

## Pb계 완화형 강유전체에서의 relaxation 및 freezing 거동

박재환 · 김윤호 · 박재관

한국과학기술연구원 재료연구부

### Relaxation and Freezing in Pb-based Relaxor Ferroelectrics

Jae-Hwan Park, Yoonho Kim and Jae-Gwan Park

Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,  
Seoul 130-650, Korea

#### 초 록

Pb계 완화형 강유전체인  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계에서 relaxation 현상과 freezing 거동을 살펴보기 위해 낮은 전계에서 측정된 물성들과 강전계 하에서 측정된 물성들을 다양한 주파수 범위에서 비교 분석하였다.  $-40\sim 90^\circ C$ 의 상전이 온도범위에 걸쳐 1 V/mm의 낮은 전계에서 측정된 유전특성의 온도의존성을 구하고 유전이력곡선의 기울기로부터 계산된 유전상수의 온도의존성을 관찰하였다. 이상의 결과와 함께 초전전류의 온도의존성을 검토한 결과 Vogel-Fulcher 관계식에 비교적 잘 일치되었다. 본 연구를 통하여 일정한 경향을 나타내는 freezing 온도를 산출할 수 있었다.

#### Abstract

To observe relaxation phenomena and freezing behavior in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  relaxor ferroelectrics, weak electric-field properties as well as strong electric-field properties were investigated. The temperature dependence of the dielectric properties obtained using the low electric-field of 1 V/mm was investigated. 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, a close agreement between the experimental data and equation was observed. The freezing temperature could be consistently calculated by the various methods.

#### 1. 서 론

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)계는 가장 널리 관심있게 연구되고 응용된 완화형 강유전체이다.<sup>1-3)</sup> 이 시스템은  $PbTiO_3$ (PT)와 쉽게 고용체를 형성하며 최대 고용한도는 35% 정도이다. 10%의 PT가 첨가된 경우 상합성이 용이하며 가장 양호한 전기적성질을 나타내게 되는데 약 20,000 이상의 높은 유전율을 나타낸다.<sup>4-6)</sup> PMN계 완화형 강유전체는 상전이가 실온 부근에서 이루어지는 것이 특징이며, 이러한 상전이와 연관된 많은 연구들이 이루어져 왔고 또한 상전이 및 이와 연관된 물성변화에 대

한 이론적인 연구들도 활발히 이루어져 왔다.<sup>7-9)</sup>

PMN과 같은 완화형 강유전체에서의 상전이 및 이와 연관된 물성의 변화는 일반적인 강유전체가 정해진 큐리온도에서 급격한 상전이를 하는 것과 대조적으로 넓은 온도범위에 걸쳐진 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.<sup>9)</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. Freezing temperature란 주파수의존성을 가지는 상전이에서 인가되는 주파수가 계속 낮아지면서 상전이온도가 어떤 특정한 온도로 수렴하는 온도를 말한다.

그러나 종전의 다른 연구자들의 경우 주로 계측기 상에서 측정주파수를 변화시키면서 이에 따른 유전완화현상을 주로 고찰한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 계측기의 낮은 구동전압뿐만 아니라 수 kV의 강전계하에서의 얻어지는 강유전 분극이력곡선으로부터 얻어진 상전이온도와 초전 피크로부터 얻어진 상전이온도 등을 종합적으로 비교하여 주파수에 의한 완화현상을 살펴보고자 한다. 특히 유전이력곡선의 기울기를 미분하여 얻어진 강전계하에서의 유전상수를 계산하고 이 값들의 온도 의존성을 고찰하여 유전완화현상이 약전계 조건 뿐 아니라 강전계 조건 하에서도 동일한 거동을 보이는 것을 증명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

전형적인 고상반응방법에 의하여 분말을 준비하고 고상소결방법에 의하여 소성하였다. 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> columbite상을 형성하였다. 이 때 MgO의 경우 5 mol% 과량 첨가하여 columbite 상의 형성을 촉진하였다. 칭량된 분말을 혼합한 후 1000°C에서 4시간 하소하여 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite상을 형성하였다. 하소 이후 최종적인 시편의 조성인 0.9PMN-0.1PT로 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> columbite상과 PbO, ZrO<sub>2</sub>, 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 칭량하여 반복 하소하였고 PVA 용액을 첨가한 이후 100 mesh 표준체를 이용하여 조립화하였다. 조립화된 분말을 지름 12 mm의 몰드를 이용하여 3×10<sup>7</sup> Pa의 압력으로 일축가압 성형

한 후 다시 2×10<sup>8</sup> Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 500°C에서 2시간 유지하여 PVA 바인더를 제거하였으며 이 후 300°C/hr로 1200°C까지 승온한 후 1200°C에서 2시간 소결 하였다.

강전계하에서의 P-E 곡선의 측정을 위해서 컴퓨터와 digital-analog(DA) 변환기를 이용하여 0~5 V, 1 Hz의 톱니파의 전압을 발생시키고 이를 직류고압증폭기로 2000배 증폭하였다.<sup>4)</sup> 분극의 측정은 기본적으로는 Sawyer-Tower 회로의 원리를 이용하였다.

초전특성은 가장 표준적으로 채택되고 있는 Byer와 Roundy 등에 의한 방법<sup>10)</sup>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 얻고 이를 연속적분하여 잔류분극 값을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.9PMN-0.1PT계에서 온도변화에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 계측기 구동전압으로 측정되었으므로 1 V 미만의 약전계 조건에서 측정된 것이다. 유전율이 최대가 되는 온도(T<sub>emax</sub>)가 구동주파수에 따라 변화되는 것을 볼 수 있는데 주파수가 0.1, 1, 10, 100 kHz로

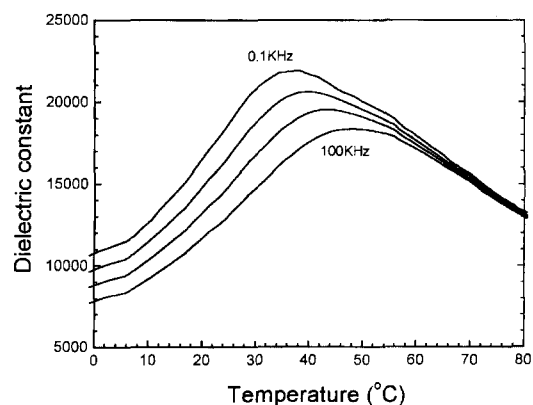


Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric properties in 0.9PMN-0.1PT at various frequencies.

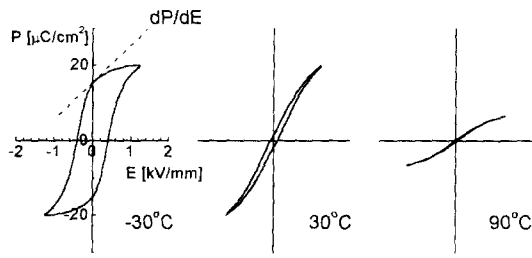


Fig. 2. Dielectric hysteresis loops in 0.9PMN-0.1PT at selected temperatures.

증가함에 따라  $T_{emax}$ 가 37, 40, 43, 49°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 상합성 및 시편준비가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 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.  $T_{emax}$  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. 전계가 영(zero)으로 수렴하는 곳에서의 곡선의 기울기는 다음의 식에 의해서 유전율의 의미를 갖는다.<sup>11)</sup>

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

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

즉, 유전이력곡선이 Y축과 만나는 절편 값에서 계산된 기울기는 시편의 유전율 값을 의미하게 된다. 진공 중에서의 유전상수 값( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F$

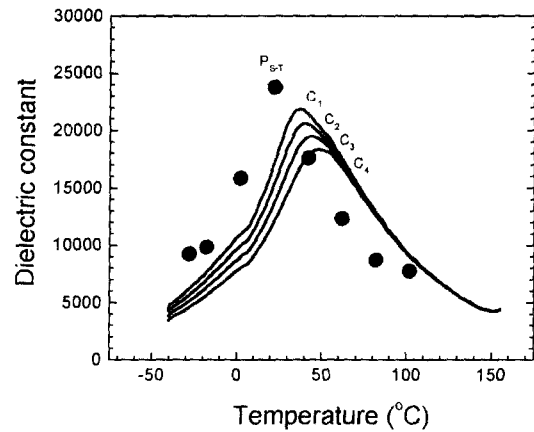


Fig. 3. Frequency dependence of the maximum temperatures of various physical properties in 0.9PMN-0.1PT. C1-C4 represent the dielectric constant maximum when the frequencies are 0.1 kHz~100 kHz. P<sub>ST</sub> represent the maximum temperature of the dielectric constant calculated from the dielectric hysteresis loop.

m)과 유전이력곡선의 그래프에서 얻어진 기울기 값을 식(2)에 대입하고 계산하면 무단위의 비유전상수 값이 얻어지게 된다.

Fig. 3에는 낮은 전계 하에서 얻어진 유전율의 주파수 의존성과 아울러서 유전이력곡선의 기울기로부터 계산된 유전율을 함께 비교하여 표시해 보았다. 유전이력곡선의 기울기로부터 계산된 유전율의 최대값은 대략 25000 정도로 나타났으며, 계측기 상에서 저전압조건으로 측정된 경우와 거의 비슷한 온도의존성과 절대값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 1과 비교하여 고찰해 볼 때 주목할만한 것은 비유전율의 최대값이 40°C 부근이 아닌 30°C 부근에서 최대값을 보인다는 사실이다.

Spin-glass 시스템에서의 자성완화 현상은 다음의 Vogel과 Fulcher가 제안한 식으로 표현되어진다.<sup>9)</sup> 유전완화현상(dielectric relaxation)의 경우에도 이러한 spin-glass 계에서의 자성완화와 유사하므로 아래 식을 본 연구결과에 적용하고자 하였다.

$$\omega = f_0 \exp \{-E_a/k(T_{max} - T_1)\} \tag{3}$$

where,

$\omega$  : operating frequencies

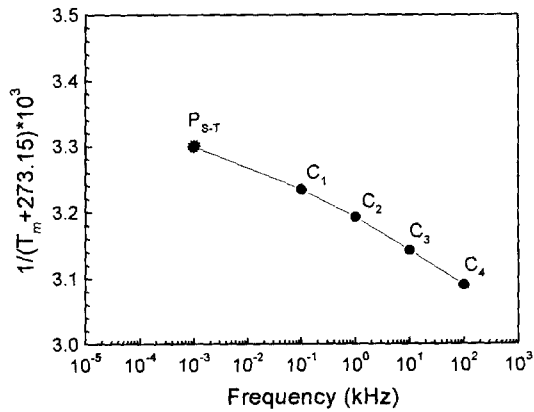


Fig. 4. Inverse of the maximum temperatures of various physical properties in 0.9PMN-0.1PT as a function of the measuring frequencies.

- $f_0$  : Debye frequency
- $E_a$  : activation energy
- $T_{max}$  : temperature of the permittivity maximum
- $T_f$  : freezing temperature

위 식에서 activation energy와 freezing temperature를 도출하기 위해 실험적으로 얻어진 상전이 온도와 주파수와의 관계를 대입하여 Fig. 4의 결과를 얻었다. 그림에서 C1~C4는 Fig. 1에서부터 얻어진 결과들로서 1 V/mm의 약전계에서 얻어진 주파수의 의존성이다.  $P_{s-T}$ 로 표시한 것은 1 Hz의 주파수에서 측정된 유전이력곡선의 절편으로부터 계산된 상전이 온도를 나타낸 것이다. 위의 관계식으로 본 연구결과를 fitting 하였을 때  $f_0 : 1.56 \times 10^9$ ,  $E_a : 0.033$  eV,  $T_f : 294.6$  K의 값으로 결정되었으며 이는 다른 연구 결과와도 유사한 값이다.<sup>9)</sup>

이상의 결과에서 주목되는 바는  $P_{s-T}$ 로 표시된 유전이력곡선의 절편으로부터 계산된 상전이 온도의 경우에도 식(3)에 비교적 양호하게 부응한다는 점이다. 즉, C1~C4의 데이터들은 수 V/mm의 약전계에서 측정된 상전이 온도들인데 반해  $P_{s-T}$ 로 표시된 것은 유전이력곡선에서 유도된 상전이 온도를 나타낸 것인데 이 데이터도 역시 Vogel-Fulcher 관계식에 의한 fitting 커브와 매우 잘 일치하는 것이 주목된다. 이러한 결과를 통해 완화형 강유전성의 상전이와 연관된 물성측정에서 측

정하는 방법에 관계 없이 인가하는 전계의 주파수에 의해 동일한 경향으로 주파수 의존성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있었다.

한편, 식(3)의 fitting 결과에 의하면 freezing temperature가 294.6K(21.45°C)로 나타났다. 이 값은 인가되는 주파수가 무한히 낮아질 때의 상전이 온도에 해당하는 값이다. 이 값과 초전전류의 적분값으로부터 얻어진 freezing temperature를 동시비교해 보았다. Fig. 5에서는 온도변화에 따른 초전전류의 변화를 온도에 따라 적분함으로써 계산된 잔류분극의 값을 나타내었다. 온도가 증가할 때  $P_r$ 은 서서히 감소하며  $T_{max}$ 보다 30°C 가량 낮은 10°C 부근에서 크게 감소하는 것을 볼 수 있다.  $P_r$ 의 크기면에서는  $T_{max}$  이하의 온도에서 15  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  정도의 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 이는 Fig. 2의 유전이력곡선에서 얻어진 값과 유사한 값이다. 이러한 분극의 온도의존성에서 온도 증가에 따라 분극이 급격히 감소하는 구간에서의 기울기를 직선으로 연장하여 온도축과 만나는 온도를 freezing temperature로서 규정할 수 있으며,<sup>9)</sup> 이 온도는 대략 15°C 정도로 나타났다.

이와 같이 초전전류로부터 계산된 freezing temperature와 Vogel-Fulcher 관계식으로부터 계산된 freezing temperature는 약간의 차이는 있지만 대략 15~20°C 정도로 수렴하는 것을 확인할 수 있었으

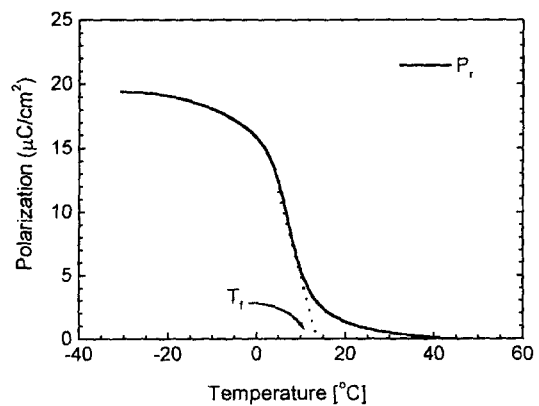


Fig. 5. Temperature dependence of the remanent polarization calculated from the integration of the pyroelectric coefficients ( $P_r$ ) in 0.9PMN-0.1PT. The extrapolated linear curve represents the freezing temperature.

며, 이 온도범위가 0.9PMN-0.1PT 조성에 대한 freezing temperature로 판단된다.

#### 4. 요약 및 결론

Pb계 완화형 강유전체인  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  계에서 relaxation 현상과 freezing 거동을 살펴보기 위해 약전계에서 측정된 유전특성, 강전계에서 측정된 전계유기 분극 특성, 초전특성 등의 온도의존성을 조사하였다. 이러한 모든 물성들은 Vogel-Fulcher 관계식에 의해 fitting되어질 수 있었으며 측정방법에 관계없이 인가되는 전계의 주파수에 의해 일관된 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과와 함께 초전전류의 온도의존성을 검토한 결과 Vogel-Fulcher 관계식에 비교적 잘 일치되었다. 본 연구를 통하여 일정한 경향을 나타내는 freezing temperature를 산출할 수 있었다.

#### 참고문헌

- 1) Uchino, K., "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 647 (1986).
- 2) 김태용, 윤만순, 장현명, "La 첨가에 의한  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  완화형 강유전체의 전왜 특성의 온도의존성 개선", *한국요업학회지*, **32**(4), 498 (1995).
- 3) 장명철, "Ba 변성 PMN-PT계 강유전체의 전계유기변위와 분극특성", *한국세라믹학회지*, **37**(1), 12 (2000).
- 4) Jae-Hwan Park, Kug Sun Hong and Soon Ja Park, "Frequency dependence of the phase transition in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  Relaxor Ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 2039 (1997).
- 5) 박재환, 박주영, 박재관, 김병국, 김윤호, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 PMN-PT계 완화형 강유전체에서의 압전특성", *한국세라믹학회지*, **37**(10), 1021 (2000).
- 6) Zhang, Q., Pan, W., Bhalla, A. and Cross, L. E., "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) 5994 (1989).
- 7) Massuda, M., Prodey, J. D. and Pilgrim, M., "High-field electromechanical properties of some  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ -based relaxors", *Ferroelectrics*, **158**(1-4), 337 (1994).
- 8) Kumar, U., Cross, L. E. and Halliyal, A., "Pyroelectric and Electrostrictive Properties of (1-x-y)PZN · xBT · yPT Ceramic Solid Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8) 2155 (1992).
- 9) Viehland, D. and Cross, L. E., "The glassy behavior of relaxor ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **120**(1-2), 71 (1991).
- 10) Byer, R. L. and Roundy, C. B., "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Applications to a NSEC Response Time Detector", *Ferroelectrics*, **3**, 333 (1972).
- 11) Fatuzzo, E. and Merz, W. J., *Ferroelectrics*, North-Holland Publishing Company (1967).