

강유전체 세라믹스에서의 전계인가에 따른 Polarization 및 Strain의 동시 측정

박재환 · 홍국선 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

Simultaneous Measurements of Polarization and Strain under Electric Field in Ferroelectric Ceramics

Jae-Hwan Park, Kug-Sun Hong, and Soon Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

초 록 60Hz의 교류전계를 사용하는 종래의 Sawyer-Tower 회로를 응용하여 0.1Hz의 직류 개념(quasi-DC)의 전계를 이용한 polarization과 strain의 동시 측정을 실시하였다. 측정의 대상으로는 강유전체로서 압전변형을 보이는 재료 중 가장 대표적인 PZT계와 완화형 강유전체로서 전왜변형을 보이는 재료 중 가장 대표적인 PMN계로 하였다. 0.1Hz 한 주기의 전계 인가로 이력곡선을 측정할 수 있어서 시편의 발열을 크게 억제할 수 있었고 정확한 온도에서의 측정이 가능하였다. 또한 양방향 전계뿐 아니라 단방향 전계, 바이어스 전계도 인가할 수 있기 때문에 종래의 Sawyer-Tower 방법에서는 얻을 수 없는 강유전성에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있었다. 이 방법은 또한 0.1Hz의 전계 하에서 이력곡선이 측정되는 한 주기 동안에 시편에 부착된 스트레인 게이지를 통해 전계인가에 따른 strain 변화를 동시에 측정할 수 있기 때문에 strain과 polarization의 상관관계를 정확히 조사할 수 있다는 장점이 있다. PMN계에서 인가되는 전계의 넓은 범위에서 전왜정수 Q 값을 연속적으로 구할 수 있었다.

Abstract A conventional Sawyer-Tower circuit is modified so as to employ a 0.1Hz quasi-DC electric field. By using this modified Sawyer-Tower method, the electric-field-induced polarization and the electric-field-induced strain could be simultaneously measured under the same electric field. Also, the polarization and the strain induced by not only bipolar but also unipolar electric field could be measured. The performance was evaluated for $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ and $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.2\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, which is a typical normal ferroelectrics and a relaxor ferroelectrics, respectively. This technique enables the samples to avoid the joule heating during measurement, which often occurred under the cyclic load of the 60Hz AC electric field. As the loading of unipolar as well as bipolar electric field on sample is possible with this method, various information about the induced polarization and strain in ferroelectrics may be obtained. Between the electric-field-induced polarization and the electric-field-induced strain measured in PMN using the present technique, the well-known quadratic relation ($S = Q \times P^2$) holds.

1. 서 론

강유전체의 물성평가에 있어서 전계인가에 따른 polarization의 측정과 strain의 측정은 널리 활용되고 있다. 전계인가에 따라 나타나는 polarization의 이력곡선(hysteresis loop)은 강유전체의 필요조건으로서 강유전체 bulk 및 박막의 물성평가에서 광범위하게 이루어지고

있으며 전계인가에 따른 strain의 측정은 강유전체를 actuator재료로서 연구할 때 이루어지고 있다. Strain의 측정에 있어서는 통상 계측기로 측정할 때와 같이 낮은 전계가 인가되는 상황에서 얻어지는 압전정수값으로부터 계산되는 strain과 실제 사용될 때 인가되는 수 kV/mm의 높은 전계 아래에서의 실제로 측정되는 strain은 많은 차이를 보이기 때문에 실

제 높은 전계를 인가한 상태에서 strain을 측정하는 것은 실제로 사용할 때 나타나는 변위를 과약한다는 면에서 중요한 의미를 갖는다. 강유전체의 이력곡선을 측정하기 위해 종래에 널리 사용되어 온 Sawyer-Tower회로는 통상 60Hz의 교류전압을 이용하게 되는데 측정이 간단한 장점은 있으나 짧은 시간 동안의 측정이라고 하더라도 반복되는 교류전계의 인가에 의하여 시편의 발열이 초래된다. 결과적으로 시편이 측정하려고 하는 온도 이상에서 측정되게 되고 또한 시편의 절연파괴가 나타나기도 하는 단점이 있다¹⁻²⁾. PZT와 같이 Curie온도가 높고 유전손실이 작은 재료의 경우에는 종래의 Sawyer-Tower회로에 의해서 polarization의 이력곡선을 측정해도 큰 문제가 없는 데 이는 낮은 유전손실 값으로 인해 측정할 때 발열이 작을 뿐 아니라 만약 발열이 있다 해도 약간의 시편의 온도 상승에 의해서 항전계나 잔류분극 등의 강유전 물성이 크게 바뀌지 않기 때문이다. 그러나 PMN과 같은 완화형 강유전체 재료는 상전이온도영역에서 유전손실이 매우 크므로 측정 중의 발열이 상당한 문제가 된다. 특히 상전이 온도가 실온 근방에 위치하므로 측정이 상전이온도 이하에서 이루어질 때 약간의 발열이 있어도 시편의 발열에 의해 polarization의 이력곡선이 강유전체의 형태에서 상유전체의 형태로 바뀌는 현상이 나타나게 된다.

본 연구에서는 종래의 Sawyer-Tower회로를 수정하여 60Hz의 교류전계 대신에 0.1Hz의 직류 개념(quasi-DC)의 전계를 이용한 polarization을 측정하는 것과 strain의 측정을 동시에 실현하는 것을 제안하고자 한다. 이 경우는 한 주기의 전계 인가만으로 측정이 완료되므로 PMN과 같은 상전이온도가 낮은 전왜재료에 있어서 측정간에 발열을 극도로 억제할 수 있으며 따라서 정확한 온도에서의 측정을 실시할 수 있다. 또한 낮은 주파수에 의해 polarization이 측정되고 있어서 시편에 부착한 스트레인 게이지를 통해서 polarization의 측정과 동시에 strain을 측정할 수 있다. 자세한 측정 방법 및 몇몇 강유전체에서의 결과들을 제시하고자 한다.

2. 실험장치 및 측정방법

시편준비 및 스트레인 게이지의 부착

본 연구에서는 측정을 위한 시편으로서 PZT계 강유전체와 완화형 강유전체의 가장 대표적인 PMN계를 측정을 위한 시편으로 제조하였다. PZT의 경우는 일반적인 제조 공정을 따랐으며 조성을 발생 strain이 크게 나타나도록 하기 위하여 Nb_2O_5 가 1mol%첨가된 soft PZT조성으로 하였다^{2,3)}. PMN의 경우는 전형적인 columbite precursor법⁴⁾에 의해 분말을 준비하고 고상소결방법에 의하여 소성하였으며 조성은 순수한 PMN에 비하여 전왜특성이 우수한 0.8PMN-0.2PZT로 하였다^{5,6)}. 소결한 후 최종적인 시편의 형상이 직경 10mm, 두께 1mm의 원판 형태가 되도록 SiC연마지(#1000, #2000)를 이용하여 연마하였다. 연마 후 silver paste(S-8320, Smitomo Metal Mining)를 시편의 양쪽 면에 바르고 600°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 시편의 측면에 잘 못 발라진 페이스트(paste)가 남아 있게 되거나 거칠게 연마될 경우는 strain 및 polarization을 측정할 때 시편의 앞면을 통해서 전극간에 강한 전기방전과 함께 절연파괴가 발생하는 것이 종종 나타나므로 SiC연마지(#2000)를 이용하여 시편의 측면을 충분히 연마하였다.

전계인가변위의 측정을 위하여 스트레인 게이지(B-FAE, Minebea, Japan)를 전극의 한쪽 면에 부착시켰다. 먼저 전극 면을 세척한 후 고온경화형 에폭시를 150°C의 온도에서 2시간 경화시켜서 게이지를 부착하였다. 이 때 게이지는 부착 면적이 1mm×1mm로선 전극의 가장자리에 부착되었다. 게이지의 리드선은 흔들림이 없도록 상온 경화형 에폭시를 이용하여 시편 자체에 고정되도록 하였다. 시편은 전계가 인가되는 수직방향(lateral direction)으로 늘어나고 수평방향(transverse direction)으로는 수축한다. 본 실험에서는 수직방향으로 스트레인 게이지를 부착하기가 어려운 점이 있어서 수평방향으로 부착하였다. 이 때 재료의 포아슨 비를 알면 측정된 수평방향의 strain($-S_{22}$)을 통해서 수직방향의 strain(S_{11})의 값도 예측할 수 있다^{7,8)}.

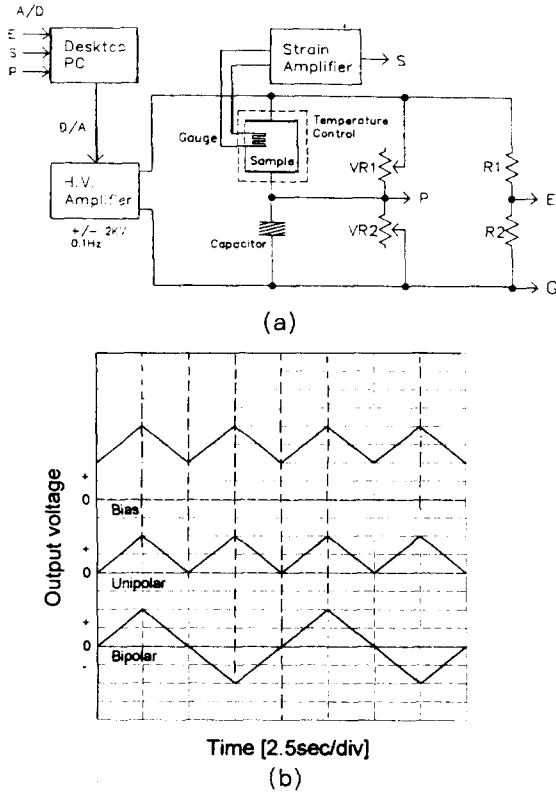


Fig. 1. Block diagram of the measuring circuit (a) and generated wave forms (b).

Polarization 측정

Fig. 1(a)에 고압발생 및 polarization과 strain 측정의 개략도를 나타내었다. PZT계 강유전체에서 항전계는 보통 1~2kV/mm 이상이 되는데 본 연구에서는 전압증폭기에 의하여 10kV까지 충분히 얻어지도록 하였다. Fig. 1(b)에서 나타난 것과 같이 컴퓨터와 digital-analog(DA) converter를 이용하여 0~5V, 0.1Hz의 톱니파의 전압을 발생시키고 이를 직류고압증폭기로 2000배 증폭하였다. 이 때 DA converter를 프로그램으로 제어하여 발생하는 고압의 극성, 주파수, 전압 등을 자유롭게 변화시킬 수 있도록 하였다. Polarization의 측정은 기본적으로는 Sawyer-Tower회로의 원리를 이용하였으며²⁾ 적분 캐패시터의 용량을 시편의 1000배로 하여 고압증폭기의 전계가 거의 그대로(99.9%) 시편에 그대로 인가되도록 하였다. P점에서 polarization을 측정하고 R1과 R2사이에 있는 E점에서 시편에 인가되고 있는 전계를 계산하였다. 이때

P, E점에서의 전압은 analog-digital (AD) converter로 수집하였다. AD converter의 입력 임피던스가 수 Mohm 존재함으로 P와 기준준위간에 등가저항이 발생하게 된다. 이는 가변저항 VR1의 조정으로 보상되도록 하였다. 또한 시편 자체가 누설이 많은 경우에는 Sawyer-Tower회로에서 사용하는 보정방법과 마찬가지로 가변저항 VR2의 조정으로 보정시켜야 한다³⁾. 전체적으로 가변저항의 조정은 일정한 1kV정도의 일정한 전압을 전체 회로에 인가하면서 VR1과 VR2를 동시에 조정하여 시간의 경과에 따른 P점의 전위의 변화가 없도록 하면 된다. 이러한 준비작업 후에 측정을 시작하게 되는데 한 주기의 전계가 시편에 인가된 후 두번째 주기에서 data를 수집하였다. 이와 같이 측정할 때 1회의 측정과 2회의 측정에서 얻어진 이력곡선의 형태가 차이를 보이지 않는 것으로부터 시편의 발열이 완전히 억제 되었음을 알 수 있었다.

이러한 quasi-DC방법에 의한 polarization의 측정은 종래의 Sawyer-Tower방법과는 달리 여러 가지 장점을 갖는다. 첫째, 한 주기의 전계 인가로 이력곡선을 측정할 수 있어서 시편의 발열을 크게 억제할 수 있다. 실제로 Sawyer-Tower방법으로 측정된 결과와 비교하여 보면 동일한 전계가 인가되었을 때 이력곡선의 형상은 일치하였으나 절연과피가 일어나는 것이 현저하게 작았다. 뿐만 아니라 시편에 발열이 작으므로 정확한 온도에서의 측정은 가능하다. 둘째, 양방향(bipolar) 뿐 아니라 단방향(unipolar)전계, 바이어스(bias) 전계도 쉽게 인가할 수 있기 때문에 종래의 Sawyer-Tower방법이 줄 수 없는 강유전성에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 셋째, 더 나아가 strain측정을 동시에 할 수 있다는 것이 중요한 장점이 된다. 스트레인 게이지 방법에 의한 strain측정은 60Hz보다 낮은 저주파인 경우에만 전계인가에 따른 변위를 전기적으로 용이하게 변환할 수 있다. 따라서 0.1Hz의 전계가 인가될 때는 이력곡선이 측정되는 한 주기 동안에 시편에 부착된 스트레인 게이지를 통해 전계인가에 따른 strain변화를 동시에 측정할 수 있기 때문에 strain과 polarization의 상관관계를 정확히 조사할 수 있다는 장점이 있다. 60Hz이하의 낮은 주파

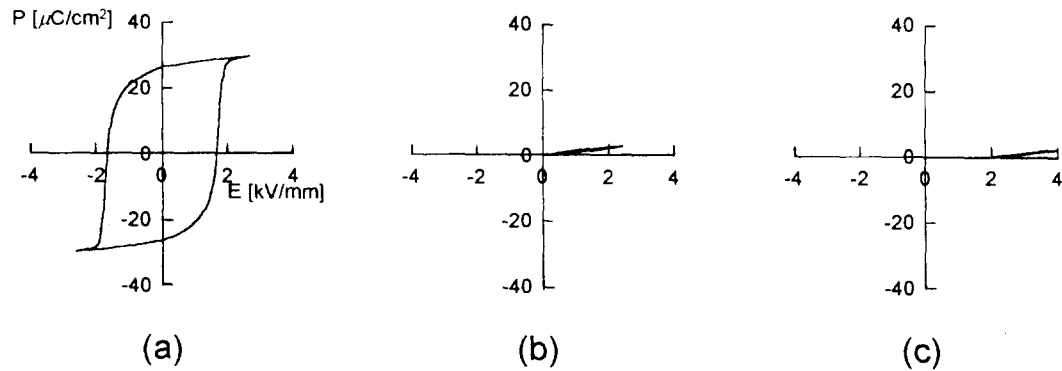


Fig. 2. Plots of polarization vs. a bipolar electric field (a), a unipolar electric field (b), and a biased electric field (c) in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ at room temperature. ($T = 380^\circ\text{C}$).

수에서 polarization만을 측정하는 것은 다른 연구자들에 의해서도 비슷하게 이루어진 바 있지만¹⁰⁾ 본 연구에서는 strain과 polarization의 측정을 동시에 실시하여 정확한 상관관계를 고찰하였다.

Strain측정

강유전체 재료에서 전계인가에 따른 strain의 측정은 스트레인 게이지에 의한 방법, 차동트랜스(LVDT)에 의한 방법, 레이저를 사용하는 광학적인 방법 등으로 나눌 수 있는데^{7, 11-13)} 본 실험에서는 스트레인 게이지법에 의해 측정하였다. 스트레인 게이지법은 간접적인 다른 방법에 비하여 시편에 부착된 게이지에 의해 직접적인 측정이 이루어지므로 정확도가 매우 뛰어나며 또한 게이지가 부착된 전체적인 크기가 시편에 비해 그다지 크지 않으므로 시편 및 게이지 전체를 실리콘 오일에 담글 수 있어서 온도 조절을 하는데 용이하다는 장점이 있다. 그러나 게이지의 부착이 번거로우며 게이지의 재활용이 되지 않는다는 단점도 있다. 본 실험에서는 측정 온도를 변화시키고 각각의 온도에서 정밀한 측정이 요구되는 경우이므로 스트레인 게이지 법이 다른 방법과 비해서 가장 유리하였다. 게이지의 부착은 시편의 전극면과 세로면 등 어디나 부착이 가능하나 시편을 얇게 준비하는 경우는 전극면에 부착하는 것이 용이하므로 수평방향 strain만을 측정하였다. 게이지는 스트레인 증폭기로 연결되어 신호가 2000배 증폭되어 출력에 AD converter로 연결되어 수집되었다. 스트레인 게이지법에 의해 측정할 때 기계적

변위를 전기적 신호로 변환하는데 응답속도 면에서 제약이 다르므로 수십 Hz이상의 주파수에서의 측정은 거의 불가능하다. 본 실험의 경우 polarization의 측정이 0.1Hz에서 이루어지므로 strain측정은 동시에 용이하게 이루어졌다. 한번의 전계 주기(10초)동안에 1000개 이상의 polarization 및 strain의 data를 얻을 수 있다.

실온 이외의 온도에서 측정하는 경우에는 게이지가 부착된 시편을 실리콘 오일에 담겨 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도변화를 시키면서 측정하였다. 온도 강하는 드라이아이스에 의하고 온도 상승은 히터에 의하여 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 PZT계에서 인가하는 전계의 형태를 다양하게 변화시켰을 때 각각의 전계에 따른 P-E plot을 나타내었다. 양방향 전계하에서는 분명한 강유전체의 이력곡선을 나타내고 있다. 항전계(coercive field)와 잔류분극(remanent polarization)이 큰 전형적인 강유전체의 거동을 보이고 있다. 0.1Hz에서 측정된 것이므로 전체 한 주기가 10초 동안에 얻어진 것이다. 대략 1.5kV/mm 의 항전계 및 $25\mu\text{C/cm}^2$ 의 잔류분극 값을 보여주고 있다. 단방향 전계가 인가되었을 때는 전계의 방향전환이 없으므로 비잔류분극(non-remanent polarization)만이 나타나게 되는데 전체적인 polarization의 크기 및 이력이 작은 형태를 보여주고 있다. 2kV의 bias가 걸린 바이어스 전계에서는 전계의 변화에 따른 polarization의 크기가

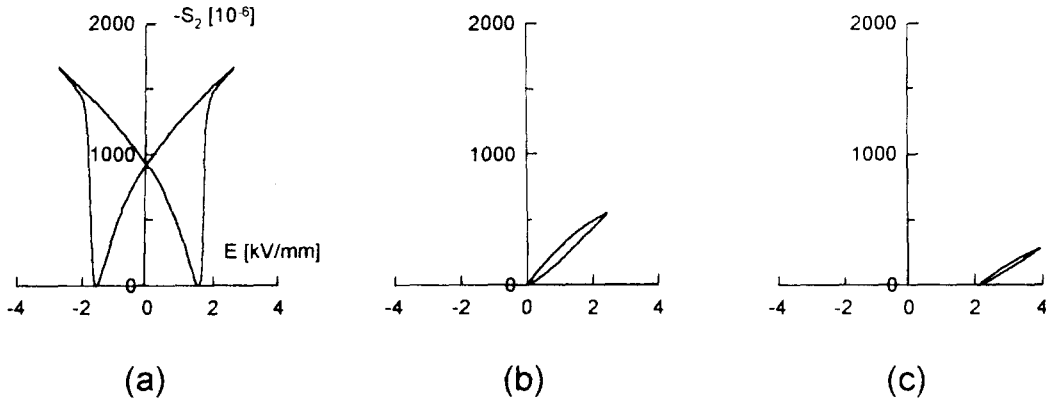


Fig. 3. Plots of strain vs. a bipolar electric field (a), a unipolar electric field (b), and a biased electric field (c) in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ at room temperature. ($T = 380^\circ\text{C}$).

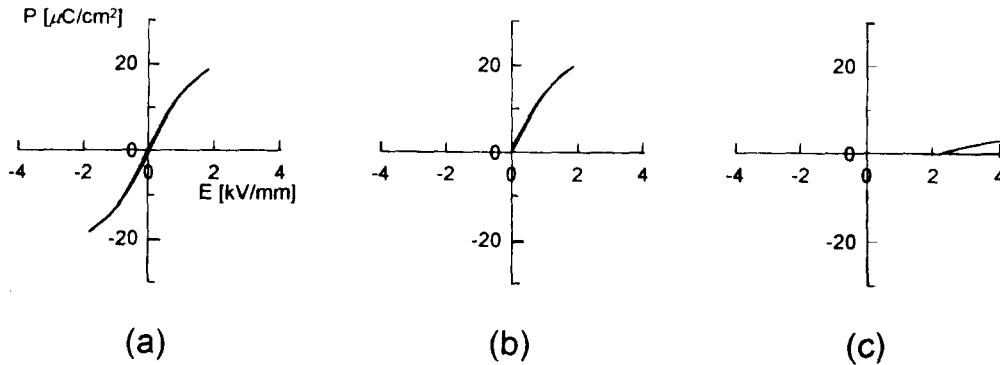


Fig. 4. Plots of polarization vs. a bipolar electric field (a), a unipolar electric field (b), and a biased electric field (c) in 0.8PMN-0.2PZT at 80°C . ($T_m = 65^\circ\text{C}$)

더욱 작아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에는 Fig. 2의 polarization과 동시에 측정된 S-E plot들을 나타내었다. 양방향 전계 하에서는 강유전체의 전형적인 나비형의 변위 이력곡선을 나타내고 있고 항전계와 잔류변위(residual strain)가 큰 전형적인 강유전체의 나비형 거동을 보이고 있다. 항전계는 Fig. 2에서의 P-E plot과 완전히 일치되는 것을 볼 수 있는데 이는 동일한 시편으로 동일한 전계를 인가하여 얻은 것이므로 당연한 결과이다. 수평방향의 strain이 측정되었으므로 전계인가에 대하여 수축하기 때문에 $-S_2$ 로 표기하였다. 3kV/mm 의 전계인가에 대하여 최대 약 1600×10^{-6} 의 strain이 얻어졌으며 잔류변위는 약 900×10^{-6} 정도가 나타났다. 단방향 전계가 인가되었을 때는 비잔류변위(non-residual strain)만이 나타나서 전체적인 strain의 크기

는 작고 이력은 작은 형태의 변위의 이력곡선을 나타내고 있다. 바이어스 전계에서는 strain의 크기 및 이력의 정도가 다소 감소하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 4는 0.8PMN-0.2PZT계의 80°C 에서 측정된 여러 가지 P-E plot을 나타내었다.

0.8PMN-0.2PZT계에서의 유전율을 최대한도(T_{max})는 65°C 근방이므로 80°C 에서는 구조적으로는 cubic이며 전기적으로는 paraelectric 특성이 나타나게 된다. 따라서 그림에서와 같이 polarization의 이력은 거의 나타나지 않고 있으며 따라서 이 경우는 양방향 및 단방향 전계에 의한 P-E plot은 동일한 양상을 나타낸다. 바이어스 전계에서는 polarization의 크기가 매우 작아지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에는 Fig. 4와 동시에 측정된 S-E plot들을 나타내었다. 양방향 전계에 따른 S-E plot을

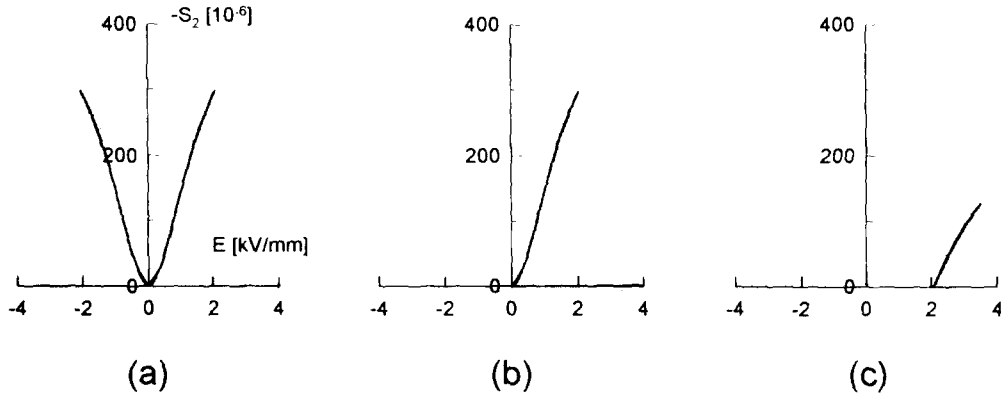


Fig. 5. Plots of strain vs. a bipolar electric field (a), a unipolar electric field (b), and a biased electric field (c) in 0.8PMN-0.2PZT at 80°C. ($T_m = 65^\circ\text{C}$)

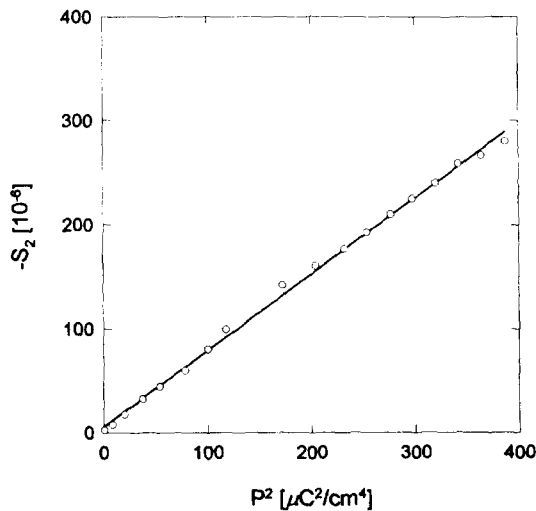


Fig. 6. Plot of strain vs. the square of the polarization in 0.8PMN-0.2PZT at 80°C. The solid line represents the fitted straight one. The correlation factor when the data are fitted to a straight line is 0.9986. The calculated $-Q_{12}$ is $0.014\text{m}^4/\text{C}^2$.

보면 변위가 전계의 제곱에 비례하는 전왜적 (electrostrictive)인 경향을 잘 보여주고 있다. P-E plot과 마찬가지로 양방향 및 단방향 전계에 의한 strain의 거동은 동일한 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 0.8PMN-0.2PZT에 대하여 이와 같이 동시에 측정된 strain과 polarization을 전왜변형의 관계식 $S = Q \times P^2$ 에 의해 Q값을 계산하기 위해 도시한 그림이다. 전계인가 방향과 수직인 방향($-S_2$)이 측정되었으므로 $-Q_{12}$ 값이 그림에서의 기울기로 결정되는

데 $0.014\text{m}^4/\text{C}^2$ 이다. 직선으로의 회귀(regression)하였을 때 상관계수(correlation factor)가 0.9986으로서 매우 신뢰성 있는 결과임을 알 수 있다. 이는 인가되는 전계의 크기에 무관하게 항상 polarization의 제곱에 비례하는 strain이 발생하였음을 보여주고 있다.

4. 요약 및 결론

1) 60Hz의 교류전계를 사용하는 종래의 Sawyer-Tower 회로를 응용하여 0.1Hz의 직류개념(quasi-DC)의 전계를 이용한 polarization과 strain의 동시측정을 실시하였고 측정의 대상으로는 강유전체로서 압전변형을 보이는 재료 중 가장 대표적인 PZT계에서와 완화형 강유전체로서 전왜변형을 보이는 재료 중 가장 대표적인 PMN계로 하였다.

2) 0.1Hz의 한 주기의 전계인가로 이력곡선을 측정할 수 있어서 시편의 발열을 크게 억제할 수 있었고 정확한 온도에서의 측정이 가능하였다. 또한 양방향 전계뿐 아니라 단방향 전계, bias전압이 걸린 바이어스 전계도 인가할 수 있기 때문에 종래의 Sawyer-Tower방법이 줄 수 없는 강유전성에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있었다. 잔류분극이 존재하는 PZT계에서는 양방향 전계와 단방향 전계에서의 결과가 크게 다르게 나타났으나 상유전체인 PMN계에서는 동일한 결과가 나타났다.

3) 0.1Hz의 전계 하에서는 polarization이 측정되는 한 주기 동안에 시편에 부착된 스트레인 게이지를 통해 전계인가에 따른 strain변

화를 동시에 측정할 수 있기 때문에 strain과 polarization의 상관관계를 정확히 구할 수 있었으며 전계의 넓은 범위에서 전왜정수 Q값을 구할 수 있었다. 0.8PMN-0.2PZT계에 대하여 $-Q_{12}$ 값은 $0.014\text{m}^4/\text{C}^2$ 으로 결정되었고 직선으로의 회귀하였을 때 상관계수가 0.9986으로서 매우 신뢰성 있는 결과를 보였다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S.M. Pilgrim, M. Massuda and A.E. Sutherland, J. Am. Ceram. Soc., 75[7] 1970-74 (1992).
2. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London(1971).
3. J.-H. Park, B.-K. Kim, K.-H. Song and S. J. Park, J. Mat. Sci. : Materials in Electronics, 6, 971 : 01(1995).
4. S.L. Swartz and T.R. Shrout, Mater. Res. Bull., 17, 1245-50(1982)
5. J.-H. Park, B.-K. Kim, K.-H. Song and S. J. Park, J. Ceram. Soc., Jpn., 103[1], 16-19(1995).
6. J.-H. Park, B.-K. Kim and S.J. Park, J. Mater, Sci. Lett., 14, 968-970(1995).
7. S. Nomura and K. Uchino, Ferroelectrics, 41, 117-32(1982).
8. S. Nomura and J. Kuwata, Mater. Res. Bull., 14, 769-74(1979).
9. C.B. Sawyer and C.H. Tower : Phys. Rev., 35, 269-(1930).
10. E.T. Keve and A.D. Annis, Ferroelectrics, 5, 77-89(1973).
11. K. Uchino, Am. Ceram. Soc. Bull., 65[4] 647-52(1986).
12. K. Uchino, *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, Morikita Press, Tokyo(1986) in Japanese.
13. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, S.J. Jang and R.E. Newnham, J. Appl. Phys., 51, 1142-45(1980).