

투광성 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - PbZrO₃ - PbTiO₃ 세라믹의 강유전 및 전기광학 특성에 관한 연구

김준수*, 류기원, 이성갑, 이영희
광운대학교 전자재료공학과

A Study on the Ferroelectric and Electro-Optical Properties of the Transparent Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - PbZrO₃ - PbTiO₃ Ceramics

Jun-Su Kim*, Ki-Won Ryu, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee
Dept. Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

In this study, 0.085Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - 0.915Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃ (y = 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65[mol]) transparent electrooptic ceramics were fabricated by two-stage sintering method.

Increasing the PbZrO₃ contents, dielectric constant was increased and Curie temperature was decreased. In the composition of 0.55[mol] PbZrO₃, electromechanical coupling factor was 0.43. From the results of ferroelectric hysteresis loop and transmitted light intensity with electric field, the compositions of 0.65, 0.60, 0.55[mol] PbZrO₃ was applicable to electrooptic memory device and the compositions of 0.50, 0.45[mol] PbZrO₃ was applicable to linear electrooptic device.

서론

최근 정보처리 및 광통신 기술의 발달로 빛을 이용하는 기술이 첨단 산업의 하나로 인식되고 있으며, 특히 광전송로로서 투광성 세라믹을 이용한 광도파로의 수동적 기능 뿐만 아니라 재료의 전기광학효과, 자기광학효과, 광탄성효과 및 광조사효과등을 이용한 능동적 기능등에 대해서도 활발한 연구가 진행되고 있다.[1][2]

투광성 세라믹에 대한 연구는 주로 ABO₃ 페로브스카이트 구조를 갖는 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹에 불순물 치환 및 제작조건의 변화를 통해 광투과도와 전기 광학특성의 개선 및 전기광학소자로의 응용 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 강유전체인 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹에 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 을 고용시켜 1차 진공 핫프레스와 2차 분위기소성을 조합한 2단 소성법으로 투광성 전기광학 세라믹을 제조한후, 구조적, 강유전적, 전기광학적 특성을 측정하였으며, 강유전 이력곡선과 전계에 따른 투과광량의 관계로부터 전기광학소자로의 응용 가능성에 대하여 고찰하고자 한다.[1]

실 험

1. 시편의 제작

본 실험에서는 조성식 0.085Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - 0.915Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃ (y = 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65[mol])에 따라 각 시료를 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 시편을 제작하였다.

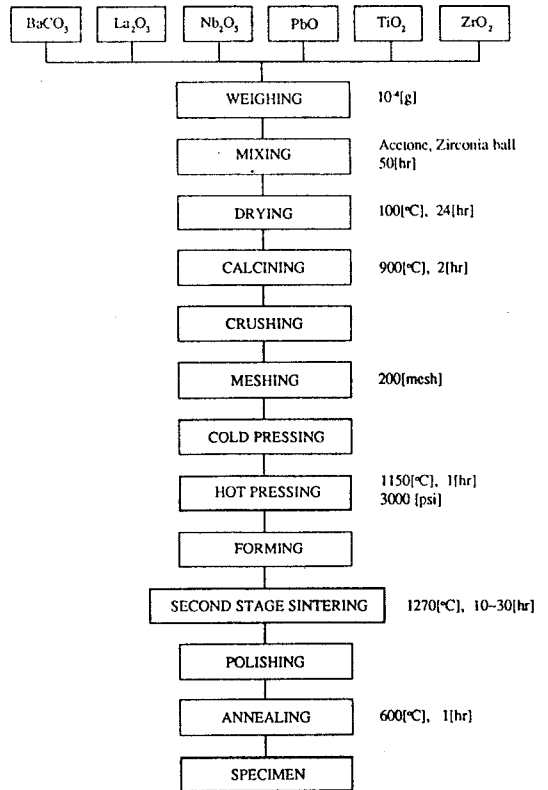


그림 1. 시편의 제조공정

2. 측정

(1) 구조적 특성

시편의 조성과 2단 소성시간에 따른 소결성을 조사하기 위해 소결밀도를 측정하였으며, 시편을 열적 예칭한 후 전자 현미경을 사용하여 평균 결정립 크기, 결정입계, 기공 및 2차상의 분포등을 관찰하였다. 또한 시편의 조성과 2단 소성시간에 따른 화학적 반응, pyrochlore상 및 미반응 물질들을 관찰하기 위해 X-선 회절 실험을 하였다.

(2) 강유전적 특성

제작된 시편에 대해 조성 및 온도에 따른 유전상수 및 유리온도를 관찰하기 위해 LCR-meter를 사용하여 정전용량 C과 유전손실 tanδ을 측정하여 IRE규정[3]에 따라 유전상수를 구하였다. 시편의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수를 관찰하기 위해 IRE 규정[4]에 따라 정전압 회로를 사용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정하였으며, Sawyer-Tower 회로를 사용하여 강유전 이력곡선으로 부터 항전계와 잔류분극을 구하였다.

(3) 전기광학적 특성

시편의 최적 소결조건을 찾기 위해 자외선 분광 광도계를 사용하여 300-900(nm)의 파장범위에서 2단 소성시간에 따른 광투과도를 측정하였으며 조성 변화에 따른 전기광학 특성을 관찰하기 위해 그림 2와 같은 배열로 전계에 따른 투과광량을 측정하였다.

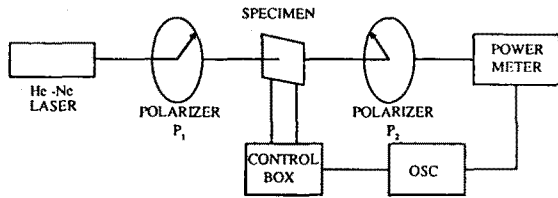


그림 2. 전기광학 특성 측정 배열

결과 및 고찰

그림 3은 0.085 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915 Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 시편의 PbZrO₃ 조성 및 온도에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. PbZrO₃ 조성이 증가함에 따라 온도에 따른 유전상수가 완만하게 변화하는 확산형 상전이 특성이 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 PbZrO₃의 조성이 증가함에 따라 강유전상에서 강유전상과 상유전상이 공존하는 혼정영역으로 이동함[5]에 의한 것으로 사료된다. 유전손실은 조성의 변화에 대해 큰 의존성을 나타내지 않았으며 상전이온도 이상에서 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 4는 0.085 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915 Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 시편의 PbZrO₃ 조성에 따른 전기기계 결합계수를 나타낸 것이다. 강유전

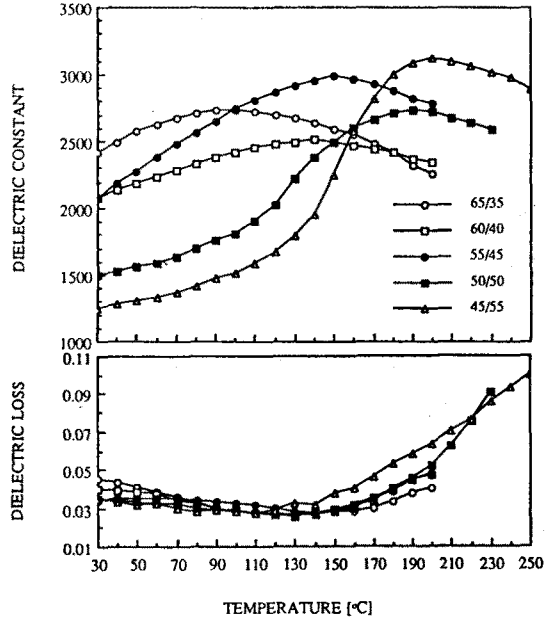


그림 3. 0.085Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 시편의 유전상수 및 유전손실

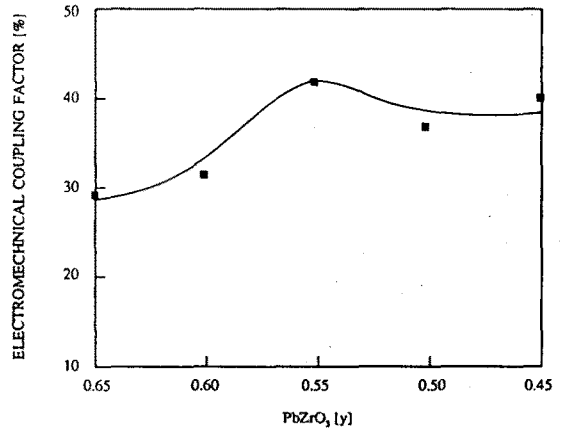


그림 4. 0.085Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 시편의 전기기계 결합계수

세라믹에 기계적 에너지를 인가할 경우 발생하는 전기적 에너지 또는 그 역의 경우 변환되는 에너지 효율을 나타내는 전기기계 결합계수 Kp는 유전 및 압전특성이 최대가 되는 조성 변태 상경계 부근의 PbZrO₃가 0.55[mol] 고용된 시편에서 0.43의 최대값을 나타내었다.

사진 1은 0.085 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915 Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 시편의 조성에 따른 이력곡선을 나타낸 것이다. 사진 1에 나타낸 바와 같이 시편의 항전계는 PbZrO₃의 조성이 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 PbZrO₃의 조성이 감소함에 따라 결

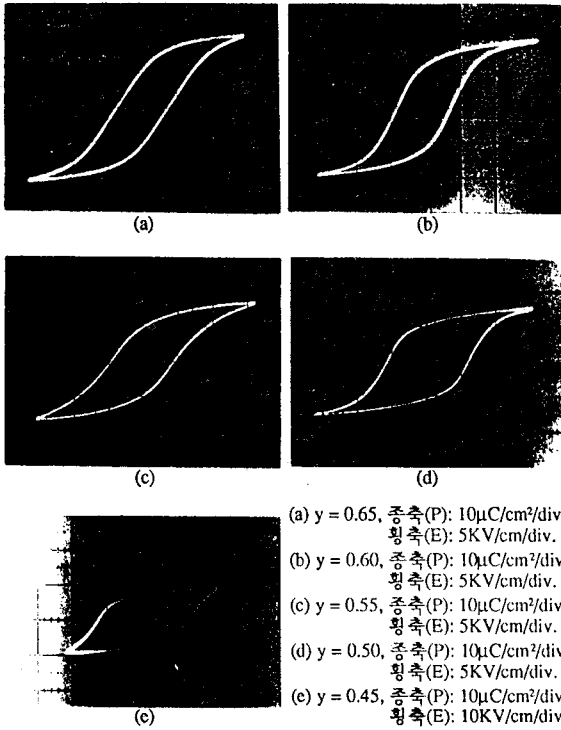


사진 1. $0.085\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.915\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 이력곡선

정격자 이방성이 큰 PbTiO_3 의 조성으로 이동하기 때문으로 사료된다.[6]

그림 5는 $0.085\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.915\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$ 시편의 2단 소성시간에 따른 광투과도를 나타낸 것이다. 2단 소성시간이 증가함에 따라 광투과도는 증가하여 20[hr]에서 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 2단 소성시간이 길어짐에 따라 평균 결정립 크기가 증가하여 결정립계에서의 광산란이 감소함에 의한 것으로 사료되며, 2단 소성시간을 20[hr] 이상으로 행하였을 경우 시편 내부의 PbO 취발에 기인한 기공등의 발생으로 광투과도가 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 최적 2단 소성시간을 20[hr]으로 고려하여 전기광학 특성을 측정하였다.

사진 2는 PbZrO_3 조성 및 전계에 따른 투과광량을 나타낸 것이다. 사진 2(a), (b), (c)는 PbZrO_3 의 조성이 0.60, 0.55, 0.50[mol]인 시편의 전계에 따른 투과광량을 나타낸 것이며, 사진 1의 이력곡선에서 나타낸 바와 같이 비교적 낮은 항전계와 높은 잔류분극에 기인하여 전계가 0이 되어도 잔류 투과광량을 나타내었다. 따라서 PbZrO_3 의 조성이 0.60, 0.55, 0.50[mol]인 시편은 전기광학 기억소자로의 응용이 가능한 것으로 사료된다.

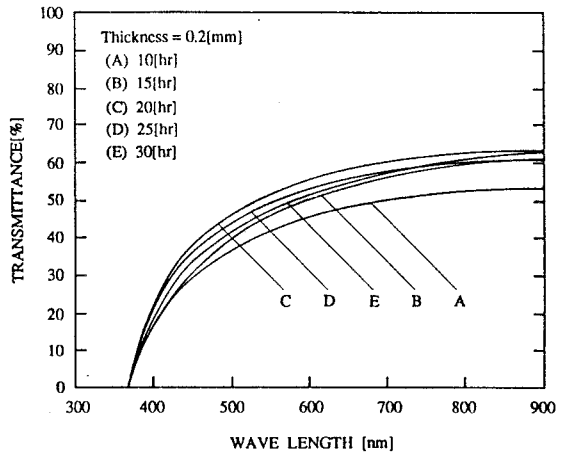
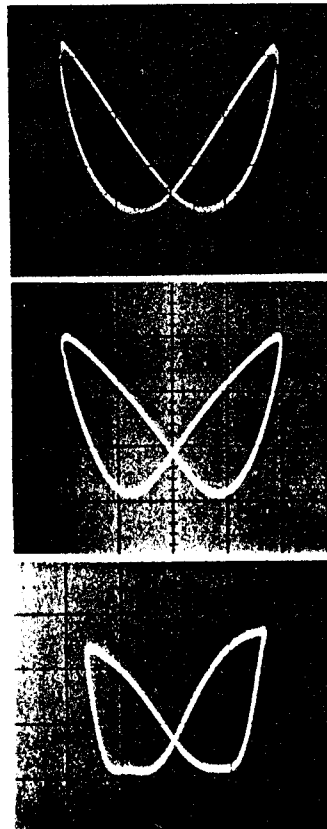


사진 2. $0.085\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.915\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 PbZrO_3 의 조성 및 전계에 따른 투과광량



(a) $y = 0.65$
 종축(I): ARB. UNIT.
 횡축(E): $4\text{KV}/\text{cm}/\text{div}$.

(b) $y = 0.60$
 종축(I): ARB. UNIT.
 횡축(E): $4\text{KV}/\text{cm}/\text{div}$.

(c) $y = 0.55$
 종축(I): ARB. UNIT.
 횡축(E): $4\text{KV}/\text{cm}/\text{div}$.

그림 5. $0.085\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.915\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 2단 소성시간에 따른 광투과도

결 론

본 연구에서는 0.085 Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (y = 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65[mol]) 투광성 전기광학 세라믹을 2단 소성 방법으로 제작한 후, 구조적, 강유전적, 전기광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PbZrO₃ 조성이 증가함에 따라 상온에서의 유전상수는 증가하였으며, 전기기계 결합계수는 PbZrO₃의 조성이 0.55[mol]인 시편에서 0.43의 최대값을 나타내었다.

2) PbZrO₃의 조성이 0.60[mol]인 시편에서 2단 소성시간에 따른 광투과도는 20[hr]일때 최대값을 나타내었다.

3) 0.085Ba(La_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.915Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃시편의 전기광학 특성을 측정할 결과 조성이 0.65, 0.60, 0.55[mol]인 경우 전기광학 기억소자의 응용이 가능함을 관찰하였다.

참 고 문 헌

1. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, pp.371-442, 1988
2. J. Wilson and J.F.B. Hawkes, "OPTOELECTRONICS An Introduction", Prentice-Hall Intern., pp.85-125, 1983
3. "IRE Standards and Piezoelectrics Crystals", Proc. IRE, Vol. 46, pp.764-778, 1958
4. "IRE Standards and Piezoelectrics Crystals", Proc. IRE, Vol. 49, pp.1161-1169, 1961
5. M. Yokosuka, "Electrical and Optical Properties of Hot-Pressed BLN-PT-PZ Ceramics", Jap.J. Appl. Phys, Vol. 24, suppl.24-3, pp.130-132, 1985
6. 田中哲郎, "壓電セラミック材料", 學殖社, pp.50-57, 1973