

## 열자극 탈분극 전류 방법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>의 분극 특성 연구

송호준<sup>†</sup> · 이용렬\* · 박영준\*

한국기초과학지원연구원 광주분소

\*전남대학교 치과대학 치과재료학교실 및 치과재료연구소

### Study on Polarization Properties of BaTiO<sub>3</sub> by Using Thermally Stimulated Depolarization Current

Ho-Jun Song<sup>†</sup>, Yong-Ryeol Lee\* and Yeong-Joon Park\*

Korea Basic Science Institute Gwangju Branch, Chonnam National University, Gwangju 500-757

\*Dept. of Dental Materials and Dental Materials Research Institute, College of Dentistry,  
Chonnam National University, Gwangju 501-840

(2002년 7월 18일 받음, 2002년 8월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** The polarization properties of BaTiO<sub>3</sub> were investigated by using thermally stimulated depolarization current (TSDC) technique. Two peaks were observed at about 400 K (peak A) and 435 K (peak B) from TSDC spectra obtained from the temperature range of 280-500 K. Peak A shows a sharp decrease of TSDC due to extinction of spontaneous polarization above the phase transition temperature of BaTiO<sub>3</sub>. The values of activation energy of peak A and peak B were calculated to be 0.70 eV and 0.87 eV, respectively. From the results of TSDC measurement with a variation of polarizing electric field strength, we found that saturation of total current of TSDC was started from 3kV/cm. However, the amount of total current of TSDC was not affected by the variation of polarizing time.

**Key words**: TSDC, ferroelectric, barium titanate, polarization

### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조를 갖는 가장 중요한 강유전성 물질중의 하나로서, 지금까지 강유전성과 상전이에 관련된 많은 이론적 실험적 연구들이 수행되어져 왔다.<sup>1~3)</sup> BaTiO<sub>3</sub>는 약 120°C (퀴리온도, T<sub>c</sub>) 이상에서는 입방정(cubic) 구조이지만, 상온에서는 정방정(tetragonal) 구조를 갖는다. 이 때 Ti 이온이 중심에서 약간 벗어나 쌍극자 모멘트를 발생시킴으로써, 자발분극의 원인이 되는데, 이것은 외부전계에 의하여 그 방향이 역전되어질 수 있다.

최근 음으로 하전된 표면 위에서는 뼈의 형성이 촉진된다는 보고를 기반으로, 이러한 강유전성 물질을 치과용 임플란트 재료에 이용하고자 하는 노력이 진행중이다.<sup>4~8)</sup> 여러 가지 방법으로 강유전성 물질을 분극 처리하여 표면을 음으로 하전된 상태로 유지 시킨 다음에, 유사체액(SBF) 내에서 이들 표면에 calcium phosphate(Ca-P) 결정이 어떻게 생성되는가가 연구되어지고 있다. 이러한 연구를 위해서는 강유전성 물질의 분극 조건과 특성들을 구체적으로 규명되어야 할 필요가 있다.

BaTiO<sub>3</sub>의 분극 특성을 연구하기 위하여 열자극 탈분극 전류(TSDC, thermally stimulated depolarization current) 방법을 도입하였다. TSDC 측정의 이론적인 법칙은

Bucci와 Fieschi에 의하여 1964년에 도입되었는데<sup>9)</sup>, 결정질과 비정질의 유전체와 고분자 및 유기 재료등과 같은 다양한 물질들의 유전적 특성을 연구하는데 사용되어져 왔다.<sup>9~12)</sup> TSDC는 특히 시료내에 존재하는 쌍극자의 종류와 그들의 재배열에 관련한 다양한 파라메타들을 대단히 민감하게 측정할 수 있는 유용한 방법이다. 본 연구에서는 TSDC 방법을 이용하여 인가 전압의 세기와 인가 시간에 따른 BaTiO<sub>3</sub>의 분극의 정도를 알아보고, 이와 관련된 파라메타들을 구하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 열자극 탈분극 전류(TSDC) 측정 개요

전형적인 TSDC 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>13)</sup> 먼저 A 영역에서는 샘플을 일정한 온도 T<sub>p</sub>에서 DC 전기장 E<sub>p</sub>를 t<sub>p</sub>시간 동안 인가하여 시료내에서 무질서한 방향으로 위치하고 있는 쌍극자들을 인가된 전기장에 평행한 방향으로 분극시킨다. 이 과정에서 생성되어진 포화 분극률 P<sub>0</sub>는 다음과 같은 Langevin 함수에 의하여 계산되어질 수 있다.

$$P_0 = N \frac{\mu_p^2}{3kT} E_p \quad (1)$$

여기서 N은 쌍극자의 밀도, μ<sub>p</sub>는 쌍극자 모멘트, k는 볼츠

<sup>†</sup> E-mail: esfman@kbsi.re.kr

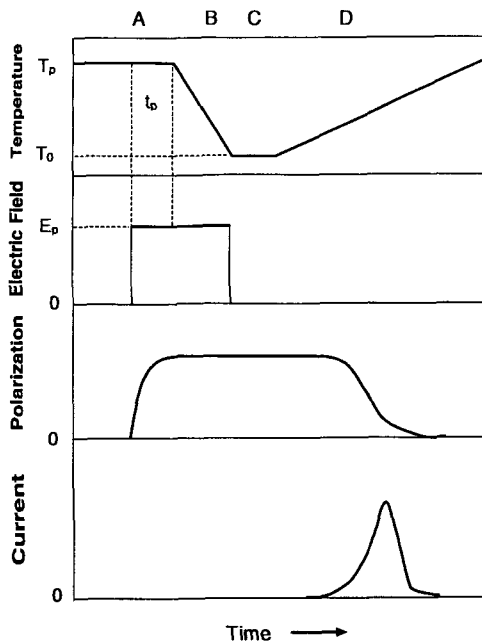


Fig. 1. The temperature, electric field, polarization of the sample and measured current during the various stages of TSDC measurement.

만 상수,  $T$ 는 절대온도이다. 이렇게 분극되어졌던 쌍극자가 다시 탈분극에 의하여 완화되어지는 시간  $\tau(T)$ 는 Arrhenius 방정식에 의하여 다음과 같이 정의되어진다.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서  $E$ 는 쌍극자의 재배열을 위한 활성화에너지, 그리고  $\tau_0$ 는 pre-exponential factor (무한 온도에서의 완화시간)이다. 다음에 Fig. 1의 B 영역에서와 같이 전기장을 인가한 상태로 시료를 낮은 온도  $T_0$ 로 냉각시키면 이 온도에서의  $\tau_0$  값은 식 (2)에 나타난 바와 같이 대단히 커지기 때문에 A 영역에서 생성된 분극상태는 전기장을 제거시켜도 그대로 유지된다. Fig. 1의 C 영역에서는 시료에 인가했던 전기장을 제거하고, 빠른 전기적 원자적 분극 성분들은 평행상태로 상쇄되도록 샘플을 단락 회로를 구성한 뒤 충분한 시간동안 놓아둔다. 마지막으로 Fig. 1의 D 영역에서와 같이 적절한 온도 기울기  $b = dT/dt$ 를 선택한 다음에 시료를 가열하면, 각각의 쌍극자 완화 모드는 어떤 특정 온도 영역에서 열적으로 활성화되어져 원래의 무질서한 방향으로 되돌아가게 된다. 그 결과 쌍극자의 탈분극에 의한 변위 전류에 의하여 전이 분극전류  $J_b(T)$ 를 생성하게 되는데 다음과 같은 조건에서 특성 온도  $T_m$ 일 때 최대값을 갖는다.

$$\left.\frac{dr}{dt}\right|_{T=T_m} = -1 \quad (3)$$

이와 같은 실험과정을 통하여 비대칭적인 열자극탈분극 전류 곡선을 측정할 수 있는데, 이 곡선은 다음과 같은 이론적인 식으로 기술할 수 있다.

$$J_b(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{1}{b\tau_0} \int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right\} \quad (4)$$

## 2.2 BaTiO<sub>3</sub> 시료의 제작과 TSDC 측정

본 실험에서 사용된 원료는 평균입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  정도인 BaTiO<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Co., USA) 분말을 사용하였다. 분말의 응집과 입자크기를 감소시키기 위하여, 에틸알코올과 분말을 2:1 부피비로 혼합한 후, 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 불 밀링하였다. 분쇄 후에는 100  $\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 24시간동안 건조한 다음에 일축 가압 성형하여 직경 10 mm, 두께 1.5 mm의 분말 성형체를 만들었다. 이것을 다시  $1.4 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 냉각 정수압 성형 (cold isostatic pressing, CIP)을 하여 치밀한 시편을 제조한 다음, 1350  $^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 공기 분위기에서 소결하였다. 이때 승온속도는 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었고, 냉각속도는 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 이 시편의 XRD 측정 결과 전형적인 페로브스카이트 구조의 BaTiO<sub>3</sub> 구조와 일치하였다.

TSDC 측정에 사용된 시편은 직경 7.5 mm 두께 1 mm의 디스크 형태로, 양면에 silver paste를 직경 5 mm로 도포하여 전극을 만들었다. 이 시료를 80-700 K까지 온도 조절이 가능한 저온장치 (CRYO Industries, NRD-1365-HT, USA)에 부착시키고, 시료에 인가하는 전압은 0-350 V까지 가변할 수 있는 직류 전원을 사용하였으며, 시료로부터 발생하는 열자극 탈분극 전류는 전류계 (KEITHLEY, 6517 electrometer, USA)를 사용하여 측정하였다. 먼저 시료내에 이미 존재하고 있을 분극 성분을 제거하기 위하여 시료의 온도를 500 K까지 온도를 올려서 20분 이상 방치한 다음에 시료에 전기장을 인가하지 않은 상태에서 액체질소를 사용하여 280 K까지 온도를 하강시켰다. TSDC 실험은 시료의 온도를 460 K에 고정하고 인가전압  $E_p$ 와 인가시간  $t_p$ 를 선택하여 분극을 시킨 다음에 280 K까지 온도를 하강시켰다. 온도를 다시 상승시키기 전에 인가했던 전기장을 제거하고 전극을 전류계에 연결한 다음 빠른 성분의 신호들은 제거되고 신호가 안정되기까지 충분한 시간동안 기다렸다. 다음에 일정한 온도 상승률로 온도를 올리면서 이때 나타나는 탈분극전류를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 460K에서 BaTiO<sub>3</sub>의 분극을 위한 전기장의 세기를 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 kV/cm로 증가시키면서 인가한 후에 측정된 열자극 탈분극 전류 곡선으로서, A와 B 두 개의 peak가 관측되고 있다. 먼저 Fig. 2에서 인가되는 전기장의 세기가 커질수록 전체적인 전류 값이 상승한 것을 볼 수 있다. 일반적으로 강유전성 결정에서는 결정 입자 내부에 있는 이온이나 공결자점 (vacancy) 등의 하전입자 변위에 기인하는 공간전하 (space charge) 분극<sup>9)</sup>이 있는데, 이들은 결정 표면의 전위장벽 또는 전위 (dislocation) 등에 의하여 속박되어진다. 이러한 공간전하 분극은 쌍극자에 기인하는 분극에 비하여 그 완화시간이 훨씬 긴

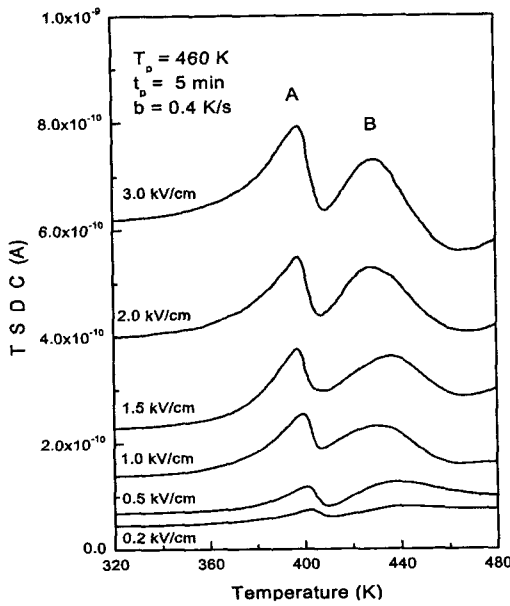


Fig. 2. TSDC spectra of BaTiO<sub>3</sub> polarized for 5 min at 460 K using different electric field strength.

것으로 알려져 있다. 시료에 전기장이 인가되어지면 자유롭게 움직임이 가능한 이러한 공간전하들이 전극 부근에 쌓이게 되어 분극을 형성한 뒤 시료의 온도 상승과 함께 다시 재배열 되면서 열자극 전류를 흐르게 한다. Fig. 2에서 인가되는 전기장의 세기에 따른 전체적인 전류값의 상승은 전기장의 세기에 따라 그 양이 증가하는 이러한 공간전하분극에 기인한 것으로 예측된다.

Fig. 2에서 나타나는 피크들은 BaTiO<sub>3</sub> 내부의 쌍극자들이 분극에 기인하는 것으로 예측되는 열자극 탈분극 전류이다. BaTiO<sub>3</sub>에서 탈분극 전류는 온도가 증가함에 따라 그 양이 증가되다가 400 K 부근에서 갑자기 감소되고 다시 증가하여 피크를 나타낸다. 400 K 부근에서의 탈분극 전류의 변화는 BaTiO<sub>3</sub> 결정의 상전이와 관련된다. 큐리온도 (120°C) 이하에서 BaTiO<sub>3</sub>는 c축이 a와 b 축보다 더 긴 정방정 (tetragonal, ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트형 결정구조)으로서, Ti 원자가 중심에서 c축 방향으로 약간 벗어난 위치를 차지하여 일정한 전기적 방향성을 갖는 영구 쌍극자를 갖는다. 이 쌍극자들은 고온에서 강한 외부 전기장을 인가하면 전기장 방향으로 분극이 일어나게 되고, 이렇게 분극된 상태로 시료의 온도를 하강시키면 쌍극자들은 동결되어 전기장을 제거하여도 분극된 상태를 유지한다. 다시 시료의 온도를 상승시킬 때 쌍극자들이 탈분극되면서 변위전류에 의한 열자극 탈분극 전류가 흐르기 시작한다. 큐리 온도를 지나면서 BaTiO<sub>3</sub>는 a, b, c 세축의 길이 같은 입방정 (cubic) 구조로 상전이를 하게 되는데, 이 때 c축의 감소로 인하여 격자의 변화와 함께 영구 쌍극자가 소멸되기 때문에 탈분극 전류의 양은 갑자기 감소하게 된다. 상전이 온도 이상으로 계속 온도를 상승시키면 새로운 탈분극 전류 곡선이 435 K 부근에서 피크B로 나타났다. 피크B는 460 K의 온도에서 인가되어진 전기장으로 인한 이온의 변위에 의하여

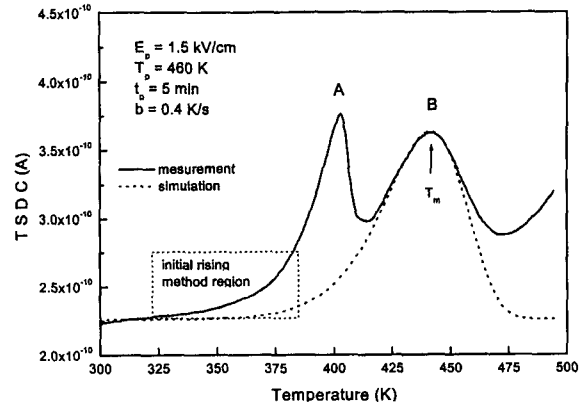


Fig. 3. Calculation of the activation energies for A and B peaks of TSDC spectrum of BaTiO<sub>3</sub>.

강제적으로 형성된 쌍극자에 기인한 피크로 예측되는데, 정확한 기원에 대하여서는 향후 연구가 더 필요한 분야이다. 피크 A에서 최대 전류값의 온도  $T_m$ 은 인가된 전기장의 세기가 강할수록 저온쪽으로 이동하는 경향을 보여주고 있고, 피크 B의 경우도 오차가 있지만 전체적으로 피크 A와 같은 경향을 보여주고 있다. 이것은 강한 전기장 의하여 분극된 쌍극자일수록 온도의 상승과 함께 탈분극되어지는 속도가 증가하여 더 낮은 온도에서 피크가 관측된다고 생각되어진다.

Fig. 3는 분극되어졌던 쌍극자들이 온도 상승에 따라 탈분극되어지는 활성화 에너지를 계산하기 위하여 인가전압이 1.5 kV/cm인 경우의 곡선을 선택하였다. 열자극전류를 분석하는 방법으로는 전류가 초기 시작되는 영역을 분석하는 초기상승법, 온도 상승률을 변화시키면 peak의 위치가 변화하는데 이것을 이용한 온도상승률법, 또한 피크의 모양으로 계산하는 피크 모양 (shape) 방법등 다양한 방법이 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는 먼저 초기상승법을 사용하여 A 피크의 활성화에너지를 계산하였다. Fig. 3에서 탈분극이 시작되는 위치에서 식 (4)는 다음과 같이 간단하게 표현되어진다.

$$J_b(T) \approx \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5)$$

따라서 탈분극 전류가 증가하기 시작하는 부분을  $1000/T$ 에 대한  $\ln J_b$ 값을 그리고 외삽법으로 그 기울기를 구하면 활성화에너지  $E$ 를 계산할 수 있다. 이와 같은 방법으로 계산된 활성화 에너지 값은  $0.70 \pm 0.03$  eV이었다. 440 K 부근의 온도에서 상전이 후에 나타난 B 피크의 활성화 에너지는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 식 (2)를 사용하여 컴퓨터로 시뮬레이션하여 계산하여본 결과,  $0.87 \pm 0.04$  eV 이었다. 또한 식 (2)를 미분하여 열자극 탈분극 전류 곡선에서 최대값을 갖는 온도  $T_m$ 을 계산할 수 있는데 ( $dJ_b/dt = 0$ ), 그 결과를 다시 정리하면 다음과 같은 식에 의하여  $\tau_0$ 를 계산할 수 있다.

$$\tau_0 \approx \frac{kT_m}{bE \exp(E/kT_m)} \quad (6)$$

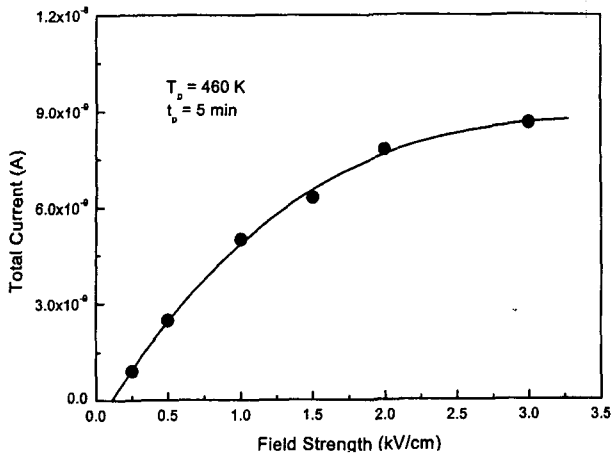


Fig. 4. Variation of the total current of TSDC as a function of polarizing electric field strength.

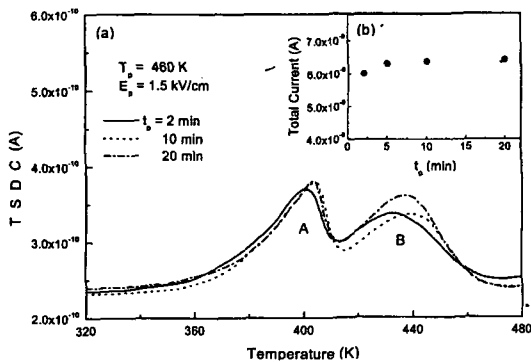


Fig. 5. (a) TSDC spectra of BaTiO<sub>3</sub> with a variation of polarizing time under the condition of 1.5 kV/cm ( $E_p$ ) and 460 K ( $T_p$ ). (b) Variation of the total current of TSDC as a function of polarizing time.

Fig. 3에서 peak의 온도  $T_m$ 은 435 K로서 위 식으로부터 계산되어진  $\tau_0$  값은  $5.18 \times 10^{-9}$  sec이었다.

Fig. 4는 인가된 전기장의 세기에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 내에서의 쌍극자 분극량을 나타낸 것이다. 일반적으로 시료의 온도 상승률이 커지면 열자극 전류값도 증가한다. 그러나 같은 온도승률로 시료의 온도를 상승시키면서 측정되어진 열자극 탈분극 전류는 시료내에서 열자극 전류에 관여한 총 쌍극자 분극의 양에 비례하게 된다. 따라서 Fig. 2에서 인가한 전압에 대한 공간전하분극에 기인한다고 여겨지는 성분을 빼고 쌍극자 분극에 해당하는 곡선만을 적분한 총 전류값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 본 연구에 사용되어진 BaTiO<sub>3</sub> 시료에서는 인가전압이 3.0 kV/cm 이상부터 쌍극자 분극에 포화가 일어난다고 있는 것을 보여주고 있다.

Fig. 5의 (a)는 인가 전압을 1.5 kV/cm로 일정하게 하고 인가 시간 ( $t_p$ )을 2, 5, 10, 20 분으로 증가시키면서 분극처리를 한 시료에 대한 열자극 탈분극 전류이다. Fig. 5의 (b)는 인가시간에 따른 총 전류값을 나타낸 것으로서 총 분극량은 인가시간에 크게 의존하지 않는 것을 보여주고 있다. 이것은  $T_m$ 보다 높은 온도에서 쌍극자들이 인가된 전기장 방향으로 빠르게 재배열되는 것으로 예측된다. Fig. 3과 비교하여 볼 때 BaTiO<sub>3</sub>의 분극은 인가된 전기장의 세기에

는 크게 의존하지만 인가 시간에는 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 TSDC 측정 방법을 도입하여 BaTiO<sub>3</sub>의 분극특성에 대하여 논하였다. 280-500 K 온도 영역에서 측정된 TSDC 곡선에서 두 개의 peak가 약 400 K (피크 A)와 435 K (피크 B)에서 관측되었다. Peak A는 상전이 온도를 지나면서 영구 쌍극자의 소멸에 따라 갑작스럽게 감소하는 특성을 나타내었다. 피크 A와 피크 B의 활성화 에너지는 각각 0.70 eV, 0.87 eV로 계산되었다. 인가전압의 세기의 변화에 따른 TSDC 측정 결과 인가 전압이 3 kV/cm 이상 일 때 두 피크의 총 전류량은 포화가 일어나기 시작하였다. 그러나 인가 시간에 따라 총 전류량은 크게 변하지 않는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-1999-00319) 지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, p.53, Academic Press, London and New York, (1971).
2. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*, p.68, Chapman and Hall, London, (1990).
3. Natesan Baskaran, Anil Ghule, Chetan Bhongale, Ramaswamy Murugan, and Hua Chang, *J. Appl. Phys.*, **91** (12), 10038 (2002).
4. I. Yasuda, K. Noguchi and T. Sata, *J. Bone. Joint. Surg.*, **37-A** (6), 1292 (1955).
5. K. Yamashita, N. Oikawa and T. Umegaki, *Chem. Mater.*, **8**, 2697 (1996).
6. Y.J. Park, Y.R. Lee, J.E. Song, K.S. Hwang, J.L. Ong and H.R. Rawls, *J. Dent. Res.*, **80** (SI), 569 (2001).
7. N.N. Salman and J.B. Park, *Biomaterials*, **1**, 209 (1980).
8. Bucci, C. and Fieschi, R., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 16 (1964)
9. M. Suszynska and B. Macalik, M. Nikl, *J. Appl. Phys.*, **86** (2), 1090 (1999)
10. A. Alegria, L. Goitandia and J. Colmenero, *Polymer*, **37** (14), 2915 (1996)
11. Ioannis M. Kalogeras, Aglaia Vassilikou-Dova, and Anna Katerinopolou, *J. Appl. Phys.*, **92** (1), 406 (2002)
12. M. Topic, S. Music, M. Ristic, *Materials Chemistry and Physics*, **76**, 236 (2002).
13. R. Chen, Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, p. 66, Pergamon Press, Oxford, New York, (1981).