

완화형 강유전체 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 계에서의 상전이 및 Relaxation 거동

박재환[†]

한국과학기술연구원 재료연구부
(2001년 8월 14일 접수; 2001년 10월 15일 승인)

Phase Transformation and Dielectric Relaxation in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park[†]

Division of Materials, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received August 14, 2001; Accepted October 15, 2001)

초 록

완화형 강유전체인 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계의 상전이 주파수의존성을 조사하기 위해 낮은 전계와 높은 전계 하에서 측정된 물성들을 1 Hz부터 100 kHz에 이르는 주파수 범위에서 비교 분석하였다. $-40\sim 90^\circ\text{C}$ 의 상전이 온도범위에 걸쳐 1 V/mm의 낮은 전계에서 측정된 유전특성의 온도의존성을 구하였고, 수 kV/mm의 강전계 하에서 측정된 유전이력곡선의 기울기로부터 계산된 유전상수의 온도의존성 및 초전전류의 온도의존성을 검토하였다. 모든 실험적 결과와 Vogel-Fulcher 관계식은 비교적 잘 일치되었다. 본 연구를 통하여 유전완화현상은 약전계 조건 뿐 아니라 강전계 조건 하에서도 동일한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

To study various relaxation phenomena of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics, weak electric-field properties as well as strong electric-field properties were investigated in the frequency range from 1 Hz to 100 kHz. The temperature dependence of the dielectric properties were measured under the low electric-field of 1 V/mm in the phase transition temperature range from -40°C to 90°C . The dielectric properties obtained from the slope of the dielectric hysteresis loop and the temperature dependence of the pyroelectric properties were also investigated. When fitting all the experimental data with the Vogel-Fulcher relation, experimental data were agreed with the equation closely. Thus, dielectric relaxations could be modeled by the Vogel-Fulcher relation not only for the low electric-field but also for the high electric-field.

Key words : Relaxation, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, Relaxor ferroelectrics, Hysteresis, Temperature dependence

1. 서 론

Pb계 완화형 강유전체는 MLCC 등과 같은 적층형 유전체 전자부품이나 액츄에이터 등과 관련하여 널리 연구되어 온 바 있으며,¹⁻³⁾ 가장 대표적인 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 계의 경우 20,000 이상의 높은 유전율을 나타낸다.⁴⁻⁶⁾ PMN계 완화형 강유전체는 상전이가 실온 부근에서 이루어지는 것이 특징이며, 이러한 상전이와 연관된 많은 연구들이 이루어져 왔고 또한 상전이 및 이와 연관된 물성변화에 대한 이론적인 연구들도 활발히 이루어져 왔다.⁷⁻⁹⁾

PMN과 같은 완화형 강유전체에서의 상전이 및 이와 연관된 물성의 변화는 일반적인 강유전체가 정해진 큐리온도에서 급격한 상전이를 하는 것과는 대조적으로 넓은 온도범위에 걸쳐 완만한 상전이를 하게 되는데 이를 확산상전이

(diffused phase transition)라고 한다. 또한 유전율이 최대가 되는 온도가 측정주파수에 따라 다르게 나타나는데 이러한 현상을 유전완화현상(dielectric relaxation)이라고 한다. 이러한 유전완화현상은 spin glass계에서의 자성완화(magnetic relaxation)와도 유사하므로 이러한 유사성에 대한 연구들도 이루어진 바 있다.⁹⁾ 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.⁹⁾

그러나 종전의 다른 연구자들의 경우 주로 계측기 상에서 측정주파수를 변화시키면서 이에 따른 유전완화현상을 주로 고찰한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 계측기의 낮은 구동 전압뿐만 아니라 수 kV의 강전계하에서의 얻어지는 강유전 분극이력곡선으로부터 얻어진 상전이온도와 초전 피크로부터 얻어진 상전이온도 등을 종합적으로 비교하여 주파수에

[†]Corresponding author : parkjh@kist.re.kr

의한 완화현상을 살펴보고자 한다. 특히 유전이력곡선의 기울기를 미분하여 얻어진 강전계하에서의 유전상수를 계산하고 이 값들의 온도의존성을 고찰하여 유전완화현상이 약전계 조건 뿐 아니라 강전계 조건 하에서도 동일한 거동을 보이는 것을 증명하고자 하였다. 관찰되는 완화형 강유전체는 상전이 특성에 관해서 가장 널리 연구된 바 있는 0.9PMN-0.1PT 조성을 선택하였는데 이는 상전이 온도가 약 40°C 정도로서 상전이온도 이하와 이상으로 온도조절이 가장 용이하기 때문이다.

2. 실험방법

전형적인 고상반응방법에 의하여 분말을 준비하고 고상소결방법에 의하여 소성하였다. 원료분말은 고순도의 특급시약인 PbO, MgO, Nb₂O₅ 및 TiO₂(모두 Aldrich Chemical Co., 99.5%)이며 이로부터 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃의 조성이 되도록 준비하였다.

상 합성의 순서는 먼저 MgNb₂O₆ columbite를 합성하고, 그 이후에 PbO와 TiO₂를 추가하여 최종적인 조성이 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃의 조성이 되도록 하였다. 먼저 MgO와 Nb₂O₅를 혼합하여 MgNb₂O₆ columbite상을 합성하였다. 이 때 MgO의 경우 5 mol% 과량 첨가하여 columbite상의 형성을 촉진하였다. 칭량된 분말을 12시간 동안 ethyl alcohol(Aldrich Chemicals Co., G.R.)과 zirconia ball을 사용하여 polyethylene 용기에서 습식혼합 하였다. 혼합 후 drying oven에서 건조하고 건조된 분말을 100 mesh 체로 체거름 한 후 1000°C에서 4시간 하소하여 MgNb₂O₆ columbite상을 합성하였다. 하소분말은 위와 동일한 방법에 의해 분쇄 및 건조하였다. 이와 같이 준비된 MgNb₂O₆ columbite 분말에 대해서 PbO와 TiO₂를 추가하여 최종적인 조성이 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃의 조성이 되도록 혼합하고 건조 및 체거름을 다시 거친 후에 알루미늄 도가니에서 900°C에서 2시간 하소하였고 하소한 분말을 다시 습식방법으로 분쇄한 후 건조하였다.

이와 같이 준비된 분말에 대해 PVA용액을 첨가한 이후 100 mesh 표준체를 이용하여 조립화하였다. 조립화된 분말을 지름 12 mm의 몰드를 이용하여 3×10⁷ Pa의 압력으로 일축가압 성형한 후 다시 2×10⁸ Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이 후 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결하였다.

강전계하에서의 P-E 곡선의 측정을 위해서 컴퓨터와 Digital-Analog(DA) 변환기를 이용하여 0~5 V, 0.1 Hz의 톱니파의 전압을 발생시키고 이를 직류고압증폭기로 2000배 증폭하였다.⁴⁾ 이 때 DA 변환기를 프로그램으로 제어하여 발생하는 고압의 극성, 주파수, 전압 등을 자유롭게 변화시킬 수 있도록 하였으며 분극의 측정은 기본적으로는 Sawyer-

Tower회로의 원리를 이용하였다. 이러한 유사 DC방법에 의한 분극의 측정은 종래의 Sawyer-Tower방법에 비하여 한 주기의 전계 인가로 이력곡선을 측정할 수 있어서 시편의 발열을 크게 억제할 수 있는 장점이 있다.

초전특성은 가장 표준적으로 채택되고 있는 Byer와 Roundy 등에 의한 방법¹⁰⁾으로 측정하였다. 시편을 -50°C의 온도에서 10분 이상 시편의 항전계 보다 충분히 높은 2 kV/mm의 전계를 인가하여 시편을 분극시켰다. 분극 후 승온속도를 6°C/min으로 하여 실리콘 오일 중에서 승온하면서 초전계수를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ 소결체를 주사전자현미경으로 관찰해 본 결과 평균입경 5 μm 정도의 균일한 구조의 미세구조를 확인할 수 있다. 소결체의 밀도는 7.6 gr/cm³로 93% 정도의 상대밀도이었다. XRD법에 의한 회절분석 결과 (111) pyrochlore peak는 전혀 관찰되지 않았으며 100%의 perovskite상이 얻어졌는데, 이는 MgNb₂O₆ columbite를 먼저 합성한 것으로 인해 상합성이 완전히 이루어진 것으로 판단된다.¹¹⁾

Fig. 1은 0.9PMN-0.1PT계에서 온도변화에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 계측기 구동전압으로 측정되었으므로 1 V/mm 미만의 약전계 조건에서 측정된 것이다. 유전율이 최대가 되는 온도(T_{emax})가 구동주파수에 따라 변화되는 것을 볼 수 있는데 주파수가 0.1, 1, 10, 100 kHz로 증가함에 따라 T_{emax}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. 그림에서 최대 유전율은 20000 이상으로서 상

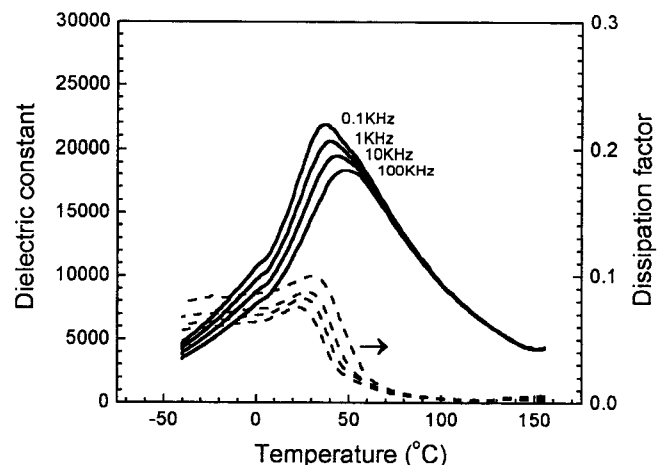


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT at various frequencies.

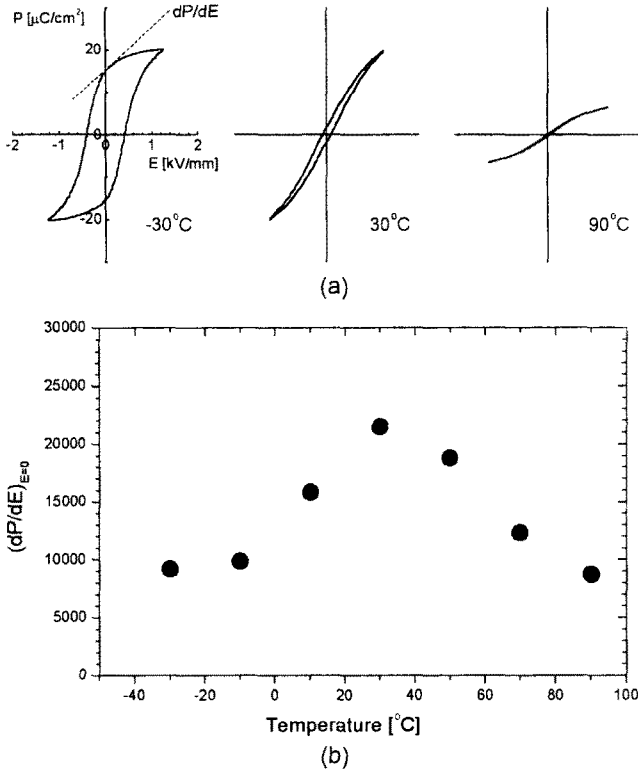


Fig. 2. (a) Dielectric hysteresis loops in 0.9PMN-0.1PT at selected temperatures and (b) temperature dependence of the dielectric constant calculated from the dielectric hysteresis loop.

합성 및 시편준비가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 2(a)에서는 상전이온도 전후로 측정된 유전이력곡선 가운데서 대표적인 몇 가지의 분극 거동을 나타낸 것이다. T_{emax}(약 40°C)보다 높은 온도인 90°C의 온도에서는 1.5 kV/mm 전계가 인가될 때에 나타난 최대 분극의 크기가 온도의 증가에 따라 크게 감소한 모습을 보이고 있다. 이는 고온으로 인해 전계에 의해서 유기되는 분극이 감소하는 것으로서 당연한 결과이다.^{1,5)} T_{emax} 아래에서는 온도가 감소할수록 최대 분극은 별로 감소하지 않으면서 항전계나 잔류 분극의 크기는 크게 증가되는 것을 볼 수 있다. 즉 P-E 곡선의 형태가 좀더 사각형에 가까워지는데 이는 온도감소에 따라 강유전성이 증가되는 것을 가시적으로 보여주는 결과이다. 그림에서 온도가 감소할 때 잔류분극(P_r)은 서서히 증가하며 30°C의 온도에서는 비교적 작은 값을 보이다가 T_{emax}(약 40°C)보다 30°C 가량 낮은 10°C 부근에서 크게 감소하게 되어 -30°C에서는 사각형에 가까운 유전이력곡선을 나타내었다. 이러한 결과는 완화형 강유전체에서 분극이 사라지는 온도가 T_{emax} 보다도 훨씬 낮은 온도에서 나타난다는 기존의 보고와 잘 일치되는 결과이다. 이러한 결과의 원인은 완화형 강유전체에서는 T_{emax} 보다 훨씬 낮은 온도에서 domain 구조가 macrodomain 구조에서 microdomain

구조로 전환되기 때문인 것으로 보고된 바 있다.⁸⁾

한편 전계가 영(zero)으로 수렴하는 곳에서의 곡선의 기울기는 다음의 식 (1), (2)에 의해서 유전율의 의미를 갖는다.¹²⁾

$$P = -dX + \epsilon E \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{E=0} = \epsilon_0 \epsilon_r \tag{2}$$

즉, 유전이력곡선이 Y축과 만나는 절편 값에서 계산된 기울기는 시편의 유전율 값을 의미하게 된다. 진공 중에서의 비유전상수 값(ε₀=8.85×10⁻¹² F/m)과 유전이력곡선의 그래프에서 얻어진 기울기 값을 식 (2)에 대입하고 계산하면 무차원의 비유전상수 값이 얻어지는데 이와 같이 얻어진 값들의 온도의존성을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 유전상수의 최대 값은 대략 25000 정도로 나타났으며, 이와 같이 유전이력곡선의 기울기로부터 계산된 유전율 값도 측정기 상에서 저전압조건으로 측정된 경우와 거의 비슷한 온도의존성과 절대 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 1과 비교하여 고찰해볼 때 주목할만한 것은 비유전율의 최대값이 40°C 부근이 아닌 30°C 부근에서 최대값을 보인다는 사실이다. 이 사실은 유전완화 현상으로서 이후의 토의를 통해서 자세히 기술하고자 한다.

Fig. 3에서는 앞에서 관찰된 모든 결과들을 주파수의존성의 관점에서 정리하여 나타내었다. 그림에서 T1~T4는 Fig. 1에서부터 얻어진 결과들로서 1 V/mm의 약전계에서 얻어진 주파수 의존성이다. 이 4개의 데이터들을 다음과 같은 Vogel-Fulcher 관계식인 (3)에 의해서 fitting하여 보았다.

$$\omega = f_0 \exp \{-E_a/k(T_m - T_f)\} \tag{3}$$

where,

ω : operating frequencies

f₀ : Debye frequency

E_a : activation energy

T_m : temperature of the permittivity maximum

T_f : freezing temperature

위의 관계식으로 본 연구결과를 fitting하였을 때 f₀: 1.56×10⁹, E_a: 0.033 eV, T_f: 294.6°K의 값으로 결정되었으며 이는 다른 연구 결과와도 유사한 값이다.⁹⁾ Fig. 3(a)에서는 측정주파수의 변화에 따라 상전이온도가 어떻게 변화되는가를 나타낸 것이며, (b)에서는 실험적으로 얻어진 상전이온도가 식 (3)에 어느정도로 fitting되는 가를 알아보기 위해 log(frequency)와 -1/(T_m-T_f)로 계산하여 나타낸 것이다. (b)의 경우 거의 직선적인 상관관계를 나타냄을 확인할 수 있다.

T1~T4의 데이터들은 수 V/mm의 약전계에서 측정된 상전이 온도들인데 반해 Fig. 3에서 T_{hys}는 수 kV/mm의 강

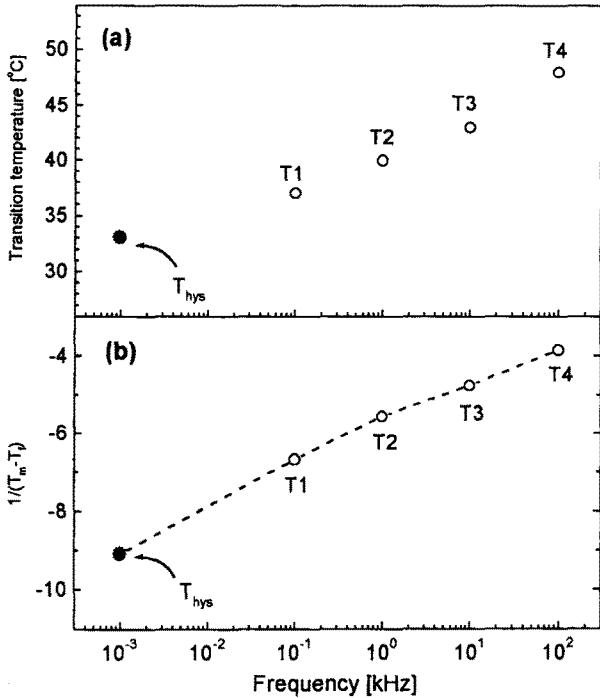


Fig. 3. Frequency dependence of the maximum temperatures of various physical properties in 0.9PMN-0.1PT. T1~T4 represent the dielectric constant maximum when the frequencies are 100 Hz~100 kHz and Thys represents the temperature of the maximum dielectric constant calculated from the dielectric hysteresis loop.

전계하에서 얻어진 유전이력곡선에서 유도된 상전이온도를 나타낸 것이다. T_{hys} 는 약 30°C에서 얻어졌으며 이 값은 1 Hz의 전계하에서 얻어졌으므로 이것은 Fig. 3에서 T_{hys} 로 표시된 원으로 나타낸 것과 같은 위치에 놓여지게 된다. Fig. 3(b)에서 관찰되는 바와 같이 이 데이터도 역시 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 fitting 커브와 매우 잘 일치하는 것이 주목된다. 즉, 1 V/mm 정도의 약전계이거나 수 kV/mm의 강전계이거나 상관없이 동일한 주파수 의존성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 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.

한편, 식 (3)의 fitting 결과에 의하면 freezing temperature가 294.6°K(21.45°C)로 나타났다. 이 값은 인가되는 주파수가 무한히 낮아질 때의 상전이온도에 해당하는 값이다. 실질적으로 이러한 조건으로 측정을 할 수는 없으며, 유사한 성격의 초전전류를 측정하여 보았다. 초전전류의 측정시에는 인가되는 전계가 없으므로, DC 조건 즉 측정주파수가 0 (zero)인 상황으로 볼 수 있다.

Fig. 4에서는 온도변화에 따른 초전전류의 변화를 나타내

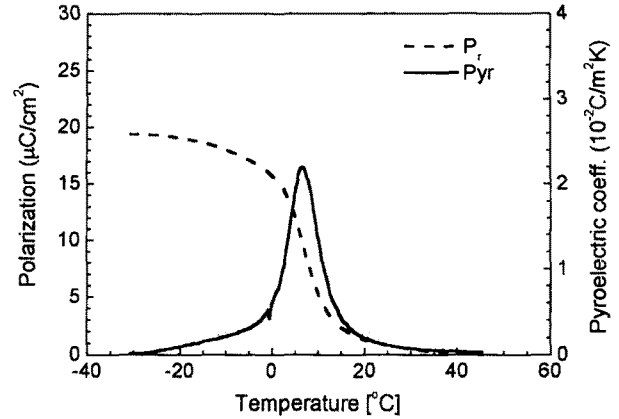


Fig. 4. Temperature dependence of the pyroelectric coefficients (Pyr) and remanent polarization calculated from the integration of the pyroelectric coefficients (P_r) in 0.9PMN-0.1PT.

었고 이의 적분값으로부터 계산된 잔류분극의 값을 함께 나타내었다. 온도가 증가할 때 P_r 은 서서히 감소하며 T_{emax} 보다 30°C 가량 낮은 10°C 부근에서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 완화형 강유전체에서 분극이 사라지는 온도가 T_{emax} 보다도 훨씬 낮은 온도에서 나타난다는 기존의 보고와 잘 일치되는 결과이다.⁸⁾ 이러한 현상의 원인은 완화형 강유전체에서는 T_{emax} 보다 훨씬 낮은 온도에서 domain 구조가 macrodomain 구조에서 microdomain 구조로 전환되기 때문인 것으로 보고된 바 있다. 즉, 결정학적인 상전이는 T_{emax} 를 중심으로 일어나지만 도메인 구조의 변화가 수십도 아래의 온도에서 일어나면서 잔류분극의 풀림현상이 일어나게 되어 급격히 분극이 사라지게 된다. P_r 의 크기면에서는 T_{emax} 이하의 온도에서 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 이는 Fig. 2의 유전이력곡선에서 얻어진 값과 유사한 값이다.

이상의 결과와 같이 초전전류의 경우에 그 최대값이 10°C 정도로 나타났다는 사실은 유전완화현상으로 바라볼 수도 있을 것으로 판단된다. 물론, 초전전류의 최대값인 10°C와 freezing temperature인 21.45°C 사이에는 상당한 차이가 있지만 인가되는 전계의 주파수가 감소할수록 완화형 강유전체의 상전이온도도 연속적으로 감소하는 것에 대해서는 확인해 볼 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 강약에 관계없이 인가되는 전계의 주파수에

의해 일관된 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 완화형 강유전체의 상전이 온도는 전계가 인가된 경우는 인가된 전계의 주파수에 의한 완화현상을 보임일 확인할 수 있었고, 초전전류의 측정에서는 정성적으로 인가되는 전계의 주파수가 감소함에 따라 완화형 강유전체의 상전이온도도 크게 감소하는 것을 확인하였다.

REFERENCES

1. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 647-652 (1986).
2. T. Y. Kim, M. S. Yoon and H. M. Jang, "Improvement in the Temperature-dependent Electrostrictive Characteristics of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Relaxor Ferroelectric System by La-doping," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **32**(4), 498-506 (1995).
3. M. C. Chang, "Field-induced Strain and Polarization Switching Mechanisms in Ba-modified PMN-PT Ceramics," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37**(1), 12-20 (2000).
4. J. H. Park, K. S. Hong and S. J. Park, "Frequency Dependence of the Phase Transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Relaxor Ferroelectrics," *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 2039-2041 (1997).
5. J. H. Park, J. Y. Park, J. G. Park, B. K. Kim and Y. H. Kim, "Effect of MnO_2 Addition on the Piezoelectric Properties in PMN-PT Relaxor Ferroelectrics," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37**(10), 1021-24 (2000).
6. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and Dielectric Response in Lead Magnesium Niobate Lead titanate [0.9PMN-0.1PT] and Lead Lanthanum Zirconate Titanate [PLZT 9.5/65/35] under Variation of Temperature and Electric-field," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 599-604 (1989).
7. M. Massuda, J. D. Prodey and M. Pilgrim, "High-field Electromechanical Properties of some $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ -based Relaxors," *Ferroelectrics*, **158**(1-4), 337-342 (1994).
8. U. Kumar, L. E. Cross and A. Halliyal, "Pyroelectric and Electrostrictive Properties of (1-x-y)PZN·xBT·yPT Ceramic Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2155-2164 (1992).
9. D. Viehland and L. E. Cross, "The Glassy Behavior of Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **120**(1-2), 71-77 (1991).
10. R. L. Byer and C. B. Roundy, "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Applications to a NSEC Response Time Detector," *Ferroelectrics*, **3**, 333-338 (1972).
11. J. H. Park, "Electric-field Induced Strains and Polarizations in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based Relaxor Ferroelectrics and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -based Ferroelectrics," Ph. D. thesis, Seoul National University (1995.8).
12. E. Fatuzzo and W. J. Merz, *Ferroelectrics*, North-Holland Publishing Company (1967).