

# 투명 PLZT 세라믹의 전기적 및 광 메모리 특성

## Electrical and Optical-memory Properties of Transparent PLZT Ceramics

朴 昌 燁\* · 鄭 益 索\*\* · 朴 泰 坤\*\*\*  
 (Chang-Yub Park · Ik-Chae Chung · Tae-gon Park)

### ABSTRACT

The electrical and optical-memory properties were studied on the transparent PLZT ceramics of composition La / Zr / Ti=8 / 65 / 35 which were manufactured by the two stage sintering technique. Light transmittance near 64% was achieved in specimen of 0.2mm thickness at visible wavelength. P-E hysteresis curve showed the optical-memory characteristics and then, its  $P_{sr} / P_s$  was 85%. The optical ON-OFF state as a function of remanent polarization showed the butterfly form hysteresis curve. The range of birefringence was  $4.08 \times 10^{-3}$  in the unbonded specimen,  $2.43 \times 10^{-3}$  in the bonded respectively. And birefringence linearly increased with increasing the electric field. When an electric field is applied at saturation remanence  $P_{SR}$  in the saturation direction, birefringence linearly increased. When the field is removed, birefringence returned to its  $P_{SR}$  value.

### 1. 서 론

핫프레스방법에 의한 세라믹 제조기술의 진보와 3성분계 강유전세라믹재료의 개발이 결합된 성과로서 Haertling 등<sup>1)</sup>이 처음 개발한 투명PLZT 세라믹은 전계에 의하여 분극축이 제어되는 전기광학성질이 우수하여 전기광학용 단결정의 대체재료로 가능하게 되었다.

PLZT세라믹은 광투과도가 우수하며, Zr / Ti의 조성비 및 La의 치환량에 따라 그 결정구조와 전기광학특성이 광메모리 특성, 1차광학특성 및 2차광학특성 등으로 다양하게 변화한다.<sup>2)</sup> 특히 광메모리특성을 나타내는 조성비의 세라믹은 전계에 의하여 잔류

분극의 양을 제어할 수 있고, 잔류분극의 양만큼 광축으로 작용하여 복굴절을 일으키며, 전계에 의하여 잔류분극을 변화시키지 않은 한 복굴절율은 안정되고, 전계의 방향 및 잔류분극의 값을 복굴절율로 메모리 시킬 수 있다. 그러므로 우수한 광메모리특성을 나타내기 위해서 항전계가 작고잔류분극이 큰 조성을 선택해야 한다. PLZT의 광메모리특성을 이용하여 광메모리소자, 영상축적과 표시소자, 광modulator 및 color filter 등으로 응용이 가능하므로 연구대상으로 주목 받고 있다.<sup>2),4)</sup>

그러나 PLZT세라믹을 투명하게 제조하는데 어려움이 따르고, 광메모리특성은 시편의 광투과도와 전기적특성 등에 크게 영향을 받으므로 먼저 투명한 시편의 제조와 그 전기적특성 등에 관한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 경제적이고, 새로운 제조방법인 2단 소성방법으로 투명한 PLZT세라믹을 제조하여 그 내부구조와 전기적, 광학적특성을 조사하고, 복굴절광학현상에 의한 광메모리특성을 연구하고 자 한다.

\*正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 教授 · 工博  
 \*\*正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 講師 · 工博  
 \*\*\*正 會 員 : 昌原大 電氣工學科 助教授 · 工博  
 接受日字 : 1987年 3月 20日  
 1次修正 : 1987年 6月 19日

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 광투과도가 우수하고 잔류분극의 값이 큰 시편을 제조하기 위하여 PLZT 상평형도<sup>1)</sup>로부터 La / Zr / Ti = 8 / 65 / 35의 조성비로 다음의 조성식  $(Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.98}O_3)$ 에 의하여 순도 99.5% 이상의 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 원료로 사용하여 2단소성방법으로<sup>5),6)</sup> 시편을 제조 하였다.

PLZT 원료분말은 산화물혼합(Mixed Oxide)방법으로 제조하였으며, 용매로 사용된 아세톤과 혼합과정에서의 외부불순물을 제거하기 위하여 850[°C]에서 2시간과 700[°C]에서 30분간 2회의 하소를 하였다. 제조된 PLZT 분말에 300[kg/cm<sup>2</sup>]압력을 가하여 30[mm] × 15[mm] 크기의 시편으로 성형한 후, 알루미늄이나 mould 속에 넣고 MgO 분말을 이형제로 사용하여 시편의 주위를 완전히 밀봉하여 1150[°C]에서 200[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 1시간 동안 1단 진공 핫프레스를 하였다. 핫프레스중의 진공도는 10<sup>-3</sup>[Torr]이고 진공핫프레스 후의 시편의 흑화를 방지하기 위하여 20분간 공기중에서 annealing 하였다.

Weighing → Mixing → Drying → Calcining →  
Crushing → Drying → Calcining → Forming →  
Vacuum hot press → Atm. sintering → Sl-  
icing →  
Polishing → Electroding.

그림 1. 시편의 제조공정

Fig.1. Manufacturing process of specimens.

핫프레스된 시편을 2중의 알루미늄 도가니 속에 넣고 PbZrO<sub>3</sub>+10Wt.% PbO의 분위기 용 분말로 도가니 사이를 채운후에 1250 [°C]의 온도로 40시간 정도의 2단 분위기소성을 하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 diamond saw 로 얇게 가공하여 광학 polishing 하였으며 polishing된 시편은 그림2와 같다.

電氣學會論

THE TRANSACTIONS OF THE KOREAN INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS

30mm φ X 0.4mm

그림 2. 투명한 PLZT 세라믹

Fig. 2. Transparent PLZT Ceramics.

2.2 측 정

시편의 투명도 측정을 위하여 spectrophotometer (UV-240, Shimadzu)를 이용하여 투과과장 0.2~0.9 [μm]범위에서의 광투과율을 측정하였다.

광메모리특성을 판단하는 대신호 (large sinal)의 전기적특성인 P-E 히스테리시스곡선을 Sawyer-Tower 회로를<sup>8)</sup> 이용하여 관찰하였고, 소신호 (small signal)의 전기적 특성인 유전상수에 의한 유전상변이를 조사하였다. 200[°C]에서 30분 동안 열적 etching 하여 초음파세척한 시편의 그레인을 광학현미경 (×400)으로 관찰하였으며, 외부응력 (stress)이 가해진 시편과 20[KV/cm]의 DC전계를 5분간 시편의 면과 평행한 방향으로 분극한 시편을 증류수에 회석시킨 HCl/HF 용액으로 etching 하여 전자현미경 (SEM) (×3000)으로 관찰하였다.

광메모리특성을 조사하기 위하여 시편의 면위에 Ag전극을 진공증착하여 photolithography 방법으로 그림3과 같이 전극 gap 이 0.7[mm]되게 제작하여 광의 진행방향과 분극방향이 수직인 자유상태의 횡모드형시편과, 응용에 대비하여 투명기관에 투명epoxy 접착 시킨 시편의 두가지로 준비하였다.

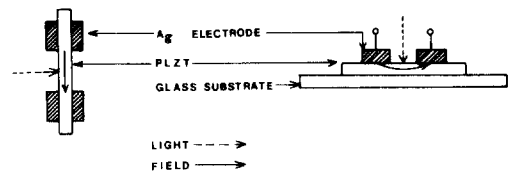


그림 3. 횡모드형 시편

a) 자유형 b) 접착형

Fig. 3. Transversal mode type specimens.

a) unbonded b) bonded.

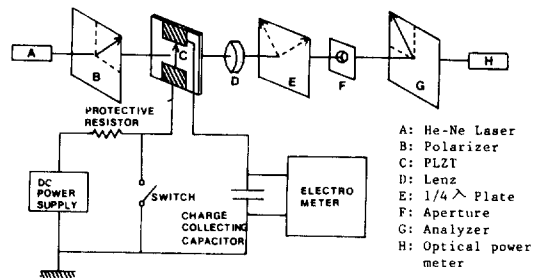


그림 4. 복굴절을 측정 회로 및 광학배열

Fig. 4. Circuit and alignment for measuring birefringence.

5분정도 분극시킨 횡모드형 시편에 편광현미경으로 복굴절에 의하여 나타나는 투과광량의 변화를 확인 하였다. 그림4의 회로에서 switch로 전계 및 전계 방향을 변화시켜 잔류분극의 양 및 분극방향을 이동시키고, 잔류분극이 메모리된 시편을 그림4의 광학배열에서 광원을 6328[Å]의 He-Ne Laser로 하고 optical power meter (Ando AQ-1111)로 수광하여 완전소광이 되는 지점의 회전각을 구하여 광로차를 계산하는 senarmont 방법을<sup>9)</sup> 사용하여 광로차를 구하고, 시편의 두께로 나누어 복굴절율  $\Delta n$ 을 구하였다. 또한 잔류분극의 측정후 계속해서 전계를 가하여 전계에 따른 복굴절율의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰.

PLZT 세라믹의 투명화과정은 바로 기공의 제거과정이며 따라서 치밀화가 특히중요하다. 2탄소성방법으로 제조된 시편의 밀도는 7.81[ g / cm<sup>3</sup>]로 8 / 65 / 35 시편의 이론밀도 7.86[ g / cm<sup>3</sup>]에 거의 가까운 밀도를 나타냈다.

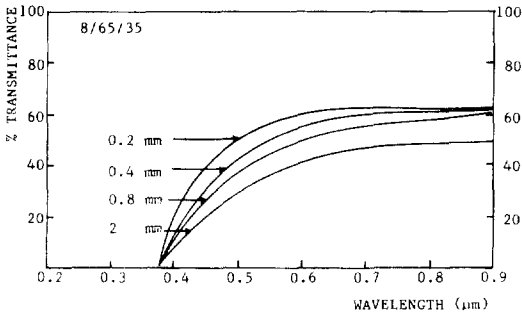


그림 5. 시편의 두께 -파장에 따른 광투과율  
 Fig. 5. Light transmittance as a function of specimen's thickness and wave length.

시편의 광투과율은 polishing 의 정도에 따라 약간의 차이는 있으나 그림5와 같으며 0.9[ μ m]의 파장에서 64[%]의 투과율을 나타냈고, 이는 PLZT의 굴절율  $N=2.5$ 일때 시편의 전후면 반사에 의한 손실  $R = \frac{(N-1)^2}{N^2+1} = 31[\%]$ 를 감안하면 거의 95[%]의 투과율을 나타냈다. 광이전부 흡수되어 투과하지 않는 기초흡수단(fundamental absorpsion edge)이 0.37 [ μ m]에서 나타났고, 짧은파장에서도 광투과가 우수하여 O<sup>2</sup>분위기의 핫프레스방법으로 제조한 시편과 비교하여 손색없음을 보였다. 시편의 두께가 얇아짐에 따라 짧은파장에서의 광투과 증가율은 높았으며 이

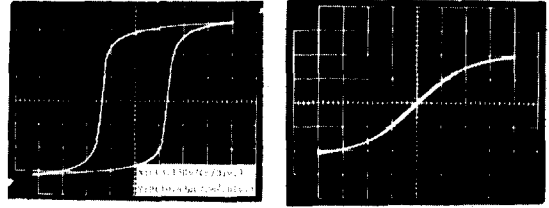


그림 6. P-E 히스테리시스 곡선  
 a) 상온 b) curie온도이상.  
 Fig.6. P-E hysteresis Curve.  
 a)room temperature b)above the curie temperature.

는 미세기공 및 그레인경계층이 얇아져서 산란층이 감소함에 따른것으로 사료된다.

PLZT 세라믹의 강유전성을 나타내고, 메모리의 양을 알수있는 중요한 특성인 P-E 히스테리시스 곡선은 8 / 65 / 35 시편에서 그림6(a)와 같이 전형적인 광메모리 형태를 나타내고 있다. 항전계  $E_c$ 는 4.23[KV / cm]로 작으므로 분극이 용이하며, 포화분극  $P_s$  34.5 [ μ C / cm ], 포화잔류 분극  $P_{sr}$  29.19 [ μ C / cm ]이고,  $P_{sr} / P_s$ 는 85[%]로 우수한 광메모리특성을 보였다.

상온에서 강유전체인 8 / 65 / 35 시편은 curie 온도 이상에서는 그림6(b)처럼 히스테리시스는 거의 사라지고 상유전특성을 나타내는 선형곡선이 되며, 광축으로 작용하는 도메인이 사라지므로 광학적으로 등방성이된다. 이러한 상변이(phase transition)현상은 온도에 따른 유전상수의 변화에서도 마찬가지로이다.

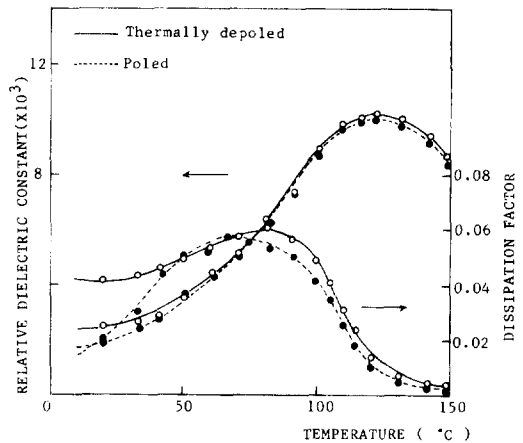


그림 7. 유전상수의 온도 의존성  
 Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant.

강유전에서 상유전으로 상변이하는 curie 온도는 그림7과 같이 분극시와 열적소극시 120[°C]였으나 DF (Dissipation Factor)의 peak 온도는 분극시 65[°C], 열적소극시 80[°C]로 curie 온도와 DF의 peak 온도가 일치하지 않고 40[°C] 정도 더 낮은 온도에서 나타나고 있다. Meitzler 등에 의하면 DF의 Peak 온도는 주로 도메인의 상태에 따르며, 도메인이 있는 상태와 도메인이 없어지는 상태의 주기적인 이동에 의하여 유전손실이 높아진다.<sup>11)</sup> DF의 peak 온도 이하의 강유전 영역과 curie 온도 이상의 상유전 영역 사이에 중간 온도 영역이 존재하는데 보통 의사강유전(quasi fe-

rroelectric) 또는 준강유전(penferroelectric) 영역이라고 한다. 분극시 보다 열적소극시 curie 온도와 DF peak 온도가 더 낮고 peak 값이 더 작아지는 원인은 시편의 열적소극시 자발분극에 의한 도메인 만이 미소하게 존재하기 때문으로 사료된다.

시편을 열적etching 하면 그림8(a)와 같이 방향이 일정하지 않은 그레인들이 서로 밀접하게 결합하여 균일한 미세구조를 드러내 보인다. 그림에서 그레인 경계들이 뚜렷하고 기공이 거의 보이지 않아 치밀한 구조를 이루어 시편의 투명도를 좋게 한다. 시편의 평균 그레인의 크기는 4.8[μm]였다.

시편의 그레인 내부의 구조는 화학적 etching에 의하여 잘 드러난다.

DF의 peak 온도 이하의 강유전 영역에서는 외력에 의하여 도메인이 발달하게 되는데 시편의 가공등에 의하여 외부 응력(stress)이 작용된 후 열적소극시키지 않은 시편은 그림8(b)와 같이 도메인들이 연속적으로 자유롭게 발달되어 있으며 이때 그레인은 보이지 않는다. 그림에서 약간의 방향성을 나타내는 것은 시편의 가공과정에서의 응력 작용방향에 의한 것이다. 그러나 분극에 의하여 그림8(c)처럼 도메인들이 그레인 내부에 흑백의 줄모양으로 질서있게 배열하고 있으며 도메인이 시편의 분극방향과 반드시 일치하지는 않으나 전체적으로 분극방향을 형성하고 광학적으로 이방성이 되어 광축으로 작용한다. 이렇게 전계에 의하여 분극의 양을 조절하여 도메인을 제어할 수 있고, 따라서 그 양만큼의 광메모리특성을 유지한다.

편광현미경으로 관찰한 분극된 횡모드형 시편의 투과광량의 변화는 그림9와 같다. 현미경의 편광기와 분광기의 광축이 서로 수직되게 하였을 때, 그림9(a)는 편광기와 시편의 광축이 0°이고, (b)는 45°인 경

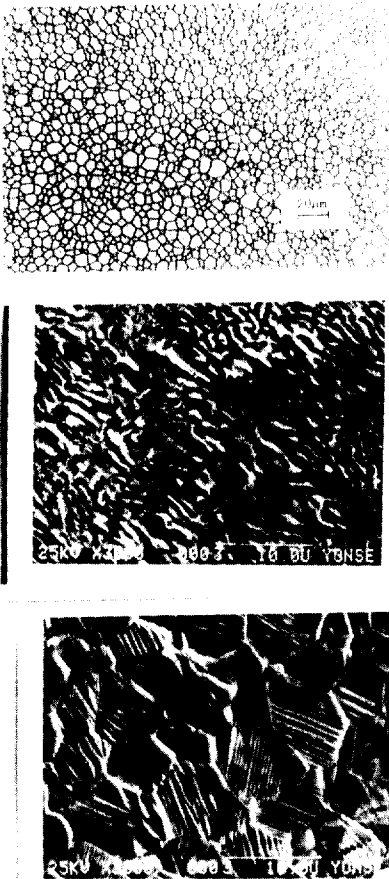


그림 8. 미세구조  
a) 그레인 b) 응력에 의한 도메인 c) 분극에 의한 도메인

Fig. 8. Microstructure  
a) grain b) domain by stress c) domain by poling



그림 9. 투과 광량의 변화  
편광기와 시편의 광축이 a)45° b)0°  
Fig. 9. Variations of light transmittance.  
Optical axis of polarizer and specimen is a)45° b)0°

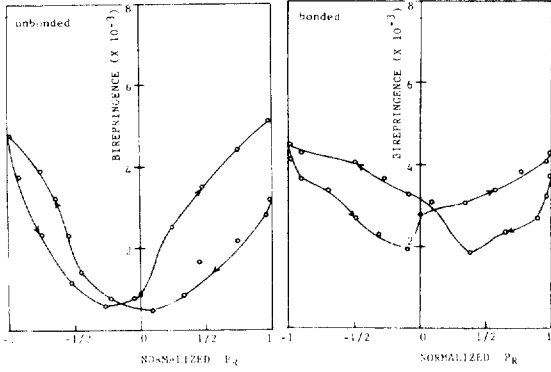


그림 10. 잔류분극에 따른 복굴절률  
Fig. 10. Birefringence as a function of remanent polarization

우이다. 시편을 360°회전 시킬때 이러한 ON-OFF 현상이 4회 나타났으며, 이는 시편이 광학적으로 이방성이고 복굴절이 일어남을 확인해준 것이다. 그림 9(b)에서 전극gap사이의 투광면이 균일하지 못한것은 투광면에서의 두께의 차이 및 도메인이나 그레인경계에서의 산란에 의한 것으로 이는 두께를 얇고 균일하게 가공함으로써 해결이 가능하다.

잔류분극에 따른 복굴절률의 변화는 그림10과 같이 대체로 butterfly 모양의 히스테리시스 곡선을 나타내고 있으며, 이 곡선을 P-E 히스테리시스 곡선 및 그때의 도메인이동상태와 비교하여 분석해 보았다.

횡모드형 시편에 전계를 가하여 한쪽방향으로 분극하면 그림11(a)과 같은 P-E곡선의 a위치인 P<sub>a</sub>에서 포화잔류상태인 P<sub>SR</sub>이 된다. 그때의 복굴절률 Δn은 그림11(b)의 P<sub>a</sub>=P<sub>SR</sub>에서 최대가 되며, 도메인

은 그림11(c)의 (1)방향으로 이동하게 된다. 다시 역방향으로 첫 분극시의 50[%]정도만 분극하면 잔류도메인들은 (C)의 (2)상태가 되었을때 (a)의 b위치인 잔류분극은 광학적으로 (b)의 P<sub>b</sub>위치가 되고 거의 P<sub>b</sub>=0에 접근하여 전기적소극 상태를 나타낸다. 이때의 전기적소극은 열적소극과는 값은 0으로 같으나 구조적, 광학적으로 그 의미는 다르다. 계속해서 분극의 양을 증가 시키면 -P<sub>SR</sub>의 상태가 되어 복굴절률 Δn은 다시 최대가 된다. 이때 P<sub>SR</sub>과 -P<sub>SR</sub>은 (c)의 (1)과 (3)에서 잔류도메인의 방향은 다르지만 복굴절률의 값이 같으므로 광학적으로 동일하다.

복굴절에 따른 광로차의 변화에 의하여 나타나는 투과광량의 변화는 그림11(a)의 P<sub>a</sub>와 P<sub>b</sub>사이의 실선 Δn의 변화폭 Δn(P<sub>a</sub>)-Δn(P<sub>b</sub>)에 의하여 결정된다.

자유소자의 최대 Δn은 4.9×10<sup>-3</sup>이었고, Δn(P<sub>a</sub>)-Δn(P<sub>b</sub>)는 4.08×10<sup>-3</sup>이었다.

접착소자의 최대 Δn은 4.397×10<sup>-3</sup>이었고, Δn(P<sub>a</sub>)-Δn(P<sub>b</sub>)는 2.43×10<sup>-3</sup>으로 자유소자에비하여 최대 Δn은 줄고 최소 Δn은 늘어나 전체적으로 찌그러진 모양을 나타냈다.

이러한 현상은 투명기판에 접착된 시편의 도메인이 억제(clamp)되어 잔류분극이 감소하고 따라서 최대 Δn이 감소하여 첫분극으로 도메인이 이동된 후에 역방향 분극에 의한 도메인의 재이동이 점차 어려워지기 때문으로 사료된다.

그림10의 우측에서 나타나는 측정의 시작과 끝이 일치하지않고 벌어지는 현상은 최초분극과 역방향분극시 분극시간과 양이 정확치 않아 나타나는 포화잔류분극의 차이에 기인된 것으로 사료된다. 그러므로 측정된 Δn의 값들은 왼쪽의 Δn을 기준으로 하였다.

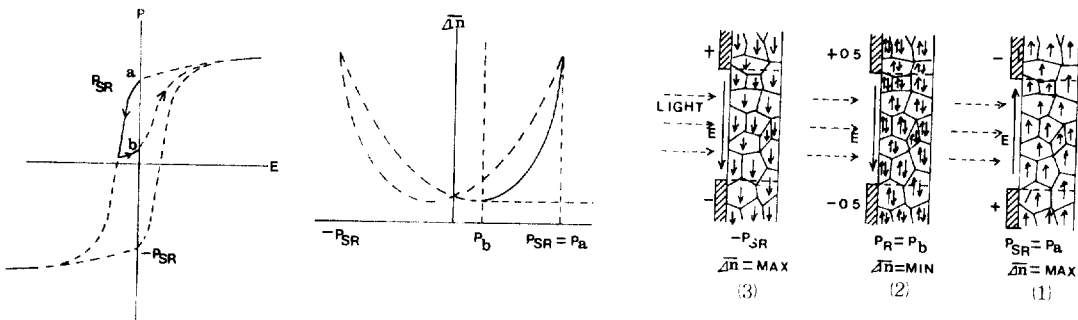


그림 11. Δn-P<sub>R</sub>, P-E 곡선과 도메인 이동의 관계  
a) Δn-P<sub>R</sub> 곡선 b) P-E 곡선 c) 도메인 이동

Fig. 11. The relations between Δn-P<sub>R</sub>, P-E hysteresis curve and domain switching  
a) Δn-P<sub>R</sub> curve b) P-E hysteresis curve c) domain switching

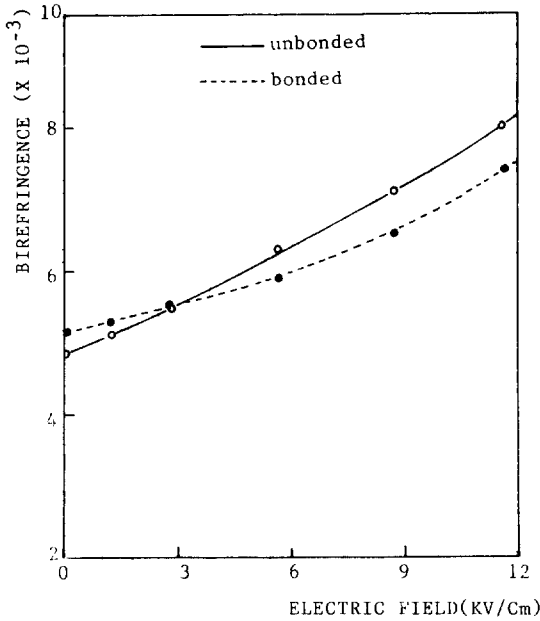


그림 12. 전계에 따른 유효복굴절율  
**Fig. 12. Birefringence as a function of electric field**

한편 포화잔류분극의 방향으로 계속전계를 가하면 도메인이 연속적으로 이동하여 그림12와 같이  $\Delta n$ 은 포화잔류  $\Delta n$ 으로부터 선형적으로 증가 하였으며, 11.8 [KV/cm]의 전계까지 측정했을때  $\Delta n$ 의 변화는 접착소자에 비하여 자유소자의  $\Delta n$ 의 변화폭이 더 넓음을 알수 있었다.

전계를 제거 했을때 다시 거의 원래의 포화잔류  $\Delta n$ 의 값으로 되돌아 오는  $\Delta n$ 변화를 보였다. 이는 전계상태에서의 도메인 배열이 잔류분극상태 보다 훨씬 강하게 나타나기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

2단소성방법(1단: 진공 핫프레스, 2단:분위기소성)으로 제조한 La / Zr / Ti = 8 / 65 / 35 조성의 PLZT 세라믹의 전기적특성및 광메모리특성의 연구 결과는 다음과 같다.

(1) 2단소성방법에 의하여 기공이 거의 보이지 않아 치밀하고 광투과율이 우수하며, 특히 짧은 파장에서의 투과율도 우수한 PLZT 세라믹을 제조할 수 있다 제조된 8 / 65 / 35시편의 P-E 히스테리시스곡선은 포화잔류분극 / 포화분극 이 85[%]인 광메모리 특성을 나타내며, curie 온도와 DF의 peak 온도가 더

낮은 온도에서 나타난다.

(2) 횡모드형으로 분극된 8 / 65 / 35 시편은 복굴절에 의한 투과광의 ON-OFF 현상이 나타나며, 잔류분극에 따른 복굴절율은 butterfly 모양의 히스테리시스를 보이고, 자유소자에 비하여 접착소자의 복굴절율의 변화폭이 줄어든다. 전계상태에서는 포화잔류상태로 부터 복굴절율이 선형적으로증가하며, 전계를 제거하면 다시 원래의 포화잔류분극시의 복굴절율로 되돌아온다.

#### REFERENCE

- 1) Haertling, G. H. and Land, C. E., "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," J. Am. Ceram. Soc., 54, 1 (1971)
- 2) Haertling, G. H., "Improved Hot-pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> System," *ibid.*, 303 (1971)
- 3) Land, C. E. and Holland, R., "Eoetroptic Effects in Ferroelectric Ceramics," IEEE Spectrum, 7, 71 (1970)
- 4) Land, C. E. and Thacher, P. D., "Ferroelectric Electrooptic Materials and Devices," Proc. IEEE, 57, 751 (1969)
- 4) Okazakik, Ohtsubo, I. and Toda, K., "Electrical Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two Stage Processing," Ferroelectrics, 10, 195 (1976)
- 6) 박창엽, 박대근, 정익채, "PLZT 세라믹의 전기광학 특성," 전기학회 논문지, 34, 24 (1985)
- 7) 박창엽, 권기홍, "(Pb, La) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> 세라믹의 제작 및 란타늄의 존재성에 관한 연구," 전기학회 논문지, 32, 1 (1983)
- 8) Sawyer, C. B. and Tower, C. H., "Rochelle Salt as a Dielectric," Phys. Rev., 35, 269 (1930)
- 9) Wahlstrom, E. E., Optical Crystallography. (John Wily & Sons, New York, 1979)
- 10) 官内, 戸田, オプトセテミシクス, (技報堂出版, 1984)
- 11) Meitzler, A. H. and O'Bryan Jr., H. M., "Polymorphism and Penferroelectricity in PLZT Ceramics," Proc. IEEE., 61, 7 (1973)
- 12) Land, C. E., Thacher, P. D. and Haertling, G. H., Applied solid state Science Vol. 3. (Academic Press, New York, 1974) JHH2