

창립
40주년학술대회
논문 87-F-20-11

2단 소성시간이 7.6/70/30 PLZT세라믹의
전기적 특성에 미치는 영향

박 장 업, 정 익 채, 정 의 승
연세대학교 전기공학과

Electro-optic Characteristics of 7.6/70/30 PLZT Ceramics
According to the Second Stage Sintering Time

Park Chang-Yub, Chung Ik-Chae, Jeong Hoy-Seung*
Dept. of Electrical Engineering, Yonsei Univ.

Abstract

In this paper, electro-optic characteristics of PLZT 7.6/70/30 composition in MPB regions, which antiferroelectric and ferroelectric phases coexist together, were studied.

As sintering times are increased, Curie temperatures are linearly decreased. And the antiferroelectric phase becomes more stronger when Curie temperatures are decreased. The crystal structure investigated by use of X-ray analysis is proved to cubic in the thermally depoled specimen and rhombohedral in the poled specimen. Accordingly, the applicability of 7.6/70/30 specimen as image storage and display device is expected by the method for applying field induced reversible transitions between antiferroelectric(AFE) and ferroelectric(FE) phase.

1. 서론

전기광학 메모리특성을 나타내는 조성영역의 PLZT세라믹 중에서 La/Zr/Ti의 비가 7.6/70/30인 시편은 반강유전상(antiferroelectric phase)과 강유전상(ferroelectric phase)이 공존하는 MPB(morphotropic phase boundary) 영역에 위치한다.

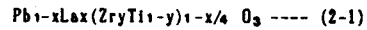
본 연구에서는 이 7.6/70/30 PLZT세라믹 시편을 2단소성 방법으로 제조하여 기본물성을 측정하고 sintering time을 10시간에서 60시간으로 변화시켜 sintering time이 시편의 특성에 미치는 영향을 고찰하며 또한 전형적인 메모리 특성을 나타내는 8/65/35 시편과 비교해 전기광학 메모리 소자

로의 응용가능성을 검토해 보고자 한다.

2. 실험

(1)시편제조

7.6/70/30 PLZT 원도분말을 다음의 조성식에 입각하여 MO(mixed oxide) 방법으로 준비했다.



(x와 y는 La 및 Zr의 mol %)

이때 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO를 보충해 주고 그레이트의 성장을 억제하기 위하여 과잉 PbO를 6 mol % 첨가하였다. 이 시료분 500 (kg/cm²)의 압력으로 30mmφ×15mm의 크기로 성형하였고 성형된 시편을 graphite mold를 이용하여 1100 [°C]에서 200 (kg/cm²)의 압력으로 1시간 진공 Hot-press한 후 1250 [°C]의 온도에서 2단 장시간 분위기 소성을 하여 무명한 PLZT 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 적당한 두께로 자르고 표면처리하여 제 특성의 측정에 적합하도록 하였다.

(2)측정

*미세구조

얇게 잘라서 폴리싱한 시편을 열적 예칭한 후 깨끗이 초음파 세척하여 광학 현미경으로 2단 장시간 분위기 소성시간에 따른 그레이트크기의 변화를 관찰했다.

*비유전율 측정

RLC meter를 이용하여 시편의 정전용량을 측정하고 다음의 식

$$\epsilon_{33}^T = C \frac{t}{S} \quad (F/m) \quad (2-2)$$

(C: 정전용량 [F], S: 전극면적 [m²], t: 시편의 두께 [m])

에 의하여 유전율을 구하고 진공중의 유전율 ϵ_0 로

나누어 비유전율을 산출했다. 온도에 따른 비유전율의 변화를 관찰하여 큐리온도를 찾아내고 2단 장시간 분위기 소성시간에 따른 큐리온도의 변화를 관찰했다.

•P-E히스테리시스 측정

Sawyer-Tower회로를 이용하여 상온에서의 P-E곡선을 오실로스코프로 관찰했다.

•X-ray diffraction

얇적 소극한 시편과 분극한 시편의 내부결정구조를 알아보기 위해 주사속도 4 [°/min], 분석속도 4,000 [cps]인 CuK α 를 사용하여 회절각 20°-90°사이에서 첨두치(peak value)가 나타나는 지점의 회절각으로부터 격자면 간격 d를 (2 θ -dA)포에 의하여 구하고, 그에 따라 Miller Index(hkl)를 결정하였으며 ASTM카드 및 Keve등의 결과와 비교분석하였다.

•광부과도 측정

E.V. Spectrometer를 이용하여 0.2-0.9 [μm] 파장범위에서 폴리싱한 0.3 [mm] 두께의 시편의 광부과도를 측정하였고 2단 소성시간에 따른 광부과도의 변화를 관찰했다.

3. 결과 고찰

온도변화에 따른 비유전율의 변화를 측정한 결과 2단 소성시간이 길어짐에 따라 큐리온도는 점차 낮아지는 양상을 보였다(그림 3-1). 큐리온도가 낮아지는 이유는 2단 소성시간이 길어짐에 따라 일계에 잔류한 PbO의 증발로 그래인 크기가 증가되는데 이는 결과적으로 결정내부에서 불순물과 공격자점으로 형성된 공간전하층을 감소시켜 점차 상유전상을 나타내기 때문이다. 그림3-2는 그래인의 크기가 2단 소성시간에 따라 변화하는 양상을 나타낸다.

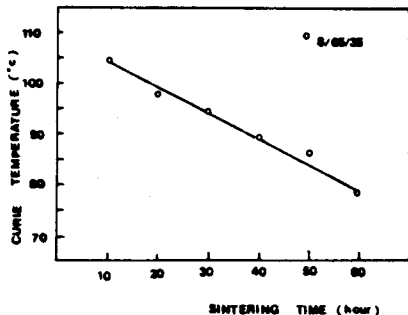


그림 3-1. 2단소성시간에 따른 큐리온도의 변화

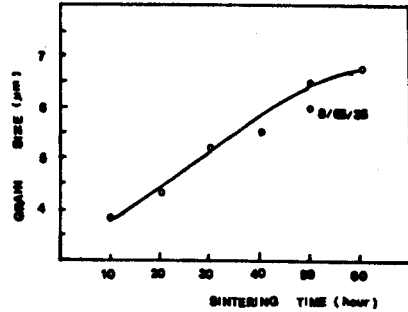


그림 3-2. 2단소성시간에 따른 그래인크기의 변화

각 시편에 대한 상온에서의 P-E히스테리시스 곡선을 관찰한 결과 2단소성시간이 길어질수록 즉 큐리온도가 낮아질수록 잔류분극 Pr과 항전계 Ec가 점차 작아졌다. 이것은 큐리온도가 낮아져서 실온에 보다 가까워질수록 반강유전상이 강하게 작용하여 반강유전체 고유의 double 히스테리시스 곡선에 근접하여지기 때문이라 생각된다. 그림 3-3에 60시간 2단 소성한 시편의 히스테리시스 곡선을 나타냈다.

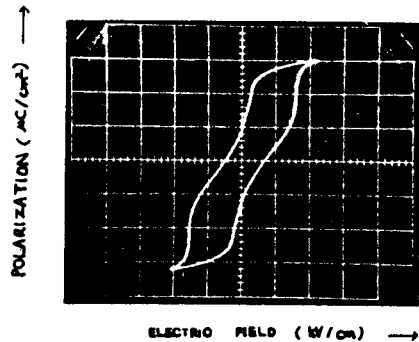


그림 3-3. 60시간 2단 소성한 시편의 P-E히스테리시스 곡선

전계를 증가하지 않을 때는 AFE상이 강하여 산란이 거의 일어나지 않는데 비하여 전계를 증가하면 강한 FE상이 유기되고 이방성이 증가되어 산란이 심하게 일어난다. 따라서 전계를 가한 부분과 가하지 않은 부분의 산란되는 정도의 차이에 따라 화상을 추적, 표시할 수 있다.

2 단 소성시간이 7.6/70/30 PLZT 세라믹의 전기적 특성에 미치는 영향

PLZT 세라믹의 결정구조를 알아보기 위하여 열적 소극한 시편 및 20 (kV/cm)의 전계로 20분간 분극시킨 시편을 X선 회절방법으로 고찰한 결과는 그림 3-4(a), (b)와 같다.

분극한 시편은 (221)면과 (310)면을 기준으로 다음의 식

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)S\pi^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

을 이용하여 격자상수를 구했고 열적소극한 시편은 $a=d(h^2+k^2+l^2)$

으로 각면에서의 a의 평균값을 구하였다. 분극한 시편의 경우 rhombohedral angle $\alpha=89.35^\circ$, $a=4.096 \text{ \AA}$ 이었고 열적소극한 시편은 $a=4.1060 \text{ \AA}$ 의 값을 나타냈다.

이것은 히스테리시스곡선에서와 같이 전계를 인가할 때는 강한 강유전상이 유기되어 이방성이 증가하지만 전계를 인가하지 않을때는 잔류분극이 상대적으로 0에 가까와 등방성 결정구조로 전이하기 때문이라 사료된다.

4. 결론

7.6/70/30 PLZT 세라믹은 강유전상과 반강유전상이 공존하는 MPB영역의 조성으로서 2 단 소성시간이 길어질수록 큐리온도가 낮아지고 큐리온도가 낮아짐에 따라 반강유전상이 강화되어 잔류분극과 항전계가 점차로 작아진다. X선회절방법으로 확인한 바에 의하면 열적 소극한 시편은 등방성에 가까와 산란이 거의 일어나지 않고 분극한 시편은 강한 강유전상이 유기되어 이방성이 증가한다. 따라서 AFE에서 FE로의 강제 상전이 방식을 이용한 확장 축적, 표시소자로서의 응용이 기대된다.

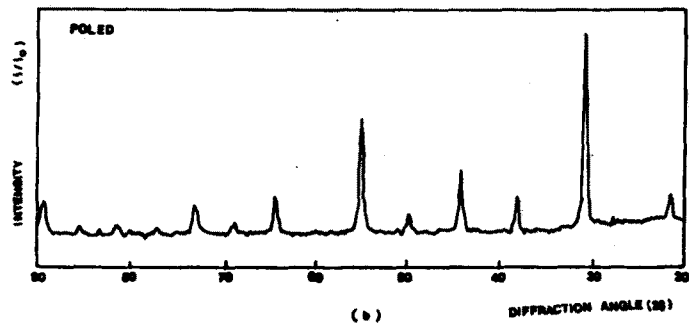
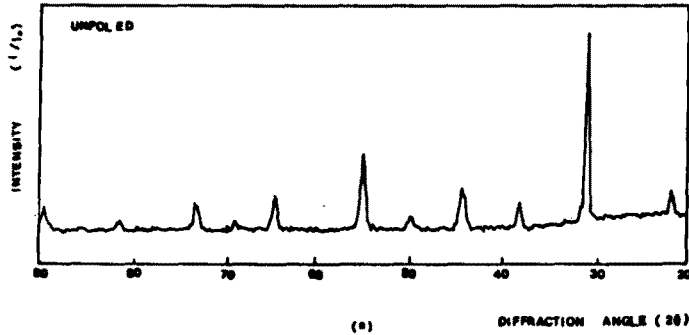


그림 3-4. X선 회절 모양
(a) 열적 소극한 시편 (b) 분극한 시편

5. 참고 문헌

- 1) G. H. Haertling, C. E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O₂ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, No. 1, pp 1-11, 1971
- 2) G. H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications - A Review", Ferroelectrics, Vol. 75, pp 25-55, 1937
- 3) B. Jaffe, "Antiferroelectric Ceramics with Field-Enforced Transitions: A New Nonlinear Circuit Element", Proc. of the IRE, August, 1961, pp 1264-1267
- 4) A. Kumada, K. Suzuki, G. Toda, "Display Applications of Field-Enforced Phase Transition in PLZT Ceramics", Ferroelectrics, Vol. 10, pp 25-28, 1976
- 5) I. Matsuyama, S. Jyonura, "Grain Size Dependence of Optical Transmission in 7.6/70/30 PLZT", J. Am. Ceram. Soc. - Discussions and Notes, Vol. 58, No. 7-3, pp 347-348, 1975
- 6) K. Okazaki, K. Nagata, "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, No. 2, pp 32-36, 1973
- 7) 熊田 明生, "PLZT 세라믹스", ILكترو닉·세라믹스, 1974, 6.7 合併号, pp 57-63