액추에이터용 비납계 초기압전 세라믹스

DOI: 10.3938/PhiT.22.002

조 욱

Lead-free Incipient Piezoceramics for Actuator Applications

Wook JO

'Lead-free' has been one of the most frequently cited keywords in the piezoelectric community over the last two decades. Although the initial driving force for the research in the field was mostly imposed by the environmental regulations such as RoHS/WEEE, the recent discovery of so-called "incipient" piezoelectricity leading to a giant electric-field-induced strain has demonstrated itself that lead-free piezoceramics are highly competitive against their lead-containing counterparts due to their unique properties. This paper overviews the underlying mechanism and the current status on the development of lead-free incipient piezoceramics, followed by a brief perspective on the future direction.

서 문

압전이란 현상은 기계적 에너지와 전기적 에너지 간 상호전환을 가능하게 하는 물리적 현상으로 액추에이터, 센서, 나노positioners, 초음파 모터 등 다방면에 유용하게 활용되고 있다.^[1] 미국의 Innovative Research and Products사(社)가 조사한 2009년 통계에 따르면, 전 세계 압전 액추에이터 시장은 단일 규모만으로 66억 불에 이르고, 2014년까지 두 배 정도 더 큰 시장으로 성장할 전망이다.^[2] 그림 1에 제시한 것처럼 현

저자약력

조욱 박사는 서울대학교 공학 박사(2005)로서 2007년부터 독일 Technische Universität Darmstadt 재료과학과의 차세대 무연 압전 재료 개발 그룹의 책임연구교수로 재직 중이다. (jo@ceramics.tu-darmstadt.de)

Fig. 1. Expected growth of the global piezoelectric actuator market based on the statistics in 2009.^[1]

재 시장을 구성하는 주요 응용으로는 MEMS(Micro-Electro-Mechanical System) 및 카메라/현미경 등에 장착되는 액추에이터 모듈 등이 있다. 통계에서 한 가지 주목해 볼 점은 2009년 전체 액추에이터 시장의 3.8%를 차지하고 있는 자동차 연료분사 시스템 분야의 성장세이다(2014년까지 시장의 4.9% 규모까지 성장할 것으로 전망된다). 압전 연료분사 시스템은 해마다 더더욱 엄격해지는 자동차 배출 가스에 대한 규제에 효과적으로 대응할 수 있는 최적의 시스템으로, 디젤 엔진에 적용

REFERENCES

- [1] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997).
- [2] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang and J. Rödel, *J. Electroceram.* **29**, 71 (2012).

하는 경우 최대 30%의 연료 절감효과 및 25%의 이산화탄소 감소효과가 있는 것으로 알려져 있다.^[3] 즉, 환경과 에너지에 대한 관심이 나날이 증대되는 현실을 감안할 때, 압전 연료분사 시스템의 광범위한 사용은 필수 불가결한 선택이라 할 수 있다. 하지만, 현재 시스템에 사용되고 있는 거의 모든 액추에이터는 무게비로 60% 이상의 납을 함유한 PZT 계열의 재료를 기반으로 하기 때문에, 납의 사용에 대한 규제가 나날이 강화되고 있는 현실을 감안할 때 대체소재의 개발이 시급하다.

무연압전소재에 대한 연구는 일본에서 가장 먼저 시작되었다고 할 수 있다. 일본에서는 이미 한 세대 앞선 1976년에 오카자키 교수를 중심으로 한 신압전재료 조사 위원회가 구성되어 PZT를 대체할 수 있는 재료에 대한 광범위한 조사가 이루어졌다.^[4] 비록 조사결과가 부정적이었음에도 불구하고, 후속 연구가 지속적으로 뒤따랐고, 그 결과는 1991년 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) 시스템,^[5] 1999년 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT-BKT) 시스템^[6] 개발로 이어졌다. 나아가 2000년대에는 레조네이터(resonator)용으로 상용화가 가능한 Bi layer-structured 강유전 재료 개발 및 2004년 PZT에 버금가는 성능을 가진 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN)계 재료 개발^[7] 등의 성과로 이어졌다. 비록 2006년 7월 유럽에서 발효된 유해물질에 대한 환경규제인 RoHS(Restrictions on the use of Hazardous Substances)의 규제대상에서는 압전체에 사용되는 납의 경우 잠정적으로 규제 예외 조항으로 분류되어 있는 상황이지만, 차후 개발된 물질의 성능 개선 여부에 따라 언제든지 규제에 포함될 예정이다.

전 세계가 지난 20여 년간 무연 압전 소재를 개발하기 위해 쏟아 부은 다각적인 노력은 BNT 계열, KNN 계열 및 $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3\text{-Ba(Zr,Ti)}\text{O}_3$ (BCT-BZT)계^[8] 등의 대략 세 가지 시스템으로 요약할 수 있다. 물론, 이들 중 그 어느 시스템도 기존의 PZT계가 가진 다재다능함에는 미치지 못하지만, 일부 특화된 응용에 있어서는 PZT계를 대체할 충분한 가능성을 보인다는 점은 누구도 부인할 수 없다. 특히 BNT 계열의 무연 압전체 중 특정 조성의 경우 빠르고 큰 움직임을 요구하는 액추에이터로의 응용이 기대되는 거대변형이 보고되고 있는 바, 본 기고문에서는 이 거대 변형의 기구(mechanism) 및 특성에 대해 간략히 살펴봄으로써 향후 연구 방향 및 전망에 대해 논의해 보고자 한다.

본 문

1. 전기장에 의한 강유전 세라믹스의 변형기구

자연계에 존재하는 모든 유전체는 외부에서 가해지는 전기장에 의해 전기적인 분극을 일으키고, 그 분극의 결과 기계적으로 변형을 일으킨다. 이때 변형의 크기는 분극(polarization,

Fig. 2. Polarization and strain hysteresis loops of typical ferroelectric ceramics, obtained during a bipolar poling cycle. Microscopic origin in terms of domain wall motion is schematically illustrated.

P: 유전상수에 비례)의 제공에 비례하며 이를 전왜 변형(electrostrictive strain)이라 부른다. 대부분 유전체의 경우 낮은 유전상수 값으로 인해 그 변형 정도가 실용적으로 응용하기에는 미미한 수준이다. 하지만, 결정학적으로 단위격자(unit cell) 내 대칭중심이 없는 결정의 경우, 단결정일 때 외부 전기장에 대해 분극 값에 정비례하는 변형을 보이는데, 이를 압전 효과라 부른다. 전왜 변형의 경우 전기장의 방향과 관계없이 팽창만 하지만 압전 변형의 경우 전기장의 방향에 따라 팽창 또는 수축이 가능하고 그 변형 정도가 충분히 커서 실용적인 응용이 가능하다. 특히 외부에서 전기장을 가해 분극의 방향을 바꿀 수 있는 재료인 강유전체의 경우 다결정체의 형태로도 분극화(poling)라는 후처리를 공정을 통해 압전 효과를 구현할 수 있기 때문에 대부분의 산업적 압전 응용은 강유전 재료를 분극화해서 사용하고 있다.

강유전 재료의 외부 전기장에 대한 반응은 크게 분극의 변화 및 전체 치수의 변형으로 정리할 수 있다. 그림 2는 강유전 세라믹스를 대표하는 soft PZT 재료(PIC151, PI Ceramics,

REFERENCES

- [3] After Robert Bosch GmbH (<http://www.bosch-press.com/tbwebdb/bosch-usa/en-US/PressText.cfm?&nh000&Search00&id0385>)
- [4] Quoted from the invited talk by professor Takenaka at the ISAF, Santa Fe, USA (2008).
- [5] T. Takenaka, K.-I. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2236 (1991).
- [6] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38**, 5564 (1999).
- [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Nature **432**, 84 (2004).
- [8] W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009).

Germany)의 외부 전기장에 대한 분극 및 치수변형을 보여준다. 강유전 재료의 경우 소결을 마치고 냉각하는 과정에서 소위 큐리점(Curie point, 상유전과 강유전의 상경계)을 지날 때, 자발분극(spontaneous polarization)을 형성한다. 자발분극의 생성으로 높아진 전체 시스템의 에너지는 결정이 가진 대칭성이 허락하는 방향으로 무작위로 배열한 강유전 분역(ferroelectric domains)이 형성되면서 낮아진다. 이때, 시료의 거시적 분극 상태는 0으로 유지된다. 강유전 분역은 크게 180° 각도로 배열하는 좁은 의미의 강유전 분역과 180° 이외의 대칭성이 허락하는 각도로 배열하는 강탄성 분역(ferroelastic domains)으로 구분된다. 전자는 분극에 후자는 분극 및 치수변형 양자에 큰 영향을 준다(그림 1 참조). 시료에 전기장을 가하면, 애초 무작위로 배열한 분역들이 소위 분극전계(poling field, E_p)라고 부르는 값에 이르면서 전기장 방향으로 정렬하기 시작한다. 이때, 강탄성 분역의 재배열 결과 거시적 변형이 유도된다. 계속해서 전기장의 값을 증가시키면 재배열 가능한 분역의 수가 줄어들면서 분극 및 치수변형 값이 포화곡선을 그린다. 가해진 전기장을 제거해도 재배열한 분역들 중 일부를 제외한 대부분이 정렬된 상태를 유지하는데, 이때의 분극 및 치수변형을 잔류분극(remnant polarization, P_{rem}) 및 잔류변형(remnant strain, S_{rem})이라 부르고, 이 잔류 상태에 이르면 강유전체는 비로소 거시적으로 압전효과를 발현할 수 있다. 즉, 잔류분극 및 잔류변위의 값이 크면 클수록 재료의 분극화 정도가 더 높기 때문에 보다 우수한 압전특성을 나타낸다. 분극화 이후에는, 즉, 분극전기장 이상의 전기장이 가해진 이후에는 큐리점 이상으로 시료를 가열하지 않는 이상 유도된 압전 효과가 사라지지 않고, 가해 준 전기장의 방향에 따라 분극의 방향만이 변한다. 분극의 방향을 바꾸기 위해서는 항전기장(coercive field, E_c)이라고 부르는 세기 이상의 전기장이 필요하기 때문에 분극 및 변형 곡선은 이력(hysteresis)을 보인다.

여기서 한 가지 주목할 점은 실제로 사용되는 액추에이터는 일방향 사이클(unipolar cycle)에서 동작하기 때문에, 액추에이터 응용에 사용하는 변형은 단순히 최대변위(S_{max})와 잔류변위(S_{rem})의 차이 값으로 주어진다. 따라서 잔류변위의 값이 크면 클수록 압전특성은 향상되는 반면 재료가 발현할 수 있는 변형 값은 오히려 줄어든다고 할 수 있다. 따라서 다소 역설적인 얘기지만, 강유전 재료의 일방향 사이클 변형 정도는 압전성에 반비례한다고 할 수 있다. 액추에이터 응용에 사용되고 있는 대부분의 유연계 soft 강유전체의 경우 unipolar strain은 bipolar strain의 대략 절반 정도의 값을 가진다.

2. 초기압전 효과(Incipient piezoelectricity)

앞 장에서 논의한 것처럼 일반적인 강유전 재료는 분극화

(poling) 처리를 통해 강유전 분역들을 한 방향으로 정렬해 주면 영구 압전체(permanent piezoelectrics)로 사용할 수 있다. 분극화의 원리는 주지하다시피 분역의 재배열 결과 유도되는 분극량과 일치하는 전극에 유도된 전하들이 형성하는 탈분극전계(depolarization field)가 상쇄하는데 기인한다. 여기서 주목할 부분은 분극화의 결과 유도되는 영구 압전성은 없던 성질이 새로 만들어지는 것이 아니라 분극화 이전에도 이미 미세하게 존재하고 있었으나 그 배열이 무작위여서 정렬 과정을 통하지 않고는 외부로 드러나지 않을 뿐이라는 점이다. 엄밀하게 말해서 강유전 세라믹스는 분극화 이전이나 이후나 모두 압전체의 범주에 들어간다고 할 수 있다.

앞 장에서 언급했듯이 강유전 재료의 경우, 변형량을 향상시키는 것과 일반적인 압전 특성을 향상시키는 것은 상충관계(trade-off relationship)에 있다. 극단적인 예로 특정 재료가 가진 최대의 변형량을 얻기 위해서는 분극화를 통해 유도된 압전성이 전기장의 제거와 함께 완전히 사라져 잔류변형이 0이 되는 상태를 구현하면 된다는 의미다. 큐리점보다 조금 높은 온도에서 $BaTiO_3$ (BT)와 같은 상온 강유전체에 전기장을 가하는 경우를 생각해 보자. 이 온도에서 BT는 상유전(paraelectric) 상태이다. 하지만, Landau-Ginzburg-Devonshire(LGD) 현상학적 모델이 이미 예측하고, $BaTiO_3$ 단결정을 통해 실험적으로 검증된 것처럼 특정 세기 이상의 전기장이 가해지면 상유전에서 강유전으로 상전이가 일어난다.^[2] 그림 3은 실제 LGD 모델을 이용해서 큐리점보다 조금 높은 온도에서 예측된 분극 및 변위 이력 곡선이다. 전기적 사이클 과정 중 가역적으로 반복되는 상유전과 강유전 간의 상전이를 이중 분극 이력곡선(double polarization hysteresis)을 통해 확인할 수 있다. 여기서 한 가지 주의할 것은, 이중 분극 이력곡선은 통상적으로 알려진 것과 달리 재료의 반강유전성(antiferroelectricity)에 대한 필요충분조건이 아니라는 점이다. 즉, 전기장이 가해지지 않은 상태에서는 어떠한 형태이든 거시적으로 상유전 상태를 유지하다가 특정 세기 이상의 전기장에 가해질 때 강유전 상이 유도될 수 있는 재료에서는 언제든지 이중 분극 이력곡선을 관찰할 수 있다는 의미이다. 이중 분극 이력곡선을 수반하는 상전이는 앞서 언급한 것처럼 잔류변형이 없어 일방향 사이클에서 재료가 가질 수 있는 최대 변형값을 수반한다. 그림 3에 제시된 것과 같은 분극/변형 이력곡선을 보이는 재료들에서는 아예 없거나 무시할 수 있을 정도로 작은 압전특성이 전기장의 인가와 함께 증폭되는데, 이런 의미에서 이들 재료를 통칭하여 초기압전(incipient piezoelectric) 세라믹스라고 부른다.^[2]

초기압전 효과는 상유전 또는 반강유전과 강유전 사이의 가역적 상전이를 통해 기존 강유전 압전 재료에서 기대하기 힘

Fig. 3. Polarization and strain hysteresis loop predicted by Landau-Ginzburg-Devonshire model at a temperature slightly above T_0 .

든 수준의 높은 변형을 보장한다. 하지만, 일반적인 상유전/강유전 간 상전이를 통한 초기압전 효과의 경우 온도 증가에 따른 상전이 전기장값의 증가폭이 너무 크기 때문에^[9] 현실적으로는 아주 좁은 온도 영역에서만 높은 변형 값을 구현할 수 있다. 반강유전/강유전 간 상전이를 통한 초기압전체의 경우 상전이 과정에서 큰 부피변화를 동반하기 때문에^[10] cycling 과정에서 기계적 안정성이 떨어지므로 액추에이터로의 응용에는 다소 부적합한 측면이 있다. 반면, 다음 장에서 소개할 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)에 기반한 초기압전 효과는 상대적으로 우수한 온도 안정성과 cycling에 대한 기계적 안정성 등으로 인해 향후 액추에이터로의 응용이 크게 기대된다.

3. 거대변형을 동반한 무연 초기압전 세라믹스

BNT-BT 시스템은 1991년 Takenaka 등^[5]에 의해 보고된 대표적 무연 압전 시스템으로 두 가지 흥미로운 이슈로 지금까지도 많은 연구가 진행되고 있다. 첫 번째 이슈는 BNT에 6~7 mol%의 BT를 고용할 때 형성되는 것으로 알려져 있는 상경계(MPB, morphotropic phase boundary)의 결정학적 정체성 및 특성에 대한 것이고, 두 번째 이슈는 반강유전상이 순수 BNT에서 대략 85BNT-15BT에 이르는 넓은 조성 영역에서 고온상으로 존재한다는 것에 대한 사실 여부이다. 현재 두 가지 이슈에 대한 논란은 BNT-BT 시스템이 완화형 강유전체임이 밝혀지면서 어느 정도 잦아드는 분위기이지만,^[11] 여전히 소위 상경계 근처의 조성들에서 관찰되는 전기장의 세기에 따른 복잡한 상전이 거동에 대해서는 이해가 부족한 상태이고, 다양한 측정 기술을 통한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[12-14]

현재 논의의 중심인 초기압전성에 기인한 거대변형은 Zhang 등^[15-17]에 의해 (94-x)BNT-6BT-xKNN 시스템에서 처음 보고되었다. 이들은 소위 상경계 조성으로 알려진 94BNT-6BT의 BNT를 KNN으로 점진적으로 치환하면서 변형 이력 곡선의 변화를 분석하던 중, 그림 4(a)에서 보는 것처럼 2 mol%의 KNN이 치환되는 경우 홀연히 ~0.45%의 거대 변형이 유도

Fig. 4. (a) Electric-field-induced bipolar strain of selected compositions in BNT-BT-KNN system, manifesting the appearance of giant strain, and (b) Temperature-dependent dielectric permittivity of poled 94BNT-6BT with three representative strain behaviors below, near, and above the depolarization temperature (T_D).

됨을 관찰하였다. 나아가 KNN을 추가적으로 치환하는 경우 전체 변형의 규모가 이력의 감소와 함께 점차 줄어들면서 변형 기구가 전왜 변형 특성으로 수렴함을 추가로 확인하였다.^[18] 최초 보고 당시에는 거대변형의 기구에 대해 이해가 부족했기 때문에 거대변형이 반강유전과 강유전 사이의 가역적 상전이에 기인하는 것으로 제안하였으나, 이후 추가적으로 진행된 체계적인 연구를 통해 이 거대변형이 상유전과 강유전 사이의 가역적 변화에 기인하는 것이고,^[19] 다음 장에 자세히 설명한 것처럼 이 상유전상은 KNN의 치환을 통해 BNT-BT 시스템의 고온 에르고딕 완화형 강유전상이 상온으로 유도된 것임이 밝혀졌다.^[11]

여기서 잠깐 BNT-BT-KNN 시스템에 대한 보다 명확한 이해를 위해 완화형 강유전체에 대해 간략하게 확인해 보자. 그림 5는 완화형 강유전체를 고온에서 소위 탈분극 온도(T_D , depolarization temperature)라고 부르는 온도 이하로 냉각한

REFERENCES

- [9] W. Merz, Phys. Rev. **91**, 513 (1953).
- [10] S.-E. Park, M.-J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **82**, 1798 (1997).
- [11] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, A. J. Bell and J. Rödel, J. Appl. Phys. **110**, 074106 (2011).
- [12] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, J. Appl. Phys. **109**, 014110 (2011).
- [13] W. Jo and J. Rödel, Appl. Phys. Lett. **99**, 042901 (2011).
- [14] C. Ma, H. Guo, S. Beckman and X. Tan, Phys. Rev. Lett. **109**, 107602 (2012).
- [15] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg and J. Rödel, Appl. Phys. Lett. **91**, 112906 (2007).
- [16] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.-J. Kleebe and J. Rödel, J. Appl. Phys. **103**, 034107 (2008).
- [17] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg and J. Rödel, J. Appl. Phys. **103**, 034108 (2008).
- [18] S.-T. Zhang, A. B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel and D. Damjanovic, Adv. Mater. **21**, 4716 (2009).
- [19] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel and D. Damjanovic, J. Appl. Phys. **105**, 094102 (2009).

후 분극화 처리를 하고 다시 탈분극 온도 이상으로 가열하는 과정에서 미세조직적으로 일어나는 일련의 상황을 개략적으로 보여준다. 입방(cubic) 결정상을 가지는 고온에서는 재료가 상유전 상태에 있는데, 차츰 냉각되어 최초의 전기 쌍극자(electrical dipole)가 형성되는 온도인 번즈 온도(T_B , Burns temperature)^[20,21]에 이르면, 유전상수가 증가하면서 상유전에서는 나타날 수 없는 복굴절 등과 같은 성질이 발현되기 시작한다. 상유전과 뚜렷이 구분되는 이 상태의 재료를 에르고드 완화체(ER, ergodic relaxor)라고 부른다. 에르고드 완화체는 전기 쌍극자와 열에너지의 상호작용의 결과에 따라 그 특성이 결정된다. 온도가 낮아지면 열에너지는 계속해서 감소하는 반면 전기 쌍극자의 밀도는 증가하기 때문에, 전기 쌍극자간 연관성(correlation)이 증가하면서 재료 내부에 동일한 방향으로 정렬된 전기 쌍극자의 모임인 수 나노미터 크기의 극나노영역(polar nano region)이 형성되기 시작한다.^[22] 극나노영역이 형성되기 시작하면서 유전상수 값에 주파수 의존성이 뚜렷이 나타나기 시작한다. 이 유전상수 값의 주파수 의존성은 극나노영역의 크기 및 분포에 밀접한 관련이 있는데, 일반적으로 크기가 크고 분포가 넓을수록 주파수 의존도는 더 커진다. 극나노영역이 일정 크기 이상이 되면서 측정 주파수에 반응하지 못하는 극나노영역의 수가 증가하게 되는데, 그 결과 주파수에 의존하는 유전상수 최대값이 나타나게 된다. Viehland 등^[23,24]은 극나노영역의 속도론을 연구하는 과정에서 극나노영역의 활성화 에너지가 Vogel-Fulcher 관계식으로 예측되는 냉각온도(T_{VF} , Vogel-Fulcher temperature)라고 불리는 특정온도에 이르면 발산함을 실험적으로 보여주었고, 이 온도 이하에서의 상(phase)을 비에르고드 완화체(NR, nonergodic relaxor)라고 명명했다.

원리적으로 에르고드 및 비에르고드 완화체를 각각 물과 얼음에 비유하면 그 차이를 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 에르고드 완화체는, 물분자가 끊임 없는 병진 운동을 하고 있음에도 불구하고 거시적인 물의 상태를 온도의 함수로 묘사할 수 있는 것처럼, 통계적으로 처리 가능한 동적인 극나노영역을 가진 시스템으로 이해하면 된다. 반면에, 비에르고드 완화체의 경우 얼음을 구성하는 물분자 같이 공간적으로 정적인 극나노영역을 가진 시스템이라고 할 수 있다. 실용적인 측면에서 두 완화체의 결정적인 차이점은, 비에르고드 완화체의 경우 외부에서 인위적으로 전기장을 가하면 비가역적으로 강유전체로의 상전이를 일어난다는 점이다.^[25,26] 이는 비에르고드 완화체의 경우 분극 이력 곡선만으로는 일반적인 강유전체와 구분할 수 없음을 의미한다. 유도된 강유전상은 재료를 탈분극 온도(현상학적으로 냉각온도와 밀접한 연관을 가지고 있지만, 정확하게 일치할 필요는 없다.^[2]) 이상으로 가열해 주어야만 제거할

Fig. 5. Schematic illustration summarizing the current understanding of relaxor ferroelectrics (PE: paraelectric, ER: ergodic relaxor, NR: nonergodic relaxor, FE: ferroelectric).

수 있다. 하지만, 에르고드 완화체의 경우 구성하고 있는 극나노영역의 동적 특성으로 인해 특정 크기 이상의 전기장이 인가되면 쉽게 강유전상으로 전이되지만, 전기장을 제거하면 이내 처음 에르고드 완화체로 되돌아간다(그림 5 우측 하단 inset diagram 참고).

그림 4(b)는 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT의 분극 처리 후 측정된 온도에 따른 유전상수 변화 및 온도에 따른 변형 이력 곡선이다. 비에르고드 완화체인 94BNT-6BT가 분극 처리 후 강유전상으로 전이했음을 억제된 유전상수의 주파수 의존성 및 전형적인 나비모양 변형 곡선을 통해 확인할 수 있다. 여기서 분극 처리된 94BNT-6BT를 탈분극 온도 이상으로 가열해서 측정된 변형 이력 곡선을 주목해보자. 이 온도 영역에서 재료의 상태는 에르고드 완화체인데, 그 변형 이력 곡선의 모양이 92BNT-6BT-2KNN의 그것과 정확하게 일치함을 확인할 수 있다. 이는 BNT를 KNN으로 치환하는 과정에서 발

REFERENCES

- [20] G. Burns and F. Dacol, Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).
- [21] V. Westphal, W. Kleemann and M. Glinchuk, Phys. Rev. Lett. **68**, 847 (1992).
- [22] L. E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [23] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [24] D. Viehland, M. Wuttig and L. E. Cross, Ferroelectrics **120**, 71 (1991).
- [25] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc and A. Levstik, Phys. Rev. B: Condens. Matter **60**, 6420 (1999).
- [26] S. Schaab and T. Granzow, Appl. Phys. Lett. **97**, 132902 (2010).

Fig. 6. State of the art in the accomplished strain behaviors via incipient piezoelectricity in comparison with that of commercial soft PZT (PIC151, PI Ceramics, Germany) and textured KNN.^[7]

견된 거대변형이 화학적 치환으로 인한 탈분극 온도의 감소와 밀접한 연관성을 가지고 있음을 시사한다. 실제로 거대변형을 나타내는 조성의 탈분극 온도가 상온보다 조금 아래 있음이 BNT-BKT-ST 시스템에서 실험적으로 관찰된 바 있다.^[27]

무연 초기압전 세라믹스 연구의 현재와 미래

처음 BNT-BT-KNN 시스템에서 거대 변형이 보고된 이후, 커뮤니티에서 주요 쟁점이 된 이슈는 발견된 거대 변형을 실용적으로 사용하기에는 유도하는 데 필요한 전기장의 세기 및 결과적으로 수반되는 이력(hysteresis)이 너무 크다는 점이었다. 물론 큰 이력은 단순히 스위치적인 on/off 형태의 액추에이터 응용만을 고려한다면 그다지 문제가 되지 않겠지만, 인가전압이 높다는 점은 어떤 응용을 고려하든 궁극적으로 문제의 소지가 다분하다. 따라서 지난 5년 정도의 시간 동안 거대 변형의 기구를 명확히 밝히려는 노력과 병행해서 제기된 문제들을 해결하기 위해 다양한 노력이 시도되었다. 후속된 대부분의 연구는 크게 두 가지 방향으로 정리할 수 있다. 첫째는 다양한 dopants를 활용해서 극나노영역의 성질을 바꾸려는

시도이고,^[28-30] 다른 한 방향은 core-shell 구조^[31] 및 세라믹-세라믹 복합체^[32] 제조 기술을 활용하는, 세라믹스의 미세조직 재단을 통한 물성의 최적화다. 전자의 경우 그림 6에 정리된 것처럼 지난 몇 년간 큰 결실이 있었고, 현재는 70BNT-18BT-12KNN^[33] 또는 72BNT-28ST^[34] 등과 같이 3 kV/mm 정도의 전계에서 이미 상업용 soft PZT의 성능에 버금가는 재료가 개발되기에 이르렀다. 특히 72BNT-28ST의 경우 92BNT-6BT-2KNN과 비교할 때, 이력 또한 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있는데, 현재 이 재료에서 어떤 이유로 이력이 현저히 감소했는지를 이해하고 제어하기 위한 체계적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편, 후자의 경우 아직 연구 초기 단계로 전자에 비해 성과물이 부족하지만,^[2,35] 일련의 고무적인 선행연구 결과로 비춰볼 때, 무연 초기압전 재료가 가진 많은 문제점들을 해결해 줄 수 있는 잠재력을 가지고 있다는 점에서 커뮤니티의 관심이 나날이 커지고 있다. 지금의 연구 추세를 감안하면, soft PZT를 대신해서 무연 초기압전 재료를 장착한 액추에이터를 시장에서 볼 날이 멀지 않았다.

REFERENCES

- [27] K. Wang, A. Hussain, W. Jo and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 2241 (2012).
- [28] W. Jo, E. Erdem, R.-A. Eichel, J. Glaum, T. Granzow, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.* **108**, 014110 (2010).
- [29] W. Jo *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 2107 (2011).
- [30] W. Jo, J. Rödel, J.-S. Lee, Y.-H. Baik and C. Park, *Funct. Mater. Lett.* **3**, 41 (2010).
- [31] S.-Y. Choi, S.-J. Jeong, D.-S. Lee, M.-S. Kim, J.-S. Lee, J. H. Cho, B. I. Kim and Y. Ikuhara, *Chem. Mater.* **24**, 3363 (2012).
- [32] D.-S. Lee, S.-J. Jeong, E.-C. Park and J.-S. Song, *J. Electroceram.* **17**, 505 (2006).
- [33] Y. Wang, A. B. Kouna Njiwa and C. Hoffmann (Germany, 2011).
- [34] Y. Hiruma, Y. Imai, Y. Watanabe, H. Nagata and T. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 262904 (2008).
- [35] D. S. Lee, D. H. Lim, M. S. Kim, K. H. Kim and S. J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 062906 (2011).