

TSDC 방법을 이용한 AC 폴링된 PMN-PT 단결정의 디폴링 메커니즘 분석

이건주¹ · 김황필¹ · 이상구² · 이호용³ · 조욱^{1,+}

Depolarization Mechanism of Alternating-current-poled Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Single Crystals Measured using *in-situ* thermally Stimulated Depolarization Current

Geon-Ju Lee¹, Hwang-Pill Kim¹, Sang-Goo Lee², Ho-Yong Lee³, and Wook Jo^{1,+}

Abstract

Currently, increasing attention is being paid to relaxor-based ferroelectric single crystals in photoacoustic images, especially for high-end applications. Among the crystals are (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-100xPT) single crystals located near their morphotropic phase boundary (x = 0.30-0.35) because of their ultrahigh piezoelectric and electromechanical coupling properties. The alternating current poling (ACP) treatment, rather than the conventional direct current poling treatment, has recently been spotlighted due to its effectiveness in enhancing the piezoelectric properties. So far, it has been suggested that the enhanced piezoelectricity originates from either a domain miniaturization to nanodomains or from an electric-field-induced monoclinic symmetry. In this study, we demonstrate by thermally stimulated depolarization current measurements that the effect of ACP is too complex to be explained using a single mechanism and that the proposed electric-field-induced monoclinic symmetry is unlikely to exist.

Keywords: relaxor-PT single crystal; alternating current poling, thermally-stimulated depolarization current

1. 서 론

압전 효과는 기계적 에너지와 전기적 에너지의 상호변환 과정이다. 기계적으로 가해진 힘을 전기적 에너지로 변환하는 현상을 정압전 효과라 하며 압력 센서, 압전 에너지 하베스터 등에 활용된다. 반면, 압전 액추에이터나 초음파 트랜스듀서 등에 활용되는 압전 역효과는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하는 현상을 의미한다. 우수한 압전 특성을 가지는 압전 재료에 대한 지속적인 요구에 따라 압전 재료의 특성을 높이려는 노력이 특히, 압전 단결정을 중심으로 지속되어 왔다[1-6].

높은 압전 계수 값을 가지고 보편적으로 사용되는 소재는 보

통 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)와 같은 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 강유전체이다. 강유전체에서 압전 특성을 유도하기 위해서 통상의 경우, 큐리점(Curie temperature, T_c) 근처의 높은 온도에서 높은 직류 전계를 가해 자발분극의 방향을 한 방향으로 정렬하는 - 통상 폴링 공정이라고 부른다 - 후처리 공정을 해주어야 한다. 하지만 이러한 분극 처리의 경우 명확한 기준 없이 개개 연구자들의 경험과 여건에 따라 제각기 진행되어 왔고, 그 메커니즘 또한 제대로 연구된 적이 없는 실정이다.

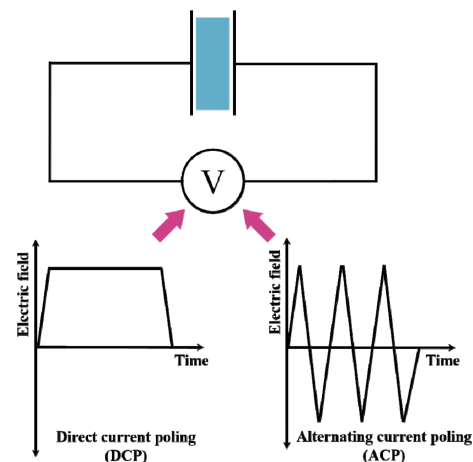


Fig. 1. Comparison of Direct current poling (DCP) and Alternating current poling (ACP)

¹School of Materials Science and Engineering & Jülich-UNIST Joint Leading Institute for Advanced Energy Research, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Republic of Korea

²iBULe Photonics, Inc., 7-39, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Republic of Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Sun Moon University, Asan 31460, Republic of Korea

⁺Corresponding author: wookjo@unist.ac.kr

(Received : Jan. 10, 2020, Revised : Jan. 29, 2020, Accepted : Jan. 29, 2020)

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.

이러한 상황에서 최근 압전 단결정으로 널리 사용되는 (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-100xPT) 단결정에 대한 AC 폴링의 효과가 소개되면서 주목을 받고 있다. 앞서 언급한 것처럼 통상적인 폴링의 경우 직류 전계 (Direct Current, DC)를 가하는 반면 교류 전계 (Alternating Current, AC) 폴링은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 AC전계를 가해 폴링하는 것을 의미한다. 2015년 Yamashita와 Yamamoto[7]는 특허에서 (001) 방향으로 배양된 능면정(rhombohedral) PMN-PT 단결정에 AC 폴링을 적용하면 단사정(monoclinic)상이 유도되면서 압전 계수가 DC 폴링 대비 120% 향상될 수 있음을 제안했다.

이후 Zhang 등[8]은 AC 폴링에 의한 유전을 및 압전상수의 개선효과가 단사정 유도와 무관하고 강유전 분역이 전극에 수직인 형태로 구성되기 때문이라고 주장하였으나, 현재는 단사정 유도 및 전극에 수평 한 형태로 미세한 층상 분역이 생성됨으로써 DC 폴링과는 다른 효과가 나타난다고 보는 것이 일반적이다 [9].

이에 대해 Sun등은[10] 조성에 따른 AC 폴링 효과의 변화에 대해 정리하며 AC 폴링이 최근 소개된 relaxor-PbTiO₃ (relaxor-PT) 단결정의 symmetry-bridging phase[11]에 영향을 주어 정방정(tetragonal) 구조에 대한 단사정(monoclinic) 구조의 비율을 증가시킨다고 보고했다.

이외에도 AC 폴링 효과의 두께[12]와 온도[13]에 따른 변화에 대한 보고가 있었으나, 어떤 조건에서 AC 폴링 효과가 극대화되고, 그런 최적 조건이 어떤 근거에서 주어지는지에 대해서는 아직 알려진 바가 없으며 향후 보다 더 체계적이고 정밀한 연구가 필요한 부분이다.

한편, 일반적으로 Bridgman 성장법을 통해 제조되는 압전 단결정 부울(boule)의 경우 수직 방향으로의 조성 구배로 인해 압전 특성이 양호한 일부분을 제외하고 대부분은 폐기되고 있다. 이런 상황에서 AC 폴링을 통해 특별한 기술 투자 또는 개발 없이도 낮은 압전 특성으로 인해 버려지는 부분을 최소화할 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다 [9]. 나아가, AC 폴링은 Pb계 압전 소재에 비해 상대적으로 낮은 압전 특성을 가지는 무연 압전 단결정 소재의 첨단응용을 전제로 큰 효과가 있을 것으로 사료된다 [14].

AC 폴링 효과의 효율적 활용을 위해 본 연구에서는 PMN-0.29PT 단결정의 DC 폴링과 AC 폴링 후 특성 비교하고, 온도에 따른 in situ 열적탈분극전류(thermally stimulated depolarization current, TSDC) 측정을 이용해 디폴링 과정을 모니터링함으로써 AC 폴링의 메커니즘에 대한 통찰을 얻고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 (주) Ibule photonics에서 Bridgman법으로 제조한 (001)면으로 배양된 압전 PMN-PT 단결정을 이용하였다.

5 mm × 5 mm × 0.5 mm 규격으로 가공된 환상형 단결정의 5 mm × 5 mm (001) 양면에 스퍼터링으로 Au 전극을 입힌 후, 강유전 측정 시스템(aixPES)을 이용하여 1 kV/mm의 전계로 10초간 DC 폴링하였고, 1Hz의 주파수를 가진 1 kV/mm의 전계로 10회 AC 폴링 하였다.

Impedance gain phase analyzer (HP4194a)를 사용하여 1kHz에서 1MHz 주파수대와 상온에서 230°C의 온도 범위에서 온도에 따른 유전율의 측정하였다. 압전 계수는 d₃₃ 미터(YE2730)을 사용해 측정되었으며 picoammeter(Keithley 487)를 사용해 3°C/min의 승온속도로 상온에서 230°C의 온도 범위에서 TSDC를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AC 폴링한 PMN-PT 단결정의 압전특성

AC 폴링을 통해 얻은 PMN-PT 단결정의 특성을 DC 폴링 결과와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 압전계수(d₃₃)와 유전율(ε₃₃) 모두 각각 DC 폴링에 비해 ~120%정도로 향상되었고, 최근 보고된 DC 폴링 대비 AC 폴링된 PMN-PT 단결정에서 얻은 성능향상치와 비슷했다 [7]. 반면, 전기-기계 결합상수(k₃₃)와 압전 전압 계수(g₃₃)의 경우 크게 향상되지 않았다. 이는 아래 관계식에서 보듯이 압전상수와 유전상수가 동시에 증가했기 때문이다.

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_3^E \cdot s_{33}^E} \tag{0.1}$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_3} \tag{0.2}$$

(s₃₃^E: 탄성계수의 역수, 순응도)

Fig. 2는 폴링된 PMN-PT 단결정의 온도에 따른 유전을 변화 도표이다. DC 폴링된 단결정과 달리 AC 폴링된 PMN-PT 단결정은 두 개의 유전변칙을 가짐을 확인할 수 있다. 이 두 유전변칙은, DC 폴링된 단결정에서도 관찰되는, 통상 능면정(rhombohedral)에서 정방정(tetragonal)으로의 상전이 온도라고 알려진 T_{R-T}와 100°C 근방에서 추가적으로 관찰되는 단사정에서 정방정으로의 상전이에 의한 것으로 알려져 있다 [7,15].

Table 1. Comparison of key properties between DCP and ACP.

Property	DCP	ACP
Piezoelectric coefficient(d ₃₃ , pC/N)	1550	1890
Dielectric permittivity(ε ₃₃)	4920	5870
Electromechanical coupling factor(k ₃₃)	0.68	0.71
Piezoelectric voltage coefficient(g ₃₃ , pC/N)	0.31	0.32

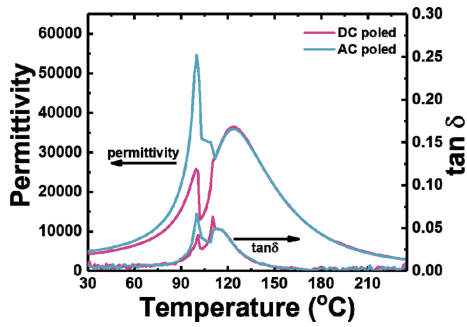


Fig. 2. Temperature-dependent dielectric permittivity & $\tan \delta$ of DC & AC poled PMN-PT single crystal.

이때, T_{R-T} 에서 유전율의 피크 값이 3배 이상 높게 나타나는 점에 주목할 필요가 있는데, 이는 상온 유전율 ~120% 향상의 직접적인 원인이기 때문이다. 현재, AC 폴링 후 T_{R-T} 에서 유전율이 급상승하는 원인에 대해서 단사정상 유도[15] 및 강유전 분극 미세화[9] 등의 메커니즘이 제시되고 있지만, DC 폴링된 시료의 유전손실에 해당하는 $\tan \delta$ 에도 반영되어 있듯이 없던 유전변칙이 새로 생기는 것이 아니라 이미 있던 유전변칙이 좀더 강조되어 나타났다는 점에서 기존 메커니즘으로 설명하는 것에는 한계가 있다. 실제로, 본 연구에서는 X-선 회절 분석 결과 기존 문헌에서 주장하는 단사정의 존재를 확인할 수 없었음은 물론이고, 이후 제시될 TSDC 분석 결과에서도 알 수 있듯이 새로운 상이 유도되었다고 볼 근거가 부족하므로, AC 폴링에 의해 그 존재가 부각된 추가 유전변칙에 대해서는 보다 체계적이고, 심도 깊은 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

3.2 DC 및 AC 폴링한 PMN-PT 단결정에 대한 TSDC 분석

TSDC는 온도에 따른 분극(polarization)의 미분값이라는 점에서 온도 변화에 따른 탈분극(depolarization) 과정을 면밀히 확인할 수 있는 좋은 도구이다. DC 및 AC 폴링된 PMN-PT 단결정의 TSDC결과가 Fig. 3에 정리되어 있다. DC 폴링된 단결정의 경우 여러 피크들이 겹쳐 나오는 양상이지만, 크게 T_{R-T} 근처에 집중되어 있는 피크들과 T_C 근처에 집중되어 있는 피크들의 두 그룹으로 분류될 수 있다. 통상 TSDC의 피크 하나 하나는 정렬된 분극이 어떤 외적 이유로 인해 흐트러져 탈분극되는 상황을 반영한다는 점을 감안할 때, Fig. 3의 TSDC 결과는 통상 T_{R-T} 로 지칭되는 온도에서 유전율 상의 유전변칙을 단순히 능면정에서 정방정으로의 결정구조 변화에 따른 현상만으로 설명하는 것에 무리가 있음을 보여준다. 최소 4개의 연속된 피크들로 구성된 T_{R-T} 에서의 TSDC 피크들을 모두 개개의 결정구조 전이에 따른 상전이에 대응시키는 것만으로도 논리적 무리가 있는데, 이후 T_C 에서도 추가로 최소 2개 이상의 피크가 관찰된다. 따라서, PMN-PT의 탈분극 과정은 기존에 알려진 것과 달리 상

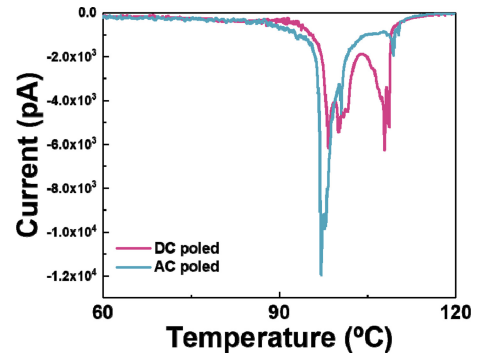


Fig. 3. TSDC spectrum of DC & AC poled PMN-PT single crystal.

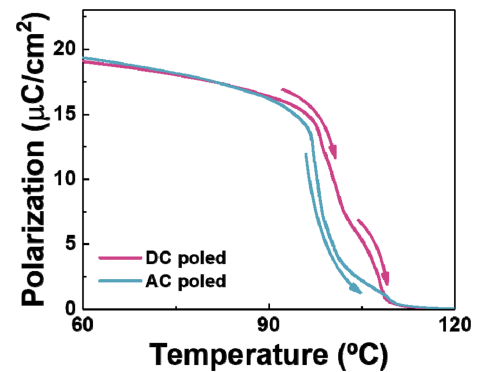


Fig. 4. Temperature-dependent polarization of DC & AC poled PMN-PT single crystal.

전이 외 분역 상태 변화 등 다른 외적 요인이 기인하는 것으로 판단된다. 관련 메커니즘 규명 및 논의는 본 논문의 범주를 벗어나는 바, 관련 논의는 향후 별도의 논문을 통해 진행할 예정이다.

한편, AC 폴링한 시료의 경우, T_{R-T} 및 T_C 에서의 피크 개수가 확연히 줄어들고, 특정 피크의 강도가 두드러지는 특징을 보인다. 특히 눈에 띄는 변화는 T_C 근처에서의 탈분극 전류의 양이 현저히 감소한 점과 T_{R-T} 근처에서 DC 폴링된 단결정보다 소폭 낮은 온도에서 디폴링이 시작된다는 점이다. 앞서 논의한 바와 같이 T_{R-T} 및 T_C 에서의 탈분극이 상전이보다는 다른 외적 요인에 의한 것임을 받아들일 경우, AC 폴링과 DC 폴링의 가장 두드러진 차이점은 강유전 분극의 크기일 가능성이 가장 높을 것으로 사료된다. 이는 강유전 분극의 크기 100나노미터 영역 이하로 작아지면, 크기에 따라 자발분극의 안정성이 급격히 떨어지는 것이 잘 알려져 있는데, 이에 따른 영향으로 판단되며 이는 온도에 따른 *in situ* TEM을 통해 확인이 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 3을 바탕으로 온도에 따른 분극 변화를 Fig. 4에 정리했다. 온도에 따른 유전율 변화 곡선에서 본 것과는 상반되게 DC 폴링된 PMN-PT 단결정의 경우 탈분극이 두단계에 걸쳐 일어나고 AC 폴링된 단결정의 경우 탈분극이 T_{R-T} 근방에서 한번에 진행되는 듯한 양상을 보임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

Bridgeman 법으로 제조한 (001) 배양 압전 PMN-PT 단결정은 AC폴링 후 DC폴링에 비해 ~120%의 압전 계수(d_{33})와 유전율(ϵ_{33}) 상승을 보였지만 이로 인해 전기-기계 결합상수(k_{33})와 압전 전압 계수(g_{33})는 큰 향상을 보이지 않았다. 폴링된 PMN-PT 단결정의 온도에 따른 유전을 변화 측정 결과 통상 T_{R-T} 라 불리는 온도에서 AC 전계로 폴링된 단결정의 유전을 피크 값이 DC 전계로 폴링된 단결정의 3배 이상 높게 측정되었으며 기존에 제안된 이미 존재하던 유전변칙의 강화라는 측면에서 단사정상과 같은 새로운 상이 유도되어 이러한 현상이 나타났다고 보기엔 다소 무리가 있다. 또한 DC 전계와 AC전계로 폴링된 단결정의 탈분극 메커니즘 분석을 위해 TSDC법으로 각각의 시료의 탈분극 전류를 측정하였는데, 두 전계 모두 T_{R-T} 와 T_c 근처에서 적어도 세계 이상의 탈분극 전류피크를 보였으며 이는 온도에 따른 유전을 변화 도표에서 보였던 강화된 유전변칙이 단순히 추가적인 상의 생성만으로는 설명하기 힘들다는 것을 보여준다. 이외에도 AC 전계로 폴링된 단결정의 경우 탈분극이 T_{R-T} 부근에 집중되어 나타났고 DC 전계로 폴링된 단결정보다 낮은 온도에서 탈분극이 시작되었으며 이는 강유전 영역의 크기에 따른 자발분극의 안정성과 같은 추가적인 메커니즘에 대한 고찰이 필요하다는 것을 의미한다.

감사의 글

This research was supported by Leading Foreign Research Institute Recruitment Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science and ICT(MSIP) (NRF-2017K1A4A3015437)

REFERENCES

[1] S. E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, No. 4, pp. 1804-1811, 1997.
 [2] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and piezoelectric properties of 0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.09PbTiO₃ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, No. 9R, pp. 1298-1302, 1982.
 [3] S. Zhang and F. Li, "High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective", *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, No. 3, pp. 031301(1)-031301(50), 2012.
 [4] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, and X. Geng,

"Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 68, pp. 1-66, 2015.
 [5] F. Li D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L. Chen, T. R. Shrout and S. Zhang, "Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design", *Nat. Mater.*, Vol. 17, No. 4, pp. 349-354, 2018.
 [6] F. Li, S. Zhang, D. Damjanovic, L. Q. Chen and T. R. Shrout, "Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 28, No. 37, pp. 1-21, 2018.
 [7] Y. Yamashita, N. Yamamoto, Y. Hosono, K. Itsumi, "Piezoelectric transducer, ultrasonic probe, and piezoelectric transducer manufacturing method", U.S. Patent 2015/0372219 A1, 24 Dec., 2015.
 [8] Z. Zhang, J. Xu, L. Yang, S. Liu, J. Xiao, R. Zhu, X. Li, X. Wang and H. Luo, "The performance enhancement and temperature dependence of piezoelectric properties for Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ single crystal by alternating current polarization", *J. Appl. Phys.*, Vol. 125, No. 3, pp. 0-7, 2019.
 [9] J. Xu, H. Deng, Z. Zeng, Z. Zhang, K. Zhao, J. Chen, N. Nakamori, F. Wang, J. Ma, X. Li and H. Luo, "Piezoelectric performance enhancement of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ crystals by alternating current polarization for ultrasonic transducer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 112, No. 18, pp. 182901(1)-182901(5), 2018.
 [10] Y. Sun, T. Karaki, T. Fujii, and Y. Yamashita, "Alternate current poling and direct current poling for Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 58, No. SL, pp. SLLC06(1)- SLLC06(6), 2019.
 [11] H. P. Kim, G. J. Lee, H. Y. Jeong, J. H. Jang, G. Y. Kim, S. Y. Choi, H. Y. Lee, S. G. Lee and W. Jo, "Symmetry-bridging phase as the mechanism for the large strains in relaxor-PbTiO₃ single crystals", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 39, No. 11, pp. 3327-3331, 2019.
 [12] C. Qiu, J. Liu, F. Li, and Z. Xu, "Thickness dependence of dielectric and piezoelectric properties for alternating current electric-field-poled relaxor-PbTiO₃ crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 125, No. 1, pp. 014102(1)-014102(7), 2019.
 [13] H. Wan, C. Luo, W. Y. Chang, Y. Yamashita, and X. Jiang, "Effect of poling temperature on piezoelectric and dielectric properties of 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ single crystals under alternating current poling", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 114, No. 17, pp. 172901(1)-172901(5), 2019.
 [14] H. P. Kim, C. W. Ahn, Y. Hwang, H. Y. Lee, and W. Jo, "Strategies of a potential importance, making lead-free piezoceramics truly alternative to PZTs", *J. Korean Ceram. Soc.*, Vol. 54, No. 2, pp. 86-95, 2017.
 [15] W.-Y. Chang, C.-C. Chung, C. Luo, T. Kim, Y. Yamashita, J. L. Jones and X. Jiang, "Dielectric and piezoelectric properties of 0.7 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ single crystal poled using alternating current", *Mater. Res. Lett.*, Vol. 6, No. 10, pp. 537-544, 2018.