

PLZT 세라믹의 전기광학소자특성에 관한 연구

정희원 김 강*, 이 형 준**

A Study on the Electro-Optic Device Characteristics of PLZT Ceramics

Kim Kang*, Lee Hyung Jun** *Regular Members*

요 약

본 논문은 PLZT세라믹의 최적조건의 가능성을 조사하였고 소결밀도, 강유전성, 전기광학 특성을 측정하여 전기 광학소자의 응용성을 연구하였다. 그결과 소결밀도는 7.63g/cm³, 소결밀도는 이론치의 97~98%에 근접하였으며 비 유전상수는 4300이었다. 잔류분극값으로 상온에서 Memory, Kerr효과에 적합하였다.

그레인은 소결시간에 비례하였고, 그레인 성장이론을 입증하였다.

ABSTRACT

This paper investigated the possibility of ideal condition of the Pb(La,Zr)TiO₃ Ceramics and application of electrooptical devices by measuring of sintered density, ferroelectric, electrooptic characteristics. As the result, the sintered density was 7.63g/cm³. It was approached to 97-98% of theoretical value. Relative Dielectric constants was 4300. The remanent polarization of devices were suited memory, kerr effect at room temperature.

It was founded that grain size was proportion to sintering time and proved grain growth theory.

I. 서 론

강유전 세라믹은 전기광학 특성이 우수하고, 조성합량의 변화에 따라서 강유전성, 상유전성, 반강유전성의 특성을 임의로 변화시킬 수 있어서 최근 Optical Filter, Modulator, Shutter¹⁾ 등 센서응용에 많이 적용되고 있다.

이에대한 연구로 Sanda연구소의 G.H. Haertling²⁾은 Hot-Press 방법으로 PZT세라믹에 Bi를 첨가하여 Grain Size가 2 μ m 이상의 시편에는 산란광의 강도가 분극축의 방향에 따라 변하는 사실을 발견하였다.

따라서 본 연구에서는 일반소성법으로 제작하여 최적조건인 소결온도와 소결시간에 따른 Grain의 변화와 광투과도를 측정하여 광센서 재료의 응용가능성을 제시하고자 한다.

II. 이 론

PLZT 세라믹은 입방체의 ABO₃ 페로브스카이트 구조로³⁾ La가 첨가되었을 때에는 Pb에 불규칙적으로 치환되어 공격자점을 발생함이 X선회절실험으로 입증되었다^{5,6)}. 또한 전장을 인가하면 상구조가 $\alpha \rightarrow \beta$ 로 변화하고, 전장을 제거하여도 β 상은 큐리

*춘천기능대학 전자기술학과, 정희원, **한림정보산업대학 전자통신과, 정희원
논문번호 : 98020-0925, 접수일자 : 1998년 9월 25일

온도보다 낮은온도에서는 β로 존재하나 그이상에서는 α로 변화한다⁷⁾¹¹⁾.

β상은 조성함량에 따라 능면체,입방체,사방정계,강유전성,강탄력성의 특성이 있으나, α상은 선형적인 유전특성이⁹⁾ 있어서 복굴절성이 나타나지 않는 사실이 X선회절실험¹⁰⁾과 SEM으로 관찰되었다. PLZT세라믹의 상도는 그림 1에있다. 광학적으로는 등방성이지만 전장을 인가하면 도메인을 이동시켜서 분극상태에 의해 복굴절변화를 이용한 것으로 메모리효과, 1차전기광학, 2차전기광학효과가¹²⁾ 있고 입사된 빛을 전장방향에 따른 광산란현상도 있다.

① 메모리 효과

전장을 인가한후 제거하여도,복굴절성이 그대로 유지되는 현상으로 영상축적소자¹³⁾¹⁴⁾에,광메모리소자로 응용된다.

② 1차전기광학 효과

Ti가 높은 함량의 조성에 항전력이 큰 정방정계 물질을 분극한 후에 복굴절성이 전장에 선형적으로 변화하는 현상으로 광조절기¹⁵⁾,광필터에 응용된다.

③ 2차전기광학 효과

슬립곡선의 강유전성 히스테리시스곡선을 나타내어 인가전장이 낮을경우,복굴절성이 전장의 제곱에 비례하지 않고 분극의 제곱에 비례하는 특성으로 광셔터¹⁶⁾에 많이 응용된다.

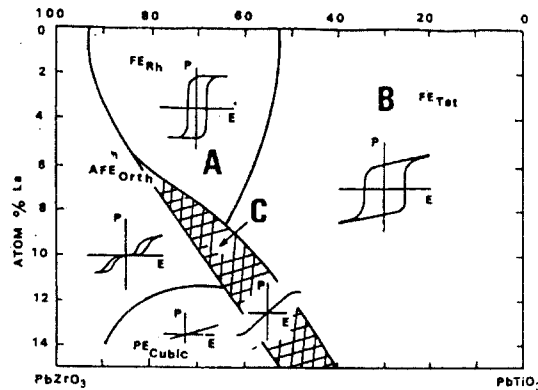


그림 1. PLZT 세라믹의 상온에서 상도.
Fig 1. Phase Diagram of PLZT System at Room Temperature.

PLZT세라믹을 제작함에 있어서 소결초기에는 그레인사이에 PbO가 액상으로 존재하여 기공이 많이 존재하고,소결중기에는 고상반응이 진행되어 그레인내의 기공이 경계밖으로 확산되어 소결체외부로 이동한다. 또한 그레인은 성장하면서 기공의 확산거리가 길어지고 기공은 내부에 존재한다.

소결중기에는 액상PbO가 소멸함으로 그레인이 활발히 성장해진다.

소결전에는 미세한 입자로 20-30%의 기공율을 차지하나 치밀화, 투명화를 위해서는 높은 온도에서 소결해야 함으로 고상반응을 하여 그레인이 성장하고 기공은 외부로 방출된다.

그레인의 성장이론에 의하면

$$D_2 - D_1 = Kt^{1/n} \quad (\text{식 1-1})$$

D₂: 최종그레인크기

D₁: 초기의 크기

t: 소결시간

K: 상수값

이론적으로 n=2정도이나, 실제실험적으로는 n=2-5정도이다 이는 입자의 크기와, 함량, 제작과정, 물질의 순도에 따라 정해진다. 완전성장된 그레인의 형상은 정육각형이 되어 그림2와 같이 각변이 120°로 되어 그레인이 한점에 만나는 구조가 된다¹⁷⁾¹⁸⁾

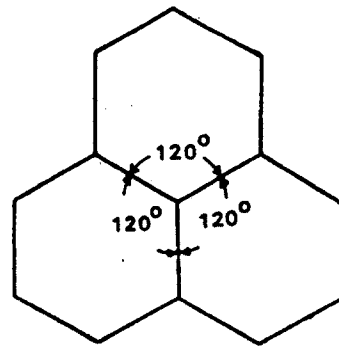


그림 2. 이상적인 PLZT 그레인의 구조.
Fig 2. Idealized Grain Structure of PLZT Ceramics.

또한 빛이 시편에 통과될 경우 매질의 쌍극자를 유기시켜서 빛의 주파수에서 진동하여 쌍극자로부터 전자파가 방출되어 빛산란의 원인이 되고 또한 시편의 전장에 따라서 광량을 조정할 수 있는 소자로써 광학적 소자로 응용가능하다. 또한 그림3과 같이 분극방향에 따른 시편에 종방향 전장(On상태), 횡방향전장(Off상태)을 이용하여 On/Off의 비를 계산하여 광학 메모리소자 뿐만아니라 스윗칭용 소자의로 응용성을 제시하고자 한다.

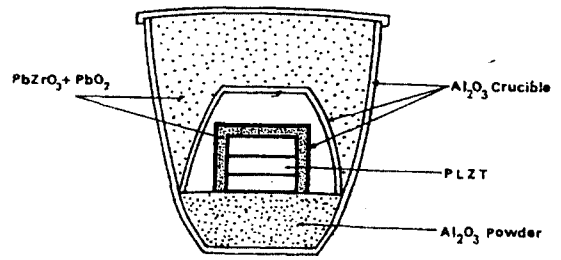


그림 4. 소결시 도가니의 구조.
Fig 4. Arrangement of Sintering Crucible.

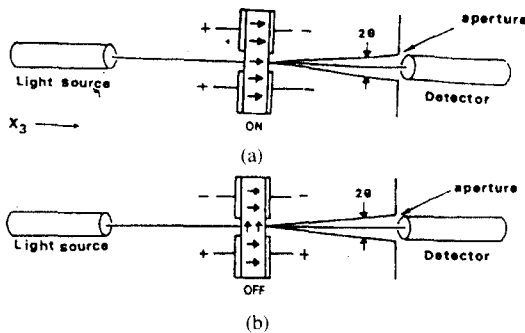


그림 3. 분극방향에 따른 산란광 강도의 측정.
(a) 종 방향 (b) 횡 방향
Fig 3. Measurement of Light Scattering Intensity for Polarization Axis.
(a) Longitudinal (c) Transverse

III. 실험

1. 시편제조

시편의 제작은 CP(화학적침전)법으로 제작하였다.

조성식에서 평량된 시편은 증류수로 용해시켜서 50°C 항온조에서 가열한다. 그리고 그 상태에서 NH₄OH를 첨가하여 PH가 8.75-9.25로 유지후 건조시켰으며 건조후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 650°C 로 열처리를 하였다.

열처리된 시료는 직경 10mm로 성형후 그림 4의 3중도가니 구조로 소결시료의 분압을 유지하기 위하여 분위기분말 PbZrO₃+PbO₂를 혼합물로 사용하여 시편의 기공 발생을 최소한 억제 하였다.

2. 측정

2-1. 밀도측정

제작된 시편은 물침수법(water immersion)을 이용하여 공기중의 질량과 물속에서의 질량을 각각 측정하여

$$\rho = m / (m - m') \rho(H_2O)$$

이때 ρ : 시편의 밀도

m : 공기중의 시료질량

m' : 물속에서 시료의 질량

$\rho(H_2O)$: 물의 밀도

의 값을 계산하였다.

2-2. 강유전특성

제작된 시편의 강유전특성을 측정하기 위해 분극된 시편을 비디오 브릿지를 사용하여 외부변형

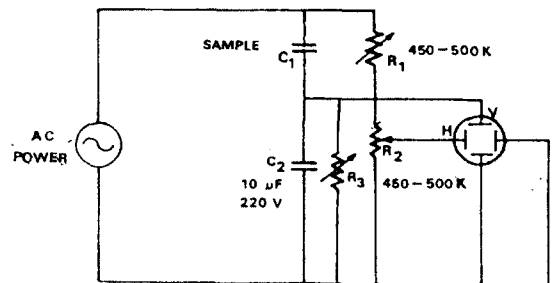


그림 5. Sawyer - Tower 회로.
Fig 5. Sawyer - Tower Circuit.

력 T=0인 상태의 정전용량을 측정하였고, 강유전 히스테리시스 곡선을 관찰하기 위해 그림 5의 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 포화 잔류분극과 항전력을 측정하였다.

2-3. 미세구조

소결시간과 온도가 그래인의 크기와 세라믹의 최적조건에 미치는 영향을 찾기위해 열적에칭을 한 후 금속현미경(Jap.Nickon.Metaphot tc-139795)을 통하여 그래인을 관찰 하였다.

또한 투광성의 제작조건을 결정하기 위해 UV-240분광광도계(Shimadzu사)를 사용하여 200-800nm범위에서 광투과도와 기초흡수대를 관찰하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

표1은 제작된 시료의 소결밀도의 결과를 나타내고 있다.

일반적으로 입자의 크기는 미세함으로 고상반응시 면적의 증가로 장시간 소결해야 함이 확인 되었는데 이는 Snow의⁴⁾ 실험결과와도 일치한다.

표 1. 소결밀도

Table 1. Sintered Density of PLZT Ceramics.

| 시료 | 밀도(g/cm ³) | 시료 | 밀도(g/cm ³) |
|-----|------------------------|-----|------------------------|
| S-1 | 7.48 | S-4 | 7.50 |
| S-2 | 7.63 | S-5 | 7.58 |
| S-3 | 7.57 | S-6 | 7.43 |

또한 시간이 길어 질수록 PbO의 휘발로 소결밀도는 감소함을 알 수 있었다.

S-6시료는 밀도가6.58g/cm³ 로 장시간 소결한 결과 값이 급격히 감소하였다.

표2는 비유전상수를 나타낸 것으로 Haertling과 Land의 실험결과치와 같이 상경계부근에서 비유전상수가 높게 나타났다.

소결시간이 30시간에서는 소결이 이루어지지 않고 시편이 액상으로 나타나지만,소결시간의 증가로 고유전율을 갖는 그래인은 성장하고 저유전율을 갖는 입계층은 감소하여 그 결과 유전율이 증가

함을 알 수 있고 S-5, S-6과 같이 높은 온도에서 성장하는 그래인을 갖는 경우에는 휘발되는 PbO의 영향으로 비유전상수가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 시편의 제작과정과 분위기분말의 함량, 제작조건을 개선하면 비유전상수값을 개선시킴을 알 수 있다.

표 2. 비유전상수.

Table 2. Relative Dielectric Constant.

| 시료 | 비유전상수 | 온도(°C) | 시료 | 비유전상수 | 온도(°C) |
|-----|-------|--------|-----|-------|--------|
| S-1 | 3730 | 30 | S-4 | 4300 | 120 |
| S-2 | 3840 | 60 | S-5 | 3250 | 150 |
| S-3 | 4150 | 90 | S-6 | 3000 | 180 |

시료의 상변화를 알기 위해서는 큐리온도도 측정하여 강유전성과,상유전성의 상변화점을 분석하여야 한다⁵⁾. 또한 S-3, S-4시편의 히스테리시스 곡선을 측정한 40μc/cm/div의 잔류분극과 6.0kv/div의 항전력을 갖고 있어서 영상축적소자로 사용되는 퍼픽(Ferroelectric Picture)에 응용가능성을 보였다.

그림6은 상온에서 시편의 히스테리시스곡선을 나타내고 있다.

파장의 변화에 따른 광투과도 특성은 Haertling이 제시한 340nm 특성과 비교할 때 380-430nm에서 나타났는데 이는 시료의 불균일에 의한 손상,그래인 경계의 액상존재와 PbO휘발에 의한 원인으로 생각 된다.

그림7은 소결시간에 따른 그래인의 성장상태를 보인 것으로 소결시간이 증가함에 따라 점차적으로 그래인이 성장됨을 알 수 있고 40시간일 때는 시료가 불균일성으로 형성되었으나 일부분에서는 광을 산란시키는 기공이 존재함을 확인 할 수 있다.

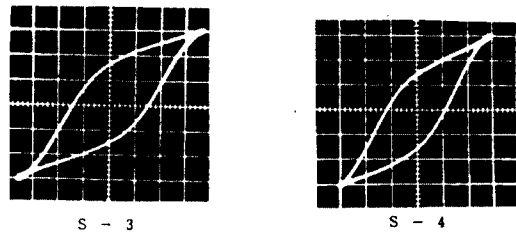


그림 6. 시편의 히스테리시스 곡선
Fig 6. Hysteresis Loops of PLZT Ceramics.

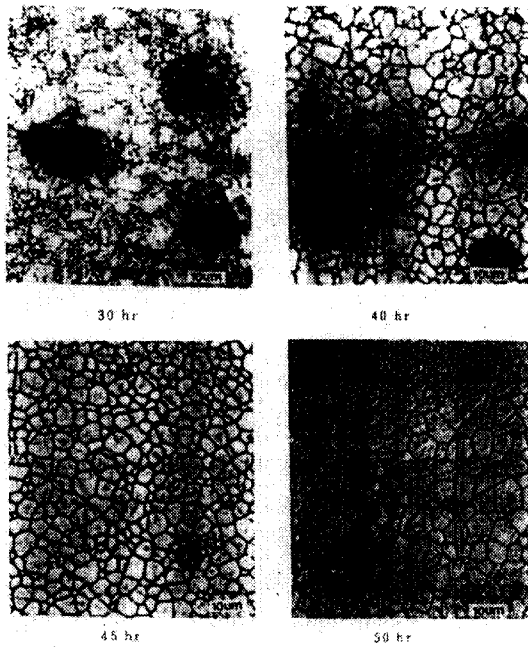


그림 7. 소결시간에 따른 그레인의 변화(1250°C, ×600).
Fig 7. Variations of Grain Size with Sintering Time(1250°C, ×600)

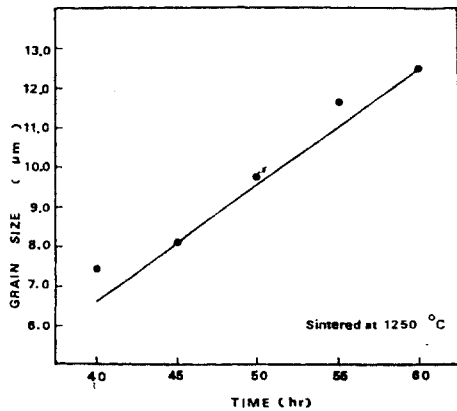


그림 8. 소결시간에 따른 그레인의 변화(1250°C).
Fig 8. Variations of Grain Size with Sintering Time(1250°C).

그림8은 소결시간에 따른 그레인의 변화를 보인 것으로 그레인 성장이론과 같이 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

V.결 론

본연구에서는 일반 소성법으로 PLZT세라믹을 제작하여 그 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 그리고 시료의 미세구조를 관찰하여 그레인 성장이론을 해석하고, 시료 제작 조성이 같아도 주요 특성은 몇가지 차이가 있었다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1.1250°C 일정온도에서 소결시간이 증가할수록 밀도는 증가하여 시료 S-2 8/65/35에서는 7.63g/cm³ 과 시료 S-5 9/65/35는 7.58g/cm³을 얻었다.
- 2.비유전상수는 소결시간이 증가하여 1300°C, 50시간에서는 시료 S-4 9/65/35가 4300으로 높게 나타났다.
- 3.상변화가 발생하는 큐리온도가 120°C에서 나타났다.
- 4.히스테리시스곡선으로 시료 S-3는 8/65/35는 잔류분극이 40μC/cm²div, 항전력이 5.2KV/div로 메모리소자, 시료 S-4는 9/65/35는 25μC/cm²div 항전력이 2.8KV/div로 2차전기광학소자에 적합한 특성을 나타낸다.
- 5.그레인성장이론에 의하여 소결시간의 증가는 크기를 증가시켰고 1250°C에서 12.5μm로 크게 성장하였다.

참 고 문 헌

1. T. Cutchen, Ferroelectrics, vol. 27, 173, 1980.
2. G.H Haertling, J. Am. ceram. soc.Bull, vol.43, 1964.
3. G. H.Haertling and C. E. Land, j. Am. Ceram.soc.Bull,vol. 54, 1971.
4. G.S.Snow, J. Am. Ceram. Soc. Bull,vol. 56, 1973.
5. C. Kittle, Introduction to Solid State physics, Wiley press, 1976.
6. G.H. Haertling, J. Am. Ceram.Soc,vol. 54, 1971.
7. E.T.keve and K. L.Bye, J.Appl.phys,vol. 46, 1975.
- 8.C.G.Stenger and A. J. Burggraaf, J. phys.chem.Solid,vol.

- 41, 1980.
9. E.T.Keve and A.D.Annis, Ferroelectrics,vol. 5, 77, 1973.
 10. A.M.Meitzler,Proc IEEE,vol. 61, 959, 1973.
 11. Albers, The Physics of opto-electronics Materials,plenum,1971
 12. G.H.Haertling, J. Am.Ceram.Soc,vol. 49, 3, 1966.
 13. W.D.Smith, J. solid state chem,vol. 12, 186, 1975.
 14. M.D.Drake, Appl.opt,vol. 13, 347, 1974.
 15. P.D.Thacher, IEEE Trans Sonics & ultrasonics,vol. 19, 147, 1972.
 16. R.P.Cutler and J.O Harris,Ferroelectrics,vol. 50, 79, 1983.
 17. 永田, "Electromics Ceramics". CMC Technical Rep.1981.
 18. kingery,Intro. to ceramics, Willey Press, 1976.



김 강(Kim Kang)정회원

1963년 6월 26일생

1984년 : 광운대학교 전자재료공
학과 졸업(공학사)

1986년 : 광운대학교 대학원 전
자재료공학과 졸업(공
학석사)

1989-1996년 : 경동보일러 근무

1996년~현재 : 춘천기능대학 전자기술학과 전임강사.



이 형 준 (Lee Hyung Jun)정회원

1956년 12월 9일생

1980년 : 아주대학교 전자공학과
(공학사)

1982년 : 광운대학교 전자통신공
학과대학원(공학석사)

1995년 : 광운대학교 전자계산기공학과(공학박사)

1983년~1993년 : 삼성전자 종합연구소 ASIC설계
센터 선임연구원

1993년~현재 : 한림전문대학 전자통신과 조교수