

새時代를 여는 新素材

# 투명 PLZT 세라믹스 제조 및 전기광학 특성

Fabrication and Electrooptic Characteristics  
of Transparent PLZT Ceramics

강 원 구

한국전력공사 기술연구원 배전연구실·박사

## 1. 서 론

단결정 강유전재료들을 전기광학 디바이스로 응용하기 위해 폭 넓게 연구되어 왔으나 1958년 미국의 G. E. (General Electric)사가 전기광학 재료로서 다결정 투명 세라믹을 개발하여 「Lucalox」란 이름으로 실용화시켰다.

「Lucalox」제법은  $Al_2O_3$ 에 소량의 MgO를 첨가함으로써 결정입 성장을 제어하여 진공중 또는 수소 중에서 소성함에 따라 공공(Porosity)을 소결체 바깥으로 제거하여 치밀한 소결을 시킬 수 있는 방법이다.

「Lucalox」이래 여타 세라믹에 대한 계속적인 연구가 진행되는 도중 1970년 미국 Sandia Lab.에서  $Pb(Zr, Ti)O_3$  압전 세라믹에 Pb일부를 La로 치환시킨  $PbLa(Zr, Ti)O_3$  (PLZT)

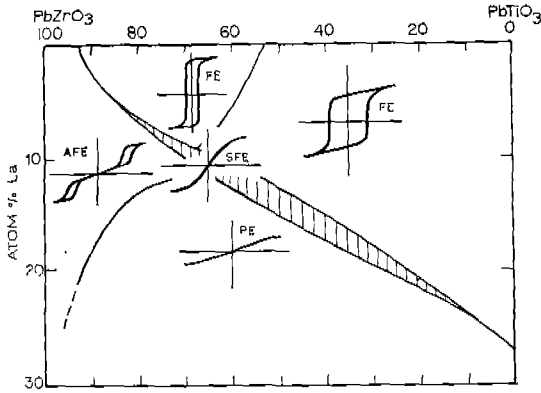
투명 세라믹이 개발되어 종래의 단결정 전기광학소자에 대한 대체효과를 기대하게 되었다.

본 기술에서는 이 PLZT세라믹이 여러 전기광학소자, 즉 영상축적 표시소자(Image Storage & Display Devices) 및 광셔터(Optical Shutter), 안구보호경, 광필터, 입체TV등으로 응용가능해짐에 따라 이 투명 PLZT세라믹스에 관한 제조방법 및 전기광학적 특성을 설명하고자 한다.

## 2. 투명 PLZT 세라믹스의 전기광학 특성

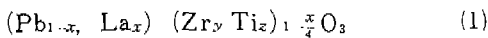
### 가. PLZT의 상평형도

그림 1은 Haertling이 보고한 PLZT세라믹스의 상도(Phase Diagram)이다.



〈그림 1〉 PLZT의 相圖와 Hysteresis Loop

PLZT세라믹스는 PZT에 La를 치환시킨 것으로 보통 사용되는 조성식은 다음과 같다.



이 조성식에서 PLZT조성을 나타내는 데에는 PLZT x/y/z로 표시한다.

La의 치환량이 증가하면 반강유전(AFE)과 정방정(Tetragonal)이 증가하여 삼방정(Rhombohedral)이 감소하게 된다.

그림 1에서 각각의 상에서 대표적인 D-E Hysteresis 곡선을 나타냈다. 정방정상의 Hysteresis는 항전계(Coercive Field)가 높고 잔류분극(Remanent Polarization)이 작은 반면, 삼방정상의 Hysteresis는 항전계가 낮고 잔류분극도 큰 형태를 가지며 사선부는 Slim Loop라 부르는 곡선으로 큐리온도가 상온에 가까와 전계를 인가할 시에 유기분극이 나타나 강유전상(Ferroelectric)이 되고 다시 전계를 제거하면 잔류분극이 0로 되어 상유전상(Paraelectric)이 되는 조성 영역이다.

### 나. 전기광학 특성

결정은 광학적 성질에 의하여 등방성, 1축성(Uniaxial), 2축성(Biaxial)으로 분류된다. 입방정은 등방성으로 각 방향이 광축이며 유전율은 각 방향에서 같으나 정방정, 육방정의 것은

1축성이고 광축은 결정의 C축 방향이다. 광축 방향의 유전율과 광축과 직각방향의 유전율과는 다르다. 삼사정, 단사정 및 사방정은 2축성이고, 유전율의 성분은 3개가 된다.

여기서 1축성, 2축성 결정은 광학적으로 이방성(異方性)이고, 따라서 광축방향에서는 常光(Ordinary Ray)와 異常光(Extraordinary Ray)인 O파와 E파의 속도는 같으나 광축 이외에 방향에서는 이 두파의 속도가 틀리게 된다.

이 두파의 굴절률의 차이, 즉  $n_e - n_o$ 를 복굴절(Birefringence)  $\Delta n$ 이라 하며 이 복굴절 특성은 각각의 결정구조에 전계 E를 인가하였을 때 다르며 E에 따른 전기광학효과는 다음 식으로 나타난다.

$$\Delta \left[ \frac{1}{n^2} \right]_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l R_{ijkl} E_k E_l \quad (2)$$

여기서  $r_{ijk}$ ,  $R_{ijkl}$ 는 전기광학계수들이며 (2)식의 첫째항은 1차 전기광학효과(Pockels 효과), 둘째항은 2차 전기광학효과(Kerr 효과)라 한다. 1차 전기광학효과가 존재하는 결정에서는 Kerr 효과는 종종 무시된다.

#### (1) 1차 전기광학재료

그림 1에 나타냈듯이 이 범위의 것은 정방정 구조로 항전계가 높고 잔류분극이 대체로 작다.

이 조성은 분극후에 복굴절 특성을 조사하면 인가된 전계에 따라 선형적으로 변한다. 즉

$$\Delta n = r_c \kappa_1^3 E_3 \quad (3)$$

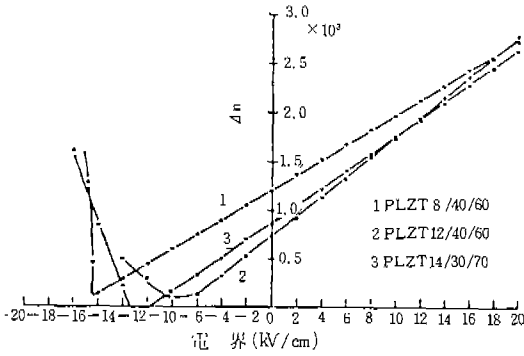
여기서  $\kappa_1$ 은 굴절률,  $E_3$ 은 인가전계,  $r_c$ 는 1차 전기광학계수이다.

그림 2는 인가 전계에 따른 복굴절 특성을 PLZT 8/40/60, 12/40/60, 14/30/70에 대해 도식화한 것이다.

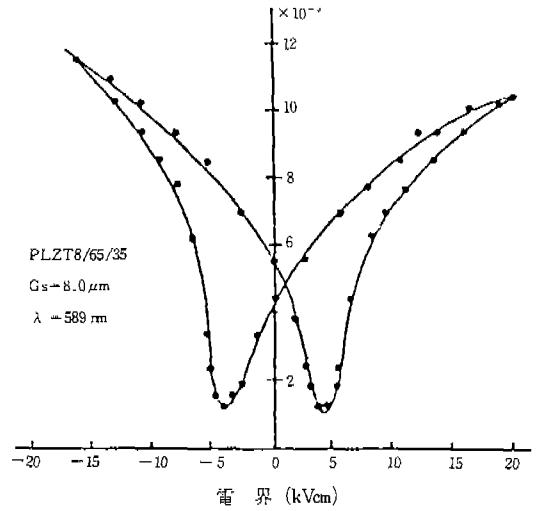
#### (2) 2차 전기광학재료

그림 1에서 사선부에 해당된 영역으로 전계를 인가하지 않을 때는 등방성으로 복굴절이 0이지만 전계를 인가하면 이방성이 되어 복굴절이 전계의 2승에 비례하여 변화한다. 즉

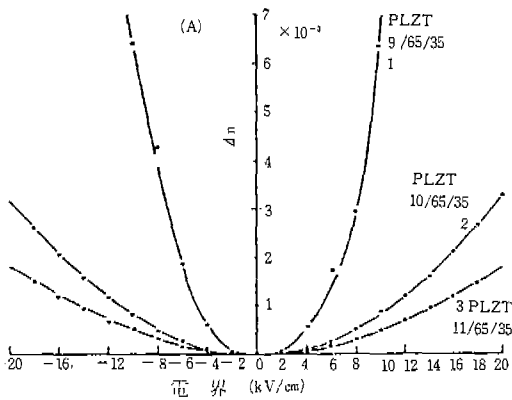
$$\Delta n = -\frac{1}{2} R_c \kappa_1^3 E_3^2 \quad (4)$$



〈그림 2〉 一次電氣光學材料의 복굴절 전계의존성



〈그림 4〉 메모리 재료의 복굴절 전계의존성



〈그림 3〉 2차 전기광학 재료의 복굴절 전계의존성

여기서  $R_c$ 는 2차 전기광학계수이다.

그림3은 역시 인가 전계에 따른 복굴절 특성을 PLZT 9/65/35, 10/65/35, 11/65/35에 대해 도식화 한 것으로 전계에 따라 복굴절이 2차 함수적으로 변하고 있다.

### (3) 메모리 재료

그림 1에서 항전계  $E_c$ 는 작고 잔류분극  $P_r$ 이 비교적 큰 조성 영역으로 인가 전계를 제거하여도 상당한 복굴절이 남아 있어 광 기억용으로 이용되는 재료이다.

그림 4는 전형적인 메모리 특성을 나타내는 PLZT 8/65/35에 대한 전계에 따른 복굴절 특성이다.

## 3. PLZT 세라믹스의 투명화기술

세라믹 같은 불균일한 물체를 광이 투과하는 경우, 물체에 입사하는 광은 물체 표면에서의 반사, 내부에서의 흡수를 거쳐 남는 것이 투과해 나가게 된다. 두께  $t$ 인 투명 세라믹판을 투과한 광의 강도를  $I_t$ 라 하고 입사된 광의 강도를  $I_0$ 라 할 때

$$I_t = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha t} \quad (5)$$

으로 나타낸다. 여기서  $R$ 은 반사손실,  $\alpha$ 는 감쇄계수이다. 반사손실은 세라믹스의 굴절률을  $\eta_1$ 이라 하면

$$R = \left( \frac{1 - \eta_1}{1 + \eta_1} \right)^2 \quad (6)$$

으로 나타내며, 이 반사손실  $R$ 은 세라믹스 표면에 반사방지막을 Coating함으로써 감소시킬 수 있으므로 별문제가 되지 않으나 세라믹스 내부에서의 감쇄는 대체로 다음 요인들에 기인된다.

① 재료특유의 흡수, ② 결정의 이방성에 의한 광산란, ③ 공극 및 화학적 불균일성 등에 의한 산란의 원인이 되고 있다. ①의 흡수에 의한 감쇄는 물성적으로 생기는 현상으로 그의 고유 흡수단을 사용하는 광영역에 해당하지 않는 물질로 사용하면 되고, ②의 결정의 이방성에 의한 산란은 이방성이 작은 조성의 재료를 선택함으로써 감소시킬 수 있다. 또한 ③에 기인된 산란은 제조기술이 우수해야 해결되므로 꾸준히 연구개발하여야 하며 이런 공공 및 불균일성 등 세라믹스의 결함을 제거하면 원하고자 하는 투명 세라믹을 제조할 수가 있다.

따라서 세라믹의 투명화에 미치는 여러가지 요인들을 구체적으로 살펴보는 것이 주요한 과제이다.

먼저 공공의 영향은 다음과 같다.

광학적 부정합에 의해 발생하는 산란을 균일한 유리중에 이질의 미립자를 분산시킨 모델에 관하여 Beall 등이 연구한 것에 의하면 미립자 1개당의 산란계수는

$$S = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} d^6 \left[ \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right]^2 \quad (7)$$

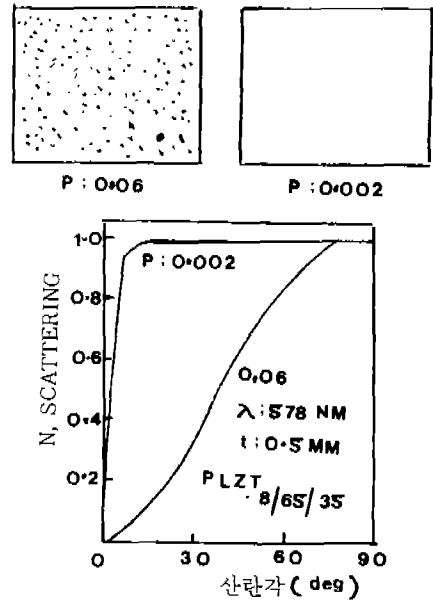
으로 나타낸다. 여기서  $\lambda$ : 광의 파장,  $d$ : 산란체의 직경,  $M$ : 산란체와 매체의 굴절률의 비.

이 관계식을 세라믹스 중의 공공에 의한 산란 현상에 적용할 수 있다.

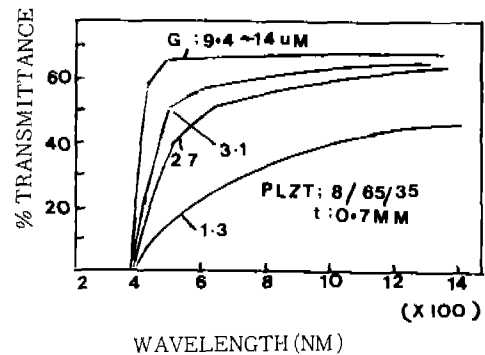
공공의 직경이 증가할수록, 또는 공공의 양이 증가할수록 산란은 증가하게 된다.

공공률이 다른 재료의 산란특성을 보면 그림 5와 같다. 이 산란특성은 산란각  $Q$ 이내에 입사하는 광량과 전투과비의 비율을 나타낸 것이다. 공공률( $P$ )가 0.002인 시료인 경우  $\theta$ 가  $10^\circ$ 이내에 거의 100%의 광이 입사되며, 거의 산란되지 않으나 공공률이 0.06인 시료에서는  $\theta$ 가  $10^\circ$ 이내에 약 5%의 광만이 입사되고 95%의 광은 그 이상의 각도로 산란된다.

그러므로 공공의 양이 많으면 많을수록 투과율은 감소하고 산란은 증가하게 된다.



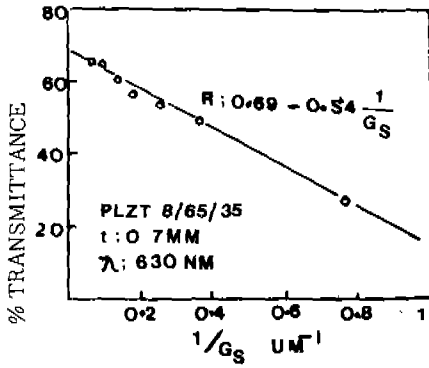
〈그림 5〉 공공률이 다른 시료의 산란특성



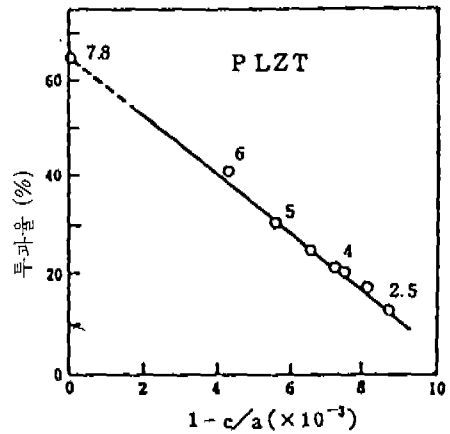
〈그림 6〉 결정입경이 다른 경우의 투과율의 변화

둘째로 결정입경의 영향을 살펴보면 다음과 같다.

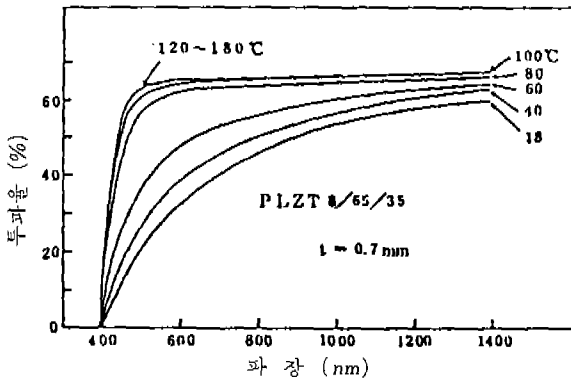
열처리 시간 및 과잉 PbO 등으로 결정 입경 (Grain Size)을 제어시킨 시편의 투과율을 파장에 따라 측정된 특성은 그림 6과 같이 변화한다. 입경이 변함에 따라 투과율은 변화하는 데, 특히 단파장 영역에서의 변화가 크며 특정 파장



〈그림 7〉 투과율과 결정입경의 관계



(註) 그림 중의 數字는 La濃度[at%]이다.



〈그림 8〉 시료온도에 대한 투과율의 변화

〈그림 9〉 PLZT의 투과율과 결정격자의 이방성

630[mm]일 때의 투과율과 입경( $G_s$ )의 관계는 그림 7과 같다. 입경의 역수에 대해서 투과율은 직선적으로 변화하고, 단위 두께당의 입계의 양이 작을수록 투과율은 증대한다.

세제로 광학적 이방성은 굴절률의 불연속계면에서 산란에 의한 것으로, 그림 8은 PLZT세라믹스의 시편온도를 변화시켰을 때의 투과율의 변화를 도식화한 것이다. 시편을 가열하면 투과율은 증대되고 120°C 이상이 되면 약 65%까지 되어 거의 일정하게 된다. 이는 시편온도가 120°C인 큐리온도가 되면 결정의 등방성이 작게 되기 때문이다.

또한 PLZT의 La량을 변화시켜 광학적 이방

성을 감소시킬 수 있다.

그림 9는  $c/a$ 가 1인 경우에 최대 투과율을 나타내고 있으며, La의 mol%를 더욱 감소시킴에 따라 결정이방성이 증가하여 투과도가 감소하고 있다.

따라서 PLZT세라믹스를 투명화시키려면 잔류공공을 완전히 제거하고, 입계에서의 산란을 감소시키는 이외에 광학적 이방성을 감소시켜야 한다.

## 4. PLZT 세라믹스의 제조

### 가. PLZT 원료분말의 준비

PLZT의 투명화를 위해서는 소결체 내부의 불순물에 기인하는 광산란을 피하기 위해 원료의 순도를 높이고 분말의 입도를 균질하게 하는 동시에 미세하게 하는 것이 필요하다.

일반적으로 PLZT원료분말을 준비하는 방법으로 산화물 혼합법(Mixed Oxide Processing)과 화학적 용액법(Chemical Processing)이 있다.

(1) 산화물 혼합법

그림10은 산화물 혼합법으로 PLZT의 원료분말을 준비하는 공정이다.

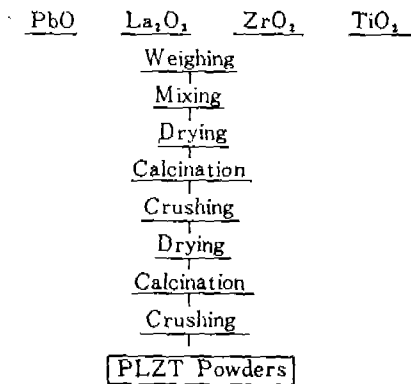
출발원료의 종류와 화학적 균일성이 투과도에 영향을 미치기 때문에 99.5% 이상의 고순도로 2 μm 이하의 미립자 산화물 분말을 사용한다. 균일성을 높이기 위하여 낮은 온도에서의 반소성과 분쇄공정을 2회 행하고 공정중의 외부 불순물이 혼입하는 것을 피하도록 혼합과 분쇄시에 고순도의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ball 및 데프론으로 피복된 Ball이 사용되고 있다.

여기서 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>의 네가지 산화물을 평량하는 조성식은 Haertling 등이 제안한 (1)의 식을 사용한다. 이 식은 ABO<sub>3</sub> Perovskite 구조에서 La가 Pb site, 즉 A위치로 치환됨에 따라 B위치에 1/4x의 공격자점을 생기게 하여 전기적 중성이 유지되도록 하는 가정하에 만들어진 식이다.

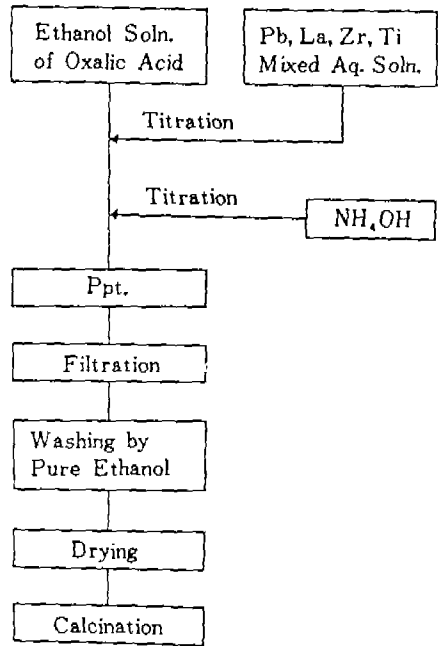
PLZT 조성식 표기는 PLZT x/y/z로 표기되며 예를 들어 PLZT 9/65/35는 x=0.09, y=0.65, z=0.35인 경우이다.

(2) 화학적 용액법

이 방법은 Pb, La, Zr 및 Ti이온을 포함하고 있는 수용액으로부터 공침(Coprecipitation)을



〈그림 10〉 산화물 혼합법에 의한 분말 준비공정



〈그림 11〉 화학적 용액법에 의한 원료분말 준비공정

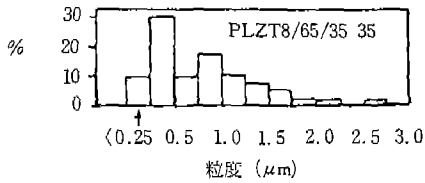
하는 방법으로 대표적인 방법을 설명하면 그림 11과 같다.

이 방법은 화학적으로 균질하고 매우 세밀한 분말을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

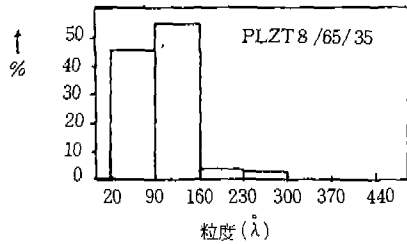
그림12는 산화물 혼합법과 화학적 용액법으로 최종 제작한 PLZT분말의 입도분포를 나타내고 있다. 산화물 혼합법으로 합성한 PLZT 분말은 0.2~3 μm 로 상당히 넓은 범위에 분포되어 있으며 평균입도가 0.85 μm인 반면 용액법으로 합성한 분말의 입도는 거의가 20~160 Å으로 분포되어 있고, 평균입도는 110 Å으로 상당히 작고 산화물 혼합법으로 합성한 분말에 비해 약 1/300이다. 원료분말의 입도는 소성후의 세라믹의 광학적 균질성에 영향을 미치기 때문에 영상축적 및 디스플레이 소자에 응용하는 경우에는 고려를 하여야 한다.

나. PLZT 분말성형체의 소결

투명한 PLZT 세라믹스를 제조하기 위해서

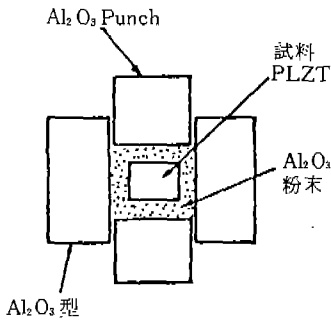


a) 산화물 혼합법으로 합성한 분말의 입도



b) 용액법으로 합성한 분말의 입도

〈그림 12〉 PLZT 세라믹 분말의 입도분포



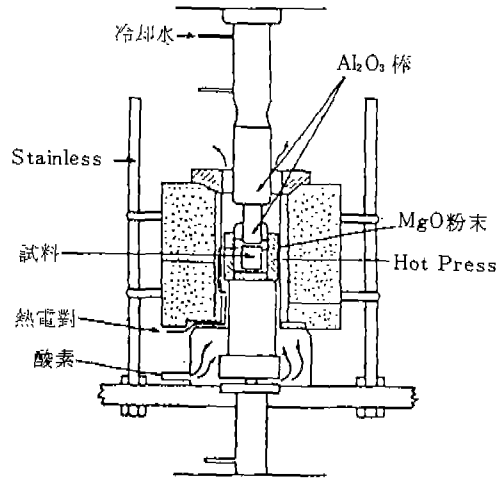
〈그림 13〉 Hot Press 용  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mood

산소분위기 핫 프레스에 의한 방법, PbO분위기 소성에 의한 방법, 열간 정수압에 의한 방법(HIP법), 다단 소성법(Multi Stage Sintering Technique) 등 여러가지 방법이 있다.

본 기술에서는 일반적으로 널리 쓰이는 핫 프레스에 의한 방법 및 PbO 분위기 소성에 의한 방법을 서술하고자 한다.

### (1) Hot -Pressing Technique에 의한 PLZT 제조

이 방법은 고온에서 압력을 인가하는 방법으로 세라믹스의 치밀화를 이루고 투명성을 높일



〈그림 14〉 Hot Press 장치

수 있는 우수한 제조방법이다.

먼저 그림 13처럼 성형된 분체를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 봉 내에 넣어 그 주위를 이 형제인 MgO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 충전시킨다.

이 형태로 채운 분체를 그림 14와 같은 Hot-Press장치에 장착하여 고온에서 가압 소성한다.

Hot-Pressing 방법에는 산소중, 진공중 또는 진공-산소중에 세가지 방법이 있는데, 일반적으로 널리 쓰이는 것으로 진공-산소중 방법이다. 이 방법은 승온 도중까지(약  $700^\circ\text{C}$ )는 진공분위기로 하고, 그 이상에서는 산분위기 중에서 Hot-Pressing을 한다. 시료의 PbO증발이 작으며 치밀한 세라믹스가 만들어지는 장점을 가지고 있다.

소성 온도는 보통  $1,200\sim 1,250^\circ\text{C}$ 로 16시간이 보편적이며 압력은  $2,000\sim 3,000\text{Psi}$ 를 인가하며 가압 소성한다.

이렇게 하여 만들어진 PLZT 시편은 시편주위의 MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 같은 이형제가 단단히 부착되어 있기 때문에 주의하여 이형제로 부터 떼어내어야 한다.

### (2) PbO 분위기 소성법

Hot-Pressing 방법이 계속 진보되더라도고

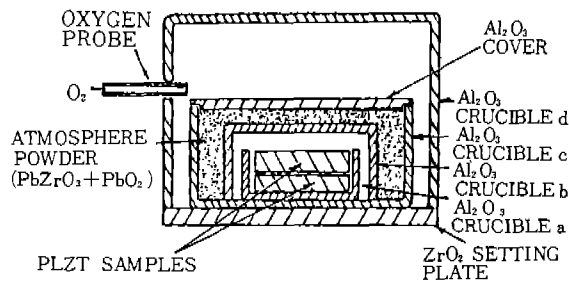
은 가압방법을 사용하기 때문에 임의 형상의 시편을 제작하는 것이 불가능하며,  $Al_2O_3$  및  $MgO$  같은 이형제가 강하게 시편 주위에 고착되므로 이를 제거시 파손의 우려를 가지고 있다.

Snow는 이러한 단점을 제거하고자 통상의 전기로를 사용하여 투명 세라믹스를 개발하는 방법을 연구했다.

그림 15와 같이 시료를  $PbO$  분위기 분말로 둘러싸게 만들어 소량의 산소를 흘려 소성하는 방법이다.

이 방법은 미소 공공은 제거되지만 작고, 큰 기공은 잔류하는 단점을 가지고 있다. 그 때문에 가압 성형을 산소중 진공중에서 행하여 개량하지만 좋은 성과를 얻지 못하고 있다.

그러나 화학적 용액법으로 합성한 원료분말을 사용한 시료는 우수한 투과성을 보이고 있지만 공공을 완전히 제거하는 것이 어려워 앞으로 더욱 연구하여야 한다.



〈그림 15〉  $PbO$  분위기 소성을 위한 도가니 배열

## 5. 결 론

이상으로 PLZT 세라믹스의 제조방법 및 전기광학 특성을 간단히 언급하였다.

PLZT 세라믹스는 투명성이 있기 때문에 앞으로 광학 디바이스의 부품소재로서 널리 쓰일 것이라 기대된다.

관련 종사자들에게 도움이 되길 바란다.

## REFERENCE

- 1) Haertling, G. H. and Land, C. E., "Hot-Pressed (Pb La) (Zr Ti)  $O_3$  Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications," *J. Am. Ceram.*, 54, 1 (1971)
- 2) Haertling, G. H. "Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications," *Am. Ceram. Soc., Bull.*, 49, 564 (1970)
- 3) Cutchen, J. T., Harris, J. O. and Laguna, G. R., "PLZT Electrooptic Shutters: Applications," *Appl. Opt.*, 14, 1866 (1971)
- 4) Land, C. E. and Thacher, P. D., "In the physics of Pto-Electronic Material, P. 169 (ed, W. A. Albers, Jr.), Plenum Press New York (1971)
- 5) Jones, J. T. and Berard, M. F., "Ceramics Industrial Processing and Testing" The Iowa state University Press, AMES, IOWA 1972
- 6) Sawyer, C. B., and Tower, C. H., "Phys. Rev.", 35 296 (1930)
- 7) Snow, G. S., "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by atmosphere Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 91 (1973)
- 8) H. M. O'Bryan, JR and A. H. Meitzler, *J. Amer. Cer. soc.*, vol. 51, No 5 (1972)
- 9) SHIGERU JYOMURA, IWAO MATSUYAMA, and GYOZO TODA "Anomalous Grain Growth in PLZT Ceramics" *Com. Am. Ceram. Soc.*, c-55 (1981)
- 10) Okagaki, 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)
- 11) Relva C. Buchaman "Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications" Marcel Dekker, Inc.
- 12) 박창엽 "압전 세라믹스" 김영 출판사
- 13) 요업 재료의 과학과 기술 제 1 권 제 1 호 (1986) 한국요업학회