

“Lead-free” Piezoelectric Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ Single Crystals with Electromechanical Coupling Factor (k₃₃) Higher Than 0.8

Jong-Yeb Lee*, Hyun-Taek Oh*, and Ho-Yong Lee**[†]

*Ceracomp Co., Ltd., Cheonan 336-708, South Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon University, Asan 331-979, South Korea

(Received September 17, 2014; Revised October 23, 2014; Accepted October 24, 2014)

0.8 이상의 전기기계결합계수(k₃₃)를 가지는 고효율 무연 압전 Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정

이종엽* · 오현택* · 이호용**[†]

*(주)세라컴

**선문대학교 신소재공학과

(2014년 9월 17일 접수 ; 2014년 10월 23일 수정 ; 2014년 10월 24일 채택)

ABSTRACT

Orthorhombic Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystals are fabricated using the cost-effective solid-state single crystal growth (SSCG) method; their dielectric and piezoelectric properties are also characterized. Measurements show that (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystals have an electromechanical coupling factor (k₃₃) higher than 0.83, piezoelectric charge constant (d₃₃) of about 400 [pC/N], and piezoelectric voltage constant (g₃₃) higher than 50 [x10⁻³ Vm/N]. The transition temperature (T_{OT}) of the (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystals between orthorhombic and tetragonal phases is also observed to be about 61°C. Because their electromechanical coupling factor (k₃₃) and piezoelectric voltage constant (g₃₃) are higher than those of soft PZT ceramics, it is expected that (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystals can be used as “lead-free” piezoelectric materials in many piezoelectric applications.

Key words : Piezoelectric, Lead-free, Single crystals, Electromechanical coupling factor

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 계열의 다결정 세라믹스(Polycrystalline ceramics)는 현재까지 다양한 압전 응용 분야에 주로 사용되어 왔다.¹⁾ 압전 PZT 세라믹스는 특히, 압전 착화 소자, 초음파 모터, 압전 스피커, 압전 센서, 압전 액추에이터, 압전 트랜스포머, 의료용 초음파 진단기와 군수용 SONAR 등의 다양한 응용 부품에 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 압전 PZT 세라믹스에 포함된 납(Pb)의 유해성으로 인한 환경 문제에 대한 관심이 높아지면서, PZT 세라믹스를 대체할 수 있는 무연(Lead-free) 압전 재료의 개발이 일본, 유럽과 한국을 중심으로 활발하게 진행되어 왔다.²⁻⁴⁾ 특히, 유럽과 일본 등에서 유해한 납(Pb)을 포함하는 PZT 세라믹스에 대한 사용 규제 가능성이 높아지고 있어, PZT 세라믹스를 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹스의 개발은 향후 각종 첨단 전자 기기의 사업화에도 큰

영향을 미칠 전망이다.

현재까지 PZT 세라믹스를 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹스를 개발하기 위해서, 텅스텐-브론즈 구조, 비스무스 레이어 구조와 페로브스카이트 구조 등의 다양한 다결정체 세라믹스들이 연구되었다. 그러나 현재까지 개발된 무연 압전 세라믹스들은 PZT-5H 세라믹스에 비하여 유전 및 압전 특성이 상대적으로 낮거나 또는 양산 제조 공정의 어려움으로 인하여 PZT 세라믹스를 대체하기는 어려운 실정이다. 최근에는 무연 압전 세라믹스들의 낮은 유전 및 압전 특성을 극복하기 위하여, 고성능의 결정 배향형(Textured) 세라믹스나 단결정(Single crystals)을 개발하여 PZT 세라믹스를 대체하려는 시도가 진행되었다. 이전의 많은 연계 PMN-PT 단결정의 연구 결과들에서 밝혀진 것과 같이,⁵⁻⁷⁾ 무배향된(Randomly oriented) 입자들로 구성된 일반적인 다결정체 압전 세라믹스에 비하여 무연 결정 배향형 세라믹스나 단결정은 매우 높은 압전 상수와 전기기계결합계수를 보일 것으로 예상된다. 그리고 최근에 개발된 KNN 계열 단결정은 예상한 것과 같이 0.8 이상의 높은 전기기계결합계수(k₃₃)를 보이는 것으로 보

[†]Corresponding author : Ho-Yong Lee

E-mail : hlee@sunmoon.ac.kr

Tel : +82-41-530-2366 Fax : +82-41-584-2367

고되었다.⁸⁻¹⁰⁾ 그러나 일반적으로 KNN 계열 등과 같은 단결정 압전 재료는 단결정 제조 공정의 어려움으로 그 가격이 일반적인 다결정체 PZT 세라믹에 비하여 수 배에서 수십 배 이상 높아서, 다결정 압전 재료를 대체하기는 어려운 있는 실정이다.

본 연구에서는 플럭스 법(Flux method) 또는 브릿지만 법(Bridgman method) 등과 같은 일반적인 단결정 성장법에 비하여 단결정 제조 가격이 낮고 대량 생산이 가능한 고상 단결정 성장법(Solid-state single crystal growth [SSCG] method)을 이용하여,^{7,11)} 고효율 무연 압전 단결정 개발을 시도하였다. 무연 압전 단결정 조성으로는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정을 선택하였고, BaTiO_3 종자 단결정을 이용하여 고상 단결정 성장법으로 제조하였다. 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정의 유전 및 압전 특성을 측정 및 평가하였고,^{6,7,12)} 기존의 압전 PZT 다결정 세라믹스와 비교하였다. 본 연구를 통하여, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정의 우수한 유전 및 압전 특성을 확인하였고 향후 고성능 무연 압전 재료로 사용될 수 있는 가능성을 보였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 무연 압전 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정은 고상 단결정 성장법(solid-state single crystal growth (SSCG) method)을 이용하여 제조되었다. 먼저 BaCO_3 , TiO_2 와 ZrO_2 를 원료 분말을 이용하여, 일반적인 소결 공정을 통하여 다결정 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 세라믹스를 제조하였다. 각 원료 분말들을 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 조성으로 정량한 다음, 볼 밀링 공정을 이용하여 24 시간 동안 혼합하였고, 건조 후에 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다. 하소된 분말들은 2차 볼 밀링 하였고, 건조 후에 일축 가압 성형하고 소결하였다. 1차 소결 후에 BaTiO_3 종자 단결정을 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 소결체 위에 두고, 고상 단결정 성장을 위한 2차 열처리를 하였다.

단결정 성장 열처리 공정 중에 BaTiO_3 종자 단결정은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 다결정체 안으로 연속적으로 성장하였고, 결과적으로 $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ 크기 이상의 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정이 제조되었다. 고상 단결정 성장법에서는 단결정 제조 공정 중에 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 상의 용융(melting)이 일어나지 않았기 때문에, 제조된 단결정 내에 조성 구배가 관찰되지 않았으며 화학적으로 균일하였다. 제조된 $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ 크기 이상의 단결정을 $4 \times 4 \times 0.5 \text{ (t) m}^3$ 크기의 판상형 단결정과 $2 \times 2 \times 6 \text{ (t) m}^3$ 크기의 사각기둥형 단결정으로 절단하였고, 절단된 단결정 판위에 진공 증착법을 이용하여 Au 전극을 형성하였다. 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정의 유전 및 압전 특성은 IEEE 표준^{10,11)}에 따라서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고상 단결정 성장법으로 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정

Fig. 1은 고상 단결정 성장법으로 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정을 보여 준다. 시편 중앙부에 BaTiO_3 종자 단결정이 있고, BaTiO_3 종자 단결정은 단결정 성장 열처리 공정 중에 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 다결정체 안으로 연속적으로 성장하였다. 열처리 공정 후에는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 다결정체 안에서 $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ 크기 이상의 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정이 제조되었다. 고상 단결정 성장법에서는 단결정 성장은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 상의 용융(melting) 온도 이하에서 일어나기 때문에, 성장한 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정 주위의 다결정체 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 세라믹스의 형상이 유지가 되었다. 그리고 단결정 성장 열처리 공정 후에도 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정과 다결정체에서는 조성 구배가 관찰되지 않았으며 화학적으로 균일하였다.

Fig. 2는 고상 단결정 성장법으로 제조된 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$

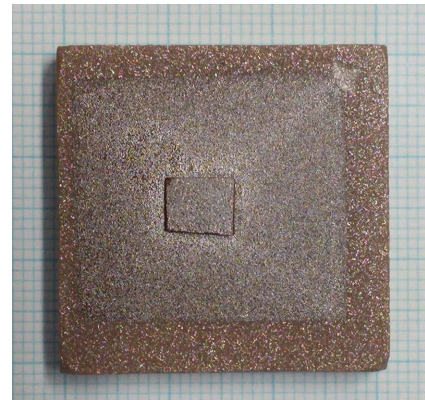


Fig. 1. A (001) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ single crystal grown by the solid-state single crystal growth (SSCG) method.

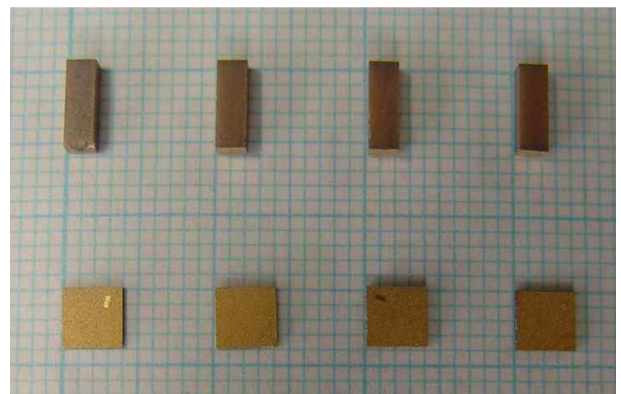


Fig. 2. (001) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ single crystal bars and plates with sputtered Au electrode for dielectric and piezoelectric measurements.

단결정(Fig. 1)을 절단하여 제조된 유전 및 압전 물성 측정용 시편의 사진이다. Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 유전 및 압전 특성을 평가하기 위해서, Fig. 2와 같이 판상형(두께 모드 측정용 시편[4 × 4 × 0.5 (t) mm³])과 사각기둥형(33 모드 측정용 시편[2 × 2 × 6 (t) mm³]) 단결정 시편들을 각각 제조하였다. 그리고 (001) 단결정과 (011) 단결정을 각각 제작하여, 결정 방향에 따른 단결정의 물성 변화도 관찰하였다.

3.2. 사방정계 Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 분극 특성

Fig. 3은 판상형 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정(Fig. 2)을 이용하여, 전기장 변화에 따른 분극 특성(Polarization)의 변화를 관찰하였다. Fig. 3에서 포화 분극 값(Saturated polarization, P_S)은 28.5 (kV/cm²) 정도 이었고, 잔류 분극 값(Remanent polarization, P_r)은 13.5 (kV/cm²) 정도로 관찰되었다. 그리고 항전계(Coercive electric field, E_C)는 1.5 kV/cm 정도로 측정되었다. (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정은 항전계가 일반적인 PZT 세라믹스에 비하여 상당히 낮은 값을 보였다.

3.3. 사방정계 (001)과 (011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 유전 및 압전 특성

Table 1에서 사방정계 (a) (001)과 (b) (011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정들의 유전 및 압전 특성 값들을 정리하였다. Table 1(a)에서 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정은 전기기계결합계수(k₃₃)가 0.83 이상, 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d₃₃)는 약 400 [pC/N], 그리고 압전 상수

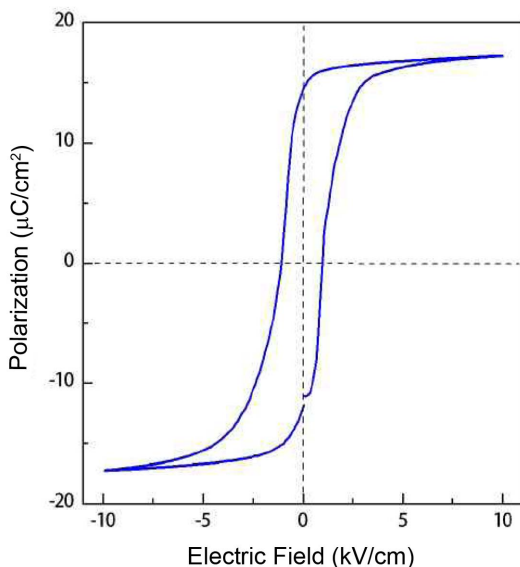


Fig. 3. Polarization of an orthorhombic (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal plate [4 × 4 × 0.5(t) mm³] with electric field.

(Piezoelectric voltage constant, g₃₃)는 약 50 [× 10⁻³ Vm/N] 정도로 측정되었다. 이러한 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 높은 전기기계결합계수(k₃₃)와 압전 상수(piezoelectric voltage constant, g₃₃)는 일반적인 PZT 다결정체 세라믹보다 더 높은 값을 보였다. 따라서 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정은 다양한 압전 응용 분야에서 연계 압전 PZT 세라믹스를 대체할 수 있는 가능성을 보였다.

Table 1(b)에서 사방정계 (011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정은 전기기계결합계수(k₃₃)가 0.59 정도, 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d₃₃)는 약 115 [pC/N], 그리고 압전 상수(Piezoelectric voltage constant, g₃₃)는 약 28 [× 10⁻³ Vm/N] 정도로 측정되었다. Table 1(a)의 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정이 우수한 유전 및 압전 특성을 보인 것에 비하여, 사방정계(011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정이 낮은 전기기계결합계수(k₃₃)와 압전 상수들을 보이는 이유는 사방정계 상(Orthorhombic phase)의 자발 분극 방향이 (011) 방향이기 때문으로 생각된다. 이전에 연계 PMN-PT 압전 단결정에서 실시된 도메인 공학(Domain engineering) 연구에서 밝혀진 것과 같이, 단결정의 결정 방향이 자발 분극 방향과 같은 방향인 경우에는 다른 결정 방향에 비하여 크게 낮은 유전 및 압전 특성을 보인 것과 일치한다.⁵⁾

따라서 사방정계 Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 경우 다른 결정 방향에 비하여 높은 유전 및 압전 특성을 보이는 (001) 방향의 단결정을 활용하는 것이 효과적인 것으로 확인되었다.

3.4. 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 온도에 따른 유전 및 압전 특성 변화

Fig. 4는 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 유전 상수 변화를 보여준다. 상온에서부터 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정을 가열하는 경우, 유전 상수가 연속적으로 증가하다가 61°C에서 유전 상수가 최대가 되고 다시 유전 상수가 감소하였다. 그리고 온도 109°C 부근에서 다시 유전 상수가 최대로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 사방정계(Orthorhombic) 상과 정방정계(Tetragonal) 상간의 상전이 온도(T_{OT})가 61°C로 관찰되었고, 정방정계(Tetragonal) 상과 입방정계(Cubic) 상간의 상전이 온도(T_C)는 109°C로 관찰되었다.

Fig. 5는 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 전기기계결합계수(k₃₃)의 변화를 보여준다. 상온에서부터 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정을 가열하는 경우, 전기기계결합계수(k₃₃)는 연속적으로 증가하다가 61°C에서 최대가 되었다. 그리고 61°C를 기준으로 61°C를 넘어서는 경우 전기기계결합계수(k₃₃)가 급

Table 1. Dielectric and Piezoelectric Properties of Orthorhombic (a) (001) and (b) (011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ Single Crystal Bars [$2 \times 2 \times 6(t) \text{ mm}^3$] at Room Temperature(a) (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal bars.

d_{33} Mode	[001] BT-6BZ Single Crystal Bars - Poled along the [001] axis						
		11	12	13	14	Average	STDEV.
Thickness	mm	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00
Width	mm	2.00	2.00	2.00	2.00	2.0	0.00
Length	mm	2.00	2.00	2.00	2.00	2.0	0.00
Density	g/cm ³	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	0.00
Capacitance	nF	0.0050	0.0050	0.0051	0.0050	0.0050	0.0000
$\tan \delta$	/	0.006	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002
f_r	kHz	217.43	217.43	217.43	217.43	217.43	0.00
f_a	kHz	370.62	366.84	366.84	363.10	366.85	3.07
Z_r	kOhm	1.45	3.74	3.66	1.12	2.49	1.40
K_3^{-1}	/	840	852	858	852	851	7
k_{33}	/	0.836	0.832	0.832	0.828	0.83	0.00
d_{33}	pC/N	395	396	397	394	396	2
g_{33}	$\times 10^{-3} \text{ V m/N}$	53	52	52	52	53	0
s_{33}^D	$\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	9.0	9.2	9.2	9.4	9.2	0.2
s_{33}^E	$\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	0.0
Y_{33}	GPa	33.3	33.3	33.3	33.4	33.3	0.0
N_{33}	Hz · m	1,305	1,305	1,305	1,305	1,305	0

(b) (011) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal bars.

d_{33} Mode	[011] BT-6BZ Single Crystal Bars - Poled along the [011] axis						
		11	12	13	14	Average	STDEV.
Thickness	mm	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00
Width	mm	2.00	2.00	2.00	2.00	2.0	0.00
Length	mm	2.00	2.00	2.00	2.00	2.0	0.00
Density	g/cm ³	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	0.00
Capacitance	nF	0.0026	0.0034	0.0026	0.0025	0.0028	0.0004
$\tan \delta$	/	0.021	0.030	0.024	0.023	0.025	0.004
f_r	kHz	386.14	370.62	382.20	382.20	380.29	6.71
f_a	kHz	459.70	450.36	455.01	455.01	455.02	3.81
Z_r	kOhm	3.32	1.47	6.33	4.42	3.89	2.03
K_3^{-1}	/	438	569	440	419	467	69
k_{33}	/	0.582	0.608	0.582	0.582	0.59	0.01
d_{33}	pC/N	108	134	109	107	115	13
g_{33}	$\times 10^{-3} \text{ V m/N}$	28	27	28	29	28	1
s_{33}^D	$\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	5.9	6.1	6.0	6.0	6.0	0.1
s_{33}^E	$\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	8.9	9.7	9.1	9.1	9.2	0.4
Y_{33}	GPa	112.7	103.2	110.4	110.4	109.2	4.1
N_{33}	Hz · m	2,317	2,224	2,293	2,293	2,282	40

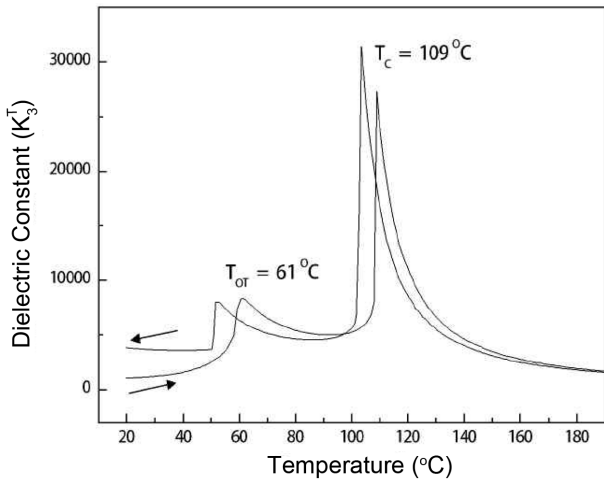


Fig. 4. Dielectric constant of a (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal plate [4 × 4 × 0.5(t) mm³] with temperature.

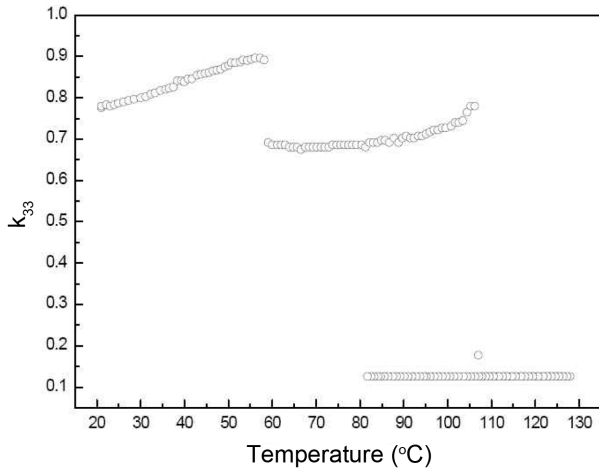


Fig. 5. Electromechanical coupling factor (k_{33}) of a (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal bar [2 × 2 × 6 (t) mm³] with temperature.

격하게 감소하였다. 그리고 온도 109°C 부근에서 다시 전기기계결합계수(k_{33})가 급격하게 감소하였다. 이렇게 전기기계결합계수(k_{33})가 61°C에서 급격히 감소하는 것은 사방정계에서 정방정계로 상전이가 일어나면서, 자발 분극 방향이 <011>에서 <001>으로 불연속적으로 바뀌어서 일어난다고 알려져 있다. 그리고 온도 109°C 부근에서 정방정 상에서 강유전체가 아닌 입방정상으로 상전이 함에 따라서, 전기기계결합계수(k_{33})가 0.1 이하로 급격하게 감소하였다. Fig. 5의 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 전기기계결합계수(k_{33})의 변화는 Fig. 4의 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 유전 상수 변화의 거동과 일치하는 결과를 보여 준다.

Fig. 6은 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}

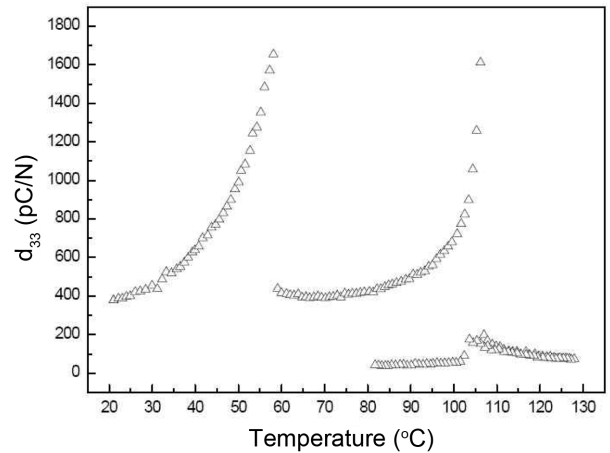


Fig. 6. Piezoelectric constant (d_{33} [pC/N]) of a (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ single crystal plate [4 × 4 × 0.5 (t) mm³] with temperature.

Zr_{0.06})O₃ 단결정의 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})의 변화를 보여준다. 상온에서부터 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정을 가열하는 경우, 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})는 연속적으로 증가하다가 61°C에서 최대가 되었다. 그리고 61°C를 넘어서는 경우 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})가 급격하게 감소하였다가 다시 온도가 올라가면서 연속적으로 증가하였다. 그리고 온도 109°C 부근에서 다시 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})가 급격하게 감소하였다. 이렇게 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})가 61°C에서 급격히 감소하는 것은 사방정계에서 정방정계로 상전이가 일어나면서, 자발 분극 방향이 <011>에서 <001>으로 불연속적으로 바뀌어서 일어난다고 알려져 있다. 그리고 온도 109°C 부근에서 정방정 상에서 강유전체가 아닌 입방정상으로 상전이 함에 따라서, 전기기계결합계수(k_{33})가 50 [pC/N] 이하로 급격하게 감소하였다. Fig. 6의 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})의 변화는 Fig. 4와 5의 온도 변화에 따른 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 특성 변화의 거동과 일치하는 결과를 보여 준다.

4. 결 론

고상 단결정 성장법으로 제조된 사방정계 (001) Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정은 전기기계결합계수(k_{33})가 0.83 이상, 압전 상수(Piezoelectric charge constant, d_{33})는 약 400 [pC/N], 그리고 압전 상수(Piezoelectric voltage constant, g_{33})는 약 50 [$\times 10^{-3}$ Vm/N] 정도의 우수한 압전 특성을 보였다. 그리고 사방정계 Ba(Ti_{0.94}Zr_{0.06})O₃ 단결정의 사방

정계(Orthorhombic) 상과 정방정계(Tetragonal) 상간의 상전이 온도(T_{OT})가 61°C 로 관찰되었다. 사방정계 (001) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정은 일반적인 PZT 다결정체 세라믹보다 더 높은 전기기계결합계수(k_{33})와 압전 상수 (piezoelectric voltage constant, g_{33}) 값을 보여서, 다양한 압전 응용 분야에서 연계 압전 PZT 세라믹스를 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 인체 및 환경에 유해한 납(Pb)을 사용하기 어려운 응용 분야에 사방정계 (001) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ 단결정은 우수한 무연 압전 재료로서 응용이 가능할 것이다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*; pp. 135-81, Academic Press London and New York, 1997.
2. T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, "Current Development and Prospective of Lead-free Piezoelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** [5] 3787-801 (2008).
3. Y. -Q. Lu and Y. -X. Li, "A Review on Lead-free Piezoelectric Ceramics Studies in China," *J. Adv. Dielectr.*, **1** [3] 269-88 (2011).
4. J. -F. Li, K. Wang, F. -Y. Zhu, L. -Q. Cheng, and F. -Z. Yao, "(K,Na)NbO₃-Based Lead-free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges," *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [12] 3677-96 (2013).
5. S. Zhang and F. Li, "High Performance Ferroelectric Relaxor-PbTiO₃ Single Crystals: Status and Perspective," *J. Appl. Phys.*, **111** 031301-1-50 (2012).
6. S. Zhang, C. Randall, and T. R. Shrout, "Characterization of Perovskite Piezoelectric Single Crystals of 0.43BiScO₃-0.57PbTiO₃ with High Curie Temperature," *J. Appl. Phys.*, **95** [8] 4291-95 (2004).
7. S. Zhang, S. -M. Lee, D. -H. Kim, H. -Y. Lee, and T. R. Shrout, "Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃ Crystals Obtained by Solid-State Crystal Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [2] 683-86 (2008).
8. J. Li, Y. Li, Z. Zhou, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Lead-free Niobium-rich Potassium Lithium Tantalate Niobate Single Crystals," *Mater. Res. Bull.*, **49** 206-09 (2014).
9. L. Zheng, X. Huo, R. Wang, J. Wang, W. Jiang, and W. Cao, "Large Size Lead-free (Na,K)(Nb,Ta)O₃ Piezoelectric Single Crystal: Growth and Full Tensor Properties," *Cryst. Eng. Comm.*, **15** 7718-22 (2013).
10. X. Huo, L. Zheng, S. Zhang, R. Zhang, G. Liu, R. Wang, B. Yang, W. Cao, and T. R. Shrout, "Growth and Properties of Li, Ta Modified (K,Na)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Single Crystals," *Phys. Status Solidi RRL*, **10** 1-5 (2013).
11. H. -Y. Lee, Development of High-Performance Piezoelectric Single Crystals by Using Solid-state Single Crystal Growth (SSCG) Method; pp. 158 in *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, Ed. by Z.-G. Ye, CRC Press, New York, 2008.
12. ANSI/IEEE Standard 176-1987: IEEE Standard on Piezoelectricity, IEEE, 1987.