

준강유전 BLN-PZT 세라믹의 광변조특성

Light Modulation Properties of the Penferroelectric BLN-PZT Ceramics

류 기 원*, 정 장 호*, 박 인 길*, 이 영 희*
Ki-Won Ryu, Jang-Ho Chung, In-Gil Park, Young-Hie Lee

요 약

본 연구에서는 준강유전 특성을 갖는 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=8.5, 9.0$ [mol.%], $y=65, 70$ [mol.%]) 세라믹을 2단 소성법으로 제작한 후, 조성 및 인가전계에 따른 전기광학 특성 및 광변조 특성을 측정하였다.

인가전계가 증가함에 따라 8.5/65/35 시편을 제외한 전조성에서 유효복굴절이 2차 함수적으로 변화하는 2차 전기광학 특성을 나타내었으며, 2차 전기광학계수, 반파장전압 및 ON-OFF ratio는 9.0/65/35 시편에서 각각 $6.17 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{V}^2]$, 136[V], 252의 가장 우수한 값을 나타내었다.

9.0/70/30, 9.0/65/35 및 8.5/70/30 시편에 대해 광변조 특성을 측정할 결과, 입사광의 세기를 인가전압에 의해 변조시킬 수 있음을 관찰하였다.

Abstract

In this study, penferroelectric $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=8.5, 9.0$ [mol.%], $y=65, 70$ [mol.%]) ceramics were fabricated by the two-stage sintering method. Electrooptic and light modulation properties were measured with compositions and electric fields.

Increasing the electric fields, the quadratic electrooptic effect of which the effective birefringences varies with quadratic function was shown in all compositions, except 8.5/65/35 specimen. In the 9.0/65/35 specimen, quadratic electrooptic coefficient, half-wave voltage and ON-OFF ratio had excellent values of $6.17 \times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{V}^2]$, 136[V] and 252, respectively. Also, as the results of light modulation properties of the 9.0/70/30, 9.0/65/35 and 8.5/70/30 specimens, it was found that incident light intensities were modulated by the applied voltage.

1. 서 론

Laser를 통해 가간섭적인 광(coherent li-

ght)을 얻을 수 있게 됨에 따라 입사되는 광의 특성을 외력에 의해 변조시킬 수 있는 광변조소자의 필요성이 날로 급증하고 있으며, 이러한 광변조소자는 광대역 아날로그 광통신 시스템, 디지털 정보 기록 시스템 및 광신호 처리를 위한 스위칭 분야 등에서 널

* : 광운대학교 공대 전자재료공학과
接受日字: 1993年 6月 1日

리 사용되고 있다.¹⁾

현재 광변조소자의 개발에는 전기광학효과(electro-optic effect), 자기광학효과(magneto-optic effect) 및 광탄성효과(acoustic-optic effect) 등이 이용되고 있으나 Pb(Zr, Ti)O₃계 세라믹을 이용하여 외부에서 인가되는 전계에 의해 매질의 굴절율을 변화시켜 입사되는 광의 편광, 세기, 진폭, 위상 등을 제어하는 전기광학 변조기가 가장 많이 연구되고 있다.^{2,3)} 일반적으로 전기광학 효과는 전계 유기강유전 분역(electric field induced ferroelectric domain)들의 전계에 따른 이력특성(hysteresis characteristics)에 따라 전기광학 기억효과(electrooptic memory effect), 1차 전기광학효과(linear electrooptic effect) 및 2차 전기광학효과(quadratic electrooptic effect)로 구분되어지며, 이중 2차 전기광학효과는 slim-loop의 이력특성에 기인하여 인가전계에 따른 유효 굴절률이 2차 함수적으로 변화하는 현상으로 광서터, 광변조기 등의 광변조소자에 널리 응용되고 있다.³⁾

따라서 본 연구에서는 slim-loop의 이력특성과 준입방정계(pseudo cubic)의 결정구조를 갖는 준강유전(penferroelectric) BLN-PZT 세라믹을 2단 소성법으로 제작한 후, 인가전계에 따른 투과광량, 상지연, 유효굴절, ON-OFF ratio 등의 전기광학 특성 및 광변조 특성을 측정하여 광변조소자로의 응용가능성을 고찰하였다.

2. 실험

시편의 조성식 $x\text{Ba}(\text{La}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($x=8.5, 9.0$ [mol.%], $y=65, 70$ [mol.%])에 따라 각 시료를 평량한 후, 일반 산화물 혼합법에 의해 분말을 준비하였으며, 900[°C]에서 2[hr]동안 하소하였다. 하소된 분말을 원통형 금형($\phi=30$ [mm])에 넣어 400[kg/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 지름이 35[mm]인 알루미늄 몰더에 넣고 내부를 이형제인 Al₂O₃ 분말로 채운 다음, 1150[°C]에서 1[hr]동안 1차 진공 핫프레스(NHP-10, Nishimura Kogyo Co.,Ltd.)하

였다. 진공 핫프레스시 인가해준 압력 및 진공도는 각각 210[kg/cm²], 10⁻³[Torr]였으며, 진공 핫프레스된 시편을 다이아몬드 커터를 사용하여 10[mm]x10[mm]x0.4[mm] 크기로 절단한 후, 1270[°C]에서 20[hr] 동안 2차 분위기 소결하였다. 분위기 소결시 PbO의 휘발을 억제하고자 PbZrO₃+PbO₂ (10 [wt.%])의 분위기 분말과 2중 알루미늄 도가니 구조를 사용하였으며, 소결된 시편을 0.3[mm] 두께로 표면 연마하여 투광성 BLN-PZT 세라믹을 제작하였다.⁴⁾

제작된 시편의 전기광학특성과 광변조특성을 관찰하기 위해 그림 1과 같이 알루미늄 교차지 전극이 형성된 시편 양면에 편광축이 상호 수직인 2매의 편광판(sheet polarizer, Polaroid Co.,Ltd.)을 부착시켜 광변조소자를 제작하였다.

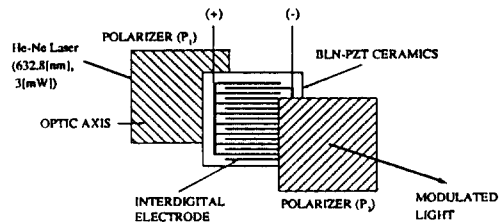


그림 1 광변조소자의 배열 구조

Fig. 1 Arrangement of the light modulation device.

2-2 전기광학특성 및 광변조특성 측정

자외선 분광 광도계(UV-240, Shimadzu)를 사용하여 300~900[nm]의 파장범위에서 조성에 따른 광투과도를 측정하였으며, 그림 2의 측정장치도를 이용하여 인가전계에 따른 투과광량(transmitted light intensity)을 관찰하였다.

인가전계에 따른 상지연(phase retardation) Γ 는 그림 3의 장치도를 이용하여 측정하였다. 전계를 인가하지 않은 경우, 시편은 거시적인 자발분극(net spontaneous polarization, ΣP_s)이 0인 광학적 등방체(optical isotropy)의 특성을 갖게 되며, 편광자(+45°)와 검광자(-45°)의 광축이 상호 수직인 관계로 시편을 통과한 선편광(linearly polarized light)이 검광자를 통과하지 못하는 완

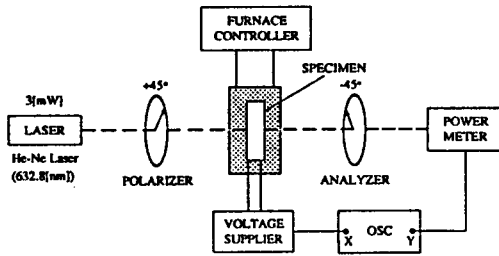


그림 2 인가전계에 따른 투과광량 측정 장치도

Fig. 2 Measuring apparatus for the transmitted light intensity with applied electric field.

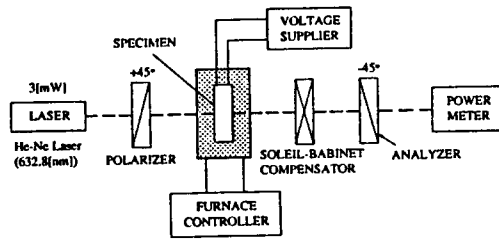


그림 3 인가전계에 따른 유효복굴절 측정 장치도

Fig. 3 Measuring apparatus for the effective birefringence with applied electric field.

전소광(extinction)상태를 이루게 된다. 이때 전계를 인가하게 되면, 시편은 인가전계 방향에 평행한 이상광선(extraordinary ray)의 굴절률(n_e)과 인가전계방향에 수직인 상광선(ordinary ray)의 굴절률(n_o)이 다르게 되어 광학적 이방성(optical anisotropy)의 특성을 나타내게 되며, 입사된 선편광은 시편 통과 후 두 광선 사이의 위상차에 기인하여 타원편광(elliptical polarized light)으로 변형된다. 이와같이 인가전계에 의해 발생된 위상차는 보상기(Soleil-babinet compensator, 04 SBM 001, Melles Griot Co., Ltd.)를 사용하여 보상하였으며, 보상기의 마이크로-메타가 지시하는 값으로 부터 상지연을 구하였다.

또한 유효복굴절(effective birefringence)

Δn 은 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\Gamma = \overline{\Delta n} \cdot \ell \quad (1)$$

여기서, ℓ 은 시편의 두께(=0.3[mm])이다.

광변조소자의 ON-OFF ratio는 식(2)를 이용하여 계산하였으며, 여기서 $Intensity_{ON}$ 와 $Intensity_{OFF}$ 는 각각 반파장전압을 인가한 ON 상태에서의 투과광 세기와 인가전압을 제거한 OFF 상태에서의 투과광 세기이다.

$$ON-OFFratio = Intensity_{ON}/Intensity_{OFF} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

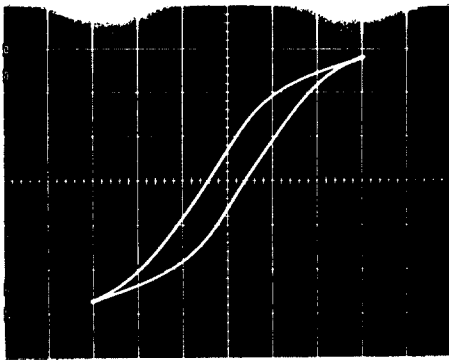
표1은 X-선 회절실험을 통해 얻은 BLN-PZT시편의 조성에 따른 결정학적 특성을 나타낸 것으로 8.5/65/35 시편을 제외한 전 조성에서 능면체정계의 변형각(distortion angle)이 극히 작은 준입방정계의 결정구조를 나타내었다. 또한 격자상수값($a_0=4.298$, [Å], $c_0=4.337$ [Å])이 큰 BLN의 고용량이 증가함에 따라 격자상수 및 단위격자 체적은 증가하는 경향을 나타내었다.

사진 1은 강유전 분역들의 전계의존성을 관찰하기 위해 Sawyer-Tower회로를 이용하여 측정한 BLN-PZT시편의 조성에 따른 이력곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 능면체정계 대칭성은 strain-relieving $71^\circ \cdot 109^0$ 분역벽을 형성하며, 인가전계에 따라 8개의 분극 가능한 축을 갖게 되어 큰 분극효율을 나타내게 된다.⁵⁾ 따라서 능면체정계의 결정구조를 갖는 8.5/65/35 시편에서 가장 큰 포화분극과 비교적 큰 잔류분극 및 항전계값

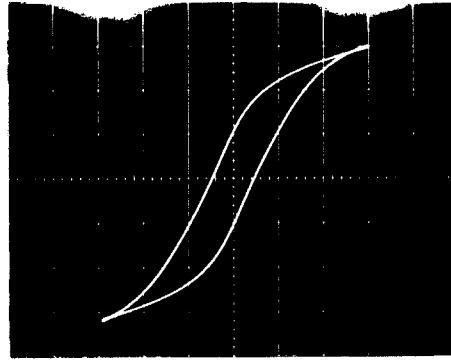
표 1 BLN-PZT시편의 조성에 따른 결정학적 특성

Table 1 Crystallographic properties with composition of the BLN-PZT specimen.

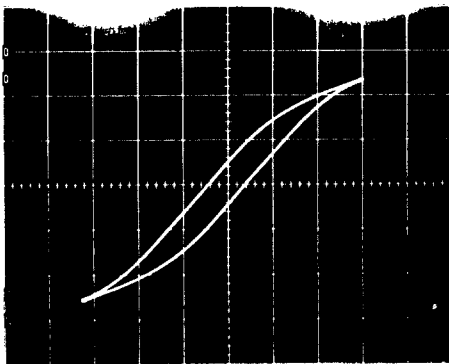
composition BLN/PZ/PT	structure	lattice parameter				unit cell volume [Å]
		a	c	α	c/a	
9.0/70/30	Cubic	4.1144	-	-	-	69.6497
9.0/65/35	Cubic	4.1053	-	-	-	69.1886
8.5/70/30	Cubic	4.1020	-	-	-	69.0219
8.5/65/35	Rhom.	4.0876	-	89.69	-	68.2976



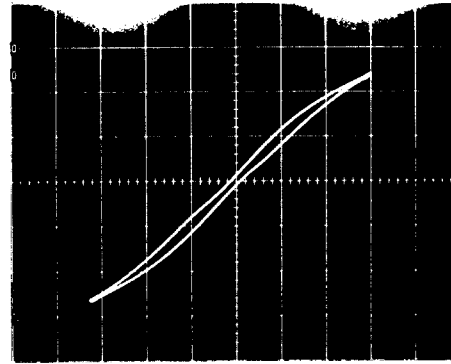
(a) 8.5/70/30



(b) 8.5/65/35



(c) 9.0/70/30



(d) 9.0/65/35

Horizontal(E) : 5.8kV/cm/div. Vertical(P) : 10 μ C/cm²/div.

사진 1 BLN-PZT시편의 조성에 따른 이력곡선

Photo.1 D E hysteresis loop with composition of the BLN-PZT specimen.

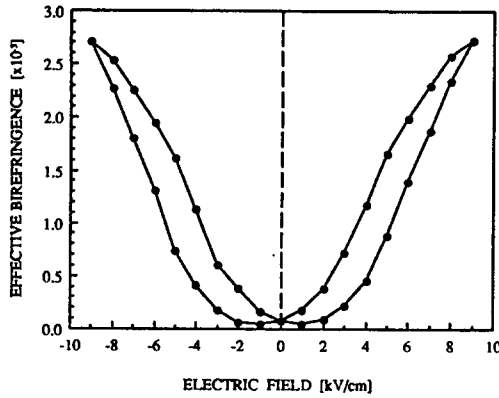
이 관찰되었으며, 9.0/65/35 시편의 경우 전형적인 slim loop의 이력특성을 나타내었다.

그림 4는 BLN-PZT시편의 조성 및 인가전계에 따른 유효복굴절의 변화를 나타낸 것으로 사진 1의 이력곡선에서 관찰할 수 있는 바와 같이 8.5/65/35 시편의 경우 잔류분극 및 항전계 특성에 기인하여 전계를 제거하여도 잔류 유효복굴절이 존재하였으며, 전계에 따른 유효복굴절은 큰 이력현상을 나타내었다. 반면 전형적인 slim-loop의 이력특성을 나타내는 9.0/65/35 시편에서는 인가전계에 따라 유효복굴절이 2차 함수적으로 변화하였으며, 잔류 유효복굴절은 존재하지 않았다.

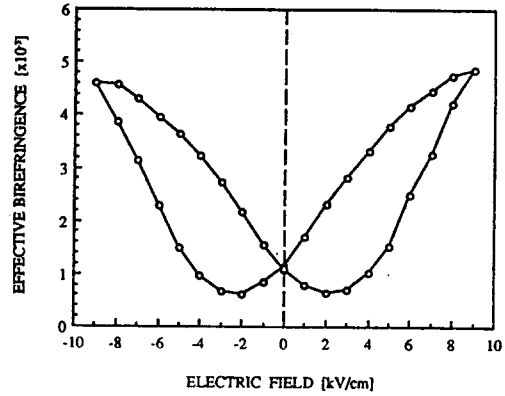
그림 5는 9[kV/cm]로 초기 분극된 BLN-PZT시편의 인가전계에 따른 유효복굴절을

나타낸 것이다. 9.0/65/35시편을 제외한 전조성에서 강유전 분역들의 전계에 따른 이력특성에 기인하여 잔류 유효복굴절이 존재하였으며, 잔류 투과광량이 최소가 되는 비투과전계(nontransmitted field, E_{NT})가 음의 전계값으로 이동하였다.

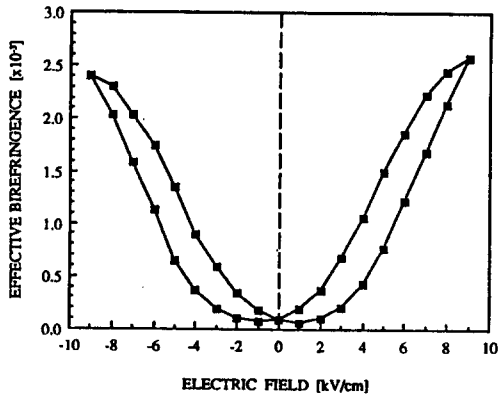
사진 2는 9.0/65/35 시편을 이용한 광변조소자의 광변조특성을 관찰하기 위해 인가전압에 따른 투과광량의 변화를 오실로스코프 상에서 관찰한 것이다. 상부파형은 실효치가 136[V], 주파수가 60[Hz]인 교류 인가전압 파형이며, 하부파형은 인가전압에 따라 시편을 통과하여 파워-메타(SPECTRA-PHYSICS 404)에서 검출되는 투과광량의 출력파형이다. 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 각각의 첨두전압치에서 최대의 투과광량이



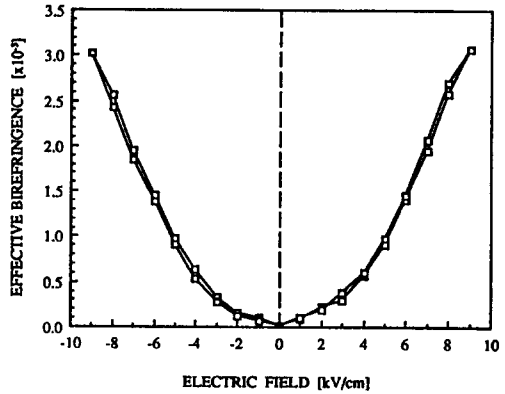
(a) 8.5/70/30



(b) 8.5/65/35



(c) 9.0/70/30



(d) 9.0/65/35

그림 4 BLN-PZT 시편의 인가전계에 따른 유효복굴절

Fig. 4 Effective birefringence with applied electric field of the BLN-PZT specimen.

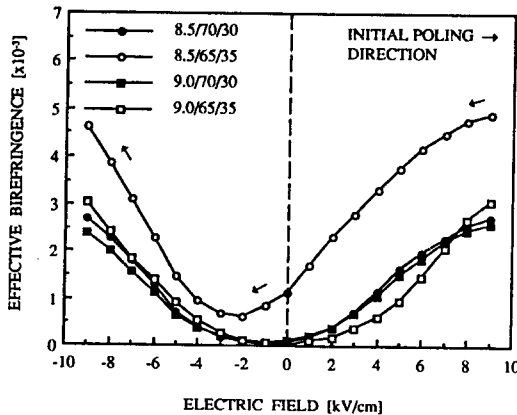


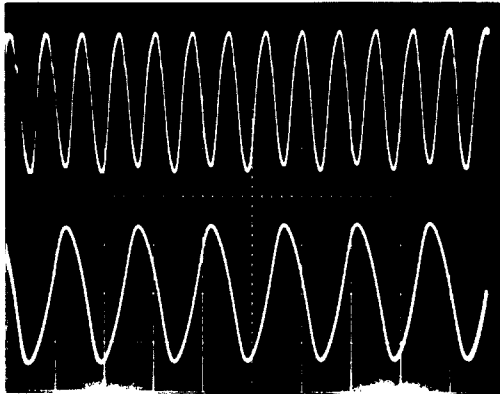
그림 5 초기 분극된 BLN-PZT 시편의 인가전계에 따른 유효복굴절 ($E_{\text{poling}} = 9$ [kV/cm])

Fig. 5 Effective birefringence with applied electric field of the initial poled BLN-PZT specimen.

($E_{\text{poling}} = 9$ [kV/cm])

관찰되었으며, 전압이 0인 상태에서는 투과광량이 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 제작한 광변조소자의 경우, 입사되는 광의 세기를 인가전압에 의해 변조시킬 수 있음을 확인하였다.

그림 6은 300~900[nm]의 파장 범위에서 9.0/65/35 시편을 이용한 광변조소자의 편광자 배열에 따른 광투과도 변화를 나타낸 것으로 632.8[nm]의 파장에서 광투과도를 측정 한 결과, 편광자의 광축이 상호 평행한



Specimen : 9.0/65/35 (BLN/PZ/PT)

V_{rms} : 136[V], Light intensity : Arb. unit

사진 2 광변조소자(9.0/65/35시편)의 인가 전압 및 변조된 투과광의 파형
Photo 2 The applied voltage(top) and modulated light intensity(bottom) wave forms of the light modulation device(9.0/65/35 specimen).

ON상태에서는 27[%], 편광자의 광축이 상호 수직한 OFF상태에서는 완전소광됨을 관찰하였다. 그러나 그림 2의 투과광량 측정장치를 이용하여 인가전압에 따른 ON-OFF 특성을 측정할 결과, 투과광의 세기는 반파장 전압을 인가한 ON상태에서 0.68[mW], 인가전압을 제거한 OFF상태에서는 0.0027 [mW]의 값을 나타내었다. 이와같이 ON상태에서 투과광량의 감소와 OFF상태에서 완전소광이 이루어지지 않은 것은 다결정 세라믹이 지니는 미세구조적 특성, 즉 광학적 부정합(optical mismatch), 결정입계와 분역벽에서 굴절율의 불연속성(discontinuity of refractive index) 및 미세결정립간의 복굴절율차(difference of birefringence)에 기인한 것으로 사료되며⁶⁾, 측정된 ON-OFF ratio는 252의 양호한 특성을 나타내었다.

표 2는 본 연구에서 제작한 BLN-PZT시편의 전기광학 특성 및 광변조 특성을 나타낸 것으로 기존의 전기광학 세라믹에 비해 양호한 전기광학 특성을 지니고 있으며⁷⁾, 특히 9.0/65/35시편의 경우 2차 전기광학계수가 $6.17 \times 10^{-16} [m^2/V^2]$ 으로 가장 우수한 특성

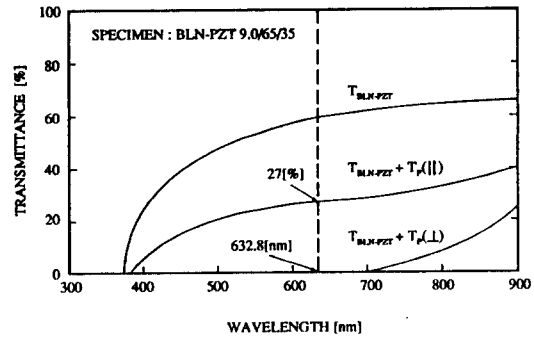


그림 6 9.0/65/35시편을 이용한 광변조소자의 편광자 배열에 따른 광투과도

Fig. 6 Transmittance with polarizer configuration of the light modulation device using the 9.0/65/35 specimen.

표 2 BLN-PZT세라믹의 전기광학 특성 및 광변조 특성

Table 2 Electrooptic and light modulation properties of the BLN-PZT ceramics.

Composition (BLN/PZ/PT)	Transmittance [%], at 500nm	R ($\times 10^{-16} [m^2/V^2]$)	V_{π} [V]	Light intensity		ON-OFF ratio
				ON state	OFF state	
8.5/70/30	64	5.33	143	0.72	0.0045	160
8.5/65/35	67	-	148	0.75	0.03	25
9.0/70/30	65	5.87	152	0.73	0.006	118
9.0/65/35	62	6.13	136	0.68	0.0027	252

을 나타내었다.

4. 결 론

준강유전 특성을 갖는 BLN-PZT세라믹을 2단소성법으로 제작한 후, 인가전계에 따른 전기광학 특성 및 광변조 특성을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전계가 증가함에 따라 전조성 모두 유효굴절률이 2차 함수적으로 증가하는 2차 전기광학 특성을 나타내었으며, 2차 전기광학계수는 9.0/65/35시편에서 $6.17 \times 10^{-16} [m^2/V^2]$ 의 최대값을 나타내었다.

2. 반파장전압은 전조성에 걸쳐 136~152 [V]의 양호한 값을 나타내었으며, 특히 9.0/65/35 시편의 경우 136[V]의 가장 낮은 구동전압에서 입사광의 세기를 ON-OFF시킬

수 있었다.

3. 9.0/65/35 시편을 이용하여 제작한 광변조소자의 ON-OFF ratio은 252로 가장 양호한 값을 나타내었다.

4. 광학적 부정합, 결정입계와 분역벽에서 굴절율의 불연속성 및 미세결정립간의 복굴절율차에 기인하여 광변조소자의 ON-OFF 동작시 투과광량의 감소와 불완전소광이 발생하였다.

참 고 문 헌

1. J. Wilson et al., "Optoelectronics, An Introduction 2nd Edition", Prentice Hall, pp. 76~112, 1989
2. 村上 健介, "透明セラミックを利用した光シャッター, センサ技術, Vol. 6, pp. 29~32, 1986
3. G.H Haertling et al., "Electrooptic Ceramics", Applied Solid State Science Vol. 4, Academic Press, pp. 137~233, 1974
4. K. Okazaki et al., "Electrical, Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two-Stage Processing", Ferroelectrics, Vol. 10, pp. 195~197, 1976
5. H.M. O'Bryan et al., "Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 51, pp. 479~485, 1972
6. 宮内克己 外, "オプトセラミクス", 技報堂出版, pp. 48~57, 1984
7. A. Sternberg, "Transparent Ferroelectric Ceramics: Properties and Applications", Ferroelectrics, Vol. 91, pp. 53~67, 1989

著者紹介



류기원

1962년 2월 4일생. 1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 산업대학원 졸업(석사). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 박사과정 수료.



정장호

1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학 전자재료공학과 졸업. 1990년 광운대학 전자재료공학과 석사. 현재 광운대학 전자재료공학과 박사과정.



박인길

1964년 2월 1일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1993년 현재 광운대 전자재료공학과 박사과정.



이영희

1951년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과(공박). 1985년~86년 Penn. State MRL. 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수.