<001> 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ 단결정의 상변화 및 유전 특성

이은구[†] · 이재갑*

조선대학교 신소재공학과, *국민대학교 신소재공학부

Phase Transformation and Dielectric Properties of <001> 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ 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

(2011년 5월 11일 접수 : 2011년 6월 15일 최종수정 : 2011년 6월 15일 채택)

Abstract The structure and dielectric properties of poled <001>-oriented 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ (PMN-0.3PT) crystals have been investigated for orientations both parallel and perpendicular to the [001] poling direction. An electric field induced monoclinic phase was observed for the initial poled sample. The phase remained stable after the field was removed. A quite different temperature dependence of dielectric constant has been observed between heating and cooling due to an irreversible phase transformation. The results of mesh scans and temperature dependence of the dielectric constant demonstrate that the initial monoclinic phase changes to a single domain tetragonal phase at 370K and to a paraelectric cubic phase at 405K upon heating. However, upon subsequent cooling from the unpoled state, the cubic phase changes to a poly domain tetragonal phase and to a rhombohedral 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 of 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 and at the phase transition temperature.

Key words ferroelectric, dielectric, relaxor, domain.

1. 서 론

분극된 단결정 (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT)는 매우 큰 압전상수(d_{33} ~1800 pC/N)와 전기기계 결합상수(k_{33} ~0.94)로 인하여 주목을 받고 있다.^{1,2)} 이러한 최대 특성 상수 값은 능면정(R)과 정방정(T) 강유전체 상 사이의 morphotropic phase boundary (MPB) 근처에서 나타난다. 이러한 최대 특성을 보이는 이유는 MPB 영역에서 능면정, 정방정 및 단사정(M) 상이 존재하는 것에서 기인되는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 여러 단사정상의 자발 분극은 각각 (1 $\bar{1}$ 0)_c과 (010)_c 면에 국한된 M_A와 M_C상의 존재를 예상할 수 있다.⁶⁻⁸⁾ 또한, 단사정상에서 셋째로 가능한 분극은 전장이 인가된 (110) 단결정에서 (100)_c 면에 국한된 M_B 상의 존재가 발표되었다.⁹⁾ 분극된 PMN-xPT 단결정을 X-선과 중성자 회절에 의한 연구에 의하면 R과 T상 사이에 M_A 상의 존재가 알려졌다.¹⁰⁾ PMN-0.3PT

조성은 Fig. 1에서와 같이 M_C 상 부근의 R상을 하고 있으며 각 상에 따라 서로 다른 분극 축을 가지고 있으며 상의 안정성은 인가한 전장의 크기와 과정에 따라 매우 다양하게 변한다. 분극이 안된 조건에서는 R상의 영역이 MPB 쪽으로 넓어지며 M_A상은 관찰되지 않았다.⁴⁾ PT의 농도가 낮으면 ($x < 0.2$) 아직 symmetry가 알려져 있지 않은 X상의 존재가 보고되었다.¹¹⁾

정상적인 강유전체는 유전상수가 최대가 되는 온도인 Curie 온도 (T_c)에서 급격한 상전이를 하는 반면 완화형 강유전체는 주파수 증가에 따라 상전이 온도가 증가하는 주파수 의존성을 보이면서 완만하게 확산 상전이를 한다. PMN-PT 단결정에서 인가 전장 과정에 따른 유전특성의 변화의 중요성은 알려져 있다. 동일한 조성의 단결정에서도 열처리한 경우에는 완화형 특성이 나타나며, 분극된 경우에는 유전상수의 피크가 관찰되고 단결정 방위, 분극 전장의 크기에 따라 다양하게 상이 변하는 것으로 보고되었다.^{12,13)} 이와 같이 전장에 의해 유도된 상은 열처리 과정에서 매우 다양하게 상전이 하면서 자발 분극 축도 변하므로 측정 방향에 따라 압전 및 유전 특성이 다양하게

[†]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.⁴⁾ The open arrow indicates the concentration studied. (b) Polarization rotation path in the perovskite M_A and M_C unit cell. C, R, T, O and M refer to cubic, rhombohedral, tetragonal, orthorhombic and monoclinic regions, respectively.

변할 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 따라서 이 논문에서는 [001] 방향으로 분극된 <001> PMN-0.3PT 단결정에 대해 승온과 냉각 과정에서 분극과 평행 및 수직인 방향으로 유전특성과 상변화를 측정 분석하였다.

2. 실험 방법

정육면체 형태의 PMN-0.3PT (HC Materials, Urbana, IL)은 크기가 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 이며 Bridgeman 방법으로 3면의 방향이 [100]/[010]/[001]이 되도록 성장시켰다.¹⁴⁾ 표면의 결함을 제거하기 위하여 시편의 모든 면을 알루미늄 입자 $0.25 \mu\text{m}$ 으로 polishing 하였다. 금 전극을 스퍼터링하여 증착하였으며 분극은 [001] 방향으로 120°C , Si oil에서 5kV/cm 전장을 20분간 인가하였다. 유전특성은 전

장을 인가하지 않은 상태에서 분극과 평행한 방향 [001]과 수직방향 [100]으로 225K에서 500K까지 승온하면서 HP4192A impedance analyzer를 이용하여 측정하였고 연속적으로 냉각하면서 재측정하였다. 승온과 냉각은 1°C/min . (Delta Design)으로 하였다. [100] 방향으로 유전특성을 측정하기 위하여 (001) 면의 전극을 제거하고 (100) 면에 금 전극을 증착하였다. XRD는 Philips 사의 3-circle Eulerian cradle를 갖춘 고분해능 MPD를 사용하였다. 분석을 위해 각도 분해능이 약 0.0068° 인 Ge (220) 단결정을 사용하였다. X-선은 파장이 $\text{Cu}_{K\alpha}$ $1.5406 \text{ \AA}$ 인 $\text{Cu}_{K\alpha}$ 를 사용하였으며 X-선 생성기는 45kV와 40mA로 작동시켰다. 이 X-선은 파장의 침투 깊이는 PMN-0.3PT 시편의 경우 $10 \mu\text{m}$ 정도였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 상대 유전상수 (ϵ_r)의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 2-a)의 분극과 평행한 방향으로 승온하면서 측정한 결과를 보면 2개의 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는 370K 부근의 매우 날카로운 피크이며 두 번째 것은 405K 부근에서 관찰되었다. 냉각하면서 측정한 경우 405K 부근에서 1개의 피크만 관찰되었고 그 이하 온도에서는 전형적인 완화형 강유전체 특성인 유전상수의 주파수 의존성을 보여주고 있다. 405K는 Fig. 1을 보면 본 조성의 정방정(T) 강유전체가 입방정(C) 상유전체로 상전하는 온도임을 알 수 있다.

반면에 분극과 수직방향으로 측정한 유전상수 값은 승온 시 저온에서는 냉각할 때보다 낮은 값을 보이면서 점차적으로 증가하다가 370K에서 급격히 증가하였다. 370K까지 유전상수 값의 주파수 의존성이 거의 나타나지 않다가 그 이후 주파수 의존성이 관찰된 것으로 보아 분극에 의해 macro-domain으로 성장한 정상 강유전체에서 온도가 증가함에 따라 micro-domain 상태의 완화형 강유전체로 변화하는 과정이거나 또는 상전이 하는 현상으로 생각된다. 405K 부근에서는 계단 형태의 감소가 관찰되었다. 유전상수의 급격한 변화가 일어나는 온도는 평행과 수직인 방향으로 측정한 경우 모두 370K과 405K 부근으로 일치하였으며 Fig. 2에 점선으로 표시하였다. 그 온도 구간에서는 승온 시 수직방향의 유전상수가 수평방향의 그것보다 5배 정도 크고 405K의 값보다도 30%정도 큰 것에 주목할 필요가 있다. 냉각된 시편을 분극하지 않고 승온하면서 재 측정하였으며 그 결과는 냉각하면서 측정한 것과 유사하였다. 또한 재연성을 확인하기 위해 분극과 평행 및 수직 방향으로 각각 3개의 시편을 측정하였으며 모두 유사한 결과를 얻었다. 이러한 측정된 결과

Fig. 2. Dielectric constant for (a) [001] direction and (b) [100] direction, as a function of temperature on heating from the poled condition and subsequently cooling from the annealed condition. The [001] was defined by the poling direction. Data are shown for measurement frequencies of 10^3 , 10^4 , and 10^5 Hz.

를 보면 분극된 시편의 초기 승온 과정에서 domain 구조의 변화가 있다는 것을 유추할 수 있으며 이러한 변화는 냉각 시 가역적이 아니라는 것을 보여주고 있다.

상전이 특성을 조사하기 위해 유전상수 값이 최대가 되는 온도 (T_m) 이상의 온도에서 유전상수 값과 절대온도의 관계를 아래 식에 의해 계산하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

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

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-Weiss 법칙을 따르는 정상 강유전체 경우 $n=1$ 이고 완화형 강유전체의 경우 $n=2$ 로 알려져 있다.¹⁵⁾ Fig. 3을 보면 선형 관계를 보여주고 있으며 승온과 냉각 시 n 값이 각각 1.75와 1.81로 본 실험 조성의 경우 T_m 이상에서 완화형 상전이를 하는 것임을 알 수 있다.

Fig. 3. The relationship between $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ and $\ln(T - T_m)$.

Fig. 4. Mesh scans around $(200)_c$ and $(220)_c$ reciprocal lattice positions for a) 298K and b) 373K. Data are shown on heating from the poled condition.

승온과 연속으로 냉각하면서 상변화를 관찰하기 위해 $(200)_c$ 과 $(220)_c$ 의 mesh 스캔을 하였으며 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 4의 승온하면서 298K에서 측정된 결과(a)를 보면 $(200)_c$ 에서 나타난 분리된 2개의 Bragg 피크와 $(220)_c$ 에서 분리된 3개의 피크를 보면 c-축과 a-축의 길이가 다른 M_A 상임을 알 수 있다. 373K에서는 단일 Bragg 피크만 관찰된 것으로 보아 T 상임을 알 수 있다. 그러나 500K까지 가열한 후에 냉각하면서 373K에서 측정된 경우에는 Fig. 5(a)와 같이 $(200)_c$ 에서는 2개의 피크가 관찰되었고 $(220)_c$ 에서는 한 개의 피

Fig. 5. Mesh scans around $(200)_c$ and $(220)_c$ reciprocal lattice positions for a) 373K and b) 298K. Data are shown on cooling from the annealed condition.

크가 아주 넓게 관찰되었다. 이러한 결과로 보아 단일 도메인으로 구성되어 있던 분극된 단결정 시편이 T_c 이상에서 냉각되면서 여러 도메인의 T 상으로 분리된 것을 의미한다. 298K에서 측정한 결과는 넓은 단일 피크가 관찰되었고 c-축과 a-축의 길이가 같은 R 상으로 확인되었다.

PZN-PT과 PMN-PT 계의 MPB 조성에서 각각 Orthorhombic (O)과 M상이 존재하며 이상들은 인가한 전장의 방향, 크기 및 과정에 따라 다양하게 상전이가 일어나는 것으로 보고되었다.¹⁶⁾ 본 실험과 유사한 Z. Feng 등의 연구 결과⁵⁾를 보면 $\langle 001 \rangle$ PMN-0.3PT 조성을 10kV/cm로 분극한 시편에서 90°C와 100°C에서 각각 R-M과 M-T로 상전이 하는 현상이 관찰되었다. 반면에 0.33PT 조성에서는 본 실험과 같이 상온에서 M상이 안정상이었으며 60°C에서 T 상으로 상전이하였고 160°C에서 C 상으로 상전이하였다.

유전상수 측정 결과와 상변화 결과를 비교해보면 승온 시 370K에서의 피크는 M_A 상에서 T 상으로의 상전이에 의한 현상이다. MPB 조성을 갖는 PMN-0.3PT 단결정에서 압전상수 (d_{33}) 값이 최대가 되는 온도 (T_d)는 M-T 상변화가 일어나는 온도와 관련되며 T_m 과 T_d 의 차이는 PT 농도가 증가함에 따라 감소하는데 본 조성의 경우 35K 정도였다. 승온 시 370~405K 사이에서 자발 분극 축과 수직방향의 유전상수(ϵ_{11})는 평행한 방향의 유전상수(ϵ_{33})에 비해 5배 정도 크고 405K의 값보다도 크게 나타났다. 이는 동일한 T 상에서 나타난 현상이므로 M_A 상을 통한 상전이 현상으로 설명할 수 없다. T 상의 경우 자발 분극 축과 수직방향으로는 domain 움직임이 매우 활발하나 평행방향의 domain 움직임은 제한적이라는 것이다. 즉, 전장

에 의한 $[001]$ domain의 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 결과¹⁷⁾와 같은 현상으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

온도변화에 따른 유전특성은 승온과 냉각 시 상이한 현상이 관찰되었으며 이는 domain구조가 가역적으로 회복되지 않는다는 것이다. 분극된 $\langle 001 \rangle$ PMN-0.3PT 단결정은 상온에서 M_A 상이었으며 승온하면서 M_A -T-C 상으로 상전이 하였으나, 냉각 시에는 C-T-R 상으로 상전이 하였다. 동일한 T 상에서 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 2010년도 조선대학교의 연구 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. E. Park and T. R. Shrout, J. Appl. Phys., **82**, 1804 (1997).
2. S. E. Park and T. R. Shrout, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Freq. Contr., **44**, 1140 (1997).
3. B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, Phys. Rev. B Condens. Matter, **61**, 8687 (2000).
4. B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, J. Gao and Z. Ye, Phys. Rev. B Condens. Matter, **66**, 054104 (2002).
5. Z. Feng, X. Zhao and H. Luo, J. Phys. Condens. Matter, **16**, 6771 (2004).
6. H. Fu and R. E. Cohen, Nature, **403**, 281 (2000).
7. A. Garcia and D. Vanderbilt, Appl. Phys. Lett., **72**, 2981 (1998).
8. L. Bellaiche, A. Garcia and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett., **84**, 5427 (2000).
9. D. Viehland and J. F. Li, J. Appl. Phys., **92**, 7690 (2002).
10. Z. -G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox and G. Shirane, Phys. Rev. B Condens. Matter, **64**, 184114 (2001).
11. K. Ohwada, K. Hirota, P. W. Rehrig, Y. Fujii and G. Shirane, Phys. Rev. B Condens. Matter, **67**, 094111 (2003).
12. Y. Lu, D. -Y. Jeong, Z. -Y. Cheng, Q. M. Zhang, H. -S. Luo, Z. -W. Yin and D. Viehland, Appl. Phys. Lett., **78**,

- 3109 (2001).
13. Z. Feng, X. Zhao and H. Luo, Mater. Res. Bull., **41**, 1133 (2006)
 14. Z. Xu, X. Tan, P. Han and J. Shang, Appl. Phys. Lett., **76**, 3732 (2000).
 15. M. Kuwabara, S. Takahashi, K. Goda, K. Oshima and K. Watande, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 3241 (1992).
 16. G. Shirane, G. Xu and P. M. Gehring, Ferroelectrics, **321**, 7 (2005).
 17. M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, J. Appl. Phys., **94**, 6753 (2003).