

투명 PLZT 세라믹스의 광 셔터 특성

Optical Shutter Characteristics of
PLZT Ceramics

강 원 구

한국전력공사 기술연구원 배전연구실
선임연구원

1. 서 론

투명한 단결정 강유전 물질은 투명도가 높고 전기광학 성질이 우수하여 전기광학 디바이스로 폭 넓게 이용되어 왔으나, 습기에 민감할 뿐 아니라 가격이 비싸고 비교적 큰 재료를 만들면 광학적인 균일성이 좋지 않아 여러가지로 어려움을 갖고 있었다.

그러나 1970년 Sandia Lab.에서 불투명하다고 알려진 Ceramics에 일대 혁신을 가져오게 되었는데, PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$) Ceramics의 Pb의 일부를 희토류계의 원소인 La로 치환시킨 PLZT ($\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$) Ceramics을 제조하기에 이르러 투명한 Ceramics에 관한 기초가 마련되었다.¹⁾

투명 PLZT Ceramics는 Zr/Ti의 조성비와 Pb의 일부에 La의 치환량에 따라 그 전기적 특성과 유전적, 탄성 및 광학적 특성이 다양하게 변화한다.

즉 Zr/Ti의 조성비와 La의 mol%는 Ceramics의 결정구조에 영향을 미쳐, 항전계 (Coercive Field), 전기기계 결합계수 (K_p) 및 유전상수 (Dielectric Constant)의 변화를 주게 할 수 있을 뿐만 아니라 전기광학 특성도 1차, 2차 및 메모리 특성으로 구분되어 나타난다.

1차 (Pockels) 전기광학 특성은 보통 항전계가 높고 잔류분극 (Remanent Polarization) 이 낮은 Hard Material 특성을 보이는데 복굴절 (Birefringence)이 전계에 따라 선형적으로 증가하는 특성을 가지고 있어 광 Modulator에 응

용이 가능하다.

2차(Kerr) 전기광학 특성은 잔류분극과 항전계가 작아 인가 전계가 0일때 광학적으로 등방성(Isotropic)이나 전계를 인가하게 되면 복굴절이 전계의 자승으로 증가하는 특성이 있어 광서터, Color Filter, Goggles 등에 넓게 이용된다. Memory 특성은 항전계는 작고 잔류분극은 커서 Soft Material 특성을 보여, 전계를 제거하여도 잔류분극이 현저하게 존재하여 “화상 축적소자, Display소자 등으로 응용이 가능하다.”^{2), 3)}

본 연구에서는 2차 전기광학 특성을 보이는 La/Zr/Ti의 조성비가 9/65/35 및 9.5/65/35 PLZT Ceramics를 2단 소성방법으로 제조하여 군사나 산업용으로 응용할 수 있는 안구보호경이나 입체 TV 및 광서터 등으로의 응용을 목적으로 광서터의 원리 및 시편 제조방법 및 전기광학 특성에 관해 연구해 보고자 한다.^{2), 3)}

2. 광서터의 원리⁴⁾

Z 방향으로 진행하는 평면파 $E(Z, t) = \text{Re} [Ae^{i(\omega t - kz)}]$ 를 Jones Vector 표기법으로 표기하면

$$J = \begin{pmatrix} A_x e^{i\sigma_x} \\ A_y e^{i\sigma_y} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-1)$$

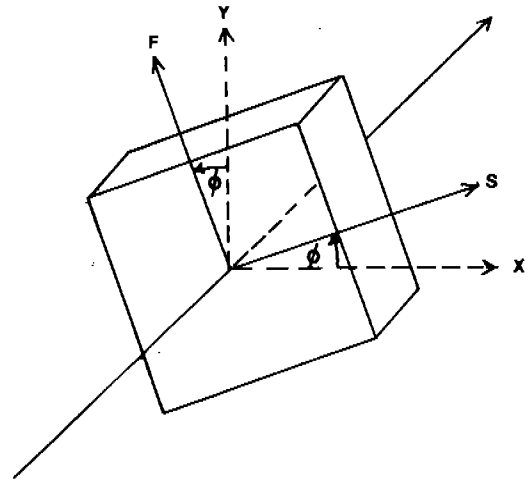
식(2-1)은 크기와 위상만 표기한 것이고, 실제로는 다음과 같은 식이다.

$$\begin{aligned} E_x &= A_x \cos(\omega t - k_z + \delta_x) \dots\dots (2-2) \\ E_y &= A_y \cos(\omega t - k_z + \delta_y) \end{aligned}$$

상지연 시편(Retardation Specimen)에 입사하는 입사파를 Jones Vector로 표기하면

$$E = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-3)$$

이 된다. 빛이 상지연 시편에 전파하는 양상을 알기 위하여 그림1 처럼 빛을 Fast, Slow



〈그림 1〉 방위각 ϕ 인 상지연 시편

Eigen Wave의 선형조합으로 분해하면

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E'_s \\ E'_f \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-4) \\ &= R(\phi) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \end{aligned}$$

이며, 이때의 E_s 는 편광 벡터 E의 Slow성분이고 E_f 는 E의 Fast성분이다.

이 성분의 빛이 시편을 통과한 후의 편광 상태는 Phase Velocity 때문에 한성분은 다른 성분에 비해 지연된다.

따라서 n_s 와 n_f 를 각각 Slow와 Fast 성분의 굴절계수라 하면, 시편을 통과한 후에는

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E'_s \\ E'_f \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \exp(-in_s \frac{\omega}{c} l) & 0 \\ 0 & \exp(-in_f \frac{\omega}{c} l) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_s \\ E_f \end{pmatrix} \\ &\dots\dots\dots (2-5) \end{aligned}$$

이 되고 위상지연 Γ 는 $\Gamma = (n_s - n_f) \frac{\omega}{c} l$ 이며,

$\phi = \frac{1}{2} (n_s + n_f) \frac{\omega}{c} l$ 이라 하면 식(2-5)은

$$\begin{pmatrix} E'_s \\ E'_f \end{pmatrix} = e^{-i\phi} \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_s \\ E_f \end{pmatrix} \dots\dots (2-6)$$

이 되고 이 식을 x, y 좌표계로 변환하면

$$\begin{pmatrix} E_x' \\ E_y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_s' \\ E_f' \end{pmatrix} \dots (2-7)$$

이 된다. 식 (2-4), (2-6), (2-7)을 종합하면 다음과 같이 간단히 표시할 수 있다.

$$\begin{pmatrix} E_x' \\ E_y' \end{pmatrix} = R(-\phi) W_0 R(\phi) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \dots (2-8)$$

여기서 $R(\phi)$ 를 Rotation Matrix, W_0 를 지연 시편의 Jones Matrix라 하면, 상지연 시편은 상지연 Γ 와 방위각 ϕ 로 결정되어 $W=R(-\phi)W_0R(\phi)$ 로서 결정되어진다.

광셔터의 원리는 Retardation Specimen 양편에 Polarizer를 서로 교차(cross)시킨 다음 시편의 Slow와 Fast축이 편광기에 관하여 45° 가 되도록 배열시키면 Jones Vector는 $W=R(-\phi)W_0R(\phi)$ 에서

$$W = \begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\Gamma & -i\sin\frac{1}{2}\Gamma \\ -i\sin\frac{1}{2}\Gamma & \cos\frac{1}{2}\Gamma \end{pmatrix} \dots (2-9)$$

이 된다.

입사하는 빛의 강도를 1이라 가정하고 그것의 반만이 편광기를 통과한다고 하면 투과한 빛을 Jones Vector 표기법으로 표기하면

$$E' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\Gamma & -i\sin\frac{1}{2}\Gamma \\ -i\sin\frac{1}{2}\Gamma & \cos\frac{1}{2}\Gamma \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \dots (2-10)$$

$$= \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin\frac{1}{2}\Gamma \\ 0 \end{pmatrix}$$

이 되고, 빛의 강도 I 는

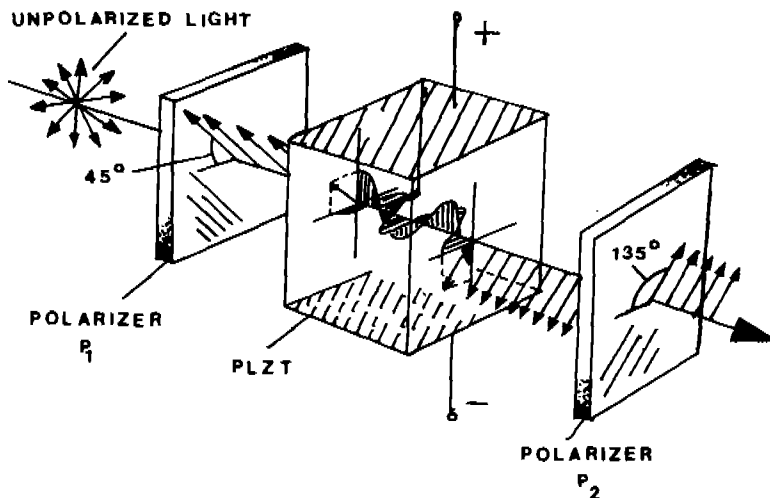
$$I = |E_x'|^2 + |E_y'|^2 \text{ 이므로}$$

$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2}\Gamma = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi(n_e - n_o)d}{\lambda} \right] \dots (2-11)$$

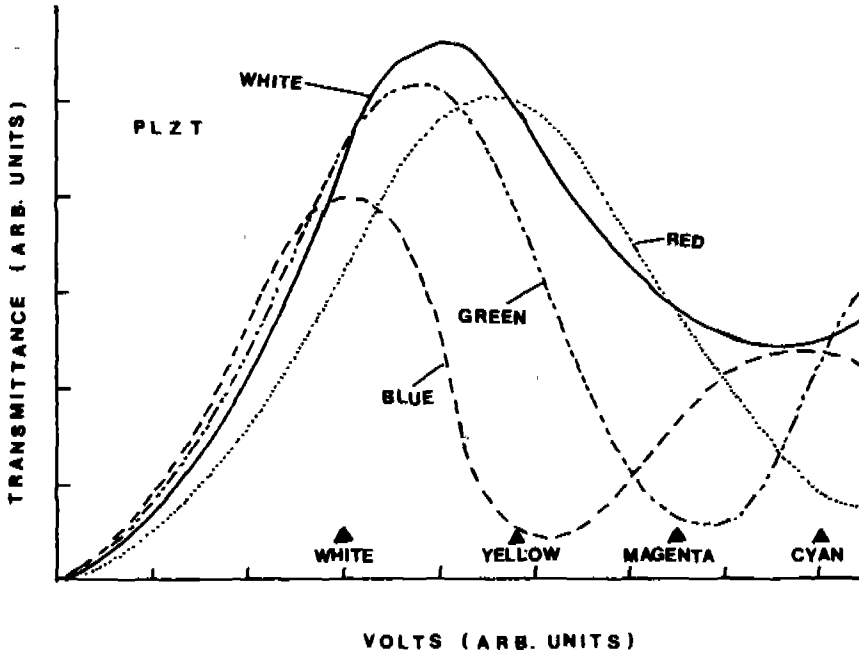
이 된다. 여기서 Γ 는 $\Gamma = 2\pi(n_e - n_o)\frac{d}{\lambda}$ (d 는 시편의 두께)이다.

만약 시편이 $\frac{\lambda}{2}(2N+1)$ 의 지연 시편의 역할을 하면 빛은 최대로 투과할 수 있다.

위의 설명한 원리는 단색광(Monochromatic Light)에서만 적용된다. Light Source가 백색광(White Light)일 경우에는 같은 상황이 모든 파장에서 발생되어, 시편에 가하여진 전계와 복굴절의 변화에 따라 Yellow, Red, Blue,



<그림 2> 광셔터 측정 배열



〈그림 3〉 전압에 따른 광투과 곡선

Green의 형태로 반복되어 나타나게 된다.

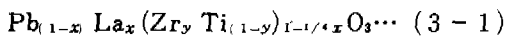
따라서 시편의 전계와 복굴절을 조절하여 Color Filter로 이용할 수 있다.

그림 2와 그림 3은 각각 광서터의 배열 및 전계에 따른 Color 변화를 보이고 있다.

3. 실험

가. 시편의 제조

PLZT의 상평형도에서 Zr/Ti를 65/35로 고정시키고, La의 mol%를 9 mol%와 9.5 mol%로 하여 다음의 조성식에 의하여 시편의 조성비를 계산하였다.⁶⁾



여기서 x 와 y 는 La 및 Zr의 mol%이다. 또한 식 (3-1)은 PbO의 휘발(Sintering 과정 중)을 고려하여 과잉 PbO를 8 mol%로 첨가

하여 입경 (Grain Size)의 빠른 성장을 억제시켰다.

본 실험에서는 1단의 단시간 Hot-Pressing과 2단의 장시간 분위기 소성을 하는 2단 소성법 (Two Stage Sintering Technique)을 사용하였다.⁶⁾

실험과정을 간단히 설명하면 먼저 순도 99% 이상인 산화물 PbO, ZrO₂, La₂O₃를 x , y 의 mol%에 의하여 평량한 다음 아세톤을 혼합매체로 손으로 2시간 혼합분쇄하여 850°C에서 2시간 하소 (Calcination) 한 다음, 다시 손으로 2시간 혼합분쇄하여 건조시킨 후 200 mesh의 시브 (Sieve)로 걸러 Cold-Pressing한 후 MgO 분말로 시편의 주위를 채운 후 1100°C에서 200 [kg/cm²]의 압력으로 1시간 진공 핫프레스 하였고, 흑화방지를 위하여 대기중에서 30분 정도 Annealing 하였다. 1단 소성된 시편은 그림 4

처럼 그중의 알루미나 도가니 속에 넣고 $PbZrO_3 + 10wt\% PbO$ 의 분위기를 채운 후 $1250^{\circ}C$ 에서 45시간 Sintering을 하여 투명한 PLZT 세라믹 시편을 제조 하였다.

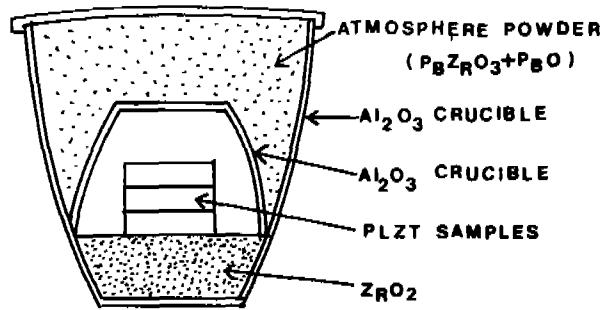
나. 측 정

시편의 상전이 특성을 조사하기 위하여 온도에 따른 비유전율의 변화를 캐패시턴스 브릿지 (EM-3 A/U)를 이용하여 측정하였고, 시편의

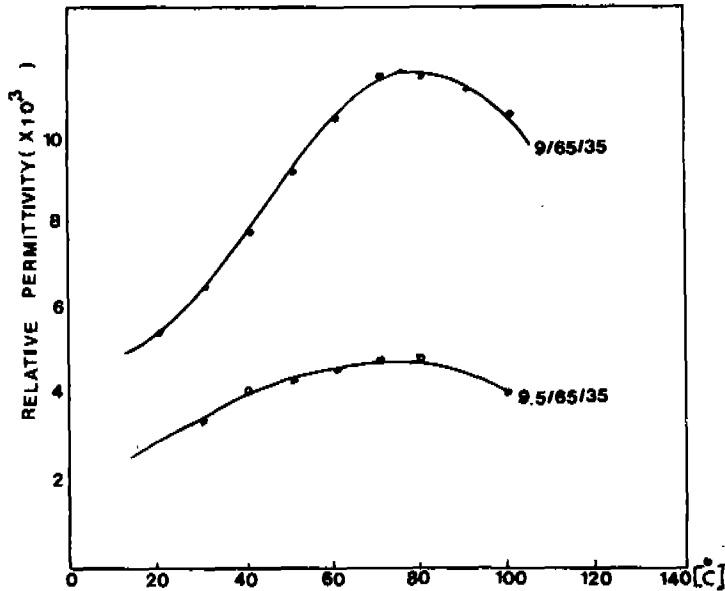
투명도를 측정하기 위하여 U. V. Spectrophotometer (UV-240, Shimadzu)를 이용하여 $0.2 \sim 0.9(\mu m)$ 범위에서의 광투과율을 관찰하였다.

또한 2차 전기광학 특성의 척도인 Hysteresis Loop 관찰은 Sawyer-Tower 회로를 이용하였고, $1200^{\circ}C$ 에서 30분간 Thermal Etching을 하여 시편의 Grain을 관찰하였다.

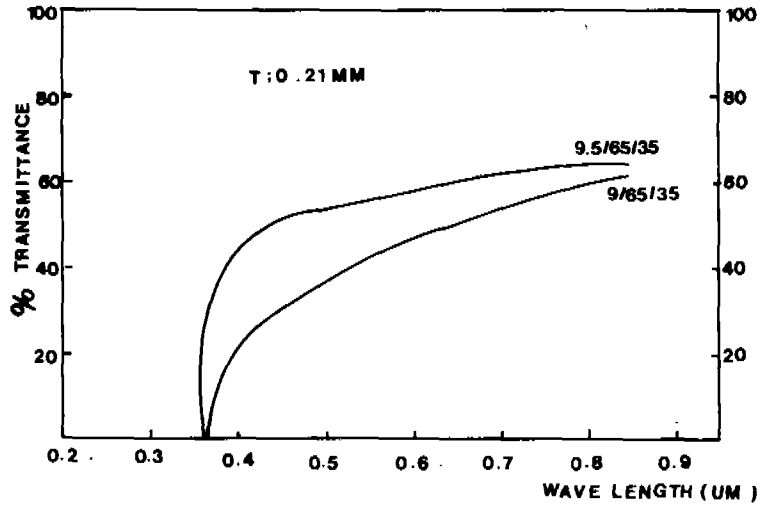
광서터 특성을 조사하기 위하여 시편의 양쪽



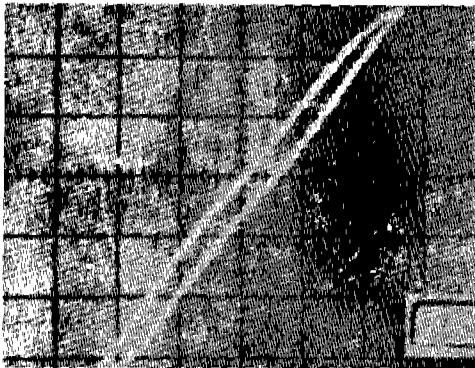
〈그림 4〉 2단 분위기 소성을 위한 도가니



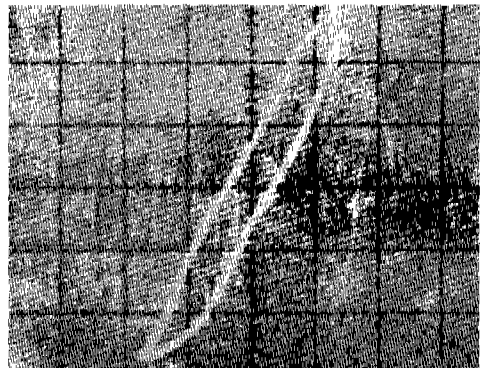
〈그림 5〉 온도에 따른 비유전율의 변화



〈그림 6〉 파장에 따른 광투과도



(a) 9 / 65 / 35



(b) 9.5/65/35

〈그림 7〉 P. E 히스테리시스 곡선

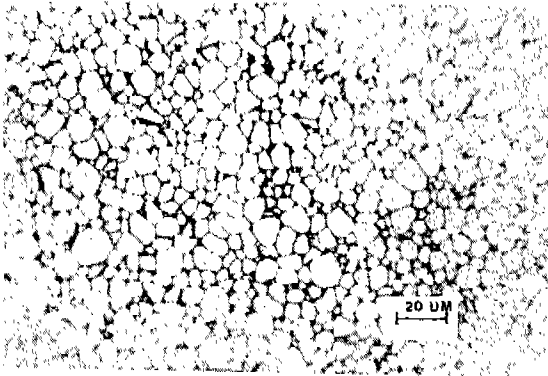
면에 Ag를 진공 증착하여 Photolithography 방법으로 전극간격 1 (mm), Finger 수 17개인 원형구조의 시편을 그림 2와 같은 측정배열로 광서터 특성을 조사하였다.

이때 사용한 광원은 모든 파장을 포함하는 백색광을 이용하였고, 시편에 인가 전압은 구형펄스 (펄스폭 20ms) 사용하였다.

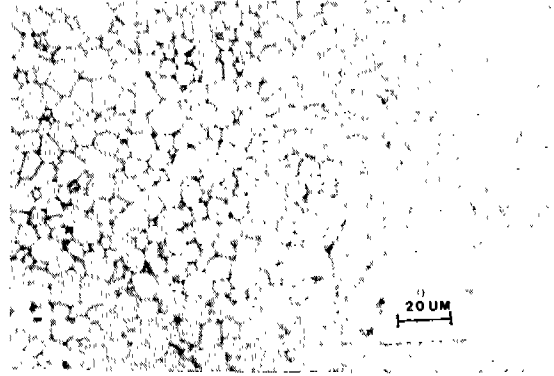
4. 결과 및 고찰

일반적으로 광서터 디바이스로 널리 이용되는 9/65/35 및 9.5/65/35 PLZT 세라믹은 상온에서는 등방성을 보이나 전계를 인가하게 되면 비등방성을 보이는 세라믹이다.

그림 5는 이들에 관한 온도에 따른 비유전율



(a) 9/65/35 Specimen



(b) 9.5/65/35 Specimen

〈그림 8〉 그레인 크기의 변화

변화인데, 비유전율의 Peak치가 나타나는 온도가 Curie 온도로 강유전에서 상유전상으로 변화하는 온도이다.

보통 강유전특성을 많이 나타내는 재료는 비유전율의 peak치가 높다⁷⁾.

이 이유는 Grain 내부에 자발 분극량이 많이 존재하기 때문에 Domain 이동이 활발히 진행되어 비유전율을 증가시키는 것으로 사료된다.

9 / 65 / 35 시편이 9.5/65/35 보다 유전율이 높은 이유는 위와 같은 이유로 설명되며 또한 La mol%가 증가함에 따라 점점 강유전상을 약화시켜 결정의 등방성을 촉진시킨다. 이것은 그림 6의 광투과율 곡선에서 입증된다.

9.5/65/35가 9/65/35 보다 투과율이 다소 높고, 그림 7의 Hysteresis Loop의 형태로도 이해될 수 있다. 곡선의 기울기를 비교하면(이 기울기는 dP/dE 이다) 9/65/35가 더 Sharp하다.

전계의 인가에 따른 유기분극의 척도는 2차 전기광학특성의 정도를 알 수 있으며, 광서터나 광 Filter 설계시 인가 전압을 설정하는 중요한 요소이다.

인가 전계의 방향으로 Domain을 배열시키는

정도로 강유전성을 평가할 수 있기 때문에 Hysteresis Loop의 특성은 강유전성을 판단하는 척도로 널리 이용되고 있는 것은 이 때문이다.

그림 8의 Grain 관찰에서 똑같은 45시간 Sintering 하였지만 9.5/65/35가 Grain의 크기가 다소 크다.

Grain의 크기는 La^{+3} 이온이 Pb^{+2} 이온에 치환되어 들어가는 양이 많으면 많을수록 증가되는데 이는 ABO_3 Perovskite 구조에서 Defect Structure를 형성케 한다.

즉 3가 이온의 La가 치환됨에 따라 전기적 중성을 유지하기 위하여 A site Vacancies를 발생케 하여 Bulk Diffusion을 증가시킨다.

따라서 Grain의 성장이 일어나게 되는데, Langman은 또한 Grain의 성장 Mechanism은 Grain Boundary 근처에 La 이온의 농도변화로 설명하였으나 아직까지 논리적인 설명이 되지 않고 있다.⁸⁾

그림 6은 가시광선에서의 광투과율 곡선이다.

두께 t 인 투명 세라믹스에 투과한 광의 Intensity를 I_t 라 하고 입사광 강도를 I_0 라 할 때

$$I_t = (1 - R)^2 I_0 e^{-2\alpha t}$$

이다.

여기서 R은 반사손실, α 는 감쇄계수이다. 반사손실은 세라믹의 굴절률을 n_1 이라 하면

$$R = \left(\frac{1 - n_1}{1 + n_1} \right)^2$$

으로 나타난다.

그런데 반사손실은 세라믹 표면에 반사방지막을 Coating함으로써 경감시킬 수 있으므로 여기서 중요한 변수가 되는 것은 감쇄계수 α 이다.

감쇄계수는 재료고유의 흡수나 결정의 이방성에 의한 광산란 및 공극 등으로 영향을 받는다.

본 실험에서는 1단의 Hot-Pressing을 통하여 큰 기공을 제거하고 2단의 장시간 분위기 소성을 통하여 미세 공공을 제거시키는 2단 소성법으로 제조하여 시편의 투명도를 증가시켰다.

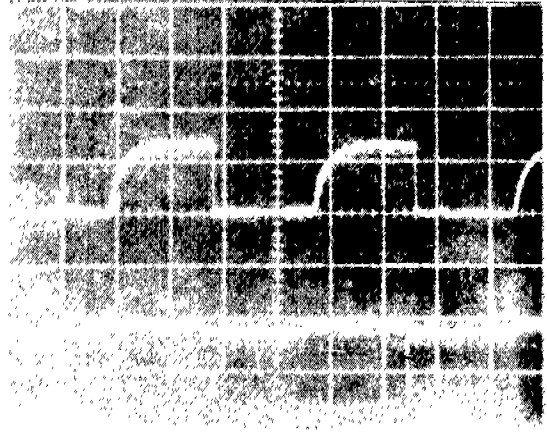
그림 6에서 볼 수 있듯이 375nm에서 기초 흡수대가 나타났으며 파장이 증가할수록 투과도가 증가되고 있으며, 9.5/65/35가 9/65/35보다 투과도가 높은 것은 광학적 이방성이 작은 관계로 설명된다.

이것은 비유전율과 Hysteresis 결과와 일치되고 있으며 Grain의 크기와도 연결된다. 즉 Grain의 증가는 단파장에서 광투과도를 용이하게 하는 요소로 작용한다.

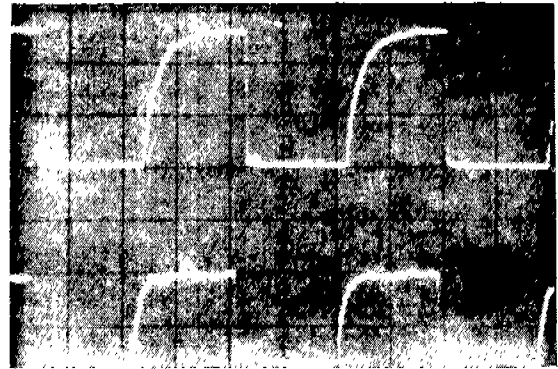
백색광(White Light)에서 시편에 구형 펄스 전압을 인가하였을 때 Photo Diode로 탐지한 광 출력특성은 그림 9와 같다.

앞에서 잠깐 언급하였지만 백색광은 모든 파장을 포함하는 빛이다.

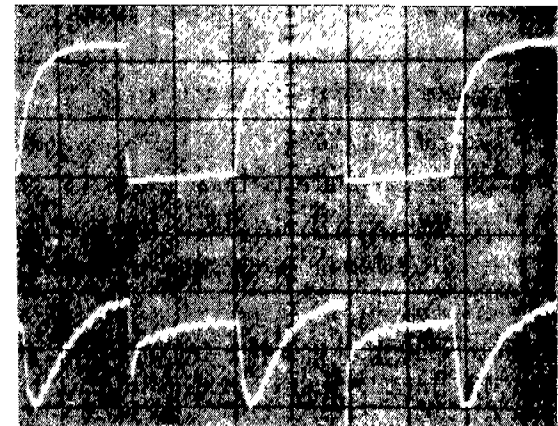
시편의 분극축은 광축이 되므로 분극축에 45°로 선형편광되어 들어온 빛은 시편의 분극정도, 즉 전체 인가에 따른 복굴절의 정도로 $(\overline{Dn} = n_e - n_o)$: 여기서 n_e 는 Extra-Ordinary Wave의 굴절률이고, n_o 는 Ordinary Wave의 굴절률이다) 편광 상태(Polarization State)가 변화되어 두번째 편광기로(전단의 편광기와 90°로 교차됨)



(a)



(b)



〈그림 9〉 시편에 인가펄스 전압에 따른 광셔터 특성

나가는 빛은 $I_t = I_0 \sin \frac{\Gamma t}{\lambda}$ 형식을 취하게 된다.

이 상황은 모든 파장에서 똑같이 발생하게 되는데, 그림 9의 (b)의 상태가 백색광의 최대 광출력 특성이고 (c)의 상태는 백색광의 광출력이 다시 줄어드는 상태이다.

이 상황은 그림 3으로 설명할 수 있으며 어떤 특성의 빛을 선택하려면 시편의 복굴절, 즉 전계의 인가 크기에 따라 결정할 수 있다.

또한 Pulse 전에 따른 광출력특성이 인가 플러스전압과 비슷한 모양을 취한 것에 주의를 하여야 한다.

이것은 Pulse 전압 인가시 Domain Switching이 수 μs 단위로 이루어지기 때문이고 또한 Photo-Diode 응답속도 역시 수 μs 이기 때문이다.

일반적으로 광 셔터 디바이스로 응용하려면 이 Switching 특성이 우수하여야 한다.

5. 결 론

본 실험에서는 2 단 소성방법을 이용하여 실제로 광 셔터나 광 Filter 디바이스 응용을 목적으로 시편을 제작하고 그에 대한 전기적, 광학적 및 광 셔터 특성을 분석하였다.

실용적인 광 셔터 디바이스는 낮은 전계에서 쉽게 Domain Saturation이 이루어져야 한다.

광 투과도 역시 65% 이상되어야 한다.

왜냐하면 시편 양쪽에 Polarizer를 부착하게 되면 투명도가 훨씬 떨어지기 때문이다.

시편의 투과도 증진에 대한 실험은 1970년대 이래 Hot-Pressing 제조방법으로 인하여 많이 증진 되었지만 LCD (Liquid Crystal Display) 보다 구동전압이 훨씬 높은 관계 (수 백 Volt)로 아직도 해결하여야 할 분야는 많이 남아 있다.

그러나 LCD 보다 제조 단가가 싸고 용이한 모양으로 가공하기 쉽기 때문에 앞으로 기술적으로 대량 이용될 전망은 충분히 있다.

또한 Image Storage, 광 Modulator, 광 전압센서, Actuator 등으로 응용할 수 있기 때문에 반드시 연구하여야 할 분야이다.

References

- 1) Heartling, G. H., "Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro Optical Applications," Am. Ceram. Soc., 49, 564 (1970)
- 2) Cutchen, J. T., Harris, J. O. and Laguna, G. R., "PLZT Electrooptic Shutters: Applications," Appl. Opt., 14, 1866 (1975)
- 3) Cutchen, J. T., "PLZT Thermal/Flash Protective Goggles: Device Concepts and Constructions," Ferroelectrics, 27, 173 (1980)
- 4) Ammon Yariv, Pochi Yeh., "Optical Waves in Crystals" by John Wiley & Sons, Inc. 1984
- 5) Haertling, G. H. and Land, C. E., "Recent Improvements in the Optical and Electrooptical Properties of PLZT Ceramics."
- 6) Snow, G. S., "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering," J. Am. Ceram. Soc., 56, 91 (1973)
- 7) Okazaki, K. and Nagata, K., "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 56, 82 (1973)
- 8) Shigeru, J. Iwao, M and Gyoza, T "Anomalous Grain Growth in PLZT Ceramics" Com. Am. Ceram. Soc., March 1981 (C-55).