

고온 진동 센서용 BiFeO₃-BaTiO₃ 압전세라믹의 나노 BaTiO₃ 모분말 도입에 따른 화학적 불균일성 및 압전 특성 연구

Effect of Nano-BaTiO₃ Raw Powder on Chemical Heterogeneity and Piezoelectric Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics for High-temperature Vibration Sensor

박 규 현* · 이 경 자* · 이 민 구†

Kyu-Hyun Park*, Gyoung-Ja Lee* and Min-Ku Lee†

(Received September 1, 2022 ; Revised September 29, 2022 ; Accepted October 11, 2022)

Key Words : High-temperature Piezoelectric Sensor(고온 압전센서), Vibration Sensor(진동센서), Piezoceramics(압전 세라믹), Ferroelectric(강유전체), BiFeO₃-BaTiO₃(비스무스페라이트-타이타늄산바륨)

ABSTRACT

1 mol% MnO₂-doped 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ (BFO-BTO) piezoceramics were synthesized through a conventional solid-state method, using nano-sized BaTiO₃ raw powders. In the application of the nano-BaTiO₃ raw powders, the phase structure, chemical heterogeneity, microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties significantly changed, compared to the application of conventional micron-sized BaCO₃ and TiO₂ raw powders. The sintered BFO-BTO piezoceramics showed a reduced chemical heterogeneity and strong ferroelectric nature, whereas the counterparts using the conventional micron-sized raw powders typically exhibited a core-shell structure with a high degree of chemical heterogeneity, causing a relaxor characteristic. In addition, the piezoceramics sintered using the nano-sized BaTiO₃ exhibited greater piezoelectric, ferroelectric and insulating properties, compared to those of ceramics sintered using the conventional micron-sized raw powders. The property enhancements of the BFO-BTO piezoceramics were attributed to the effects of reduced chemical heterogeneity, large grain size, low leakage current and the formation of appropriate morphotropic phase boundary. Finally, the achieved high T_C of 519.1 °C and excellent thermal aging resistance of d₃₃ up to 480 °C indicate great potential for use in high-temperature environments.

1. 서 론

원자력 발전, 화력 발전, 중화학 플랜트 등의 국가의 기간 산업의 경우 산업 설비들의 고장이나 파손으로

인한 사고는 극심한 인적 피해와 경제적 손해를 끼칠 수 밖에 없으므로 운전중인 산업 설비들의 안전은 매우 중요하다. 특히, 구조물의 진동을 모니터링하는 것은 산업 설비들의 안정적, 지속적 운영을 위해 필수적 안전 관리 대책으로서, 대개 가속도계(accelerometer)

† Corresponding Author ; Korea Atomic Energy Research Institute, Researcher
E-mail : leeminku@kaeri.re.kr

* Korea Atomic Energy Research Institute, Researcher

‡ Recommended by Editor Heon Jun Yoon
© The Korean Society for Noise and Vibration Engineering

또는 음향방출형(acoustic emission) 센서와 같은 진동 센서(vibration sensor)를 이용하여 설비의 감시 및 진단이 이루어 진다⁽¹⁻⁴⁾. 이러한 진동 센서류는 물질의 압전성(piezoelectricity)을 이용하는 것으로서 센서 내부에 위치하고 있는 압전세라믹의 물리적 성질은 센서의 최종 성능을 결정하는 핵심 요소라고 할 수 있다.

압전세라믹은 전기적 신호를 기계적 변형으로 또는 그 반대로 변환하는 특성 때문에 센서 이외에도 액츄에이터(actuators), 공진기(resonators), 변환기(transducers) 등 다양한 산업분야에서 광범위하게 적용되고 있는 소재이다. 식 (1)에 보이듯이 압전세라믹의 출력전압은 압전 특성(d_{33}), 가속도(a), 질량(m) 등에 의존한다. 압전세라믹이 함유된 가속도계 센서의 전하감도(S_q)는 식 (2)와 같이 압전세라믹의 압전 특성, 가속도, 질량, 적층수에 의존한다. 또한, 압전세라믹의 종류에 따라서 상전이 온도인 큐리온도(T_C) 및 탈분극 온도(T_d)가 존재하는데, 이 온도에 의해 센서의 사용 온도 범위가 결정된다. 게다가 센서의 사용 가능한 주파수 범위 역시 압전세라믹의 공진 특성과 디자인에 의존하게 된다. 결국, 진동 센서의 감도, 사용 온도, 주파수 범위 등의 주요 성능은 압전세라믹의 고유 성질에 좌우된다고 할 수 있다.

$$V_{\text{output}} = q/C = d_{33} \cdot F/C = d_{33} \cdot m \cdot a/C \quad (1)$$

$$S_q = n \cdot d_{33} \cdot m_s \cdot a \quad (2)$$

현재 산업적으로 가장 널리 사용되는 압전세라믹은 납(Pb)을 기반으로 하는 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)이다. 그러나 납과 같은 유해 물질의 인체 유해성 및 환경 오염에 대한 국제 사회적 관심의 증대로 2006년 전자제품 및 전기기기의 유해물질 사용 규제법안(예, 유럽 연합의 Restriction on use of certain hazardous substances, RoHS)이 발효되었으며, 유해물질의 사용 제한을 위해 폐 전기, 전자제품의 회수 및 재활용이 점차 의무화되고 있다^(5,6). 따라서, 현재 전 세계적으로 기존 상용소재인 PZT를 대체할 수 있는 친환경의 비납계(Pb-free) 압전세라믹스 신소재를 개발하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다⁽⁷⁻⁹⁾.

대표적인 비납계 압전세라믹에는(K, Na) NbO₃계, BaTiO₃계, (Bi, Na)TiO₃계 등이 있는데, 이러한 기본 소재계에 화학적 도핑기술을 통해 물성을 향상시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 최근 PZT에 필적할

만한 높은 압전 특성이 보고되고는 있으나 큐리온도(T_C)가 300 °C 미만으로 여전히 낮기 때문에 고온환경 적용에 한계를 드러낸다^(10,11). 세라믹의 탈분극 온도(T_d)의 존재와 열적 열화(aging) 등으로 인해, 일반적으로 동작 가능 온도는 T_C 의 절반으로 제한되기 때문에 고온 적용을 위해서는 가급적 T_C 를 높이는 것이 매우 중요하다. 또한, KNN의 주 원료인 Nb₂O₅의 채굴 과정에서 환경오염과 에너지 사용 문제를 일으킨다고 보고 되어⁽¹²⁾ 환경오염을 고려한다면 비납계만을 고려할 것이 아니라 Nb₂O₅가 없거나 적은 물질도 고려해야 하는 상황이다. Nb₂O₅의 채굴 과정이 개선되지 않는다면 비납계 압전세라믹 연구는 (Bi, Na)TiO₃, (Bi, K)TiO₃, Bi(Zn, Ti)O₃, Bi(Mg, Ti)O₃, BiFeO₃ 등과 같은 비스무스(Bi)계 물질들이 좋은 대안이 될 수 있다⁽¹³⁾.

Bi계 물질 중에 BiFeO₃(BFO)는 매우 높은 T_C (~825 °C)를 갖으며 다강성(multiferroic) 물질로 알려져 있어서 최근 부품, 소자로의 응용에 많은 관심을 받고 있다. 그러나 BFO는 제조시 열처리 과정에서 Bi 휘발, Fe 환원으로 낮은 저항과 높은 누설 전류 밀도를 갖으며, 높은 항전기장(coercive field, E_C)으로 분극이 힘들기 때문에 제조가 어렵고 낮은 압전 특성을 가진다는 문제점이 있다^(14,15).

단일 BFO 형성에서 생기는 문제점을 해결하기 위해서 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (BFO-xBTO) 이원계(binary system) 압전세라믹이 활발히 연구되고 있다. BFO-xBTO 압전세라믹은 조성에 따라 450 °C ~600 °C 이상의 높은 T_C 를 갖으며 PZT와 같은 상경계 영역(morphotropic phase boundary, MPB) 영역이 존재하여 높은 압전 특성을 나타낸다. 또한 단일 BFO 압전세라믹 형성에 비해 잘 포화된 $P-E$ 이력곡선, 상대적으로 낮은 누설 전류 밀도를 갖기 때문에 최근 연구자들에게 큰 관심을 받고 있는 소재이다^(13,16,17). 그러나 BFO-xBTO 압전세라믹도 BFO계의 고질적인 문제점인 Bi 휘발, Fe 환원으로 낮은 절연 특성을 갖고, 안정된 상의 온도 범위가 좁아서 Bi₂Fe₄O₉(Fe rich), Bi₂₅FeO₄₀(Bi rich)과 같은 불순물 상이 생기기 쉽다는 문제점을 여전히 가지고 있다. 또한 화학적으로 불균일한 코어-셸(core-shell) 영역이 생기기 쉽다는 문제점등이 있어서 원하는 성능을 확보하기가 어려웠다. 코어-셸 구조는 BTO 물질계에서 흔히 나타나는 문제점으로 형성 원인으로는 BFO와 BTO의 반응성(reactivity) 차이, 이온 크기 불일치, 열역학적 불혼화성(thermodynamic

immiscibility) 등으로 보고된다⁽¹⁸⁻²¹⁾. 특히 BTO와 BFO의 반응성 차이로 열처리 과정에서 BTO가 BFO보다 높은 온도를 요구하기 때문에 BFO와 BTO를 완전 고용시키기에 어려움이 있고 코어-셸 구조의 형성 원인 중에서 가장 주된 이유로 보고 되고 있다⁽²²⁾.

이러한 BFO-xBTO의 문제점을 해결하기 위해 A-site 자리를 La³⁺, Nd³⁺로 치환하거나 B-site 자리를 Al³⁺, Sc³⁺, Zn_{1/2}Ti_{1/2}, Mg_{1/2}Ti_{1/2} 등으로 치환하는 연구가 보고 되고 있다⁽²³⁻²⁶⁾. 이와 더불어 MnO₂, CuO 등의 산화물 첨가제(oxide additives)를 이용해 전기적 절연 특성 및 분극 특성을 개선하는 연구도 보고 되고 있다⁽²⁷⁻³⁰⁾. 또한, BFO-BTO의 분말 크기, 열처리 방법 등 제조 공정에 관한 연구도 다양하게 진행되고 있다⁽³¹⁻³³⁾. 특히 BFO와 BTO의 반응성 차이로 인해 완전 고용시키기 위해서 열처리 시간을 길게 하거나 온도를 높여야 한다. 하지만 열처리 시간을 길게 하거나 온도를 높이면 BFO에서 Bi의 휘발과 Fe의 환원 문제가 심해지기 때문에 적용하기 어려운 점이 있다. 따라서 BFO-xBTO에서 코어-셸 형성에 따른 재료적 불균일성을 극복하는 데 매우 어려움이 있다고 할 수 있다.

이러한 BFO와 BTO의 반응성 차이로 인한 화학적 불균일성(코어-셸 구조) 문제를 해결하기 위해서 이 연구에서는 전통적인 고상반응 공정에 있어서 나노 크기의 BTO의 모분말을 이용하여 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃+1 mol% MnO₂ 압전세라믹을 제작 하였다. 일반적으로 모분말 크기가 작으면 확산이 잘되어서 반응성에 증가한다고 알려져 있다⁽³⁴⁾. 또한 큰(coarse) 모분말과 작은(fine) 모분말을 같이 사용하면 wall 효과와 loosening 효과가 적어져 패킹 밀도(packaging density)가 증가하고 열처리에 효과적이라고 알려져 있다⁽³⁵⁾. 따라서 이 연구에서는 0.7BFO-0.3BTO 압전세라믹 제조시 마이크로(micro) 입자 크기의 Ba, Ti 모분말과 나노 입자 크기의 BTO 모분말을 도입하여 압전세라믹을 제작하고, 각각의 화학적 불균일성을 비교하여 모분말 입자 크기 제어를 통해 화학적 불균일성을 조절할 수 있는지 연구 하였다. 또한 각각 압전산화물의 상 구조, 미세조직, 유전, 압전, 강유전 특성 등을 분석하여 화학적 불균일성과 압전산화물 특성의 관계를 확인하였다.

2. 실험 방법

모분말로 Bi₂O₃(Aldrich, 99.9%, 10 μm), Fe₂O₃

(Across, 99.9%, 60 μm), BaCO₃(Aldrich, 99.98%, 60 μm), TiO₂(Aldrich, 99.9%, 5 μm), 나노(nano) BaTiO₃(Aldrich, 99%, 100 nm), MnO₂(Aldrich, 99% 60 μm)를 사용 하였다. 모분말 BaCO₃/TiO₂/Bi₂O₃/Fe₂O₃와 나노 BaTiO₃/Bi₂O₃/Fe₂O₃을 이용하여 전통적인 고상반응법으로 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃+1 mol% MnO₂ 압전세라믹을 제작하였다. 일반적으로 사용하는 모분말(BaCO₃/TiO₂/Bi₂O₃/Fe₂O₃)로 제작한 경우를 0.7BFO-0.3BTO(CM, conventional material)으로 표기하고 나노 크기의 BTO 모분말을 사용해 제작한 경우에는 0.7BFO-0.3BTO (NBM, nano-sized BTO material)로 표기하였다. 조성비에 맞게 정량한 분말은 에탄올 매질에서 24시간 동안 지르코니아 볼과 함께 볼 밀링(ball milling)하였다. 고온 열처리 과정에서 Bi의 휘발을 보상하기 위해 2 mol%의 Bi를 추가로 넣었다. (1-x)BFO-xBTO 압전 세라믹의 열처리 과정에서 Bi 휘발은 일어날 수 밖에 없기 때문에 1 mol%~5 mol%의 Bi 보상을 통해 압전, 절연 특성이 향상된다는 보고가 있으며, 이는 많은 연구자들이 사용하고 있는 방법이다^(36,37). 제작 볼 밀링된 분말은 120 °C의 오븐에서 3시간 동안 건조한 후 10 °C/min의 조건으로 승온 시켜서 785 °C에서 6시간 동안 하소(calcination)를 실시하였다. 성형을 하기 위해서 1 wt%의 PVA(poly vinyl alcohol) 건조 분말에 첨가한 후 150 μm 크기의 체(sieve)로 체가름을 하였다. 1축 가압 성형을 통해 지름 10 mm, 두께 1.3 mm의 성형체를 제작하였다. 압축된 성형체의 PVA를 제거하기 위해 650 °C에서 30분 동안 열처리한 후 공기 중에서 10 °C/min의 조건으로 승온시켜서 1020 °C에서 3시간 동안 소결(sintering)하였다. 소결된 성형체를 1 mm 두께로 연마(polishing)한 후 성형체의 앞, 뒷면에 Ag 전극 코팅 처리를 하였으며 600 °C에서 30분간 전극 열처리하였다. 분극(poling)은 실리콘 오일에서 120 °C에서 15분 동안 45 kV/cm의 직류 전기장에서 진행하였다. d₃₃은 폴링 후 24시간 후에 압전 상수 측정기(ZJ-6B, China)를 사용하여 측정하였다. 결정 구조는 X선 회절 장치(Miniflex-600, Rigaku, Japan)를 사용하였으며 PDXL 소프트웨어(version 2.7, Rigaku, Japan)를 사용하여 형성된 상(phase)의 함유율을 정량화하였다. 소결된 샘플의 미세 구조와 화학적 불균일성은 주사전자현미경(merlin compact, carl zeiss, germany)을 이용해 SE(scanning electron)와 BSE(back-scattered electron) 촬영을 통해 관찰하였다. 압전세라

믹의 밀도는 Archimedes'의 원리를 이용해서 계산하였다. 유전상수(dielectric constant, ϵ_r)와 유전손실(dielectric loss, $\tan\delta$) 등 유전 특성의 온도 의존성은 1 kHz에서 100 kHz의 범위에서 임피던스 분석기(SI 1260, Solartron Group Ltd, England)를 사용하여 측정하였다. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 특성은 X선 광전자 분광분석기(Nexsa G2, Thermo Scientific, USA)를 사용하여 측정하였다. *P-E* 이력곡선(polarization-electric field), *S-E* 곡선(bipolar strain-electric filed), 누설 전류 밀도(leakage current density) 특성은 강유전 측정 시스템(aixPES, aixACCT Systems GmbH, Germany)을 사용하여 측정하였다. 전기 기계 결합 계수(k_p)는 임피던스 분석기(HP 4294 A, HP, USA)를 사용하여 공진-반공진법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 CM, NBM 모분말을 사용함에 따른 0.7BFO-0.3BTO 하소 분말의 XRD 패턴 결과이다. 기준 회절 피크로는 BFO의 능면정(rhombohedral) 상(R, PDF#71-2494)과 BTO의 의사입방정(pseudocubic) 상(PC, PDF#74-1963)을 사용하였다⁽³⁸⁾. 모분말 종류와 상관없이 2θ 가 27.5°에서 28.0°사이에서 Bi 성분이 많은 Bi₂₅FeO₄₀(PDF#46-0416) 이차상(impurity phase)이 약하게 나타난다. Bi₂₅FeO₄₀는 하소 과정 중 550 °C 부근에서 형성되는데 고온에서는 불안정한 상태를 가져 없어서 때문에 소결 후에는 없어진다고 보고된다⁽³⁹⁾. CM, NBM 모분말을 사용한 경우 모두 2θ 가 31.7°와 32°에서 $2\theta_{R3c}^{(104)}$, $2\theta_{R3c}^{(110)}$ 로 갈라지고 38.9°와 39.4°에서 $2\theta_{R3c}^{(006)}$, $2\theta_{R3c}^{(202)}$ 로 피크가 갈라지는데 이는 R상의 형성과 관련이 있다. NBM 모분말을 사용한 경우에 $2\theta_{R3c}^{(110)}$, $2\theta_{R3c}^{(202)}$ 피크의 강도가 CM 모분말을 사용한 경우보다 높기 때문에 R 상이 더 많이 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 1(b)는 소결 후 세라믹들의 XRD 패턴 결과이다. CM, NBM 모분말을 사용한 경우 모두 이차상은 없으나 31°에서 32°사이와 38°에서 40°사이에서 주 피크는 다르게 나타남을 확인할 수 있다. 소결 후에 세라믹은 BFO의 R상(PDF#71-2494)의 기준 피크 보다 낮은 2θ 값을 가지는데, 이는 BFO와 BTO가 고용체를 형성하였기 때문이다. NBM 모분말을 사용한 경우에는 $2\theta_{R3c}^{(104)}-2\theta_{R3c}^{(110)}$, $2\theta_{R3c}^{(006)}-2\theta_{R3c}^{(202)}$ 에서 피크가 갈라지고 R과 PC상이 같이 공존하는 상경계(MPB,

morphotropic phase boundary) 영 갈라지지 않고 PC 상이 많이 포함되어 있음을 확인할 수 있다. Table 1에 리트벨트 분석(rietveld refinement)을 통해 측정된 모분말에 따른 R/PC 상의 비율을 나타내었다. CM 및 NBM 모분말을 사용함에 따라서 R/PC 상의 비율은 8.7/91.3, 46.4/53.6을 가졌다. CM 모분말을 사용하면 R 상이 잘 형성되지 못하였으나 NBM 모분말을 사용하면 R 상이 잘 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 일반적으로 R/PC 상의 비율이 40/60~70/30 정도에서 MPB 영역의 높은 특성을 나타내는 것으로 보고 되고 있는데, NBM 모분말을 사용하는 경우에 MPB 영역의 R/PC 상 분율을 가진다⁽⁴⁰⁾.

Fig. 2에는 CM, NBM 모분말을 사용함에 따른 화학적 불균일성 차이를 확인하기 위해 소결 후 연마된 세라믹들의 BSE 이미지와 EDS mapping 결과를 나타내었다. BSE 이미지에서 Bi와 같이 무거운 원소는 밝게 나타나고, Ba, Ti와 같이 가벼운 원소는 어둡게 나타나기 때문에 이미지의 색 대비를 통해서 화학적 불균일성을 확인할 수 있다. 화학적 불균일성은 BTO 계에서 흔히 나타나는 문제점으로 BFO-xBTO 압전세라믹에서도 보고 되고있으며 코어-셸 형태를 가진다⁽⁴¹⁾.

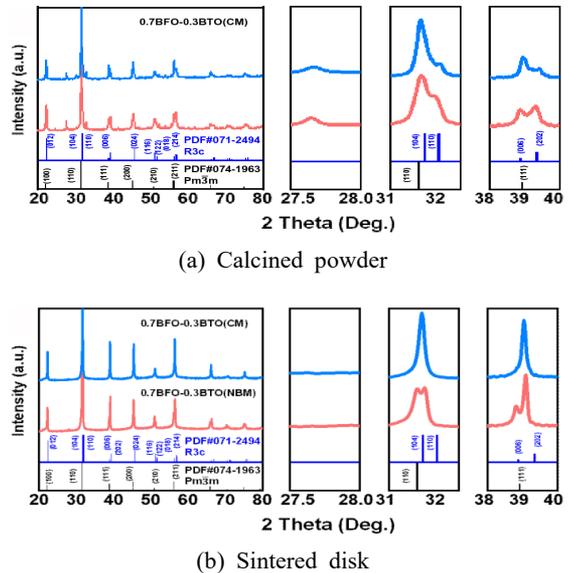
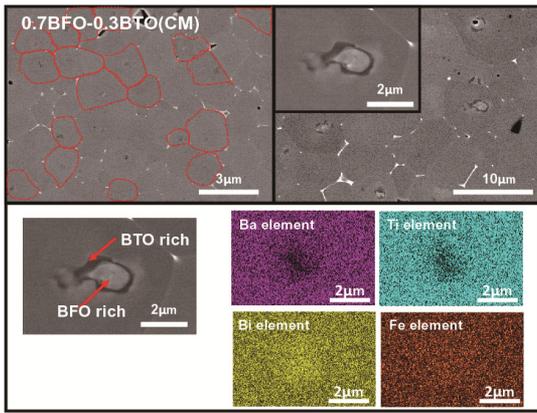


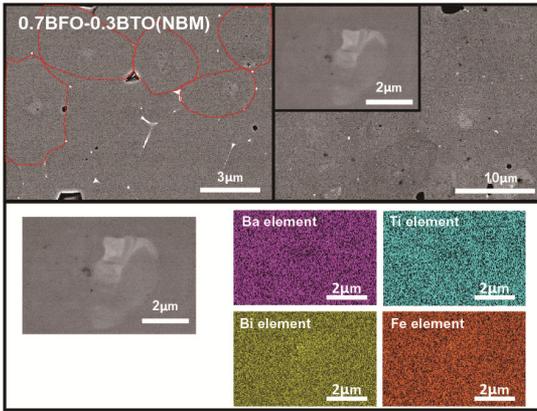
Fig. 1 XRD patterns of calcined powder and sintered disk 0.7BFO-0.3BT ceramics at RT and locally scanned diffraction for CM, NBM ceramics

Table 1 Refined lattice parameters and the relative proportion of phase structure

Composition	Phase structure	Space group	Lattice parameters (Å)			Phase fraction (%)	R factors		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>R_{wp}</i> (%)	S	<i>x</i> ²
R (#71-2494)	<i>R</i>	<i>R3c</i>	5.588	5.588	13.867	8.7	5.74	1.42	1.90
PC (#74-1963)	<i>PC</i>	<i>Pm3m</i>	4.000	4.000	4.000				
0.7BFO-0.3BTO (CM)	<i>R</i>	<i>R3c</i>	5.644	5.644	13.925	91.3	6.93	1.48	2.19
	<i>PC</i>	<i>Pm3m</i>	3.994	3.994	3.994	46.4			
0.7BFO-0.3BTO (NBM)	<i>R</i>	<i>R3c</i>	5.629	5.629	13.897	53.6	6.93	1.48	2.19
	<i>PC</i>	<i>Pm3m</i>	3.991	3.991	3.991	91.3			



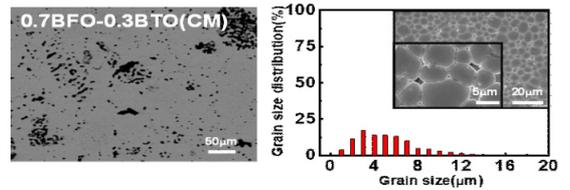
(a) CM



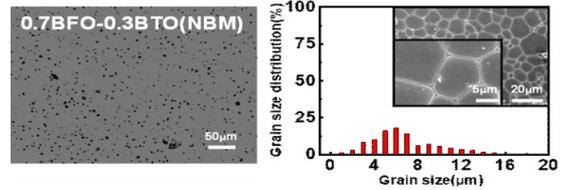
(b) NBM ceramics

Fig. 2 BSE images of polished surfaces and EDS mapping images

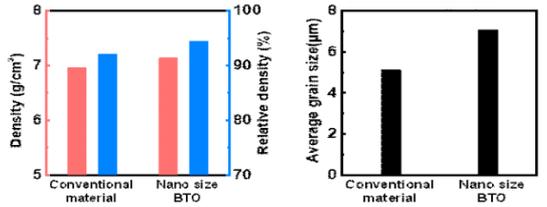
BSE 이미지에서 화학적으로 불균일한 부분들이 CM, NBM 모분말을 사용한 경우 모두 확인되었으나, BSE 이미지에서 빨간선으로 화학적 불균일한 부분들



(a) CM



(b) NBM



(c) Relative density (d) Average grain size

Fig. 3 SEM images and grain size distribution for ceramics synthesized from different raw powder

이 있는 결정립들을 표시한 결과를 보면 CM 모분말을 사용한 경우에 화학적으로 불균일한 부분들을 NBM 모분말을 사용하였을 때보다 많음을 관찰할 수 있었다. 또한, EDS mapping 분석을 통하여 각 원소들의 농도 차이를 색 대비를 통하여 알 수 있는데, CM 모분말을 사용하였을 때 화학적 불균일한 영역에서의 색 대비가 NBM 모분말을 사용하였을 때보다 크게 나타났기 때문에 화학적으로 불균일한 영역에서

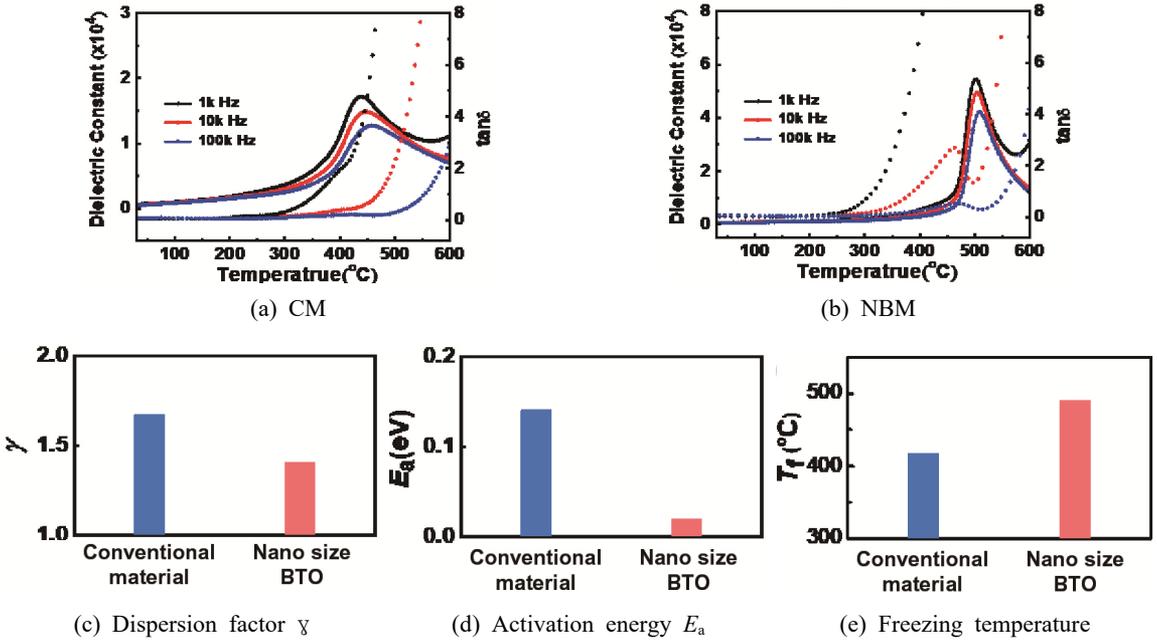


Fig. 4 Temperature and frequency dependence of the dielectric permittivity(ϵ_r) and $\tan\delta$ for ceramics synthesized from different raw powder

의 원소 농도 차이가 크다는 것을 알 수 있다. BFO-xBTO 압전세라믹의 코어-셸 구조에서 코어 영역은 Bi/Fe가 많고 셸 영역은 Ba/Ti가 많다고 보고 되는데^(23,41), CM 모분말을 사용한 경우의 EDS mapping 결과를 보면 코어 영역에서 Ba/Ti가 적고 Bi가 많은 것을 확인할 수 있어 기존의 보고와 일치한다. 또한, BSE 이미지에서 결정립 사이에 고용되지 못하고 분리된 Bi₂O₃가 밝은색으로 나타난다고 보고 되는데⁽⁴²⁾, CM 모분말을 사용하였을 때 이러한 영역이 많이 나타난다. 이를 통해 NBM 모분말을 사용할 경우에 코어-셸의 수도 감소하고 코어-셸 내에서의 화학적 불균일성도 감소하며 고용되지 못한 Bi₂O₃도 적어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 소결된 세라믹들의 SEM 이미지와 결정립 크기를 보여준다. 저배율에서 측정된 SEM 이미지를 통해 CM 모분말을 사용한 경우에 NBM 모분말을 사용한 경우보다 기공(pore)이 크게 있는 것을 알 수 있다. 이러한 기공의 상태는 상대밀도(relative density)를 통해서도 알 수 있는데, CM, NBM 모분말을 사용한 경우의 상대밀도는 92.1 %, 94.5 %로 CM 모분말을 사용한 경우에 Bi의 휘발이 많아져 기공이 많이 발생하고 낮은

상대밀도 값을 가지는 것으로 판단된다. CM, NBM 모분말을 사용한 경우 5.11 μm , 7.07 μm 의 평균 결정립 크기를 가진다. 이는 화학적 불균일성이 크면 결정립의 경계에서 용질 끌림효과(solute drag effect)로 결정립 크기가 작아질 수 있는데⁽⁴³⁾, CM 모분말을 사용한 경우에 화학적 불균일성이 크기 때문에 결정립 크기가 작은 것으로 판단된다. 또한, 일반적으로 BFO-xBTO 조성에서 BTO 함량이 많을수록 결정립 크기가 작아지는데⁽¹⁷⁾, CM 모분말을 사용하면 화학적 불균일성이 큰 영역에서 Bi 휘발이 많아지고 이로 인해 BTO 함량이 많은 방향으로 조성이 변하기 때문에 결정립 크기가 작은 것으로 판단된다. 위의 결과를 통해서 모분말의 상태가 세라믹의 미세구조에 큰 영향을 주고 NBM 모분말을 사용할 경우 높은 상대밀도와 결정립 크기를 가진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 제작한 세라믹을 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz에서 온도에 따라 유전상수(ϵ_r)와 유전손실($\tan\delta$)을 측정된 결과이다. ϵ_r 는 실선으로 표시하였고 $\tan\delta$ 는 점선으로 표시하였다. NBM 모분말을 사용한 경우에 ϵ_r 값은 T_c 부근에서 피크가 급격하게 변하며 강유전(ferroelectric) 특성이 강한 것을 알 수 있다. 반면에 CM 모분말을 사용한

경우에서는 300 °C ~ 450 °C 영역에서 ϵ_r 값이 완만하게 증가함을 확인할 수 있다. 이는 BSE 이미지에서 확인한 코어-셸 구조와 관련이 있다. 기존 보고에 따르면 화학적 불균일성을 가지는 코어-셸 구조의 코어 영역은 R상의 구조와 뚜렷한 강유전체 도메인(domain)을 가지는 반면에 셸 영역은 PC상의 구조와 나노 도메인으로 이루어져 relaxor 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다⁽⁴¹⁾. CM 모분말을 사용한 경우 코어-셸 영역이 많기 때문에 강유전 특성이 저하되고 relaxor 특성이 강해진 것으로 판단된다. 이를 정량화하기 위해 Curie-weiss fitting을 적용해 dispersion factor(γ)을 계산하였고 그 결과를 Fig. 4 (c)에 나타내었다. 이를 위해 이용된 Curie-Weiss 법칙은 식 (3)에 나타내었다.

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \tag{3}$$

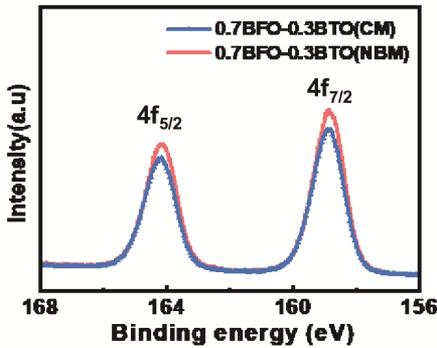
여기서, ϵ_m 은 ϵ_r 값이 최대인 지점이고 T_m 은 ϵ_m 지점의 온도이다. ϵ 은 T_m 이상의 온도에서 값이다. C는 Curie-weiss 상수 값이다. $\gamma=1$ 이면 장주기 강유전 배열(long-range ferroelectric ordering)이 잘된 전형적인 강유전 물질이며, $\gamma=2$ 이면 전형적인 relaxor 물질이다^(44,45). 이를 계산해 보면 NBM 모분말을 사용한 경우에 γ 는 1.41로 낮게 나타나 비교적 강유전 물질에 가까우며, 화학적 불균일성이 높은 CM 모분말을 사용한 경우에는 1.67로 높게 나타나 relaxor에 가까운 물질임을 알 수 있다. 유전 완화 현상에 대해 더욱 살펴보기 위해서 Vogel-Fulcher 법칙을 적용해 활성화에너지(activation energy, E_a), freezing temperature(T_f)를 계산하였고 그 결과를 Fig. 4 (d), (e)에 나타내었다. 이를 위해 이용된 Vogel-Fulcher law 법칙은 식 (4)에 나타내었다.

$$f = f_0 \frac{-E_a}{k_B(T_m - T_f)} \tag{4}$$

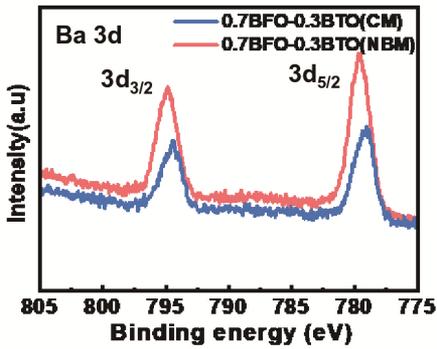
여기서, f_0 는 특성 주파수(characteristic frequency)이고 k_B 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant)이다. T_m 은 각 주파수에서의 ϵ_r 값이 최대인 지점의 온도이다. E_a 는 독립된 polar nano region(PNR)의 변화를 위한 활성화에너지로 높을수록 relaxor 성질이 크게 나타나며 T_f 의 이상의 온도에서는 나노 도메인이 큰 크기의 도메인으로 변한다⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾. NBM 모분말을 사용

한 경우의 E_a 는 0.02로 낮은 값을 가졌고 CM 모분말을 사용한 경우는 0.14로 높게 나타나 relaxor 성질이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, NBM, CM 모분말을 사용함에 따라 T_f 는 각각 490.5 °C, 417.8 °C로 확인되어 모두 상온 보다는 높은 온도를 가졌지만 T_f 가 다름에 따라 상온에서 도메인의 형태 및 극성 상태가 다를 것으로 판단된다. 온도에 따라 유전상수(ϵ_r) 결과에서 CM, NBM 모분말에 따른 T_C 는 각각 446.7 °C, 519.1 °C로 결정되어 CM 모분말을 사용한 경우에 T_C 가 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 BFO-xBTO 조성에서 BTO 함량이 많을수록 T_C 는 감소하는데⁽⁴⁹⁾, CM 모분말을 사용한 경우에는 화학적 불균일성이 높은 영역에서 Bi 휘발이 많아지고 BTO 함량이 상대적으로 높아져 T_C 가 감소한 것으로 판단된다. 또한 490 °C ~ 530 °C 부근에서 tan δ 피크가 나타나는데 이는 전하 캐리어가 열에 의해 활성화되었기 때문이라고 보고 되고 있다^(46,50). 폴링 온도인 120 °C에서 tan δ 값은 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 0.0515, 0.0299(10 kHz) 값을 가지고, 이는 NBM 모분말을 사용한 경우에 효과적으로 폴링이 되었음을 알 수 있다.

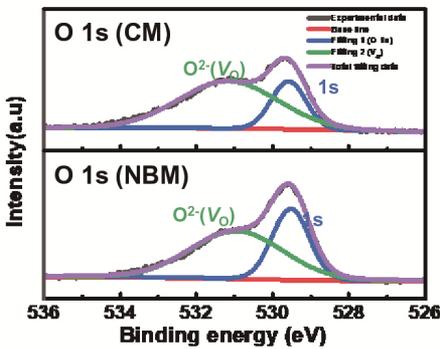
BFO 압전세라믹은 원자가 상태(valence states)에 따라 누설 전류 밀도와 다강성 특성이 크게 변한다고 알려져 있기 때문에 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 제작한 압전세라믹의 원자가 상태를 확인하기 위해 Fig. 5에 XPS 결과를 나타내었다. Fig. 5(a)는 Bi 4f의 중요 스펙트럼으로 피크 지점이 164.1(4f_{5/2})와 158.8(4f_{7/2}) eV에서 나타난다. 이는 기존 보고의 피크 지점과 일치하며 두 피크 지점의 차이는 5.3eV로 Bi 성분이 압전세라믹 내에서 안전한 상태임을 알 수 있다⁽⁵¹⁾. Fig. 5(b)는 Ba 3d를 확인하기 위해 보는 스펙트럼으로 피크 지점이 795(3 d_{3/2}), 780(3 d_{5/2}) eV에서 나타난다. NBM 모분말을 사용한 경우에는 피크 지점이 기준 피크와 일치하지만 CM 모분말을 사용한 경우에는 피크 지점이 낮아진다. 일반적으로 피크 지점이 낮아지는 경우 Ba의 결합에너지가 낮아지기 때문으로 보고 되는데⁽⁵²⁾ CM 모분말을 사용한 경우에 Ba의 결합에너지가 낮아졌을 것으로 판단된다. Fig. 5 (c)는 O 1s를 확인하기 위한 스펙트럼으로 피크 지점이 531(O²⁻), 529(1s) eV에서 나타난다. 531 eV 피크는 O²⁻ 이온의 결합 에너지를 나타내고 산소공공 결합(V_o)이 압전세라믹내에 있음을 간접적으로 알 수 있다. 이를 이용해서 531 eV, 529 eV에서의 피크 비



(a) Bi 4f elements



(b) Ba 3d elements



(c) O 1s elements

Fig. 5 XPS fitting of the 0.7BFO-0.3BTO ceramics synthesized from different raw powder of CM and NBM

율로 V_o 결함 농도를 비교 할 수 있는데, CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 531/529 eV 피크 비율은 1.01, 0.83을 가져 CM 모분말을 사용한 경우에 V_o 결함 농도가 높은 것을 알 수 있다.

일반적으로 BFO-xBTO 물질계에서 전도 메커니즘은 V_o 결함에 의존한다고 보고 되기 때문에⁽⁵³⁾ V_o 결

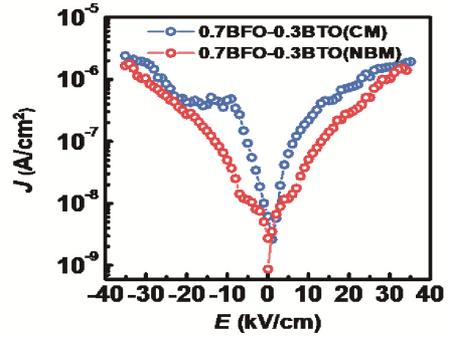
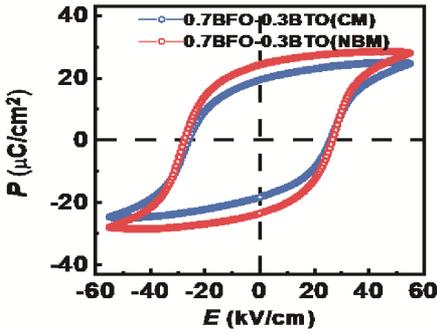


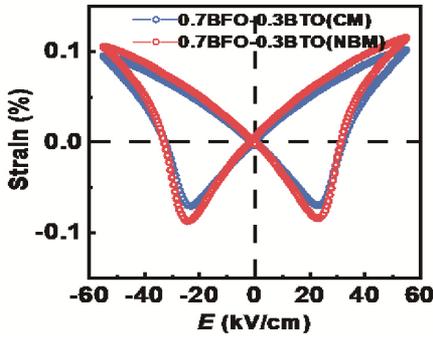
Fig. 6 Leakage current density J of the 0.7BFO-0.3BTO ceramics synthesized from different raw powder of CM and NBM

함 농도가 적은 NBM 모분말을 사용하면 절연 특성 (insulating property)이 향상될 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위해 Fig. 6에 압전세라믹의 누설 전류 밀도(leakage current density)를 나타내었다. CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 35 kV/cm에서 각각 2.04×10^{-6} , 1.22×10^{-6} A/cm² 누설 전류 밀도를 나타내었고 NBM 모분말을 사용한 경우에 절연 특성이 효과적으로 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 두 가지 모분말을 사용한 경우 모두 단일 BFO 압전 산 화물의 누설 전류 밀도 값인 8.81×10^{-4} A/cm² (30 kV/cm)보다⁽¹⁷⁾ 낮은 값을 가져 BTO가 효과적으로 절연 특성을 향상시킨 다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 1 Hz에서 측정한 $P-E$ 이력곡선과 양극성 변형 곡선 (bipolar $S-E$ curve)을 나타내었다. CM 모분말을 사용한 경우에 포화 분극(saturated polarization, P_s)과 잔류 분극(remnant polarization, P_r)은 $25.0(P_s)$, $19.6(P_r)$ kV/cm이고, NBM 모분말을 사용한 경우는 $28.0(P_s)$, $24.6(P_r)$ kV/cm을 가진다. NBM 모분말을 사용한 경우에 P_r 값이 높는데, 이는 움직일 수 있는 non-180° 도메인이 많다는 것을 의미한다. BFO와 BTO 간의 고용이 잘 일어나 MPB 영역이 잘 형성되었기 때문에 전기장 방향으로 분극 방향(polarization direction)이 쉽게 정렬될 수 있다⁽⁵⁴⁾. 반면에 CM 모분말을 사용하는 경우에는 MPB 영역이 잘 형성되지 못하고, relaxor 성질의 셸 영역이 규칙적인 배열 형태를 갖추지 못하고 코어 영역의 도메인 정렬을 방해하기 때문에 P_r 값이 작게 나타난다⁽⁵⁵⁾. 또한, V_o 결



(a) The P - E hysteresis loop

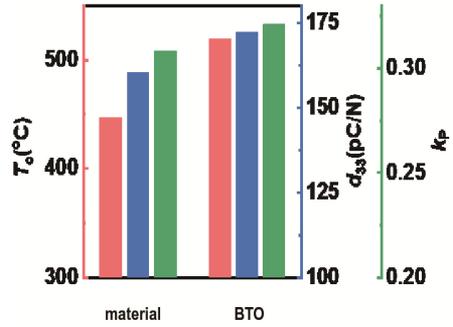


(b) Bipolar S - E curve

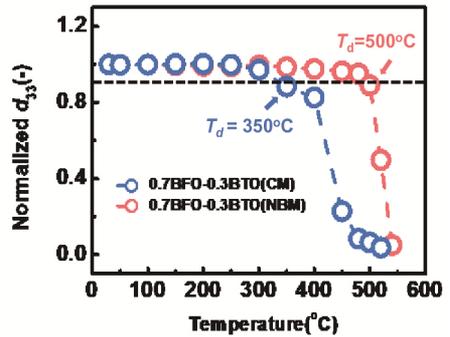
Fig. 7 The P - E hysteresis loop and bipolar S - E curve of the 0.7BFO-0.3BTO ceramics

함이 도메인의 가장자리에 모여 도메인의 움직임을 저해할 수 있는데, CM 모분말을 사용한 경우에 V_r 결합 농도가 높아 도메인의 움직임을 저해하여 P_r 값이 작게 나타난다고 해석할 수 있다⁽⁵⁶⁾. E_c 는 CM, NBM 모분말을 사용함에 따라 25.7 kV/cm, 26.3 kV/cm로 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. 양극성 변형 곡선에서 일반적으로 S_{neg} (negative strain)값이 클수록 움직일 수 있는 non-180° 도메인이 많다고 보고되고 있다^(57,58). NBM 모분말을 사용한 경우의 S_{neg} 은 0.9%로 CM 모분말을 사용한 경우의 0.7%보다 높은 값을 가지는데 이는 P - E 이력곡선에서 확인한 바와 같이 NBM 모분말을 사용한 경우에 움직일 수 있는 non-180° 도메인이 많다는 것을 의미한다.

Fig. 8 (a)은 CM, NBM 모분말을 사용함에 따른 압전 특성(d_{33}), 전기 기계 결합 계수(k_p), 큐리온도 (T_c)를 나타낸다. CM 모분말을 사용한 경우의 d_{33} , k_p , T_c 는 각각 160.3 pC/N, 0.31 °C, 446.7 °C이고 NBM 모분말을 사용한 경우는 172.2 pC/N, 0.35 °C,



(a) Variation of T_c , d_{33} and k_p



(b) Thermal stability

Fig. 8 The 0.7BFO-0.3BTO ceramics

519.1 °C이다. NBM 모분말을 사용해 만든 압전산화물은 CM 모분말을 사용해 만든 경우보다 T_c 는 16.2% 크게 증가하며 d_{33} , k_p 도 7.4%, 12.9% 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 micro 크기의 큰 Bi, Fe 입자와 nano 크기의 작은 BTO 입자를 사용해서 패킹 밀도가 증가하여 열처리 과정에서 고상반응이 더 잘 일어났기 때문에 화학적 불균일성이 적고 적절한 R/PC 상비율, 큰 입자 크기, 낮은 결합 농도, 높은 강유전 특성, 높은 절연 특성을 가졌기 때문으로 판단된다.

탈분극 온도(T_d)는 세라믹을 고온 환경에 적용하기 위해서 중요한 요소이다. 압전 특성의 열적 안정성을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 해당 온도에서 1시간 동안 세라믹을 유지한 후 실온으로 내린 뒤, 다시 1시간 동안 유지하고 샘플의 d_{33} 을 측정하였다. T_d (depoling temperature)는 상온 d_{33} 의 90% 이하로 내려가는 온도로 정하였다. NBM 모분말을 사용한 경우는 상온에서 480 °C까지 d_{33} 을 일정하게 유지하다가 T_c 부근인 500 °C에서 d_{33} 이 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 이는 480 °C까지 d_{33} 이 유지되고 있음을 보여주는 결

과로써 원자력 발전과 같이 300 °C 이상의 고온 환경에 노출된 설비의 감시 진단에 적용하기에 매우 적합한 특성을 보여주고 있다. 반면에 CM 모분말을 사용한 경우는 상온에서 300 °C까지 d_{33} 을 일정하게 유지하다가 350 °C에서 d_{33} 이 크게 감소하였다. 이는 화학적 불균일성이 크고 relaxor 성질을 가지는 PC 상이 많기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ + 1 mol% MnO₂ 압전세라믹을 전통적 고상반응법으로 제조시 마이크로 입자 크기의 Ba, Ti 모분말(CM)과 나노 입자 크기의 BTO 모분말(NBM)을 도입하였을 때 각각의 상 구조, 화학적 불균일성, 미세구조, 강유전, 압전 특성 등을 연구하였다. XRD 분석에 의하면 나노 크기의 BTO 입자가 포함된 NBM 모분말을 사용하면 R 상과 PC 상이 적절한 비율(46.4:53.6)로 MPB 영역이 형성되었으나 micro 크기의 CM 모분말을 사용하면 R 상이 잘 형성되지 않고 주로 PC 상이 형성됨을 확인할 수 있었다. BSE 이미지 분석을 통해서 NBM 모분말을 사용한 경우에 코어-셸 구조의 화학적 불균일 영역이 적어지고 불균일 영역 내에서도 원소의 농도 차이도 작은 것을 확인하였다. 또한 NBM 모분말을 사용한 경우에 7.07 μm로 큰 결정립 크기를 가지지만, CM 모분말을 사용한 경우에는 5.11 μm로 결정립 크기가 작은 것을 확인하였다. 온도에 따른 유전상수 그래프에서 NBM 모분말을 사용한 경우에 강유전 특성이 크게 나타나지만($\gamma = 1.41$), CM 모분말을 사용한 경우에는 relaxor 특성이 나타났다($\gamma = 1.67$). XPS 결과에서 피크 분석을 통해서 NBM 모분말을 사용한 경우에 V_r 결합 농도가 적은 것을 확인하였다. 또한 NBM 모분말을 사용한 경우에 V_r 결합 농도가 적기 때문에 절연 특성이 높게 나타났다($1.22 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 35 kV/cm). P - E 이력곡선, 양극선 변형 곡선에서 NBM 모분말을 사용한 경우는 $P_r = 23.1 \mu\text{C/cm}^2$, $S_{\text{neg}} = 0.9\%$ 로 CM 모분말을 사용한 경우보다 높은 값을 보여주었다. 적절한 비율의 MPB 영역 형성, 화학적 균일성, 최대 입자 크기, 높은 강유전, 절연 특성을 가지는 NBM 모분말을 사용한 경우에 d_{33} 은 172.2 pC/N로 비교적 높은 값을 나타냈고 T_C 는 519.1 °C로 CM 모분말을 사용하였을 때보다 크게 증

가하였다. 또한 NBM 모분말을 사용한 경우에 480 °C까지 d_{33} 을 일정하게 유지 가능하기 때문에 고온 환경에 적용 가능한 물질임을 확인하였다.

후 기

이 연구는 과학기술정보통신부 원자력연구개발사업의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. RS-2022-00144147)과 원자력연구원 자체사업의 지원을 받아 수행되었음.

References

- (1) Serridge, M. and Licht, T. R., 1987, Piezoelectric Accelerometer and Vibration Preamplifiers in Theory and Application Handbook, Brüel & Kjær, Nærum, Denmark.
- (2) Gautschi, G., 2002, Piezoelectric Sensorics: Force, Strain, Pressure, Acceleration and Acoustic Emission Sensors, Materials and Amplifiers; Springer: Berlin, Germany.
- (3) Duan, W. H., Wang, Q. and Quek, S. T., 2010, Applications of Piezoelectric Materials in Structural Health Monitoring and Repair: Selected Research Examples, Materials, Vol. 3, No, 12, pp. 5169~5194.
- (4) Baek, B. J., Heo, I. J. and Kim, J. O., 2021, In-plane and Out-of-plane Vibration of Piezoelectric Disc Transducers for Ultrasonic Sensors, Transactions of the Korean Society for Noise and Vibration Engineering, Vol. 31, No. 3, pp. 330~338.
- (5) Restriction of the Use of Certain hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS), EU-Directive 2002/95/EC, Official Journal of the European Union 2003, Vol. 46(L37), pp. 19~23.
- (6) Rödel, J. and Li, J. F., 2018, Lead-free Piezoceramics: Status and Perspectives. MRS Bulletin, Vol. 43, pp. 576~580.
- (7) Zheng, T., Wu, J., Xiao, D. and Zhu, J., 2018, Recent Development in Lead-free Perovskite Piezoelectric Bulk Materials, Progress in Materials Science, Vol. 98, pp. 552~624.
- (8) Wu, J., 2018, Advances in Lead-free Piezoelectric Materials, Springer, Singapore.
- (9) Wu, J., 2020, Perovskite Lead-free Piezoelectric

Ceramics, Journal of Applied Physics, Vol. 127, pp. 190901.

(10) Wang, X., Wu J., Xiao D., Zhu, J., Cheng, X., Zheng, T., Zhang, B., Lou, X. and Wang, X., 2014, Giant Piezoelectricity in Potassium-sodium Niobate Lead-free Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 136, No. 7, pp. 2905~2910.

(11) Panda, P. K. and Sahoo, B., 2015, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, Ferroelectrics, Vol. 474, No. 1, pp. 128~143.

(12) Ibn-Mohammed, T., Koh, S. C. L., Reaney, I. M., Acquaye, A., Wang, D., Taylor, S. and Genovese, A., 2016, Integrated Hybrid Life Cycle Assessment and Supply Chain Environmental Profile Evaluations of Lead-based (Lead Zirconate Titanate) Versus Lead-free (Potassium Sodium Niobate) Piezoelectric Ceramics, Energy & Environmental Science, Vol. 9, No. 11, pp. 3495~3520.

(13) Lee, M. H., Kim, D. J., Park, J. S., Kim, S. W., Song, T. K., Kim, M. H., Kim, W. J., Do, D. and Jeong, I. K., 2015, High-performance Lead-free Piezoceramics with High Curie Temperatures, Advanced Materials, Vol. 27, No. 43, pp. 6976~6982.

(14) Zheng, T. and Wu, J., 2015, Effects of Site Engineering and Doped Element Types on Piezoelectric and Dielectric Properties of Bismuth Ferrite Lead-free Ceramics, Journal of Materials Chemistry C, Vol. 3, No. 43, pp. 11326~11334.

(15) Cui, Y. F., Zhao, Y. G., Luo, L. B., Yang, J. J., Chang, H., Zhu, M. H., Xie, D. and Ren, T. L., 2010, Dielectric, Magnetic, and Magnetoelectric Properties of La and Ti Codoped BiFeO₃, Applied Physics Letters, Vol. 97, No. 22, p. 222904.

(16) Li, Y., Zheng, T. and Wu, J., 2021, Multiple Property Enhancement in Bismuth Ferrite-based Ferroelectrics by Balancing Nanodomain and Relaxor State, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 105, No. 2, pp. 1241~1252.

(17) Zhu, L. F., Zhang, B. P., Zhang, Z., C., Li, S., Wang, L. J. and Zheng, L. J., 2017, Piezoelectric, Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of (1-x) BiFeO₃-xBaTiO₃ Lead-free Ceramics Near Morphotropic Phase Boundary, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 29, No. 3, pp. 2307~2315.

(18) Park, Y. and Kim, H. G., 1997, Dielectric

Temperature Characteristics of Cerium-modified Barium Titanate Based Ceramics with Core-shell Grain Structure, Journal of American Ceramic Society, Vol. 80, No. 1, pp. 106~112.

(19) Hennings, D. and and Rosenstein, G., 1984, Temperature-stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 67, No. 4, pp. 249~254.

(20) Kumar, M. M., Srinivas, A. and Suryanarayana, S. V., 2000, Structure Property Relations in BiFeO₃/BaTiO₃ Solid Solutions, Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 2, pp. 855~862.

(21) Calisir, I. and Hall, D. A., 2018, Chemical Heterogeneity and Approaches to Its Control in BiFeO₃-BaTiO₃ Lead-free Ferroelectrics, Journal of Materials Chemistry C, Vol. 6, No. 1, pp. 134~146.

(22) Calisir, I., Amirov, A. A., Kleppe, A. K. and Hall, D. A., 2018, Optimisation of Functional Properties in Lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics through La³⁺ Substitution Strategy, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, No. 13, pp. 5378~5397.

(23) Zhou, C., Yang, H., Zhou, Q., Cen, Z., Li, W., Yuan, C. and Wang, H., 2013, Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of La-substituted BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics, Ceramics International, Vol. 39, No. 4, pp. 4307~4311.

(24) Lin, Y., Zhang, L., Zheng, W. and Yu, J., 2015, Structural Phase Boundary of BiFeO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BaTiO₃ Lead-free Ceramics and Their Piezoelectric Properties, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 26, No. 10, pp. 7351~7360.

(25) Zhu, L. F., Zhang, B. P., Li, S., Zhao, L., Wang, N. and Shi, X. C., 2016, Enhanced Piezoelectric Properties of Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Modified BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 664, pp. 602~608.

(26) Rai, R., Valente, M. A., Bdiqin, I., Kholkin, A. L. and Sharma, S., 2013, Enhanced Ferroelectric and Magnetic Properties of Perovskite Structured Bi_{1-x-y}Gd_xLa_yFe_{1-y}Ti_yO₃ Magnetoelectric Ceramics, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 74, No. 7, pp. 905~912.

(27) Zheng, T., Ding, Y. Wu, J., 2017, Effects of Oxide Additives on Structure and Properties of Bismuth Ferrite-based Ceramics, Journal of Materials Science:

Materials in Electronics, Vol. 28, pp. 11534~11542.

(28) Leontsev, S. O. and Eitel, R. E., 2009, Dielectric and Piezoelectric Properties in Mn-Modified (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, No. 12, pp. 2957~2961.

(29) Yang, H., Zhou, C., Liu, X., Zhou, Q., Chen, G., Li, W. and Wang, H., 2013, Piezoelectric Properties and Temperature Stabilities of Mn-and Cu-modified BiFeO₃-BaTiO₃ High Temperature Ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33, No. 6, pp. 1177~1183.

(30) Li, Q., Wei, J., Cheng, J. and Chen, J., 2016, High Temperature Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Mn-modified BiFeO₃-BaTiO₃ Lead-free Ceramics, Journal of Materials Science, Vol. 52, No. 1, pp. 229~237.

(31) Zhu, L. F., Zhang, B. P., Duan, J. Q., Xun, B. W., Wang, N., Tang, Y. C. and Zhao, G. L., 2018, Enhanced Piezoelectric and Ferroelectric Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ Lead-free Ceramics by Optimizing the Sintering Temperature and Dwell Time, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 38, No. 10, pp. 3463~3471.

(32) Cheng, S., Zhao, L., Zhang, B. P. and Wang, K. K., 2019, Lead-free 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ High-temperature Piezoelectric Ceramics: Nano-BaTiO₃ Raw Powder Leading to a Distinct Reaction Path and Enhanced Electrical Properties, Ceramics International, Vol. 45, No. 8, pp. 10438~10447.

(33) Zhang, G. D., Dai, J. Q., Zhang, G. Y. and Lu, Y. S., 2022, Enhanced Electrical Properties of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ Lead-free Ceramics Obtained by Optimizing the Calcination Temperature and Time, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 33, No. 13, pp. 10226~10233.

(34) Gobran, H. A., Ilić, N. and Mücklich, F., 2004, Effects of Particle Size and Pressure on the Reactive Sintering of RuAl Intermetallic Compound, Intermetallics, Vol. 12, No. 5, pp. 555~562.

(35) Ye, X., Li, Y., Ai, Y. and Nie, Y., 2018, Novel Powder Packing Theory with Bimodal Particle Size Distribution-application in Superalloy, Advanced Powder Technology, Vol. 29, No. 9, pp. 2280~2287.

(36) Zhou, C., Yang, H., Zhou, Q., Chen, G., Li, W. and Wang, H., 2012, Effects of Bi Excess on the Structure and Electrical Properties of High-temperature

BiFeO₃-BaTiO₃ Piezoelectric Ceramics, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 24, No. 5, pp. 1685~1689.

(37) Chen, J. and Cheng, J., 2014, Enhanced Thermal Stability of Lead-free High Temperature 0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃ Ceramics with Excess Bi content, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 589, pp. 115~119.

(38) Calisir, I., Amirov, A. A., Kleppe, A. K. and Hall, D. A., 2018, Optimization of Functional Properties in Lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Through La³⁺ Substitution Strategy, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, No. 13, pp. 5378~5397.

(39) Maurya, D., Thota, H., Nalwa, K. S. and Garg, A., 2009, BiFeO₃ Ceramics Synthesized by Mechanical Activation Assisted Versus Conventional Solid-state-reaction Process: A Comparative Study, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477, No. 1-2, pp. 780~784.

(40) Cheng, S., Zhang, B. P., Zhao, L. and Wang, K. K., 2018, Enhanced Insulating and Piezoelectric Properties of 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ Lead-free Ceramics by Optimizing Calcination Temperature: Analysis of Bi³⁺ Volatilization and Phase Structures, Journal of Materials Chemistry C, Vol. 6, No. 15, pp. 3982~3989.

(41) Wang, D., Wang, G., Murakami, S., Fan, Z., Feteira, A., Zhou, D., Sun, S., Zhao, Q. and Reaney, I. M., 2019, BiFeO₃-BaTiO₃: A New Generation of Lead-free Electroceramics, Journal of Advanced Dielectrics, Vol. 8, No. 6, p. 130004.

(42) Wang, G., Li, J., Zhang, X., Fan, Z., Yang, F., Feteira, A., Zhou, D., Sinclair, D. C., Ma, T., Tan, X., Wang, D. and Reaney, I. M., 2019, Ultrahigh Energy Storage Density Lead-free Multilayers by Controlled Electrical Homogeneity, Energy & Environmental Science, Vol. 12, No. 2, pp. 582~588.

(43) Bernardo, M. S., Jardiel, T., Peiteado, M., Mompean, F. J., Garcia-Hernandez, M., Garcia, M. A., Villegas, M. and Caballero, A. C., 2013, Intrinsic Compositional Inhomogeneities in Bulk Ti-doped BiFeO₃: Microstructure Development and Multiferroic Properties, Chemistry of Materials, Vol. 25, No. 9, pp. 1533~1541.

(44) Uchino, K. and Nomura, S., 1982, Critical Exponents of The Dielectric Constants in Diffused-phase-transition Crystals, Ferroelectrics, Vol. 44, No. 1, pp. 55~61.

(45) Li, C., Zheng, T. and Wu, J., 2021, Competitive

Mechanism of Temperature-dependent Electrical Properties in BiFeO₃-BaTiO₃ Ferroelectrics Controlled by Domain Evolution, *Acta Materialia*, Vol. 206, p. 116601.

(46) Ogihara, H., Randall, C. A. and Trolrier-McKinstry, S., 2009, Weakly Coupled Relaxor Behavior of BaTiO₃-BiScO₃ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, No. 1, pp. 110~118.

(47) Das, R. and Choudhary, R., 2019, Structure, Dielectric and Electrical Properties of Relaxor Lead-free Double Perovskite: Nd₂NiMnO₆, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 13, No. 1, pp. 1~11.

(48) Nayak, S., Venkateshwarlu, S., Budisuharto, A. S., Jørgensen, M. R. V., Borkiewicz, O., Beyer, K. A. and Pramanick, A., 2019, Effect of A-site Substitutions on Energy Storage Properties of BaTiO₃-BiScO₃ Weakly Coupled Relaxor Ferroelectrics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 102, No. 10, pp. 5919~5933.

(49) Behera, C., Choudhary, R. N. P. and Das, P. R., 2014, Structural and Electrical Properties of La-modified BiFeO₃-BaTiO₃ Composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25, No. 5, pp. 2086~2095.

(50) Tong, K., Zhou, C., Li, Q., Wang, J., Yang, L., Xu, J., Chen, G., Yuan, C. and Rao, G., 2018, Enhanced Piezoelectric Response and High-temperature Sensitivity by Site-selected Doping of BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 38, No. 4, pp. 1356~1366.

(51) Guo, Y., Xiao, P., Wen, R., Wan, Y., Zheng, Q., Shi, D., Lam, K. H., Liu, M. and Lin, D., 2015, Critical roles of Mn-ions in Enhancing the Insulation, Piezoelectricity and Multiferroicity of BiFeO₃-based Lead-free High Temperature Ceramics, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 22., pp. 5811~5824.

(52) Rahangdale, K. K. and Ganguly, S., 2022, Effect of Oxygen Vacancies on the Dielectricity of Ga Doped Equimolar BiMnO₃-BaTiO₃ Characterized by XPS Analysis, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 626, pp. 1~8.

(53) Taibi, A., Chaguetmi, S., Sánchez-Jiménez, P.

E., Perejón, A., García, J. E., Satha, H. and Pérez-Maqueda, L. A., 2021, Pure Perovskite BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics Prepared by Reaction Flash Sintering of Bi₂O₃-Fe₂O₃-BaTiO₃ Mixed Powders, *Ceramics International*, Vol. 47, No. 19, pp. 26947~26954.

(54) Fu, H. and Cohen, R. E., 2000, Polarization Rotation Mechanism for Ultrahigh Electromechanical Response in Single-crystal Piezoelectrics, *Nature*, Vol. 403, pp. 281~283.

(55) Jo, W., Dittmer, R., Acosta, M., Zang, J., Groh, C., Sapper, E., Wang, K. and Rödel, J., 2012, Giant Electric-field-induced Strains in Lead-free Ceramics for Actuator Applications – Status and Perspective, *Journal of Electroceramics*, Vol. 29, No. 1, pp. 71~93.

(56) Rojac, T., Bencan, A., Drazic, G., Sakamoto, N., Ursic, H., Jancar, B., Tavcar, G., Makarovic, M., Walker, J., Malic, B. and Damjanovic, D., 2017, Domain-wall Conduction in Ferroelectric BiFeO₃ Controlled by Accumulation of Charged Defects, *Nature Material*, Vol. 16, No. 3, pp. 322~327.

(57) Li, B., Zheng, T., Wei, X., Zhong, S., Li, Y. and Wu, J., 2022, Constructing Relaxor/ Ferroelectric Pseudocomposite to Reveal the Domain Role in Electrostrain of Bismuth Ferrite-Barium Titanate Based Ceramics, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 14, No. 16, pp. 18713~18722.

(58) Lee, M. H., Kim, D. J., Choi, H. I., Kim, M. H., Song, T. K., Kim, W. J. and Do, D. 2019, Thermal Quenching Effects on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ Ceramics, *ACS Applied Electronic Materials*, Vol. 1, No. 9, pp. 1772~1780.



Kyu-Hyun Park received his B.S. and M.S. in Materials Science and Engineering from POSTECH in 2014 and 2016. His research interests are in the area of sensors and piezoceramics.