

## 온도 및 압축응력 변화에 따른 PIN-PMN-PT 단결정의 유전 및 압전 특성

임재광<sup>1</sup> · 박재환<sup>1,†</sup> · 이정호<sup>2</sup> · 이상구<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국교통대학교 전자공학과, <sup>2</sup>(주)아이블포토닉스

### Effect of Temperature and Compressive Stress on the Dielectric and Piezoelectric Properties of PIN-PMN-PT Single Crystal

Jae Gwang Lim<sup>1</sup>, Jae Hwan Park<sup>1,†</sup>, Jeongho Lee<sup>2</sup>, and Sang Goo Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation,  
50, Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju-si, Chungcheongbuk-do 27469, Korea

<sup>2</sup>Ibule Photonics, 22, Gaetbeol-ro 145beon-gil, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Korea

(Received December 2, 2019: Corrected December 20, 2019: Accepted December 22, 2019)

**초 록:** 온도 및 압축응력 변화에 따른 PIN-PMN-PT계 압전 단결정의 유전 특성과 압전 특성을 조사하였다. 단결정의 결정상은 110°C 영역에서 강유전 rhombohedral 구조에서 tetragonal 구조로, 190°C 영역에서 tetragonal 구조로부터 상유전 cubic 구조로 변화하였다. 전계 인가에 따른 분극 및 변위의 변화율로부터 압전상수와 비유전율을 계산하였으며, 이는 계측기로부터 측정된 값과 유사한 수준을 나타내었다. 샘플에 인가되는 압축응력이 증가할수록 압전상수  $d_{33}$ 과 비유전율 값은 증가하는 경향성을 나타내었다. 측정 온도 5°C에서 샘플에 인가되는 압축응력이 60 MPa인 경우  $d_{33}$  값이 4500 pC/N로 계산되었으며, 측정 온도 60°C인 경우, 샘플에 인가되는 압축응력이 40 MPa 일 때 비유전율 62000이 계산되었다. 압축응력이 높아질 때 압전상수와 비유전율 값이 상승한 것은 rhombohedral 상에서 orthorhombic 상으로의 전이에 기인한 것으로 판단된다.

**Abstract:** Dielectric and piezoelectric properties of PIN-PMN-PT piezoelectric single crystals with variation of temperature and compressive stress were investigated. The crystal phase of the single crystal was changed from the ferroelectric rhombohedral structure to tetragonal structure in the 110°C region and from the tetragonal structure to the paraelectric cubic structure in the 190°C region. The piezoelectric constant and relative dielectric constant were calculated from the rate of change of polarization and displacement with the application of electric field, which was similar to the value measured from the instrument. As the compressive stress applied to the sample increased, the piezoelectric constant  $d_{33}$  and relative dielectric constant values tended to increase. When the compressive stress applied to the sample at 5°C was 60 MPa, the  $d_{33}$  was calculated as 4,500 pC/N. At 60°C, the relative dielectric constant of 62000 was calculated when the compressive stress applied to the sample was 40 MPa. The increase in piezoelectric constant and relative dielectric constant when the compressive stress increased could be attributed to the phase transition from the rhombohedral structure to orthorhombic.

**Keywords:**  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , PMN-PT, single crystal, piezoelectric coefficient, strain

## 1. 서 론

지난 반 세기 이상  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계와 같은 세라믹 압전 소재는 센서 및 액츄에이터 소자에 적용되어 왔으나 그 성능적 한계에 봉착하고 있다.<sup>1,2)</sup> 한편 더 뛰어난 압전특성을 가진  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 계 완화형 강유전체와 관련된 많은 연구와 상용화가 최근 이루어지고 있다.

PMN-PT계 단결정 소재는 0.9 이상의 전기기계결합계수와 1,200 pC/N 이상의 압전계수를 나타내므로 고출력 초음파 발진자 및 액츄에이터로 뛰어난 특성을 보여주고 있다.<sup>3,4)</sup> 그러나 PMN-PT 시스템은 큐리온도가 100~130°C 정도로 낮은 편으로서 소자를 작동시킬 수 있는 온도가 제한적이라는 단점이 있고, 항전계가 0.2~0.3 MV/m 정도로 낮아 높은 전력으로 동작시킬 때 분극이 제거되기

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: [pjh@ut.ac.kr](mailto:pjh@ut.ac.kr)

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

나 특성이 열화하는 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여  $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  조성을 일부 첨가한 PIN-PMN-PT계 압전소재에 대한 연구가 이루어지고 있다.

PIN-PMN-PT계 시스템은 상경계(morphotropic phase boundary) 영역에서 동작시킬 경우 매우 우수한 압전특성을 나타내며, 큐리온도가 200°C 부근으로 기존의 PMN-PT계에 비하여 높게 나타나므로 운용 가능한 온도 범위가 넓다. PIN-PMN-PT계 소재의 기본 특성이나 Mn 등의 도핑에 의하여 기계적 품질계수를 향상시키는 등 다양한 연구가 이미 보고된 바 있다.<sup>5-7)</sup> 뛰어난 압전 특성을 가진 PMN계 액츄에이터는 의료용, 군사용 초음파 발전자로 사용되는 경우가 많으며, 높은 출력을 발휘하기 위하여 강한 압축응력에 의하여 발전자를 체결하고 높은 전계에 의하여 구동하게 된다. 무부하 무전계 상태에서의 PMN계 소재의 결정상은 소자에 인가되는 기계적 응력에 의하여 다른 형태로 변화하게 되고 이에 따라 전기적 특성은 변화하게 된다. 이에 본 연구에서는 PIN-PMN-PT계 시스템에서 온도 및 압력 변화에 따른 유전 및 압전 특성 변화를 조사하고자 한다.

### 2. 연구 방법

연구에 사용된 조성은  $In_2O_3$ 가 첨가된 PIN-PMN-PT 조성이다. 단결정 합성은 아이블포토닉스 사의 브리지만 결정성장 공정에 의하여 이루어졌다.<sup>8)</sup> 성장된 웨이퍼를 절단 및 연마하여 최종적으로 4 mm×4 mm×12 mm 육면체 시편을 제작하였다. 금(Au) 전극은 4 mm×4 mm 면에 형성하였고, 12 mm 높이 방향으로 일축 압축응력(uni-axial compressive stress)을 인가하고 변위를 측정하였다. 단결정 방향 및 폴링 방향은 전극면 방향과 일치하며 (001)이다.

시험장치의 개략은 Fig. 1에 나타내었다. 고전압 발생기(Trek, 20C)에 의하여 고전압을 생성하여 시편의 높이 방향(z축)으로 인가하였다. 스트레인 게이지를 시편의 높

이 방향에 부착하고 스트레인 증폭기에 의하여 변위를 측정하였다. 자동 공압 압력장치에 의하여 시편에 대한 압축응력의 크기를 조절하였다. 최소 압력은 2 MPa로 설정하여 시편에 대한 전극 접촉이 보장되도록 하였고, 최대 60 MPa까지의 압력을 인가하였다. 시편은 절연유에 담겨 측정중 고전압에 의한 절연파괴가 없도록 하였으며, 절연유의 온도를 제어하여 측정온도를 5~60°C 범위에서 원하는 임의의 온도로 설정하였다. 시편의 유전특성은 임피던스 분석기(HP 4194A)에 의하여 주파수 20 Hz~100 kHz 범위에서 비유전율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

온도변화에 따른 PIN-PMN-PT계의 비유전율 거동을 Fig. 2에 나타내었다. 큐리온도는 160°C 영역에서 나타나고 있으며, 측정 주파수에 증가에 따라 상전이온도가 증가하는 완화형 거동을 보여주고 있는데 이는 완화형 강유전체인 PMN계의 특징이다. 110°C 영역에서는 저온 rhombohedral 구조에서 고온 tetragonal 구조로 상전이가 일어나는 특징적 모습이 나타나고 있다.<sup>5,9)</sup> 이 온도 영역

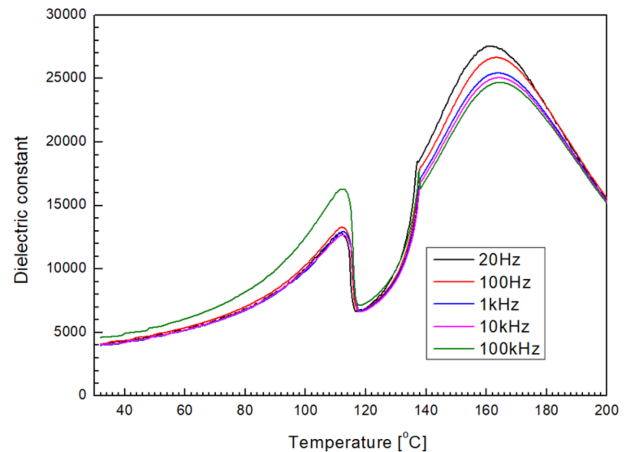


Fig. 2. Relative dielectric constant of PMN-PIN-PT according to temperature change.

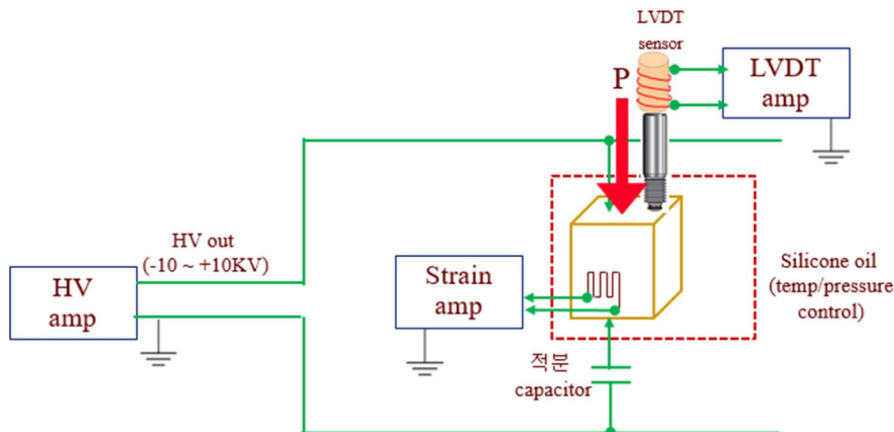


Fig. 1. Polarization and strain measurement system.

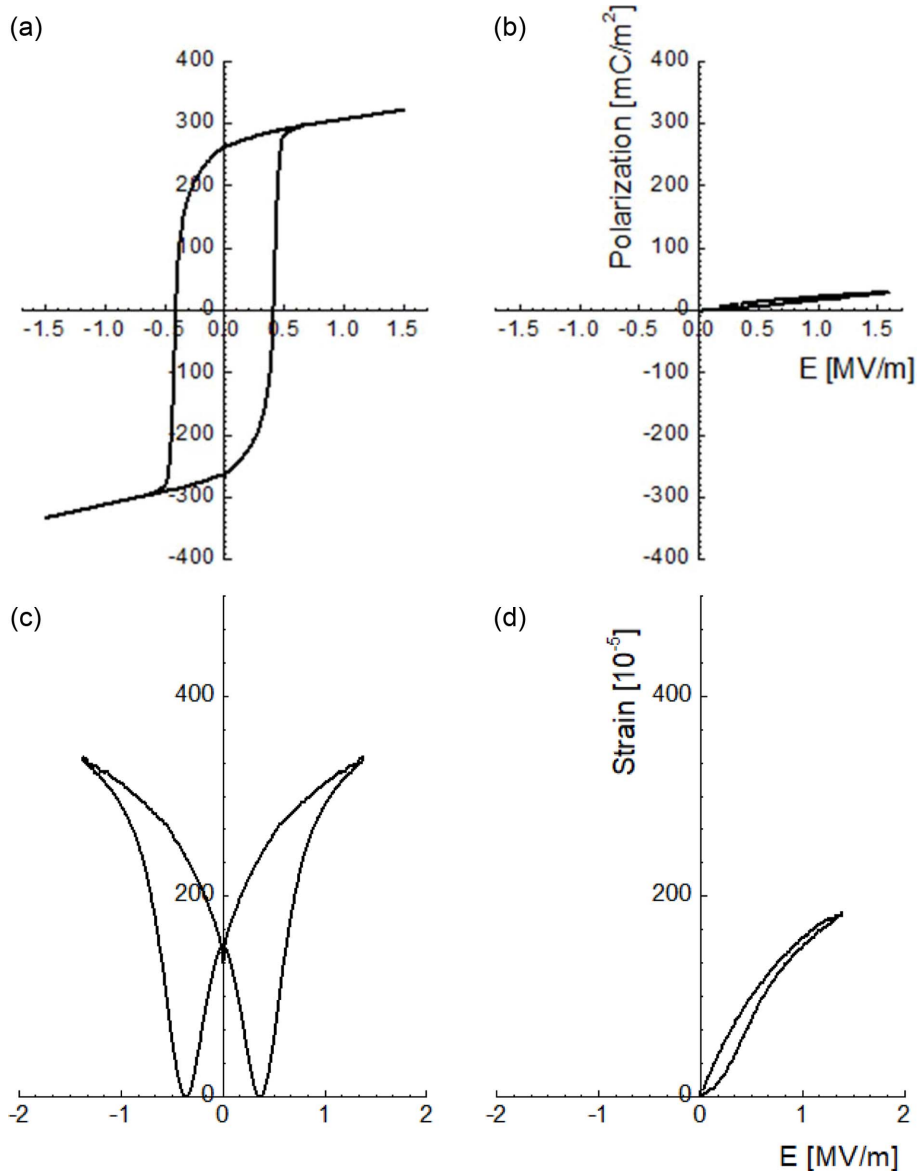


Fig. 3. Changes of the polarization and strain in PMN-PIN-PT with bipolar and unipolar electric field.

에서는 유전을 완화현상은 나타나지 않고 있다. 비유전을 최고값은 25000 이상으로 나타나고 있으며, 이는 기존에 보고된 PMN-PT계와 유사한 수준이다.<sup>10)</sup>

Fig. 3에는 실온에서 측정된 PIN-PMN-PT계의 전계 인가에 따른 분극(P-E) 및 변위(S-E) 특성을 나타내었다. 양방향 전계가 인가된 P-E 곡선에서는 항전계(coercive electric field)와 잔류분극(remanent polarization)이 나타나는 전형적인 강유전체의 이력곡선을 나타내고 있다. 대략 0.4 MV/m의 항전계 및 250 mC/m<sup>2</sup>의 잔류분극 값을 보여주고 있다. 단방향 전계가 인가되면 분극의 방향전환이 없으므로 잔류분극이 없이 전계인가 유도 분극만 나타나게 된다. 강유전체에서 유전 분극의 크기는 유전율과 전계의 곱인 관계  $P = \epsilon E$ 이므로, 전계가 영(zero)으로 수렴하는 곳에서의 곡선의 기울기는  $(\partial P / \partial E)_{E=0} = \epsilon_0$ 에 의하여 유전율 값을 나타내게 된다.<sup>2)</sup> Fig. 3(b)에서 전계 0~1 MV/m 구간에서 곡선의 기울기가 거의 일정한 점을 감안

하여 해당 구간에서 P-E 곡선의 평균 변화율 값을 구하면  $0.04/10^6 = 4 \times 10^{-8}$  F/m이 된다. 진공에서의 유전율( $\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12}$ )을 대입하면, 비유전율( $\epsilon_r$ ) 값은 4500으로 계산된다. 이는 계측기에서 측정되어 Fig. 2에서 제시된 비유전율 값과 유사한 결과를 보여준다.

Fig. 3(c)-(d)에는 전계 인가 변위 특성을 나타내었다. 양방향 전계 하에서는 강유전체의 전형적인 나비형의 S-E 곡선을 나타내고 있고 항전계와 잔류변위(residual strain)가 큰 전형적인 강유전체의 거동을 보이고 있다. 관측된 항전계는 P-E 곡선과 일치되는 것을 볼 수 있는데, 이는 동일한 시편으로 동시에 측정된 것이므로 당연한 결과이다. 단방향 전계가 인가된 경우에는 분극의 방향전환이 없으므로 잔류변위가 없이 전계인가 유도 변위만 나타나게 된다. 이 때 1 MV/m의 전계인가에 대하여 약 0.15% 정도의 변위가 관측되었으며, 이는 일반적으로 PMN계에서 보고된 값과 유사한 수준이다.<sup>10)</sup> 압전체에서

**Table 1.** Change of  $d_{33}$  [pC/m] in PMN-PIN-PT with temperature and compressive stress change

		Temperature [°C]			
		5	20	40	60
Pressure [MPa]	2	1200	1280	1550	1800
	20	1250	1260	2700	3700
	40	2400	4200	3900	3500
	60	4500	3700	2400	1300

**Table 2.** Relative dielectric constant of PMN-PIN-PT with temperature and compression stress

		Temperature [°C]			
		5	20	40	60
Pressure [MPa]	2	4500	4700	4900	5100
	20	4300	4500	4700	5200
	40	16000	25000	38000	62000
	60	39000	32000	32200	33000

압전계수 ( $d$ )와 변위 ( $S$ )의 상관관계는  $S = dE$ 이므로, 전계가 영으로 수렴하는 곳에서의 S-E 곡선의 기울기는  $(\partial S/\partial E)_{E=0} = d$ 에 의하여 압전상수 값을 갖게 된다. 시편의 높이( $z$ ) 방향으로 전계가 인가되고 변위가 측정되었으므로, 압전상수는  $d_{33}$ 이 된다. Fig. 3(d)에서 전계 0~1 MV/m 구간의 변위 평균 변화율 값은  $0.0015/10^6 = 1.5 \times 10^{-9}$ 가 되므로,  $d_{33}$  값은 1,500 pC/m가 된다. 이는 PMN계에서 보고된 값과 유사한 수준이다.<sup>10)</sup>

Fig. 4에는 시편에 외부 압축응력이 인가된 조건에서 단방향 전계에 의해 측정된 P-E, S-E 특성을 정리하여 나타내었다. PMN계 초음파 발진자를 군사용 또는 의료용으로 사용할 때 사용 온도 및 소자에 사전 인가하는 압축응력 등은 변화할 수 있다. 실제 소자의 사용 온도는 대체로 5~60°C, 소자에 인가되는 압축응력은 수 십 MPa 수준이다. 따라서 실제 소자를 운용하는 환경에서의 분극 및 변위 특성을 알아보려는 목적으로 5~60°C의 온도 및 2~60 MPa 범위에서 P-E 및 S-E 특성을 조사하였다. Fig. 4(a)~(c)에는 전계 인가 분극 특성을 나타내었다. 대체로 측정 온도가 5°C에서 60°C로 증가함에 따라 분극의 크기는 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. 시편에 인가한 압축응력이 2 MPa로 낮은 경우에는 분극의 크기는 대체로 낮았으며, 시편에 인가한 압축응력이 60 MPa로 증가하면서 분극의 크기도 동시에 증가하였다. Fig. 4(d)~(f)에는 전계 인가 변위 특성을 나타내었다. 대체로 측정 온도가 5°C에서 60°C로 증가함에 따라 변위의 크기는 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다. 시편에 인가한 압축응력이 2 MPa로 낮은 경우에는 변위의 크기는 대체로 낮았으며, 시편에 인가한 압축응력이 60 MPa로 증가하면서 변위의 크기는 약간 증가하였다. 압축응력의 크기가 40~60 MPa 영역으로 증가하면서 분극 및 변위의 크기가 증가하고

강유전성이 증가하는 경향을 보이는데, 이는 압축응력 인가에 따라 결정상이 강유전 rhombohedral 상에서 orthorhombic 상으로 변화하기 때문으로 판단된다.<sup>5)</sup>

S-E 커브의 기울기로부터 계산된  $d_{33}$  값과 P-E 커브의 기울기로부터 계산된 비유전율 값을 정리하여 Table 1~2에 나타내었다.  $d_{33}$  값의 경우는 온도 및 압축응력 변화에 따라 다양한 변화를 나타내고 있다. 측정 온도가 낮은 경우에는 인가 압축응력이 높은 경우 높은  $d_{33}$  값이 얻어지고 있다. 5°C에서는 샘플에 인가되는 압축응력이 60 MPa인 경우  $d_{33}$  값이 4,500 pC/N 정도로서 매우 높은 값이 얻어지고 있다. 일반적으로 PMN-PT계에서 보고되고 있는 2000 정도의  $d_{33}$  값은 임피던스 분석기의 공진법에 의해 얻어진 값인데, 샘플에 압축응력이 인가될 경우 이러한  $d_{33}$  값은 크게 증가될 수 있음을 시사하고 있다. 측정 온도가 60°C로 증가함에 따라 최대의  $d_{33}$  값이 얻어지는 압축응력 범위도 낮아지고 있다. 60°C에서 측정하였을 때, 압축응력 20 MPa가 인가된 경우 3700 정도의  $d_{33}$  값이 얻어졌다. 압전계수  $d_{33}$  값이 증가하는 것은 결정상이 rhombohedral에서 orthorhombic으로 변화하는 것과 관련이 되므로, 이러한 상전이는 온도와 압력의 복합적인 함수로 결정된다는 것을 유추할 수 있다.<sup>5)</sup> Table 1에서 제시된  $d_{33}$  값은 전계가 영으로 수렴하는 곳에서의 S-E 곡선의 기울기로부터 계산된 값이며, 이는 전계가 없을 때 단결정의 결정상이 나타내는 값이다. 샘플에 인가되는 전계가 0에서부터 1.6 MV/m로 증가하면서, 전계인가에 따라 샘플의 결정상은 orthorhombic에서 rhombohedral로 다시 변화하게 된다.<sup>5)</sup> 이에 따라 분극과 변위는 감소하게 되며, 이러한 경향성은 Fig. 4에 나타나 있다.

Table 2에서 나타낸 바와 같이, 비유전율 값의 경우에도 압축응력이 인가될 때 크게 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 측정 온도가 5°C인 경우, 샘플에 인가되는 압축응력이 60 MPa일 때 비유전율 값이 39000으로서 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 측정 온도가 60°C인 경우, 샘플에 인가되는 압축응력이 40 MPa 일 때 비유전율 값이 62000으로서 최대값을 나타내고 있다. 이렇게 높은 비유전율 값은 계측기에 의한 저전압 조건에서 얻어진 값에 비하여 훨씬 큰 것이다. 샘플에 압축응력이 인가될 경우 PIN-PMN-PT계의 유효 비유전율은 더 크게 상승할 수 있음을 시사하고 있다.

PMN-0.32PT 시스템의 경우 샘플에 인가되는 압축력이 존재할 경우 상전이 온도가 크게 변화한다는 것이 보고된 바 있다.<sup>10)</sup> PIN-PMN-PT계의 결정상은 110°C 영역에서 강유전 rhombohedral 구조에서 강유전 tetragonal 구조로 변화하게 되고, 190°C 영역에서 강유전 tetragonal 구조로부터 상유전 cubic 구조로 변화하게 된다. 이번 연구에서 샘플에 외부 압축응력이 인가되지 않는 경우, 5~60°C 영역 전체에서 결정상은 rhombohedral 구조이지만, 압축응력이 인가될 때 orthorhombic 상으로 변화하는 것으로 판단된다. Table 1~2에서 샘플에 인가되는 압축응

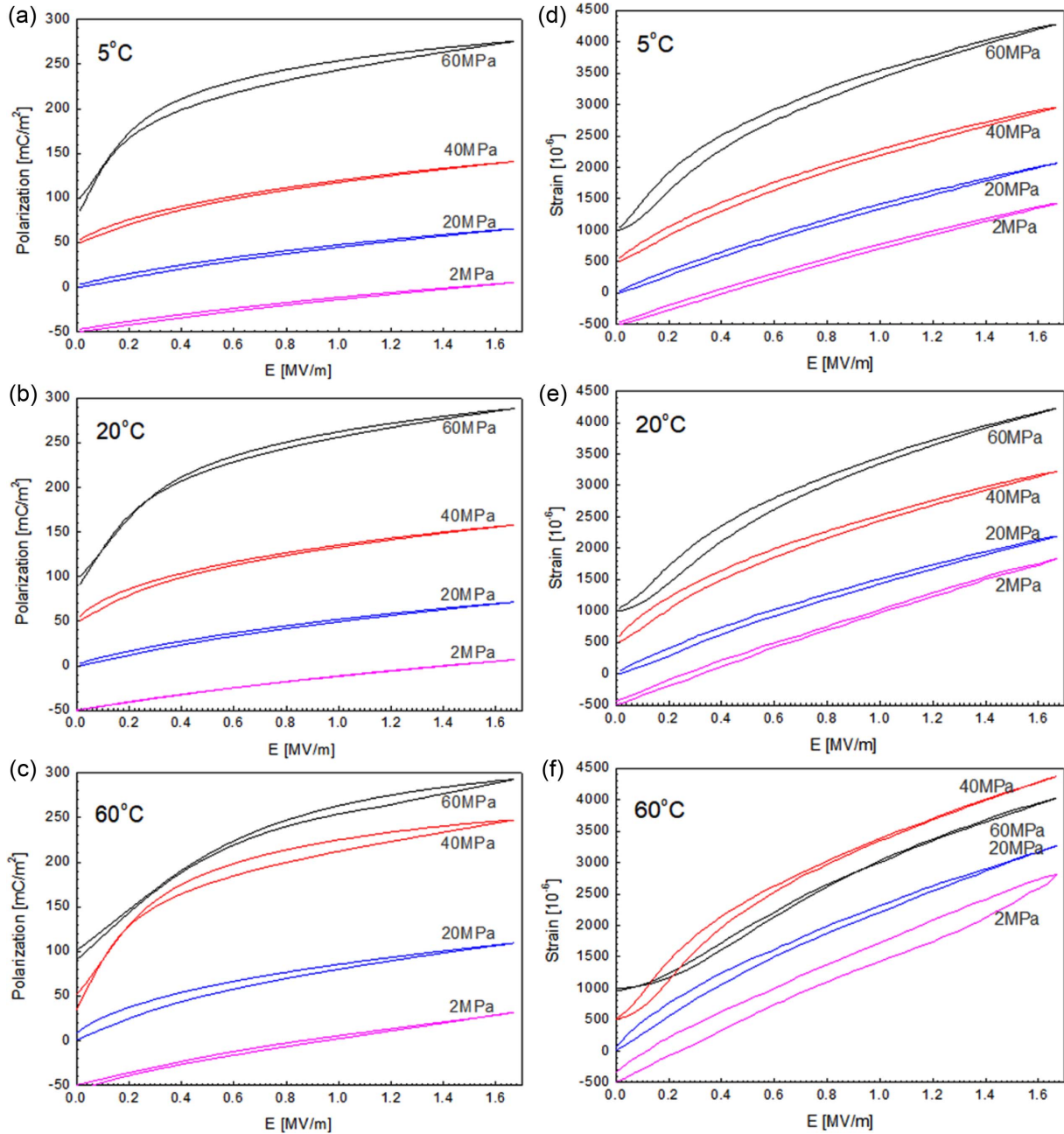


Fig. 4. Changes of the polarization and strain in PMN-PIN-PT with temperature and compressive stress changes.

력이 20~60 MPa 정도일 때  $d_{33}$  값과 비유전을 값이 매우 높게 상승한 것은, 해당 온도 조건에서 인가된 압축응력에 의하여 샘플의 결정상이 상경계 영역으로 이동한 것에 기인한 것으로 판단된다.

#### 4. 요약 및 결론

PIN-PMN-PT계 단결정의 유전특성과 압전 특성을 조사하였다. 단결정의 결정상은 110°C 영역에서 강유전 rhombohedral 구조에서 tetragonal 구조로, 190°C 영역에서 tetragonal 구조로부터 상유전 cubic 구조로 변화하였다. 샘플에 인가되는 압축응력이 증가할수록 압전상수  $d_{33}$

과 비유전을 값은 증가하는 경향성을 나타내었다. 측정 온도 5°C에서 샘플에 인가되는 압축응력이 60 MPa인 경우  $d_{33}$  값이 4,500 pC/N로 계산되었으며, 측정 온도 60°C인 경우, 샘플에 인가되는 압축응력이 40 MPa 일 때 비유전을 62000이 계산되었다. 압축응력이 높아질 때 압전상수와 비유전을 값이 상승한 것은 rhombohedral 구조에서 orthorhombic 구조로 전이한 것에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 PIN-PMN-PT계를 수중 또는 의료용 초음파 발진자로 실제 응용할 경우, 소자 기구물을 형성하는 단계에서 적절한 압축응력을 인가하는 것이 소자의 성능향상에 크게 도움이 될 것으로 예상된다.

## 감사의 글

이 논문은 국방기술품질원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : E170000).

이 논문은 2017년 대한민국 교육부와 한국연구재단 이공학개인지초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2017R1D1A1B03031776).

## References

1. J. H. Lee, T. S. Kim, and H. H. Park, "Hybrid Fabrication of Screen-printed  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thick Films Using a Sol-infiltration and Photosensitive Direct-patterning Technique", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(4), 83 (2015).
2. K. K. Lee, J. S. Hwang, W. Wang, G. Y. Kim, and S. S. Yang, "Improving Sensitivity of SAW-based Pressure Sensor with Metal Ground Shielding over Cavity", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 12(3), 267 (2005).
3. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, and A. S. Bhalla, "Dielectric and Pyroelectric Properties in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  System", *Ferroelectrics*, 100, 29 (1989).
4. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(4), 647 (1986).
5. J. A. Gallagher, J. Tian, and C. S. Lynch, "Composition dependence of electro-mechanical properties and field induced phase transformations in [001]C PIN-PMN-PT single crystals", *Smart Mater. and Struct.*, 23(9), 095031 (2014).
6. D. A. DeAngelis, and G. W. Schulze, "Performance of PIN-PMN-PT single crystal piezoelectric versus PZT8 piezoceramic materials in ultrasonic transducers", *Physics Procedia*, 63, 21 (2015).
7. F. H. Schader, G. A. Rossetti, J. Luo, and K. G. Webber, "Piezoelectric and ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  single crystals under combined thermal and mechanical loading", *Acta Materialia*, 126, 174 (2017).
8. Ibule photonics Inc. (2019) from <http://www.ibule.com/>
9. S. Zhang, F. Li, N. P. Sherlock, and T. Shrout, "Recent developments on high Curie temperature PIN-PMN-PT ferroelectric crystals", *J. Cryst. Growth*, 318, 846 (2011).
10. E. A. McLaughlin, T. Liu, and C. S. Lynch, "Relaxor Ferroelectric PMN-32%PT crystals under stress, electric field and temperature loading: II-33-mode measurements", *Acta Materialia*, 53, 4001 (2005).