

2단소성방법으로 제조한 PLZT 세라믹의 전기광학 특성

박창엽 · 강원구 · 위규진 · 정익재
연세대학교 전기공학과
(1987년 8월 12일 접수)

Electro Optic Characteristics of PLZT Ceramics Fabricated by Two Stage Sintering Method

Chang-Yub Park, Won-Koo Kang, Gyu-Jin Wi and Ik-Chae Chung
Dept. of Electronic Engineering, Yonsei University
(Received August 12, 1987)

요 약

조성영역 $La/Zr/Ti = X/65/35$ ($X = 5 \sim 10$ at. %)에서의 PLZT 세라믹을 2단소성방법에 의하여 제조하였으며, $La = 8$ at. % 이상에서는 매우 투명한 세라믹을 얻을 수 있었다. $La = 8$ at. %와 9 at. %의 사이에 유전상변이에 의한 전기적특성이 급격히 변화하고 P-E곡선의 형태가 뚜렷한 차이를 보이므로 그에 따른 전기광학 특성의 변화를 예견할 수 있었다. 8/65/35 시편의 복굴절율의 변화폭은 4.08×10^{-3} 이었으며, 9/65/35 시편의 pulse 전계 입력에 대한 광응답특성이 일치된 모양을 나타내므로 전계에 대한 시편의 도메인 스위칭이 일치함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

PLZT ceramics of composition $La/Zr/Ti = X/65/35$ ($X = 5-10$ at. %) were fabricated by two stage sintering technique.

Transparent PLZT ceramics were obtained in the composition above 8 at. % La.

Variations of electrooptic properties in the compositions between 8 at. % and 9 at. % La were able to be expected from the significant differences of P-E hysteresis curve and the changes of dielectric phase transition.

The range of birefringence of 8/65/35 specimen was 4.08×10^{-3} .

Domain switching of 9/65/35 specimen was agreed with the applied electric pulse because input pulse signal corresponds to optical pulse response.

1. 서 론

강유전세라믹은 전기적으로 제어가 가능한 산란

(scattering)과 복굴절(birefringence)의 광학적특성을 나타내므로 투명한 강유전세라믹은 전기광학소자로서의 응용이 가능하다.

1971년 Haertling 등¹⁾이 PZT계의 Pb 일부를 La로 제조한 투명 PLZT세라믹은 3 성분계 세라믹재료의 개발과 제조기술의 발달의 결합된 성과로서 단결정 전기광학물질의 세라믹화의 길을 열었다.

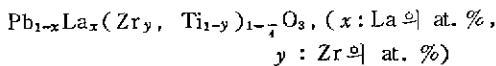
PLZT세라믹은 가시영역에서의 광투과가 우수하고, Zr/Tr 및 La의 변화에 의하여 나타나는 전기광학특성이 다양하게 조절되므로 광 shutter, 광전압 sensor 등으로 다양한 응용이 가능하여 연구대상으로 주목 받고있다.²⁾ PLZT세라믹의 전기광학특성은 광투과도와 그 전기적특성에 크게 좌우되므로 먼저 광투과도를 높이는 제조방법과 그 전기적특성에 관한 연구가 선행되어야 한다. 세라믹의 투명화를 위해서는 기공의 제거에 의한 치밀화가 필수적이며 이를 위하여 여러가지의 제조공정이 연구되고 있다. 그동안 O₂ 및 진공중에서의 장시간 hot press 방법^{3), 4)}, O₂ 중에서의 PbO 분위기 소성방법⁵⁾과 HIP 방법⁶⁾ 등이 개발 되었으나 경제성, 분위기, 시편 및 mould의 파손등 각각의 문제점은 내포하고 있다. 1976년 Okazaki 등이 hot press 방법과 분위기소성방법을 결합시킨 2 단소성방법⁷⁾을 개발하여 공정의 어려움과 투명도 및 경제성을 개선하였다.

따라서 본 연구에서는 진공분위기에서 짧은시간 hot press 한 후에 장시간의 PbO 분위기 소성을 한 2 단 소성 (two stage sintering) 방법으로 투명한 PLZT세라믹을 제조하였으며, 제조된 시편의 미세구조와 전기적 광학특성을 조사해 보았다. 또한 이를 바탕으로 제조된 시편의 전기광학특성을 측정하여 전기광학소재로의 응용가능성을 타진해 보았다.

2. 실험

2-1. 시편 제조

본 연구에서는 PLZT의 상온의 상평형도에서¹⁾ morphotropic 상경계에 근접하여 전기광학특성의 변화가 다양하고, 광투과도가 우수한 La/Zr/Ti = X/65/35 (X = 5 ~ 10)의 조성영역을 선택하여 다음의 조성식



에 의하여 PbO (99%), ZrO₂ (99.9%), TiO₂ (99%), La₂O₃ (99.99%)를 시료로 사용하여 2 단소성 방법에 의하여 시편을 제조하였다. 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO의 보충 및 시편의 치밀화를 위한 액상 (liquid phase)을 만들기 위하여 8 at. %의 excess PbO를 첨가하였다.

PLZT 분말은 산화물 혼합(Mixed Oxide) 방법으로

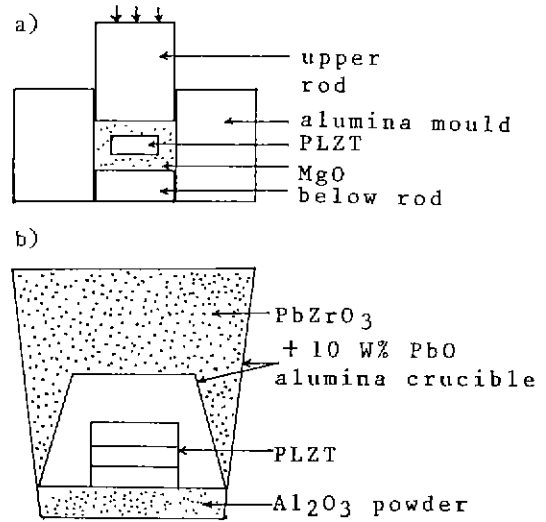


Fig. 1. a) Alumina mould for hot press. b) Crucible for sintering.

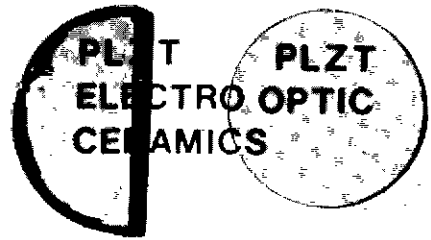


Fig. 2. Transparent PLZT ceramics (9/65/35).

제조 하였으며, 분쇄배도 사용된 acetone을 완전히 증발시키고 분말의 균일성을 높이기 위하여 850 [°C]에서 2 시간과 700 [°C]에서 30 분의 2 회 하소를 하였다.

하소된 분말을 300 [kg/cm²]의 압력으로 30*15[mm] 크기의 시편을 성형하여 alumina mould 속에 넣고, 100 mesh 로 걸른 MgO 분말을 이형제로 사용하여 시편주위를 완전히 채우고 1150 [°C]에서 200 [kg/cm²]의 압력으로 1 시간 동안 진공 hot press 하였다. 사용된 hot press 장비는 진공 및 분위기 조절이 가능한 NISHIMURA GOGYO (NPH - 10 T) 체플이였으며, hot press 중의 진공도는 10⁻³ [Torr]이고 진공 hot press 후 시편의 흑화방지를 위하여 20 분동안 공기중에서 annealing 하였다. mould 속의 시편은 Fig. 1 (a)와 같으며, hot press 된 시편을 Fig. 1 (b)와 같은 이중의 alumina 도가니 속에 넣고 분위기용 분말로 도가

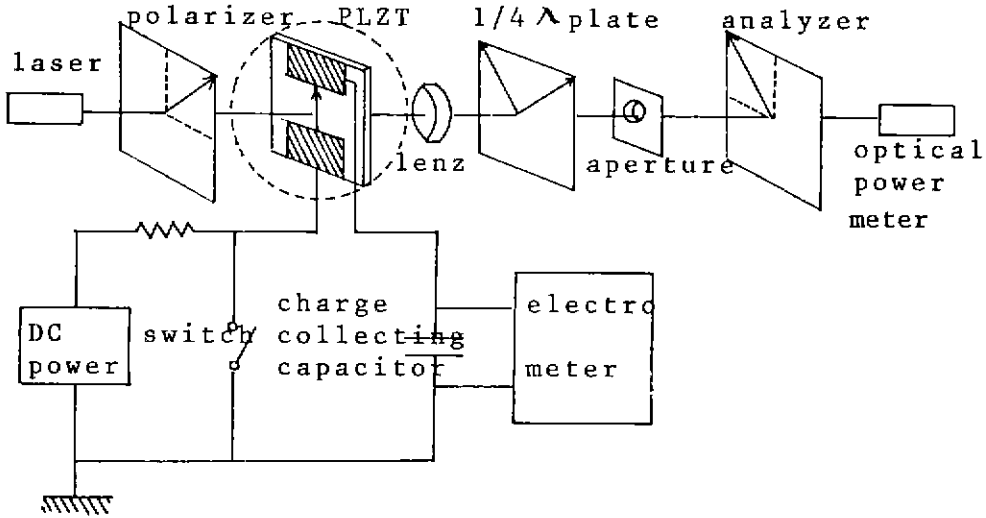


Fig. 3. Circuit and optical alignment for measuring electrooptic characteristics.

니 사이를 채운 후에 1250 [°C]에서 40 시간 이상 소성하여 시편을 제조하였다.

제조된 시편을 diamond saw로 얇게 잘라서 0.05 [μm]의 Al_2O_3 분말로 최종 polishing 한 투명 PLZT 세라믹은 Fig. 2와 같다.

2-2. 측정

Hg 측정방법에 의하여 시편의 밀도를 구했으며, Spectrophotometer (U. V. -240, shimadzu)를 사용하여 두께 0.2 ~ 0.25 [mm] 정도의 polishing 된 시편의 0.2 ~ 0.9 [μm]의 파장영역에서 광투과율을 측정하였다. 외부영향에 의한 시편의 미세구조 변화를 조사하기 위하여 열적에칭 또는 화학적에칭한 시편의 그레인 및 도메인의 변화를 전자현미경 (SEM, $\times 3000$)으로 관찰하였다. 시편의 전기적특성의 측정을 위하여 0.5 \times 5 \times 5 [mm] 크기의 시편의 양면에 silver paste를 바로 600 [°C]에서 10분간 열처리하여 전극을 부착하였으며, 동시에 시편은 완전히 열적소극 (thermal depoling)되었다. 1 KHz의 LCR meter [GW-2430]를 사용하여 온도변화에 의한 capacitance 및 DF (dissipation factor)의 변화를 측정하여 유전상수 K와 curie 온도를 구하였으며, Spectrum analyzer [TR-4172, Takeda Riken]를 사용하여 전기기계 결합계수 K_p 와 기계적 품질계수 Q_m 를 측정하였다.

강유전성과 전기광학특성을 판단할 수 있는 large signal 전기적특성인 P-E hysteresis 곡선을 Sawyer-Tower 회로²⁾를 사용하여 60 [Hz]의 주파수에서 Oscilloscope로 관찰하였으며, 온도변화에 의한 P-E

hysteresis 곡선의 변화를 관찰하였다. 전기광학특성을 조사하기 위하여 Fig. 3의 원안의 시편 모양 같이, Ag 전극을 증착시켜 photolithography 방법으로 만든 단일 gap 링모드형 시편을 제작하여 회로부분에서 switch로 전계를 가하거나 또는 분극시키는 방법으로 전계의 양 및 방향을 조절하여 도메인을 변화시키고, 변화된 도메인의 양만큼 광축으로 작용하게 하였다. 이렇게 전기적으로 변화한 시편에 Fig. 3의 광학배열에서 He-Ne Laser ($\lambda = 6328$ [Å])을 입사광원으로 하고 1/4 λ plate를 보상기로 사용한 Senarmont 방법³⁾으로 8/65/35 시편의 복굴절율의 변화를 측정하였으며, 9/65/35 시편의 전계에 따른 출력광특성을 Oscilloscope로 관찰하였고, pulse 전계입력에 대한 광응답특성을 측정하여 광 shutter에의 기능성을 조사하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

먼저 짧은 시간의 진공 hot press를 통하여 시편의 큰기공들은 제거되고 액상을 형성하지만 excess PbO에 의한 붉은색의 액상이 그레인 내부 및 경계에 남아 있으므로⁴⁾ Fig. 4와 같이 이론밀도에 가깝게 밀도가 높으나 불투명하였으며, Okazaki 등에⁵⁾ 의하면 hot press 후 시편에 잔류한 미세기공들이 장시간의 분위기소성 초기에 액상과 함께 증발되고, 이후에 그레인의 성장이 이루어지므로, Fig. 5와 같이 분위기소성의 시간이 길어짐에 따라 액상의 증발로 밀도는 감소하지만 흡수 및 산란의 원인이 되는 액상 및 잔류기공

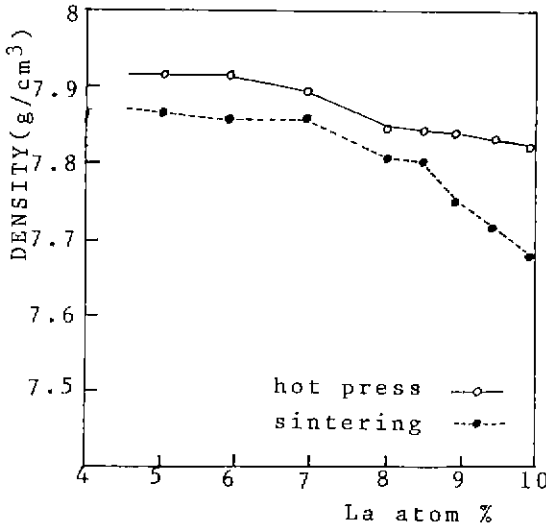


Fig. 4. Density as a function of La content.

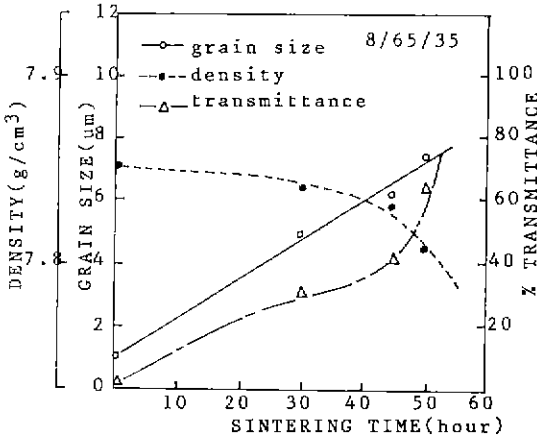


Fig. 5. Grain size, density and transmittance variation as a function of 8/65/35 specimens sintering time.

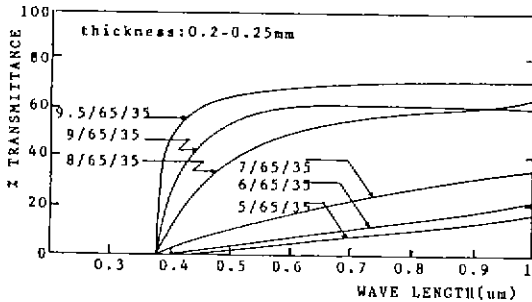


Fig. 6. Light transmittance as a function of wave length.

의 감소로 광투과율은 증가하고 그래인의 성장도 이루어졌다. Fig. 4에서 La의 증가에 따라 시편의 밀도가 감소함은 Pb^{+2} 와 치환하는 La^{+3} 의 양이 증가함에 따라 전하보상을 위한 Pb의 증발로 인하여 vacancy가 증가하고, Pb와 La의 원자량의 차이(Pb: 207.2, La: 138.9055)로 인한 중량의 감소에 의한 때문으로 사료된다. PLZT세라믹의 가장 중요한 광학적특성은 광투과도이다 각 시편의 polishing의 정도 및 두께의 차에 따라 약간의 차이는 있었으나 측정된 광투과율은 Fig. 6과 같다. La의 증가에 따라 투과율도 증가하였으며, 특히 9.5/65/35 시편에서 70%정도의 투과율을 나타냈다. 투명세라믹의 광투과도는 다음의 식

$$I/I_0 = (1-R)^2 e^{-\beta t}$$

I_0 : 입사광량, I : 투과광량, R : 반사율

β : 감쇄계수, t : 시편두께

로 표시하며, R 은 시편의 반사에 의한 외부손실이고, β 는 시편의 물질의 조성 및 조직에 기인한 광흡수와 산란등의 내부감쇄 요인이다. 광의 수직입사시 Fresnel 법칙에 의하여 전면반사율을 고려할때 $R_{min} = (n-1)^2 / (n+1)^2$, 다중반사까지 고려할때 $R_{max} = (n-1)^2 n^2 + 1$ 이며, 굴절률 n 은 PLZT의 조성에 따라 변화하고 가시영역의 광파장에서 약간의 dispersion을 보이지만¹⁰⁾ La의 양 보다는 주로 Zr/Ti의 비에 영향을 받으므로²⁾ 65/35 조성의 PLZT의 $n = 2.5$ ¹¹⁾로 하면 R 의 계산값은 최소 18.4[%]에서 최대 31[%]로 되며 그 평균값을 25[%]로 가정할 수 있다. 따라서 9.5/65/35는 외부요인을 제외하면 95[%] 정도의 투과율을 나타내며 5[%]정도가 내부요인 β 에 의하여 감쇄한다. La가 감소함에 따라 β 에 의한 감쇄가 증가에 의한 산란 때문으로 사료된다. 특히 8/65/35 이상의 시편에서 광투과율이 높았으며 이때 짧은 파장영역에서의 투과율이 현저히 향상되어 9.5/65/35 시편의 광파장 0.4 [μm]에서의 투과율은 50% 정도로 Haertling 등이 O_2 hot press 방법으로 제조한 시편과 거의 비슷하였다.

짧은 파장 영역으로 갈수록 투과율이 급속히 감소하며, Haertling¹¹⁾에 의하면 이는 기공 내표면의 PbO에 의한 흡수 및 미세기공에서의 산란이 원인이라고 하였으며, 따라서 본 2 단소성으로 제조한 시편의 짧은 파장영역에서의 투과율의 향상은 잔류 PbO 및 미세기공이 제거된 때문으로 사료되며 시편의 색깔도 거의 무색에 가까웠다. 광의 원전흡수가 시작되는 기초흡수단(fundamental absorption edge)은 대체로 0.37 [μm]였으나 투과율이 떨어지는 6/65/35 시편은 0.4 [μm]

5/65/35 시편은 0.45[μm] 이후에 실세적인 광투과가 시작하였다. 시편의 두께가 얇아짐에 따라 기공 및 그레인 경계층 등의 광산란 요인의 감소로 Fig. 7 과 같이 투과율이 증가하였으며 짧은 파장영역에서의 투과율 향상폭이 컸고 두께가 3.24[mm]로 가장 두꺼운 9.5/65/35 시편의 기초흡수단은 0.39[μm]에서 나타났다.

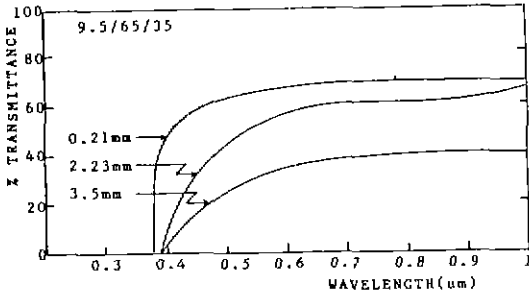


Fig. 7. Light transmittance as a function of 9.5/65/35 specimens thickness and wavelength.

전자현미경으로 관찰한 8/65/35 시편의 미세구조는 Fig. 8 (a)와 같이 기공이 거의 없고 치밀한 육각형 모양의 그레인들이 균일하게 분포되어 있으나 그레인 내부의 구조는 알 수 없었다. 따라서 Fig. 8(a)의 시편을 화학적 에칭한 결과 Fig. 8 (b)와 같이 그레인의 내부에 약간씩의 도메인들이 드물게 눈에 띄고 있으나 극히 미미한 상태이며 이로 미루어 열적소극 된 시편은 상온에서 자발분극이 발달되지 못하여 광학적으로 거의 등방성(isotropic)이라고 할수 있다. 다른 조성의 시편의 관찰에서도 거의 비슷한 결과를 보였다.

시편의 가공 등에 의하여 외부 stress 가 가해진 후에 화학적 에칭한 시편은 Fig. 8 (b)보다 훨씬 증가한 도메인들이 Fig. 8 (c)와 같이 그레인 경계에 관계없이 무질서하고 자유롭게 형성되어 있었다. 이러한 도메인은 8/65/35 이하의 시편에서도 관찰할 수 있었으나 그 이상의 시편에서는 Fig. 8 (c) 처럼 발달하지 못하고 Fig. 8(b)에 가까운 결과를 보였다. 외부 stress 에 의한 도메인의 증가는 잔류분극의 증가로 광학적으로 이방성(anisotropic)을 띠지만 stress 방향이 일정

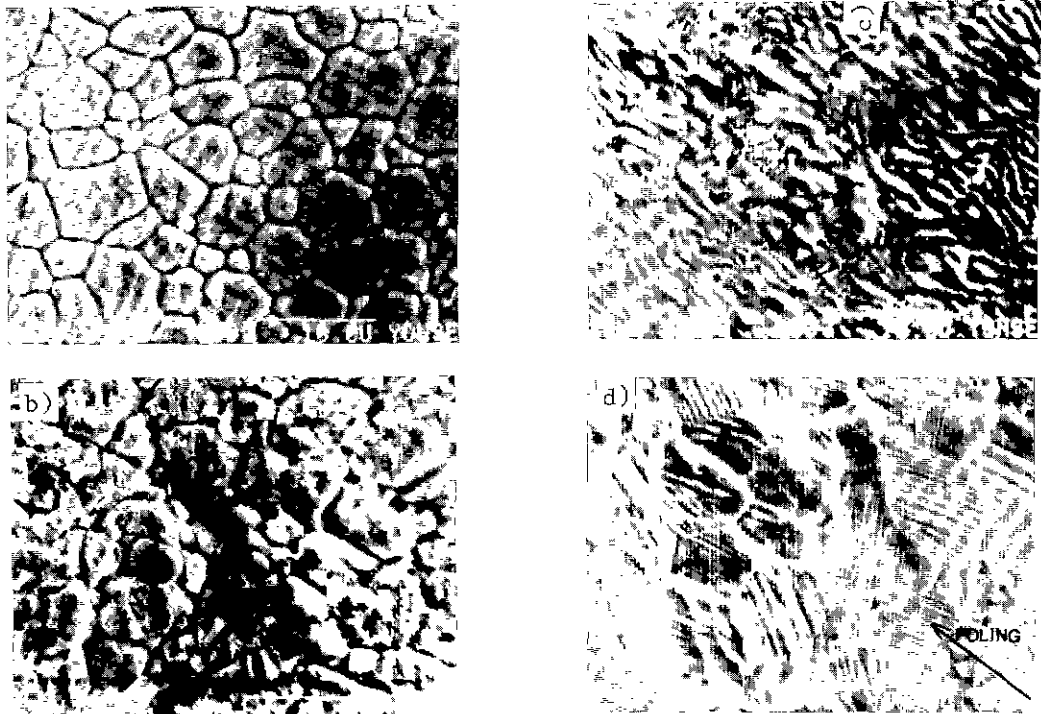


Fig. 8. Microstructure of 8/65/35 specimen.
 a) thermally etched b) chemically etched after thermal etching
 c) chemically etched after external stress d) chemically etched after poling

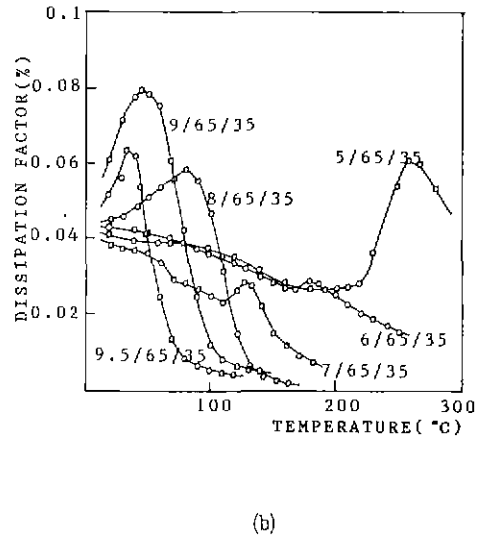
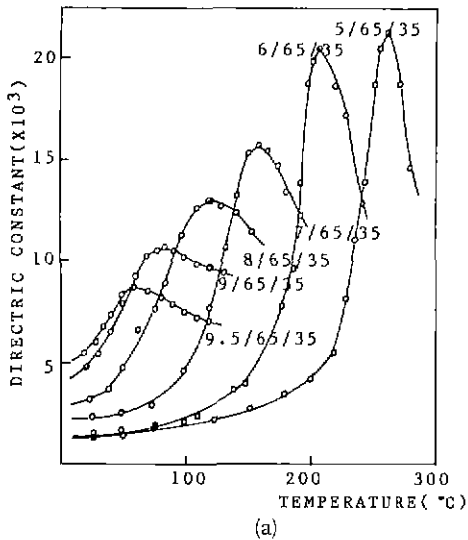


Fig. 9. Temperature dependence of a) dielectric constant and b) dissipation as a function of La content.

하지 않으면 산란의 원인이 된다. 9/65/35 이상의 시편은 이러한 외부영향에 의하여 잔류도메인이 생성되지 않으므로 산란의 요인이 줄어들어 상온에서 높은 투과율을 나타내게 된다. Fig. 8(c)에서 도메인들이 어느 정도 방향성을 나타내는 것은 시편의 가공시의 연마방향 때문으로 사료된다.

Fig. 8(d)는 시편의 면과 평행방향으로 20 [KV/cm]의 DC전계를 가하여 30분간 분극한 후 화학적 에칭한 시편으로 각 그래인을 경계로 도메인 들이 흑색의 직선 줄무늬로 질서있게 배열되어 있으며, 180° 및 90° 이동에 의하여 도메인이 시편의 분극방향과 반드시 일치하지는 않으나 전체적으로 방향을 형성하고 광학적으로는 이방성이 되어 광축으로 작용한다. 이렇게 전계에 의하여 도메인을 제어할 수 있고, 따라서 그 양만큼의 전기광학특성을 나타내게 된다.

Fig. 9는 온도에 따른 유전상수 K 및 DF (dissipation factor)의 변화로서 유전상변이 현상을 보여주고 있다. Fig. 9(a)에서 La가 증가함에 따라 K의 peak 온도 (curie 온도)가 점차 낮아지고 K의 peak 값도 감소하였다. 또 K의 peak대역이 점점 넓어졌으며, 상온에서의 K값은 5/65/35 시편에서 1085였으나 점차 증가하여 9.5/65/35 시편에서 5160으로 큰폭의 증가를 보였다. 이는 Zr/Ti = 65/35 영역에서는 La가 증가함에 따라 강유전성이 점차 약화되어감을 나타내는 것이며, 광학적으로도 La의 증가가 광학이방성을 약화시켜 Fig. 7과 같이 투과율이 상승하는 요인이 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9(b)에서 DF의 peak 온도도 K와 마찬가지로 La의 증가에 따라 점차 낮아졌으며 그 때의 peak 값은 0.03 ~ 0.08의 범위에서 La의 증가에 따라 감소하다가 다시 증가하는 주기적인 변화를 보여 일정치 않음을 나타내었다.

K와 DF의 peak 온도의 관계는 5/65/35 시편에서는 똑같이 260 [°C] 근방에서 나타났으나 La가 증가함에 따라 K와 DF의 peak 온도가 일치 하지 않고 DF의 peak 온도가 더 낮은 온도에서 나타났으며 Fig. 10과 같이 두 peak 온도간의 차이가 점점 벌어지는 경향을 보였다.

DF의 peak 온도는 도메인에 관련된 것으로 peak 온도 아래의 도메인 상태와 peak 온도 위의 도메인이 존재하지 않는 상태사이에서 계기의 AC신호에 의한 주기적인 이동이 나타나며, DF peak 온도 이하에서는 AC신호의 영향으로 도메인 switching 현상이 일어나며 따라서 높은 유전손실(DF)을 나타낸다. 따라서 DF의 peak 온도 아래의 강유전영역과 K의 peak 온도 이상의 상유전영역 사이에서 Fig. 10과 같이 빗금친 영역이 존재하며 이영역에서는 높은 K값과 낮은 DF의 값을 나타낸다. Jaffe는 이같은 유전적성질을 보이며 압전 응답을 나타내지 않고 거의 임방정계에 유사한 영역을 AFE (antiferroelectric) 영역이라고 하였으며¹²⁾ O'bryan 등은 이를 준강유전¹³⁾ 영역이라고 하였다. 시편을 분극하면 자발분극의 발달로 K와 DF의 peak 값이 더 증가하나 본 연구에서는 확인하지 못했다. Fig. 11은 La의 양에 따라 분극한 시편의 전

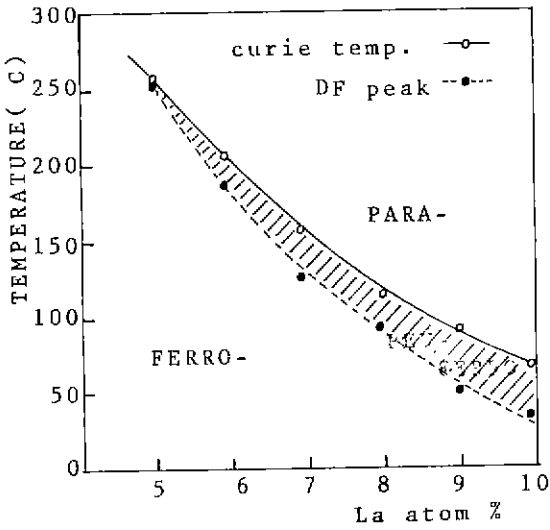


Fig. 10. Phase relations as a function of temperature and La content.

기기계 결합계수 k_p , 기계적 품질계수 Q_m 의 변화 및 상온에서의 유전상수 K , 큐리온도 T_c 의 변화를 나타내었다. k_p 는 La의 증가에 따라 점진적으로 증가하여 8.5/65/35 시편에서 0.623으로 가장 높았으나 이후에 급격한 감소를 보여 9/65/35 이상의 시편에서 거의 0을 나타냈으며 Q_m 도 8/65/35 이후에 급격한 감소를 보였다. 이는 시편의 미세구조에서도 알 수 있듯이 stress나 전계를 제거한 후에는 도메인이 사라지고 거의 잔류하지 않기 때문이며, $Zr/Ti = 65/35$ 인 영역에서의 삼방정계인 강유전영역과 입방정계인 상유전영역의 사이의 상경계가 $La = 8 \sim 9$ at. % 사이에 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 상온에서의 K 역시 8.5/65/35 이후는 완만한 증가였으며, T_c 는 La의 증가에 따라 선형적으로 감소함을 보였

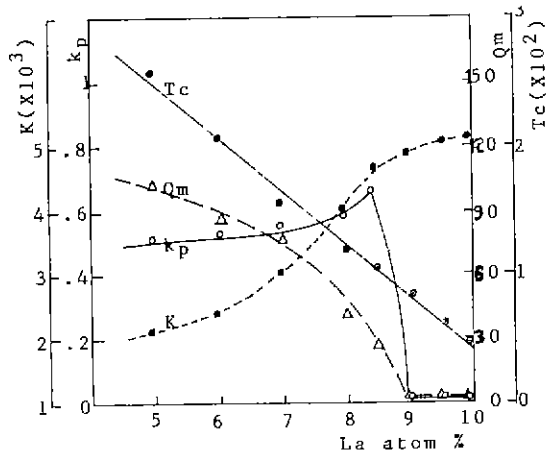


Fig. 11. Planar coupling, dielectric constant, curie temperature and mechanical quality factor as a function of La content.

다. 이러한 Fig. 11의 결과들은 Haertling¹³ 등 및 Okazaki¹⁴ 등의 결과와 거의 일치하였다.

강유전성의 근거가 되며 그에 따른 시편의 전기광학 특성을 결정하는 P-E hysteresis 곡선은 8/65/35 시편에서 Fig. 12(a)와 같이 포화잔류분극 P_{SR} 이 크고 따라서 광메모리 특성을 나타내는 곡선을 보였으며, 8/65/35 이하의 시편에서도 동일한 형태의 곡선을 나타냈다. 9/65/35 시편에서는 Fig. 12(b)와 같이 P_{SR} 과 항전계 E_c 의 hysteresis 폭이 줄어서 2차 전기광학특성을 나타내는 slim 형태의 곡선을 보였으며, La가 증가함에 따라 hysteresis는 점차 사라지고 선형에 가까운 상유전체의 특성을 보였다.

각 시편에서 측정된 E_c , P_{SR} , 및 포화분극 P_s , 그리고 P_{SR}/P_s 의 Table 1과 같다. Table 1에서 P_{SR} 과 P_{SR}/P_s 의 비가 8.5/65/35 시편을 경계로 뚜렷

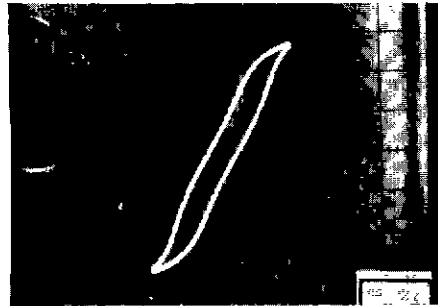
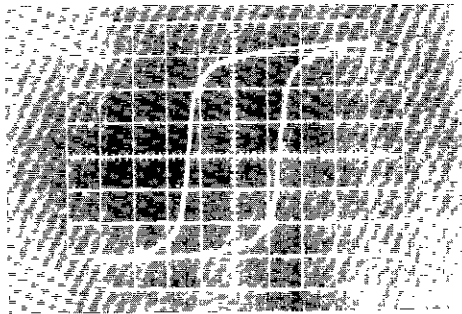


Fig. 12. P-E hysteresis curve at room temperature
X axis : 3.15 KV/cm/div. Y axis : 10.43 $\mu C/cm^2$ /div.

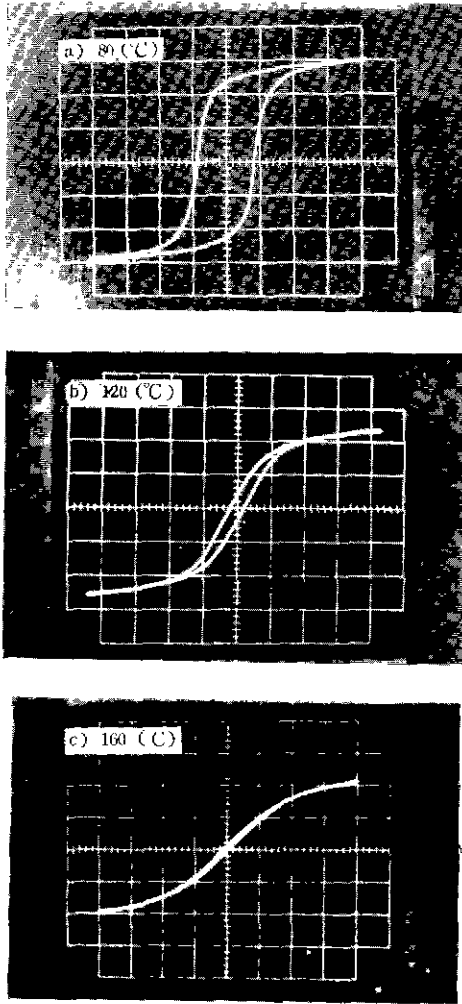


Fig. 13. P-E hysteresis curve with increasing temperature.

Table 1. Coercive Field, saturation remanent polarization and saturation polarization of specimens at room temperature.

시 편	항전계 E_c (kV/cm)	포화잔류분극 $P_{SR} (\mu C/cm^2)$	포화분극 P_s ($\mu C/cm^2$)	$P_s/P_{SR}(\%)$
5/65/35	6.74	35	42	84
6/65/35	5.63	32.6	37.5	87
7/65/35	4.95	31.22	37.5	83.3
8/65/35	4.23	29.19	34.5	85
8.5/65/35	4.095	17.73	26.08	68
9/65/35	1.26	6.26	28.16	22.2
9.5/65/35	0.95	3.13	29.2	10.72
10/65/35	0.63	2.09	15.65	13.4

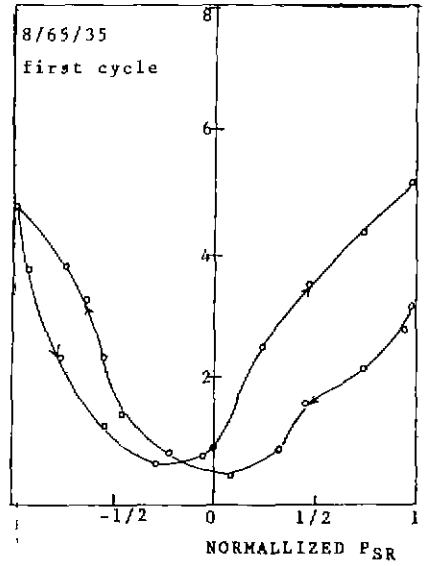


Fig. 14. Birefringence as a function of remanent polarization.

이 구분되므로 8/65/35 이하의 시편은 광메모리특성을 나타내며 9/65/35 이상의 시편은 E_c 와 P_{SR} 이 적고 전제상태의 전계유기분극(field enforced polarization) P_s 를 이용할 수 있는 2차전기광학특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. P-E hysteresis 곡선의 온도 특성을 통해서도 유전 상변이 현상을 관찰할 수 있었다. 상온에서 P-E 곡선이 Fig. 12 (a)와 같은 8/65/35 시편의 온도를 상승 시키면서 관찰한 결과는 Fig. 13과 같다.

온도상승에 따라 곡선의 hysteresis는 점차 줄어들고 있으며 curie 온도인 120 [°C] 근방에서 Fig. 13 (b)와 같이 거의 선형에 가까우나 E_c 와 P_{SR} 이 완전히 사라지지 않고 160 [°C] 근방에 이르러서야 비로소 hysteresis가 사라지고 완전한 선형곡선을 나타냈다. 다른 조성의 시편에서도 비슷한 양상을 나타내었다.

전기광학특성의 관찰을 위하여, 광투과율이 높고 P-E hysteresis 곡선에서 광메모리 특성과 slim 특성의 뚜렷한 차이를 보이는 8/65/35, 9/65/35 시편을 선택하였으며, 8/65/35 시편의 잔류분극에 따른 복굴절율은 Fig. 14와 같이 좌우대칭에 가까운 나비모양의 hysteresis를 보였다. 그림의 우측에서 나타나는 측정의 시작과 끝이 일치하지 못하고 벌어진 것은 최초의 분극과 역방향의 분극시 분극시간과 양의 조절이 정확치 않아 나타나는 P_{SR} 의 차이에 기인된 것으로 사료된다. 따라서 그림의 좌측에서 측정된 최대복굴절율

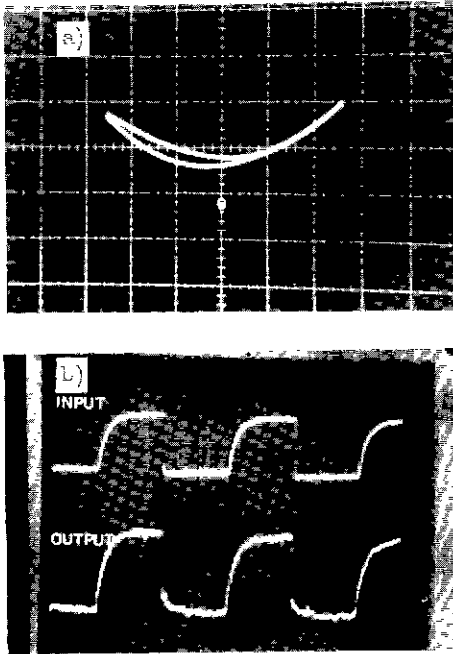


Fig. 15. Light intensity as a function of electric field (9 / 65 / 35).

a) AC response

X축 : 2 [KV/cm/div.]

Y축 : Arb. unit

b) pulse response

switching speed : 20 [ms]

input : 300 [V/cm/div.]

output : Arb. Unit.

은 4.9×10^{-3} 이었고, 최소복굴절률과의 차인 복굴절률의 변화폭은 4.08×10^{-3} 로서 Fig. 3과 같이 편광기와 분광기의 광축이 서로 직교하는 경우 투과광량은

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\Gamma \kappa}{\lambda} \right),$$

I_0 : 입사광량, Γ : 광로차, λ : 입사파장과 같이 광로차 Γ 의 영향을 받으며 Γ 은

$$\Gamma = \Delta n \cdot d$$

Δn : 복굴절률, d : 시편의 두께

로 복굴절률 Δn 과 시편의 두께 d 의 영향을 받아서 투과광량이 최대-최소(ON-OFF)의 형태로 메모리 된다.

다음에 9/65/35 시편의 전계에 따른 투과광량의 변화 측정을 위하여, Fig. 3의 측정 장치에서 보상각이 필요없으므로 $1/4 \lambda$ 판을 사용하지 않았으며 측정결

과는 Fig. 15 (a)와 같다. 최대전계에서 최대의 투과광량을 나타냈으며 전계가 0일때 투과광량이 현저히 감소됨을 알 수 있다. 투과광량에 관한 식은 앞에서의 같이 \sin 식에 따르며, 따라서 Fig. 15(a)와 같은 모양의 hysteresis를 보였으나 hysteresis는 훨씬 줄어듬을 알 수 있다. 이는 9/65/35 시편의 P-E 곡선이 slim 형태인 것과 관련이 있다. 입력신호를 AC신호 대신 pulse를 가하던 도메인의 switching 현상을 좀더 명확히 알 수 있고 이를 광 shutter에도 응용할 수 있다. Fig. 15(b)는 위쪽의 pulse duration 20ms/div. 인 입력에 대한 출력 광 pulse 응답 특성이다. 입력에 대한 출력의 응답특성은 거의 비슷하므로 도메인 switching이 pulse switching과 동시에 이루어진다고 볼 수 있으나 실제 도메인의 switching 속도는 100 [μ s] 정도로¹⁴⁾ 입력 pulse의 switching 속도와 수광소자의 switching 속도를 좀더 높이는 기술상의 문제점과 전압의 증가시 시편의 파손이 우려되어 최대투과광량을 나타내는 전압인 $V_{\lambda/2}$ 를 (half lambda voltage)을 측정하지 못함이 문제점으로 지적되었다. 8/65/35 시편에서는 첫분극 후에 역전계에 의한 도메인 이동이 쉽지 않아 도메인에 의한 산란의 생겨서 Fig. 15와 같은 결과를 얻을 수 없었다.

4. 결 론

La/Zr/Ti = X/65/35 (X = 5 ~ 10 at.%)의 조성영역에서 제조한 PLZT 세라믹의 전기적특성과 그에 따른 전기광학특성이 결과는 다음과 같다.

(1) 2 단소성방법 (1 단계 : 진공 hotpress, 2 단계 : 분위기소성)에 의하여 치밀하고 광투과도가 우수한 시편을 제조하였으며, 특히 La = 8 at. [%] 이상의 투과율을 나타냈다.

(2) La = 8 at. [%]와 9 at. [%]의 사이에 강유전 및 상유전의 상경계영역이 존재하므로 도메인에 의한 이방성과 등방성의 관계 및 P-E 곡선에서의 광메모리 형태와 slim 형태의 특성이 확실히 구별 되었으며, 유전상면이에 의하여 k_p 및 Q_m 의 급격한 변화를 보였다.

(3) 8/65/35 시편의 진류분극에 의한 복굴절률 및 9/65/35 시편의 전계에 의한 투과광량의 변화는 대체로 같은 모양의 곡선을 나타냈으며, 9/65/35 시편에서 hysteresis가 훨씬 줄어 P-E 곡선에서의 변화와 같은 양상을 보였다. 9/65/35 시편의 광 pulse 응답 특성에서도 pulse에 의한 도메인 switching이 거의 일치하므로 광 shutter에의 응용 가능성을 보였다.

REFERENCE

1. G. H. Haertling, C.E. Land, "Hot-pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1-11 (1971)
2. C.E. Land, P.D. Thacher and G.H. Haertling, *Applied Solid State Science Vol. 3* 137-233 (Academic Press, New York, 1974)
3. R.H. Dungan, G.S. Snow, "Hotpressing Large Diameter PLZT Electrooptic Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 781-784 (1977)
4. G.S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 91-96 (1973)
5. K.H. Hardtl, "Gas Isostatic Hotpressing without Molds," **54**, 201-207 (1975)
6. K. Okazaki, I. Ohtsubo and K. Toda, "Electrical Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two Stage Processing," *Ferroelectrics*, **10**, 195-197 (1976)
7. C.B. Sawyer, C.H. Tower, "Rochells Salt as a Dielectrics," *Phys. Rev.*, **35**, 269-273 (1930)
8. E.E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, 150-185 (John Wily & Sons, New York, 1979)
9. K. Carl, K. Geisen, "Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT Ceramics," *Proc. IEEE*, **7**, 967-974 (1973)
10. C.J. Kirkby, "Dispersion of Optical and Electrooptic Properties of Hot-pressed PLZT Ceramic Materials," *Ferroelectrics*, **7**, 157-159 (1974)
11. G.H. Haertling, "Improved Hot-pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 303-309 (1971)
12. B. Jaffe, "Antiferroelectric Ceramics with Field-enforced Transitions: A New nonlinear Circuit Element," *Proc. IRE.*, **49**, 1264-1267 (1961)
13. A.H. Meitzler, H.M. O'Bryan Jr., "Polymorphism and Penferroelectricity in PLZT Ceramics," *Proc. IEEE.*, **61**, 959-966 (1973)
14. O.H. Herris Jr., J. T. Cutchen, "Compositional Dependence of Electrical and Electrooptic Characteristics of X/65/35 PLZT Ceramics for X from 8.0 to 10," *Ferroelectrics*, **10**, 175-179 (1976)
15. J.R. Maldonado, A.H. Meitzler, "Ferroelectric Ceramic Light Gates Operated in a Voltage Controlled Mode," *IEEE. Trans. E.D.*, ED17, 148-157 (1970)