

BLN - PZT 세라믹의 상전이 특성

Phase Transition Characteristics of the BLN - PZT Ceramics.

류 기 원*	여주전문대학 전자과
이 영 종	여주전문대학 전자과
배 선 기	인천대학교 공과대학 전기공학과
이 영 회	광운대학교 공과대학 전자재료공학과

K. W. Ryu*	Dept. of Electronic Eng., Yeosu Technical College
Y. J. Lee	Dept. of Electronic Eng., Yeosu Technical College
S. G. Bae	Dept. of Electrical Eng., Incheon Univ.
Y. H. Lee	Dept. of Electronic Material Eng., Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

Temperature dependences of the remanent polarization $P_r(T)$, effective birefringence $\Delta n(T)$, dielectric constant $K(T)$ and quadratic electro-optic coefficient $R(T)$ of the two-stage sintered $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, 0.40 \leq y \leq 0.70$) ceramics were investigated.

Increasing the PbZrO_3 contents, the crystal structure of a specimen was varied from tetragonal and rhombohedral to cubic, and the phase transition was showed a diffuse phase transition(DPT) characteristics. Especially, in the compositions which located on the PE-FE phase boundary were showed a discrepancy between curie temperature and temperature range which a macroscopic polarization and a effective birefringence were disappeared.

1. 서 론

산업전반에 걸쳐 Laser가 등장하여 광신호 처리에 사용되는 광변환소자의 필요성이 요구됨에 따라 전기광학 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 큰 자발분극 및 높은 전자분극율을 갖는 산소팔면체(oxygen octahedral)형 강유전체에 대한 연구가 지속적으로 수행되어 왔다.¹⁾

초기 전기광학 재료에 관한 연구는 우수한 광투과도와

높은 광학적 균일성을 가진 단결정 강유전체들이 주류를 이루었으나 높은 흡수성, 비싼가격 및 배향분극의 난점에 기인한 높은 구동전압 등이 단점으로 지적되었다.²⁾ 반면 강유전 세라믹은 미세구조적 특성에 의해 미소영역내에서 광축의 방향이 스윕칭됨에 따라 큰 유효복굴절 및 낮은 구동전압을 나타내어 응용성 확대가 모색되어져 왔으나 기공, 결정입계 및 분역벽에서의 내부반사가 광산란을 야기시켜 광학적 이용에는 많은 제약이 가해졌다.³⁾ 그러나 1970년 G. H. Haertling⁴⁾이 Bismuth가 첨가된 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 세라믹을 핫프레스하여 거의 이론밀도에 가까운 소결밀도와 단결정에 상응하는 광학적 투명성을 얻은 이후, 제조공정의 개선을 통해 강유전 세라믹의 광학적 특성은 급속히 향상되었으며, 특히 La, Sr, Ba 및 Hf 등의 불순물을 첨가함으로써 전기광학 특성의 향상 및 광전자공학 분야로의 응용성을 확대하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{5,6)}

일반적으로 강유전 세라믹내에는 1차 전기광학효과(Pockels 효과), 2차 전기광학효과(Kerr 효과) 및 메모리 효과 등 3가지 형태의 전기광학 특성을 갖는 조성 영역(compositional region)이 존재한다.⁷⁾ 이중 전계에 따라 복굴절이 2차 함수적으로 변화하는 2차 전기광학효과는 상유전상과 강유전상이 공존하는 혼정영역에서 관찰되며, 이 영역내에 위치한 조성들은 변형된 입방정계(pseudocubic)의 결정구조를 나타낸다. 따라서 광학적 등방성(optical isotropy)이며, slim-loop의 이력특성을 나타내지만 온도 상승에 따른 상전이(phase transition) 현상은 결정구조 및

조성의 불균일성에 기인하여 확산적으로 발생한다.⁸⁾ 이러한 확산형 상전이(diffuse phase transition, DPT) 특성은 분극과 복굴절이 급격히 감소되는 온도와 강유전-상유전 상전이가 발생하는 큐리온도간의 불일치를 초래하게 되며, 상유전상과 강유전상 사이에 임계적인 중간매개상(intermediate phase)이 존재함을 내포한다.⁹⁾

본 연구에서는 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, 0.40 \leq y \leq 0.70$) 세라믹을 2단 소성법으로 제작한 후, 유전상수, 잔류분극, 투과광량, 유효복굴절 및 2차 전기광학계수의 온도의존성을 측정하여 조성에 따른 상전이 특성을 관찰하였으며, 중간매개상이 시편의 상전이 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시편 제작

각 시료를 시편의 조성식 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, 0.40 \leq y \leq 0.70$)에 따라 평량한 후, 1차 진공 핫프레스(1150[°C], 1[hr] at 10^{-3} [torr])와 2차 분위기 소결(1270[°C], 20[hr])을 조합한 2단 소성법으로 투과성 BLN-PZT 세라믹을 제작하였다.

2-2. 측정

시편의 조성 변화에 따른 결정학적 특성은 X-ray generator (D/MAX-IIIC, Rigaku)를 사용하여 회절각(2θ) $20^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 관찰하였다.

시편의 조성 및 온도 변화에 따른 유전상수 $K(T)$ 는 LCR-meter(ANDO, AG-4311B)를 사용하여 정전용량 C 를 측정 한 후 IRE 규정¹⁰⁾에 따라 계산하였으며, 잔류분극 $P_r(T)$ 는 Sawyer-Tower회로를 이용하여 측정하였다.

전계 및 온도에 따른 유효복굴절 $\Delta n(T)$ 은 Soleil-babinet compensator(04 SBN 001, Melles Griot Co., Ltd.)를 이용하여 상지연(phase retardation, Γ)을 구한 후, 다음식으로 부터 계산하였다

$$\Gamma = \Delta n \cdot d \quad (1)$$

여기서, Γ : 상지연 [nm]

Δn : 유효복굴절 [$\times 10^3$]

d : 시편의 두께 [μm]

시편의 온도에 따른 2차 전기광학계수 R 은 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta n = (-1/2) n^3 R E^2 \quad (2)$$

여기서, n : 시편의 굴절율

E : 인가전계

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 고용량 및 PbZrO_3 조성을 달리하였을 때 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 정방정계상과 능면체정계상의 변화 양상을 명확히 관찰하기 위해 (200)과 (002)면의 피크가 발생하는 회절각 $43^\circ \sim 46^\circ$ 부분을 확대해서 나타낸 X-선 회절모양이다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 $\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 고용량에 대한 회절모양은 큰 변화를 나타내지 않았으나 PbZrO_3 조성이 55 ~ 70[mol.%]인 경우 입방정계상 및 능면체정계상에서 관찰되는 (200)면의 피크만이 발생하였으며, PbZrO_3 조성이 40 ~ 50[mol.%]인 경우에는 전형적인 정방정계상의 특성을 나타내는 (200), (002)면의 2중

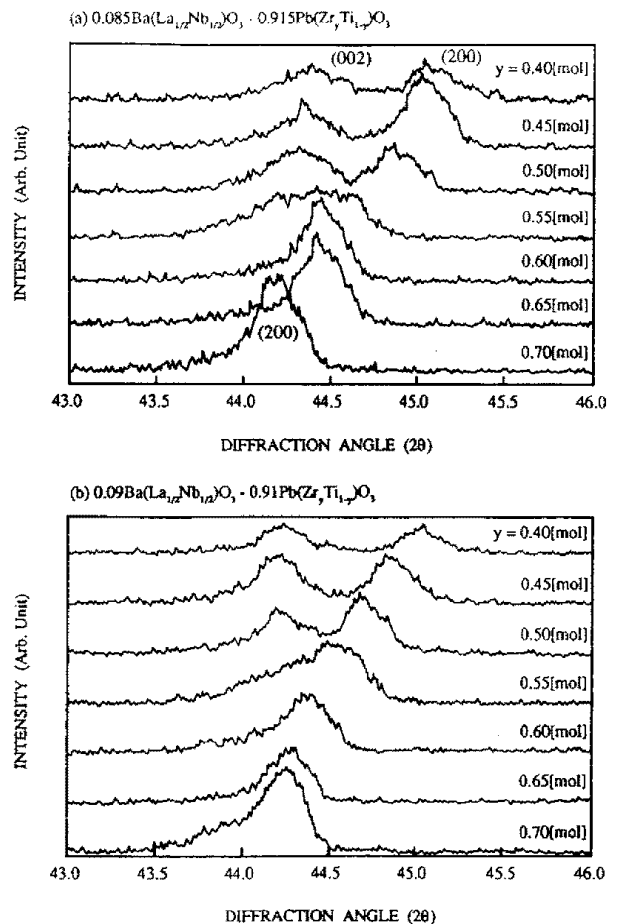


그림 1. $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 X-선 회절모양 ($2\theta=43^\circ \sim 46^\circ$)

피크가 발생하여 PbZrO_3 조성이 감소함에 따라 시편의 결정구조가 능면체정계에서 정방정계로 상전이됨을 알 수 있었다.¹¹⁾ 또한 PbZrO_3 조성이 55[mol.%]인 시편에서는 회절각의 폭이 넓은 것으로 보아 능면체정계와 정방정계간의 조성 변화 상경계(MPB)영역에 위치하여 두상이 공존하는 것으로 사료된다.

그림 2는 $0.09\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.91\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것으로 PbZrO_3 조성이 증가함에 따라 최대 유전상수를 나타내는 온도 부근에서 유전상수가 완만하게 변화하는 확산형 상전이(diffuse phase transition) 특성이 나타났다.⁸⁾ 확산형 상전이 특성은 단위격자의 팔면체 격자 자리(A, B-site)에 양이온이 불규칙적으로 치환됨에 따라 조성의 불균일성에 의해 상전이 온도 부근에서 유전상수가 분산되는 현상으로 특히 강유전 능면체정계상(FE_{nm})과 상유전 입방정계상(PE_{nm})이 공존하는 혼정영역에 근접한 조성에서 더욱 증가하는 경향을 보였다. 즉 혼정영역에 근접한 조성을 갖는 시편은 분역(domain)이 거의 존재하지 않는 매우 낮은 자발분극 상태에 있으며, 약간의 온도 상승에 의해서도 분역의 분극배열이 $71^\circ, 90^\circ, 109^\circ$ 및 180° 의 위상 반전을 하여 거시적으로 분극배열이 형성되지 않는 상유전상의 특성을 나타낸다. 반면 PbZrO_3 조성이 50[mol.%] 이하인 시편에서는 정방정계의 결정구조가 지닌 큰 내부변형력에 의해 2차 진성 상전이 특성이 나타났다.

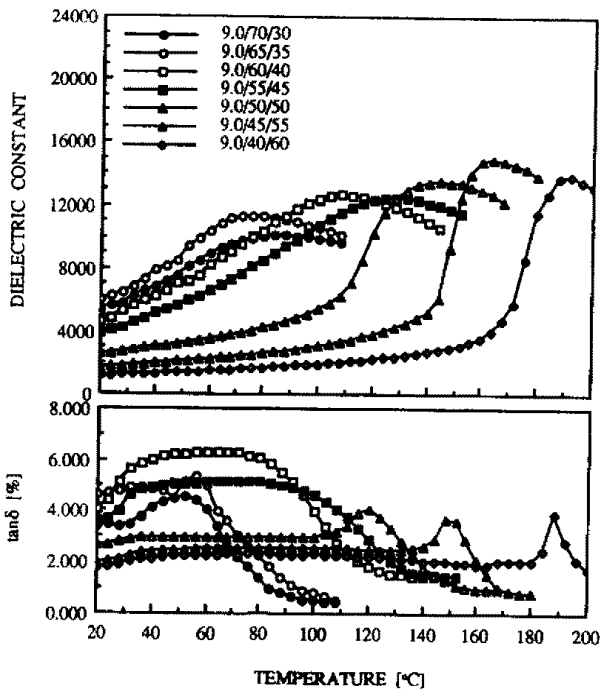


그림 2. PbZrO_3 조성을 달리한 $0.09\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.91\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실

그림 3은 $0.09\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.91\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의

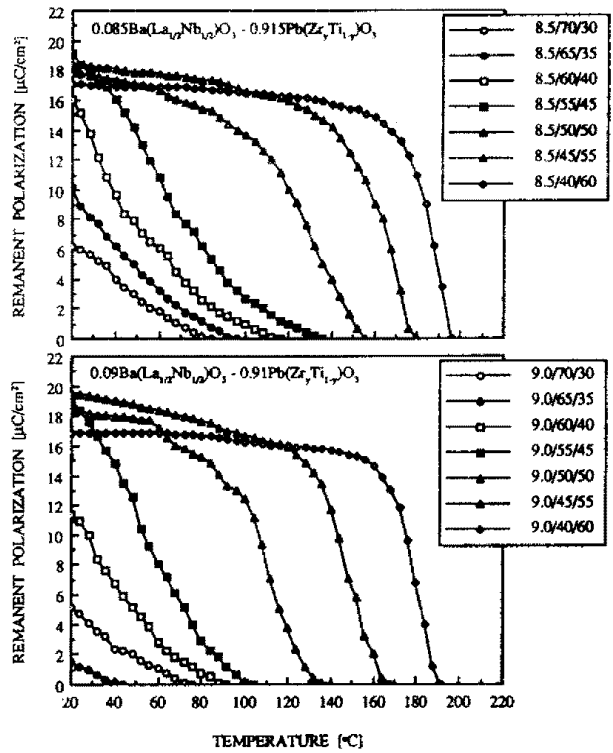


그림 3. $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 시편의 온도에 따른 잔류분극

온도에 따른 잔류분극의 변화를 나타낸 것이다. 상온에서 전계 인가에 의해 발생하는 분극현상은 강유전 분역들이 전계방향으로 배향된 결과이며, 전계를 제거할 경우 시편내에는 전계에 의해 생성된 변형력을 완화시키는 정도에 따라 고유한 잔류분극값이 존재한다. 이 때 온도가 상승하면 상유전상으로의 상전이에 의해 잔류분극은 감소하며, 최대 유전상수를 나타내는 큐리온도에서 0의 값을 갖는다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 정방정계상의 결정구조를 갖는 시편들의 경우, 결정격자 이방성에 의한 큰 내부 변형력에 기인하여 큐리온도 부근에서 잔류분극값이 급격히 감소하는 2차 진성 상전이 특성을 나타내었으나 혼정영역에 근접한 조성들의 경우에는 큐리온도 보다 낮은 온도에서 잔류분극값이 급격히 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 현상은 온도에 따른 유전상수의 변화에서 관찰한 바와 같이 결정이 지닌 열적 불안정성, 단위격자 자리에 양이온들의 불규칙적인 치환에 따른 조성의 불균일성 및 결정입계 부근에 존재하는 비극성영역들에 의한 유전장벽 효과(dielectric screening effect)에 기인한 것으로 생각된다.¹²⁾

그림 4는 혼정영역에 위치한 조성들의 상전이 특성을 보다 명확히 관찰하고자 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, y=0.65, 0.70$) 시편의 온도에 따른 상이전 및 유효분극률의 변화를 측정할 결과이다. 상온에서 전계방향으로 배향되어 있던 분역들이 온도 상승에 의해 열에너지를 공급받아 원래의 무질서한 분극상태로 이완됨에 따라 잔류분극 및 항전계

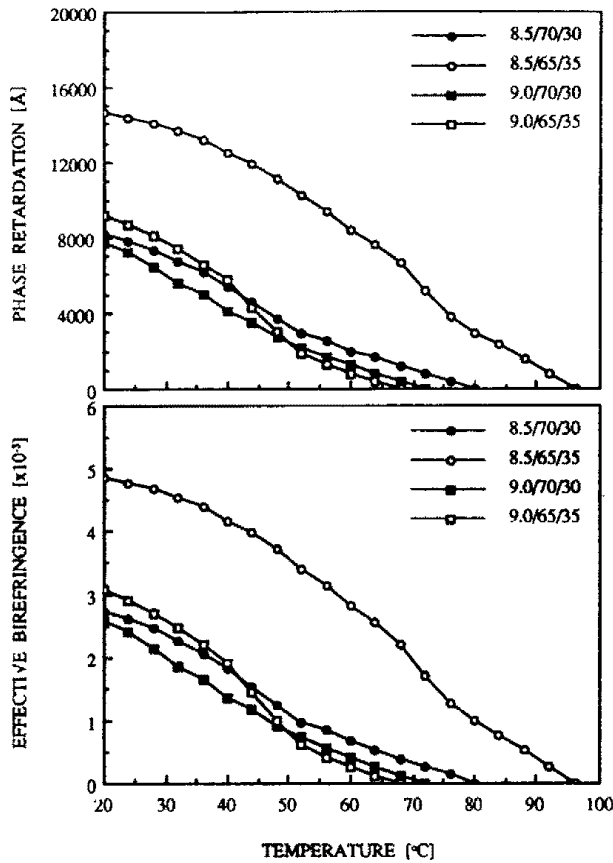
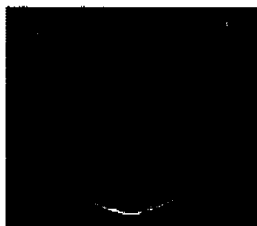


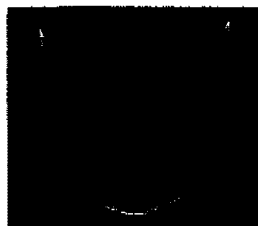
그림 4. $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, y=0.65, 0.70$) 시편의 온도에 따른 상지연 및 유효복굴절

은 감소하며, 분역의 자발분극 방향이 랜덤하게 배향되는 광학적 등방체의 특성을 나타낸다.¹²⁾ 따라서 온도가 상승할수록 광학적 등방체로의 상전이 발생하여 유효복굴절은 감소하였으며, 잔류분극 $P_r(T)$ 가 0이 되는 온도 부근에서 0의 값을 나타내었다.



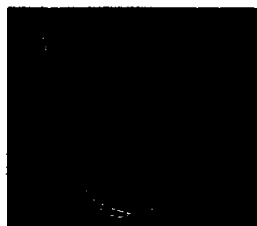
(a) 20[°C]

횡축(E): 1.91kV/cm/div, 종축(I): Arb. Unit



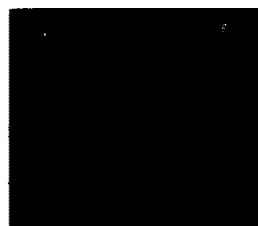
(b) 40[°C]

횡축(E): 1.91kV/cm/div, 종축(I): Arb. Unit



(c) 60[°C]

횡축(E): 1.91kV/cm/div, 종축(I): Arb. Unit



(d) 72[°C]

횡축(E): 1.91kV/cm/div, 종축(I): Arb. Unit

사진 1. BLN - PZT 9.0/70/30 시편의 온도에 따른 투과광량

사진 1은 BLN - PZT 9.0/70/30 시편의 온도에 따른 투과광량의 변화를 관찰한 것으로 온도가 상승함에 따라 잔류분극 및 항전계의 감소에 의해 투과광량의 이력현상은 감소하였으며, 잔류분극 및 항전계가 0이 되는 74[°C] 부근에서 이력현상이 완전히 제거됨을 관찰할 수 있었다.

표 1. $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, y=0.65, 0.70$) 시편의 상전이 온도

Composition	$K(T_{90})$	$P_r(T_{90})$	$\Delta n(T_{90})$	$R(T_{90})$
8.5/70/30	104	84	80	80
8.5/65/35	114	94	96	96
9.0/70/30	86	74	72	72
9.0/65/35	78	44	68	68

표 1은 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, y=0.65, 0.70$) 시편의 상전이 온도를 나타낸 것이며, 전조성에 대해 강유전-상유전의 상전이(FE-PE transition)가 발생하는 큐리온도 보다 낮은 온도에서 잔류분극 및 유효복굴절이 제거되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 1983년 A. E. Krumin¹³⁾가 보고한 전계 인가에 의해 형성된 장거리 질서(long-range order)의 강유전 β 상(phase)이 큐리온도 보다 낮은 온도에서 단거리 질서(short-range order)의 강유전 α 상으로 상전이하여 거시적 분극현상이 소멸됨에 기인한 것으로 생각된다.¹³⁾¹⁴⁾

4. 결 론

본 연구에서는 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=0.085, 0.09, 0.40 \leq y \leq 0.70$) 세라믹을 2단 소성법으로 제작한 후, 유전상수, 잔류분극, 투과광량, 유효복굴절 및 2차 전기광학계수의 온도의존성을 측정하여 조성에 따른 상전이 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PbZrO_3 조성이 증가함에 따라 확산형 상전이 특성이 발생하였으며, 특히 강유전 능면체정계상(FE_{hom})과 상유전 입방정계상(PE_{cubic})이 공존하는 혼정영역에 근접할수록 구조 및 조성의 불균일성에 의해 더욱 증가하였다.

2) $\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 고용량이 증가함에 따라 분역의 열적 이완현상이 증대하여 시편의 상전이온도인 큐리온도는 감소하였다.

3) 전계 유기 강유전 분역(field-induced ferroelectric domain)들의 열적 불안정성 및 α - β 상전이에 의해 잔류분극, 유효복굴절 및 2차 전기광학계수는 큐리온도 보다 낮은 온도범위에서 급격히 감소하였다.

참 고 문 헌

1. P. Gunter, "Electro-optical Effects in Dielectric Crystal", *Ferroelectrics*, Vol.75, pp.5~23, 1987
2. R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker Inc., pp.141~205, 1987
3. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker Inc., pp.371~492, 1987
4. G. H. Haertling, "Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electrooptical Applications", *Ceram. Bull.*, Vol. 49, pp.564~567, 1970
5. K. Miyauchi et al., "Transparent Ferroelectric Ba- and Sr-Doped Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.58, pp.157~158, 1975
6. G. H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications - A Review", *Ferroelectrics*, Vol.75, pp.25~55, 1987
7. G. H. Haertling, "Improving Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.54, pp.303~309, 1971
8. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, Vol.76, pp.241~276, 1987
9. A. E. Krumins, "Electronics Processes and Phase Transitions in Transparent PLZT Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics Letters*, Vol.1, pp.89~95, 1983
10. "IRE Standards and Piezoelectric Crystals", *Proc. IRE*, Vol.46, pp.764~778, 1958
11. C. G. F. Stenger et al., "Study of Phase Transitions and Properties of Tetragonal (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ceramics - I", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.41, pp.17~23, 1980
12. W. R. Salaneck, "Temperature-dependent ferroelectric domain alignment in PLZT ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol.43, pp.4468~4473, 1972
13. K. Carl et al., "Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT Ceramics", *Proc. IEEE*, Vol.61, pp.967~974, 1974
14. C. Michel et al., "Observation of field-induced microstructure in β -phase of 8/65/35 PLZT electro-optic ceramics", *Applied Physics Letters*, Vol.24, pp.559~562, 1974