Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 7, pp. 667~671, 2001.

강유전체의 유전이력특성 측정에서의 오차요인 및 보정

박 재 환†
한국과학기술연구원 재료연구부
(2001년 6월 4일 접수; 2001년 6월 29일 승인)

Errors and Their Corrections in the Measurement of Dielectric Hysteresis in Ferroelectrics

Jae-Hwan Park†
Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received June 4, 2001; Accepted June 29, 2001)

초 록

Sawyer-tower 회로를 이용한 강유전 이력곡선의 측정과정에서의 주요 오차 원인을 살펴보고 이에 대한 대안을 제시해 보았다. 강유전체 시편에 존재하는 직류 누설성분에 의해 잔류분극과 항전계는 과대평가될 수 있는 위험성이 항상 있음을 알 수 있었으며 이러한 오차의 보정에 대하여 논의하였다. 또한 강유전 이력곡선의 측정에서 측정하는 시간이 증가되면서 시편의 발열로 인해서 시편의 온도가 증가하게 되어 잔류분극 값과 항전계 값이 감소하는 경향으로 나타남을 관찰하였고 그 대책을 제안하였다.

ABSTRACT

Errors and their corrections in the measurement of dielectric hysteresis in ferroelectrics by using Sawyer-tower circuit were discussed. When ferroelectrics are lossy, remanent polarization and coercive field are likely to be over-estimated. When measuring time of dielectric hysteresis loop increases, remanent polarization and coercive field are likely to be under-estimated due to the sample heating. The methods of correction over such errors were discussed.

Key words* : *Polarization, Dielectric hysteresis loop, Sawyer-tower circuit, Ferroelectrics, Errors

1. 서 론

강유전체의 물성측정에 있어서 박막과 벌크 형태를 막론하고 강유전 이력곡선은 강유전성의 발현여부에 대한 실험적 증거로 가장 널리 받아들여지고 있다. 강유전 이력곡선의 측정은 sawyer-tower 회로와 교류전원을 이용하여 비교적 간단하게 이루어질 수 있다는 장점이 있어서 강유전성의 발현여부와 강유전물성을 확인하기 위해 손쉽게 사용되고 있다.[1-4]

지금까지 널리 사용되어온 sawyer-tower 회로를 이용한 측정방법은 Fig. 1에 나타낸 것과 유사한 형태로서 전원으로서는 보통 60 Hz의 교류전원을 사용한다. 측정시편이 상유전체인 경우는 시편 및 직렬로 연결된 표준 캐패시터의 전하는 인가되는 전압과 선형적인 관계를 나타내게 된다. 그러나, 측정시편이 강유전체인 경우는 자발분극의 반전이 이루어지게 되므로 항전계를 전후한 전압에서 시편과 적분 캐패시터 사이에 형성되는 정전용량이 급속히 변화하게 되어 E 점의 전위는 선형적으로 변화하는데 비해 P 점의 전위는 비선형적으로 변화하게 된다. 따라서 E 점의 전위를 가로축으로 표시하고 P 점의 전위를 세로축으로 표시하면 유전이력곡선을 얻을 수 있게 된다. 이러한 측정회로의 전제조건은 시편 및 표준 캐패시터 모두가 저항성분이 없는 절연체

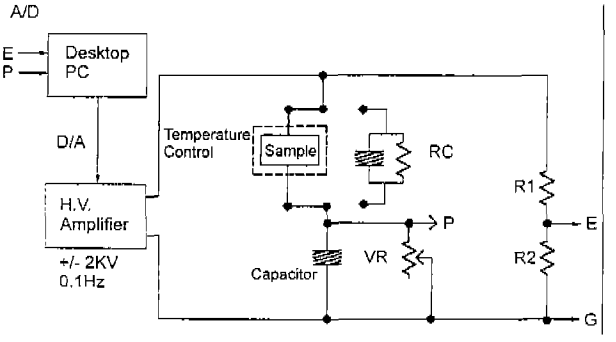

Fig. 1. The block diagram of the measuring circuit in this study.

†Corresponding author : parkjh@kist.re.kr

인 것에 있지만, 실제로는 측정시편은 완전한 절연체가 될 수 없으므로 다소간의 오차요인이 발생하게 된다. 크게 나누어 보면 유전이력곡선의 측정에서는 두 가지 오차요인을 갖게 된다. 하나는 시편의 전도성에 의한 오차이고 하나는 시편의 발열에 의한 오차이다. 시편이 완전한 절연체가 아니고 어느 정도의 전기 전도성을 갖게 될 경우에는 강유전성이 없는데도 불구하고 마치 강유전성이 있는 것처럼 나타날 수도 있다. 또한 유전이력곡선은 나뭇잎 형태의 폐곡선을 이루게 되는데 이 면적은 강유전 분극을 반전시키는데 필요한 에너지로서 시편에 주어지는 에너지의 양과 동일하다. 따라서 측정간에 시편에 발열이 생기게 되는데, 측정과정에서 이러한 발열로 인해서 강유전성이 있는 물질임에도 불구하고 상유전체인 것으로 측정될 수도 있다. 특히, 박막의 경우는 시편의 크기 및 부피가 매우 작으므로 작은 발열도 시편의 온도를 급격히 상승시킬 수 있게 되어 오차의 발생 가능성이 크다고 할 수 있다.

본 연구에서는 sawyer-tower 회로를 이용한 강유전 이력곡선에서의 이러한 두가지 주요 오차원인을 살펴보고 이에 대한 대안을 제시해 보고자 한다.

2. 실험방법

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 측정의 개략도를 나타내었다. 기본적으로는 sawyer-tower 회로를 구성하였으나, 가변저항을 통해서 조정이 가능하도록 회로를 구성하였다. 전계의 발생을 컴퓨터로 제어하여 0.01~1 Hz 사이의 교류전계가 디지털-아날로그 변환기(D/A converter)에 의해 발생되고 이 전계는 고속 고전압 증폭기(609A, Trek Co.)에 의해 증폭된다. 가변저항(VR)은 시편에 있는 누설전류 성분을 보상하기 위한 것이다.

측정 온도의 변화는 실리콘 오일이 채워진 가열 챔버를 이용하였다. 실험에 사용된 강유전체는 $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ 강유전체와 $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.1PbTiO_3$계 완화형 강유전체 두가지로 하였다.[5-8]

3. 결과 및 토의

3.1. 직류성분의 누설전류로 인한 오차 및 보정

Fig. 2는 벌크 및 박막 강유전체로 널리 연구된 바 있는 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ 계에서 양방향 전계 및 단방향 전계에서의 유전이력곡선을 나타낸 것이다. 양방향 전계가 인가된 경우에는 유전이력곡성의 형태로부터 포화분극(P_S), 잔류분극(P_R) 및 항전계(E_C)를 결정할 수 있게 된다. 그림에서 26 $\mu C/cm^2$의 잔류분극과 1.7 kV/mm의 항전계가 관찰된다. 그러나 이 값들은 시편상태와 측정조건에 따라 과대평가 또는 과소평가될 수 있음을 이후의 논의를 통해 밝히고자 한다. 한편, 단방향 전계가 인가되는 경우에는 자발분극의 반전이 발생

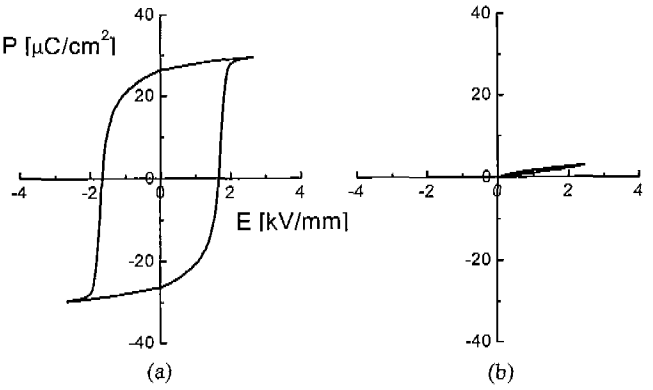

Fig. 2. Plots of polarization vs. (a) bipolar electric-field and (b) unipolar electric-field in $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ at room temperature.

하지 않으므로 발생분극의 크기가 현저하게 감소하게 되며, 양방향 전계가 인가된 경우에서 포화분극에서 잔류분극을 뺀 정도의 값이 되며 이는 강유전 이력곡선의 발생기구를 고려할 때 당연한 결과이다.

강유전체는 기본적으로 양호한 절연체이지만, 실제로는 불순물의 첨가 등으로 인해 어느 정도의 손실값을 갖게 되어 직류성분의 전기전도를 발생하게 된다. 이와 같이 직류성분의 전기전도가 일어나는 경우 시편의 등가회로는 R과 C가 병렬로 연결된 상황으로 표현할 수 있다. Fig. 1에서 VR을 달지 않는 경우에, 시편을 대신하여 RC 병렬 회로를 구성하면 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 단순한 상유전체 콘덴서를 접속하였음에도 불구하고 마치 강유전체와 같은 결과를 초래한다. RC 병렬 모듈은 시판되고 있는 상유전체 세라믹 콘덴서와 탄소피막저항체를 병렬로 연결하여 구성하였다. 이러한 이력곡선의 원인은 RC 모듈의 시정수(time constant)에 기인한다. 즉, Fig. 1에서 인가되는 교류전계의 주기와 RC 병렬모듈의 시정수가 비슷한 범위에 놓이면, 양의 방향의 전압이 인가되는 구간에서 계속적으로 RC 모듈의 R 성분으로 인해 표준 캐패시터에 전하 충전(charging)이 발생하게 되어 전압 상승구간과 전압 하강구간에서 P 점의 전위는 차이가 발생하게 된다. R의 값이 작을수록 charging이 빨리 일어나게 되어 이력이 더욱 심해지게 된다. (b)의 경우는 10000 pF의 콘덴서와 병렬로 10 Mohm의 저항체를 사용한 경우인데 콘덴서는 상유전체이지만 약 2 $\mu C/cm^2$의 잔류분극이 있는 것처럼 나타나고 있다. (c)의 경우는 더욱 그 정도가 심하다. 이론적인 무손실의 상유전체는 RC 모듈로 바꾼다면 R 성분이 무한대인 경우로서 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 직선적인 P-E 곡선이 얻어진다.

실질적으로 이상적인 절연체는 존재하지 않으므로 실험적으로 유전이력곡선을 측정하면 상유전체라 할지라도 잔류분극과 항전계가 어느 정도는 나타난다는 것을 알 수 있으며, 강유전체 시편인 경우에는 직류 누설성분에 의해 잔류분극과 항전계가 과대평가될 수 있는 위험성이 항상 있음을 알

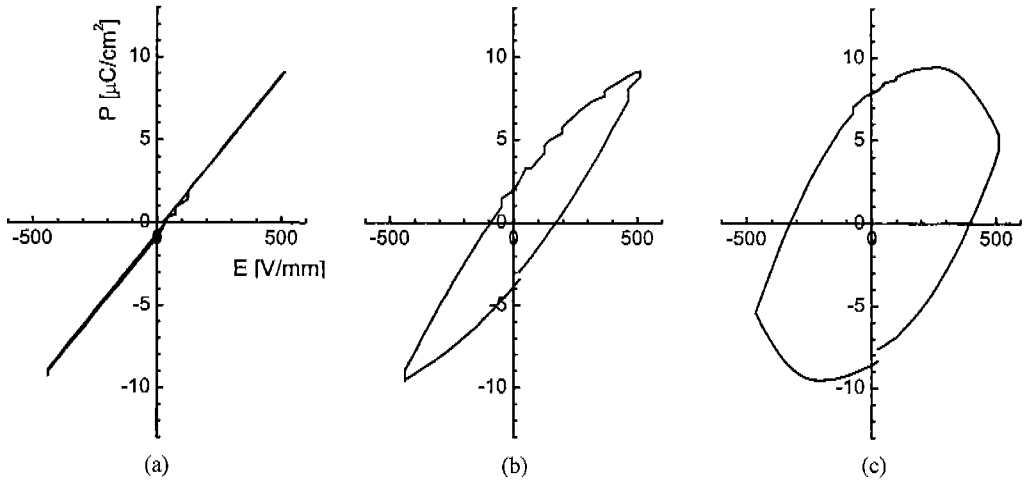

Fig. 3. P-E plots of the RC parallel module under the electric-field of 500 V/mm. Measuring time was fixed at 2 sec and the magnitude of R was varied.
(a) C=10 nF, R= ∞ , T=2 sec, (b) C=10 nF, R=10 Mohm, T=2 sec and (c) C=10 nF, R=1 Mohm, T=2 sec.

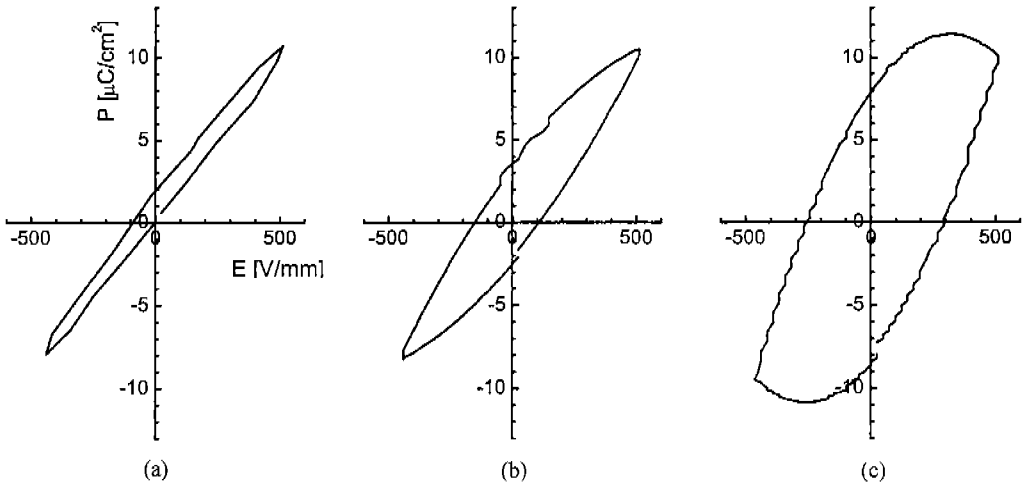

Fig. 4. P-E plots of the RC parallel module under the electric-field of 500 V/mm. The magnitude of R was fixed at 10 Mohm and measuring time was varied.
(a) C=10 nF, R=10 Mohm, T=0.5 sec, (b) C=10 nF, R=10 Mohm, T=2 sec and (c) C=10 nF, R=10 Mohm, T=8 sec.

수 있다.

Fig. 4에는 측정 주파수에 따른 유전이력곡선을 나타내었다. 인가되는 교류전계의 주기가 변화되면 고정되어 있는 RC 병렬모듈의 시정수와의 상대적인 차이가 발생하므로, 양의 방향의 전압이 인가되는 구간에서 전압의 인가속도(주기)에 의해 표준 캐패시터에 전하 충전(charging)이 이루어지는 정도가 달라지게 된다. 측정의 속도가 빠를수록(주기가 감소할수록) 이력은 감소하게 된다. 이상의 결과에서는, 가능한한 측정의 속도를 빨리할수록 오차는 줄어든다는 것을 알 수 있다.

이러한 오차는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 가변저항(VR)을 붙혀서 보정이 가능하다. 시편에 있는 저항성분을 VR로 상쇄할 수 있다. 정확한 조정은 VR의 값을 여러 가지로 변화시키는 가운데 시간의 흐름에 따른 P 점의 전위를 살펴보면 된다. Fig. 5(b)의 경우가 정확한 보정이 이루어진 경우로서 시편에 있는 직류누설성분에 해당하는 직류전류를 VR에 의하여 생성시킨 경우이다. 이 경우는 시편의 R 성분과 VR의 값이 일치된 경우로서 각각의 값은 R1, R2의 값에 흡수되어 사라지게 된다. 그러나, 보정이 덜 된 Fig. 5(a) 경우와 보정이 과도하게 된 Fig. 5(c)의 경우는 시간에 따른 P 점의 전위값이 변화하게 된다. 이러한 세가지 경우에 대한 유전이력곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 보정이 이루어지지 않은 경우는 항상 잔류분극과 항전계의 값이 과대평가됨을 알 수 있으며, 보정이 과도하게 이루어질 경우는 잔류분극과 항전계의 값이 과소평가 될 수 있음을 볼 수 있다.

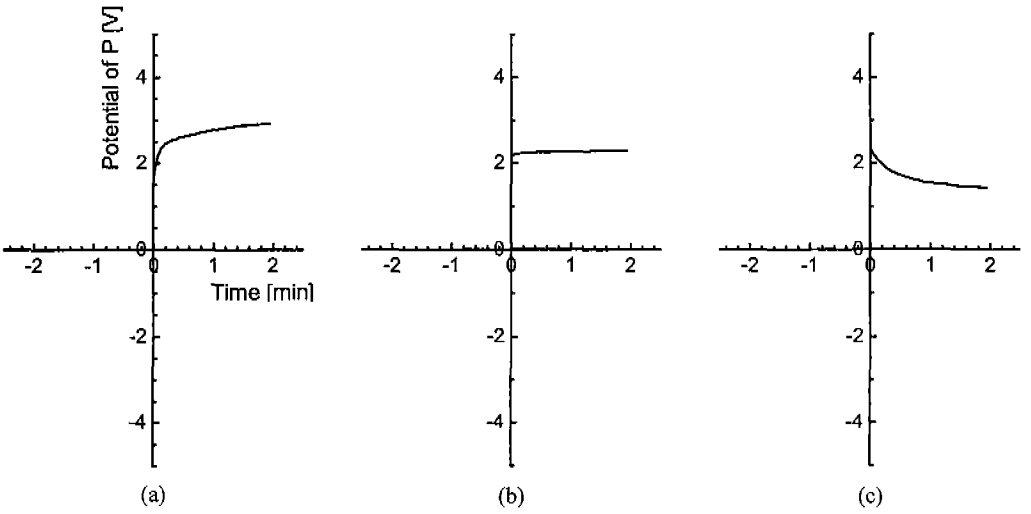

Fig. 5. Measuring time dependence of the electric potential at P in $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ at room temperature. (a) VR, high, (b) VR, proper and (c) VR, low.

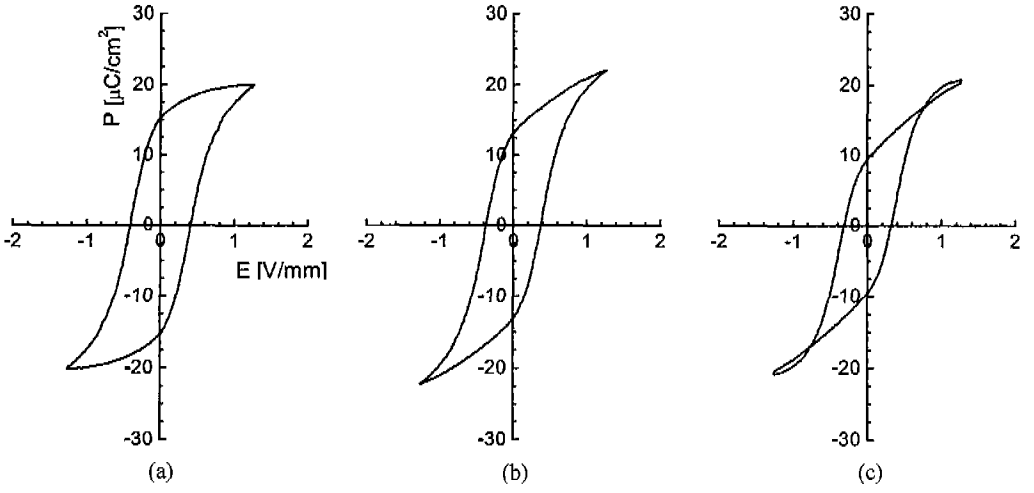

Fig. 6. P-E plots of the $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ under the electric-field of 1.5 kV/mm with variation of the magnitude of VR. (a) VR, high (under-adjusted), (b) VR, proper (well-adjusted) and (c) VR, low (over-adjusted).

3.2. 시편의 가열에 의한 오차 및 대책

유전이력곡선은 나뭇잎 형태의 폐곡선을 이루게 되는데, 이 폐곡선이 이루는 면적은 강유전 분극을 반전시키는데 필요한 에너지로서 시편에 주어지는 에너지의 양과 동일하다. 따라서 한 싸이클의 측정 과정에서 유전이력 폐곡면 만큼의 에너지가 시편에 주어지고 발열로 이어지게 된다. 아울러서 선행 절에서 언급한 직류누설전류에 의해서도 주울열이 발생하게 된다. 통상 60 Hz 정도의 주파수에서 측정을 한다고 하면 1초간의 측정시간에도 60회의 전계가 인가되어 상당한 발열을 초래할 수 있다.

이러한 발열은 상전이 온도가 높은 강유전체의 경우에는 큰 문제가 되지 않을 수도 있다. PZT계 강유전체의 경우 큐리온도가 300°C가 넘으므로 유전이력곡선의 측정과정에서 시편의 온도가 수 십도 증가하더라도 잔류분극 값이나 항전계 값은 크게 변화하지 않는다. 그러나 상전이온도가 실온 부근에 있는 완화형 강유전체의 경우는 측정과정에서의 발열은 큰 오차를 유발하게 된다. 0.9PMN-0.1PT 완화형 강유전체의 경우 유전율 최대온도가 약 40°C 정도이므로 Fig. 7(a)에 나타낸 바와 같이 실온인 25°C에서는 강유전 이력곡선을 나타내게 된다. Fig. 7(a)는 측정을 시작한 직후 첫 번째 싸이클의 전계인가로부터 획득된 유전이력곡선으로서 정확하게 25°C에서 측정이 이루어졌다고 볼 수 있다. 그러나, 측정하는 시간이 증가되면 시편의 발열로 인해서 시편의 온도가 증가하게 되어 잔류분극 값과 항전계 값이 감소하는 경향으로 나타나게 된다. 즉, Fig. 7(b)와 Fig. 7(c)의 경우는 시편의 온도가 상전이온도인 40°C 이상으로 상승되어 강유전 이력곡선이 사라지고 있는 과정을 보여준다. 이러한 경향은 박막 형태의 강유전체의 유전이력곡선의 측정

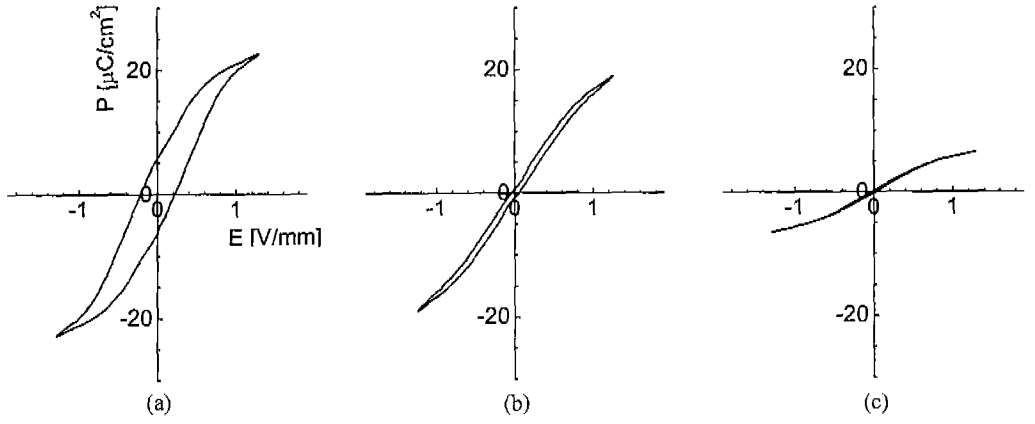

Fig. 7. P-E plots of the $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.1PbTiO_3$ under the electric-field of 1.5 kV/mm with variation of the measuring time. (a) 1st cycle, (b) 30 seconds after and (c) 300 seconds after.

과정에서 더욱 발생하기 쉽게 된다. 이와 같이 강유전 이력곡선의 측정에서 측정시간을 오래 유지할수록 시편의 발열로 인해서 잔류분극과 항전계는 항상 과소평가될 위험성이 있음을 알 수 있다.

이러한 오차를 발생하기 위해서는 측정 주파수를 낮추는 것과 시편 주변을 일정온도로 유지할 수 있는 대책이 필요하다. 측정주파수를 60 Hz에서 6 Hz로 낮춘다고 가정하면 동일한 10초간의 측정이라 하더라도 시편에 인가되는 에너지는 대폭 낮출 수가 있기 때문에 결과적으로 시편의 발열와 온도상승을 억제할 수 있다. 또한 시편주변의 공기를 팬을 사용하여 강제로 순환시킴으로서 발열을 억제할 수 있으며, 절연성이 우수한 실리콘 오일에 시편을 담구어서 측정하게 되면 비열이 공기보다 높게 되어 공기중에서 보다는 시편의 온도상승 속도를 낮게 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

강유전체 시편에 존재하는 직류 누설성분에 의해 잔류분극과 항전계는 항상 과대평가될 수 있는 위험성이 항상 있음을 알 수 있었으며, 이러한 오차는 적분 캐패시터와 병렬로 가변저항을 설치하여 시간에 따른 전위를 관찰하는 정량적인 보정방법을 통하여 보정이 가능하였다. 한편, 강유전 이력곡선의 측정에서 측정하는 시간이 증가되면서 시편의 발열로 인해서 시편의 온도가 증가하게 되어 잔류분극 값과 항전계 값이 감소하는 경향으로 나타남을 관찰하였으며, 이에 대하여는 측정하는 주파수를 감소시키고 강제공냉이나 비열이 높은 매질에 시편을 담그어 측정하는 방법을 제안하였다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe: Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London (1971).
2. 구가연, 이은구, 이종국, 박진성, 김선재, "상부전극 두께가 우선방위를 갖는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 박막의 강유전체 특성에 미치는 영향," 요업학회지, **36**(10), 1035-1039 (1999).
3. 주진경, 송석표, 김병호, "졸-겔법을 이용한 Bismuth Laycred Structure를 가진 강유전성 박막의 제조 및 특성평가에 관한 연구(I. 급속열처리와 후열처리온도가 MOD법에 의해 제조된 $Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta_2O_9$ 박막의 유전 및 전기적인 특성에 미치는 효과)," 요업학회지, **35**(9), 945-952 (1998).
4. 박재환, 박주영, 박재관, 김병국, 김윤호, "MnO_2 첨가에 따른 PMN-PT계 완화형 강유전체에서의 압전특성," 한국세라믹학회지, **37**(10), 1021-1024 (2000).
5. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).
6. M. Massuda, K. Bridger, J. D. Prodey and S. M. Pilgrim, "High-field Electromechanical Properties of Some $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -$PbTiO_3$ -Based Relaxors," *Ferroelectrics*, **158**, 337-342 (1994).
7. C. Moure, M. Villegas, J. F. Fernandez and P. Duran, "Microstructural and Piezoelectric Properties of Fine Grained PZT Ceramics Doped with Donor and/or Acceptor Cations," *Ferroelectrics*, **127**, 113-118 (1992).
8. T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi and M. Daimon, "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3058-3063 (1992).