

강유전체 분극 이력곡선의 측정 정밀도 향상

박재환[†]

한국교통대학교 전자공학과

Improvement of Precision in Ferroelectric Polarization Hysteresis Measurement

Jae Hwan Park[†]

Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju, 308-702, Korea

(Received August 25, 2023; Revised September 10, 2023; Accepted September 19, 2023)

초 록: 강유전체 분극 이력곡선의 측정은 강유전체의 구조와 유전특성을 전반적으로 평가하고 해석하는 중요한 수단이다. 강유전체 시편에 저항성분이 포함될 경우 자발분극의 측정 값에 오차가 포함된다. 분극을 측정하는 전기적 회로를 구성할 때, 시편에 포함된 저항성분에 대응하는 외부 저항을 적절히 활용함으로써 시편의 저항성 손실에 의한 오차를 배제하고 내부에 유도된 강유전체 분극의 크기를 정확하게 측정할 수 있었다. 이와 같은 정확한 분극 이력곡선의 평가를 통하여 강유전체 내부의 이온의 변위 및 유전특성을 보다 정확하게 평가할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: Measurement of the ferroelectric polarization hysteresis curve is an important means of overall evaluation and interpretation of the ferroelectric structure and dielectric properties. If a resistive component is included in the ferroelectric sample, an error is included in the measured value of the spontaneous polarization. When configuring the electrical circuit to measure the polarization, by properly utilizing the external resistance corresponding to the resistive component included in the sample, the error due to the resistive loss of the sample was excluded and the size of the ferroelectric polarization induced inside could be accurately measured. It is expected that the displacement and dielectric characteristics of ions inside the ferroelectric can be more accurately evaluated through the evaluation of such an accurate polarization hysteresis curve.

Keywords: Polarization, Hysteresis, Ferroelectrics, Error correction

1. 서 론

강유전체 (ferroelectrics)는 결정 구조적 특성에 의하여 그 내부에 자발분극이 존재하며, 외부 전계의 방향전환에 의해 분극의 방향이 전환되는 재료를 일컫는다. 대표적인 강유전체로서 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 등이 있으며 이러한 재료들은 다양한 형태의 유전체 및 압전체 소자로 널리 활용되고 있다.¹⁻⁵⁾ 대표적으로 세라믹 캐패시터의 경우 BaTiO_3 기반의 소재가 널리 사용되고 있으며, 압전 센서 및 액추에이터 소자로는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 및 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계 소자가 널리 사용되고 있다.

Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 강유전체는 결정 격자의 중심부에 양이온이 움직일 수 있는 넓은 공간을 가지는 것이 특징이며, 외부 전계가 인가되는 방향 및 크기에 따라 내부 양이온이 이동하게 된다. 전계가 제거된 평형 상

태에서 결정의 중심부 양이온은 중심에서 약간 벗어난 위치에 있게 되는데 이것이 자발분극이 생겨나는 원천이다. 외부 전계의 인가 방향을 전환하면 자발분극 (P_s)의 방향도 전환되는데, 이는 Fig. 1(b)와 같은 분극 이력곡선으로 나타난다. P_s 의 크기를 측정함으로써 결정 격자 내에 존재하는 이온들의 위치를 유추해 볼 수 있다. 예를 들어 단위 격자의 부피가 $4 \times 4 \times 4 \text{ \AA} = 6.4 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ 인 강유전체의 P_s 의 값이 0.3 C/m^2 으로 측정되었고 4개의 중심부 양이온이 자발분극을 일으켰다면, $P = Qd$ 관계식에 의하여, 결정 중심으로부터 양이온의 오프셋 거리는 대략 $(0.3 \times 6.4 \times 10^{-29}) / (4 \times 1.6 \times 10^{-19}) = 0.3 \text{ \AA}$ 으로 유추할 수 있다. 한편 강유전체에서 유전 분극의 크기는 유전율과 전계의 곱인 관계 $P = \epsilon E$ 이므로 전계가 영 (zero)으로 수렴하는 곳에서의 곡선의 기울기는 $(\frac{\partial P}{\partial E})_{E=0} = \epsilon_0 \epsilon_r$ 가 되는데, 이 관계식에 의하여 강유전체의 비유전율 값을 계산할 수 있다.⁵⁾

[†]Corresponding author
E-mail: pjh@ut.ac.kr

© 2023, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

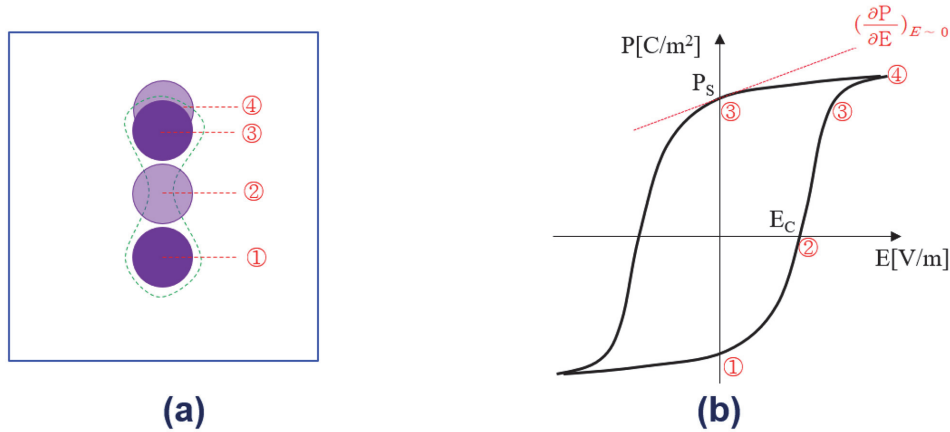


Fig. 1. (a) The positions of center cation in ferroelectrics. (b) A typical polarization hysteresis in ferroelectrics.

이처럼 강유전체 분극 이력곡선의 측정을 통하여 강유전체의 구조와 유전특성을 전반적으로 평가하고 해석할 수 있다. 강유전체 내부에서 유도되는 분극의 크기를 직접적으로 측정할 방법은 없으므로, 현실적으로는 전기적 외부 회로를 구성하여 간접적인 방법으로 측정을 하게 된다. 그런데, 강유전체 시편이 불완전하여 내부에 저항성 손실을 가질 경우 분극 이력곡선의 측정은 오차를 나타내게 되며 유전특성 해석에 오류를 초래하게 된다. 본 연구에서는 강유전체 분극 이력곡선의 측정에서 나타날 수 있는 오차요인을 분석하고, 이러한 오차를 배제하여 보다 정밀한 분극 이력곡선을 측정할 수 있는 방법에 대해 고찰해보고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서 사용한 측정회로를 Fig. 2에 나타내었다. 고전압 발생기 (609A, Trek Co.)에 의해 +/-2kV의 톱니파 전압을 생성하고 이를 회로에 공급하였다. $R_1=1000K\Omega$ 및 $R_2=1K\Omega$ 으로 설정하고 V_1 출력전압으로 부터 시편에 인가된 전압을 파악하였다. 실제 시편에 인가된 고전압이 1000V일 때 $V_1=1V$ 가 된다. 강유전체 내부 분극의 크

기가 변동될 경우 전류변동을 초래하게 되는데, 이 전류변동을 전압으로 검출하기 위하여 참조 캐패시터 (C_R)를 시편과 직렬로 연결하였다. 따라서 시편을 경유하는 전류의 경로는 C_S-C_R 직렬회로가 된다. C_R 의 용량은 C_S 의 1000배로 설정하였으므로 직렬회로의 합성 정전용량은 C_S 로 근사될 수 있다. 인가된 고전압의 대부분이 시편에 인가되므로 시편에 흐르는 전류는 $I_S=C_S \frac{dV}{dt}$ 가 된다. 이 전류는 동일하게 C_R 에도 흐르게 되고 $V_2 = \frac{1}{C_R} \int I_S(t)dt$ 의 관계식에 의해 전압으로 검출되게 된다. $Q=CV$ 관계식에 의하여 V_2 전압 값과 C_R 용량 값을 곱하여 시편의 단면적을 나누면 시편에 유도된 분극 $P(C/m^2)$ 값을 간접적으로 계산할 수 있다. 강유전체 시편에 저항성 손실이 발생할 경우, 강유전성 평가에 오류가 나타나게 되는데, 회로 시뮬레이션 기법에 의하여 이러한 오차를 분석하기 위하여 PSpice (V17.2, OrCAD)를 사용하였다.

본 연구에서 평가용으로 사용한 시편은 30%의 $PbTiO_3$ 가 첨가된 $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.3PbTiO_3$ (0.7PMN-0.3PT) 조성이며 분말 소결 방법에 의해 제조하였다. 제조된 시편은 절단 및 연마하여 최종적으로 $10mm \times 10mm \times 1mm$ 사각 디스크 타입이 되도록 하였다. 은 (Ag) 전극은 $10mm \times 10mm$ 면에 형성하였고, 1mm 두께 방향으로 전계

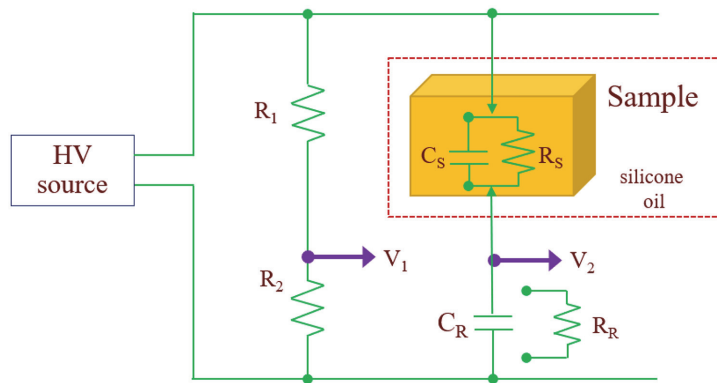


Fig. 2. The block diagram of the measuring circuit in this study.

를 인가하고 분극을 유도하였다. 시편은 실리콘 오일에 담겨 측정중 고전압에 의한 절연파괴가 없도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저항성 손실에 의한 분극이력곡선의 오차

강유전체의 분극 이력곡선으로 부터 자발분극의 크기를 정확하게 평가하려면 강유전체 시편의 저항성 손실이 없어야 한다. 그러나 현실적으로 강유전체 내부의 결합 및 불순물 등에 의해 시편은 완전한 절연체가 아닌 어느 정도의 저항성분을 갖게 되는데, 이 경우 시편에 흐르는 전류는 다음과 같이 주어진다.

$$I_S = I_{cap} + I_{pol} + I_{cond} = C_S \frac{dV}{dt} + A_S \frac{dP}{dt} + \frac{V}{R_S}$$

(A_S : 시편 면적, $\frac{dP}{dt}$: 분극 변화율, R_S : 시편 저항).

만약 시편이 상유전체이고 저항성 손실이 없다면, 회로에 흐르는 전류는 캐패시터에 흐르는 전류 $I_S = C_S \frac{dV}{dt}$ 로 결정된다. 시편이 강유전체이고 인가된 전계에 의해 내부 분극의 크기가 변화한다면 분극변화량 ($A_S \frac{dP}{dt}$)이 전류 성분으로 나타나게 된다. 이 때 $I_S = I_{cap} + I_{pol}$ 가 되고 이는 Fig. 1 (b)에 나타난 강유전 분극 이력곡선으로 나타나게 된다. 한편 시편 내부에 저항성 손실이 있다면 전도성 전류 ($\frac{V}{R_S}$) 성분이 추가로 나타나게 된다.

유전체 시편에 저항성 손실이 포함될 경우 발생하는 오차를 분석하기 위하여 PSpice 시뮬레이션을 사용하였다. 시편이 저항성 손실이 없는 10nF 용량의 상유전체라고 가정하였을 때, 이력곡선은 Fig. 3(a)와 같이 나타났다. 인가된 전압이 증가함에 따라 R_1 및 R_2 에 의해 분배되는 전압 V_1 과 C_S 및 C_R 에 의해 분배되는 전압 V_2 는 1:1로 비례하여 이력곡선은 직선으로 나타나게 된다. 상유전체이므로 분극 이력이 없이 $P_S=0$ 로 나타나는 것은 당연한 결과이다.

만약 시편에 저항성 손실이 포함될 경우에는, 저항에 의한 누설전류가 발생하여 측정하는 시간동안 C_R 캐패시

터를 충전시키게 된다. 누설저항 $R_S=10M\Omega$ 으로 가정하였을 경우 이력곡선의 형태는 Fig. 3(b)와 같이 나타나게 된다. 이처럼 실제 시편은 상유전체였으나 저항성 손실이 포함될 경우 자발분극이 포함된 강유전체와 같은 형태의 이력곡선이 나타나게 된다. 따라서 실제 유전체 시편을 측정한 결과 분극 이력곡선을 얻었다 해도, 이것이 유전체 내부의 자발분극의 영향인지 저항성 손실의 영향인지 구분하기 어렵다는 것을 유추해 볼 수 있다.

이러한 오차를 줄일 수 있는 방법은 측정 속도를 빠르게 하는 것이다. Fig. 3(c)에 나타난 것과 같이, 인가된 전계의 주파수를 증가시키면, 누설저항 값이 동일하다 해도, 분극 이력의 폭은 좁아지게 된다. 이는 측정이 지속되는 시간이 짧음으로 인해 누설저항을 통하여 흐르는 전류가 C_R 캐패시터를 충전시키는 시간이 단축되기 때문이다. 이처럼 유전체의 이력곡선 측정에서 측정시간을 최대한 짧게 하는 것이 저항성 손실에 의한 오차를 줄이는데 도움이 되지만, 현실적으로 일정수준 이하로 줄이는 것은 쉽지 않다. 고전압발생기의 대부분이 고속 스위칭이 불가능하며, 대체로 10Hz 이상의 주파수로 교류 전압을 발진시키는 것이 쉽지 않다. 따라서 측정 주파수를 빠르게 하여 저항성 손실오차를 줄이는 방법은 한계가 있으며, 다른 방법의 모색이 필요하다.

3.2. 저항성 손실에 의한 오차에 대한 보정 방법

강유전체 시편이 결합이 없는 완벽한 단결정이라면 저항성분이 무한대에 가까운 이상적인 유전체가 될 수 있고 이 경우 이력곡선에서 측정된 자발분극 P_S 의 크기는 강유전체 내부에 유도된 것과 동일할 것이다. 그러나 불순물이나 결합이 포함된 시편일 경우 저항성분 R_S 가 포함되게 된다. 이 경우 측정 중에 R_S 를 통하여 C_R 이 충전되는데, 강유전체 내부의 분극에 의한 전류가 C_R 을 충전하는 것과 중첩되어 오차를 유발하게 된다.

이러한 오차를 줄일 수 있는 방법은 Fig. 2에서 제시된 것과 같이 C_R 과 병렬로 R_R 을 부가해주는 것이다. C_S 와 C_R 에 의해 전압이 배분되는 것과 동일한 비율로 R_S 와 R_R 에 의해 전압이 배분되도록 하면, R_S 를 흐르는 전류가 C_R 을

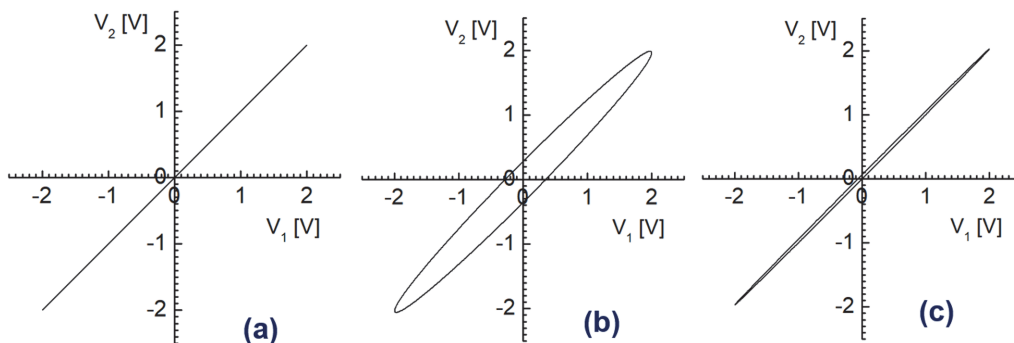


Fig. 3. The PSpice simulations of V_2 - V_1 relation in C_S - R_S sample module under the electric-field of $\pm 2kV$ when $R_1=1000K\Omega$, $R_2=1K\Omega$, $C_S=10nF$, and $C_R=10\mu F$. (a) $R_S=\infty$ and $f=10Hz$. (b) $R_S=10M\Omega$ and $f=10Hz$. (c) $R_S=10M\Omega$ and $f=100Hz$.

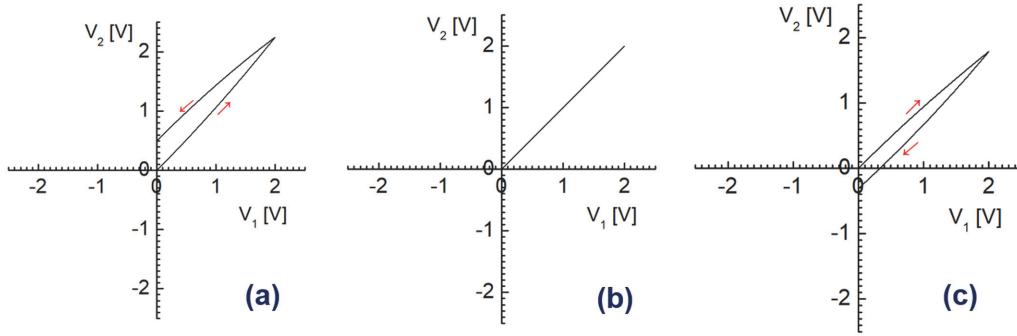


Fig. 4. The PSpice simulations of V_2 - V_1 relation in C_S - R_S sample module under the electric-field of 0~2kV when $R_1=1000K\Omega$, $R_2=1K\Omega$, $C_S=10nF$, $R_S=10M\Omega$, $C_R=10\mu F$, and $f=10Hz$. (a) $R_R=\infty$. (b) $R_R=10k\Omega$. (c) $R_R=5k\Omega$.

충전시키는데 기여하지 않게 된다. 즉 $C_S R_S = C_R R_R$ 이 되도록 R_R 값을 설정해주면 된다. 강유전체 시편의 $C_S=10nF$ 이고 $R_S=10M\Omega$ 라고 가정하고 측정 회로에 0~2kV의 전압을 인가해줄 때, C_R 양단에서 검출되는 전압 V_2 를 PSpice 회로 시뮬레이션에 의해 측정하면 Fig. 4 (a)와 같다. 전압 인가가 +방향으로만 이루어졌으므로 시편의 누설 저항성분 R_S 에 의하여 C_R 이 지속적으로 충전되어, 측정이 종료될 때 V_2 전압은 0V보다 큰 값이 된다. 이러한 오차를 보정하기 위하여 $R_R=10k\Omega$ 을 C_R 과 병렬로 부착하면 측정이 종료될 때 $V_2=0V$ 가 된다. 이는 $C_S R_S = C_R R_R$ 조건이 만족되어 오차가 보정된 결과이다. 만약 $R_R=5k\Omega$

저항이 병렬로 부착되면 $C_S R_S > C_R R_R$ 조건이 되고 지나치게 작은 R_R 저항 값에 의해 C_R 에 충전된 전압이 오히려 손실되게 된다. 결과적으로 측정이 종료될 때 $V_2 < 0V$ 가 된다. 이는 R_R 저항에 의한 보정이 과도하게 되었음을 의미한다.

3.3. PMN-PT 강유전체에서 분극 이력곡선의 측정

0.7PMN-0.3PT 강유전체는 큐리온도가 150°C 정도이며, 상온에서 강유전성을 띤다. 면적 10mm×10mm이고 두께 1mm인 사각 디스크 형태의 시편에 +/-2kV 양방향 전압을 인가할 때 분극 이력곡선의 형태는 Fig. 5(a)와 같이 측정

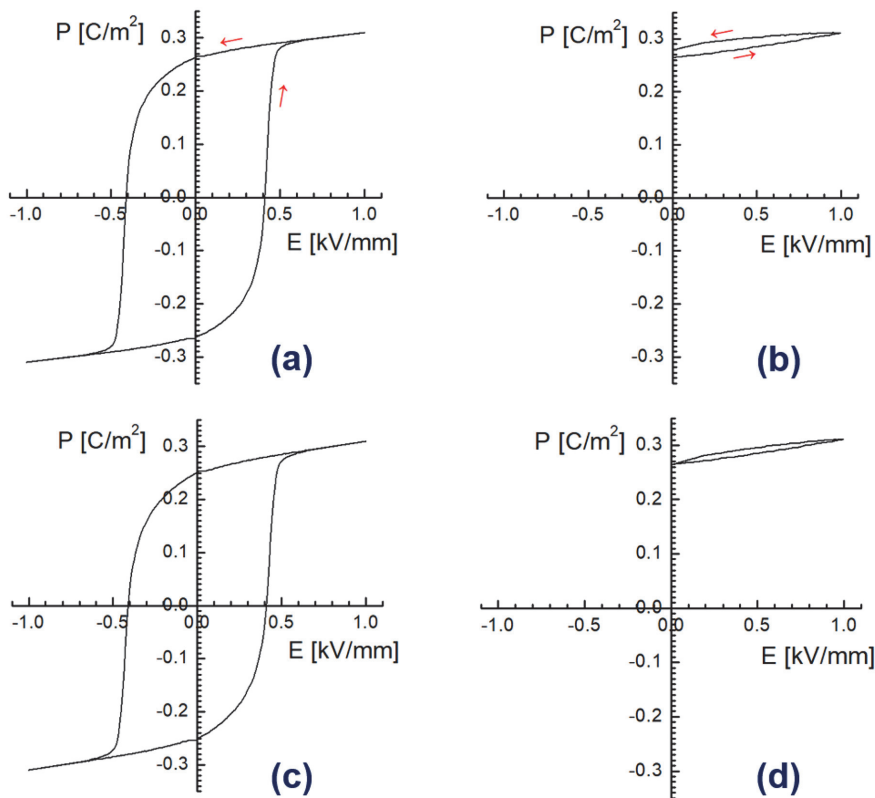


Fig. 5. Polarization hysteresis loops of 0.7PMN-0.3PT sample. (a) Uncorrected hysteresis loop when $E=\pm 2kV$. (b) Uncorrected hysteresis loop when $E=0\sim 2kV$. (c) Properly corrected loop when $E=\pm 2kV$. (d) Properly corrected loop when $E=0\sim 2kV$.

되었으며 자발분극 $P_S=0.27\text{C/m}^2$ 및 항전계 $E_C=0.4\text{kV/mm}$ 로 나타났다. 이 때 측정된 P_S 의 값은 내부 자발분극의 크기를 포함하여 시편에 포함된 저항성 손실 값이 추가로 포함되어 있을 수 있다. 이러한 오차요인을 배제하기 위하여 0~2kV의 단방향 전압을 시편에 인가하였다. 그 결과 Fig. 5(b)에 나타낸 것과 같이 측정이 시작되는 시점과 종료되는 시점의 P 값이 불일치하는 현상이 나타났다. 이는 시편에 포함된 저항성분 R_S 에 의하여 참조 캐패시터 C_R 이 충전되어 발생한 것이다. 이를 보정하기 위하여 적절한 값의 R_R 소자를 C_R 과 병렬로 설치하였고, 그 결과 Fig. 5(d)에 나타낸 것과 시작과 끝 지점이 서로 일치하는 분극 이력곡선을 얻었다. 이 때 시편에 포함된 누설 저항성분은 적절하게 보정되었다고 판단할 수 있다. 이 조건에서 시편에 +/-2kV 양방향 전압을 인가하여 분극이력 곡선을 얻었으며 이는 Fig. 5(c)에 나타내었다. 이 경우 측정된 $P_S=0.25\text{C/m}^2$ 값은 손실성 저항성분의 영향을 배제하고 강유전체 내부에 유도된 자발분극의 크기만을 반영한 값으로 판단할 수 있다.

4. 요약 및 결론

강유전체 분극 이력곡선의 측정은 강유전체의 구조와 유전특성을 전반적으로 평가하고 해석하는 매우 중요한 수단이다. 그러나 강유전체 시편에 저항성 손실이 포함될 경우 자발분극의 측정에 오차가 포함되게 된다.

강유전체를 흐르는 전류는 유전체 내부 분극의 크기 변화 및 저항성 손실에 의한 전류의 합으로 나타나게 된다. 본 논문에서는 이러한 저항성 손실에 의한 전류를 배제하고 내부 분극의 크기 변화만을 검출하기 위한 보정방법을 제시하였다. 이와 같은 정확한 분극 이력곡선의 평가를 통하여 강유전체 내부의 이온의 변위 및 유전특성을 보다 정확하게 평가할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 박막형 강유전체와 같이 누설 저항성분이 큰 경우에 더욱 효과적일 것으로 보인다.

References

1. B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and New York (1971).
2. T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi and M. Daimon, "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., 31(9S), 3058 (1992).
3. 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), 311-314 (1984).
4. J. G. Lim, J. H. Park, J. Lee and S. G. Lee, "Effect of Temperature and Compressive Stress on the Dielectric and Piezoelectric Properties of PIN-PMN-PT Single Crystal", J. Microelectron. Packag. Soc., 26(4), 63-28 (2019).
5. J. G. Lim, J. H. Park, J. Lee and S. G. Lee, "The 33-mode Dielectric and Piezoelectric Properties of PIN-PMN-PT Single Crystal under Stress and Electric Field", J. Microelectron. Packag. Soc., 27(4), 91-96 (2020).