

라우에 배면반사법을 이용한 PMN-PT 단결정 성장 방향 분석

조치영^{1,a}, 서희선¹, 권병진¹, 이원옥², 이상구², 김민찬³

¹ 국방과학연구소

² (주)아이블포토닉스

³ 제주대학교 화학공학과

An Analysis of the Growing Orientation of PMN-PT Single Crystal Using the Laue Back-Reflection Method

Cheeyoung Joh^{1,a}, Hee-Seon Seo¹, Byung-Jin Kwon¹, Won-Ok Lee², Sang-Goo Lee², and Min-Chan Kim³

¹ Agency for Defence Development, Changwon 51504, Korea

² IBULE PHOTONICS, Incheon 21999, Korea

³ Department of Chemical Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

(Received October 28, 2015; Revised November 24, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: In this paper, the growing orientation of PMN-PT single crystal is analyzed using the Laue-Back Reflection Method. Two kinds of PMN-PT single crystals are grown using the Bridgman growing method in the [001] and [111] directions and their the Laue photographs are simulated assuming cubic crystal systems. From the comparison between simulation and test results, it can be concluded that the single crystals are grown in the desired crystal orientations.

Keywords: Bridgman growing method, Single crystal, PMN-PT, Laue-back reflection method, Growing orientation

1. 서 론

최근 기존의 압전세라믹 보다 압전 상수, 유전율, 전기기계 결합계수 등의 특성이 월등히 우수한 압전 단결정 소재가 개발되어 산업용 초음파 센서 및 액츄에이터 등은 물론 군사용 소나체계 음향 센서에 적용하기 위한 기술개발이 활발히 진행 중이다. 특히 이러한 압전 단결정 소재를 수중음향 센서에 적용할 경우 고출력, 광대역, 소형/경량화 등의 획기적 성능 개선이 가능한 것으로 알려져 있다 [1,2].

현재까지 개발된 단결정 성장방법은 크게 2가지 종류가

있는데 하나는 용융법을 기반으로 하는 브릿지만 성장법 (bridgeman growing method)이며, 다른 하나는 고상단결정 성장법이 연구 개발되어 오고 있다. 브릿지만 성장기법은 성장시키기를 원하는 결정 방향을 가진 종자(seed)를 백금도가니 하부에 놓고 원하는 조성의 산화물을 고온 고압 하에서 용융시켜서 수직방향으로 성장시킨다.

그런데 단결정은 기본적으로 상온에서 조성에 따라 결정의 상이 달라지며 동시에 결정 방향에 따라 분극처리 후 압전 상수의 값이 서로 다른 이방성 재료이다. 따라서 압전 단결정이 적용되는 목적에 따라 다양한 방향으로 분극하여 압전상수를 극대화하여 사용하게 된다 [1,2]. 이에 따라 단결정을 성장시키는 축방향도 소재의 사용 목적에 따라 달라지는데, 현재 [001], [111], [011] 방향이 가장 널리 활용되고 있다.

a. Corresponding author; cyjoh@add.re.kr

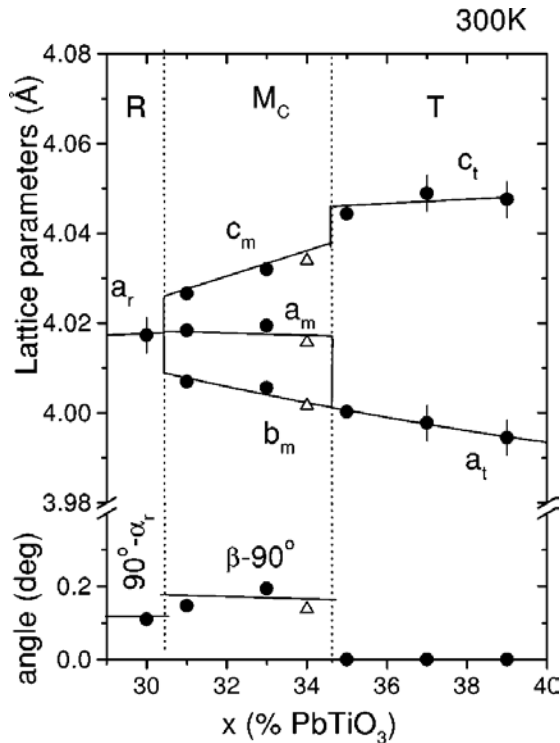


Fig. 1. Crystal structure and lattice parameters of (1-x)PMN-xPT single crystal [4].

본 논문은 브릿지만 성장법으로 성장된 2상 단결정인 PMN-PT 소재의 성장축 방향을 분석하는데 있다. 그런데 PMN-PT 단결정에 대한 결정의 구조나 격자형태 등의 결정에 관한 완전한 이론적 모델이 수립되어 있지 않으며, 최근 제일 원리 계산(first principle calculation)을 기반으로 하는 결정구조 예측에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [3].

한편 분말 X-선 회절기법을 이용하여 실험적으로 측정된 2상 압전 단결정 PMN-PT, 즉 $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$ 에 대하여 상온에서 x의 조성비에 따른 결정구조 및 격자 상수는 그림 1과 같다. 특히 $28 \leq x \leq 30$ 부근의 조성에서는 3방정계(rhombohedral)를 가지는 것으로 알려져 있으며 압전 상수, 결합계수, 유전율 등의 특성이 월등히 우수하여 센서, 액추에이터 개발에 널리 활용된다 [4].

그런데 비록 3방정계라 하더라도 그림 1에서 보는 바와 같이 결정 방위 사이각이 0.2도 정도 밖에 되지 않아 입방정계(cubic)로 가정하고 결정의 구조를 모델링하고 시뮬레이션 및 측정 결과를 분석하여도 크게 문제가 되지 않는다.

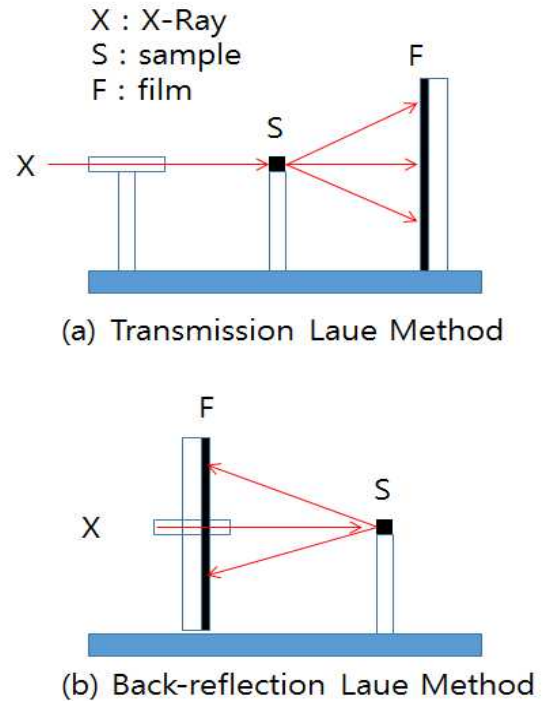


Fig. 2. Laue method to determine crystal orientation.

결정의 방향을 실험적으로 측정하는 방법은 여러 가지가 있다. 그중에서도 백색 X선을 시편에 입사시킨 후 내부의 결정면에 따라 회절되는 빔을 필름에 투사하여 생기는 반점들의 정보로부터 결정의 방향을 추정하는 라우에 방법이 널리 사용되어 왔다.

라우에법은 그림 2에서 보는 바와 같이 X선 발생기, 결정, 필름의 상대적 위치에 따라 투과 라우에법(transmission Laue method)과 배면반사 라우에법(back-reflection Laue method)로 구분되며, 투과 라우에법에서는 전방의 회절빔을 기록하기 위하여 필름이 결정의 뒤에 있는 반면에 배면반사 라우에법에서는 결정과 X선 발생원 사이에 필름이 있어 후방으로의 회절빔이 기록된다 [5].

2. 실험 방법

2.1 라우에 배면반사 시뮬레이션

입방정계(cubic crystal system)에 대하여 라우에 배면반사법을 이용한 시뮬레이션을 위하여 그림 3과 같이 직교 좌표계를 정의한다. O-XYZ는 단결정 시편에 고정된

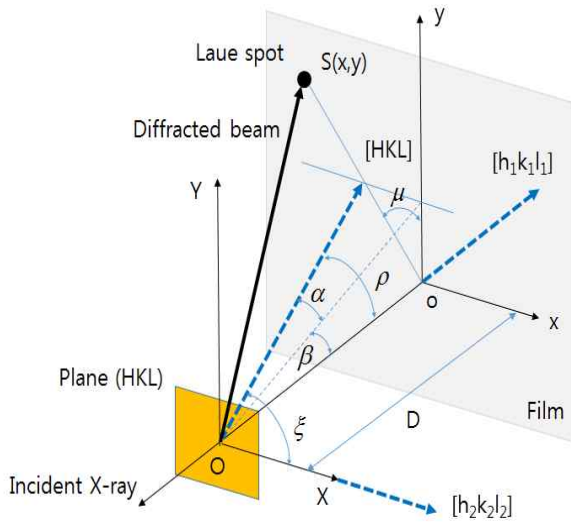


Fig. 3. Coordinate systems of Laue-Back reflection method for the cubic crystal system.

직교좌표계로서 Z축은 X-선 입사방향과 반대방향이며 X축은 필름의 수평축과 평행하다. 그리고 o-xyz 직교좌표계는 필름에 고정된 좌표계이다.

라우에 사진을 얻기 위하여 기준이 되는 결정면 ($h_1k_1l_1$)의 법선벡터 $[h_1k_1l_1]$ 를 X-선 입사방향과 반대방향으로 일치시키고 또 다른 수직인 결정면 ($h_2k_2l_2$)의 법선벡터 $[h_2k_2l_2]$ 를 X축과 일치시킨다.

입방정계에서는 임의의 결정면 (HKL)의 법선벡터 [HKL]과 각축간의 각도는 다음과 같이 구해진다.

$$\cos \rho = \frac{Hh_1 + Kk_1 + Ll_1}{\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}} \quad (1)$$

$$\cos \xi = \frac{Hh_2 + Kk_2 + Ll_2}{\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

그리고 식 (1)과 기하학적 관계로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\tan \beta = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \xi - \cos^2 \rho}}{\cos \rho} \quad (2)$$

$$\tan \alpha = (\tan \mu)(\sin \beta) = \frac{\cos \xi}{1 - \cos^2 \xi}$$

최종적으로 결정면 (HKL)에 의해 회절되는 필름상의 좌표는 다음 식으로 구해진다.

$$x = -2D \frac{(\tan \alpha)(\cos \beta)}{\cos^2 \beta - \sin^2 \beta - \tan^2 \alpha} \quad (3)$$

$$y = -2D \frac{(\sin \beta)(\cos \beta)}{\cos^2 \beta - \sin^2 \beta - \tan^2 \alpha}$$

식 (3)에서 실제 측정 환경을 고려하여 시뮬레이션에서는 다음의 각도 범위면 충분하다.

$$-30^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ, -30^\circ \leq \beta \leq 30^\circ \quad (4)$$

필름에 찍히는 점의 크기는 회절되는 빔의 강도에 의해 비례하여 결정되는데, 이는 임의의 HKL 평면에 의해 산란되는 빔의 강도는 다음의 구조산란인자(structural factor)의 크기의 제곱에 비례한다.

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hu + Kv + Lw)} \quad (5)$$

여기서 N은 단위결정 내의 원자의 개수이며, f는 각 원자의 산란강도(scattering power)이며 u, v, w는 단위결정내의 각 원자의 위치를 나타낸다.

본 연구에서는 그림 4와 같이 PMN-PT의 단위결정의 구조를 ABO_3 인 Perovskite 구조로 가정하고, 각 원자의 산란강도는 모두 같다고 가정하였다.

$$\begin{aligned} A(Pb); & u=0, v=0, w=0 \\ B(Mg, Nb, Ti); & u=1/2, v=1/2, w=1/2 \\ O1; & u=1/2, v=1/2, w=0 \\ O2; & u=0, v=1/2, w=1/2 \\ O3; & u=1/2, v=0, w=1/2 \end{aligned} \quad (6)$$

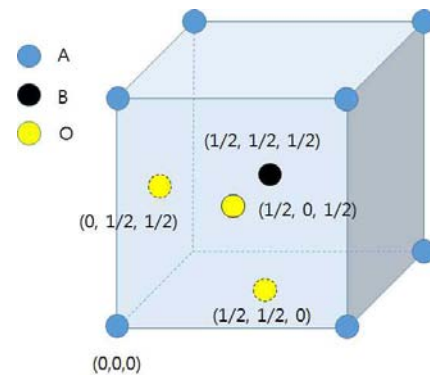


Fig. 4. Coordinate of atoms of ABO_3 Perovskite cubic crystal system.

2.2 시험 및 분석

본 논문은 브릿지만 성장법을 기반으로 $[001]$ 및 $[111]$ 방향으로 성장된 2가지 종류의 PMN-PT 단결정에 대하여 결정 성장 방향을 확인을 위하여 그림 5에 있는 것처럼 성장된 잉곳(직경 2.5인치)으로부터 2개의 웨이퍼 시편을 제작하였다. X축 기준면으로 면 가공되었음을 알 수 있다.

라우에 배면반사 회절시험장치는 그림 6에 보인 것처럼 Rigaku에서 제작된 D/Max 2200 Powder X-ray Diffractometer를 이용하였다. 시편과 필름간의 거리를 30 mm 이격시키고 파장이 2.29 \AA 인 Cr $K\alpha$ X-rays를 약 30분 정도 노출시킨 후, $[001]$ 축 및 $[111]$ 축 방향 성장시편으로부터 각각 그림 7 및 그림 8의 라우에 사진을 얻었다. 각각의 사진에는 주요한 몇 개의 반점들의 XY 좌표를 표시하였다.



Fig. 5. Bridgman single crystal growing method.



Fig. 6. Rigaku D/Max 2200 powder X-ray diffractometer.

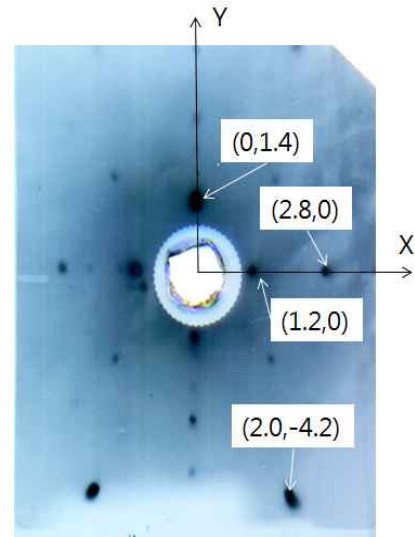


Fig. 7. Laue pattern of $[001]$ PMN-PT single crystal.

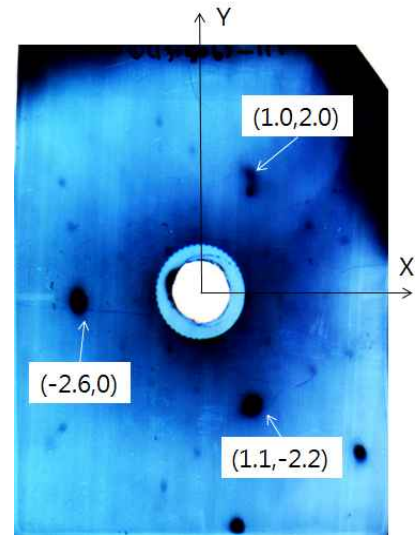


Fig. 8. Laue pattern of $[111]$ PMN-PT single crystal.

3. 결과 및 고찰

결정구조를 입방정계로 가정하고 (1)~(6)까지의 식을 이용하여 각각의 Laue 사진을 시뮬레이션을 수행하였다. PMN-PT의 단위결정의 구조가 ABO_3 인 Perovskite 구조로 가정하고, 아울러 시뮬레이션의 단순화를 위하여 각 원자의 산란강도는 모두 같다고 가정하였다.

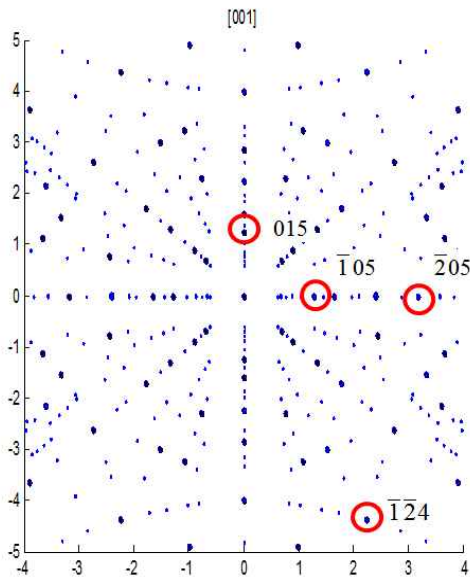


Fig. 9. Simulated laue pattern of [001] PMN-PT single crystal with Perovskite cubic crystal system.

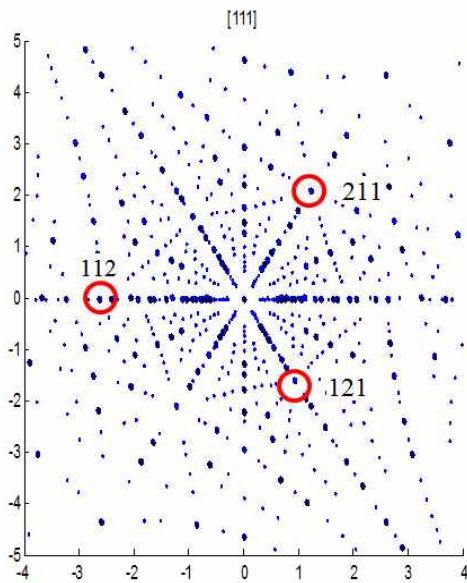


Fig. 10. Simulated paue pattern of [111] PMN-PT single crystal with Perovskite cubic crystal system.

그림 9는 [001] 축 성장시킨 경우의 라우에 패턴을 시뮬레이션하기 위하여 $[h_1k_1l_1] = [001]$, $[h_2k_2l_2] = [100]$ 으로 두고 계산한 그림이다. 그리고 그림 10은 [111]축 성장시킨 경우

에 대해 $[h_1k_1l_1] = [111]$, $[h_2k_2l_2] = [11\bar{2}]$ 으로 두고 마찬가지로 방법으로 라우에 패턴을 시뮬레이션 한 그림이다. 각각의 시뮬레이션 결과와 측정 결과의 패턴을 비교하여 몇몇 점들의 결정면을 시뮬레이션 패턴에 표기하였다. 각각의 패턴을 비교해보면 기본 패턴은 일치함을 알 수 있다.

결정면의 수직방향이 같은 모든 결정면은 같은 결정대(zone)에 속하며 그 공통 방향을 결정대축(zone axis)라고 한다. 라우에 패턴에서는 동일 결정대 면에서 회절되는 결정면에 해당되는 라우에 패턴의 점들은 포물선 형태로 나타난다. 그리고 이러한 결정대축(zone axis)가 서로 교차하는 점에서 상대적으로 점의 크기가 큰 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문은 브릿지만 성장법을 기반으로 성장된 PMN-PT 단결정에 대하여 라우에 배면 반사법을 이용하여 결정의 성장 방향을 분석하였다. [001] 및 [111] 방향으로 성장된 2가지 종류의 PMN-PT 단결정에 대하여 결정 구조를 입방정계로 가정하고, 각각의 Laue 사진에 대해 시뮬레이션을 수행하였다. 샘플을 제작하여 실제 측정된 필름 사진을 시뮬레이션 결과와 비교하여 성장된 압전단결정의 결정 축방향이 [001] 및 [111] 방향으로 성장되었음을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, and X. Geng, *Prog. in Material Science*, **68**, 1 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.002>]
- [2] E. Sun and W. Cao, *Prog. in Material Science*, **65**, 124 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006>]
- [3] A. Asthagiri, Z. Wu, N. Choudhury, and R. E. Cohen, *Ferroelectrics*, **333**, 69 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190600695750>]
- [4] B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev., B*, **66**, 054104 (2002).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104>]
- [5] B. H. Han, *X-ray Diffraction* (Dong Myung, Korea, 1979) p. 94.
- [6] H. T. Evans, *Technical Report*, **58**, 1 (1953).
- [7] J. Watanabe, *The 851st report of the Research Institute for Iron, Steel and Other Materials* (1956).