서 관찰되는 결과와 잘 일치하며, 앞서 설명한 유전 특성의 온도 의존성과 양극 변형률 특성의 변화와도 잘 일치하는 결과이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량을 더욱 증가시키면  $P_{\text{max}}$ ,  $P_r$ ,  $E_c$ 의 값이 모두 감소

하면서  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 3 mol% 이상인 시료에서는 선형성을 가지는 전형적인 전왜특성에 해당하는 분극 이력 곡선이 측정되었다. 결과적으로 순수 BNST20 세라믹스는 일반적인 강유전체의 특성을 가지고 항전계 이상의 외부 전기장을 인가하였을 때, 완화형 강유전체에서 강유전체로의 비가역적인 상전이가 유도되고 전형적인 강유전체 특성인 나비 모양의 양극성 변형률 특성과 사각형의 분극 이력 곡선을 나타내는 것이다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 BNST20 세라믹스에 첨가하게 되면 강유전체에서 완화형 강유전체로 상전이가 유도되고, 특정 임계 전기장을 인가하였을 때, 가역적인 상전이에 의해 양극성 변형률 곡선은 큰 이력과 함께 거대 변형률 특성이 나타나게 된다 [26-28].

$\text{La}_2\text{O}_3$  함량 변화에 따른 BNLST100xLa 세라믹스의 전계인가에 따른 단극성(unipolar) 변형( $S$ - $E$ ) 곡선과 normalized strain ( $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ )을 평가하여 그림 5에 나타내었다. BNLST0La와 BNLST1La 세라믹스는 강유전체 특성에서 볼 수 있는 선형적인 단극 변형 특성을 얻었다. 양극성 변형률 특성과 동일하게  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 강유전체-완화형 강유전체 상전이가 유도되면서 변형률 특성의 이력과 최대 변형률이 증가하다가  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 2 mol%인 시료에서 약 0.12%로 가장 높은  $S_{\text{max}}$  값을 얻었다. 또한  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량을 더욱 증가시키면  $S_{\text{max}}$ 이 점차



**Fig. 5.** (a) Unipolar strain curves and (b) variation of  $S_{\max}/E_{\max}$  for BNLST100 $x$ La ceramics as a function of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content.

감소하였다. 이러한 단극성 변형률의 변화는 그림 4(a)에서 설명한 바와 같이  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 의해 BNLST100 $x$ La 세라믹스가 강유전상에서 완화형 강유전상이 안정화되면서 나타나는 현상으로 결론지을 수 있다. BNLST100 $x$ La 세라믹스의  $S_{\max}/E_{\max}$ 의 경우  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은 BNLST0La 세라믹스의  $S_{\max}/E_{\max}$ 는 약 147 pm/V였으나,  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량을 증가시킬수록 증가하다가 2 mol%를 첨가한 시료에서 약 300 pm/V로 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 BNST 세라믹스에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하게 되면 강유전상에서 완화형 강유전상으로 상전이 유도되고 이로 인해서 외부 전계 유기 변형률 특성이 향상될 수 있다는 것을 의미한다. 본 연구에서 얻은 결과는 기존 BNT계 무연 압전 세라믹스의 특성보다 뛰어나지는 않지만 BNST계 세라믹스의 상전이 유도와 변형률 특성 향상에 첨가제로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 유용하게 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서  $0.80[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3]-0.2\text{SrTiO}_3$  (BNLST100 $x$ La,  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 무연 압전 세라믹스의  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 의한 전기 기계적 변형 특성 및 상전이 거동에 대한 연구를 수행하였다. 유전특성의 온도 의존성 결과에서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가의 첨가량이 2 mol% 이상이 되면  $T_{F-R}$ 은 관찰되지 않음과 동시에 양극성 변형률의 최대 변형률은 급격히 증가하였다. 또한 분극이력 곡선에서 BNLST2 세라믹스의  $P_{\max}$ 는 큰 변화가 관찰되지 않았으나  $P_r$ 과  $E_c$ 는 급격하게 감소하였다. 이러한 결과들은  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 BNST20 세라믹스에 첨가하게 되면 강유전체-완화형 강유전체 상전이가 유도되고,  $\text{La}_2\text{O}_3$  함량이 2 mol%일 때, 강유전체-완화형강유전체 상경계에 해당되어 가장 높은 변형률 특성을 얻을 수 있었다. 그 결과 BNST20 세라믹스

에서 약 120 pm/V였던  $S_{\max}/E_{\max}$ 가 BNLST2 세라믹스에서는 약 300 pm/V까지 향상되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 기존 BNT계 무연 압전 세라믹스에서 보고된 특성보다 뛰어나지 않지만 본 연구를 통하여 BNST계 무연 압전 세라믹스에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가제로 활용하게 되면 상전이 유도와 변형률 특성의 향상에 유용하게 활용할 수 있음을 확인하였다. 본 연구는 하나의 원소를 활용한 BNT계 무연 압전세라믹스의 상전이 거동 및 전기적 특성 변화를 관찰하고 분석한 결과를 보고하고 있으나, 이러한 결과를 바탕으로 추후 확장된 연구로서 실제 응용 가능성에 대한 연구를 수행하여 적합한 응용 분야를 탐색 및 발굴에 관한 연구를 수행할 계획이다.

#### ORCID

Hyoung-Su Han

<https://orcid.org/0000-0002-7423-2862>

#### 감사의 글

본 연구는 한국수력원자력(주)과 지방자치단체(울산광역시)의 지원으로 수행된 연구임 (2023).

#### 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] D. Damjanovic, N. Klein, J. Li, and V. Porokhonskyy, *Funct. Mater. Lett.*, **3**, 5 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1142/S1793604710000919>
- [3] M. S. Collin, S. K. Venkatraman, N. Vijayakumar, V. Kanimozhi, S. M. Arbaaz, R.G.S. Stacey, J. Anusha, R. Choudhary, V. Lvov, G. I. Tovar, F. Senatov, S. Koppala, and S. Swamiappan, *J. Hazard. Mater.*, **7**, 100094 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100094>
- [4] A. J. Bell and O. Deubzer, *MRS Bull.*, **43**, 581 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.154>
- [5] T. G. Song and M. H. Lee, *Ceramist*, **17**, 32 (2014).
- [6] S. L. Ryu, K. H. Chung, J. H. Yoo, B. Y. Lee, and Y. H. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **18**, 821 (2005).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2005.18.9.821>
- [7] 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, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 12446 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C8TC04515A>
- [8] J. Wu, *J. Appl. Phys.*, **127**, 190901 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0006261>
- [9] P. K. Panda, B. Sahoo, T. S. Thejas, and M. Krishna, *J. Electron. Mater.*, **51**, 938 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09346-0>
- [10] 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>
- [11] T. G. Lee and S. Nahm, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**, 385 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00134-6>
- [12] P. Naik, A. Nayak, and S. K. Patri, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **24**, 149 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s42341-022-00425-5>
- [13] J. Y. Park, T. A. Duong, S. S. Lee, C. W. Ahn, B. W. Kim, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **36**, 513 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.5.12>
- [14] 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>
- [15] M. Y. Lee, S. L. Ryu, J. H. Yoo, K. H. Chung, Y. H. Jeong, J. I. Hong, and H. S. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **17**, 1056 (2004).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2004.17.10.1056>
- [16] A. Ayrikyan, O. Prach, N. H. Khansur, S. Keller, S. Yasui, M. Itoh, O. Sakata, K. Durst, and K. G. Webber, *Acta Mater.*, **148**, 432 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.014>
- [17] D. S. Lee, D. H. Lim, M. S. Kim, K. H. Kim, and S. J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 062906 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3621878>
- [18] S. Halder, S. Bhuyan, and R.N.P. Choudhary, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**, 24 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s42341-018-0076-y>
- [19] J. S. Park, K. T. Lee, J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. H. Paik, and J. S. Yun, *J. Korean Ceram. Soc.*, **51**, 527 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2014.51.6.527>
- [20] Y. Kang, J. Y. Park, M. A. Devita, T. A. Duong, C. W. Ahn, B. W. Kim, H. S. Han, and J. S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 516 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.5.15>
- [21] 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>
- [22] M. Li, Q. Li, B. Yan, A. K. Yadav, H. Wang, G. Dong, and H. Fan, *Ceram. Int.*, **47**, 1325 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.254>
- [23] T. H. Dinh, H. Y. Lee, C. H. Yoon, R. A. Malik, Y. M. Kong, and J. S. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **62**, 1004 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1004>
- [24] R. F. Ge, Z. H. Zhao, S. F. Duan, X. Y. Kang, Y. K. Lv, D. S. Yin, and Y. Dai, *J. Alloys Compd.*, **724**, 1000 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.086>
- [25] S. S. Lee, C. H. Lee, T. A. Duong, D. H. Kim, B. W. Kim, H. S. Han, and J. S. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **31**, 562 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2021.31.10.562>
- [26] 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>
- [27] H. D. Li, C. D. Feng, and P. H. Xiang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7387 (2003).  
doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.7387>
- [28] X. Zhang, Y. Xiao, B. Du, Y. Li, Y. Wu, L. Sheng, and W. Tan, *Materials*, **14**, 6666 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.3390/ma14216666>