

단결정 $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 의 상전이에 미치는 전장의 영향

이은구[†]

조선대학교 신소재공학과

Effect of Electrical Field on the Phase Transformation of $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ Single Crystals

Eun-Gu Lee[†]

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

(2013년 4월 23일 접수: 2013년 6월 12일 최종수정: 2013년 6월 12일 채택)

Abstract The structural phase transformations of $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (PMN-0.3PT) were studied using high resolution x-ray diffraction (HRXRD) as a function of temperature and electric field. A phase transformational sequence of cubic (C) \rightarrow tetragonal (T) \rightarrow rhombohedral (R) phase was observed in zero-field-cooled conditions; and a C \rightarrow T \rightarrow monoclinic (M_C) \rightarrow monoclinic (M_A) phase was observed in the field-cooled conditions. The transformation of T to M_A phase was realized through an intermediate M_C phase. The results also represent conclusive and direct evidence of a M_C to M_A phase transformation in field-cooled conditions. Beginning from the zero-field-cooled condition, a R $\rightarrow M_A \rightarrow M_C \rightarrow T$ phase transformational sequence was found with an increasing electric field at a fixed temperature. Upon removal of the field, the M_A phase was stable at room temperature. With increasing the field, the transformation temperature from T to M_C and from M_C to M_A phase decreased, and the phase stability ranges of both T and M_C phases increased. Upon removal of the field, the phase transformation from R to M_A phase was irreversible, but from M_A to M_C was reversible, which means that M_A is the dominant phase under the electric field. In the M phase region, the results confirmed that lattice parameters and tilt angles were weakly temperature dependent over the range of investigated temperatures.

Key words ferroelectric, phase transformations, monoclinic, domain.

1. 서 론

단결정 완화형 강유전체인 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)과 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT)는 매우 큰 압전 액츄에이터 성능을 갖고 있어 많은 주목을 받고 있다.^{1,2)} 이들의 높은 압전 특성 상수 값은 능면정(R)과 정방정(T) 강유전체 상 사이의 morphotropic phase boundary(MPB) 근처에서 나타난다. 이러한 최대 특성을 보이는 이유는 MPB 영역에서 R, T 및 단사정(M) 상이 존재하는 것에서 기인되는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 또한, 큰 압전특성은 전장에 의해 유도되는 R상으로부터 T상으로의 상전이에 기인하는 것으로 처음으로 제안하였다.⁵⁾

전장을 인가하지 않은 상태에서 두 개의 단사정상(M_A , M_C)이 PZN-PT조성에서 처음으로 보고되었으며³⁾ Ohwada 등이⁶⁾ 전장을 인가한 상태에서는 상전이가 상이하게 변하는 것을 보고하였다. 전장을 인가하지 않은 상태에서 두개의 단사정상이 PMN-PT 조성에서도 보고되었으며 PT 조성이 31%~37%까지 M_C 상이 나타난다.⁷⁾ 상온에서 35%PT 조성에 전장을 인가하여 분극한 경우에 M_A 상이 보고되었다. 분극 회전 이론에 의하면 한 면에서 분극축이 연속적이어야 하는데 MPB 영역에서 분극축이 각각 [111]과 [001]인 R상과 T상이 공존하므로 서로 다른 분극축이 용이하게 회전하기 위해서는 단사정의 존재를 예상할 수 있다. PZN-0.08PT 조성에 대해 전장을 인가한

[†]Corresponding author

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

© Materials Research Society of Korea, 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.

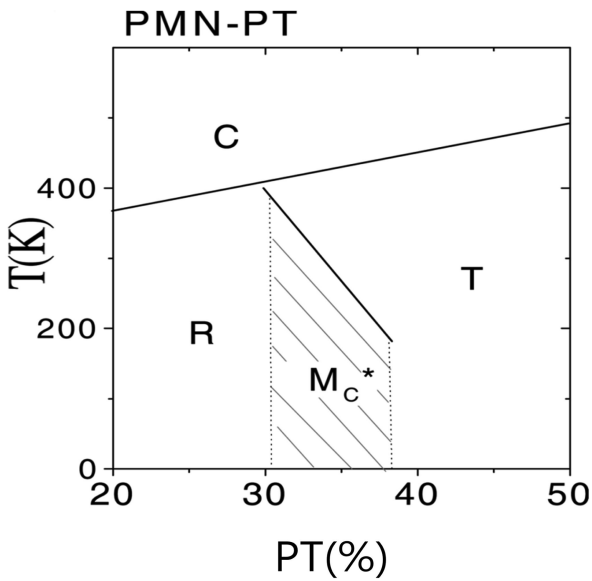


Fig. 1. Phase diagram of the PMN-PT solid solution system. The data points come from published results by Noheda et al.⁷⁾

상태에서 X-선 회절 분석 결과는 단사정의 존재와 분극 축의 회전을 입증하였고,^{8,9)} PMN-PT 조성에서 인가 전장의 변화에 따라 압전 및 유전 상수의 변화로부터 단사정의 존재를 제안하였다.^{10,11)} 또한, $0.34\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.25\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.41\text{PbTiO}_3$ 단결정에서 전장을 증가시키면 R상으로부터 T상으로의 상전이온도가 낮아지고 T상의 도메인이 지배적으로 나타나는 현상을 보고하였다.¹²⁾ 이와 같이 전장이 인가되면 상전이와 함께 도메인 구조도 상이하게 변화하는 것을 알 수 있다.

Fig. 1에 Noheda 등이⁷⁾ PMN-PT 복합세라믹스 화합물에 전장을 인가하지 않은 상태에서 보고한 상평형도를 나타냈다. Fig. 1을 보면 PT조성이 증가함에 따라 Curie 온도(T_c)가 완만하게 증가하며 상온에서는 M_C 상이 31~34%PT 구간에서 나타난다. Fig. 2에 M_A 및 M_C 상의 거울면과 분극방향, 단위셀 및 역격자 공간에서 도메인 형태를 각각 나타내었다. M_A 및 M_C 상의 거울 면은 각각 $\{1\bar{1}0\}_c$ 과 $\{010\}_c$ 이며, 분극 방향을 화살표로 표시하였다. M_A 과 M_C 상의 (HOL)면에서 단위셀과 도메인 형태를 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다. M_A 상의 격자상수 a_M 과 b_M 는 각각 가상입방정상의 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 과 $[1\bar{1}0]$ 방향이며 $a_M/\sqrt{2} \approx b_M/\sqrt{2} < c_M$ 이다. 단위셀의 부피는 가상입방정의 2배이며 C_m 공간군이고 분극 성분(P_x, P_y, P_z)은 $P_x = P_y < P_z$ 이다.¹³⁾ M_C 상의 격자상수 a_M 과 b_M 은 $[100]$ 과 $[010]$ 방향이며 단위셀은 원시격자이고 공간군은 P_m 이다. 두 상의 a_M 과 c_M 축 사이 각도를 β 로 정의한다. 일반적으로 단사정의 대칭성은 도메인 구조를 매우 복잡하게 만든다. 전장이 인가되면 인가한 전장 방향으로 c -축이 정렬된다. 따라서 M상의 도메인 형태는 c -축으로 90° 회전

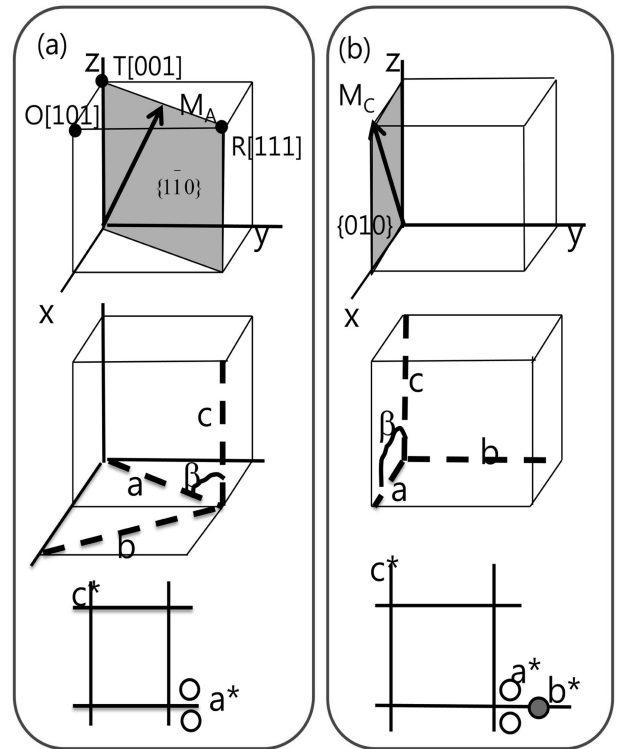


Fig. 2. Sketch of the mirror plane, polarization axis, unit cell, domain configuration in the reciprocal ($h0l$) plane for monoclinic phases, (a) top: mirror plane and polarization axis of M_A phase; center: unit cell of M_A phase; bottom: domain configuration in reciprocal space, illustrating the two a domains of M_A ; and (b) top: mirror plane and polarization axis of M_C phase; center: unit cell of M_C phase; bottom: domain configuration in reciprocal space, illustrating the two a domains (unshaded) and one b domain (shaded) of M_C phase. C, R, T, O and M refer to cubic, rhombohedral, tetragonal, orthorhombic and monoclinic regions, respectively.

한 2개의 b 도메인으로 구성되어 있고 각각의 b 도메인은 β 와 $180^\circ - \beta$ 각도를 갖는 두 개의 a 도메인을 갖고 있다. Fig. 2의 역격자($h0l$)_{cubic} 영역에서, M_A 상에서는 단지 2개의 a 도메인이 관찰되나, M_C 상에서는 2개의 a 도메인과 1개의 b 도메인이 관찰된다. 이와 같이 복잡한 단사정상에 대해 본 연구실에서 $[001]$ 방향으로 분극된 PMN-0.3PT조성에 대해 상온에서 M_A 상이 승온하면서 T상을 거쳐 C상으로 상전이 결과를 보고하였다.¹⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 동일 조성에 대해 온도와 전장의 변화에 따라 HRXRD을 이용하여 체계적으로 상전이 변화의 연구 결과를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

PMN-0.3PT(HC Materials, Urbana, IL) 시편은 크기가 $4 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ 이며 Bridgeman 방법으로 3면의 방향이 $[100]/[010]/[001]$ 이 되도록 성장시켰다.¹⁵⁾ 표면의 결함을

제거하기 위하여 시편의 모든 면을 알루미늄 입자 0.1 μm으로 연마하였다. 전장을 인가하기 위해 금 전극을 4 × 4 mm² 면에 스퍼터링하여 증착하였으며 이면의 수직 방향을 [001]으로 지정하였다. HRXRD 측정 전에 550 K까지 열처리하였으며 [001]방향으로 전장을 인가하고 냉각하면서 상전이를 조사하였다. 전장을 인가하지 않고 500 K에서 PMN-0.3PT의 입방정 격자상수는 $a = 4.024 \text{ \AA}$ 이었고 역격자 단위(reciprocal lattice unit, r.l.u.) $a^*(=b^*) = 2\pi/a = 1.561 \text{ \AA}^{-1}$ 이 되며 본 논문의 모든 mesh scans 에서 이 단위를 사용하였다. 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 Cu_{Kα}를 사용하였으며 X-선 생성기는 45 kV과 40 mA로 작동시켰다. 이 X-선은 파장의 침투 깊이는 PMN-0.3PT 시편의 경우 10 μm 정도였다.

3. 결과 및 고찰

전장을 인가하지 않은 상태에서 상전이와 격자상수의

온도 의존성을 조사하기 위해 시편을 700 K에서 열처리한 후 냉각하면서 XRD를 측정하였다. Fig. 3에 온도 변화에 따른 상전이와 격자상수 및 R상의 경사각도(90°-α)의 변화를 나타내었다. Fig. 3의 C상으로부터 T상으로의 상전이는 (200) 회절의 분리로 확인하였고 405 K부근에서 관찰되었다. (200) 회절의 이중 Gaussian 함수로부터 T상의 c_T 와 a_T 격자상수를 구하였다. (220) 회절 피크의 분리와 (200) 회절 피크 분리의 소멸로부터 T상에서 R상으로의 상전이를 확인하였으며 385 K부근에서 관찰되었다. R상의 격자상수와 경사각도는 (220) 회절을 (220)와 (2̄20)로 맞추어서 구하였고 M상은 관찰되지 않았으며 Noheda 등의⁷⁾ 연구 결과와 유사하였다.

전장이 인가된 상태에서 상전이의 변화를 조사하기 위해 1 kV/cm의 전장을 인가하고 냉각하면서 상전이를 관찰하였다. Fig. 4에 375 K, 350 K, 및 300 K에서 (200)와 (220) 면의 XRD mesh scan 결과를 나타내었다. 375 K 경우, (200)와 (220) 면의 피크가 분리되지 않고 4상한에 분포한 것으로 보아 c-축이 a-축에 비해 늘어난 결과로 T상임을 알 수 있다. 350 K 경우, (200) 회절을 보면 3 개의 피크가 관찰되었는데 이는 2 개의 (200) 피크와 1 개의 (020) 피크이다. 반면에 (220)회절에서는 2개의 peak로 분리되었다. 이 결과로부터 이상은 M_C상임을 알 수 있다. 300 K 경우, (200) 회절은 2 개로 분리되었고 (220)회

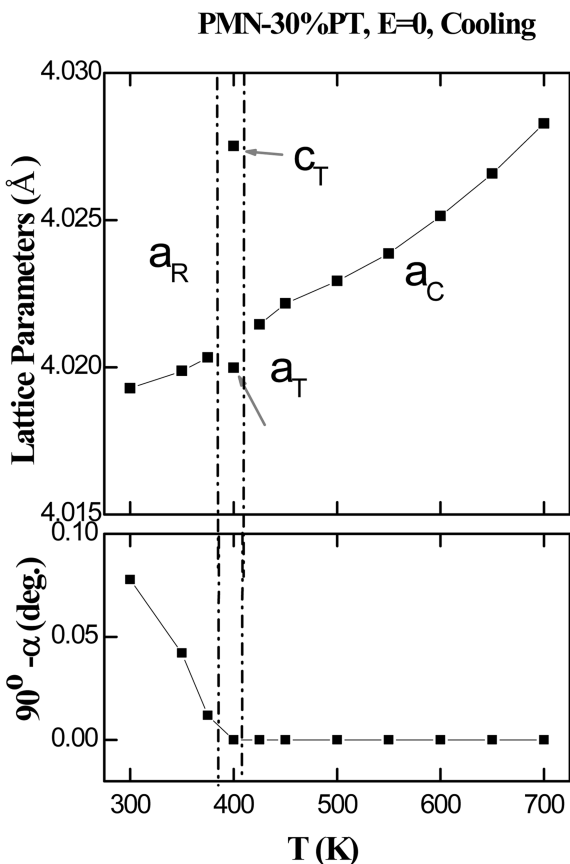


Fig. 3. The dependence of the lattice parameters (top panel) and tilt angle (90°-α) (bottom panel) on temperature under zero-field-cooled condition.

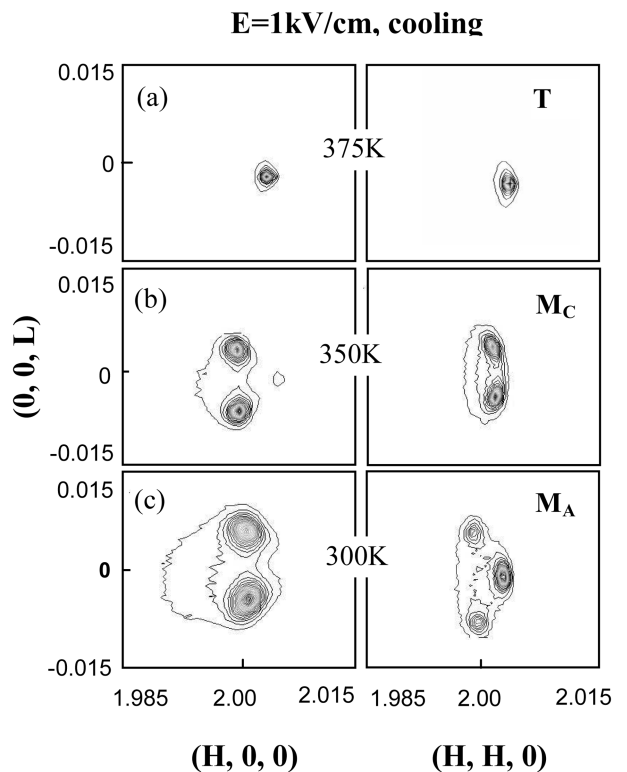


Fig. 4. Mesh scans around the (200) and (220) reciprocal lattice positions at different temperatures in field-cooled condition.

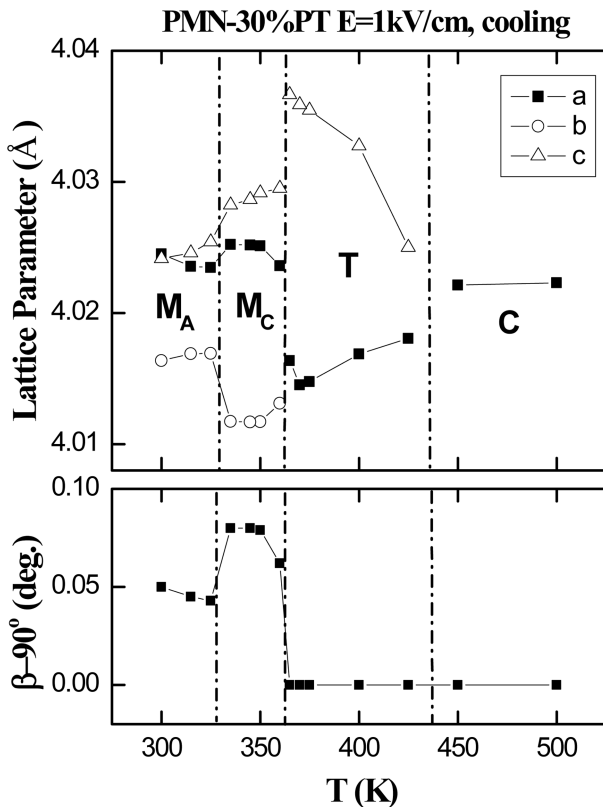


Fig. 5. Temperature dependence of the lattice parameters (top panel), and monoclinic tilt angle ($\beta-90^\circ$) (bottom panel) observed in field-cooled condition. For the M_A phase, the lattice parameters $a_{MA}/\sqrt{2}$, $b_{MA}/\sqrt{2}$, and c_{MA} are plotted; whereas, for the M_C phase the lattice parameters a_{MC} , b_{MC} , and c_{MC} are plotted.

절은 3개의 피크로 분리된 것으로 보아 이는 M_A 상임을 의미한다. 본실험의 결과는 Z. Ye 등이⁸⁾ 상온에서 PMN-0.35PT 조성에서 연구한 결과와 매우 유사하며 M_C 에서 M_A 상으로 직접적인 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 PZN-0.08PT 조성에서는 M_C 에서 M_A 상으로 직접적인 상전이는 관찰되지 않았다.⁶⁾ Fig. 3의 전장을 인가하지 않은 경우에는 375 K에서 R상이나 1 kV/cm 전장을 인가한 Fig. 4에서는 T 상으로 관찰되었다. 즉, 전장을 인가하면 375 K에서도 T 상이 안정적으로 유지되며 R 상으로 상전이 하지 않고 M_C 상을 거쳐 M_A 상으로 상전이 하는 것을 알 수 있다. 전장의 영향을 조사하기 위해 2 kV/cm로 증가시켰으며 그 결과 T 상에서 M_C 상, M_C 상에서 M_A 상으로의 상전이 온도가 더욱 낮아졌다. 즉, 전장을 증가시키면 T 상과 M_C 상의 안정성이 넓어졌다.

전장을 1 kV/cm로 인가한 상태에서 상전이와 격자상수의 변화 및 M 상의 경사각도($\beta-90^\circ$)를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 430 K 부근에서 C 상이 T 상으로 상전이 하였으며, T 상의 경우 온도가 감소함에 따라 c-축이 증가하고 a-축은 감소하였다. 365 K

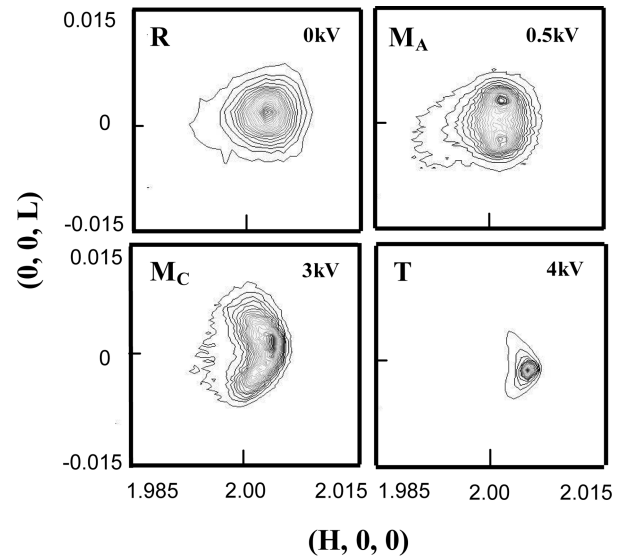


Fig. 6. (200) mesh scan at 350 K with increasing field.

부근에서 T 상이 M_C 상으로 상전이 하였으며 격자상수의 급격한 변화가 있었다. 또한, (001)과 (100) 면간의 경사각도가 0.08° 로 측정되었다. M_C 상에서는 온도변화에도 불구하고 격자상수의 변화는 별로 크지 않았다. M_C 상의 a_{MC} 값은 C 상의 격자상수(a_C)와 유사하였고 b_{MC} 값은 T 상의 a_T 값의 연장선상에 있으며 반면에 c_{MC} 는 c_T , a_T 또는 a_C 값과 매우 다른 값을 보여주고 있다. 330 K 부근에서 격자상수와 경사각도가 급격히 변화하였으며 M_A 상으로 상전이 하였다. M_A 상에서도 격자상수의 온도의존성은 그다지 크지 않았고 a_{MA} 값은 a_C 와 유사하였다.

격자구조의 전장 의존성을 조사하기 위하여 시편을 550 K까지 승온한 후 초기에는 전장을 인가하지 않은 상태에서 냉각하다가 R 상을 하고 있는 350 K에서 전장을 0~4 kV/cm 변화시키고 구조변화를 조사하였다. Fig. 6에 전장을 0, 0.5, 3, 4 kV/cm로 인가한 시편의 (200) mesh scan의 결과를 나타내었다. 전장을 인가하지 않은 경우의 구조는 당연히 R상이며 전장을 0.5 kV/cm 인가한 경우 (200) 회절이 2개의 피크로 분리된 것으로 보아 M_A 상임을 알 수 있으며, 3 kV/cm 인가한 경우 (200) 회절이 3개의 피크로 분리된 것으로 보아 M_C 상임을 알 수 있다. 전장을 4 kV/cm 인가한 경우 (200) 회절이 한 개 피크로 T 상임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 R 상으로부터 전장을 증가시키면 M_A 상, M_C 상, T 상으로의 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. M_A 와 M_C 상에서 전장을 제거하면 R 상이 나타나지 않았고 M 상이 그대로 관찰되었다. M_C 상에서 전장을 감소시키면 M_A 상으로 상전이하였고, 다시 전장을 증가시키면 M_C 상으로 상전이하였다. PZN-0.08PT 조성에서는 전장을 제거하면 M_A 상은 관찰되지 않았고 M_C 상만 관찰된 것으로 보고

되었다.⁶⁾ 반면에 Singh 등은¹⁶⁾ 전장을 인가하지 않은 단결정 PMN-xPT(0.2 ≤ x ≤ 0.45) 조성에서 M_C상과 M_B상을 관찰하였다. 최근 M_B상이 관찰된 연구 결과가 단결정 PMN-0.3PT¹⁷⁾과 PZN-0.045PT 조성¹⁸⁾에서 [110] 방향으로 전장을 인가한 경우 각각 보고되었다. M_B상의 분극면은 (100)_c에 제한되어 있으며 역격자 (hk0) 면에 2개의 a 도메인이 관찰되나 본 연구에서는 M_B 상을 관찰하지 못하였다.

4. 결 론

PMN-0.3PT 조성에서 전장을 인가하지 않고 생각하면 C상, T상, R상의 순으로 상전이 하였으나 전장을 인가하면서 생각하면 C상, T상, M_C상, M_A상으로 상전이가 하였다. 전장을 인가하면 R 상 영역은 줄어들지만 M_A, M_C, 및 T 상의 영역이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 전장을 인가하지 않고 생각한 R상으로부터 전장을 인가하면, 전장이 증가함에 따라 M_A상, M_C상, T 상의 순으로 상전이 하였다. R상에서 M_A 상으로 상전이는 전장을 제거해도 M_A 상이 유지되는 비가역적인 반면 M_A상과 M_C 상의 상전이는 전장의 증감에 따라 가역적으로 상전이하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 조선대학교의 연구 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. S-E. Park and T. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1804 (1997).
2. R. Guo, L.E. Cross, S-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5423 (2000).
3. D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro and Y. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 400 (2001).
4. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S-E. Park, L. E. Cross, and Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3891 (2001).
5. S. Park and T.R. Shrout, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Contr.*, **44**, 1140 (1997).
6. K. Ohwada, K. Hirota, P. Rehrig, Y. Fujii and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **67**, 094111 (2003).
7. B. Noheda, D. E. Cox, Shirane, J. Gao and Z. Ye, *Phys. Rev. B*, **66**, 054104 (2002).
8. Z. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **64**, 184114 (2001).
9. D. La-Orauttapong, B. Noheda, Z. G. Ye, P. M. Gehring, J. Toulouse, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **65**, 144101 (2002).
10. Z. Feng, X. Zhao and H. Luo, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1133 (2006).
11. M. Sulc, J. Tryzna and M. Pokorny, *J. Electroceram.* **19**, 443 (2007).
12. Y. Chen, K. H. Lam, D. Zhou, X. S. Gao, J. Y. Dai, H. S. Luo and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **109**, 014111 (2011).
13. A. K. Singh and D. Pandey, *Ferroelectrics*, **326**, 91 (2005).
14. E. G. Lee and J. Lee, *Kor. J. Mater. Res.* **22**, 342 (2012).
15. Z. Xu, X. Tan, P. Han and J. Shang, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3732 (2000).
16. A. K. Singh and D. Pandey, *Phys. Rev. B*, **67**, 064102 (2003).
17. H. Cao, F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland, G. Xu and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **72**, 064104 (2005).
18. J. Yao, H. Cao, W. Ge, J. Li and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 052905 (2009).