

분극된 <001> 방위 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 단결정의 유전 특성 및 상전이

이은구[†] · 이재갑^{*}

조선대학교 신소재공학과, *국민대학교 신소재공학과

Dielectric Properties and Phase Transformation of Poled <001>-Oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Single Crystals

Eun-Gu Lee[†] and Jaegab Lee^{*}

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(2012년 6월 6일 접수 : 2012년 6월 18일 최종수정 : 2012년 6월 20일 채택)

Abstract The dielectric properties and phase transformation of poled <001>-oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-x%PbTiO₃(PMN-x%PT) single crystals with compositions of x = 20, 30, and 35 mole% are investigated for orientations both parallel and perpendicular to the [001] poling direction. An electric-field-induced monoclinic phase was observed for the initial poled PMN-30PT and PMN-35PT samples by means of high-resolution synchrotron x-ray diffraction. The monoclinic phase appears from -25°C to 100°C and from -25°C to 80°C for the PMN-30PT and PMN-35PT samples, respectively. The dielectric constant (ϵ)-temperature (T) characteristics above the Curie temperature were found to be described by the equation $(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)^{1/n} = (T - T_m)/C$, where ϵ_m is the maximum dielectric constant and T_m is the temperature giving ϵ_m , and n and C are constants that change with the composition. The value of n was found to be 1.82 and 1.38 for 20PT and 35PT, respectively. The results of mesh scans and the temperature-dependence of the dielectric constant demonstrate that the initial monoclinic phase changes to a single domain tetragonal phase and a to paraelectric cubic phase. In the ferroelectric tetragonal phase with a single domain state, the dielectric constant measured perpendicular to the poling direction was dramatically higher than that measured in the parallel direction. A large dielectric constant implies easier polarization rotation away from the polar axis. This enhancement is believed to be related to dielectric softening close to the morphotropic phase boundary.

Key words ferroelectric, dielectric, relaxor, domain.

1. 서 론

분극된 단결정 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-x%PbTiO₃(PMN-PT)는 매우 큰 압전상수(d_{33} ~1800 pC/N)와 전기기계 결합상수(k_{33} ~0.94)로 인하여 큰 주목을 받고 있다.^{1,2)} 이러한 최대 특성 상수 값은 능면정(R)과 정방정(T) 강유전체 상 사이의 morphotropic phase boundary(MPB) 근처에서 나타난다. MPB영역에서 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)경우 T상과 R상 사이에 한 개의 거울 면을 갖는 단사정(M_A) 상이 존재하며,³⁾ PMN-PT 단결정 경우 M_B과 M_C 2개의 상이 존재하는 것으로 보고되었다.^{4,5)} MPB 영역에서는 분극 축이 [111]인 R상과 [001]인 T상이 공존하므로 서로 다른

분극 축이 용이하게 회전하기 위해서는 M상의 존재를 예측할 수 있으며 그 실체가 실험적으로 입증되었다. PMN-PT 복합세라믹스 화합물의 상평형도와 각 상의 자발 분극 방향을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1(a)의 상평형도를 보면 PT조성이 증가함에 따라 Curie 온도(T_c)가 완만하게 증가하며 상온에서 PT농도가 30~34%구간에서 MPB 영역이 나타난다. Fig. 1(b)에 각각 $\{1\bar{1}0\}_c$ 과 $\{10\bar{1}\}_c$ 및 $\{010\}_c$ 거울 면에 국한된 M_A, M_B 및 M_C 상의 분극 방향을 화살표로 표시하였다. M_A 와 M_B 상은 동일한 C_m 공간군이며 M_C 상의 공간군은 P_m이다. 동일한 공간군을 하는 M_A과 M_B 상의 pseudocubic 격자상수는 각각 $a_m/\sqrt{2} \approx b_m/\sqrt{2} < c_m$ 과 $a_m/\sqrt{2} \approx b_m/\sqrt{2} > c_m$ 이며,⁶⁾ 분극 성분(P_x, P_y, P_z)은 M_A 상은 P_x = P_y < P_z, M_B 상은 P_x = P_y > P_z이다.⁷⁾

PT와 같은 정상적인 강유전체는 Curie온도(T_c)에서 급

[†]Corresponding author

E-Mail : eglee@chosun.ac.kr (E. -G. Lee)

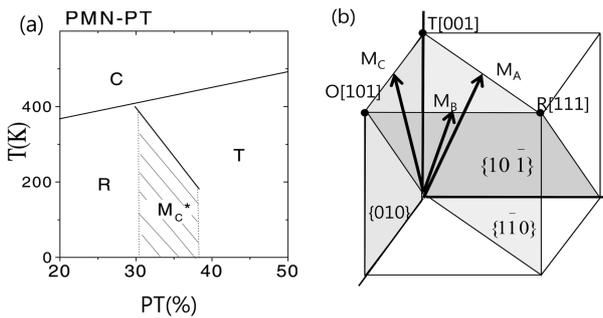


Fig. 1. (a) Phase diagram of the PMN-PT solid solution system. The data points come from published results by Noheda *et al.*⁹⁾ (b) Polarization rotation path and mirror plane for M_A, M_B, and M_C unit cell. C, R, T, O and M refer to cubic, rhombohedral, tetragonal, orthorhombic and monoclinic regions, respectively.

격한 상전이를 하는 반면 PMN과 같은 완화형 강유전체는 주파수 증가에 따라 상전이 온도가 증가하는 주파수 의존성을 보이면서 완만하게 확산 상전이를 한다. 따라서, PMN-PT 복합 강유전체의 경우 PT 조성이 증가함에 따라 완화형에서 정상 강유전체로 변화할 것이라는 것을 예상할 수 있다. 강유전체 상의 안정성은 인가한 전장의 크기와 과정에 따라 매우 다양하게 변한다. 분극된 PMN-PT 단결정의 상전이에 대한 연구에 의하면 R과 T상 사이에 M_A 상의 존재가 알려졌다.⁸⁾ 분극이 안된 조건에서는 R상의 영역이 MPB 쪽으로 넓어지며 M_A상은 관찰되지 않았다.⁹⁾

동일한 조성의 단결정에서도 열처리한 경우에는 완화형 특성이 나타나며, 분극된 경우에는 정상 강유전체와 유사하게 유전상수의 피크가 관찰되고 단결정 방위, 분극 전장의 크기에 따라 다양하게 상이 변하는 것으로 보고 되었다.^{10,11)} 이와 같이 전장에 의해 유도된 상은 열처리 과정에서 매우 다양하게 상전이 하면서 자발 분극 축도 변하므로 측정 방향에 따라 압전 및 유전 특성이 다양하게 변할 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 따라서 이 논문에서는 (001) 방위를 갖는 PMN-PT 단결정의 PT 조성을 20, 30 및 35 mole%로 변화시켰고 [001] 방향으로 분극하였으며 승온 과정에서 분극과 평행 및 수직 방향으로 유전상수의 변화와 상전이를 측정 분석하였다.

2. 실험 방법

정육면체 형태의 PMN-PT(HC Materials, Urbana, IL)은 크기가 3 × 3 × 3 mm³이며 Bridgeman 방법으로 3면의 방향이 [100]/[010]/[001]이 되도록 성장시켰다.¹²⁾ 표면의 결함을 제거하기 위하여 시편의 모든 면을 알루미늄 입자 0.25 μm으로 polishing 하였고 금 전극을 스퍼터링하여 증착하였다. 시편을 분극하기 위하여 [001] 방향으로

5 kV/cm 전장을 120°C Si oil에서 20분간 인가하였다. 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 분극과 평행한 방향 [001]과 수직방향 [100]으로 -50에서 225°C까지 승온하면서 HP4192A impedance analyzer를 이용하여 측정하였다. 전장을 인가하지 않은 상태에서 측정하였으며 승온은 1°C/min. (Delta Design)으로 하였다. [100] 방향으로 유전상수의 변화를 측정하기 위하여 (001) 면의 전극을 제거하고 (100) 면에 금 전극을 증착하였다. XRD는 Philips 사의 3-circle Eulerian cradle를 갖춘 고분해능 multi-purpose x-ray diffractometer를 사용하였다. 분석을 위해 각도 분해능이 약 0.0068°인 Ge (220) 단결정을 사용하였다. X-선은 파장이 1.5406 Å인 CuK_α이었으며 X-선 생성기는 45 kV과 40 mA로 작동시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 조성변화에 따른 상대 유전상수(ε_r)의 온도의 의존성을 나타내었다. Fig. 2(a)의 20PT 조성을 [001] 방향으로 측정한 시편의 경우 25°C 이상부터 주파수 의존성이 관찰되기 시작하였으며 측정 주파수가 1 kHz에서 100 kHz로 증가함에 따라 유전상수가 최대가 되는 온도

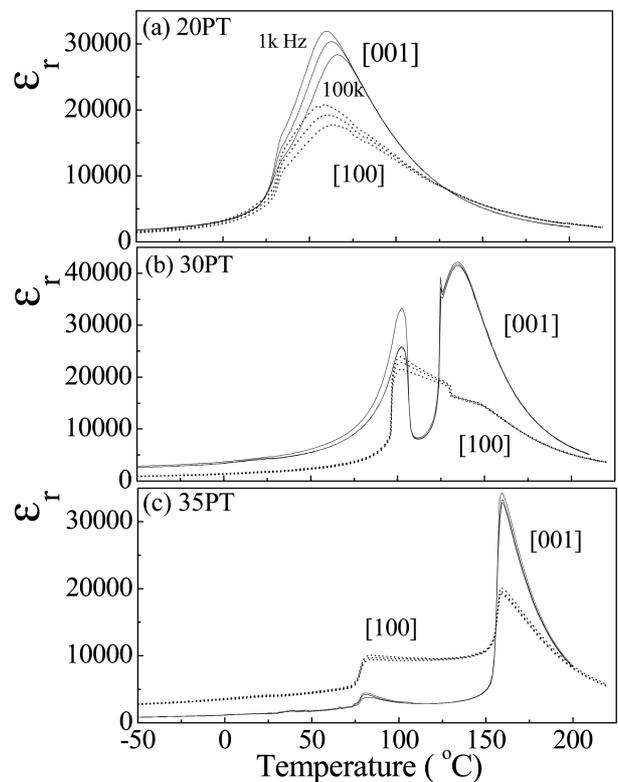


Fig. 2. Dielectric constant of [001] and [100] directions for (a) 20PT, (b) 30PT and (c) 35PT compositions as a function of temperature. The [001] was defined by the poling direction. Data are shown for measurement frequencies of 1 k, 10 k and 100 k Hz.

(T_m)가 55°C 에서 65°C로 증가하는 전형적인 완화형 강유전체 특성을 보여주고 있다. 이는 분극된 강유전체가 macro-domain 상태에서 micro-domain 완화형 강유전체 상태로 변화하는 것을 의미한다. 20PT 조성을 [100] 방향으로 측정할 경우 유사한 주파수 의존성을 보여주고 있으나 최대 유전상수 값은 [001] 방향으로 측정할 값의 70%정도로 측정되었다.

Fig. 2(b)의 30PT 조성을 [001] 방향으로 측정할 결과를 보면 2개의 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는 100°C 부근의 매우 날카로운 피크이며 두 번째 것은 135°C 부근에서 관찰되었다. 두 온도 구간에서의 유전상수 값은 매우 급격히 변화하였다. 135°C 는 Fig. 1(a)의 상평형도를 보면 이 조성에서 정방정(T) 강유전체가 입방정(C) 상유전체로 상전하는 온도임을 알 수 있다. 반면에 [100] 방향으로 측정할 유전상수 값은 100°C 부근에서 최대가 되고 135°C 부근에서는 계단 형태로 약간 감소하였다. 100~135°C 온도 구간에서는 [100]방향의 유전상수가 [001] 방향의 그것보다 크게 측정되었다.

Fig. 2(c)의 65/35 조성의 유전상수 변화를 보면 [001] 과 [100] 방향 모두 80°C 부근에서 계단 형태로 증가하다가 160°C 부근에서 급격한 피크가 관찰되었다. 160°C 는 정방정(T) 강유전체가 입방정(C) 상유전체로 상전하는 온도이다.

각 PT 조성의 시편에 대해 상전이 특성을 조사하기 위해 유전상수 값이 최대가 되는 온도(T_m) 이상에서 [001] 방향으로 1 kHz에서 측정할 유전상수 값과 절대온도의 관계를 아래 식¹³⁾에 의해 계산하였으며 그 결과를 Fig. 3 에 나타내었다.

$$(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)^{1/n} = (T - T_m)/C \quad (1)$$

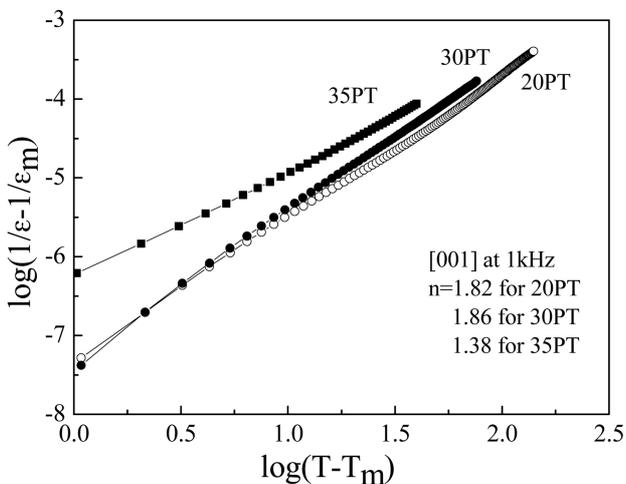


Fig. 3. The relationship between $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ and $\log(T - T_m)$ for various composition.

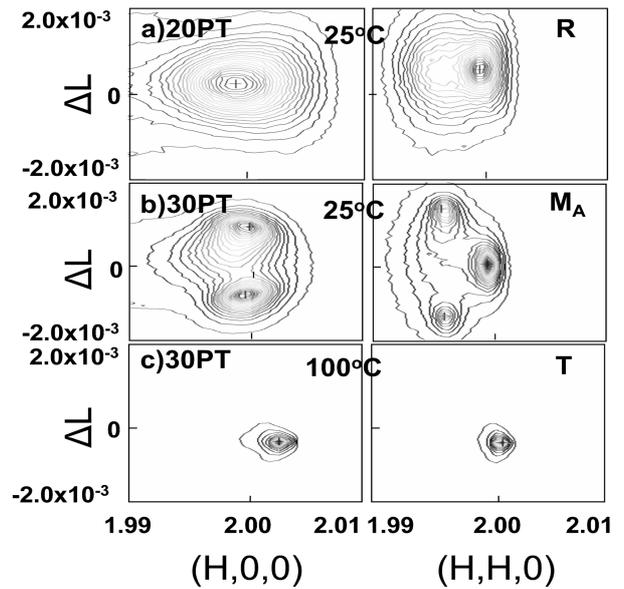


Fig. 4. Mesh scans around $(200)_c$ and $(220)_c$ reciprocal lattice positions for (a) 20PT at 25°C, (b) 30PT at 25°C and (c) 30PT at 100°C.

여기서 ϵ_m 은 T_m 에서의 최대 유전상수 값이며 n 과 C 는 조성과 관련된 상수 값이다. 확산지수인 n 값은 완화형 강유전체의 확산 정도를 나타내는 값으로 Curie-Weiss법칙을 따르는 정상 강유전체 경우 $n=1$ 이고 완화형 강유전체의 경우 $n=2$ 로 알려져 있다. Fig. 3을 보면 선형관계를 보여주고 있으며 20PT과 30PT 조성은 n 값이 각각 1.82와 1.86으로 완화형 강유전체의 특성인 2에 가까운 값을 보여주고 있으나 35PT 조성은 정상 강유전체에 가까운 1.38값을 보여주고 있다. PMN-PT 복합 강유전체의 경우 PT 조성이 증가하면 정상 강유전체와 유사한 상전이를 하는 것을 알 수 있다.

조성과 온도 변화에 따른 상변화를 관찰하기 위해 $(200)_c$ 과 $(220)_c$ 의 mesh 스캔을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 20PT 조성을 25°C 에서 측정할 결과(a)를 보면 넓은 단일 피크가 관찰되었고 c-축과 a-축의 길이가 같은 R 상으로 확인되었다. Fig. 4(b)의 30PT 조성을 25°C에서 측정할 경우는 $(200)_c$ 에서 나타난 분리된 2개의 Bragg 피크와 $(220)_c$ 에서 분리된 3개의 피크를 보면 M_A 상임을 알 수 있다. 이 시편을 100°C에서 측정할 결과(c)는 $(200)_c$ 과 $(220)_c$ 에서는 단일 피크만 관찰되었고 c-축과 a-축이 다른 단일 도메인을 갖는 T 상임을 알 수 있었다. 유전상수 측정 결과와 상변화 결과를 비교해보면 분극된 30PT 조성은 M_A 상이며 T 상을 거쳐 C 상으로 상전이 하였다. 35PT 조성의 경우도 동일한 mesh 스캔 결과를 하였으며 유사한 상전이를 하였다. 분극되지 않은 PMN-xPT 세라믹스 분말을 상온에서 x-선으로 상변화를 관찰한 결과에 의하면 $0 < x < 26$ 는 R상, $27 < x <$

30은 M_B 상, 31 < x < 34는 M_C 상, 35 < x < 100는 T 상으로 보고되었다.⁴⁾ 단결정 박막의 경우 PT조성과 결정 방위 및 분극 방향에 따라 매우 복잡하게 상전이 하며 실험 결과가 상이하게 보고 되었다.^{11,14,15)} 이는 아마도 분극의 크기와 온도 및 방향에 의해서도 상변화가 민감하게 일어나는 것으로 생각된다.

본 실험에서 유전상수 변화(Fig. 2)를 보면 M_A 상이 T 상으로 상전이 하는 온도구간에서 자발 분극 축과 수직방향의 유전상수(ϵ_{11})는 평행한 방향의 유전상수(ϵ_{33})에 비해 크게 나타났다. 이는 T상의 경우 자발 분극 축과 수직방향으로는 도메인 움직임이 매우 활발하나 평행방향의 도메인 움직임은 제한적이라는 것이다. 즉, 전장에 의한 [001] 도메인의 성장만 기여하며 전단과 회전에 의한 기여는 없기 때문이다. 이는 MPB 조성에서 상전이가 일어나는 온도 부근에서 유기되는 dielectric softening 현상으로 상의 자발 분극 축과 일치하지 않는 방향에서 압전과 유전특성의 최대 값이 나타나는 결과¹⁶⁾와 같은 현상으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

[001] 방향으로 분극된 <001> PMN-PT 복합 강유전체의 PT 조성을 20, 30 및 35 mole%으로 변화한 시편에 대해 온도 변화에 따른 유전 특성 측정과 고분해능 mesh 스캔으로 상변화를 관찰하였다. 분극된 PMN-20PT 시편은 상온에서 R상이었으며 상유전체 C상으로 바로 상전이 하였으나, PMN-30PT와 PMN-35PT 시편은 M_A상에서 T상을 거쳐 C 상으로 상전이 하였다. 동일한 T상에서 분극과 수직한 방향으로 측정한 유전상수 값은 평행한 방향의 그 것에 비해 매우 크게 관찰되었는데 이는 자발 분극 축과 벗어난 방향으로 domain 움직임이 활발하게 되는 현상 때문으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 조선대학교의 연구 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. E. Park and T. R. Shroud, J. Appl. Phys., **82**(4), 1804 (1997).
2. S. E. Park and T. R. Shroud, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Freq. Contr., **44**(5), 1140 (1997).
3. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones and L. E. Cross, Phys. Rev. B Condens. Matter., **63**(1), 014103 (2000).
4. A. K. Singh and D. Pandey, Phys. Rev. B Condens. Matter., **67**(6), 064102 (2003).
5. F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. R. Shroud, J. Appl. Phys., **108**(3), 034106 (2010).
6. D. Vanderbilt and M. H. Cohen, Phys. Rev. B Condens. Matter., **63**(9), 094108 (2001).
7. A. K. Singh and D. Pandey, Ferroelectrics, **326**(1), 91 (2005).
8. Z. -G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox and G. Shirane, Phys. Rev. B Condens. Matter., **64**(18), 184114 (2001).
9. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao and Z. -G. Ye, Phys. Rev. B Condens. Matter., **66**(5), 054104 (2002).
10. Y. Lu, D. -Y. Jeong, Z. -Y. Cheng, Q. M. Zhang, H. -S. Luo, Z. -W. Yin, and D. Viehland, Appl. Phys. Lett., **78**(20), 3109 (2001).
11. N. Novak, G. Cordoyiannis, Z. Kutnjak, Ferroelectrics, **428**(1), 43 (2012)
12. E. -G. Lee and J. Lee, Kor. J. Mater. Res., **21**(7), 391 (2011) (in Korean).
13. M. Kuwabara, S. Takahashi, K. Goda, K. Oshima and K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 3241 (1992)
14. Z. Feng, X. Zhao and H. Luo, J. Phys. Condens. Matter., **16**, 6771 (2004).
15. D. Viehland and J. F. Li, J. Appl. Phys., **92**(12), 7690 (2002).
16. M. Budimir, D. Damjanovic, N. Setter, Appl. Phys. Lett., **85**(14), 2890 (2004).