

전계유기 상전이에 의한 PZN-PT 단결정의 전기적 특성변화

Variation of Electrical Properties by E-field Induced Phase Transition in PZN-PT Crystals

백동수*, 김영호**, 조봉희***

(Dong-Soo Paik*, Young-Ho Kim**, Bong-Hee Cho***)

Abstract

Variations of dielectric and piezoelectric properties and associated phase transformation of <001>-oriented rhombohedral $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.08\text{PbTiO}_3$ single crystals were investigated. The longitudinal strain level was found to abruptly increase at 15 kV/cm, corresponding to that where an induced phase appears within a multidomain matrix. Drastic decreases in the dielectric constant, transverse coupling, and transverse piezoelectric coefficient associated with the E-field induced phase were the result of increased crystal anisotropy in PZN-PT crystals. By contrast, the thickness coupling increased from 53 % at 0 kV/cm to 64 % at 45 kV/cm, also associated with this phase transition under the E-field. The measured dielectric and piezoelectric properties found for the induced phase state were nearly identical to those of <001> poled tetragonal (1-x)PZN-xPT (x> 0.1) crystals. Based on these results, it is evident that the symmetry of induced phase is tetragonal.

Key Words : PZN-PT single crystal, electric field induced phase transition, piezoelectric characteristic, crystal structure

1. 서론

완화형 강유전체 물질인 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)과 PbTiO_3 (PT)과의 고용체인 PZN-PT 등은 높은 압전특성으로 인하여 재료 및 응용분야에 관한 연구가 활발히 연구되고 있다.[1-3] 높은 유전 특성과 압전 특성을 얻기 위해서는 결정의 조성뿐만 아니라 결정방향도 필연적으로 연구해야 할 부분

이다. 준입방정인 <001>방향으로 분극된 능면체정(rhombohedral)의 PZN-PT 결정으로부터 매우 높은 전기결합계수($k_{33} \sim 94\%$)와 압전상수($d_{33} > 2000\text{pC/N}$)를 얻을 수 있다는 것은 이미 보고된 바 있다.[2] <001> 방향으로 분극된 능면체정(rhombohedral) PZN-PT 결정으로부터 단일 도메인 상태를 얻을 수는 없었지만, 최소 히스테리시스를 보이며, 0.6% 정도로 높은 왜형(strain)을 가졌던 것은 안정한 조작된 분역(engineered domain) 때문이다.[2,3] <001> 방향의 능면체정(rhombohedral) PZN-PT 결정의 또 다른 중요한 특성은 전계유기 상전이이다.[2,4] 이러한 유기 상전이는 임의의 전계에서 이력이 존재하는 급작스러운 왜형의 증가에 의해 약 1.7%의 높은 종방향(longitudinal) 왜형이 발생된다. 인가된 전계 방향이 준입방정의 <001> 방향이므로 유도된 상의 대

* : (주) 이투에스

** : 수원대학교 전자재료공학과

*** : 수원대학교 전기공학과

(경기도 화성시 봉담읍 수원대학교,

Fax : 031- 220-2699

E-mail : chobh@mail.suwon.ac.kr)

2001년 8월 28일 접수, 2001년 9월 12일 1차심사완료

2001년 9월 24일 2차심사완료

칭구조는 정방정(tetragonal)으로 생각할 수 있다. 그러나 전계에 따른 왜형의 변화부터 알 수 있듯이 갑작스런 왜형의 변화와 이력특성은 분역벽의 재배열(reorientation)과 같이 다른 곳에서 원인을 찾을 수도 있다.

본 논문에서는 dc 바이어스하에서의 유전 특성 및 압전 특성의 변화를 측정함으로써, 객관적인 결과를 도출하고, 이에 따라 PZN-PT 단결정이 임의의 전계하에서 상전이가 유기됨을 간접적으로 증명해 보이고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 결정성장과 배향

PZT-8 %PT 결정은 고온 플럭스 방법(high temperature flux technique)에 의해 성장되었다. 고순도(99.9 %이상)의 Pb_3O_4 (Aldrich, WI), ZnO (Johnson Matthey, MA), Nb_2O_5 (Aldrich, WI)와 TiO_2 (Aldrich, WI)가 원료로 사용되었다. 플럭스로는 과잉 Pb_3O_4 를 사용하였다. 물비에 맞게 평량된 원료분말은 tumbling mill을 사용하여 일정 시간동안에 걸쳐 건식혼합 시켰다. 이 혼합된 원료를 백금 도가니에 넣고 Pb 휘발을 막기 위해 이 Pt 도가니를 알루미늄아 뚜껑과 알루미늄 시멘트로 봉한 알루미늄 도가니 안에 두고 튜브형 전기로에서 1100-1200 °C 온도에서 열처리한 후, 1-5 °C/h로 천천히 상온까지 냉각시켰다. 결정은 뜨거운 HNO_3 를 사용하여 용융물로부터 분리해 내었다. 일반적인 결정 크기는 3 mm부터 20 mm이었다. 이 결정의 플럭스 성장법에 대한 자세한 공정은 참고 문헌 [5]와 [6]에서 찾을 수 있다. 성장된 결정의 성장방향은 Laue back reflection camera 측정을 하여 알 수 있었으며, 본 실험에 사용된 결정성장 방향은 <001> 이었다.

2.2 전기적 특성

전기적 특성을 측정하기 위해 시편을 SiC와 Al 연마제로 연마한 후, 금전극을 스퍼터링하여 상하부 전극을 형성하였다. 고전계 하에서의 측정은 보완된(modified) Sawyer-Tower 회로와 lock-in amplifier (Stanford Research Systems, Model SR830)에 의해 구동되는 linear variable displacement transducer를 사용하여 분극과 왜형을 측정하였다. 이때 제작된 시편의 크기는 0.2~0.5 mm 두께의 판 형태였으며, 아크를 방지하기

위해 시편을 절연유인 Fluorinert (FC-40, 3 M, St. Paul, MN)에 담가 측정하였다. 그림과 두께 방향의 압전 특성 측정을 위해, 직사각형 막대(4.54×0.66×0.24 mm) 형태의 시편과 얇은 판(2.4×3.2×0.14 mm) 형태의 시편이 준비되었다. 시편은 최대의 유전율을 보이는 상전이 온도(T_{max}) 이상으로부터 온도를 하강시키면서 10 kV/cm의 전계를 가하거나 상온에서 20 kV/cm의 전계를 가해 분극하였다. 유전 및 압전 특성은 dc 바이어스(bias)하에서 HP4194 impedance analyzer를 이용하여, IEEE 공진/반공진법에 의해 측정되었으며, 이때 가해진 최대전압은 1 kV 였다.

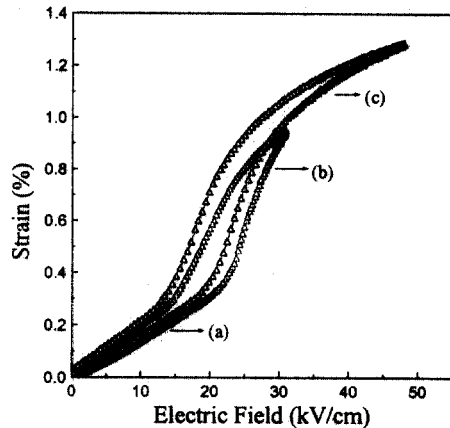


그림 1. <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 왜형 특성.

; (a) 15 kV 일 때, (b) 30 kV 일 때, (c) 47 kV 일 때

Fig. 1. Strain vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.

; (a) at 15 kV, (b) at 30 kV, (c) at 47 kV

3. 결과 및 고찰

능면체정 구조를 갖는 <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 왜형 특성을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 약 15 kV/cm부터 40 kV/cm 까지 왜형 및 분극의 크기가 급격히 변화

됨을 관찰할 수 있었고, 이는 <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 왜형 특성 결과에서 15~40 kV/cm 구간에서 유도 상전이이 일어났다는 보고 [2]와 일치하는 것이다.

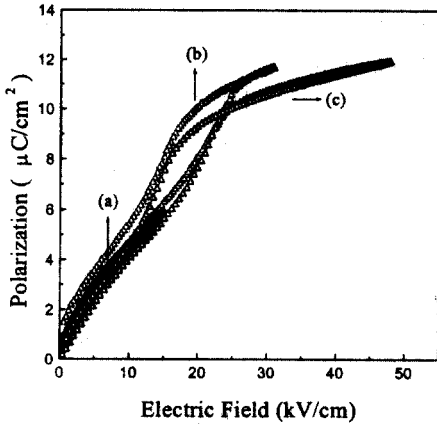


그림 2. <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 분극 특성.
; (a) 15 kV 일 때, (b) 30 kV 일 때, (c) 47 kV 일 때

Fig. 2. Polarization vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.
; (a) at 15 kV, (b) at 30 kV, (c) at 47 kV

또한 그림 2는 능면체정 구조를 갖는 <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 분극 특성을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)에서 보인 바와 같이 저전계 영역에서는 이력이 없는 상태로 관찰되었으며, 고전계 영역에서 이력이 발생하는 것을 관찰할 수가 있었다. 이 결과는 저전계 영역에서는 <001> PZN-8 %PT의 조작 분역이 안정상태에서 그대로 유지되고 있으나 20 kV/cm 이상의 고전계 영역에서는 더 이상 조작 분역이 원래의 상태를 유지하고 있지 못하다는 것을 나타내는 것이다. 그림 1과 2의 공통된 특징은 비교적 저전계 (<15 kV/cm) 영역에서는 이력이 없으나 그 이상의 전계하에서는 급격히 분극 및 왜형의 크기가 증가하면서 이력이 발생하는 것이다. 이러한 특성의 변화를 유기시키게 된 원인을 결정구조내에서 밝히기 위하여 전계하에서 수반되는 유전 및 압전 특성을

관찰하였다. PZN-8 %PT의 유전율(K_3^T)이 ~2000임에도 불구하고, <111> 방향으로 분극된 결정은 값이 ~1000으로 감소하였다.[2] 그러나 <001> 방향으로 분극된 PZN-8 %PT의 K_3^T 은 engineered domain state의 지배적인 도메인 벽 분포때문에 ~4000으로 증가하였다.

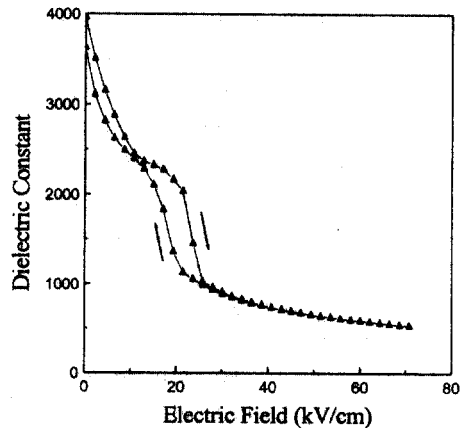


그림 3. <001> PZN-8 %PT 단결정의 전계에 따른 유전상수 특성.

Fig. 3. Dielectric constant vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8%PT single crystals.

K_3^T 과 전계의 곡선은 그림 3에서 볼 수 있듯이 그림 1의 strain 대 전계 곡선과는 반대 경향이 나타났다. 15 kV/cm 이하의 전계에서 K_3^T 의 감소는 dc 바이어스에서 클램핑(clamping)과 연관된 dipole 응답의 감소 때문이다. 더욱이 K_3^T 은 그림 3에서 볼 수 있듯이 유도된 상이 나타남과 함께 급격히 감소하였다. 유도된 상이 전계 방향과 동일한 분극 방향을 가진 정방정(tetragonal)이기 때문에, <001>방향의 결정 이방성이 증가한다. 그러므로 BaTiO₃와 같이 큰 이방성을 가진 정방정(tetragonal) 물질처럼 유도된 상의 K_3^T 값은 K_1^T 값보다 매우 작을 것이다.[10] K_3^T 값은 높은 전계에서 500으로 포화되었다. 정방정(예를 들

어, PZN - 12 %PT)에서의 K_3^T 의 바이어스 값이 거의 500이었다는 보고에 주목할 필요가 있다.[3]

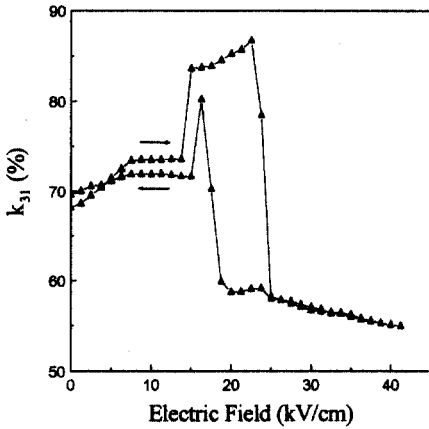


그림 4. <001> 방향으로 분극된 PZN - 8 %PT 단결정의 전계에 따른의 측면방향 전기 기계 결합계수(k_{31}).

Fig. 4. Lateral mode electromechanical coupling coefficient(k_{31}) vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.

<001> 방향으로 분극된 PZN - 8 %PT의 측면 방향 (lateral mode) 전기기계 결합계수(k_{31})와 압전 상수(d_{31})는 각각 ~70 %와 ~-1100 pC/N이었다. 전계에 대한 전기기계 결합계수 k_{31} 은 그림 4에서 볼 수 있듯이, 유도된 상전이 아래의 전계에서는 바이어스와 무관하다는 것을 알 수 있었다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, 낮은 전계에서 d_{31} 의 감소는 dc 바이어스에서의 유전 응답의 감소와 관련이 있다. 그러나 상이 유도된 경우의 k_{31} (55 %)와 d_{31} (-200 pC/N)이 낮은 것은 이방성의 증가와 종방향(longitudinal)(c축)과 측면 방향(a축) 응답 사이의 결합이 감소되었기 때문이다. 이 현상은 $BaTiO_3^{11}$ 와 같은 정방정(tetragonal) 물질과 $PbTiO_3$ 와 같은 정방정(tetragonal) 격자 대칭을 가진 강유전체의 경우에서 일반적이다.[12] 두 개의 상이 공존할 때, k_{31} (87 %)과 d_{31} (-1300)값이 최대 값을 나타낸다는 점에 주목할 필요가 있다.

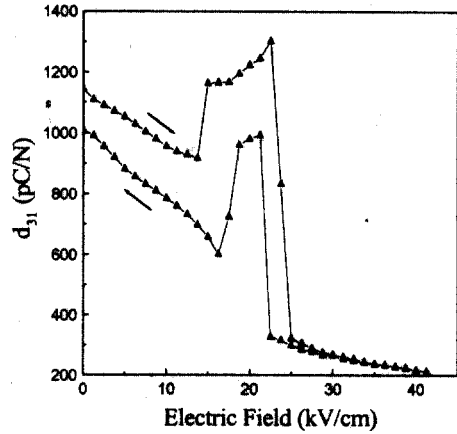


그림 5. <001> 방향으로 분극된 PZN - 8 %PT 단결정의 전계에 따른의 측면 방향 압전 상수(d_{31}).

Fig. 5. Lateral mode piezoelectric coefficient(d_{31}) vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.

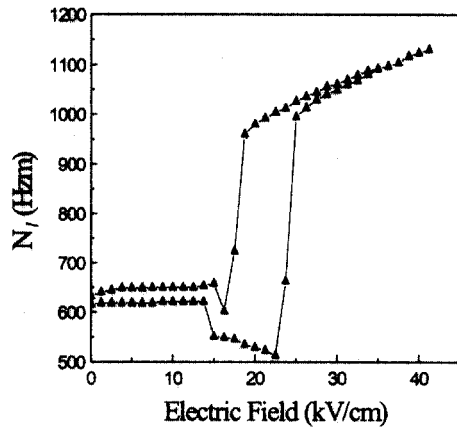


그림 6. <001> 방향으로 분극된 PZN - 8 % PT 단결정의 전계에 따른의 측면 방향 주파수 상수(N_l).

Fig. 6. Lateral mode frequency constant(N_l) vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 % PT single crystals.

그림 6과 그림 7은 측면 방향의 주파수 상수(N_t)와 탄성 상수(s_{11}^E)를 나타낸다. k_{31} 의 경우와 마찬가지로 두 상수 역시 유도 상전이기가 일어나기 전에 안정된 engineered domain에 의해 바이어스와 무관하였다. 이것은 압전 세라믹의 경우와 대조적인 것이다.[13] 그림 6과 그림 7에서 볼 수 있듯이 유도된 상의 측면 방향의 stiffness는 결정의 이방성 때문에 증가하였다.

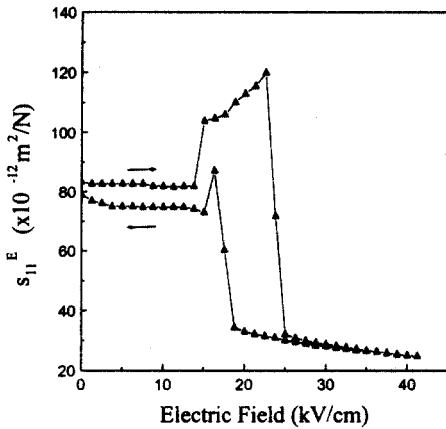


그림 7. <001> 방향으로 분극된 PZN - 8 % PT 단결정의 전계에 따른의 측면 방향 탄성 상수(s_{11}^E).

Fig. 7. Elastic constant(s_{11}^E) vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.

전계에 대한 두께 방향의 결합계수(k_T)는 그림 8에서 볼 수 있다. 유도된 상의 경우 두께 방향의 결합계수(k_T)는 64 %로 관찰되었다. 높은 두께 방향 결합계수는 다음과 같은 다른 모드의 결합계수 사이의 관계로부터 생각할 수 있다:

$$k_{33}^2 \cong k_T^2 + k_P^2 - k_T^2 k_P^2 \quad (\text{Ref. 10})$$

유도된 상의 k_T 값의 증가는 측면 방향 모드(k_P , 여기서는 k_{31})의 감소와 관련이 있다. 또한, 이 효과는 측면방향 모드 결합을 최소화하기 위해 의도적으로 설계된 1-3 polymer 조성과 유사하였다. 64

%의 높은 두께 방향 결합계수는 (1-x)PZN-xPT ($x > 0.1$)과 같은 정방정(tetragonal)에서 보고된 바 있다.[3]

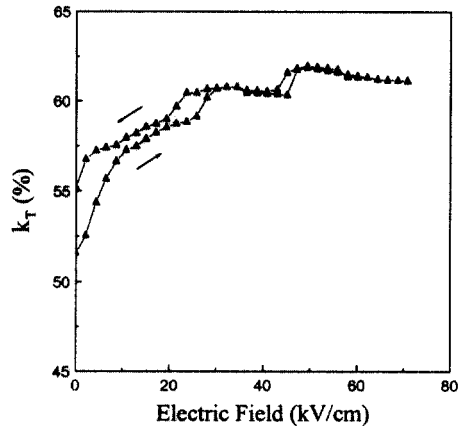


그림 8. <001> 방향으로 분극된 PZN - 8 % PT 단결정의 전계에 따른의 두께 방향의 결합계수(k_T).

Fig. 8. Thickness mode electromechanical coupling coefficient (k_T) vs E-field behavior for <001>-oriented PZN-8 %PT single crystals.

4. 결론

<001> 방향의 능면체정(Rhombohedral) PZN-8 %PT 단결정은 전계 유도 상전이를 보였다. 유도된 상의 이방성 증가 때문에 유전상수는 감소되었으며 측면방향 모드 압전 특성이 낮아졌다. 반대로, 이방성의 증가에 의해 유도된 상의 두께 방향 결합계수(k_T)는 증가하였다. 유도된 상의 모든 특성은 (1-x)PZN-xPT($x > 0.1$)와 같은 정방정(tetragonal) 단결정의 특성과 잘 일치하였다. 그러므로 <001> 방향 PZN-8 %PT의 전계 유도 상은 정방정(tetragonal)임을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 21, 1298, 1982.

- [2] S.-E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* 82, 1804, 1997.
- [3] S.-E. Park and T. R. Shrout, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 44, 1140, 1997.
- [4] S.-E. Park and T. R. Shrout, *Mater. Res. Innovations* 1, 20, 1997.
- [5] M. L. Mulvihill, G. Risch, Z. Li, K. Uchino, and T. R. Shrout, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 35, 51, 1996.
- [6] S.-E. Park, M. L. Mulvihill, G. Risch, and T. R. Shout, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 36, 1154, 1997.
- [7] IEEE Standard on Piezoelectricity, American National Standred Institute, Washingyon, DC, 1976.
- [8] S.-E. Park and T. R. Shrout, *Proceeding of the 8th US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics*, Plumouth,, pp. 235-241, October 1997.
- [9] S.-F. Liu, S.-E. Park, H. Lei, L. E. Cross and T. R. Shrout, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures*, State College, April 1998. (in press).
- [10] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1971).
- [11] Landolt-Börnstein, *Ferroelctric and Antiferroelectric Substances, Group III* (Springer, Berlin, 1981), Vol. 19.
- [12] M. Zipparo, Ph. D. thesis, The Pennsylvania State University, University Park, 1996.
- [13] Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33, 4562, 1994.
- [14] Dong-Soo Paik, Hyun-yong Shin, Seok-Jin Yoon, Hyun-Jae Kim and Chang-yub Park, "Electrical properties of perovskite materials at cryogenic temperature" *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*. Vol.12, No. 10, pp.843-847, 1999.
- [15] 최형욱, 백동수, 윤현상, 이두희, 김규수, 박창엽, "PZN-PZ-PT 세라믹스 압전팬의 특성에 관한 연구" *전기전자재료학회지*, 8권 1호, pp. 1-5, 1995.
- [16] 류주현, 김 강, 박창엽, 정영호, 하복남, "PZN-BT-PT 세라믹을 이용한 가스절연개폐기 구동용 축전지 충전 시스템", *전기전자재료학회논문지*, 12권 12호, pp. 1146-1151, 1999.