

## 완화형 강유전체 PMN-PT계에서 약전계 및 강전계 조건에서의 relaxation 거동

박재환 · 김윤호 · 박순자\*

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터  
\* 서울대학교 재료공학부

### Dielectric Relaxation in PMN-PT Relaxor Ferroelectrics under Weak and Strong Electric Field

Jae-hwan Park, Yoonho Kim and Soon Ja Park\*

Multifunctional Ceramic Research Center, KIST, Seoul 130-650

\*School of Material Science, Seoul National University, Seoul 151-742

(1997년 11월 5일 받음, 1997년 11월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** 완화형 강유전체인  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{2x})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ 에서 강유전-상유전 상전이에 수반되는 relaxation 거동을 살펴 보기 위해 낮은 전계에서 측정된 유전특성과 높은 전계에서 측정된 전계유기 분극 거동 등을 조사하였다.  $-50\sim 90^\circ\text{C}$ 의 상전이 온도 범위에 걸쳐  $1\text{V}/\text{mm}$ 의 낮은 전계에서 측정된 유전특성의 온도의존성을 구하고 수  $\text{kV}/\text{mm}$ 의 강전계하에서 발생된 분극의 온도의존성을 관찰하였다. 이 모든 결과들은 Vogel-Fulcher 관계식에 비교적 정확하게 일치되었으며 그 결과  $T_f$ 는  $294.6^\circ\text{K}$ 로 나타났다. 본 연구결과를 통하여 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 주파수 의존성은 낮은 전계하에서의 유전특성 뿐 아니라 강전계하에서의 여러 물성들도 동일하게 적용되는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** To observe various relaxation phenomena in the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature range, not only weak electric field properties but also strong field properties were investigated. Dielectric properties under weak field and polarizations induced by a strong bipolar/unipolar electric field were measured for  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{2x})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectric ceramics in the phase transition temperature range of  $-50\sim 90^\circ\text{C}$ . When fitting with the Vogel-Fulcher relation,  $T_f$  was found to be  $294.6^\circ\text{K}$  and a close agreement with experimental data was observed. Thus, dielectric relaxations could be modeled by the Vogel-Fulcher relation not only for the dielectric constants but also for the electric-field-induced polarization and the pyroelectric properties.

## 1. 서 론

최근 Pb계 완화형 강유전체들에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있는데 이들은 주로 상온 부근에서의 높은 유전율을 이용하는 고유전율 재료 및 정밀 변위제어소자, 가변형 거울 등과 같은 전왜 변위소자로서 응용되어지는 재료이다<sup>1-5)</sup>. 특히  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{2x})\text{O}_3$  (PMN) 계에 대한 많은 연구들이 이루어져 왔는데 이는 몇몇 첨가제를 넣을 때 안정된 상의 형성 및 높은 유전율 등 좋은 특성을 얻을 수 있기 때문이다<sup>6-9)</sup>. PMN계 완화형 강유전체들은 그 응용면에서 많은 연구들이 이루어져 왔고 또한 상전이 및 이와 연관된 물성변화에 대한 이론적인 연구들도 활발히 이루어져 왔다<sup>7-12)</sup>.

PMN과 같은 완화형 강유전체에서의 상전이 및 이와 연관된 물성의 변화는 유전율최대온도 (Permittivity maximum temperature)를 포함하는 넓은 온도 범위에서 점진적으로 나타나게 된다. 또한 이러한 상전이 온도범위에서 유전완화 현상이 나타나게 되는데 이것은 spin glass계

에서의 자성완화 (magnetic relaxation)와도 유사하므로 이러한 유사성에 대한 연구들도 이루어진 바 있다<sup>10-12)</sup>. 이러한 유사성에 기초하여 완화형 강유전체는 정적인 freezing temperature 이상에서는 열적으로 활성화되는 분극 기구를 보이는 것으로 해석된 바 있다. Vogel-Fulcher의 관계식을 이용하면 이러한 열적활성화 과정의 활성화 에너지와 freezing temperature를 구할 수 있다<sup>11-12)</sup>.

그러나 종전의 다른 연구자들의 이러한 연구는 계측기의 낮은 전압을 이용하여 주파수에 따른 유전완화현상을 관찰한 것인데 본 연구에서는 계측기의 낮은 구동전압뿐만 아니라 수  $\text{kV}$ 의 강전계하에서의 주파수에 의한 완화현상도 살펴보고자 한다. 즉, 강전계가 인가될 때도 약전계의 경우와 마찬가지로 주파수의 변화에 따라 relaxation 현상이 일어나는지를 고찰해보고자 하였다. 관찰되는 완화형 강유전체로는 상전이 특성에 관해서 가장 널리 연구된 바 있는  $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$  조성을 선택하였는데 이는 기존의 보고된 결과들과 본 연구의 결과를 비교 분석하기 위함이다.

## 2. 실험 방법

전형적인 고상반응방법에 의하여 분말을 준비하고 고상 소결방법에 의하여 소성하였다. PMN 소결체의 제조에서는 columbite precursor 방법이나 용융염을 이용하는 방법 등으로 거의 100%에 가까운 상을 형성할 수 있는데 특히 columbite precursor 방법은 첨가제의 혼입이 없이 공정의 조절만으로 100%에 가까운 perovskite 상을 형성한다는 장점이 있다. 본 연구에서는 columbite precursor 법에 의해 모든 시편을 제조하였다.

본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급시약인 PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 TiO<sub>2</sub> (모두 Aldrich Chemical Co., 99.5%)이며 이로부터 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub>의 조성이 되도록 준비하였다. 먼저 MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합하여 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite 상을 형성하였다. 이 때 MgO의 경우 5mol% 과량 첨가하여 columbite 상의 형성을 촉진하였다. 칭량된 분말을 혼합한 후 1000°C에서 4시간 하소하여 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite 상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 0.9PMN-0.1PT로 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite와 PbO, ZrO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 칭량하여 반복 하소하였고 PVA 용액을 첨가한 이후 100mesh 표준체를 이용하여 조립화하였다. 조립화된 분말을 지름 12mm의 몰드를 이용하여 3×10<sup>7</sup> Pa의 압력으로 일축가압 성형한 후 다시 2×10<sup>8</sup> Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이후 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였다.

강전계하에서의 P-E 곡선의 측정을 위해서 컴퓨터와 digital-analog (DA) 변환기를 이용하여 0~5V, 0.1 Hz의 톱니파의 전압을 발생시키고 이를 직류고압증폭기로 2000배 증폭하였다<sup>4-5)</sup>. 이 때 DA 변환기를 프로그램으로 제어하여 발생하는 고압의 극성, 주파수, 전압 등을 자유롭게 변화시킬 수 있도록 하였으며 분극의 측정은 기본적으로 Sawyer-Tower 회로의 원리를 이용하였다. 이러한 유사 DC방법에 의한 분극의 측정은 종래의 Sawyer-Tower 방법에 비하여 한 주기의 전계 인가로 이력곡선을 측정할 수 있어서 시편의 발열을 크게 억제할 수 있는 장점이 있다. 또한 양방향 (bipolar) 뿐 아니라 단방향 (unipolar) 전계도 쉽게 인가할 수 있기 때문에 종래의 Sawyer-Tower 방법보다도 더욱 다양한 강유전성에 관한 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다.

초전특성은 가장 표준적으로 채택되고 있는 Byer와 Roundy 등에 의한 방법<sup>13)</sup>으로 측정하였다. 시편을 -50°C의 온도에서 10분 이상 시편의 항전계 보다 충분히 높은 2kV/mm의 전계를 인가하여 시편을 분극시켰다. 분극 후 승온속도를 6°C/min으로 하여 실리콘 오일 중에서 승온하면서 초전계수를 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.9PMN-0.1PT 계에서 온도변화에 따른 유전

특성의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 계측기 구동전압으로 측정되었으므로 1V의 약전계 조건에서 측정된 것이다. 유전율이 최대가 되는 온도 ( $T_{max}$ )가 구동주파수에 따라 변화되는 것을 볼 수 있는데 주파수가 0.1, 1, 10, 100kHz로 증가함에 따라  $T_{max}$ 가 37, 40, 43, 48°C로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 전형적인 완화형 강유전체의 거동으로서 측정주파수가 증가함에 따라 유전율의 크기는 감소하고 최대가 되는 온도는 고온방향으로 이동하는 현상이다. 앞으로 편의상 1kHz에서의  $T_{max}$ 를  $T_m$ 으로 약하여 취급하도록 한다. 그림에서 최대 유전율은 20000 이상으로서 상합성 및 시편준비가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 2(a)는 몇가지 선택된 온도에서 양방향 전계가 인가될 때의 분극 거동을 나타낸 것이다.  $T_m$  (약 40°C)보다 높은 온도에서는 1.5kV/mm 전계가 인가될 때에 나타난 최대 분극 ( $P_m$ )의 크기가 온도의 증가에 따라 크게 감소하고 있다. 이는 고온으로 인해 전계에 의해서 유기되는 분극이 감소하는 것으로서 당연한 결과이다.  $T_m$  아래에서는 온도가 감소할수록 최대 분극은 별로 감소하지 않으면서 항전계나 잔류분극의 크기는 크게 증가되는 것을 볼 수 있다. 즉 P-E 곡선의 형태가 좀더 사각형에 가까워지는데 이는 온도감소에 따라 강유전성이 증가되는 것을 가시적으로 보여주는 결과이다.

그림 2(b)에는 단방향 전계가 인가될 때의 P-E 곡선을 몇몇 온도에 대하여 나타내었다. 1.5kV/mm 단방향 전계가 인가될 때에 나타난 최대 분극 ( $P_{un}$ )의 크기는  $P_m$ 의 경향과 동일하게 온도가 증가하면서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 이 경우는 그림 (a)의 경우와 완전히 동일한 양상을 나타내는데 이는 상유전체에서는 분역반전 현상이 나타나지 않으므로 당연한 결과라 할 수 있다.  $T_m$  이하의 온도에서는 그림 (a)의 경향과는 다르게 온도가 감소하면서  $P_{un}$ 는 크게 감소하였고 약간의 hysteresis가 나타난 것을 볼 수 있다. 항전계 이상의 크기를 갖는 양방향 전계가 인가될 때는 분역반전 현상이 나타나지만 단방향 전계가 인

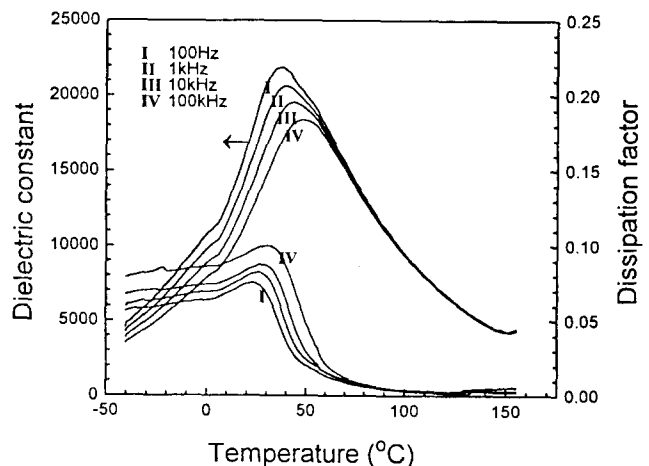


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m = 40^\circ\text{C}$ ) at various frequencies.

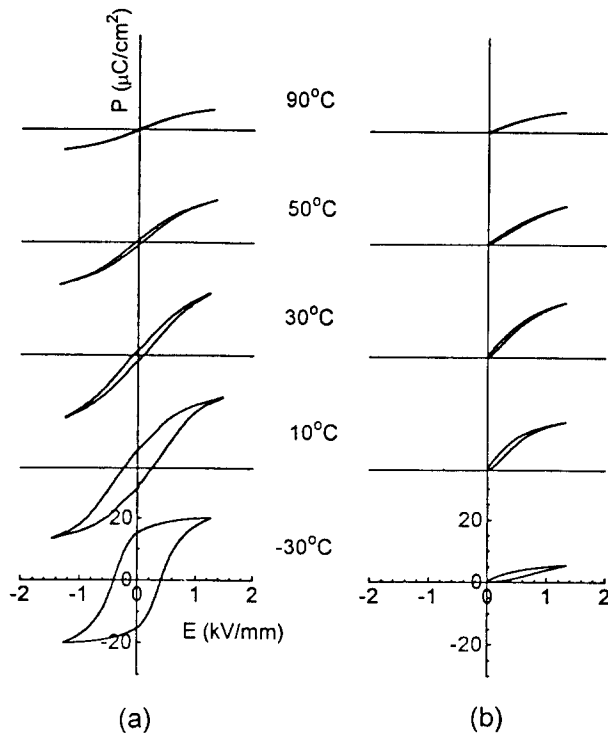


Fig. 2. Plots of polarization vs. (a) bipolar and (b) unipolar electric field in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m=40^\circ\text{C}$ ) at selected temperatures.

가 될 때는 분역반전 현상이 나타나지 않으므로 그림 (b)의 경우는 측정하는 전 온도범위에서 분역에 의한 효과는 배제되고 순수하게 전계에 의해서 유기된 분극을 나타내는 것으로 이해할 수 있다. 이러한 관점에서  $P_{uni}$ 의 크기는 그림 1의 유전율과도 비슷한 물리적 의미를 갖는다고 볼 수 있다.

그림 3에서는 온도변화에 따른  $P_{bi}$ ,  $P_{uni}$ ,  $P_r$ 의 크기변화를 자세히 나타내었다.  $P_{uni}$ 는 분극반전 효과가 포함되지 않은 순수한 전계에 의해서 유기된 분극이라고 볼 수 있는데 이것은 약  $30^\circ\text{C}$  부근에서 최대값이 나타난다. 그림 1에서의 결과와 비교하여 보면 그림 3에서  $P_{uni}$ 가 최대가 되는 온도는 그림 1에서의  $T_m$ 과 비슷하게 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 3은 수 kV/mm의 강한 전계에서 측정된 물성을 나타낸 것이며 그림 1은 수 V/mm의 약한 전계에서 측정된 결과라는 것이 차이점이다.

온도가 증가할 때  $P_r$ 은 서서히 감소하며  $T_m$ 보다  $30^\circ\text{C}$  가량 낮은  $10^\circ\text{C}$  부근에서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 완화형 강유전체에서 분극이 사라지는 온도가  $T_m$  보다도 훨씬 낮은 온도에서 나타난다는 기존의 보고와 잘 일치되는 결과이다. 이러한 결과의 원인은 완화형 강유전체에서는  $T_m$  보다 훨씬 낮은 온도에서 domain 구조가 macrodomain 구조에서 microdomain 구조로 전환되기 때문인 것으로 보고된 바 있다<sup>9)</sup>.  $P_r$ 의 크기면에서는  $T_m$  이하의 온도에서  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  정도의 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 이는 다른 연구자들의 결과와도 일치하는 것이다. 이러한  $P_r$ 의 온도경향성을 검증하기 위해 초전특성을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 이러한 초전계수의 적분으로부터 계산된  $P_r$ 의 온도의존성과 P-E곡선에서 관찰된  $P_r$

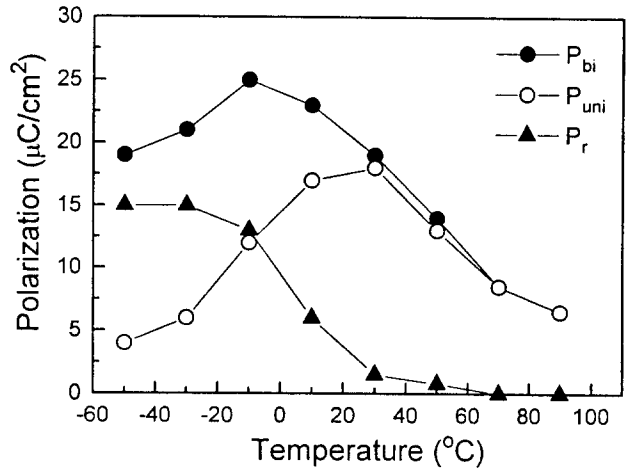


Fig. 3. Temperature dependence of the bipolar polarization ( $P_{bi}$ ), remanent polarization ( $P_r$ ), and unipolar polarization ( $P_{uni}$ ) in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m=40^\circ\text{C}$ ).

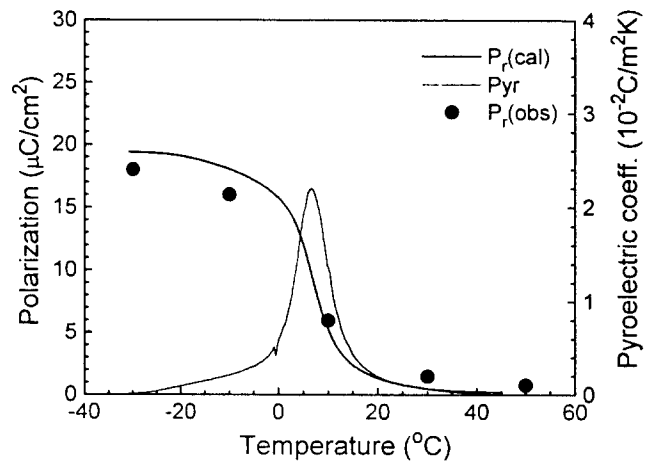


Fig. 4. Temperature dependence of the pyroelectric coefficients ( $P_{yr}$ ), remanent polarization calculated from the integration of the pyroelectric coefficients ( $P_r\text{-cal}$ ), and  $P_r$  observed from P-E plot ( $P_r\text{-obs}$ ) in 0.9PMN-0.1PT.

의 온도의존성이 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 본 연구에서 각각의 측정들이 잘 이루어졌음을 서로 확인할 수 있었다.

그림 5에서는 앞에서 관찰된 모든 결과들을 주파수의존성의 관점에서 정리하여 나타내었다. 그림에서 C1~C4는 그림 1에서부터 얻어진 결과들로서 1V/mm의 약전계에서 얻어진 주파수 의존성이다. 이 4개의 데이터들을 다음과 같은 Vogel-Fulcher 관계식에 의해서 fitting하여 보았다.

$$\omega = f_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{k(T_{max}-T_f)} \right\}$$

where,

$\omega$ : operating frequencies

$f_0$ : Debye frequency

$E_a$ : activation energy

$T_{max}$ : temperature of the permittivity maximum

$T_f$ : freezing temperature

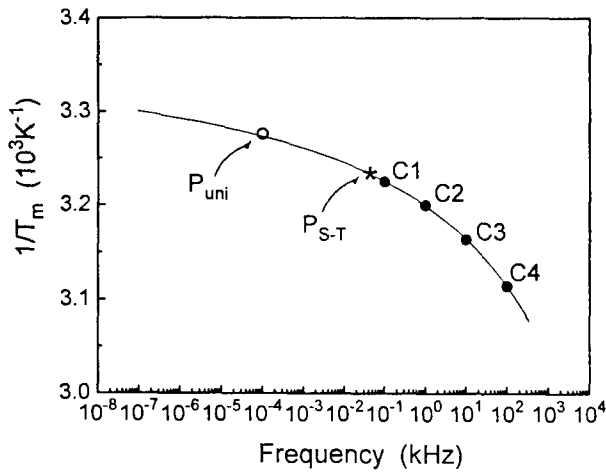


Fig. 5. Frequency dependence of the maximum temperatures of various physical properties in 0.9PMN-0.1PT ( $T_m = 40^\circ\text{C}$ ). C1 ~C4 represent the dielectric constant maximum when the frequencies are 100Hz~100kHz,  $P_{uni}$  represents polarization maximum at 0.1Hz,  $P_{S-T}$  represents polarization maximum at 60Hz.

위의 관계식으로 본 연구결과를 fitting하였을 때  $f_0: 1.56 \times 10^9$ ,  $E_a: 0.033\text{eV}$ ,  $T_f: 294.6^\circ\text{K}$ 의 값으로 결정되었으며 이는 다른 연구자들의 결과와도 유사한 값이다<sup>(11-12)</sup>. 그림 5에서 실선은 fitting된 결과를 나타낸 것이며 측정된 각각의 데이터들과 잘 일치됨을 볼 수 있다.

C1~C4의 데이터들은 수 V/mm의 약전계에서 측정된 값들인데 반해 그림 3에서  $P_{uni}$ 는 수 kV/mm의 강전계하에서 얻어진 값들이다.  $P_{uni}$ 는 최대값이 약 30°C에서 얻어졌으며 이 값은 0.1Hz의 전계하에서 얻어졌으므로 이것은 그림 5에서 열린 원으로 나타낸 것과 같은 위치에 놓여지게 된다. 이 데이터도 역시 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 fitting 커브와 매우 잘 일치하는 것이 주목된다. 즉, 1V/mm 정도의 약전계이거나 수 kV/mm의 강전계이거나 상관이 없이 동일한 주파수 의존성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이것을 더욱 확실하게 확인해보기 위해서 60Hz의 강전계하에서 측정된 P-E curve를 온도별로 구하고 분극의 크기가 최대가 되는 온도를 찾아보았다<sup>(14)</sup>. 이 경우는 수 kV/mm의 60Hz의 교류전계를 이용하여 전형적인 Sawyer-Tower방법에 의해 측정하였는데 이 경우는  $P_{S-T}$ 로 표시된 것과 같은 최대온도를 나타내었다. 이것 역시 fitting 커브와 매우 잘 일치하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과를 통해 완화형 강유전성의 상전이와 연관된 물성측정에서 측정하는 방법이나 인가하는 전계가 높고 낮음에 관계 없이 인가하는 전계의 주파수에 의해 동일한 경향으로 주파수 의존성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

완화형 강유전체의 강유전-상유전 상전이와 이에 따른 물성들의 주파수 의존성을 밝히기 위해 약전계에서 측정된 유전특성, 강전계에서 측정된 전계유기 분극 특성, 초전특성 등의 온도의존성을 조사하였다. 이러한 모든 물성들은 Vogel-Fulcher 관계식에 의해 fitting되어질 수 있었으며 인가되는 전계의 강/약에 관계없이 인가되는 전계의 주파수에 의해 일관된 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 본 연구결과  $E_a$ 는 0.033eV,  $T_f$ 는 294.6°K의 값으로 결정되었으며 이는 다른 연구자들의 결과와도 유사한 값이었다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 관계제위 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. Uchino, Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 647 (1986)
2. K. Uchino, Piezoelectric/Electrostrictive Actuators, Morikita Press, Tokyo (1986)
3. S. Nomura and K. Uchino, Ferroelectrics **41**, 117 (1982)
4. Jae-Hwan Park, Byung-Kook Kim, Kug-Hyun Song, Soon Ja Park, J. Ceram. Soc. Jpn. **103**, 16 (1995)
5. Jae-Hwan Park, Byung-Kook Kim, Kug-Hyun Song, Soon Ja Park, Mat. Res. Bull. **30**, 435 (1995)
6. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla, and L. E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 599 (1989)
7. S. M. Pilgrim, M. Massuda, J. D. Prodey, and A. P. Ritter, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 1964 (1992)
8. S. M. Pilgrim, M. Massuda, and A. E. Sutherland, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 1970 (1992)
9. U. Kumar, L. E. Cross, and A. Halliyal, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 2155 (1992)
10. J. L. Tholence, Solid State Comm. **35**, 113 (1980)
11. D. Viehland, S. J. Jang, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **68**(6), 2916 (1990)
12. D. Viehland, S. Jang, and L. E. Cross, Phil. Mag. B. **64**(3), 335 (1991)
13. R. L. Byer, and C. B. Roundy, Ferroelectrics, **3**, 333 (1972)
14. Jae-Hwan Park et al. unpublished work