

창립
40주년 학술대회
논문 87-F-20-9

준강유전 PLZT 세라믹의 그레인 크기 변화에 따른
특성연구

박 장 업, 유 주 현, 박 성 일^o
연세 대학교 전기공학과

Influences of Grain Size on some Properties of the
Paeferroelectric PLZT Ceramics

Park Chang-Yeb, Yoo Ju-Hyun, Park Sung-il^o
Dept. of Electrical Engineering, Yonsei Univ.

ABSTRACT

In this paper, influences of grain size on the electro-optic properties were studied on the paeferroelectric PLZT ceramics. The specimens were fabricated by the two stage sintering method.

Relative permittivity was a little increased with the increment of grain size in 9.9.5/65/35 (La/Zr/Ti) PLZT specimens, and Curie temperature was decreased in the 9.65/35 specimens but constant in the 9.5/65/35 specimens.

As the grain size was increased, field induced polarization and dP/dE were increased. Because domain walls can be easily moved by electric field. Light transmittance was increased in the 9.65/35 PLZT specimens but there was little effect on the grain size in the 9.5/65/35 PLZT specimens.

1. 서론

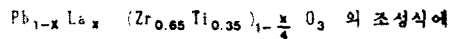
최근들어 신소재로서 각광을 받기 시작한 세라믹은 일반적으로 불투명하다고 인식되어 왔으나 1958년 미국의 G.E사에서 "LICALOX"라는 투명한 세라믹을 개발한 이래 계속적으로 세라믹을 투명화 하려는 노력이 행해지고있다.

PLZT 세라믹은 이러한 특성을 만족시키는 전기광학용 소재로서 특히 $PbZrO_3$, $PbTiO_3$, La 조성비에 따라 다양한 전기적 광학적 특성을 얻을수 있어 많이 연구 개발되고 있다. 본 연구에서는 PLZT 세라믹중에서 2차전기광학특성을 나타내는 9.65.35, 9.5/65/35 (X/Y/Z 는 La/Zr/Ti) 조성으로서 2차열처리 시간을 변화시켜 GRAIN 크기를 변화함으로써 그 특성이 어떻게 영향을 받는지 알아보고자 한다.

2. 실험 방법

1) 시편의 제작

본 연구에서는 산화물 혼합법으로



의 조성식에 의하여 x=0.9, 0.95 인 준강유전영역 PLZT 세라믹을 단시간 진공핫프레스와 2차분위기소성에 의한 2단 소성방법으로

로 제조하였다. 이때 2차 분위기 소성시간을 증가시켜가며 그레인의 크기를 변화시켰다.

2) 시편의 특성측정

A. Grain Size 측정

1200°C에서 30분 thermal etching한 시편을 Linear intercept method에 의거하여 그레인 크기를 측정하였다.

B. 유전을 측정

LCR 측정기를 이용하여 시편의 C값을 측정하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$$

S: 시편의 면적
d: 시편의 두께

C. P - E Hysterisis 측정

시편을 4mmX4mmX0.5mm 크기로 잘라 양표면에 전극을 입히고 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 시편에 따라 각각 측정하였다.

D. 광투과도 측정

UVspectrophotometer (UV-240 Shimadzu)로 0.3 - 0.9 μ m 의 파장범위에서 광투과도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

9.65/35, 9.5/65/35 시편을 5시간, 10시간, 20시간, 30시간, 40시간, 50시간 2차열처리 하여 나온 시편의 밀도는 그림 3-1과 같다.

그레인 경계에 존재하는 액상 PbO는 그레인의 성장을 제어하고 공공을 없애는데 결정적인 역할을 한다. 2차 분위기소성시간을 증가시킴으로써 액상 PbO는 서서히 증발하고 그레인은 성장하게된다. 2차 분위기소성 시간에 따른 그레인의 크기 변화는 그림 3-1과 같다.

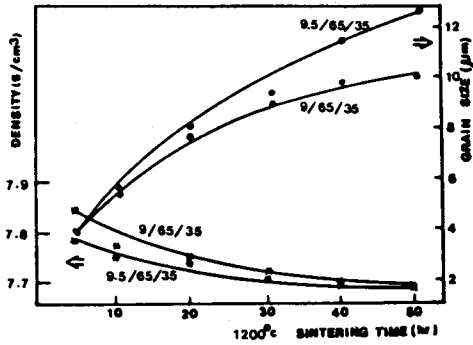


그림 3-1 : 2차분위기 소성시간에 따른 밀도 및 그레인 크기 변화

그레인 경계에너지는 자유에너지 이므로 과도에너지 상태에 있는 다결정체 세라믹은 자유에너지를 최소화 하려는 성질 때문에 소성 초기에는 활발하게 그레인의 수축과 성장이 일어나고 소성 종기에 이르러서는 전체적으로 균일한 크기 분포를 갖고 성장을 서서히 멈추게된다.

그레인의 크기는 $D^3 = KT$ D :그레인의 지름
 T :2차 분위기소성 시간

시편의 유전적 성질을 알아보기 위하여 비유전율을 측정해 보면 그림 3-2와 같다.

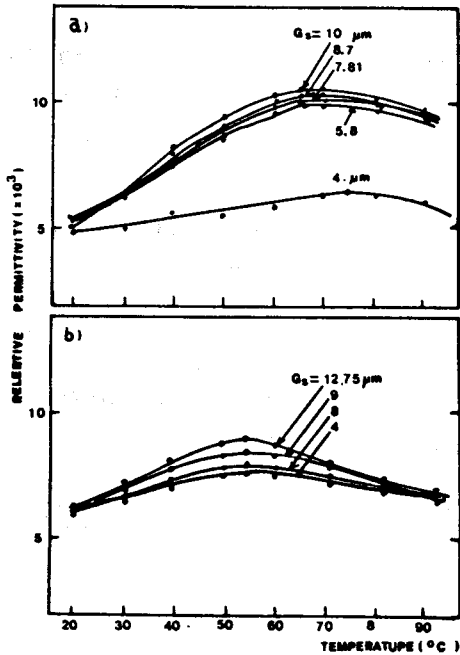


그림 3-2 그레인 크기에 따른 비유전율의 변화
a) 9/65/35 b) 9.5/65/35

9/65/35는 PEAK(Curie 온도)가 $G_s = 4\mu\text{m}$ 인 경우에 75°C 에서 $G_s = 5.8\mu\text{m}$ 이상인 경우에는 68°C 로 약간 줄어들었다. 9.5/65/35인 경우에는 Curie 온도가 그레인의 크기에 관계 없이 55°C 로 나타났다.

이 이유는 Haertling의 상도(Phase Diagram)에서 볼때 9/65/35는 9.5/65/35에 비해 Rhombohedral상에 가까워서 미세하나마 자발분극이 존재하여 강유전상에서 상유전상으로 전이하는 온도가 높다. 또한, 그레인 크기가 증가할 수록 도메인의 이동이 용이하여 상변이가 쉽게 일어나서 Curie온도는 감소하게된다. 그러나 9.5/65/35는 Cubic구조에 가깝기 때문에 도메인이 존재하지 않아 그레인 크기변화에 따른 Curie온도의 변화는 없다.

준강유전 영역 PLZT시편의 대표적인 히스테리시스 곡선은 사진 3-1과 같다.

히스테리시스 곡선을 기초로 한 유기분극(field induced polarization) 값의 변화는 그림 3-3과 같다.

9/65/35는 9.5/65/35보다 유기분극 값도 크고 dP/dE 값도 크다. 그레인이 커짐에 따라 유기분극 값은 증가한다. 그 이유는 그레인의 크기가 큰 것이 작은 것에 비하여 외부전계에 의한 도메인의 이동이 용이하기 때문이다.

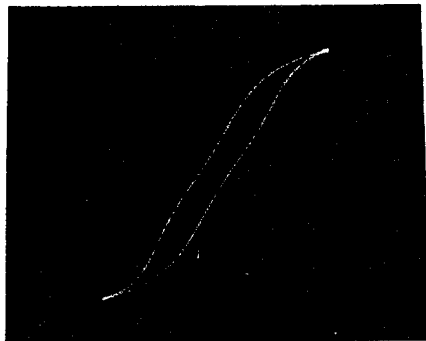


사진 3-1 : 9/65/35 Hysteresis Loop. $G_s = 9.8\mu\text{m}$

가로축 : $E = 4.41\text{kV/cm/div}$

세로축 : $P = 9.12\mu\text{C/cm}^2/div$

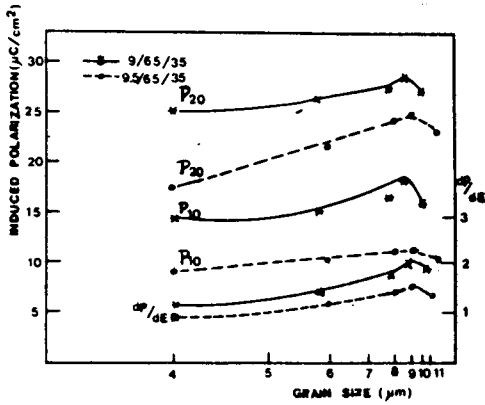


그림 3-3 : 그레인 크기변화에 따른 유기분극 dP/dE의 변화

시편의 광투과도의 변화는 그림3-4와 같다.

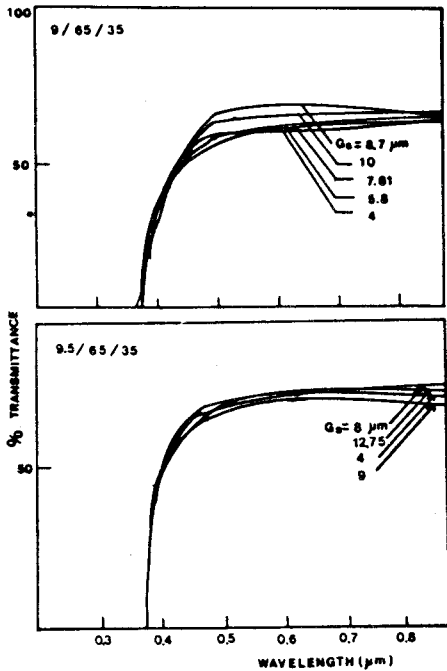


그림 3-4 : 그레인 크기변화에 따른 광투과도

9/65/35는 그레인 크기가 커짐에 따라 미세해져나마 광투과도가 증가하였으나 9.5/65/35에서는 그레인 크기에 따른 광투과도의 변화를 관찰할 수 없었다. 9.5/65/35는 cubic구조로서 상유전상을 나타내기 때문이라 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 준강유전영역 PLZT Ceramic의 그레인 크기가 증가함에 따라서 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 비유전율은 9/65/35, 9.5/65/35인 경우에 모두 증가했다.
- 2) Curie온도는 9/65/35인 경우에만 미세하게 감소했다.
- 3) 유기분극 및 dP/dE값은 두 경우 모두 증가했다.
- 4) 광투과도는 9/65/35인 경우에만 미세하게 증가했다.

5. References

1. K. OKAZAKI, K. NAGATA, "Effects of Grain Size and Optical Properties of PLZT Ceramics" J. Am. Ceram. Soc. 56, pp.82-86 (1973)
2. H. T. Martirena, J. C. Burfoot, "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics.", J. Phys C: Solid State Phys, 7, pp.3182-3192 (1974)
3. G. H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications - A Review", Ferroelectrics, 75, pp. 25-55, (1987)
4. K. CARL, K. GEISEN, "Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT ceramic" Proceedings of the IEEE. 61, pp. 967-974 (1973)
5. A. H. Meltzler, H. M. O'Bryan, Jr, "Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT ceramics" Proceedings of the IEEE. 61, pp. 959-966, (1973)
6. J. C. Wurst, J. A. Nelson "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Poly Crystalline Ceramics" J. Am. Ceram. Soc., p. 109, (1972)